

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09D133/14

C08F 2/38

C08F 20/10

C08F 2/24

D21H 19/66

B05D 5/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410085530.7

[43] 公开日 2005 年 5 月 25 日

[11] 公开号 CN 1618904A

[22] 申请日 2004. 10. 10

[21] 申请号 200410085530.7

[30] 优先权

[32] 2003. 10. 16 [33] US [31] 60/511,913

[32] 2004. 8. 24 [33] US [31] 10/925,376

[71] 申请人 米得威斯特瓦可股份有限公司

地址 美国康涅狄格州

[72] 发明人 盖米尼 S·萨马拉内伊

劳德思 F·冈萨雷斯

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 任永武

权利要求书 10 页 说明书 18 页

[54] 发明名称 用于喷墨涂层的阳离子型溶胀性分散聚合物

[57] 摘要

本发明有关一种具有极佳吸水特性的阳离子型非水溶性乳化胶乳聚合物组合物。具体说,本发明有关该非水溶性乳化胶乳聚合物组合物作为喷射式墨水感受性涂层的用途。

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

1. 一种适合作为喷射式墨水感受性涂层的阳离子型非水溶性乳化胶乳聚合物组合物，该组合物包含一混合物的自由基乳化聚合反应产物，该混合物包含：

a) 约 40.0%至约 62.0%的混合物总重的至少一种内含羟基的单体，该单体是选自内含 1-4 个碳原子的具有至少一个羟基的丙烯酸羟烷酯，内含 1-4 个碳原子的具有至少一个羟基的甲丙烯酸羟烷酯，及其组合；

b) 约 27.0%至约 40.0%的混合物总重的至少一种疏水性单体，该单体是选自内含约 1 至 22 个碳原子的醇类的丙烯酸酯，内含约 1 至 22 个碳原子的醇类的甲丙烯酸酯，苯乙烯，有取代基的苯乙烯、丙烯、甲丙烯、乙烯基卤化物、乙烯叉卤化物、乙烯醚、乙烯酯，及其组合；

c) 高达约 10.0%的混合物总重的至少一种选自下列的化合物，包括丙烯酸、甲丙烯酸、顺丁烯二酸、反丁烯二酸及其组合；

d) 约 0.5%至约 15.0%的混合物总重的至少一种选自下列的化合物，包括内含至少一四级铵盐基的不饱和乙烯基单体；

e) 高达约 15.0%的混合物总重的至少一种酰胺官能基单体，其是选自 N-乙烯酰胺、N-乙烯环酰胺、丙烯酰胺、内含 1-4 个碳原子的具至少一烷基的 N-烷基丙烯酰胺，甲丙烯酰胺及其组合；

f) 约 0.5%至约 8.0%的混合物总重的至少一种表面活性剂，其是选自非离子型表面活性剂、阳离子型表面活性剂及其组合；

g) 高达约 4.0%的混合物总重的至少一种链转移剂；

h) 一催化有效量的聚合起始物；及

i) 混合物总重的其余部分为水；

以产生一固体含量介于约 25.0%至约 50.0%的聚合物组合物，其中在该聚合物组合物中每 100 克聚合物含有 0.002 至 0.07 莫耳当量的四级铵基及 0.002 至 0.17 莫耳当量的酰胺基，且其中的玻璃转换温度不超过约 100℃。

2. 一种适合作为喷射式墨水感受性涂层的阳离子型非水溶性乳化胶乳聚

合物组合物，该组合物包含一混合物的自由基乳化聚合反应产物，该混合物包含：

a) 约 45.0%至约 50.0%的混合物总重的至少一种内含羟基的单体，该单体是选自内含 1-4 个碳原子的具有至少一个羟基的丙烯酸羟烷酯，内含 1-4 个碳原子的具有至少一个羟基的甲丙烯酸羟烷酯及其组合；

b) 约 30.0%至约 37.0%的混合物总重的至少一种疏水性单体，该单体是选自内含约 1 至 22 个碳原子的醇类的丙烯酸酯，内含约 1 至 22 个碳原子的醇类的甲丙烯酸酯、苯乙烯、有取代基的苯乙烯、丙烯、甲丙烯、乙烯基卤化物，乙烯叉卤化物、乙烯醚、乙烯酯，及其组合；

c) 约 3.0%至约 10.0%的混合物总重的至少一种选自下列的化合物，包括丙烯酸、甲丙烯酸、顺丁烯二酸、反丁烯二酸及其组合；

d) 约 7.0%至约 10.0%的混合物总重的至少一种选自下列的化合物，包括内含至少一四级铵盐基的不饱和乙烯基单体；

e) 高达约 8.0%的混合物总重的至少一种酰胺官能基单体，其是选自 N-乙烯酰胺、N-乙烯环酰胺、丙烯酰胺、内含 1-4 个碳原子的具至少一烷基的 N-烷基丙烯酰胺，甲丙烯酰胺及其组合；

f) 约 1.0%至约 3.0%的混合物总重的至少一种表面活性剂，其是选自非离子型表面活性剂、阳离子型表面活性剂及其组合；

g) 高达约 2.0%的混合物总重的至少一种链转移剂；

h) 一催化有效量的聚合起始物；及

i) 混合物总重的其余部分为水；

以产生一固体含量介于约 25.0%至约 50.0%的聚合物组合物，其中在该聚合物组合物中每 100 克聚合物含有 0.03 至 0.05 莫耳当量的四级铵基及 0.03 至 0.12 莫耳当量的酰胺基，且其中的玻璃转换温度不超过约 100℃。

3. 如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于该内含羟基的单体是选自由丙烯酸羟乙酯，丙烯酸羟丙酯，丙烯酸羟丁酯，甲丙烯酸羟乙酯，甲丙烯酸羟丙酯及其组合所组成的群组中。

4. 如权利要求 2 所述的组合物, 其特征在于该内含羟基的单体是选自由丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟丁酯、甲丙烯酸羟乙酯、甲丙烯酸羟丙酯及其组合所组成的群组中。

5. 如权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于该内含至少一四级铵基的不饱和乙烯基单体是选自由乙烯基苯甲基三甲基铵盐、丙烯基氧乙基三甲基铵盐、丙烯基氧乙基二乙基甲基铵盐、甲丙烯基氧乙基三甲基铵盐、甲丙烯基氧乙基苯甲基二甲基铵盐、丙烯基氧乙基苯甲基二甲基铵盐、2-羟基-3-甲丙烯基氧丙基三甲基铵盐、2-羟基-3-丙烯基氧丙基三甲基铵盐、甲丙烯基酰胺丙基三甲基铵盐及其组合所组成的群组中。

6. 如权利要求 2 所述的组合物, 其特征在于该内含至少一四级铵基的不饱和乙烯基单体是选自由乙烯基苯甲基三甲基铵盐、丙烯基氧乙基三甲基铵盐、丙烯基氧乙基二乙基甲基铵盐、甲丙烯基氧乙基三甲基铵盐、甲丙烯基氧乙基苯甲基二甲基铵盐、丙烯基氧乙基苯甲基二甲基铵盐、2-羟基-3-甲丙烯基氧丙基三甲基铵盐、2-羟基-3-丙烯基氧丙基三甲基铵盐、甲丙烯基酰胺丙基三甲基铵盐及其组合所组成的群组中。

7. 如权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于该混合物含有占该混合物总重量约 1.0%至约 8.0%的至少一酰胺官能基单体, 该酰胺官能基单体是选自由 N-乙烯酰胺、N-乙烯环酰胺、丙烯酰胺、内含 1-4 个碳原子的具至少一烷基的 N-烷基丙烯酰胺, 甲丙烯酰胺及其组合所组成的群组中。

8. 如权利要求 2 所述的组合物, 其特征在于该混合物含有占该混合物总重量约 1.0%至约 8.0%的至少一酰胺官能基单体, 该酰胺官能基单体是选自由 N-乙烯酰胺、N-乙烯环酰胺、丙烯酰胺、内含 1-4 个碳原子的具至少一烷基的 N-烷基丙烯酰胺, 甲丙烯酰胺及其组合所组成的群组中。

9. 如权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于该混合物含有至少一种非离

子型表面活性剂及至少一种阳离子型表面活性剂。

10. 如权利要求 2 所述的组合物, 其特征在于该混合物含有至少一种非离子型表面活性剂及至少一种阳离子型表面活性剂。

11. 如权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于该非离子型表面活性剂是选自由乙氧基化的烷基苯酚类、乙氧基化的脂肪酸醇类、环氧乙烷/环氧丙烷嵌段共聚物及其组合所组成的群组中。

12. 如权利要求 2 所述的组合物, 其特征在于该非离子型表面活性剂是选自由乙氧基化的烷基苯酚类、乙氧基化的脂肪酸醇类、环氧乙烷/环氧丙烷嵌段共聚物及其组合所组成的群组中。

13. 如权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于该非离子型表面活性剂是选自由烷基三甲铵盐, 其中该烷基含有约 8 至 22 个(较佳是 12 至 18)的碳原子, 且该盐类的抗衡阴离子是选自氯、溴、甲基硫酸根及乙基硫酸根; 烷基苯甲基二甲铵盐, 其中该烷基含有约 8 至 22 个(较佳是 12 至 18)的碳原子, 且该盐类的抗衡阴离子是选自氯、溴、甲基硫酸根及乙基硫酸根; 及烷基吡啶鎓盐, 其中该烷基含有约 8 至 22 个(较佳是 12 至 18)的碳原子, 且该盐类的抗衡阴离子是选自氯、溴、甲基硫酸根及乙基硫酸根; 及其组合所组成的群组中。

14. 如权利要求 2 所述的组合物, 其特征在于该非离子型表面活性剂是选自由烷基三甲铵盐, 其中该烷基含有约 8 至 22 个(较佳是 12 至 18)的碳原子, 且该盐类的抗衡阴离子是选自氯、溴、甲基硫酸根及乙基硫酸根; 烷基苯甲基二甲铵盐, 其中该烷基含有约 8 至 22 个(较佳是 12 至 18)的碳原子, 且该盐类的抗衡阴离子是选自氯、溴、甲基硫酸根及乙基硫酸根; 及烷基吡啶鎓盐, 其中该烷基含有约 8 至 22 个(较佳是 12 至 18)的碳原子, 且该盐类的抗衡阴离子是选自氯、溴、甲基硫酸根及乙基硫酸根; 及其组合所组成的

群组中。

15. 如权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于该链转移剂是选自由十二烷基硫醇、2-氢硫基乙醇、氢硫基丙酸烷酯、氢硫基乙酸、氢硫基丙酸、辛基硫醇及其组合所组成的群组中。

16. 如权利要求 2 所述的组合物, 其特征在于该链转移剂是选自由十二烷基硫醇、2-氢硫基乙醇、氢硫基丙酸烷酯、氢硫基乙酸、氢硫基丙酸、辛基硫醇及其组合所组成的群组中。

17. 如权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于该聚合起始物约占该混合物总重量约 0.1%至约 3.0%, 且是选自由热起始物、氧化还原起始物及其组合所组成的群组中。

18. 如权利要求 17 所述的组合物, 其特征在于该热起始物是选自由过氧化氢、叔-丁基有机过氧化物、二-叔-丁基过氧化物、苯甲酰基过氧化物、苯甲酰基有机过氧化物、2,4-二氯苯甲酰基过氧化物、过氧乙酸、叔-丁酯、杂氮二异丁腈、过氧碳酸异丙酯及其组合所组成的群组中。

19. 如权利要求 17 所述的组合物, 其特征在于该氧化还原起始物是选自由异丙苯有机过氧化物-间二亚硫酸钠、异丙苯有机过氧化物-硫酸铁(II)及其组合所组成的群组中。

20. 如权利要求 2 所述的组合物, 其特征在于该聚合起始物约占该混合物总重量约 0.1%至约 3.0%, 且是选自由热起始物、氧化还原起始物及其组合所组成的群组中。

21. 如权利要求 20 所述的组合物, 其特征在于该热起始物是选自由过氧化氢、叔-丁基有机过氧化物、二-叔-丁基过氧化物、苯甲酰基过氧化物、苯

甲酰基有机过氧化物、2,4-二氯苯甲酰基过氧化物、过氧乙酸、叔-丁酯、杂氮二异丁腈、过氧碳酸异丙酯及其组合所组成的群组中。

22. 如权利要求 20 所述的组合物, 其特征在于该氧化还原起始物是选自由异丙苯有机过氧化物-间二亚硫酸钠、异丙苯有机过氧化物-硫酸铁(II)及其组合所组成的群组中。

23. 一种喷射式墨水感受性涂层, 其特征在于包含如权利要求 1 所述的组合物。

24. 如权利要求 23 所述的喷射式墨水感受性涂层, 其特征在于该涂层的表面能量介于约 38 达因/公分至 70 达因/公分间。

25. 如权利要求 23 所述的喷射式墨水感受性涂层, 其特征在于该涂层的表面能量介于约 44 达因/厘米至 65 达因/厘米间。

26. 如权利要求 23 所述的喷射式墨水感受性涂层, 其特征在于该涂层还包含一颜料。

27. 如权利要求 26 所述的喷射式墨水感受性涂层, 其特征在于该颜料是选自由硅、铝、塑胶颜料、碳酸钙、高岭黏土及其组合中所组成的群组中。

28. 一种喷射式墨水感受性涂层, 其特征在于包含如权利要求 2 所述的组合物。

29. 如权利要求 28 所述的喷射式墨水感受性涂层, 其特征在于该涂层的表面能量介于约 38 达因/厘米至 70 达因/厘米间。

30. 如权利要求 28 所述的喷射式墨水感受性涂层, 其特征在于该涂层的

表面能量介于约 44 达因/厘米至 65 达因/厘米间。

31. 如权利要求 28 所述的喷射式墨水感受性涂层, 其特征在于该涂层还包含一颜料。

32. 如权利要求 28 所述的喷射式墨水感受性涂层, 其特征在于该颜料是选自由硅、铝、塑胶颜料、碳酸钙、高岭黏土及其组合中所组成的群组中。

33. 一种可被喷射式墨水加以印刷的产品, 其特征在于包含一基板, 该基板的至少一面上涂布有如权利要求 23 所述的喷射式墨水感受性涂层。

34. 如权利要求 33 所述的可被喷射式墨水加以印刷的产品, 其特征在于该基板是选自由纸张、纸板、木材、塑胶膜层、金属箔、织品及其组合中所组成的群组中。

35. 一种可被喷射式墨水加以印刷的产品, 其特征在于包含一基板, 该基板的至少一面上涂布有如权利要求 28 所述的喷射式墨水感受性涂层。

36. 如权利要求 35 所述的可被喷射式墨水加以印刷的产品, 其特征在于该基板是选自由纸张、纸板、木材、塑胶膜层、金属箔、织品及其组合中所组成的群组中。

37. 如权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于, 其固体含量介于约 30.0% 至约 40.0% 间。

38. 如权利要求 2 所述的组合物, 其特征在于其固体含量介于约 30.0% 至约 40.0% 间。

39. 如权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于其中的玻璃转换温度(Tg)

是介于约 64℃至 100℃以下。

40. 如权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于其中的玻璃转换温度(Tg)是介于约 68℃至 78℃间。

41. 如权利要求 2 所述的组合物, 其特征在于其中的玻璃转换温度(Tg)是介于约 64℃至 100℃以下。

42. 如权利要求 2 所述的组合物, 其特征在于其中的玻璃转换温度(Tg)是介于约 68℃至 78℃间。

43. 如权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于该混合物含有占该混合物总重量约 3.0%至约 10.0%的至少一种选自下列的成份, 包括丙烯酸、甲丙烯酸、顺丁烯二酸、反丁烯二酸及其组合。

44. 如权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于该混合物含有占该混合物总重量约 4.0%至约 8.0%的至少一种选自下列的成员, 包括丙烯酸、甲丙烯酸、顺丁烯二酸、反丁烯二酸及其组合。

45. 如权利要求 2 所述的组合物, 其特征在于该混合物含有占该混合物总重量约 4.0%至约 8.0%的至少一种选自下列的成份, 包括丙烯酸、甲丙烯酸、顺丁烯二酸、反丁烯二酸及其组合。

46. 一种核心-壳组合物, 其特征在于包含大致位在一聚合物型核心组成附近的该如权利要求 1 所述的阳离子型非水溶性乳化胶乳聚合物组合物。

47. 如权利要求 46 所述的核心-壳组合物, 其特征在于该核心-壳颗粒还包含多个壳组成, 每一均位于该核心组成附近。

48. 一种胶乳，其特征在于包含一种如权利要求 46 所述的核心-壳组合物的悬浮溶液。

49. 一种喷射式墨水感受性涂层，其特征在于包含如权利要求 48 所述的胶乳。

50. 如权利要求 49 所述的喷射式墨水感受性涂层，其特征在于该涂层还包含一种颜料。

51. 如权利要求 50 所述的喷射式墨水感受性涂层，其特征在于该颜料是选自由硅、铝、塑胶颜料、碳酸钙、高岭黏土及其组合中所组成的群组中。

52. 一种可被喷射式墨水加以印刷的产品，其特征在于包含一基板，该基板的至少一面上涂布有如权利要求 49 所述的喷射式墨水感受性涂层。

53. 如权利要求 52 所述的可被喷射式墨水加以印刷的产品，其特征在于该基板是选自由纸张、纸板、木材、塑胶膜层、金属箔、织品及其组合中所组成的群组中。

54. 一种核心-壳组合物，其特征在于包含大致位在一聚合物型核心组成附近的该如权利要求 2 所述的阳离子型非水溶性乳化胶乳聚合物组合物。

55. 如权利要求 54 所述的核心-壳组合物，其特征在于该核心-壳颗粒还包含多个壳组成，每一均位于该核心组成附近。

56. 一种胶乳，其特征在于包含一种如权利要求 54 所述的核心-壳组合物的悬浮溶液。

57. 一种喷射式墨水感受性涂层，其特征在于包含如权利要求 56 所述的

胶乳。

58. 如权利要求 58 所述的喷射式墨水感受性涂层，其特征在于该涂层还包含一种颜料。

59. 如权利要求 57 所述的喷射式墨水感受性涂层，其特征在于该颜料是选自由硅、铝、塑胶颜料、碳酸钙、高岭黏土及其组合中所组成的群组中。

60. 一种可被喷射式墨水加以印刷的产品，其特征在于包含一基板，该基板的至少一面上涂布有如权利要求 57 所述的喷射式墨水感受性涂层。

61. 如权利要求 60 所述的可被喷射式墨水加以印刷的产品，其特征在于该基板是选自由纸张、纸板、木材、塑胶膜层、金属箔、织品及其组合中所组成的群组。

用于喷墨涂层的阳离子型溶胀性分散聚合物

技术领域

本发明有关一种具有极佳吸水特性的阳离子型非水溶性乳化胶乳聚合物组合物。特别是本发明是有关该非水溶性乳化胶乳聚合物组合物作为喷射式墨水感受性涂层的用途。

背景技术

喷射式墨水印刷被广泛用来在各种基板(包括纸张、织品、塑胶膜等类似物)上打印。这些基板上通常都会涂覆一种可加强基板对喷射式墨水的感受性的材料。对染料是墨水溶液来说,其主要包含目前用于喷射式墨水印刷的墨水,其中有三种特性是非常重要的。

第一种特性是该喷射式墨水感受性涂层的可潮湿性,该可潮湿性是由涂层表面张力(亦即,表面能量)来决定。内含染料和/或颜料的喷射式墨水的墨水载体,特别是那些一般用于家庭打印装置,通常是水性且含些许水溶性有机共溶剂作为湿润剂(humectants)。这类墨水载体通常需要具相当高表面能量的墨水感受性涂层。

第二种特性是对水的亲和性,此是因喷射式墨水感受性涂层必须能在几秒内吸收大量墨水中的水分,以获得一触摸时干燥的打印结果。喷射式墨水配方通常含90%以上的水分。此外,该涂层在吸收所有水分的同时,还必须能维持其本身的完整物理性质。换言之,该喷射式墨水感受性涂层必须具备足够的亲水性以在不被实质溶解的情况下吸收大量的水分。为了获得高吸水性,传统上该喷射式墨水感受性涂层是与亲水性无机颜料(例如,硅或铝)及亲水性结合剂一起进行配方。最常使用的亲水性结合剂是聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVOH)和聚乙烯吡咯酮(polyvinylpyrrolidone, PVP),其他适当的天然或合成聚合物均是此领域习知的(例如,明胶、淀粉、聚环氧乙烷、羟乙基纤维素、羧甲基纤维素等类似物)。

因这类涂层中存在大量颜料，因此经常需要轧光以便在基板上获得一平滑表面因此可能降低该具有涂层的基版的光泽。

第三种特性是染料的固定性。喷射式墨水溶液的主要部分是染料而不是颜料。为获得具高颜色密度的打印，染料分子必须在墨水与基版接触的瞬间立即被固定。若染料渗进基版将导致颜色密度降低，至于染料分子的水平迁移则会导致所形成的影像不够清晰。

常用于水性喷射式墨水溶液的染料是阴离子性，内含磺酸基。因此，染料的固定通常借由阳离子型聚合物，借由形成盐类的方式来达成。

最常用于喷射式墨水感受性涂层中的阳离子型染料固定剂是聚(二烯丙基二甲基氯化铵)，虽然其他水溶性阳离子型聚合物已为习知。举例来说，美国专利第6,010,790号已揭示了聚(乙烯基苯甲基四级铵盐)的用途。其他水溶性阳离子型聚合物的例子为阳离子型淀粉、阳离子型聚乙烯醇、胍-甲醛树脂、表氯醇-聚胺缩合物及水溶性阳离子型丙烯树脂。

可使用阳离子型丙烯或苯乙烯结晶作为水溶性阳离子型聚合物的另一种选择。但是，因某些墨水配方需要使用具相当高表面能量的喷射式墨水感受性涂层，因此可能必须添加亲水性结合剂至配方有这类阳离子型结晶的涂层中，以确保足够的吸水性和可潮湿性。

也有人使用水溶性凝胶系涂层来确保需要高表面能量喷射式墨水感受性涂层的墨水配方可具有足够的吸水性和可潮湿性。这类水溶性凝胶系涂层通常包括诸如聚丙烯酰胺、聚丙烯酸、羟烷基纤维素、羧甲基纤维素及凝胶之类的水溶性吸收材料。传统的凝胶系涂层一般是制作成使可形成凝胶的材料是被包埋在水不可溶的亲水性基质中，借以形成一具有半通透性网路的涂层。虽然这些涂层在其干燥状态下可吸收水以形成水性凝胶，但这类涂层传统上具有极差的固水性。

因此，亟需制造一种可膨胀的聚合物涂层组合物，其是不溶于水但却可吸收水分，借以排除需要使用传统凝胶系涂层所必需使用的半通透性网路架构。本发明即是关于吸水性聚合物涂层组合物。

发明内容

因此，本发明目的之一是揭示阳离子型非水溶性乳化胶乳聚合物组合物。

本发明另一目的是揭示适合用来配方喷射式墨水感受性涂层的阳离子型非水溶性乳化胶乳聚合物组合物。

本发明再一目的是揭示容易与水性染料和颜料墨水一同潮湿的相当高表面能量喷射式墨水感受性涂层。

本发明另一目的是揭示玻璃转换温度不超过 100℃ 的阳离子型非水溶性乳化胶乳聚合物组合物。

本发明再一目的是揭示核心壳组合物，其中该壳组件为阳离子型非水溶性乳化胶乳聚合物组合物。

本发明目的可借由制造阳离子型非水溶性乳化胶乳聚合物组合物来达成。以这些聚合物组合物作为喷射式墨水感受性涂层可避免许多与习知涂层相关的问题。

本发明的阳离子型非水溶性乳化胶乳聚合物组合物是绝佳的喷射式墨水感受性涂层，其具有优异的染料固定能力，吸水特性（亦即，可膨胀性）及光泽性。这些特性使得此阳离子型非水溶性乳化胶乳聚合物组合物可无须添加染料固定剂及亲水性结合剂，已知添加染料固定剂及亲水性结合剂会对喷射式墨水感受性涂层的光泽及固水性造成不利影响。此外，本发明的喷射式墨水感受性涂层具有相当高的表面能量，因此非常适合以水性墨水进行印刷。此外，因本发明的喷射式墨水感受性涂层的玻璃转换温度并不超过 100℃，因此其具有极佳的光泽性。

具体实施方式

本发明适合作为喷射式墨水感受性涂层的阳离子型非水溶性乳化胶乳聚合物组合物，包含一混合物的自由基乳化聚合反应产物，该混合物包含：

a) 约 40.0%至约 62.0%的混合物总重的至少一种内含羟基的单体，该单体是选自内含 1-4 个碳原子的具有至少一个羟基的丙烯酸羟烷酯，内含 1-4 个碳原子的具有至少一个羟基的甲丙烯酸羟烷酯，及其组合；

b) 约 27.0%至约 40.0%的混合物总重的至少一种疏水性单体，该单体是选自内含约 1 至 22 个碳原子的醇类的丙烯酸酯，内含约 1 至 22 个碳原子的醇类的甲丙烯酸酯、苯乙烯、有取代基的苯乙烯、丙烯腈、甲丙烯腈、乙烯

基卤化物(vinyl halides)、乙烯叉卤化物(vinylidene halides)、乙烯醚、乙烯酯, 及其组合;

c) 高达约 10.0%的混合物总重的至少一种选自下列的化合物, 包括丙烯酸、甲丙烯酸、顺丁烯二酸、反丁烯二酸及其组合;

d) 约 0.5%至约 15.0%的混合物总重的至少一种选自下列的化合物, 包括内含至少一四级铵盐基的不饱和乙烯基单体;

e) 高达约 15.0%的混合物总重的至少一种酰胺官能基单体, 其是选自 N-乙烯酰胺、N-乙烯环酰胺、丙烯酰胺、内含 1-4 个碳原子的具至少一烷基的 N-烷基丙烯酰胺, 甲丙烯酰胺及其组合;

f) 约 0.5%至约 8.0%的混合物总重的至少一种表面活性剂, 其是选自非离子型表面活性剂、阳离子型表面活性剂及其组合;

g) 高达约 4.0%的混合物总重的至少一种链转移剂(chain transfer agent);

h) 一催化有效量的聚合起始物; 及

i) 混合物总重的其余部分为水;

以产生一固体含量介于约 25.0%至约 50.0%的聚合物组合物, 其中在该聚合物组合物中每 100 克聚合物含有 0.002 至 0.07 莫耳当量的四级铵基及 0.002 至 0.17 莫耳当量的酰胺基, 且其中的玻璃转换温度不超过约 100℃。

较佳的适合作为喷射式墨水感受性涂层的阳离子型非水溶性乳化胶乳聚合物组合物, 包含一混合物的自由基乳化聚合反应产物, 该混合物包含:

(a) 约 45.0%至约 50.0%的混合物总重的至少一种内含羟基的单体, 该单体是选自内含 1-4 个碳原子的具有至少一个羟基的丙烯酸羟烷酯, 内含 1-4 个碳原子的具有至少一个羟基的甲丙烯酸羟烷酯及其组合;

(b) 约 30.0%至约 37.0%的混合物总重的至少一种疏水性单体, 该单体是选自内含约 1 至 22 个碳原子的醇类的丙烯酸酯, 内含约 1 至 22 个碳原子的醇类的甲丙烯酸酯、苯乙烯、有取代基的苯乙烯、丙烯腈、甲丙烯腈、乙烯基卤化物(vinyl halides)、乙烯叉卤化物(vinylidene halides)、乙烯醚、乙烯酯, 及其组合;

(c) 约 3.0%至约 10.0%的混合物总重的至少一种选自下列的化合物, 包

括丙烯酸、甲丙烯酸、顺丁烯二酸、反丁酰二酸及其组合；

(d) 约 7.0%至约 10.0%的混合物总重的至少一种选自下列的化合物，包括内含至少一四级铵盐基的不饱和乙烯基单体；

(e) 高达约 8.0%的混合物总重的至少一种酰胺官能基单体，其是选自 N-乙烯酰胺、N-乙烯环酰胺、丙烯酰胺、内含 1-4 个碳原子的具至少一烷基的 N-烷基丙烯酰胺，甲丙烯酰胺及其组合；

(f) 约 1.0%至约 3.0%的混合物总重的至少一种表面活性剂，其是选自非离子型表面活性剂、阳离子型表面活性剂及其组合；

(g) 高达约 2.0%的混合物总重的至少一种链转移剂(chain transfer agent)；

(h) 一催化有效量的聚合起始物；及

(i) 混合物总重的其余部分为水；

以产生一固体含量介于约 25.0%至约 50.0%的聚合物组合物，其中在该聚合物组合物中每 100 克聚合物含有 0.03 至 0.05 莫耳当量的四级铵基及 0.03 至 0.12 莫耳当量的酰胺基，且其中的玻璃转换温度不超过约 100℃。

适合用于本发明自由基乳化聚合反应的内含羟基的单体包括内含 1-4 个碳原子的具有至少一个羟基的丙烯酸羟烷酯，内含 1-4 个碳原子的具有至少一个羟基的甲丙烯酸羟烷酯及其组合。较佳的内含羟基的单体包括(但不限于)下列：丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟丁酯、甲丙烯酸羟乙酯、甲丙烯酸羟丙酯等类似物。内含羟基的单体占用于本发明自由基乳化聚合反应的混合物总重量约 40.0%至约 62.0%，较佳则是占混合物总重量约 45.0%至约 50.0%。

适合用于本发明自由基乳化聚合反应的疏水性单体包括内含约 1 至 22 个碳原子的醇类的丙烯酸酯，内含约 1 至 22 个碳原子的醇类的甲丙烯酸酯、苯乙烯、有取代基的苯乙烯、丙烯腈、甲丙烯腈、乙烯基卤化物(vinyl halides)、乙烯叉卤化物(vinylidene halides)、乙烯醚、乙烯酯等类似物。疏水性单体占用于本发明自由基乳化聚合反应的混合物总重量约 27.0%至约 40.0%，较佳则是占混合物总重量约 30.0%至约 37.0%。

若希望改善某些颜色的印刷品质，高达约 10.0%的用于本发明自由基乳化

聚合反应的混合物可由至少一种选自丙烯酸、甲丙烯酸、顺丁烯二酸、反丁酰二酸及其组合的化合物所组成。较佳是，该混合物内含约 3.0%至约 10.0%的至少一种选自丙烯酸、甲丙烯酸、顺丁烯二酸、反丁酰二酸及其组合的化合物所组成；较佳的用量是介于约 4.0%至约 8.0%。较佳是本发明的阳离子型非水溶性乳化胶乳聚合物组合物含有介于 0.07 至 0.14 当量的羧基。

适合用于本发明的不饱和乙烯基单体 (ethylenically unsaturated monomer) 含有至少一四级铵基。该不饱和乙烯基单体是选自乙烯基苯甲基三甲基铵盐、丙烯基氧乙基三甲基铵盐、丙烯基氧乙基二乙基甲基铵盐、甲丙烯基氧乙基三甲基铵盐、甲丙烯基氧乙基苯甲基二甲基铵盐、丙烯基氧乙基苯甲基二甲基铵盐、2-羟基-3-甲丙烯基氧丙基三甲基铵盐、2-羟基-3-丙烯基氧丙基三甲基铵盐、甲丙烯基酰胺丙基三甲基铵盐及其组合。更佳是这些盐类内含至少一个抗衡阴离子，其是选自卤化物、硫酸根、烷基硫酸根、芳香基硫酸根及其组合。更佳是抗衡阴离子是选自氯、溴、甲烷硫酸根、硫酸根及其组合。内含至少一四级铵基的不饱和乙烯基单体占用于本发明自由基乳化聚合反应的混合物总重量约 0.5%至约 15.0%，较佳则是占混合物总重量约 7.0%至约 10.0%。

必要时，高达约 15.0%的用于本发明自由基乳化聚合反应的混合物可由酰胺官能基单体组成，其是选自 N-乙烯酰胺、N-乙烯环酰胺、丙烯酰胺、内含 1-4 个碳原子的具至少一烷基的 N-烷基丙烯酰胺、甲丙烯酰胺及其组合。较佳是，该混合物中含高达约 8.0%该混合物总重的酰胺官能基单体。本发明的阳离子型非水溶性乳化胶乳聚合物组合物中，每 100 克胶乳聚合物组合物含有介于 0.03 至 0.12 莫耳当量的酰胺基。如果上述酰胺官能基单体并未用于该自由基乳化聚合反应的混合物中，则必须经由反应混合物中所使用的至少一种其他单体来提供必须的酰胺官能基。在这种情况下，较佳是，该酰胺官能基是由内含至少一四级铵基 (即，甲丙烯基酰胺丙基三甲铵盐) 的不饱和乙烯基单体来提供。

适合用于该自由基乳化聚合反应的表面活性剂包括非离子型表面活性剂、阳离子型表面活性剂及其组合。较佳的阳离子型表面活性剂包括乙氧基化的烷基苯酚类、乙氧基化的脂肪酸醇类、环氧乙烷/环氧丙烷嵌段共聚物等

类似物。较佳的阳离子型表面活性剂包括(但不限于)下列: 烷基三甲铵盐, 其中该烷基含有约 8 至 22 个(较佳是 12 至 18)的碳原子, 且该盐类的抗衡阴离子是选自氯、溴、甲基硫酸根及乙基硫酸根; 烷基苯甲基二甲铵盐, 其中该烷基含有约 8 至 22 个(较佳是 12 至 18)的碳原子, 且该盐类的抗衡阴离子是选自氯、溴、甲基硫酸根及乙基硫酸根; 及烷基吡啶鎓盐, 其中该烷基含有约 8 至 22 个(较佳是 12 至 18)的碳原子, 且该盐类的抗衡阴离子是选自氯、溴、甲基硫酸根及乙基硫酸根。更佳是至少一种非离子型表面活性剂及至少一种阳离子型表面活性剂是包含在该自由基乳化聚合反应混合物中。该表面活性剂占用来产生该乳化聚合物组合物的混合物总重约 0.5%至约 8.0%间, 较佳是约 1.0%至约 3.0%间。

需要时, 可将高达约 4.0%(较佳是高达约 2.0%)混合物总重的至少一种链转移剂可用于自由基乳化聚合反应, 以降低乳化聚合物组合物的分子量。较佳的链转移剂包括十二烷基硫醇、2-巯基乙醇、巯基丙酸烷酯、巯基乙酸、巯基丙酸、辛基硫醇及其类似物。

一催化性量的至少一种聚合起始物是用于该自由基乳化聚合反应中。所用的该起始物量, 通常占用来产生该乳化聚合物的混合物总重约 0.1%至 3.0%(较佳是 0.2%至 2.0%)。传统的乳化聚合反应起始物(例如, 热起始物、氧化还原起始物等类似物)也适合用于此处的乳化聚合反应。适当的热起始物包括(但不限于)下列: 过氧化氢、叔-丁基有机过氧化物、二-叔-丁基过氧化物、苯甲酰基过氧化物、苯甲酰基有机过氧化物、2,4-二氯苯甲酰基过氧化物、过氧乙酸、叔-丁酯、杂氮二异丁腈及过氧碳酸异丙酯。适当的氧化还原起始物包括异丙苯有机过氧化物-间二亚硫酸钠、异丙苯有机过氧化物-硫酸铁(II)等类似物。较佳的起始物包括水溶性杂氮化合物(例如由 Wako Chemicals 所制造的 V-50、V-60 或 VA-086)。

将足够的水加到混合物中以制作出一固体含量在约 25%至约 50.0%的聚合物组合物。该乳化聚合反应产物中较佳的固体含量在约 30%至约 40.0%间。

本发明阳离子型非水溶性乳化胶乳聚合物组合物是优异的喷射式墨水感受性涂层。这类喷射式墨水感受性涂层可经由在一选定基板的至少一面上涂布该喷射式墨水感受性涂层以制造出可印刷喷射式墨水的产品。适合用来制

造这类可印刷喷射式墨水的产品的基板包括纸张、纸板、木材、塑胶层、金属箔、织品等类似物。需要的话，任何习用于喷射式墨水感受性涂层中的颜料也可用于本发明涂层中，前提是该颜料需能与该胶乳聚合物组合物的阳离子性质相容。这类颜料包括(但不限于)下列：硅、铝、塑胶颜料、碳酸钙及高岭黏土(kaolin clay)。

较佳是本发明喷射式墨水感受性涂层具有一介于约 38 达因/厘米至约 70 达因/厘米间的表面能量，更佳是介于约 44 达因/厘米至约 65 达因/厘米间。虽然本发明喷射式墨水感受性涂层的表面性质对其与水性墨水配方一起使用来说乃是必要的，但这些喷射式墨水感受性涂层也适合和溶剂型墨水配方一起使用。

为帮助在合理温度下于基板上形成膜层配方，本发明该阳离子型非水溶性乳化胶乳聚合物组合物具有一不高于 100℃的玻璃转换温度(Tg)。较佳是该组合物具有一介于约 58℃至低于约 100℃间的 Tg，更佳是介于约 60℃至约 78℃间。

若有需要的话，也可使用习知与羟基官能基树脂一起使用的交链剂于本发明涂层中。这类交链剂包括尿素-甲醛树脂、密胺-甲醛树脂、乙二醛、戊二醛、钛酸盐、锆盐等类似物。当本发明该阳离子型非水溶性乳化胶乳聚合物组合物含有羧酸基时，则可使用二联胺、碳二酰亚胺、及多官能机型的氮丙啶(aziridines)作为交链剂。使用时，该交链剂用量通常是足以保持该聚合物组合物的吸水能力，通常用量高达约 2%的混合物总重。熟悉本技术的人士应能依据欲求组合物的性质来决定该交链剂的恰当用量。

若有需要的话，也可将其他的阳离子型及非离子型结合剂与本发明阳离子型非水溶性乳化胶乳聚合物组合物合并使用。这些结合剂包括(但不限于)下列：聚乙烯醇、阳离子型聚乙烯醇、聚乙烯吡咯酮、阳离子型乙烯吡咯酮共聚物、聚乙基哌唑啉(oxazoline)、阳离子型水溶性丙烯酸聚合物、非离子型水溶性丙烯酸聚合物、淀粉、阳离子型淀粉、聚乙二醇、甲基纤维素、羟乙基纤维素及其混合物。

若有需要的话，本发明阳离子型非水溶性乳化胶乳聚合物组合物也可作为一核心-壳组合物(a core-shell composition)中的壳组成(shell

component), 该核心-壳组合物是适合作为一种喷射式墨水感受性涂层。可使用任何相容的聚合物型核心组成(包括功能性及非功能性)。熟悉本技术人士可视欲求用途来制造功能性或非功能性的聚合物型核心组成, 其是可与阳离子型非水溶性乳化胶乳聚合物组合物并用。制造可供核心-壳组合物使用的聚合物型核心组成是揭示于共同受让予本案申请人的美国发明专利第 6, 521, 342 号及第 6, 521, 343 号, 其全文在此以参考文献方式并入本发明中。

适合用于本发明的非功能性聚合物型核心组成包括(但不限于)下列: 一混合物的该自由基聚合反应产物其包含: a) 选自内含约 1 至 22 个碳原子的醇类的丙烯酸酯, 内含约 1 至 22 个碳原子的醇类的甲丙烯酸酯, 内含 1-4 个碳原子的具有至少一个羟基的丙烯酸羟烷酯, 内含 1-4 个碳原子的具有至少一个羟基的甲丙烯酸羟烷酯、苯乙烯、有取代基的苯乙烯、丙烯腈、甲丙烯腈, 乙烯基卤化物(vinyl halides)、乙烯叉卤化物(vinylidene halides)、乙烯醚、乙烯酯、N-乙烯酰胺、N-乙烯环酰胺、丙烯酰胺、甲丙烯酰胺, 及其组合; 及 b) 一催化有效量的聚合起始物。

适合用于本发明的功能性聚合物型核心组成包括, 但不限于, 一混合物的该自由基聚合反应产物其包含:

(a) 约 80.0%至约 99.5%(较佳是约 85.0%至约 95%)的混合物总重的一选自内含约 1 至 22 个碳原子的醇类的丙烯酸酯, 内含约 1 至 22 个碳原子的醇类的甲丙烯酸酯, 内含 1-4 个碳原子的具有至少一个羟基的丙烯酸羟烷酯, 内含 1-4 个碳原子的具有至少一个羟基的甲丙烯酸羟烷酯、苯乙烯、有取代基的苯乙烯、丙烯腈、甲丙烯腈、氯化乙烯、乙烯叉氯(vinylidene chloride)、乙烯醚、乙烯酯、N-乙烯酰胺、N-乙烯环酰胺、丙烯酰胺、甲丙烯酰胺, 及其组合的化合物;

(b) 约 0.5%至约 20.0%(较佳是约 5.0%至约 15%)的混合物总重的一选自内含至少一四级铵基的不饱和乙烯基单体及其组合的化合物; 及

(c) 一催化有效量的一聚合起始物。

本发明阳离子型非水溶性乳化胶乳聚合物组合物一般是为于一聚合物型核心组成附近, 用以制备适合作为喷射式墨水感受性涂层的核心-壳组合物。熟悉本技术人士将能使用本发明的教示来制造核心-壳组合物, 其壳组成是本

发明的阳离子型非水溶性乳化胶乳聚合物组合物。若有需要的话,该核心-壳组合物可包含多个这类壳组成,每一均为该聚合物型核心组成。

适合作为本发明喷射式墨水感受性涂层的胶乳包括阳离子型核心-壳组合物的悬浮水溶液。这类胶乳的固体含量较佳是介于约 20.0%至约 60.0%间,更佳是介于约 30.0%至约 45.0%间。

本发明核心-壳胶乳是极佳的喷射式墨水感受性涂层,其可确保优异的不褪色性质。这类喷射式墨水感受性涂层可经由在一选定基板的至少一面上涂布该喷射式墨水感受性涂层以制造出可印刷喷射式墨水的产品。适合用来制造这类可印刷喷射式墨水的产品的基板包括纸张、纸板、木材、塑胶层、金属箔、织品等类似物。需要的话,任何习用于喷射式墨水感受性涂层中的颜料也可用于本发明涂层中,前提是该颜料需能与该胶乳聚合物组合物的阳离子性质相容。这类颜料包括(但不限于)下列:硅、铝、塑胶颜料、碳酸钙及高岭黏土(kaolin clay)。

如熟悉本技术人士所知,一涂层应用中的任一欲求组成的实际成分及比例均可经过常规实验来决定,借以定出一特定应用及欲求性质所需的一最佳组成及比例。

以下实施例仅是供阐述本发明的用,并非用以限制本发明。

实施例 1

一适合用来配方喷射式墨水感受性涂层的非水溶性胶乳聚合物组合物是以如下方式制备。在一配有机机械搅拌子、加热器的圆底烧瓶中,于搅拌下,以一供单体进料的内管充填入 219.0 克去离子水和 12.0 克 ARQUAD C-50 (一溶于异丙醇的阳离子表面活性剂的 50%溶液)。将 7.5 毫升溶有 3.0 克 V-50 (由 Wako Chemicals 制造的一种杂氮聚合起始物)的去离子水加到烧瓶中,之后将混合物加热到 60℃。

之后准备两种单体进料。第一种是由 45.0 克苯乙烯、12.0 克丙烯酸丁酯、及 18.0 克丙烯酸羟乙酯组成的混合物。第二种进料是由 30.0 克甲丙烯基酰胺三甲基氯化铵的 50%水溶液与 60.0 克甲丙烯酸羟乙酯所组成的混合物。之后在 2.5 小时期间将两种单体进料同时加到烧瓶中。之后,将 25 毫升溶有 0.5

克 V-50(由 Wako Chemicals 制造的一种杂氮聚合起始物)的去离子水加到烧瓶中,之后将混合物加热到 80℃,在氮气下搅拌混合物 2 小时使所有残余单体均被反应掉。所得的胶乳聚合物组合物的固体含量约 30%,平均颗粒大小约 165 nm,表面张力至少约 44 达因/厘米。

实施例 2

一非水溶性阳离子型胶乳聚合物组合物是以如下方式制备。在一配有机械搅拌子、加热器的圆底烧瓶中,于搅拌下,以一供单体进料的内管充填入 103.0 克去离子水和 0.9 克 ARQUAD C-50(一溶于异丙醇的阳离子表面活性剂的 50%溶液)及 1.5 克 TERGITOL NP-10(一种由 Union Carbide 公司制造的非离子型表面活性剂)。将 7.5 毫升溶有 3.0 克 V-50(由 Wako Chemicals 制造的一种杂氮聚合起始物)的去离子水加到烧瓶中,之后将混合物加热到 60℃。

之后准备两种单体进料。第一种是由 53.0 克苯乙烯、7.5 克丙烯酸丁酯、及 30.0 克丙烯酸羟乙酯组成的混合物。第二种进料是由 30.0 克甲丙烯基酰胺三甲基氯化铵的 50%水溶液与 45.0 克甲丙烯酸羟乙酯及 70 毫升溶有 0.9 克 ARQUAD C-50 的去离子水所组成的混合物。之后在 2.5 小时期间将两种单体进料同时加到烧瓶中。之后,将 25 毫升溶有 0.5 克 V-086(由 Wako Chemicals 制造的一种杂氮聚合起始物)的去离子水加到烧瓶中,之后将混合物加热到 80℃,在氮气下搅拌混合物 2 小时使所有残余单体均被反应掉。所得的胶乳聚合物组合物的固体含量约 38%,平均颗粒大小约 256 nm,表面张力至少约 44 达因/厘米, Tg 约 64℃。

实施例 3

一非水溶性阳离子型胶乳聚合物组合物是以如下方式制备。在一配有机械搅拌子、加热器的圆底烧瓶中,于搅拌下,以一供单体进料的内管充填入 231.0 克去离子水和 0.9 克 ARQUAD C-50(一溶于异丙醇的阳离子表面活性剂的 50%溶液)及 1.5 克 TERGITOL NP-10(一种由 Union Carbide 公司制造的非离子型表面活性剂)。将 7.5 毫升溶有 3.0 克 V-50(由 Wako Chemicals 制造的一种杂氮聚合起始物)的去离子水加到烧瓶中,之后将混合物加热到 60℃。

之后准备两种单体进料。第一种是由 45.0 克苯乙烯、15.0 克丙烯酸丁酯、及 30.0 克丙烯酸羟乙酯组成的混合物。第二种进料是由 30.0 克甲丙烯基酰胺三甲基氯化铵的 50%水溶液与 45.0 克甲丙烯酸羟乙酯 100 毫升溶有 0.9 克 ARQUAD C-50 的去离子水所组成的混合物。之后在 2.5 小时期间将两种单体进料同时加到烧瓶中。之后，将 25 毫升溶有 0.5 克 V-086(由 Wako Chemicals 制造的一种杂氮聚合起始物)的去离子水加到烧瓶中，之后将混合物加热到 80℃，在氮气下搅拌混合物 2 小时使所有残余单体均被反应掉。所得的胶乳聚合物组合物的固体含量约 29%，平均颗粒大小约 157nm，表面张力至少约 44 达因/厘米，T_g 约 64℃。

实施例 4

一非水溶性阳离子型胶乳聚合物组合物是以如下方式制备。在一配有机机械搅拌子、加热器的圆底烧瓶中，于搅拌下，以一供单体进料的内管充填入 387.0 克去离子水和 4.2 克 ARQUAD C-50 (一溶于异丙醇的阳离子表面活性剂的 50%溶液)及 6.0 克 TERGITOL NP-10(一种由 Union Carbide 公司制造的非离子型表面活性剂)。将 5.0 毫升溶有 6.0 克 V-50(由 Wako Chemicals 制造的一种杂氮聚合起始物)的去离子水加到烧瓶中，之后将混合物加热到 60℃。

之后准备两种单体进料。第一种是由 53.0 克苯乙烯、15.0 克丙烯酸丁酯、68.0 克丙烯酸羟乙酯、15.0 克丙烯酸及 15.0 克甲丙烯酸甲酯组成的混合物。第二种进料是由 60.0 克甲丙烯基酰胺三甲基氯化铵的 50%水溶液、90.0 克甲丙烯酸羟乙酯、15.0 克 N-乙烯吡咯酮、及 140 毫升溶有 1.8 克 ARQUAD C-50 的去离子水所组成的混合物。之后在 2.5 小时期间将两种单体进料同时加到烧瓶中。之后，将 0.5 克叔-丁基有机过氧化物及 6.0 克溶有 0.9 克异抗坏血酸的去离子水所组成的溶液加到烧瓶中，之后将混合物加热到 80℃，在氮气下搅拌混合物 2 小时使所有残余单体均被反应掉。所得的胶乳聚合物组合物的固体含量约 35%。

实施例 5

一非水溶性阳离子型胶乳聚合物组合物是以如下方式制备。在一配有机

械搅拌子、加热器的圆底烧瓶中，于搅拌下，以一供单体进料的内管充填入 217.0 克去离子水和 0.9 克 ARQUAD C-50（一溶于异丙醇的阳离子表面活性剂的 50%溶液）及 1.5 克 TERGITOL NP-10（一种由 Union Carbide 公司制造的非离子型表面活性剂）。将 7.5 毫升溶有 3.0 克 V-50（由 Wako Chemicals 制造的一种杂氮聚合起始物）的去离子水加到烧瓶中，之后将混合物加热到 60℃。

之后准备两种单体进料。第一种是由 45.0 克苯乙烯、7.5 克丙烯酸丁酯、27.0 克丙烯酸羟乙酯及 15.0 克丙烯酸组成的混合物。第二种进料是由 30.0 克甲丙烯基酰胺三甲基氯化铵的 50%水溶液、41.0 克甲丙烯酸羟乙酯、1.5 克丙烯酰胺及 100 毫升溶有 0.9 克 ARQUAD C-50 的去离子水所组成的混合物。之后在 2.5 小时期间将两种单体进料同时加到烧瓶中。之后，将 25 毫升溶有 0.5 克 V-086（由 Wako Chemicals 制造的一种杂氮聚合起始物）的去离子水加到烧瓶中，之后将混合物加热到 80℃，在氮气下搅拌混合物 2 小时使所有残余单体均被反应掉。所得的胶乳聚合物组合物的固体含量约 30%，平均颗粒大小约 151 nm，表面张力至少约 44 达因/厘米，T_g 约 76℃。

实施例 6

一非水溶性阳离子型胶乳聚合物组合物是以如下方式制备。在一配有机械搅拌子、加热器的圆底烧瓶中，于搅拌下，以一供单体进料的内管充填入 217.0 克去离子水和 0.9 克 ARQUAD C-50（一溶于异丙醇的阳离子表面活性剂的 50%溶液）及 1.5 克 TERGITOL NP-10（一种由 Union Carbide 公司制造的非离子型表面活性剂）。将 7.5 毫升溶有 3.0 克 V-50（由 Wako Chemicals 制造的一种杂氮聚合起始物）的去离子水加到烧瓶中，之后将混合物加热到 60℃。

之后准备两种单体进料。第一种是由 45.0 克苯乙烯、7.5 克丙烯酸丁酯、24.0 克丙烯酸羟乙酯及 15.0 克丙烯酸组成的混合物。第二种进料是由 30.0 克甲丙烯基氧乙基三甲基氯化铵的 75%水溶液、36.0 克甲丙烯酸羟乙酯、7.5 克丙烯酰胺及 100 毫升溶有 0.9 克 ARQUAD C-50 的去离子水所组成的混合物。之后在 2.5 小时期间将两种单体进料同时加到烧瓶中。之后，将反应温度提高到 70℃并维持在 70℃下约 1 小时。之后，将 25 毫升溶有 0.5 克 V-086（由 Wako Chemicals 制造的一种杂氮聚合起始物）的去离子水加到烧瓶中，并将混

合物加热到 80℃, 在氮气下搅拌混合物 2 小时使所有残余单体均被反应掉。所得的胶乳聚合物组合物的固体含量约 30%, 平均颗粒大小约 147 nm。

实施例 7

一非水溶性阳离子型胶乳聚合物组合物是以如下方式制备。在一配有机机械搅拌子、加热器的圆底烧瓶中, 于搅拌下, 以一供单体进料的内管充填入 135.0 克去离子水和 0.9 克 ARQUAD C-50 (一溶于异丙醇的阳离子表面活性剂的 50%溶液) 及 1.5 克 TERGITOL NP-10 (一种由 Union Carbide 公司制造的非离子型表面活性剂)。将 7.5 毫升溶有 3.0 克 V-50 (由 Wako Chemicals 制造的一种杂氮聚合起始物) 的去离子水加到烧瓶中, 之后将混合物加热到 60℃。

之后准备两种单体进料。第一种是由 45.0 克苯乙烯、7.5 克丙烯酸丁酯、30.0 克丙烯酸羟乙酯及 7.5 克丙烯酸组成的混合物。第二种进料是由 30.0 克甲丙烯基酰胺基丙基三甲基氯化铵的 50%水溶液、45.0 克甲丙烯酸羟乙酯及 100 毫升溶有 0.9 克 ARQUAD C-50 的去离子水所组成的混合物。之后在 2.5 小时期间将两种单体进料同时加到烧瓶中。之后, 将反应温度提高到 70℃并维持在 70℃下约 1 小时。之后, 将 25 毫升溶有 0.5 克 V-086 (由 Wako Chemicals 制造的一种杂氮聚合起始物) 的去离子水加到烧瓶中, 并将混合物加热到 80℃, 在氮气下搅拌混合物 2 小时使所有残余单体均被反应掉。所得的胶乳聚合物组合物的固体含量约 30%, 平均颗粒大小约 153 nm, 表面张力至少约 44 达因/厘米, T_g 约 72℃。

实施例 8

一具有一非功能性聚合物型核心组成 (亦即, 一不含可促进染料的固定的阳离子型单体的核心组成) 的非水溶性阳离子型胶乳聚合物组合物是以如下方式制备。

在一配有机机械搅拌子、加热器的圆底烧瓶中, 于搅拌下, 以一供单体进料的内管充填入 410.0 克去离子水, 4.2 克 ARQUAD C-50 (一溶于异丙醇的阳离子表面活性剂的 50%溶液), 6.0 克 TERGITOL NP-10 (一种由 Union Carbide 公司制造的非离子型表面活性剂), 27.0 克苯乙烯, 5.0 克丙烯酸叔丁酯, 15.0

克溶有 6.0 克 V-50(由 Wako Chemicals 制造的一种杂氮聚合起始物)的去离子水所组成的溶液加到烧瓶中,之后将混合物加热到 60℃。之后在 2 小时期间将一种由 152.0 克苯乙烯及 27.0 克丙烯酸叔丁酯组成的混合物加到烧瓶中,之后,将反应温度提高到 70℃并维持在 70℃下约 1 小时。

将所制得的聚合物型核心组成冷却到 60℃,在烧瓶中加入 38.0 克溶有 2.4 克 V-50 的去离子水。之后,准备两种单体进料。第一种是由 100.0 克去离子水、1.8 克 ARQUAD C-50、18.0 克甲丙烯基酰胺丙基三甲基氯化铵的 50%水溶液、27.0 克甲丙烯酸羟乙酯所组成的混合物。第二种进料是由 22.5 克苯乙烯、22.5 克丙烯酸羟乙酯、5.0 克丙烯酸丁酯、及 5.0 克丙烯酸所组成的混合物。之后在 1 小时期间将两种单体进料同时加到烧瓶中。之后,将反应温度提高到 70℃并维持在 70℃下约 1 小时。之后,将 0.5 克叔丁基有机过氧化物及 6.0 克溶有 0.9 克异抗坏血酸的去离子水所组成的溶液加到烧瓶中,之后将混合物加热到 80℃,在氮气下搅拌混合物 2 小时使所有残余单体均被反应掉。所得的胶乳将是由核心-壳颗粒的悬浮溶液组成,其中该壳组成是一非水溶性的阳离子型聚合物。

实施例 9

一具有一功能性聚合物型核心组成(亦即,一含有可促进染料的固定的阳离子型单体的核心组成)的非水溶性阳离子型胶乳聚合物组合物是以如下方式制备。

在一配有机机械搅拌子、加热器的圆底烧瓶中,于搅拌下,以一供单体进料的内管充填入 410.0 克去离子水,4.2 克 ARQUAD C-50(一溶于异丙醇的阳离子表面活性剂的 50%溶液),6.0 克 TERGITOL NP-10(一种由 Union Carbide 公司制造的非离子型表面活性剂),27.0 克苯乙烯,6.3 克甲丙烯基氧乙基三甲基氯化铵及 15.0 克溶有 6.0 克 V-50(由 Wako Chemicals 制造的一种杂氮聚合起始物)的去离子水所组成的溶液加到烧瓶中,之后将混合物加热到 60℃。

之后,准备两种单体进料。第一种是 152.0 克苯乙烯,第二种进料是 6.3 克甲丙烯基氧乙基三甲基氯化铵。在 2 小时内将两种单体同时加到烧瓶中,之后,将反应温度提高到 70℃并维持在 70℃下约 1 小时。

将所制得的聚合物型核心组成冷却到 60℃, 在烧瓶中加入 28.0 克溶有 2.4 克 V-50 的去离子水。之后, 准备两种单体进料。第一种是由 100.0 克去离子水、1.8 克 ARQUAD C-50、18.0 克甲丙烯基酰胺丙基三甲基氯化铵的 50% 水溶液、27.0 克甲丙烯酸羟乙酯所组成的混合物。第二种进料是由 22.5 克苯乙烯、22.5 克丙烯酸羟乙酯、5.0 克丙烯酸丁酯、及 5.0 克丙烯酸所组成的混合物。之后在 1 小时期间将两种单体进料同时加到烧瓶中。之后, 将反应温度提高到 70℃ 并维持在 70℃ 下约 1 小时。之后, 将 0.5 克叔丁基有机过氧化物及 6.0 克溶有 0.9 克异抗坏血酸的去离子水所组成的溶液加到烧瓶中, 之后将混合物加热到 80℃, 在氮气下搅拌混合物 2 小时使所有残余单体均被反应掉。所得的胶乳将是由核心-壳颗粒的悬浮溶液组成, 其中该壳组成是一非水溶性的阳离子型聚合物。

实施例 10

以下列方法将实施例 2 的非水溶性阳离子型乳化胶乳聚合物组合物作为一种喷射式墨水感受性涂层。以第 12 号线圈缠绕型杆将该胶乳聚合物组合物涂布在 STERLING® ULTRA GLOSS (一种由 MeadWestvaco 公司制造的纸张) 基板层上。这些涂覆了组合物的基板层在 105℃ 的温度下干燥约 2 分钟。之后, 测量该有涂层的基板层的光泽度, 约在 77-88 之间。以固体 PGBCMYK 颜色包在 Hewlett Packard 880 喷墨式打印机上用该等具有干燥涂层的基板纸张进行打印测试。记录并评估该打印样品的颜色密度及打印光泽。所打印出的样品表现优异的颜色范围、印刷品质及边缘敏锐度。

实施例 11

以下列方法将实施例 2 的非水溶性阳离子型乳化胶乳聚合物组合物作为一种喷射式墨水感受性涂层。在实施例 2 的胶乳聚合物组合物中添加 1% (重量比) 多官能基型 aziridine 交链剂 (Bayer 公司制造)。以第 12 号线圈缠绕型杆将所得该胶乳聚合物组合物涂布在 STERLING® ULTRA GLOSS (一种由 MeadWestvaco 公司制造的纸张) 基板层上。这些涂覆了组合物的基板层在 105℃ 的温度下干燥约 2 分钟。之后, 测量该有涂层的基板层的光泽度, 约在 77-

88 之间。以固体 PGBCMYK 颜色包在 Hewelett Packard 880 喷墨式打印机及一 Epson 880 打印机上用该具有干燥涂层的基板纸张进行打印测试。记录并评估该打印样品的颜色密度及打印光泽。所打印出的样品表现优异的颜色范围、印刷品质及边缘敏锐度。相较于实施例 10 的涂层而言,此喷射式墨水感受性涂层也表现出较佳的固水性。

实施例 12

以下列方法将实施例 2 的非水溶性阳离子型乳化胶乳聚合物组合物作为一种喷射式墨水感受性涂层。将 80 份重量的实施例 2 的胶乳聚合物组合物与 20 份重量的阳离子型颜料(非可形成水性凝胶的胶乳颗粒)及 1%(重量比)多官能基型 aziridine 交链剂(Bayer 公司制造)一起混合。以第 12 号线圈缠绕型杆将所得该胶乳聚合物组合物涂布在 STERLING® ULTRA GLOSS (一种由 MeadWestvaco 公司制造的纸张)基板层上。这些涂覆了组合物的基板层在 105℃ 的温度下干燥约 2 分钟。之后,测量该有涂层的基板层的光泽度,约在 50-70 之间。以固体 PGBCMYK 颜色包在 Hewelett Packard 880 喷墨式打印机及一 Epson 880 打印机上用该具有干燥涂层的基板纸张进行打印测试。记录并评估该打印样品的颜色密度及打印光泽。所打印出的样品表现优异的颜色范围、印刷品质及边缘敏锐度。涂层的固水性则属良好。

实施例 13

以下列方法将实施例 7 的非水溶性阳离子型乳化胶乳聚合物组合物作为一种喷射式墨水感受性涂层。以第 12 号线圈缠绕型杆将该胶乳聚合物组合物涂布在 STERLING® ULTRA GLOSS (一种由 MeadWestvaco 公司制造的纸张)基板层上。这些涂覆了组合物的基板层在 105℃ 的温度下干燥约 2 分钟。之后,测量该有涂层的基板层的光泽度,约在 70-90 之间。以固体 PGBCMYK 颜色包在 Hewelett Packard 880 喷墨式打印机及一 Epson 880 打印机上用该具有干燥涂层的基板纸张进行打印测试。记录并评估该打印样品的颜色密度及打印光泽。所打印出的样品表现优异的颜色范围、印刷品质及边缘敏锐度。

实施例 14

以下列方法将实施例 7 的非水溶性阳离子型乳化胶乳聚合物组合物作为一种喷射式墨水感受性涂层。在实施例 7 的胶乳聚合物组合物中添加 1%(重量比)多官能基型 aziridine 交链剂(Bayer 公司制造)。以第 12 号线圈缠绕型杆将所得该胶乳聚合物组合物涂布在 STERLING® ULTRA GLOSS (一种由 MeadWestvaco 公司制造的纸张)基板层上。这些涂覆了组合物的基板层在 105℃的温度下干燥约 2 分钟。之后,测量该等有涂层的基板层的光泽度,约在 70-85 之间。以固体 PGBCMYK 颜色包在 Hewelett Packard 880 喷墨式打印机及一 Epson 880 打印机上用该具有干燥涂层的基板纸张进行打印测试。记录并评估该打印样品的颜色密度及打印光泽。所打印出的样品表现优异的颜色范围、印刷品质及边缘敏锐度。相较于实施例 13 的涂层而言,此喷射式墨水感受性涂层也表现出较佳的固水性。

实施例 15

以下列方法将实施例 7 的非水溶性阳离子型乳化胶乳聚合物组合物作为一种喷射式墨水感受性涂层。在实施例 7 的胶乳聚合物组合物中添加 5%(重量比)的聚乙二醇及 2%的多官能基型 aziridine 交链剂(Bayer 公司制造)。以第 12 号线圈缠绕型杆将所得该胶乳聚合物组合物涂布在 STERLING® ULTRA GLOSS (一种由 MeadWestvaco 公司制造的纸张)基板层上。这些涂覆了组合物的基板层在 105℃的温度下干燥约 2 分钟。之后,测量该等有涂层的基板层的光泽度,约在 60-80 之间。以固体 PGBCMYK 颜色包在 Hewelett Packard 880 喷墨式打印机及一 Epson 880 打印机上用该具有干燥涂层的基板纸张进行打印测试。记录并评估该打印样品的颜色密度及打印光泽。所打印出的样品表现优异的颜色范围、印刷品质及边缘敏锐度。

虽然本发明已通过较佳实施例详述于上,但熟悉本技术人士应能了解本发明尚有许多等效的变化,该种种的等效变化仍属于后附的本申请权利要求范围内。