



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106062087 B

(45)授权公告日 2019.03.12

(21)申请号 201480075748.6

(22)申请日 2014.12.16

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 106062087 A

(43)申请公布日 2016.10.26

(30)优先权数据  
61/916,859 2013.12.17 US  
62/005,149 2014.05.30 US  
62/012,541 2014.06.16 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2016.08.17

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2014/070457 2014.12.16

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02015/095105 EN 2015.06.25

(73)专利权人 卡博特公司  
地址 美国马萨诸塞州

(72)发明人 徐锦棋 A.I.沙赫诺维奇

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所  
11105  
代理人 宋莉 邢岳

(51)Int.Cl.  
C09B 67/20(2006.01)  
C09B 67/38(2006.01)  
C09D 11/322(2014.01)  
C09D 11/326(2014.01)

(56)对比文件  
US 20020061947 A1,2002.05.23,  
US 20030205171 A1,2003.11.06,

审查员 吴宏霞

权利要求书2页 说明书17页

(54)发明名称

包括增效剂和聚合物涂层的颜料复合物

(57)摘要

本文中公开了复合物颗粒,其包括:颜料;吸附至所述颜料表面的至少一种离子型增效剂;和包覆包括所述至少一种增效剂的所述颜料表面的至少一种离子型聚合物,其中,所述至少一种增效剂和所述至少一种聚合物具有相反电荷,和其中,在所述复合物中,所述至少一种聚合物的总电荷大于所述至少一种增效剂的总电荷。还公开了包括复合物颗粒的分散体和喷墨油墨组合物。

1. 喷墨油墨组合物,其包括:  
含水载色剂;以及  
复合物颗粒,其包括:  
颜料,选自蒽醌类、酞菁蓝类、酞菁绿类、重氮类、单偶氮类、皮蒽酮类、茈类、杂环黄类、喹啉酮并喹啉酮类、和(硫)靛类;  
吸附至所述颜料表面的至少一种离子型增效剂;和  
包覆包括所述至少一种增效剂的所述颜料表面的至少一种离子型聚合物,  
其中,所述至少一种增效剂和所述至少一种聚合物具有相反电荷,  
其中,在所述复合物中,所述至少一种聚合物的总电荷大于所述至少一种增效剂的总电荷,  
其中,所述复合物颗粒具有50nm-600nm的平均粒度,和  
其中,所述增效剂是与所述颜料在结构上相似的,其中,相同的结构部分占所述颜料的总分子量的至少50%。
2. 权利要求1的喷墨油墨组合物,其中所述包覆包括:所述至少一种聚合物部分地包覆所述颜料。
3. 权利要求1的喷墨油墨组合物,其中所述包覆包括:所述至少一种聚合物包封所述颜料。
4. 权利要求1-3任一项的喷墨油墨组合物,其中所述至少一种增效剂为阴离子型的并且所述至少一种聚合物为阳离子型的。
5. 权利要求1-3任一项的喷墨油墨组合物,其中所述至少一种增效剂为阳离子型的并且所述至少一种聚合物为阴离子型的。
6. 权利要求1-3任一项的喷墨油墨组合物,其中所述至少一种离子型增效剂选自如下的盐:羧酸、磺酸、膦酸、羟基、和胺。
7. 权利要求1-3任一项的喷墨油墨组合物,其中所述颗粒具有50nm-400nm的平均粒度。
8. 权利要求1-3任一项的喷墨油墨组合物,其中所述颗粒具有50nm-200nm的平均粒度。
9. 权利要求1-3任一项的喷墨油墨组合物,其中所述颜料为有机颜料。
10. 权利要求1-3任一项的喷墨油墨组合物,其中所述至少一种离子型聚合物选自如下的盐:羧酸、磺酸、膦酸、羟基、和胺。
11. 权利要求1-3任一项的喷墨油墨组合物,其中所述至少一种聚合物为阴离子型的并且选自基于丙烯酸根的聚合物、聚氨酯、和聚酯。
12. 权利要求1-3任一项的喷墨油墨组合物,其中所述至少一种聚合物具有至少20的酸值。
13. 权利要求12的喷墨油墨组合物,其中所述至少一种聚合物选自聚氨酯。
14. 权利要求1-3任一项的喷墨油墨组合物,其中所述至少一种聚合物具有至少50的酸值。
15. 权利要求14的喷墨油墨组合物,其中所述至少一种聚合物选自基于丙烯酸根的聚合物。
16. 权利要求1-3任一项的喷墨油墨组合物,其中增效剂/颜料的重量比为0.01-0.5。
17. 权利要求1-3任一项的喷墨油墨组合物,其中聚合物/颜料的重量比为0.01-3。

18. 权利要求1-3任一项的喷墨油墨组合物,其中所述颜料和所述至少一种增效剂连接有至少一个离子型基团。

19. 权利要求1-3任一项的喷墨油墨组合物,其中所述至少一种增效剂为所述颜料的衍生物。

20. 权利要求1-3任一项的喷墨油墨组合物,其中所述颜料和所述至少一种增效剂为相同生色团的衍生物。

21. 权利要求1的喷墨油墨组合物,其中当在60℃下陈化7天时,所述复合物颗粒的平均粒度增加不超过初始平均粒度的200%。

22. 权利要求1的喷墨油墨组合物,其中当在60℃下陈化7天时,所述复合物颗粒的平均粒度增加不超过初始平均粒度的100%。

23. 权利要求1的喷墨油墨组合物,其中当在60℃下陈化7天时,所述复合物颗粒的平均粒度增加不超过初始平均粒度的50%。

24. 权利要求1的喷墨油墨组合物,其中当在60℃下陈化7天时,所述组合物的粘度增加不超过初始粘度的100%。

25. 权利要求1的喷墨油墨组合物,其中当在60℃下陈化7天时,所述组合物的粘度增加不超过初始粘度的50%。

26. 权利要求1的喷墨油墨组合物,其中所述颜料以1%-30%的量存在于所述组合物中。

27. 制造包含含水载色剂及复合物颗粒的分散体的方法,其包括:

将包含含水载色剂的颜料分散体与至少一种离子型增效剂组合,所述增效剂吸附至所述颜料表面,其中,所述颜料选自蒽醌类、酞菁蓝类、酞菁绿类、重氮类、单偶氮类、皮蒽酮类、茈萘类、杂环黄类、喹啉酮并喹啉酮类、和(硫)靛类;

用至少一种离子型聚合物包覆包括所述至少一种增效剂的所述颜料表面,

其中,所述至少一种增效剂和所述至少一种聚合物具有相反电荷,

其中,在所述复合物中,所述至少一种聚合物的总电荷大于所述至少一种增效剂的总电荷,

其中,所述复合物颗粒具有50nm-600nm的平均粒度,和

其中,所述增效剂是与所述颜料在结构上相似的,其中,相同的结构部分占所述颜料的总分子量的至少50%。

## 包括增效剂和聚合物涂层的颜料复合物

[0001] 相关申请

[0002] 本申请根据35U.S.C.§119(e)要求在2013年12月17日提交的美国临时申请No.61/916,859、在2014年5月30日提交的美国临时申请No.62/005,149、和在2016年6月16日提交的美国临时申请No.62/012,541的优先权,将其公开内容引入本文作为参考。

### 技术领域

[0003] 本文中公开了能自分散的颜料复合物、以及包括这样的复合物的分散体和喷墨油墨组合物。

### 背景技术

[0004] 通常,颜料在水和大多数溶剂中不是能容易地分散的。在开发分散剂体系来提供稳定的颜料分散体以使颜料可用于例如喷墨印刷的应用方面已经进行了许多努力,包括添加外部分散剂或者将颜料改性以使它们是能自分散的。然而,随着需要这样的颜料的用途的增长着的用途和种类,例如高速印刷、在各种各样的基底上印刷,仍然需要为了稳定的颜料分散体而开发新的组合物。

### 发明内容

[0005] 一种实施方式提供复合物颗粒,其包括:

[0006] 颜料;

[0007] 吸附至所述颜料表面的至少一种离子型增效剂;和

[0008] 包覆包括所述至少一种增效剂的所述颜料表面的至少一种离子型聚合物,

[0009] 其中,所述至少一种增效剂和所述至少一种聚合物具有相反电荷,和

[0010] 其中,在所述复合物中,所述至少一种聚合物的总电荷大于所述至少一种增效剂的总电荷。

[0011] 另一实施方式提供制造复合物颗粒的方法,其包括:

[0012] 将颜料与至少一种离子型增效剂组合,所述增效剂吸附至颜料表面;

[0013] 用至少一种离子型聚合物包覆包括所述至少一种增效剂的所述颜料表面,

[0014] 其中,所述至少一种增效剂和所述至少一种聚合物具有相反电荷,和

[0015] 其中,在所述复合物中,所述至少一种聚合物的总电荷大于所述至少一种增效剂的总电荷。

[0016] 另一实施方式提供分散体,其包括:

[0017] 铜酞菁颜料;和

[0018] 相对于所述颜料的总重量以至少3重量%的量存在的改性铜酞菁添加剂,所述添加剂能够分散所述颜料,

[0019] 其中所述改性铜酞菁添加剂包括选自如下的至少一个取代基:  $-[SO_3]^-X^+$ 、 $-[CO_2]^-X^+$ 、 $-[CH_2NR^1R^2R^3]^+Y^-$ 、 $-[CH_2NH(CH_2)_nNR^1R^2R^3]^+Y^-$ 、和  $-[SO_2NH(CH_2)_nNR^1R^2R^3]^+Y^-$ , 和

[0020] 其中 $X^+$ 选自氢、碱金属、铵、和烷基铵； $n=1-6$ ； $R^1$ 、 $R^2$ 、和 $R^3$ 独立地选自氢、烷基、和 $C_5-C_6$ 环烷基；和 $Y$ 独立地选自氯根、溴根、硫酸根、硫酸氢根、乙酸根、丙酸根、和 $C_1-C_6$ 烷基磺酸根。

### 具体实施方式

[0021] 本文中公开了颜料复合物，其中颜料在其表面上吸附有至少一种增效剂并且进一步地用聚合物包覆。因此，一种实施方式提供复合物颗粒，其包括：

[0022] 颜料；

[0023] 吸附至所述颜料表面的至少一种离子型增效剂；和

[0024] 包覆包括所述至少一种增效剂的所述颜料表面的至少一种离子型聚合物，

[0025] 其中，所述至少一种增效剂和所述至少一种聚合物具有相反电荷，和

[0026] 其中，在所述复合物中，所述至少一种聚合物的总电荷大于所述至少一种增效剂的总电荷。

[0027] 在一种实施方式中，所述颜料为有机颜料，例如有机彩色（有色，colored）颜料。典型地，有机彩色颜料包括可进一步地被一个或多个取代基取代的有机生色团基团。通常，所述有机生色团基团提供所述颜料的基本颜色（essential color）。在一种实施方式中，键合至所述生色团的所述一个或多个取代基（例如，官能团）进一步限定所述颜料的具体颜色和色相并且将其与相同颜料类别中的其它颜料区分开。在一种实施方式中，所述有机生色团基团是键合有所述取代基的那部分着色剂结构并且其可被认为是所述颜料的主干或骨架结构。

[0028] 在一种实施方式中，所述增效剂是与所述颜料在结构上相似的。在一种实施方式中，“在结构上相似的”增效剂包含相同（identical）结构部分（section）和不同（distinct）结构部分。在一种实施方式中，所述相同结构部分占所述颜料的总分子量的至少50%，例如，所述颜料的总分子量的至少60%、至少70%、至少75%、至少80%、至少85%、至少90%、至少95%、或至少99%。在一种实施方式中，提供与所述颜料在结构上相似的具有至少一种或多种组分的增效剂导致改善的分散体稳定性。在一种实施方式中，所述增效剂为所述颜料的衍生物。在一种实施方式中，所述增效剂是与所述颜料的生色团在结构上相似的，例如，为所述生色团的衍生物。例如，所述增效剂可为染料。在一种实施方式中，所述颜料和所述增效剂两者均是所述生色团的衍生物。

[0029] 在一种实施方式中，所述增效剂为分散剂，例如，能够提供所述颜料在液体介质中的稳定分散体的区别于所述颜料的材料。所述增效剂因此不是在使用例如已知的混合偶联技术制备颜料期间产生的材料。在一种实施方式中，所述增效剂能溶于液体介质例如含水溶液。

[0030] 所述喷墨油墨组合物也可包括超过一种颜料和超过一种增效剂。然而，以上讨论的结构关系也必须适用于这些共混物。例如，如果所述喷墨油墨组合物包括两种颜料，则所述喷墨油墨组合物还包括至少两种增效剂，至少一种增效剂具有与第一颜料的组分相同的（或者在结构上相似的）组分并且至少一种增效剂具有与第二颜料的组分相同的（或者在结构上相似的）组分。如果使用两种具有相同组分的颜料的组合，则需要仅一种增效剂，其应当也具有相同的组分。而且，对于一种颜料可使用超过一种增效剂，只要各增效剂的组分与

所述颜料的组分相同。颜料和增效剂的其它组合和共混物在满足以上提供的结构关系的情况下也是可能的。

[0031] 在一种实施方式中,所述增效剂吸附至所述颜料表面至如下程度:即使在陈化(老化,aging)例如达至少7天时,其也保持吸附。在一种实施方式中,在将所述分散体在60°C下陈化至少7天时,所述分散体保持吸附至所述颜料表面的增效剂。

[0032] 不希望受任何理论制约,所述颜料和增效剂之间的结构相似性导致所述增效剂具有高的对所述颜料的亲合性。在一种实施方式中,所述高的亲合性有助于所述增效剂吸附至所述颜料表面。在一种实施方式中,该高的亲合性可呈现范德华相互作用(例如,偶极-偶极相互作用)的形式。在一种实施方式中,所述增效剂进一步包括至少一个(种)离子型基团,从而容许所述颜料和增效剂之间的进一步相互作用,包括离子相互作用/键合、氢键合、和酸/碱相互作用/反应的一种或多种。在一种实施方式中,所述颜料和增效剂两者均具有至少一个离子型基团,从而提供如本文中描述的相互作用(例如,范德华相互作用、离子相互作用/键合、酸/碱相互作用/键合、和氢键合)。

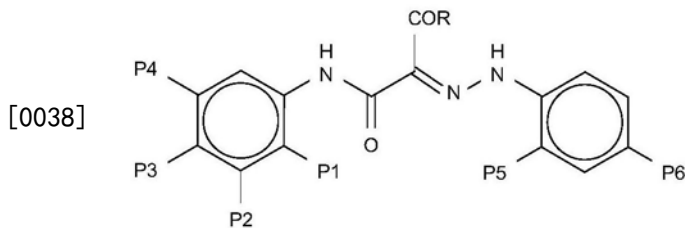
[0033] 所述增效剂和聚合物两者是离子型的,因为它们包含离子型基团。“离子型(的)”可为阴离子型的或阳离子型的并且可与相反电荷的抗衡离子(包括无机或有机抗衡离子例如 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NR}'_4^+$ 、乙酸根、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{R}'\text{SO}_3^-$ 、 $\text{R}'\text{OSO}_3^-$ 、 $\text{OH}^-$ 、或 $\text{Cl}^-$ ,其中 $\text{R}'$ 表示氢或有机基团例如取代或未取代的芳基或烷基)缔合(associate)。在一种实施方式中,“离子型基团”也可指能离子化的基团,是能够在使用介质例如液体载色剂中形成离子型基团(例如,盐)的基团。所述离子型基团可包括与分别的(respective)能离子化的基团混合的离子型基团(例如,阴离子型的或阳离子型的)。阴离子型基团是可由具有可形成阴离子的能离子化的取代基(能离子化的基团)例如酸取代基的基团产生的带负电荷的离子型基团。阳离子型基团是可由可形成阳离子的能离子化的取代基(能阳离子化的基团)产生的带正电的有机离子型基团例如质子化的胺。

[0034] 在一种实施方式中,至少在将所述颜料表面用所述聚合物包覆期间和之后,所述增效剂和所述聚合物两者的离子型基团以盐形式存在。在一种实施方式中,所述离子型增效剂和离子型聚合物的离子型基团具有相反电荷,从而容许所述聚合物和离子型增效剂以包括如下的一种或多种方式相互作用:离子相互作用/键合、范德华相互作用、酸/碱相互作用/键合、和氢键合。在一种实施方式中,所述离子型增效剂和所述离子型聚合物包括选自如下的盐的至少一个离子型基团:羧酸、磺酸、磷酸、羟基、和胺,只要所述选择导致在所述复合物中所述增效剂和聚合物具有相反电荷。

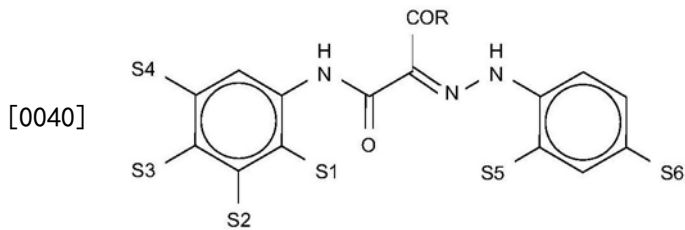
[0035] 阴离子型基团的具体实例包括 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{OSO}_3^-$ 、 $-\text{HPO}_3^-$ ;  $-\text{OPo}_3^{2-}$ 、或 $-\text{PO}_3^{2-}$ ,和能离子化的基团的具体实例包括 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{R}'\text{SH}$ 、或 $-\text{R}'\text{OH}$ ,其中 $\text{R}'$ 表示氢或有机基团例如取代或未取代的芳基或烷基。而且,阳离子型的或能阳离子化的基团的具体实例包括烷基或芳基胺(伯、仲、和/或叔),其可在酸性介质中被质子化以形成铵基团 $-\text{NR}'_3^+$ ,其中 $\text{R}'$ 选自H和有机基团例如取代或未取代的芳基(例如 $\text{C}_5$ - $\text{C}_{20}$ 芳基例如苯基、萘基、蒽基)或烷基(例如 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ 烷基)。其它阳离子型基团包括吡啶鎓基团、季铵基团、铈基团( $-\text{SR}'_2^+$ )、磷基团( $-\text{PR}'_3^+$ )、和相应的能阳离子化的基团。也可使用季化的环状胺、季化的芳族胺、和N-取代的吡啶鎓化合物例如N-甲基-吡啶基作为所述阳离子型基团。

[0036] 阳离子型基团的示例性的抗衡离子公开于美国专利No.6,221,143中,将其公开内容引入本文作为参考。其它有机离子型基团包括美国专利No.5,698,016(将其公开内容引入本文作为参考)中描述的麻鞋。

[0037] 示例性的颜料/增效剂组合包括如下中描述的那些:美国专利No.7,223,302、8,048,213、和8,133,311,将其公开内容引入本文作为参考。在一种实施方式中,所述颜料和所述增效剂两者是偶氮化合物(例如,单偶氮、重氮)。在一种实施方式中,所述偶氮化合物进一步包括至少一个选自如下的基团:乙酰乙酰胺、羟基吡啶酮、吡啶啉酮、萘酚。在一种实施方式中,这些偶氮化合物进一步包括至少一个任选地被至少一个如本文中公开的离子型基团(盐)或能离子化的基团以及其混合物的芳族基团。在一种实施方式中,所述颜料和所述增效剂两者包括选自如下的基团:喹啉酮并喹啉酮基、喹吡啶酮基、亚喹吡啶酮基、和酞菁。在又一实施方式中,所述颜料包括具有下式的化合物:



[0039] 其中P1-P6是所述偶氮颜料的取代基,且其中P1和P5不是烷氧基;和所述增效剂具有下式:



[0041] 其中S1-S6为所述增效剂的取代基,S2-S4的至少一个包括离子型的或能离子化的基团,S5=P5,和S6=P6。在一种实施方式中,对于所述着色剂和所述增效剂两者,R为C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基例如甲基。

[0042] 另一实施方式提供分散体,其包括:铜酞菁颜料和作为增效剂的改性铜酞菁添加剂。在一种实施方式中,所述改性铜酞菁添加剂以相对于所述颜料的总重量的至少3重量%的量存在,所述添加剂能够分散所述颜料。在一种实施方式中,所述改性铜酞菁添加剂以相对于所述颜料的总重量的3重量%-8重量%的量例如相对于所述颜料的总重量的3重量%-7重量%、3重量%-6重量%、或3重量%-5重量%的量存在。在一种实施方式中,所述改性铜酞菁添加剂经由酞菁环的取代而改性。

[0043] 所述添加剂包括至少一个取代基,其可为阴离子型的或阳离子型的。在一种实施方式中,所述至少一个取代基为阳离子型的并且包括具有例如下式的铵离子: $-\text{[CH}_2\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{]}^+\text{Y}^-$ 、 $-\text{[CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_n\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{]}^+\text{Y}^-$ 、和 $-\text{[SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_n\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{]}^+\text{Y}^-$ ,其中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、和R<sup>3</sup>独立地选自氢、烷基、和C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>环烷基。在一种实施方式中,所述烷基选自C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基例如C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基。在一种实施方式中,R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、和R<sup>3</sup>独立地选自C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基例如C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基。在一种实施方式中,所述阴离子型的抗衡离子Y<sup>-</sup>独立地选自氯根、溴根、硫酸根、硫酸氢根、乙酸根、丙酸根、和C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基磺酸根。在一种实施方式中,所述至少一个取代基为阴离子型的并且选自-

$[\text{SO}_3]^- \text{X}^+$ 、 $-\text{[CO}_2]^- \text{X}^+$ ，其中所述抗衡离子 $\text{X}^+$ 选自氢、碱金属(例如 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ )、铵、和烷基铵。在一种实施方式中，“烷基铵”可选自单、二、三、和四烷基铵，其中各烷基可选自 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ 烷基。

[0044] 另一实施方式提供分散体，其包括如下、基本上由如下组成、或者由如下组成：

[0045] 水；

[0046] 铜酞菁颜料；和

[0047] 以相对于所述颜料的总重量的至少3重量%的量存在的改性铜酞菁添加剂，所述添加剂能够分散所述颜料，

[0048] 其中所述改性铜酞菁添加剂包括选自如下的至少一个取代基： $-\text{[SO}_3]^- \text{X}^+$ 、 $-\text{[CO}_2]^- \text{X}^+$ 、 $-\text{[CH}_2\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3]^+ \text{Y}^-$ 、 $-\text{[CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_n\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3]^+ \text{Y}^-$ 、和 $-\text{[SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_n\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3]^+ \text{Y}^-$ ，和

[0049] 其中 $\text{X}^+$ 选自氢、碱金属、铵、和烷基铵； $n=1-6$ ； $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、和 $\text{R}^3$ 独立地选自氢、烷基、和 $\text{C}_5$ - $\text{C}_6$ 环烷基；和 $\text{Y}^-$ 独立地选自氯根、溴根、硫酸根、硫酸氢根、乙酸根、丙酸根、和 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ 烷基磺酸根。

[0050] 在一种实施方式中，所述改性铜酞菁添加剂包括1-4个取代基例如1-3个取代基、或者1-2个取代基。在另一实施方式中，所述改性铜酞菁添加剂包括一个取代基。

[0051] 在一种实施方式中，所述改性铜酞菁添加剂选自直接染料DB86、DB87、DB199，酸性蓝染料例如AB185和AB249，和阳离子型的酞菁染料例如碱性蓝140。例如，直接蓝199(其为四磺化的铜酞菁染料)可吸附在铜酞菁颜料的表面上。

[0052] 在一种实施方式中，所述离子型聚合物包括至少一种具有离子型的或能离子化的基团以及其混合物的单体。所得聚合物可为聚阴离子型的或聚阳离子型的并且以如下量存在：所述量使得在所述复合物中，所述聚合物的总电荷大于所述至少一种离子型增效剂的总电荷。在一种实施方式中，包覆颜料表面的所述至少一种聚合物还与所述至少一种增效剂相互作用。在一种实施方式中，所述相互作用呈现离子相互作用(例如，离子键合)的形式。这样的离子键合可在所述聚合物具有与所述增效剂的电荷相反的电荷时发生。在一种实施方式中，所述聚合物和所述颜料之间的相互作用包括离子键合并且通过如下的一种或多种而被进一步地增强：范德华相互作用、氢键合、和酸/碱相互作用/反应。

[0053] 在一种实施方式中，通过提供具有大于所述至少一种增效剂的总电荷的总电荷的聚合物的复合物，这容许所述聚合物具有足够的电荷以与吸附在表面上的增效剂相互作用和足够的过量电荷以使所述复合物颜料是在液体载色剂例如含水(水性)载色剂中能自分散的。

[0054] 在一种实施方式中，所述聚合物包括一种或多种具有酸基团(例如，羧酸)和其盐的单体。在一种实施方式中，所述聚合物具有至少20或至少50的酸值。在一种实施方式中，所述聚合物选自具有至少50的酸值的基于丙烯酸根的聚合物。在另一实施方式中，所述聚合物选自具有至少20的酸值的聚氨酯。在一种实施方式中，所述聚合物选自聚电解质和分散剂。

[0055] 在一种实施方式中，所述聚合物涂层包封所述颜料。在另一实施方式中，所述涂层部分地覆盖所述颜料，例如，不连续相。可使用分析技术测量颗粒电荷以确定是否已经添加足够量的聚合物以形成期望的涂层。这样的测量的实例包括在美国专利No. 6,641,656中，将其引入本文作为参考。例如，可测量所述颜料和/或所述颜料/增效剂组合的 $\zeta$ 电位。当将所述离子型聚合物添加至具有已知的或者先前测定的 $\zeta$ 电位的颜料或颜料/增效剂时，将预

计到表面电荷的变化,因为所添加的聚合物具有与所述增效剂的电荷相反的电荷。也可使用其它确定添加多少聚合物的方法。

[0056] 在一种实施方式中,增效剂的量为相对于所述颜料的总重量的0.5重量%-50重量%例如相对于所述颜料的总重量的0.5重量%-30重量%、0.5重量%-20重量%、0.5重量%-15重量%、0.5重量%-10重量%、1重量%-50重量%、1重量%-30重量%、1重量%-20重量%、1重量%-15重量%、1重量%-10重量%、2重量%-50重量%、2重量%-30重量%、2重量%-20重量%、2重量%-15重量%、或者2.0重量%-10重量%。在一种实施方式中,增效剂的量为相对于所述颜料的总重量的1重量%-30重量%、或2重量%-15重量%。

[0057] 在一种实施方式中,所述聚合物以相对于所述颜料的总重量的1重量%-500重量%的量例如相对于所述颜料的总重量的1重量%-300重量%、1重量%-200重量%、1重量%-100重量%、5重量%-500重量%、5重量%-300重量%、5重量%-200重量%、5重量%-100重量%、10重量%-500重量%、10重量%-300重量%、10重量%-200重量%、10重量%-100重量%、15重量%-500重量%、15重量%-300重量%、15重量%-200重量%、15重量%-100重量%的量存在。在一种实施方式中,所述聚合物以相对于所述颜料的总重量的5重量%-300重量%、10重量%-200重量%、或15重量%-100重量%的量存在。

[0058] 一种实施方式提供包括本文中描述的复合物颗粒的分散体。取决于期望的性质(例如,包含所述分散体的油墨和/或所得的印刷图像),所述复合物中的各组分的量可变化。在一种实施方式中,颜料的量为相对于所述分散体的总重量的0.1%-30%(或者本文中公开的其它量)。在一种实施方式中,在分散体中,增效剂/颜料的重量比为0.01-0.5。在另一实施方式中,在分散体中,聚合物/颜料的重量比为0.01-3。

[0059] 在一种实施方式中,所述复合物颗粒具有适合于喷墨油墨印刷的例如对于良好的喷射性质是足够的同事提供核实的光学密度的平均粒度。在一种实施方式中,所述复合物颗粒具有50nm-600nm例如50nm-500nm、50nm-400nm、50nm-300nm、或者50nm-200nm的平均粒度。

[0060] 在一种实施方式中,本文中公开的复合物颜料提供充分稳定的颜料分散体。在一种实施方式中,其中在于60℃下陈化7天之后,所述复合物颗粒的平均粒度增加不超过初始平均粒度的200%或者不超过初始平均粒度的100%例如不超过初始平均粒度的75%、或者不超过初始平均粒度的50%。在另一实施方式中,其中当在60℃下陈化7天时,所述分散体的粘度增加不超过初始粘度的100%例如不超过初始粘度的75%、或者不超过初始粘度的50%。“初始”平均粒度或粘度指的是在制备所述复合物颗粒24小时之内测量并且在室温下储存的粒度或粘度。

[0061] 在一种实施方式中,包覆颜料表面的所述至少一种离子型聚合物是通过将所述颜料与聚合物本身组合(与将所述颜料与单体组合,随后使所述单体聚合相对)而实现的。结果,聚合可在没有来自所述颜料的干扰的情况下实现。这还可容许在将所述颜料与所述聚合物组合之前,分别地改性所述颜料/聚合物。在另一实施方式中,包覆颜料表面的所述至少一种离子型聚合物可通过如下实现:将所述颜料/增效剂体系与单体组合,随后使所述单体聚合。

[0062] 一种实施方式提供制造复合物颗粒的方法,其包括:

[0063] 将颜料与至少一种离子型增效剂组合,所述增效剂吸附至颜料表面;

[0064] 用至少一种离子型聚合物包覆包括所述至少一种增效剂的所述颜料表面，  
[0065] 其中所述至少一种增效剂和所述至少一种聚合物具有相反电荷，和  
[0066] 其中在所述复合物中，所述至少一种聚合物的总电荷大于所述至少一种增效剂的总电荷。

[0067] 其表面上吸附有至少一种离子型增效剂的颜料可通过本领域中已知的任何方法例如通过借助于混合、共混、搅拌、均化、分散等将所述至少一种增效剂与颜料组合而制备。然后可通过本领域中已知的类似方法或其它方法将所述颜料与所述聚合物组合。所述组合可作为间歇或连续工艺进行。在一种实施方式中，可将所述颜料和离子型增效剂经由高剪切混合而组合以使颜料附聚物破碎。此外，可在颜料复合物的制备期间引入多种处理以除去不想要的材料(物质)。例如，可在颜料和增效剂的混合(例如，高剪切混合)之后使用渗滤或透析来除去不想要的杂质(例如，游离的增效剂)。在一种实施方式中，首先经由高剪切混合将所述颜料和带电的增效剂组合以使颜料附聚物破碎，之后在另外的高剪切混合的情况下添加带相反电荷的聚合物。此外，可在颜料复合物的制备期间引入多种处理以除去不想要的材料。例如，可在颜料和增效剂、或者颜料/增效剂和聚合物的混合(例如，高剪切混合)之后使用渗滤或透析以除去游离的增效剂。将包括所述至少一种增效剂的颜料表面用至少一种离子型聚合物包覆可通过本领域中已知的任何方法进行。在一种实施方式中，所述包覆通过高剪切混合而进行。

#### [0068] 颜料

[0069] 在一种实施方式中，所述颜料为有机颜料例如有机彩色颜料。所述彩色颜料可为蓝色、褐色、青色、绿色、紫色、品红色、红色、或黄色、以及其混合物。合适类别的彩色颜料包括例如蒽醌类、酞菁蓝类、酞菁绿类、重氮类、单偶氮类、皮蒽酮类、茈萘类、杂环黄类、喹吡啶酮类、喹啉酮并喹啉酮类、和(硫)靛类。这样的颜料是从包括如下的许多来源以粉末或滤饼的形式能商购获得的：BASF Corporation、Engelhard Corporation、Sun Chemical Corporation、Clariant、和Dianippon Ink and Chemicals (DIC)。在一种实施方式中，所述颜料不具有伯胺。

[0070] 酞菁蓝类的实例包括铜酞菁蓝和其衍生物(颜料蓝15)例如PB15、PB15:1、PB15:2、PB15:3、PB15:4、PB15:5、PB15:6、PB16、PB17、PB17:1、PB68、PB70、PB75、PB76、PB79和PG7、PG13、PG36、PG37、PG48、PG58，其是能从供应商例如BASF Corporation、Sun Chemical Corporation、Clariant International Ltd.、DIC Corporation、和其它商购获得的。喹吡啶酮类的实例包括颜料橙48、颜料橙49、颜料红122、颜料红192、颜料红202、颜料红206、颜料红207、颜料红209、颜料紫19和颜料紫42。蒽醌类的实例包括颜料红43、颜料红194(茈萘酮橙)、颜料红216(溴化皮蒽酮红)和颜料红226(皮蒽酮红)。茈萘类的实例包括颜料红123(朱红)、颜料红149(猩红)、颜料红179(褐红)、颜料红190(红)、颜料紫、颜料红189(黄透红(Yellow Shade Red))和颜料红224。硫靛类的实例包括颜料红86、颜料红87、颜料红88、颜料红181、颜料红198、颜料紫36、和颜料紫38。杂环黄类的实例包括颜料黄117和颜料黄138。组(Group) I 萘酚AS颜料的实例包括颜料红8、颜料红12、颜料红13、颜料红14、颜料红15、颜料红17、颜料红22、和颜料红23，颜料的其它合适实例包括黄色颜料例如颜料黄1、74、128、139、155、180、185、213、218、220、和221，红色颜料例如颜料红177、185、254、和269，蓝色颜料例如颜料蓝16和60，橙色颜料例如颜料橙168，和绿色颜料例如颜料绿7和36。其它合适的

彩色颜料的实例描述于Colour Index(第3版,The Society of Dyers and Cikiyrusts, 1982)中。

[0071] 在一种实施方式中,所述颜料选自偶氮颜料并且所述增效剂为如下的偶氮化合物:其为包含能离子化的基团的芳族或者杂环胺与在偶氮颜料的制备中使用的相同的偶氮偶联剂的偶氮偶联的反应产物。任选地,所述芳族或杂环胺可具有其它不能离子化的取代基以实现与母体颜料足够程度的结构相似性。对于酞菁类或多环颜料例如二酮基吡咯并吡咯(DPP)或茚类,所述增效剂可例如通过如下制备:所述颜料的简单亲电取代例如磺化以实现阴离子型增效剂或氯磺化,之后用多官能胺酰胺化以实现阳离子型增效剂。

[0072] 在一种实施方式中,所述增效剂和/或颜料具有至少一个连接的有机基团。所述有机基团可为脂族基团、环状有机基团、或者具有脂族部分和环状部分的有机化合物。在一种实施方式中,所述有机基团是经由衍生自能够形成(即使是瞬时地)重氮鎓盐的伯胺连接的。所述有机基团可为取代的(例如,被至少一个离子型基团、能离子化的基团、或者其混合物取代)或者未取代的、支化的或非支化的。脂族基团包括,例如,衍生自烷烃、烯烃、醇、醚、醛、酮、羧酸、和碳水化合物的基团。环状有机基团包括,但不限于,脂环族烃基团(例如环烷基、环烯基)、杂环烃基团(例如,吡咯烷基、吡咯啉基、哌啶基、吗啉基等)、芳基(例如,苯基、萘基、蒽基)、和杂芳基(咪唑基、吡唑基、吡啶基、噻吩基、噻唑基、呋喃基、吡啶基和三唑基例如1,2,4-三唑基和1,2,3-三唑基)。

[0073] 在一种实施方式中,所述至少一个连接的有机基团包括至少一个离子型基团、能离子化的基团、或者离子型基团和能离子化的基团的混合物,如本文中描述的。

[0074] 在一种实施方式中,所述至少一个有机基团能够结合钙(例如,限定钙指数值),包括如下中描述的那些有机基团:PCT公布No.WO2007/053564,将其公开内容引入本文作为参考。例如,所述有机基团包括至少一个偕二磷酸基团、其偏酯、或其盐,例如,具有式-CQ(PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>的基团、其偏酯、或其盐,其中Q键合至偕位并且可为H、R、OR、SR、或NR<sub>2</sub>,其中R”(其可为相同的或不同)如以上定义,或者可为H、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>饱和或不饱和的、支化的或非支化的烷基,C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>饱和或不饱和的、支化的或非支化的酰基,芳烷基,烷芳基,或者芳基。此外,美国专利No.5,672,198;5,922,118;6,042,643和6,641,656公开了具有包括磷酸基团在内的各种连接基团的改性颜料,将其公开内容引入本文作为参考。

[0075] 在一种实施方式中,所述增效剂或颜料经由重氮鎓处理而用至少一个有机基团改性,如例如以下专利中详述的:美国专利No.5,554,739;5,630,868;5,672,198;5,707,432;5,851,280;5,885,335;5,895,522;5,900,029;5,922,118;6,042,643;6,534,569;6,398,858和6,494,943(高剪切条件)6,372,820;6,368,239;6,350,519;6,337,358;6,103,380;7,173,078;7,056,962;6,942,724;6,929,889;6,911,073;6,478,863;6,472,471;和WO2011/143533,将其公开内容引入本文作为参考。在一种实施方式中,所述连接是经由重氮鎓反应而提供的,其中所述至少一个有机基团具有重氮鎓盐取代基。在另一实施方式中,可通过使用例如如下中描述的重氮鎓和稳定自由基方法而形成直接连接:美国专利No.6,068,688;6,337,358;6,368,239;6,551,393;6,852,1589(将其公开内容引入本文作为参考),其利用使至少一种自由基与至少一种颗粒反应,其中自由基是由至少一种过渡金属化合物与至少一种有机卤化物化合物在能够捕捉自由基的一种或多种颗粒等的存在下

的相互作用产生的。

[0076] 连接的有机基团的量可取决于改性颜料的期望用途以及连接的基团的类型而变化。例如,有机基团的总量可为0.01-10.0微摩尔基团/ $\text{m}^2$ 颜料表面积(如通过氮气吸附(BET方法)测量的),包括0.5-5.0微摩尔/ $\text{m}^2$ 、1-3微摩尔/ $\text{m}^2$ 、或者2-2.5微摩尔/ $\text{m}^2$ 。

#### [0077] 聚合物

[0078] 所述聚合物可为具有电荷或者能够带电即具有至少一个离子型或者能离子化的基团以及其混合物的天然聚合物或合成聚合物。所述聚合物可选自聚电解质和/或分散剂。天然聚合物的实例包括蛋白质例如胶质、明胶、酪蛋白和白蛋白;天然橡胶例如阿拉伯胶和黄耆胶;葡糖苷例如皂苷;海藻酸和海藻酸衍生物例如丙二醇海藻酸酯、三乙醇胺海藻酸盐、和海藻酸铵;和碳水化合物,包括纤维素衍生物例如甲基纤维素、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、和乙基羟基纤维素。合成聚合物的实例包括聚乙烯醇;聚乙烯基吡咯烷酮;基于丙烯酸根的聚合物例如,丙烯酸类或甲基丙烯酸类树脂和其共聚物(经常写作“(甲基)丙烯酸类”)、聚(甲基)丙烯酸、丙烯酸-(甲基)丙烯腈共聚物、(甲基)丙烯酸钾-(甲基)丙烯腈共聚物、乙酸乙烯酯-(甲基)丙烯酸酯共聚物和(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-丙烯酸类或甲基丙烯酸类树脂例如苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物、苯乙烯-(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸酯共聚物、苯乙烯- $\alpha$ -甲基苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物、苯乙烯- $\alpha$ -甲基苯乙烯-(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸酯共聚物、和苯乙烯-马来酸共聚物;苯乙烯-马来酸酐共聚物、乙烯基萘-丙烯酸或甲基丙烯酸共聚物;乙烯基萘-马来酸共聚物;和乙酸乙烯酯共聚物例如乙酸乙烯酯-乙烯共聚物、乙酸乙烯酯-脂肪族乙烯基乙烯共聚物、乙烯乙酸酯-马来酸酯共聚物、乙酸乙烯酯-巴豆酸共聚物和乙酸乙烯酯-丙烯酸共聚物;和其盐。其它聚合物包括具有带电基团例如磺酸根的聚酯、和具有带电基团例如羧酸根的聚氨酯、多酚和多酚盐。所述离子型聚合物还可包括线型或支化的多元胺例如聚乙烯亚胺(PEI)、乙烯亚胺的低聚物(例如五亚乙基胺、PEA)、聚乙烯亚胺的衍生物、和氨基丙烯酸根聚合物(例如甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯或丙烯酸二甲基氨基乙酯均聚物或共聚物)、PAMAM或其它季胺聚合物、和聚烯丙基胺。

[0079] 在一种实施方式中,所述聚合物为线型或支化的。在一种实施方式中,所述支化的聚合物具有星形、梳状、或者刷状形状。在一种实施方式中,所述聚合物可为无规共聚物或嵌段共聚物。

[0080] 在一种实施方式中,所述聚合物为阴离子型的并且选自基于丙烯酸根的聚合物、聚氨酯、和聚酯。

#### [0081] 分散体和喷墨油墨组合物

[0082] 一种实施方式提供分散体,其包括:本文中描述的颜料复合物,和液体载色剂。所述分散体可通过使用本领域中已知的任何方法制备。例如,可在搅拌下将干燥形式的改性与液体载色剂组合以产生稳定分散体。可使用本领域中已知的任何设备例如介质或球磨机、或者高剪切混合设备,并且还可使用各种常规的研磨介质。所述分散体可通过经由本领域中已知的任何方法添加具有相反电荷的颜料和聚合物而制备。在一种实施方式中,所述颜料经历高剪切混合以使颜料附聚物破碎,之后在另外的高剪切混合的情况下添加带相反电荷的聚合物或者同时在另外的高剪切混合的情况下添加带相反电荷的聚合物。后续处理包括超声处理、渗滤、和/或离心。此外,可在颜料复合物的制备期间引入多种处理(例如渗

滤或透析)以除去不想要的材料。形成所述分散体的其它方法对于本领域技术人员来说是已知的。

[0083] 所述液体载色剂可为含水或非水载色剂。在一种实施方式中,所述载色剂包含水,例如,所述载色剂包括含水溶液。在一种实施方式中,所述含水溶液包含50重量%的水并且可为例如水或者水和水混溶的溶剂例如醇的混合物。在一种实施方式中,所述分散体中存在的颜料(没有所述聚合物涂层)的量可变化,但是典型地为0.1%-40%例如1%-40%、1%-30%、1%-25%、1%-20%、1%-15%、2%-40%、2%-30%、2%-25%、2%-20%、2%-15%、3%-40%、3%-30%、3%-25%、3%-20%、或3%-15%,基于所述分散体的总重量。

[0084] 在一种实施方式中,在分散体中,增效剂/颜料的重量比为0.01-0.5。在另一实施方式中,在分散体中,聚合物/颜料的重量比为0.01-3。

[0085] 在一种实施方式中,所述分散体具有相对于所述颜料的总重量的10重量%-40重量%例如相对于所述颜料的总重量的10重量%-35重量%、10重量%-30重量%、10重量%-25重量%、10重量%-20重量%、15重量%-40重量%、15重量%-35重量%、15重量%-30重量%、15重量%-25重量%、或者15重量%-20重量%的总固体含量。

[0086] 在一种实施方式中,本文中公开的分散体是稳定的,如通过在60°C下热陈化6个星期时不会变化超过20%的性质所指示的。这样的包括粒度(例如,如通过Nanotracer测量的平均体积mV)、或粘度。在另一实施方式中,在60°C下热陈化6个星期时,所述性质例如粒度和粘度不会变化超过10%。

[0087] 另一实施方式提供包括本文中公开的分散体的喷墨油墨组合物。所述喷墨油墨组合物中使用的改性颜料的量可变化,但是典型地为有效地提供期望的图像品质(例如,光学密度)而没有不利地影响喷墨油墨的性能的量。在一种实施方式中,本文中公开的颜料以0.1%-20%例如1%-20%、1%-10%、或者3%-8%的量存在于所述喷墨油墨组合物中,基于所述喷墨油墨组合物的总重量。

[0088] 所述喷墨油墨组合物可在最少量的另外的组分(添加剂和/或助溶剂)和处理步骤的情况下形成。然而,也可将合适的添加剂引入到这些喷墨油墨组合物以在保持所述组合物的稳定性的同时赋予许多期望的性质。例如,可添加表面活性剂以进一步增强所述组合物的胶体稳定性。其它添加剂是本领域中公知的并且包括润湿剂、杀生物剂(杀虫剂)和杀菌剂、粘合剂例如聚合物型粘合剂、pH控制剂、干燥促进剂(促干剂)、渗透剂等。具体添加剂的量将取决于各种各样的因素而变化,但是通常以基于所述喷墨油墨组合物的重量的0%-40%的量存在。

[0089] 可添加分散剂(表面活性剂和/或分散剂)以进一步增强所述组合物的胶体稳定性或者以改变所述油墨与印刷基底例如印刷纸或者与油墨印刷头的相互作用。多种阴离子型的、阳离子型的和非离子型的分散剂可与本发明的油墨组合物结合使用并且这些可纯的或者作为水溶液使用。所述分散剂可以0.1%-5%的量存在于所述喷墨油墨组合物中。

[0090] 阴离子型的分散剂或表面活性剂的代表性实例包括,但不限于,高级脂肪酸盐、高级烷基二羧酸盐、高级醇的硫酸酯盐、高级烷基磺酸盐、烷基苯磺酸盐、烷基萘磺酸盐、萘磺酸盐(Na、K、Li、Ca等)、福尔马林缩聚物、高级脂肪酸和氨基酸之间的缩合物、磺基琥珀酸二烷基酯盐、磺基琥珀酸烷酯、环烷酸盐、烷基醚羧酸盐、酰基化的肽、 $\alpha$ -烯炔磺酸盐、N-丙烯酰基甲基牛磺酸、烷基醚磺酸盐、高级仲醇乙氧基硫酸酯盐、聚环氧乙烷烷基苯基醚硫酸

盐、但甘氨酸基硫酸盐、烷基醚磷酸酯盐、和烷基磷酸酯盐、烷基膦酸盐和二膦酸盐,包括羟基化或氨化的衍生物。例如,如下的聚合物和共聚物可用作阴离子型的分散助剂:苯乙烯磺酸盐、未取代和取代的萘磺酸盐(例如烷基或烷氧基取代的萘衍生物)、醛衍生物(例如未取代的烷基醛衍生物,包括甲醛、乙醛、丙醛等)、马来酸盐、以及其混合物。盐包括例如 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Rb}^+$ 、以及取代和未取代的铵阳离子。阳离子型表面活性剂的代表性实例包括脂族胺、季铵盐、铈盐、铈盐等。

[0091] 可用于喷墨油墨中的非离子型的分散剂或表面活性剂的代表性实例包括氟衍生物、有机硅衍生物、丙烯酸共聚物、聚环氧乙烷烷基醚、聚环氧乙烷烷基苯基醚、聚环氧乙烷仲醇醚、聚环氧乙烷苯乙烯醚、乙氧基化的炔二醇、聚环氧乙烷羊毛脂衍生物、烷基酚福尔马林缩合物的环氧乙烷衍生物、聚环氧乙烷聚环氧丙烷嵌段聚合物、聚环氧乙烷聚环氧丙烷烷基醚聚环氧乙烷化合物的脂肪酸酯、聚环氧乙烷缩合型的乙二醇脂肪酸酯、甘油单脂肪酸酯、聚甘油的脂肪酸酯、丙二醇的脂肪酸酯、蔗糖脂肪酸酯、脂肪酸链烷醇酰胺、聚环氧乙烷脂肪酸酰胺和聚环氧乙烷烷基胺氧化物。例如,可使用乙氧基化的单烷基或二烷基酚。这些非离子型表面活性剂或分散剂可单独地或者与前述的阴离子型的和阳离子型的分散剂组合使用。

[0092] 所述分散剂还可为天然聚合物或合成聚合物分散剂。天然聚合物分散剂的具体实例包括蛋白质例如胶质、明胶、酪蛋白和白蛋白;天然橡胶例如阿拉伯胶和黄耆胶;葡糖苷例如皂苷;海藻酸和海藻酸衍生物例如丙二醇海藻酸酯、三乙醇胺海藻酸盐、和海藻酸铵;和纤维素衍生物例如甲基纤维素、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素和乙基羟基纤维素。包括合成聚合物分散剂的聚合物分散剂的具体实例包括聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮、丙烯酸类或甲基丙烯酸类树脂(经常写作“(甲基)丙烯酸类”)例如聚(甲基)丙烯酸、丙烯酸-(甲基)丙烯腈共聚物、(甲基)丙烯酸钾-(甲基)丙烯腈共聚物、乙酸乙烯酯-(甲基)丙烯酸酯共聚物和(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸酯共聚物;苯乙烯-丙烯酸类或甲基丙烯酸类树脂例如苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物、苯乙烯-(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸酯共聚物、苯乙烯- $\alpha$ -甲基苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物、苯乙烯- $\alpha$ -甲基苯乙烯-(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸酯共聚物;苯乙烯-马来酸共聚物;苯乙烯-马来酸酐共聚物、乙烯基萘-丙烯酸或甲基丙烯酸共聚物;乙烯基萘-马来酸共聚物;和乙酸乙烯酯共聚物例如乙酸乙烯酯-乙烯共聚物、乙酸乙烯酯-脂肪酸乙烯基乙烯共聚物、乙烯乙酸酯-马来酸酯共聚物、乙酸乙烯酯-巴豆酸共聚物和乙酸乙烯酯-丙烯酸共聚物;和其盐。

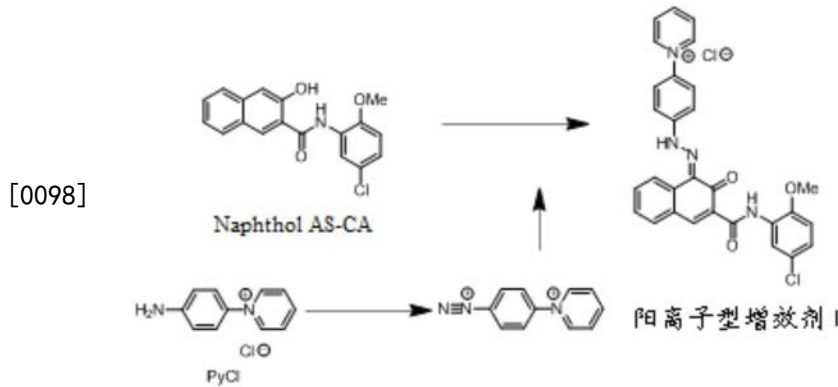
[0093] 另外,所述喷墨油墨组合物可进一步引入染料以改进颜色平衡和调节光学密度。这样的染料包括食品染料、FD&C染料、酸性染料、直接染料、反应性染料、酞菁磺酸的衍生物(包括铜酞菁衍生物)、钠盐、铵盐、钾盐、和锂盐。

[0094] 实施例

[0095] 以下实施例描述如下的含水颜料分散体的制备:其首先通过阳离子型增效剂分散,然后通过添加阴离子型聚合物分散剂而变成阴离子型的颜料分散体。这些颜料分散体展现了相对于对比例的改善的性质,所述对比例包括:阴离子型聚合物分散的颜料分散体;阴离子型增效剂分散的颜料分散体;和首先通过常规的阳离子型表面活性剂分散,之后添加阴离子型聚合物分散剂的颜料分散体:

[0096] 实施例1

[0097] 该实施例描述增效剂(“阳离子型增效剂I”)的合成。合成方案描绘于下。



[0099] 在搅拌下向250mL Erlenmeyer烧瓶添加14.6g的氯化1-(4-氨基苯基)吡啶-1-鎓 (“PyCl”)、20g去离子冰水、和80g去离子水。在所有的PyCl固体溶解之后,向该溶液添加40mL的2M亚硝酸钠,然后将其置于冰水浴中并且冷却至 $<5^{\circ}\text{C}$ 。向浸没在冰水浴中的单独的500mL Erlenmeyer烧瓶添加50mL去离子冰水和200mL的1M HCl溶液。通过滴加所述冷的HCl溶液将以上制备的PyCl溶液中的胺重氮化。通过添加约2g的氨基磺酸将过量的亚硝酸破坏。该重氮-PyCl溶液保持在冰水浴中直至用于偶联反应。

[0100] 在单独的2L容器中,将22.89g的N-(5-氯-2-甲氧基苯基)-3-羟基-2-萘酰胺(可从TCI作为Naphthol AS-CA获得)溶解在37.5mL的2M NaOH和250ml乙醇的溶液中。将所得溶液冷却至 $5^{\circ}\text{C}$ 。在剧烈搅拌下经40分钟至1小时的时期向该溶液滴加重氮-PyCl溶液。由于在该添加时期期间溶液变得非常粘稠,因此添加另外的200mL的乙醇和300mL的甲醇以保证良好的混合。在整个添加时期期间,向反应混合物添加约50mL的2M NaOH以保持 $\text{pH}>12$ 。容许反应混合物逐渐变温回室温,然后在室温下搅拌过夜。将所得红色沉淀物通过过滤除去,用去离子水洗涤,和在真空烘箱中在 $60^{\circ}\text{C}$ 下干燥以产生32.4g的阳离子型增效剂I。

#### [0101] 实施例2

[0102] 该实施例描述包括如下的复合物的制备:颜料、增效剂、和具有与所述增效剂的电荷相反并且比所述增效剂的电荷大的电荷的聚合物。该实施例中使用的聚合物是Joncryl<sup>®</sup> 683,其为具有165的酸值和7000-9000的MW的可得自BASF的苯乙烯-丙烯酸共聚物。

[0103] 将实施例1中制备的阳离子型增效剂I (3.3g) 与73.3g颜料红269 (具有46.4%固体的滤饼;可得自Sun Chemical Corporation,Cincinnati,OH) 以及128g去离子水组合。将该混合物在约 $10^{\circ}\text{C}$ 下用Misonix<sup>®</sup> 探针超声波仪超声处理1小时以提供具有约255nm的平均粒度(通过使用Microtrac<sup>®</sup> 粒度分析仪测定)的低粘度的红色分散体。在快速搅拌下向该PR269分散体添加30.1g的Joncryl<sup>®</sup> 683聚合物溶液(在21.2g的去离子水中的7.65g的Joncryl<sup>®</sup> 683和1.25g的KOH)。在添加Joncryl<sup>®</sup> 683聚合物溶液的过程期间,分散体的粘度增加至凝胶状形式,然后回复至最终的低粘度混合物。大概该粘度由PR269分散体的表面电荷从初始阳离子型的到最终阴离子型的电荷的变化导致。然后容许该混合物搅拌5分钟,导致具有约244nm的平均粒度的颗粒。将该分散体在约 $10^{\circ}\text{C}$ 下超声处理另一个小时以提供具有约163nm的平均粒度的红色分散体。将所得分散体在2,500G下离心约30分钟,然后离心以

分离产物。获得经 Joncryl<sup>®</sup> 683/阳离子型增效剂I分散的PR269的最终含水分散体 (320g)，其具有12.6%固体。下表1列出最终粒度分布。

[0104] 实施例3

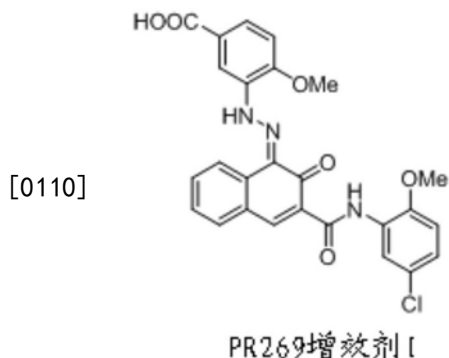
[0105] 将实施例1中制备的阳离子型增效剂I (3.3g) 与73.3g颜料红269 (具有46.4%固体的滤饼; 可得自Sun Chemical Corporation, Cincinnati, OH) 以及128g的去离子水组合。将该混合物在约10°C下使用Misonix<sup>®</sup> 探针超声波仪超声处理1小时以提供具有约180nm的平均粒度的低粘度的红色分散体。在快速搅拌下向该PR269分散体添加40g的 Joncryl<sup>®</sup> 683聚合物溶液 (在34.06g去离子水中的5.1g的 Joncryl<sup>®</sup> 683和0.84g的KOH)。在添加 Joncryl<sup>®</sup> 683聚合物溶液的过程期间, 分散体的粘度增加至凝胶状形式, 然后回复至最终的低粘度混合物。大概该粘度由PR269分散体的表面电荷从初始阳离子型的到最终阴离子型的电荷的变化导致。然后容许该混合物搅拌5分钟, 导致具有约200nm的平均粒度的颗粒。将该分散体在约10°C下超声处理另一个小时。将所得分散体在2,500G下离心约30分钟, 然后滗析以分离产物。获得经 Joncryl<sup>®</sup> 683/阳离子型增效剂I分散的PR269的最终含水分散体 (270g), 其具有15%固体 (对于粒度分布, 参见表1)。

[0106] 对比例A

[0107] 该实施例描述没有增效剂的颜料/聚合物分散体的制备。将29.5g的 Joncryl<sup>®</sup> 683聚合物溶液 (在20.76g去离子水中的7.5g的 Joncryl<sup>®</sup> 683和1.24g的KOH) 与86.2g颜料红269 (具有46.4%固体的滤饼; 可得自Chemical Corporation, Cincinnati, OH) 以及126g去离子水组合并且在约10°C下使用Misonix<sup>®</sup> 探针超声波仪超声处理1小时以提供具有约165nm的平均粒度的红色分散体。在将该分散体超声处理另一个小时之后, 将所得分散体在2,500G下离心约30分钟, 然后滗析以分离产物。获得经 Joncryl<sup>®</sup> 683分散的PR269的最终含水分散体 (240g), 其具有18.9%固体 (对于粒度分布, 参见表1)。对于该分散体, 在该整个时期期间粘度保持低的并且表面电荷保持阴离子型的。

[0108] 对比例B

[0109] 该实施例描述没有聚合物的颜料/增效剂分散体的制备。以下描绘的阴离子型的PR269增效剂I可例如通过使用美国专利7,223,302B2中描述的程序制备。



[0111] 将PR269增效剂I (3.2g) 与0.91g的45%KOH溶液、69g的颜料红269 (具有46.4%固体的滤饼; 可得自Chemical Corporation, Cincinnati, OH) 以及162g去离子水组合。将该混

合物在约10℃下使用Misonix®探针超声波仪超声处理1小时以提供具有约158nm的平均粒度的红色分散体。然后将该分散体超声处理另一个小时。将所得分散体在2,500G下离心约30分钟,然后离心以分离产物。获得经增效剂分散的PR269的最终含水分散体(220g),其具有15.2%固体(对于粒度分布,参见表1)。对于该分散体,在该整个时期期间粘度为低的并且表面电荷保持阴离子型的。

[0112] 对比例C

[0113] 该实施例描述进一步与阴离子型聚合物组合的颜料/阳离子型表面活性剂分散体的制备,其中所述阳离子型表面活性剂不是增效剂。将所述阳离子型表面活性剂鲸蜡基三甲基溴化铵(CTAB,1.33g)与69g颜料红269(具有46.4%固体的滤饼;可得自Chemical Corporation,Cincinnati,OH)以及138g去离子水组合并且在约10℃下使用Misonix®探针超声波仪超声处理1小时以提供具有约154nm的平均粒度的低粘度的红色分散体。在快速搅拌下向该PR269分散体添加45.8g的Joncryl®683聚合物溶液(在38.8g去离子水中的6.0g的Joncryl®683和0.99g的KOH)。在添加Joncryl®683聚合物溶液的过程期间,分散体的粘度增加至凝胶状形式,然后回复至最终的低粘度混合物。大概该粘度由PR269分散体的表面电荷从初始阳离子型的到最终阴离子型的电荷的变化导致。在添加完成之后,容许混合物搅拌5分钟,导致具有为约203nm的平均粒度的颗粒。将分散体在约10℃下超声处理另一个小时以提供具有约145nm的平均粒度的红色分散体。将所得分散体在2,500G下离心约30分钟,然后离心以分离产物。获得经Joncryl®683/CTAB分散的PR269的最终含水分散体(260g),其具有14.1%固体(对于粒度分布,参见表1)。

[0114] 表1

[0115]

样品	用于颜料红 269 的分散剂组合物	%固体	pH	平均粒度(nm)	D <sub>100</sub> 粒度(nm)
实施例 2	阳离子型增效剂 I 和 Joncryl® 683	12.6	8.76	155	486
实施例 3	阳离子型增效剂 I 和 Joncryl® 683	15.0	8.70	150	409
对比例 A	Joncryl® 683	18.9	9.40	144	409
对比例 B	PR269 增效剂 I	15.2	9.63	138	344
对比例 C	阳离子型的 CTAB 和 Joncryl® 683	14.1	8.45	145	409

[0116] 实施例4

[0117] 该实施例描述喷墨油墨组合物的制备和稳定性测试。

[0118] 实施例2和3以及对比例A-C的含水分散体与表2的组分组合以制造油墨组合物。对

于这五种油墨,在油墨制备之后立即(时间=初始)和在60℃烘箱中加热一星期之后(时间=1周)记录它们的pH、粒度分布(即,平均粒度和D<sub>100</sub>粒度)、和粘度。记录的油墨物理性能列于表3中。D<sub>100</sub>为来自测量的最大粒度,其中颗粒群的100%位于该D<sub>100</sub>以下。

[0119] 表2

[0120]

成分	量 (wt%)
颜料	4.5%
甘油	40%
Surfynol 465*	1.0%
水	54.5%

[0121] \*SURFYNOL<sup>®</sup> 465是来自Air Products的非离子型表面活性剂

[0122] 表3

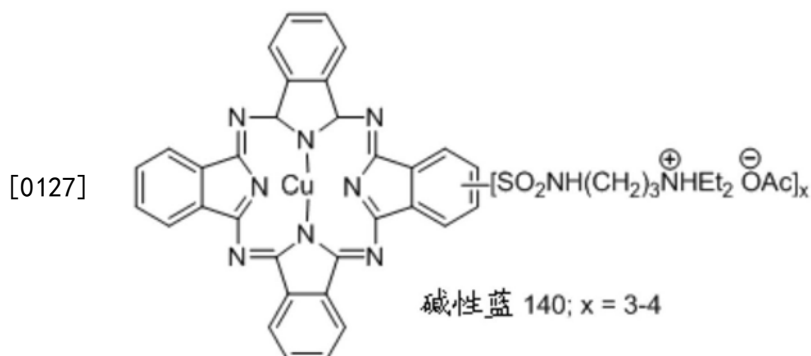
[0123]

样品	时间	pH	平均粒度(nm)	100%粒度(nm)	粘度 (cP)
实施例 2	初始	8.41	147	409	4.22
	1 星期	8.26	179	687	6.22
实施例 3	初始	8.41	154	409	5.08
	1 星期	8.05	196	578	7.22
对比例 A	初始	8.52	135	344	4.72
	1 星期	8.42	451	1635	17.3
对比例 B	初始	8.69	133	344	4.94
	1 星期	8.76	388	972	15.3
对比例 C	初始	8.08	140	409	4.26
	1 星期	7.99	691	2750	14.3

[0124] 如从表3中显示的结果明显的,实施例2和3的复合物PR269颗粒(其中颜料首先通过阳离子型增效剂分散,然后与阴离子型聚合物分散剂组合)的喷墨记录油墨在加热1星期之后呈现出优异的稳定性,即,在粒度分布(平均粒度)和粘度方面小的变化。相反(1)对比例A的喷墨记录油墨(其包括仅通过阴离子型聚合物分散剂分散的PR269分散体)在加热1星期之后变得非常不稳定,如通过平均粒度的>230%增加和粘度的>260%突升所证明的;(2)对比例B的喷墨记录油墨(其包括仅通过阴离子型增效剂分散的PR269颗粒)在加热1星期之后变得非常不稳定,如通过平均粒度的>190%增加和粘度的>210%突升所证明的;(3)对比例C的喷墨记录油墨(其包括首先通过阳离子型的非增效剂表面活性剂(CTAB)分散并且进一步与阴离子型聚合物分散剂组合的PR269分散体)在加热1星期之后变得非常不稳定,如由平均粒度的>390%增加和粘度的>230%突升证明的。

## [0125] 实施例5

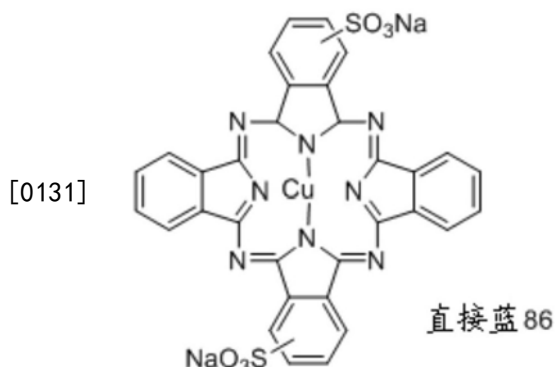
[0126] 该实施例描述包含具有以下结构的碱性蓝140的PB15:4分散体的制备:



[0128] 将155.3g的量的颜料蓝15:4 (32.4%滤饼,从Sun Chemical获得) (相当于50g干颜料) 与12.5g的液体Cartasol Turquoise KRL (碱性蓝140, CAS#61724-62-7, Clariant Corporation; ~20%的染料含量) 以及183ml的DI水混合。将混合物使用Silverson转子-定子混合器LR4RT-A均化60分钟, 然后使用Misonix间歇超声波仪以183W功率超声处理60分钟。将分散体通过50nm GE膜渗滤直至电导率到达250微西门子, 并且在2,500g下离心30分钟。所得阳离子型的分散体具有100.9nm的Mv (Nanotracs) 和13.2的固体含量。

## [0129] 实施例6

[0130] 该实施例描述包含具有以下结构的直接蓝86的PB15:4分散体的制备:



[0132] 将155.3g的量的颜料蓝15:4 (32.4%滤饼,从Sun Chemical获得) (相当于50g的干颜料) 与4.5g直接蓝86 (TCI Chemicals, 染料含量89%; 余量为氯化钠和硫酸钠; 染料含量为4g或相对于颜料重量的8%) 以及200ml的DI水混合。将混合物使用Silverson转子-定子混合器LR4RT-A均化60分钟, 然后使用Misonix间歇超声波仪以183W功率超声处理60分钟。将分散体通过50nm GE膜渗滤直至电导率达到250微西门子, 并且在2,500g下离心30分钟。所得阴离子型的分散体具有134.3nm的Mv (Nanotracs)、3,454ppm的钠抗衡离子含量(干料计) 和12.0%的固体含量。

## [0133] 实施例7

[0134] 该实施例描述包含直接蓝199 (其为四磺化铜酞菁的四钠盐) 的PB15:4分散体的制备。用16g的直接蓝199 (来自Standard Dyes的Permalite FBL 400%; 染料含量为60%; 余量为氯化钠和硫酸钠; 纯染料含量为4g或者相对于颜料重量的8%), 使用实施例6的程序。所得阴离子型的分散体具有126.8nm的Mv (Nanotracs)、2,887ppm的钠抗衡离子含量(干料计) 和10.9%的固体含量。

## [0135] 实施例8

[0136] 该实施例描述包含酸性蓝185 (其为三碘化铜酞菁的三钠盐) 的PB15:4分散体的制备。用16g酸性蓝185 (来自Standard Dyes的Permalon M5G;染料含量为60%;余量为氯化钠和硫酸钠;纯染料含量为4g或相对于颜料重量的8%),使用实施例6的程序。所获得的阴离子型的分散体具有123.4nm的Mv (Nanotrac)、2,247ppm的钠抗衡离子含量(干重计)和13.2%的固体含量。

## [0137] 实施例9:热陈化

[0138] 对原样的和以包含10%二缩三乙二醇单丁基醚 (TEGMBE) 的4%固体的含水混合物形式的分散体进行热陈化。将材料在60°C下热陈化6个星期并且测量在1、2、和6个星期时的粒度、粘度和过滤性(1 $\mu$ m聚丙烯注射器过滤器)。

[0139] 在60°C下热陈化6个星期之后的这些样品的物理性质列于表4中。表4还提供各性质的变化%。

## [0140] 表4

## [0141]

实施例	增效剂	mv变化%	粘度变化%	过滤性
5	碱性蓝140	5	5	通过
6	直接蓝86	-9	3	通过
7	直接蓝199	-1	3	通过
8	酸性蓝185	-1	-1	通过
1+TEGMBE	碱性蓝140	7	7	通过
2+TEGMBE	直接蓝86	-1	5	通过
3+TEGMBE	直接蓝199	7	7	通过
4+TEGMBE	酸性蓝185	1	5	通过

[0142] 小于20%的物理性质变化指示稳定的分散体。由表4可以看出,对于实施例5-8的各分散体,物理性质变化完全在可接受的限度内(小于10%的变化)。

[0143] 术语“一个(种) (a,an)”和“该(所述)”的使用应被解释为覆盖单数和复数,除非本文中另有指示或者明显与上下文矛盾。术语“包括”、“具有”、“包含”和“含有”应被解释为开放式术语(即,意味着“包括,但不限于”),除非另有说明。本文中值范围的叙述仅意图用作单独地涉及落在该范围内的各独立值的简记法,除非本文中另有指示,并且各独立值被引入到说明书中,如同它们在本文中被单独地叙述一般。本文中描述的所有方法可以任何合适的顺序进行,除非本文中另有指示或者明显与上下文矛盾。本文中提供的任意和所有实例或示例性语言(例如,“例如”)的使用仅意图更好地阐述所要求保护的范明并且不对所要求保护的发明加以限制,除非另有声明。本说明书中没有语言应被解释为将任何未声明的要素指示为对于所要求保护的范明的实践是必要的。