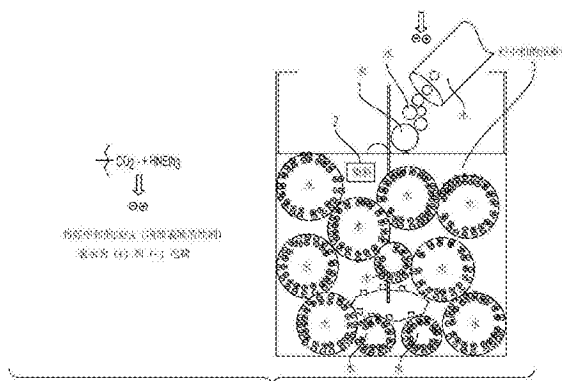




(45)授权公告日 2018.10.16

权利要求书4页 说明书8页 附图4页

本公开提供了一种密封的可见光吸收染料分散体及其制备方法。本公开还提供了一种包含油墨载体和密封的可见光吸收染料分散体的喷墨油墨, 以及其制备方法。



1. 一种密封的可见光吸收染料分散体,其主要由以下物质组成:
聚氨酯分散体,所述聚氨酯分散体为如下物质的反应产物:
(a) 具有1,000至20,000的重均分子量的氨基甲酸酯预聚物,所述氨基甲酸酯预聚物为下述物质的催化反应产物:
(i) 多元醇;
(ii) 聚异氰酸酯;和
(iii) 选自磺酸酯二胺和二醇以及二羟基羧酸的内部表面活性剂;
(b) 中和剂;和
(c) 增链剂,所述增链剂选自由乙二胺、1,2-丙二胺、1,6-己二胺、哌嗪、2,5-二甲基哌嗪、异佛尔酮二胺、4,4'-二环己基甲二胺、3,3'-二甲基-4,4'-二环己基甲二胺、N-羟甲基氨基乙基胺、N-羟乙基氨基乙基胺、N-羟丙基氨基丙基胺、N-乙基氨基乙基胺、二亚乙基三胺、二亚丙基三胺和三亚乙基四胺和N-甲基氨基丙基胺和它们的组合组成的组;和
可见光吸收染料,其中所述可见光吸收染料对所述聚异氰酸酯不是反应性的;
其中所述密封的可见光吸收染料分散体通过包括如下步骤的过程获得:
提供氨基甲酸酯预聚物;
使所述氨基甲酸酯预聚物与中和剂反应,以形成经中和的预聚物;
将所述可见光吸收染料添加至所述经中和的预聚物;
将水添加至所述经中和的预聚物中,以形成经中和的预聚物的水性分散体;以及
使经中和的预聚物的水性分散体与增链剂反应,由此制得密封的可见光吸收染料分散体。
2. 根据权利要求1所述的密封的可见光吸收染料分散体,其具有20nm至900nm的平均分散体粒度。
3. 根据权利要求1所述的密封的可见光吸收染料分散体,其具有在室温下2至150cps的粘度。
4. 根据权利要求1所述的密封的可见光吸收染料分散体,其中内部表面活性剂/多元醇的化学计量等效摩尔比为0.5至2.0,且预聚物中的NCO基团/总OH基团的化学计量等效摩尔比为1.2至2.0。
5. 根据权利要求1所述的密封的可见光吸收染料分散体,其中所述可见光吸收染料以所述密封的可见光吸收染料分散体的0.1至30重量%的量存在。
6. 根据权利要求1所述的密封的可见光吸收染料分散体,其中所述可见光吸收染料具有20nm至900nm的平均可见光吸收染料粒度。
7. 根据权利要求1所述的密封的可见光吸收染料分散体,其中所述多元醇选自由聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、有机硅-基多元醇和它们的组合组成的组。
8. 根据权利要求1所述的密封的可见光吸收染料分散体,其中所述聚异氰酸酯包括二异氰酸酯、三异氰酸酯、二异氰酸酯的共聚物、三异氰酸酯的共聚物、具有超过三个异氰酸酯官能团的聚异氰酸酯以及它们的混合物。
9. 根据权利要求1所述的密封的可见光吸收染料分散体,其中所述内部表面活性剂包括二羟甲基丙酸。
10. 根据权利要求1所述的密封的可见光吸收染料分散体,其中所述中和剂包括三烷基

胺。

11. 根据权利要求1所述的密封的可见光吸收染料分散体,其中添加可见光吸收染料的步骤在使所述氨基甲酸酯预聚物与中和剂反应之后且在将水添加至经中和的预聚物之前发生。

12. 一种密封的可见光吸收染料分散体,其主要由以下物质组成:

聚氨酯分散体,所述聚氨酯分散体为如下物质的反应产物:

(a) 具有1,000至20,000的重均分子量的氨基甲酸酯预聚物,所述氨基甲酸酯预聚物为下述物质的催化反应产物:

(i) 多元醇;

(ii) 聚异氰酸酯;和

(iii) 选自磺酸酯二胺和二醇以及二羟基羧酸的内部表面活性剂;

(b) 中和剂;和

(c) 增链剂,所述增链剂选自由乙二胺、1,2-丙二胺、1,6-己二胺、哌嗪、2,5-二甲基哌嗪、异佛尔酮二胺、4,4'-二环己基甲二胺、3,3'-二甲基-4,4'-二环己基甲二胺、N-羟甲基氨基乙基胺、N-羟乙基氨基乙基胺、N-羟丙基氨基丙基胺、N-乙基氨基乙基胺、二亚乙基三胺、二亚丙基三胺和三亚乙基四胺和N-甲基氨基丙基胺和它们的组合组成的组;和

可见光吸收染料,其中所述可见光吸收染料对所述聚异氰酸酯不是反应性的;

其中所述密封的可见光吸收染料分散体通过包括如下步骤的过程获得:

制备氨基甲酸酯预聚物;

使所述氨基甲酸酯预聚物与中和剂反应;

将水添加至经中和的预聚物,以形成经中和的预聚物的水性分散体;和

使所述经中和的预聚物的水性分散体与选自由乙二胺、1,2-丙二胺、1,6-己二胺、哌嗪、2,5-二甲基哌嗪、异佛尔酮二胺、4,4'-二环己基甲二胺、3,3'-二甲基-4,4'-二环己基甲二胺、N-羟甲基氨基乙基胺、N-羟乙基氨基乙基胺、N-羟丙基氨基丙基胺、N-乙基氨基乙基胺、二亚乙基三胺、二亚丙基三胺和三亚乙基四胺和N-甲基氨基丙基胺和它们的组合组成的组的增链剂反应,由此制得密封的可见光吸收染料分散体;

其中所述过程还包括添加可见光吸收染料的步骤,所述步骤在使所述经中和的预聚物的水性分散体与增链剂反应之前发生,其中所述可见光吸收染料对所述聚异氰酸酯不是反应性的。

13. 根据权利要求12所述的密封的可见光吸收染料分散体,其中添加可见光吸收染料的步骤在将水添加至经中和的预聚物以形成经中和的预聚物的水性分散体之后且在使所述经中和的预聚物的水性分散体与增链剂反应之前发生。

14. 一种密封的可见光吸收染料分散体,其主要由以下物质组成:

聚氨酯分散体,所述聚氨酯分散体为如下物质的反应产物:

(a) 具有1,000至20,000的重均分子量的氨基甲酸酯预聚物,所述氨基甲酸酯预聚物为下述物质的催化反应产物:

(i) 多元醇;

(ii) 聚异氰酸酯;和

(iii) 选自磺酸酯二胺和二醇以及二羟基羧酸的内部表面活性剂;

(b) 中和剂;和

(c) 增链剂,所述增链剂选自由乙二胺、1,2-丙二胺、1,6-己二胺、哌嗪、2,5-二甲基哌嗪、异佛尔酮二胺、4,4'-二环己基甲二胺、3,3'-二甲基-4,4'-二环己基甲二胺、N-羟甲基氨基乙基胺、N-羟乙基氨基乙基胺、N-羟丙基氨基丙基胺、N-乙基氨基乙基胺、二亚乙基三胺、二亚丙基三胺和三亚乙基四胺和N-甲基氨基丙基胺和它们的组合组成的组;和

可见光吸收染料,其中所述可见光吸收染料对所述聚异氰酸酯不是反应性的;

其中所述密封的可见光吸收染料分散体通过包括如下步骤的过程获得:

提供氨基甲酸酯预聚物;

使所述氨基甲酸酯预聚物与中和剂反应,以形成经中和的预聚物;

将水添加至所述经中和的预聚物中,以形成经中和的预聚物的水性分散体;以及

使经中和的预聚物的水性分散体与增链剂反应,由此制得密封的可见光吸收染料分散体,

其中添加可见光吸收染料的步骤在制备氨基甲酸酯预聚物的步骤期间发生。

15. 一种密封的可见光吸收染料分散体,其主要由以下物质组成:

聚氨酯分散体,所述聚氨酯分散体为如下物质的反应产物:

(a) 具有1,000至20,000的重均分子量的氨基甲酸酯预聚物,所述氨基甲酸酯预聚物为下述物质的催化反应产物:

(i) 多元醇;

(ii) 聚异氰酸酯;和

(iii) 选自磺酸酯二胺和二醇以及二羟基羧酸的内部表面活性剂;

其中内部表面活性剂/多元醇的化学计量等效摩尔比为0.5至2.0,且预聚物中的NCO基团/总OH基团的化学计量等效摩尔比为1.2至2.0;

(b) 中和剂;和

(c) 增链剂,所述增链剂选自由乙二胺、1,2-丙二胺、1,6-己二胺、哌嗪、2,5-二甲基哌嗪、异佛尔酮二胺、4,4'-二环己基甲二胺、3,3'-二甲基-4,4'-二环己基甲二胺、N-羟甲基氨基乙基胺、N-羟乙基氨基乙基胺、N-羟丙基氨基丙基胺、N-乙基氨基乙基胺、二亚乙基三胺、二亚丙基三胺和三亚乙基四胺和N-甲基氨基丙基胺和它们的组合组成的组;和

包含对所述聚异氰酸酯不是反应性的可见光吸收染料的水性可见光吸收染料分散体,其中所述可见光吸收染料对所述聚异氰酸酯不是反应性的,

此外,其中所述密封的可见光吸收染料分散体具有20nm至900nm的平均粒度,在室温下2至150cps的粘度,和在室温下15至65达因的表面张力;

其中,所述密封的可见光吸收染料分散体通过包括如下步骤的过程获得:

提供氨基甲酸酯预聚物;

使所述氨基甲酸酯预聚物与中和剂反应,以形成经中和的预聚物;

将所述可见光吸收染料添加至所述经中和的预聚物;

将水添加至所述经中和的预聚物中,以形成经中和的预聚物的水性分散体;以及

使经中和的预聚物的水性分散体与增链剂反应,由此制得密封的可见光吸收染料分散体。

16. 根据权利要求15所述的密封的可见光吸收染料分散体,其中所述内部表面活性剂

包括二羟甲基丙酸。

17. 一种喷墨油墨组合物, 其包含密封的可见光吸收染料分散体, 所述密封的可见光吸收染料分散体包含:

聚氨酯分散体, 所述聚氨酯分散体为如下物质的反应产物:

(a) 具有1,000至20,000的重均分子量的氨基甲酸酯预聚物, 所述氨基甲酸酯预聚物为下述物质的催化反应产物:

(i) 多元醇;

(ii) 聚异氰酸酯; 和

(iii) 选自磺酸酯二胺和二醇以及二羟基羧酸的内部表面活性剂;

(b) 中和剂; 和

(c) 增链剂, 所述增链剂选自由乙二胺、1,2-丙二胺、1,6-己二胺、哌嗪、2,5-二甲基哌嗪、异佛尔酮二胺、4,4'-二环己基甲二胺、3,3'-二甲基-4,4'-二环己基甲二胺、N-羟甲基氨基乙基胺、N-羟乙基氨基乙基胺、N-羟丙基氨基丙基胺、N-乙基氨基乙基胺、二亚乙基三胺、二亚丙基三胺和三亚乙基四胺和N-甲基氨基丙基胺和它们的组合组成的组; 和

可见光吸收染料, 其中所述可见光吸收染料对所述聚异氰酸酯不是反应性的;

其中所述密封的可见光吸收染料分散体通过包括如下步骤的过程获得:

提供氨基甲酸酯预聚物;

使所述氨基甲酸酯预聚物与中和剂反应, 以形成经中和的预聚物;

将所述可见光吸收染料添加至所述经中和的预聚物;

将水添加至所述经中和的预聚物中, 以形成经中和的预聚物的水性分散体; 以及

使经中和的预聚物的水性分散体与增链剂反应, 由此制得密封的可见光吸收染料分散体。

18. 根据权利要求17所述的喷墨油墨组合物, 其中所述密封的可见光吸收染料分散体具有20nm至900nm的平均粒度, 在室温下2至150cps的粘度, 和在室温下15至65达因的表面张力。

19. 根据权利要求17所述的喷墨油墨组合物, 其中所述内部表面活性剂包括二羟甲基丙酸。

密封的可见光吸收染料聚氨酯分散体

背景技术

[0001] 聚氨酯分散体已被用作水性喷墨油墨(例如美国专利No.5,700,851)和水性书写油墨(例如美国专利No.5,637,638)中的载体。在这些专利中描述的分散体使用反应性聚合物着色剂,所述反应性聚合物着色剂通过共价键合构建至分子的聚氨酯主链中,并充当最终油墨的颜色来源。

[0002] 高度寻求可见光吸收染料以用于油墨和涂料应用。

[0003] 然而,在乳液聚合中将可见光吸收染料密封或掺入胶乳并非易事。这是因为在乳液聚合过程中,可见光吸收染料必须满足如下要求:(1)可溶于用于乳液聚合的单体中,(2)当聚合在胶束内部发生时被捕获于单体胶束中,和(3)对自由基聚合环境为稳定的。许多有机可见光吸收染料对这种环境是不稳定的,且它们的颜色随后被破坏。通常,即使经密封的可见光吸收染料在整个聚合过程中幸存,其在过程结束时在氧化或还原条件下破坏所有过量的单体时对自由基环境也是不稳定的。将可见光吸收染料密封至聚氨酯分散体中避免了所有这些问题。

[0004] 重要的是包含可见光吸收染料分散体的油墨组合物不仅在储存时,还在重复喷墨循环中保持稳定。因此,需要一种将可见的可见光吸收染料密封至胶乳中的方法,并提供一种可用于喷墨应用的高度稳定的可见光吸收染料聚氨酯分散体。

附图说明

[0005] 图1显示了根据本公开的某些实施例,水和含有可见光吸收染料的经中和的预聚物的混合物的油包水分散体。

[0006] 图2显示了根据本公开的某些实施例,在高速旋转之后的水和含有可见光吸收染料的经中和的预聚物的混合物的水包油分散体。

[0007] 图3显示了根据本公开的某些实施例,在水中的单个可见光吸收染料分散体粒子的特写图。

[0008] 图4显示了根据本公开的某些实施例,在添加增链剂分散体之后的单个可见光吸收染料分散体粒子的特写图。

发明内容

[0009] 本公开提供了一种密封的可见光吸收染料分散体,其包含聚氨酯分散体和可见的可见光吸收染料,所述聚氨酯分散体为(a)氨基甲酸酯预聚物、(b)中和剂和(c)增链剂的反应产物,所述氨基甲酸酯预聚物为(i)多元醇、(ii)聚异氰酸酯和(iii)内部表面活性剂的催化反应产物;其中所述可见的可见光吸收染料对于聚异氰酸酯不是反应性的。

[0010] 在另外的实施例中,本公开提供了一种密封的可见光吸收染料分散体,其包含聚氨酯分散体和水性可见光吸收染料分散体,所述聚氨酯分散体为(a)氨基甲酸酯预聚物、(b)中和剂和(c)增链剂的反应产物,所述氨基甲酸酯预聚物为(i)多元醇、(ii)聚异氰酸酯和(iii)内部表面活性剂的催化反应产物,其中内部表面活性剂/多元醇的化学计量等效摩

尔比为约0.5至约2.0,且预聚物中的NCO基团/总OH基团的化学计量等效摩尔比为约1.2至约2.0;所述水性可见光吸收染料分散体包含对于聚异氰酸酯不是反应性的可见的可见光吸收染料,其中所述可见的可见光吸收染料对于聚异氰酸酯不是反应性的,且其中所述密封的可见光吸收染料分散体具有约20nm至约900nm的平均粒度,在室温下约2至约150cps的粘度,和在室温下约15至约65达因的表面张力。

[0011] 在实施例中,本公开也提供了一种喷墨油墨组合物,其包含密封的可见光吸收染料分散体,所述密封的可见光吸收染料分散体包含聚氨酯分散体和可见的可见光吸收染料,所述聚氨酯分散体为(a)氨基甲酸酯预聚物、(b)中和剂和(c)增链剂的反应产物,所述氨基甲酸酯预聚物为(i)多元醇、(ii)聚异氰酸酯和(iii)内部表面活性剂的催化反应产物;其中所述可见的可见光吸收染料对于聚异氰酸酯不是反应性的。

具体实施方式

[0012] 如本文所用,术语“分散体”意指两相体系,其中一相由在整个本体物质中分布的微细粒子(通常在胶体尺寸范围内)组成,所述粒子为分散相或内相,所述本体物质为连续相或外相。本体体系通常为水性体系。

[0013] 如本文所用,术语“PUD”意指本文描述的聚氨酯分散体。

[0014] 如本文所用,术语“DMPA”意指二羟甲基丙酸。

[0015] 本公开提供了一种密封的可见光吸收染料分散体,其包含聚氨酯分散体和水性可见光吸收染料分散体,所述水性可见光吸收染料分散体包含对氨基甲酸酯预聚物的任意试剂或前体(即多元醇、聚异氰酸酯和/或内部表面活性剂)或两者为非反应性的可见的可见光吸收染料。本公开的聚氨酯分散体为(a)氨基甲酸酯预聚物、(b)中和剂和(c)增链剂的反应产物,其中所述氨基甲酸酯预聚物由(i)多元醇、(ii)聚异氰酸酯和(iii)内部表面活性剂制得。

[0016] 当制备本公开的密封的可见光吸收染料分散体时,可通过如下方式将可见光吸收染料掺入或密封至聚氨酯分散体中:在形成聚氨酯分散体的过程中就在添加水之前(因此在添加增链剂之前)将可见光吸收染料添加/溶解至预聚物。

[0017] 密封的可见光吸收染料分散体的制备要求首先形成粘性预聚物,然后在已形成预聚物之后添加可见光吸收染料。本公开的可见光吸收染料在水中不可溶混。因此,如果在聚氨酯分散体已形成之后将这种染料添加至聚氨酯分散体中,则染料仅“漂浮”在胶乳的水部分中。在本公开中,将染料添加至预聚物或反应以制备预聚物的组分(即聚异氰酸酯、多元醇和内部表面活性剂)中,因为染料可溶于这些有机物中。

[0018] 在某些实施例中,密封的可见光吸收染料分散体可通过包括如下步骤的过程制得:制备氨基甲酸酯预聚物,将可见光吸收染料溶解于该预聚物中;使所述氨基甲酸酯预聚物与中和剂反应;将水添加至经中和的预聚物中,以形成经中和的预聚物的水性分散体;以及使经中和的预聚物的水性分散体与增链剂反应,由此制得密封的可见光吸收染料分散体,其中制备氨基甲酸酯预聚物的步骤包括将可见的可见光吸收染料添加至反应混合物中。例如,可在催化剂的存在下将可见光吸收染料添加至多元醇、聚异氰酸酯和内部表面活性剂的混合物中。

[0019] 在某些实施例中,密封的可见光吸收染料分散体可通过包括如下步骤的过程制

得：制备氨基甲酸酯预聚物；将可见光吸收染料添加/溶解至所述氨基甲酸酯预聚物；使氨基甲酸酯预聚物与中和剂反应，以形成经中和的预聚物；将水添加至所述经中和的预聚物中，以形成经中和的预聚物的水性分散体；以及使经中和的预聚物的水性分散体与增链剂反应，由此制得密封的可见光吸收染料分散体。

[0020] 在某些实施例中，密封的可见光吸收染料分散体可通过包括如下步骤的过程制得：制备氨基甲酸酯预聚物；使所述氨基甲酸酯预聚物与中和剂反应，以形成经中和的预聚物；将可见光吸收染料添加至所述经中和的预聚物中；将水添加至所述经中和的预聚物中，以形成经中和的预聚物的水性分散体；以及使经中和的预聚物的水性分散体与增链剂反应，由此制得密封的可见光吸收染料分散体。

[0021] 氨基甲酸酯预聚物可通过在催化剂的存在下使多元醇、聚异氰酸酯和内部表面活性剂反应而制得。在添加至多元醇和聚异氰酸酯中之前，可将内部表面活性剂溶解于有机溶剂（如NMP、DMF或其他极性非质子溶剂）中。

[0022] 通常，内部表面活性剂/多元醇的化学计量等效摩尔比可为约0.5至2，0.75至1.75，或约1至约1.5，预聚物中的NCO基团/总OH基团的化学计量等效摩尔比可为约1.0-3.0，约1.25至2.5，或约1.5至约2.0。希望具有高的内部表面活性剂/多元醇比和低的NCO基团/OH基团比。通常，氨基甲酸酯预聚物反应在约70℃至约100℃下进行约1至约5小时，直至达到理论异氰酸酯含量以形成其中含有内部表面活性剂的氨基甲酸酯预聚物（异氰酸酯封端的），所述理论异氰酸酯含量可通过例如二正丁基胺滴定法测定。

[0023] 氨基甲酸酯预聚物（其中含有内部表面活性剂的异氰酸酯封端的预聚物）可用中和剂（如三烷基胺，例如三乙胺）中和。所用的中和剂的量可取决于存在于氨基甲酸酯预聚物中的内部表面活性剂的量，并为内部表面活性剂的量的约5%至约100%，约10%至约90%或约20%至约70%。该中和步骤通过中和氨基甲酸酯预聚物的官能团而使氨基甲酸酯预聚物为可分散的。在一个实施例中，内部表面活性剂上的羧酸位点可被中和，由此形成盐，如 $\text{-CO}_2^-\text{HN}^+\text{R}_3$ ，其中R为更低级的烷基基团。

[0024] 经中和的预聚物通常具有约1,000至约20,000，约3,000至约15,000，或约5,000至约10,000的重均分子量(MW)。可将水1（例如去离子(DI)水）添加至含有可见光吸收染料2的经中和的预聚物3中，所述可见光吸收染料2可在预聚物形成过程中，或在预聚物形成之后但在添加中和剂之前添加。水性分散体中的水的量是基于最终聚氨酯分散体中的所需固体百分比，所述固体百分比可为约1.0%至约99%，约20%至约80%，或约35%至约60%，以水性分散体的总重量计。通常当在分散条件下添加水之时，水性分散体起始为“油包水”分散体。图1显示了当将水首先添加至经中和的预聚物时的“油包水”分散体。在分散过程中，可在高速（例如5,000-10,000rpm）下旋转混合物（即水和经中和的预聚物3），“油包水”分散体可转化为“水包油”分散体。可通过旋转叶片，如分散叶片4而实现分散。使用高速下的分散叶片的作用将能量赋予体系中，以分散而非混合。在此时，可测定最终密封的可见光吸收染料分散体的粒度。图2显示了“水包油”分散体，其中经中和的预聚物3悬浮于水中。在经中和的预聚物3的液滴内部，经中和的预聚物的端基（即自由-NCO基团）在液滴的内部表面处。在本公开的一个实施例中，图3显示了水中的单个分散粒子的特写图，其中DMPA用作内部表面活性剂。

[0025] 随后可通过使用化学计量等同于预聚物的量的约60%至约100%或等同于预聚物

的量的约85%至约95%的量而添加增链剂(如合适的二胺、三胺、二醇或三醇),以增加聚氨酯分散体的重均分子量。所用的多元醇的重均分子量和所用的特定增链剂可影响油墨对最终接收基材的粘附力。增链剂可扩散或迁移至分散体的粒子中,并与经中和的预聚物的封端自由异氰酸酯基团反应,因此增加聚氨酯聚合物的分子量,并在过程中形成脲。在本公开的一个实施例中,图4显示了在添加增链剂(例如在水中的乙二胺)之后的单个分散粒子的特写图,其中DMPA用作内部表面活性剂。

[0026] 适用于本公开中的增链剂的例子包括二胺(如乙二胺、1,2-丙二胺、1,6-己二胺、哌嗪、2,5-二甲基哌嗪、异佛尔酮二胺、4,4'-二环己基甲二胺、3,3'-二甲基-4,4'-二环己基甲二胺和1,4-环己二胺);含有一个伯氨基基团和一个仲氨基基团的二胺(如N-羟甲基氨基乙基胺、N-羟乙基氨基乙基胺、N-羟丙基氨基丙基胺、N-乙基氨基乙基胺和N-甲基氨基丙基胺);多胺(如二亚乙基三胺、二亚丙基三胺和三亚乙基四胺)。在一个实施例中,增链剂包括乙二胺。

[0027] 只要形成稳定的聚氨酯分散体,则可将任何合适量的预聚物、中和剂、水和增链剂添加至氨基甲酸酯预聚物中。

[0028] 可使用例如各种已知的分散器作为用于分散颜料的搅拌/分散装置,例如高速叶轮盘、超声均质器、高压均质器、油漆搅拌器、球磨机、辊式磨机、混砂机(sand mill)、砂磨机(sand grinder)、珠磨机(dyno mill)、分散机(dispermat)、SC磨机、纳米均质器(nanomizer)等。

[0029] 密封的可见光吸收染料聚氨酯分散体随后与水性介质、至少一种湿润剂和任选的至少一种增塑剂组合。

[0030] 本公开的密封的可见光吸收染料分散体可具有约20nm至约900nm,约30nm至约600nm,或约50nm至约100nm的平均分散体粒度(即粒径)。该尺寸范围允许粒子和粒子在其中分散的所得油墨克服沉降和稳定性/分散问题。平均粒径可通过各种方法测量,例如,可使用由日机装公司(Nikkiso Co.,Ltd)制造的粒子分析器UPA 150测量平均粒径。

[0031] 本公开的密封的可见光吸收染料分散体在室温下可具有约2至约150cps,约10至约100cps,或约20至约80cps的粘度。本公开的密封的可见光吸收染料分散体在室温下可具有约15至约65达因,约25至约60达因,或约35至约55达因的表面张力。

[0032] 本公开的密封的可见光吸收染料分散体的可见光吸收染料含量可在密封的可见光吸收染料分散体的约0.1至约30重量%,约1.0至约15重量%,或约2.0至约5.0重量%的范围内。

[0033] 本公开的可见光吸收染料对氨基甲酸酯预聚物的任何试剂/或前体(即多元醇、聚异氰酸酯和内部表面活性剂)或两者不是反应性的。特别地,颜料不含任何非酚羟基基团或脂族伯胺或仲胺,但可包含酚羟基基团和/或其中三个取代基中的一者为芳环的叔胺。

[0034] 本公开中所用的可见光吸收染料可具有在约400至约700nm范围内的最大吸收波长。可见光吸收染料的例子包括色指数(C.I.)溶剂可见光吸收染料、分散可见光吸收染料、经改性的酸性和直接可见光吸收染料、碱性可见光吸收染料、硫可见光吸收染料、大桶可见光吸收染料等。可见光吸收染料的例子包括Neozapon红492(BASF);Orasol红G(Pylam Products);Direct亮粉B(东方巨人染料公司(Oriental Giant Dyes));Direct红3BL(经典染料公司(Classic Dyestuffs));Supranol亮红3BW(拜耳AG公司(BayerAG));柠檬黄6G(联

合化学公司(United Chemie));坚牢黄3G(Shaanxi);Aizen Spilon黄C-GNH(保土谷化学公司(Hodogaya Chemical));Bemachrome黄GD Sub(经典染料公司(Classic Dyestuffs));Cartasol亮黄4GF(科莱恩公司(Clariant));Cibanone黄2G(经典染料公司(Classic Dyestuffs));Orasol黑RLI(BASF);Orasol黑CN(Pylam Products);Savinyl黑RLSN(科莱恩公司(Clariant));Pyrazol黑BG(科莱恩公司(Clariant));Morfast黑101(罗蒙哈斯公司(Rohm&Haas));Diaazol黑RN(ICI);Thermoplast蓝670(BASF);Orasol蓝GN(Pylam Products);Savinyl蓝GLS(科莱恩公司(Clariant));Luxol坚牢蓝MBSN(Pylam Products);Sevron蓝5GMF(经典染料公司(Classic Dyestuffs));Basacid蓝750(BASF);Keyplast蓝(科斯通苯胺公司(Keystone Aniline Corporation));Neozapon黑X51(BASF);经典溶剂黑7(经典染料公司(Classic Dyestuffs));苏丹蓝670(C.I.61554)(BASF);苏丹黄146(C.I.12700)(BASF);苏丹红462(C.I.26050)(BASF);C.I.分散黄238;Neptune红基底NB543(BASF,C.I.溶剂红49);Neopen蓝FF-4012(BASF);Fatsol黑BR(C.I.溶剂黑35)(Chemische Fabriek Triade BV);Morton Morplas洋红36(C.I.溶剂红172);金属酞菁着色剂(如美国专利No.6,221,137中公开的那些)等。也可使用聚合物染料,如公开于例如美国专利No.5,621,022和美国专利No.5,231,135中的那些,和可作为美利肯油墨黄869、美利肯油墨蓝92、美利肯油墨红357、美利肯油墨黄1800、美利肯油墨黑8915-67、未切(uncut)Reactint橙X-38、未切Reactint蓝X-17、溶剂黄162、酸性红52、溶剂蓝44和未切Reactint紫X-80购自例如美利肯公司(Milliken&Company)的那些。

[0035] 在色指数中分类为名称“分散染料”的典型的染料通常属于包含偶氮、蒽醌、酞菁、蒽酚、蒽苯胺、茚酮、喹酞酮、吡啶、氧杂蒽酮、二嗪和恶嗪染料的组。

[0036] 可见光吸收染料的具体例子包括溶剂蓝25、溶剂黄43、分散蓝359、分散黄54、分散红60。

[0037] 如本文所用,术语“多元醇”旨在包括含有两个或更多个羟基基团的材料,例如二醇、三醇、四醇等。多元醇的重均分子量可在约60至约 $\times 10,000$,约 $\times 500$ 至约5000,或约 $\times 1000$ 至约 $\times 2000$ 的范围内。多元醇的非限制性的例子包括二醇、三醇、聚醚多元醇、聚丙烯酸酯多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇,和它们的组合。合适的聚醚多元醇包括但不限于聚四亚甲基醚二醇(PTMEG)、聚乙烯丙二醇、聚氧化丙二醇,和它们的混合物。烃链可具有饱和的或不饱和的键以及取代的或未取代的芳族和环状基团。合适的聚丙烯酸酯多元醇包括但不限于甘油1,3-二甘油醇酸酯二丙烯酸酯。合适的聚酯多元醇包括但不限于聚己二酸乙二醇酯二醇、聚己二酸丁二醇酯二醇、聚己二酸乙二醇丙二醇酯二醇、邻苯二甲酸酯-1,6-己二醇、聚(己二酸己二醇酯)二醇,和它们的混合物。合适的聚碳酸酯多元醇包括但不限于聚(聚THF碳酸酯)二醇。

[0038] 如本文所用,术语“聚异氰酸酯”旨在包括含有两个或更多个异氰酸酯基团的材料。聚异氰酸酯的重均分子量可在约140至约1000,约168至约262,或约222至约680的范围内。合适的聚异氰酸酯包括二异氰酸酯、三异氰酸酯、二异氰酸酯的共聚物、三异氰酸酯的共聚物、聚异氰酸酯(具有超过三个异氰酸酯官能团)等,以及它们的混合物。二异氰酸酯的例子包括异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)、氢化的二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(H12MDI)、四甲基二甲苯二异氰酸酯(TMXDI)、六亚甲基-1,6-二异氰酸酯(HDI)、六亚甲基-1,6-二异氰酸酯、萘-1,5-二异氰酸

酯、3,3'-二甲氧基-4,4'-联苯二异氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-二甲基-4,4'-联苯二异氰酸酯、苯二异氰酸酯、4,4'-联苯二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯、四亚甲基二甲苯二异氰酸酯、4,4'-亚苯基双(2,6-二乙基苯基异氰酸酯)、1,12-二异氰酸根络十二烷、1,5-二异氰酸根络-2-甲基戊烷、1,4-二异氰酸根络丁烷、二聚体二异氰酸酯和亚环己基二异氰酸酯及其异构体、HDI的脲二酮二聚体等,以及它们的混合物。三异氰酸酯或它们的等同形式的例子包括TDI等的三羟基基丙烷三聚体,TDI、HDI、IPDI等的异氰脲酸酯三聚体,和TDI、HDI、IPDI等的缩二脲三聚体,以及它们的混合物。更高的异氰酸酯官能团的例子包括TDI/HDI等的共聚物和MDI的低聚物,以及它们的混合物。

[0039] 合适的内部表面活性剂包括阴离子和阳离子内部表面活性剂。这些包括磺酸酯二胺和二醇,和二羟基羧酸。在一个实施例中,内部表面活性剂为 α,α -二羟甲基丙酸(DMPA)。

[0040] 任意常规氨基甲酸酯形成催化剂可用于预聚物形成反应中。合适的氨基甲酸酯反应催化剂包括但不限于二月桂酸二丁基锡、三新癸酸铋、苯甲酸钴、乙酸锂、辛酸亚锡、三乙胺等。

[0041] 本公开的密封的可见光吸收染料分散体可用于喷墨油墨中。本发明的喷墨油墨可通过如下方式制得:使用水或含水的水性溶剂稀释本发明的密封的可见光吸收染料分散体,并在其中添加其他任选的添加剂(如果需要),例如湿润剂、增塑剂、导电剂(contuctibity agent)、消泡剂、抗氧化剂、阻蚀剂、杀菌剂、pH控制剂。

[0042] 喷墨油墨组合物可包含湿润剂。湿润剂的例子包括但不限于醇,例如二醇(如2,2'-硫代二乙醇、甘油、1,3-丙二醇、1,5-戊二醇、聚乙二醇、乙二醇、二甘醇、丙二醇和四甘醇);吡咯烷酮(如2-吡咯烷酮);N-甲基-2-吡咯烷酮;N-甲基-2-噁唑烷酮;和一元醇(如正丙醇和异丙醇)。湿润剂可以以油墨组合物的约2重量%至约20重量%,或约4重量%至约10重量%的量存在。

[0043] 喷墨油墨组合物可包含增塑剂。增塑剂的例子包括但不限于脂族二醇、邻苯二甲酸酯(如1,6-己二醇和二辛基邻苯二甲酸酯),和其他氨基甲酸酯可相容的增塑剂。

[0044] 喷墨油墨组合物也可包含其他组分以赋予用于喷墨打印应用所需的特性。这些任选的组分包括改进油墨制造和打印机性能的导电剂、消泡剂、抗氧化剂和阻蚀剂;防止污染油墨制造设备和打印机的细菌腐蚀的杀菌剂;和确保油墨组合物的组分在整个水含量的可操作范围内以及在整个储存和使用期间保持可溶的pH控制剂。

[0045] 本公开的喷墨油墨组合物具有高透明度和高亮度。本公开的油墨可具有在约20达因/cm至约70达因/cm范围内,或在30达因/cm至约50达因/cm范围内的表面张力;在室温下在约1.0至约10.0,或约1.0至约5.0厘泊范围内的粘度。

[0046] 密封的可见光吸收染料分散体粒子在pH为约4至约10,约5至约9,或约6至约8的油墨中的液体载体介质中保持稳定或分散。

[0047] 如下实例进一步说明了本发明。成分明确另外指出,否则所有份数和百分比以重量计,所有温度为摄氏度。

[0048] 实例1

[0049] 经中和的染色的预聚物的制备

[0050] 预溶解的DMPA/NMP溶液:

[0051] 向配备Teflon涂布的搅拌磁体的50ml烧瓶中添加9.75g的2,2-双(羟甲基)丙酸

(DMPA, MW=134, 可得自威斯康辛州密尔沃基的奥德里奇化学公司 (Aldrich Chemical of Milwaukee, Wis.)) 和 15.6g 的 N-甲基吡咯烷酮 (NMP)。混合物在搅拌下在 70℃ 下加热, 直至 DMPA 完全溶解。

[0052] 预聚物形成:

[0053] 向配备 Trubore 搅拌器和 Teflon 搅拌桨、温度控制器、100mL 恒压滴液漏斗和 N₂ 入口的 1L 釜中装入 72.76g 的预熔化的 Terathane® 2000 (平均 Mn=2000 聚(四氢呋喃)), 可得自西格玛奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich))。将釜固定至支架中, 釜的底部 1/3 浸入 70℃ 油浴中, 搅拌内容物达 15 分钟。将预溶解的 DMPA/NMP 溶液添加至釜中。在搅拌内容物达约 15 分钟之后, 在约 30 分钟内通过加料漏斗将 42.4g 的异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI, MW=222, 可得自新泽西州皮斯卡塔韦的希斯美国公司 (Huls America, Inc. of Piscataway, N.J.)) 逐滴添加至釜中。观察到略微放热。在搅拌下在 70℃ 下继续加热反应混合物达约 3 小时 45 分钟。

[0054] 实例 2

[0055] 聚氨酯分散体中的可见光吸收染料的中和和掺入:

[0056] 在持续搅拌和在 70℃ 下的加热下, 在所得混合物中添加 a) 在 5g NMP 中的 0.5g 的溶剂蓝 25、b) 2g 的溶剂黄 43 [蓝绿色染料]、c) 2g 的分散蓝 359 [蓝绿色酞菁铜染料]、d) 1g 的分散黄 54 或 e) 2g 的分散红 60 [红-洋红染料], 并搅拌数分钟, 之后添加约 7.35g 的三乙胺 (MW=101)。在搅拌和加热约 15 分钟之后, 经中和的预聚物准备好分散。将含有经中和的预聚物的釜转移至分散装置, 所述分散装置具有在经中和的预聚物的表面下方约 0.25 英寸处的分散叶片。

[0057] 向如上获得的经中和的可见光吸收染料预聚物中各自添加 245mL 的冷冻 (~5℃) 去离子水。使用 IKA® 粉碎分散器在最高速度下 (大约 7,500rpm) 分散所得混合物达约 15 秒。使用长的木质压舌器刮掉粘着于釜壁上的未分散的预聚物。将未分散的预聚物置于 IKA® 粉碎分散器的叶片底部上, 并在最高 rpm 设定下再次分散约 10 秒。获得经中和的预聚物的含有水性可见光吸收染料的分散体。

[0058] 实例 3

[0059] 链增长

[0060] 在约 5 分钟内向实例 2 中获得的经中和的预聚物的水性可见光吸收染料分散体中各自逐滴添加乙二胺溶液 (4.9g 乙二胺/10g 蒸馏水)。在搅拌约 1 小时之后, 将所得混合物转移至 32oz 玻璃瓶中, 封盖并储存至少 72 小时。在 72 小时结束时, 获得五种不同的密封的可见光吸收染料分散体。

[0061] 实例 4

[0062] 分析和测量

[0063] 将实例 3 中获得的密封的可见光吸收染料 PU-分散体中的每一个的大约 20g 倒入 100mmx10cm 培养皿顶部或底部, 并使其在 48 小时时间内干燥/聚结。将样品从培养皿上剥离, 产生有色氨基甲酸酯盘/膜。氨基甲酸酯盘的颜色描述于表 1 中。

[0064] 表 1

[0065]

可见光吸收染料	实例 4 的聚氨酯膜的外观
a) 溶剂蓝 25	蓝绿色
b) 溶剂黄 43	黄色
c) 分散蓝 359	蓝绿色。一些固体随时间而沉降，其显示为未密封

[0066]

	封的可见光吸收染料。
d) 分散黄 54	黄色。一些固体随时间而沉降，其显示为未密封的可见光吸收染料。
e) 分散红 60	红色。一些固体随时间而沉降，其显示为未密封的可见光吸收染料。

[0067] 测量获自实例3的含有各个浓度的a) 溶剂蓝25的密封的颜料分散体的粘度 (cps) 和表面张力, 数据示于表2中。

[0068] 表2

	PUD/水比			
	100	75/25	50/50	25/75
蓝绿色-PUD				
室温下的粘度 (cps)	28.83	6.25	2.92	1.78
室温下的表面张力 (达因/cm)	44.05			

[0069]

[0070] 实例5

[0071] 水性喷墨油墨的制备

[0072] 向三个分别的2-oz瓶中各自装入10g获自实例4的不同的密封的可见光吸收染料分散体和2g的0.1M pH8的K₂HPO₄/KH₂PO₄缓冲液和8g的DI水。搅拌内容物达约2分钟。

[0073] 将所得油墨装入三个分别的空的墨盒中, 并在EPSON WF-3540打印机上打印。使用Xerox 4200纸。

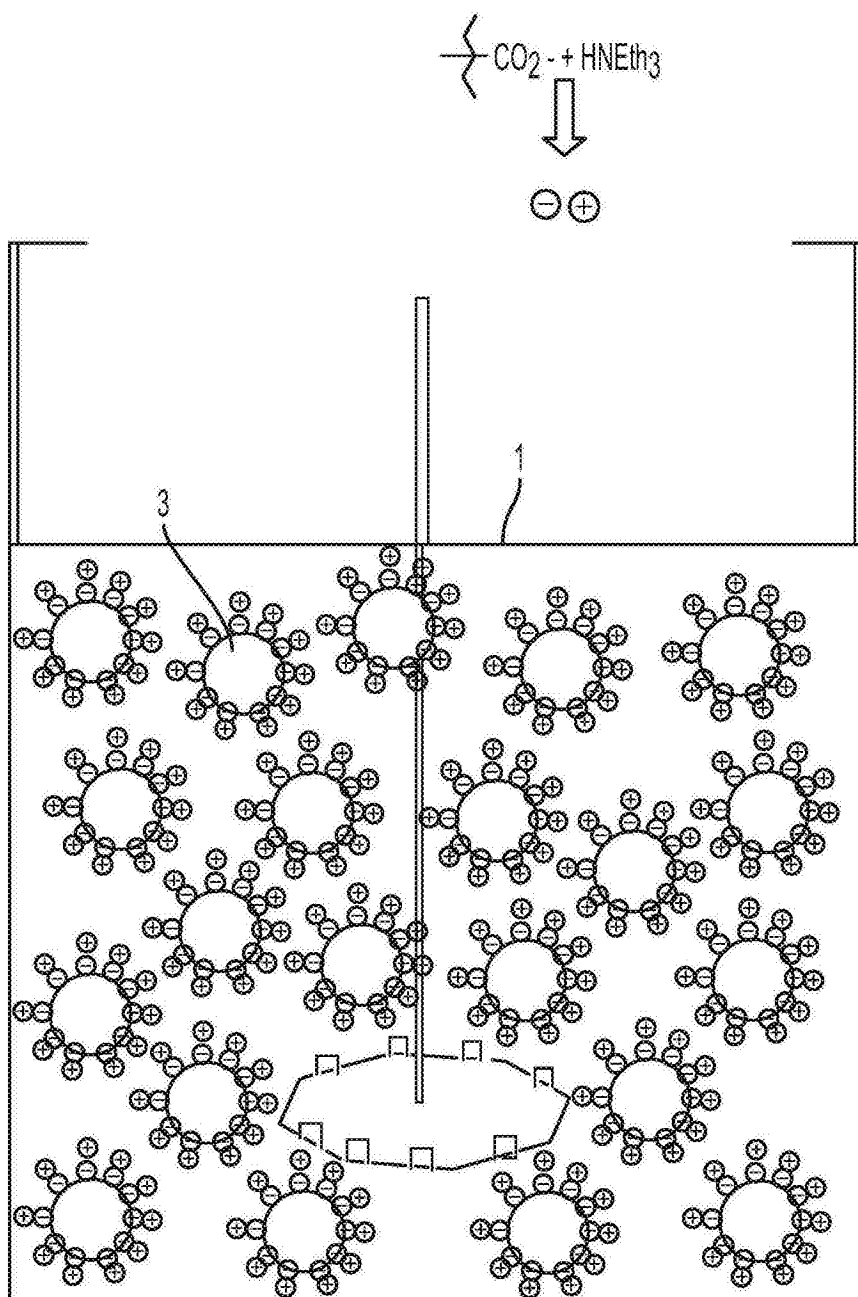


图2

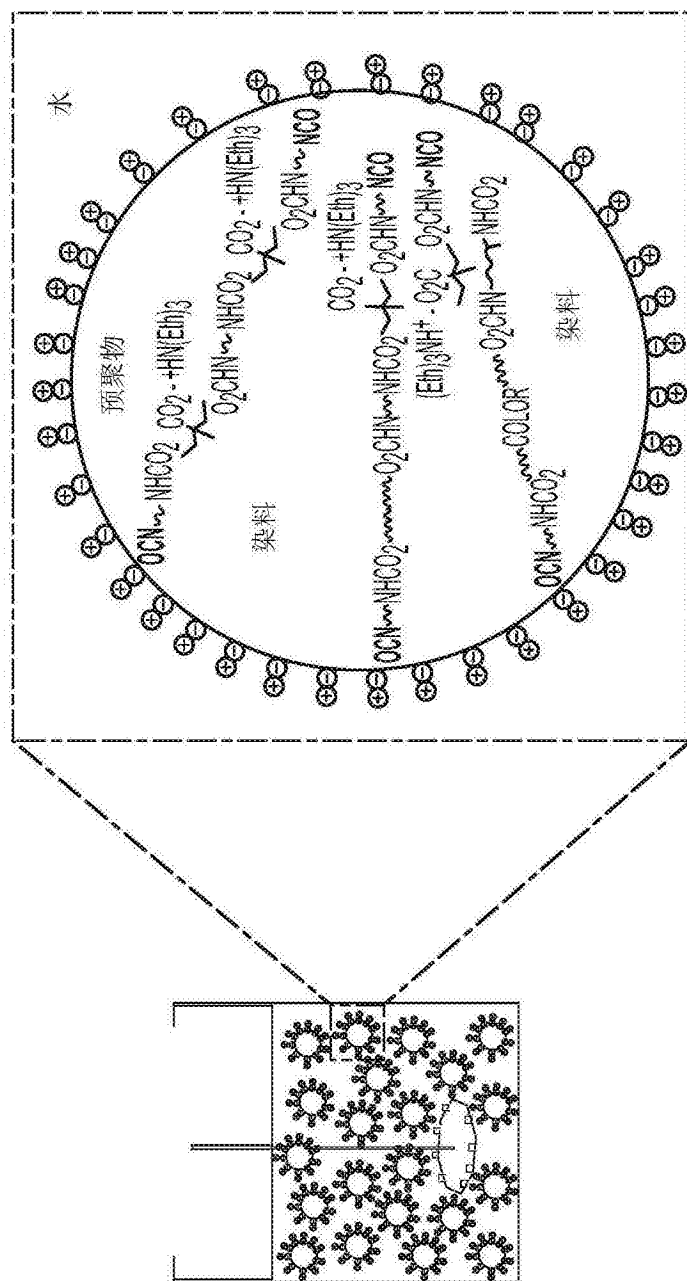


图3

