



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104136555 B

(45)授权公告日 2016.12.21

(21)申请号 201280068791.0

(22)申请日 2012.04.24

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104136555 A

(43)申请公布日 2014.11.05

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.07.31

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2012/034764 2012.04.24

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/162513 EN 2013.10.31

(73)专利权人 惠普发展公司,有限责任合伙企业
地址 美国德克萨斯州

(72)发明人 V·卡斯佩奇克 C·J·鲁德
V·贾库贝克

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 赵苏林 万雪松

(51)Int.Cl.
G09D 11/326(2014.01)

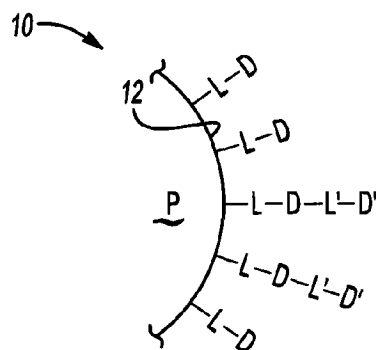
(56)对比文件
US 4113691 A,1978.09.12,
CN 1342731 A,2002.04.03,
CN 101094888 A,2007.12.26,
CN 101166795 A,2008.04.23,
WO 2011/103939 A1,2011.09.01,
审查员 郭志强

权利要求书2页 说明书13页 附图2页

(54)发明名称
喷墨墨水

(57)摘要

喷墨墨水,包括结合入水性墨水载体的颜料。颜料包括金属氧化物和/或混合金属氧化物颗粒和结合到颗粒外表面以在外表面上形成包覆层的多个反应的分散剂分子。反应的分散剂分子通过反应的分散剂分子的硅烷醇连接基团结合到金属氧化物和/或混合金属氧化物颗粒上。相对于金属氧化物和/或混合金属氧化物颗粒的wt%,包覆层存在的量为从大约10wt%-大约50wt%。



1. 喷墨墨水,其包含:
水性墨水载体;和
引入所述水性墨水载体的颜料,该颜料包含:
任何金属氧化物颗粒或混合金属氧化物颗粒,每个颗粒具有外表面;以及
结合到所述每个颗粒的外表面以在其上形成包覆层的多个反应的分散剂分子,该多个反应的分散剂分子通过该反应的分散剂分子的硅烷醇连接基团结合;
其中相对于所述任何金属氧化物颗粒或混合金属氧化物颗粒的wt%,所述包覆层的存在量为10wt%至50wt%,
且其中所述多个反应的分散剂分子是多个反应性分散剂分子的反应产物,该反应性分散剂分子选自包含磷酸根和包含羧酸根的反应性分散剂。
2. 如权利要求1限定的喷墨墨水,其中每个所述任何金属氧化物颗粒或混合金属氧化物颗粒具有0.1 μm 至1 μm 的粒度。
3. 如权利要求1限定的喷墨墨水,其中所述任何金属氧化物颗粒或混合金属氧化物颗粒选自折射率为1.6至3.0的金属氧化物或混合金属氧化物。
4. 如权利要求1限定的喷墨墨水,其中所述金属氧化物选自锆的氧化物、铝的氧化物、钪的氧化物、铋的氧化物、铟的氧化物、镉的氧化物、铊的氧化物和铋的氧化物,或者其中混合金属氧化物选自 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ 、 PbTiO_3 、 SrTiO_3 、 ZrY_2O_5 、 AlPO_4 和 BaTiO_3 。
5. 如权利要求1限定的喷墨墨水,其中所述颜料的存在量为所述喷墨墨水的1wt%至40wt%。
6. 如权利要求1限定的喷墨墨水,其中所述多个反应的分散剂分子的存在防止颜料的附聚,使得在喷墨墨水的非使用期间在颜料沉淀时所述颜料可再分散于该水性墨水载体中。
7. 制备颜料的方法,包括:
把任何金属氧化物颗粒或混合金属氧化物颗粒以及反应性分散剂分子添加到水性介质中,每个所述任何金属氧化物颗粒或混合金属氧化物颗粒包含羟基,以及每个所述反应性分散剂分子包含可水解的烷氧基硅烷部分;
在反应性分散剂分子溶于水性介质期间,在水性介质中水解每个所述反应性分散剂分子的可水解的烷氧基硅烷部分,水解形成反应的分散剂分子,每个反应的分散剂分子包含硅烷醇基团;以及
使一些反应的分散剂分子的硅烷醇基团与所述任何金属氧化物颗粒或混合金属氧化物颗粒的羟基反应,以使所述一些反应的分散剂分子键合到所述任何金属氧化物颗粒或混合金属氧化物颗粒,
其中所述反应性分散剂分子选自包含磷酸根和包含羧酸根的反应性分散剂。
8. 如权利要求7限定的方法,进一步包括使未键合的反应的分散剂分子的硅烷醇基团与键合到所述任何金属氧化物颗粒或混合金属氧化物颗粒的所述一些反应的分散剂分子的羟基反应,以使该未键合的反应的分散剂分子键合到所述一些反应的分散剂分子。
9. 如权利要求7限定的方法,其中所述反应性分散剂分子的可水解的烷氧基硅烷部分具有分子式 $-\text{Si}(\text{OR})_3$,其中R是 CH_3 或 C_2H_5 。
10. 制备喷墨墨水的方法,包括:

通过权利要求7的方法制备颜料;以及
把该颜料引入水性墨水载体中。

11. 如权利要求10限定的方法,其中所述水性墨水载体包含以下两者之一:i)水或者
ii)水与至少一种溶剂。

12. 如权利要求10限定的方法,其中所述水性墨水载体另外包含选自表面活性剂、粘合
剂和杀生物剂的至少一种添加剂。

喷墨墨水

[0001] 背景

[0002] 一些水性喷墨墨水由大的金属氧化物颜料颗粒;即有效粒度大于100nm的颗粒配制的。这样的墨水的例子包括TiO₂颜料基墨水和陶瓷颜料基墨水。在某些情况下,大的金属氧化物颜料颗粒在非使用期间从墨水的水性介质沉淀出来,以及该颗粒在沉淀物中附聚。已经发现沉淀颜料颗粒的附聚影响喷墨墨水的长期可使用性。例如,附聚的颗粒可能损害喷墨笔的喷射可靠性,例如在打印期间附聚的颗粒可能阻塞喷墨笔的喷嘴。

[0003] 附图简要说明

[0004] 通过参考下面的详细说明和附图本公开的实施例的特征和优点将变得显而易见,其中类似的标号相应于类似的(尽管可能不是相同的)组分。为简洁起见,可以或者不可以结合其出现的其它附图说明具有前述功能的标号或特征。

[0005] 图1A-1C一起示意性的描述了制备用于本公开喷墨墨水的实施例的颜料的方法的一个实施例。

[0006] 图2A和2B单独地示意性的描述了包含结合到其表面的反应性分散剂分子的部分颜料颗粒的实施例。

[0007] 图3是图表,显示了分散体制备之后即刻,以及分散体制备之后四个月,颗粒附聚对水性喷墨墨水分散体中未包覆金属氧化物颜料颗粒的粒度分布的影响。

[0008] 图4是图表,显示了对分散体制备之后即刻,以及分散体制备之后四个月,颗粒附聚对本公开的喷墨墨水的实施例的金属氧化物颜料颗粒的粒度分布的影响。

[0009] 详细说明

[0010] 本公开大体上涉及喷墨墨水。

[0011] 这里所公开的喷墨墨水的例子包括引入水性墨水载体(ink vehicle)的颜料。颜料包括金属氧化物颗粒和多个结合到金属氧化物颗粒上的反应性分散剂分子。这些反应性分散剂分子通过硅烷醇连接基团结合到金属氧化物颗粒上。在某些情况下,另外的反应性分散剂分子结合到至少一些已经结合到金属氧化物颗粒上的所述反应性分散剂分子上。这些另外的反应性分散剂分子同样通过硅烷醇连接基团结合到所述分散剂分子上。据信结合到金属氧化物颗粒上的反应性分散剂分子(即,直接或者间接结合到金属氧化物上的反应性分散剂分子)在金属氧化物颗粒表面形成包覆层。进一步据信该包覆层相对厚。在一个实施例中,据信该层比单层厚。

[0012] 用于本公开喷墨墨水的颜料包括单独的具有至少50nm有效直径(假定每个颗粒不是完美球形)的包覆颜料颗粒(即,具有结合到其上的反应性分散剂分子的金属氧化物颗粒)。在一个实施例中,金属氧化物颗粒单独的具有大约0.05 μ m(即50nm)-大约5 μ m的粒度(即有效直径)。在另一实施例中,金属氧化物颗粒单独的具有最大大约3 μ m的粒度。然而,本公开的发明人令人惊奇的发现本公开的喷墨墨水中大的颜料颗粒的沉淀率显著减低,以及由大的颜料颗粒的沉淀形成的沉淀物中颗粒附聚基本上完全消失。据信这是由于(至少部分上)厚的包覆层的存在。

[0013] 在一个实施例中,在喷墨墨水的非使用期颜料颗粒可以形成蓬松(fluffy)沉淀

物,以及这样的颗粒可以容易的再分散于喷墨墨水的水性介质中,例如通过摇振、搅拌,或诸如此类的方式。在一个实例中,打印墨水的打印机可以配置有用于在打印之前摇振、搅拌等喷墨墨水的某些类型的再分散硬件。在另一个实例中,可以通过例如墨水生产商推荐从打印机移除包含墨水的墨盒,以及然后人工摇振该墨盒以把颗粒再分散入墨水的水性介质中。可以推荐的是周期性的进行这种手工的摇振,比如在每次打印工作之前。据信,对于此处公开的墨水,通过打印机的摇振或者通过使用者的手工的摇振足以把颗粒沉淀物再分散入墨水的介质中。这不像其它的含有大的和重的颜料颗粒的墨水组合物,其中颗粒沉淀物的附聚是不可逆的,以及通过打印机或者通过使用者的手工不能容易的和/或不费力的把颗粒再分散于水性介质中。

[0014] 此外,此处公开的颗粒在喷墨墨水的水性介质中的容易的再分散在打印墨水形成印刷品期间实际上导致改善的喷墨笔喷射可靠性。

[0015] 这里现在将要说明喷墨墨水的实例。如前所述,喷墨墨水包含引入水性墨水载体的颜料。如这里所用,术语“水性墨水载体”指水和可能一种或多种溶剂,用来形成颜料引入其中的载体以形成喷墨墨水的实例。在一个实例中,水性墨水载体可以包括带有或不带有一种或多种添加剂的水。在另一个实例中,水性墨水载体包含水和一种或多种其它溶剂的组合,带有或不带有一种或多种添加剂。可以引入水性墨水载体中的添加剂的一些例子包括表面活性剂、粘合剂、pH缓冲剂、杀生物剂、以及其组合。可以引入水性墨水载体中的其它添加剂包括粘度调节剂和螯合剂。另外,由于要结合到金属氧化物颗粒的分散剂还可以作为抗结垢剂有效的用于喷墨墨水中,因此可能不适宜在水性墨水载体中包含额外的抗结垢剂。

[0016] 在一个实施例中,水性墨水载体可以包括一种或多种溶剂来降低水的挥发速率和/或控制墨水的特定性能,比如粘度、pH和表面张力。在使用溶剂的情况下,溶剂存在的量为喷墨墨水的大约5wt%-大约15wt%。

[0017] 溶剂的例子包括脂肪族醇类(例如30个碳或更少的伯脂肪族醇类和30个碳或更少的仲脂肪族醇类)、芳香族醇类(例如30个碳或更少的伯芳香族醇类和30个碳或更少的仲芳香族醇类)、二元醇类(例如30个碳或更少的1,2-二元醇类,30个碳或更少的1,3-二元醇类和30个碳或更少的1,5-二元醇类)、二醇醚类(例如乙二醇烷基醚类和丙二醇烷基醚类)、聚(二醇)醚类(例如聚(乙二醇)烷基醚类、聚(乙二醇)烷基醚类的高级同系物、聚(丙二醇)烷基醚类、以及聚(丙二醇)烷基醚类的高级同系物)、内酰胺类、甲酰胺类(例如取代的或未取代的甲酰胺类)、乙酰胺类(例如取代的或未取代的乙酰胺类)、长链醇类、乙二醇类、丙二醇类、二乙二醇类、三乙二醇类、甘油、二丙二醇类、二醇丁基醚类、聚乙二醇类、聚丙二醇类、酰胺类、醚类、羧酸类、酯类、有机硫化物类、有机亚砷类、砷类、醇衍生物、二乙二醇单乙基醚(即CARBITOL™,The Dow Chemical Co.)、二乙二醇单丁基醚(即丁基CARBITOL™,The Dow Chemical Co.)、2-乙氧基乙醇(即CELLOSOLVE®,The Dow Chemical Co.)、醚衍生物、氨基醇类以及酮类。溶剂的一些具体例子包括乙氧基化甘油、2-甲基-1,3-丙二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、1,5-戊二醇、2-吡咯烷酮、1-(2-羟乙基)-2-吡咯烷酮、2-乙基-2-羟甲基-1,3-丙二醇、二乙二醇、3-甲氧基丁醇、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、1,2-己二醇、1,2-辛二醇、2,5-二甲基-3-己炔-2,5-二醇、三羟甲基丙烷、3-己炔-2,5-二醇、环丁砷、3-吡啶甲醇、以及吡啶衍生物。

[0018] 作为添加剂,水性墨水载体可以包括pH缓冲剂,即可用于墨水中来调节或者另外控制墨水的pH的化学物。pH缓冲剂的一些例子包括碱金属和胺的氢氧化物类(例如,氢氧化锂、氢氧化钠和氢氧化钾)、胺类(例如三乙醇胺、二乙醇胺和二甲基乙醇胺)、氢氯酸、柠檬酸、和不影响墨水性能诸如光密度的其它碱类或酸类。pH缓冲剂的一些具体例子可商业获自Sigma-Aldrich公司(圣路易斯,密苏里),以及这些例子包括以酸或盐形式的2-(N-吗啉代)乙磺酸(MES)、3-(N-吗啉代)-2-丙磺酸(MOPS)、TRIZMA®、2-[双(2-羟乙基)氨基]-2-(羟甲基)-1,3-丙二醇(Bis-Tris)、3-(N-吗啉代)-2-羟基丙磺酸(MOPSO)、2-[[1,3-二羟基-2-(羟甲基)丙-2-基]氨基]乙磺酸(TESE)、3-[[1,3-二羟基-2-(羟甲基)丙-2-基]氨基]-2-羟基丙烷-1-磺酸(TAPSO)、三乙醇胺(TEA)、N-(2-羟基-1,1-双(羟甲基)乙基)甘氨酸(TRICINE)、[N,N-双(2-羟乙基)甘氨酸](BICINE)、N-三(羟甲基)甲基-3-氨基丙磺酸(TAPS),以及N-(1,1-二甲基-2-羟乙基)-3-氨基-2-羟基丙烷磺酸(AMPSO)。

[0019] 在一个实例中,可以把单一的缓冲剂引入水性墨水载体中。在另一个实施例中,可以把两种或更多种缓冲剂的组合引入墨水载体中。另外,在使用缓冲剂或者缓冲剂的组合的情况下,每个单独缓冲剂可以存在的量为墨水的大约0.01wt%-大约1.0wt%。

[0020] 还可以把杀生物剂加入到水性墨水载体中,例如来抑制墨水中微生物的生长。杀生物剂的例子包括苯甲酸盐、山梨酸盐、可获自Ashland公司(Covington,肯塔基州)的NUOSEPT®族系的成员诸如NUOSEPT®495、可获自The Dow Chemical Co.(Midland,密歇根)的UCARCIDE™族系的成员诸如UCARCIDE™25、的可获自RT Vanderbilt公司(Norwalk,康涅狄格)的VANCIDE®族系的成员诸如VANCIDE®MZ-96、以及可获自Arch Chemicals(Norwalk,康涅狄格)的PROXEL™族系的成员。如果使用杀生物剂,在一个实施例中,杀生物剂存在的量为喷墨墨水的大约0.05wt%-大约0.2wt%。

[0021] 一种或多种表面活性剂可以用于水性墨水载体中,以及表面活性剂的例子包括阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、以及两性离子表面活性剂。阴离子表面活性剂的一些例子包括直链脂肪酸的钠或钾盐、椰子油脂肪酸的钠或钾盐、妥尔油脂肪酸的钠或钾盐、胺盐类、酰化多肽类、线性烷基苯磺酸盐类、高级烷基苯磺酸盐类、苯、甲苯、二甲苯、异丙基苯磺酸盐、木素磺化盐类、石油磺酸盐类、N-酰基-正烷基牛磺酸盐类、石蜡磺酸盐类、仲正烷基磺酸盐类、 α -烯烴磺酸盐类、磺基琥珀酸酯类、烷基萘磺酸盐类、isoethionates、硫酸酯盐类、硫酸化聚氧乙烯化直链醇类、硫酸化甘油三酯油类、磷酸酯类和多磷酸酯类、以及全氟化阴离子表面活性剂。

[0022] 非离子表面活性剂的一些例子包括烷基酚乙氧基化物类、聚氧乙烯化物类(polyoxyethylenates)、直链醇乙氧基化物类、聚氧乙烯化聚氧丙烯二醇类、聚氧乙烯化硫醇类、长链羧酸酯类、天然和脂肪酸的甘油基和聚甘油基酯类、丙二醇、山梨醇和聚氧乙烯化山梨醇酯类、聚氧乙烯二醇酯类和聚氧乙烯化脂肪酸类、烷醇胺缩合物类、烷醇酰胺类、叔炔二醇类、聚氧乙烯化有机硅、N-烷基吡咯烷酮类,以及烷基聚糖苷类。

[0023] 两性离子表面活性剂的一些例子包括 β -N-烷基氨基丙酸类、N-烷基- β -亚氨基二丙酸类、咪唑啉羧酸酯类、N-烷基甜菜碱类、胺氧化物类、以及磺基甜菜碱类(sulfobetaines)。

[0024] 在一个实例中,如果使用表面活性剂,表面活性剂存在的量为喷墨墨水的大约0.01wt%-大约2.0wt%。在又一个实施例中,表面活性剂存在的量为喷墨墨水的大约

0.1wt%-大约1wt%。

[0025] 墨水载体可以进一步包括一种或多种粘合剂,以及这些粘合剂可用来把墨水粘合到墨水要打印到其上的介质上。可以引入墨水载体的粘合剂的数均分子量至少部分取决于粘合剂在喷墨墨水的液体相中的溶解性。对于可溶于墨水载体的粘合剂,粘合剂选自数均分子量(MW)为大约200MW-大约15000MW的那些。对于不溶于墨水载体的粘合剂(例如其形成乳液),粘合剂选自数均分子量为至少200MW的那些。对于不可溶的粘合剂,分子量上限没有限定。粘合剂可以选自聚酯类、聚酯-三聚氰胺类、苯乙烯-丙烯酸共聚物类、苯乙烯-丙烯酸-丙烯酸烷基酯共聚物类、苯乙烯-马来酸共聚物类、苯乙烯-马来酸-丙烯酸烷基酯共聚物类、苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物类、苯乙烯-甲基丙烯酸-丙烯酸烷基酯共聚物类、苯乙烯-马来酸半酯共聚物类、乙烯基萘-丙烯酸共聚物类、乙烯基萘-马来酸共聚物类、以及其盐类。在一个实例中,如果使用粘合剂,墨水中粘合剂的量为喷墨墨水的大约0.1wt%-大约10wt%。在另一个实例中,墨水中粘合剂存在的量为大约2wt%-大约6wt%。

[0026] 水补足墨水载体的余量。在其中墨水载体包括水而没有溶剂的情况下,水的量为墨水的大约50wt%-大约99wt%。在其中墨水载体包括水与一种或多种其它溶剂的组合的情况下,水的量为墨水的大约30wt%-大约98wt%。

[0027] 引入水性墨水载体的颜料可以存在的量为喷墨墨水的大约1wt%-大约40wt%。颜料主要包括具有多个结合到其外表面的反应性分散剂分子的金属氧化物颗粒和/或混合金属氧化物颗粒。金属氧化物包括单一元素的氧化物,而混合金属氧化物包括多种元素的氧化物。应理解反应性分散剂分子以统计学随机工艺包覆金属氧化物颗粒和/或混合金属氧化物颗粒的表面。这样,典型的大部分金属氧化物颗粒和/或混合金属氧化物颗粒可以被反应性分散剂分子包覆,而相对少得多的量的金属氧化物颗粒和/或混合金属氧化物颗粒可能保持未被包覆或者可能相对于其它包覆的金属氧化物颗粒和/或包覆的混合金属氧化物颗粒来说被很少量(例如,wt%)的反应性分散剂分子包覆。还应理解统计学随机工艺可能不完美施加,以及有可能所有金属氧化物颗粒和/或混合金属氧化物颗粒被反应性分散剂分子包覆。

[0028] 在一个实例中,金属氧化物颗粒是白色颗粒,比如TiO₂颗粒。在另一个实例中,金属氧化物颗粒和/或混合金属氧化物颗粒选自折射率为大约1.6-大约3.0的金属氧化物和/或混合金属氧化物,以及在另一个实例中,金属氧化物和/或混合金属氧化物的折射率为大约1.8-大约2.8。金属氧化物和/或混合金属氧化物的其它例子包括锆的氧化物(例如ZrO₂)、铝的氧化物(例如Al₂O₃)、铪的氧化物(例如HfO₂)、铌的氧化物(例如Nb₂O₅)、锌的氧化物(例如ZnO)、镝的氧化物(例如Dy₂O₃)、钽的氧化物(例如Ta₂O₅)、钇的氧化物(例如Y₂O₃)、铋的混合氧化物(例如Bi₁₂SiO₂₀)、铅的混合氧化物(例如PbTiO₃)、锶的混合氧化物(例如SrTiO₃)、锆的混合氧化物(例如ZrY₂O₅)、铝的混合氧化物(例如AlPO₄)、钡的混合氧化物(例如BaTiO₃)等等。另外,每个金属氧化物颗粒的尺寸(在有效直径方面,假定金属氧化物颗粒最可能不是完美球形)为大约0.1μm-大约3μm,以及在另一个实例中,范围为大约0.1μm-大约1μm。在又一个实施例中,每个金属氧化物颗粒的尺寸为大约0.15μm-大约0.5μm。

[0029] 结合到金属氧化物颗粒和/或混合金属氧化物颗粒的反应性分散剂分子是水溶性的,以及是包括亲水链段和可水解烷氧基硅烷部分的分子。在一个实例中,反应性分散剂分子可以各自包括单个烷氧基硅烷部分,以及此烷氧基硅烷部分可以结合到反应性分散剂分

子的亲水链段的末端。在另一个实例中,反应性分散剂分子可以各自包括一个、两个、或可能多个烷氧基硅烷部分。例如,一个烷氧基硅烷部分可以位于亲水链段的末端,以及其它烷氧基硅烷部分(们)可以沿着亲水链段的骨架定位。在另一种情况下,亲水链段可以包括位于每个末端的烷氧基硅烷部分(例如一个烷氧基硅烷部分在亲水链段的一端以及另一个烷氧基硅烷部分在亲水链段的另一端)。在又一种情况下,亲水链段可以包括在一个末端的烷氧基硅烷部分、在另一个末端的另一个烷氧基硅烷部分,以及沿着亲水链段的骨架定位的又一个烷氧基硅烷部分。据信反应性分散剂分子可以包含超过三个烷氧基硅烷部分,以及这些烷氧基硅烷部分可以沿着亲水链段的骨架分布。

[0030] 分散剂分子的亲水链段使得通常不可溶的颜料被分散于水性墨水载体中。亲水链段包括具有亲水部分的分子结构以适于把颜料分散于水性墨水载体中。据信亲水链段的大小,以及因此分散剂分子的大小影响i)形成于金属氧化物颗粒和/或混合金属氧化物颗粒上的分散剂分子包覆层的厚度,以及ii)墨水沉淀物中金属氧化物颗粒和/或混合金属氧化物颗粒的抗附聚效果。例如,与包括具有较短链长度的分散剂(例如无机磷酸盐)的分散体相比,包括长链聚合物分散剂(例如大于5千道尔顿(kDa)-10kDa的聚醚)的分散体具有更高的粘度。此更高的粘度可以有害的影响来自喷墨笔的墨水喷射可靠性(例如通过喷嘴阻塞等)。然而,这些类型的长链聚合物分散剂趋向于在金属氧化物颗粒表面上形成较厚的包覆层,以及此较厚的包覆层可以减少或者甚至阻止来自在分散体的非使用期间形成的沉淀物的颗粒的附聚。另一方面,包括小分散剂分子(例如无机磷酸盐)的分散体实际上对于分散体的粘度没有有害影响,以及因此对于通过喷墨笔的分散体的喷射可靠性没有有害影响。然而,短分散剂分子在金属氧化物颗粒上不形成期望的厚包覆层,以及当颗粒从分散体的液相沉淀出来时该颗粒趋向于附聚。

[0031] 要包覆到用于本公开喷墨墨水实例的金属氧化物颗粒和/或混合金属氧化物颗粒上的反应性分散剂分子包括亲水链段,该链段选自在粘度方面行为像小分散剂分子,而且能够使分散剂分子在金属氧化物颗粒的各自表面上形成理想厚度的包覆层。由于形成于颗粒表面上的厚包覆层,已经发现可以使得金属氧化物颗粒附聚减少或者甚至消失。还发现分散体粘度使得可以容易的从包括压电喷墨笔和热喷墨笔的喷墨笔喷射分散体。在一个实例中,反应性分散剂分子的亲水链段大于无机磷酸盐,但是不如聚合物分散剂大。

[0032] 在一个实例中,反应性分散剂分子的亲水链段的数均分子量(MW)为大约150-大约10,000。在另一个实例中,反应性分散剂分子的亲水链段的MW为大约150-大约5,000。在又一个实例中,反应性分散剂分子的亲水链段的MW为大约150-大约3,000。在一个具体实例中,反应性分散剂分子的亲水链段的MW为大约192,以及在另一个具体实例中,反应性分散剂分子的亲水链段的MW为大约230。亲水链段的一些例子包括含有水溶性聚醚链的分子,举例来说,例如聚乙二醇(PEG)、或其中PEG与聚丙二醇(PPG)的比率大于或等于1的PEG和PPG的共聚物。亲水链段的其它例子包括含有的阴离子物类诸如磷酸根或羧酸根的碳基分子。

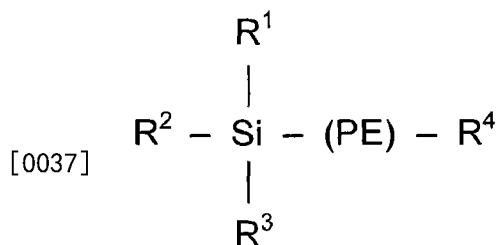
[0033] 可水解烷氧基硅烷部分是结合到反应性分散剂分子的亲水链段的烷氧基硅烷基团,其中当溶解于水性环境时(例如在水性墨水载体中)该烷氧基硅烷基团容易水解以产生硅烷醇基团。烷氧基硅烷部分是非离子的或者阴离子的,以及具有通式结构-Si(OR)₃,其中R可以是H、CH₃、C₂H₅、或者下面针对R⁴、R⁵或R⁶提供的例子中任何之一。据信具有三个或更多碳的烷氧基硅烷部分比较不令人满意,部分因为已经发现烷氧基硅烷部分的较长/较大链

长度减缓了烷氧基硅烷的水解速度以及降低了其与金属氧化物和/或混合金属氧化物颗粒表面的反应性。

[0034] 令人满意的是总体上每个反应性分散剂分子是短分子,因此该分子对喷墨墨水粘度贡献(就算真的有,也)非常小。在一个实例中,短分散剂分子包括少于或等于20个带有聚醚烷氧基硅烷部分的PEG链段。在喷墨墨水的高颜料载荷(例如大于20wt%)下这是特别确切的。在一个实例中,反应性分散剂分子的量为相对于金属氧化物和/或混合金属氧化物的wt%的大约9wt%到相对于金属氧化物和/或混合金属氧化物的wt%的大约100wt%。在另一个实施例中,相对于金属氧化物和/或混合金属氧化物的wt%,反应性分散剂分子的量为大约10wt%-大约50wt%,以及在又一个实施例中,反应性分散剂分子的量为大约30wt%-大约50wt%。在某些情况下上述范围可以包括可以改善喷墨的喷射可靠性的过量的分散剂。如这里所用,术语“过量”指不结合到金属氧化物颗粒上以及保留在分散体的液相中(即保留在溶液中)的反应性分散剂分子的量。据信通过分散剂分子的过量可以改善喷射可靠性,因为分散剂分子的硅烷偶联剂具有官能团(例如聚乙二醇官能团),该官能团在化学上类似那些常引入喷墨墨水配制剂来改善喷射可靠性的喷墨添加剂(例如LEG-1)。在一个实例中,喷墨墨水可包含大约30wt%的TiO₂颜料,其中反应性分散剂分子构成TiO₂颜料的大约50wt%。

[0035] 在一个实例中,反应性分散剂分子是i)水溶性的,ii)具有可水解烷氧基硅烷部分,以及iii)具有亲水链段,该链段包含水溶性聚醚链或阴离子亲水基团诸如羧酸根基团和/或磷酸根基团。

[0036] 通过下面的结构(I)给出反应性分散剂分子的结构例子。据信当结合到金属氧化物和/或混合金属氧化物颗粒时,此反应性分散剂分子结构能够使得从喷墨打印头可喷射喷墨墨水(其也可称为金属氧化物分散体)。例子结构(I)为:

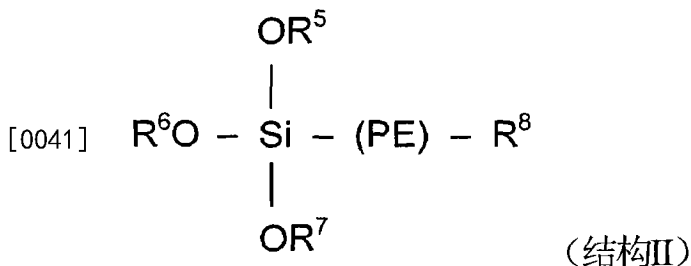


(结构I)

[0038] 其中R¹、R²和R³是羟基、线性烷氧基、或者枝化烷氧基。在一些实例中,R¹、R²和R³是具有1-5个碳原子的线性烷氧基。在其它实例中,R¹、R²和R³是-OCH₃或-OC₂H₅。R⁴是氢、线性烷基、或者枝化烷基。在一些实例中,R⁴是具有1-5个碳原子的烷基。

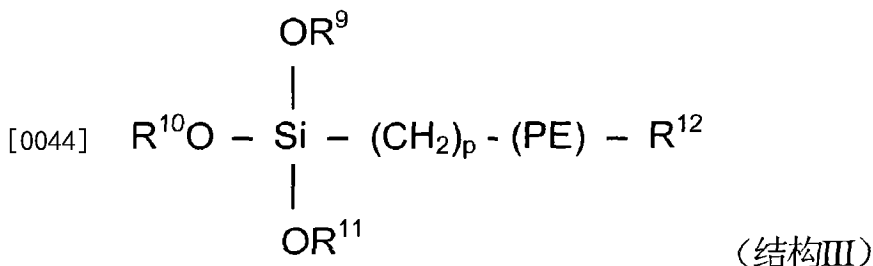
[0039] 另外,烷氧基硅烷分散剂结构I中PE是结构式[(CH₂)_n-CH(R)-O]_m的聚醚低聚物链段,通过Si-C键结合到Si上,其中n是0-3的整数,m是大于或等于2的整数,以及R是H或链烷基。聚醚低聚物中的R还可以是具有1-3个碳原子的链烷基,比如CH₃或C₂H₅。在一些实例中,m是2-30的整数,以及在其它实施例中,m是5-15的整数。聚醚链段PE可以包括PEG链段(-CH₂CH₂-O-)的重复单元,或者PEG链段和PPG(-CH₂CH(CH₃)-O-)链段的组合。据信聚醚链PE可以仅仅包括PPG链段,特别是当PPG链段的数目很小时。同样地,PE构成了分散剂的亲水链段。

[0040] 通过下面的结构(II)给出反应性分散剂分子结构的另一个例子:



[0042] 其中 R^5 、 R^6 和 R^7 是氢、线性烷基、或者支化烷基。在一些实例中, R^5 、 R^6 和 R^7 是具有1-3个碳原子链长度的线性烷基,以及在其它实例中, R^5 、 R^6 和 R^7 是 $-\text{CH}_3$ 或 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 。 R^8 可以是上述 R^4 例子中的任何之一,以及PE与上述结构I中相同。

[0043] 通过下面的结构III给出反应性分散剂分子结构的又一个例子:



[0045] 其中 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 分别与上面结构II的 R^5 、 R^6 和 R^7 相同。 $(\text{CH}_2)_p$ 是连接基团,其中p是3-8的整数。另外 R^{12} 与结构II的 R^8 以及结构I的 R^4 相同,以及PE与结构I和II的PE相同。

[0046] 上面每个结构是聚醚烷氧基硅烷反应性分散剂分子。可用于反应性分散剂分子的聚醚烷氧基硅烷的一些具体例子包括 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-\text{H}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-\text{H}$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-\text{CH}_3$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-\text{CH}_3$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_m-\text{H}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_m-\text{H}$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_m-\text{CH}_3$ 和 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_m-\text{CH}_3$ 。可用于反应性分散剂分子的聚醚烷氧基硅烷的一些其它具体例子包括 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{O}-\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{O}-\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{O}-\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_m-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{O}-\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_m-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_m-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{O}-\text{CH}_3)_3$ 、以及 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_m-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ 。在任一上述例子中,变量m可以是等于2或更大的整数。在一些实施例中,m是2-30的整数以及,在其它一些实施例中,m是5-15的整数。

[0047] 应理解颜料的每个金属氧化物和/或混合金属氧化物颗粒在其表面包含羟基,以及通过金属氧化物和/或混合金属氧化物颗粒与水的反应自然的生成这些羟基。每个羟基会与反应性分散剂分子的硅烷醇连接基团反应,以把反应性分散剂分子化学结合或键合到金属氧化物和/或混合金属氧化物颗粒表面,由此形成颜料。现在将结合附图1A-1C在这里说明制备用于喷墨墨水的颜料的方法的一个实例。

[0048] 现在参照附图1A,把带有结合到其上的羟基的金属氧化物和/或混合金属氧化物颗粒和带有烷氧基硅烷部分的反应性分散剂分子添加到水性介质M中。带有结合到其上的羟基的金属氧化物和/或混合金属氧化物颗粒以P-OH,其中P是颗粒,显示于图中。带有烷氧

基硅烷部分的反应性分散剂分子以 $D-Si(OR)_3$ 显示于图中,其中D是反应性分散剂分子的包含分散剂官能团(例如包括聚醚基团、磷酸酯基团等等的亲水链段)的部分以及 $Si(OR)_3$ 是其中R可以是H、 CH_3 、 C_2H_5 或者上面提供的 R^4 、 R^5 和 R^6 例子中任何之一的烷氧基硅烷部分。同样地, $D-Si(OR)_3$ 可以表示这里提供的结构I、II或III任何之一,其中D包括PE链段。

[0049] 然后反应性分散剂分子会溶于水性介质M。在溶解期间,每个反应性分散剂分子的烷氧基硅烷部分在水性介质M中水解。烷氧基硅烷部分的水解生成结合到分散剂官能团D的硅烷醇基团(即连接基团)。这个步骤显示于附图1B中,其中带有结合到其上的硅烷醇基团的分散剂官能团D的例子显示为 $D-Si(OR)_3$ 、 $D-Si(OR)_2OH$ 、 $D-Si(OR)(OH)_2$ 、以及 $D-Si(OH)_3$,其都表示部分和/或全部水解的烷氧基硅烷基团。附图1B还显示了带有结合到其上的羟基的颗粒(即, $P-OH$)。

[0050] 一些硅烷醇基团($-SiOH$)与金属氧化物颗粒P的羟基($-OH$)反应,以把分散剂官能团D化学键合到金属氧化物颗粒P(例如 $P-O-Si(OH)_2-D$),这显示于附图1C中。通常,对于硅烷偶联剂基分散剂分子(例如烷氧基硅烷),硅原子键合到三个氧原子(其中之一键合到颗粒P),以及硅原子会与分散剂官能团D(其包括亲水链段)的碳原子形成单键。这些反应的结果包括结合到每个金属氧化物和/或混合金属氧化物颗粒P的外表面的反应的分散剂分子(即, $D+L$)。一个这样的例子显示于附图2A中。

[0051] 在附图2A的例子中,反应性分散剂分子已经反应,以及5个这些反应的分散剂分子的分散剂官能团D通过各自的硅烷醇连接基团L被结合到颗粒表面12。应理解提供显示于附图2A中的反应的分散剂分子(即, $D+L$)的数量的目的仅用于举例说明结合到颗粒P的反应的分散剂分子,以及与附图2中显示的相比,颗粒P可以具有更多(或可能更少)的直接结合到颗粒P的反应的分散剂分子。例如,颗粒P可以具有数十个、几百个,或者可能几千个直接结合到颗粒表面12的反应的分散剂分子 $D+L$ 。据信结合到颗粒P的许多反应的分散剂分子 $D+L$ 在颗粒P上生成厚的亲水包覆层。认为此包覆层比单层厚。

[0052] 此外,据信化学结合到颗粒表面12的许多反应的分散剂分子 $D+L$ 在其上形成亲水包覆层。如前所述,据信此亲水包覆层相对厚(例如比单层厚),以及包覆层的厚度使得颜料10(其包括金属氧化物颗粒P和反应的分散剂分子 $D+L$ 的包覆层)的粒度远大于100nm。此厚的包覆层因此可以增加金属氧化物和/或混合金属氧化物颗粒的流体动力学半径,这降低了它们的有效密度和沉淀率。此外,不受限于任何理论,据信形成于单独金属氧化物和/或混合金属氧化物颗粒上的厚包覆层的存在防止了沉淀时的颗粒的附聚,以及所得沉淀物相对蓬松。本公开的发明人已经发现用一些摇振或搅拌可以容易的把蓬松的沉淀物再分散于水性介质中。

[0053] 简要地参照回附图1C,在描述于附图1C中的实例中显示所有颗粒P具有结合到其上的反应的分散剂分子 $D+L$ 。在某些情况下,一些颗粒P可以具有结合到其上的反应的分散剂分子 $D+L$,而其它颗粒P保持未反应的,这是可能的。同样地,一些反应的分散剂分子 $D+L$ 可以保持未结合的以及保留在本体液相中。然而,据信在介质中反应性分散剂分子的载荷下(例如,相对于金属氧化物/混合金属氧化物颗粒的wt%,从大约10wt%-大约100wt%),在介质中分散剂分子的数目极大的超过金属氧化物/混合金属氧化物颗粒的数目。至少由于这个原因,据信介质中几乎没有任意金属氧化物/混合金属氧化物颗粒会保持未包覆,以及极微量的反应的分散剂分子 $D+L$ 会保留在本体液相中。据信在此处公开的实例中,墨水中任

何未结合的反应的分散剂分子的存在不有害地影响墨水的粘度,以及这对喷墨打印(例如,热升华喷墨打印,压电喷墨打印,以及类似的方式)是特别有益的。

[0054] 在一个实例中,一些反应的分散剂分子D+L可以包括超过一个硅烷醇连接基团L;例如在分散剂官能团D的每个末端一个硅烷醇连接基团L。在此实例中,分散剂官能团D可以通过该硅烷醇结合基团L之一将自身结合到颗粒表面12上,以及可以通过其它硅烷醇连接基团L将自身结合到邻近的分散剂官能团D上。该邻近的分散剂官能团D可以或者可以没有已经结合到颗粒表面12上。

[0055] 在一个实例中,颜料还可以包括多个额外的间接结合到颗粒表面(例如在额外的反应的分散剂分子(D'+L'))与金属氧化物颗粒表面12之间形成的反应的分散剂分子(D+L)的分散剂分子(见附图2A中D'+L')。这些额外的反应的分散剂分子(D'+L')与上述反应的分散剂分子(D+L)相同。应理解额外的反应的分散剂分子(D'+L')变成颗粒表面12上形成的包覆层的一部分。通过额外的反应的分散剂分子(D'+L')的存在,据信颗粒表面12上形成的包覆层变得比当颗粒表面仅仅包含反应的分散剂分子(D+L)时更厚。例如,据信通过反应的分散剂分子(D+L)(例如,如附图2B中所示其可以相互结合),或者通过反应的分散剂分子(D+L)与额外的反应的分散剂分子(D'+L')的组合(例如,其中D'+L'结合到D+L;D'+L'结合到另一个D'+L'等等)形成的包覆层的厚度比单层厚。

[0056] 再次参照附图2A中描述的实例,把额外的反应的分散剂分子标识为D'+L',以及在此实例中,这些分子D'+L'结合到一些已经结合到颗粒表面12的分散剂分子D+L上。附图2A中描述的实例还包括额外的反应的分散剂分子D'+L',其中每个结合到反应的分散剂分子D+L的各自的分散剂官能团D上。应理解附图2A中显示的实例是举例说明的,以及额外的反应的分散剂分子D'+L'的数目不是限定性的。在一个实施例中,更多的额外的反应的分散剂分子D'+L'可以结合到其它分散剂官能团D上。

[0057] 额外的分散剂官能团D'通过硅烷醇连接基团L'结合到分散剂官能团D上。在一个实例中,硅烷醇连接基团L'位于额外的反应的分散剂分子D'+L'的末端。虽然未在附图2A中显示,据信另一个额外的反应的分散剂分子可以结合到已经间接结合到颗粒P上的额外的反应的分散剂分子D'+L'的末端,等等。这样,在颗粒表面12上可以形成反应的分散剂分子的链。

[0058] 应理解额外的反应的分散剂分子(例如D'+L')可以结合到反应的分散剂分子D+L或者额外的反应的分散剂分子D'+L'上,无论什么情况下存在硅烷醇连接基团L、L'。在硅烷醇连接基团L、L'沿着分散剂官能团D/额外的分散剂官能团D'的骨架定位的情况下,那么另一个额外的反应的分散剂分子D'+L'可以结合到分散剂官能团D/额外的分散剂官能团D'的骨架上而不是在其末端。在反应的分散剂分子D+L/额外的反应的分散剂分子D'+L'包含几个硅烷醇连接基团L、L'的情况下,另一个反应的分散剂分子可以结合到每一硅烷醇连接基团L、L'上。因而,例如,包括三个硅烷醇连接基团L、L'的分散剂分子D+L/额外的反应的分散剂分子D'+L'可以具有三个结合到其上的其它反应的分散剂分子;即一个反应的分散剂分子结合到每一硅烷醇连接基团L、L'上。

[0059] 在另一个实例中,额外的反应的分散剂分子D'+L'可以结合到两个邻近的分散剂官能团D上,由此形成桥结构。这个实例显示于附图2B中,其中颜料10'包含金属氧化物颗粒P,所述颗粒P具有多个通过硅烷醇连接基团L结合到其表面12的分散剂官能团D(包括D₁和

D₂)。颜料10'进一步包含额外的分散剂官能团D₁'和D₂'，其通过硅烷醇连接基团L₁'、L₂'结合到一些分散剂官能团(例如，分别的D₁和D₂)。在此实例中，还有另一个额外的反应的分散剂分子D₃'，L₃'桥接分散剂官能团D₁和额外的分散剂官能团D₂'。额外的分散剂官能团D₃'通过位于额外的分散剂官能团D₃'的每个末端的硅烷醇连接基团L₃'结合到邻近的分散剂官能团D₁、D₂'。

[0060] 应理解每个硅烷醇连接基团L、L'可以形成最多三个单独的键。例如，分散剂官能团D可以利用单个硅烷醇连接基团L将其自身结合到颗粒表面12上。该单个硅烷醇连接基团L还可以结合到两个其它分散剂官能团D/额外的分散剂官能团D'上。

[0061] 虽然上面已经描述了反应的分散剂分子直接或间接结合到金属氧化物和/或混合金属氧化物颗粒表面的一些构造，然而可以预想的是还可以出现其它构造。

[0062] 这里还公开了制备喷墨墨水的方法。在此方法中，结合附图1A-1C采用上述方法的实例制备颜料10、10'。然后把颜料10、10'引入水性墨水载体中。上面提供了水性墨水载体的例子。

[0063] 为了进一步举例说明本公开，这里给出了实施例。应了解提供这些实施例用于举例说明的目的以及不应解释为对本发明的限制。

实施例

[0064] 比较实施例1

[0065] 通过把金属氧化物颗粒引入水性墨水载体制备水性喷墨墨水。把大约12wt%的TiO₂颗粒添加到水和从大约1wt%到大约2wt%的多磷酸钠分散剂(其中多磷酸钠分散剂的wt%是相对于TiO₂颗粒的wt%)中。

[0066] 金属氧化物颗粒选自粒度为大约150nm-大约2μm的TiO₂颗粒。根据文献TiO₂颗粒的堆积密度为大约4.2，其显著高于水性墨水载体(其为大约1.0-大约1.2)。发现在喷墨墨水的非使用期间TiO₂颗粒的高的堆积密度和大的粒度的组合增加了颜料的沉淀率。发现TiO₂颗粒在几天内从水性墨水载体沉淀出来。

[0067] 通过目视观测(以及如下面讨论的通过粒度数据举例说明的那样)，还发现沉淀物中的TiO₂颗粒附聚，以及附聚的颗粒致密化沉淀物(例如，颗粒致密化时与未致密化时相比，沉淀物层看起来薄得多)。打印墨水时，致密化的沉淀物阻塞喷墨打印系统的供墨通道和/或流体结构，导致喷墨笔的喷头不可恢复的堵塞/阻塞。

[0068] 附图3是图表，显示了在水性墨水载体中颗粒附聚对TiO₂颗粒的粒度分布的影响。特别，附图3是柱状图(histogram)，表示具有一定粒度范围的存在的全部颗粒群的百分比(即，%通道)。在制备墨水后采用NANOTRACK®粒度分析仪(Microtrack公司，Montgomeryville, 宾夕法尼亚州)立即测量TiO₂颗粒的粒度，以及把测量结果绘图到附图3中显示的图表上。制备墨水后即刻TiO₂颗粒的平均粒度M_v经测定为大约233nm。然后把墨水放置4个月(或120天)的时间，此后再次测量TiO₂的粒度。也把此数据绘图到附图3中显示的图表上。4个月后TiO₂颗粒的平均粒度M_v显著高于制备墨水后即刻TiO₂颗粒的平均粒度。4个月后TiO₂颗粒的平均粒度M_v经测定为大约680nm。这种粒度上的显著增加是4个月时间后颗粒附聚和致密化的证明。

[0069] 还发现通过简单的搅拌不能把喷墨中的附聚颗粒再分散于水性墨水载体中。例

如,经单独搅动和摇振,附聚颗粒不能象单个TiO₂颗粒那样再分散于水性墨水载体中。

[0070] 实施例2

[0071] 通过把金属氧化物颗粒引入水性墨水载体制备另一水性喷墨墨水。用于此墨水的金属氧化物颗粒包括用通过硅烷醇连接基团结合的聚乙二醇分散剂包覆的TiO₂颗粒。TiO₂颗粒与分散剂的比例为10:1。下面的表1中显示了包覆的TiO₂颗粒要加入其中的水性墨水载体:

[0072] 表1:实施例2的水性墨水载体的配方

[0073]

墨水载体组分	含量 (wt%)
LEG-1	5.00
2-吡咯烷酮	9.00
Trizma [®] Base	0.20
Proxel [®] GXL	0.10
Surfynol [®] 465(Air Products, Allentown, PA)	0.20
水	补足100%

[0074] TiO₂颗粒的粒度为大约150nm-大约2μm,以及再次测量的颜料的堆积密度显著高于水性墨水载体。发现此实施例的包覆的TiO₂颗粒在几天内从水性墨水载体中沉淀出来。然而,从此实施例中墨水形成的沉淀物比从实施例1中比较墨水形成的沉淀物厚的多(例如,2-3倍厚)。较厚的沉淀物是包覆的TiO₂颗粒没有附聚或致密化的迹象,以及可以再分散到初始状态。如下所述,证实了这种迹象。

[0075] 与比较实施例1相反,在此实施例中沉淀物中TiO₂颗粒不附聚。附图4是图表,显示了水性墨水载体中颗粒附聚对包覆TiO₂颗粒的粒度分布的影响。特别,附图4是柱状图,表示具有一定粒度范围的存在的全部颗粒群的百分比(即,%通道)。在制备墨水后立即测量包覆TiO₂颗粒的粒度,以及把测量结果绘图到附图4中显示的图表上。制备墨水后即刻测定的包覆TiO₂颗粒的平均粒度M_v为大约260nm。然后把墨水放置4个月(或120天)的时间,此后再次测量包覆TiO₂的粒度。把这些结果也绘图到附图4中显示的图表上。4个月后包覆TiO₂颗粒的平均粒度M_v与制备墨水后即刻包覆TiO₂颗粒的平均粒度大约相同。4个月后包覆TiO₂颗粒的平均粒度M_v经测定为大约250nm。包覆TiO₂颗粒的平均粒度没有显著变化这个事实是没使用墨水4个月在沉淀物中没有发生附聚或致密化的证明。这与附图3中显示的比较墨水的结果显著相反。

[0076] 还发现通过简单的搅动能把从此实施例中喷墨墨水的液相中沉淀出来的颗粒再分散于水性墨水载体中。例如,单独搅动和摇振时,颗粒被再分散于水性墨水载体中。

[0077] 实施例3

[0078] 制备了包含引入水性墨水载体的包覆TiO₂纳米颗粒的四种水性喷墨墨水(墨水1, 2, 3和4)。TiO₂纳米颗粒来自纳米颗粒TiO₂粉末(可获自E.I. du Pont de Nemours and Co.,

威尔明顿,特拉华的Ti-Pure R-900)。墨水1包括用包含聚醚亲水链段的分散剂(可获自Momentive Performance Materials,奥尔巴尼,纽约的SILQUEST®A-1230)包覆的TiO₂纳米颗粒,墨水2包括用包含羧酸化亲水链段的分散剂(即,羧基乙基硅烷三醇,二钠盐)包覆的TiO₂纳米颗粒,墨水3包括用包含氨基亲水链段的分散剂(即,3-氨基丙基硅烷三醇)包覆的TiO₂纳米颗粒,以及墨水4包括用包含膦酸化亲水链段的分散剂(即,3-(三羟基甲硅烷基)丙基甲基膦酸盐,单钠盐)包覆的TiO₂纳米颗粒。用于墨水1,2,3和4的分散剂可商业获自Gelest公司(Morrisville,宾夕法尼亚州)。

[0079] 为了形成各个分散体,用Netzsch MiniCer(可获自Netzsch Fine Particle Technology,Exton,宾夕法尼亚州)研磨组分。为了形成用于墨水1,3和4的分散体,采用大约0.13的分散剂与金属氧化物颗粒比率,以及为了形成用于墨水2的分散体,采用大约0.1的分散剂与金属氧化物颗粒比率。每个所得分散体包含大约47wt%的包覆TiO₂纳米颗粒,以及采用NANOTRACK®粒度分析仪(Microtrack公司,Montgomeryville,宾夕法尼亚州)测量平均粒度为大约233nm。

[0080] 然后把各个分散体用来制备墨水1,2,3和4。墨水1,2,3和4的每个包括大约12wt%包覆TiO₂纳米颗粒(来自上面讨论的各个分散体)、5wt%LEG-1、9wt%2-吡咯烷酮、0.2wt% Trizma®Base、0.1wt% Proxel®GXL、0.2wt% Surfynol®465、以及余量的水。

[0081] 测试墨水1,2,3和4的每个来确定当包覆在TiO₂颗粒上时哪种分散剂使得喷墨墨水更稳定(即,展示出令人想要的长期稳定性)。在制备墨水1,2,3和4后立即测量,以及在墨水1,2,3和4的延长老化后经通过摇振容器再分散颜料测量包覆TiO₂颗粒的粒度M_v。测量结果提供于下面的表2中:

[0082] 表2:反应性分散剂分子的亲水链段对喷墨墨水长期稳定性的影响

[0083]

墨水	分散剂 (即 Disp) 官能团	TiO ₂ : Disp	老化, 月	M _v (nm) 初始	M _v (nm) 之后	变化, M _v 的 %	D50(nm) 初始	D50(nm) 之后	变化, D50 的%
1	聚醚	8: 1	16	225	224	-0.3%	223	217.6	-7.3%
2	羧基	10: 1	16	232	246	6%	214	236	10.3%
3	三氨基	8: 1	13	233	330	41.5%	228	319	40%
4	膦酸盐	8: 1	8	233	232	-0.4%	227	224	-1.4%

[0084] 在表2中,TiO₂:Disp是TiO₂颗粒与分散剂的比例,初始M_v指形成墨水后即刻的体积重量平均粒径,之后M_v指墨水老化后的体积重量平均粒径,以及变化%指初始M_v与之后M_v之间的百分比变化。另外,初始D50指形成墨水后即刻的质量中值直径(即质量平均粒径),以及之后D50指墨水老化后的质量中值直径。D50的变化%指初始D50与之后D50之间的百分比变化。

[0085] 表2中结果表明最强大的分散剂是具有聚醚亲水链段(即聚醚官能团)或者膦酸化

亲水链段(即磷酸酯官能团)的烷氧基硅烷分散剂。根据所见的墨水1和4展示出来的在体积重量平均粒径和质量中值直径上的小的变化%(即,在实验误差内没有粒度增大),可以得出这些结论。包含羧酸酯官能团的分散剂具有微小粒度增加,以及因此也被认为是用于防止附聚和赋予可再分散性的相对强大的分散剂。据信包括磷酸酯和羧酸酯官能团的分散剂提供了阴离子和立体稳定化的组合(即中等大小的分子形成较厚的层)。

[0086] 虽然不能完全消除水性喷墨墨水中大的(以及因此重的)金属氧化物颗粒的沉淀,这里公开的喷墨墨水的例子显示包覆的金属氧化物/混合金属氧化物颗粒在沉淀时没有附聚或者形成致密的沉淀,以及可以通过简单的搅动容易地再分散。换句话说,没有长期的喷墨墨水的金属氧化物/混合金属氧化物颗粒的附聚。这使得大的和重的金属氧化物颗粒可用于能从热喷墨笔打印的喷墨墨水。

[0087] 如前所述,这里公开的喷墨墨水的例子包括颜料颗粒,该颜料颗粒包括具有形成于其各自表面上的分散剂分子厚层的金属氧化物颗粒。据信至少部分地,此分散剂分子厚层是造成墨水非使用期间沉淀出喷墨墨水液相的颜料颗粒抗附聚效果的原因。例如使用包括包含聚醚-烷氧基硅烷分散剂厚层的TiO₂颗粒的颜料颗粒,其中每个分散剂分子包括8个PEG亲水链段,发现了抗附聚效果。这显示于上面的实施例2中。使用具有包覆层的颜料颗粒,该包覆层通过小得多的烷氧基硅烷分散剂分子(比如羧基乙基烷氧基硅烷分散剂)形成,其中这些分散剂分子的每一个具有短的、单一的亲水链段,也发现了抗附聚效果。这显示于上面的实施例3中。因此据信不管分散剂分子链长度的差异,只要分散剂分子在金属氧化物颗粒核的各自表面上形成理想厚度的包覆层以及不有害的影响喷墨墨水的粘度以便墨水能从喷墨笔喷射,就可以获得抗附聚效果。

[0088] 另外,由于烷氧基硅烷部分能形成多个键(例如最高三个键)这个事实,这些键至少之一可以用来把该分散剂分子与(例如其它分散剂分子上的)其它烷氧基硅烷部分结合。这样,带有较小分子链的分散剂仍可以在金属氧化物颗粒核上形成厚的包覆层。这与不带有烷氧基硅烷部分的小分子(例如,无机磷酸盐)相反,其中无机磷酸盐分子可以键合到金属氧化物颗粒核上,但是无机磷酸盐分子不能相互键合,以及不能形成厚包覆层。这通过上面实施例1的结果证明。

[0089] 应理解这里提供的范围包括规定的范围以及该规定的范围内的任何值和子范围。例如,从大约10wt%-大约50wt%的范围应当解释为不但包括大约10wt%-大约50wt%的明确叙述的限值,而且包括单个值,比如15wt%、25wt%、36wt%等等,以及子范围,比如从大约20wt%-大约40wt%,从大约30wt%-大约50wt%等等。另外,当用“大约”来描述数值时,这意味着离规定值包含较小的偏差(最高+/-5%)。

[0090] 尽管已经详细的说明了几个实施例,然而可以改进公开的实施例,这对于本领域技术人员来说是显而易见的。因此,前面的说明应当理解为非限定性的。

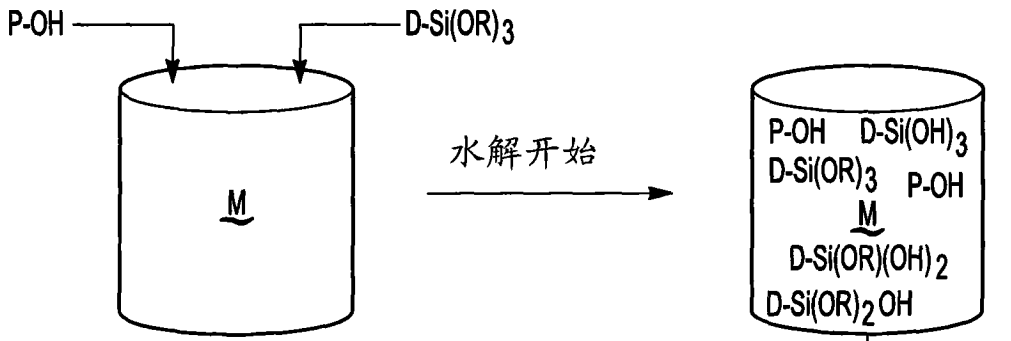


图 1A

图 1B

反应

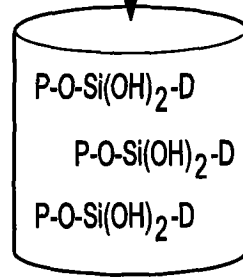


图 1C

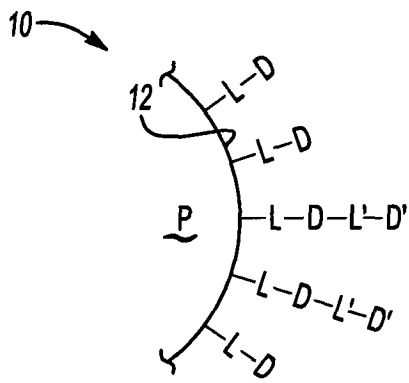


图2A

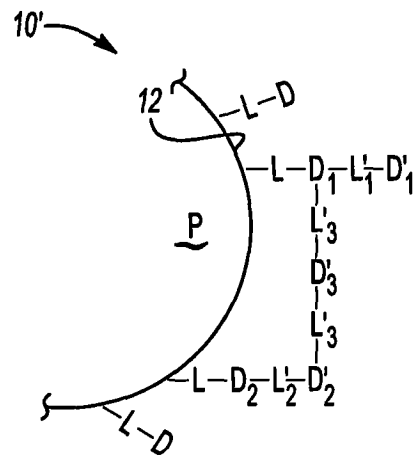


图2B

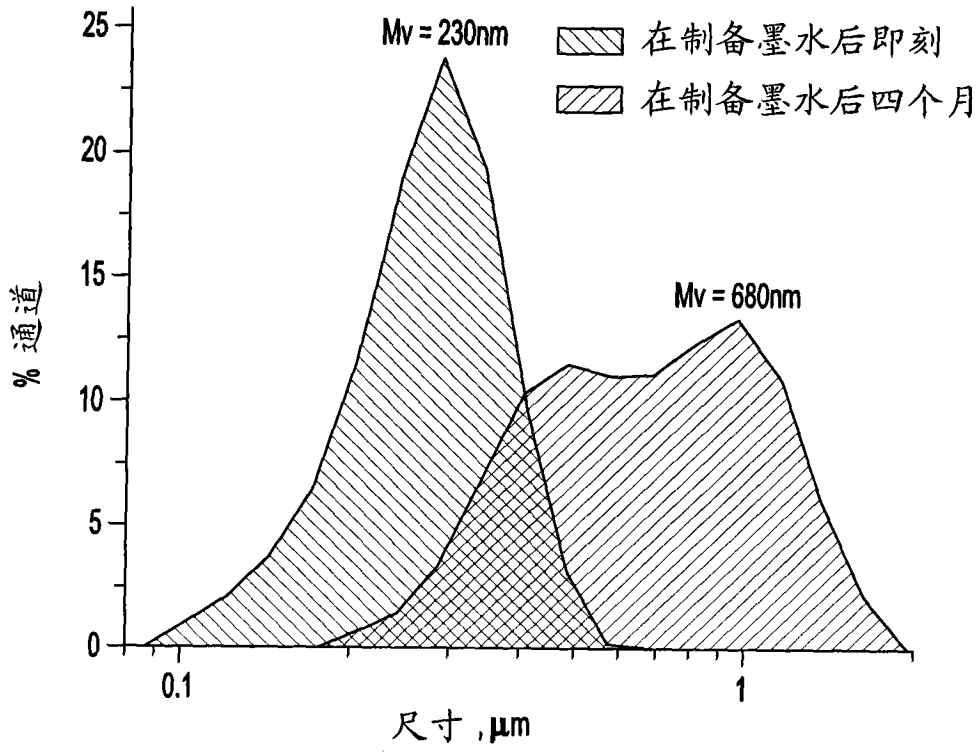


图3

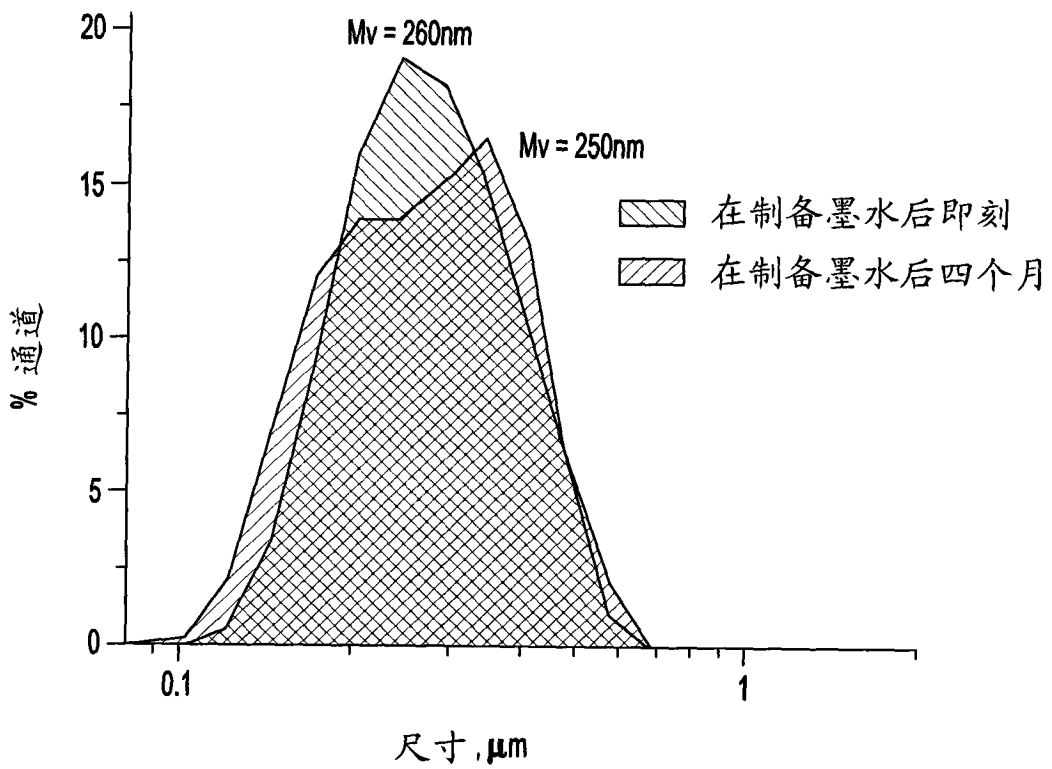


图4