

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96192849.2

[45] 授权公告日 2001 年 9 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 1070898C

[22] 申请日 1996.2.8

[21] 申请号 96192849.2

[30] 优先权

[32] 1995.2.8 [33] GB [31] 9502439.4

[32] 1995.2.20 [33] GB [31] 9503287.6

[86] 国际申请 PCT/GB96/00277 1996.2.8

[87] 国际公布 WO96/24642 英 1996.8.15

[85] 进入国家阶段日期 1997.9.26

[73] 专利权人 萨尔有限公司

地址 英国剑桥

[72] 发明人 J·D·斯科费尔德 J·P·塔吐姆

J·武德斯

[56] 参考文献

JP4045175A 1992.2.14 C09D11/00

JP4202386A 1992.7.23 C09D11/02

审查员 殷朝辉

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 钟守期 谭明胜

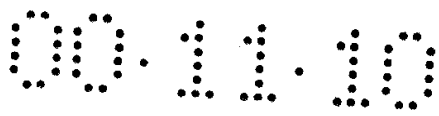
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 喷墨打印机油墨组合物

[57] 摘要

一种包含在无水稀释剂中的颜料分散体的喷墨打印机油墨,其中,稀释剂是包含大部分脂族烃和少量极性组分的单相液体,所述极性组分只包含油醇或者油醇与至少一种其它的极性液体如醚或酯相结合。

ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1. 喷墨打印机油墨，包含分散在无水稀释剂中的颜料，其特征在于，稀释剂是单相液体，以稀释剂的重量计，含有高于 50% 的脂族烃、5-45% 的极性组分和不高于 5% 的水，而极性组分为油醇或者是油醇与至少一种其它极性液体相结合。
2. 根据权利要求 1 的喷墨打印机油墨，包含分散剂。
3. 根据权利要求 2 的喷墨打印机油墨，其中分散剂是聚酯胺。
4. 根据权利要求 2 的喷墨打印机油墨，其中，分散剂是聚(低级亚烷基)亚胺与带有游离羧酸基团的聚酯的反应产物，其中每个聚(低级亚烷基)亚胺链上连接有至少两个聚酯链。
5. 根据权利要求 1-4 之一的喷墨打印机油墨，其中稀释剂的极性组分包含油醇和至少一种酯和一种醚。
6. 根据权利要求 1-4 之一的喷墨打印机油墨，其中极性组分构成稀释剂重量的 5-40%。
7. 根据权利要求 1-4 之一的喷墨打印机油墨，其中极性组分构成稀释剂重量的 10-40%。
8. 根据权利要求 1-4 之一的喷墨打印机油墨，其中颜料的用量为油墨重量的 4-15%。
9. 根据权利要求 2-4 之一的喷墨打印机油墨，其中分散剂的用量为给出最小油墨粘度时用量 110-150%。
10. 根据权利要求 1-4 之一的喷墨打印机油墨，其中稀释剂沸点至少为 200℃。
11. 根据权利要求 1-4 之一的喷墨打印机油墨，其中稀释剂凝固点不大于 7℃。
12. 根据权利要求 1-4 之一的喷墨打印机油墨，其极性溶度参数为 $0.2-2\text{MPa}^{1/2}$ 。
13. 根据权利要求 1-4 之一的喷墨打印机油墨，当对表面能为 $10\pm 1\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 的表面进行测量时其去湿速度至少为 200 微米/秒。
14. 根据权利要求 1-4 之一的喷墨打印机油墨，使用带有 CP 4/40 测量体系的 Bohlin CS 流变仪于 30℃ 测量，其粘度为 6-30mPa. s。

00.11.10

15. 根据权利要求 1-4 之一的喷墨打印机油墨，在 25℃ 下其表面张力为 24 - 32mN. m⁻¹。

说明书

喷墨打印机油墨组合物

5 本发明涉及用于喷墨打印机的油墨组合物,具体地说,是涉及包含在无水稀释剂中的颜料分散体的组合物。

其中墨滴在压力下被强制通过打印头的很小喷嘴的这类喷墨打印机对办公和一般工业应用日益引起人们的兴趣。在称之为“连续”打印机的一种打印机中,使连续产生的墨滴通过一充电区,在该充电区中各墨滴响应信号接受电荷并直接喷向待打印的底物上。墨滴通过使之发生偏
10 移的电场,该偏移量取决于电荷和电场的强度。不需要在底物上形成印迹的墨滴通向旁路沟槽。用于这类打印机的油墨需要是导电的。在另一类称之为“按需着墨(drop-on-demand)”(DOD)的打印机中,仅当在打印过程中需要时,墨滴才从打印头的喷嘴中排出。按需着墨打印机可使用静电加速的喷墨或通过压力脉冲驱动而喷出的墨滴序列。在后一种 DOD
15 打印机中,每一墨滴分别借助压力脉冲从喷嘴中喷出,所述压力脉冲例如通过使用作用在通道内供至喷嘴的油墨上的压电传动机构而产生,或者通过随热脉冲而产生的汽泡而产生。用于这种打印机的油墨不需要是导电的,并且优选是非离子的并具有很低的导电率,例如具有至少 10^6ohm cm 的电阻率。

20 在研究开发这些打印机的同时,已开发出了适用于它们的特定的油墨。

这些油墨需要符合许多标准。例如,它们必须能在不变质的情况下储存,特别是在正常的气候条件下没有明显的颜料颗粒的沉淀或固化。另外,它们在正常的打印操作温度(通常为 $10-40^\circ\text{C}$)还必须完全是液体的,
25 以便能使用适度的压力使其从打印喷嘴中喷出。在正常操作过程中,在静止期间,它们必须不会例如,由于稀释剂的蒸发、相分离、固化或被空气或水分侵袭等而使打印头喷嘴变坏,而且它们不应使围绕喷嘴锐孔周围的打印头区域润湿到以致于使打印头产生溢流的程度,这反过来又将导致误操作。为了确保不发生打印头湿润至不可接受的程度,业已发
30 现,当在表面能为 $10 \pm 1 \text{mN.m}^{-1}$ 的表面上进行测量时,去湿速度至少为 100 微米/秒的油墨是人们所希望的。使用“表面物理化学”第 351 页所述的

Zisman法(Adamson AW 第三版, John Wiley & Sons 1976), 根据纯液体的静态接触角以临界表面张力来测量表面能。这种表面的一个例子被描述于1994年8月30日申请的英国专利申请9417445.5中。去湿速度及其测量的讨论, 可参考 Redon 等人的文章, 物理评论快讯 (Physical Review Letters), 第66卷, 第6期, 1991年2月11日, 第715-718页。当如上进行测量时, 油墨的去湿速度优选至少 200, 更优选至少 300, 还优选至少 1000 微米/秒。

另外还发现, 同样是十分重要的油墨的另一性能是其表面张力, 所述表面张力优选在 25 °C 下应为约 22-36mN.m⁻¹, 更优选应为 24-32。

10 另外, 所述油墨还必须能提供良好的印迹清晰度, 而且由于涂料纸昂贵, 因此, 通常可接受的是, 喷墨打印机油墨必须能在普通纸张上即非涂料纸上提供具有良好色密度的高清晰度的印迹。

良好的印迹清晰度质量尤其需要, (a)由油墨组合物迅速形成的实心彩色网点, (b)在纸张表面上油墨着色剂的浓度, (c)由墨滴在纸基表面上形成的彩色网点分布的控制, (d)限制一种色彩的油墨网点到邻近不同色彩网点的渗色, 以及由墨滴形成的实心网点区域内颜色和色密度的均匀性。另外还优选的是, 印迹不会由于水或光的作用而致变质。

上述许多标准限定了油墨的相反性能。例如, 当降低粘度来增加流动性时, 在油墨干燥之前墨滴在纸张表面上蔓延的危险增加。同样地, 当通过降低稀释剂的挥发性而减少油墨在喷嘴中干燥的危险时, 相反地需要迅速地帮助干燥基物上的墨滴。因此, 使这些性能实现最佳化只是对它们的综合平衡。此外, 还经常发现, 为了使这些性能达到最佳化而改变油墨的组分常常会对其它希望的性能产生不利的影响。

25 因此, 人们一直在探索改进的油墨, 尤其是随着更小的喷嘴和更高清晰度图象形成的一直趋势。

现在, 我们已开发出能满足或接近上述标准的油墨, 并且该油墨能在长时间内恒定地产出优异质量的印迹, 并使用其中喷嘴直径为 50 微米或甚至更小例如 20 微米或更小的打印头。

30 根据本发明, 提供了一种包含分散于无水稀释剂中的颜料的喷墨打印机油墨, 其中, 稀释剂是包含脂族烃和一种极性组分的单相液体, 所述脂族烃构成了大部分稀释剂(重量), 而极性组分只为油醇, 或者是油醇与至少一种其他的极性液体相结合。

油墨的脂族烃组分构成稀释剂重量的多于 50%, 优选多于油墨组合物重量的 50%, 该脂族烃组分可包含一种单一组分或一种混合物, 并可以是例如来自天然或合成烃混合物馏份例如以商标 EXXSOL 出售的产品的馏出液。通常, 该脂族烃的沸点至少为 100 °C, 优选至少为 200 °C。当该脂族烃为混合物时, 该沸点应理解为混合物开始沸腾时的平均温度。

尽管稀释剂性质上必须主要为烃, 但包括油醇在内的少量极性组分的存在也是必要的。所述的醇可单独使用, 或与一种或多种其它的极性液体例如酯、醚、酰胺或其它的醇一起使用。优选使用醚, 其例子包括乙二醇、丙二醇和聚乙二醇的单烷基醚, 例如, 乙二醇一丁基醚、二丙二醇一甲基醚和三丙二醇一甲基醚。应该理解的是, 所述其它极性液体的性质和质量必须以稀释剂的沸点至少为 100 °C, 优选至少为 200 °C 为准。另一方面, 在所有可能的操作温度下, 该油墨必须保持为液体, 因而, 希望其凝固点或固体开始形成时的温度不大于 10 °C, 优选不大于 7 °C。

由于涉及喷嘴锐孔周围区域湿润的其它一些问题, 因此, 存在于稀释剂中的油醇量或油醇和其它极性液体的混合物的量应以能提供极性溶度参数不小于 $0.1 \text{MPa}^{1/2}$ 的稀释剂为准。另一方面, 由于要不然可能会引入与打印体系中其它材料的相容性的一些问题, 因此, 该溶度参数优选应不大于 $5 \text{MPa}^{1/2}$ 。优选该参数为 $0.2-2 \text{MPa}^{1/2}$ 。在本发明中, 极性溶度参数的基准是根据 Hansen, C.M. 和 Skaarup, K. 的方法得到的值 (Journal of Paint Technology, 39No. 51, 第 511-514 页 (1967)), 详述于 Patton, T.C. "Paint Flow & Pigment Dispersion" 第二版, Wiley Interscience, 1979。另外也十分重要是, 所使用极性液体的总量应以与烃所得的混合物为单相为准。

因此, 包括在油墨中油醇的量将取决于, 该油醇是单一极性液体组分还是与其它极性液体的混合物, 如果是混合物, 那么还有这些液体的浓度和极性。通常, 当该油醇是单一极性组分时, 其用量为稀释剂总重量的 5-40%, 更优选为 10-40% (重量); 当与其它极性液体结合使用时, 其用量为 5-30% (重量)。极性液体的总量通常为 5-45%, 优选为 10-40% (重量)。

如前所述, 稀释剂必须是无水的; 也就是说它不能包含多于 5% (重量) 的水。无论如何, 如果有的话, 存在的水量必须以不会引起第二液相形成为准。

只要它能在所选择的稀释剂中形成稳定的分散体, 可以使用任何合适

的颜料。业已发现，优选的颜料是在染料索引中称为色素染料的那些颜料。优选该颜料是减色法三基色色彩（primary subtractive hue）。该颜料应该是耐光的，甚至在重复加热时也是热稳定的。在施加至基物上后，该颜料应是不溶于水的，以防止与含水物质接触时发生涂污。另外
5 也可以使用炭黑。

颜料的粒径适宜地为1.5微米或更小，优选不大于1.0微米，更优选不大于0.5微米，还优选不大于0.3微米。

还优选颜料的比重接近于所选的溶剂，这是由于这能减少静置时发生沉淀的可能性。

10 合适的颜料浓度将取决于其性质，但通常该浓度在油墨重量的2-20%范围内，更优选在4-15%的范围内。

通常，必需包括分散剂，以有效地使颜料颗粒分散在稀释剂中并使该分散体保持稳定。优选，该分散剂在稀释剂中是溶液；也就是说，它将溶于稀释剂中，或者是高度溶剂化的，以致使稀释剂和分散剂的混合物
15 与真溶液无法区分。

该分散剂必须能稳定所选颜料在所选溶剂中以所需浓度时的分散体，并且在储存和打印头所遇到的操作条件下维持该分散体。由于它们的效率，因此通常优选聚合分散剂。合适分散剂的例子有聚酯胺分散剂，例如由Zeneca Colours以商品名SOLSPERSE出售的产品，尤其是在GB-
20 A-2001083中所述的那些产品，即包含聚(低级亚烷基)亚胺与带有游离羧酸基团的聚酯的反应产物，其中至少有两个连接至每个聚(低级亚烷基)亚胺链上的聚酯链。其它可以使用的分散剂的例子有以商品名EFKA和DISPERBYK面市的产品。如果希望的话，也可使用分散剂的混合物。

对于给定的稀释剂、分散剂和颜料的混合物，通过试验可容易地确定
25 分散剂的合适量。业已发现，通常，当分散剂的浓度从零增加时，混合物的粘度将降至最小值，然后再次开始增加。分散剂的理论最佳量为混合物的粘度为最小时的用量，这是由于这时能提供最有效的颜料分散体。发现，分散剂的合适量通常为最佳量的100-200%，更优选为110-150%。还可提供更大的量，但通常，分散剂的量为所用颜料量的大约
30 10-100%（重量）。

由于种种原因，墨滴喷出所需的能量尤其是粘度的函数，优选油墨的粘度不大于60mPa.s。油墨的粘度主要是由稀释剂的粘度以及分散剂的

性质和浓度来确定；然而颜料的性质和浓度也是一个因素。使用 Bohlin CS 粘度计于 30 °C 时测量的最优粘度范围为 6-30mPa.s。现通过下面的实施例说明本发明，其中所有份数均以重量计。

实施例 1

5 由 65.05 份沸程为 280-317 °C 并由 EXXON 以 EXXSON D140 市售的脂族烃的混合物，20 份由 Croda 以 NOVOL 市售的油醇，3.75 份聚酯胺超分散剂 (hyperdispersant) 在脂族烃中 40% 的溶液 (SOLSPERSE 13940)，0.2 份取代的磺酸铵酞菁 (SOLSPERSE 5000) 和 11 份 REGAL 黑来制备油墨。SOLSPERSE 13940 和 SOLSPERSE 5000 都是由 Zeneca
10 Colours 市售的。SOLSPERSE 为一种商标，其所有权归 Zeneca Limited。

油墨的性能如下：

沸点： > 250 °C

凝固点： 6 °C

极性溶度参数： 0.25MPa^{0.5}

15 粘度⁽¹⁾： 9.5mPa.s

去湿速度⁽²⁾： 1mm sec⁻¹

表面张力⁽³⁾： 28.5mN.m⁻¹

(1) 使用带有 C P 4/40 测量体系的 Bohlin CS 流变仪于 30 °C 测量
20 的。

(2) 如所述的在表面能为 10±1mN.m⁻¹ 的氟硅烷表面上进行测量的。

(3) 使用 Kruss K12 Processor Tensiometer System 于 20 °C 进行测量的。

25 该油墨储存稳定，可用来连续打印很长时间，而不会有阻塞或发生故障，并能给出优异清晰度的印迹。

实施例 2-5

在一系列的试验中，检测在实施例 1 油墨中不同浓度的 NOVOL 对稳定性的影响 (NOVOL 和 EXXSOL D140 的总量保持不变)。

30 通过测定油墨混浊度与波长的依赖关系来评估稳定性。在大范围的混浊度光谱中，该混浊度 τ 与波长 λ 有关， $\tau = k/\lambda^{\text{exp}}$ ，式中 exp 取决于粒径。exp 值通过下列方法而得到：在相当于油墨稀释剂的液体混合物中

将油墨稀释 1:5000，并在 1cm 光程长度的比色杯中，用 Cary I 紫外 - 可见分光光度计在 400-900nm 之间测量光密度(ODs)。根据 $\log_{10}(\text{OD})$ 对 $\log_{10}(\lambda)$ 的线性回归斜率而得到 exp。为了评估稳定性，将油墨试样在 65 °C 和室温储存，并在 12 周内周期性地进行比较测量。如果在 12 周内 exp 值降低 15% 或更小时，那么该油墨被认为是稳定的。结果如下。

实施例	2*	3*	4	5
NOVOL(%)	0	2.5	10	15
样品 0 周	1.03	1.03	1.06	1.03
样品 1 周	0.69	1.04	0.99	1.03
样品 2 周	0.55	0.83	0.99	1.02
样品 4 周	0.47	0.66	0.98	1.00
样品 6 周	-	0.62	0.95	0.99
样品 8 周	-	0.61	0.94	0.93
样品 12 周	-	0.62	0.91	0.97

*对比例

实施例 6

通过将 EXXSOL D140 和 NOVOL 的量分别减至 57.30 和 17.75 份，并包括有 10 份三丙二醇一甲基醚对实施例 1 的油墨进行改变。所得到的组合物的沸点和凝固点与实施例 1 相似，极性溶度参数为 $1.07\text{Mpa}^{0.5}$ ，粘度为 $9\text{mPa}\cdot\text{s}$ ，表面张力为 $24.9\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ，和去湿速度为 $1.6\text{mm}\cdot\text{sec}^{-1}$ 。该油墨的性能与实施例 1 的油墨的性能相似。

实施例 7

利用下列组分制备油墨：

REGAL 黑 250R	11%
SOLSPERSE 13940	3.75%
SOLSPERSE 5000	0.2%
COASOL	20%
NOVOL	17.5%
EXXSOL D40	47.55%

COASOL 是丁二酸、戊二酸和己二酸的二丁酯的混合物。该油墨的粘度为 10mPa.s，极性溶度参数为 1.1Mpa^{0.5}，以及其性能与实施例 6 的油墨很相似。

下面是使用除黑色以外的其它颜料的本发明油墨的实施例。

5

实施例 8

PALIOTOL 黄 D1115	5%
SOLSPERSE 13940	3.75%
NOVOL	24%
EXXSOL D140	67.25%

10

实施例 9

MONASTRAL 蓝 FGX	5%
SOLSPERSE 13940	5%
SOLSPERSE 5000	0.5%
NOVOL	15%
EXXSOL D140	74.5%

15

实施例 10

HOSTAPERM 红 E5B02	9%
SOLSPERSE 13940	8%
NOVOL	9%
EXXSOL D140	74%

20

实施例 8 - 10 的油墨的粘度为 10±0.5mPa.s，去湿速度为 1.2-
25 2.7mm.sec⁻¹。他们储存稳定，可用来连续打印很长时间，而不会有阻塞或发生故障，并能给出优异清晰度的印迹。

30