



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98109834.7

[45] 授权公告日 2004 年 8 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1161431C

[22] 申请日 1998.5.13 [21] 申请号 98109834.7
[30] 优先权
[32] 1997.5.13 [33] US [31] 855413
[71] 专利权人 莱克斯马克国际公司
地址 美国肯塔基
[72] 发明人 R·G·格纳里克 A·M·皮尔森
A·V·甘盖尔
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 1 页 说明书 10 页

[54] 发明名称 制备用于油墨的颜料分散液的方法

[57] 摘要

本发明涉及制备用于油墨的分散液的方法，以及由此得到的油墨。该方法包括制备包括着色剂团块的分散液和用塑料介质减小团块的尺寸。该分散液是通过把着色剂团块分散在分散剂中而形成的，也可以非必要地在液体载体例如蒸馏水或去离子水的存在下进行分散。分散液中的着色剂可以是炭黑、黄、青或洋红色颜料、或它们的混合物。研磨介质优选为塑料介质，例如聚苯乙烯。

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

1、一种制备用于油墨的分散液的方法，该方法包括步骤：

a) 混合分散剂和具有最初尺寸的着色剂，形成预混合物；和

b) 用塑料介质作为研磨介质减小着色剂的最初尺寸，得到着色剂团粒和着色剂颗粒中的至少一种，

其中所述分散剂是一种共聚物，它是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和选自丙烯酸十八烷基酯、甲基丙烯酸十八烷基酯和甲基丙烯酸月桂基酯中的至少一种的聚合反应产物。

2、根据权利要求1的方法，其中分散液是通过把着色剂分散在分散剂中而制备的。

3、根据权利要求2的方法，还包括把液体载体加入到分散液中的步骤。

4、根据权利要求3的方法，其中该液体载体是蒸馏水或去离子水、甲苯、异丙醇、豆油、菜子油、桐油、矿物油、或它们的混合物。

5、根据权利要求1的方法，其中着色剂是颜料，该颜料是炭黑或黄、青、洋红、红、绿或橙色颜料。

6、根据权利要求1的方法，其中该研磨介质的堆积密度小于1.45kg/l。

7、根据权利要求1的方法，其中研磨介质是聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚酰胺、聚氨酯、聚丙烯酸、或由此制备的共聚物或混合物。

8、根据权利要求7的方法，其中研磨介质是聚苯乙烯。

9、根据权利要求1的方法，其中塑料是球形的、圆柱形的或立方形的。

10、根据权利要求1的方法，其中着色剂是颜料团块。

11、根据权利要求1的方法，其中着色剂的最初尺寸是在细介质磨机中减小的。

12、根据权利要求1的方法，其中分散剂是由甲基丙烯酸、甲基丙烯酸十八烷基酯和聚二甲基硅氧烷制备的丙烯酸三元共聚物。

13、根据权利要求1的方法，其中，与预混合物的PH值相比，分散液PH值的改变不大于 $\pm 7.0\%$ 。

制备用于油墨的颜料分散液的方法

本发明涉及制备油墨的改进方法。具体地说，它涉及制备可以用于油墨组合物的着色剂分散液的改进方法。

通常，油墨包括着色剂例如颜料或染料化合物。例如，颜料基油墨通常这样制备，即把单个颜料颗粒聚集在一起时形成的颜料团块分散在分散剂中。通过用常规研磨介质例如玻璃、不锈钢或氧化锆研磨颜料分散液来减小颜料团块的尺寸。

例如，当制备用于喷墨油墨的颜料分散液时，已经发现常规的研磨介质是不适合的，因为它们使分散液的 PH 值变（通常是增加）至不合适的水平，或导致分散液的污染。过高的 PH 值可以导致与油墨加工和印刷的设备之间不相容的油墨。污染可以导致例如由上述颜料分散液制备的油墨变色。

本发明是基于这样的发现，即用于研磨着色剂分散液的塑料介质在令人满意地降低颜料分散液中着色剂团块的尺寸的同时，并未不适当地改变 PH 或不适当地污染分散液。并且，使用这里所述的塑料介质意想不到地产生了具有优异色范围的油墨组合物。

油墨通常是被分散或溶解在载色剂（vehicle）或载体中以形成可以印刷在基质上并可以干燥的液体或浆料的着色剂的混合物。所用的着色剂一般是颜料、色淀、染料或它们的混合物。在印刷过程中，载色剂作为着色剂的载体而起作用，而且在大多数情况下，用于把着色剂粘固着在基质上。油墨可以以薄膜形式施涂在许多基质例如纸、纸板、金属板、金属薄片、塑料膜、模制塑料制品、纺织品和玻璃上。

美国专利 № 5,158,606 和 4,038,241 公开了可以含有聚苯乙烯作为组分例如作为颜料乳化剂的油墨。然而，这些参考文件把聚苯乙烯作为一种组分加入到油墨中，而没有把聚苯乙烯作为研磨介质。

美国专利 № 5,158,607 指出，可以通过把颜料分散在载色剂中并乳化其

中的聚合物胶乳而形成耐擦掉的印刷油墨。

本发明的一个目的是提供一种通过制备包括着色剂团块的分散液并用基本上不物理退化或与分散液不发生化学作用的研磨介质降低团块的尺寸而制备用于油墨的分散液的方法，并确实得到了改进的油墨色范围。

另一个目的是提供一种制备用于油墨的分散液的方法，其中研磨介质可以降低分散液中着色剂团块的尺寸，而基本上消除了污染、不适当的变色和例如油墨中着色剂的过早沉积。

另一个目的是提供一种制备用于油墨的分散液的方法，其中研磨介质可以降低分散液中着色剂团块的尺寸，而不会不适当地改变分散液或由此制备的油墨的 PH 值。

这里应当注意，着色剂指的是，当将其放在液体载色剂中时，需要用分散剂进行分散以生产油墨的任何着色剂。因此，此类着色剂可以包括不溶的染料，并最好是颜料。

为了实现这些以及其它优点，按照这里具体且广泛描述的本发明的目的，一方面，我们描述制备用于油墨的分散液的方法，该方法是把分散剂与具有最初尺寸的着色剂团块混合，然后用塑料介质降低着色剂团块的最初尺寸。优选的是，通过把着色剂团块分散在分散剂中而形成分散液，也可以在液体载体例如蒸馏水或去离子水的存在下进行分散。着色剂在分散液中可以是任何颜色，包括由黄、青、炭黑或洋红色颜料或它们的混合物所产生的颜色。塑料介质最好是堆积密度小于约 1.45kg/l、优选小于约 1.00kg/l 和最优选小于约 0.75kg/l 的研磨介质，包括其中所包括的所有范围。此类塑料介质包括例如具有苯乙烯、碳酸酯、酰胺、酯或聚氨酯衍生骨架的介质，包括由它们所制备的共聚物和混合物。塑料介质的形状和尺寸最好可以降低着色剂团块的尺寸。

本发明也涉及由所公开的方法而得到的分散液以及包括此类分散液的油墨。

前面的概括描述和下面的详细描述都只是举例性的和说明性的，它们不构成对所要求的发明的限制。

例如，形成油墨可以分两步进行：形成着色剂（例如颜料）分散液，然后把着色剂分散液加入到液体中形成油墨。另外，例如形成着色剂分散

液可以分三步进行：润湿、研磨和分散，不过这些步骤可以相互交错，且通常不限于任何顺序。

润湿步骤通常先排出吸附在着色剂团块表面上的气体或其他污物，然后使润湿载色剂附着到着色剂表面上。为了加强润湿过程，最好通过机械方法把研磨之前组成团块的团粒（尺寸降低的团块）和着色剂颗粒分开，使新制备的着色剂表面暴露在湿润载色剂中。

研磨过程（另一个步骤）降低了着色剂团块的尺寸。着色剂团粒和颗粒通常聚集成相对松堆积的团块。研磨降低了着色剂团块的尺寸，并把该团块分离成独立的团粒和颗粒中的至少一种，借此暴露出更多的着色剂表面积。由于可用于润湿的着色剂表面积增加，因此着色剂团粒和颗粒更好地分散在润湿载色剂中，可以得到更好的着色剂分散液。

研磨过程一直进行到得到所需要的团块（团粒或颗粒）尺寸为止，该尺寸取决于多个参数，例如分散液所要求的用途、分散液加入到其中的油墨的类型、所用的研磨设备和介质的类型，以及所要求的在油墨设备中的通过量和停留时间。在本发明中，最好降低团块的平均尺寸，使研磨后得到的团粒和/或颗粒尺寸小于约 500nm，优选小于约 300nm 和最优选小于约 200nm，包括其中所包括的所用范围。

在分散步骤中，湿润的团粒和颗粒分散在整个液体载色剂中，有效地分离了单个颗粒或留下的团粒。每一个颗粒或团粒都被足够的分散剂包围着，使得颗粒和/或团粒之间的接触达到最小。如果颗粒或团粒在液体载色剂中再聚集（形成团块），该作用称为絮凝或聚集，它将导致处理或印刷设备出现故障。

在本发明中，着色剂（优选为颜料）可以是本领域熟知的无机或有机颜料。对于可以用于本发明的颜料，除了它们能够得到油墨以外，没有任何限制。可以使用通常使用的任何有机或无机颜料。可以用于本发明的颜料的例子包括偶氮颜料例如缩合的和螯合的偶氮颜料；多环颜料例如酞菁、蒽醌、喹吖啶酮、硫靛、异吲哚啉酮、喹酞酮。可以使用的其它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。此类颜料可以通过常规技术制备，并且它们大多数是市场上可以买到的。优选的是，着色剂是一种颜料，可以是炭黑、黄、

青、洋红、红、绿或橙色颜料中的任意一种，或它们的任意组合。更优选的是，颜料是颜料黄 74、颜料蓝 15：4 或颜料红 122。

通常分散剂可以同时作为润湿载色剂和稳定颗粒和/或团粒的载色剂。对于可以用于本发明的分散剂基本没有限制。事实上，可以用于制备颜料基油墨组合物的任何非聚合或聚合的分散剂都可以用于本发明。通常优选的分散剂是聚合分散剂。此类聚合分散剂的例子包括无规、嵌段和接枝聚合物，因此聚合物的性质可以是阴离子、阳离子或非离子的。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疏水链段。而且，这里所用的聚合分散剂包括均聚物、共聚物（包括三元共聚物）、不溶混的混合物和溶混的混合物。

由于对本发明的聚合分散剂的限制通常只在于它们能够把着色剂分散在油墨组合物中，因此对可以用于制备此类聚合分散剂的前体单元没有限制。这里所用的前体包括单体单元和大分子单元。

可以用于制备此类聚合分散剂的单体单元的一般性例子包括例如丙烯酸单体、苯乙烯单体和具有氨基的单体。可以使用的单体的例子包括丙烯酸和甲基丙烯酸、丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺。

通常使用的聚合分散剂可以是市场上可以买到的以及通过常规技术（包括例如缩合和加成聚合例如单体单元的阴离子、基团转移或自由基聚合）制备的聚合分散剂。

可以用于本发明的、通常优选的聚合分散剂是由三种前体制备的无规三元共聚物。最优选的前体包括单体和大分子前体，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和选自丙烯酸十八烷基酯、甲基丙烯酸十八烷基酯和甲基丙烯酸月桂基酯中的至少一种。这里特别优选的聚合分散剂称为 LexmarkTM 丙烯酸三元共聚物，它是通过聚合甲基丙烯酸、甲基丙烯酸十八烷基酯和二甲基硅氧烷而制备的。

可以通过本领域认可的技术（包括自由基聚合）使单体和大分子前体聚合，从而由这些特别优选的前体制备聚合分散剂。关于可以用于本发明的最优选聚合分散剂的更详细描述可以在序号为 08/578,138 和 08/667,269 的美国专利申请中看到，这里将它们引入作为参考。

为了有助于进行我们的分散过程，可以向着色剂和分散剂中加入非必要的液体载体。该液体载体稀释并改善了颜料分散液的粘度。液体载体与所选的着色剂和所选的分散剂必须是可以溶混的。合适的液体载体包括在这些参数范围内可以操作的那些物质，例如水、甲苯、异丙醇、豆油、菜子油、桐油、矿物油、和它们的混合物。优选的是，液体载体为蒸馏或去离子水。

为了减小着色剂团块的大小，可以使用常规的研磨设备，包括涂抹器式或剪切式磨机、粉碎机式或冲击式磨机、或同时具有剪切和冲击作用的混合式磨机。具体的磨机包括球磨机、高速轮盘搅拌器式磨机、高速冲击式磨机、三辊磨机、高速石、玻璃球介质磨机、和高速盘式分散器。优选的是，本方法可以使用细介质磨机。

在研磨过程中，团块大小的减小是通过使着色剂团块在磨机中相邻的研磨介质之间流动所造成的。我们推论，在此过程中，常规的研磨介质例如不锈钢和氧化锆将发生物理退化（例如，通过切削、磨损、腐蚀等），从而导致污染和变色。我们还推论，在此过程中，常规的研磨介质例如玻璃将与着色剂分散液发生化学反应，从而导致分散液或由此制备的油墨的PH值发生不适当的变化。不适当的PH值变化一般是，与预混合物（研磨之前的分散剂和着色剂混合物）的PH值相比，分散液PH值的增加超过约8.0%，更常见的是PH值的增加超过约13.0%。

我们意想不到地发现，其它物质作为研磨介质可以避免该化学作用或物理退化，或可以使该化学作用或物理退化减至最小。

因此，只要该物质例如可以减小或消除分散液的污染、减小或消除油墨的变色、产生更大的油墨色范围、不使分散液或由此制备的油墨的PH值产生不适当的变化，或对分散液的稳定性没有不利影响，该物质就可以用作我们方法的研磨介质。然而，该研磨介质必须能够把团块的大小减小至要求值。

具体地说，我们已经发现，塑料作为研磨介质可以避免或减少通常的化学作用或物理退化。塑料介质例如市售的聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚酯、聚酰胺、聚胺酯、聚丙烯酸和由此所制备的混合物和共聚物都可以作为研磨介质。优选的是用聚苯乙烯作为研磨介质。

研磨介质可以具有足以减小着色剂团块尺寸的形状或尺寸。研磨介质的尺寸取决于多种因素，例如所选研磨机的类型和研磨介质的形状。研磨介质可以具有任何形状例如基本上为球形的、圆柱形的或立方形的。本发明的研磨介质最好是聚苯乙烯球，例如 Norstone, Inc 的市售品。另外，当使用球体时，它们的直径通常是约 0.3 至约 1.5mm，优选约 0.6 至约 0.9mm，包括其中包括的所用范围。

这里所用的研磨介质具有令人满意的物理和化学特性，该介质在研磨过程中不会发生物理退化或化学作用。例如，研磨介质具有足够的物理强度（例如，抗拉强度和抗撞击强度）和足够的柔韧性（例如，断裂延伸率 % 和堆积密度），可以基本上承受住研磨过程中的应力和应变。作为其它例子，研磨介质是由基本上不以任何可测量的方式与着色剂分散液发生化学反应的化合物或物质组成的。

因为它在研磨过程中基本上不发生化学作用，因此，意想不到的是，研磨介质使最初预混物（研磨之前的分散剂和颜料）PH 值的改变不大于约 $\pm 7.0\%$ ，优选不大于约 $\pm 5.0\%$ 。因此研磨介质使分散液 PH 值的升高或降低不会超过这样的程度，以致由此制备的油墨与例如喷墨印刷设备不相容。

由于本发明的研磨介质在研磨过程中不发生物理退化，该研磨介质可以减少或消除分散液的污染，该污染可通过对本发明制备的油墨和用常规介质制备的油墨进行肉眼观察和比较而确定。由常规研磨介质引起的污染使得油墨变色并且在短期内导致肉眼可观察到的沉淀。因此，本发明的研磨介质减少或消除该变色和过早的沉淀。另外，意想不到地是，本发明在使最初预混物 PH 值的变化为最小的同时，又减少了分散液和由此制备的油墨中的沉淀。

把着色剂（不溶的染料或颜料）分散液与附加的配料混合形成油墨。当附加的配料与颜料分散液混合时，将得到具有最佳应用和操作性的油墨组合物。因此，可以加入任何油墨配料或配料的混合物，这取决于所需要的最佳应用和操作性。例如下列配料可以加入到着色剂分散液中形成油墨：1,3 - 丙二醇，PEG400，LexmarkTM 丙烯酸三元共聚物（由单体：甲基丙烯酸、甲基丙烯酸十八烷基酯、聚二甲基硅氧烷制备）和去离子水。

也可以向油墨中加入其它添加剂。这些添加剂包括例如干燥剂、蜡、抗氧化剂和各类添加剂例如润滑剂、表面能改性剂、增稠剂、胶凝剂、消泡剂、湿润剂、生物杀伤剂、螯合剂、熟制剂和抗卷曲剂。

油墨的一个重要性质是颜色。颜色可以用例如称为 L^* 、 a^* 和 b^* 值的特征描述。油墨可以得到的色区域或色范围取决于由这些值得到曲线图的面积。该面积越大，油墨可以得到的色区域/范围越大。再次让人意想不到的是，与通过常规研磨介质制备的油墨相比，我们的油墨制造中所用的研磨介质使油墨的色区域改善了至少约 10 %，优选至少约 15 %，最优选至少约 20 %。

下面通过实施例描述我们的方法，这些实施例不以任何方式作为本发明范围的限制。

实施例

在下面的实施例中，通过把着色剂、分散剂和蒸馏水在混合器中混合（一般混合 30 分钟），借助分散剂使着色剂充分湿润，从而形成分散液。把该混合物转移到已经加入了所选介质的细介质磨机中（例如由 Eiger Machinery, Inc 制造的细介质磨机）。研磨一直进行到平均粒度小于约 200nm（用 Leeds + Northrup Microtrac UPA150 测定）为止。把所得到的分散液从磨机中排出。每个实施例的操作参数如下。

把分散液与附加的配料混合制备具有如下组成的油墨：3 % 颜料、10 % 1，3 - 丙二醇、10 % PEG400、以及余量的 Lexmark 丙烯酸三元共聚物和去离子水。用 Minolta 分光光度计 CM - 2002 在涂覆油墨的喷墨印刷纸上（Lexmark 高清晰度优质喷墨印刷纸）测定这些油墨的 L^* 、 a^* 、 b^* 值。表 1 中的数据描述了关于色范围改进的令人意想不到的结果。

实施例 1

颜料	颜料黄 74
介质	硼硅酸盐玻璃
颜料: 分散剂	3.25: 1.0
固体	30 %
研磨速度	5000 rpm
研磨时间	4 小时

最初的 PH	7.53
最终的 PH	9.66
外观	泥黄色
实施例 2	
颜料	颜料黄 74
介质	YTZ (钇处理的氧化锆)
颜料: 分散剂	2.0: 1.0 - 4.0: 1.0
固体	20 - 30 %
研磨速度	2000 - 5000 rpm
研磨时间	4 小时
最终的 PH	7.2 - 7.6
外观	黄绿色且带有沉淀物
实施例 3	
颜料	颜料黄 74
介质	聚苯乙烯
颜料: 分散剂	1.0: 1.0 - 4.0: 1.0
固体	20 - 30 %
研磨时间	4 小时
研磨速度	3500 rpm
外观	亮黄色; 无沉淀物
实施例 4	
颜料	颜料蓝 15: 4
介质	硼硅酸盐玻璃
颜料: 分散剂	2.5: 1.0
固体 %	25 %
研磨速度	5000 rpm
研磨时间	4 小时
最初的 PH	7.62
最终的 PH	9.84
实施例 5	

颜料	颜料蓝 15： 4
介质	YTZ
颜料： 分散剂	4.0： 1.0 - 1.0： 1.0
研磨速度	2000 - 5000 rpm
固体	20 - 30 %
研磨时间	4 小时

实施例 6

颜料	颜料蓝 15： 4
介质	聚苯乙烯
颜料： 分散剂	2.5： 1.0
固体	25 %
研磨时间	4 小时
研磨速度	5000 rpm
平均最初的 PH	7.85
平均最终的 PH	8.37

实施例 7

颜料	颜料红 122
介质	YTZ
颜料： 分散剂	4.0： 1.0
固体	30 %
研磨时间	4 小时
研磨速度	5000 rpm
最初的 PH	8.03
最终的 PH	8.28

实施例 8

颜料	颜料红 122
介质	聚苯乙烯
颜料： 分散剂	4.0： 1.0
固体	30 %
研磨时间	4 小时

研磨速度	5000 rpm
最初的 PH	7.25
最终的 PH	7.22

表 1

样品	油墨	L [*]	a [*]	b [*]
1	实施例 2	91.83	-11.86	81.46
2	实施例 5	47.74	-3.76	-51.26
3	实施例 7	61.14	48.95	-10.61
4 ^{i*}	实施例 2&7	57.88	38.69	42.54
5 ^{i**}	实施例 2&5	42.50	-42.82	13.80
6 ^{i***}	实施例 5&7	33.73	16.30	40.73
7	实施例 3	91.36	-11.75	91.67
8	实施例 6	48.68	-5.54	-51.76
9	实施例 8	57.57	59.64	-10.84
10 ^{i*}	实施例 3&8	54.81	50.30	47.02
11 ^{i**}	实施例 3&6	42.30	- 47.27	20.33
12 ^{i***}	实施例 6&8	29.11	21.37	-42.99

i = 相应实施例的油墨的 50 : 50 的混合物, 它是通过减色法混合即在一中着色物之上印刷另一种着色物而制备的。

i^{*} = 红, i^{**} = 绿, i^{***} = 蓝

在单腔喷墨印刷机的墨盒中加入实施例 2、5、7、(对比) 3、6 和 8 (用聚苯乙烯介质制备的油墨) 中制备的油墨。用市售的宽行喷墨印刷机印刷彩色方块 (面积 9cm²)。用 Minolta 分光光度计 (CM - 2002) 测定每一个方块的 L^{*}、a^{*}、b^{*} 值。以 a^{*} 和 b^{*} 为坐标画图。比较所得图形的面积 (把对比的与聚苯乙烯的比较)。用聚苯乙烯作为研磨介质制备的油墨的图形的面积比用 YTZ 作为研磨介质制备的油墨的图形的面积大大约 30.0 %。这令人意想不到地表明, 色范围增大了约 30.0 %。