



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102858831 B

(45) 授权公告日 2015. 03. 25

(21) 申请号 201180020616. X

C08G 18/12(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 03. 29

C08G 18/42(2006. 01)

C08G 18/32(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/319, 404 2010. 03. 31 US

(56) 对比文件

US 2009/137734 A1, 2009. 05. 28, 说明书第 30、31、41、88、93、126、157、175 段。

EP 1564266 A1, 2005. 08. 17, 全文。

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 10. 24

CN 101056908 A, 2007. 10. 17, 说明书第 1 页第 4 段至第 5 页第 2 段, 第 6 页第 2 段。

US 6860593 B2, 2005. 03. 01, 全文。

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/030279 2011. 03. 29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/123420 EN 2011. 10. 06

审查员 王兢

(73) 专利权人 路博润高级材料公司

地址 美国俄亥俄

(72) 发明人 E·A·弗洛雷斯

R·J·帕弗尔德四世 G·E·斯诺

D·S·萨尔玛

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 孙悦

(51) Int. Cl.

C09D 11/326(2014. 01)

C08G 18/66(2006. 01)

C08G 18/75(2006. 01)

权利要求书2页 说明书17页

(54) 发明名称

水性喷墨油墨组合物

(57) 摘要

水性喷墨油墨,其通过形成颜料、任选如果颜料是不可自分散时的分散剂以及尿烷聚合物或预聚物的水性分散体的混合物制成。该油墨用于各种喷墨打印应用,如在宽幅基材和纺织品上印刷。

1. 水性喷墨油墨组合物,其包含分散的颜料、聚氨酯树脂分散体,和在分散的颜料不是可自分散颜料时的用于帮助颜料分散的分散剂;

其中所述聚氨酯树脂分散体得自:使包含式 $O = C = N-R-N = C = O$ 的二异氰酸酯的多异氰酸酯与含活性氢的化合物反应以形成尿烷聚合物或预聚物,随后将所述聚合物或预聚物分散至水性介质中形成聚氨酯树脂分散体;

其中至少 60wt% 的引入所述聚氨酯树脂分散体的多异氰酸酯组分的特征在于是环脂族异氰酸酯,R 基包括 4-30 个碳原子的脂族部分;和

其中所述含活性氢的化合物包括聚(己二酸二醇酯)。

2. 权利要求 1 的水性喷墨油墨组合物,其中所述式 $O = C = N-R-N = C = O$ 的二异氰酸酯选自 1,1'-亚甲基二(4-异氰酸基环己烷)和异氟尔酮二异氰酸酯。

3. 权利要求 1 的水性喷墨油墨组合物,其中至少 85% 的二异氰酸酯选自 1,1'-亚甲基二(4-异氰酸基环己烷)、异氟尔酮二异氰酸酯及其混合物。

4. 权利要求 3 的水性喷墨油墨组合物,其中所述聚(己二酸二醇酯)包括己二酸与二醇的反应,所述二醇选自乙二醇,1,2-和 1,3-丙二醇,1,2-、1,3-、1,4 和 2,3-丁二醇,己二醇,新戊二醇,1,6-己二醇和 1,8-辛二醇。

5. 权利要求 4 的水性喷墨油墨组合物,其中聚氨酯树脂得自包括聚酯的含活性氢的化合物,所述聚酯的特征在于为 1,6-己二醇和新戊二醇的己二酸酯。

6. 权利要求 5 的水性喷墨油墨组合物,其中所述特征在于 1,6-己二醇和新戊二醇的己二酸酯的聚酯的特征在于 500-10,000 道尔顿的数均分子量。

7. 权利要求 1 的水性喷墨油墨组合物,其中至少 75mol% 的用于形成尿烷的含活性氢的化合物是来自与己二酸反应的 1,6-己二醇和新戊二醇的聚酯。

8. 前述权利要求任一项的水性喷墨油墨组合物,其中聚氨酯树脂分散体得自:使包含式 $O = C = N-R-N = C = O$ 的二异氰酸酯的多异氰酸酯与含活性氢的化合物反应以形成尿烷聚合物或预聚物,最初形成酸值为 1-40mgKOH/g 聚合物的预聚物。

9. 权利要求 1-7 任一项的水性喷墨油墨组合物,其中所述聚氨酯树脂分散体得自:使包含式 $O = C = N-R-N = C = O$ 的二异氰酸酯的多异氰酸酯与含活性氢的化合物以及具有通式 $(HO)_xQ(COOH)_y$ 的羟基羧酸反应,其中 Q 是直链或支化的含 1-12 个碳原子的烃基,x 和 y 是 1-3。

10. 权利要求 1 的水性喷墨油墨组合物,其在聚氨酯中还包含选自 DMPA 和 DMBA 的活性离子胶体稳定部分。

11. 权利要求 1-7 任一项的水性喷墨油墨组合物,其中聚氨酯树脂由二官能胺或更高官能的胺增链,所述胺在连续水相中的溶解度为至少 20 克/升。

12. 权利要求 11 的水性喷墨油墨组合物,其中二官能胺或更高官能的胺选自

- a) 亚烷基二胺
- b) 肼
- c) 氨基乙醇胺,和
- d) 它们的混合物。

13. 根据权利要求 1-7 中任一项的喷墨油墨组合物,其中所述颜料或染料为所述组合物的 2-10wt%,所述聚氨酯或尿烷预聚物为所述组合物的 5-30wt%,和水为所述组合物的

20-70wt%。

14. 根据权利要求 13 的喷墨油墨组合物, 还包含 10-30wt% 的助溶剂, 其选自丙二醇、甘油、异丙醇、和数均分子量为 200-600 道尔顿的聚乙二醇、和乙二醇醚。

15. 根据权利要求 1-7 中任一项的喷墨油墨组合物, 其中所述聚氨酯或尿烷预聚物是尿烷和丙烯酸类聚合物的杂化聚合物。

16. 根据权利要求 1-7 中任一项的喷墨油墨组合物, 其中该喷墨组合物在 25℃ 下的粘度为 2-5cps, 或其中该喷墨油墨组合物在 25-70℃ 的工作温度下的粘度为 10-15cps。

17. 根据权利要求 1-16 任一项的水性喷墨油墨组合物产生喷墨打印的图像的用途, 其中该喷墨打印的图像为照片、卷起的纺织产品或服装的形式; 或者该图像被数字喷墨到膜、织造或无纺基材的形式的合成聚合物上; 或者该图像被数字喷墨到横幅、标牌、广告牌或零售商广告点形式的广告上。

水性喷墨油墨组合物

发明领域

[0001] 本发明涉及水性喷墨油墨组合物,其包含作为粘结剂的分散形式的尿烷聚合物或预聚物、水、颜料和如果希望在该组合物中形成稳定的颜料分散的任选分散剂。

[0002] 发明背景

[0003] US5,696,182 涉及油墨,其包含水、水溶性有机溶剂、着色材料和水溶性低聚物。

[0004] US7,176,248 涉及耐污的喷墨油墨,其使用水性载体、作为粘结剂的尿烷分散体和自分散颜料。

[0005] US20040085419 涉及喷墨油墨,其包含颜料、水、任选的水混溶性助溶剂和特定式的聚氨酯。

[0006] US H2113H1 涉及制备油墨的方法,其包括将油墨载体、着色剂和聚氨酯树脂乳液混合。

[0007] US2005/0182154 公开了含有交联的聚氨酯的喷墨油墨。

[0008] 发明概述

[0009] 本文描述了在喷墨油墨制剂中用作粘结剂的尿烷预聚物或聚氨酯的水性分散体和喷墨制剂。它们通过如下制备:(1)在基本没有水的情况下(由于异氰酸酯对水的敏感性)形成聚氨酯预聚物的混合物,然后(2)将该预聚物(具有或者没有链增长和/或酸基中和)分散在水性介质中。任选地,(3)可将该预聚物酸基中和和/或用合适的反应物使该预聚物增链。该预聚物和/或聚氨酯在分散之后和/或排出喷墨嘴之后可任选交联。

[0010] 在一个实施方案中,分散体通过如下制备:在基本没有水的情况下使(1)至少一种多异氰酸酯;(2)至少一种含有活性氢的化合物,和(3)任选的至少一种增强水分散性的化合物反应以形成预聚物(此阶段其通常是异氰酸酯封端,随后增链至更高分子量)。将该预聚物任选通过与至少一种中和剂反应而中和,分散在水性介质中,和通过任选与水、具有平均约两个或更多个伯和/或仲胺基的无机或有机多胺、或它们的组合中的至少一种反应而增链。将该尿烷预聚物和/或聚氨酯在化学组成和胶体稳定化方面进行优化以用于喷墨油墨制剂。

[0011] 根据油墨的性能需求从组分配制喷墨油墨。用于宽格式印刷和纺织品印刷的油墨是本申请的优选实施方案。这些油墨需要快速印刷,提供永久稳固的图像,并且不转印到油墨可接触到的其它表面上。该油墨还需要防止沉积在喷墨嘴中或以其它方式使喷墨体系积垢。该油墨还可以作为喷墨过程的一部分而经受加热或压缩。希望排出打印头的墨滴在基材表面上形成单个液滴,之后在基材上形成精确施加的粘着图像。

[0012] 在一个实施方案中,喷墨油墨包含聚氨酯树脂分散体,其由脂族二异氰酸酯(优选在二异氰酸酯的脂族部分具有4-30个碳原子,更优选具有4-30个碳原子的环脂族二异氰酸酯)与聚(己二酸二醇酯)以及任选与在用胺或其它碱中和时赋予预聚物以水分散性的羟基酸组分反应而制成。在一个实施方案中,聚(己二酸二醇酯)选自具有3-8个碳原子的二醇,优选是新戊二醇和/或1,6-己二醇。在一个实施方案中,聚(己二酸二醇酯)具有约500-约10,000道尔顿的分子量。在一个实施方案中,该预聚物基本上由所述二异

氰酸酯、所述聚(己二酸二醇酯)和所述羟基羧酸的反应产物组成,并且不包括显著量的其它组分,如非离子的增强水分散性的组分或低分子量二醇或三醇(例如,包含 2-20 个碳原子)。在这些实施方案中,将尿烷组分看作赋予油墨以良好的特性,从而容易地通过喷墨打印过程和形成持久的图像。

[0013] 发明详述

[0014] 根据本发明,在基本没有水的情况下(以使异氰酸酯基与水之间的降解反应最小化)制备聚氨酯预聚物(其通常是异氰酸酯封端的),然后使其分散在水性介质中以形成聚氨酯预聚物分散体。将该预聚物通过与至少一种中和剂反应而任选中和,分散在水性介质中和通过与水、具有平均约两个或更多个伯和/或仲胺基的无机或有机多胺、或其组合中的至少一种反应而任选增链。将尿烷预聚物和/或聚氨酯在化学组成和胶体稳定化方面进行优化以用于喷墨油墨制剂。该聚氨酯或预聚物与颜料(可为可自分散的颜料或与合适的分散剂结合的颜料)在水性介质(任选包括至多 50 或 60wt% 水溶性有机溶剂,如二醇、二醇醚、甘油)中混合以形成喷墨油墨。喷墨油墨将被称作制剂并且可包括其它添加剂,如保湿剂、其它粘结剂、粘度改性剂、表面活性剂、缓蚀剂等。该油墨还需要防止沉积在喷墨嘴中或以其它方式使喷墨体系积垢。该油墨还可以作为喷墨过程的一部分而经受加热或压缩。希望排出打印头的墨滴在要印刷的表面上形成单个不连续的液滴,并且在印刷过程中或在形成的制品的使用过程中不容易沾染至相邻液滴或磨损掉(耐磨擦性和耐擦伤性)。耐磨擦性可与图像表面质量有关,而耐擦伤性可与油墨对基材或实际基材与油墨之间的任何插入层的粘性有关。

[0015] 定义

[0016] 在本文中,“聚氨酯”是用于描述含有尿烷基即 $-O-C(=O)-NH-$ 的聚合物(包括低聚物(例如预聚物))的通用术语,与聚合物如何被制备无关。如众所周知的,这些聚氨酯可含有除尿烷基之外的另外基团,如脲、脲基甲酸酯、缩二脲、碳化二亚胺、噁唑烷基、异氰尿酸酯、脲二酮等(它们在所述聚合物的合成过程中形成)。

[0017] “wt%”是指每 100 重量份聚合物的单体重量份数,或每 100 重量份由成分形成一部分的组合物或材料的该成分的重量份数。

[0018] “水性介质”是指含有显著量水的组合物。它也可含有其它水溶性和/或水可分散的成分。

[0019] “最终聚氨酯产品”是指在本发明的水性分散体产品中的聚氨酯或在干燥的图像中的聚氨酯形式。当使聚氨酯预聚物任选增链时,则最终聚氨酯产品是该增链的聚合物。当不使聚氨酯预聚物增链时,则最终聚氨酯产品是预聚物本身。当聚氨酯在排出喷墨嘴前后而部分或完全交联时,聚氨酯产品可以是交联的聚氨酯。在优选的实施方案中,聚氨酯作为分散于水基介质内的亲油相排出。希望该分散相通过在聚氨酯上的离子链段如得自羟基-羧酸的那些而胶体稳定化。

[0020] “基本没有水”是指非有意添加任何显著量的水,例如约 2wt% 左右而形成的组合物。

[0021] 聚氨酯预聚物成分

[0022] 本发明的聚氨酯预聚物由至少一种多异氰酸酯、至少一种含活性氢的化合物以及任选的至少一种增强水分散性的化合物形成。

[0023] 多异氰酸酯

[0024] 合适的多异氰酸酯每分子具有平均约两个或更多个异氰酸酯基, 优选平均约两个至约四个异氰酸酯基, 并且包括脂族、环脂族、芳脂族和芳族多异氰酸酯, 以及它们的低聚产物, 其单独或以两种或更多种混合物使用。更优选二异氰酸酯。

[0025] 合适的脂族多异氰酸酯的具体实例包括具有 5-20 个碳原子的 α, ω -亚烷基二异氰酸酯, 如六亚甲基-1, 6-二异氰酸酯、1, 12-十二烷二异氰酸酯、2, 2, 4-三甲基-六亚甲基二异氰酸酯、2, 4, 4-三甲基-六亚甲基二异氰酸酯、2-甲基-1, 5-五亚甲基二异氰酸酯等。可以使用具有小于 5 个碳原子的多异氰酸酯, 但是较不优选的, 因为它们具有高挥发性和毒性。优选的脂族多异氰酸酯包括六亚甲基-1, 6-二异氰酸酯、2, 2, 4-三甲基-六亚甲基-二异氰酸酯和 2, 4, 4-三甲基-六亚甲基二异氰酸酯。

[0026] 合适的环脂族多异氰酸酯的具体实例包括二环己甲烷二异氰酸酯 (市场上可以 Desmodur™ W 购自 Bayer Corporation)、异氟尔酮二异氰酸酯、1, 4-环己烷二异氰酸酯、1, 3-双(异氰酸基甲基)环己烷等。优选的环脂族多异氰酸酯包括二环己甲烷二异氰酸酯 (最优选) 和异氟尔酮二异氰酸酯。在一个优选的实施方案中, 至少 50mol%、更希望至少 75mol% 和优选至少 85mol% 的用于多异氰酸酯与含活性氢的化合物反应以形成尿烷聚合物或预聚物的多异氰酸酯是环脂族多异氰酸酯, 优选二环己甲烷二异氰酸酯。

[0027] 合适的芳脂族多异氰酸酯的具体实例包括间四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯、对四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯、1, 4-亚二甲苯基二异氰酸酯、1, 3-亚二甲苯基二异氰酸酯等。优选的芳脂族多异氰酸酯是四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯。

[0028] 合适的芳族多异氰酸酯的实例包括 4, 4'-二苯基亚甲基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、它们的异构体、萘二异氰酸酯等。优选的芳族多异氰酸酯是甲苯二异氰酸酯。

[0029] 含活性氢的化合物

[0030] 经由下列反应而提供与异氰酸酯基反应的活性氢源的任何化合物可在本发明中用作含活性氢的化合物: $-\text{NCO} + \text{H}-\text{X} \rightarrow (-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{X})$ 。实例包括但不限于多元醇、多硫醇和多胺。

[0031] 在本文中“多元醇”是指每分子具有平均约两个或更多个羟基的任何产物。实例包括数均分子量小于约 500 道尔顿的被称作“增链剂”的低分子量产物, 如脂族、环脂族和芳族多元醇, 尤其是二醇, 其具有 2-20 个碳原子, 更典型地 2-10 个碳原子, 以及“巨二醇 (macroglycol)”, 即分子量至少为 500 道尔顿, 更典型地约 1, 000-10, 000 道尔顿, 或甚至 1, 000-6, 000 道尔顿的聚合多元醇。这种巨二醇的实例包括聚酯多元醇 (包括醇酸树脂)、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、多羟基聚酯酰胺、含羟基的聚己酸内酰胺、含羟基的丙烯酸类聚合物、含羟基的环氧化物、多羟基聚碳酸酯、多羟基聚缩醛、多羟基聚硫醚、聚硅氧烷多元醇、乙氧基化聚硅氧烷多元醇、聚丁二烯多元醇和氢化聚丁二烯多元醇、聚异丁烯多元醇、聚丙烯酸酯多元醇、卤代聚酯和聚醚等、及其混合物。优选聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚硅氧烷多元醇和乙氧基化聚硅氧烷多元醇。最优选聚酯多元醇。

[0032] 聚酯多元醇典型地是通过有机多羧酸或它们的酸酐与化学计量过量的一种或多种二醇反应而制备的酯化产物。用于该反应的合适的多元醇包括聚(己二酸二醇酯)、聚(对苯二甲酸乙二醇酯)多元醇、聚己酸内酰胺多元醇、醇酸树脂多元醇、邻苯二甲酸多元醇、磺化和膦酸化多元醇等、及其混合物。

[0033] 用于制造聚酯多元醇的二醇包括亚烷基二醇,例如乙二醇、1,2-和1,3-丙二醇、1,2-、1,3-、1,4-和2,3-丁二醇、己二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、及其它二醇如双酚-A、环己二醇、环己二甲醇(1,4-双羟基甲基环己烷)、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、二甘醇、三乙二醇、四乙二醇、聚乙二醇、二丙二醇、聚丙二醇、二丁二醇、聚丁二醇、二聚合体(dimerate)二醇、羟基化双酚、聚醚二醇、卤代二醇等、及其混合物。优选的二醇包括乙二醇、二甘醇、丁二醇、己二醇和新戊二醇。

[0034] 用于制造该聚酯多元醇的合适的羧酸包括二羧酸和三羧酸和酸酐,例如马来酸、马来酸酐、琥珀酸、戊二酸、戊二酸酐、己二酸、辛二酸、庚二酸、壬二酸、癸二酸、氯菌酸、1,2,4-丁三酸、邻苯二甲酸、邻苯二甲酸的异构体、邻苯二甲酸酐、富马酸、二聚脂肪酸如油酸等、及其混合物。用于制造该聚酯多元醇的优选多羧酸包括脂族或芳族二元酸。

[0035] 特别感兴趣的多元醇是聚酯二醇,即含 $-C(=O)-O-$ 基的任何化合物。实例包括聚(己二酸丁二醇酯),聚(己内酯),含酸的多元醇,由己二醇、己二酸和间苯二甲酸制成的聚酯如己烷己二酸酯间苯二甲酸酯聚酯、己二醇新戊二醇己二酸聚酯二醇,例如 Piothane 67-3000HNA(Panolam Industries)和 Piothane 67-1000HNA;以及丙二醇马来酸酐己二酸聚酯二醇,例如 Piothane 50-1000PMA;和己二醇新戊二醇富马酸聚酯二醇,例如 Piothane 67-500HNF。其它优选的聚酯二醇包括 RucoflexTMS1015-35、S1040-35和S-1040-110(Bayer Corporation)。在一个优选的实施方案中,至少50mol%、更希望至少75mol%和优选至少85mol%的用于使多异氰酸酯与含活性氢的化合物反应以形成尿烷聚合物或预聚物的含活性氢的化合物是来自脂族直链和支化二醇与己二酸反应的聚酯,优选1,6-己二醇、新戊二醇和己二酸的共聚物。在一个实施方案中,共聚物中1,6-己二醇与新戊二醇的摩尔比为90:10-10:90,在另一实施方案中该比例为75:25-25:75。在一个实施方案中,在所述共聚物中至少90mol%的酸是己二酸。在一个实施方案中,在所述共聚物中至少90mol%的二醇是1,6-己二醇或新戊二醇。

[0036] 可用作根据本发明的含活性氢的化合物的聚醚多元醇含有 $-C-O-C-$ 基。它们可通过如下以已知的方式获得:使(A)含有活性氢原子的起始化合物,如用于制备聚酯多元醇而提到的水或二醇,与(B)氧化亚烷基如环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、氧化苯乙烯、四氢呋喃、表氯醇等及其混合物反应。优选的聚醚包括聚(丙二醇)、聚四氢呋喃和聚(乙二醇)与聚(丙二醇)的共聚物。

[0037] 聚碳酸酯多元醇包括含有 $-O-C(=O)-O-$ 基的那些。它们可例如从(A)二醇如1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、二甘醇、三乙二醇、四乙二醇等及其混合物与(B)二芳基碳酸酯如二苯基碳酸酯或光气反应而获得。还可以使用脂族和环脂族聚碳酸酯多元醇。在一个优选的实施方案中,至少50mol%、更希望至少75mol%和优选至少85mol%的用于多异氰酸酯与含活性氢的化合物反应以形成尿烷聚合物或预聚物的含活性氢的化合物是聚碳酸酯。

[0038] 有用的多羟基聚缩醛包括可由(A)醛如甲醛等与(B)二醇如二甘醇、三乙二醇、乙氧基化4,4'-二羟基-二苯基二甲基甲烷、1,6-己二醇等反应而制备的化合物。聚缩醛还可以通过环状缩醛的聚合而制备。

[0039] 代替或除了多元醇,也可以使用其它化合物来制备预聚物。实例包括多胺、聚酯酰胺和聚酰胺,如由(A)多元饱和和不饱和羧酸或其酸酐与(B)多价饱和或不饱和氨基醇、二

胺、多胺等及其混合物反应而获得的主要是直链的缩合物。

[0040] 二胺和多胺是用于制备上述聚酯酰胺和聚酰胺当中优选的化合物。合适的二胺和多胺包括 1,2-二氨基乙烷、1,6-二氨基己烷、2-甲基-1,5-戊二胺、2,2,4-三甲基-1,6-己二胺、1,12-二氨基十二烷、2-氨基乙醇、2-[(2-氨基乙基)氨基]-乙醇、哌嗪、2,5-二甲基哌嗪、1-氨基-3-氨甲基-3,5,5-三甲基环己烷(异氟尔酮二胺或 IPDA)、双(4-氨基环己基)-甲烷、双(4-氨基-3-甲基-环己基)-甲烷、1,4-二氨基环己烷、1,2-亚丙基二胺、胍、脲、氨基酸酰肼、脲氨基羧酸的酰肼、双酰肼和双氨基脲、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、N,N,N'-三(2-氨基乙基)胺、N-(2-哌嗪乙基)-乙二胺、N,N'-双(2-氨基乙基)-哌嗪、N,N,N'-三(2-氨基乙基)乙二胺、N-[N-(2-氨基乙基)-2-氨基-乙基]-N'-(2-氨基乙基)-哌嗪、N-(2-氨基乙基)-N'-(2-哌嗪乙基-1)-乙二胺、N,N-双(2-氨基乙基)-N-(2-哌嗪乙基)胺、N,N-双(2-哌嗪乙基)-胺、聚乙烯亚胺、亚氨基二丙胺、胍、三聚氰胺、N-(2-氨基乙基)-1,3-丙二胺、3,3'-二氨基联苯胺、2,4,6-三氨基嘧啶、聚环氧丙烷胺、四亚丙基五胺、三亚丙基四胺、N,N-双(6-氨基己基)胺、N,N'-双(3-氨基丙基)乙二胺和 2,4-双(4'-氨基苄基)-苯胺等及其混合物。优选的二胺和多胺包括 1-氨基-3-氨甲基-3,5,5-三甲基环己烷(异氟尔酮二胺或 IPDA)、双(4-氨基环己基)-甲烷(m-ethane)、双(4-氨基-3-甲基环己基)-甲烷、乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺和五亚乙基六胺等、及其混合物。其它合适的二胺和多胺包括 Jeffamine™D-2000 和 D-4000, 其是胺封端的聚丙二醇, 不同的仅仅是分子量, 并且其可购自 Huntsman Chemical Company。

[0041] 用于描述聚氨酯的另一方式涉及聚氨酯中硬链段和软链段的重量百分比。在聚氨酯中的硬链段典型地特征在于异氰酸酯组分, 以及任何低分子量(<500 道尔顿)多元醇增链剂、二胺和多胺(通常在相同分子量范围), 和用作增强水分散性的组分的羟基羧酸。软链段是至少 500 道尔顿(数均分子量)的聚合多元醇。在一个实施方案中, 软链段的量希望是约 30-约 85wt% 的聚氨酯(形成硬链段的组分是补足的量), 更希望是约 35-约 75wt% 的聚氨酯, 优选约 40-约 65 或 72wt% 的聚氨酯(形成硬链段的组分是补足的量)。

[0042] 增强水分散性的化合物

[0043] 聚氨酯通常是疏水的(亲油的)且非水可分散的。因此, 根据本发明的一个实施方案, 至少一种增强水分散性的化合物(即单体)具有至少一个亲水的、离子性的或潜在离子性的基团, 其任选包括在聚氨酯预聚物内以辅助聚氨酯预聚物以及由其制成的增链的聚氨酯在水中的分散, 由此增强如此制成的分散体的稳定性。典型地, 这通过向聚合物链中引入携带至少一个亲水基团或可被制成亲水(例如通过化学改性如中和)的基团而完成。这些化合物可以是非离子、阴离子、阳离子或两性离子性质的或其组合。例如, 可将阴离子基团如羧酸基以非活性形式引入预聚物中, 随后通过形成盐的化合物(如下更完整定义的叔胺)而活化, 从而形成酸值为约 1-约 60、典型地 1 或 5-约 40、或 7 或 10-35、12-30 或 14-25 的预聚物。其它增强水分散性的化合物还可以通过氨基甲酸酯连接基或脲连接基, 包括侧部或末端亲水环氧乙烷或脲基单元, 反应进预聚物主链中。

[0044] 特别感兴趣的增强水分散性的化合物是可将羧基引入预聚物中的那些。通常, 它们得自具有通式 $(HO)_xQ(COOH)_y$ 的羟基羧酸, 其中 Q 是含有 1-12 个碳原子的直链或支链烃基, x 和 y 是 1-3。这种羟基羧酸的实例包括二羟甲基丙酸(DMPA)、二羟甲基丁酸(DMBA)、

柠檬酸、酒石酸、乙醇酸、乳酸、苹果酸、二羟基苹果酸、二羟基酒石酸等及其混合物。更优选二羟基羧酸,最优选二羟甲基丙酸(DMPA)。

[0045] 特别感兴趣的另一组增强水分散性的化合物是侧链亲水单体。一些实例包括氧化亚烷基聚合物和共聚物,其中氧化亚烷基基团具有2-10个碳原子(优选每个重复单元具有2个碳原子),例如如美国专利 No. 6,897,281 所示,其公开内容经此引用并入本文。

[0046] 其它合适的增强水分散性的化合物包括巯基乙酸、2,6-二羟基苯甲酸、磺基间苯二甲酸、聚乙二醇等及其混合物。

[0047] 具有至少一个可交联官能团的化合物

[0048] 如果需要,具有至少一个可交联官能团的化合物也可被引入本发明的聚氨酯预聚物中。这种化合物的实例包括具有以下基团的那些:羧基、羰基、胺、羟基、环氧基、乙酰基乙酰氧基、烯基和酰肼基、封端异氰酸酯基等,以及这些基团的混合物,和以保护形式的可以返回成它们得自的原始基团的相同基团。

[0049] 其它提供可交联性的合适的化合物包括巯基乙酸、2,6-二羟基苯甲酸等及其混合物。

[0050] 催化剂

[0051] 如果需要,可不使用催化剂形成预聚物,但有些情况下优选使用催化剂。合适的催化剂的实例包括辛酸亚锡、二月桂酸二丁锡和叔胺化合物如三乙胺和双(二甲基氨基乙基)醚、吗啉化合物如 β , β -二吗啉二乙基醚、羧酸铋、羧酸锌铋、氯化铁(III)、辛酸钾、乙酸钾和来自 Air Products 的DABCO®(二氮杂双环[2.2.2]辛烷)。优选的催化剂是2-乙基己酸和辛酸亚锡的混合物,例如来自 Elf Atochem North America 的FASCATR® 2003。

[0052] 成分比例

[0053] 通常,在本发明中生产的预聚物将被异氰酸酯封端。为此,在该预聚物中的异氰酸酯基与活性氢基的比例典型地为约1.3/1-约2.5/1,优选约1.5/1-约2.1/1,和更优选约1.7/1-约2/1。这得到有限分子量的异氰酸酯封端的预聚物(由于活性基团的化学计量偏离1:1)。

[0054] 以化学方式引入预聚物中的增强水分散性的化合物的典型量将至多为约50wt%,更典型地为约2wt%-约30wt%,更尤其是约2wt%-约10wt%,基于预聚物的总重计。

[0055] 具有可交联官能团的任选化合物在预聚物中的量按每克最终的聚氨酯干重计,典型地为至多约1毫当量,优选约0.05-约0.5毫当量,更优选约0.1-约0.3毫当量。

[0056] 用于形成预聚物的催化剂的量将典型地为预聚物反应物的总重量的约5-约200ppm。

[0057] 在本专利申请中,当描述聚氨酯或聚氨酯分散体时,术语“基本由...组成”是指多异氰酸酯组分、含活性氢的物质(其包括聚(己二酸二醇酯)和用于形成预聚物或聚氨酯的水分散性的羟基羧酸、任选的预聚物增链剂和任选的预聚物中和剂。“基本由...组成”应不包括其量会显著影响聚氨酯性质和性能的试剂,如可影响脂族异氰酸酯类聚氨酯的芳族异氰酸酯的量,其量将影响与聚(己二酸二醇酯)有关的尿烷的性质的含活性氢物质,其量影响可分散性的其它可分散性增强组分如非离子或阳离子分散剂等。

[0058] 预聚物制造

[0059] 根据本发明,通过在基本没有水的情况下形成聚氨酯预聚物,然后将该混合物分散至水性介质中,制备聚氨酯复合颗粒的水性分散体。这可以任何形式完成,只要在预聚物与水结合前,在基本没有水的情况下形成连续量的预聚物(与预聚物的离散颗粒相反)。典型地,通过预聚物成分的本体聚合或溶液聚合而完成预聚物的形成。

[0060] 本体聚合和溶液聚合是熟知的方法,并且例如描述在“Bulk Polymerization,”第2卷,第500-514页,和“Solution Polymerization,”第15卷,第402-418页,Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, © 1989, John Wiley & Sons, New York 中。还参见“Initiators,”第13卷,第355-373页, Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, © 1981, John Wiley & Sons, New York 中。还将这些文献的公开内容引入本文供参考。

[0061] 水性介质中的分散体

[0062] 一旦形成了聚氨酯预聚物,将其分散在水性介质中以形成预聚氨酯预聚物分散体。可通过任何常规方法将预聚物混合物分散在水性介质中。通常,这通过混合将预聚物与水合并来进行。在使用溶液聚合时,如果需要,可任选将溶剂及其它挥发性组分从最终分散体中蒸除。

[0063] 在本发明的一个实施方案中,当预聚物包括足够的以化学方式引入预聚物的增强水分散性的化合物以在不添加乳化剂(低分子量(不与预聚物化学结合)表面活性剂)的情况下形成稳定的分散体时,如果需要,可不使用这种化合物即基本不含表面活性剂而制备分散体。这一方法的优点是由聚氨酯制成的涂料或其它产品呈现较低的水敏感性,更好的成膜性,较少的泡沫和降低的霉菌、细菌等生长。

[0064] 预聚物中和

[0065] 在预聚物包括产生悬垂羧基的增强水分散性的化合物(以化学方式结合至预聚物中)的情况下,这些羧基可转化成羧酸根阴离子以增强预聚物的水分散性。

[0066] 用于此目的的合适的中和剂包括叔胺、金属氢氧化物、氢氧化铵、膦以及本领域技术人员熟知的其它试剂。优选叔胺和氢氧化铵,如三乙基胺(TEA)、二甲基乙醇胺(DMEA)、N-甲基吗啉等、及其混合物。中和剂在其功能以及与预聚物缔合的性质方面不同于增链剂。认为伯胺或仲胺在将它们充分阻隔以避免妨碍链增长过程时,它们能够替代叔胺使用。

[0067] 链增长

[0068] 如果需要,如上所述生产的水性预聚物颗粒分散体可以按原状使用。或者,可以使它们链增长以将颗粒形式的预聚物转化成更复杂(更高分子量)的聚氨酯。

[0069] 作为增链剂,至少一种水、具有平均约两个或更多个伯和/或仲胺基的无机或有机多胺、多元醇、脲或其组合适用于本发明。适用作增链剂的有机胺包括二亚乙基三胺(DETA)、乙二胺(EDA)、间二甲苯二胺(MXDA)、氨乙基乙醇胺(AEEA)、2-甲基戊二胺等、及其混合物。同样适用于本发明的是丙二胺、丁二胺、己二胺、亚环己基二胺、苯二胺、甲苯二胺、3,3-二氯对二氨基联苯、4,4'-亚甲基双(2-氯苯胺)、3,3-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷、磺化伯和/或仲胺等、及其混合物。合适的无机胺包括胂、取代的胂和胂反应产物等、及其混合物。合适的多元醇包括具有2-12个碳原子、优选2-8个碳原子的那些,如乙二醇、二甘醇、新戊二醇、丁二醇、己二醇等及其混合物。合适的脲包括脲和它的衍生物等以及其混合物。胂是优选的且最优选以水溶液形式使用。增链剂的量典型地为约0.5-约1.1当量,基

于可用的异氰酸酯计。

[0070] 另外的成分和特征

[0071] 根据已知的聚氨酯技术,可使用各种成分和特征制备如上所述本发明的聚氨酯预聚物、由其生产的产品聚氨酯和水性尿烷分散体。

[0072] 聚合物支化

[0073] 为了增强拉伸强度和改进抗蠕变性(即在拉伸后恢复到或接近其初始长度),可实现最终聚合物产品以及预聚物的支化。关于这一点,参见美国专利 No. 6, 897, 281, 将其公开引入本文供以上参考。

[0074] 单官能含活性氢化合物

[0075] 本发明的预聚物还可以使用单官能含活性氢化合物制备,从而增强预聚物在水性介质中的可分散性并赋予其它有用性能,例如可交联性,以及调整聚合物涂布在基材上时的形态和流变性,同样描述在上述记载的美国专利 No. 6, 897, 281 中。

[0076] 增塑剂

[0077] 本发明的聚氨酯预聚物和最终的聚氨酯产品可在增塑剂的存在下制备。增塑剂可在聚合物制备或分散过程中的任何时间添加或者在其制造期间或之后添加到聚氨酯中。可根据下列参数选择本领域熟知的增塑剂用于本发明,如与特定聚氨酯的相容性和希望的最终组合物性能。例如,参见 WO 02/08327A1, 以及上面记载的美国专利 No. 6, 897, 281。

[0078] 制备分散体的其它添加剂

[0079] 可使用本领域技术人员熟知的其它添加剂来帮助制备本发明的分散体。这种添加剂包括稳定剂、消泡剂、抗氧化剂(例如 Irganox 1010)、UV 吸收剂、碳化二亚胺、活化剂、固化剂、稳定剂如碳二亚胺、着色剂、颜料、中和剂、增稠剂、非反应性和反应性增塑剂、聚结剂如二(丙二醇)甲醚(DPM)、蜡、滑爽剂和脱模剂、抗微生物剂、表面活性剂如 Pluronic™F68-LF 和 IGEPAL™ C0630 和硅氧烷表面活性剂、金属、凝结剂、盐、阻燃添加剂、抗臭氧剂、防腐添加剂等。它们可在本发明的分散体被加工成成品之前和/或之后任选酌情添加,如本领域技术人员所熟知。也可酌情使用添加剂以制造制品或处理其它产品(如通过浸渍、浸透、喷涂、涂布等)。所制造的本发明的尿烷分散体的总固体量典型地为至少约 20 重量%,优选至少约 25 重量%,和更优选至少约 30 重量%。随后,将它们稀释为油墨制造的一部分。

[0080] 具有其它聚合物和聚合物分散体的共混物

[0081] 本发明的分散体可通过本领域技术人员熟知的方法与市场上的聚合物和聚合物分散体结合。这种聚合物和分散体包括描述在 WIPO 公开 WO 02/02657A2、美国专利 No. 4, 920, 176、美国专利 No. 4, 292, 420、美国专利 No. 6, 020, 438、美国专利 No. 6, 017, 997 和 D. P. Ta t e 和 T. W. Bethea 的评论文章, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 第 2 卷, 第 537 页中的那些, 将其公开内容引入本文供参考。

[0082] 具有其它聚合物的杂化物

[0083] 本发明的水性分散体还可用作种子聚合物,用于形成聚氨酯与其它聚合物(例如丙烯酸酯聚合物)的杂化物。这可通过如下完成:通过如上所述方式形式聚氨酯分散体的水性分散体,然后在这些分散体的存在下通过乳液或悬浮聚合而聚合另外的单体,即,使本发明的分散体在聚合完成之前与另外的单体混合。通过该方法可有利地制备聚氨酯和丙烯

酸类的杂化物。

[0084] 制造根据本发明的杂化聚合物的另一方法是将烯属不饱和单体包括在聚氨酯预聚物反应体系中,并使那些单体在预聚物分散在水性介质之时或之后聚合。在该方法中,烯属不饱和单体在预聚物形成和 / 或预聚物分散过程中作为稀释剂。在水性介质中,这些烯属不饱和单体可在有或者没有添加另外单体的情况下聚合完成。通过该方法也可有利地制备聚氨酯和丙烯酸类的杂化物。

[0085] 能量固化的水性聚氨酯组合物

[0086] 已知可通过施加能量 (UV 和 I R 辐射和 / 或电子束) 固化的水性聚氨酯和杂化组合物可通过使用 (甲基) 丙烯酸酯及其它烯属不饱和单体对聚氨酯封端而制备。可以将该技术应用于本发明以提供可能量固化的水性聚氨酯油墨或喷墨施涂的涂料。

[0087] 备选制造方法

[0088] 如上所述的是典型的方法,即通过在基本没有水的情况下形成预聚物,然后将该混合物在搅拌下分散在水性介质中,可制备本发明的分散体。还可以使用其它已知的制造水性聚氨酯分散体的方法来制造本发明的尿烷分散体,条件是预聚物最终是水性介质中的分散体。备选制造尿烷分散体的方法的实例如下。

[0089] 预聚物剪切混合

[0090] 在该方法中,通过乳化剂 (外部乳化剂,如表面活性剂,或内部乳化剂,其具有非离子、阴离子、阳离子和 / 或两性离子的基团,所述基团作为聚氨酯主链的一部分或侧链而被引入,和 / 或作为端基被引入在聚氨酯主链上) 的剪切力使预聚物分散。该方法通常使用稀释剂来降低预聚物粘度,并且倾向于避免高温,因为在预聚物上可发生残留异氰酸酯基的降解。在分散后,该预聚物可使用多胺增链。

[0091] 丙酮法

[0092] 预聚物在有或没有丙酮、MEK 和 / 或其它与异氰酸酯基不反应且容易蒸发的极性溶剂的情况下形成。出于粘度控制的需要,将预聚物在所述溶剂中进一步稀释,并用含活性氢的化合物增链。向增链的聚氨酯中加水,并将溶剂蒸馏出。该方法的一个变化是在预聚物分散至水中后使其进行增链。

[0093] 熔融分散法

[0094] 形成异氰酸酯封端的预聚物,然后使其与过量的氨或脲反应以形成具有末端脲或缩二脲基的低分子量低聚物。将该低聚物分散在水中并通过缩二脲基与甲醛的羟甲基化而增链。该方法可承受比预聚物剪切混合更高的温度,并且可以使用更少或不使用稀释剂来控制粘度。

[0095] 甲酮连氮和酮亚胺法

[0096] 使肼或二胺与酮反应以形成甲酮连氮或酮亚胺。将这些添加至尿烷预聚物中,并保持对异氰酸酯基呈惰性。当预聚物分散在水中时,释放出肼或二胺,预聚物在进行分散时而进行增链。

[0097] 连续法聚合

[0098] 形成异氰酸酯封端的预聚物。将该预聚物经由高剪切混合头泵出并分散至水中,然后在所述混合头处增链,或者在所述混合头处同时分散和增链。这通过由预聚物 (或中和预聚物)、任选的中和剂、水和任选的增链剂和 / 或表面活性剂组成的多重流完成。

[0099] 反向进料法

[0100] 将水和任选的中和剂和 / 或增链剂胺在搅拌下加入预聚物中。可在添加水和 / 或二胺增链剂之前中和预聚物。

[0101] 喷墨油墨中的应用

[0102] 在水性介质中的预聚物或尿烷聚合物分散体的优选用途是作为喷墨油墨中的粘结剂。喷墨油墨可以不同于其它油墨,因为它经由一种或多种有色油墨的喷射技术施用到所需的基材(还称作非击打式印刷),从而在该基材上形成图像。另一种印刷方法(击打型)包括柔版印刷、凹版印刷等。喷射是通过印刷装置中的喷口输送油墨并施用到基材的特定区域(施用油墨的位置或特定区域是以数字方式控制的),在所述区域中希望具有特定颜色的图像。该喷口往往是直径 10-50 微米,打印头距离印刷表面 0.1-1"。喷射的喷口可以是竖排或横排,以及其它能够喷射多列、多行和 / 或在特定基材部分上以单次通过喷射装置的油墨颜料的构造。数字技术帮助在基材上相对于 x 和 y 坐标定位喷射装置的位置,从而控制喷墨过程、油墨颜色等形成所需的数字控制的图像。喷口越小和液滴尺寸越小,图像的分辨率越高(以每英寸点数(dpi)量度)。喷出的油墨量往往是 1-80 微微升,这取决于所需的分辨率。基于打印头技术及其设计,在工作温度下可使用较低粘度(例如 2-5cps)或较高粘度(例如 10-15cps)的油墨。较低粘度的油墨往往具有较小的喷射液滴尺寸,较高粘度的油墨往往具有略微大些的喷射液滴尺寸。基于要打印的基材,希望二者的表面张力为 25-40 达因 / 厘米。

[0103] 喷射速率为 50,000-100,000 滴 / 秒能够具有 0.5-1 像素的精确度。从喷射装置排出的滴落速度可容易地是 5-15m/sec。

[0104] 存在至少两种类型的喷墨打印(连续式和按需式喷墨)。在连续式喷墨打印时,通过每个喷口形成连续的墨滴流。液滴是带电的或不带电的。该方法使带电的液滴在介质(基材)上形成图像,并使不带电的液滴收集在沟槽中以再循环。在按需式技术中,仅仅在需要在介质(基材)上形成图像时才产生(形成)墨滴,没有必要选择性使一些液滴带电以及使不带电的液滴再循环。形成液滴的方法包括热、压电、静电和声学。更经常使用热和压电。

[0105] 该喷墨油墨组合物希望包含约 0.2 或 1-10、更希望约 0.2 或 2-8 和优选约 0.2 或 2-6wt% 的颜料或染料(不含水或溶剂);约 20-84 或 87、更希望约 30-83 或 85 和优选约 30-60 或 85wt% 的水;约 1 或 5- 约 30、更希望约 2 或 5- 约 15 和优选约 2 或 5- 约 10wt% 的粘结剂(聚氨酯分散体的聚氨酯部分);约 10- 约 30 或 44wt% 的溶剂和 / 或助溶剂(不同于或除了水);和约 0.1- 约 5wt% 的其它添加剂,基于油墨组合物的重量计。

[0106] 聚氨酯分散体组合物及其制造能赋予沉积的油墨以几种有用的性能,包括一致的液滴尺寸、低喷口堵塞率、喷口中的低固体积聚(包括喷射期间的剪切稳定性)、优化的从喷口喷射的表面张力、低发泡或不发泡、环境可接受性、在基材上的快速干燥、打印之后的低表面粘性以及在喷射装置头的喷口中更少的油墨(或其组分)干燥或沉积。优化的聚氨酯分散体在油墨图像中可赋予所希望的性能,如耐磨损性、耐刮伤性、耐磨擦性和耐擦伤性;交联或自交联;阻隔性能;阻燃性;耐水、耐化学品和耐腐蚀性;颜色牢固性;耐光性(抗褪色性);不发黄;耐洗涤性;更高的拉伸强度;催化活性、生物杀伤活性、磁性和电气特性;光学性能(光泽、黯淡、无光泽等)和效果;UV 和辐射阻隔;UV 稳定性;自组装等。在

一个实施方案中,油墨包括添加剂,其选自杀虫剂、缓蚀剂、pH 改性剂、二醇和控制表面能的表面活性剂(其将影响表面湿润并与喷射机构的喷口接触)。在一个实施方案中,喷墨油墨将具有至少四种或五种颜色(即青色、黄色、品红色、白色(任选)和黑色。油墨将色泽鲜艳。

[0107] 分散颜料或染料以使喷墨油墨着色

[0108] 如果使用颜料替代染料着色,它们的最大直径通常小于 200nm,更希望至少 75% 的颗粒的最大尺寸小于 150nm,更希望小于 120nm 和优选小于 80nm。希望在制造过程中通过孔径尺寸小于 1 微米的过滤器过滤喷墨油墨一次或多次,从而除去过大的或附聚的颗粒/颜料。合适的油墨颜料/染料的实例包括有机和无机颜料,纳米材料如金属氧化物、金属、炭黑等,增链剂和填料;染料,尤其是分散染料;荧光增白剂和纺织品助染液;颗粒状陶瓷材料;以及磁性材料和磁记录介质。优选的颗粒状固体是任何公认类别颜料的颜料,所述公认类别的颜料例如在 Color Index (1971) 的第三版以及随后的修订版和对其增补版中在标题“颜料”下进行了描述。无机颜料的实例是二氧化钛,氧化锌,普鲁士蓝,硫化镉,氧化铁,朱砂、群青和铬颜料,包括铅、锌、钡、钙的铬酸盐、钼酸盐和混合铬酸盐和硫酸盐及其混合物和改性物,它们可作为浅绿-黄色至红色颜料以品名樱草、柠檬色、中铬、橙色、猩红和铬红商购。有机颜料的实例是选自偶氮、二偶氮、缩合偶氮、硫靛、阴丹酮、异阴丹酮、蒽嵌蒽醌、蒽醌、异二苯并蒽酮、三苯二噁嗪、喹吖啶酮、二萘嵌苯、二酮吡咯并吡咯颜料 (DPP) 和酞菁系列,尤其是铜酞菁及其核卤化衍生物,以及酸的色淀、碱性染料和媒染剂。炭黑虽然严格来说是无机的,但是其分散性能方面的表现更像有机颜料。优选的有机颜料是酞菁,尤其是铜酞菁、单偶氮、二偶氮、阴丹酮、蒽嵌蒽酮、喹吖啶酮、二萘嵌苯、二酮吡咯并吡咯颜料 (DPP) 和炭黑。

[0109] 其它优选的可用于特殊用途的喷墨油墨的颗粒状固体:增链剂和填料如滑石、高岭土、二氧化硅、重晶石和白垩;颗粒状陶瓷材料如氧化铝、二氧化硅、氧化锆、氧化钛、氮化硅、氮化硼、碳化硅、碳化硼、混合的氮化硅-铝和金属钛酸盐;颗粒状磁性材料如过渡金属尤其是铁和铬的磁氧化层,例如 γ -Fe₂O₃、Fe₃O₄,和钴掺杂的氧化铁、氧化钙、铁酸盐尤其是铁酸钡;和金属颗粒,尤其是金属铁、镍、钴及其合金;和阻燃剂如三水合铝和氢氧化镁。纳米材料包括金属氧化物如铝、锆、锌、铁硅石和钛的氧化物等,和金属如银、金、铜等。

[0110] 粘结剂选择

[0111] 选择粘结剂(在本文中的分散体的尿烷聚合物或预聚物)以赋予喷墨打印过程和印刷基材最终用途应用以所希望的性能。希望粘结剂将在干燥阶段包封颜料颗粒以提供持久的图像膜。希望通过使粘结剂渗透至基材中、粘结剂与基材的极性相互作用、粘结剂与基材的化学键接、粘结剂与基材的交联或粘结剂对基材的恰好有效润湿,粘结剂将增强油墨对基材的粘合。快速干燥(或降低粘性)是对油墨所希望的特征。尽管希望油墨施用于基材后迅速干燥,但希望在喷射装置的喷口内防止油墨干燥并形成沉积。保湿剂可减缓喷墨喷口中油墨的干燥,并且减缓基材上图像的干燥。粘结剂水相中的二醇-水共混物常常用于使喷口中的油墨干燥减最小化。

[0112] 喷墨油墨的添加剂

[0113] 各种添加剂可用于喷墨油墨以优化粘合剂分散体和配制的油墨的以上所列的一些性能/特性。分散剂和/或其它表面活性物质是有用的,其提供空间稳定层或增强层在颜

料和 / 或粘结剂上的空间稳定性。这些有助于防止喷口堵塞、控制粘度和使油墨中的颜料结块最小化。希望至少一部分分散剂和 / 或其它表面活性物质是数均分子量高于 500 道尔顿的分散剂,因为较高分子量的分散剂往往更少流动并提供更长期的胶体稳定性。希望高于 500 道尔顿的分散剂利用水溶性链段或链以提供空间稳定层。在一个实施方案中,希望水溶性链段包含聚(氧化亚烷基),其中亚烷基部分是至少一些部分的亚乙基,并任选一些数量的亚丙基。在一个实施方案中,至少 10wt% 的分散剂是水溶性链段(特征在于在 25℃ 下水中的水溶性为至少 10wt%)。在一个实施方案中,希望这样设计分散剂和 / 或其它表面活性物质,以便在 25℃ 下长期(如月或年)保持颜料和粘结剂的胶体分散体在水中的稳定性,使得配制的油墨的粘度(其受所有分散相的胶体稳定性影响)不受油墨制剂的合理预期的存储时间影响。

[0114] 油墨的分散相(颜料、粘结剂等)典型地需要胶态稳定(无聚集或沉降)六个月至一年,从而避免油墨库存出现贮存期限问题。希望用于保护油墨输送设备和喷射设备中的邻接面的添加剂以使在这些表面上的固体积聚最小化(尤其是在喷射过程中,温或热油墨的高剪切输送时)。还希望保护任何邻接的喷射表面不遭受腐蚀(使用缓蚀剂作为添加剂),因为腐蚀的表面具有不同润湿特性并可具有能够破坏喷射过程的表面不规则性。希望杀生物添加剂,因为在油墨内的任何生物生长可形成高粘度液体或固体,这可能促进不良的油墨流动和 / 或喷口堵塞。希望用于促进或控制基材表面接触角(或以油墨湿润基材)的添加剂,因为它们可有助于使喷射期间喷口中的沉积最小化,并控制液滴在基材上移动,使得喷射的墨滴合并形成粘结的图像而不渗进邻接的液滴中,造成降低分辨率和色料完整性。油墨的表面张力也可影响对基材的湿润和粘合,这可影响油墨与基材粘结的持久性。可添加媒染剂(如阳离子添加剂、无机盐、季化添加剂、絮凝剂等)以使干燥时间、在基材表面上的移动等最小化。可添加流变改性剂以控制油墨粘度,从而实现类似于使渗入基材和 / 或保持一定涂层厚度(尤其在热固化条件期间)最小化的效果。可以添加油墨膜的表面改性剂,从而实现高光泽、中等光泽或低光泽油墨图像(黯淡、无光泽等)。可向油墨中添加阻燃添加剂,从而有助于促进涂布的基材的耐火性。添加剂可以包括特殊用途溶剂,如丙二醇、甘油、异丙醇、PEG(200-600)和乙二醇醚如 DPME、PMA 等。使用溶剂以便可以基于所用的打印头将油墨的表面张力调节到所需水平并控制在喷口和印刷的基材中的干燥。添加剂可包括消泡剂、脱气剂、抗氧化剂等。

[0115] 本发明的水性聚氨酯分散体,以预聚物和增链形式,都可用于制造施用油墨和 / 或喷墨的多孔和无孔基材的涂层和膜,所述基材如膜和纤维材料,如纸张、无纺材料、纺织品、皮革、木材、混凝土、砖石、金属、外墙包围(house wrap)及其它建筑材料、玻璃纤维、聚合物制品、卷起的商品、个人保护设备(如有害物质保护服装,包括面具、医用盖布和大褂、以及消防队员的防护服(turnout gear))等。应用包括纸张和无纺布;纤维材料;膜、片材、复合材料及其它制品。纺织品可用于服装、室内装饰、帐篷、帆布等。合适的纺织品包括织物、纱和混纺,无论是织造、无纺或编织,以及无论是天然的、合成的或再生的。合成的基材包括聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、羧基羧酸的聚酯、多元醇和多元羧酸的聚酯、丙烯酸类纤维或织物、棉纤维或织物等。基材可以由吸油墨的涂层或中间层粘结剂涂层预涂布(经由常规的涂布技术或经由喷墨)。印刷基材的最终用途是广告标牌和横幅(户内和户外)、广告牌、客车上的标牌、零售商广告点的标牌等。合适的纺织品的实例包括乙酸纤维

素、羊毛、棉、黄麻、亚麻、聚酰胺、再生纤维素（人造丝）等。

[0116] 在本发明的一个实施方案中，本发明的喷墨油墨和喷墨涂料组合物可用作粘合剂，或用于增加或补充本领域技术人员熟知的粘合剂类型。例如，通过改变异氰酸酯的类型和用量；多元醇的类型、用量和分子量；和聚（氧化亚烷基）侧链单元的用量，可实现特定的粘合剂性能。喷墨应用技术可用于将着色或未着色的油墨或涂料以各种图案施用于纺织品及其它材料，从而促进在两种或更多种基材间形成精确控制的粘结线。

[0117] 在一个实施方案中，用于制造油墨的聚氨酯分散体基于具有侧连接的非离子胶态稳定的聚（氧化亚烷基）如聚（环氧乙烷）的聚氨酯，其形成可以透气聚氨酯的涂料，如美国专利 No. 6, 897, 281 中描述，以及用于制造核壳聚氨酯分散体的方法，其描述在美国公开专利申请 No. 20050004306 中。将上述专利和公开的申请的公开内容引入本文供参考。

实施例

[0118] 提供下列实施例说明本发明：

[0119] 在实施例中使用的化学品

[0120] DBA= 二丁胺

[0121] H12MDI=Desmodur W=1, 1'-亚甲基二(4-异氰酸基环己烷)，来自 Bayer Corporation

[0122] IPDI= 异氟尔酮二异氰酸酯

[0123] HNA 是 1, 6-己二醇、新戊二醇和己二酸的二醇聚酯

[0124] BA 是丁二醇和己二酸的二醇聚酯

[0125] HA 是 1, 6-己二醇和己二酸的二醇聚酯

[0126] DMPA= 二羟甲基丙酸

[0127] **FASCAT® 2003**=2-乙基己酸和辛酸亚锡

[0128] Hyd= 肼溶液，典型地以 35wt% 水溶液形式添加

[0129] NMP=1-甲基-2-吡咯烷酮

[0130] TEA= 三乙胺

[0131] DETA= 二亚乙基三胺

[0132] NCO 比是预聚物中异氰酸酯基与羟基的比例。

[0133] MEK 是甲基乙基酮；

[0134] PUD 实施例

[0135] 预聚物步骤

[0136] 在干燥氮包围下，使多元醇、异氰酸酯和一滴 **FASCAT® 2003** 催化剂在 200-210° F (93-99°C) 下搅拌反应一个半小时。然后向反应器中加入溶剂和酸并使其再反应一个小时，直到使用 2:1 的 NCO:OH 比，达到合适保持的异氰酸酯 (NCO) 水平。通过用 DBA 和 1M HCl 滴定测定 NCO。将混合物冷却到 130° F (54°C) 并装入中和剂。在混合 15 分钟后，将混合物分散在如下所列的分散和增长步骤中。

[0137] 分散和增长步骤

[0138] 在大约 10 分钟内，将一部分预聚物搅拌加入室温下的去离子水中，从而形成 NCO 封端的聚氨酯预聚物。在混合 20 分钟后，添加增链剂以使聚氨酯预聚物增链，由此生产聚

氨酯颗粒的水性分散体。获得总固体含量、pH、粒度和布氏粘度。如果需要,可添加常规的消泡剂和 / 或表面活性剂。如果使用挥发性溶剂,则在表征之前经由真空除去溶剂。

[0139] 预聚物组成,表 1

[0140]

实施例预聚物	异氰酸酯		多元醇		DMPA g	NMP g	中和剂 TEA g	最终 NCO %
	类型	数量 g	类型	用 量 g				
1	H12MDI	174.7	HNA	480.7	24.6	120	14.6	3.44
2	H12MDI	240.4	HNA	364.2	35.3	160	23.0	4.57
3	IPDI	117.9	HNA	499.8	22.3	160	13.9	1.77
4	H12MDI	264.5	HNA	424.7	30.6	80	26.0	5.04
5	H12MDI	292.0	HNA	327.1	32.1	152	27.3	5.52
6	H12MDI	185.0	HNA	441.4	22.7	151	19.3	3.44
7	H12MDI	194.4	HNA	489.6	36.0	80**	17.9	3.92
8	H12MDI	399.0	HNA	201.5	48.7	151	26.9	7.98
9	H12MDI	229.5	HNA	373.6	48.9	152	29.0	4.55
10	H12MDI	135.1	HNA	596.2	18.7	175	13.8	2.28
11	H12MDI	352.9	HNA	279.7	16.2	151	13.8	7.01
12	H12MDI	310.7	BA	289.4	48.6	151	28.9	6.17
13	H12MDI	293.7	BA	338.9	16.2	151	13.8	5.39
14	H12MDI	391.9	HA	208.3	48.6	151	26.9	7.77
15	H12MDI	250.4	HA	349.8	48.6	151	28.9	5.13

[0141] ** 在实施例 7 中的溶剂是 MEK 而不是 NMP

[0142] 预聚物的分散体,表 2

[0143]

实 施 例 PUD	预 聚 物 (#)	水量	增链剂		总固体 量 wt%	pH	粘 度 Cps	粒 度 nm
			类型	用量 (g)				
	克	克						
1	600 (1)	657.9	Hyd	19.8	41.5	8.2	80	103
2	600 (2)	748.5	Hyd	26.3	36.7	8.3	30	44
3	600 (3)	582.0	Hyd/DETA	2.89/3.57	40.3	7.5	100	96
4	600 (4)	915.1	Hyd	28.9	34.7	10.0	25	50
5	600 (5)	763.0	Hyd	31.7	34.3	9.7	28	39
6	600 (6)	771.9	Hyd	79.7	33.9	9.1	28	209
7	600 (7)	925.0	Hyd	22.5	34.0	10.1	100	70
8	600 (8)	761.4	Hyd	45.9	41.1	8.0	63	65
9	600 (9)	761.2	Hyd	26.1	36.8	7.7	80	65
10	600 (10)	776.5	Hyd	13.1	34.1	9.5	58	426
11	600 (11)	776.5	Hyd	40.3	39.5	9.2	15	150
12	600 (12)	761.4	Hyd	35.5	35.6	7.9	35	32
13	600 (13)	776.5	Hyd	31.0	35.5	9.4	20	93
14	600 (14)	761.3	Hyd	44.6	38.2	8.0	85	<30
15	600 (15)	761.4	Hyd	29.5	36.9	7.3	45	<30

[0144] *Hyd 是肼 DETA 是二亚乙基三胺

[0145] 喷墨油墨的制备

[0146] 首先通过混合如下母料预混合料制备油墨：水、甘油、异丙醇和预分散颜料。在最终油墨中的颜料浓度为约 3% 干燥颜料重量。通过颜料的表面积以及颜料和分散剂供应商的建议确定预分散颜料中的分散剂用量。甘油和异丙醇各自加入，其量使得在最终油墨制剂中的最终重量百分比各为约 10%。将被测量的树脂分散体添加到母料中以为每种油墨制剂提供约 3% 的干燥树脂。水是残留组分并且为约 68% $\pm$ 5。一些水以水添加到母料预混合料中，而其它量的水与颜料分散体和树脂分散体一起。

[0147] 使用 Lubrizol Corp. 的 Solspense™ 27,000 ;41,000 ;41,090 ;44,000 ;46,000 ; BASF 的 4560 ;或 Byk Chemie 的 DISPERSBYK™190 制备各种颜料分散体。从 Evonik 的炭黑制备分散体。从 Clariant Corporation 获得干燥颜料以制备油墨。评价来自 Clariant Corporation 的一些预分散的颜料。由普通的青色、品红色、黄色和黑色颜料的喷墨色料制备水基油墨分散体。优化每种颜料的分散剂浓度，同时用具有 0.3mm 直径的珠的 Eiger 磨机碾压约 3 小时。所有颜料分散体的粘度 <200cps，粒度小于 0.5 微米，基于所用的颜料类型而不同。将 Clariant OP-T 黑色分散体用作表 3 油墨中的颜料。

[0148] 一旦制成颜料分散体，通过用水、溶剂、消泡剂以及测试树脂稀释颜料分散体，同时混合约一小时，制备油墨样品。用喷墨打印机测试八种颜色的油墨，它们是青色、品红色、黄色、浅青色、浅品红色、黑色、浅黑色和超浅黑色 (light light black)。将每种油墨的粘度和表面张力调整至 Epson 打印机中喷射所需的水平。所有的油墨滤过 <1.0 微米以使喷射而不阻塞喷嘴。在不同基材上制备测试图像，所述基材如照相纸（无光泽和有光泽的）、纺织品样品、PVC、PP 和 PE，涂布和未涂布的，并且基于所用的测试基材和最终用户要求比较其印刷性能如耐磨程度和粘性。

[0149] 另外，用相同的颜料分散体制备更高粘度的油墨（在打印头的工作温度 25-70℃ 下为 10-15cps）并测试印刷性能。在油墨样品的制备和测试中，还关注油墨的表面张力。

[0150] 测试方法

[0151] 1. 布氏粘度。在 20rpm 和约 77° F 下，使用 Brookfield RV 粘度计和 #3 至 #6 轴（根据粘度）进行布氏粘度测试。

[0152] 2. 粒度测量。通过亚微细粒筛分器 AutodilutePAT 370 型 (NICOMP 粒子筛分系统)，使用具有高斯分布的平均强度获得分散体的粒度和粒度分布。

[0153] 3. 固体含量。通过水分 / 固体分析仪 LabWare 9000™ (CEM Corporation) 测量固体总量。

[0154] 4. pH 测量。使用 Acumet Basic pH 计 (Fisher Scientific) 取得 pH 读数。

[0155] 5. NCO 滴定。在 250ml 锥形瓶中称入预聚物样品（~ 3 克）。添加甲苯 (50ml) 和 2M 二丁胺的甲苯 (20ml) 溶液，并将混合物在加热板上加热直到预聚物完全溶解。用异丙醇将烧瓶加满至 200ml。添加溴酚蓝指示剂 (6-7 滴)，并用 1N HCl 溶液滴定溶液直到颜色从蓝色变为浅黄色。

[0156] 表 3 油墨的样品制备

[0157] 将油墨制剂施用于具有 #4WWR 的 Epson Premium Glossy Photo Paper 250 和 HP Premium Photo Paper Soft Gloss (240)，并使其在测试前于室温下干燥几个小时。

[0158] 干和湿耐磨测试

[0159] 用棉拭对油墨表面进行干湿耐磨性测试。对膜的同一区域施加 10 次相似压力的磨擦。针对油墨是容易地被除去还是保持粘贴在基材表面上以及对表面产生的任何损害进行评价。评分体系如下：

[0160] 1 — 几乎所有的油墨被除去

[0161] 1.5 — 25-75% 的油墨被除去

[0162] 2 — 小于 25% 到一半的油墨被除去或表面显著地磨损

[0163] 2.5 — 少量的油墨被除去并且表面显著地磨损

[0164] 3 — 没有油墨被除去, 容易观察到磨损

[0165] 3.5 — 光泽和磨损方面显著变化

[0166] 4 — 仅仅发生微量磨损

[0167] 4.5 — 在光泽方面轻微变化

[0168] 5 — 完全没有磨损或表面损坏

[0169] 刮痕测试

[0170] 刮痕测试是快速的工业压制面评价, 其中用指甲的背部刮擦膜表面。

[0171] 1 — 25-100% 的油墨被完全除去

[0172] 2 — 小于 25% 到一半的油墨被除去或表面显著地磨损

[0173] 3 — 没有油墨被除去, 容易观察到磨损

[0174] 4 — 仅仅发生微量磨损

[0175] 5 — 完全没有磨损或表面损坏

[0176] Sutherland 磨擦测试是 ASTM F 2497-05。

[0177] 施用于不同照相纸的油墨的测试结果, 表 3

[0178]

实施例油墨	PUD #	干耐磨 Epson 纸	干耐磨 HP 纸	湿耐磨 Epson 纸	湿耐磨 HP 纸	刮痕 Epson 纸	刮痕 HP 纸
1	1	4.5	5.0	4.5	1	4	3
2	2	4.5	4.5	4.5	1	2	1
5	5	4	4	4	1	3	2
8	8	4.5	4	4	1	2	2
9	9	4.5	4.5	4	1	4	3
10	10	3	3.5	1	1	3	4
11	11	3	4	1.5	1	2	2
12	12	4.5	5	4.5	1	3	1
13	13	3.5	4	2.5	1	1	1
14	14	4	4	2.5	1	1	1
15	15	4.5	4.5	4.5	1	4	4

[0179] 表 4 油墨的样品制备

[0180] 通过将预混合料溶液与水混合, 继之以聚氨酯分散体 (PUD) 树脂和最终的品红分散体混合, 也制备喷墨油墨。使最终的油墨混合 30 分钟。获得每种油墨的 pH、粘度和表面张力。通过混合 14 份丙二醇、10 份聚乙二醇单甲基醚、4 份甘油、1 份 Surfynol 465、0.4

份 Byk 028 以及其余至 100 份的水,制备预混合料溶液。通过碾压 15 份 Clariant Ink Jet Magenta E02、24.4 份分散在水中的颜料分散剂、4 份丙二醇、0.1 份 Byk 028 和其余至 100 份的水,制备品红分散体,直到达到合适的粒度。

[0181] 然后将油墨加入连续供墨体系并通过 Epson C88+ 打印机喷射在 OcèPSP8G 纸上。经由表 4 中的 Sutherland 磨擦 (ASTM 方法 F2497-05) 和耐摩擦牢度测试 (ASTM 方法 D2044-99) 测试最终的印刷性能。

[0182] 喷射的喷墨油墨图像的另外结果,表 4

[0183]

实施例	PUD 树脂		品红分散体	预混料	水	pH	粘度	表面张力	Sutherland 磨擦 ΔE CMC	Crock 干 ΔE CMC	Crock 湿 ΔE CMC
	实施例						cP	达因/cm			
油墨 1	PUD 1	45.0	106.7	200	48.3	9.0	2.6	31.4	N / M	N / M	N / M
油墨 2	PUD 2	51.4	106.7	200	41.9	8.4	3.5	34.5	0.2	1.0	9.1
油墨 3	PUD 3	22.5	53.3	100	24.2	8.0	3.4	29.0	0.2	1.1	0.6
油墨 4	PUD 4	25.9	53.3	100	20.7	8.3	3.2	31.9	0.6	1.1	5.1
油墨 5	PUD 5	25.9	53.3	100	20.7	8.5	3.4	28.1	0.4	0.6	20.5
油墨 6	PUD 6	26.6	53.3	100	20.1	8.0	3.3	33.4	1.3	2.3	4.9
油墨 7	PUD 7	26.5	53.3	100	20.2	7.6	3.2	28.5	0.6	0.6	3.6

[0184] N/M 是指未测量

[0185] 尽管上文描述了只有少数的本发明的实施方案,应理解在不脱离本发明精神和范围的情况下可作出改变。所有这些改变可包括在本发明的范围内,其不仅仅局限于下列权利要求。