

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C09D 11/02



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 01103208.1

[45] 授权公告日 2005 年 8 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1214083C

[22] 申请日 2001.2.5 [21] 申请号 01103208.1

[30] 优先权

[32] 2000. 4. 5 [33] US [31] 09/543382

[71] 专利权人 惠普公司

地址 美国加利福尼亚州

[72] 发明人 R·A·萨德尔

P·J·布鲁因斯马

A·K·查特杰 H·A·杜毛克斯

N·C·拉萨 M·D·吉雷

审查员 芮定坤

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 王其灏

权利要求书 3 页 说明书 23 页 附图 15 页

[54] 发明名称 在喷墨笔中防止结垢和延长电阻器
寿命的喷墨油墨

[57] 摘要

一种喷墨油墨组合物和一种使用该油墨组合物的打印方法, 该油墨组合物含有至少一种着色剂和水性的载体, 该载体含有至少一种耐火金属或贵金属-反应成分。

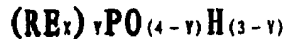
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种用于降低结垢和延长喷墨笔寿命的喷墨油墨组合物，其含有：

至少一种着色剂；和

5 水性的载体，该载体含有

至少一种耐火金属或贵金属-反应成分，其量为当该组合物用于喷墨笔时足以在喷墨笔的电阻器表面的外层形成保护薄层，该外层含有耐火金属或贵金属，耐火金属或贵金属选自钛、锆、铪、钒、铌、钽、铬、钼、钨、金、银和铂，其中至少一种耐火金属或贵金属-反应成分含有磷酸酯，其中磷酸酯具有下述结构：



其中 R 是具有至少 8 个碳的支链烃、非支链烃或全氟化烃；E 是乙氧基 (-CH₂CH₂O-)；X 等于 1，而 Y 是 1 至 3 的整数，并且磷酸酯含量是油墨组合物的 0.1 至 3% wt. 和

至少一种螯合剂，其中该至少一种螯合剂的含量是油墨组合物的 0.1 至 1% wt.，该至少一种螯合剂选自由乙二胺四乙酸、二亚乙基四胺五乙酸、反-1,2-二氨基环己烷四乙酸、二亚乙基二氨基四乙酸、丙二酸和水杨酸组成的组和选自由 2,6-吡啶二羧酸、1,2-吡啶偶氮-2-萘酚和邻苯二酚紫组成的组。

2. 根据权利要求 1 的喷墨油墨组合物，其中磷酸酯含量是油墨组合物的 0.2 至 0.5% wt.。

25 3. 根据权利要求 1 的喷墨油墨组合物，其中磷酸酯含量是油墨组合物的 0.5 至 3% wt.。

4. 根据权利要求 1 的喷墨油墨组合物，其中涂敷电阻器表面外层的耐火金属或贵金属是钽。

5. 根据权利要求 1 的喷墨油墨组合物，其中喷墨笔具有的最小墨滴体积范围是 1 至 10 微微升。

6. 根据权利要求 5 的喷墨油墨组合物，其中喷墨笔具有的最小墨滴体积范围是 3 至 6 微微升。

7. 根据权利要求1的喷墨油墨组合物, 其中喷墨笔可以喷墨至少5千万次而不用替换。

8. 根据权利要求7的喷墨油墨组合物, 其中喷墨笔可以喷墨至少1亿次而不用替换。

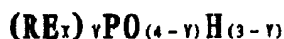
5 9. 根据权利要求7的喷墨油墨组合物, 其中喷墨笔中的油墨是可替换的。

10. 根据权利要求1的喷墨油墨组合物, 其中该至少一种着色剂选自染料和颜料组成的组。

10 11. 一种用于喷墨打印的方法, 所述的方法包括喷墨步骤, 所述的油墨含有

至少一种着色剂; 和
水性的载体, 该载体含有

至少一种耐火金属或贵金属-反应成分, 其量为当该组合物用于喷墨笔时足以在喷墨笔的电阻器表面的外层形成保护薄层, 该外层含有耐火金属或贵金属, 耐火金属或贵金属选自钛、锆、铪、钒、铌、钽、铬、钼、钨、金、银和铂, 其中至少一种耐火金属或贵金属-反应成分含有磷酸酯, 其中磷酸酯具有下述结构:



20 其中 R 是具有至少 8 个碳的支链烃、非支链烃或全氟化烃; E 是乙氧基 ($-CH_2CH_2O-$); X 等于 1, 而 Y 是 1 至 3 的整数, 并且磷酸酯含量是油墨组合物的 0.1 至 3% wt. 和

25 至少一种螯合剂, 其中该至少一种螯合剂的含量是油墨组合物的 0.1 至 1% wt., 该至少一种螯合剂选自由乙二胺四乙酸、二亚乙基四胺五乙酸、反-1,2-二氨基环己烷四乙酸、二亚乙基二次氨基四乙酸、丙二酸和水杨酸组成的组和选自由 2,6-吡啶二羧酸、1,2-吡啶偶氮-2-萘酚和邻苯二酚紫组成的组。

30 12. 根据权利要求11的喷墨打印方法, 其中磷酸酯含量是油墨组合物的 0.2 至 0.5% wt..

13. 根据权利要求11的喷墨打印方法, 其中磷酸酯含量是油墨组

合物的 0.5 至 3%wt. .

14. 根据权利要求 11 的喷墨打印方法, 其中涂敷电阻器表面外层的耐火金属或贵金属是钽。

5 15. 根据权利要求 11 的喷墨打印方法, 其中喷墨笔具有的最小墨滴体积范围是 1 至 10 微微升。

16. 根据权利要求 15 的喷墨打印方法, 其中喷墨笔具有的最小墨滴体积范围是 3 至 6 微微升。

17. 根据权利要求 11 的喷墨打印方法, 其中喷墨笔可以喷墨至少 5 千万次而不用替换。

10 18. 根据权利要求 17 的喷墨打印方法, 其中喷墨笔可以喷墨至少 1 亿次而不用替换。

19. 根据权利要求 17 的喷墨打印方法, 其中喷墨笔中的油墨是可替换的。

15 20. 根据权利要求 11 的喷墨打印方法, 其中该至少的一种着色剂选自染料和颜料组成的组。

在喷墨笔中防止结垢和延长电阻器寿命的喷墨油墨

本发明涉及适合于热喷墨打印的油墨组合物，和更具体地是涉及
5 在喷墨笔中用于防止结垢和延长电阻器寿命的油墨组合物。

近些年来，喷墨打印机系统的使用取得了引人注目地增长。这种增长归功于打印分辨率的显著改善和打印质量全面的提高，并伴随着相当可观地费用降低。今天的喷墨打印机对于许多商业的、企业的和家庭方面的应用提供了满意的打印质量，而在费用上相对于仅仅几年前的可比较的产品降低了整整一个数量级。尽管有这几年的成功，为了进一步提高喷墨打印的质量，同时进一步降低消费者的购买成本，
10 紧张的研发努力在持续地进行着。

当从公知为“打印头”的产生滴装置，在打印介质上喷射出精确的图案的点时，就形成了喷墨图象。典型的喷墨打印头具有位于喷嘴板上的精确排列的喷嘴阵列，并附着于喷墨打印头基底。该基底结合了喷墨腔阵列，这些喷墨腔通过与一个或多个油墨储槽流体连接接受液体油墨（着色剂溶解或分散于溶剂中）。各喷墨腔具有薄膜电阻器，公知作为“喷墨电阻器”，它位于喷嘴的对面，这样使得油墨可以在
15 喷墨电阻器和喷嘴之间聚集。特别是各电阻器元件，其一般的电阻材料垫测量约为 $35\mu\text{m} \times 35\mu\text{m}$ 。打印头通过外包装包裹和保护起来，称为打印盒，即喷墨笔。

当向特定的电阻器元件加电压时，油墨滴从喷嘴中排出滴向打印介质，不论这介质是纸、透明胶片还是其它类似物质。油墨滴的喷出一般被微处理器控制，通过载流（electrical trace）传输信号至
25 电阻器元件，从而在打印介质上形成字母数字和其它字符。

喷嘴小的长度尺寸一般是直径为 10 至 $40\mu\text{m}$ ，要求油墨不能阻塞喷嘴。而且，对于商业实践来说，电阻器元件必须在油墨盒使用寿命期间经得起数百万次的喷墨，这样的电阻器元件的反复喷墨可以导致电阻器元件的污染和喷墨笔性能的退化。电阻器元件上残渣的积累对
30 热喷墨打印机是独特的，且公知为结垢，并定义为电阻器表面上的残渣聚集（koga）。

除了结垢的问题，热喷墨打印机电阻器表面对通过空化作用、污

染和许多其它来源的钝化层损害敏感。这样的钝化层损害确实会导致在电阻器表面上形成微孔，明显地缩短了电阻器寿命。

消费者和对赢利的追求要求小的墨滴体积、象彩色激光打印机的油墨持久性和“永久的”打印头。较小的墨滴体积提供较好的空间和色品图形分辨率。然而，对于较小墨滴体积的笔，结垢显然是不利的。较小的墨滴体积也意味着各电阻器必须喷墨更多次以向纸张输送同样量的油墨。电阻器所需的更多次的喷墨产生了更多的钝化层损害。

尽管结垢和钝化层损害的压力增长，但趋势是朝着更长的打印头寿命发展的，使用具有可替换的油墨供给源的笔，这些供给源例如（但不限于）离轴的油墨储槽，该油墨储槽通过水管与笔连接，且油墨储槽钩扣在打印头上。延长了电阻器寿命的打印头很少需要替换，降低了成本且有益于消费者。可以想象在将来会出现高速、高生产量、类似于影印机的产品，会极大地提高油墨的使用，并很可能会极大地进一步推动对打印头寿命延长的要求。具有较高的笔至纸相对速度、高生产量的产品会对由滴落速度变化导致的结垢更敏感。

先前已经公开了氧离子、特别是磷酸酯降低结垢。原理是由于该添加剂消除或减少了电阻器上颜料的吸附和/或产品的分解。而且，用于控制结垢的公开的磷酸酯是短链磷酸酯，而非长链的，在本发明中是表面活性磷酸酯。有机酸磺酸盐，例如甲基磺酸钠，和胆汁盐（例如，胆酸盐）添加剂可以用作降低结垢的内容也已经公开。其它公开的实现结垢控制的方法是，例如在喷墨油墨组合物中大环多醚用于配位阳离子；异丙醇/水清洗以从油墨泡沫中去除磷酸酯抗静电料；和通过多种机械方式去除结垢，例如，向喷墨笔通道施压或干喷墨（dry-firing）电阻器。近来，喷墨油墨中的植酸可以用来降低喷墨加热头表面上外来物质的沉淀的内容已经公开。

在喷墨油墨中使用磷酸酯已被公开。然而，这样的公开只显示出磷酸酯的一般功用是产生表面活性剂的效果，例如用于改善耐水牢度，并没有提议磷酸酯能解决结垢或钝化层损害的问题。

使用乙二胺四乙酸（EDTA）捕获钙用以改善喷墨油墨中的结硬皮/脱落（crusting/decap）（即在笔喷嘴中或由于油墨暴露于空气中马上在喷嘴外部形成的油墨沉淀）问题的内容也已经公开。而且，发现高于 100ppm 的 EDTA 会腐蚀掉电阻器涂层，而少量的 EDTA 则认为

对防止大量的结垢附着于电阻器表面具有积极的效果，从而能保持电阻器表面平滑。

5 已经将硝酸盐和磷酸盐离子用于喷墨油墨组合物以防止结垢。对于目前市场上的喷墨笔，这两种解决方法已经证明几乎没有什么好处，并且有明显缺陷。硝酸盐和磷酸盐离子均对健康和环境有潜在的威胁，且磷酸盐离子已经显示出对喷墨笔中的电阻器的钽表面有侵蚀作用。因此，需要某种物质来降低喷墨电阻器上的结垢，且不具有伴随着硝酸盐和磷酸盐离子的负面影响。

10 虽然对喷墨笔的一些结垢和/或钝化层损害的控制方法是众所周知的，它们或局限于其有效性，在经济上是不可行的，或对喷墨笔所需的电阻器长寿命具有不希望的副作用。因此，就有更迫切的需要发现一种方法来有效地处理喷墨电阻器上的结垢和钝化层损害的问题。

15 本发明涉及一种喷墨油墨组合物，其含有至少一种着色剂；和水性的载体，该载体含有至少一种足够量的耐火金属或贵金属-反应成分，当该组合物用于喷墨笔时在喷墨笔的电阻器表面的外层形成保护薄层，该外层含有耐火金属或贵金属，耐火金属或贵金属选自钛、锆、钪、钒、铌、钽、铬、钼、钨、金、银和铂。

20 本发明涉及一种用于喷墨打印的方法，所述的方法包括喷墨步骤，所述的油墨含有至少一种着色剂；和水性的载体，该载体含有至少一种足够量的耐火金属或贵金属-反应成分，当该组合物用于喷墨笔时在喷墨笔的电阻器表面的外层形成保护薄层，该外层含有耐火金属或贵金属，耐火金属或贵金属选自钛、锆、钪、钒、铌、钽、铬、钼、钨、金、银和铂。

25 图1是开启能量(Turn On Energy, TOE)曲线图，用于显示笔绘制的在开始产生墨滴时、在1亿墨滴时和在2亿墨滴产生时，基于以ng计的油墨761(如表1所述的组合物)的墨滴重量的以 μJ 计的增长的电能效果。Y轴绘制的是以ng计的油墨墨滴重量。X轴绘制的是以 μJ 计的电能。

30 图2是开启能量(TOE)曲线图，用于显示笔绘制的在开始产生墨滴时、在1亿墨滴时和在2亿墨滴产生时，基于以ng计的油墨762(如表1所述的组合物)的墨滴重量的以 μJ 计的增长的电能效果。Y

轴绘制的是以 ng 计的油墨墨滴重量。X 轴绘制的是以 μJ 计的电能。

图 3 是开启能量 (TOE) 曲线图, 用于显示笔绘制的在开始产生墨滴时、在 1 亿墨滴时和在 2 亿墨滴产生时, 基于以 ng 计的油墨 763 (如表 1 所述的组合物) 的墨滴重量的以 μJ 计的增长的电能效果。Y 轴绘制的是以 ng 计的油墨墨滴重量。X 轴绘制的是以 μJ 计的电能。

图 4 是开启能量 (TOE) 曲线图, 用于显示笔绘制的在开始产生墨滴时、在 1 亿墨滴时和在 2 亿墨滴产生时, 基于以 ng 计的油墨 764 (如表 1 所述的组合物) 的墨滴重量的以 μJ 计的增长的电能效果。Y 轴绘制的是以 ng 计的油墨墨滴重量。X 轴绘制的是以 μJ 计的电能。

图 5 是开启能量 (TOE) 曲线图, 用于显示笔绘制的在开始产生墨滴时、在 1 亿墨滴时和在 2 亿墨滴产生时, 基于以 ng 计的油墨 765 (如表 1 所述的组合物) 的墨滴重量的以 μJ 计的增长的电能效果。Y 轴绘制的是以 ng 计的油墨墨滴重量。X 轴绘制的是以 μJ 计的电能。

图 6 是开启能量 (TOE) 曲线图, 用于显示笔绘制的在开始产生墨滴时、在 1 亿墨滴时和在 2 亿墨滴产生时, 基于以 ng 计的油墨 766 (如表 1 所述的组合物) 的墨滴重量的以 μJ 计的增长的电能效果。Y 轴绘制的是以 ng 计的油墨墨滴重量。X 轴绘制的是以 μJ 计的电能。

图 7 是开启能量 (TOE) 曲线图, 用于显示笔绘制的在开始产生墨滴时、在 1 亿墨滴时和在 2 亿墨滴产生时, 基于以 ng 计的油墨 767 (如表 1 所述的组合物) 的墨滴重量的以 μJ 计的增长的电能效果。Y 轴绘制的是以 ng 计的油墨墨滴重量。X 轴绘制的是以 μJ 计的电能。

图 8 是开启能量 (TOE) 曲线图, 用于显示笔绘制的在开始产生墨滴时、在 1 亿墨滴时和在 2 亿墨滴产生时, 基于以 ng 计的油墨 768 (如表 1 所述的组合物) 的墨滴重量的以 μJ 计的增长的电能效果。Y 轴绘制的是以 ng 计的油墨墨滴重量。X 轴绘制的是以 μJ 计的电能。

图 9 绘制的是, 对于“坏的”(铬过量) 含 0.10% 的 EDTA 的喷墨油墨以 m/s 计的平均喷嘴速度数据对每喷嘴百万滴 (MDPN) 的曲线图。

图 10 绘制的是, 对于“坏的”(铬过量) 不含 EDTA 的喷墨油墨以 m/s 计的平均喷嘴速度数据对每喷嘴百万滴 (MDPN) 的曲线图。

图 11 是喷墨出 2 亿墨滴, 采用“坏的”(铬过量) 不含 EDTA 的喷墨油墨的喷墨笔电阻器的相片。

图 12 是喷墨出 2 亿墨滴，采用“坏的”（铬过量）含 0.10% 的 EDTA 的喷墨油墨的喷墨笔电阻器的相片。

图 13 绘制的是在每喷嘴 5 千万、1 亿墨滴和 2 亿墨滴（MDPN）时，以 m/s 计的平均滴落速度对金属浓度/ppm 的图。

- 5 图 14 显示的是 (i) 通过 HR5Y 油墨和喷嘴带含有的二月桂酸二辛基锡的相互作用形成的粘性的类油沉淀物；(ii) 二月桂酸二丁基锡和 HR5Y 油墨中的表面活性磷酸酯的沉淀物和 (iii) 二月桂酸二丁基锡的红外线（IR）光谱学获得的光谱。

- 10 图 15 和 16 分别显示的是 HR5Y 的滤液和起始螯合剂物料，2,6-吡啶二羧酸的 IR 光谱学获得的光谱。

图 17 显示的是 2,6-吡啶二羧酸；氨基二醋酸；和 2-吡啶羧酸（皮考啉酸）的结构。

- 15 本发明所述的是用于打印喷墨图象的的喷墨油墨，所使用的市售喷墨打印机是诸如，例如但不限于 HP Deskjet®打印机，由 Palo Alto, California 的 Hewlett-Packard Company 制造。该油墨能够产生接近相片的效果，很少有或没有聚结，具有优秀的耐水牢度，并降低干燥时间，其打印的介质范围具体地说例如但不限于平白的，8¹/₂" × 11"，20lb. 重的用于办公和家庭计算机的常规打印纸。

- 20 如上述背景技术所述，需要某种物质来降低喷墨电阻器上的结垢，且不具有伴随着硝酸盐和磷酸盐离子的负面影响。申请人已经发现喷墨油墨中磷酸酯在喷墨电阻器的钽层上建造了有益的微表面。该微表面具有通过降低对电阻器表面的留疤痕和侵蚀作用来防止电阻器钝化层损害，以及防止结垢的效果。防止对电阻器表面侵蚀和留疤痕以及防止结垢的保护组合对寿命短的电阻器的抵抗力有全面的提
25 高，特别是与使用磷酸盐、硝酸盐离子和完全不使用任何离子的效果相比时更是如此。磷酸酯与螯合剂的组合通过防止笔中的磷酸酯表面活性剂与游离金属离子的沉淀的形成和通过防止着色剂与游离金属的沉淀提供了更好的防结垢效果。

- 30 采用磷酸酯在有或没有螯合剂的情况下提供最好的抗结垢效果，并改善了针对由包括向普通的油墨成分添加添加剂的所有已知的解决方法的数据可知的电阻器失效的比率。通过选择水溶性染料可以使结垢减少，但在潮湿环境中它有缺陷，提供的图象持久性则较差。

结垢被认为是热喷墨笔中的电阻器表面上的油墨成分的“炭化”，导致电阻器上沉淀的增加，这可以在光学显微镜下观察到。该沉淀，或“结垢”导致滴落速度和墨滴重量的损失。结垢或通过提供低能成核作用位置，使连贯生长的蒸气-驱动泡沫破裂，或通过作为热绝缘体阻碍热传导。在喷墨笔的寿命中墨滴重量的损失降低了纸上油墨的色品或光密度，从而降低打印质量。在喷墨笔寿命期间墨滴重量的损失降低了纸上墨滴放置的精确度，从而降低了打印质量。

向热喷墨油墨中添加表面活性的磷酸酯，防止或降低了结垢和钝化层损害，并可以延长电阻器寿命。然而，如果表面活性的磷酸酯与金属螯合剂例如 EDTA 结合，则防止结垢/钝化层损害的能力更大。另外，表面活性磷酸酯趋向于与金属离子形成树胶状的沉淀物，特别是铝和三价铁离子，甚至在 1ppm 左右的低体相浓度的情况下也这样。通过将金属离子与表面活性磷酸酯的磷酸酯头基团螯合，防止了形成盐，且油墨对金属离子的污染不再敏感。而且，表面活性磷酸酯与有机锡化合物形成粘性的沉淀，特别是与二月桂酸二辛基锡和二月桂酸二丁基锡。通过将有机锡化合物与螯合剂，例如 2,6-吡啶二羧酸（即二皮考啉酸）、氨基二醋酸；和 2-吡啶羧酸（皮考啉酸）（结构如图 17 所示）螯合，粘性的沉淀物的形成被阻止。

热喷墨笔中的电阻器首先用钝化层涂敷，以电或化学的形式将油墨与电阻器隔离。在这些钝化层的顶部是硬的耐火金属或贵金属层，例如钛、锆、钨、钼、钽、铌、钽、铬、钨、金、银和铂，优选钽，它使在蒸汽驱动泡沫萎陷期间对电阻器的空化作用损害最小。油墨中的钽表面的浸泡液含表面活性磷酸酯，接着用水清洗，与原始的表面相比产生与水具有较高接触角度的表面（更疏水）。这大概是因为磷酸酯头基团对钽化学吸附，使烃尾“失去粘性”（“sticking-out”）与钽分离。虽然难以确定防止结垢的准确机理，但相信表面活性磷酸酯降低了染料和其它油墨成分吸附在钽电阻器涂层的能力。这防止了钽上的表面反应，降低了吸附的油墨成分进入不溶的沉积物，例如结垢中。也防止了导致钝化层损害的钽层的消耗，从而延长了电阻器的寿命。

通过与染料或其它油墨成分形成沉淀物或作为降解反应中的催化剂金属离子促进结垢。对于三价金属离子例如铁（III）、铝和铬

(III)，可见强烈的效果。铁(III)和铝的结垢效果在表面活性磷酸酯存在的情况下显得更为强烈，这很可能是由于金属与磷酸酯头基团的强烈的相互作用造成的。

金属离子的来源包括原料中的杂质，用于染料合成的催化剂，喷墨笔填充设备的腐蚀和笔中金属部分的腐蚀。腐蚀是特别令人忧虑的，因为它可以在局部形成高金属浓度，可以使表面活性磷酸酯沉淀。这些沉淀物可以阻塞打印头喷嘴。

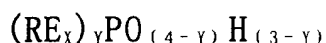
通过与表面活性磷酸酯形成粘性的沉淀物，有机锡化合物助长了喷嘴阻塞。有机锡化合物的来源包括用于聚合喷墨笔物料和聚合粘合剂合成的催化剂。

在一个实施方案中，本发明涉及用于降低结垢和延长喷墨笔寿命的喷墨油墨组合物，含有至少一种着色剂；和水性的载体，该载体含有至少一种足够量的耐火金属或贵金属-反应成分，当该组合物用于喷墨笔时在喷墨笔的电阻器表面的外层形成保护薄层，该外层含有耐火金属或贵金属，耐火金属或贵金属选自钛、锆、铪、钒、铌、钽、铬、钼、钨、金、银和铂。

在喷墨油墨组合物优选的实施方案中，用于防止结垢和延长电阻器寿命的耐火金属或贵金属-反应成分的含量是油墨组合物的 0.1 至 3% wt.。在用于防止结垢的更优选的实施方案中，耐火金属或贵金属-反应成分的含量是油墨组合物的 0.2 至 0.5% wt.。在用于延长电阻器寿命的另一个更优选的实施方案中，耐火金属或贵金属-反应成分的含量是油墨组合物的 0.5 至 3% wt.。

在喷墨油墨组合物的另一个优选的实施方案中，上述喷墨油墨组合物的至少一种耐火金属或贵金属-反应成分含有磷酸酯。

在喷墨油墨组合物的一个更优选的实施方案中，磷酸酯具有如下结构：



其中 R 是具有至少 8 个碳的支链烃、非支链烃或全氟化烃；E 是乙氧基 (-CH₂CH₂O-)；X 是大于或等于 0 的整数，而 Y 是 1 至 3 的整数。

在喷墨油墨组合物的另一个更优选的实施方案中，涂敷电阻器表面外层的耐火金属或贵金属是钽。

申请人已经发现低墨滴体积区更具有结垢的倾向。由此可见，对于小墨滴体积笔的功能和长寿命而言用磷酸酯、金属螯合剂和/或有机金属螯合剂控制结垢的好处是特别明显的。因此，在喷墨油墨组合物的另一个优选实施方案中，喷墨笔具有的最小的墨滴体积范围是1至10微微升。在喷墨油墨组合物的另一个更优选实施方案中，喷墨笔具有的最小墨滴体积范围是3至6微微升。

在喷墨油墨组合物的另一个优选的实施方案中，喷墨笔可以喷墨至少5千万次而不用替换，而在一个更优选的实施方案中，喷墨笔可以喷墨至少1亿次而不用替换。在另一个优选实施方案中，喷墨笔中的油墨是可重复填充的。

在喷墨油墨组合物的另一个优选的实施方案中，至少一种着色剂选自由染料和颜料组成的组。

在喷墨油墨组合物的另一个实施方案中，水性载体还包括至少一种螯合剂，而在一个更优选的实施方案中，该至少的一种螯合剂含量是油墨组合物的0.1至1% wt.。

在喷墨油墨组合物的另一个更优选的实施方案中，该至少的一种螯合剂选自由简单金属螯合剂和有机金属螯合剂组成的组。

在一个最优选的实施方案中，简单金属螯合剂选自由EDTA、二亚乙基四胺五乙酸(PTPA)、反-1,2-二氨基环己烷四乙酸(CDTA)、(亚乙二氧基)二亚乙基二次氨基四乙酸(EGTA)、丙二酸和水杨酸组成的组。在另一个最优选的实施方案中，有机金属螯合剂选自由2,6-吡啶二羧酸、1,2-吡啶偶氮-2-萘酚和邻苯二酚紫组成的组。

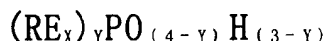
在一个独立的实施方案中，本发明涉及一种用于喷墨打印的方法，所述的方法包括喷墨步骤，所述的油墨含有至少一种着色剂；和水性的载体，该载体含有至少一种足够量的耐火金属或贵金属-反应成分，当该组合物用于喷墨笔时在喷墨笔的电阻器表面的外层形成保护薄层，该外层含有耐火金属或贵金属，耐火金属或贵金属选自钛、锆、铪、钒、铌、钽、铬、钼、钨、金、银和铂。

在本方法的一个优选实施方案中，耐火金属或贵金属-反应成分的含量是油墨组合物的0.1至3% wt.。在用于防止结垢的更优选的实施方案中，耐火金属或贵金属-反应成分的含量是油墨组合物的0.2至0.5% wt.。在用于延长电阻器寿命的另一个更优选的实施方案

中,耐火金属或贵金属-反应成分的含量是油墨组合物的0.5至3% wt.。

在本方法的另一个优选实施方案中,上述喷墨油墨组合物的至少一种耐火金属或贵金属-反应成分含有磷酸酯。

- 5 在本方法的一个更优选实施方案中,磷酸酯具有如下结构:



其中R是具有至少8个碳的支链烃、非支链烃或全氟化烃;E是乙氧基(-CH₂CH₂O-);X是大于或等于0的整数,而Y是1至3的整数。

- 10 在本方法的另一个更优选实施方案中,涂敷电阻器表面外层的耐火金属或贵金属是钽。

在本方法的另一个优选实施方案中,喷墨笔具有的最小墨滴体积范围是1至10微微升。在本方法的另一个更优选实施方案中,喷墨笔具有的最小墨滴体积范围是3至6微微升。

- 15 在本方法的另一个优选实施方案中,喷墨笔可以喷墨至少5千万次而不用替换,而在一个更优选的实施方案中,喷墨笔可以喷墨至少1亿次而不用替换。在另一个优选实施方案中,喷墨笔中的油墨是可重复填充的。

- 20 在本方法的另一个优选实施方案中,至少一种着色剂选自染料和颜料组成的组。

在本方法的另一个实施方案中,水性载体还含有至少一种螯合剂,而在一个更优选的实施方案中,该至少一种螯合剂是油墨组合物的0.1至1% wt.。

- 25 在本方法的另一个更优选实施方案中,该至少的一种螯合剂选自简单金属螯合剂和有机金属螯合剂组成的组。在一个最优选的实施方案中,简单金属螯合剂选自EDTA、二亚乙基四胺五乙酸(PTPA)、反-1,2-二氨基环己烷四乙酸(CDTA)、(亚乙二氧基)二亚乙基二次氨基四乙酸(EGTA)、丙二酸和水杨酸组成的组。在另一个最优选的实施方案中,有机金属螯合剂选自2,6-吡啶二羧酸、1,2-吡啶偶氮-2-萘酚和邻苯二酚紫组成的组。
- 30

本文所有的浓度基于总油墨组合物的重量百分数,除非另有说明。所有成分的纯度是用于常规工业实践的喷墨油墨的纯度。

表面活性剂

适合于本发明使用的表面活性剂包括阴离子和非离子表面活性剂。阴离子表面活性剂的例子包括：磺酸盐表面活性剂例如磺基琥珀酸盐(Aerosol OT, A196; AY和GP, 由CYTEC市售)和磺酸盐(Aerosol DPOS-45, OS, 由CYTEC市售; Witconate C-50H由WITCO市售; Dowfax 8390, 由DOW市售); 和氟表面活性剂(Fluorad FC99C, 由3M市售)。非离子表面活性剂的例子包括：氟表面活性剂(Fluorad FC170C, 由3M市售); 烷氧基化表面活性剂(Tergitol系列15S-5、15S-7和15S-9, 由Union Carbide市售); 和有机硅氧烷表面活性剂(Silwet L-77和L-76-9, 由WITCO市售)。这些表面活性剂在平面纸和特殊的介质, 例如照相基平滑纸上提供必须的点散布, 用以提供优秀的图象质量。

着色剂

根据本发明制造的油墨含有至少一种着色剂, 优选至少一种染料。添加到先前的组合物和本发明组合物载体中的染料的量往往是一个特别的函数, 且极大地依赖于载体中染料的溶解度和染料的颜色强度。染料的一般含量是油墨组合物的约0.1至约10% wt., 优选, 约0.1至5% wt.. 在本发明的组合物中, 染料优选是彩色的而不是黑的, 虽然用于喷墨打印机油墨的任何染料均可以使用。合适染料的例子包括 Direct Blue 199 (以 Projet Cyan Special 由Avecia市售), Acid Blue 9; Direct Red 9、Direct Red 227、Magenta 377 (由Ilford AG, Rue de l'Industrie, CH-1700Fribourg, Switzerland市售)、Acid Yellow 23; Direct Yellow 132、Direct Yellow 86、Yellow 104 (Ilford AG)、Direct Yellow 4 (BASF)、Yellow PJY H-3RNA (Avecia) 和 Direct Yellow 50 (Avecia)。更优选, Direct Blue 199、Magenta 377和Ilford Yellow 104用作青色、品红色和黄色着色剂。虽然在一个优选的实施方案中, 本发明涉及染料基油墨, 但添加表面活性磷酸酯也会对颜料基油墨有益处。

其它成分

本发明的油墨可以任意选择性地含有喷墨油墨配制领域所公知的成分, 例如缓冲剂、金属整合剂和杀生物剂。

缓冲剂

缓冲剂可以任意选择性地用于本发明，以调节 pH 值，它可以是有机生物缓冲剂或无机缓冲剂，优选有机的缓冲剂。而且，本发明中使用的缓冲剂应提供的 pH 范围是约 3 至约 9，优选约 4 至约 6，且最
5 优选约 4 至约 5。优选使用的缓冲剂的例子包括：琥珀酸、三羟甲基氨基甲烷，由例如 Aldrich Chemical (Milwaukee Wisconsin) 的公司市售，4-吗啉乙烷磺酸 (MES) 和 4-吗啉丙烷磺酸 (MOPS)。最优选，将琥珀酸用于本发明。

本发明的油墨任意选择性地含有 0 至约 1.5% wt. 的缓冲剂。更
10 优选，油墨含有约 0.1 至约 0.5% wt. 的缓冲剂，约 0.1 至约 0.3% wt. 的浓度是最优选的。

金属螯合剂

金属螯合剂可以任意选择性地用于本发明，用以结合存在于油墨中的过渡金属阳离子。优选使用的金属螯合剂的例子包括：EDTA、二
15 亚乙基四胺五乙酸 (PTPA)、反-1,2-二氨基环己烷四乙酸 (CDTA)、(亚乙二氧基)二亚乙基二次氨基四乙酸 (EGTA)、丙二酸、水杨酸或其它可以结合过渡金属阳离子的螯合剂。在本发明中更优选，EDTA 和 DTPA，且最优选 EDTA 的二钠盐形式。

本发明的油墨任意选择性地含有 0 至约 1.5% wt. 的金属螯合
20 剂。更优选，油墨含有约 0.1 至约 0.5% wt. 的金属螯合剂，约 0.1 至约 0.3% wt. 的浓度是最优选的。

有机锡螯合剂

有机锡螯合剂可以任意选择性地用于本发明，用以结合浸提进入油墨中的有机锡化合物。优选使用的有机锡螯合剂的例子包括：2,6-
25 吡啶二羧酸、1,2-吡啶偶氮-2-萘酚和邻苯二酚紫和其它可以结合有机锡化合物的螯合剂。本发明最优选使用 2,6-吡啶二羧酸。

杀生物剂

喷墨油墨中常规使用的任何杀生物剂均可以任意选择性地用于本发明，例如 Nuosept 95，由 Huls America (Piscataway, N.J.)
30 市售；Proxel GXL，由 Zeneca (Wilmington, Del,) 市售；和戊二醛，由 Union Carbide Company (Bound Brook, N.J.) 以 Ucarcide 250 的商标市售。Proxel GXL 是优选的杀生物剂。

本发明的油墨任意选择性地含有 0 至约 1.5 % wt. 的杀生物剂。更优选，油墨含有约 0.1 至约 0.5 % wt. 的杀生物剂，约 0.1 至约 0.3 % wt. 的浓度是最优选的。

工业实用性

- 5 期望该油墨配方用于热喷墨打印以提高打印点的数量，同时保持很好地减轻颜色至颜色的渗出性，特别是当采用照相基平滑纸时更是如此。

实施例

实施例 1

- 10 制备一种对照油墨，它含有 1% 的 Dowfax 8390; 1.88% 的 2-乙基-2-羟甲基 1,3-二缩二丙二醇 (EHPD); 6.13% 的 M008-AR52 钠盐; 8.33% 的 1,5-戊二醇 (96%); 8.84% 的 2-吡咯烷酮; 47.2% 的 S175517PTD19/120; 1.87% 的琥珀酸; 0.94% Tergitol 15-S-5Nonionic; 0.56% Tergitol 15-S-7Nonionic; 和余量水。
- 15 根据表 1 制备一系列油墨。所有的油墨以及对照的油墨还含有约 0.1 至约 5 % wt. 的具有适合于所选择油墨色彩色调的着色剂。

表 1

油墨序号	水性载体添加剂	添加剂 % Wt.
761 对照 (C)	Dowfax 8390, EHPD, M008-AR52 钠盐; 1,5-戊二醇 96%; 2-吡咯烷酮; S175517PTD19/120; 琥珀酸; Tergitol®15-S-5Nonionic; Tergitol ®15-S-7Nonionic	1.0%; 1.9%; 6.1%; 8.3%; 8.8%; 47%; 1.9%; 0.94%; 0.56%
762	C + EDTA	0.10%
763	C + 磷酸酯表面活性剂	3.0%
764	C + 聚磷酸酯	0.12%
765	C + EDTA + 聚磷酸酯	0.10%; 0.12%
766	C + EDTA + 磷酸酯表面活性剂	0.10%; 3.0%
767	C + 磷酸酯表面活性剂 + 聚磷酸酯	3.0%; 0.12%
768	C + 磷酸酯表面活性剂 + 聚磷酸酯 + EDTA	3.0%; 0.12%; 0.10%

实施例 2

在 2.7ng 喷墨笔 (2.7ng 墨滴重量@30% 过能 (OE)) 中使用油墨序号#761 (对照) 测定开启能量 (TOE) 曲线。图 1 显示出笔在最初时 (当笔是新的时), 在每喷嘴 1 亿墨滴 (MDPN) 和 200MDPN 之后的 TOE 曲线。该笔显示出在其寿命内从刚超过 2ng 墨滴重量的起始曲线至 100M 和 200M 曲线有墨滴损失, 100M 和 200M 曲线显示出墨滴重量低于 2ng。

实施例 3

在 2.7ng 喷墨笔 (2.7ng 墨滴重量@30% OE) 中使用油墨序号#762 (对照 + EDTA) 测定开启能量 (TOE) 曲线。图 2 显示出笔在最初时 (当笔是新的时), 在每喷嘴 1 亿墨滴 (MDPN) 和 200MDPN 之后的 TOE 曲线。该笔显示出在其寿命内从刚超过 2ng 墨滴重量的起始曲线至 100M 和 200M 曲线有墨滴损失, 100M 和 200M 曲线显示出墨滴重量在 1ng 左右。

实施例 4

在 2.7ng 喷墨笔 (2.7ng 墨滴重量@30% OE) 中使用油墨序号#763 (对照 + 磷酸酯表面活性剂) 测定开启能量 (TOE) 曲线。图 3 显示出笔在最初时 (当笔是新的时), 在每喷嘴 1 亿墨滴 (MDPN) 和 200MDPN 之后的 TOE 曲线。该笔显示出起始曲线在 2ng 墨滴重量以下, 100M 曲线超过 2ng 墨滴重量, 而 200M 曲线刚好在 2ng 墨滴以下。

实施例 5

在 2.7ng 喷墨笔 (2.7ng 墨滴重量@30% OE) 中使用油墨序号#764 (对照 + 聚磷酸酯) 测定开启能量 (TOE) 曲线。图 4 显示出笔在最初时 (当笔是新的时), 在每喷嘴 1 亿墨滴 (MDPN) 和 200MDPN 之后的 TOE 曲线。该笔显示出起始曲线的墨滴重量刚超过 2ng, 100M 和 200M 曲线具有的墨滴重量在 1ng 左右。

实施例 6

在 2.7ng 喷墨笔 (2.7ng 墨滴重量@30% OE) 中使用油墨序号#765 (对照 + EDTA + 聚磷酸酯) 测定开启能量 (TOE) 曲线。图 5 显示出笔在最初时 (当笔是新的时), 在每喷嘴 1 亿墨滴 (MDPN) 和 200MDPN 之后的 TOE 曲线。该笔显示出起始曲线、100M 和 200M 曲线在 2ng 左右。

实施例 7

在 2.7ng 喷墨笔(2.7ng 墨滴重量@30% OE)中使用油墨序号#766 (对照 + EDTA + 磷酸酯表面活性剂)测定开启能量 (TOE) 曲线。图 6 显示出笔在最初时 (当笔是新的时), 在每喷嘴 1 亿墨滴 (MDPN) 和 200MDPN 之后的 TOE 曲线。该笔显示出起始曲线、100M 和 200M 曲线在 2ng 左右。

实施例 8

在 2.7ng 喷墨笔(2.7ng 墨滴重量@30% OE)中使用油墨序号#767 (对照 + 磷酸酯表面活性剂 + 聚磷酸酯)测定开启能量 (TOE) 曲线。图 7 显示出笔在最初时 (当笔是新的时), 在每喷嘴 1 亿墨滴 (MDPN) 和 200MDPN 之后的 TOE 曲线。该笔显示出起始曲线、100M 和 200M 曲线在 2ng 左右。

实施例 9

在 2.7ng 喷墨笔(2.7ng 墨滴重量@30% OE)中使用油墨序号#768 (对照 + 磷酸酯表面活性剂 + 聚磷酸酯 + EDTA)测定开启能量 (TOE) 曲线。图 8 显示出笔在最初时 (当笔是新的时), 在每喷嘴 1 亿墨滴 (MDPN) 和 200MDPN 之后的 TOE 曲线。该笔显示出起始曲线、100M 和 200M 曲线在 2ng 左右。

实施例 10

添加 0.10% 的 EDTA 确实消除了具有 2-3ppm 数量级过量铬的坏的 HR4C 中的结垢问题。添加 EDTA 一般应当有助于油墨耐受一些过渡金属。HR4C 是一种油墨, 其中除了青色染料以外含 (典型地, 非限制性方案): 4.00% 的琥珀酸; 2.50% 的 Mackam®OCT50 (McIntyre Group Limited Corp. 的商标); 0.50% 磷酸酯表面活性剂 N-3 Acid; 0.50% 的 Tergitol®15-S-5 (Union Carbide Chemical and Plastics Company 的商标); 10.19% 的戊二醇; 9.56% 的 2-吡咯烷酮; 4.25% 的四甘醇; 余量是水。HR4C 不含诸如 EDTA 的金属螯合剂。在特别的 HR4C 中先前反常的结垢被追溯为在染料浓缩液中有过量的铬。在油墨中铬的净含量是 2-3ppm。用于染料合成的催化剂是铬的来源。

由于结垢对金属的敏感性, 在油墨中, 必须对游离金属的浓度进行限制。但用以限制金属浓度的对油墨纯度的严格的规范会增加制造

成本，因为它难以抵抗非故意的污染，这些污染来自于喷墨笔填充设备（例如来自于腐蚀金属装置）和来自于喷墨笔内部的腐蚀。

将 0.10% 的 EDTA 添加到“坏”的 HR4C 中，目的是提高油墨的金属耐受性。并非故意在油墨中添加（或“掺加”）污染物，“坏”的油墨中的铬污染表示真正的油墨制造的变化。实验结果显示 EDTA 极大地控制了具有“坏”的青色油墨的结垢。没有 EDTA，少量的喷墨使滴落速度很快降低，具有 EDTA 的滴落速度相对恒定，并没有由于结垢减少。用四个不同的笔，喷墨至 2 亿墨滴的电阻器上的结垢确实被消除（见图 9）。相反地，没有 EDTA 的对照笔具有严重的结垢集聚现象。（见图 10）。图 11 是喷墨 2 亿的没有 EDTA 的 HR4C 墨滴的电阻器的照片。图 12 是喷墨 2 亿具有 0.10% EDTA 的 HR4C 墨滴的电阻器的照片。

实施例 11

掺加实验有助于确定不同的金属的敏感度，这些金属作为杂质加进配方中，是从油墨制造或喷墨笔和油墨供应源中的腐蚀产品产生而来的。在喷墨笔寿命期间墨滴重量的损失减少了墨滴在纸上放置位置的精确度，并因此降低了打印质量。因此，滴落速度的一致性可以用来测量潜在的打印质量。为了测量金属的敏感度，对用掺加金属的 HR4M 油墨喷墨 50、100 和 200MDPN 的电阻器作平均滴落速度数据的线性回归。HR4M 是一种油墨，其中除了品红染料以外含（典型地，非限制的实施方案）：5.00% 的琥珀酸；2.50% 的 Mackam OCT50®；0.50% 磷酸酯表面活性剂 N-3 Acid；0.50% 的 Tergitol 15-S-5®；9.6% 的戊二醇；7.00% 的 2-吡咯烷酮；2.50% 的四甘醇；余量是水。HR4M 不含诸如 EDTA 的金属整合剂。在下述金属浓度：0.2ppmCr、1.3ppmAl 和 2.5ppmFe 的条件下，意味着有 1m/s 速度的降低。因此，金属耐受性是低的，且向油墨中添加整合剂是重要的。在这些实验中，0.10% 的 Na₂EDTA 也显示出对铝和铁的控制。HR4M 含磷酸酯表面活性剂 N-3 Acid，但无针对金属离子的整合剂。

HR4M 掺加了铝、铬和铁（III）的硝酸盐。对于一种油墨，将标明 0.10% 的 EDTA 二钠加入油墨中以整合铝和铁离子。通过多套不同的电阻器喷墨逐步提高量的墨滴之后测量滴落速度来测定笔的性能。喷墨笔运行在 30% 的过能下。

为了有助于总结这些数据，对在每喷嘴 5 千万、1 亿和 2 亿墨滴（MDPN）的速度数据进行计算得到平均速度。（见图 13）通过用固定在对照笔的平均速度的 y-截距的线性回归计算测得“剂量-反应”。当有 1m/s 的滴落速度降低时，相当于耐受 0.2ppmCr、1.3ppmAl 和 2.5ppmFe。

铬明显地具有更强烈的效果，并导致明显地增加滴落速度的可变性。在图上可以看出具有 0.10% 的 EDTA、具有 3.3ppmAl 和 4ppmFe 的喷墨笔的速度数据。EDTA 显著地改善了滴落速度。一种笔具有较低的滴落速度更多是由于笔的变化而不是金属的影响。在结垢之前，含有 EDTA 或其它金属螯合剂的油墨中，发现其金属耐受性比没有金属螯合剂的油墨更大。

实施例 12

HR5Y 与 HR4Y 的区别点主要在于它添加了 0.10% 的 EDTA。HR4Y 是一种油墨，其中除了黄染料以外含（典型地，非限制实施方案）：3.03% 的琥珀酸；2.50% 的 Mackam® OCT50；0.50% 磷酸酯表面活性剂 N-3 Acid；0.73% 的 Tergitol® 15-S-5；5.92% 的戊二醇；9.56% 的 2-吡咯烷酮；3.25% 的四甘醇；余量是水。HR4Y 不含诸如 EDTA 的金属螯合剂。用 HR4Y 油墨的喷墨笔中的喷嘴堵塞是由于“树胶状沉淀物”造成的，它由磷酸酯表面活性剂铁盐组成。根据实验结果显示如果有足够时间让金属消化在相对高的掺加水平下，EDTA 显著地降低了铁沉淀物的效果。假定在笔中要花费一些时间，才能生成这样的“树胶状沉淀物”，那么游离金属的 EDTA 螯合作用可以与游离金属和表面活性磷酸酯的沉淀作用相竞争。

表 2

样品	油墨	Fe/ppm
4062-6-2	HR4Y	10
4062-6-3	HR4Y	30
4062-6-4	HR5Y	10
4062-6-5	HR5Y	30

开始通过向玻璃试管中的油墨样品添加 ~ 1% 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 盐溶液制备样品。在所有样品中，在将溶液滴入油墨中时，立即形成沉

淀，且在混合之后持续进行。4 小时之后，4062-6-4 样品变得非常透明，只有更大颗粒持续沉淀，浑浊背景消失。4062-6-5 在此时仍然浑浊但弱于 4062-6-3 样品。

10 天之后，4062-6-4 和 4062-6-5 样品透明程度不同。所选择的样品通过 0.2 μ m 孔径的注射器过滤器进行过滤，该过滤器挂接至 10ml 注射器上。在过滤 4062-6-2 样品时，在阻塞过滤器之前，只有 ~2ml 可以被压过过滤器。水通过同样的过滤器遇到很大的阻力，因为过滤器孔被树胶状沉淀物不可逆转地阻塞了。4062-6-4 和 4062-6-5 样品均可以在有些阻力的情况下，被压过过滤器，较浓的掺加样品的阻力更大。水压过同样的过滤器几乎没有什么阻力，显示出孔没有被树胶状沉淀物阻塞。过滤的结果证明游离金属离子与表面活性磷酸酯产生有负面影响的沉淀作用，而游离金属离子与 EDTA 的螯合作用可以消除沉淀作用。

实施例 13

15 在 HR4Y 和 HR5Y 油墨中的表面活性磷酸酯（具体地说是，磷酸酯表面活性剂 N-3 Acid）在与游离金属离子，特别是铝、铁或一些组合结合时，形成树胶状沉淀。在 HR5Y 中 EDTA 金属螯合剂（HR4Y 不含 EDTA）束缚了金属离子，且防止了树胶状沉淀物的形成。

20 制备铁和铝的硝酸盐水溶液（分别是 1.0% 和 1.4%），将称重的两种油墨加入带有螺旋盖的试管中。相对数量如下所示，具有“A”的样品是 HR4Y，具有“B”的样品是 HR5Y。金属对 EDTA 和金属对磷酸酯表面活性剂的摩尔比率也显示出来。没有金属的摩尔数超过 EDTA 的情况。用钙的掺加不产生沉淀，除非采用了高浓度（>100ppm），且在这种情况下的沉淀主要是染料的钙盐而不是钙与表面活性磷酸酯的反应产物。9A 和 9B 样品没有掺加，用以作为目测的对照。

表 3

4033 - 174 - XX	Fe ppm-等效的	Fe 对 EDTA 比率	Fe 对磷酸酯表面活性剂
3A	18		0.03
3B	18	0.09	0.03
4A	35		0.06
4B	36	0.19	0.06

5A	72		0.12
5B	75	0.39	0.13
	Al ppm-等效的	Al 对 EDTA 比率	Al 对磷酸酯 表面活性剂
6A	8		0.03
6B	11	0.12	0.03
7A	19		0.06
7B	20	0.21	0.06
8A	40		0.13
8B	36	0.39	0.12
9A			
9B			

- 将金属溶液加入具有吸量管的试管里的油墨中。因为在混合之前顶部的高浓度，在所有样品中形成沉淀。样品在 60℃ 下陈化过夜，有助于使样品达到平衡，用以让金属离子从沉淀物中交换出来，进入
- 5 EDTA 配合物。在陈化之后，所有的 HR4Y (“A” 样品) 具有与加入的金属的量成比例的不同的浑浊或沉淀量。所有的 HR5Y 样品在配方中均含有 0.10% 的 EDTA 与不加金属的 9B 对照样品没有区别。因此，HR5Y 抵抗 Fe 和 Al 金属杂质的能力非常强。

实施例 14

- 10 在某种条件下，表面活性磷酸酯形成的沉淀物阻塞了喷墨笔喷嘴，尽管油墨中存在有 EDTA 金属螯合剂。沉淀物产生的喷嘴阻塞通过傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 显微镜检查其特性以获得“指纹”光谱，该光谱显示出了磷酸酯表面活性剂 N-3 Acid 的特性，表面活性磷酸酯在 HR5Y 油墨中。该沉淀物具有粘性油的外观，且也发现了含
- 15 有磷酸酯和锡。显示出沉淀是表面活性磷酸酯和二月桂酸二辛基锡之间相互作用的产物，喷嘴带的粘合剂中含有二月桂酸二辛基锡，作为聚合作用催化剂。

- 用二月桂酸二丁基锡掺加的 HR5Y 再现了类粘性油的沉淀物的 IR 光谱的本质特征。为了促进该反应，具有螺纹盖的试管中的掺加样品
- 20 品 (0.16% 的二月桂酸二丁基锡) 90℃ 下加热两天。最初二月桂酸二

丁基锡漂浮在具有类油外观的油墨的顶部。在加热之后，发现类油物质在试管的底部。油墨从试管中倒出，“油”粘附在试管的底部。该样品用水清洗几次，且被转至硅圆片用于 IR 分析。

如图 14 所示的光谱，在杂原子伸展区（低于 $\sim 2000\text{cm}^{-1}$ ）中，底部“油”的光谱显示出对喷墨笔中类粘性油沉淀物合理的匹配，且是通过表面活性磷酸酯与从喷嘴粘合剂中浸提的二月桂酸二辛基锡催化剂的反应形成的。另外，峰在 1710cm^{-1} 和 1600cm^{-1} 左右，在类粘性油的沉淀物中没有看见，显示出在形状和位置上对来自于未反应的参加物料的二月桂酸二丁基锡杂质峰的很好地吻合。

虽然在图 14 所示的光谱中不是非常明显的，但是在类粘性油沉淀物的光谱中的 CH_2 伸展强度与参加形成的样品的光谱相比是相对较强的，该类油性沉淀物是通过具有油墨的带的相互作用形成的。较长的烃取代与二月桂酸二辛基锡相对于二月桂酸二丁基锡的烃伸展强度的差异是一致的。

15 实施例 15

类粘性油沉淀是由于带中的二月桂酸二辛基锡催化剂和加到油墨中用以提供结垢保护的表面活性磷酸酯之间发生沉淀反应造成的。用于有机锡的螯合剂可以防止这种沉淀和喷嘴阻塞。用于有机锡的螯合剂在具有参加有二月桂酸二丁基锡的 HR5Y 油墨的试管中进行测试。螯合剂必须将有机锡和表面活性磷酸酯更紧的束缚在一起，以防止形成类粘性油的沉淀物。发现 2,6-吡啶二羧酸对有机锡是有效的螯合剂。另外，已经在 HR5Y 油墨的配方中添加的 EDTA，无助于抵制有机锡。

HR5Y 中产生类粘性油沉淀的反应在 40°C 低温下的提高贮藏寿命条件下发生。在最初开始使用喷墨笔期间，一些类粘性油沉淀物可以从笔中吹出来。然而，一些喷嘴仍然被阻塞。在粘合剂中没有有机锡催化剂的更换带可以不具有与作为当前喷嘴带相同的物料平衡性质。需要表面活性磷酸酯添加剂来防止结垢和延长电阻器寿命。

在不去除磷酸酯表面活性剂或改变带的情况下，用于修正类粘性油沉淀物的一种解决方法是添加螯合剂，与磷酸酯表面活性剂相比，它能更紧地与有机锡结合。EDTA 已经加入 HR5 油墨中。因为该锡是一种有机形式，而不是一种锡盐，所以 EDTA 不是一种有效的螯合剂，

大概因为烷基基团空间上干扰了 EDTA 的多齿键合。专门针对有机锡的螯合剂，不得不添加进油墨中。候选者包括刚性环结构，其中结合有机锡有较小的熵损失 (entropy penalty)，且可以将锡固定进以共价键结合的烷基链之间。

- 5 对于测试螯合作用，使用二月桂酸二丁基锡替换已报道的被添加进带中配方的二月桂酸二辛基锡。二丁基锡形式是用于掺加实验的合适的代替物，且预知具有非常相似的化学反应过程。

10 制备 ~ 0.2% 的 HR5Y 油墨中的二月桂酸二丁基锡混合物。掺加的油墨用磁搅拌器进行强力搅拌。称出重量的潜在螯合剂（或分散助剂）被添加进带盖的试管中。该油墨接着被分离进试管中，并置于 90 °C 烘箱中过液。第二天，样品被置于光源前面通过观察试管进行评测。

按大大超过化学计量浓度添加的 EDTA 二钠，对类粘性油沉淀的形成没有任何影响，确定 EDTA 对于有机锡不是合适的螯合剂。

- 15 2, 6-吡啶二羧酸（即二皮考啉酸）对于有机锡的螯合作用能很好地实现，但 2, 6-吡啶二羧酸 - 二丁基锡络合物在室温下的溶解度确实是有限的。当含螯合剂的试管从烘箱中取出时，油墨完全澄清，没有一丝类粘性油沉淀的痕迹。然而，冷却至室温约一个小时之后，油墨变得浑浊，且在试管的底部沉淀有细白沉淀物。在具有不同螯合剂量的系列试管中，但却添加有同样量的有机锡时，沉淀量差不多是恒定的，说明沉淀是有机锡 - 2, 6-吡啶二羧酸酯配合物而不是未溶解的螯合剂。油墨的滤液通过 IR 光谱分析特性，且与起始螯合剂相比较（见图 15 和 16）。滤液的 IR 光谱看起来象 2, 6-吡啶二羧酸的盐。也被考虑为月桂酸副产品的沉淀，但不符合沉淀物的 IR 光谱。
- 20

- 25 具有有机锡的配合物的沉淀可以是或可以不是个问题。添加低至 0.2% 的二月桂酸二丁基锡，仍然好于 90 °C 的溶解度。对于带中的二月桂酸二辛基锡，预期的溶解度更少。添加小于 40ppm 或更少的螯合剂足以修正类粘性油的沉淀问题。

- 30 有趣的是具有相关结构的螯合剂无效（见图 17）。氨基双乙酸没有消除类粘性油沉淀。也许在 2, 6-吡啶二羧酸的情况下，具有附着于刚性芳香环的羧化基团降低了一些螯合有机锡的熵损失。只有一个羧化基团的皮考啉酸也无效，说明 2, 6-吡啶二羧酸较强的螯合能

力中多配位基是重要的。

在芳香环的一侧上有酸和胺基的螯合剂在钽表面上具有非常大的潜在的表面活性，且认为通过蚀去钽，螯合剂对电阻器的正常状态具有非常强的影响。作为快速的检查，具有不同量 2,6-吡啶二羧酸的 HR5Y 油墨对滴落速度没有影响，即使至 1070ppm 浓度；滴落速度行为基本上同对照品一样。即使在喷墨笔用含 1070ppm 的螯合剂的油墨喷墨每喷嘴 2 亿墨滴之后，没有钽电阻器涂层被高浓度螯合剂侵蚀的迹象。

试剂 1,2-吡啶偶氮-2-萘酚是“金属配位”染料 (“metallizing” dye)，与有机锡反应之后，从浅黄色变至深红色。在油墨中该染料具有差的溶解性，且由于其颜色不可能是合适的螯合剂，除非使用非常少的量。另一个金属配位染料邻苯二酚紫在表面活性磷酸酯存在的条件下，也可以螯和有机锡。

实施例 16

类粘性油沉淀是由于喷嘴带中的二月桂酸二辛基锡和加到 HR5Y 油墨中的表面活性磷酸酯之间发生沉淀反应造成的。用于有机锡的螯合剂例如，2,6-吡啶二羧酸，可以防止这种沉淀和喷嘴阻塞。

通过向 HR5Y 油墨中添加不同量有机锡螯合剂制备三份油墨。第 1 份是对照油墨，没有添加有机锡螯合剂。第 2 和 3 份分别向油墨中添加 20 和 40ppm 的 2,6-吡啶二羧酸有机锡螯合剂。用不同油墨填充喷墨笔，并且用粘合剂中含二月桂酸二辛基锡喷嘴带做带。用不能渗透空气的袋装喷墨笔，并在 60℃ 烘箱中贮藏喷嘴 2 周。升高的温度下贮藏通过加速反应时间，模拟喷墨笔的长时间老化。从烘箱中取出笔，并用笔打印，以检查缺少喷嘴的笔的情况。缺少喷嘴的笔被打印每喷嘴 190000 墨滴，并第二次测试缺少的喷嘴，这些喷嘴在打印期间没有清除。

用第 1 份油墨填充对照组笔 (共 34 个笔)，两个笔的喷嘴失效，这是由于污染造成的，这种污染在光学显微镜下具有类粘性油的外观。总共 5 个喷嘴受影响。取自一个笔的沉淀物的 FTIR 光谱符合类粘性油沉淀物的光谱，该沉淀物是带中的二月桂酸二辛基锡和表面活性磷酸酯之间发生沉淀反应形成的。

用第 2 份含有 20ppm 的 2,6-吡啶二羧酸的油墨填充第二组笔 (共

35 个笔)，没有笔受到类粘性油沉淀物的影响。只有一个笔的一个喷嘴被阻塞。已经确定受影响的喷嘴是被气泡阻塞的，该喷嘴在正常的打印装置中，在正常的喷墨笔的使用中可以被清除。

5 用第 3 份含有 40ppm 的 2,6-吡啶二羧酸的油墨填充第三组笔(共 35 个笔)，没有笔受到类粘性油沉淀物的影响。一个笔其中的一个喷嘴有固体物质阻塞该喷嘴。通过 FTIR 分析该固体物质，可以确定是二辛基锡和 2,6-吡啶二羧酸有机锡螯合剂的有机锡-螯合剂配合物的沉淀物。

10 以 40ppm 和 30ppm 添加 2,6-吡啶二羧酸有机锡螯合剂可以完全消除类粘性油沉淀物的形成。通过螯合配合物的沉淀形成的固体物质可以阻塞喷嘴。有机锡螯合剂配合物的沉淀可以通过使用有机锡螯合剂或使用小浓度的有机锡螯合剂得到防止或最小化，通过使用有机锡螯合剂形成了更易溶的有机锡螯合剂配合物，通过使用小浓度的有机锡螯合剂以便于降低有机锡螯合剂和有机锡的反应速率，且有时间使
15 有机锡螯合剂配合物在达到溶解度限制之前，扩散进离开喷嘴通道的油墨中。

实施例 17

为了测试热喷墨笔中电阻器寿命的磷酸酯的影响，用具有 3% 的磷酸酯表面活性剂的 HR3Y 油墨填充 100 个笔和用只有 0.5% 的磷酸酯表面活性剂的 HR3Y 油墨填充 100 个笔。HR3Y 是一种油墨，其中除了黄染料以外含（典型地，非限制的实施方案）：1.94% 的琥珀酸；
20 6.00% 的戊二醇；10.22% 的 2-吡咯烷酮；4.25% 的 EHPD；余量是水。HR3Y 不含诸如 EDTA 的金属螯合剂。所有的笔在每喷嘴 2 亿墨滴的情况下进行电阻器寿命测试。超过 50% 的具有 0.5% 的磷酸酯表面活性剂笔在 200MDPN 下有一个或多个电阻器失效。具有 3% 的磷酸酯表面活性剂的 100 个笔中，在 200MDPN 下没有失效的。
25

实施例 18

八个 6.0 微微升喷墨笔和八个 2.7 微微升喷墨笔用 RR2C 油墨填充，并在 30% OE 下测试电阻寿命。RR2C 是一种油墨，其中除了青色染料以外含（典型地，非限制的实施方案）：3.9% 的丁二醇；3.2% 的新戊二醇；2.0% 的 Multranol 4012；1.6% 的 Dantocol DHE；
30 0.55% 的 Dowfax 8390；0.5% 的 Silwett L77；0.5% 的 Tergitol

15-S-7; 0.2%的 MOPS - 缓冲剂; 0.2%的 Proxel GXL - 杀生物剂; 余量是水。从测试中去除相对于原始的墨滴重量损失 10% 的笔或超过 500MDPN 的笔。八个 2.7 微微升喷墨笔中的三个在 500MDPN 之前由于墨滴重量损失不合格, 同时在 500MDPN 之前八个 6.0 微微升喷墨笔没有不合格的。然而, 将 6.0 微微升喷墨笔在喷墨 500MDP 之后解剖, 清楚地显示出与 2.7p1 喷墨笔中电阻器表面上相比有同样的结垢形成。2.7 微微升喷墨笔和 6.0 微微升喷墨笔均在喷墨一定数量的墨滴之后显示出稳定的墨滴重量的下降。但 2.7 微微升喷墨笔比 6.0 微微升喷墨笔寿命短, 显示出尽管有结垢的存在, 6.0 微微升喷墨笔比 2.7 微微升喷墨笔持续功能更长。

为了清楚和便于理解的目的, 前面对本发明作了一定程度的详细说明, 应该明白在阅读了本发明所公开的内容之后, 本领域技术人员可以实施形式和细节上的变化, 而并不会脱离本发明的真实范围。

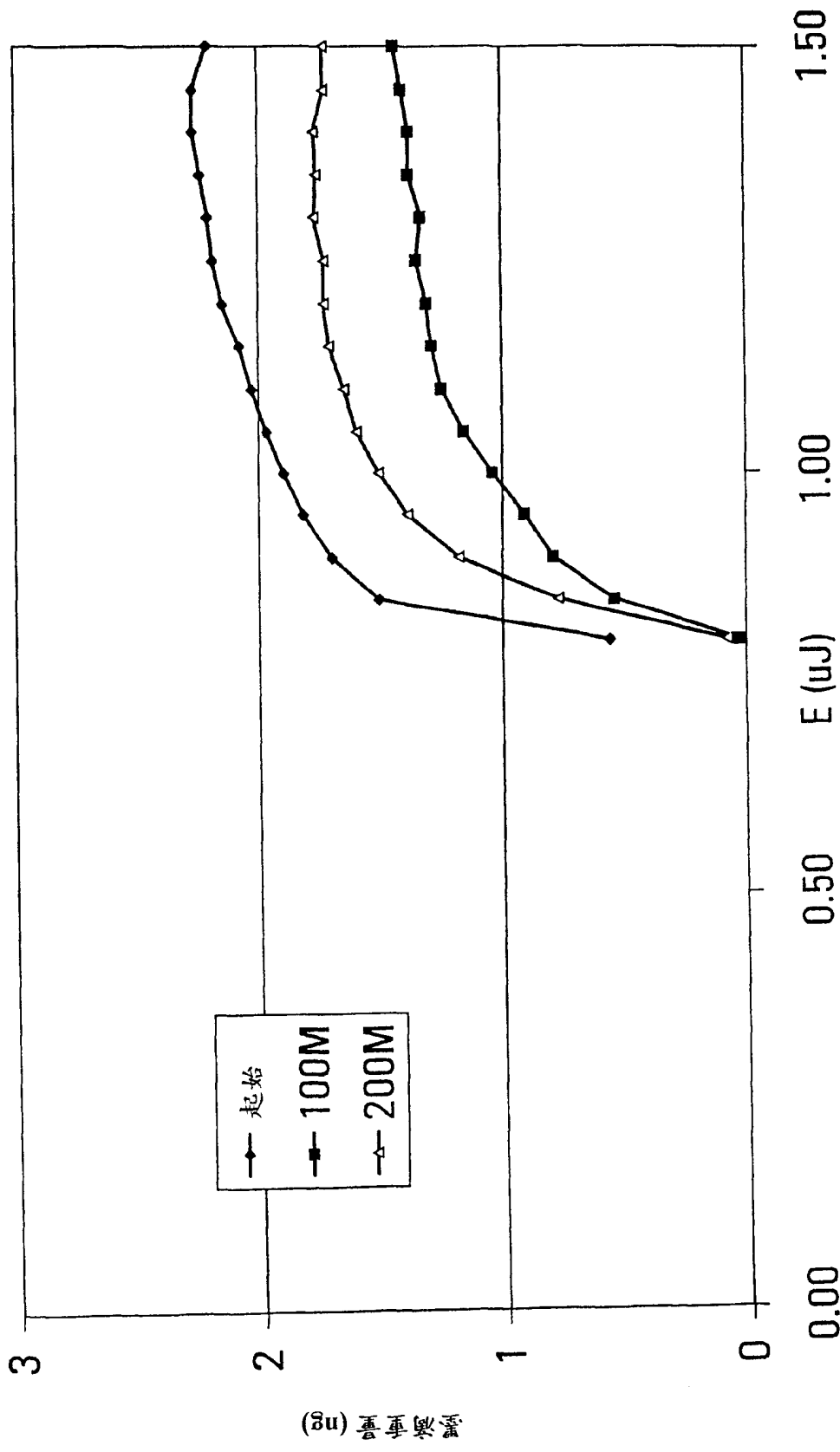


图 1

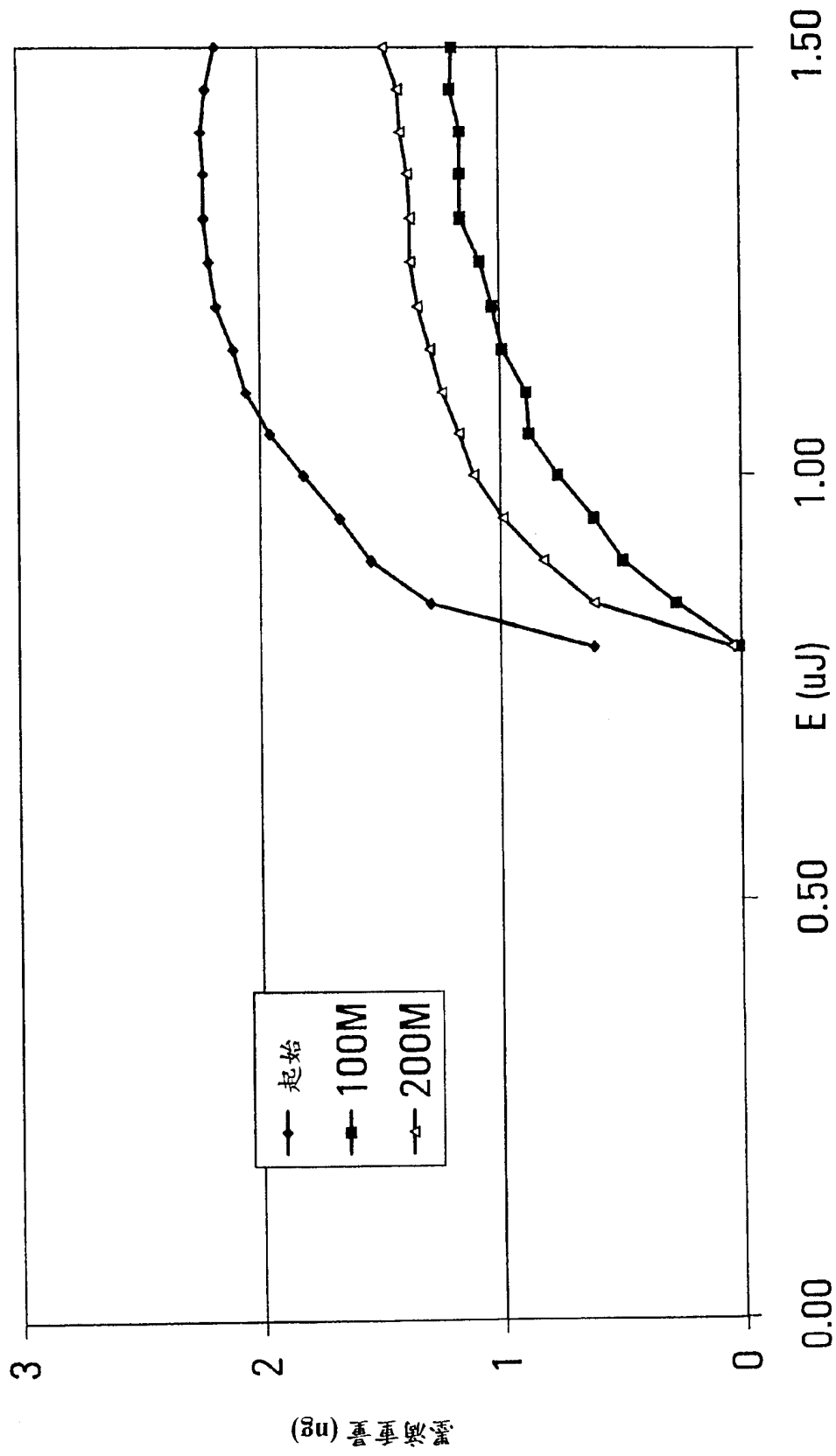


图 2

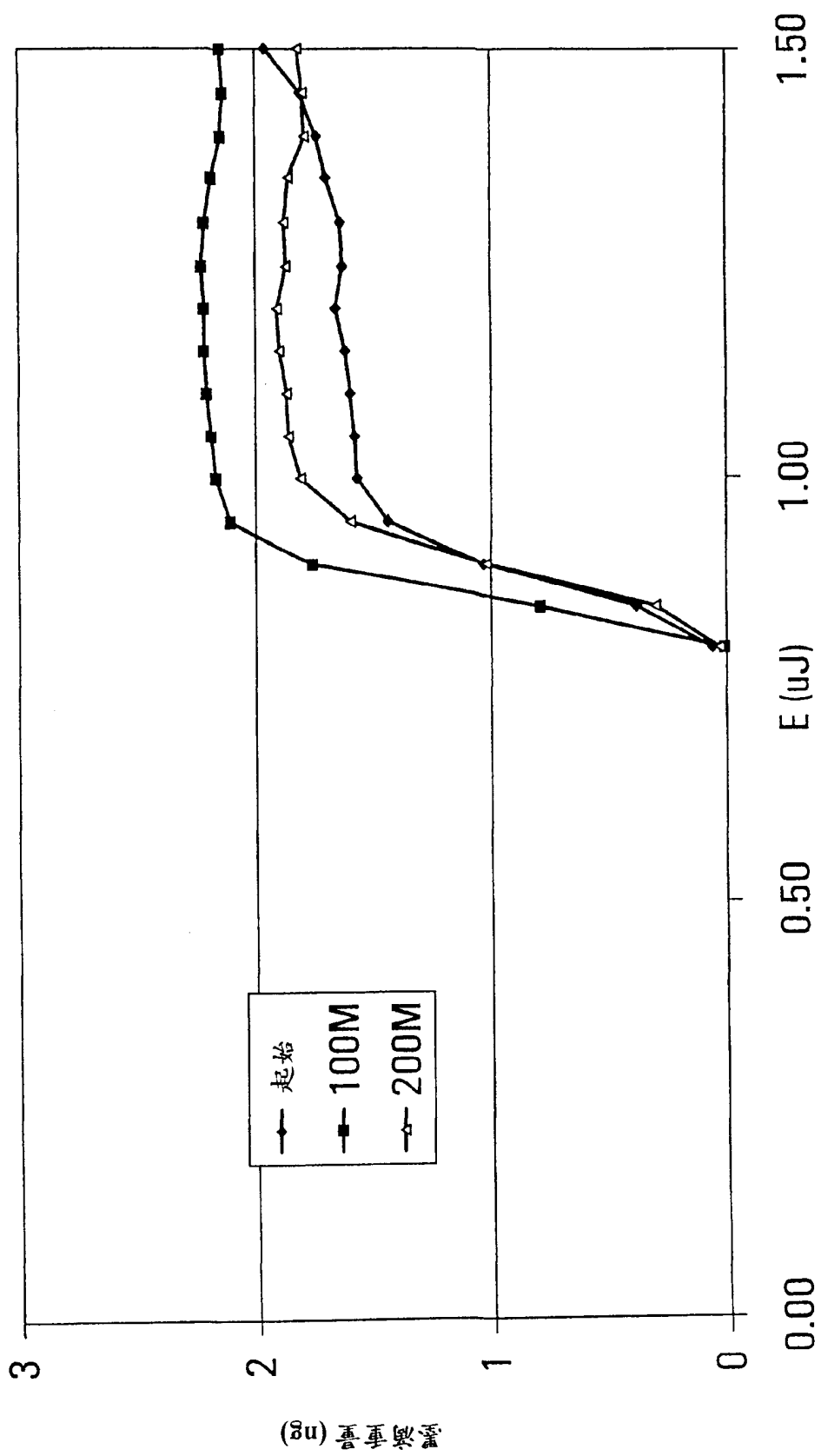


图 3

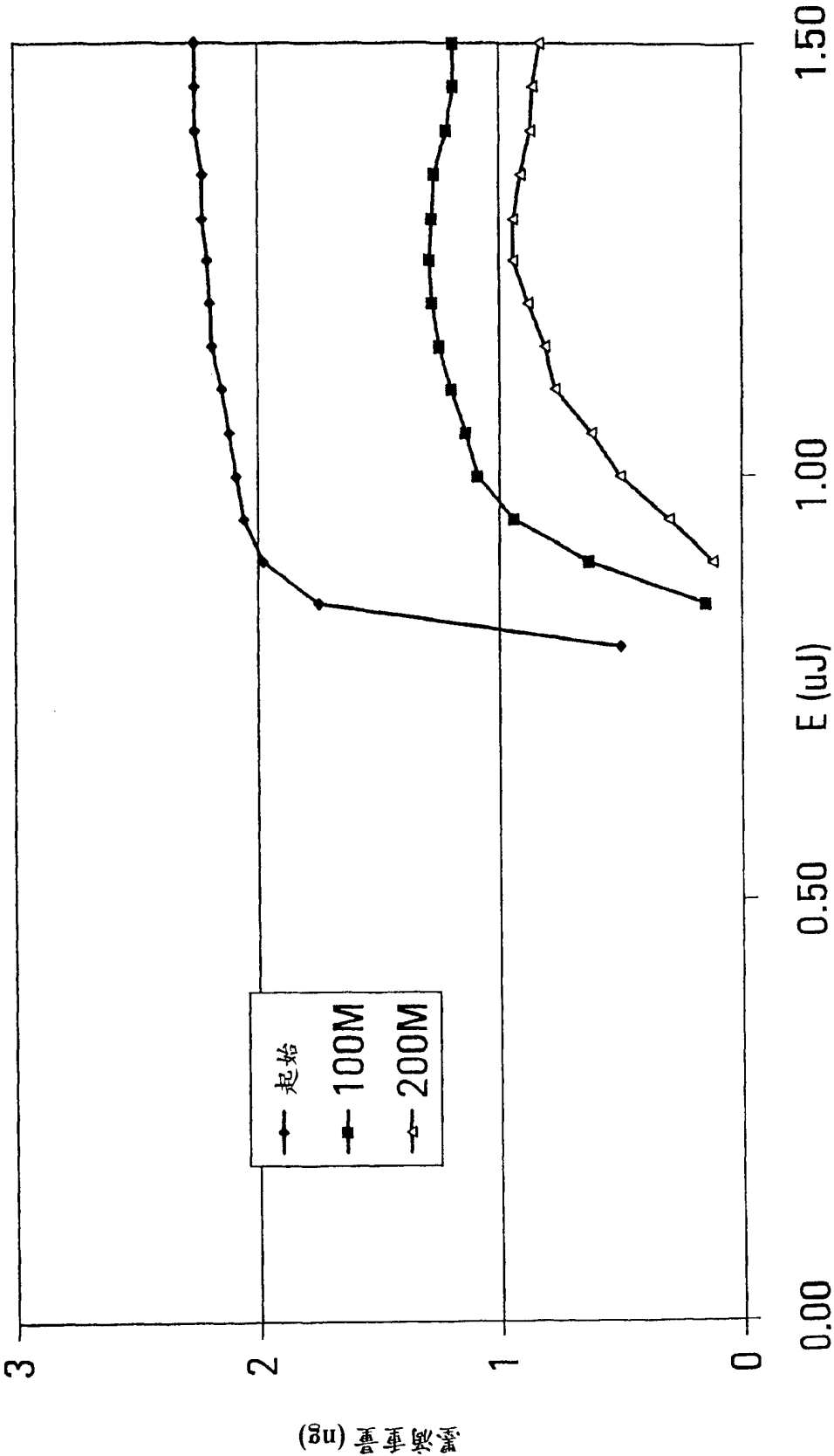


图 4

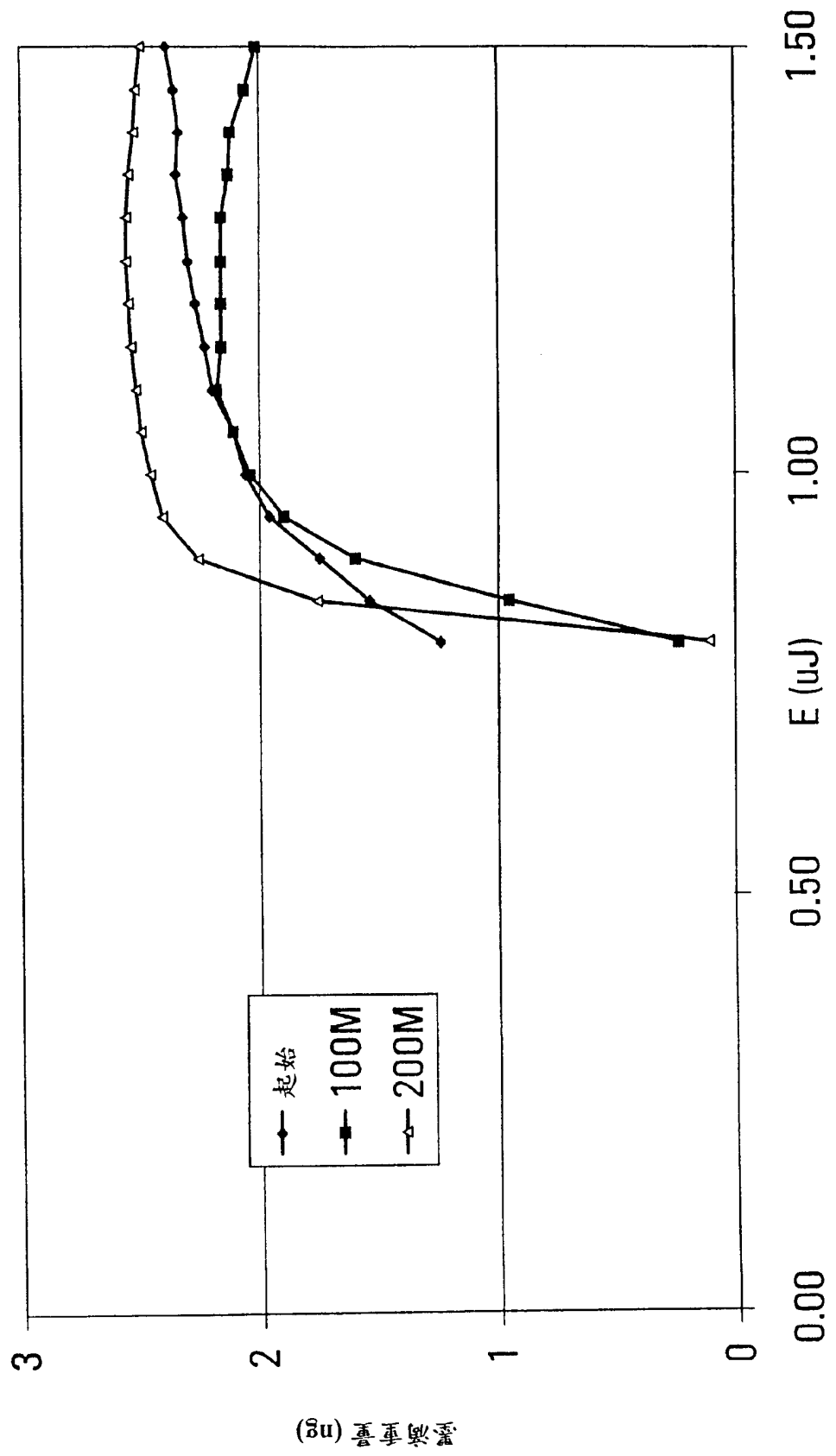


图 5

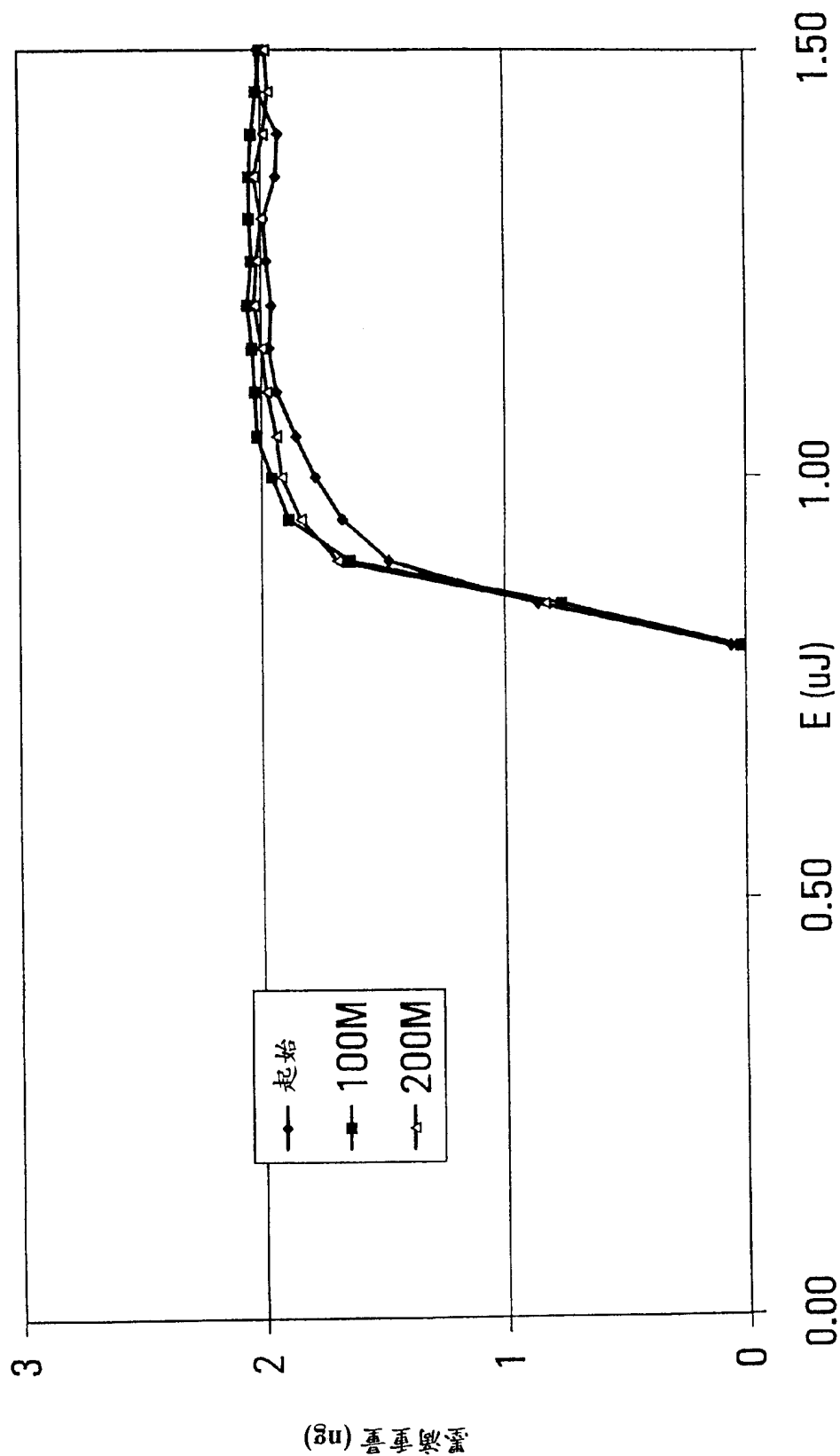


图 6

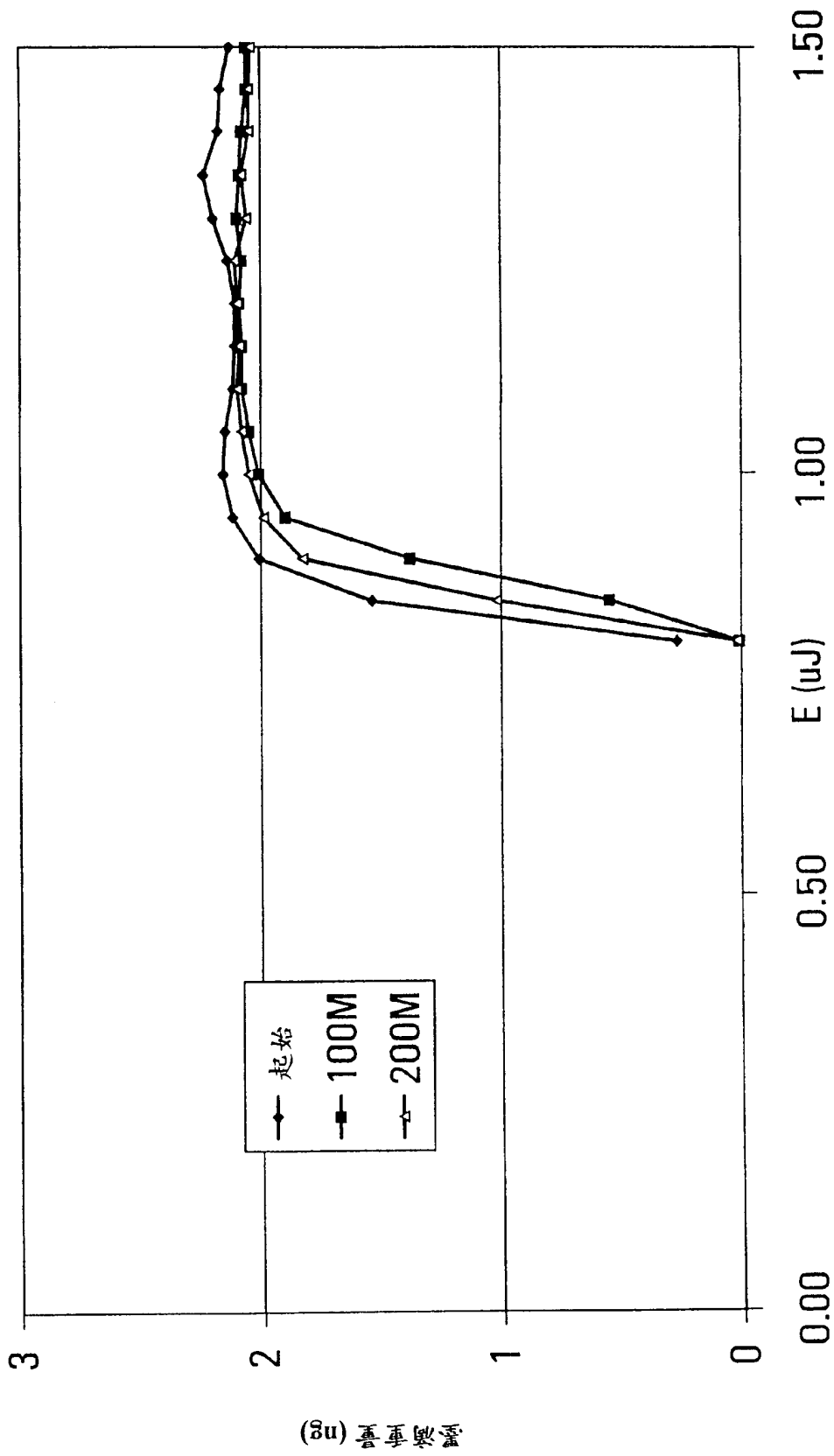


图 7

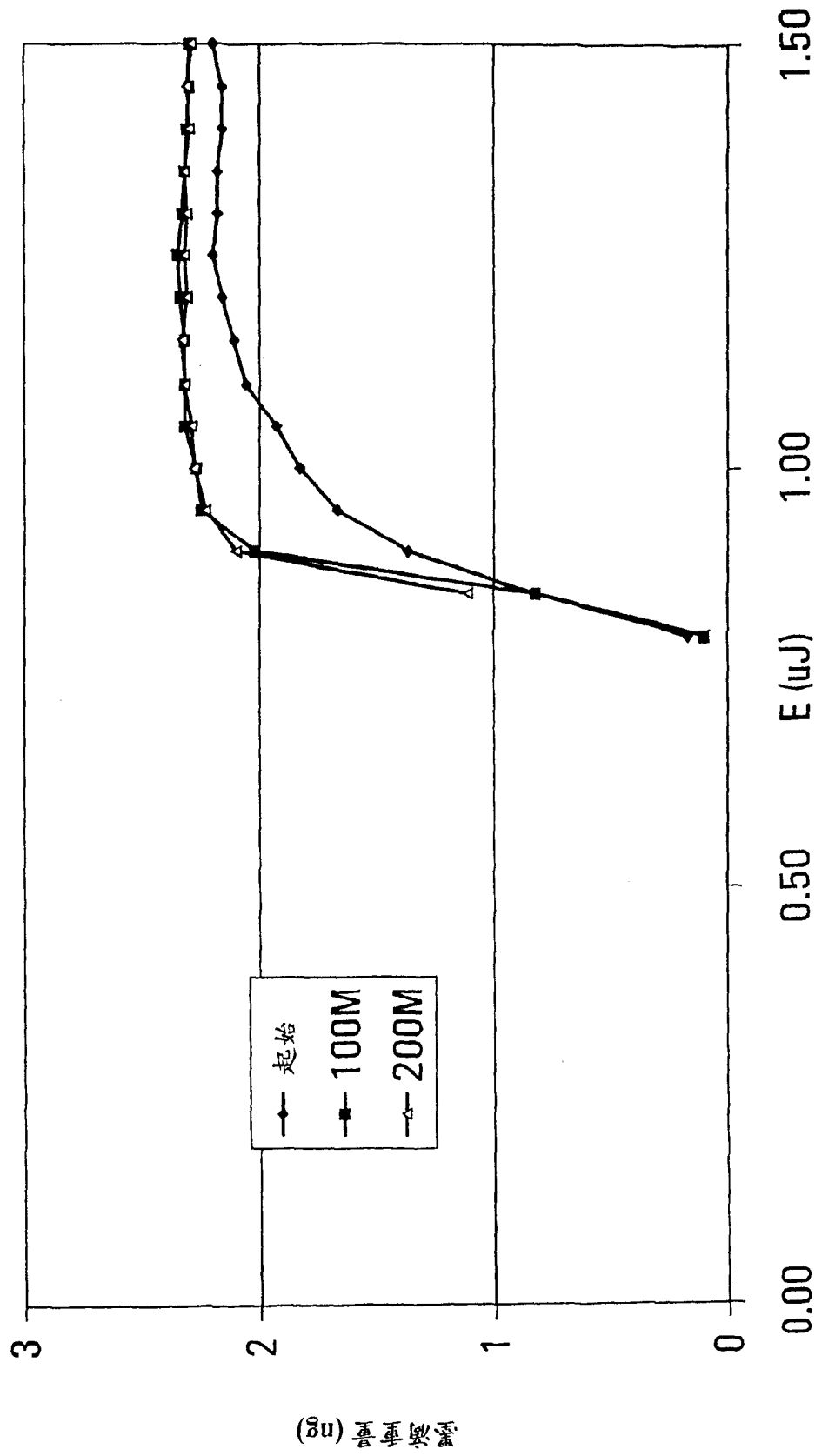


图 8

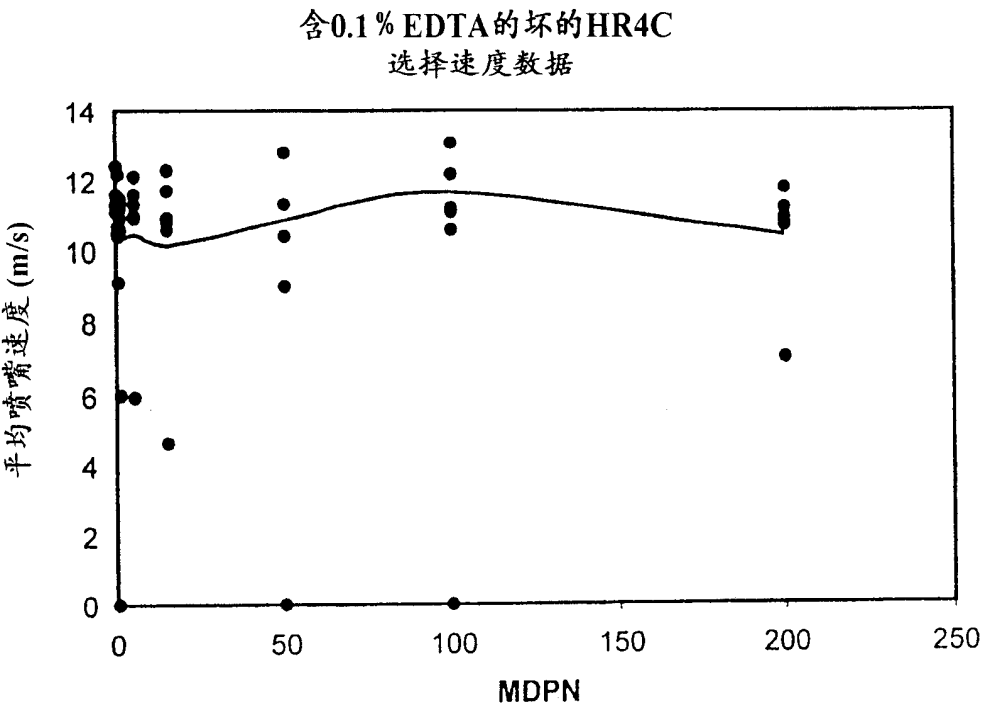


图 9

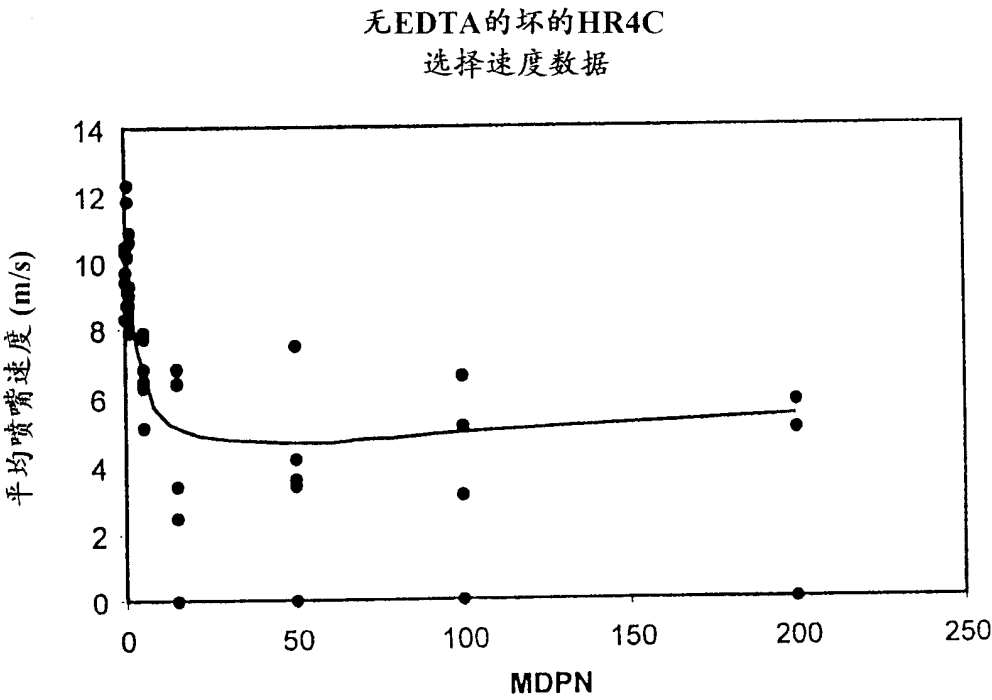


图 10



图 11

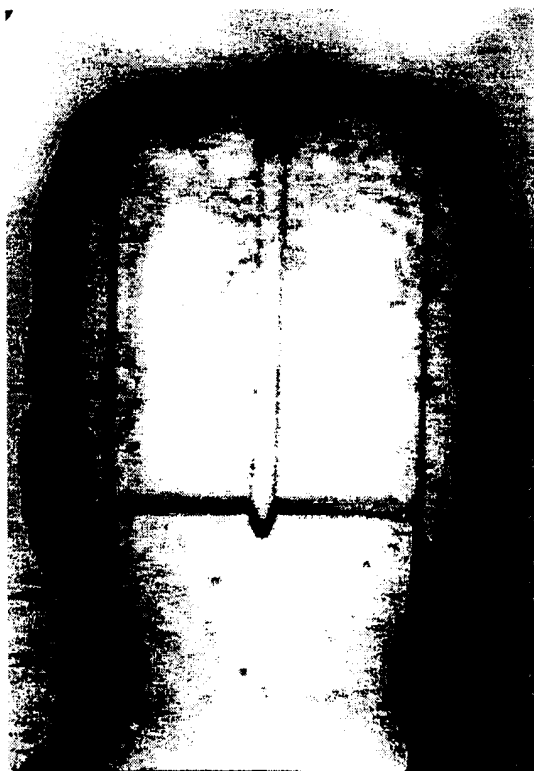


图 12

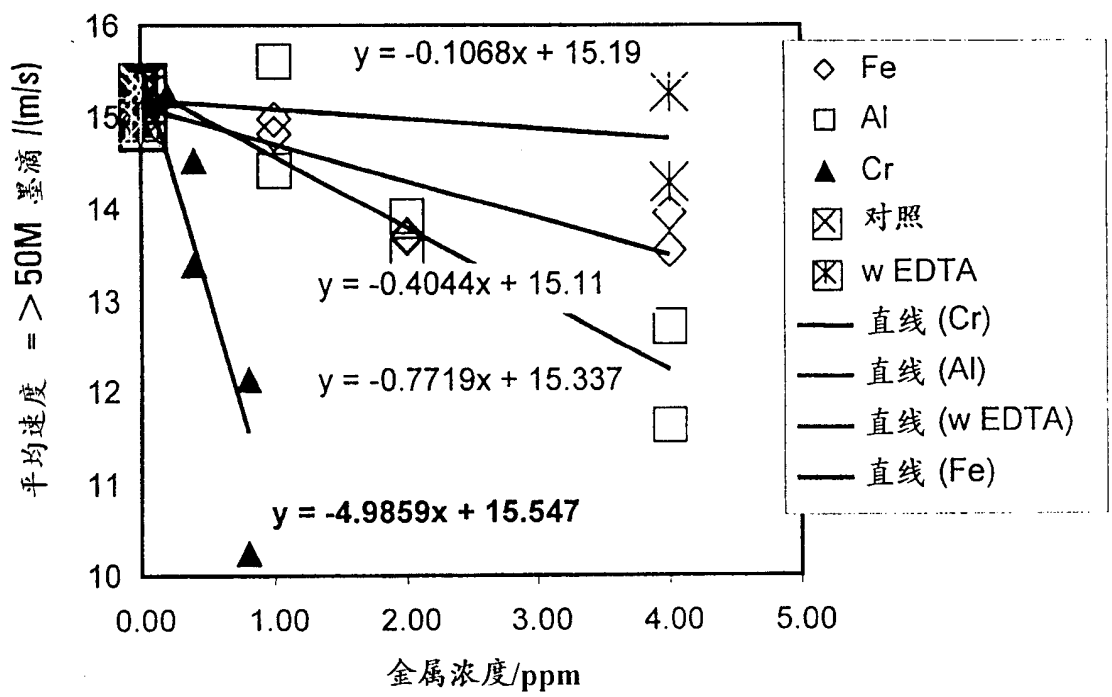


图 13

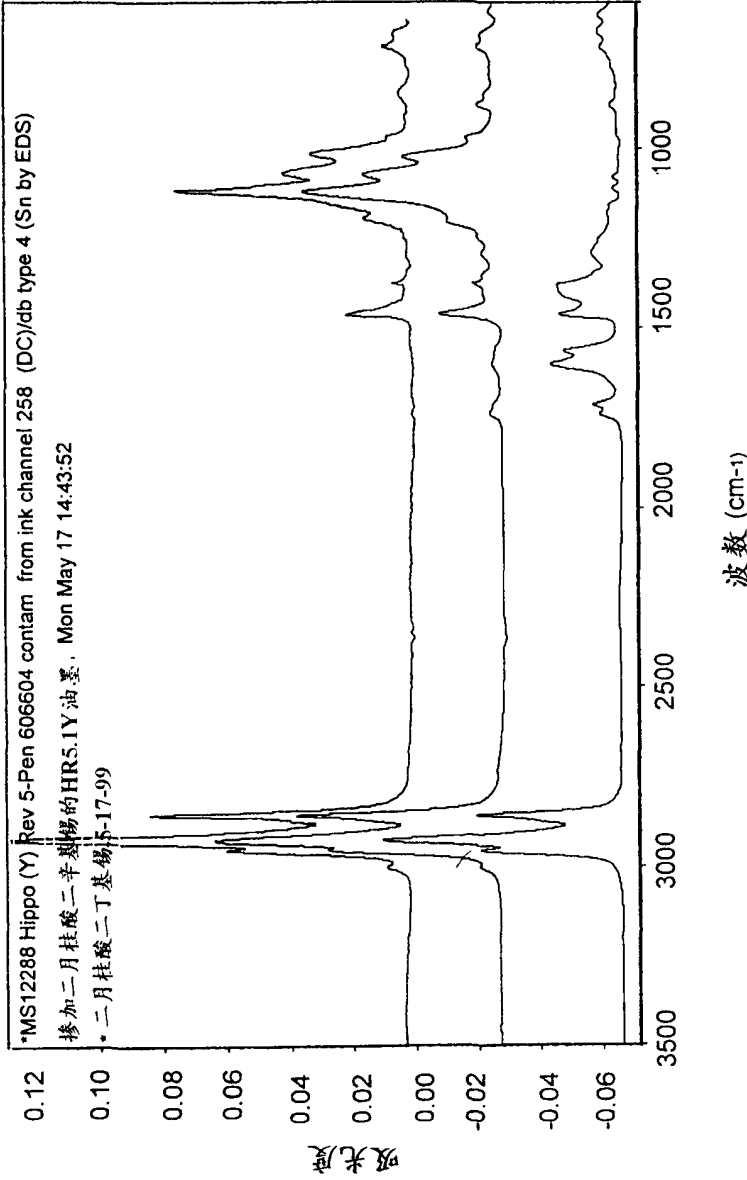


图 14

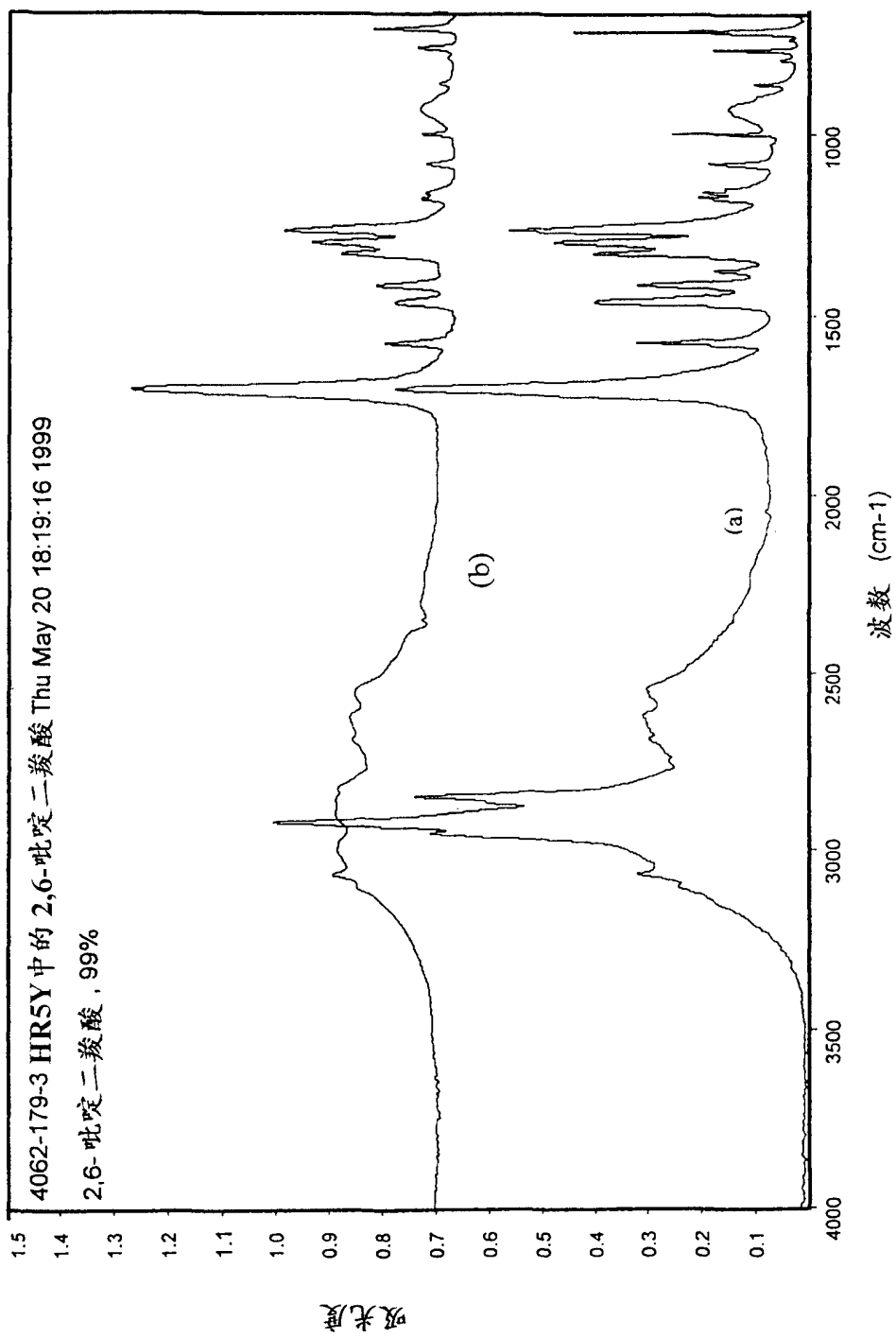


图 15

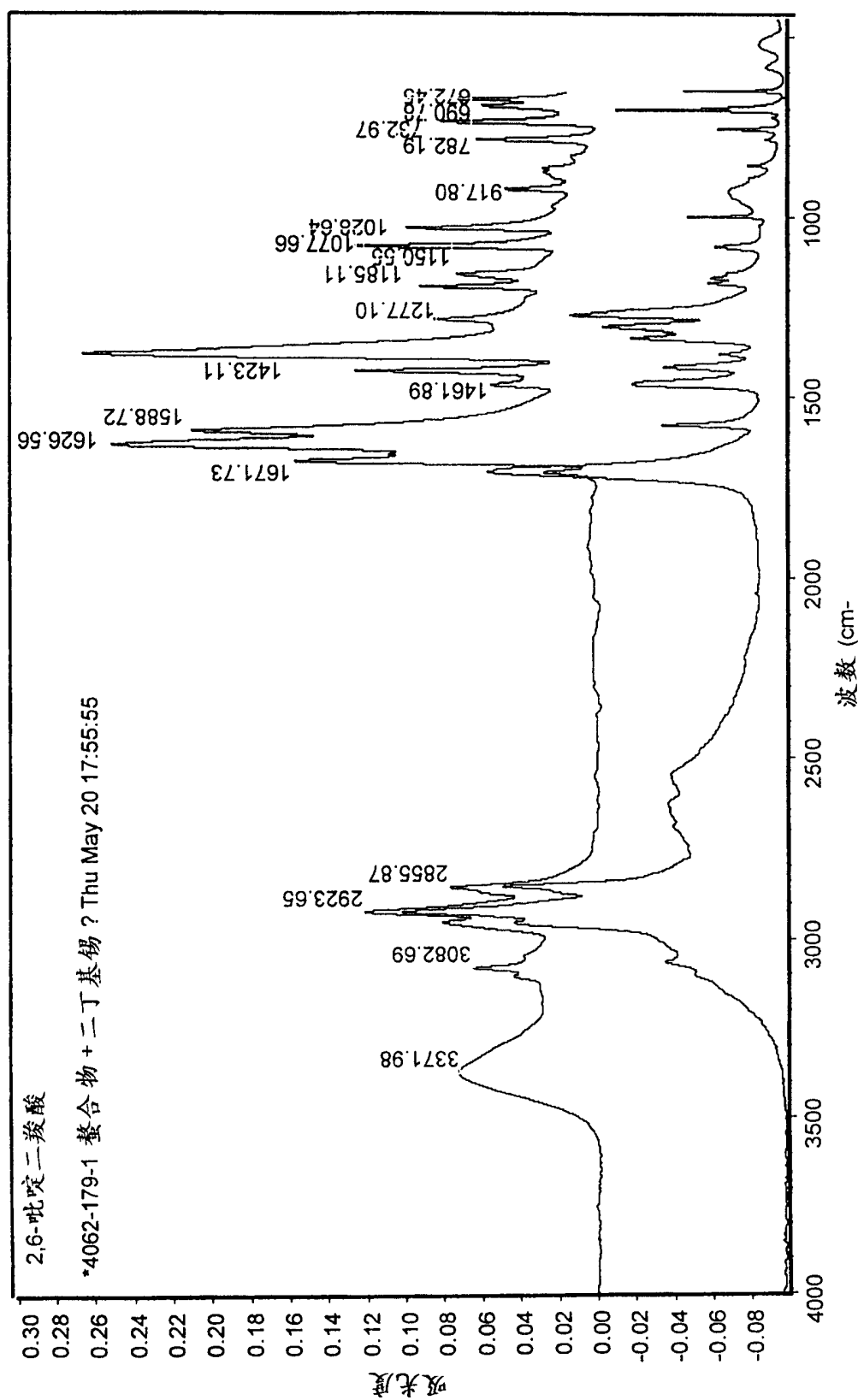


图 16

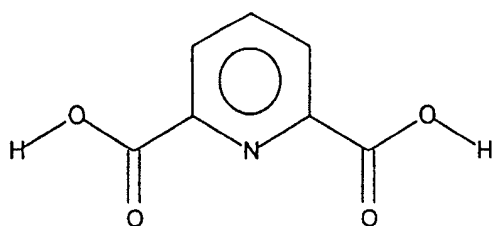


图 17A

2,6-吡啶二羧酸

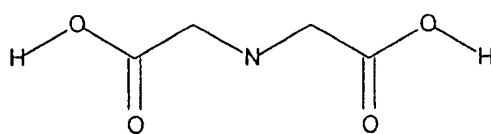


图 17B

氨基二乙酸

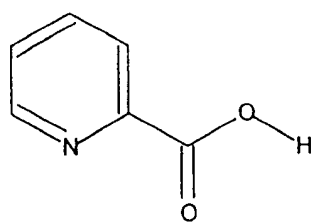


图 17C

2-吡啶羧酸(皮考啉酸)