

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09D 11/00

B01F 3/00



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98116954.6

[45] 授权公告日 2004 年 1 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1135258C

[22] 申请日 1998.8.28 [21] 申请号 98116954.6

[30] 优先权

[32] 1998.4.30 [33] US [31] 070857

[71] 专利权人 惠普公司

地址 美国加利福尼亚州

[72] 发明人 M·P·戈雷

审查员 殷朝晖

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 吴玉和 罗才希

权利要求书 1 页 说明书 7 页

[54] 发明名称 包含颜料细分散体的喷墨油墨的均化方法

[57] 摘要

本发明的油墨包含连结料和着色剂。着色剂是已处理成减少喷墨打印机喷嘴失灵的颜料。通过使颜料通过高压阀处理,改善了这些颜料的性能,在处理过程中,颜料的粒径被均化成 0.1 微米。

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

-
1. 一种喷墨油墨的均化方法,包括如下步骤:
 - (a)配制连结料和颜料的混合物,和
 - (b)使该颜料混合物通过高压阀均化器,并重复多次,从而使颜料
 - 5 的平均粒径低于 0.1 微米。
 2. 根据权利要求 1 的喷墨油墨的均化方法,其中,在 10,000psi 至 30,000psi 的压力下,将步骤(b)中的颜料混合物引入均化阀中。

包含颜料细分散体的喷墨油墨的均化方法

本发明涉及在打印机如 Hewlett - Packard's DeskJet 打印机,大格式
5 (large format)打印机,压电打印机,喷微泡(bubble - jet)打印机和织物打
印机中用于非击打喷墨打印的颜料基油墨组合物。

包括加热喷墨打印,喷微泡打印,压电打印,以及其它打印方式(在
此统称为喷墨),用于非击打式打印的油墨通常包含着色剂和连结料,所
述连结料经常包含水和其它相对低表面张力的液体。着色剂通常是染料
10 或颜料。

颜料基油墨能提供许多优于染料基油墨的、所希望的性能,即耐水
牢度,耐光性,耐久性等。然而,由于水不溶性颜料的稳定性问题,颜
料聚集的倾向,着色剂的沉淀或沉积,以及非常短的分散寿命,因此,
颜料基喷墨油墨的制备还没有广泛地工业化。与颜料基油墨有关的另一
15 个问题是,有堵塞打印机另部件如喷嘴的倾向。

喷嘴紧密的公差(通常为 50 微米直径)需要油墨不含相对较大的往往
会堵塞喷嘴的颗粒,这些颗粒将大大地对碳黑加色的油墨产生负面影
响。研究表明,喷嘴的问题是,包含甚至很少量粒径在约 0.5 至约 2 微米
范围内的颗粒的油墨的一个潜在的问题。

20 据信,在油墨中甚至 ppm 量过大的颜料颗粒也会在喷嘴区域沉淀出
来。先燃烧该作业区,然后沉淀物转化成硬物质,后者不能通过保养或
擦拭而除去。如上所述,有证据指出,这些颗粒的大小在 0.5 - 2 微米。
理论上讲,0.3 微米的过滤处理应能除去这些颗粒。然而,微米级的过滤
介质可能是骗人的;过滤器的效率通常约 98%,因此,如此低浓度的、大于
25 0.3 微米的颗粒确实会通过过滤器,并最终在喷嘴区域沉淀出来。传统工
业上一直依靠如下的一些技术,如过滤,微观流化器,和高剪切混合器
来减轻这个问题;不幸的是,在制备期间利用这些技术的结果是,产生
了勉强够格的或中等程度的成功。

此外,ppm 含量的大颗粒的量很难用常规的测量颗粒大小的技术如
30 mecrotrec 或 ncomp 仪来测量。因此,拥有一种能容易地测量所存在
的大颗粒量并涉及油墨性能这方面信息的方法将是有益的。

因此,在进一步的开发采用颜料的油墨配方中,已克服了涉及聚集、喷嘴堵塞以及存在大颗粒的问题,另外还提供了一种方法,该方法能证明这些颗粒没有以足以产生这些问题的量存在于油墨中。

根据本发明,提供了用于喷墨打印的颜料基油墨,其中,通过使用能有效均化油墨的高压阀处理而改善该油墨。所述的这种处理由于生产出了不含往往会堵塞喷嘴、在油墨容器中沉淀并沉积出来的大颗粒或聚集颗粒的加色油墨,因此增强了打印性能。此外,通过生产出粒径范围窄、且颜料颗粒分布更为均匀的油墨,油墨的稳定性得到了改善。另外,本发明还提供了一种利用所公开的油墨并使用该油墨性能的喷墨打印方法。业已发现,可使用某些市售的、高精度过滤器,来证明已实现了可接受的粒径值,由此保证改善的油墨性能。

业已意想不到地发现了一种特定类型的市售均化器,它可用来改善颜料基油墨的性能。如下披露了制备均化油墨的方法。在高压(从约10,000psi至约30,000psi,优选从约13,000至约29,000psi,更优选从约14,000至约20,000psi,更为优选从约14,000至15,000psi)下,迫使包含颜料和“研磨液”、通常是分散剂/稳定剂的混合物或溶剂混合物(换句话说,可以均化最终油墨配方)的混合物通过一带有小间隙和冲击环的阀(型号为市售的RANNIE,如RANNIE8.30H,得自APV Homogenizer Group,Wilmington,MA 01887.),从而将颜料的粒径降至约0.1微米或更小。根据压力,颜料颗粒,以及研磨液混合物,可重复该过程多次(从约2次至约100次,优选从10次至约50次,更优选从约20次至约30),直至获得所希望的粒径为止。不打算被任何理论所束服,据信,在均化器阀门入口和出口间的高压差将产生高的剪切作用并在液体中形成空泡,这将改变油墨连结料中悬浮的/不溶的颜料的粒径和溶解性能。据信,只要油墨在足够的高压下进入阀门,任何常规的均化器阀均可用于本发明。业已发现,不仅将相对大的颜料粒径变小了,而且颜料粒径的整个范围也变窄了,即颜料颗粒的平均大小落入一更窄的范围。

此外,通过将油墨滤过某些高精度过滤器可完成对用于打印的油墨被充分地均化和被适当地均化的测定。相反地,还可使用其它常规的市售过滤器,业已发现,高精度的尼龙过滤器,如得自Micron Separations Inc.,Westborough,Mass.的过滤器可用来精确地测量油墨中大颗粒的压力。另外,业已发现,油墨的“容易”过滤与油墨的性能直接有关。“容

易”指的是，过滤设定体积的油墨所需过滤器的数量与油墨的性能直接有关。（过滤一定体积的油墨所需的较少的过滤器是精确的预测器，那就是油墨将不会堵塞打印机另部件，尤其是打印机喷嘴。）因此，本发明的一个特征在于，通过使用这些高精度过滤器对油墨性能（以及用于打印的适应性）的测量方法。

另外，由于涉及高压，因此油墨的温度可能会增加，尤其是多次处理时。因此可以在经过均化器之间应用一冷却段，以控制温度并保证油墨处于其沸点以下。

均化器 - 高压阀均化器是市售的。有关这些均化器的背景以及它们的操作步骤，可参见下面的专利，在此将这些专利引入作为参考。这些均转让给了 Gaulin 公司的专利 US5,411,380; 5,273,407; 4,77,833; 4,383,769; 4,352,573; 4,081,863。另外还可参见 US4,585,357; 5,482,369。

着色剂 - 水溶性黑色发色团可得自着色剂供应商，如 Cabot 公司和 Orient Chemical;然而，任何喷墨打印中已知的颜料均可用于本发明。下面列出的颜料可用于本发明；然而所列出的颜料并不意味着对本发明进行限定。下面的颜料得自 BASF:Paliogen[®] Oragne, Heliogen[®] Blue L 6901F, Heliogen[®] Blue NBD 7010, Heliogen[®] Blue K 7090, Heliogen[®] Blue L 7101F, Paliogen[®] Blue L6470, Heliogen[®] Green K 8683, 和 Heliogen[®] Green L 9140。下面的颜料得自 Cabot 公司: Monarch[®] 1400, Monarch[®] 1300, Monarch[®] 1100, Monarch[®] 1000, Monarch[®] 900 Monarch[®] 880, Monarch[®] 800, 和 Monarch[®] 700。下面的颜料得自 Ciba-Geigy:Chromophtal[®] Yellow 3G, Chromophtal[®] Yellow GR, Chromophtal[®] Yellow 8G, Igrazin[®] Yellow 5GT, Igrazin[®] Rubine 4BL, Monastral[®] Magenta, Monastral[®] Scarlet, Monastral[®] Violet R, Monastral[®] Red B, 和 Monastral[®] Violet Maroon B。下面的颜料得自 Columbian: Raven 7000, Raven 5750, Raven5250, Raven5000, 和 Raven3500。下面的颜料得自 Degussa:Color Black FW 200, Color Black FW2, Color Black FW2V, Color Black FW1, Color Black FW18, Color Black S 160, Color Black S 170, Special Black 6, Special Black 5, Special Black4A, Special Black 4, Printex U, Printex V, Printex 140U, 和 Printex 140V。下面的颜料得自 DuPont:Tipure[®] R-101。下面的颜料得自 Heubach:Dalamar[®] Yellow

YT-858-D 和 Heucophthal[®] Blue G XBT-583D。下面的颜料得自 Hoechst:Permanent Yellow GR, Permanent Yellow G, Permanent Yellow DHG, Permanent Yellow NCG-71, Permanent Yellow GG, Hansa Yellow RA, Hansa Brilliant Yellow 5GX-02, Hansa Yellow-X, Novoperm Yellow HR, Novoperm[®] Yellow FGL, Hansa Brilliant Yellow 10GX, Permanent Yellow G3R-01, Hostaperm[®] Yellow H4G, Hostaperm[®] Yellow H3G, Hostaperm[®] Orange GR, Hostaperm[®] Scarlet GO, 和 Permanent Rubine F6B。下面的颜料得自 Mobay:Quindo[®] Magenta, Indofast Brilliant Scarlet, Quindo[®] Red R6700, Quindo[®] Red R6713, 和 Indofast[®] Violet。下面的颜料得自 Sun Chem:L74-1357 Yellow, L75-1331 Yellow, 和 L75-2577 Yellow。

除非另有说明,在此所有的浓度均以重量百分比表示。所有组分的纯度均为在喷墨油墨通常的工业实践中所采用的纯度。

连结料 - 油墨包含颜料着色剂和连结料。用于本发明油墨的典型配方包括颜料(约 0.5 至 20% 重量),一种或多种助溶剂(0 至约 50% 重量),一种或多种水溶性表面活性剂/两亲物(0 至约 40% 重量),一种或多种高分子胶体(0 至约 3% 重量),和水(平衡量)。在本发明中所使用的术语“研磨液”意思是包括各种列于下面的组分,而且它们通常包括在用来研磨或磨碎颜料的预混液中。

可将一种或多种助溶剂添加至油墨配方的连结料中。在本发明中采用的助溶剂种类包括但不限于:脂肪醇,芳香醇,二醇,乙二醇醚,聚(乙二醇)醚,己内酰胺,甲酰胺,乙酰胺,和长链醇。在本发明中使用的这些化合物的例子包括但不限于:30 或更少碳的伯脂肪醇,30 或更少碳的伯芳香醇,30 或更少碳的仲脂肪醇,30 或更少碳的仲芳香醇,30 或更少碳的 1,2 - 醇,30 或更少碳的 1,3 - 醇,30 或更少碳的 1,5 - 醇,乙二醇烷基醚,丙二醇烷基醚,聚(乙二醇)烷基醚,聚(乙二醇)烷基醚更高级的同系物,聚(丙二醇)烷基醚,聚(丙二醇)烷基醚更高级的同系物,N - 烷基己内酰胺,未取代的己内酰胺,取代的甲酰胺,未取代的甲酰胺,取代的乙酰胺,和未取代的乙酰胺。优选用于本发明的助溶剂的具体例子包括但不限于:1,5 - 戊二醇,2 - 吡咯烷酮,2 - 乙基 - 2 - 羟甲基 - 1,3 - 丙二醇,二甘醇,3 - 甲氧基丁醇,和 1,3 - 二甲基 - 2 - 咪唑啉酮。所述助溶剂的浓度从 0 至约 50% 重量,优选从约 0.1 至 15% 重量。

在配制油墨连结料时,可以使用水溶性表面活性剂。为方便起见,将表面活性剂的例子分成两类:(1)非离子和两性表面活性剂,和(2)离子表面活性剂。第一类表面活性剂包括:TERGITOLs,它们是得自联合碳化物公司的烷基聚环氧乙烷;TRITONs,它们是得自 Rohm & Haas 公司的烷基苯基聚环氧乙烷;BRIJs;PLURONICs(聚环氧乙烷嵌段共聚物);和 SURFYNOLs(得自 Air Products 的炔属聚环氧乙烷);POE(聚环氧乙烷)酯;POE 二酯;POE 胺;质子化的 POE 胺;POE 酰胺;和聚二甲基硅氧烷共聚醇。离子表面活性剂如取代的氧化胺可用于本发明。

US5,106,416(Bleed Alleviation Using Zwitterionic Surfactants and Cationic Dyes)更为详细地描述了上面列出的绝大多数表面活性剂。与离子表面活性剂相比,优选使用非离子两亲物/表面活性剂。优选用于本发明的两亲物/表面活性剂的具体例子包括但不限于异十六烷基环氧乙烷 20,SURFYNOL CT-111,TERGITOL15-S-7,和氧化胺,如 N,N-二甲基-N-十二烷基氧化胺,N,N-二甲基-N-十四烷基氧化胺,N,N-二甲基-N-十六烷基氧化胺,N,N-二甲基-N-十八烷基氧化胺,和 N,N-二甲基-N-(Z-9-十八烯基)-N-氧化胺。两亲物/表面活性剂的浓度可以从 0 至约 40%重量,优选为 2.5%重量。

根据本发明的要求,在油墨中可以使用各种添加剂,以便优化具体应用的油墨组合物的性能。例如,正如本领域熟练技术人员熟知的,可以在油墨组合物中使用生物杀伤剂,以抑制微生物的生长,可以包括有如 EDTA 的多价螯合剂以消除重金属杂质的有害使用,并且还可以使用缓冲液来控制油墨的 pH 值。另外,还可以添加其它已知的添加剂如粘度改善剂,和其它的丙烯酸或非丙烯酸聚合物,从而改善油墨组合物所希望的各种性能。

25 实施例 1

通过使用高压阀均化器和适当的研磨液(溶剂和帮助研磨或磨碎分散剂的混合物),对颜料进行“研磨或磨碎”,直至达到所希望的平均粒径为止。该处理过程在约 14,000 至 15,000psi 的压力进行。然而,也可以采用约 10,000 和 30,000 之间的操作压力和多次通过均化器阀相结合,以便达到所希望的粒径。

一旦颜料达到适当的粒径(参见如下例子,颜料是否具有可接受粒径的测量方法中所讨论的内容),便将溶剂,表面活性剂和其它常规的喷墨油

墨连结料配料添加至颜料和研磨液的混合物中。可重复该研磨过程，直至最终的油墨配方充分混合为止，或者通过任何已知的混合器对复合的混合物进行混合。颜料的浓度通常为最终油墨配方的约 0.5% 至约 20% 重量，粒径约为 0.1 微米。

5

实施例 2

制备包含下面所述配料的有色油墨混合物 500 克。在不同的压力且多次使该油墨通过高压阀均化器(APV,Rannie 公司)。然后使 40ml 均化的油墨滤过一系列高精度的过滤器(5 微米,1.2 微米和 0.8 微米)。列于下表中的结果表明，通过使用更高的压力来均化，需要更少的过滤器来过滤油墨，因此说明，其中只存在更少的大颗粒。该图表还表明，多次通过也将减少存在的大颗粒的数量。

10

可使用高精度的尼龙过滤器(得自 Micron Separations Inc., Westborough, Mass.)来测量从油墨中过滤出的不可接受的大颗粒。过滤一定体积的油墨所需的较少的过滤器是精确的预测器，那就是油墨将不会堵塞打印机零部件，尤其是打印机喷嘴。

15

油墨混合物	重量%
精氨酸	10
碳黑 FW18	10
1,5 - 戊二醇	5
微生物剂	0.05
DI	74.5
总计	100.0

均化压力(psi)	过滤器大小(微米)	所使用过滤器数量	通过均化器的次数
10,000	5	11	10
10,000	1.2	6	10
10,000	0.8	2	10
14,500	5	8	10
14,500	1.2	4	10
14,500	0.8	1	10
14,500	5	3	20
14,500	1.2	2	20
14,500	0.8	1	20
14,500	5	2	30
14,500	1.2	1	30
14,500	0.8	1	30

工业实用性

可以预期,本发明的油墨组合物可用于加热喷墨油墨。因此,本发明披露了一种包括有颜料的喷墨油墨,所述颜料通过高压阀均化处理而得到。对于本领域熟练技术人员来说,对于明显的特征进行各种改变和改进将是显而易见的,而且所有的这些改变和改进均落入本发明的范围内。