



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102449080 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 09

(21) 申请号 201080023407. 6

代理人 顾晋伟 董文国

(22) 申请日 2010. 05. 27

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C09D 11/00 (2006. 01)

12/474, 770 2009. 05. 29 US

B41J 2/135 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 11. 28

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/001558 2010. 05. 27

(87) PCT申请的公布数据

W02010/138191 EN 2010. 12. 02

(71) 申请人 伊斯曼柯达公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 凯文·帕特里克·多克里

阿兰·弗朗西斯·索文斯基

巴巴拉·博兰·卢西尔

米哈埃拉·卢米尼察·马达拉斯

库尔特·D·西贝尔 邱慧灵

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

11227

权利要求书 2 页 说明书 21 页

(54) 发明名称

具有改进的硅腐蚀特性的含水组合物

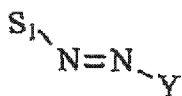
(57) 摘要

本发明公开了一种通过硅基微机电打印机结构打印喷墨用墨和其它含水组合物,所述方法抑制与含水组合物接触的硅器件部件的正常溶解。所述方法中使用的喷墨用墨和其它含水组合物含浓度足以抑制硅腐蚀的有机芳族偶氮化合物的可溶盐。基于硅构造的微机电流体器件的可用寿命得以延长。

1. 一种利用包含与墨组合物接触的硅基材料的喷墨打印机来打印含水墨组合物的方法,包括:对所述打印机装载含水墨组合物并对记录材料喷射所述墨组合物,其中所述墨组合物包含至少第一着色剂和浓度足以抑制所述硅基材料与所述墨组合物接触时的腐蚀的可溶有机芳族偶氮化合物。

2. 根据权利要求 1 的方法,其中所述可溶有机芳族偶氮化合物包括式 (1) 的化合物:

(1)

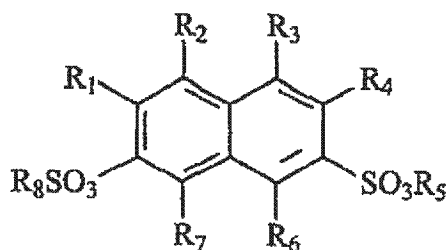


其中, Y 为取代或未取代的芳族取代基, S_1 为取代或未取代的芳族、脂族、环状、无环或多环有机基团,条件是 Y 或 S_1 中的至少之一被至少一个增溶基所取代。

3. 根据权利要求 2 的方法,其中 Y 或 S_1 中的至少之一被至少一个磺酸盐基团所取代。

4. 根据权利要求 1 的方法,其中所述可溶有机芳族偶氮化合物包括式 (2) 的化合物:

(2)



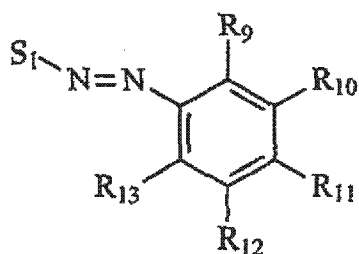
其中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_6 和 R_7 可以相同或不同,各自单独或组合地表示氢、疏水和亲水基团、脂族、芳族、无环、多环和环状体系,条件是 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_6 和 R_7 中的至少之一表示式 $\text{S}_1-\text{N}=\text{N}-$ 的取代的偶氮基,其中 S_1 为取代或未取代的芳族、脂族、环状、无环或多环有机基团, R_5 和 R_8 表示 H 或无机或有机阳离子。

5. 根据权利要求 4 的方法,其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_6 、 R_7 中的至少一个取代基为羟基。

6. 根据权利要求 4 的方法,其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_6 、 R_7 中的至少一个取代基为羟基且至少另一个为氨基或酰胺基。

7. 根据权利要求 1 的方法,其中所述可溶有机芳族偶氮化合物包括式 (3) 的化合物:

(3)



其中, S_1 为取代或未取代的芳族、脂族、环状、无环或多环有机基团, R_9 到 R_{13} 可以相同或不同,各自选自氢、疏水和亲水基团、脂族、芳族、无环、多环和环状体系,条件是 R_9 到 R_{13} 中的至少之一为磺酸盐基团或磺酸盐基团的共轭碱。

8. 根据权利要求 7 的方法,其中 R_9 到 R_{13} 中的至少之一为硝基。

9. 根据权利要求 1 的方法,其中所述可溶芳族偶氮化合物以低于或等于 1.0 重量%的

浓度存在。

10. 根据权利要求 1 的方法,其中所述可溶芳族偶氮化合物以 0.001 到低于 1.0 重量%的浓度存在。

11. 根据权利要求 1 的方法,其中所述着色剂包括颜料。

12. 根据权利要求 1 的方法,其中所述着色剂包括染料。

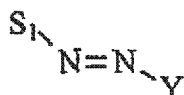
13. 根据权利要求 1 的方法,其中所述着色剂包括黄色、品红或青色染料或颜料。

14. 根据权利要求 1 的方法,其中所述喷墨打印机为采用硅基液滴生成打印头的连续喷墨打印机。

15. 一种用于包含与含水墨组合物接触的硅基材料的喷墨打印机中的含水墨组合物,包含:至少第一着色剂和浓度足以抑制所述硅基材料与所述含水组合物接触时的腐蚀的可溶有机芳族偶氮化合物,其中所述可溶有机偶氮化合物的浓度为 0.001 到低于 1.0 重量%。

16. 根据权利要求 15 的墨组合物,其中所述可溶有机芳族偶氮化合物包括式 (1) 的化合物:

(1)



其中, Y 为取代或未取代的芳族取代基, S₁ 为取代或未取代的芳族、脂族、环状、无环或多环有机基团,条件是 Y 或 S₁ 中的至少之一被至少一个增溶基所取代。

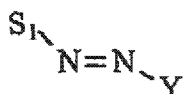
17. 根据权利要求 15 的墨组合物,其中所述着色剂包括黄色、品红或青色染料或颜料。

18. 一种用于包含与含水组合物接触的硅基材料的喷墨打印机中的含水墨组合物,包含:浓度足以抑制所述硅基材料与所述含水组合物接触时的腐蚀的可溶有机芳族偶氮化合物,其中所述含水组合物包含低于 2 重量%的任何着色剂。

19. 根据权利要求 18 的含水组合物,其中所述含水组合物包含 0.001 到低于 1.0 重量%的可溶有机偶氮化合物和低于 1.0 重量%的任何作为着色剂的化合物。

20. 根据权利要求 19 的含水组合物,其中所述可溶有机芳族偶氮化合物包括式 (1) 的化合物:

(1)



其中, Y 为取代或未取代的芳族取代基, S₁ 为取代或未取代的芳族、脂族、环状、无环或多环有机基团,条件是 Y 或 S₁ 中的至少之一被至少一个增溶基所取代。

具有改进的硅腐蚀特性的含水组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及打印含水喷墨用墨组合物的方法及可用于喷墨打印机中的含水组合物。具体而言,本发明涉及其中所采用的墨或其它含水组合物包含有机芳族偶氮化合物的可溶盐的这类方法,其中所述可溶盐使与墨接触的包含硅基材料的有用微机电器件的腐蚀最小化。所述墨组合物尤其可用于延长打印设备在连续喷墨打印应用中的寿命。

背景技术

[0002] 其中硅为主要构造材料的硅基材料用于众多集成电路 (IC) 和微机电系统 (MEMS) 器件中。然而,早就知道,在硅基传感器和执行器可能用于的含水化学环境中,硅基材料的腐蚀(蚀刻)可能导致器件过早磨损和失效。事实上,许多机械加工硅的常用方法依赖于硅的湿法腐蚀(蚀刻);参见例如 Kendall, D. L.; Shoultz, R. A. “Wet Chemical Etching of Silicon and SiO₂, and Ten Challenges for Micromachiners”, SPIE Handbook of Microfabrication, Micromachining, and Microlithography, Vol. 2, SPIE Optical Press, 41-97 页, 1997, Ed. P. Rai-Choudhury。近来, MEMS 技术已被应用于流体管理系统。引入了硅基 MEMS 器件的微流体管理系统的一个实例为连续喷墨 (CIJ) 打印。

[0003] 连续喷墨 (CIJ) 打印机通常由两个主要部件组成:流体系统和打印头或多个打印头。墨从储料器经供给管线泵送至歧管,歧管将墨分配到通常布置成线性阵列的多个孔口以在足够的压力下使墨流从打印头的孔口流出。向打印头施加激励以使那些墨流形成液滴大小和间隔均匀的流,这些流被偏转到打印或非打印路径中。非打印液滴经由液滴捕捉器和返回管线返回储料器。美国专利 3,761,953A、4,734,711 和 5,394,177 及 EP 1,013,450 详细描述了用于 CIJ 装置的流体系统的设计。硅基 MEMS CIJ 打印头制造和打印装置更新近的发展可见于 US 6,588,888 和 US 6,943,037 中。打印系统的液滴发生器中使用的喷嘴板(打印头芯片)的设计是 MEMS CIJ 技术的独特元件之一。单晶硅芯片可用作喷嘴板的衬底并包含互补型金属氧化物半导体 (CMOS) 电子设备作为器件的一部分。表面喷嘴结构和伴随的板上 CMOS 电子设备用与硅集成电路的构造所用相同的制造技术和材料组制造。打印头芯片还引入贯穿硅的流体通道。在液滴生成过程中,器件中的加热器将向通过各个喷嘴喷射的流体传递热能。

[0004] 如上面的讨论中所述, CIJ 打印头由若干部件构成。由于硅-流体相互作用与本发明特别相关,所以本文中关于打印头及其运行的更详细的讨论将重点特别放在硅及其与流体的相互作用上。这些部件包括:用于与流体系统对接并接受流体系统所供给的墨或其它流体以便这些流体可输送至打印头的其它部件的歧管;用于与向打印头供给信息的外部写入系统所供给的电信号对接的电互连系统装置,所述信息与载体上打印图像自打印头所生成的含墨液滴的液滴方式形成有关,其中所述载体是固定或非固定的;和液滴生成部件,其功能是提供自从歧管传送给液滴生成部件的墨或其它流体生成液滴的装置。在硅基 CIJ 打印系统中为生成液滴提供装置的液滴生成部件采用与制造硅集成电路所用相同的技术制造的硅基器件。所述硅基器件可能含多个流道以及多个小孔口(也称喷嘴),其使流体系

统所供给的墨或其它流体可通过形成一个或多个当采用适当的压力时将离开硅基器件的流体柱（也称流体射流）而从歧管传载体。所述流体柱或流体射流在适当的条件下转化为良好限定的液滴。硅基 CIJ 打印系统中采用的压力通常高于 69kPa 而低于 1380kPa。硅基 MEMS CIJ 打印头中硅基器件的构造材料可以是各式各样的，与流体系统或歧管所供给的墨或其它流体接触的构造材料是本发明特别感兴趣的。

[0005] 用作为从流体生成液滴提供装置的部件的硅基器件通常用由单晶硅制得的衬底制造。大晶粒多晶硅衬底用于器件制造的用途是本领域熟知的。所述衬底可具有 50 微米到大于 1mm 的不同厚度，衬底表面可具有任何适合于器件应用的结晶取向。例如，硅衬底可制备为具有密勒指数 $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 所限定的取向。器件衬底中不同结晶取向的用途是熟悉半导体器件制造领域的人们熟知的。单晶硅衬底可具有不同的电性能。例如，单晶硅的电性能可通过引入少量外来杂质（也称掺杂剂或载流子）加以改变。这些外来杂质如硼或磷决定着硅晶体中多数载流子类型的电荷是正还是负。这样的改性衬底分别称为 n- 型和 p- 型硅。p- 型和 n- 型硅衬底用于硅基器件制造的用途是本领域熟知的。电阻率低于 100 欧姆 $\cdot$ cm 的低阻硅衬底和电阻率高于 1000 欧姆 $\cdot$ cm 的高阻硅衬底（不管载流子类型和衬底结晶取向如何）的用途是半导体器件制造领域熟知的。

[0006] 在通过各种措施制得的绝缘层上通过各种措施沉积多晶或非晶硅的层以及通过各种措施沉积硅的其它衬底制备，例如在通过硅衬底的热氧化形成的二氧化硅绝缘体上沉积的多晶硅（也称绝缘体上硅或 SOI），是本领域熟知的。所得的一个或多个含沉积硅的层可以是掺杂或未掺杂的，p- 型或 n- 型的，并还可以是多晶、或者非晶或结晶程度差的，其中多晶指层内三维空间中硅原子的排列与单晶硅中的那些相同，非晶或结晶程度差指层内三维空间中硅原子的排列偏离于单晶硅中的那些并相对于单晶硅中的那些原子位置表现出不同的无序程度。在衬底表面质量通过使用其它层的沉积加以控制后，器件性能表现出改进，此观察结果是半导体器件制造领域技术人员熟悉的。

[0007] 随后沉积的任选含硅的层的使用是半导体器件制造领域熟知的。任选含硅的沉积层可通过半导体器件制造领域熟知的任何方法制备，所述方法包括任选使用等离子体辅助或增强在低温（ $< 400^{\circ}\text{C}$ ）和高温（ $> 400^{\circ}\text{C}$ ）及低压（ < 1 托）和高压（ > 1 托）条件下的化学气相沉积。任选含硅的沉积层可通过任选等离子体辅助或增强的物理气相沉积（蒸发）通过气相沉积以及通过外延生长法制备。所得任选含硅的层可以是电绝缘的或在不同程度上导电的，掺杂或未掺杂的，p- 型或 n- 型的，并还可以是多晶、或者非晶或结晶程度差的，其中多晶指层内三维空间中原子的排列与相同元素组成的单晶中的那些相同，非晶或结晶程度差指层内三维空间中原子的排列偏离于相同元素组成的单晶中的那些并相对于单晶硅中的那些原子位置表现出不同的无序程度。本领域众所周知，含硅的沉积层可含不同量的另外的外来原子，包括例如前面提到的掺杂剂硼和磷以控制电性能及由沉积过程产生的隙间或其它的另外的原子或其组合。掺杂剂的实例包括硼、磷、砷、氮、碳、锗、铝和镓。隙间或非隙间外来原子的实例包括氢、氧、氮、碳、选自元素周期表第 VI B 族的原子（O、S、Se、Te）和选自元素周期表第 VII B 族的原子（F、Cl、Br、I）。氢、氧、氮和碳通常与硅一起存在于器件和含器件的微机电系统中，元素氧、氮和碳中的各个常见与硅以化学计量或非化学计量二元、三元和四元化合物如不同组成的硅氢化物、不同组成的硅氧化物、含硅低氧化物和水合硅氧化物及水合硅低氧化物的水合物、不同组成的硅氮化物、不同组成的硅氮

氧化物、不同组成的硅碳化物和不同组成的硅碳氧化物的形式化合。这些二元和三元含硅化合物或是器件中离散的层或为硅、多晶硅和非晶硅的表面成分的一部分。此外,其它元素如 Al、Ti、Ta、W、Zr、Hf 和 Cu 常见与硅和 / 或含硅的二元化合物如硅氧化物和硅碳化物一起存在于器件中并有时以与硅的金属间合金观察到。含硅金属间合金的实例为所有组成的含钛硅化物、所有组成的含钽硅化物、所有组成的含钨硅化物、所有组成的含锆硅化物、所有组成的含铪硅化物、所有组成的含铜硅化物以及三元铝硅氧化物、三元铪硅氧化物、三元锆硅氧化物。半导体器件制造领域技术人员熟知加工过程中可能形成的不同合金、二元化合物、三元和四元化合物并视为该领域中的常识。

[0008] 当连续喷墨打印系统在运行中时,流体基本总是流经液滴发生器的喷嘴。在用墨打印之前,可能有启动流体通过打印机以清洁流体输送系统。因为运行时间可能为数小时到数周,所以在给定的打印运行过程中墨可能在打印系统中保留较长时间。在墨更换过程中或作为例行保养的一部分,可使用冲洗流体。当系统在打印时,通过液滴发生器的墨仅一小部分实际在基材上打印。大多数墨被收集和返回到流体输送系统以便再用。最后可使用关闭流体和贮存流体来从流体输送系统和打印头清除墨并确保系统不在贮存后的启动过程中发生故障。

[0009] 需要有能可靠地运行数百到数千小时的打印头。通过 CIJ 打印头的流体量大;相应地,在所需的打印头寿命内,可能有数千升溶液通过打印头芯片。因此,在 CIJ 系统中,硅基喷嘴板将广泛暴露于流体。硅基材料在这些溶液中如因腐蚀(或蚀刻或溶解)引起的任何降解均引起极大关注。

[0010] 运行过程中在连续喷墨打印头喷嘴板上存在可能为 100kPa 的显著压力梯度,从而将脆性的器件置于大的应力下。硅基衬底的腐蚀可能导致打印头芯片自身的完全破裂,或在最低程度上使墨流经的通道和孔口的尺寸增大,从而导致液滴喷射缺陷如永久性弯曲的射流或错误的液滴尺寸。器件背面的广泛腐蚀可能改变背面芯片的热质量并削弱器件内的热管理,从而对由射流形成液滴带来额外的潜在问题。很明显,在硅基 MEMS CIJ 打印中及其中硅暴露于可能腐蚀硅的溶液的其它应用中,需要防止或最小化硅基材料的腐蚀。解决硅基器件腐蚀的一个方法是向器件施加钝化涂层。钝化涂层是通常具有较低的蚀刻速率的保护性的涂层。已知硅自身易于形成天然硅氧化物涂层;但这些薄的天然硅氧化物涂层(约 1nm)也经受腐蚀过程并可能不足以保护硅金属。钝化涂层的实例包括热法产生的硅氧化物、各种硅氮化物和氧化钽(G. F. Eriksen 和 K. Dyrbye, "Protective Coatings in Harsh Environments", J. Micromech. Microeng. (1996), vol. 6, 55-57; C. Christensen 等人, "Tantalum Oxide Thin Films as Protective Coatings for Sensors", J. Micromech. Microeng. (1999), vol. 9, 113-118)。但钝化方法成问题,这是因为其需要向工艺中引入额外的涂布步骤,涂层可能在器件中引入不希望有的效应如应力,且涂层缺陷如针孔可能削弱钝化涂层的有效性。此外,许多涂布方法对于微流体器件来说可能不实用,这是因为待涂布的区域(例如流体通道)在器件内部或因为涂布方法需要与器件不相容的条件如温度。改善墨硅腐蚀性能的另一通用方法是通过使用适宜的缓冲溶液调节墨 pH 值。例如, Inoue 等在 US 7,370,952B2 中提及,可使用缓冲剂来调节按需喷墨打印机中使用的墨的 pH 值以减少腐蚀效应。这主要是因为已知硅的腐蚀将因较高 pH 值(更高碱性)的溶液如湿法蚀刻过程中使用的那些而加速。同时,可用于喷墨的墨组合物常需要一定的碱度以保持溶液

完整性,例如以防止墨组分的沉淀。但对于技术如 CIJ,在仅数十到数百小时的运行后,即便 100nm/小时之下的范围内的较低蚀刻速率也可能永久性地降低系统性能,甚至导致不利的器件失效。硅腐蚀速率(也称蚀刻速率)的直接测定已在 Dockery 等的美国专利申请公开案 2009/0065478 中公开。

[0011] Zoch 等的 US 7,160,377B2 中公开了使用有机萘偶氮化合物作为随后用于墨、喷墨用墨、表面涂层和彩色印刷墨的生产中的胶态气黑悬浮液(也称颜料分散体)的制备中的稳定剂的用途。该参考文献未公开其作为硅腐蚀抑制剂加到不存在这类偶氮化合物的预分散颜料中的用途,也未公开其与其它颜料一起使用或在基本不存在颜料的溶液中的使用。此外,该参考文献局限于萘偶氮化合物且其不方便,这是因为所述偶氮化合物在墨配制之前加到颜料分散体中。

发明内容

[0012] 提高喷射含水流体时微机电硅打印头耐久性的需要通过用包含将与墨组合物接触的硅基材料的喷墨打印机打印含水墨组合物的方法实现,所述方法包括:对打印机装载含水墨组合物并对记录材料喷射所述墨组合物,其中所述墨组合物包含:至少第一着色剂和浓度足以抑制硅基材料与墨组合物接触时的腐蚀的可溶有机芳族偶氮化合物。

[0013] 还提供了一种方法,所述方法包括:对包含硅基材料的喷墨打印机装载含水组合物并使打印机的硅基材料与所述含水组合物接触,其中所述含水组合物包含浓度足以抑制硅基材料与所述含水组合物接触时的腐蚀的可溶有机芳族偶氮化合物,且其中所述含水组合物包含低于 2 重量%的任何着色剂。

[0014] 还提供了一种用于包含与含水墨组合物接触的硅基材料的喷墨打印机中的含水墨组合物,所述组合物包含至少第一着色剂和浓度足以抑制硅基材料与含水组合物接触时的腐蚀的可溶有机芳族偶氮化合物,其中所述可溶有机偶氮化合物浓度为 0.001 到低于 1.0 重量%。

[0015] 还提供了一种用于包含与含水组合物接触的硅基材料的喷墨打印机中的含水组合物,所述组合物包含浓度足以抑制硅基材料与含水组合物接触时的腐蚀的可溶有机芳族偶氮化合物,其中所述含水组合物包含低于 2 重量%的任何着色剂。

[0016] 本发明的有益效果

[0017] 本发明具有众多优势。最出乎意料地已发现,具有溶解的有机芳族偶氮化合物的喷墨用墨和其它含水组合物的制剂通过最小化与墨和其它组合物接触的硅基材料的腐蚀提供了显著的改进。本发明提供了一种通过硅基打印头打印喷墨组合物及用抑制硅器件部件自然溶于水中的其它改进的含水流体进行打印的方法。硅基微机电流体器件的稳健性能和有效寿命得以扩展。

具体实施方式

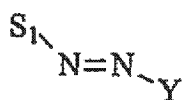
[0018] 在本发明的一个实施方案中,含水喷墨组合物包含至少一种主要着色剂和本发明中所公开的类型偶氮化合物。在本发明的另一实施方案中,含水组合物包含非成像含水流体如相对透明的保护性外涂层流体或清洁流体或维护流体,本发明中所公开的类型偶氮化合物以抑制硅腐蚀但不为喷墨用墨打印提供有效着色力的水平存在。本发明尤其适用

于尤其是用于 CIJ 中的极微硅腐蚀性喷墨成像墨和其它流体的制剂。

[0019] 根据本发明采用的可溶有机芳族偶氮化合物可以是通式 (1) 的盐：

[0020]

(1)



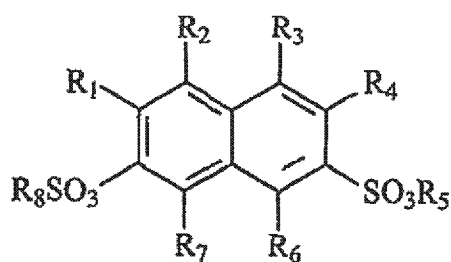
[0021] 其中, Y 为取代或未取代的芳族取代基, S_1 为有机基团如取代或未取代的芳族、脂族、环状、无环或多环基团, 条件是 Y 或 S_1 中的至少之一被至少一个增溶基进一步取代。根据本发明采用的有机芳族偶氮化合物可采用的芳族取代基可包含碳环或杂环芳环, 其结构是化学文献中熟知的, 包括单个以及连接的或稠合的芳环。碳环芳族取代基的实例包括例如苯基和萘基。杂环芳族 (杂芳族) 取代基的实例包括例如吡咯基、吡啶基、呋喃基和 puryl。

[0022] 可自 S_1 或 Y 上取代的若干不同的增溶官能团形成可溶离子盐。在本发明的优选实施方案中, 增溶基包含羧酸或磺酸盐。在本发明更优选的实施方案中, 增溶基为磺酸盐。盐的反离子可选自广泛的无机或有机阳离子。理想地, 无机阳离子是一价的并具有低原子序数, 例如锂、钠、钾和铵反离子。有机阳离子理想地由胺碱在碱性条件下形成。有机胺为包含至少一个有机取代基的胺, 用在本发明中时, 所述取代基理想地为脂族基团。为降低胺与其它墨成分发生化学反应的可能性, 仲胺比伯胺更优选。最优选其中中性胺碱具有三个有机取代基的叔胺。胺的脂族基团进而可被任何与喷墨用墨的应用相容的适宜官能团所取代。具体实例包括苄胺、2- 苄乙胺、N- 甲基苄胺、N, N- 二甲基苄胺、N- 丙基苄胺、N- 叔丁基 -N- 乙基苄胺、环戊胺、环己胺、N, N- 二甲基环己胺、三甲胺、三正丁胺、N, N- 二甲基正丙胺、N, N- 二甲基异丁胺、四甲基二亚丙基三胺、五甲基二亚丙基三胺、五亚甲基二亚乙基三胺、2, 2, 2- 三氟乙胺和 3, 3, 3- 三氟正丙胺。其它实例包括吗啉、N- 甲基吗啉、N- 乙基吗啉和二甲基哌嗪。更优选被羟基基团所取代的脂族胺, 例如单乙醇胺、二乙醇胺、3- 氨基 -1- 丙醇、N- 甲基乙醇胺、N- 苄基 -N- 甲基乙醇胺、三乙醇胺、2- (2- 氨基乙氧基) 乙醇、N, N- 二甲基 -2- (2- 氨基乙氧基) 乙醇、N- 甲基二乙醇胺和 N, N- 二甲基乙醇胺。氨基丙二醇衍生物的实例包括 1- 甲基 - 氨基 -2, 3- 丙二醇、1- 氨基 -2, 3- 丙二醇、1- 氨基 -2- 乙基 -2, 3- 丙二醇、2- 氨基 -2- 甲基 -1, 3- 丙二醇、2- 氨基 -2- 乙基 -1, 3- 丙二醇和 2- 氨基 -2, 3- 丙二醇。

[0023] 用于本发明的偶氮化合物的一个优选实施方案的式由通式 (2) 提供：

[0024]

(2)



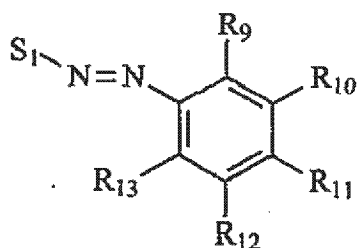
[0025] 取代基 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_6 、 R_7 可以相同或不同, 各自可单独或组合地表示氢、疏水和

亲水基团、脂族、芳族、无环、环状和多环体系,条件是 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_6 和 R_7 中的至少之一表示式 $S_1-N=N-$ 的取代的偶氮基,其中 S_1 同上面式 (1) 中的定义, R_5 和 R_8 表示 H 或如针对式 (1) 所述的无机或有机阳离子。其它可能的 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_6 和 R_7 取代基的实例包括羟基 (HO)、烷氧基、氨基 (NH_2) (包括取代胺,例如二烷基和单烷基胺)、酰胺基、硝基、偶氮基、氢、烷基、芳基或官能化烷基或芳基。在本发明的一个更优选的实施方案中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_6 、 R_7 中的至少之一取代基为羟基且至少一个为取代的偶氮基 ($S_1-N=N-$)。在本发明的另一更优选的实施方案中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_6 、 R_7 中的至少之一取代基为羟基,另一个选自氨基或酰胺基,且至少一个为取代的偶氮基 ($S_1-N=N-$)。 R_5 和 R_8 可以相同或不同。 R_5 和 R_8 的实例包括氢、碱金属阳离子 (例如钠和钾) 和铵。

[0026] 用于本发明的偶氮化合物的另一优选实施方案的另一式由式 3 提供:

[0027]

(3)

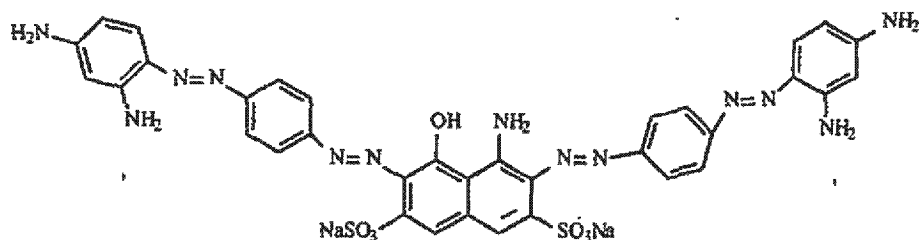


[0028] 其中 S_1 同上面式 (1) 中的定义,取代基 R_9 到 R_{13} 可以相同或不同,各自可选自氢、疏水和亲水基团、脂族、芳族、无环、环状和多环体系,条件是 R_9 到 R_{13} 中的至少之一为磺酸 ($-SO_3H$) 或磺酸的共轭碱 (例如 $-SO_3Na$)。在本发明的一个更优选的实施方案中, R_9 到 R_{13} 中的至少之一为磺酸或磺酸的共轭碱且 R_9 到 R_{13} 中的一个为硝基。

[0029] 本发明中使用的偶氮化合物类型的具体实例如下:

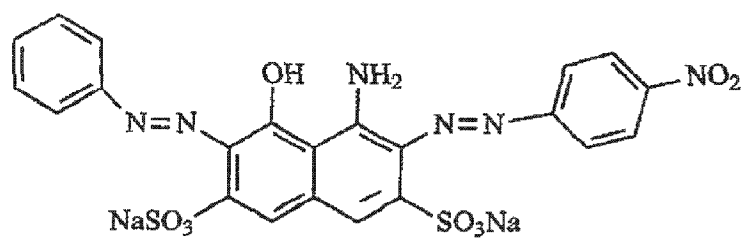
[0030] 偶氮 1 (直接黑 19):

[0031]

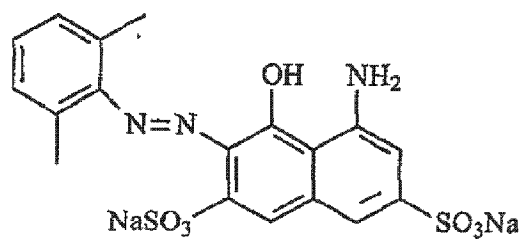


[0032] 偶氮 2 (萘酚蓝黑):

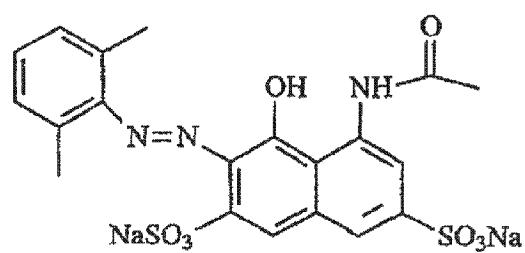
[0033]



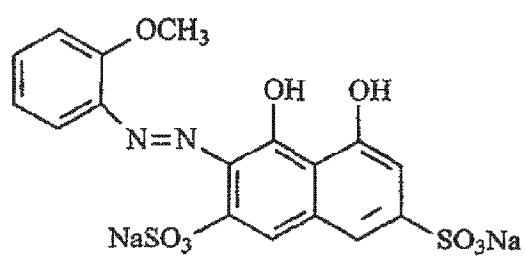
偶氮 3:



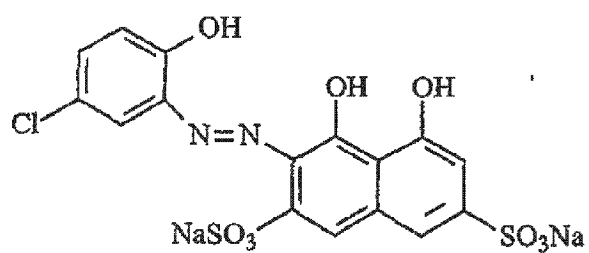
偶氮 4:



偶氮 5:

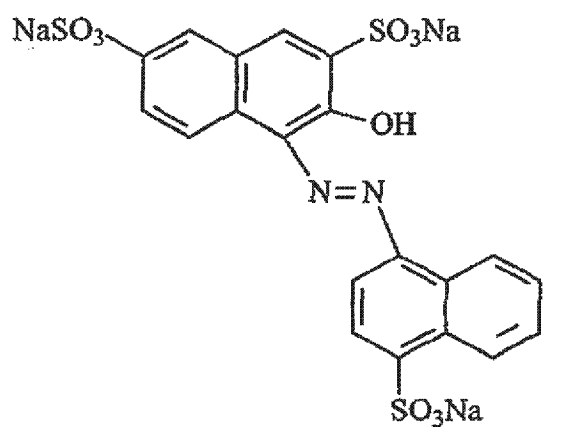


偶氮 6 (媒介蓝 B):

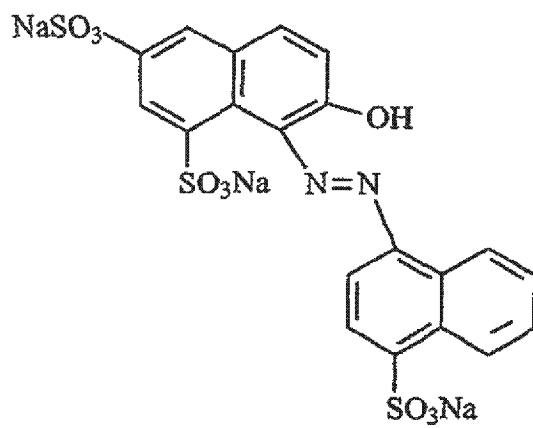


[0034]

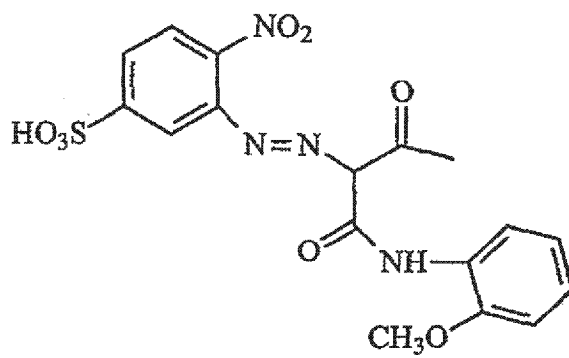
偶氮 7:



偶氮 8:

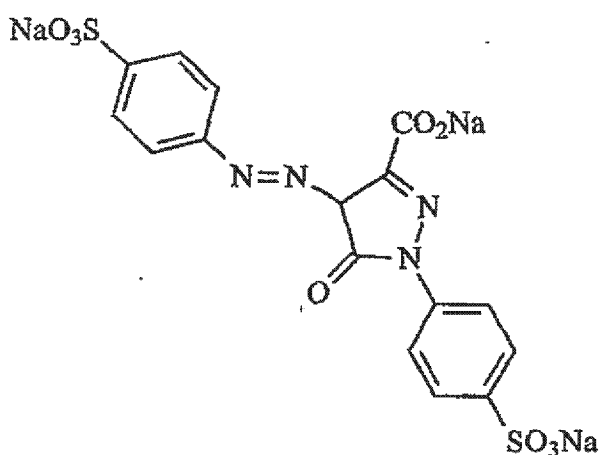


偶氮 9:



[0035]

偶氮 10:



[0036] 根据本发明一个实施方案采用的喷墨用墨组合物的着色剂体系可以是基于染料的、基于颜料的或染料和颜料的组合。引入颜料的组合物特别有用。使用基于颜料的墨组合物是因为,与由其它类型的着色剂得到的打印图像相比,这样的墨赋予打印图像更高的光密度及更好的耐光和耐臭氧性。本发明中可单独地或与其它颜料或染料组合地使用广泛的有机和无机颜料。可用于本发明中的颜料包括例如 US 5,026,427、5,086,698、5,141,556、5,160,370 和 5,169,436 中所公开的那些。颜料的确切选择取决于具体应用和性能要求如颜色再现和图像稳定性。

[0037] 适用于本发明中的颜料包括但不限于偶氮颜料、单偶氮颜料、双偶氮颜料、偶氮色淀颜料、 β -萘酚颜料、萘酚 AS 颜料、苯并咪唑酮颜料、双偶氮缩合颜料、金属络合物颜料、异吲哚啉酮和异吲哚啉颜料、多环颜料、酞菁颜料、喹吖啶酮颜料、花和紫环酮颜料、硫靛蓝颜料、蒽嘧啶酮颜料、阴丹士林黄颜料、蒽嵌蒽醌颜料、二噁嗪颜料、三芳基碳菁颜料、喹酞酮颜料、二酮吡咯并吡咯颜料、氧化钛、氧化铁和碳黑。

[0038] 可用的颜料的典型实例包括颜色索引 (C. I.) 颜料黄 1、2、3、5、6、10、12、13、14、16、17、62、65、73、74、75、81、83、87、90、93、94、95、97、98、99、100、101、104、106、108、109、110、111、113、114、116、117、120、121、123、124、126、127、128、129、130、133、136、138、139、147、148、150、151、152、153、154、155、165、166、167、168、169、170、171、172、173、174、175、176、177、179、180、181、182、183、184、185、187、188、190、191、192、193、194 ; C. I. 颜料红 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、21、22、23、31、32、38、48:1、48:2、48:3、48:4、49:1、49:2、49:3、50:1、51、52:1、52:2、53:1、57:1、60:1、63:1、66、67、68、81、95、112、114、119、122、136、144、146、147、148、149、150、151、164、166、168、169、170、171、172、175、176、177、178、179、181、184、185、187、188、190、192、194、200、202、204、206、207、210、211、212、213、214、216、220、222、237、238、239、240、242、243、245、247、248、251、252、253、254、255、256、258、261、264 ; C. I. 颜料蓝 1、2、9、10、14、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、15、16、18、19、24:1、25、56、60、61、62、63、64、66、桥接铝酞菁颜料 ; C. I. 颜料黑 1、7、20、31、32 ; C. I. 颜料橙 1、2、5、6、13、15、16、17、17:1、19、22、24、31、34、36、38、40、43、44、46、48、49、51、59、60、61、62、64、65、66、67、68、69 ; C. I. 颜料绿 1、2、4、7、8、10、36、45 ; C. I. 颜料紫 1、2、3、5:1、13、19、23、25、27、29、31、32、37、39、42、44、50 ; 或 C. I. 颜料棕 1、5、22、23、25、38、41、42。根

据本发明的一个实施方案,具体采用包含青色、品红或黄色颜料的着色剂。

[0039] 可用于辅助性白色墨组合物中的白色颜料可以是能赋予所述墨组合物白色的那些。可以使用本领域中常用的数种白色颜料中的任一种。作为这样的白色颜料采用的可以是例如白色无机颜料、白色有机颜料和白色空心聚合物细粒。白色颜料包括无机颜料如碱土金属硫酸盐(例如硫酸钡)、碱土金属碳酸盐(例如碳酸钙)、硅石(例如细硅酸粉)、合成硅酸盐、硅酸钙、氧化铝、水合氧化铝、氧化钛、氧化锌、滑石和粘土。特别地,氧化钛是熟知的白色颜料,其具有所需的覆盖性、着色(染色)性和所需的分散颗粒直径。白色有机颜料包括 JP-A 11-129613 中公开的有机化合物盐及 JP 11-140365 和 2001-234093 中公开的亚烷基双蜜胺衍生物。前述白色颜料的具体市售产品为 Shigenox OWP、Shigenox OWPL、Shigenox FWP、Shigenox FWG、Shigenox UL 和 Shigenox U(全部为商品名,生产商为 Hakkoru Chemical Co.)。此外,可采用白色空心聚合物细粒如 US 4,089,800 中所公开的基本上由有机聚合物构成的热塑性细粒。

[0040] 可用于本发明的采用非自分散颜料的基于颜料的墨组合物可通过喷墨打印领域中已知的任何方法制备。可用的方法通常涉及两个步骤:(a) 分散或碾磨步骤,以使颜料分解成初级粒子,其中初级粒子定义为微粒体系中最小的可识别分部,和 (b) 稀释步骤,在其中,来自步骤 (a) 的颜料分散体用余下的墨组分稀释,得到具有工作强度的墨。碾磨步骤 (a) 用任何类型的研磨机进行,例如介质磨机、球磨机、双辊磨机、三辊磨机、珠磨机、喷气磨机、磨碎机或液体相互作用室。在碾磨步骤 (a) 中,任选将颜料悬浮在通常与步骤 (b) 中稀释颜料分散体所用介质相同或相似的介质中。碾磨步骤 (a) 中任选存在惰性碾磨介质以促进颜料分解为初级粒子。惰性碾磨介质包括材料如聚合物珠粒、玻璃、陶瓷、金属和塑料,例如 US 5,891,231 中所述。优选美国专利 5,679,138 中描述的碾磨介质,以获得更细粒度的颜料分散体。碾磨介质或从步骤 (a) 中得到的颜料分散体除去或从步骤 (b) 中得到的墨组合物除去。

[0041] 碾磨步骤 (a) 中任选存在分散剂以促进颜料分解为初级粒子。对于步骤 (a) 中得到的颜料分散体或步骤 (b) 中得到的墨组合物,任选存在分散剂以保持颗粒稳定性和防止沉降。适用于本发明的分散剂包括但不限于喷墨打印领域中常用的那些。对于基于颜料的含水墨组合物,特别有用的分散剂包括阴离子、阳离子或非离子表面活性剂如 US 5,679,138、US 5,651,813 或 US 5,985,017 中所描述的油烯基甲基牛磺酸钾或钠或十二烷基硫酸钠。

[0042] 不使用分散剂或表面活性剂即可分散的自分散颜料可用于本发明中。这类颜料为已经进行表面处理如氧化/还原、酸/碱处理或通过偶联化学官能化的那些。表面处理可赋予颜料表面以阴离子、阳离子或非离子基团,以便不需要单独的分散剂。适于喷墨打印的共价官能化自分散颜料的制备和使用在 Bergemann 等的 US 6,758,891B2 和 US 6,660,075B2、Belmont 的 US 5,554,739、Adams 和 Belmont 的 US 5,707,432、Johnson 和 Belmont 的 US 5,803,959 和 5,922,118、Johnson 等的 US 5,837,045、Yu 等的 US 6,494,943B1 及公开的申请 WO 96/18695、WO 96/18696、WO 96/18689、WO 99/51690、WO 00/05313 和 WO 01/51566、Osumi 等的美国专利 6,280,513B1 和 US 6,506,239B1、Karl 等的 US 6,503,311B1、Yeh 等的 US 6,852,156B2、Ito 等的 US 6,488,753B1 和 Momose 等的 EP1,479,732A1 中有报道。市售自分散型颜料的实例包括 Cab-O-Jet 200[®]、Cab-O-Jet-250[®]、Cab-O-Jet-260[®]、

Cab-O-Jet-270[®] 和 Cab-O-Jet 300[®] (Cabot Specialty Chemicals, Inc.) 及 Bonjet CW-1[®] 和 CW-2[®] (Orient Chemical Industries, Ltd.)。

[0043] 聚合物分散剂也是熟知的并可用于基于颜料的含水墨组合中。聚合物分散剂可在碾磨步骤 (a) 之前或过程中加到颜料分散体中, 并包括聚合物如均聚物和共聚物; 阴离子、阳离子或非离子聚合物; 或无规、嵌段、支化或接枝聚合物。可用于碾磨操作中的聚合物分散剂包括具有亲水和疏水部分的无规和嵌段共聚物, 参见例如 US 4, 597, 794、US 5, 085, 698、US 5, 519, 085、US 5, 272, 201、5, 172, 133、US 6, 043, 297 和 WO 2004/111140A1; 和接枝共聚物, 参见例如 US 5, 231, 131、US 6, 087, 416、US 5, 719, 204 或 US 5, 714, 538。通常, 这些聚合物树脂为由疏水和亲水单体制得的共聚物。所述共聚物设计为利用疏水和亲水单体的排列和比例用作颜料的分散剂。颜料颗粒由分散剂以胶体方式稳定化并称作聚合物分散的颜料分散体。在墨在墨接受体基材上干透后, 聚合物稳定的颜料分散体具有提供图像耐久性的附加优势。

[0044] 聚合物分散剂 (共聚物) 在构成共聚物的单体的排列上不受限制。单体的排列可以是完全无规的, 或者其可以嵌段如 AB 或 ABA 排列, 其中 A 为疏水单体、B 为亲水单体。此外, 聚合物可呈无规三元共聚物或 ABC 三嵌段形式, 其中 A、B 和 C 嵌段中的至少之一选择为亲水单体而余下的嵌段为彼此不相似的疏水嵌段。

[0045] 尤其有用的共聚物分散剂为疏水单体选自甲基丙烯酸苄酯或丙烯酸苄酯或选自含有十二个或更多个碳的脂族链的甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯的那些, 其中所述脂族链可以是直链或支链。具有十二个或更多个碳的甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯的实例包括: 丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸月桂酯、丙烯酸三癸酯、甲基丙烯酸三癸酯、丙烯酸四癸酯、甲基丙烯酸四癸酯、丙烯酸十六烷基酯、丙烯酸异十六烷基酯、甲基丙烯酸硬脂酯、甲基丙烯酸异硬脂酯、丙烯酸硬脂酯、甲基丙烯酸硬脂酯、丙烯酸癸基十四醇酯、甲基丙烯酸癸基十四醇酯等。优选甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯单体为甲基丙烯酸或丙烯酸的硬脂酯或月桂酯。聚合物的疏水部分可由一种或更多种疏水单体制备。

[0046] 优选的共聚物分散剂为亲水单体选自羧基化单体的那些。优选的聚合物分散剂为由丙烯酸或甲基丙烯酸单体的至少一种亲水单体或其组合制得的共聚物。优选亲水单体为甲基丙烯酸。特别有用的聚合物颜料分散剂还见述于 US 2006/0012654A1 和 US 2007/0043144 中。

[0047] 通常, 共聚物分散剂的重均分子量的上限低于 50000 道尔顿。优选共聚物的重均分子量低于 25000 道尔顿, 更优选低于 15000, 最优选低于 10000 道尔顿。共聚物分散剂的重均分子量下限优选高于 500 道尔顿。

[0048] 包覆型聚合物分散剂及其聚合物分散的颜料也可用在本发明中。具体实例见述于 US 6, 723, 785、US 6, 852, 777、US 2004/0132942A1、2005/0020731A1、2005/00951A1、2005/0075416A1、2005/0124726A1、2004/007749A1 和 2005/0124728 中。因为其保持高的分散稳定性并与墨组分的相互作用程度低, 故包覆型聚合物分散剂可能特别有用。具有着色剂相和聚合物相的复合着色剂颗粒也可用在本发明中使用的基于颜料的含水墨中。复合着色剂颗粒通过在颜料的存在下聚合单体形成; 参见例如 US 2003/0199614A1、US 2003/0203988A1 或 US 2004/0127639。也可使用微包覆型颜料颗粒, 其由覆盖了树脂膜的颜料颗粒组成; 参见例如 US 6, 074, 467。

[0049] 可用于本发明的颜料颗粒可具有任何可通过打印头喷射的粒度。优选颜料颗粒的平均粒度小于 0.5 微米、更优选小于 0.2 微米。

[0050] 除分散的颜料着色剂外或代替分散的颜料着色剂,本发明的某些实施方案中采用的含水墨可含染料作为主要或辅助着色剂。适用于本发明中的染料包括但不限于喷墨打印领域中常用的那些。对于含水基墨组合物,这样的染料包括水溶性活性染料、直接染料、阴离子染料、阳离子染料、酸性染料、食用染料、金属络合物染料、酞菁染料、蒽醌染料、蒽吡啶酮染料、偶氮染料、若丹明染料、溶剂染料等。可用于本发明中的染料的具体实例包括但不限于:酸性黄、活性黄、食用黄、酸性红、直接红、活性红、食用红、酸性蓝、直接蓝、活性蓝、食用蓝、酸性黑、直接黑、活性黑、食用黑、Nippon Kayaku Kabushiki Kaisha 以 JPD Magenta EK-1Liquid 出售的 CAS No. 224628-70-0、Crompton and Knowles Colors 以 Intrajet® Magenta KRP 出售的 CAS No. 153204-88-7 及美国专利 5,997,622 和 6,001,161 中所公开的金属偶氮染料。EP 0 781 818B1 中公开了对于常规的镍基连续喷墨打印头可用的基于染料的着色剂体系。还可作为辅助着色剂用于本发明中的有聚合物染料或负载型染料/胶乳颗粒。聚合物染料的实例见述于 US 6,457,822B1 及其中的参考文献中。负载型染料/胶乳颗粒的实例见述于 US 6,431,700B1、US 2004/0186199A1、US 2004/0186198A1、US 2004/0068029A1、US 2003/0119984A1 和 US 2003/0119938A1 中。本发明中使用的墨组合物中用到的辅助着色剂可以任何有效的量存在,通常 1.0-10 重量%、优选 2.0-5 重量%。

[0051] 已经注意到,根据本发明可用作硅蚀刻抑制剂的一些偶氮化合物为染料化合物。本发明的特别优势在于,提供硅蚀刻抑制所需这类化合物的浓度通常比在含水墨制剂中提供实质性染料密度所需的低。因此,可采用相当低的水平例如低于 2 重量%或低于 1 重量%或甚至低于 0.1 重量%来有效地使腐蚀最小化而仅极微地影响引入其的含水制剂的着色。对于腐蚀抑制而言,这类化合物的有效量可通常高于等于 0.001 重量%,但甚至更低的浓度仍可提供一些益处。

[0052] 喷墨领域中已知并与本发明的其它要求相容的任何水溶性保湿剂均可采用。水溶性指所用保湿剂和水的混合物是均相的。虽然可采用单种保湿剂,但可用的喷墨用墨可采用两种、三种或更多种保湿剂的混合物,其各赋予喷墨用墨有用的性质。含水墨组合物中使用的保湿剂和共溶剂的表示性实例包括 (1) 醇,例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇、异丁醇、糠醇和四氢糠醇;(2) 多元醇,例如乙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、丙二醇、二丙二醇、平均分子量在 200-5000 道尔顿的聚乙二醇、平均分子量在 200-5000 道尔顿的聚丙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,2,4-丁三醇、3-甲基-1,3-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、1,7-庚二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、1,8-辛二醇、甘油、1,2,6-己三醇、2-乙基-2-羟甲基丙二醇、2-甲基-2-羟甲基丙二醇、糖类、糖醇和硫甘醇;(3) 聚氧化多元醇及其衍生物,例如双甘油、聚甘油、乙氧化甘油、丙氧化甘油、甘油聚醚、烷基化和乙酰化甘油聚醚、季戊四醇、乙氧化季戊四醇和丙氧化季戊四醇及其烷基化和乙酰化衍生物;(4) 含氮化合物,例如脲、2-吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、咪唑烷酮、N-羟乙基乙酰胺、N-羟乙基-2-吡咯烷酮、1-(羟乙基)-1,3-咪唑烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮和 1,3-二羟基-2-咪唑烷酮;(5) 含硫化合物,例如 2,2'-硫代双乙醇、二甲亚砷和环丁砷;和 (6) 水溶性 N-氧化物,例如 4-甲基吗啉-N-氧化物。其中,优选甘

油及其多元醇衍生物,尤其优选甘油。甘油的多元醇衍生物包括乙氧化甘油、丙氧化甘油和甘油聚醚。保湿剂可单独地或与一种或更多种其它所列保湿剂组合地使用。可用的保湿剂的熔点低于预期的打印机系统的典型运行温度以避免在打印头上或在维护系统中形成结晶沉积物。在实践上,这意味着可用的保湿剂的熔点低于 30℃、优选低于 20℃、更优选低于 10℃。当采用甘油及其多元醇衍生物时,其可优选以 1-20 重量%、更优选以 2-15 重量%、最优选以 3-10 重量%采用。虽然可单独地或组合地采用任何量的水溶性保湿剂和动态表面张力降低剂,但水溶性保湿剂和动态表面张力降低剂的总量优选介于 3-30 重量%之间、更优选介于 8-20 重量%之间。

[0053] 与单张给纸按需喷墨打印大不相同,CIJ 是一种非常高速的打印方法,需要在超过 300m/s 的基材传送速度下运行纸卷给纸传送压机。相对于较慢的按需喷墨打印技术,单打印速度仅对压机中全速移动的经打印基材在卷绕之前短时间内充分干燥的要求就对墨配方施加了一些限制。但令人惊奇的是,在其它方面,CIJ 打印头的运行特征可允许比 DOD 打印中可能的更宽的墨制剂自由。常规 CIJ 打印特有的墨制剂考虑事项见述于 W. Wnek, IEEE Trans. 1986, 1475-81 中,其阐明了关于液滴形成、非打印液滴的偏转和捕捉、墨从储料器再循环到打印头以便于将来的打印以及取得市售墨-介质图像质量和耐久性的墨性能要求。

[0054] 用于连续喷墨打印机中的喷墨用墨组合物优选含水(作为主要载体或载色剂)、着色剂、保湿剂、杀生物剂和表面活性剂;其可还优选含一种或更多种类型的其它组分,包括但不限于成膜粘接剂或媒染剂、增溶剂、共溶剂、碱、酸、pH 缓冲剂、润湿剂、螯合剂、腐蚀抑制剂、粘度调节剂、渗透剂、润湿剂、防沫剂、消泡剂、抗真菌剂、喷射助剂、丝长调节剂、痕量多价阳离子絮凝盐、溶液电导率控制剂或抑制墨在电荷色带电极上干燥时静电偏转电荷短路的化合物。

[0055] 用于 CIJ 打印的喷墨用墨组合物的保湿剂总水平优选为 0-10 重量%。墨的保湿剂总水平为各个来源的保湿剂成分的和,这些保湿剂成分可包括在墨配制过程中直接加入的保湿剂和例如伴随市售杀生物制剂作为辅助成分或如授予 Harz 等的 U. S. 2005/0075415A1 中所述可能伴随市售颜料分散体制剂存在以防止在瓶盖周围形成颜料干饼的所谓“漆片”的保湿剂。更优选保湿剂总水平为 1%到 5%,以促进高速打印机中喷墨打印记录材料的干燥而同时促使硬件上干墨膜中较高的平衡含湿量,以便通过墨或通过启闭流体或通过打印头贮存流体再分散和清洁。

[0056] 本发明中使用的含水墨组合物的 pH 可通过加入有机或无机酸或碱来调节。可用的墨的优选 pH 可为 2-11,具体取决于所用染料或颜料的类型以及取决于采用的其它墨组分的电荷特征。阴离子电荷稳定的耐磨聚合物被用在 pH 高于 6、优选 pH 在 7-11 之间、更优选 pH 在 7.5-10 之间的墨中。典型的无机酸包括硝酸、盐酸、磷酸和硫酸。典型的有机酸包括甲磺酸、乙酸、甲酸和乳酸。典型的无机碱包括碱金属氢氧化物和碳酸盐。典型的有机碱包括氨、三乙醇胺和四甲基乙二胺。墨组合物 pH 优选调节至 7-9.5,更优选 pH 在 8-9 范围内。对于 CIJ 打印而言,本发明中尤其优选使用的胺碱包括 3-氨基-1-丙醇、N,N-二甲胺、N,N-二甲基乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺和三乙醇胺。

[0057] 本发明中使用的墨可含添加以调节墨的静态表面张力或动态表面张力至适当水平的表面活性剂。所述表面活性剂可以是阴离子的、阳离子的、两性的或非离子的并以例如墨组合物的 0.01-5%的用量使用。任选与针对 CIJ 的墨组合物一起使用包含磷酸酯、聚

硅氧烷或炔二醇的消泡剂以最大限度地减少伴随液滴捕捉和墨再循环的流体搅动所致的泡沫形成。

[0058] 喷墨用墨组合物还可含无色颗粒如无机颗粒或聚合物颗粒。在过去的若干年里，这类微粒添加物的使用日益增多，尤其是在预期用于照片质量成像的喷墨用墨组合物中。例如，US 5,925,178 描述了在基于颜料的墨中使用无机颗粒以改善图像记录元件上颜料颗粒的光密度和耐摩擦性。再例如，US 6,508,548B2 描述了在基于染料的墨中使用一种可水分散的聚合物以改善打印图像的耐光和耐臭氧性。对于使用这类颗粒以改善打印图像的光泽度差、耐光和 / 或臭氧性、耐水牢度、耐摩擦性和各种其它性质的用途，参见例如 US 6,598,967B1。也可使用含无色颗粒并不含着色剂无色墨组合物。无色墨组合物常用在本领域中作为用于在有色墨组合物之下、之上或一起打印的不溶流体或“固色剂”，以减少颜色间的渗色及在普通纸上的耐水牢度；参见例如 US 5,866,638 或 US 6,450,632B1。无色墨还用来为打印图像提供外涂层，通常以改善耐刮擦性和耐水牢度；参见例如 US 2003/0009547A1 或 EP 1,022,151A1。无色墨还用来减少打印图像中的光泽度差；参见例如 US 6,604,819B2、US 2003/0085974A1、US 2003/0193553 或 US 2003/0189626A1。可用于本发明中采用的含水组合物和墨中的无机颗粒的实例包括但不限于矾土、勃姆石 (bohemite)、粘土、碳酸钙、二氧化钛、煅烧粘土、铝硅酸盐、硅石或硫酸钡。

[0059] 本发明还包括用根据本发明的偶氮化合物配制的基本无色的维护流体组合物，所述组合物用在打印系统保养应用中。这些溶液可或可不用于液滴形成且非意在在基材上作标记。一些实例包括打印头贮存流体、打印线冲洗流体、装置清洁流体、打印头校准制造流体等。打印头贮存流体可用于停止时 MEMS 打印头的湿停机和贮存。其可包含功能性成分如杀生物剂、表面活性剂、洗涤剂、溶剂（例如异丙醇）、溶剂化表面活性剂（例如乙二醇醚）、pH 缓冲剂和金属腐蚀抑制剂。冲洗流体可用来以交叉冲洗方式再循环通过打印头以使弯曲的射流变直。

[0060] 在本发明的某些实施方案的基本无色的组合物中，偶氮化合物以足以使腐蚀最小化但在打印时不足以表现出显著的着色剂密度的浓度存在。例如，偶氮化合物可以低于或等于 1.0 重量%、更优选 0.001 到低于 1.0 重量%、最优选 0.01 到低于 0.2 重量%的浓度存在。此外，这样的基本无色的组合物还包含低于 2 重量%的任何着色剂、更优选低于 1.0 重量%的任何为着色剂的化合物、最优选低于 0.1 重量%的任何其它为着色剂的化合物。维护流体可具有的 pH 范围比墨宽，因为其可以不含 pH- 敏感组分如 pH- 敏感分散剂。这些维护流体也可应用于非打印硅 MEMS 技术如流体器件的清洁和防腐中。优选本发明中使用的偶氮化合物以 2w/w% 或更低的浓度存在。更优选本发明中使用的偶氮化合物以 1w/w% 或更低的浓度存在。最优选偶氮化合物以 0.001% 到 0.1% 之间的浓度存在。

[0061] 墨组合物中使用的无色颗粒的用量可以是任何有效的量，通常为 0.01-20 重量%，优选 0.01-6 重量%。无色颗粒的确切选择取决于打印图像的具体应用和性能要求。

[0062] 可向喷墨用墨组合物中加入杀生物剂以抑制含水墨中微生物如霉菌、真菌等的生长。对于墨组合物而言优选的杀生物剂有最终浓度为 0.0001-0.5 重量%的 Proxel® GXL (Arch Chemicals Inc.) 或同样浓度范围的 Kordek® MLX (Rohm and Haas Co.)。可任选存在于喷墨用墨组合物中的其它添加剂包括增稠剂、干燥剂、耐水牢度提升剂、染料增溶剂、螯合剂、粘合剂、光稳定剂、增粘剂、缓冲剂、抗霉菌剂、抗卷边剂、抗腐蚀剂、稳定剂和消

泡剂。

[0063] 墨组分的确切选择取决于喷射其的打印头的具体应用和性能要求。对于当前的连续墨喷射模式,可接受的粘度不高于 10cP、优选在 1.0-5.0cP 范围内。

[0064] 在本发明的一个实施方案中,用于连续喷墨打印机的喷墨用墨组合物通过如授予 Jeanmaire 等的美国专利 6,588,888B2、授予 Jeanmaire 等的美国专利 6,554,410B2、授予等 Jeanmaire 的美国专利 6,682,182B1、Jeanmaire 等的 U.S. 2003/0202054A1、授予 D. Jeanmaire 等的美国专利 6,793,328B2、授予 D. Jeanmaire 等的美国专利 6,866,370B2、授予 Jeanmaire 等的美国专利 6,575,566B1 和授予 Hawkins 等的美国专利 6,517,197B2 中所公开的采用自连续流体流形成的多个液滴体而使与打印液滴具有不同体积的非打印液滴由液滴偏转措施偏转到槽中以便再循环的方法打印。在另一优选的实施方案中,喷墨用墨组合物用如授予 Chwalek 等的美国专利 6,079,821B2 和授予 Chwalek 等的美国专利 6,505,921B2 中所公开的能通过向流体流不对称地施加热从而开始液滴分断并引导所产生的液滴来控制所形成的打印和非打印液滴的方向的装置打印。对于 CIJ 颜料型喷墨用墨组合物可用的墨搅动、加热墨供给及打印头和流体过滤措施见述于授予 Crockett. 等的美国专利 6,817,705B13。用于保持墨质量和补偿墨挥发性组分蒸发效应的打印机补充系统见述于授予 M. Bowers 的美国专利 5,526,026、授予 Mader 等的美国专利 5,473,350 和授予 Loyd 等的 EP 0 597 628A1。

[0065] 下面的实施例说明本发明的实用性。

[0066] 实施例

[0067] 实施例 1 :缓冲溶液

[0068] 本实施例示意本发明中公开的材料如何用来使缓冲溶液中的腐蚀最小化。缓冲剂通过向水中加入 N- 甲基二乙醇胺 (MDEA) 并通过加入乙酸 (HOAc) 调节至实验 pH 值制备。硅的腐蚀用 Dockery 等在 US2009/0065478A1 中所公开的方法在能调节温度、压力和流量的再循环系统中通过低相干涉技术在硅 (Si(100)) 试样 (26mm×26mm, 0.3mm 厚) 上原位测定。观察到的蚀刻速率提供硅腐蚀的直接量度和因此评价硅腐蚀抑制的确定方法。表 1 中详细给出的所有实验均在 131kPa 的压力下进行。

[0069] 表 1 :缓冲剂对硅的蚀刻

[0070]

编号	类型	碱溶液	添加物	浓度 (重量%)	pH	温度 (°C)	蚀刻速率 (nm 小时 ⁻¹)
1	对比	2.5% MDEA/HOAc			8.75	64.1	82
2	对比	2.5% MDEA/HOAc			8.75	71.5	130
3	本发明	2.5% MDEA/HOAc	偶氮 1	0.045	8.75	71.2	1.1
4	本发明	0.8% MDEA/HOAc	偶氮 1	1.5	8.69	72.8	0.9

[0071] 编号 1 和 2 中给出的数据说明,即便在适度碱性的缓冲剂中,硅的腐蚀也是显著

的,在实验条件下观察到的蚀刻速率在一小时十分之几微米的范围内。蚀刻速率随温度的加快(编号2对编号1)表明加热使腐蚀加速。基于所观察到的蚀刻速率,计算得到MEDA缓冲剂蚀刻硅的阿伦尼乌斯活化能垒为14千卡/摩尔。与在单独的缓冲剂中观察到的快速硅蚀刻相反,使用根据本发明配制的缓冲剂(表1编号3和4),蚀刻速率接近检测极限(1nm/小时),即本发明的制剂的硅腐蚀为对比制剂的100X分之一。编号3中示出的数据表明,即便使用低浓度的本发明偶氮化合物,本发明中所公开的类型制剂仍能有效抑制腐蚀。

[0072] 实施例2:墨载体溶液

[0073] 在本实施例中,对由含喷墨用墨制剂中常用类型的保湿剂和表面活性剂的溶液制得的一系列制剂评价硅的腐蚀。这些实验提供了与实施例1中给出的缓冲剂制剂对比评价本发明制剂的硅腐蚀抑制的措施。碱溶液(溶液1, Sol. 1)的制剂在表2中给出。

[0074] 表2:溶液1(Sol. 1)的制剂

[0075]

组分	浓度
去离子水	92.7 重量%
Proxel GXL	0.10 重量%
Cobratec TT-50S	0.10 重量%
乙酸	0.25 重量%
MDEA	0.80 重量%
甘油	6.00 重量%
Surfynol 440	0.06 重量%
Surfynol DF-110L	0.03 重量%

[0076] 表3:基于Sol. 1的制剂对硅的蚀刻(压力=131kPa)

[0077]

编号	类型	碱溶液	添加物	浓度(重量%)	pH	温度(°C)	蚀刻速率(nm 小时 ⁻¹)
1	对比	Sol. 1			8.60	63.7 (±0.5)	56 (±6)
2	对比	Sol. 1			8.60	57.5 (±0.8)	28.6 (±5.7)
3	对比	Sol. 1			8.54	51.1	18
4	对比	Sol. 1	化合物 1 (CASRN 9084-06-4)	2	8.61	56.1	58.9
5	本发明	Sol. 1	偶氮 1	1.5	8.72	73.8	nd
6	本发明	Sol. 1	偶氮 2	0.8	8.63	56.4	0.16
7	本发明	Sol. 1	偶氮 3	0.5	8.67	70.7	1.8
8	本发明	Sol. 1	偶氮 4	0.25	8.63	57.4	0.11
9	本发明	Sol. 1	偶氮 5	0.45	8.69	57.6	0.75
10	本发明	Sol. 1	偶氮 6	2.1	8.62	57.6	10.7
11	本发明	Sol. 1	偶氮 7	0.5	8.72	59.2	nd
12	本发明	Sol. 1	偶氮 8	0.63	8.67	58.05	22.6
13	本发明	Sol. 1	偶氮 9	0.2	8.69	59.4	nd
14	本发明	Sol. 1	偶氮 10	0.68	8.63	57.1	2.7

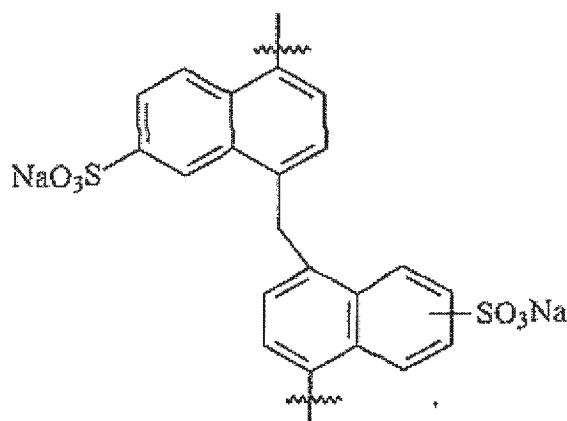
[0078] nd = 未检测到

[0079] 表 3 编号 1 和 2 中所示对比数据为来自多重实验的中值和标准偏差。对于编号 1, 所给数据来自两次测定的中值。对于编号 2, 所给数据来自 16 次测定的中值。表 3 编号 1-3 中给出的数据表明, 含保湿剂和表面活性剂的缓冲溶液可易于腐蚀硅且腐蚀过程因温度而加速。对 Sol. 1 观察到的蚀刻速率与单独的缓冲剂的那些相当 (表 1 编号 1 对表 3 编号 1)。当向 Sol. 1 中加入简单的不含偶氮的磺化萘衍生物 (化合物 1) (表 3 编号 4) 时, 发现硅腐蚀比单独的 Sol. 1 更快。

[0080] 根据本发明的类型的制剂的硅腐蚀结果在表 3 编号 5-14 中给出。如在缓冲溶液 (表 1 编号 3 和 4) 中一样, 发现当与表面活性剂和保湿剂一起配制时偶氮 1 是有效的硅腐蚀抑制剂, 甚至在升高的温度下没有观察到硅蚀刻 (表 3 编号 5)。还已发现, 本发明更优选的实施方案如编号 6-8 中所示的那些有效抑制硅腐蚀, 硅蚀刻速率极微, 约为 1nm/ 小时或更低。在相当的温度下, 本发明的溶液的腐蚀速率为对比的 Sol. 1 的约 100X 分之一。本发明的优选实施方案如表 3 编号 9 和 10 中所给出的那些也表现出硅腐蚀抑制。在编号 11 和 12 中, 评价了较优选和较不优选的羟基化的磺化偶氮萘衍生物。在实验条件下, 与较不优选的异构体 (偶氮 8) 的腐蚀速率相比 (表 3 编号 12 对表 3 编号 2), 含偶氮 7 的较优选制剂在更高程度上有效抑制了硅腐蚀。表 3 中的最后编号, 即编号 13 和 14, 提供了本发明中所用芳基偶氮化合物的腐蚀特性, 其中不含羟基化的磺化萘。发现两个制剂均抑制腐蚀, 偶氮 9 发现在抑制硅蚀刻上特别有效。

[0081] 化合物 1 (CAS 登录号 9084-06-4 (Lomar LS, Cognis Corp.)) :

[0082]



[0083] 实施例 3 :连续喷墨用墨组合物

[0084] 缩写“重量%”指成分重量百分数。碳黑颜料分散体含量基于的是碳黑的重量百分数。

[0085] 聚合物分散剂制备

[0086] 聚合物分散剂 P-1

[0087] 在配备了回流冷凝器的 1 升三颈圆底烧瓶中于氮气氛下混合 37.0g 甲基丙烯酸苄酯、30.0g 甲基丙烯酸硬脂酯、33.0g 甲基丙烯酸、1.5g 1-十二硫醇、400mL 甲基乙基酮和 1.2g AIBN。搅拌溶液并用氮气吹扫 20 分钟,在恒温浴中加热至 70℃。24 小时后,冷却所得溶液。将所得聚合物溶液与水 and 二甲基氨基乙醇混合以达到 100%酸中和。其后将整个混合物在减压下于 50℃蒸馏除去有机溶剂。最终的聚合物水溶液的浓度为约 20 重量%, pH 为约 7。重均分子量为 10800 道尔顿。

[0088] 聚合物分散剂 P-2

[0089] 向配备了机械搅拌器、回流冷凝器和进气口的 5 升三颈圆底烧瓶中加入 225g 1-甲氧基-2-丙醇并用氮气吹扫。搅拌下加入 Akzo-Nobel Chemicals, Inc. 的引发剂 Perkadox AMBN-GR(1.9g)。向反应物容器中加入 225g 1-甲氧基-2-丙醇、23.4g 1-十二硫醇、203.5g 甲基丙烯酸苄酯、165.0g 甲基丙烯酸硬脂酯和 181.5g 甲基丙烯酸,溶液通过氮气吹扫脱气。加入 AMBN-GR(7.7g)并混合。将反应器温度升至 77℃并以 2.3 毫升/分钟的速率从所述容器泵送反应物,用时 360 分钟。反应混合物于 77℃搅拌至少 12 小时。用二甲基氨基乙醇将聚合物中和至完全并搅拌 45 分钟。反应混合物用 2580g 水稀释并通过 Pall Corp. Ultipleat 聚丙烯筒式过滤器过滤。最终的聚合物溶液的浓度为约 20 重量%固体, pH 为 8.6。重均分子量为 9070 道尔顿。

[0090] 颜料分散体制备

[0091] 颜料分散体 K-1

[0092] 向含四个挡板、直径 9 英寸、深 12 英寸的 2.5 加仑双壁不锈钢混合容器中加入水 (1273g) 和聚合物分散剂 P-1 的溶液 (727g 20.6 重量%的溶液)。将由 Charles Ross & Son Co. 的 HSM-100LH-2 型高剪切混合机驱动的标称 4 英寸环型分散叶轮 (Hockmeyer Equipment Corp. D-Blade) 居中置于混合容器底部上方 2 英寸处并开始搅拌。向流体中缓慢引入 Degussa GmbH. NIPex® 180IQ 碳黑颜料 (500g)。缓慢加入平均粒径 50 微米的包含聚苯乙烯树脂珠粒 (苯乙烯与二乙烯基苯/乙基乙烯基苯混合物的共聚物) 的碾磨介质 (3000g),同时加快叶轮速度。混合物在 25-35℃的内部温度下于约 19m/秒的叶轮叶尖速度

下碾磨 20 小时。定期取出样品,稀释,过滤,并通过 Microtrac, Inc. Nanotracer[®] 1500 动态光散射分析仪测定粒度。当碾磨完成时,用水 (2475g) 和 Rohm and Haas Co. Kordek[™] MLX 防腐剂 (25g) 的溶液进一步稀释分散体 / 介质碾磨混合物至最终颜料浓度为 10%、理论分散体批量大小为 5000g。从分散体 / 介质碾磨混合物取出叶轮,并浸入真空分离器过滤探头。该过滤探头由与长 2 英寸、OD 1.25 英寸的密封管状 38 微米筛 (Johnson Screens, Inc.) 相连的 ID 0.25 英寸的 Tygon[®] 塑料管组成。使用蠕动泵分离分散体与碾磨介质,分散体随后通过移除效率 0.3 微米的 Pall Corp. Profile II[®] 深层过滤器过滤。回收到大约 4kg 分散体,收率约 80%。体积加权粒度分布的 50% 粒径为 62nm,粒度分布的 95% 粒径为 110nm。

[0093] 颜料分散体 K-2

[0094] 用平均直径 50 微米的聚合物树脂碾磨介质 (3000g) 使用与颜料分散体 K-1 相似的程序将 NIPex 180IQ 碳黑颜料 (500g) 分散在水 (1000g) 和聚合物分散剂 P-2 溶液 (1000g 20.1 重量%的溶液) 的溶液中,用时 20 小时。碾磨后,用 Kordek MLX (25.0g) 在水 (2475g) 中的溶液稀释分散体 / 介质碾磨混合物至最终颜料浓度为 10%、理论分散体批量大小为 5000g。分离分散体与碾磨介质,分散体随后通过有效孔径 0.3 微米的深层过滤器过滤。回收到大约 4kg 分散体,收率约 80%。体积加权粒度分布的 50% 粒径为 60nm,粒度分布的 95% 粒径为 105nm。

[0095] 连续喷墨用墨样品的制备

[0096] 由颜料分散体 K-1 和 K-2 通过以表 4 中给出的相对比例组合成分制备黑色颜料型连续喷墨用墨组合物墨 A-F。作为表示性的程序,通过在含磁力搅拌棒的 1 升聚乙烯烧杯中以根据表 1 的比例按如下功能组分顺序组合成分并充分混合制备 500g 墨:水、酸、碱、保湿剂、杀生物剂、腐蚀抑制剂、偶氮化合物 (偶氮 1,直接黑 19)、颜料分散体、表面活性剂和消泡剂。在成分加入之间让墨组合物混合 2 分钟,然后在加入消泡剂后搅拌 1 小时。在 76 托的真空下通过 47mm Pall Corp. Versapor[®]-1200 膜过滤墨组合物并然后贮存在密封瓶中。

[0097] 以与黑色颜料型墨相似的方式通过组合 28 重量%的有机聚合物分散的颜料黄 74 颜料分散体 (约 10 重量%的 Sunbrite[®] 黄颜料与 0.1 重量%的偶氮 9 (Sun Chemical Corp.))、0.08 重量%的表面活性剂、6 重量%的保湿剂、1 重量%的 20% 醋酸钾电阻率调节剂水溶液、0.2 重量%的消泡剂、3.3 重量%的 20% 有机聚合物粘合剂水溶液、0.1 重量%的 Cobrattec TT-50S 金属腐蚀抑制剂、0.1 重量%的 Proxel GXL 杀生物剂和 61 重量%的去离子水制备黄色颜料型连续喷墨用墨 G。

[0098] 在此实施例中评价了颜料型喷墨用墨的腐蚀特性。墨的配制使用和未使用本发明的腐蚀抑制剂。对比墨包含缓冲剂、保湿剂和表面活性剂如 Sol. 1 中所示的那些及此外颜料如碳黑。本发明的制剂还含本发明中使用的硅腐蚀抑制剂。结果汇总在表 4 中。从表 5 中对比制剂的编号 1-7 明显可见,使用喷墨用墨可能发生硅的腐蚀。即便在较合适的温度下 (表 4 编号 2 和 7) 和即便在仅适度碱性的溶液中 (表 4 编号 3),也发现硅以每小时数十 nm 及更高的蚀刻速率腐蚀。相比之下,本发明中使用的对应黑色墨制剂编号 8 和 9 表现出大大降低的腐蚀硅的倾向 (例如表 5 编号 8 对表 5 编号 4:已发现,本发明实施例编号 8 基于蚀刻速率的腐蚀为至多 50X 分之一)。表 4 编号 9 中给出的数据表明,即便在升高的温度和更碱性 (高 pH 值) 的墨制剂中,硅的腐蚀仍保持较低。

[0099] 表 4:黑色颜料型连续喷墨用墨组合物

[0100]

功能组分	成分	墨 A (重量 %)	墨 B (重量 %)	墨 C (重量 %)	墨 D (重量 %)	墨 E (重量 %)	墨 F (重量 %)
载体	水	49	39	44	31	30	48
颜料分散体	K-1	47					
	K-2		53	49	53	53	44
偶氮化合物浓缩物	Sensient Direct Black 19 Solution SF [17.65 w/w% 的直接黑 19, Sensient Colors, Inc.]				8.5	8.5	1.2
保湿剂	甘油	3.0	6.0	6.0	6.0	7.9	4.5
酸	乙酸		0.39		0.25	0.28	0.41
碱	N,N-二甲基乙醇胺					0.64	
	N-甲基二乙醇胺		1.44		0.80		1.63
杀生物剂	PROXEL® GXL [Arch Chemicals, Inc.]	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10

[0101]

腐蚀抑制剂	COBRATEC TT-50S [PMC Specialties Group, Inc.]	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
表面活性剂	SURFYNOL® 440 [Air Products and Chemicals, Inc.]	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
消泡剂	SURFYNOL® DF-110L [Air Products and Chemicals, Inc.]	0.15	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08

[0102] 表 5 的最后一个编号为本发明的黄色墨 (墨 G) 的制剂,也表现出理想的极微的硅腐蚀。

[0103] 表 5:颜料型墨对硅的蚀刻 (压力 = 131kPa)

[0104]

编号	类型	墨	添加物	添加物(重量%)	颜料(重量%)	pH	温度(℃)	蚀刻速率(nm小时 ⁻¹)
1	对比	A		0	5	8.27	49.1	52.7
2	对比	A		0	5	8.45	46.2	26.5
3	对比	A		0	5	8.04	60.1	85.1
4	对比	B		0	5.5	8.63	56.8	102.5
5	对比	B		0	5.5	8.55	48.7	53.8
6	对比	C		0	5	8.50	52.2	44.7
7	对比	C		0	5	8.50	40.5	16.4
8	本发明	D	偶氮 1	1.5	5.5	8.53	59.1	1.7
9	本发明	E	偶氮 1	1.5	5.5	8.92	70.0	3.3
10	本发明	F	偶氮 1	0.2	4.5	8.75	69.5	nd
11	本发明	G	偶氮 9	0.1	3	8.33	70.4	1.5

[0105] nd = 未检测到

[0106] 实施例 4 : 打印头喷嘴板再循环试验

[0107] 本实施例显示出 : 当墨用在具有连续流喷墨打印头芯片的连续流喷墨系统中时, 本发明的墨相对于现有技术中已知类型的墨的优势。在此实验中, 连续流喷墨再循环系统通过将硅基 MEMS 连续流喷墨打印头芯片 (长 87mm × 宽 5mm, 厚 0.4mm, 每 cm 236 个喷嘴, 喷嘴直径 : 9 μm) 安装在与能调节和测定压力、流量和温度的组件相连的固定装置中组装而成。在此实施例中, 压力和温度调节为保持恒定。实验条件和结果汇总在表 6 中。

[0108] 表 6 : 使用黑色墨时的打印头性能

[0109]

编号	类型	墨	添加物	水平(重量%)	压力(kPa)	温度(℃)	流量	性能
1	对比	A		0	414	60	125	运行 100 小时后失效
2	本发明	D	偶氮 1	1.5	414	60	125	188 小时后流量和压力不变

[0110] 在 MEMS CIJ 打印头芯片与对比墨一起使用的情况下 (表 6 编号 1), 打印头在喷墨 100h 后失效, 这由观察到流量突然增大而不能保持 414kPa 的恒定压力所表明。对失效器件的目视检查发现, 分隔打印头芯片中的通道的硅膜已腐蚀, 从而导致打印头芯片的物理损坏。相比之下, 即便在喷射本发明的墨 188 小时后, 系统中也未观察到压力或流量的变化。对与本发明的墨一起使用的打印头芯片的目视检查未发现硅通道腐蚀的迹象。很明显, 在 CIJ 系统中使用本发明的墨大大改善了稳健性。