



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104619752 B

(45)授权公告日 2017.02.22

(21)申请号 201280075819.3

(22)申请日 2012.09.14

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104619752 A

(43)申请公布日 2015.05.13

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.03.13

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/055656 2012.09.14

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/042653 EN 2014.03.20

(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 戴维·迈克尔·英格尔
菲利普·C·卡戈勒

(74)专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司 11018

代理人 康泉 王珍仙

(51)Int.Cl.

G08J 3/12(2006.01)

G08F 20/00(2006.01)

G08L 21/02(2006.01)

G08F 2/00(2006.01)

G09D 11/322(2014.01)

G09D 11/30(2014.01)

G09D 11/106(2014.01)

(56)对比文件

CN 1869083 A,2006.11.29,

CN 101014628 A,2007.08.08,

审查员 李凌

权利要求书2页 说明书9页

(54)发明名称

胶乳和相关喷墨油墨

(57)摘要

本公开提供胶乳和相关方法以及包含该乳液的喷墨油墨。胶乳微粒可包括多个混合在一起的离散聚合物链,包括T_g低于50℃的低T_g聚合物链和T_g为50℃或高于50℃的高T_g聚合物链。高T_g聚合物链的T_g可高于低T_g聚合物链的T_g至少50℃,并且低T_g聚合物链的单体的平均折射率可在高T_g聚合物链的单体的平均折射率的1%以内。

1. 一种胶乳微粒, 包含多个混合在一起的离散聚合物链, 所述聚合物链包括:

T_g低于50℃的低T_g聚合物链, 和

T_g为50℃或高于50℃的高T_g聚合物链;

其中所述高T_g聚合物链的T_g高于所述低T_g聚合物链的T_g至少50℃, 并且其中所述低T_g聚合物链的单体的平均折射率在所述高T_g聚合物链的单体的平均折射率的1%以内。

2. 权利要求1所述的胶乳微粒, 其中所述低T_g聚合物链由多种共聚单体制备, 并且所述高T_g聚合物链由相同的共聚单体以不同的比例制备。

3. 权利要求2所述的胶乳微粒, 其中所述多种共聚单体被选择为具有在另一组共聚单体的平均折射率的1%以内的平均折射率。

4. 权利要求1所述的胶乳微粒, 其中所述低T_g聚合物链的单体的平均折射率在所述高T_g聚合物链的单体的平均折射率的0.5%以内。

5. 权利要求1所述的胶乳微粒, 其中所述低T_g聚合物链的T_g为20℃或低于20℃, 并且所述高T_g聚合物链的T_g为90℃或高于90℃。

6. 权利要求1所述的胶乳微粒, 其中所述高T_g聚合物链的T_g高于所述低T_g聚合物链的T_g至少100℃。

7. 权利要求1所述的胶乳微粒, 其中所述低T_g聚合物链的单体和所述高T_g聚合物链的单体选自乙烯基单体、马来酸酯、富马酸酯、衣康酸酯、其组合、和其混合物的组。

8. 权利要求7所述的胶乳微粒, 其中所述乙烯基单体包括丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯、乙烯、氯乙烯和偏二氯乙烯。

9. 一种喷墨油墨, 包含:

油墨载剂; 和

包含多个混合在一起的离散聚合物链的胶乳微粒, 所述聚合物链包括:

T_g低于50℃的低T_g聚合物链, 和

T_g为50℃或高于50℃的高T_g聚合物链;

其中所述高T_g聚合物链的T_g高于所述低T_g聚合物链的T_g至少50℃, 并且其中所述低T_g聚合物链的单体的平均折射率在所述高T_g聚合物链的单体的平均折射率的1%以内。

10. 权利要求9所述的喷墨油墨, 进一步包含颜料。

11. 权利要求9所述的喷墨油墨, 其中所述油墨载剂包含水和沸点为160℃至250℃的共溶剂, 所述共溶剂以1wt%至40wt%的量存在; 并且其中所述油墨载剂包含不多于3wt%的非挥发性共溶剂和不多于5wt%的挥发性共溶剂。

12. 权利要求9所述的喷墨油墨, 其中所述低T_g聚合物链由多种共聚单体制备, 并且所述高T_g聚合物链由相同的共聚单体以不同的比例制备。

13. 一种制备胶乳微粒的方法, 包括:

将第一比例的多种共聚单体聚合以形成第一聚合物链的初始胶乳;

向所述初始胶乳引入第二比例的相同共聚单体; 和

将所述第二比例的相同共聚单体聚合以形成包含第二聚合物链的胶乳微粒, 所述第二聚合物链是离散的并与所述第一聚合物链混合在一起,

其中所述第一聚合物链的T_g高于所述第二聚合物链的T_g至少50℃或低于所述第二聚合物链的T_g至少50℃, 并且其中所述第一聚合物链的单体的平均折射率在所述第二聚合物

链的单体的平均折射率的1%以内。

胶乳和相关喷墨油墨

背景技术

[0001] 符号和其他图形艺术应用的数字喷墨印刷正日益取代丝网印刷和其他模拟印刷技术。用于大幅面打印的数字油墨提供良好的图像质量、耐久性和持久性。虽然许多在使用的油墨为溶剂基的,近年来致力于用水基油墨取代溶剂基油墨。许多介质基底为非多孔涂布纸或聚合物膜如乙烯基膜。

[0002] 水性油墨的耐久性对非多孔介质提出了挑战。油墨通常需要润湿并粘附至宽范围的基底,具有良好的耐磨性和耐磨损和抗划伤性,抵抗水、清洁流体和溶剂的侵袭,并具有良好的户外耐候性。通过并入由乳液聚合制成的某些喷墨相容胶乳聚合物分散体,水性喷墨油墨的耐久性已经有了很大改善。当作为喷墨油墨的一部分进行打印时,油墨的胶乳组分可以在介质表面上形成膜,截留并保护疏水打印膜内的着色剂。

[0003] 这是说,虽然胶乳微粒可提高打印品的耐久性,但当它们通过热喷墨打印头进行打印时经受严重的热剪切条件,导致喷嘴可靠性问题。此外,这些聚合物趋于随着时间的推移从油墨中沉淀出来,因此,在许多储存条件中往往是不稳定的。因此,继续需要提供胶乳微粒,其对于在多种介质类型上进行打印具有改善的稳定性和耐久性并具有各种打印体系结构。

具体实施方式

[0004] 已经认识到,使用非聚氨酯组分,可将胶乳微粒设计为模拟聚氨酯分散体。而且,可将该胶乳微粒并入喷墨油墨以提供优异的打印耐久性。据此,本文描述的胶乳微粒组合和相关方法可包括混合在一起的低T_g聚合物链(strands)和高T_g聚合物链,提供独特的胶乳结构。注意,当讨论本发明组合物、油墨和方法时,这些讨论的每一个可被考虑应用于这些实施方式的每一个,无论其是否明确地在那个实施方式的上下文中讨论。因此,例如,在讨论胶乳微粒中的高T_g聚合物链时,该高T_g聚合物链也可用于制备胶乳微粒的方法中,反之亦然。

[0005] 由于氨基甲酸乙酯微粒中硬段和软段(hard and soft segments)的共混,聚氨酯分散体(PUD)在打印应用中提供期望的特性,包括优异的抗划伤性。尽管这种抗划伤性具有吸引力,但是热塑性PUD可具有包括耐溶剂性的耐湿性问题。与具有相应胶乳颗粒相比,粘附性往往较差,而且,PUD通常具有较高的成本。然而,已经认识到,胶乳微粒可被制造为具有模拟一些积极的聚氨酯性质的结构,从而在不使用聚氨酯材料的情况下提供优异的抗划伤性。为此,通过合成具有混合在一起的低T_g聚合物链和高T_g聚合物链的乙烯基胶乳微粒,乙烯基单体可用于模拟在聚氨酯聚合物中可见的软的和硬的微区。

[0006] 鉴于以上,胶乳微粒可包括多个混合在一起的离散聚合物链,包括T_g低于50℃的低T_g聚合物链和T_g在50℃或以上的高T_g聚合物链。高T_g聚合物链的T_g可高于低T_g聚合物链的T_g至少50℃,低T_g聚合物链的折射率可在高T_g聚合物链的折射率的1%以内。注意,通过匹配聚合物链的单体的折射率,本发明的胶乳微粒可提供优异的光泽度和雾度。如本文所用,“胶乳微粒”是指在液体中分散的离散的聚合物颗粒,而术语“胶乳”是指胶乳微粒和液

体二者的结合。在一个实例中,胶乳微粒可分散在液体载剂中以形成油墨。一方面,油墨可为喷墨油墨并可进一步包括着色剂。

[0007] 低T_g聚合物链可由多种共聚单体制备。该多种共聚单体一般包括2种或多种单体。在一个实例中,高T_g聚合物链可由与制备低T_g聚合物链时相同的单体但以不同的比例制备。举例来说,低T_g聚合物链可由两种单体以80:20至50:50范围的比例聚合,高T_g聚合物链可由相同的单体以40:60至5:95范围的比例聚合。软聚合物链与硬聚合物链的比例可从50:50至10:90变化。改变比例可提供不同的T_g。通过使用相同的共聚单体,聚合物链可具有类似的折射率;通过使用三种共聚单体,聚合物的折射率能够以甚至更大的精确度控制,同时控制T_g。在一个实例中,低T_g聚合物链的折射率可在高T_g聚合物链的折射率的1%以内。一方面,低T_g聚合物链的折射率可在高T_g聚合物链的折射率的0.5%以内。另外,可以选择多种共聚单体以在聚合时具有在另一组共聚单体的平均折射率的1%以内的折射率,或在一方面,当聚合时在另一组共聚单体的平均折射率的0.5%以内。注意,不一定需要相同的单体用于低T_g和高T_g聚合物链,只要折射率保持在本文所述的界限内。在不同的比例下使用相同或相似的单体仅仅是提供具有相似折射率的链的一种方法。

[0008] 一般而言,低T_g聚合物链和高T_g聚合物链具有不同的T_g以使所得胶乳微粒提供类似于聚氨酯分散体的硬的微区和软的微区。在一个实例中,低T_g聚合物链的T_g可为20℃或低于20℃。一方面,T_g可为0℃或低于0℃。在另一实例中,高T_g聚合物链的T_g可为90℃或高于90℃。另一方面,T_g可为100℃或高于100℃。另外,低T_g聚合物链和高T_g聚合物链之间T_g的差一般为至少50℃。在一个实例中,差可为至少70℃。一方面,差可为至少90℃,在另一方面,可为至少100℃。

[0009] 在本发明聚合物链中使用的单体可为乙烯基单体。在一个实例中,单体可选自以下的组:乙烯基单体、丙烯酸酯单体、甲基丙烯酸酯单体、苯乙烯单体、乙烯、氯乙烯、偏二氯乙烯、马来酸酯、富马酸酯、衣康酸酯、其组合和其混合物。一方面,单体可包括丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯和苯乙烯。另外,单体可包括亲水单体和疏水单体,亲水单体包括酸单体。在形成高T_g和低T_g聚合物链时可聚合的单体包括但不限于苯乙烯、对甲基苯乙烯、 α -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2-乙基己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丙酯、丙烯酸十八烷酯、甲基丙烯酸十八烷酯、甲基丙烯酸硬脂酸酯、乙烯基苄基氯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸四氢呋喃酯、甲基丙烯酸2-苯氧基乙酯、甲基丙烯酸苄酯、丙烯酸苄酯、乙氧化壬基苯酚甲基丙烯酸酯、乙氧化二十二烷基甲基丙烯酸酯、聚丙二醇单丙烯酸酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸环己酯、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、甲基丙烯酸三癸酯、烷氧基化丙烯酸四氢呋喃酯、丙烯酸异癸酯、甲基丙烯酸异冰片酯、丙烯酸异冰片酯、二甲基马来酸酯、二辛基马来酸酯、乙酰乙酰氧乙基甲基丙烯酸酯、双丙酮丙烯酸酯、N-乙烯基咪唑、N-乙烯基吡唑、N-乙烯基-己内酰胺、其组合、其衍生物及其混合物。

[0010] 在形成高T_g和低T_g聚合物链时可聚合的酸性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、乙烯基磺酸酯、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、苯乙基丙烯酸、柠康酸、戊烯二酸、乌头酸、苯基丙烯酸、丙烯氧基丙酸、乌头酸、苯基

丙烯酸、丙烯氧基丙酸、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、磺基乙基甲基丙烯酸、磺基丙基丙烯酸、苯乙烯磺酸、磺基乙基丙烯酸、2-甲基丙烯酰基氧基甲烷-1-磺酸、3-甲基丙烯酰基氧基丙烷-1-磺酸、3-(乙烯基氧基)丙烷-1-磺酸、乙烯磺酸、乙烯基硫酸、4-乙烯基苯基硫酸、乙烯膦酸、乙烯基磷酸、乙烯基苯甲酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙烷磺酸、其组合、其衍生物及其混合物。

[0011] 此外,本发明的胶乳微粒可用于油墨中。在一个实例中,喷墨油墨可包含油墨载剂和本文所述的任何胶乳微粒。喷墨油墨也可包含着色剂。一方面,着色剂可为颜料。在一个具体的方面,颜料可赋予油墨色彩。

[0012] 如本文所用,“液体载剂”或“油墨载剂”是指其中放置有胶乳微粒以形成油墨的液体流体。在一个实例中,液体载剂也可包括着色剂。油墨载剂在本领域中是熟知的,各种油墨载剂可用于本发明的系统和方法。这些油墨载剂可包括各种不同试剂的混合物,包括表面活性剂、溶剂、共溶剂、抗结垢剂、缓冲剂、抗微生物剂、掩蔽剂、粘度调节剂、表面活性试剂、水等。尽管不是液体载剂本身的一部分,除了着色剂,液体载剂可携带固体添加剂如聚合物、胶乳、UV可固化材料、增塑剂等,只要在液体载剂中不存在多价金属盐。另外,术语“水性液体载剂”或“水性载剂”是指包括水作为溶剂的液体载剂。一方面,水可构成液体载剂的大部分。

[0013] 进一步,如所提及的,本公开的油墨也可包括着色剂,其可以是染料和/或颜料。如本文所用,“染料”是指赋予油墨载剂色彩的化合物或分子。因此,染料包括吸收电磁辐射或其某些波长的分子和化合物。例如,染料包括发荧光的那些和吸收某些可见光的波长的那些。一般而言,染料是水溶性的。此外,如本文所用,“颜料”一般包括颜料着色剂、磁性颗粒、铝土、硅石和/或其它陶瓷、有机金属化合物、金属微粒或其它不透明颗粒。

[0014] 关于胶乳微粒,胶乳可具有各种形状、尺寸和分子量。在一个实例中,胶乳微粒可具有约5,000至约500,000的重均分子量(M_w)。一方面,胶乳微粒可具有范围为约100,000至约500,000的重均分子量(M_w)。在一些其它实例中,胶乳树脂具有约200,000至300,000的重均分子量。

[0015] 进一步,胶乳颗粒的平均粒径可为约10nm至约1 μ m;在一些其它实例中,约10nm至约500nm;在仍其它实例中,约100nm至约300nm。胶乳的粒度分布没有特别地限制,可使用具有宽粒度分布、双峰粒度分布的胶乳,或可使用具有单分散粒度分布的胶乳。还可以组合使用两种或多种胶乳颗粒——每种具有单分散粒度分布。

[0016] 本公开的胶乳组合物——包括喷墨油墨组合物——也可适用于许多类型的记录介质基底,包括但不限于,非多孔性乙烯基介质。在一个实例中,介质可为光泽度介质。如本文所用,“光泽度”一般是指由对象的表面反射的光的量,该表面如例如喷墨介质表面。可相对于与对象表面呈现的特定反射角量化并测量光泽度。反射角是等于但与入射角相对的角。该反射光负责在闪光材料上高亮可见。当量化光泽度时,其可在与法线呈20°、60°和85°的角度处测量。光泽度测量值由与用于测量的角相关的光泽度单位指示。在一个具体实例中,如本文所用,“60°光泽度”是使用入射角设定在60°的“BYK-Gardner micro-TRI-gloss”仪测量的图像的光泽度。

[0017] 本文描述的典型的油墨载剂制剂可包括水,并且可进一步包括总共以0.1wt%至30wt%存在的共溶剂,这取决于喷射体系结构,尽管也可以使用该范围之外的量。进一步,

可存在范围为0.01wt%至10wt%的非离子、阳离子和/或阴离子表面活性剂。除了着色剂,制剂的余量可为纯水,或本领域中已知的其它载剂组分,如抗微生物剂、粘度调节剂、用于pH调节的材料、掩蔽剂、防腐剂等。在一个实例中,油墨载剂可主要为水并且可被称为水性液体载剂。

[0018] 在一个实施方式中,本发明的喷墨油墨可包括烷基乙氧基化表面活性剂。这种表面活性剂可包括但不限于, **TERGITOL® 15-S-7**、**TERGITOL® 15-S-9**、**TERGITOL® TMN-6 90%**和**NEODOL® 91-6**。在一个实例中,表面活性剂可具有的HLB值范围为约12至约13.5。如本文所用,“HLB”是指亲水亲油平衡值,其是分子的亲水部分与亲油部分的平衡或比例的量度。在另一实例中,表面活性剂可以以约1.5wt%至约3.5wt%范围的浓度存在于喷墨油墨中。在仍另一实例中,表面活性剂可具有低于10℃的倾点。如本文所用,“倾点”是指液体变成半固体并失去其流动特性的最低温度。

[0019] 可使用的共溶剂的类别可包括有机共溶剂,包括脂族醇、芳香族醇、二元醇、乙二醇醚、聚乙二醇醚、2-吡咯烷酮、己内酰胺、甲酰胺、乙酰胺、和长链醇。这些化合物的实例包括脂肪族伯醇、脂肪族仲醇、1,2-二醇、1,3-二醇、1,5-二醇、乙二醇烷基醚、丙二醇烷基醚、聚乙二醇烷基醚的高级同系物(C₆-C₁₂)、N-烷基己内酰胺、未取代的己内酰胺、取代的和未取代的甲酰胺、取代的和未取代的乙酰胺等。

[0020] 在一个实例中,为了在非多孔介质上打印,本发明的油墨可包括油墨载剂、表面活性剂和阳离子聚合物,其中所述油墨载剂包括水和共溶剂。共溶剂可具有160℃至250℃的沸点,并且一般以1wt%至40wt%的量存在,以便配制油墨用于在非多孔介质上打印。同样,油墨载剂一般不包括多于5wt%的挥发性共溶剂,其中“挥发性”被定义为沸点低于160℃的溶剂,并且还一般不包括多于3wt%的非挥发性共溶剂——在此定义为沸点大于250℃的溶剂。水不是溶剂或共溶剂,但是在本公开的共溶剂之外,其是溶剂或共溶剂。在一个具体的方面,油墨载剂可包括沸点范围为160℃至250℃的多种共溶剂。在另一实例中,油墨载剂可不含非挥发性溶剂。在仍另一实例中,油墨载剂可不含挥发性溶剂。

[0021] 可使用与本公开的制剂一致的各种其它添加剂以增强用于具体应用的油墨组合物的性能。这些添加剂的实例是被添加以抑制有害微生物生长的那些。这些添加剂可以是抗微生物剂、杀真菌剂和其它微生物试剂,其通常用于油墨制剂。合适的微生物试剂的实例包括但不限于 **NUOSEPT®** (Nudex, Inc.)、**UCARCIDE™** (Union carbide Corp.)、**VANCIDE®** (R.T.Vanderbilt Co.)、**PROXEL®** (ICI America)、及其组合。

[0022] 可包含掩蔽剂,如EDTA(乙二胺四乙酸),以消除重金属杂质的有害作用,缓冲溶液可用于控制油墨的pH。例如,可使用0wt%至2wt%。也可存在粘度调节剂和缓冲剂以及本领域技术人员知晓的其它添加剂以改进油墨的性能为所期望的。这些添加剂可以以0wt%至20wt%存在。

[0023] 除了本文所述的胶乳微粒,本公开提供与其相关的方法。一般而言,制造胶乳微粒的方法可包括将第一比例的多种共聚单体聚合以形成第一聚合物链,引入第二比例的相同的共聚单体,和将第二比例的相同的共聚单体聚合以形成包括第二聚合物链的胶乳微粒,所述第二聚合物链是离散的并与所述第一聚合物链混合在一起。

[0024] 通常在两个阶段中形成胶乳微粒,形成第一组的聚合物链和然后形成第二组的聚

合物链。不意图受到任何特定理论的束缚,认为在第一聚合物链合成为初始的胶乳微粒之后,可引入第二比例的单体至所述初始的胶乳微粒,单体在初始的胶乳微粒内形成第二组的聚合物链,从而形成最终的胶乳微粒,最终的胶乳微粒包括两种不同类型的混合在一起的离散聚合物链。注意,这种胶乳结构不同于传统的共聚物和/或均相共聚物胶乳或核/壳胶乳,核/壳胶乳具有第一聚合物在内核中并且第二聚合物形成核周围的外壳。

[0025] 在一个实例中,第一聚合物链可为低T_g聚合物链,第二聚合物链可为高T_g聚合物链。可选地,在另一实例中,第一聚合物链可为高T_g聚合物链,第二聚合物链可为低T_g聚合物链。因此,本发明的胶乳结构可独立于聚合物链形成的顺序而制造。

[0026] 另外,应当理解,本公开不限于特定的方法步骤和本文公开的材料,因为这些方法步骤和材料可一定程度地改变。还应当理解,本文使用的术语仅用于描述特定实例的目的。术语不意图是限制性的,因为本公开的范围意图仅由所附权利要求及其等同物限定。

[0027] 注意,如本说明书和所附权利要求书中使用的,单数形式的“一个”、“一种”和“所述”包括复数指代物,除非上下文文明确地另外指出。

[0028] 可看到的(perceived)色泽品质可使用数个颜色空间系统的任何一种进行量化,如CIELAB或Munsell,如本领域中众所周知的。对于Munsell颜色空间,给定的颜色使用三个术语进行定义,即色调、明度和饱和度。对于CIELAB颜色空间,颜色使用三个术语L*、a*和b*进行定义。利用该系统,L*定义颜色的明度,它的范围从0到100(100是白色)。另外,术语a*和b*一起限定色调,其中a*范围从负数(绿色)到正数(红色),和b*范围从负数(蓝色)到正数(黄色)。

[0029] 如本文所用,为了方便起见,多个项目、结构要素、组成要素和/或材料可以在共同列表中呈现。然而,这些列表应当被解释为如同列表的每个成员单独确认为独立的和唯一的成员。因此,在没有相反指示的情况下,该列表的单独成员不应仅基于其在共同组中的陈述被解释为事实上等同于同一列表的任何其它成员。

[0030] 浓度、量和其它数值数据可在本文中表达或呈现为范围的形式。应当理解,该范围形式仅为了方便和简洁而使用,并且因此应被灵活地解释为不仅包括明确叙述作为范围的界限的数值,而且还包括囊括在该范围内的所有单个数值或子范围,如同每个数值和子范围被明确叙述。作为示例,数值范围“约1至约5”应被解释为不仅包括明确叙述的值约1至约5,而且包括该指定范围内的单个值和子范围。因此,在该数值范围内包括单个数值如2、3和4和子范围如1-3、2-4和3-5等。另外,具有下端“0”的数值范围可包括使用“0.1”作为下端点的子范围。

[0031] 实施例

[0032] 下面的实施例说明了目前已知的本发明胶乳组合物和方法的一些实施方式。然而,应当理解,以下只是示范或说明本发明组合物和方法原理的应用。本领域技术人员可以采用数种修改和替代的组合物和方法而不脱离本发明组合物和方法的精神和范围。所附的权利要求旨在涵盖这样的修改和布置。因此,虽然目前的油墨组组合物和方法的特殊性以上已经描述,下面的实施例结合目前被视为可接受的实施方式提供进一步细节。

[0033] 实施例1-胶乳制备A

[0034] 如下制备胶乳微粒。用机械搅拌将水(169g)加热至77℃。制备由水(13.7g)、可共聚的表面活性剂Hitenol BC-10(0.70g)(Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co.,Ltd)、苯乙烯

(17.7g)和丙烯酸丁酯(37.5g)构成的水性乳液。在77℃,将2g(3%)的该单体乳液添加至反应器,随后添加0.37g过硫酸钾(溶于最小量的水中)。15分钟后,在72分钟内将该单体混合物添加至反应器。当完成第一聚合时,在168分钟内添加由水(34.9g)、可共聚的表面活性剂Hitenol BC-10(1.6g)、苯乙烯(21.1g)、甲基丙烯酸甲酯(99.0g)、丙烯酸丁酯(6.1g)和甲基丙烯酸(2.6g)构成的第二乳液。通过典型的方法还原残余的单体;即,使用抗坏血酸和叔丁基过氧化氢。冷却至接近周围温度之后,用稀释的氢氧化钾调节pH至~8;添加喷墨适合的水性抗微生物剂。两种单体组合物的平均均聚物折射率为 1.5 ± 0.2 。得到的丙烯酸胶乳为41%固体;粒度 0.23μ ;粘度 $<50\text{cp}$,并具有由混合的聚合物链构成的胶乳结构。

[0035] 实施例2-胶乳制备B-对照胶乳

[0036] 如下制备胶乳微粒。用机械搅拌将水(125g)加热至77℃。制备由水(29.5g)、可共聚的表面活性剂Hitenol BC-10(1.5g)(Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co.,Ltd)、甲基丙烯酸甲酯(88.9g)、苯乙烯(25.5g)和丙烯酸丁酯(4.7g)、甲基丙烯酸(0.6g)构成的水性乳液。在77℃,将2g(1%)的该单体乳液添加至反应器,随后添加0.12g过硫酸钾(溶于最小量的水中)。15分钟后,在180分钟内将该单体混合物添加至反应器。通过典型的方法还原残余的单体;即,使用抗坏血酸和叔丁基过氧化氢。冷却至接近周围温度之后,用稀释的氢氧化钾调节pH至~8;添加喷墨适合的水性抗微生物剂。得到的丙烯酸胶乳为41%固体;粒度 0.22μ ;粘度 $<50\text{cp}$,并具有传统的均相胶乳结构。

[0037] 实施例3-胶乳制备C

[0038] 如下制备胶乳微粒。用机械搅拌将水(169g)加热至77℃。制备由水(34.9g)、可共聚的表面活性剂Hitenol BC-10(1.6g)(Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co.,Ltd)、苯乙烯(21.1g)、甲基丙烯酸甲酯(99.0g)、丙烯酸丁酯(6.1g)和甲基丙烯酸(2.6g)构成的水性乳液。在77℃,将2g(1.4%)的该单体乳液添加至反应器,随后添加0.37g过硫酸钾(溶于最小量的水中)。15分钟后,在168分钟内添加该单体混合物。当完成第一聚合时,在72分钟内添加由水(13.7g)、可共聚的表面活性剂Hitenol BC-10(0.70g)、苯乙烯(17.7g)和丙烯酸丁酯(37.5g)构成的第二乳液。使用抗坏血酸和叔丁基过氧化氢通过典型的方法还原残余的单体。冷却至接近周围温度之后,用稀释的氢氧化钾调节pH至~8;添加喷墨适合的水性抗微生物剂。两种单体组合物的平均均聚物折射率为 1.5 ± 0.2 。得到的丙烯酸胶乳为41%固体;粒度 0.23μ ;粘度 $<50\text{cp}$,并具有由混合的聚合物链构成的胶乳结构。

[0039] 实施例4-胶乳制备D-对照胶乳

[0040] 如下制备胶乳微粒。用机械搅拌将水(191.6g)加热至77℃。制备由水(16.6g)、可共聚的表面活性剂Hitenol BC-10(0.35g)(Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co.,Ltd)、甲基丙烯酸甲酯(21.1g)、丙烯酸2-乙基己酯(49.3g)和四乙二醇二甲基丙烯酸酯(1.4g)构成的水性乳液。在77℃,将2.7g(3%)的该单体乳液添加至反应器,随后添加0.37g过硫酸钾(溶于最小量的水中)。15分钟后,在180分钟内添加该单体混合物。当完成第一聚合时,在90分钟内添加由水(21.5g)、可共聚的表面活性剂Hitenol BC-10(1.3g)、苯乙烯(50.2g)、甲基丙烯酸甲酯(50.4g)、丙烯酸丁酯(5.0g)和甲基丙烯酸(0.5g)构成的第二乳液。使用抗坏血酸和叔丁基过氧化氢通过典型的方法还原残余的单体。冷却至接近周围温度之后,用稀释的氢氧化钾调节pH至~8;添加喷墨适合的水性抗微生物剂。两种单体组合物的均聚物折射率分别为1.45和1.54。得到的丙烯酸胶乳为41%固体;粒度 0.23μ ;粘度 $<50\text{cp}$,并具有核/壳结

构。

[0041] 实施例5-喷墨油墨制备

[0042] 根据表1中列出的组成要素和量,用实施例1的胶乳配制喷墨油墨。

[0043] 表1

[0044]	组成要素(在有效(active)的基础上)	油墨(wt%)
	2-吡咯烷酮	16
	2-甲基-1,3-丙二醇	9
	Crodafos™ N3 Acid	0.5
	非离子表面活性剂	0.5
	有机硅表面活性剂	1.0
	实施例 1 的胶乳	7
	颜料分散体(黑)	1.5
	Michem® Emulsion 48040M2	1
	水	余量

[0045] 实施例6-对照喷墨油墨

[0046] 根据表2中列出的组成要素和量,用实施例2的胶乳配制对照油墨。

[0047] 表2

[0048]	组成要素 (在有效的基础上)	油墨 (wt%)
	2-吡咯烷酮	16
	2-甲基-1,3-丙二醇	9
	Crodafos™ N3 Acid	0.5
	非离子表面活性剂	0.5
	有机硅表面活性剂	1.0
	实施例 2 的胶乳	7
	颜料分散体(黑)	1.5
	Michem® Emulsion 48040M2	1
[0049]	水	余量

[0050] 实施例7-喷墨油墨

[0051] 根据表3中列出的组成要素和量,用实施例3的胶乳配制喷墨油墨。

[0052] 表3

[0053]

组成要素 (在有效的基础上)	油墨 (wt%)
2-吡咯烷酮	16
2-甲基-1,3-丙二醇	9
Crodafos™ N3 Acid	0.5
非离子表面活性剂	0.5
有机硅表面活性剂	1.0
实施例 3 的胶乳	7
颜料分散体(黑)	1.5
Michem® Emulsion 48040M2	1
水	余量

[0054] 实施例8-数据

[0055] 测试实施例5和6的变化水平的蜡乳液的油墨的L*和指甲划痕测试,如表4中所示。
另外,测试实施例5和7的油墨的L*和指甲划痕测试,如表5中所示。

[0056] 表4

[0057]

	蜡乳液水平(wt%)	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0
黑 L*	实施例 5	7.7	8.0	9.3	7.9	9.0
	实施例 6	6.3	7.1	8.8	14.9	18.4
指甲划痕‡	实施例 5	2	0.5	0.5	<0.5	<0.5
	实施例 6	3	3	2	1.5	0.5

[0058] ‡等级:5=差;0=优秀

[0059] 表5

[0060]

	蜡乳液水平	1.0 wt%
黑 L*	实施例 5	9.3
	实施例 7	9.5
指甲划痕‡	实施例 4	0.5
	实施例 6	0.5

[0061] ‡等级:5=差;0=优秀

[0062] 表6

[0063]	测量的玻璃化转变温度(Tg)	
	实施例 1‡	106°C
	实施例 2	106°C

[0064] ‡没有看到低的Tg转变

[0065] 如表4中所示,具有本发明胶乳的油墨比具有传统的均聚物结构的对照油墨提供更好的耐久性,如通过指甲划痕测试证明的。另外,在超过1%的蜡乳液浓度下L*值显著增强。注意,在1.0%、1.5%和2.0%水平下本发明的油墨获得优异的结果。

[0066] 如表5中所示,本发明胶乳的性能独立于制造的顺序。具体而言,无论哪个聚合物链被首先合成,当都形成相同类型的结构时,即,混合的聚合物链,胶乳提供相同的特性。该结果提供证明,本发明的胶乳在结构上不同于核/壳结构的胶乳,因为根据哪种胶乳作为壳存在,核/壳将提供显著不同的性能。

[0067] 如表6中所示,测试本发明胶乳以及对照均相胶乳的玻璃化转变温度(Tg)。类似于均相胶乳,本发明胶乳不具有低的Tg。缺乏两个不同的Tg表明本发明胶乳包括混合的离散的聚合物链,而不是预期具有两个不同的Tg的核/壳结构。

[0068] 虽然已经参考某些实施方式描述了本公开,本领域技术人员将理解,可进行各种改进、改变、省略和替代而不偏离本公开的精神。因此,本公开旨在仅由所附权利要求书的范围限定。