

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09D 11/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02822753.0

[45] 授权公告日 2008 年 10 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 100427555C

[22] 申请日 2002.9.26 [21] 申请号 02822753.0
[30] 优先权

[32] 2001.11.15 [33] US [31] 10/000,284

[86] 国际申请 PCT/US2002/030746 2002.9.26

[87] 国际公布 WO2003/044103 英 2003.5.30

[85] 进入国家阶段日期 2004.5.17

[73] 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 吴 东 L·R·克雷普斯基

K·M·莱万多夫斯基

C·M·伊利塔洛

P·T·埃利奥特

[56] 参考文献

US 5929160 1999.7.27

审查员 殷朝辉

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
代理人 陈剑华

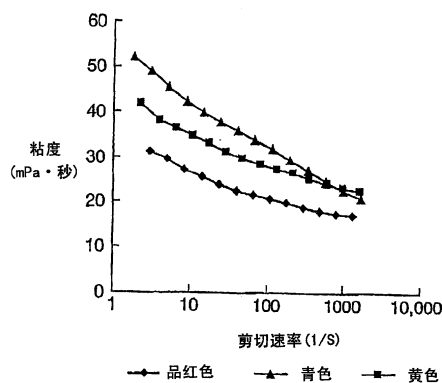
权利要求书 4 页 说明书 40 页 附图 2 页

[54] 发明名称

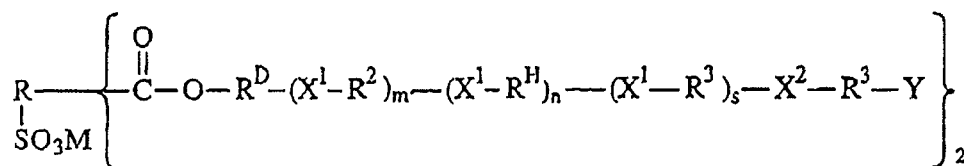
水性喷墨印刷组合物

[57] 摘要

喷墨印刷组合物包含水性载体、自交联聚合物的颗粒、以及任选的着色剂。在一个实施方式中，喷墨印刷油墨可包含水性载体、着色剂、以及硅烷基封端的磺基聚(酯-氨基甲酸酯)聚合物。在另一个实施方式中，喷墨印刷油墨组合物包含水性载体、着色剂、以及至少 20 重量%剪切可变形的聚合物的分散颗粒，其中聚合物是自交联的。另一方面，本发明涉及印刷组合物的方法，以及由此制得的印刷制品。



1. 一种喷墨印刷油墨，它包含水性载体、以及硅烷基封端的磺基聚（酯-氨基甲酸酯）的分散颗粒，其中，所述硅烷基封端的磺基聚（酯-氨基甲酸酯）是由以下通式表示的：

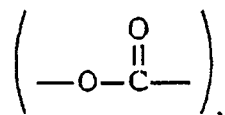


式中，R 表示三价 C₆-C₁₂ 芳基或三价 C₁-C₂₀ 脂族基，M 为 H⁺、碱金属阳离子、碱土金属阳离子、或者伯、仲、叔或季铵阳离子；

各个 m 独立地表示 0 或 1，各个 n 独立地表示 0 或 1，各个 s 独立地表示 0 或 1，附加条件为 m 或 n 中的至少一个必须等于 1；

各个 R^D 独立地表示：

1) 呈 2-12 个亚甲基的单元形式的有 20-150 个碳原子的二价直链或支链有机基团以及被 1-50 个链接氧原子和 1-30 个氧羰基中的至少一种隔开的有 6-10 个碳原子的亚芳基中的至少一种，

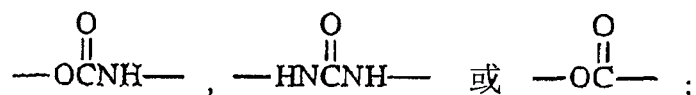


2) 一种有机基团，它选自：具有 2-12 个碳原子的直链或支链亚烷基、环亚戊基、环亚己基、5 元或 6 元氮杂环基、亚苯基、萘基、亚苯基亚甲基亚苯基，所述有机基团可被多达 4 个具有 1-4 个碳原子并且总碳原子数达到 15 的低级烷基取代，该有机基团可通过末端为二醇的酯前体与具有 2-12 个碳原子的脂族二酸或具有 8-12 个碳原子的芳族二酸的低级脂族二酯的酯交换反应，或者末端为二醇的酯前体与有 4-6 个碳原子的脂族内酯之间的反应来使链伸长，或者

3) 结构 { -R¹(X¹-R²-X¹-R¹)_p- }，式中 p 为 1-5 的整数，该结构由多元醇与具有 OCN-R²-NCO 结构的异氰酸酯的反应形成，产生分子量为 500-4000 的片段；

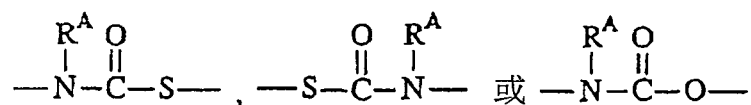
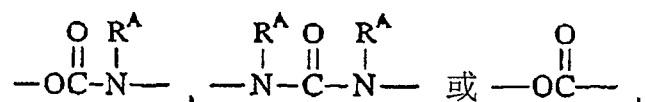
各个 R^1 独立地表示具有 2-12 个碳原子的直链或支链亚烷基, 或者具有 6-10 个碳原子的亚芳基;

各个 X^1 独立地表示



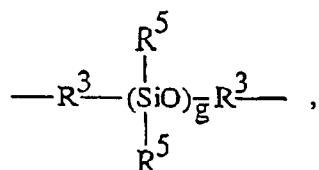
各个 R^2 独立地表示一种有机基团, 所述有机基团选自: 具有 2-12 个碳原子的直链或支链亚烷基、环亚戊基、环亚己基、5 元或 6 元氮杂环基、亚苯基、萘基、亚苯基亚甲基亚苯基, 所述有机基团可被多达 4 个具有 1-4 个碳原子并且总碳原子数最多为 15 的低级烷基取代;

各个 X^2 独立地表示

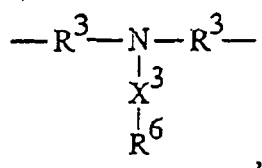


式中各个 R^A 独立地表示氢、具有 1-4 个碳原子的低级烷基、或 R^1 -Y, 其中 R^1 和 Y 的定义如上;

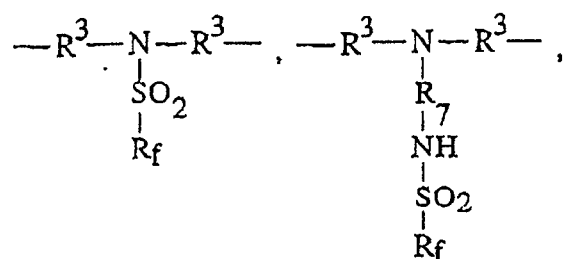
各个 R^H 独立地表示一种二价疏水基, 它选自具有以下结构的二价低聚硅氧烷



具有以下结构的二价有机基团



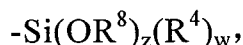
或具有以下结构的二价有机基团



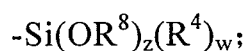
或者它们的季盐，其中

各个 R^3 独立地表示具有 2-12 个碳原子的二价直链或支链亚烷基，或者具有 6-20 个碳原子的二价亚芳基或烷亚芳基；

各个 Y 独立地表示 H、具有 1-20 个碳原子的烷基、具有 6-10 个碳原子的芳基，或者



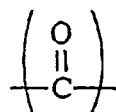
式中各个 R^4 独立地表示具有 1-4 个碳原子的一价低级烷基，各个 R^8 为 H 或具有 1-4 个碳原子的一价低级烷基，各个 z 独立地为 2 或 3，各个 w 独立地为 0 或 1，并且 $z+w=3$ ，附加条件为至少一个 Y 具有以下通式



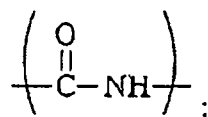
各个 R^5 独立地表示一个一价基团，它选自具有 1-12 个碳原子的烷基、具有 6-10 个碳原子的芳基、或者具有 6-10 个碳原子的芳烷基，至少 70% 的 R^4 是甲基；

各个 g 独立地表示 10-300 的整数；

各个 X^3 独立地表示共价键、羰基



或者二价酰氨基



各个 R^6 独立地表示选自具有约 4-60 个碳原子的烷基的一价基团；

各个 R^7 独立地表示选自具有 2 至约 12 个碳原子的亚烷基的二价基团；

各个 R_f 独立地表示具有 6-12 个碳原子的一价饱和氟代脂族基，这些碳原子中的至少 4 个是全部氟化的碳原子。

2. 如权利要求 1 所述的油墨,其特征在于,它还包含附加的分散的聚合物,所述聚合物是丙烯酸聚合物。

3. 如权利要求 1 所述的油墨,其特征在于,它还包含湿润剂。

4. 如权利要求 1 所述的油墨,其特征在于,固体含量占总的油墨组合物的至少 20 重量%。

5. 如权利要求 1 所述的油墨,其特征在于,在 20°C 和 1000s^{-1} 的剪切速率下,所述油墨的粘度小于 $20\text{mPa}\cdot\text{秒}$ 。

6. 如权利要求 1-5 中任一项所述的油墨,其特征在于,所述油墨还包含着色剂。

7. 一种成像的基底,它包含基底和油墨,其特征在于,所述油墨是权利要求 1-6 中任一项所述的油墨。

水性喷墨印刷组合物

技术领域

本发明涉及可印刷的水性组合物。更具体地说，本发明涉及包含自交联的聚合物颗粒的喷墨印刷水性组合物。

背景技术

喷墨印刷因其高分辨率、灵活性、高速和可承受的价格而成为重要的数字印刷方法。这种印刷是通过使用多种方法，例如加压喷嘴、静电场、压电元件和/或蒸汽相气泡形成用加热器，从印刷设备的喷墨印刷头喷射油墨来实现的。

现在喷墨打印机中使用的多种油墨是水基或溶剂基的。其中，水基油墨因其对环境友好而广泛地应用于印刷工业。一般的水基油墨仅由水/乙二醇载体中的颜料或染料组成。

对室外应用而言，当暴露于自然环境（例如雨）中时，需要防水印刷基底（例如，聚合物膜）。在与水基油墨一同使用时，聚合物膜可以是多孔的和/或具有特殊的接受涂层以吸收油墨载体并防止渗色，但是这两种特征都增加了额外的生产步骤和相应的成本。此外，在许多使用水基油墨的用途中，基底的印刷表面必须层压到透明的保护覆盖层上（即上层叠）以用于室外用途。或者，可以通过额外的加工步骤如在炉中加热或暴露在紫外（即 UV）光下，制得耐环境影响的印刷的图像。而这些额外的材料、设备及工艺步骤需要额外的劳动，增加了印刷制备的成本。

制备印刷制品的速率至少部分地依赖于所使用的油墨的固体含量。高固体油墨提供高图像密度而无需添印。但是要制备高固体油墨会碰到各种问题：颜料的絮凝、喷墨喷嘴的堵塞、较差的喷射性能等。

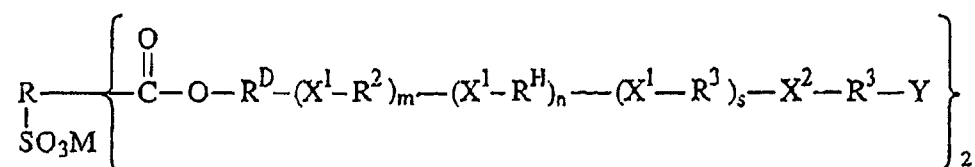
由于至少这些原因，需要具有适于室外用途的水基油墨，它能直接印刷在多种基底（包括非多孔聚合物膜）上而无需特殊的油墨接受涂层或额外的工艺步骤。此外，还需要这种油墨具有高固体含量。

发明内容

本发明提供了喷墨油墨组合物，所述组合物包含水性载体、自交联聚合物的分散颗粒、以及任选的着色剂。

一方面，本发明提供了一种喷墨油墨组合物，它包含水性载体、着色剂、以及硅烷基（silyl）封端的磺基聚（酯-氨基甲酸酯）的分散颗粒。

在一个实施方式中，本发明提供了一种喷墨油墨组合物，它包含水性载体、着色剂、以及具有以下通式的硅烷基封端的磺基聚（酯-氨基甲酸酯）的分散颗粒：

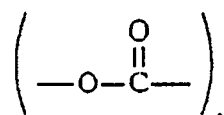


式中，R 表示 C₆-C₁₂ 芳基三基或 C₁-C₂₀ 脂族三基（三价芳基或脂族基），M 为 H⁺、碱金属阳离子、碱土金属阳离子、或者伯、仲、叔或季铵阳离子；

各个 m 独立地表示 0 或 1，各个 n 独立地表示 0 或 1，各个 s 独立地表示 0 或 1，附加条件为 m 或 n 中的至少一个必须等于 1；

各个 R^D 独立地表示：

1) 呈 2-12 个亚甲基的单元形式的有 20-150 个碳原子的二价直链或支链有机基团以及被 1-50 个链接氧原子和 1-30 个氧羰基中的至少一种隔开的有 6-10 个碳原子的亚芳基中的至少一种，



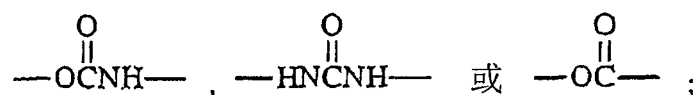
2) 一种有机基团，它选自：具有 2-12 个碳原子的直链或支链亚烷基、环亚烷基、环亚己基、5 元或 6 元氮杂环基、亚苯基、萘基、亚苯基亚甲基亚苯基，所述有机基团可被多达 4 个具有 1-4 个碳原子并且总碳原子数达到 15 的低级烷基取代，该有机基团可通过末端为二醇的酯前体与具有 2-12 个碳原子的脂族二酸或具有 8-12 个碳原子的芳族二酸的低级脂族二酯的酯交换反应，或者末端为二醇的酯前体与有 4-6 个碳原子的脂族内酯之间的反应来使链伸长，或者

3) 结构 { -R¹(X¹-R²-X¹-R¹)_p- }，式中 p 为 1-5 的整数，该结构由多元醇与具有 OCN-R²-NCO 结构的异氰酸酯的反应形成，产生分子量为 500-4000 的片

段；

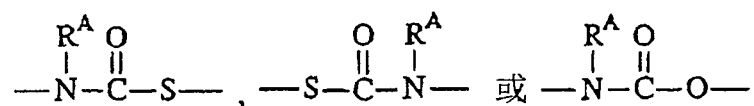
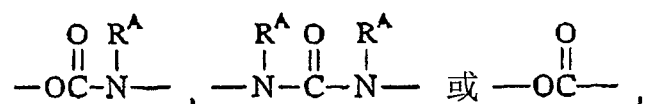
各个 R^1 独立地表示具有 2-12 个碳原子的直链或支链亚烷基，或者具有 6-10 个碳原子的亚芳基；

各个 X^1 独立地表示



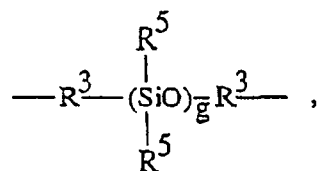
各个 R^2 独立地表示一种有机基团，所述有机基团选自：具有 2-12 个碳原子的直链或支链亚烷基、环亚戊基、环亚己基、5 元或 6 元氮杂环基、亚苯基、萘基、亚苯基亚甲基亚苯基，所述有机基团可被多达 4 个具有 1-4 个碳原子并且总碳原子数最多为 15 的低级烷基取代；

各个 X^2 独立地表示

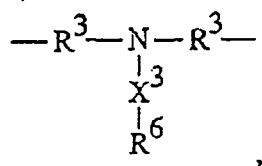


式中各个 R^A 独立地表示氢、具有 1-4 个碳原子的低级烷基、或 R^1 -Y，其中 R^1 和 Y 的定义如上；

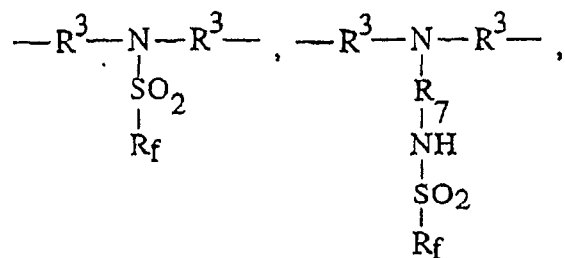
各个 R^H 独立地表示一种二价疏水基，它选自具有以下结构的二价低聚硅氧烷



具有以下结构的二价有机基团



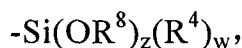
或具有以下结构中的一种的二价有机基团



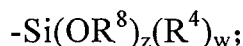
或者它们的季盐，其中

各个 R^3 独立地表示具有 2-12 个碳原子的二价直链或支链亚烷基，或者具有 6-20 个碳原子的二价亚芳基或烷亚芳基；

各个 Y 独立地表示 H、具有 1-20 个碳原子的烷基、具有 6-10 个碳原子的芳基，或者



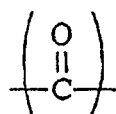
式中各个 R^4 独立地表示具有 1-4 个碳原子的一价低级烷基，各个 R^8 为 H 或具有 1-4 个碳原子的一价低级烷基，各个 z 独立地为 2 或 3，各个 w 独立地为 0 或 1，并且 $z+w=3$ ，附加条件为至少一个 Y 具有以下通式



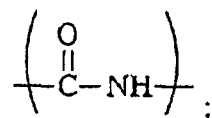
各个 R^5 独立地表示一价基团，它选自具有 1-12 个碳原子的烷基、具有 6-10 个碳原子的芳基、或者具有 6-10 个碳原子的芳烷基，至少 70% 的 R^4 是甲基；

各个 g 独立地表示 10-300 的整数；

各个 X^3 独立地表示共价键、羰基



或者二价酰氨基



各个 R^6 独立地表示选自具有约 4-60 个碳原子的烷基的一价基团；

各个 R^7 独立地表示选自具有 2 至约 12 个碳原子的亚烷基的二价基团；

各个 R_f 独立地表示具有 6-12 个碳原子的一价饱和氟代脂族基，这些碳原子中的至少 4 个是全部氟化的碳原子。

在一些实施方式中，所述油墨基本上不含有机溶剂。

在一些实施方式中，所述油墨装在喷墨印刷机的油墨盒（cartridge）中。

另一方面，本发明提供了一种可混合的油墨的组（set），它包括至少 3 种可混合的油墨组合物，所述组合物各自包含硅烷基封端的磺基聚（酯-氨基甲酸酯）聚合物。

在一些实施方式中，所述油墨组可以包含 4 种、5 种或更多种的可混合的油墨。

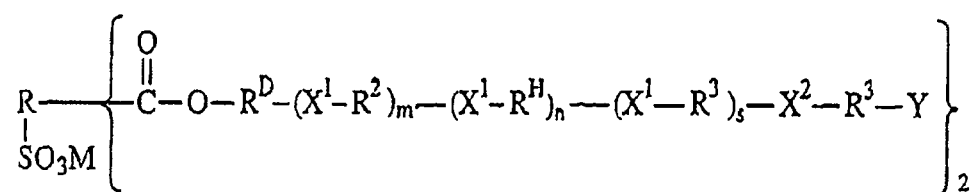
另一方面，本发明提供了一种在基底上成像的方法，它包括在基底上喷墨印刷水性组合物，其中，所述水性组合物包含水性载体和硅烷基封端的磺基聚（酯-氨基甲酸酯）的分散颗粒。

另一方面，本发明提供了一种成像的制品，它通过在基底上喷墨印刷水性组合物制得，其中，所述水性组合物包含水性载体和硅烷基封端的磺基聚（酯-氨基甲酸酯）聚合物。

另一方面，本发明提供了一种喷墨油墨，它包含水性载体、着色剂、以及分散的剪切可变形的聚合物颗粒，其中所述聚合物是自交联的。

在一个实施方式中，所述自交联的聚合物是硅烷基封端的聚合物。

本发明提供了一种喷墨印刷油墨，它包含水性载体、以及硅烷基封端的磺基聚（酯-氨基甲酸酯）的分散颗粒，其中，所述硅烷基封端的磺基聚（酯-氨基甲酸酯）是由以下通式表示的：

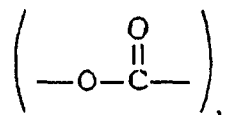


式中，R 表示三价 C₆-C₁₂ 芳基或三价 C₁-C₂₀ 脂族基，M 为 H⁺、碱金属阳离子、碱土金属阳离子、或者伯、仲、叔或季铵阳离子；

各个 m 独立地表示 0 或 1，各个 n 独立地表示 0 或 1，各个 s 独立地表示 0 或 1，附加条件为 m 或 n 中的至少一个必须等于 1；

各个 R^D 独立地表示：

1) 呈 2-12 个亚甲基的单元形式的有 20-150 个碳原子的二价直链或支链有机基团以及被 1-50 个链接氧原子和 1-30 个氧羰基中的至少一种隔开的有 6-10 个碳原子的亚芳基中的至少一种，

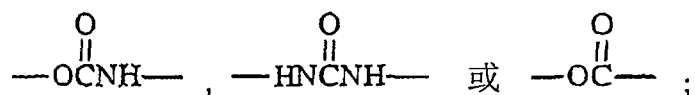


2) 一种有机基团, 它选自: 具有 2-12 个碳原子的直链或支链亚烷基、环亚戊基、环亚己基、5 元或 6 元氮杂环基、亚苯基、萘基、亚苯基亚甲基亚苯基, 所述有机基团可被多达 4 个具有 1-4 个碳原子并且总碳原子数达到 15 的低级烷基取代, 该有机基团可通过末端为二醇的酯前体与具有 2-12 个碳原子的脂族二酸或具有 8-12 个碳原子的芳族二酸的低级脂族二酯的酯交换反应, 或者末端为二醇的酯前体与有 4-6 个碳原子的脂族内酯之间的反应来使链伸长, 或者

3) 结构 $\{-R^1(X^1-R^2-X^1-R^1)_p-\}$, 式中 p 为 1-5 的整数, 该结构由多元醇与具有 $\text{OCN}-R^2-\text{NCO}$ 结构的异氰酸酯的反应形成, 产生分子量为 500-4000 的片段;

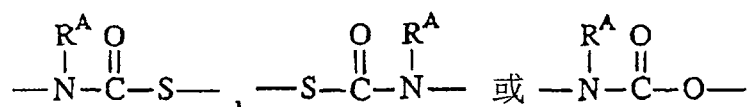
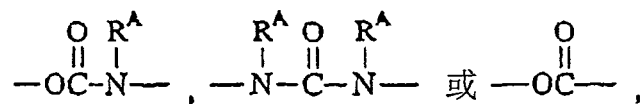
各个 R^1 独立地表示具有 2-12 个碳原子的直链或支链亚烷基, 或者具有 6-10 个碳原子的亚芳基;

各个 X^1 独立地表示



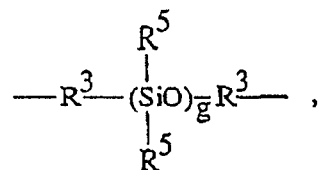
各个 R^2 独立地表示一种有机基团, 所述有机基团选自: 具有 2-12 个碳原子的直链或支链亚烷基、环亚戊基、环亚己基、5 元或 6 元氮杂环基、亚苯基、萘基、亚苯基亚甲基亚苯基, 所述有机基团可被多达 4 个具有 1-4 个碳原子并且总碳原子数最多为 15 的低级烷基取代;

各个 X^2 独立地表示

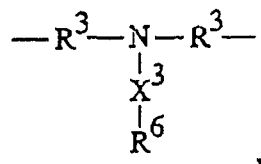


式中各个 R^A 独立地表示氢、具有 1-4 个碳原子的低级烷基、或 R^1-Y , 其中 R^1 和 Y 的定义如上;

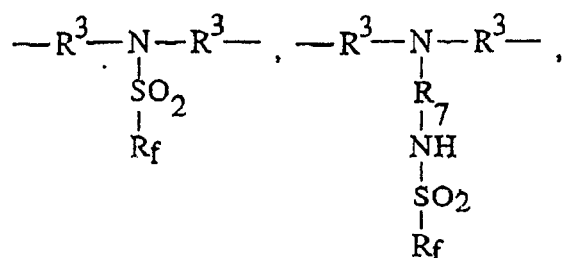
各个 R^H 独立地表示一种二价疏水基，它选自具有以下结构的二价低聚硅氧烷



具有以下结构的二价有机基团



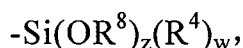
或具有以下结构的二价有机基团



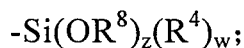
或者它们的季盐，其中

各个 R^3 独立地表示具有 2-12 个碳原子的二价直链或支链亚烷基，或者具有 6-20 个碳原子的二价亚芳基或烷亚芳基；

各个 Y 独立地表示 H、具有 1-20 个碳原子的烷基、具有 6-10 个碳原子的芳基，或者



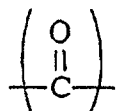
式中各个 R^4 独立地表示具有 1-4 个碳原子的一价低级烷基，各个 R^8 为 H 或具有 1-4 个碳原子的一价低级烷基，各个 z 独立地为 2 或 3，各个 w 独立地为 0 或 1，并且 $z+w=3$ ，附加条件为至少一个 Y 具有以下通式



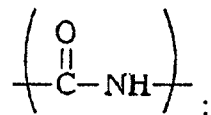
各个 R^5 独立地表示一个一价基团，它选自具有 1-12 个碳原子的烷基、具有 6-10 个碳原子的芳基、或者具有 6-10 个碳原子的芳烷基，至少 70% 的 R^4 是甲基；

各个 g 独立地表示 10-300 的整数；

各个 X^3 独立地表示共价键、羰基



或者二价酰氨基



各个 R^6 独立地表示选自具有约 4-60 个碳原子的烷基的一价基团；

各个 R^7 独立地表示选自具有 2 至约 12 个碳原子的亚烷基的二价基团；

各个 R_f 独立地表示具有 6-12 个碳原子的一价饱和氟代脂族基，这些碳原子中的至少 4 个是全部氟化的碳原子。

在一个优选的实施方式中，所述还喷墨印刷油墨包含附加的分散的聚合物，所述聚合物是丙烯酸聚合物。

在另一个优选的实施方式中，所述还喷墨印刷油墨还包含湿润剂。

在另一个优选的实施方式中，固体含量占总的油墨组合物的至少 20 重量%。

在另一个优选的实施方式中，在 20°C 和 1000s^{-1} 的剪切速率下，所述油墨的粘度小于 $20\text{mPa} \cdot \text{秒}$ 。

在另一个优选的实施方式中，所述喷墨印刷油墨还包含着色剂。

本发明还提供了一种成像的基底，它包含基底和油墨，其中，所述油墨是上述的油墨。

本发明的印刷油墨组合物在干燥时自交联，形成持久的耐水的图像，可以消除对上层叠或后固化印刷图像的需求。

本发明的油墨组合物可有利地应用于多种基底（包括非多孔的未涂布聚合物膜）上。在配制了适当的着色剂、稳定剂和 UV 吸收剂后，用本发明的油墨印刷的图像可以在室外保存多达 5 年或更长的时间。

本发明的油墨组合物可以是极其稳定的，即使在若干年之后也没有沉淀的迹象。在一些实施方式中，本发明的具有高固体含量的油墨组合物具有意想不到的良好的喷墨性能的特征。

理想地，本发明的油墨组合物具有接近 0°C 的低膜形成温度，并且不包含帮助形成膜的聚结剂。

在本申请中：

“脂族基”是指具有多达 20 个碳原子的直链及支链无环及非芳族环状烃；

“烷基”和“亚烷基”是指在分别从具有 1-20 个碳原子的直链或支链烃中除去 1 个或 2 个氢原子后剩余的一价和二价残基；

“芳族基团”是指具有一个或多个有 5-12 个碳原子的不饱和碳环的任意基团。

“芳族酯”是指得自芳基或亚芳基羧酸以及脂族醇的酯基；

“芳基”和“亚芳基”是指在分别从具有 5-12 个环状原子的芳族化合物（单环以及多环和稠环）中除去一个或两个氢原子后剩余的残基，包括取代的芳族化合物，如低级烷芳基和芳烷基、低级烷氧基、N,N-二（低级烷基）氨基、硝基、氰基、卤素基、以及低级烷基羧酸酯，其中“低级”指 C₁-C₄；

“亚芳基或亚烷基磺酸基或其盐”是指包含至少一个被至少一个链接的磺酸基取代的芳族基团或烃基的基团，或其盐；

“可混合的”是指所述组合物可以以任意比例结合，而不会对它们的稳定性和喷墨印刷性能产生明显不利的影响；

“环烷基”和“环亚烷基”是指在分别从具有 3-12 个碳原子的环状烃中除去一个或两个氢原子后剩余的一价和二价残基；

“亲电的”是指通过接受来自反应搭档的两个成键电子形成与反应搭档结合的键的化合物、组合物或试剂；

“基团”是指特定的部分或者含有不会不利地影响组合物的特定部分（比如通过取代或伸长）的任意基团；

“低级烷基”是指具有 1-4 个碳原子的烷基；

“分子量”是指一组原子或一段聚合物中所有原子的原子量的总和（以 g/mol 计），在该组或段可以是两个或多个组或段的混合物的情况下，是指组或段的数均分子量；

“亲核的”是指通过向反应搭档提供两个成键电子形成与反应搭档结合的键的化合物、组合物或试剂；

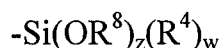
“聚合物”包括低聚物；

“无规聚合物”是指可以位于沿聚合物主轴的各点上并且顺序不相同的同类

基团；

“自交联的”是指当暴露于环境条件下时，形成共价交联网络而无需施加任何能量或固化剂；

“硅烷基封端的”是指具有至少一个具有以下通式的聚合物或低聚物端基



式中 R^4 、 R^8 、 z 和 w 各自如上述定义；

“磺基”或“磺酸基团”或者“磺酸基或其盐”是指 $-\text{SO}_3\text{M}$ 基团，式中 M 可以是 H 或阳离子，优选碱金属离子；

“磺基聚（酯-氨基甲酸酯）”是指包含至少一个磺基、至少一个 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 基团、以及至少一个 $-\text{HN}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 基团的对称或不对称的聚合物或者无规聚合物，还可以含有其它官能团如 $-\text{HN}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 和 $-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 。

附图说明

图 1 是本发明实施例 3 的品红色油墨的粘度与剪切速率的关系图。

图 2 是本发明实施例 5 的青色油墨的粘度与剪切速率的关系图。

图 3 是本发明的包括油墨组的实施例 6-8 的油墨的粘度与剪切速率的关系图。

图 4 是在逐步加压下分散液 D 的线性二向色性与时间的关系图。

具体实施方式

一般而言，本发明的喷墨印刷组合物包含水性载体、自交联聚合物的分散的剪切可变形颗粒、任选的着色剂、以及任选的表面活性剂。

通常，喷墨油墨具有较低的粘度：在印刷头操作温度下为 $3\text{-}30\text{mPa}\cdot\text{s}$ ，以及较低的弹性：通常幂律指数为 0.98 或更大以适宜地喷墨。包含聚合物颗粒的水性喷墨油墨在 20°C 和 1000s^{-1} 的剪切速率下的粘度通常小于 $10\text{mPa}\cdot\text{s}$ ，油墨的固体含量小于 10 重量%。

根据本发明，在喷墨印刷组合物中使用剪切可变形的聚合物（例如，硅烷基封端的磺基聚（酯-氨基甲酸酯））颗粒，使得固体含量大于 20 重量%、理想的是大于 30 重量%、更理想的是大于 50 重量%，并且具有明显不在正常喷墨印刷范围内的粘度和弹性值的组合物喷墨印刷。理想地，这些组合物不含有机共溶剂。理想

地,所述剪切可变形聚合物颗粒基本上不在水性溶剂中溶胀,因为这会导致粘度增加和/或颗粒堵塞喷墨印刷头喷嘴。

聚合物颗粒的溶剂溶胀测试可通过现有技术中熟知的方法,包括光散射、重量的增加、或者其它已知的方法来确定。颗粒的剪切可变形可通过光学流变测定法,例如,如 G.Fuller 的“复杂流体的光学流变测定法”(Optical Rheometry of Complex Fluids)(Oxford 大学出版社,纽约,1995)和 G.G.Fuller 和 K.J.Mikkelsen 的流变学期刊(第 33 卷,第 761 页,1989 年)中描述的通过测量作为时间的函数的颗粒的分散液的线性二向色性来测定。剪切可变形的颗粒通常在逐步加压后显示出线性二向色性的改变。

虽然不受理论的限制,但是相信在印刷头中的高剪切条件下(通常超过 10^6s^{-1})剪切可变形的聚合物颗粒提高了使喷墨喷嘴伸长变薄的能力,软的可变形聚合物颗粒变成椭圆形。这些各向异性的颗粒排列在喷嘴中的伸长流动场中,发生了伸长变薄行为。这种行为可以通过测量作为剪切速率的函数的线性二向色性来观察。通常,这种效果只能通过具有占总的组合物的量超过 20 重量%的剪切可变形颗粒的组合物来观察。

图 1 描述了实施例 1 中描述的本发明的一个实施方式的品红色油墨的剪切变薄性能。类似地,图 2 描述了实施例 5 中描述的本发明的另一个实施方式的青色油墨的剪切变薄性能。根据本发明的另一个实施方式,图 3 描述了实施例 6-8 中描述了由 3 种油墨组成的油墨组的剪切变薄性能。对显示剪切变薄性能的本发明的实施方式而言,配制的油墨和组合物具有比通常用于喷墨印刷的油墨和组合物更高的粘度。

图 4 示出了用于本发明的油墨和组合物中的硅烷基封端的磺基聚(酯-氨基甲酸酯)颗粒的分散液的剪切可变形特性。

水性载体

水性载体的组成将根据所选用的具体的喷墨印刷方法而有很大的不同。当然,水性载体总是要包括水,特别是去离子水。对许多用途而言,水性载体还将包括至少一种水溶性或水混合性有机溶剂。适宜的溶剂的选择根据具体应用的要求,如所需的表面张力和粘度、选择的粒状固体等来确定。

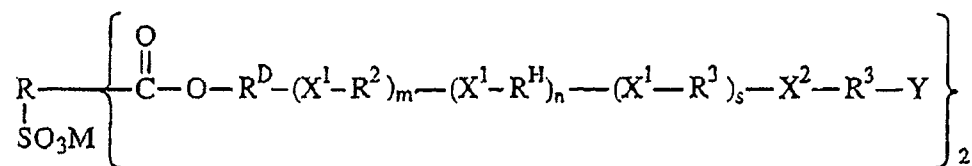
水性载体可以全部是水，或者可以含有水和一种或多种有机溶剂。例如，至少 20 重量%的水，更好是 75-100 重量%的水。

在一些实施方式中，例如，在水性载体中可以包含一种或多种有机共溶剂，以控制油墨的干燥速度，控制油墨的表面张力，使各组分（例如表面活性剂）溶解，或者作为任意组分的次要成分；例如，有机共溶剂可以存在于作为组分加入油墨中的表面活性剂中。有机共溶剂可以是已知的与着色的油墨或颜料分散液一起使用的有机溶剂中的任意一种。有机共溶剂的例子包括：醇，如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇、异丁醇等；酮或酮醇，如丙酮、甲基乙基酮、二丙酮醇等；酯，如乙酸乙酯和乳酸乙酯；多元醇，如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、丁二醇、1,4-丁二醇、1,2,4-丁三醇、1,5-戊二醇、1,2,6-己三醇、己二醇、丙三醇、乙氧基丙三醇、乙氧基三羟甲基丙烷；低级烷基醚，如乙二醇甲基或乙基醚、二乙二醇乙基醚、三乙二醇甲基或乙基醚、乙二醇正丁基醚、二乙二醇正丁基醚、二乙二醇甲基醚、乙二醇苯基醚、丙二醇甲基醚、二丙二醇甲基醚、三丙二醇甲基醚、丙二醇甲基醚乙酸酯、二丙二醇甲基醚乙酸酯、丙二醇正丙基醚、二丙二醇正丙基醚、三丙二醇正丙基醚、丙二醇正丁基醚、二丙二醇正丁基醚、三丙二醇正丁基醚、丙二醇苯基醚、二丙二醇二甲基醚；含氮化合物，如 2-吡咯烷酮和 N-甲基-2-吡咯烷酮；含硫化合物，如二甲基亚砷、四亚甲基砷和硫甘醇；购自 Dow Chemical 公司（Midland, MI）的商品名为 DOWANOL 的二醇醚。

水性载体中有机共溶剂和/或水的量可根据一些因素，比如油墨分散液具体所需的性能，如粘度、表面张力、干燥速率等来确定，其次还根据一些因素，如要与油墨一同使用的喷墨印刷设备的种类，如压力型或热型印刷头，以及油墨要印刷于其上的基底的类型来确定。

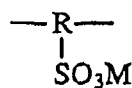
硅烷基封端的磺基（酯-氨基甲酸酯）聚合物

在本发明的一些理想的实施方式中，自交联的聚合物包含分散的硅烷基封端的磺基聚（酯-氨基甲酸酯）。本发明中实际使用的这些磺基聚（酯-氨基甲酸酯）聚合物通常可作为水性载体中颗粒的分散液来制备，由以下通式表示：

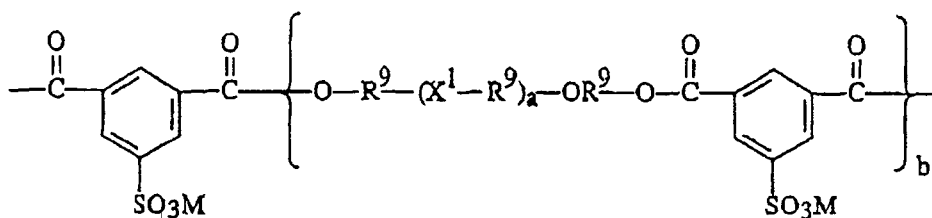
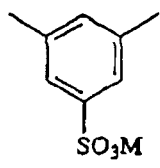


式中

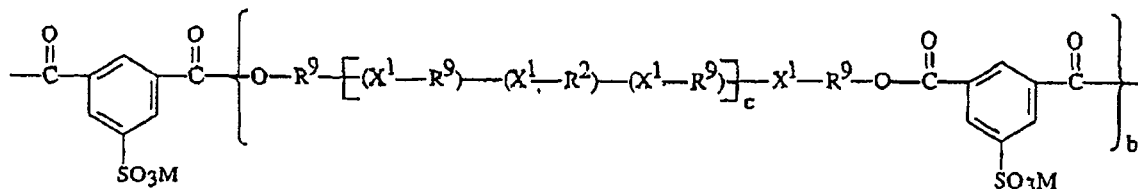
R 可以是 C₆-C₁₂ 芳基三基或 C₁-C₂₀ 脂族三基（三价芳基或脂族基），M 为阳离子，理想的是 M 为 Na；但是 M 可以为 H，碱金属如 K、Li，碱土金属阳离子（例如 Mg、Ca 或 Ba），或者伯、仲、叔或季铵阳离子，如铵、甲基铵、丁基铵、二乙基铵、三乙基铵、四乙基铵和苄基三甲基铵阳离子；理想的是，当 R 是脂族基时，R 是亚烷基；



可以是，但是不限于例如：



或



式中 R²、R^D、R^H、R³、R⁴、R⁵ 的定义如下，各个 R⁹ 独立地表示具有 2-12 个碳原子的直链或支链亚烷基、具有 6-10 个碳原子的亚芳基、或者还可以包含低聚物片段，例如聚酯或聚内酯片段；

各个 m 独立地表示 0 或 1，各个 n 独立地表示 0 或 1，各个 s 独立地表示 0 或 1，附加条件为 m 或 n 中的至少一个必须等于 1；

a 为 1-10 的整数；

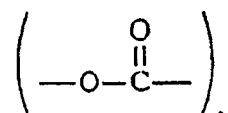
b 为 0-4 的整数；

c 为 1-15 的整数。

本领域技术人员将会认识到，a、b 和 c 的值可根据 R^1 和 R^2 片段的分子量在较宽的范围内变化。确定这些变量的值的重要因素是最终的聚（酯-氨基甲酸酯）分子的磺酸盐当量，其应该在 500-12000g/当量的范围内。一般而言，当使用较低分子量的 R^1 （和 R^2 ）片段时，a 和 c 的值将变大，当使用低聚物 R^1 片段时，它们的值将变小。

各个 R^D 独立地表示：

1) 呈 2-12 个亚甲基的单元形式的有 20-150 个碳原子的二价直链或支链有机基团以及被 1-50 个链接氧原子和 1-30 个氧羰基中的至少一种隔开的有 6-10 个碳原子的亚芳基中的至少一种，



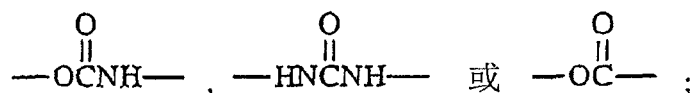
所述有机基团的分子量为 400-2500，理想的是 600-1000；

2) 一种有机基团，它选自：具有 2-12 个碳原子的直链或支链亚烷基、环亚戊基、环亚己基、5 元或 6 元氮杂环基、亚苯基、萘基、亚苯基亚甲基亚苯基，所述有机基团可被多达 4 个具有 1-4 个碳原子并且总碳原子数达到 15 的低级烷基取代，该有机基团可通过末端为二醇的酯前体与具有 2-12 个碳原子的脂族二酸或具有 8-12 个碳原子的芳族二酸的低级脂族二酯的酯交换反应，或者末端为二醇的酯前体与有 4-6 个碳原子的脂族内酯之间的反应来使链伸长，或者

3) 结构 $\{-R^1(X^1-R^2-X^1-R^1)_p-\}$ ，式中 p 为 1-5 的整数，该结构由多元醇与具有 $\text{OCN}-R^2-\text{NCO}$ 结构的异氰酸酯的反应形成，产生分子量为 500-4000 的片段；

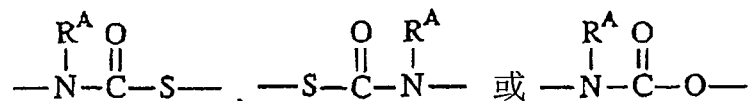
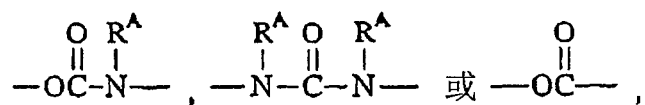
各个 R^1 独立地表示具有 2-12 个碳原子的直链或支链亚烷基，或者具有 6-10 个碳原子的亚芳基；

各个 X^1 独立地表示



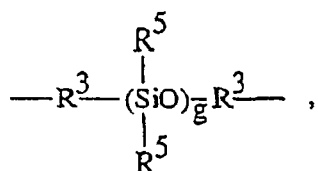
各个 R^2 独立地表示一种有机基团, 所述有机基团选自: 具有 2-12 个碳原子的直链或支链亚烷基、环亚戊基、环亚己基、5 元或 6 元氮杂环基、亚苯基、萘基、亚苯基亚甲基亚苯基, 所述有机基团可被多达 4 个具有 1-4 个碳原子并且总碳原子数最多为 15 的低级烷基取代;

各个 X^2 独立地表示

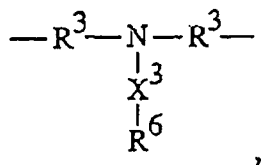


式中各个 R^A 独立地表示氢或具有 1-4 个碳原子的低级烷基;

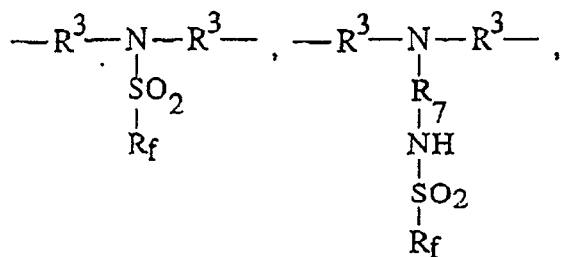
各个 R^H 独立地表示一种二价疏水基, 它选自具有以下结构的二价低聚硅氧烷



具有以下结构的二价有机基团



或具有以下结构中的一种的二价有机基团

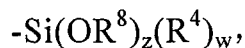


或者它们的季盐, 其中 R_f 可以是氟碳链接基团, 定义如下;

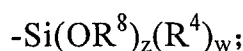
各个 R^3 独立地表示二价有机基团, 理想的是具有 2-12 个碳原子的直链或

支链亚烷基，但也可以是亚芳基，如各自具有 6-20 个碳原子的亚苯基或烷基亚芳基；

各个 Y 独立地表示 H、具有 1-20 个碳原子的烷基、具有 6-10 个碳原子的芳基，或者



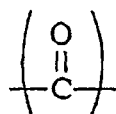
式中各个 R^4 独立地表示具有 1-4 个碳原子的一价低级烷基，各个 R^8 为 H 或具有 1-4 个碳原子的一价低级烷基，各个 z 独立地为 2 或 3，各个 w 独立地为 0 或 1，并且 $z+w=3$ ，附加条件为至少一个 Y 具有以下通式



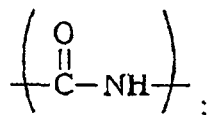
各个 R^5 独立地表示一价基团，它选自具有 1-12 个碳原子的烷基、具有 6-10 个碳原子的芳基、或者具有 6-10 个碳原子的芳烷基，至少 70% 的 R^4 是甲基；

各个 g 独立地表示 10-300 的整数；

各个 X^3 独立地表示共价键、羰基



或者二价酰氨基



各个 R^6 独立地表示选自具有 4-60 个碳原子，理想的是 12-30 个碳原子的烷基的一价基团；

各个 R^7 独立地表示选自具有 2 至约 12 个碳原子的亚烷基的二价基团；

各个 R_f 独立地表示具有 6-12 个碳原子的一价饱和氟代脂族基，这些碳原子中的至少 4 个是全部氟化的碳原子。

还要明白，当基团 R^D （或其组成基团 R^1 和 R^2 ）或基团 R^2 含有构成聚合物或低聚物的附加末端的支链亚烷基组分时，同样地，它们本身会被至少一个基团 Y 封端，如上述所定义的。

一般地，本发明中使用的硅烷基封端的磺基聚（酯-氨基甲酸酯）组合物的磺酸盐当量为 500-12000g/当量，理想的是 2000-10000g/当量。理想地，硅烷基封端的磺基聚（酯-氨基甲酸酯）组合物的数均分子量为 2000-50000，更理想的是

2000-20000，再理想的是 5000-8000。

通常，硅烷基封端的磺基聚（酯-氨基甲酸酯）聚合物可制备为水性介质中的颗粒分散液。它们的制备方法如下：首先，混合磺化的聚酯二醇和二异氰酸酯，以及任选地，一种或多种在有机溶剂（例如，丙酮或 2-丁酮）中的附加的二醇来制备。调节反应的化学计量，使得第一步反应的产物是分子量为 7,000 的末端为异氰酸酯的低聚物；接着，加入氨基烷基三烷氧基硅烷（例如 3-氨基丙基三乙氧基硅烷），与连接在聚合物上的异氰酸酯基团反应；接着，将反应混合物倒入水中，并通过蒸馏除去有机溶剂，得到作为水中分散液（通常 >40 重量%的固体）的硅烷基封端的磺基聚（酯-氨基甲酸酯）。美国专利 5,756,633 和 5,929,160 公开了硅烷基封端的磺基聚（酯-氨基甲酸酯）组合物的制备方法的例子。

通常，存在于本发明的喷墨印刷组合物中的硅烷基封端的磺基聚（酯-氨基甲酸酯）的分散颗粒的量为 0.1-50 重量%或更大，以油墨组合物的总重量计。理想地，硅烷基封端的磺基聚（酯-氨基甲酸酯）颗粒的量为 2-30 重量%，更理想的是 5-20 重量%，以油墨组合物的总重量计。

对分子量的限制（即便要）和在其它应用中分散剂的使用浓度可由该具体应用领域技术人员确定。

本发明的喷墨印刷组合物还可以包含着色剂。

任选的组分：

着色剂

本发明的喷墨印刷组合物可配制为包括一种或多种着色剂的油墨。适宜的着色剂包括任何已知的市售颜料、染料或其它着色材料。本发明中使用的着色剂的选择根据一些因素来确定，这些因素包括，但是不限于，使用的印刷方法，以及油墨组合物和其上有油墨组合物的印刷基底的最终用途。例如，对于室外标志，理想的是使用耐光程度较高的着色剂。适宜的染料和颜料（可以是任何颜色，如黑、红、蓝和黄色染料和颜料）可以在例如，“颜色索引”（THE COLOUR INDEX）（第 3 版，第 4 次修订，第 1-9 卷，Bradford, West Yorkshire, 英格兰，The Society of Dyers and Colourists, 1992）中找到。本文中使用的缩写“C.I.”指“COLOUR INDEX”。

本发明的油墨组合物中使用的着色剂的量通常小于 25 体积%，以油墨组合物

的总重量计。理想地,当存在着色剂时,其量为 0.1-15 体积%,以油墨组合物的总重量计。更理想地,当存在着色剂时,其量为 0.5-5 体积%,以油墨组合物的总重量计。

对于要求室外耐久性和/或高图像密度的用途而言,理想的是本发明的喷墨印刷油墨组合物含有一种或多种颜料。任何已知的市售颜料都可以用于本发明中,只要颜料能够分散并且不会对油墨组合物产生不利的影响。

黑色颜料的例子包括,但是不限于,炭黑颜料,如 SPECIAL BLACK 4、SPECIAL BLACK 5、SPECIAL BLACK 6、SPECIAL BLACK 4A、COLOR BLACK FW 200 和 COLOR BLACK FW 2 颜料,购自 Degussa 公司(Ridgefield, NJ); RAVEN 1200、RAVEN 1170、RAVEN 3500 和 RAVEN 5750 炭黑颜料,购自 Columbian Chemical 公司(Atlanta, GA); MOGOL 和 STERLING NS 炭黑颜料,购自 Cabot 公司(Boston, MA); CARBON BLACK MA-100 颜料,购自 Mitsubishi Kasei 公司(日本东京);以及 SUN UV FLEXO BLACK INK,一种含黑色颜料的紫外可固化苯胺印刷油墨,购自 Sun Chemical 公司(Fort Lee, NJ)。

品红色颜料的例子包括,但是不限于,QUINDO MAGENTA RV-6828 (C.I. Pigment Red 122)、QUINDO MAGENTA RV-6831 (C.I. Pigment Red 122)、QUINDO RED R-6713 PV 19 和 QUINDO MAGENTA RV-6843 (C.I. Pigment Red 202), 购自 Bayer 公司(Pittsburgh, PA); SUNFAST MAGENTA 122 和 SUNFAST MAGENTA 202 颜料,购自 Sun Chemical 公司(Cincinnati, OH);以及 CINQUASIA MAGENTA B RT-343-D,一种品红色颜料(C.I. Pigment Red 202),购自 Ciba Specialty Chemicals (瑞士 Basel), 在美国也称为 MONASTRAL RED RT-343-D。

青色颜料的例子包括,但是不限于, PALOMAR BLUE B-4810 (C.I. Pigment Blue 15:3)、PALOMAR BLUE B-4710 (C.I. Pigment Blue 15:1)和 PALOMAR BLUE B-4900 颜料,购自 Bayer 公司(Pittsburgh, PA);以及 SUN 249-1284 颜料(C.I. Pigment Blue 15:3), 购自 Sun Chemical 公司(Cincinnati, OH)。

黄色颜料的例子包括,但是不限于, FANCHON FAST Y-5700 (C.I. Pigment Yellow 139) 和 FANCHON FAST YELLOW Y-5688 (C.I. Pigment Yellow 150) 颜料,购自 Bayer 公司(Pittsburgh, PA); SUNBRITE YELLOW 14 压榨饼和 SPECTRA PAC YELLOW 83 颜料,购自 Sun Chemical 公司(Cincinnati, OH);以及 IRGAZIN

YELLOW 2RLT (C.I. Pigment Yellow 110)、IRGAZIN YELLOW 2GLTN (C.I. Pigment Yellow 109)、IRGAZIN YELLOW 2GLTE (C.I. Pigment Yellow 109) 和 IRGAZIN YELLOW 3RLTN (C.I. Pigment Yellow 110), 购自 Ciba Specialty Chemicals (Tarrytown, NY)。

白色颜料的例子包括, 但是不限于, 白色金属氧化物, 如二氧化钛、氧化锌、氧化铝和氢氧化铝、氧化镁等; 白色金属硫酸盐, 如硫酸钡、硫酸锌、硫酸钙等; 以及白色金属碳酸盐, 如碳酸钙等。

任选地, 可使用分散剂分散水性载体中的颜料。分散剂通常是合成的聚合物, 能吸附在疏水颜料颗粒上, 并且提供围绕颜料颗粒的亲水壳, 使颜料颗粒分散在水性载体中。

分散剂的例子包括: 聚乙烯醇; 聚乙烯基吡咯烷酮; 丙烯酸树脂, 如聚丙烯酸、丙烯酸/丙烯腈共聚物、丙烯酸钾/丙烯腈共聚物、乙酸乙烯酯/丙烯酸酯共聚物和丙烯酸/丙烯酸烷基酯共聚物; 苯乙烯/丙烯酸树脂, 如苯乙烯/丙烯酸共聚物、苯乙烯/甲基丙烯酸共聚物、苯乙烯/甲基丙烯酸/丙烯酸烷基酯共聚物、苯乙烯/ α -甲基苯乙烯/丙烯酸共聚物和苯乙烯/ α -甲基苯乙烯/丙烯酸/丙烯酸烷基酯共聚物; 苯乙烯/马来酸共聚物; 苯乙烯/马来酸酐共聚物; 乙烯基萘/丙烯酸共聚物; 乙烯基萘/马来酸共聚物; 乙酸乙烯酯共聚物, 如乙酸乙烯酯/乙烯共聚物、乙酸乙烯酯/脂肪酸丁二烯共聚物、乙酸乙烯酯/马来酸酯共聚物、乙酸乙烯酯/丁烯酸共聚物和乙酸乙烯酯/丙烯酸共聚物; 聚氨酯; 多胺/脂肪酸缩聚物; 以及上述聚合物的盐。其中, 特别优选具有疏水基的单体和具有亲水基的单体的共聚物, 以及包含既具有疏水基又具有亲水基的单体的聚合物。上述聚合物的盐的例子包括上述聚合物与二乙胺、氨、乙胺、三乙胺、丙胺、异丙胺、二丙胺、丁胺、异丁胺、三乙醇胺、二乙醇胺、氨基甲基丙醇、吗啉等的盐。这些共聚物的重均分子量较好是 3,000-30,000, 更好是 5,000-15,000。根据本发明, 在上述聚合物中, 优选的是苯乙烯/丙烯酸树脂, 如苯乙烯/丙烯酸共聚物、苯乙烯/甲基丙烯酸共聚物、苯乙烯/甲基丙烯酸/丙烯酸烷基酯共聚物、苯乙烯/ α -甲基苯乙烯/丙烯酸共聚物和苯乙烯/ α -甲基苯乙烯/丙烯酸/丙烯酸烷基酯共聚物, 或者这些共聚物的盐。

市售的分散剂的例子包括购自 Zeneca 公司 (Wilmington, DE) 的 SOLSPERSE 和购自 S.C. Johnson 公司 (Racine, WI) 的 JONCRYL。

分散剂的量通常为 0.1-10 重量%，较好是 0.5-4 重量%，以总的油墨组合物计。在本发明的一些实施方式中，硅烷基封端的磺基聚（酯-氨基甲酸酯）可用作分散剂，从而无需额外的分散剂。在这样的情况下，根据整个组合物中所需的硅烷基封端的磺基聚（酯-氨基甲酸酯）的量来选择硅烷基封端的磺基聚（酯-氨基甲酸酯）的量，通常要大于分散颜料所需的量。

制备水性颜料分散剂的方法为油墨技术领域熟知，并且描述在例如，美国专利 5,679,138、5,891,231 和欧洲专利公报 EP 889 102 A2 中。

可选择地，或者结合地，颜料分散剂可从市场上购得。市售的颜料分散剂的例子包括购自 Clariant 公司（Charlotte, NC）的 HOSTAFINE，包括 HOSTAFINE YELLOW HR 和 HOSTAFINE BLUE B2G 等；购自 BASF 公司（Mount Olive, NJ）的商品名为 LUCONYL 和 BASOFLEX 的颜料分散剂；LUCONYL YELLOW 1250、BASOFLEX PINK 4810、LUCONYL BLUE 7050 等；购自 Keystone Aniline 公司（Chicago IL）的颜料分散剂，如 KEYSTONE JET PRINT MICRO BLACK（C.I. Pigment Black 7）、KEYSTONE JET PRINT MICRO BLUE（C.I. Pigment Blue 15:3）、KEYSTONE JET PRINT MICRO MAGENTA（C.I. Pigment Red 122）、KEYSTONE JET PRINT MICRO YELLOW（C.I. Pigment Yellow 13）等；购自 Bayer 公司（Pittsburgh, PA）的商品名为 BAYSCRIPT 的颜料分散剂，如 BAYSCRIPT YELLOW P PZD 101440（C.I. Pigment Yellow 74）、BAYSCRIPT MAGENTA P PAD 101090（C.I. Pigment Red 122）等；购自 Sun Chemical 公司（Fort Wayne, NJ）的商品名为 SUNSPERSE 的颜料分散剂，如 SUNSPERSE YELLOW YHD-9439（C.I. Pigment Yellow 17）、FLEXIVERSE 11 WFD-5006 白色颜料分散剂等；购自 Heucotech 有限公司（Fairless Hills, PA）的商品名为 HEUCOSPERSE 的颜料分散剂。还可以选择其它的颜料分散剂。

理想地，颜料颗粒的尺寸要尽可能小到可以使液体载体中的颗粒的胶体悬浮液稳定，并防止在喷墨印刷机中使用油墨时印刷头喷嘴的堵塞。通常，颗粒的平均直径为 0.001-5 微米，更理想的是 0.05-1 微米，但是颗粒的尺寸也可以不在这些范围内。在本发明的油墨组合物中，颜料以达到所需着色程度的任意的有效量存在。

通常，当颜料用作着色剂时，颜料的量为油墨的 0.1-8 重量%，较好是油墨的 2-7 重量%，但是其量也可以不在这些范围内。

对于不要求耐光性的用途，本发明的油墨组合物可以含有一种或多种染料。

任何已知的市售染料都可以用于本发明，只要它不会对油墨组合物的硅烷基封端的磺基聚（酯-氨基甲酸酯）自交联性能产生不利的影响。使用的染料可以是有机染料。有机染料的种类包括，但是不限于，三芳基甲基染料，如孔雀绿甲醇系{4-(二甲基氨基)-a-[4-(二甲基氨基)苯基]-a-[苯基苯-甲醇]}、孔雀绿甲醇氢氯化物{N-4-[[4-(二甲基氨基)苯基]-苯基亚甲基]-2,5-环己二烯-1-亚基-N-甲基-甲基铵氯化物}或二[对-(二甲基氨基)苯基]苯基-甲基鎓氯化物、以及孔雀绿草酸盐{N-4-[[4-(二甲基氨基)苯基]苯基亚甲基]-2,5-环己二烯-1-亚基-N-甲基-甲基铵氯化物}或二[对-(二甲基氨基)苯基]苯基甲基鎓草酸盐；单偶氮染料，如花青黑、橘红（碱性橙 2；4-(苯偶氮基)-1,3-苯二胺一氢氯化物）、Victoria Pure Blue BO、Victoria Pure Blue B、basic fuschin 和β-萘酚桔红；噻嗪染料，如亚甲基绿、氯化锌重盐[3,7-二(二甲基氨基)-6-硝基吩噻嗪-5-鎓氯化物]、氯化锌重盐；噁嗪染料，如 Lumichrome（7,8-二甲基咯嗪）；萘二甲基酰亚胺染料，如 Lucifer Yellow CH {6-氨基-2-[(肼基羰基)氨基]-2,3-二氢-1,3-二氧代-1H-苯并[de]异喹啉-5,8-二磺酸二锂盐}；吖嗪染料，如 Janus Green B {3-(二乙氨基)-7-[[4-(二甲氨基)苯基]偶氮]-5-苯基吩噻嗪鎓氯化物}；花青染料，如吲哚花青绿 {Cardio-Green 或 Fox Green；2-[7-[1,3-二氢-1,1-二甲基-3-(4-磺基丁基)-2H-苯并[e]吲哚-2-亚基]-1,3,5-庚三烯基]-1,1-二甲基-3-(4-磺基丁基)-1H-苯并[e]吲哚鎓氢氧化物内盐钠盐}；靛蓝染料，如靛蓝 {Indigo Blue 或 C.I. Vat Blue 1；2-(1,3-二氢-3-氧代-2H-吲哚-2-亚基)-1,2-二氢-3H-吲哚-3-酮}；香豆素染料，如 7-羟基-4-甲基香豆素(4-甲基散形酮)；苯并咪唑染料，如 Hoechst 33258（二苯基酰亚胺或 2-(4-羟基苯基)-5-(4-甲基-1-哌嗪基)-2,5-二-1H-苯并咪唑三氢氯化物五水合物，Hoechst Celanese 公司（Chester, SC））；对醌醛染料，如苏木精 {7,11b-二氢苯并[b]茚并[1,2-d]吡喃-3,4,6a,9,10(6H)-戊醇}；荧光素染料，如荧光素胺（5-氨基荧光素）；重氮盐染料，如 Azoic Diazo No.10（2-甲氧基-5-氯苯重氮氯化物、氯化锌重盐）；偶氮重氮染料，如 Azoic Diazo No.20（4-苯甲酰氨基-2,5-二乙氧基苯重氮氯化物、氯化锌重盐）；苯二胺染料，如 C.I.分散黄 9（N-(2,4-二硝基苯基)-1,4-苯二胺或溶剂橙 53）；重氮染料，如 C.I.分散橙 13（1-苯基偶氮基-4-(4-羟基苯基偶氮基)萘）；蒽醌染料，如 C.I.分散蓝 3（1-甲基氨基-4-(2-羟基乙基氨基)-9,10-蒽醌）、C.I.分散蓝 14（1,4-二(甲基氨基)-9,10-蒽醌）和 C.I. Mordant Black 13；三偶

氨基染料, 如 C.I. Direct Blue 71 (3-[(4-[(6-氨基-1-羟基-3-磺基-2-萘基)偶氨基]-6-磺基-1-萘基)偶氨基]-1,5-萘二磺酸四钠盐); 占吨染料, 如 2,7-二氯荧光素; 二氨基吡啶染料, 如 3,6-二氨基吡啶半硫酸盐 (Proflavine); 磺基萘 (sulfonaphthalein) 染料, 如 Cresol Red (邻-甲酚磺基萘); 酞菁染料, 如 Copper Phthalocyanine {Pigment Blue 15; (SP-4-1) - (29H, 31H-酞菁酐 (2-) -N²⁹, N³⁰, N³¹, N³²) 铜}; 类胡萝卜素染料, 如反- β -胡萝卜素 (Food Orange 5); 胭脂红酸, 如 Carmine、胭脂红酸的铝或钙-铝色淀 (7-a-D-吡喃葡萄糖基-9,10-二氢-3,5,6,8-四羟基-1-甲基-9,10-二氧代-2-蒽羧基酸); 大青染料, 如 Azure A (3-氨基-7-(二甲基氨基)吩噻嗪-5-鎓氯化物或 7-(二甲基氨基)-3-亚氨基-3H-吩噻嗪氢氯化物); 以及吡啶染料, 如吡啶橙 (C.I.碱性橙 14; 3,8-二(二甲基氨基)吡啶氢氯化物、氯化锌重盐) 和 Acriflavine (Acriflavine 中性的; 3,6-二氨基-10-甲基吡啶鎓氯化物与 3,6-吡啶二胺的混合物)。

当使用染料作为着色剂时, 使用的着色剂的量理想的是 0.1-15 体积%, 更理想的是 0.5-5 体积%, 以油墨组合物的总重量计。

在一些实施方式中, 在使用透明的涂料组合物时, 通常不使用着色剂。

附加的分散的聚合物

可以在本发明的组合物中加入附加的分散的聚合物 (所述聚合物可以是剪切可变形的或者非剪切可变形的), 以调节固化膜的性能。如果使用, 则由这些聚合物分散液得到的总的固体的存在量通常为硅烷基封端的磺基聚 (酯-氨基甲酸酯) 聚合物的重量的 0.1-3 倍。

附加的分散的聚合物 (即, 聚合物分散液) 的例子包括: 购自 Rohm & haas 公司 (Philadelphia, PA) 的商品名为 RHOPLEX 的丙烯酸树脂分散液 (例如, RHOPLEX AC-2507、RHOPLEX AC-347、RHOPLEX AC-261、RHOPLEX AC-264、RHOPLEX AC-2508、RHOPLEX SG-10M、RHOPLEX SG-20、RHOPLEX E-3131、RHOPLEX MILTILOBE 200、RHOPLEX B1604、RHOPLEX 3479、DURAPLUS 3 丙烯酸树脂); 苯乙烯/丙烯酸树脂分散液, 如购自 Johnson Polymer 公司 (Sturtevant, WI) 的 JONCRYL (例如, JONCRYL 1915、JONCRYL 1972、JONCRYL 1532、JONCRYL 537); 购自 Bayer 公司 (Pittsburgh, PA) 的聚氨酯分散液 (例如, IMPRANIL

DLN D A247 和 IMPRANIL DLN D A247)。

表面活性剂

本发明的组合物可使用阴离子、阳离子、非离子或两性表面活性剂，它们的用量占油墨的总重量的 0.01-5%，理想的是 0.2-2%。离子表面活性剂的例子包括：购自 American Cyanamid (West Paterson, NJ) 的 AEROSOL，如 AEROSOL OT；以及购自 T.T.Vanderbilt 公司 (Norwalk, CT) 的 DARVAN No.1 和 DARVAN No.7 表面活性剂。非离子表面活性剂的例子包括：购自 Union Carbide 公司 (Danbury, CT) 的 TRITON，如 TRITON X-100、TRITON X-102、TRITON X-114、TRITON X-101 和 TRITON CF-10 表面活性剂；购自 Air Products and Chemicals 公司 (Allentown, PA) 的商品名为 SUNFYNOL 的表面活性剂，如 SUNFYNOL CT-136 (阴离子和非离子表面活性剂的混合物)、SUNFYNEL 104、SUNFYNOL 465 和 SUNFYNOL TG；购自 Union Carbide 公司的商品名为 TEGITOL 的表面活性剂，如 TEGITOL NP-9 和 TEGITOL NP-10；有机聚硅氧烷表面活性剂，包括购自 Osi Specialties 公司的商品名为 SILWET 的表面活性剂，如 SILWET L-77 等。

有用的表面活性剂可以是氟化的表面活性剂。特别理想的氟化学表面活性剂描述在申请人共同转让的提交于 2001 年 7 月 23 日的待查美国申请 No. 09/911,279 (Ylitalo 等人) 中。

所述表面活性剂可以包含 0.01-6 重量%，理想的是 0.05-4 重量%，更理想的是 0.1-1 重量%的水性载体。

湿润剂

在本发明的喷墨组合物中使用湿润剂以帮助防止油墨干枯或者在印刷头的喷嘴中结块。

可以使用的湿润剂的例子包括：多元醇，如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、四乙二醇、聚乙二醇、丙三醇、2-甲基-2,4-戊二醇、1,2,6-己三醇和硫甘醇；得自亚烷基二醇的低级烷基单或二醚，如乙二醇单甲基或单乙基醚、二乙二醇单甲基或单乙基醚、丙二醇单甲基或单乙基醚、三乙二醇单甲基或单乙基醚、二乙二醇二甲基或二乙基醚和二乙二醇单丁基醚；含氮环状化合物，如吡咯烷酮、N-甲基-2-

吡咯烷酮和 1,3-二甲基-2-咪唑烷酮;以及含硫化合物,如二甲基亚砷和四亚甲基砷。理想地,所述湿润剂包含二乙二醇、丙三醇或二乙二醇单丁醚。

附加的组分

为了增强印刷的图像的耐久性,尤其是在暴露于阳光的户外环境中的耐久性,还可以向本发明的组合物中添加各种市售的起稳定作用的化学产品。这些稳定剂可以分为以下种类:热稳定剂、紫外光稳定剂和自由基清除剂。

热稳定剂可用来保护所得的图像不受热的影响。市售的热稳定剂的例子包括:购自 Witco 公司(Houston, TX)的 MARK V1923 稳定剂,以及购自 Ferro 公司(Cleveland, OH)的 SYNPRON 1163、FERRO 1237 和 FERRO 1720。这些热稳定剂的存在量为 0.02-0.15 重量%。

紫外光稳定剂可用来保护所得的图像免受光照的影响。市售的光照稳定剂的例子包括:购自 BASF 公司(Parsippany, NJ)的 UVINOL 400 和购自 Ciba Specialty Chemicals 公司(Tarrytown, NY)的 TINUVIN 900,其存在量为总油墨量的 0.1-0.25 重量%。

自由基清除剂的存在量为总油墨量的 0.05-0.25 重量%。清除剂的例子包括:位阻胺光稳定剂(HALS)化合物、羟胺、空间位阻酚等。较佳地,自由基清除剂是再生的,比如与 HALS 化合物一同存在。市售的 HALS 化合物的例子包括:购自 Ciba Specialty Chemicals 公司(Tarrytown, NY)的 TINUVIN 292 阻碍胺光线稳定剂和购自 Cytec Industries 公司(West Paterson, NJ)的 CYASORB UV3581。

附加的任选组分可以包括:杀生物剂,如购自 Dow Chemical 公司(Midland, MI)的商品名为 DOWICIDE 的杀生物剂;购自 Huls America 公司(Piscataway, NJ)的 NUOSEPT;购自 Olin 公司(Cheshire, CN)的 OMIDINE;购自 Henkel 公司(Ambler, PA)的 NOPCOCIDE;购自 Troy Chemical 公司(Newark, NJ)的 TROYSAN;苯甲酸钠;杀真菌剂、多价螯合剂如 EDTA;胶体无机颗粒,包括例如,购自 Clariant 公司(Charlotte, NC)的商品名为 HIGHLINK 的胶体二氧化硅;以及其它已知的添加剂,如消泡剂、导电增强剂、抗 kagation 剂、腐蚀抑制剂、pH 缓冲剂、聚结剂、聚合物胶粘剂(包括水溶性聚合物和水分散胶乳)、增厚剂、触变剂、表面活性剂、涂布助剂、多价螯合剂、粘度改性剂等。

油墨的配制和加工

一般而言，包含在喷墨油墨中的组分，如着色剂、水、任选的有机共溶剂和添加剂的量是喷墨油墨分散液相关领域的技术人员知道和了解的。本发明的具体的油墨中存在的各个组分的量可根据一些的因素来确定，这些因素包括例如，组分本身（颜料、溶剂、硅烷基封端的磺基聚（酯-氨基甲酸酯）、以及任意任选的分散剂）、喷墨油墨的计划用途（例如，计划的接受体）、以及其它因素。虽然不在以下范围内的组分量也可以使用，但是有用的量的例子如下：油墨中包含的颜料的量可以是，例如喷墨油墨分散液的 0.5-10 重量%。

使用的颜料分散剂的量可以是任意的有效量，即能有效地分散颜料并稳定分散液的量。通常，油墨中存在的分散剂的量可根据颜料的量来确定，分散剂的量可以是，例如颜料量的 1-300 重量%，优选 10-200 重量%。

通常，喷墨印刷组合物（包括油墨）的总固体量为总的组合物的 1-60 重量%，但是在适当地选择组分的条件下其用量也可以更多。理想地，本发明的组合物（包括油墨）的固体含量大于 20 重量%，更理想的是大于 30 重量%。

本发明的油墨可使用复合加工法由上述组分制备，已知所述复合加工法与加工颜料分散液一同使用。有些方法使用超声能量以达到混合和颗粒抗絮凝作用，而其它方法使用介质磨机，如球磨、砂磨机或磨碎机。介质磨机通过使颜料混合物进行高密度微剪切和级联（破坏颜料颗粒的聚结）来达到可接受的分散。

一种制备本发明的油墨的方法公开于美国专利 5,679,138 中。通常，理想的是制备呈浓缩的研磨物形式的着色的喷墨油墨，接着将其稀释到适宜的浓度以用于喷墨印刷系统。该方法可从设备中制备更多的着色油墨。研磨物可用附加的水或水可混合溶剂稀释，以制得所需浓度的研磨物。经稀释，油墨调节至具体应用所需的粘度、颜色强度、色调、饱和密度和印刷覆盖面积。

还可在混合油墨时使用均化器和乳化器。这些系统通常通过强迫固体和液体的预混合物与系统的表面或者预混合物本身产生碰撞来起作用。

如果所述材料能配制成用于加工的高粘度糊，则常规的双辊磨和三辊磨加工工艺随分散颜料颗粒是有效的，然后进行后续步骤以制造最终的油墨。

在另一种加工方法中，可迫使颜料分散液通过一系列直径在 150 微米至 1000 微米数量级的小喷嘴。这样的系统必须能够在高流体速率下维持非常高的压力。在

这些系统中可使用三种不同的构造：a)喷嘴直径逐渐减小的“楔形”构造；b)其中的喷嘴具有空化作用增强装置的“楔形构造”；c)“碰撞射流”构形，其中的分散液流分裂为至少两部分，各个液流通过喷嘴形成喷射，并且喷射流通过相互碰撞重新结合。发现当加工水基着色油墨时，每个系统都能产生令人满意的结果。这些方法的例子可以在美国专利 5,482,077 (Serafin) 和 5,852,076 (Serafin 等人)、PCT 专利公报 WO 96/14925 (Serafin 等人) 和 WO 96/14941 (Serafin 等人) 中找到。

在油墨经过加工之后，可以使用任何适宜的过滤器，例如购自 Arbor Technology 公司 (Ann Arbor, MI) 的 5 微米 WHATMAN POLYCAP 36 HD 盒型过滤器来过滤。可使用购自 Barnant 公司 (Barrington, IL) 的泵，如 MASTERFLEX 蠕动泵将油墨送入过滤器中。优选背压 3 磅/平方英寸 (psi) (公制单位 0.21kg/cm^2) 下流率为 120ml/分钟。

本发明的油墨用于喷墨印刷用途。如所述，理想地，油墨包含在 (即装在) 喷墨印刷机的油墨盒中，或者装在散装容器中。通常，在喷墨印刷条件下，油墨自由地流过任何油墨盒中的任意管路 (如果有的话)、管子 (如果有的话) 和喷嘴。理想地，油墨还显示出减少颜料聚集的倾向，颜料从油墨分散液中的沉淀减少，以及油墨印刷头喷嘴堵塞情况的减少 (与不适用于喷墨用途的油墨正相反)。虽然不在以下范围内的值也是可用的 (尤其是如果使用加热的压电印刷头的话)，但是在 1000s^{-1} 的剪切速率下，喷墨油墨的粘度通常为 $1\text{-}20\text{mPa}\cdot\text{s}$ ，理想的是 $1\text{-}10\text{mPa}\cdot\text{s}$ ，更理想的是 $1\text{-}5\text{mPa}\cdot\text{s}$ ，并且表面张力为 $20\text{-}70\text{mN/m}$ ，理想的是 $25\text{-}60\text{mN/m}$ 。

理想地，为了提供存储稳定性，本发明的喷墨印刷水性组合物的 pH 为 6-8，但是根据应用的需要不在该范围内的值也是可用的。

油墨组

根据本发明制备的喷墨印刷油墨可制备成各种颜色，这些颜色包括，但是不限于，青色、品红色、黄色、黑色、白色、红色、蓝色、橙色、紫罗兰色和绿色。这样制得的油墨可在印刷之前或印刷过程中混合，由此得到较广的颜色范围。

基底

本发明的喷墨印刷水性组合物可用来印刷在多种基底上，这些基底可以是多孔的或非多孔的。基底的例子包括多孔和非多孔的塑料膜和层压物，包括，但是不

限于，聚碳酸酯、聚酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯、聚氯乙烯、聚氨酯的膜和层压物，尤其包括可以背面粘合的、逆反射的、微复制的膜基底或其它膜基底，商品名为 SCOTCHCAL、SCOTCHLITE、CONTROLTAC 或 PANAFLEX 的购自 3M 公司（St. Paul, MN）的产品；纺织品，如织造和非织造的织物，包含棉、丝、亚麻布、尼龙、丙烯酸、聚烯烃、人造纤维、乙酸酯和聚酯纤维以及它们的混合的纱织物等；纸，如证券纸、复印纸、以及其它纤维素和合成纸等；玻璃；金属等。

如果在印刷应用中使用一种或多种染料作为着色剂，染色所用的油墨的种类必须适用于织物的类型。例如，在使用含活性染料的油墨时，使用的是棉、丝绸、亚麻布和人造纤维，而在使用含酸性染料的油墨时，使用的是尼龙和丝绸（偶尔使用）。乙酸酯和聚酯与含分散染料的油墨一同使用。在用活性染料印染棉织物等之前，必须用碳酸钠或碳酸氢钠的水溶液浸染织物，以使织物碱性化。

印刷方法

本发明的组合物可使用喷墨印刷机来印刷，以在所需的基底上形成喷墨特征，例如膜或图案。各种类型的喷墨印刷机是已知的，包括热喷墨印刷机、连续喷墨印刷机和压电喷墨印刷机。

本发明的喷墨印刷组合物可用任何已知的喷墨方法，包括热、气泡喷射和压电喷墨技术来印刷。

通常，喷墨印刷的图像以许多规则的间隔点为特征。单个的点可以是相同或不同的颜色，是结合或隔开的。通常，喷墨印刷图像的分辨率根据每英寸的点的数目（点/cm）来测定，使用现有技术易于达到 2,000 点/英寸（790 点/cm）或更高的分辨率。

对于喷墨应用而言，至少在喷射时特别需要能显示弹性特征的基本上符合牛顿学特征的流体，而不是非牛顿学流体。流体的弹性会导致伸长增厚效果，已知该效果可预防油墨的喷射，即使在满足较低的粘度要求的情况下。

使用至少基本上符合牛顿学粘度特性的流体的另一个原因是，喷射通常在约 $1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ 的剪切速率下达到，而油墨从贮槽重新装满喷墨头通道在 $100\text{-}1000 \text{ s}^{-1}$ 下发生。高弹性组合物在再填充速率下的粘度要远大于在喷射速率下的粘度。这样就会减缓再填充，降低了印刷头的性能。可以通过配制在喷射温度和剪切条件下显示极

少弹性或不显示弹性的流体组合物来避免弹性极其缺陷。

不想受理论的限制，相信喷墨印刷组合物中的剪切可变形颗粒可以导致印刷过程中的伸长变薄和/或剪切变薄行为。

热喷墨印刷机和印刷头易于从印刷机生产商，如惠普公司（Palo Alto, CA）、Canon USA 公司（Lake Success, NY）、Encad 公司（San Diego, CA）、Lexmark International 公司（Lexington, KY）以及其它公司购得。

具有多种印刷能力的喷墨印刷装置的实例还描述在公布于 2002 年 7 月 4 日的受让人的待查美国专利公报 02/0085054-A1 中。

为了提高印刷制品的产率，理想的是本发明的方法使用压电喷墨印刷机。压电喷墨印刷头购自 Trident International 公司（Brookfield, CT）、U.S. Epson 公司（Torrance, CA）、Hitachi Data Systems 公司（Santa Clara, CA）、Xaar Americas（Schaumburg, IL）、Epson America 公司（Long Beach, CA）、Spectra 公司（Hanover, NY）、Idanit Technologies 有限公司（Rishon Le Zion, Israel）、以及其它公司。这些印刷头用在购自 Idanit Technologies 有限公司（Rishon Le Zion, Israel）、Xerox 公司（Stamford, CT）、Raster Graphics 公司（San Jose, CA）、VUTEK 公司（Meredith, NH）、Olympus Optical 有限公司（日本东京）以及其它公司的压电喷墨印刷机中。

理想地，当用压电喷墨印刷机印刷本发明的印刷水性组合物时，可任选地加热印刷头，以使因太稠而无法在环境条件下喷射的材料喷射。通常，这些印刷头不应加热到使喷射组合物变得不稳定的程度。

一旦印刷，本发明的水性组合物通常会干燥，在该过程中会形成膜并发生硅烷基封端的磺基聚（酯-氨基甲酸酯）颗粒的交联。

本发明的应用和优点将通过以下实施例来说明。

实施例

以下缩写、材料和工序用在随后的实施例中。

“NM”（下表中记载）是指未测定的；

“DMSSIP”是指 5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠，购自 E.I. du Pont de Nemours 公司（Wilmington, DE）；

“HMDI”是指 4,4'-亚甲基二（异氰酸环己酯），购自 Aldrich Chemical

公司 (Milwaukee, WI) ;

“IPDI”是指异佛乐酮二异氰酸酯, 购自 Aldrich Chemical 公司 (Milwaukee, WI) ;

“Wt.%”是指重量百分比。

通过混合 7.64 份 DAXAD 15LS (浓缩的萘磺酸盐分散剂, 购自 Hampshire chemical 公司, Deer Park, TX)、7.64 份去离子水、17.88 份乙二醇和 66.84 份 SUNFAST BLUE 15:3 压榨饼 (购自 Sun Chemical 公司, Cincinnati, OH), 并且用 3 棍磨机加工该混合物以达到糊所需的稠度 (中位颜料粒径 < 0.15 微米, 最大粒径 < 0.60 微米) 来制得青色研磨基料;

通过混合 15.51 份 DOWFAX 8390 (阴离子表面活性剂, 购自 Dow Chemical 公司, Midland, MI)、需要用来保持可加工性的去离子水、15.51 份乙二醇和 66.98 份 QUINDO MAGENTA RV 6831 压榨饼 (购自 Bayer 公司, Pittsburgh, PA), 并且用 3 棍磨机加工该混合物以达到糊所需的稠度 (中位颜料粒径 < 15 微米, 最大粒径 < 0.60 微米) 来制得品红色研磨基料;

CAB-O-JET 300 是乌黑水性颜料分散液的商品名, 购自 Cabot 公司 (Boston, MA) ;

DOWANOL PnP 是丙二醇正丙醚的商品名, 购自 Dow Chemical 公司 (Midland, MI) ;

ϵ -Caprolactone 和 TONE 0201 (聚己酸内酯二醇的商品名, $M_n=530\text{g/mol}$; 羟基数 212mg KOH/g) 购自 Dow Chemical 公司 (Midland, MI) ;

HIGHLINK OG 1-32 是乙二醇中 30 重量%胶体二氧化硅的商品名, 购自 Clariant 公司 (Charlotte, NC) ;

HOSTASOL YELLOW 3G 是购自 Clariant 公司 (Charlotte, NC) 的荧黄色染料;

JETSPERSE QJD-3122 品红、JETSPERSE YJD-3174 黄、JETSPERSE BJD-3115 青和 JETSPERSE LJD-309 黑是颜料分散液的商品名, 购自 Sun Chemical 公司, Colors Group (Cincinnati, OH) ;

JONCRYL 537 和 JONCRYL 1972 是水性苯乙烯-丙烯酸聚合物分散液 (约 40 重量%的固体) 的商品名, 购自 Johnson Polymer 公司 (Sturtevant, WI) ;

聚乙二醇 400 购自 Aldrich Chemical 公司 (Milwaukee, WI) ;

RHOPLEX SG-10M 是水性丙烯酸分散液的商品名, 购自 Rohm & Haas 公司 (Philadelphia, PA) ;

SCOTCHLITE DG-LPD SERIES 3970 REFLECTIVE SHEETING,
SCOTCHLITE HI SERIES 3870 REFLECTIVE SHEETING, SCOTCHLITE
REFLECTIVE SHEETING #510, SCOTCHLITE REFLECTIVE SHEETING #780,
CONTROLTAC 180-10 VINYL FILM, CONTROLTAC 680-10 VINYL FILM,
CONTROLTAC PLUS GRAPHIC MARKING FILM WITH COMPLY
PERFORMANCE #3540C, CONTROLTAC PLUS VINYL FILM #3650-114,
PANAFLEX 931 FLEXIBLE SUBSTRATE 和 PANAFLEX 945 FLEXIBLE
SUBSTRATE 是膜基底的商品名, 购自 3M 公司 (St. Paul, MN) ;

SILWET L-77 是硅氧烷表面活性剂的商品名, 购自 Osi Specialties 公司
(Danbury, CT) ;

TERGITOL 15-S-7 和 TERGITOL TMN-6 是非离子表面活性剂的商品名,
购自 Dow Chemical 公司 (Midland, MI) ;

绕线涂布棒 (No.8) 购自 R D Specialties (Webster, NY), 公称湿涂层厚度
为 0.8 密耳 (20 微米) ;

本文中没有特别列出的材料和设备易于从一般的化学和科学产品供应商,
如 Sigma-Aldrich Chemical 公司 (Milwaukee, WI)、Alfa Chemical 公司 (Ward
Hill, MA) 和 Fisher Scientific 公司 (Pittsburgh, PA) 购得。

使用购自 Kruss USA 公司 (Charlotte, NC) 的 Kruss 气体压力计, 根据
Wilhemmy 板法测定油墨的表面张力;

使用购自 Bohlin Instruments 有限公司的 Bohlin 型号 No. CVO 120 粘度计、
杯和振子结构 (CS C25 杯) (Cirencester, Gloucestershire 英格兰), 在 25°C
下测定粘度;

使用购自 Gretag Imaging 公司 (Rochester, NY) 的 Gretag SPM55 分光光
度计, 使用背景相减测定反射光密度。在进行测量之前, 使用 No. 8 绕线棒将
油墨涂布在基底上, 并在 80°C 干燥 5 分钟。

制备油墨的一般工序

在玻璃瓶中混合各组分，并通过在辊磨上转动瓶子 24 小时来混合各个组分。然后，将所得的油墨经购自 Whatman International 有限公司（Maidstone，英格兰）的 WHATMAN GLASS MICROFIBER GD/X 注射过滤器（2.7 μ m/25mm 直径）过滤。

制备例 1-10 中所述的聚合物分散液以公称 40 重量%的固体制备。

制备例 1

磺基聚酯二醇前体的制备

将 DMSSIP（337.3g, 1.14mol）、二乙二醇（483g, 4.55mol）和乙酸锌（0.82g）的混合物加热至 180℃，并将甲醇副产物从反应混合物中蒸馏出来。4.5 个小时后，反应产物的质子核磁共振（即 ^1H NMR）分析显示，小于 1% 的残存甲酯存在于产物中。向反应混合物中加入二月桂酸二丁基锡（1.51g, 2.4mmol），将温度保持在 180℃，并在约 30 分钟的时间段内分批添加 ϵ -己酸内酯（1753g, 15.36mol）。添加完成后，将反应混合物保持在 180℃ 4 小时，然后对其冷却以得到产物聚己酸内酯磺基间苯二甲酸钠（以下简称为“PCPSSIP”），其羟基当量为 370。

制备例 2

通过在 1 升的 3 颈圆底烧瓶中混合 63.05g（0.085mol）PCPSSIP（按制备例 1 中所述方法制备）、18.86g（0.036mol）TONE 0201、8.94g（0.14mol）乙二醇、75.87g（0.29mol）HMDL、0.13g（0.002mol）二月桂酸二丁基锡和 90mL 甲基乙基酮，制备硅烷基封端的磺基聚（酯-氨基甲酸酯）水性分散液。搅拌混合物并加热至 80℃ 4 小时，然后向烧瓶中添加 11.91g（0.054mol）在 83mL 甲基乙基酮中的 3-氨基丙基三乙氧基硅烷溶液，并在 55℃ 再搅拌混合物 15 分钟。在猛烈地搅拌混合物的过程中，在 15 分钟的时间段内向烧瓶中添加 260mL 水。然后，在烧瓶上装上蒸馏头和冷凝器，在减压下将甲基乙基酮从烧瓶中蒸馏出来，得到水中的硅烷基封端的磺基聚（酯-氨基甲酸酯）分散液，其含有 34 重量%的固体。将该聚合物分散液命名为分散液 A。

制备例 3-8

根据制备例 2 的方法制备另外的具有不同摩尔比例的单体并包含不同二异氰酸酯前体和不同端基的硅烷基封端的磺基聚（酯-氨基甲酸酯）聚合物的分散液。在制备例 3-8 中，IPDI 或 HMDI 用作二异氰酸酯，并用正丁基胺部分代替 3-氨基丙基三乙氧基硅烷。分散液 B-G 的聚合物组分列于表 1。

表 1

分散液	PCPSSIP (g)	TONE 0201 (g)	乙二醇 (g)	二异氰 酸酯	二异氰 酸酯的 重量 (g)	A1100 (g)	正丁基 胺 (g)	固体 (重 量%)
B	99.9	78.6	—	HMDI	84.6	18.5	—	38
C	119	105	—	IPDI	89.8	21.2	—	38
D	4270	1570	745	IPDI	5100	4750	—	47
E	82.9	73.4	—	IPDI	62.9	6.50	2.15	37
F	80.0	39.2	10.0	IPDI	83.1	6.16	2.04	41
G	59.9	47.2	—	HMDI	50.8	3.38	1.12	36

制备例 9

通过在 1 升的 3 颈圆底烧瓶中混合 105.45g (0.14mol) PCPSSIP（按制备例 1 中所述方法制备）、60.00g (0.14mol) 聚乙二醇 400、9.32g (0.15mol) 乙二醇、107.36g (0.48mol) 异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、0.13g (0.002mol) 二月桂酸二丁基锡和 90mL 甲基乙基酮，制备硅烷基封端的磺基聚（酯-氨基甲酸酯）水性分散液。搅拌混合物并加热至 80℃4 小时，然后向烧瓶中添加 18.52g (0.08mol) 在 83mL 甲基乙基酮中的 3-氨基丙基三乙氧基硅烷溶液，并在 55℃再搅拌混合物 15 分钟。在猛烈地搅拌混合物的过程中，在 15 分钟的时间段内向烧瓶中添加 260mL 水。然后，在烧瓶上装上蒸馏头和冷凝器，在减压下将甲基乙基酮从烧瓶中蒸馏出来，得到水中的硅烷基封端的磺基聚（酯-氨基甲酸酯）分散液，其含有 35 重量% 的固体。将该聚合物分散液命名为分散液 H。

制备例 10

通过制备例 2 的一般工序制备其中还分散了荧光染料的硅烷基封端的磺基聚（酯-氨基甲酸酯）水性分散液，只是加入的试剂如下：使羟基当量为 370 的

Preparation A 的磺基聚酯二醇 (59.94g, 0.08mol)、47.16g (0.09mol) TONE 0201、HMDI (50.77g, 0.19mol) 和 3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (18.52g, 0.08mol) 按制备例 2 所述的步骤反应。在添加水之前, 向聚合物溶液中添加 HOSTASOL YELLOW 3G (1.65g)。在通过蒸馏除去溶剂后, 聚合物和荧光染料都分散在水中, 水中的固体含量为 25 重量%。该荧光染料和聚合物的分散液命名为分散液 I。

制备例 11

通过在 2 升的 3 颈圆底烧瓶中混合 77.70g (0.105mol) PCPSSIP (按制备例 1 中所述方法制备)、13.10g (0.025mol) TONE 0201、17.08g (0.275mol) 乙二醇、96.42g (0.434mol) IPDI、0.19g (0.30mol) 二月桂酸二丁基锡和 137mL 甲基乙基酮, 制备硅烷基封端的磺基聚(酯-氨基甲酸酯) 水性分散液。搅拌混合物并加热至 80°C 4 小时, 然后向烧瓶中添加 11.48g (0.052mol) 在 129mL 甲基乙基酮中的 3-氨基丙基三乙氧基硅烷溶液, 并在 55°C 再搅拌混合物 15 分钟。在猛烈地搅拌混合物的过程中, 在 15 分钟的时间段内向烧瓶中添加 321mL 水。然后, 在烧瓶上装上蒸馏头和冷凝器, 在减压下将甲基乙基酮从烧瓶中蒸馏出来, 得到水中的硅烷基封端的磺基聚(酯-氨基甲酸酯) 分散液, 其含有 36 重量%的固体。将该聚合物分散液命名为分散液 J。

实施例 1-20

使用表 2-3 中列出的组分的量, 根据制备油墨的一般工序制备各种喷墨油墨。

使用在室温下操作的 XJ128-200 压电印刷头喷墨印刷总固体含量分别为 32 重量%和 40 重量%的实施例 1 和 5 的油墨。印刷头操作参数为 35 伏特和 1250Hz。使用 x-y 平移台在 CONTROLTAC 180-10 VINYL FILM 上印刷直线和点的实心图案。印刷头生产商推荐的与 XJ128-200 印刷头一同使用的流体的粘度范围为 10-12mPa·秒。实施例 1 和 5 中油墨的粘度超过该推荐的范围, 但是组合物印刷良好, 没有堵塞任何印刷头喷嘴, 并且得到了可接受的印刷图像。

图 1 示出了实施例 1 的品红色油墨在 25°C 条件下的粘度与剪切速率之间的关系图。图 2 示出了实施例 5 的青色油墨在 25°C 条件下的粘度与剪切速率之间的关系图。图 3 示出了实施例 6-8 的包含油墨组的油墨在 25°C 条件下的粘度与剪切速率

之间的关系图。

表 2

实施例 No.	1	2	3	4	5	6	7	8
	所列组分的量 (重量份)							
分散液 B	9	—	—	—	6	20	20	20
分散液 D	—	19	—	—	—	—	—	—
分散液 E	—	19	—	—	—	—	—	—
分散液 F	21	—	—	—	14	20	20	20
分散液 G	—	—	19	—	—	—	—	—
分散液 H	—	—	19	—	—	—	—	—
分散液 I	—	—	—	32	—	—	—	—
品红色研磨基料	2	2	2	—	—	—	—	—
青色研磨基料	—	—	—	—	1.5	—	—	—
JETSPERSE QJD-3122	—	—	—	—	—	2.5	—	—
JETSPERSE YJD-3174	—	—	—	—	—	—	2.5	—
JETSPERSE BJD-3115	—	—	—	—	—	—	—	2.5
HIGHLINK OG 1-32	8	—	—	8	—	10	10	10
SILWET L-77	0.06	0.05	0.06	0.06	—	—	—	—
TERGITOL 15-S-7	—	—	—	—	—	0.25	0.25	0.25
	物理性质							
表面张力 (mN/米)	33.3	33.1	32.1	33.4	44.6	36.6	40.0	37.2
100s ⁻¹ 时的粘度 (mPa·秒)	NM	NM	NM	NM	NM	20.8	27.5	31.9
反射色彩密度	NM	NM	NM	NM	NM	0.91	1.136	1.335

表 3

实施例 No.	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
	所列组分的量 (重量份)											
分散液 B	4	4	4	4	4	4	4	4	2.2	2.2	2.2	2.2
分散液 F	9	9	9	9	9	9	9	9	4	4	4	4
分散液 J									6.5	6.5	6.5	6.5
JETSPERSE YJD-3174	—	1.33	—	—	—	1.33	—	—	1.33	—	—	—
JETSPERSE BJD-3115	0.667	—	—	—	0.667	—	—	—	—	—	0.667	—
JETSPERSE QJD-3122	—	—	2.67	—	—	—	2.67	—	—	2.67	—	—
JETSPERSE LJD-309	—	—	—	8	—	—	—	8	—	—	—	8.0
TERGITOL TMN-6	—	—	—	—	0.175	0.175	0.175	0.175	0.175	0.175	0.175	0.175
去离子水	13	13	13	10	6.17	6.17	6.17	6.17	6.17	5.0	4.0	—
乙二醇	6	6	6	6	6.33	6.33	6.33	6.33	6.33	6.33	6.33	9.0
FLUORAD FC-171	0.15	0.15	0.15	0.15	0.175	0.175	0.175	0.175	0.15	0.15	0.15	0.15
	物理性质											
表面张力 (mN/米)	20.2	19.8	20.1	20.6	NM	NM	NM	NM	19.7	20.0	20.1	20.2
100s ⁻¹ 时的粘度 (mPa·秒)	4.72	5.45	5.0	3.6	NM	NM	NM	NM	9.53	10.7	10.4	7.38

实施例 21

将按实施例 9-12 所述方法制得的青色、黄色、品红色和黑色染料装入购自 MIS Associates 公司 (Lake Orion, MI) 的可替换的喷墨油墨盒 (彩色油墨盒 ARC-SO20089-E 和黑色油墨盒 ARC-SO20108-E) 中, 并使用购自 Epson America 公司 (Long Beach, CA) 的 EPSON MODEL 850 COLOR STYLUS 压电喷墨印刷机将它们喷射在 COPYPLUS 字母尺寸标准白纸 (标准重量为 20/50LB, 购自 International Paper 公司)、IBM 数字照片喷墨纸和惠普优质级有光泽的喷墨纸上。使用 Epson 850 Color Stylus 的 PhotoEnhanced 型机在 1440dpi 下进行印刷。所得的图像质量较好。印刷的基底位于 45° 的位置, 将 5 滴去离子水从一次性移液管中滴到印刷的图像上。在各个印刷的图像上没有观察到油墨被水所置换。水平地设置印刷的基底。将 2 滴去离子水滴到印刷的图像上, 然后, 在 5 秒钟后用食指双向摩擦 2-3 次。未观察到各图像有发毛或变形。

实施例 22

将按实施例 13-16 所述方法制得的青色、黄色、品红色和黑色染料装入购自 XAAR Americas 公司 (Schaumburg, IL) 的 XJ 128-200 压电喷墨印刷头中, 并使用 X-Y 可定位的印刷机平台将它们喷射在购自 3M 公司 (St. Paul, MN) 的 CONTROLTAC 180-10 乙烯基膜上, 以提供第一图像。目测分析该图像, 没有观察到缺失或杂散的喷嘴喷射图案。在印刷了该第一图像后, 使含油墨的印刷头静止 20 分钟, 然后在同一基底上再次印刷图像, 以提供第二图像。目测分析该第二图像以检测缺失或杂散的喷嘴喷射图案。所述第二图像与第一图像相同。该实施例示出了这些喷墨油墨极好的开放时间 (open time)。

实施例 23

使用 XJ 128-200 压电喷墨印刷头将按实施例 14 所述方法制得的黄色喷墨油墨印刷在购自 Texwipe 公司 (Upper Saddle River, NJ) 的 TEXWIPE TX 309 高密度棉擦布上。在室温下干燥该擦布, 然后在 43°C 将其置于 ayttag Stacked Laundry Pair Model LS7804 商用清洗机 (设置: 热、小载重、30g 1993 标准 AATCC (美国纺织品化学家和着色师协会 (Research Triangle Park, NC)) 不含增白剂的基准清洁剂)

中进行 5 个清洁漂洗周期。在两个清洗周期之间，在室温下干燥擦布。用购自 Gretag Imaging 公司（Rochester, NY）的 Gretag SPM55 分光光度计测量反射色彩密度。色彩密度结果示于表 4，证实了喷墨油墨优异的耐洗性。

表 4

清洗周期 No.	反射色彩密度 (Dy)	保留的原始色彩密度 %
0	0.74	100
1	0.69	92.7
2	0.68	91.2
3	0.68	91.6
4	0.67	90.1
5	0.67	90.5

油墨对各种基底的粘附

根据 ASTM D3359-A 胶带测试方法 B 测定实施例 3 中制备的油墨对各种基底的粘附。在测试之前，使用#8 绕线杆将油墨涂布在基底上并使之干燥。测试的结果示于表 5，显示出保留在基底上的油墨的百分比。

表 5

基底	粘附 %
SCOTCHLITE DG-LPD SERIES 3970 反射板	0
SCOTCHLITE HI SERIES 3870 反射板	20
SCOTCHLITE 反射板#510	90
SCOTCHLITE 反射板#780	100
CONTROLTAC 680-10 乙烯基膜	50
CONTROLTAC 180-10 乙烯基膜	98
具有顺应性的 CONTROLTAC PLUS 图像制造膜#3540C	99
CONTROLTAC PLUS 乙烯基膜#3650-114	90
PANAFLEX 931 挠性基底	0
PANAFLEX 945 挠性基底	0

根据 ASTM D3359-A 胶带测试方法 B 测定实施例 3 中制备的油墨对各种基底的粘附。在测试之前，使用#8 绕线杆将油墨涂布在基底上并使之干燥。测试的结

果示于表 6，显示出保留在基底上的油墨的百分比。

表 6

基底	粘附%
SCOTCHLITE DG-LPD SERIES 3970 反射板	0
SCOTCHLITE HI SERIES 3870 反射板	40
SCOTCHLITE 反射板#510	100
SCOTCHLITE 反射板#780	100
CONTROLTAC 680-10 乙烯基膜	100
CONTROLTAC 180-10 乙烯基膜	100
具有顺应性的 CONTROLTAC PLUS 图像制造膜#3540C	100
CONTROLTAC PLUS 乙烯基膜#3650-114	100
PANAFLEX 931 挠性基底	0
PANAFLEX 945 挠性基底	90

水中的硅烷基封端的聚（酯-氨基甲酸酯）分散液的二向色性性能

将分散液 D 置于购自 Rheometric Scientific 公司(Piscataway, NJ)的 Rheometric 光学分析仪中。仪器的参数为：对锁定 1 的敏感度=0.25，对锁定 2 的敏感度=0.25，读数的数目=500；波长（nm）=632.8；反射 IDC（V）=1.156616；IDC（0）（V）=0；温度=25℃；数据采样率（秒）=0.008；应变率（1/秒）=20；动位移（秒）=0.5000216。Couette 几何结构为：内部摆动半径（cm）=1.5，间隙（cm）=0.1，光程长度（cm）=0.1，区域数=1。

施加 20 的分级压力并测定作为图 4 中所示时间的函数的线性二向色性。在施加分级压力时线性二向色性的显现，以及后来随时间流逝线性二向色性的消失表明分散液是剪切可变形的，即，不施加剪切力时聚合物颗粒是各向同性（即，球形的）的，在施加了剪切力后变形为各向异性的形式。

实施例 24-27

使用表 7 中示出的组分的量，根据制造油墨的一般工序制备可混合的喷墨油墨组。

表 7

实施例 No.	24	25	26	27
	所列组分的量（重量份）			
分散液 B	4	4	4	4
分散液 F	9.9	9.9	9.9	9.9
去离子水	6.17	6.17	6.17	6.17
二乙二醇	3.17	3.17	3.17	3.17
JETSPERSE YJD-3174	1.33	—	—	—
JETSPERSE BJD-3115	—	0.8	—	—
JETSPERSE QJD-3122	—	—	2.67	—
CAB-O-JET 300	—	—	—	5.75
DOWANOL PnP	3.17	3.17	3.17	3.17
SILWET L-77	0.2	0.2	0.2	0.2
TERGITOL TMN-6	0.15	0.15	0.15	0.15
	物理性质			
表面张力（mN/米）	28.7	26.8	26.9	27.6
100s ⁻¹ 时的粘度（mPa·秒）	NM	NM	NM	NM

以表 8 所示的量在小瓶中混合实施例 24-27 的油墨并用手摇动。

表 8

混合的油墨的重量份			
实施例 24 的油墨	实施例 25 的油墨	实施例 26 的油墨	实施例 27 的油墨
1	1	—	—
1	—	1	—
1	—	—	1
—	1	1	—
—	1	—	1
1	1	1	—
1	1	1	1

目测油墨的任何不稳定和/或沉淀，在 24 小时后没有观察到这些现象。这表明了本发明的油墨组的可混合性。

实施例 28-33

使用表 9 中示出的组分的量，根据制造油墨的一般工序制备各种喷墨油墨。

表 9

实施例 No.	28	29	30	31	32	33
	所列组分的量（重量份）					
分散液 B	2	2	2	2	2.67	2
分散液 F	4.5	4.5	4.5	4.5	6.6	4
JONCRYL 537	6.5	6.5	6.5	6.5	—	—
JONCRYL 1972	—	—	—	—	4.63	—
RHOPLEX SG-10M	—	—	—	—	—	6.5
JETSPERSE YJD-3174	1.33	—	—	—	—	—
JETSPERSE BJD-3115	—	0.667	—	—	0.8	0.667
JETSPERSE QJD-3122	—	—	2.67	—	—	—
JETSPERSE LJD-3109	—	—	—	5.5	—	—
去离子水	7	7	7	7	6.17	6.17
HIGHLINK OG 1-32	—	—	—	—	—	—
二乙二醇	4	4	4	4	3.17	6.33
DOWANOL PnP	—	—	—	—	3.17	—
FLUORAD FC-171	0.15	0.15	0.15	0.15	—	0.15
TERGITOL TMN-6	—	—	—	—	0.15	0.15
SILWET L-77	—	—	—	—	0.2	—
	物理性质					
表面张力（mN/米）	19.3	20	19.9	20.5	NM	21.1
100s ⁻¹ 时的粘度（mPa·秒）	7.1	7.2	9.6	6.2	NM	7

根据 ASTM D3359-A 胶带测试方法 B 测定实施例 29 中制备的油墨对各种基底的粘附。在测试之前，使用#8 绕线杆将油墨涂布在基底上并在 80℃干燥 5 分钟。测试的结果示于表 10，显示出保留在基底上的油墨的百分比。

表 10

基底	粘附%
SCOTCHLITE DG-LPD SERIES 3970 反射板	100
SCOTCHLITE HI SERIES 3870 反射板	100
CONTROLTAC 180-10 乙烯基膜	95
具有顺应性的 CONTROLTAC PLUS 图像制造膜#3540C	98

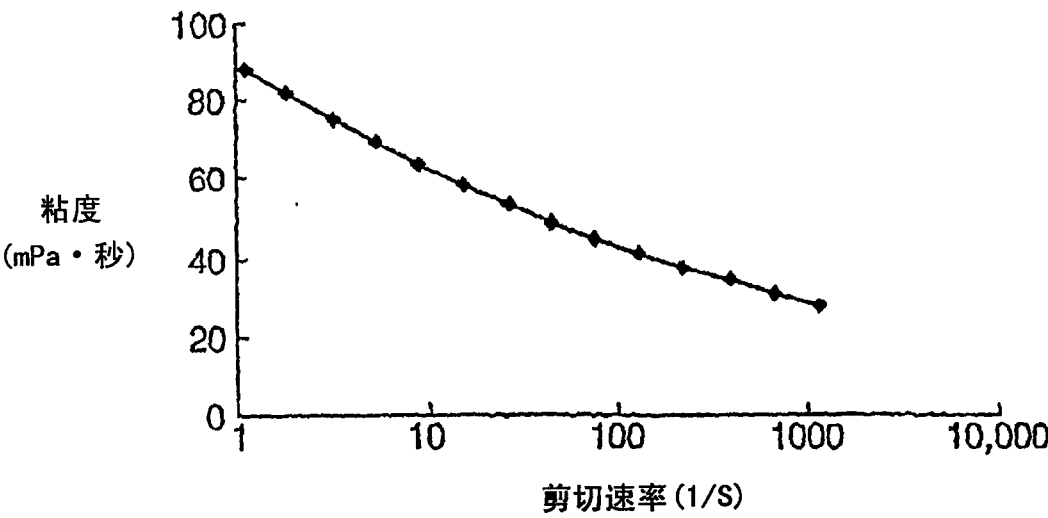


图 1

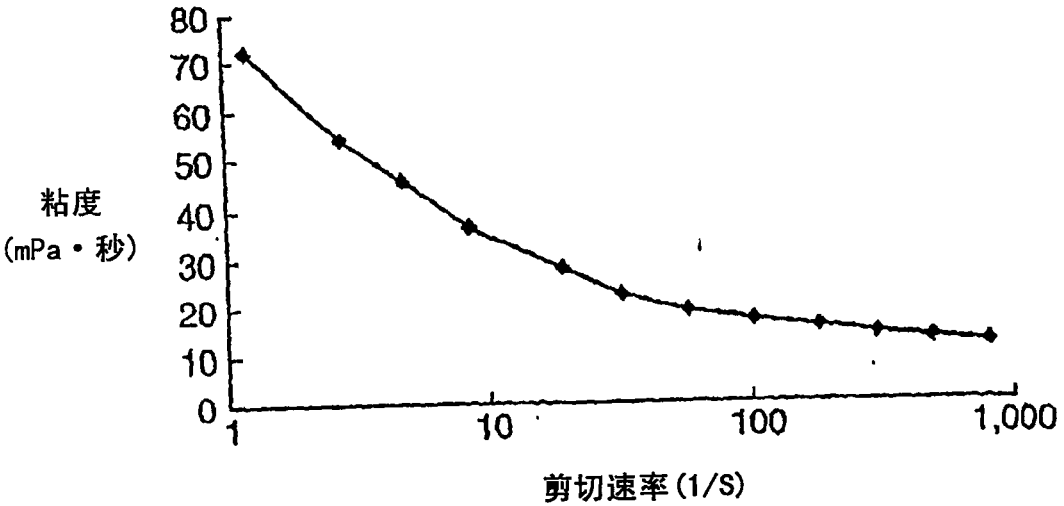


图 2

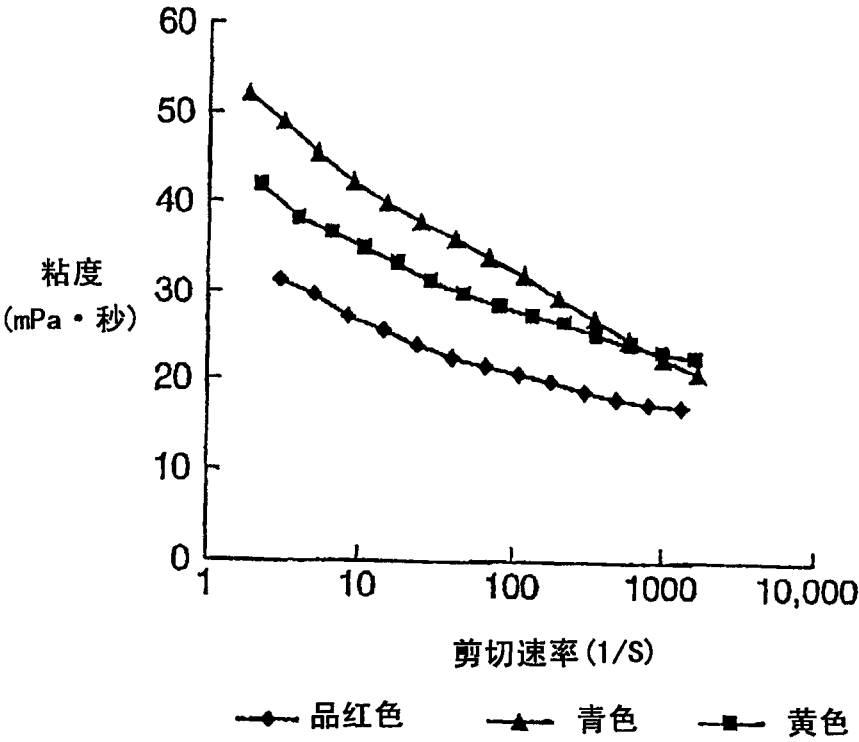


图 3

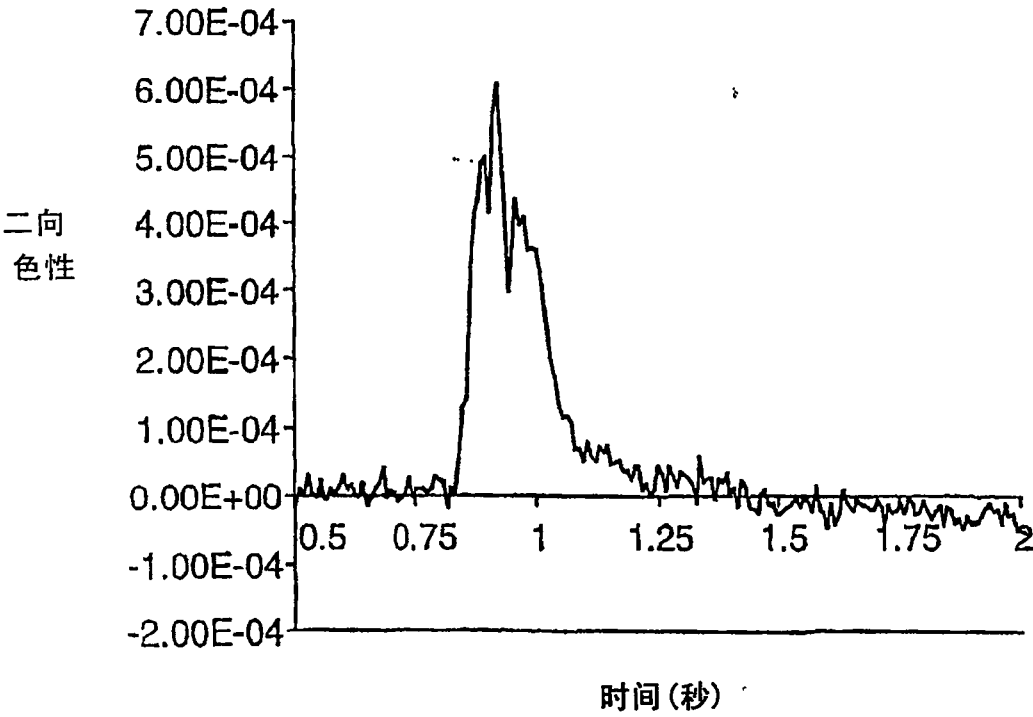


图 4