

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09D 17/00

C09D 11/00



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98109805.3

[45] 授权公告日 2005 年 4 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1195809C

[22] 申请日 1998.5.13 [21] 申请号 98109805.3

[30] 优先权

[32] 1997. 5. 13 [33] US [31] 855178

[71] 专利权人 莱克斯马克国际公司

地址 美国肯塔基州

[72] 发明人 K·J·喀什巴格 A·K·苏萨

R·B·瓦特金斯

审查员 殷朝晖

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 黄泽雄

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 用于研磨着色剂的方法

[57] 摘要

一种使用包含 IIIB 族元素和/或镧系元素以及 IVB 族元素的氧化物的研磨介质研磨着色剂结块的方法。该研磨介质的晶粒尺寸小于大约 1.35 微米,并能够用于生产几乎纯净的着色剂浓缩物。

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

1. 一种用于制备着色剂浓缩物的方法, 包含步骤:
 - (a) 混合着色剂和载液以得到一种预混合料; 和
 - (b) 在具有晶粒尺寸小于 1.35 微米的研磨介质的研磨机中研磨该预混合料,其中所述研磨介质是一种包括下列(a)和(b)的陶瓷材料
 - (a) 至少一种选自 IIIB 族金属和镧系元素中的元素; 以及
 - (b) IVB 族元素的氧化物。
2. 按照权利要求 1 的方法, 其中所述着色剂浓缩物用于产生一种喷墨油墨组合物。
3. 按照权利要求 2 的方法, 其中所述着色剂是一种蓝青颜料、洋红颜料、黄色颜料或炭黑。
4. 按照权利要求 1 的方法, 其中所述载液是水性的或非水性的。
5. 按照权利要求 4 的方法, 其中所述载液是水性的且包含选自水、蒸馏水和一种有机溶剂中的至少两种。
6. 按照权利要求 5 的方法, 其中所述有机溶剂选自二元醇、醇、二元醇-醚以及从它们制备出来的混合物。
7. 按照权利要求 1 的方法, 其中所述研磨机为球磨机、卵石磨机、细介质磨机或砂磨机。
8. 按照权利要求 1 的方法, 其中所述研磨介质由钇和氧化锆组成。
9. 按照权利要求 1 的方法, 其中所述晶粒尺寸小于 0.5 微米。
10. 按照权利要求 1 的方法, 其中所述载液还包含一种分散剂。
11. 按照权利要求 10 的方法, 其中所述分散剂是从甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酰基-终端的聚二甲基硅氧烷和甲基丙烯酸硬脂基酯制备出来的三元共聚物。
12. 按照权利要求 1 的方法, 其中在制备所述预混合料的时候加入一种生物杀伤剂。

13. 一种着色剂浓缩物，其中所述着色剂浓缩物是通过权利要求1中所描述的方法制备的。

14. 一种油墨组合物，它含有通过包含以下步骤的方法制备的着色剂浓缩物：

(a) 混合着色剂和载液以得到一种预混合料；和

(b) 在具有晶粒尺寸小于 1.35 微米的研磨介质的研磨机中研磨该预混合料，

其中所述研磨介质是一种包括下列(a)和(b)的陶瓷材料：

(a) 至少一种选自 IIIB 族金属和镧系元素中的元素；以及

(b) IVB 族元素的氧化物。

15. 按照权利要求 14 的油墨组合物，其中所述研磨介质由钇和氧化锆组成。

16. 按照权利要求 14 的油墨组合物在喷墨印刷机上的用途。

17. 按照权利要求 16 的用途，其中所述油墨组合物被加到一个喷墨印刷盒中。

18. 按照权利要求 17 的用途，其中向所述喷墨印刷盒补充油墨。

用于研磨着色剂的方法

本发明涉及一种研磨着色剂结块的新方法。更具体地说，本发明涉及一种通过在载液中用研磨机和小尺寸晶粒的陶瓷介质研磨所述颜料结块使得颜料结块分散在载液中的方法。

喷墨印刷是一种通常在印刷设备和所需印刷字符附着其上的基质不接触的情况下完成印刷的常规技术。这种印刷通过采用不同的方法例如压力喷嘴、静电场、压电元件和/或用于汽相成泡的加热器将油墨从印刷设备的一个油墨喷头中喷射出来而实现。

用于喷墨印刷的油墨组合物通常采用例如水、着色剂和低分子量的水混溶性溶剂。可以使用的着色剂包括染料或颜料。颜料通常是优选的并且它们一般可称为在油墨组合物的所需液体载色剂中不溶的着色剂。因此为了制备颜料基油墨，颜料结块通常被分散在分散剂中以便得到的着色剂浓缩物能够被加到液体载色剂中以产生油墨。

当制备着色剂浓缩物时，颜料结块通常被降低尺寸并被分散在分散剂中。这通常是通过颜料与分散剂的混合，继之以一个研磨步骤来实现的。研磨步骤可在商业上可得到的油墨制备用研磨机如球磨机和卵石磨机中进行。当在这些类型的研磨机中研磨时，通常使用常规的研磨介质如玻璃，不锈钢和氧化锆以增强研磨过程。然而不幸的是，常规的研磨介质增强了研磨过程但同时降低了得到的着色剂浓缩物或随后从其制备出来的油墨组合物的纯度。这种纯度的降低能够导致油墨的变色，油墨 pH 值的改变以及印刷设备的故障。

制备几乎纯净的着色剂浓缩物越来越有意义。因此本发明涉及一种使用例如小晶粒尺寸的研磨介质研磨着色剂以令人惊奇地产生几乎纯净的着色剂浓缩物的新方法。

这里所用的“几乎纯净”被定义指通过电感耦合等离子体-原子发射光谱仪测定的，基于着色剂浓缩物总重量的小于 0.04%，和优选小于大约

0.03%，以及最优选小于大约 0.025%的重量计的杂质。这种杂质来自所用的研磨介质和/或研磨机。

制备颜料基油墨组合物的尝试已有披露。在转让给 Lexmark International, Inc. 的美国专利№5589522 中描述了包含接枝聚合物的水性颜料基油墨组合物。

制备颜料基油墨组合物的其他尝试也已有披露。在转让给 Lexmark International, Inc. 的美国专利申请№08/667268 中描述了包括有含二醇的共溶剂的颜料基油墨组合物。

第一方面，本发明涉及一种用于制备着色剂浓缩物的方法，包含步骤：

(a) 混合着色剂和载液以得到一种预混合料；和

(b) 在具有晶粒尺寸小于大约 1.35 微米的研磨介质的研磨机中研磨所述预混合料。

第二方面，本发明涉及一种通过在本发明第一方面中所描述的新方法制备的着色剂浓缩物。

第三方面，本发明涉及一种从以上描述的着色剂浓缩物制备出来的油墨组合物。

“着色剂”在这里被定义指一种能够在液体中和/或基质上产生颜色的不溶添加剂。可用于本发明的优选着色剂包括颜料。对于可以用于本发明的颜料，除了其能够得到油墨以外，没有任何限制。可以使用通常使用的有机或无机颜料中的任何一种。可以用于本发明的颜料的例子包括偶氮颜料例如缩合和螯合偶氮颜料，和多环颜料例如酞菁、蒽醌、喹吖啶酮、硫靛、异吲哚啉酮、和喹酞酮。其他可用的颜料包括，例如硝基颜料、日光荧光颜料、碳酸盐、铬酸盐、钛氧化物、锌氧化物、铁氧化物和炭黑。本发明所用的优选颜料包括炭黑以及能够生成蓝青的、洋红的和黄色的油墨的颜料。本发明可采用的颜料可以通过常规技术制备，通常为商业上可得到的，并且常在染料索引中被列为例如特定的黄色、橙色、红色、蓝色、绿色、紫色或黑色。

在此应该进一步注意到本发明所用的着色剂可称作着色剂结块或结块，由此结块意味着指着色剂颗粒的混合物或团料。研磨前的着色剂结块的近似直径通常为大约 700nm 至约 1100nm。

这里所限定的“载液”意味着指能够悬浮着色剂的任何液体，包括混合物。载液可以是水性的或非水性的。当水性载体为优选时，它通常选自水、蒸馏水和去离子水。水性载体也可包括含有选自水、蒸馏水、去离子水和混溶有机溶剂中的至少两种的混合物。可采用的混溶有机溶剂的说明性列举包括二元醇（如乙二醇）、醇（如1-丙醇）、二元醇-醚（如聚乙二醇）、二醇（如丙二醇）或从它们制备出来的混合物。优选的水性载体为去离子水。

除了要求它们能够悬浮着色剂，对于可用于本发明的非水性载液基本上没有任何限制。可用于本发明的非水性载液的说明性列举包括油例如矿物油、桐油和豆油以及有机溶剂如聚乙二醇、甘油和2-吡咯烷酮。

当着色剂和载液混合（例如在烧杯或常规的混合容器中）时，得到的混合物称作预混合料。预混合料的形成可通过例如搅拌、混合、摇混或搅动（以任何本领域认可的技术）着色剂和载液来促进以保证着色剂被润湿并悬浮其中。

当载液为混合物时，它通常含有基于载液总重量的从大约 5.0%至大约 95.0%，和优选从大约 10.0%至大约 80.0%，以及最优选从大约 20.0%至大约 70.0%的重量计的混溶有机溶剂，包括其中包含的所有范围。

预混合料通常包含基于预混合料总重量的不多于大约 35.0%，和优选不多于大约 20.0%，以及最优选不多于大约 10.0%的重量计的着色剂结块（如颜料）。

在预混合料的制备之后，将预混合料加到一个例如通常用作制备油墨组合物的研磨机中。可采用的研磨机的说明性列举包括例如球磨机、卵石磨机、细介质磨机、玻璃球磨机以及砂磨机。这些研磨机是商业上可以得到的并在教科书例如由 John Wiley & Sons, Inc. 1979 年第二版的 Paint Flow and Paint Dispersion [油漆流动和油漆分散]，中有所描述。

本发明所用的研磨介质能够以如此方式研磨预混合料中的着色剂结块以致于能够降低结块的近似直径尺寸，导致生成着色剂颗粒或着色剂集料（尺寸降低的结块）。这样研磨介质具有足够的硬度和韧性使它不会在研磨过程中被损害。“近似直径”被定义指结块直径的估计值。在这里讨论这种直径是由于着色剂结块通常不是能够被更准确测量直径的理想球体。

对结块直径的降低程度基本上没有限制，而且结块可降低到它们最初的颗粒（单个颗粒）尺寸。然而结块通常被降低尺寸成为集料，其中它们的近似直径被降低到小于大约 600nm，和优选小于大约 400nm，以及最优选小于大约 200nm，包括其中包含的所有范围。

再有本发明采用的研磨介质的晶粒尺寸小于大约 1.35 微米。但晶粒尺寸优选地小于大约 1.0 微米，并且最优选小于大约 0.5 微米，包括其中包含的所有范围。“晶粒”通常被认作是被具有不同结晶取向的其他晶粒所包围的，具有均匀结晶取向的一部分研磨介质。

本发明采用的研磨介质优选为陶瓷材料，该陶瓷材料包含：

- (a) 至少选自 IIIB 族金属和镧系元素中的一种；以及
- (b) IVB 族元素的氧化物。

这里所用的“陶瓷”被定义指通过例如一种依赖于热作用的工艺制备出来的材料。这种工艺通常为焙烧或煅烧工艺。还有当制备这种陶瓷时，IIIB 族金属和/或镧系元素起作用以稳定 IVB 族元素的氧化物。

通常研磨介质具有基于研磨介质总重量的大约 80.0%，和优选地为大约 85.0% 以及最优选地为大约 90.0% 的以重量计的 IVB 族元素的氧化物。最优选的研磨介质是由作为 IIIB 族金属的钇和作为 IVB 族元素氧化物（YTZ）的氧化锆组成的一种，包括那些可从例如 S.E. Firestone Assoc., Inc 买到的。

IIIB 族元素、镧系元素和 IVB 族元素被定义为在 CRC Press 于 1975-1976 年出版的第 56 版 Handbook of Chemistry and Physics [化学和物理手册] 的周期表中所描述的元素。

除了要求研磨介质处于有利于研磨着色剂结块的形态，对于研磨介质的形态一般没有任何限制。通常研磨介质是球状的、圆柱状的或立方体的。研磨介质优选地为球状的且直径为大约 0.1mm 至大约 25.0mm，包括其中包含的所有范围。

在此进一步注意到本发明采用的载液可以且优选地与一种本领域认可的分散剂混合。当与一种本领域认可的分散剂混合时，得到的载液-分散剂混合物通常含有基于混合物总重量的不多于大约 40.0%，和优选地不多于大约 30.0% 以及最优选地不多于大约 25.0% 的以重量计的分散剂。如果需

要，载液可含有 100 % 的分散剂只要分散剂在室温左右为一种液体。

对于本发明可采用的分散剂基本上没有任何限制。实际上任何可在油墨组合物中用于分散着色剂的聚合的或非聚合的分散剂都可用于本发明。非聚合分散剂的说明性列举包括萘磺酸，木素硫酸钠和硬脂酸甘油酯。聚合分散剂的说明性列举包括无规、嵌段和接枝聚合物，其中聚合物的性质可为阴离子的、阳离子的或非离子的。当采用水性载液时，聚合分散剂通常具有用于水溶性的亲水链段和用于颜料相互作用的憎水链段。还有这里所用的聚合分散剂意味着包括均聚物、共聚物（包括三元共聚物）、不混溶的混合物和混溶的混合物。

由于本发明中的聚合分散剂通常仅被限制到它们能够分散油墨组合物中的着色剂的程度，所以可用于制备这种聚合分散剂的前体单元不受限制。这里所用的“前体”意味着包括单体的和大分子的单元。

可用于制备这种聚合分散剂的单体单元的总的列举包括例如丙烯酸单体、苯乙烯单体和具有胺基的单体。可采用的单体的说明性例子包括丙烯酸和甲基丙烯酸、丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺。

通常采用的聚合分散剂可以是任何商业上可得到的那些以及可通过包括例如单体单元的阳离子、阴离子、基团转移聚合或自由基聚合的常规方法制备的聚合分散剂。

通常优选的可用于本发明的聚合分散剂为从三种特定前体制备出来的无规三元共聚物。通常优选的前体包括单体的和大分子的前体，包括选自丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯中的至少一种，选自丙烯酰基-和甲基丙烯酰基-终端的聚二烷基硅氧烷中的至少一种以及选自丙烯酸硬脂基酯、甲基丙烯酸硬脂基酯、丙烯酸月桂基酯和甲基丙烯酸月桂基酯中的至少一种。用甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酰基-终端的聚二甲基硅氧烷和甲基丙烯酸硬脂基酯（各自的摩尔比为 22:1:1）制备的分散剂是最优选的。

从这些前体制备出来的聚合分散剂可通过使用包括自由基聚合的本领域认可的技术聚合单体的和大分子的前体来制得。对可用于本发明的最优选聚合分散剂的更详尽描述可在美国专利申请系列 No 08/578138 和 08/667269 中发现，其所披露的内容已在此被引用作为参考。

通常当从本发明制得的着色剂浓缩物制备油墨时，载液、分散剂和着色

剂例如被合并和被混合。得到的预混合料被转移至一个常规的研磨机，优选为细介质研磨机中。

所用研磨机通常含有一个研磨腔，而研磨腔通常含有基于研磨腔总体积的大约 10.0%至大约 95.0%，和优选地从大约 60.0%至大约 90.0%的体积计的研磨介质，包括其中包含的所有范围。

在将预混合料转移至研磨机之后，粉碎预混合料。对研磨进行的时间一般没有限制。唯一的限制是得到的着色剂浓缩物可用于产生能够被印在基质上的油墨。

最优选地，预混合料在研磨机中研磨一段时间直至导致具有小于大约 200 微米的着色剂集料的着色剂浓缩物。这种着色剂浓缩物优选地用于制备能够被用在喷墨印刷机如由 Kentucky, Lexington 的 Lexmark International, Inc. 制造和生产的 2030、2050 和 7000 型喷墨印刷机上的喷墨油墨组合物。当用于这种印刷机时，将油墨加到可被移去和/或补充的喷墨印刷盒中。喷墨印刷盒中通常至少具有一条从至少一个油墨储腔延伸至喷墨印刷头的油墨流动通道。对具体印刷盒的更详尽说明已在转让给 Lexmark International, Inc. 的美国专利 No. 5576750 中描述，其所披露的内容已在此被引用作为参考。

一旦研磨完成，通过例如一个过滤步骤将得到的着色剂浓缩物从研磨机和研磨介质中分离出来。至此，着色剂浓缩物可以被用于制备油墨组合物了。

油墨组合物通常是通过在一个本领域认可的混合容器如烧杯中混合着色剂浓缩物和油墨组份而制得的。油墨组份包括例如湿润剂如甘油和山梨醇；生物杀伤剂；杀真菌剂；杀菌剂；渗透剂如 1,2-己二醇和乙炔衍生物；表面活性剂如聚有机硅氧烷；抗凝聚剂；抗卷曲剂；缓冲剂；螯合剂如 EDTA 和反渗透剂。向生产预混合料的步骤中加入一些油墨组份是落入本发明范围的，但必须要求这些油墨组份不影响着色剂浓缩物的生成。在通常优选的具体例中，生物杀伤剂是在制备预混合料的同时与载液和着色剂一起加入的。

对油墨组份和着色剂浓缩物加到混合容器中的顺序基本上没有限制。唯一的限制是得到的组合物为一种能够被印在基质上的油墨组合物。再有可

在本发明中采用任何混合、搅拌或搅动步骤以促进油墨组合物的生成。进而在室温和大气压下进行混合、搅拌或搅动步骤是落入本发明范围的；然而可以变化压力和温度以助于着色剂浓缩物以及从其制备出来的油墨组合物的生成。此外应该注意到本发明所描述的方法可以是间歇的或连续的。

以下实施例是用于说明和帮助对本发明的理解。实施例并不意味着限定本发明。

在一个反应容器中装入由 22.8g (265mmol) 甲基丙烯酸、 7.84g (8.7mmol) 单甲基丙烯酰氧基丙基-终端的聚二甲基硅氧烷、 2.95g (8.7mmol) 甲基丙烯酸硬脂基酯、 2.06g (9.9mmol) 1-十二烷基硫醇、 0.64g (2.84mmol) 2,2-偶氮二异丁酸二甲酯以及 100ml 异丙醇制成的溶液。用氩气将得到的混合物脱气(通过使用一个 Firestone 阀反复进行部分抽空后回注氩气而完成的)然后加热至 70 °C 大约 16 小时。让混合物冷却至室温左右并随后在搅拌的同时慢慢加入 1.0l 己烷。通过真空过滤将得到的固体产品(聚合分散剂)分离出来并在 80 °C 下真空干燥一夜。反应产率大约为 85%。分离出来的干燥聚合分散剂(本发明的优选分散剂)通过质子 NMR 和 GPC 分析来表征。

聚合分散剂的备用溶液可通过在具有一个磁搅拌器的热板上将 40.0g 去离子水装入一个 400ml 烧杯中制备。与去离子水同时加入的是 12.0g 干燥的聚合分散剂以及 18.0g 20% 的 KOH。将得到的混合物加热至大约 50 °C 达 2 小时左右。通过加入 20% 的 KOH 将混合物的 pH 值调至 7.5。然后向混合物中加入去离子水使得到的溶液重量达到 100.0g (12% 的聚合分散剂)。

然后在第二个烧杯中装入 133.33g 以上制备的聚合分散剂溶液, 202.67g 去离子水以及 64.0g 碳黑。用一个商品化的搅拌机搅拌该内容物。然后将所得的混合物加入到一个具有 0.8mm 钨稳定的氧化锆研磨介质的研磨机(可从 Premier, Inc. 买到的细介质研磨机)中。研磨机的研磨腔装有大約 80.0% 体积的介质。将该混合物研磨大约 90 分钟, 得到一种意想不到地显示出小于大约 0.02% 杂质(通过电感耦合等离子体-原子发射光谱仪(ICP 分析)测定)的碳黑浓缩物。

将 10.0g 重均分子量大约为 400 的聚乙二醇加入至第三个烧杯中。然后

在一根磁搅拌棒的搅拌下加入 10.0g 的 1,3-丙二醇。在得到均匀混合物之后，边搅拌边加入 61.05g 的去离子水。在搅拌下将 0.20g 商业上可得到的含有 1,2-苯并-异噻唑啉-3-酮的生物杀伤剂溶液加入所得的混合物中，得到一种油墨载色剂。

将 18.75g 的以上制备的碳黑浓缩物加入最后一个烧杯中，并在搅拌下慢慢加入以上制备的所有油墨载色剂。使用一个商业上可得到的具有一组圆盘过滤器的压滤装置将所得的组合物过滤至 1.2 微米。过滤得到的溶液是一种几乎纯净的碳黑油墨组合物。

下表中的数据是用于说明在本发明中所得到的意想不到的且优异的性能。除了使用常规的研磨介质替代钇稳定的氧化锆，被按项叙述的所有着色剂浓缩物已按照与实施例中所描述的相同的方法制备出来。

表

项目（着色剂浓缩物）	常规的研磨介质 ^A	污染水平 ^B
1	不锈钢	0.04%
2	硅酸锆	0.65%
3	氧化锆	7.62%
4	玻璃	0.25%

^A 所有研磨介质是商业上可得到的；平均直径为大约 1.0 毫米。

^B 污染水平指基于着色剂浓缩物总重量的污染物的重量%，其中污染物来自研磨介质和/或研磨机。除了项目 3 中的污染水平是用一个离心机来测定的，所有的污染水平都是通过 ICP 分析来测定的。

数据显示通过本发明可得到一种杂质至少减少大约 100 % 的着色剂浓缩物（实施例相对常规的研磨介质）。