



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102459475 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 16

(21) 申请号 200980161115. 6

*C09D 7/12* (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 06. 26

(85) PCT申请进入国家阶段日  
2012. 02. 27

(86) PCT申请的申请数据  
PCT/US2009/048933 2009. 06. 26

(87) PCT申请的公布数据  
W02010/151266 EN 2010. 12. 29

(71) 申请人 惠普发展公司, 有限合伙企业  
地址 美国得克萨斯州

(72) 发明人 S. 加纳帕蒂亚潘 H. S. 汤姆  
H. T. 吴

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
72001  
代理人 吕彩霞 李炳爱

(51) Int. Cl.  
*C09D 11/00* (2006. 01)

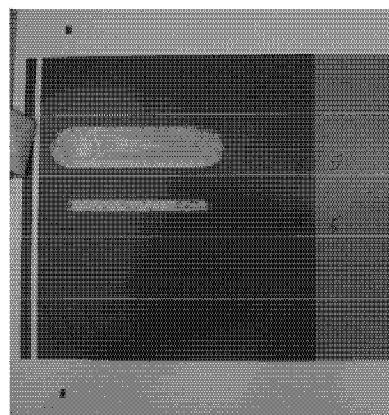
权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 1 页

### (54) 发明名称

包括自交联胶乳颗粒的喷墨油墨

### (57) 摘要

本公开涉及包括喷墨油墨的组合物、方法和系统,所述喷墨油墨包含液态载色体、分散或溶解在液态载色体内的着色剂和分散在液态载色体内的自交联胶乳颗粒。自交联胶乳颗粒在自交联胶乳颗粒的表面可以有至少 0.1wt% 自交联单体,其提供自交联胶乳颗粒表面上的交联点,并能在将喷墨油墨打印在基底上之后以及在液态载色体或液态载色体组分至少部分贫化时形成粒内和粒间交联的胶乳聚合物薄膜。



1. 喷墨油墨组合物, 包含:

a) 液态载色体;

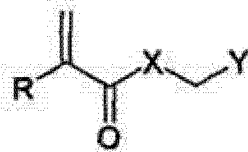
b) 分散或溶解在液态载色体内的着色剂; 和

c) 分散在液态载色体内的自交联胶乳颗粒, 该自交联胶乳颗粒包含:

i) 至少一种疏水单体,

ii) 至少一种酸单体, 和

iii) 至少一种自交联单体, 所述至少一种自交联单体包括至少一个酮基并具有如下通式:



其中, R 是 H 或  $\text{CH}_3$ ; X 是 O 或 NH; Y 是  $\text{CH}_2\text{OH}$  或含至少一个杂原子的环结构;

其中, 自交联胶乳颗粒在自交联胶乳颗粒的表面有至少 0.1 wt% 自交联单体, 其提供在自交联胶乳颗粒表面上的交联点, 以及其中, 在把喷墨油墨打印在基底上后以及液态载色体或液态载色体组分至少部分消耗时, 自交联胶乳颗粒形成粒内和粒间交联的胶乳聚合物薄膜。

2. 权利要求 1 的喷墨油墨组合物, 其中 Y 是环结构, 该环结构包括至少一个杂原子, 具有如下一般式之一:



其中 A 是 O, NH 或 S。

3. 权利要求 1 ~ 2 中任何一项的喷墨油墨组合物, 其中自交联单体选自下列一组: 甲基丙烯酸四氢糠酯、甲基丙烯酸羟乙酯和它们的混合物。

4. 按照权利要求 1 ~ 3 中任何一项的喷墨油墨组合物, 其中自交联胶乳颗粒在油墨组合物内的存在量为约 0.5 wt% ~ 约 40 wt%,  $T_g$  为约  $-40^\circ\text{C}$  ~ 约  $125^\circ\text{C}$ 。

5. 权利要求 1 ~ 4 中任何一项的喷墨油墨组合物, 其中至少一种疏水单体占单体的至多 98 wt% 且选自下列一组: 甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸十八烷基酯、甲基丙烯酸异冰片酯、乙酸乙烯酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸己酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸十八烷基酯、丙烯酸异冰片酯、苯乙烯, 以及它们的混合物;

其中至少一种酸单体占单体的约 0.1 wt% ~ 约 30 wt% 且选自下列一组: 丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸、乙烯基苯甲酸, 它们的衍生物和它们的混合物; 和

其中至少一种自交联单体占单体的约 0.1 wt% ~ 约 25 wt% 且选自下列一组: 甲基丙烯酸四氢糠酯、甲基丙烯酸羟乙酯和它们的混合物。

6. 权利要求 1 ~ 5 中任何一项的喷墨油墨组合物, 其中自交联胶乳颗粒在油墨组合物内的存在量为约 3 wt% ~ 约 6 wt% 以及自交联胶乳颗粒的  $T_g$  为约  $15^\circ\text{C}$  ~ 约  $45^\circ\text{C}$ , 和胶乳

颗粒。

7. 权利要求 1 ~ 6 中任何一项的喷墨油墨组合物,其中至少部分消耗是因液态载色体或液态载色体组分在室温条件下的挥发或因液态载色体或液态载色体组分的加热造成的。

8. 形成喷墨油墨打印件的方法,包括:

在基底上打印权利要求 1 ~ 7 中任何一项的喷墨油墨组合物;和

在来自打印在基底上的喷墨油墨组合物的液态载色体或液态载色体组分至少部分消耗时,形成粒内和粒间交联的胶乳聚合物薄膜。

9. 权利要求 8 的方法,其中喷墨油墨打印件的耐久性,较之不包括粒内和粒间交联的胶乳聚合物薄膜的对比喷墨打印件,提高了。

10. 权利要求 9 的方法,其中耐久性的提高包括在荧光笔不褪色性、耐擦性、湿不褪色性和耐溶剂性等各方面的改进。

11. 权利要求 8 ~ 10 中任何一项的方法,其中自交联胶乳颗粒在油墨组合物中的存在量为约 0.5 wt% ~ 约 40 wt%,以及其中自交联胶乳单体选自下列一组:甲基丙烯酸四氢糠酯、甲基丙烯酸羟乙酯和它们的混合物。

12. 权利要求 8 ~ 11 中任何一项的方法,其中部分消耗是因液态载色体或液态载色体组分在室温条件下的挥发,或因液态载色体或液态载色体组分的加热造成的。

13. 喷墨打印体系,包含:

a) 基底;

b) 权利要求 1 ~ 7 中任何一项的喷墨油墨组合物;和

c) 喷墨打印机,包括含喷墨油墨组合物的储罐和设计成把喷墨油墨组合物喷至基底上的喷墨打印头;

其中喷墨油墨组合物被配制到在将喷墨油墨组合物打印到基底上后以及在液态载色体或液态载色体组分的至少部分消耗时形成粒内和粒间交联的胶乳聚合物薄膜。

14. 权利要求 13 的喷墨打印体系,其中自交联胶乳颗粒在油墨组合物内的存在量为约 3 wt% ~ 约 6 wt% 以及自交联胶乳颗粒的 T<sub>g</sub> 为约 15°C ~ 约 45°C,和胶乳颗粒。

15. 权利要求 13 ~ 14 中任何一项的喷墨打印体系,其中自交联单体选自下列一组:甲基丙烯酸四氢糠酯、甲基丙烯酸羟乙酯和它们的混合物。

## 包括自交联胶乳颗粒的喷墨油墨

### [0001] 发明背景

有多个原因使喷墨打印已变成在各种介质表面上,尤其纸和照相介质基底上记录图象的流行法。部分原因包括打印机噪音低,能高速记录和能彩色记录。此外,这些优点能以对消费者较低的价格获得。关于喷墨油墨化学,大多数商品喷墨油墨都是水基的。因此,它们的成分,在诸多染料的情况下,一般都是水溶性的,或在颜料的情况下,是水可分散的。此外,喷墨油墨具有适应热喷墨结构普遍的高频喷射和点火室再灌注工艺的低粘度。

[0002] 随喷墨油墨应用的进展,通过正在进行的研发努力,不断寻求对这类打印体系的改进。

### [0003] 附图简述

从以下举例说明本发明特点和优点的详述和附图,本发明的其它特点和优点将显而易见。

[0004] 图 1 是实施例 3 中所述对比油墨样品的洁窗剂试验(上)和干擦试验(下)结果的照片;

图 2a 是实施例 2 中所述含自交联胶乳颗粒的油墨样品的洁窗剂试验结果的照片。

[0005] 图 2b 是实施例 2 中所述含自交联胶乳颗粒的油墨样品的干擦试验结果的照片。

[0006] 下面将参考所示的典型实施方案并用本文的特定语言来描述之。但应理解无意以此来限制本发明的范围。

### [0007] 发明详述

在公开并阐述本发明之前,应理解,本公开不限于本文所公开的特定方法步骤和材料,因为这类方法步骤和材料可稍加变化。还应理解本文所用的术语仅用来描述特定实施方案。无意使这些术语成为限定性的,因为旨在使本公开的范围仅受所附权利要求及其等代体的限制。

[0008] 必须指出,如本说明书和所附权利要求中所用,单数形式“一”和“这”包括复数事物在内,除非上下文中清楚地说明。

[0009] 如本文所用,“液态载色体”、“载色体”或“液态介质”是指能使本公开的着色剂分散或溶解在其中而形成喷墨油墨的液体。液态载色体是本领域熟知的,而且可按照本发明的实施方案使用很多种液态载色体。这类油墨载色体可包括多种不同试剂的混合物,包括但不限于,表面活性剂、有机溶剂和助溶剂、缓冲剂、生物杀伤剂、粘度改性剂、螯合剂、稳定剂、抗 -kogation 剂和水。除着色剂外,液态载色体还可含固体添加剂,如聚合物、胶乳、UV 可固体材料、增塑剂、盐等,虽然它们本身并非部分液态载色体。此外,术语“含水液态载色体”或“含水载色体”是指包括水为溶剂的液态载色体。

[0010] 如本文所用,“液态载色体组分”是指存在于液态载色体内的任何溶剂、助溶剂和 / 或液体。

[0011] 如本文所用,“着色剂”可包括可悬浮或溶解在按照本发明实施方案制成的液态载色体内的染料、颜料和 / 或其它颗粒物。染料一般是水溶性的,因此,在有些实施方案中很合用。但是,在其它实施方案中也可以用颜料。能用的颜料包括自分散颜料和用外加分散

剂分散的,如聚合物分散的标准颜料。自分散颜料包括已用小分子、聚合基团或电荷化学表面改性过的那些。化学改性有助于颜料变成和 / 或基本保持分散在液态载色体内。颜料也可以用可以是,例如,聚合物、齐聚物或表面活性剂的独立添加剂被分散在液态载色体内和 / 或在用物理涂布法促进颜料变成和 / 或基本保持分散在液态载色体内的颜料内。

[0012] 如本文所用,“颜料”一般包括颜料着色剂、磁颗粒、氧化铝、氧化硅和 / 或其它陶瓷、有机金属化合物或其它不透明颗粒,不论这些颗粒是否赋色。因此,虽然本公开主要列举颜料着色剂的应用,但术语“颜料”可更广泛地用来描述不仅颜料着色剂,还有其它颜料,如有机金属化合物、铁氧体、陶瓷等。但在一个具体实施方案中,颜料是颜料着色剂。

[0013] 如本文所用,“染料”是指使油墨着色且一般是水溶性的单独化合物、配合物或分子。该术语还包括影响油墨总体颜色但它们本身并非主色的染料。例如,黑油墨可包含一种或多种黑色染料,但也可含能呈更中性黑色的黄色染料。

[0014] 如本文所用, $T_g$  是用 Fox 方程计算的玻璃化转变温度:共聚物的  $T_g = 1 / (W_a / (T_g A) + W_b / (T_g B) + \dots)$ , 其中  $W_a$  = 共聚物中单体 A 的重量分数,  $T_g A$  是单体 A 的均聚物的  $T_g$  值,  $W_b$  = 单体 B 的重量分数,  $T_g B$  是单体 B 的均聚物的  $T_g$  值, 等。

[0015] 如本文所用,“消耗”是指,打印后,来自喷墨油墨的液态载色体或一种或多种载色体组分的丧失,由此导致存在于油墨内的自交联胶乳颗粒发生交联。丧失的原因可以是挥发、吸收和 / 或加热。此外,包括共沸效应在内的任何化学反应 / 相互作用都会促进这种丧失。此外“部分消耗”是指,在油墨内所含自交联胶乳颗粒的交联期间,至少部分液体载色体或一种或多种液体载色体组分仍存在(有些因消耗而失去)的消耗。

[0016] 当提到“粒内和粒间”交联的胶乳聚合物薄膜时,是指与至少一部分颗粒同时发生与单个颗粒的交联和相邻颗粒的交联。

[0017] 当提到“对比”喷墨油墨或喷墨打印件时,它定义为包括本公开的喷墨油墨或喷墨打印件的所有成分,但在油墨的情况下,不包括自交联胶乳颗粒,或在打印件的情况下,不包括粒内和粒间自交联的胶乳聚合物薄膜。而油墨或打印件中的其它一切都相似,例如,其它单体含量的比例是成正比的,胶乳的浓度是成比例的,等等。

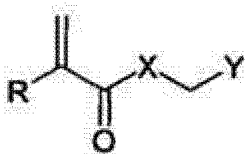
[0018] 如本文所用,术语“约”用来对数值范围端点提供灵活性,做法是使一个给定值可以比端点“略大一点”或“略小一点”。该术语的灵活程度取决于特定变量且在本领域技术人员知识范围内根据经验和本文的相关描述来决定。

[0019] 如本文所用,为方便起见,可以在通用表内给出很多零件、结构元件、组合元件和 / 或材料。但是,应把这些表看成恰如表内的每个成员都被独立地鉴定为分立和独特的成员。因此,不应仅根据它们存在于通用组内而未指示不同点就把该表内的任何成员都看成同一表内任何其它成员的实际等同体。

[0020] 本文中,浓度、用量和其它数值都能以范围形式表示或给出。应理解,使用这类范围形式仅是为了简便,所以它们应被灵活地解释为不仅包括明确列为范围端点的数值,而且包括该范围内所包括的所有一个个数值或次范围,恰如明确列出了每个数值和次范围一样。例如,数值范围“约 1 wt% ~ 约 5 wt%”应被解释为不仅包括明确列出的约 1 wt% ~ 约 5 wt% 的值,而且还包括该所示范围内的一个个数值和次范围。因此,在该数值范围内包括 2, 3, 5 和 4 之类的各值和 1 ~ 3、2 ~ 4 和 3 ~ 5 等的次范围。该同一原则也适用于仅列出一个数值的范围。此外,不论所述范围或特性的宽度,这种解释也应适用。

[0021] 已经认识到,在某些喷墨油墨打印体系中使用自交联胶乳颗粒能提供持久的喷墨图象。因此,本公开涉及在喷墨油墨应用中使用自交联胶乳颗粒的组合物、方法和体系。须指出,当讨论本公开的组合物、相关方法或相关体系时,这些讨论中的每一项都能被认为适用于这些实施方案中的每一个方案,不论在那个实施方案的内容中是否明确地讨论了它们。因此,例如,在讨论喷墨油墨中所存在的自交联胶乳颗粒时,这种自交联胶乳颗粒也能用于形成喷墨油墨打印件的方法中,反之亦然。

[0022] 考虑了这些定义和上述讨论,则喷墨油墨可包含液态载色体、分散或溶解在液态载色体内的着色剂和分散在液态载色体内的自交联胶乳颗粒。自交联胶乳颗粒可包含 i) 至少一种疏水单体, ii) 至少一种酸单体,和 iii) 至少一种自交联单体;所述至少一种自交联单体包括至少一个酮基并具有如下通式



式I

其中 R 是 H 或  $\text{CH}_3$ ; X 是 O 或 NH; Y 是  $\text{CH}_2\text{OH}$  或含至少一个杂原子的环结构。此外,自交联胶乳颗粒可有至少 0.1 wt% 自交联单体在自交联胶乳颗粒的表面上,提供自交联胶乳颗粒表面上的交联点。在将喷墨油墨打印在基底上之后以及在液态载色体或液态载色体组分至少部分消耗时,交联点可形成粒内和粒间交联的胶乳聚合物薄膜。

[0023] 形成喷墨油墨打印件的方法可包含将上述喷墨油墨组合物打印在基底上以及在液态载色体或液态载色体组分至少部分消耗时形成粒内和粒间交联的胶乳聚合物薄膜。

[0024] 喷墨打印体系可包含基底、上述喷墨油墨组合物和带一个含喷墨油墨组合物的储罐的打印机,打印机包括为将喷墨油墨组合物排放到基底上设计的喷墨打印头。此外,可以将喷墨油墨组合物配制到在将喷墨油墨组合物打印在基底上后以及在液态载色体或液态载色体组分至少部分消耗时形成粒内和粒间交联的胶乳聚合物薄膜。

[0025] 关于式 I,在一个实施方案中,环结构可含至少一个杂原子并具有如下通式之一:



其中 A 是 O、NH 或 S。在另一个实施方案中,自交联单体可选自下列一组:甲基丙烯酸四氢糠酯、甲基丙烯酸羟乙酯和它们的混合物。

[0026] 虽然自交联胶乳颗粒一般能有至少 0.1 wt% 自交联单体在自交联胶乳颗粒的表面上,提供自交联胶乳颗粒表面上的交联点,但在一个实施方案中,自交联胶乳颗粒可有约 0.1 wt% ~ 约 20 wt% 自交联单体在表面上。在另一个实施方案中,自交联胶乳颗粒可以有约 3 wt% ~ 约 7 wt% 自交联单体在表面上。

[0027] 疏水单体在聚合物中的存在量可以为至多 98 wt%,例如,在一个实施方案中,为 50 wt% ~ 98 wt%。能被聚合进高  $T_g$  聚合物中的疏水单体包括,但不限于,苯乙烯、对-甲基苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸己酯、甲基丙烯酸己酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙

烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丙酯、丙烯酸十八烷基酯、甲基丙烯酸十八烷基酯、甲基丙烯酸硬脂酯、氯化乙烯基卞基、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸四氢糠酯、甲基丙烯酸 2- 苯氧基乙酯、甲基丙烯酸乙氧基化壬基酚酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸十三烷基酯、丙烯酸烷氧基化四氢糠酯、丙烯酸异癸酯、异冰片基甲基丙烯酸酯、它们的组合、它们的衍生物和它们的混合物。

[0028] 酸单体在聚合物内的存在量可至多约 0.1 wt% ~ 约 30 wt%。能用于高 T<sub>g</sub> 聚合物内的酸单体包括,但不限于,丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、二甲基丙烯酸、马来酸酐、马来酸、乙烯基磺酸盐、氰基丙烯酸、乙烯基乙酸、烯丙基乙酸、次乙基乙酸、次丙基乙酸、巴豆酸、富马酸、衣康酸、山梨酸、当归酸、肉桂酸、苯乙烯基丙烯酸、柠康酸、戊烯二酸、阿康酸、苯基丙烯酸、丙烯酰氧基丙酸、乌头酸、苯基丙烯酸、丙烯酰氧基丙酸、乙烯基苯甲酸、N- 乙烯基琥珀酰胺酸、中康酸、甲基丙烯酰基丙氨酸、丙烯酰基羟基甘氨酸、磺乙基甲基丙烯酸、磺丙基丙烯酸、苯乙基磺酸、磺乙基丙烯酸、2- 甲基丙烯酰氧基甲 -1- 磺酸、3- 甲基丙烯酰氧基丙 -1- 磺酸、3-( 乙烯氧基 ) 丙 -1- 磺酸、亚乙基二磺酸、乙烯基硫酸、4- 乙烯基苯基硫酸、亚乙基二膦酸、乙烯基磷酸、乙烯基苯甲酸、2- 丙烯酰氨基 -2- 甲基 -1- 丙磺酸、它们的组合、它们的衍生物和它们的混合物。

[0029] 自交联胶乳颗粒一般能用乳液聚合法,如间歇、半间歇或微 - 乳液法制成。这类自交联胶乳颗粒可用疏水单体和酸单体连同至少一种自交联单体制成。在一个实施方案中,自交联胶乳颗粒可由至少一种疏水单体、至少一种酸单体和至少一种自交联单体(式 I) 聚合而成,所述至少一种疏水单体在单体总量内的存在量为至多 98 wt% 且选自下列一组:甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸 2- 乙基己酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸十八烷基酯、甲基丙烯酸异冰片酯、乙酸乙烯酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸己酯、丙烯酸 2- 乙基己酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸十八烷基酯、丙烯酸异冰片酯、苯乙烯,以及它们的混合物;所述至少一种酸单体在单体总量内的存在量为约 0.1 wt% ~ 约 30 wt% 且选自下列一组:丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸、乙烯基苯甲酸,它们的衍生物和它们的混合物;所述至少一种自交联单体(式 I) 在单体总量中的存在量为约 0.1 wt% ~ 约 25 wt%。在一个实施方案中,该单体可选自下列一组:甲基丙烯酸四氢糠酯、甲基丙烯酸羟乙酯和它们的混合物。

[0030] 自交联胶乳颗粒在油墨组合物内的存在量一般可以是约 0.5 wt% ~ 约 40 wt%。在一个实施方案中,自交联胶乳颗粒在油墨组合物内的存在量可以为约 3 wt% ~ 约 6 wt%。如前面讨论,这类范围包括所有的次范围。例如,自交联胶乳颗粒在油墨组合物内的存在量可以是约 1 wt% ~ 约 15 wt%,约 1 wt% ~ 约 5 wt%,约 3 wt% ~ 约 40 wt%,约 3wt% ~ 约 15 wt%,等等。

[0031] 此外,自交联胶乳颗粒的 T<sub>g</sub> 可以是约 -40°C ~ 约 125°C。在一个实施方案中,自交联胶乳颗粒的 T<sub>g</sub> 可以是约 15°C ~ 约 45°C。如前面讨论,这类范围包括所有的次范围。例如,自交联胶乳颗粒的 T<sub>g</sub> 可以是约 0°C ~ 约 75°C,约 0°C ~ 约 45°C,约 15°C ~ 约 75°C,约 20°C ~ 约 40°C,等等。

[0032] 一般而言,自交联颗粒,在打印在介质基底上时,会在液态载色体或液态载色体组成消耗或部分消耗时形成粒内和粒间交联的聚合物薄膜。如本文讨论,有多条途径造成这

种丧失,包括蒸发、加热、吸收等。在一个实施方案中,这种消耗或部分消耗的原因可能是液态载色体或液态载色体组分的挥发,或可能是液态载色体或液态载色体组分的加热。在另一个实施方案中,可加热被打印油墨。加热可加到足以造成液态载色体或液态载色体组分至少部分消耗的温度。在一个实施方案中,可以把被打印油墨加热到至少 70°C 的温度。在另一个实施方案中,可以把被打印油墨加热到至少 50°C 的温度。如前讨论,这类范围包括次范围在内。例如,可以把被打印油墨加热到至少 30°C,至少 40°C,至少 60°C 等的温度。

[0033] 如前面讨论,交联可基本上在打印时立即开始,例如,打印后数秒钟,随液态载色体或液态载色体组分开始消耗,例如,蒸发。还应理解,交联一般都连续发生约 2 s ~ 约 24 h。在一个实施方案中,该时间范围是约 2 s ~ 约 2 h。

[0034] 此外,液态载色体可包括加速消耗的助溶剂。在一个实施方案中,油墨可含有沸点低于 100°C 的挥发性有机助溶剂。在另一个实施方案中,挥发性有机助溶剂的沸点可低于 75°C。在还有一个实施方案中,挥发性有机助溶剂的沸点可低于 50°C。挥发性助溶剂的实例包括,但不限于,2-吡咯烷酮、N-甲基吡咯烷酮、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,5-己二醇和丙二醇二甲基醚,以及它们的混合物。此外,液态载色体可包括促进消耗的助溶剂混合物。在一个实施方案中,液态载色体可包括至少 2 种形成正共沸混合物的助溶剂;即,这时共沸混合物的沸点低于形成共沸混合物的助溶剂中任何一种溶剂的沸点。

[0035] 如上所述,本文所讨论的持久性是靠自交联胶乳颗粒在喷墨打印后在油墨内的液态载色体或液态载色体组分消耗时交联而实现的。在一个实施方案中,本喷墨油墨打印件,较之不包括粒内和粒间交联胶乳聚合物薄膜的喷墨油墨打印件,会具有更好的持久性。提高的持久性可包括更好的荧光笔不褪色性、耐擦性、湿不褪色性、耐溶剂性,或它们的组合。相对比较一般包括对含自交联胶乳颗粒的本油墨与不含自交联颗粒,从而不会形成粒内和粒间交联胶乳聚合物薄膜的对比油墨进行比较。对比油墨可含有与本公开的油墨相同的一般组分,但不含自交联颗粒,即对比油墨包括无共聚自交联单体的胶乳聚合物,但其它单体浓度按比例增加。在这种情况下,本油墨与对比油墨之间的差别是因为本胶乳颗粒内存在自交联单体而对对比油墨的胶乳颗粒内没有自交联单体,由此就能对本公开的油墨超过对比油墨的持久性提高作出客观比较。

[0036] 本公开还涉及喷墨油墨持久性的提高。这些持久性提高包括:更好的荧光笔不褪色性、耐擦性、湿不褪色性和耐溶剂性,例如,以下述耐擦试验和洁窗剂试验为代表。耐擦性和洁窗剂试验一般比更典型的荧光笔不褪色性和湿不褪色性试验更苛刻,即在洁窗剂试验中所用的溶剂比荧光笔流体的侵蚀性更强,而耐擦试验用磨损性比荧光笔尖更大的材料。因此,在洁窗剂和耐擦试验中性能较好的喷墨油墨,在荧光笔不褪色性和湿不褪色性试验中应具有更好的性能。

[0037] 此外,须指出,本文所述的自交联胶乳颗粒能通过加入表面活性剂而被进一步稳定化。因此,在一个实施方案中,胶乳颗粒还可包含在聚合过程中加入反应性表面活性剂。反应性表面活性剂一般含有能共价键合到聚合物颗粒表面的疏水部分。此外,这种反应性表面活性剂可以在聚合期间通过合适的有机基团,如乙烯基,而被引进,使胶乳颗粒表面含有反应性表面活性剂。反应性表面活性剂一般可含有能使聚合物颗粒分散和/或稳定化在含水介质内的亲水基团。亲水基可以是阴离子型、阳离子型、非离子型或两性离子型。例如,合适的阴离子基包括磺酸根、磷酸根和羧酸根;合适的阳离子基包括胺基;合适的非离子



基包括聚环氧乙烷、咪唑和酰氨基。因此,在一个实施方案中,反应性表面活性剂可以是官能化的丙烯酸乙二醇酯,包括来自 Rhodia 的 SIPOMER<sup>®</sup> 系列表面活性剂。反应性表面活性剂的其它非限定性实例包括可获自日本 Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. 的 HITENOL<sup>™</sup>(聚氧乙烯烷基苯基醚硫酸铵)和 NOIGEN<sup>™</sup>(聚氧乙烯烷基苯基醚)反应性表面活性剂;可获自 Henkel 的 TREM<sup>®</sup>(磺基琥珀酸盐)和可获自荷兰 Uniqemar 的 MAXEMUL<sup>®</sup>(阴离子磷酸酯)反应性表面活性剂。上列一些材料的适用级别可包括 HITENOL BC-20、NOIZEN RN-30、TREM LT-40 和 MAXEMUL 6106 和 6112。

[0038] 本公开的喷墨油墨组合物还宜用在多类记录介质的基底上,包括,但不限于,乙烯基介质、纤维素基纸介质,各种布料、聚合物材料(其非限定性实例包括聚酯白膜和或聚酯透明膜)、照相纸(其非限定性实例包括挤塑在纸的一面或两面的聚乙烯或聚丙烯)、金属和/或它们的混合物或复合材料。适用金属材料的非限定性实例是由,例如,铝、银、锡、铜、它们的合金和/或它们的混合物中至少之一制成的箔状金属。

[0039] 确定了关于能形成的一些可能自交联胶乳颗粒的这些参数,讨论一下分散流体,如油墨等,对举例说明如何能按照本公开的实施方案实现这些聚合物的应用,是很有用的。油墨一般可包括分散在液态载色体内的着色剂。能用于本文所述自交联胶乳颗粒聚合物的典型液态载色体配方可包括水和,任选地,一种或多种助溶剂,其总存在量为 0.1 wt% ~ 30 wt%,取决于喷射结构。此外,还能任选地存在 0.01 wt% ~ 10 wt% 的一种或多种非离子、阳离子型和/或阴离子型表面活性剂。配方的其余部分可以是纯水或本领域内已知的其它载色体组分,如生物杀伤剂、粘度改性剂、pH 调节剂、螯合剂、防腐剂等等。在一个实施方案中,液态载色体可主要是水。

[0040] 能用的助溶剂类型可包括有机助溶剂类,包括脂肪醇、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。这类化合物的实例包括伯脂肪醇、仲脂肪醇、1,2-二醇、1,3-二醇、1,5-二醇、乙二醇烷基醚、丙二醇烷基醚、聚乙二醇烷基醚的(C6 ~ C12)高级同系物、N-烷基己内酰胺、未取代己内酰胺、取代和未取代甲酰胺、取代和未取代乙酰胺,等等。可用溶剂的具体实例包括三羟甲基丙烷、2-吡咯烷酮和 1,5-戊二醇。

[0041] 也可以用油墨配方领域内技术人员已知的诸多表面活性剂之一或多种,并可以是烷基聚环氧乙烷、烷基苯基聚环氧乙烷、聚环氧乙烷嵌段共聚物、炔属聚环氧乙烷、聚环氧乙烷(二)酯、聚环氧乙烷胺、质子化聚环氧乙烷胺、质子化聚环氧乙烷酰胺、二甲基硅氧烷共聚醇(dimethicone copolyol)、取代氧化胺等等。表面活性剂在本公开的配方中的加入量可以是 0 wt% ~ 10 wt%。须指出,被描述为可用于液态载色体的表面活性剂不同于被描述为粘结到胶乳颗粒表面的表面活性剂,虽然有许多同一表面活性剂能用于其中任一目的。

[0042] 按照本公开的配方,为特定的应用,可以用多种其它添加剂来优化油墨组合物的性能。这类添加剂的实例是为抑制有害微生物生长而加入的那些。这类添加剂可以是油墨配方中常用的生物杀伤剂、杀真菌剂和其它微生物剂。合适的微生物剂的实例包括,但不限于,NUOSEPT(Nudex, Inc.)、UCARCIDE<sup>™</sup>(Union carbide Corp.)、VANCIDE<sup>®</sup>(R. T. Vanderbilt Co.)、PROXEL<sup>®</sup>(ICI America),以及它们的组合。

[0043] 为了消除重金属杂质的不良作用,可包括螯合剂,如 EDTA(亚乙基二胺四乙酸),为控制油墨的 pH 值,可用缓冲溶液。例如,可以用 0 wt% ~ 2.0 wt%。还可以存在粘度改性

剂和缓冲剂,以及本领域技术人员已知的其它添加剂来按需改进油墨的性能。这类添加剂可以 0 wt% ~ 20.0 wt% 的量存在。

## 实施例

[0044] 下列实施例说明本公开目前已知的实施方案。因此这些实施例不应被看作本公开的限制,而仅给出来指导如何制造本公开的组合物。因此,本文公开了代表性数量的组合物及其制造方法。

### [0045] 实施例 1—自交联胶乳颗粒的合成

在含有来自 Uniquema 的反应性表面活性剂 MAXEMUL 6106 (2g) 的水 (160 ml) 中乳化苯乙烯 (332 g)、甲基丙烯酸四氢糠酯 (60 g) 和甲基丙烯酸 (8 g) 的单体。将过硫酸钾 (1.39 g) 溶解在水 (160 ml) 中制成引发剂溶液。将水 (1160 ml) 加热到 90°C, 这时加入 32 ml 引发剂溶液。然后分别在 33 min 和 35 min 内同时加入乳化单体溶液和剩下的引发剂溶液。将该反应混合物保持在 90°C 约 2.5 h, 然后使之冷却至室温。然后用 50% 的氢氧化钾溶液把 pH 值调至 8.5。用 200 目过滤器过滤反应混合物, 得到约 20.4 wt% 固体的自交联胶乳颗粒。

### [0046] 实施例 2—用实施例 1 的自交联胶乳颗粒制造油墨

将实施例 1 中自交联胶乳颗粒的 6 wt% 固体分散在液态载色体内, 制成可喷墨组合物。液态载色体包括 20 wt% 有机助溶剂、0.5 wt% 表面活性剂、0.5 wt% 生物杀伤剂, 其余是水。为着色, 该油墨还含有约 3 wt% 颜料。

### [0047] 实施例 3—对比油墨的制备

如实施例 1 那样, 通过删去甲基丙烯酸四氢糠酯, 制成不含自交联单元的对比较乳。为补偿甲基丙烯酸四氢糠酯的损失, 其余单体按它们各自的量正比地相应增加, 以保持它们如实施例 1 中所列的比例。一旦分离后, 就将对比较乳加进实施例 2 的液态载色体, 形成除了因不含甲基丙烯酸四氢糠酯单体而无自交联能力外, 组成与含自交联胶乳颗粒的油墨相同的对比油墨。这样的对比物可作客观比较。

### [0048] 实施例 4—耐久性试验

将实施例 3 的对比油墨和按照本公开实施例 2 制成的油墨注入喷墨笔并用 Hewlett-Packard 打印机打印。它们被打印在乙烯基介质上。打印后, 对油墨进行耐擦试验和洁窗剂试验。

[0049] 干擦试验用线性磨耗机 (具体地, TABER®5750 型线性磨耗机) 进行。线性磨耗机的臂按控制的冲程速度和长度以线性移动来回摩擦各介质样品, 线性磨耗机头跟随介质样品的外形。在线性磨耗机的臂轴上加一个 250 g 砝码, 使载荷恒定。具体地说, 在耐擦试验中, 冲程头或“磨体”被连接在线性磨耗机的臂端。冲程头的尺寸和形状象铅笔擦, 有一块直径约 1/4 英寸的接触片。冲程头是具有轻度至中度磨耗作用的磨料 (具体地, 是 CALIBRASE®CS-10)。冲程头在各介质样品上来回摩擦 10 min。判断被摩擦介质的色牢度。

[0050] 耐溶剂性用洁窗剂作试验, 并用线性磨耗机 (具体地, TABER®5750 型线性磨耗机) 进行。线性磨耗机的臂按控制的冲程速度和长度以线性移动来回摩擦各介质样品, 线性磨耗机头跟随介质样品的外形。在线性磨耗机的臂轴上加一个 250 g 砝码, 使载荷恒定。具体地说, 为进行洁窗剂试验, 将覆盖了布 (具体地说, TABER® 沾色布) 的丙烯酸指 (具体地,

来自 TABER<sup>®</sup> 摩擦脱色计工具箱) 连接在线性磨耗机的臂端。在布上涂布 WINDEX<sup>®</sup> 洁窗剂, 让覆盖了布的丙烯酸指端在各介质样品上来回摩擦 5 次。判断被摩擦介质样品的色牢度。

[0051] 试验后, 用目测法将油墨分级为合格或不合格。如果保留油墨覆盖至少 50% 的基底, 则定为合格级, 而如果保留油墨覆盖小于 50% 的基底, 则定为不合格级。

[0052] 正如从图 1、2a 和 2b 可见, 在耐擦和洁窗剂试验中, 对比油墨都得了不合格级 (图 1), 而含自交联胶乳颗粒的油墨在两项试验中都得了合格级 (图 2a、2b)。

[0053] 虽然已参考某些优选实施方案描述了本公开, 但本领域的技术人员都会理解, 能在不偏离本公开精神的前提下作各种修正、改变、删略和取代。因此旨在使本发明仅受下列权利要求范围的限制。

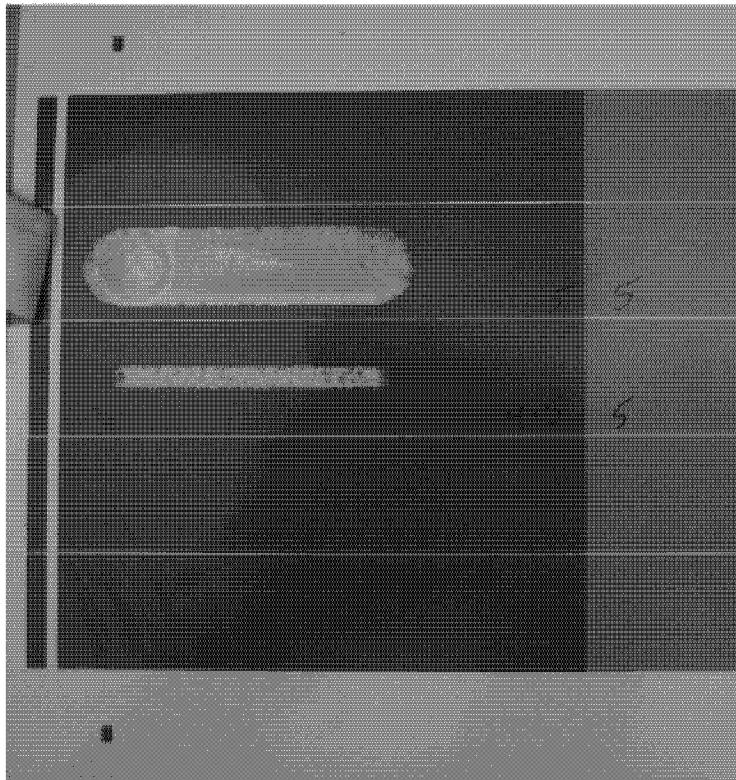


图 1



图 2a

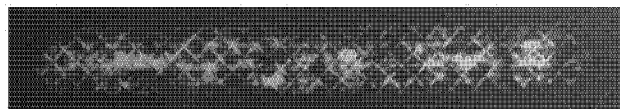


图 2b