



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101519552 B

(45) 授权公告日 2011. 08. 24

(21) 申请号 200810101214. 2

(22) 申请日 2008. 02. 29

(73) 专利权人 中国科学院化学研究所

地址 100080 北京市海淀区中关村北一街 2 号

(72) 发明人 鲁闻生 崔文娟 张雅坤 江龙

(74) 专利代理机构 上海智信专利代理有限公司
31002

代理人 李柏

(51) Int. Cl.

C09D 11/02 (2006. 01)

B41J 2/01 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1982383 A, 2007. 06. 20, 全文.

CN 1943925 A, 2007. 04. 11, 权利要求 1-3 以

及说明书的 5 页 7 - 10 行.

CN 1687258 A, 2005. 10. 26, 权利要求 1, 2 和 5 和说明书实施例 1.

审查员 毕胜

权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图 1 页

(54) 发明名称

含贵金属纳米颗粒的喷墨水溶性墨水的制备方法

(57) 摘要

本发明属于喷墨打印机用的墨水领域, 特别涉及含贵金属纳米颗粒的喷墨水溶性墨水的制备方法。本发明的含贵金属纳米颗粒的喷墨水溶性墨水的制备方法是将贵金属纳米颗粒、水溶性共溶剂、高分子分散剂、界面活性剂及二次蒸馏水搅拌混合, 经预分散, 浓缩, 即得到含贵金属纳米颗粒的喷墨水溶性墨水。本发明的墨水中还可进一步添加用于调节墨水 pH 值的酸碱性缓冲剂, 用以维持所述墨水的 pH 值介于 7 与 10 之间。本发明的墨水可替代市售墨水, 通过日常所用的喷墨打印机, 在纸张、透明片基和硅片上等打出各种电子器件线路和模型。该贵金属纳米颗粒喷墨水溶性墨水可用于微型电子器件线路和微电子机械系统, 并可用于微流控芯片和生物反应器的制作。

1. 一种含贵金属纳米颗粒的喷墨水溶性墨水的制备方法,其特征是:将贵金属纳米颗粒、水溶性共溶剂、高分子分散剂、界面活性剂及二次蒸馏水搅拌混合,经预分散,浓缩,得到 pH 值介于 7 ~ 10 之间的含贵金属纳米颗粒的喷墨水溶性墨水;

其中,墨水含有 1wt% ~ 15wt% 的贵金属纳米颗粒;10wt% ~ 50wt% 的水溶性共溶剂;0.5wt% ~ 20wt% 的高分子分散剂;0.1wt% ~ 20wt% 的界面活性剂;25wt% ~ 75wt% 的二次蒸馏水;

所述的贵金属纳米颗粒是水溶性金纳米颗粒、水溶性铂纳米颗粒或水溶性银纳米颗粒;

所述的水溶性共溶剂为环己烷、甲醇、乙醇、乙二醇、2-丙醇、二-1,2-丙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、己二醇中的一种或大于一种以上的混合物;

所述的高分子分散剂为环氧乙烷与环氧丙烷共聚合物、环氧丁烷与环氧乙烷共聚合物、明胶与戊二醛交联复合物、顺丁烯与苯乙烯的共聚合物、二辛基硫基琥珀酯化钠、乙二醇的氧化烯加合物、纤维素衍生物、苯乙烯与丙烯的共聚合树脂、聚丁基树脂或丙烯酸树脂;

所述的界面活性剂为 2-吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、2,4,7,9-四甲基-5-壬炔-4,7-二醇、1,1,1-三羟甲基丙烷、聚乙二醇、聚丙二醇、聚乙烯吡咯烷酮中的一种或大于一种以上的混合物。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征是:所述的制备方法是先在高分子分散剂中加碱,碱用量为高分子分散剂质量的 10% ~ 20%,加二次蒸馏水,加热使高分子分散剂完全溶解,水解成水溶性的高分子分散剂,然后加入贵金属纳米颗粒、水溶性共溶剂和界面活性剂,在超声清洗仪中加热超声进行预分散和浓缩,然后测 pH 值,当 pH 值不为 7 ~ 10 时,再用酸碱性缓冲剂调节该溶液,用以维持所述溶液的 pH 值介于 7 ~ 10 之间,得到含贵金属纳米颗粒的喷墨水溶性墨水;

所述的碱是二乙醇胺、三乙醇胺、碱金属氢氧化物、氨水或碱金属碳酸盐。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征是:所述的墨水黏度为 2 ~ 8cP,颗粒的平均粒径小于 300nm, Zeta 电位为 -20 ~ -60mV。

4. 根据权利要求 2 所述的方法,其特征是:所述的在超声清洗仪中加热超声进行预分散和浓缩的温度是 40 ~ 70°C。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征是:所述的墨水中的水溶性金纳米颗粒、水溶性铂纳米颗粒或水溶性银纳米颗粒的平均粒径小于 300nm。

6. 根据权利要求 5 所述的方法,其特征是:所述的水溶性金纳米颗粒、水溶性铂纳米颗粒或水溶性银纳米颗粒的平均粒径为 1 ~ 100nm。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征是:所述的墨水含有 0.5wt% ~ 9wt% 的高分子分散剂。

8. 根据权利要求 2 所述的方法,其特征是:所述的酸碱性缓冲剂为二乙醇胺、三乙醇胺、碱金属氢氧化物、氨水、碱金属碳酸盐中的一种或大于一种以上的混合物。

含贵金属纳米颗粒的喷墨水溶性墨水的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于喷墨打印机用的墨水领域,特别涉及含贵金属纳米颗粒的喷墨水溶性墨水的制备方法。

背景技术

[0002] 随着电子科技的不断发展,使喷墨打印机产品的优缺点不断突出,其主要优点为价格低、噪音低、更换墨盒或灌墨方便、成本低廉,可提供不错的全色系打印品质,并可直接打印于一般纸张、特殊打印专用纸、专用投影胶片和硅片等不同的载体。其缺点就是相对于激光打印机,响应时间较长、打印速度较慢。在本发明中,因喷墨打印机所具有的独特的更换墨盒或灌墨方便等方面的优点而被优先采用。

[0003] 用于喷墨打印机的墨水中的色料一般可分为染料(水性)及颜料(油性)两种,应用较广泛的喷墨打印机墨水中的色料通常为水溶性染料。

[0004] 随着纳米技术的日益进步,在喷墨打印墨水行列中的色料方面已经有一部分达到了纳米级的技术水平。具有纳米级的色料使墨水具有了很多特殊的性质。如中国专利 CN 1687258A 和 CN 1982383A 中所公开的。与此同时,贵金属纳米颗粒制备技术已日趋完美,如双溶性贵金属纳米颗粒的制备,参见中国专利申请号 200510108023.5 所公开的技术方案。

[0005] 目前的制备墨水技术中,为减缓墨水于打印机喷头处的挥发速率,防止喷头阻塞,一般是在墨水配方中添加保湿剂,通常选择的保湿剂为较不易挥发的、水溶性有机化合物。如 1986 年的 U. S. Pat. No. 4631085, 1987 年的 U. S. Pat. No. 4713113 和 1988 年的 U. S. Pat. No. 4737190 中所公开的技术方案,墨水中必须添加大量保湿剂,以防止凝集。但是保湿剂使用不当,容易造成干燥速度缓慢、抗水性差、极易发生油墨犯水(Bleeding)现象。其中油墨犯水是由于潮湿或干燥的油墨膜上的化学成份或其它物质的行为,使印刷油墨或油墨组份在运转过程中渗到了不应达到的区域。干燥的油墨墨层的油墨犯水现象,是油墨的抗化学性或防潮性不足的一种征兆。

[0006] 本发明是利用贵金属纳米颗粒代替普通墨水中的色料,而制备含贵金属纳米颗粒的喷墨水溶性墨水。现有相关的类似文献报道,如 S M Bidokil, et al, Ink-jet fabrication of electronic components. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2007. 17 :p. 967 ~ 974., 其中提到的喷墨墨水是采用双溶液墨水法分别打印在载体上,通过打印后的氧化还原反应、洗脱除去多余物质来制备电子器件,其制备过程复杂、繁琐、其中洗脱部分存在的误差较明显;操作过程潜在的误差范围较大,一般打印图形的精度在微米级以上。

发明内容

[0007] 本发明的目的是提供一种浓度高、黏度低、稳定性好、干燥后即具有导电性又有一定生物相容性的,可以直接用于喷墨打印机的含贵金属纳米颗粒的喷墨水溶性墨水的制备方法。

[0008] 本发明提供的含贵金属纳米颗粒的喷墨水溶性墨水的制备方法简洁、准确；该墨水用于喷墨打印机时打印方法简便、直接；打印出的图形品质好、精确度高；本发明方法制备出的墨水保存方法简单、多样；墨水保存时间持久，至少 12 个月；且该墨水可以打印到不同的载体上。

[0009] 本发明方法制备出的含贵金属纳米颗粒的喷墨水溶性墨水中包括贵金属纳米颗粒，水溶性共溶剂，高分子分散剂，界面活性剂及二次蒸馏水；以及还可进一步添加用于调节墨水 pH 值的酸碱性缓冲剂，用以维持所述墨水的 pH 值介于 7 ~ 10 之间。

[0010] 本发明制备出的墨水黏度为 2 ~ 8cP，颗粒的平均粒径小于 300nm，Zeta 电位为 -20 ~ -60mV，pH 值为 7 ~ 10。

[0011] 本发明的含贵金属纳米颗粒的喷墨水溶性墨水的制备方法是将贵金属纳米颗粒、水溶性共溶剂、高分子分散剂、界面活性剂及二次蒸馏水搅拌混合，经预分散，浓缩，即得到 pH 值介于 7 ~ 10 之间的含贵金属纳米颗粒的喷墨水溶性墨水。

[0012] 其中，墨水含有 1wt% ~ 15wt% 的贵金属纳米颗粒；10wt% ~ 50wt% 的水溶性共溶剂，优选为 10 ~ 30wt%；0.5wt% ~ 20wt% 的高分子分散剂，优选为 0.5wt% ~ 9wt%；0.1wt% ~ 20wt% 的界面活性剂，优选为 0.1wt% ~ 5wt%；25wt% ~ 75wt% 的二次蒸馏水。

[0013] 所述的制备方法是先在高分子分散剂中加碱，碱用量为高分子分散剂质量的 10% ~ 20%，加二次蒸馏水，加热使高分子分散剂完全溶解，水解成水溶性的高分子分散剂，然后加入贵金属纳米颗粒、水溶性共溶剂和界面活性剂，在超声清洗仪中加热超声进行预分散和浓缩，然后测 pH 值，当 pH 值不为 7 ~ 10 时，再用酸碱性缓冲剂调节该溶液，用以维持所述溶液的 pH 值介于 7 ~ 10 之间，得到含贵金属纳米颗粒的喷墨水溶性墨水；

[0014] 所述的碱是二乙醇胺、三乙醇胺、碱金属氢氧化物、氨水或碱金属碳酸盐。

[0015] 所述的碱金属氢氧化物可为氢氧化锂、氢氧化钠或氧化钾。

[0016] 所述的碱金属碳酸盐可为碳酸锂、碳酸钠或碳酸钾。

[0017] 所述的在超声清洗仪中加热超声进行预分散和浓缩的温度是 40 ~ 70℃，浓缩时间是 12 ~ 24 小时。

[0018] 所述的贵金属纳米颗粒是粒径小于 300nm，优选粒径为 1 ~ 100nm 的水溶性金纳米颗粒、水溶性铂纳米颗粒或水溶性银纳米颗粒；所述的水溶性金纳米颗粒、水溶性铂纳米颗粒或水溶性银纳米颗粒的形貌可为胶体水溶液或固体粉末颗粒，其作用是提供墨水颜色和墨水所具有的特殊性能。

[0019] 本发明墨水中的水溶性共溶剂即保湿剂，作为防止油墨犯水，并用以溶解所述的贵金属纳米颗粒。因为它们通常都是可以减少蒸发作用的具有较低挥发性的液体，且同时与主溶液有很好的相溶性，杜绝墨盒喷头处的墨水使用后因挥发而产生沉淀物或结晶物导致墨盒喷头阻塞的情形。本发明中所使用的水溶性共溶剂稳定度高，不但不会造成喷头阻塞，且具有高度的防墨水犯水效果。水溶性共溶剂在墨水中的添加范围为 10wt% ~ 50wt%，优选添加量为 10 ~ 30wt%。

[0020] 所述的水溶性共溶剂可为环己烷 (cyclohexane)、甲醇 (methanol)、乙醇 (ethanol)、乙二醇 (ethylene glycol)、2-丙醇 (2-propanol)、二-1,2-丙二醇 (di-1,2-propylene glycol)、二乙二醇 (diethylene glycol)、三乙二醇 (triethyleneglycol)、丙二醇 (propylene glycol)、丁二醇 (butanediol)、戊二醇 (pentanediol)、己二醇

(hexanediol)、多元醇中的一种或大于一种以上的混合物。

[0021] 所述多元醇包括碳数 1 至 10 的所有二醇类化合物,其是:1,1-乙二醇(1,1-ethandiol)、1,2-乙二醇(1,2-ethandiol)、1,1-丙二醇(1,1-propandiol)、1,2-丙二醇(1,2-propandiol)、1,3-丙二醇(1,3-propandiol)、2,2-丙二醇(2,2-propandiol)、1,1-丁二醇(1,1-butandiol)、1,2-丁二醇(1,2-butandiol)、1,3-丁二醇(1,3-butandiol)、1,4-丁二醇(1,4-butandiol)、2,3-丁二醇(2,3-butandiol)、2,2-丁二醇(2,2-butandiol)、1,1-戊二醇(1,1-pentandiol)、1,2-戊二醇(1,2-pentandiol)、1,3-戊二醇(1,3-pentandiol)、1,4-戊二醇(1,4-pentandiol)、1,5-戊二醇(1,5-pentandiol)、2,4-戊二醇(2,4-pentandiol)、2,3-戊二醇(2,3-pentandiol)、3,3-戊二醇(3,3-pentandiol)、2,2-戊二醇(2,2-pentandiol)、1,1-己二醇(1,1-hexandiol)、1,2-己二醇(1,2-hexandiol)、1,3-己二醇(1,3-hexandiol)、1,4-己二醇(1,4-hexandiol)、1,5-己二醇(1,5-hexandiol)、1,6-己二醇(1,6-hexandiol)、2,5-己二醇(2,5-hexandiol)、2,4-己二醇(2,4-hexandiol)、2,3-己二醇(2,3-hexandiol)、2,2-己二醇(2,2-hexandiol)、3,3-己二醇(3,3-hexandiol)、1,1-庚二醇(1,1-heptandiol)、1,2-庚二醇(1,2-heptandiol)、1,3-庚二醇(1,3-heptandiol)、1,4-庚二醇(1,4-heptandiol)、1,5-庚二醇(1,5-heptandiol)、1,6-庚二醇(1,6-heptandiol)、1,7-庚二醇(1,7-heptandiol)、2,6-庚二醇(2,6-heptandiol)、2,5-庚二醇(2,5-heptandiol)、3,5-庚二醇(3,5-heptandiol)、2,4-庚二醇(2,4-heptandiol)、3,4-庚二醇(3,4-heptandiol)、3,3-庚二醇(3,3-heptandiol)、4,4-庚二醇(4,4-heptandiol)、1,1-辛二醇(1,1-octandiol)、1,2-辛二醇(1,2-octandiol)、1,3-辛二醇(1,3-octandiol)、1,4-辛二醇(1,4-octandiol)、1,5-辛二醇(1,5-octandiol)、1,6-辛二醇(1,6-octandiol)、1,7-辛二醇(1,7-octandiol)、1,8-辛二醇(1,8-octandiol)、2,7-辛二醇(2,7-octandiol)、2,6-辛二醇(2,6-octandiol)、2,5-辛二醇(2,5-octandiol)、2,4-辛二醇(2,4-octandiol)、2,3-辛二醇(2,3-octandiol)、3,6-辛二醇(3,6-octandiol)、3,5-辛二醇(3,5-octandiol)、3,4-辛二醇(3,4-octandiol)、3,3-辛二醇(3,3-octandiol)、4,5-辛二醇(4,5-octandiol)、4,4-辛二醇(4,4-octandiol)、1,1-壬二醇(1,1-nonandiol)、1,2-壬二醇(1,2-nonandiol)、1,3-壬二醇(1,3-nonandiol)、1,4-壬二醇(1,4-nonandiol)、1,5-壬二醇(1,5-nonandiol)、1,6-壬二醇(1,6-nonandiol)、1,7-壬二醇(1,7-nonandiol)、1,8-壬二醇(1,8-nonandiol)、1,9-壬二醇(1,9-nonandiol)、2,8-壬二醇(2,8-nonandiol)、2,7-壬二醇(2,7-nonandiol)、2,6-壬二醇(2,6-nonandiol)、2,5-壬二醇(2,5-nonandiol)、2,4-壬二醇(2,4-nonandiol)、2,3-壬二醇(2,3-nonandiol)、2,2-壬二醇(2,2-nonandiol)、3,7-壬二醇(3,7-nonandiol)、3,6-壬二醇(3,6-nonandiol)、3,5-壬二醇(3,5-nonandiol)、3,4-壬二醇(3,4-nonandiol)、3,3-壬二醇(3,3-nonandiol)、4,6-壬二醇(4,6-nonandiol)、4,5-壬二醇(4,5-nonandiol)、4,4-壬二醇(4,4-nonandiol)、5,5-壬二醇(5,5-nonandiol)、1,1-癸二醇(1,1-decanediol)、1,2-癸二醇(1,2-decanediol)、1,3-癸二醇(1,3-decanediol)、1,4-癸二醇(1,4-decanediol)、1,5-癸二醇(1,5-decanediol)、1,6-癸二醇(1,6-decanediol)、1,7-癸二醇(1,7-decanediol)、1,8-癸二醇(1,8-decanediol)、1,9-癸二醇(1,9-decanediol)、1,10-癸二醇(1,10-decanediol)、2,9-癸二醇(2,9-decanediol)、2,8-癸

二醇 (2,8-decanediol)、2,7-癸二醇 (2,7-decanediol)、2,6-癸二醇 (2,6-decanediol)、2,5-癸二醇 (2,5-decanediol)、2,4-癸二醇 (2,4-decanediol)、2,3-癸二醇 (2,3-decanediol)、2,2-癸二醇 (2,2-decanediol)、3,7-癸二醇 (3,7-decanediol)、3,6-癸二醇 (3,6-decanediol)、3,5-癸二醇 (3,5-decanediol)、3,4-癸二醇 (3,4-decanediol)、3,3-癸二醇 (3,3-decanediol)、4,7-癸二醇 (4,7-decanediol)、4,6-癸二醇 (4,6-decanediol)、4,5-癸二醇 (4,5-decanediol)、4,4-癸二醇 (4,4-decanediol)、5,6-癸二醇 (5,6-decanediol)、5,5-癸二醇 (5,5-decanediol) 中的一种或大于一种以上的混合物等。

[0022] 其中优选 1,1-丙二醇 (1,1-propandiol)、1,2-丙二醇 (1,2-propandiol)、1,3-丙二醇 (1,3-propandiol)、2,2-丙二醇 (2,2-propandiol)、1,1-丁二醇 (1,1-butandiol)、1,2-丁二醇 (1,2-butandiol)、1,3-丁二醇 (1,3-butandiol)、1,4-丁二醇 (1,4-butandiol)、2,3-丁二醇 (2,3-butandiol)、2,2-丁二醇 (2,2-butandiol)、1,1-戊二醇 (1,1-pentandiol)、1,2-戊二醇 (1,2-pentandiol)、1,3-戊二醇 (1,3-pentandiol)、1,4-戊二醇 (1,4-pentandiol)、1,5-戊二醇 (1,5-pentandiol)、2,4-戊二醇 (2,4-pentandiol)、2,3-戊二醇 (2,3-pentandiol)、3,3-戊二醇 (3,3-pentandiol)、2,2-戊二醇 (2,2-pentandiol)、1,1-己二醇 (1,1-hexandiol)、1,2-己二醇 (1,2-hexandiol)、1,3-己二醇 (1,3-hexandiol)、1,4-己二醇 (1,4-hexandiol)、1,5-己二醇 (1,5-hexandiol)、1,6-己二醇 (1,6-hexandiol)、2,5-己二醇 (2,5-hexandiol)、2,4-己二醇 (2,4-hexandiol)、2,3-己二醇 (2,3-hexandiol)、2,2-己二醇 (2,2-hexandiol) 或 3,3-己二醇 (3,3-hexandiol) 中的一种或大于一种以上的混合物。

[0023] 本发明中使用高分子分散剂和界面活性剂是用以调节流体的流变特性、墨水黏度和表面张力性质等,防止喷头阻塞。

[0024] 本发明的墨水中包含高分子分散剂,使供墨及喷墨顺利,具分散剂的功能。因为分散性贵金属纳米颗粒本身容易造成颗粒的结晶或凝集的现象而阻塞墨盒喷头,所以需要高分子分散剂来加强湿润作用,提高贵金属纳米颗粒在墨水中的分散能力。其总添加量范围在 0.5wt%~20wt%。

[0025] 所述的高分子分散剂可为环氧乙烷与环氧丙烷共聚合物 (E0/P0copolymer)、环氧丁烷与环氧乙烷共聚合物 (B0/E0 copolymer)、明胶与戊二醛的交联复合物 (gelatin/glutaraldehyde crosslink complex)、顺丁烯与苯乙烯的共聚合物 (maleic acid/styrene copolymer)、二辛基磺基琥珀酯化钠 (sodium dioctylsulfosuccinate)、乙二醇的氧化烯加合物 (alkylene oxide adduct of acetyleneglycol)、纤维素衍生物 (cellulose derivative)、苯乙烯与丙烯的共聚合树脂 (styrene/acrylic copolymer resin)、聚丁基树脂 (polybutyl resin)、丙烯酸树脂 (acrylic resin) 或一种同时含有亲水性官能基 (hydrophilic segment) 与亲油性官能基 (hydrophobic segment) 的聚合物 (polymer) 等。

[0026] 本发明的墨水中包含界面活性剂。界面活性剂的主要功能在于降低溶液的、墨水表面张力,进而可以提升墨水保湿的功能,使喷墨顺利进行,典型的界面活性剂包含阴离子型式、阳离子型式、非离子型式或两性的界面活性剂。其总添加量范围在 0.1wt%~20wt% 以内。

[0027] 所述的界面活性剂可为 2-吡咯烷酮 (2-pyrrolidone)、N-甲基-2-吡

咯烷酮 (N-methyl-2-pyrrolidone)、2,4,7,9-四甲基-5-壬炔-4,7-二醇 (2,4,7,9-tetramethyl-5-decyne-4,7-diol)、1,1,1-三羟甲基丙烷 (1,1,1-trimethylolpropane)、聚乙二醇 (polyethylene glycol)、聚丙二醇 (poly(propylene glycol))、聚乙烯吡咯烷酮 (polyvinylpyrrolidone) 中的一种或大于一种以上的混合物。

[0028] 本发明的墨水中还包含酸碱缓冲剂。添加酸碱缓冲剂 (buffer) 原因为色料需要适当酸碱值 (pH value) 范围内才能显出理想的色系。适当的酸碱缓冲溶液可为二乙醇胺 (diethanolamine)、三乙醇胺 (triethanolamine)、碱金属氢氧化物、氨水、碱金属碳酸盐中的一种或大于一种以上的混合物等。

[0029] 所述的碱金属氢氧化物可为氢氧化锂、氢氧化钠或氧化钾。

[0030] 所述的碱金属碳酸盐可为碳酸锂、碳酸钠或碳酸钾。

[0031] 本发明的主要特色就是：

[0032] 1. 墨水配方中加入的粒径小于 300nm 贵金属纳米颗粒是用中国专利 CN200510108023.5 中的方法制备出的双溶贵金属纳米颗粒中的水溶性的贵金属纳米颗粒，使墨水具有一些新的化学性质和物理性质。

[0033] 2. 墨水配方中所加入的水溶性共溶剂，具有调节墨水的黏度、表面张力和快干性，使打印效果具有更佳标准的功效，如稳定的线条宽度、无位移、好的稳定性和牢固度等方面。

[0034] 3. 墨水配方中加入一高分子分散剂，显著降低打印后的墨水溶水性能，增加墨的稳定性，提高墨水的打印质量，并且增强耐晒、防水性能，使喷墨墨水成品液颜色鲜艳、书写流畅、耐劳度高、性能稳定，有效延长墨水的贮藏时间。

[0035] 本发明的方法简洁、准确、易行，容易对其进行定量的准确控制和测定。制备出的墨水浓度高、黏度低、打印质量高、稳定性好、不易堵塞墨盒喷头，干燥后即具有导电性又有一定生物相容性的。它可广泛适用于各种类型的适宜用水性墨水的热气泡式喷墨打印原理的喷墨打印机、喷绘机、写真机，并且它有效地克服了各种技术在使用上的缺点，因为它不仅有效降低了墨水的黏度且防止墨盒喷头阻塞，优化喷墨打印机打印效果，从而达到产业上高度的利用性与实用性，更重要是其在电子器件和生物相容性等方面所具有的潜在应用价值和发展前景。

[0036] 对于使用的打印机型号，优选推荐佳能 PIXMA iP 4500 和惠普 Deskjet3658，这两款喷墨打印机的喷墨原理均为热气泡式（本发明所使用的打印机），较市场中另一常见品牌喷墨打印机爱普生的压电式喷墨打印机在操作上更容易实现和控制。原因详见 S M Bidokil, et al, Ink-jet fabrication of electronic components. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2007. 17 :p. 967 ~ 974. 等。

[0037] 本发明满足了墨水所应具有特定的稳定性、粘度、表面张力、颗粒平均粒径、Zeta 电位等要求，得到了一种直接可用于喷墨打印机的喷墨水溶性墨水。本发明的墨水比目前市场上所使用的墨水打印出的质量高、制备方法更简单，并且本发明的墨水可以打印在多种材料上，如各种纸张、投影胶片、铝箔和硅片上等等，具有良好的重复性、很好的与材料结合的稳定性和牢固性和与生物及其溶液反应的特点。本发明的墨水在电子器件的制备和微流控芯片制备方面具有不可比拟的优势，具有广阔的发展前景。

[0038] 本发明的可行性的优势在于：

- [0039] 1 方便了对打印图形的宏观、微观形貌进行表征；
- [0040] 2 方便了对打印图形进行导电性能的测定；
- [0041] 3 方便了对干燥后的墨水进行其与生物细胞相容性之间关系的研究。
- [0042] 基于以上的特点：本发明制备得到的墨水不仅在日常应用方面有发展前景，更重要是在电子器件线路、微流控芯片和生物传感器方面也将有着不可比拟的潜力。可以在纸张、透明片基和硅片上等打出各种电子器件线路和模型，且打出的电路具有好的导电度。该贵金属纳米颗粒喷墨水溶性墨水可用于微型电子器件线路和微电子机械系统 (microelectromechanical systems MEMS) 的制备，并可用于微流控芯片和生物反应器的制作。

附图说明

- [0043] 图 1. 选用含贵金属纳米颗粒的喷墨水溶性墨水，用喷墨打印机打印阵列图形示意图。
- [0044] 图 2. 本发明实施例 1 含金纳米颗粒的喷墨水溶性墨水在纸张上的打印示意图。
- [0045] 图 3. 本发明实施例 2 含铂纳米颗粒的喷墨水溶性墨水在投影胶片上的打印示意图。
- [0046] 图 4. 本发明实施例 3 含银纳米颗粒的喷墨水溶性墨水在硅片上的打印示意图。

具体实施方式

[0047] 实施例 1 金纳米颗粒喷墨墨水的制备

[0048] 取环氧乙烷与环氧丙烷共聚合物固体 0.80g，加氨水 0.6mL，加二次蒸馏水 10mL，加热溶解完全。放置 24 小时后在其中加入已制备好的含 0.02g/mL 平均粒径为 8nm 的水溶性金纳米颗粒水溶液 50mL，N-甲基-2-吡咯烷酮 0.40g，加热超声分散 30 分钟，在 $70 \pm 1^\circ\text{C}$ 恒温浓缩 12 小时，冷至室温后加环己烷 3mL，室温用超声清洗仪超声分散 5 ~ 10 分钟，在 $50 \pm 1^\circ\text{C}$ 恒温继续超声加热浓缩，直至溶液体积大约为 10mL，测 pH 值为 7，即得到金纳米颗粒喷墨水溶性墨水。此墨水 25°C 的物性指标如下：粘度 $\eta = 3.45\text{cP}$ ，颗粒平均粒径 $d = 105\text{nm}$ ，Zeta 电位 $\zeta = -35.6\text{mV}$ 。

[0049] 本发明的墨水可以打印在纸张、投影胶片和硅片上，其中在纸张上的打印品质如下表所示，图案参见图 2。

[0050]

打印 层数	多层金属金线的厚度和宽度			
	厚度 / μm	理论宽度 x / μm	实际宽度 x_i / μm	位移百分数 %

1	1.0	100	100	0
5	5.0	100	100	0
10	10.0	100	101	1
20	20.0	100	102	2
40	40.0	100	109	9

[0051] 实施例 2 铂纳米颗粒喷墨墨水的制备

[0052] 取顺丁烯与苯乙烯的共聚合物 0.80g, 氢氧化锂 0.50g, 二次蒸馏水 10mL, 加热溶解完全。放置 24 小时后在其中加入已制备好的含 0.02g/mL 平均粒径为 5nm 的水溶性铂纳米水溶液 50mL, 2,4,7,9-四甲基-5-壬炔-4,7-二醇 0.40g, 加热超声分散 30 分钟, 在 $70 \pm 1^\circ\text{C}$ 恒温浓缩 12 小时, 冷至室温后加二-1,2-丙二醇 3mL, 室温超声分散 5~10 分钟, 在 $50 \pm 1^\circ\text{C}$ 恒温继续超声加热浓缩, 直至溶液体积大约为 10mL, 测 pH 值为 6, 不在 7~10 之间, 加氢氧化钠调节其 pH 值使在 7~10 之间, 即得到铂纳米颗粒喷墨水溶性墨水。此墨水 25°C 的物性指标如下: 粘度 $\eta = 6.1\text{cP}$, 颗粒平均粒径 $d = 130\text{nm}$, Zeta 电位 $\zeta = -38\text{mV}$ 。

[0053] 本发明的墨水可以打印在纸张、投影胶片和硅片上, 其中在投影胶片上的打印品质如下表所示, 打印图案参见图 3。

[0054]

打印 层数	多层金属铂线的厚度和宽度			
	厚度 /	理论宽度 x	实际宽度 x_i	位移百分数
	μm	$/\mu\text{m}$	$/\mu\text{m}$	%
1	1.0	100	100	0
5	5.0	100	100	0
10	10.0	100	101	1
20	20.0	100	102	2
40	40.0	100	109	9

[0055] 实施例 3 银纳米颗粒喷墨墨水的制备

[0056] 取明胶 0.80g 加入二次蒸馏水 10mL, 40°C 混匀后, 加入质量浓度为 0.25% 的戊二醛溶液 10mL 充分搅拌混合均匀, 即得明胶与戊二醛交联复合物, 加碳酸钾 0.50g, 加热溶解完全。放置 24 小时后在其中加入已制备好的含平均粒径为 10nm 的水溶性银纳米固体颗粒 1.00g, 1,1,1-三羟甲基丙烷 0.40g, 加热超声分散 30 分钟, 在 $60 \pm 1^\circ\text{C}$ 恒温超声加热浓缩 12 小时, 冷至室温后加二乙二醇 3mL, 室温超声分散 5~10 分钟, 在 $50 \pm 1^\circ\text{C}$ 恒温继续超声加热浓缩, 直至溶液体积大约为 10mL, 测 pH 值为 6, 不在 7~10 之间, 加碳酸钾调节其 pH 值在 7~10 之间, 即得到银纳米颗粒喷墨水溶性墨水。此墨水 25°C 的物性指标如下: 粘度 $\eta = 4.35\text{cP}$, 颗粒平均粒径 $d = 98\text{nm}$, Zeta 电位 $\zeta = -50.0\text{mV}$ 。

[0057] 本发明墨水可以打印在纸张、投影胶片和硅片上, 其中在硅片上的打印品质如下表所示, 打印图案参见图 4。

[0058]

打印 层数	多层金属银线的厚度和宽度			
	厚度 /	理论宽度 x	实际宽度 x_i	位移百分数
	μm	/ μm	/ μm	%
1	1.0	100	100	0
5	5.0	100	100	0
10	10.0	100	101	1
20	20.0	100	102	2
40	40.0	100	109	9

[0059] 实施例 4 铂纳米颗粒喷墨墨水的制备

[0060] 取二辛基硫基琥珀酯化钠 0.80g, 加三乙醇胺 0.5mL, 二次蒸馏水 10mL, 加热溶解完全。放置 24 小时后在其中加入已制备好的含 0.02g/mL 平均粒径为 20nm 的水溶性铂纳米水溶液 50mL, 聚丙二醇 0.40g, 加热超声分散 30 分钟, 在 $70 \pm 1^\circ\text{C}$ 恒温浓缩 12 小时, 冷至室温后加 1,2-丙二醇 3mL, 室温超声分散 5~10 分钟, 在 $50 \pm 1^\circ\text{C}$ 恒温继续超声加热浓缩, 直至溶液体积大约为 10mL, 测 pH 值为 8, 即得到铂纳米颗粒喷墨水溶性墨水。此墨水 25°C 的物性指标如下: 粘度 $\eta = 6.2\text{cP}$, 颗粒平均粒径 $d = 124\text{nm}$, Zeta 电位 $\zeta = -34\text{mV}$ 。

[0061] 本发明的墨水可以打印在纸张、投影胶片和硅片上, 其中在投影胶片上的打印品质如下表所示, 打印图案参见图 3。

[0062]

打印 层数	多层金属铂线的厚度和宽度			
	厚度 /	理论宽度 x	实际宽度 x_i	位移百分数
	μm	/ μm	/ μm	%
1	1.0	100	100	0
5	5.0	100	100	0
10	10.0	100	101	1
20	20.0	100	102	2
40	40.0	100	109	9

[0063] 实施例 5 金纳米颗粒喷墨墨水的制备

[0064] 取丙烯酸树脂固体 0.80g 加二乙醇胺 0.5mL, 加二次蒸馏水 10mL, 加热溶解完全。放置 24 小时后在其中加入已制备好的含 0.02g/mL 平均粒径为 60nm 的水溶性金纳米颗粒水溶液 50mL, 聚乙烯吡咯烷酮 0.40g, 加热超声分散 30 分钟, 在 $70 \pm 1^\circ\text{C}$ 恒温浓缩 12 小时, 冷至室温后加甲醇和 4,4'-辛二醇体积比为 1:1 的混合溶液 3mL, 室温用超声清洗仪超声分散 5~10 分钟, 在 $50 \pm 1^\circ\text{C}$ 恒温继续浓缩, 直至溶液体积大约为 10mL, 测 pH 为 8, 即得到金纳米颗粒喷墨水溶性墨水。此墨水 25°C 的物性指标如下: 粘度 $\eta = 5.45\text{cP}$, 颗粒平均粒径 $d = 145\text{nm}$, Zeta 电位 $\zeta = -46.9\text{mV}$ 。

[0065] 本发明的墨水可以打印在纸张、投影胶片和硅片上, 其中在纸张上的打印品质如

下表所示,图案参见图 2。

[0066]

打印 层数	多层金属金线的厚度和宽度			
	厚度 /	理论宽度 x	实际宽度 x_i	位移百分数
	μm	/ μm	/ μm	%
1	1.0	100	100	0
5	5.0	100	100	0
10	10.0	100	101	1
20	20.0	100	102	2
40	40.0	100	109	9

[0067] 实施例 6 银纳米颗粒喷墨墨水的制备

[0068] 取纤维素衍生物中的羟丙甲纤维素 (HPMC) 固体 0.80g, 加二次蒸馏水 10mL, 加碳酸钾 0.50g, 加热溶解完全。放置 24 小时后在其中加入已制备好的平均粒径为 150nm 的水溶性银纳米固体颗粒 1.00g, 聚丙二醇 0.40g, 加热超声分散 30 分钟, 在 $70 \pm 1^\circ\text{C}$ 恒温超声加热浓缩 12 小时, 冷至室温后加环己烷和 1,6-辛二醇体积比为 1 : 1 的混合溶液 3mL, 室温超声分散 5 ~ 10 分钟, 在 $50 \pm 1^\circ\text{C}$ 恒温继续超声加热浓缩, 直至溶液体积大约为 10mL, 测 pH 值为 6, 加碳酸钾调节其 pH 值在 7 ~ 10 之间, 即得到银纳米颗粒喷墨水溶性墨水。此墨水 25°C 的物性指标如下: 粘度 $\eta = 6.75\text{cP}$, 颗粒平均粒径 $d = 261\text{nm}$, Zeta 电位 $\zeta = -55.0\text{mV}$ 。

[0069] 本发明墨水可以打印在纸张、投影胶片和硅片上, 其中在硅片上的打印品质如下表所示, 打印图案参见图 4。

[0070]

打印 层数	多层金属银线的厚度和宽度			
	厚度 /	理论宽度 x	实际宽度 x_i	位移百分数
	μm	/ μm	/ μm	%
1	1.0	100	100	0
5	5.0	100	100	0
10	10.0	100	101	1
20	20.0	100	102	2
40	40.0	100	109	9

[0071] 实施例 7 金纳米颗粒喷墨墨水的制备

[0072] 取聚丁基树脂固体 0.80g, 加氢氧化锂 0.50g, 加二次蒸馏水 10mL, 加热溶解完全。放置 24 小时后在其中加入已制备好的含 0.02g/mL 平均粒径为 80nm 的水溶性金纳米颗粒水溶液 50mL, 聚乙烯吡咯烷酮 0.40g, 加热超声分散 30 分钟, 在 $70 \pm 1^\circ\text{C}$ 恒温浓缩 12 小时, 冷至室温后加甲醇和 4,4-辛二醇体积比为 1 : 1 的混合溶液 3mL, 室温用超声清洗仪超声分散 5 ~ 10 分钟, 在 $50 \pm 1^\circ\text{C}$ 恒温继续浓缩, 直至溶液体积大约为 10mL, 测 pH 为 9, 即得到

金纳米颗粒喷墨水溶性墨水。此墨水 25℃ 的物性指标如下：粘度 $\eta = 4.85\text{cP}$ ，颗粒平均粒径 $d = 198\text{nm}$ ，Zeta 电位 $\zeta = -48.9\text{mV}$ 。

[0073] 本发明的墨水可以打印在纸张、投影胶片和硅片上，其中在纸张上的打印品质如下表所示，图案参见图 2。

[0074]

打印 层数	多层金属金线的厚度和宽度			
	厚度 / μm	理论宽度 x / μm	实际宽度 x_i / μm	位移百分数 %
1	1.0	100	100	0
5	5.0	100	100	0
10	10.0	100	101	1
20	20.0	100	102	2
40	40.0	100	109	9

[0075] 实施例 8 铂纳米颗粒喷墨墨水的制备

[0076] 取乙二醇的氧化烯加合物 0.80g，加氢氧化钾 0.50g，二次蒸馏水 10mL，加热溶解完全。放置 24 小时后在其中加入已制备好的含 0.02g/mL 平均粒径为 2nm 的水溶性铂纳米水溶液 50mL，聚乙二醇和聚丙二醇各 0.20g，加热超声分散 30 分钟，在 $70 \pm 1^\circ\text{C}$ 恒温浓缩 12 小时，冷至室温后加 4,4-庚二醇 3mL，室温超声分散 5 ~ 10 分钟，在 $50 \pm 1^\circ\text{C}$ 恒温继续超声加热浓缩直至溶液体积大约为 10mL，测 pH 值为 9，即得到铂纳米颗粒喷墨水溶性墨水。此墨水 25℃ 的物性指标如下：粘度 $\eta = 3.1\text{cP}$ ，颗粒平均粒径 $d = 98\text{nm}$ ，Zeta 电位 $\zeta = -32\text{mV}$ 。

[0077] 本发明的墨水可以打印在纸张、投影胶片和硅片上，其中在投影胶片上的打印品质如下表所示，打印图案参见图 3。

[0078]

打印 层数	多层金属铂线的厚度和宽度			
	厚度 / μm	理论宽度 x / μm	实际宽度 x_i / μm	位移百分数 %
1	1.0	100	100	0
5	5.0	100	100	0
10	10.0	100	101	1
20	20.0	100	102	2
40	40.0	100	109	9

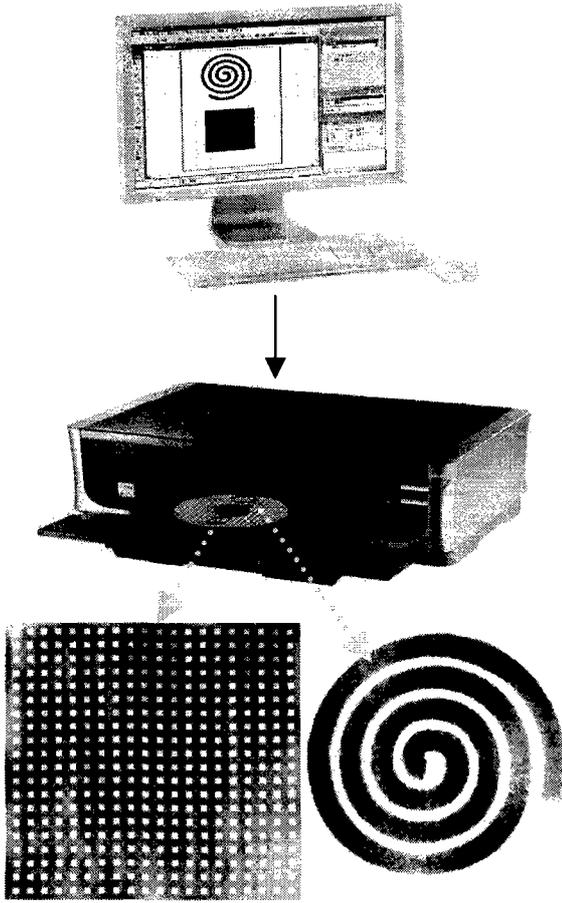


图 1

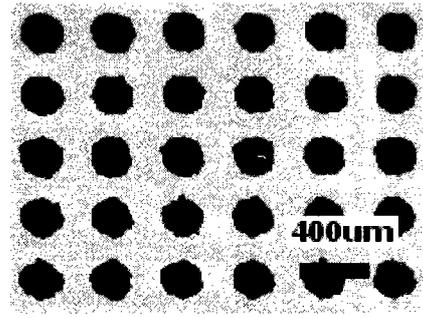


图 3

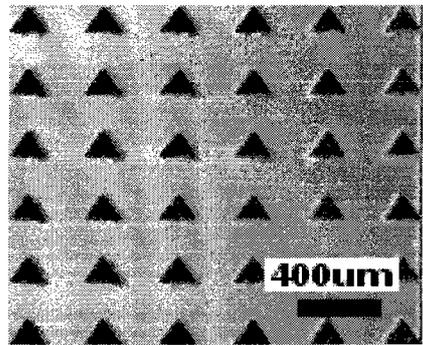


图 4

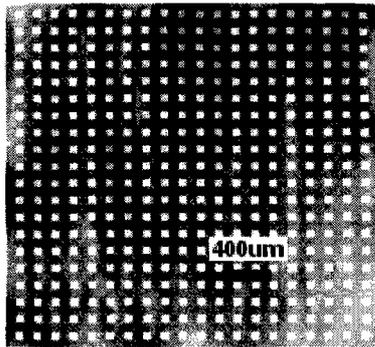


图 2