



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101316903 B

(45) 授权公告日 2011. 09. 07

(21) 申请号 200680044323. 4

(22) 申请日 2006. 11. 28

(30) 优先权数据

05111358. 7 2005. 11. 28 EP

60/750, 577 2005. 12. 15 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 05. 27

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2006/069014 2006. 11. 28

(87) PCT申请的公布数据

W02007/060259 EN 2007. 05. 31

(73) 专利权人 爱克发印艺公司

地址 比利时莫策尔

(72) 发明人 G · 德鲁弗

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 刘冬 段家荣

(51) Int. Cl.

C09D 11/00 (2006. 01)

C09B 67/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 平-39961 A, 1991. 01. 17, 说明书第5页.

JP 平 1-217077 A, 1989. 08. 30, 说明书第 11 页.

CN 1484679 A, 2004. 03. 24, 说明书第 3 页第 3 段至第 4 页第 4 段, 第 6 页第 4 段至第 10 页第 2 段, 第 12 页倒数第 3 段及实施例 2A.

审查员 柯少剑

权利要求书 1 页 说明书 34 页

(54) 发明名称

使用分散协同剂的非水性颜料分散体

(57) 摘要

本发明提供了一种非水性颜料分散体, 所述非水性颜料分散体在分散介质中包含二酮基吡咯并吡咯颜料、聚合物分散剂和分散协同剂, 其特征在于所述分散协同剂为包含至少一个酸基或其盐的喹吖啶酮衍生物。

1. 一种非水性颜料分散体,所述非水性颜料分散体在分散介质中包含二酮基吡咯并吡咯颜料、聚合物分散剂和分散协同剂,其特征在于所述分散协同剂为在喹吡啶酮碱性发色团结构的两个氮原子中的仅一个上被至少一个酸基或其盐取代的喹吡啶酮衍生物。

2. 权利要求 1 的非水性颜料分散体,其中所述至少一个酸基或其盐选自链烷酸基、脂环酸基、杂环酸基、杂芳族酸基、芳族酸基或其盐。

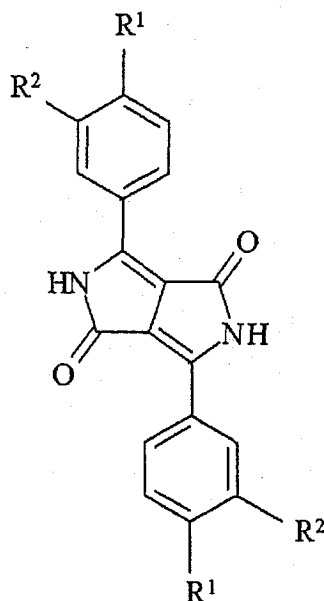
3. 权利要求 2 的非水性颜料分散体,其中所述芳族酸基或其盐为苯甲酸基、邻苯二甲酸基、间苯二甲酸基、对苯二甲酸基或其盐。

4. 权利要求 1 的非水性颜料分散体,其中所述至少一个酸基的盐为酸的铵盐基。

5. 权利要求 4 的非水性颜料分散体,其中所述酸的铵盐基为选自以下的取代的铵基:
 $^+N(CH_3)_2(C_{18}H_{37})_2$ 、 $^+NH(CH_3)_2(C_{18}H_{37})$ 、 $^+N(CH_3)_2(C_{12}H_{25})_2$ 、 $^+NH(CH_3)_2(C_{12}H_{25})$ 、 $^+N(CH_3)_2(C_{10}H_{21})_2$ 、 $^+NH(CH_3)_2(C_{10}H_{21})$ 、 $^+N(CH_3)_2(C_8H_{17})_2$ 、 $^+NH(CH_3)_2(C_8H_{17})$ 、 $^+NH(C_8H_{17})_3$ 、 $^+NH(C_{10}H_{21})_3$ 、 $^+NH(C_{12}H_{25})_3$ 和 $^+NH(C_{18}H_{35})_3$ 。

6. 权利要求 1 的非水性颜料分散体,其中所述至少一个酸基或其盐为包含羧基或其盐的基团。

7. 权利要求 1 的非水性颜料分散体,其中所述二酮基吡咯并吡咯颜料用式 (I) 表示:



式(I)

其中 R^1 和 R^2 独立选自氢、卤素原子、甲基、乙基、叔丁基、苯基和氰基。

8. 权利要求 7 的非水性颜料分散体,其中所述二酮基吡咯并吡咯颜料选自 C. I 颜料橙 71、C. I. 颜料橙 73、C. I 颜料橙 81、C. I. 颜料红 254、C. I. 颜料红 255、C. I. 颜料红 264、C. I. 颜料红 270、C. I. 颜料红 272 及其混晶。

9. 权利要求 1 的非水性颜料分散体,其中所述非水性颜料分散体为可固化喷墨油墨或包含有机溶剂和 / 或油的非水性喷墨油墨。

使用分散协同剂的非水性颜料分散体

技术领域

[0001] 本发明涉及使用特定的分散协同剂的稳定的二酮基吡咯并吡咯分散体和喷墨油墨。

背景技术

[0002] 使用分散剂制备颜料分散体。分散剂为促进颜料颗粒在分散介质中的分散体形成和稳定的物质。分散剂通常为具有阴离子、阳离子或非离子结构的表面活性物质。分散剂的存在显著降低了所需的分散能。由于相互间的吸引力,在分散操作后已分散的颜料颗粒易再附聚。使用分散剂还阻止颜料颗粒的这种再附聚趋势。

[0003] 当用于喷墨油墨时,分散剂必须满足特别高的要求。不充分的分散表现为液体体系中粘度增加、失去亮度和/或色调偏移。此外,特别好的颜料颗粒的分散体需要确保颜料颗粒不受阻碍地通过通常直径仅为几微米的印刷头的喷嘴。此外,在印刷机备用阶段必须避免颜料颗粒附聚以及这种现象相关的印刷机喷嘴堵塞。

[0004] 聚合物分散剂在分子的一部分中包含吸附在待分散的颜料上的所谓的锚接基团(anchor group)。在分子的空间分隔部分中,聚合物分散剂具有与分散介质相容的聚合物链,因此在分散介质中稳定颜料颗粒。典型的聚合物分散剂包括接枝共聚物和嵌段共聚物分散剂。

[0005] 在水性喷墨油墨中,聚合物分散剂通常包含对颜料表面亲和力高的疏水性锚接基团和用于在水性分散介质中稳定颜料的亲水性聚合物链。

[0006] 对于非水性喷墨油墨,例如溶剂基喷墨油墨、油基喷墨油墨和可辐射固化的喷墨油墨,更难以制备含有亚微米颗粒的良好热稳定的分散体。当颜料具有非极性表面时,特别难以分散。

[0007] 这些问题导致设计非常特定的聚合物分散剂,其中锚接基团为颜料衍生物。例如 EP 0763378A (TOYO INK) 公开了一种包含非水类型的颜料分散剂和颜料的颜料组合物,所述分散剂的一部分与颜料具有高亲和力且在至少一种选自直链聚氨酯聚合物和直链丙烯酸类聚合物的聚合物的仅一个末端上或两个末端上具有选自有机染料、蒽醌和吡啶酮的至少一种类型。

[0008] 另一种在非水性分散介质中分散具有非极性表面的颜料的方法为通过加入称为分散协同剂的化合物将表面变为更具有极性的表面。分散协同剂为促进聚合物分散剂在颜料表面上吸附的化合物。提出协同剂应具有被一个或多个磺酸基或其铵盐取代的颜料结构。

[0009] US 4461647 (ICI) 公开了一种颜料在包含水不溶性不对称双偶氮化合物的有机液体中的分散体,该双偶氮化合物包含中心二价基团,该二价基团不含通过偶氮基与两个一价端基相连的酸性和其他离子取代基,其特征在于,第一,一个端基不含酸性和其他离子取代基,第二,另一个端基携带单取代的酸的铵盐基团。

[0010] US 4057436 (ICI) 公开了在有色酸的取代的铵盐存在下,使用聚合物或树脂分散

剂,在有机液体中的颜料分散体,其中 16-60 个碳原子包含在与取代的铵离子的 N- 原子相连的至少 3 条链中。

[0011] US 6641655 (AVECIA) 公开了使用有色酸的二季铵盐作为流化剂 (fluidising agent),其中二季铵阳离子包含两个或多个氮原子。

[0012] 虽然这些分散协同剂对某些颜料作用良好,但许多其他颜料在非水性介质中不能被满意地分散。二酮基吡咯并吡咯颜料就是这种情况,二酮基吡咯并吡咯颜料难以制得稳定的非水性颜料分散体,特别是稳定的非水性喷墨油墨。

[0013] US 6821334 (DAINICHISEIKA COLOR) 公开了二酮基吡咯并吡咯颜料 C. I. 颜料红 254 和 C. I. 颜料红 255 的表面改性。磺化的颗粒容易地分散为水性颜料分散体,但未给出其在非水性颜料分散体中的性能的细节。

[0014] US 20040122130 (CHANG ET AL.) 公开了一种包含颜料红 254 的光可固化颜料型喷墨油墨组合物,但该油墨需要存在水和活性表面活性剂。

[0015] EP 224445A (CIBA) 公开了吡咯并吡咯颜料与分散协同剂的颜料分散体,该分散协同剂在其来源的吡咯并吡咯颜料的苯环上包含磺酸基、羧基、磷酸酯基及其盐。

[0016] JP 2004067714 (TORAY INDUSTRIES) 公开了包含分散协同剂的颜料分散体,该分散协同剂在其来源的吡咯并吡咯颜料的苯环上包含磺酸基、羧基及其盐。

[0017] JP 2003346926 (TOYO INK) 公开了一种用于光电转化的敏化染料,该光电转化用于染料敏化的光电转化电池,其中所述敏化染料为在两个氮原子上被一价有机残基取代的二酮基吡咯并吡咯化合物。

[0018] 为了得到一致的图像品质,喷墨油墨需要分散体的稳定性能应对在将油墨运输至消费者的过程中的高温 (超过 60°C) 和在使用过程中喷墨油墨的分散介质的变化,例如溶剂的蒸发和湿润剂、渗透剂及其他添加剂的浓度提高。

[0019] 因此,非常需要使用二酮基吡咯并吡咯颜料在非水性介质中制造具有高分散品质和稳定性的含颜料的喷墨油墨。

[0020] 发明目标

[0021] 本发明的一个目标为提供具有高分散品质和稳定性的非水性二酮基吡咯并吡咯颜料分散体。

[0022] 本发明的另一个目标为提供产生具有高光学密度的高图像品质的图像的非水性二酮基吡咯并吡咯喷墨油墨。

[0023] 根据下文的说明,本发明的其他目标显而易见。

[0024] 发明概述

[0025] 意外地发现使用包含羧基的喹吡啶酮衍生物制得具有高分散品质和稳定性的非水性二酮基吡咯并吡咯颜料分散体。

[0026] 使用在分散介质中包含二酮基吡咯并吡咯颜料、聚合物分散剂和分散协同剂的非水性颜料分散体可实现本发明的各目标,其特征在于所述分散协同剂为包含至少一个酸基或其盐的喹吡啶酮衍生物。

[0027] 发明公开

[0028] 定义

[0029] 用于本发明的术语“着色剂”是指染料和颜料。

[0030] 用于本发明的术语“染料”是指在其所应用的介质和周围条件下的溶解度为 10mg/1 或以上的着色剂。

[0031] 在 DIN 55943 中定义的术语“颜料”通过引用结合到本文中来,是指在周围条件下实际上不溶于应用介质因此溶解度小于 10mg/1 的着色剂。

[0032] 用于本申请的术语“C. I.”为染料索引的缩写。

[0033] 用于本发明的术语“光化辐射”是指能引发光化学反应的电磁辐射。

[0034] 用于本发明的术语“光谱分离系数 (spectral separation factor)”是指通过计算最大吸光度 $A_{\max}$ (在波长 $\lambda_{\max}$ 下测定) 与参比吸光度 A_{ref} (在较高波长 λ_{ref} 下测定) 的比率得到的数值。

[0035] 用于本发明的缩写“SSF”是指光谱分离系数。

[0036] 术语“烷基”是指对于烷基中的各种数目的碳原子所有可能的变体,即对于 3 个碳原子有:正丙基和异丙基;对于 4 个碳原子有:正丁基、异丁基和叔丁基;对于 5 个碳原子有:正戊基、1,1-二甲基-丙基、2,2-二甲基丙基和 2-甲基-丁基等。

[0037] 用于本发明的术语“羧基”是指羧酸的官能团,即 -COOH 。羧基 (carboxyl group) 也称为羧基 (carboxy group)。

[0038] 颜料分散体

[0039] 本发明的非水性含颜料的分散体包含至少三种组分:(i) 二酮基吡咯并吡咯颜料、(ii) 聚合物分散剂和 (iii) 分散协同剂。各组分存在于非水性液体分散介质中。

[0040] 术语“非水性液体”是指不含水的液体载体。但是,有时可存在少量(通常小于含颜料的分散体总重量的 5%)的水。这些水不是有意加入的,而是以污染物的形式通过其他组分(例如极性有机溶剂)带入制剂中。大于 5%重量的较高含量的水易使得非水性含颜料的分散体不稳定,优选水含量小于分散介质总重量的 1%,最优选根本不存在水。

[0041] 本发明的非水性含颜料的分散体还可包含至少一种表面活性剂。

[0042] 在一个优选的实施方案中,所述非水性含颜料的分散体为非水性喷墨油墨。由于湿润剂能减慢油墨的蒸发速率,所述非水性喷墨油墨可包含至少一种湿润剂以防止堵塞喷嘴。

[0043] 优选所述非水性喷墨油墨为选自有机溶剂基喷墨油墨、油基喷墨油墨和可固化喷墨油墨的喷墨油墨。所述可固化喷墨油墨优选为可辐射固化油墨。

[0044] 在 30°C 下,优选所述喷墨油墨的粘度小于 100mPa. s。在剪切速率为 100s^{-1} 和喷射温度为 10-70°C 下,优选喷墨油墨的粘度小于 30mPa. s,更优选小于 15mPa. s,最优选为 2-10mPa. s。

[0045] 所述可固化喷墨油墨可包含具有不同官能度的单体、低聚物和 / 或预聚物作为分散介质。可使用包括单-、二-、三-和 / 或更高官能度的单体、低聚物或预聚物的组合的混合物。称为用于引发聚合反应的引发剂的催化剂可包含在所述可固化喷墨油墨中。所述引发剂可为热引发剂,但优选为光引发剂。比起单体、低聚物和 / 或预聚物,光引发剂需要较少的能量活化便能形成聚合物。适用于所述可固化颜料分散体的光引发剂可为 Norrish I 型引发剂、Norrish II 型引发剂或光酸发生剂。

[0046] 所述非水性喷墨油墨在非水性 CMYK 喷墨油墨套装中特别适于用作品红喷墨油墨。还可使用额外的油墨 (extra inks) (例如红色油墨、绿色油墨、蓝色油墨和 / 或橙色油

墨)来扩展所述非水性 CMYK 喷墨油墨套装,以进一步扩大图像的色域。还可通过组合彩色油墨和/或黑色油墨的全密度和光密度(light density)油墨来扩展 CMYK 油墨套装,通过减小粒度改进图像品质。

[0047] 分散协同剂

[0048] 本发明的非水性颜料分散体包含至少一种包含至少一个酸基或其盐的喹吡啶酮衍生物作为分散协同剂。可使用多种分散协同剂的混合物以得到更好的分散稳定性。

[0049] 优选所述分散协同剂为在喹吡啶酮碱性发色团结构的两个氮原子中的仅一个上被至少一个酸基或其盐取代的喹吡啶酮衍生物。颜料 C. I. 颜料紫 19 代表喹吡啶酮碱性发色团结构。

[0050] 所述至少一个酸基或其盐可为链烷酸基、脂环酸基、杂环酸基、杂芳族酸基、芳族酸基或其盐。

[0051] 所述芳族酸基或其盐优选为苯甲酸基或其盐。

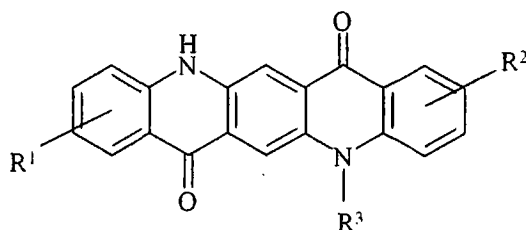
[0052] 所述分散协同剂可包含两个或多个酸基,优选在苯环的间位或对位上。包含两个羧基或其盐的优选的芳族酸基或其盐为苯二甲酸基(phthalic acid)或其盐。优选所述苯二甲酸为间苯二甲酸基。

[0053] 还可有利地使用不同类型的酸基的组合。例如还可有利地使用羧基和磺酸基、磷酸基或酚基的组合。

[0054] 所述至少一个酸基或其盐可与喹吡啶酮结构直接相连或可通过包含 1 个或多个碳原子的连接基与喹吡啶酮结构相连。优选所述连接基包含 1-20 个碳原子,更优选 1-12 个碳原子,最优选 1-6 个碳原子。在一个优选的实施方案中,所述连接基为具有 1 个或多个碳原子的直链,其中某些碳原子可被杂原子(例如氧原子、氮原子、硫原子、磷原子、硒原子和碲原子)取代。与碳原子相连的某些氢原子(如果存在)还可被杂原子(例如氧原子、氮原子、硫原子、卤素原子、磷原子、硒原子和碲原子)取代。

[0055] 所述分散协同剂优选为式(A)的喹吡啶酮衍生物

[0056]



[0057]

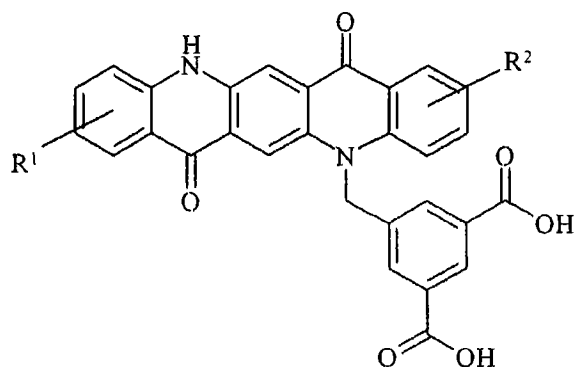
式(A)

[0058] 其中 R¹ 和 R² 各自独立选自氢、甲基、乙基和卤素;和

[0059] R³ 表示所述至少一个酸基。

[0060] 在一个优选的实施方案中,所述分散协同剂为式(I)表示的喹吡啶酮衍生物:

[0061]

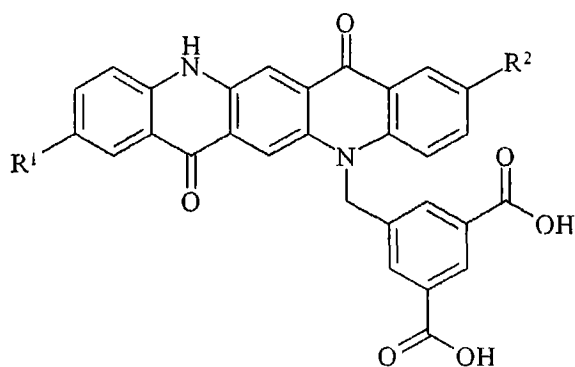


[0062] 式 (I),

[0063] 其中 R^1 和 R^2 各自独立选自氢、甲基、乙基和卤素。

[0064] 在一个更优选的实施方案中,所述喹吡啶酮衍生物用式 (II) 表示:

[0065]

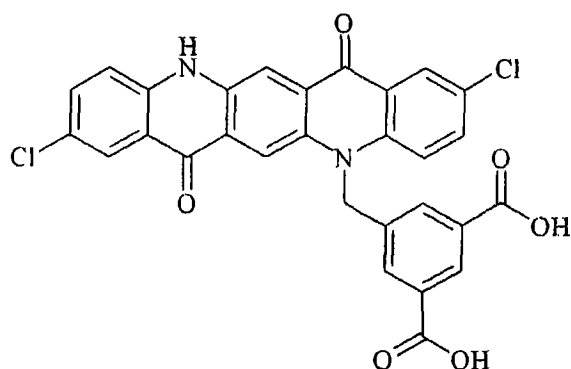


[0066] 式 (II),

[0067] 其中 R^1 和 R^2 各自独立选自氢、甲基、乙基和卤素。

[0068] 最优选的喹吡啶酮衍生物为:

[0069]



[0070] 另一种优选的喹吡啶酮衍生物为其中 R^1 和 R^2 均为氢的式 (II) 的喹吡啶酮衍生物。

[0071] 另一种优选的喹吡啶酮衍生物为其中 R^1 和 R^2 均为甲基的式 (II) 的喹吡啶酮衍生物。

[0072] 式 (I) 的喹吡啶酮衍生物与一种或多种其他分散协同剂的混合物还可用于得到更好的分散品质和稳定性。

[0073] 在分散协同剂包含酸基的盐的情况下,用阳离子均衡阴离子的电荷。

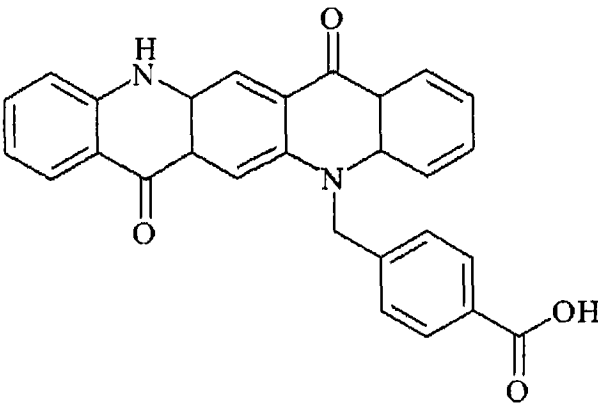
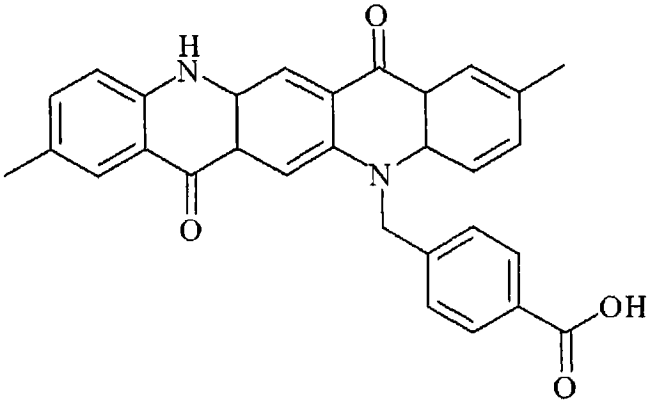
[0074] 所述阳离子可为选自门捷列夫元素周期表的 Ia 和 IIa 金属的无机阳离子。在一个优选的实施方案中,所述阳离子为 Li^+ 。

[0075] 优选所述阳离子为有机阳离子。优选的阳离子为铵和取代的铵基。在一个优选的实施方案中,所述阳离子选自在 US 4461647 (ICI)、US 4057436 (ICI) 和 US 6641655 (AVECIA) 中所公开的取代的铵阳离子,这些专利通过引用结合到本文中来。

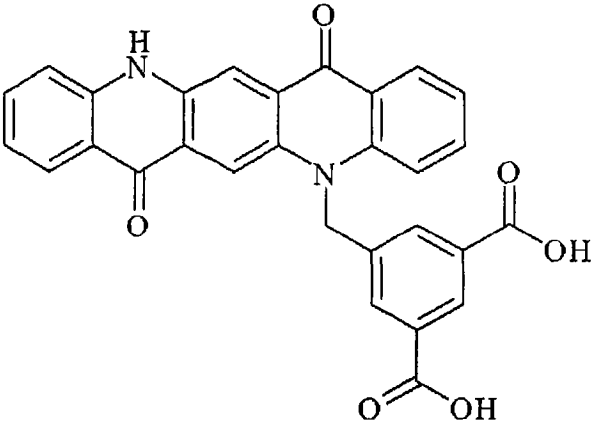
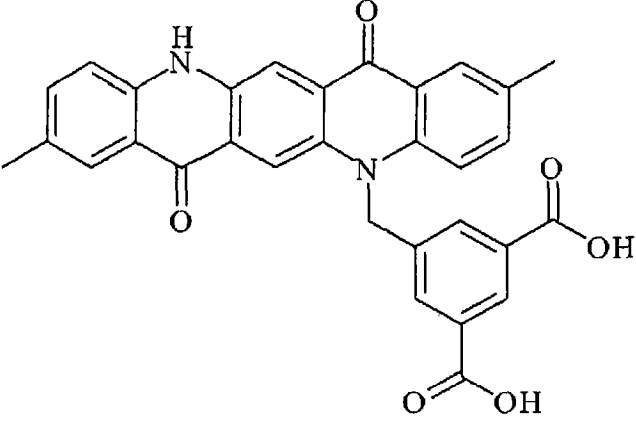
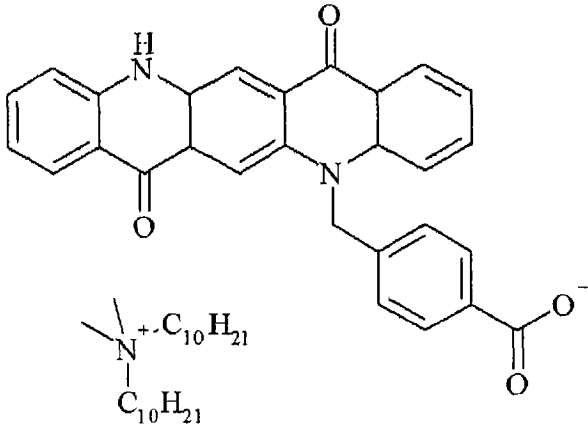
[0076] 特别优选的阳离子包括选自以下的取代的铵基: $^+\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2$ 、 $^+\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_{18}\text{H}_{37})$ 、 $^+\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2$ 、 $^+\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_{25})$ 、 $^+\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_2$ 、 $^+\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_{10}\text{H}_{21})$ 、 $^+\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_8\text{H}_{17})_2$ 、 $^+\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_8\text{H}_{17})$ 、 $^+\text{NH}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ 、 $^+\text{NH}(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_3$ 、 $^+\text{NH}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3$ 和 $^+\text{NH}(\text{C}_{18}\text{H}_{35})_3$ 。

[0077] 在一个优选的实施方案中,所述至少一个酸基为羧基。合适的分散协同剂包括表 1 中所公开的那些物质。

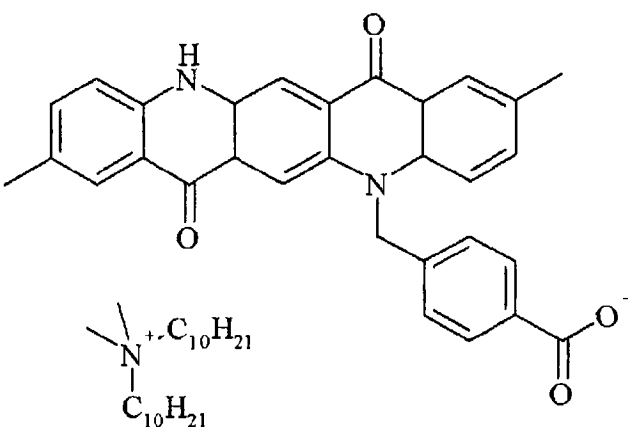
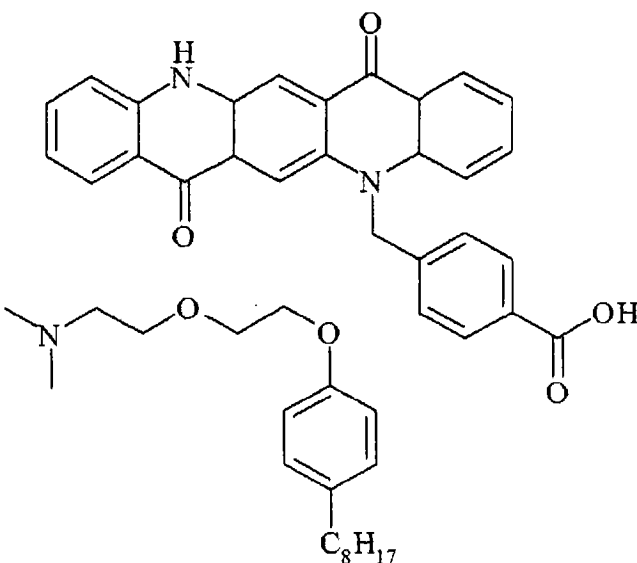
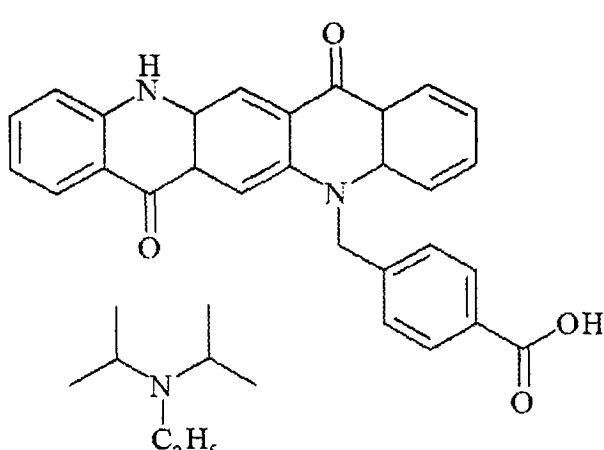
[0078]

分散协同剂	化学结构
QAD-1	
QAD-2	

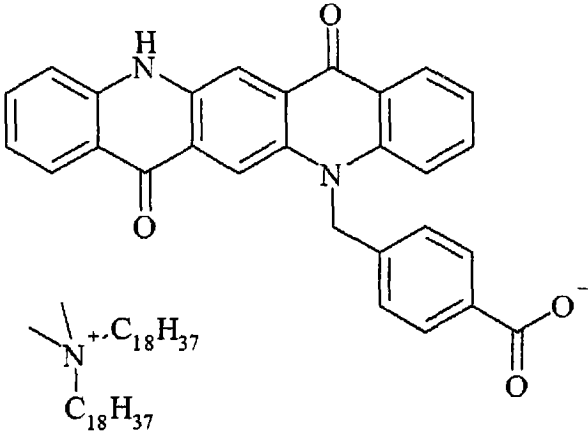
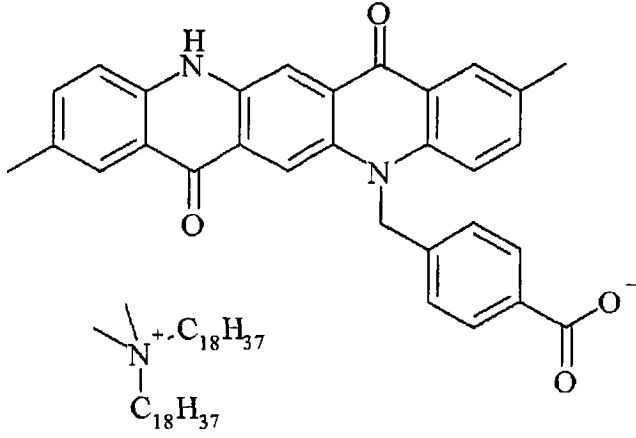
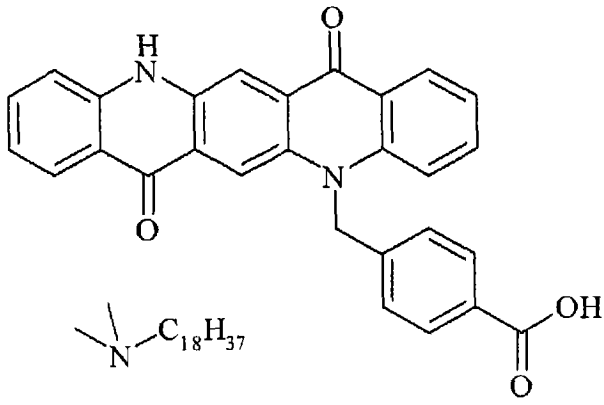
[0079]

QAD-3	 <chem>O=C1C(=O)c2cc3c(cc2N1)C(=O)C(c4ccc(cc4)C(=O)O)Cc5ccc(cc5)C(=O)O</chem>
QAD-4	 <chem>CC1=CC=C(C=C1)C(=O)N2C(=O)c3ccc(C)cc3C2=O</chem> <chem>O=C1C(=O)c2cc3c(cc2N1)C(=O)C(c4ccc(cc4)C(=O)O)Cc5ccc(cc5)C(=O)O</chem>
QAD-5	 <chem>CCCCCCCCCCCC[N+](C)(C)C</chem> <chem>O=C1C(=O)c2cc3c(cc2N1)C(=O)C(c4ccc(cc4)C(=O)[O-])Cc5ccc(cc5)C(=O)[O-]</chem>

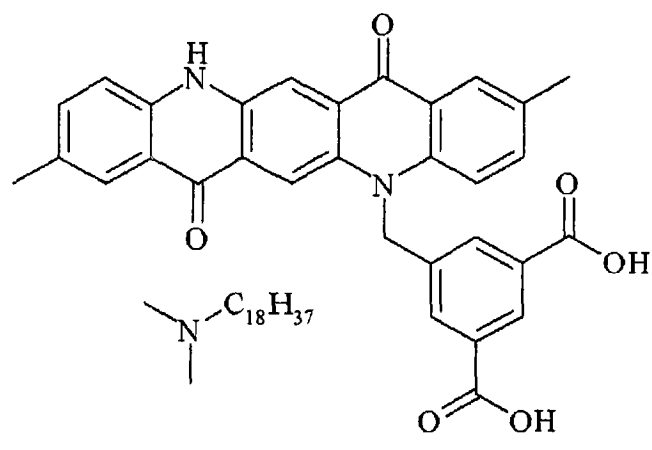
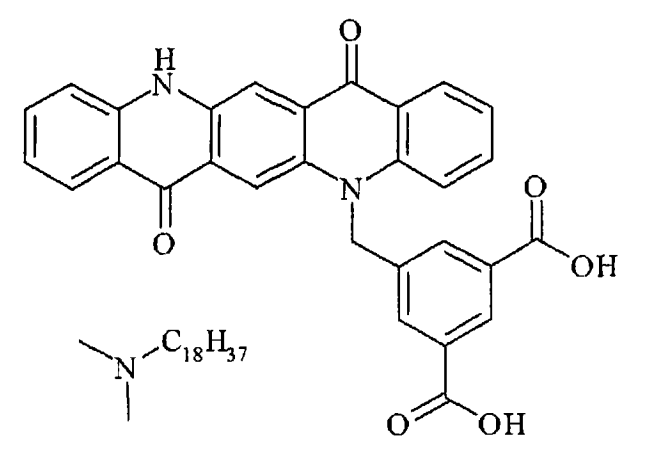
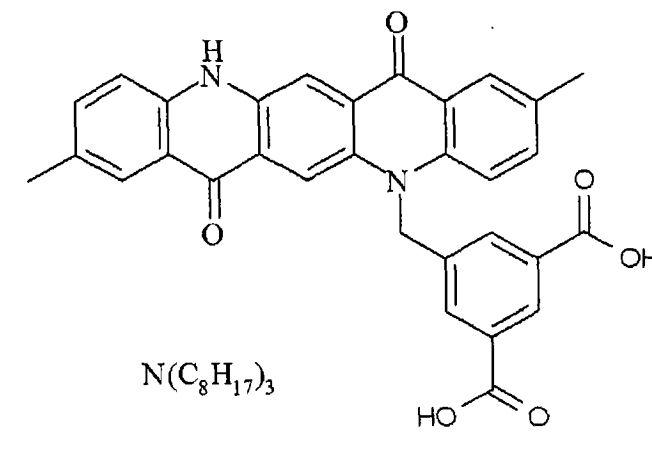
[0080]

QAD-6	
QAD-7	
QAD-8	

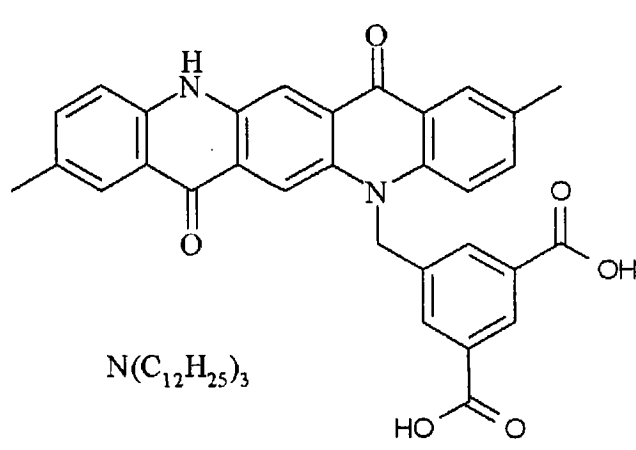
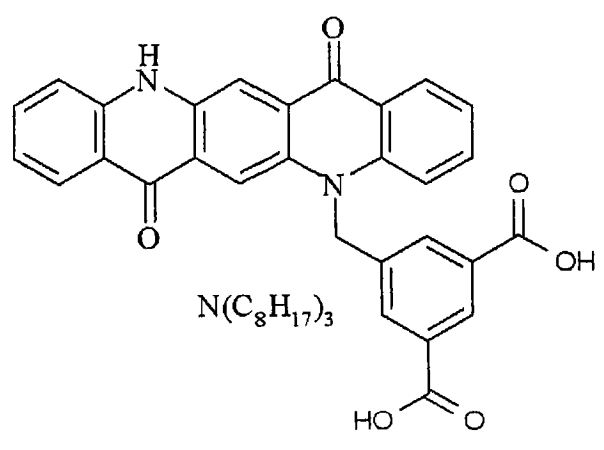
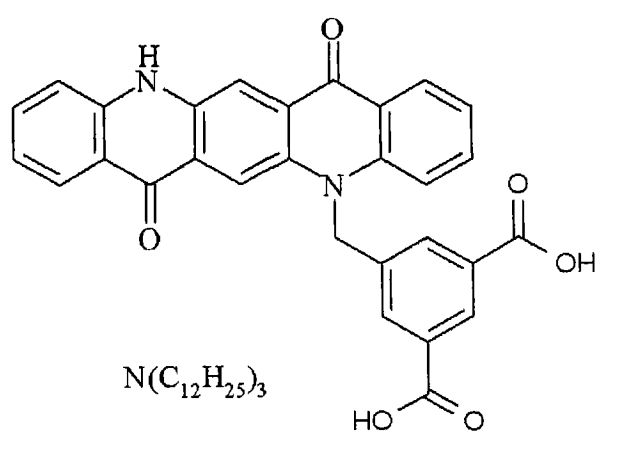
[0081]

QAD-9	
QAD-10	
QAD-11	

[0082]

QAD-12	 Chemical structure of QAD-12: A bis-benzamide derivative. The central benzene ring is connected to two benzamide groups. The left benzamide group has a methyl group at the 4-position and a dimethylamino group ($N(CH_3)_2$) at the 2-position. The right benzamide group has a methyl group at the 4-position and a dimethylamino group ($N(CH_3)_2$) at the 2-position. A 4,4'-dicarboxybenzyl group is attached to the central benzene ring via the nitrogen atom.
QAD-13	 Chemical structure of QAD-13: A bis-benzamide derivative. The central benzene ring is connected to two benzamide groups. The left benzamide group has a methyl group at the 4-position and a dimethylamino group ($N(CH_3)_2$) at the 2-position. The right benzamide group has a methyl group at the 4-position and a dimethylamino group ($N(CH_3)_2$) at the 2-position. A 4,4'-dicarboxybenzyl group is attached to the central benzene ring via the nitrogen atom.
QAD-14	 Chemical structure of QAD-14: A bis-benzamide derivative. The central benzene ring is connected to two benzamide groups. The left benzamide group has a methyl group at the 4-position and a dimethylamino group ($N(CH_3)_2$) at the 2-position. The right benzamide group has a methyl group at the 4-position and a dimethylamino group ($N(CH_3)_2$) at the 2-position. A 4,4'-dicarboxybenzyl group is attached to the central benzene ring via the nitrogen atom.

[0083]

QAD-15	 $N(C_{12}H_{25})_3$
QAD-16	 $N(C_8H_{17})_3$
QAD-17	 $N(C_{12}H_{25})_3$

[0084] 所述取代的铵基在化学上还可表示为用氢与羧酸根阴离子相连的胺。在表 1 中的结构 QAD-6、QAD-7、QAD-8、QAD-11、QAD-12 和 QAD-15 至 QAD-17 举例说明这一点。

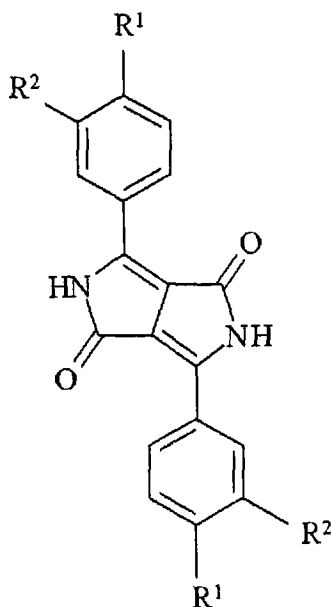
[0085] 优选所述分散协同剂的加入量为所述颜料重量的 0.1-20%。

[0086] 应根据聚合物分散剂的量来添加协同剂。聚合物分散剂 / 分散协同剂的比率取决于颜料且应根据实验确定。通常选择聚合物分散剂 / 分散协同剂的重量比为 2 : 1-100 : 1, 优选为 2 : 1-20 : 1。

[0087] 二酮基吡咯并吡咯颜料

[0088] 本发明的非水性颜料分散体中的有色颜料为二酮基吡咯并吡咯颜料。优选所述二酮基吡咯并吡咯颜料用式 (I) 表示：

[0089]



[0090] 式 (I)

[0091] 其中 R^1 和 R^2 独立选自氢、卤素原子、甲基、乙基、叔丁基、苯基和氰基。

[0092] 特别优选的二酮基吡咯并吡咯颜料为 C. I. 颜料橙 71、C. I. 颜料橙 73、C. I. 颜料橙 81、C. I. 颜料红 254、C. I. 颜料红 255、C. I. 颜料红 264、C. I. 颜料红 270、C. I. 颜料红 272 或其混晶。

[0093] 合适的二酮基吡咯并吡咯颜料包括二酮基吡咯并吡咯颜料和喹吡啉酮颜料的混晶。所述喹吡啉酮颜料可选自 HERBST, Willy 等的 “Industrial Organic Pigments, Production, Properties, Applications (工业有机颜料、制备、性质与应用)”, 第 3 版, Wiley-VCH, 2004, ISBN3527305769 所公开的颜料。二酮基吡咯并吡咯颜料和喹吡啉酮颜料的混晶的合适的实例公开于 EP 0277914A (CIBA)、US4810304 (CIBA)、EP 0704496A (CIBA)、EP 0765919A (CIBA) 和 EP0794235A (CIBA)。

[0094] 含颜料的喷墨油墨中的颜料颗粒应足够小, 使得油墨可自由流过喷墨印刷装置, 特别是在喷嘴处能自由流过。还希望使用小颗粒以获得最大色强度且减慢沉积。

[0095] 含颜料的喷墨油墨中颜料的平均粒径应为 0.005-15 μm 。颜料的数均粒径优选为 0.005-5 μm , 更优选为 0.005-1 μm , 特别优选为 0.005-0.3 μm , 最优选为 0.040-0.150 μm 。

[0096] 优选用于所述非水性颜料分散体的二酮基吡咯并吡咯颜料的量为所述非水性颜料分散体总重量的 0.1-20%, 优选为 1-10%。

[0097] 分散剂

[0098] 通常的聚合物分散剂为两种单体的共聚物,但可包含三种、四种、五种或更多种单体。聚合物分散剂的性质取决于单体的性质及其在聚合物中的分布。合适的共聚物分散剂具有以下聚合物组成:

- [0099] • 统计聚合单体(例如单体 A 和 B 聚合为 ABBAABAB);
- [0100] • 交替聚合单体(例如单体 A 和 B 聚合为 ABABABAB);
- [0101] • 梯度(递变)聚合单体(例如单体 A 和 B 聚合为 AAABAABBABBB);
- [0102] • 嵌段共聚物(例如单体 A 和 B 聚合为 AAAAABBBBBB),其中各嵌段的嵌段长度(2、3、4、5 或更多)对于聚合物分散剂的分散能力是重要的;
- [0103] • 接枝共聚物(由含有与骨架相连的侧链的聚合物骨架组成的接枝共聚物);和
- [0104] • 这些聚合物的混合形式,例如嵌段梯度共聚物。

[0105] 聚合物分散剂可具有不同的聚合物结构,包括直链、梳状/支化、星型、树枝状(包括树型化合物和超支化聚合物)。有关聚合物结构的综述在 ODIAN, George 的 Principles Of Polymerization(聚合反应原理),第 4 版, Wiley-Interscience, 2004, 第 1-18 页中给出。

[0106] 梳状/支化聚合物具有沿着主聚合物链从各中心支化点(至少 3 个支化点)伸出的相连的单体分子的侧支链。

[0107] 星型聚合物为其中三个或以上相同或不同的直链均聚物或共聚物与单一的核连接在一起支化聚合物。

[0108] 树状聚合物包括各类树型化合物和超支化聚合物。在具有明确单-分散结构的树型化合物中,使用所有的支化点(多步合成),而超支化聚合物具有许多支化点和多官能的支链,该多官能的支链导致随着聚合物生长进一步支化(一步聚合法)。

[0109] 可通过加聚或缩聚制备合适的聚合物分散剂。聚合方法包括 ODIAN, George 的 Principles Of Polymerization(聚合反应原理),第 4 版, Wiley-Interscience, 2004, 第 39-606 页所述的方法。

[0110] 加聚方法包括自由基聚合(FRP)和可控聚合技术。合适的可控的自由基聚合法包括:

- [0111] • RAFT:可逆的加成-断裂链转移;
- [0112] • ATRP:原子转移自由基聚合;
- [0113] • MADIX:可逆的加成-断裂链转移法,使用转移活性的黄原酸酯;
- [0114] • 催化链转移(例如使用钴络合物);
- [0115] • 氮氧化物(nitroxide)(例如 TEMPO)介导的聚合;
- [0116] 其他合适的可控聚合法包括:
- [0117] • GTP:基团转移聚合;
- [0118] • 活性阳离子(开环)聚合;
- [0119] • 阴离子配位插入开环聚合;和
- [0120] • 活性阴离子(开环)聚合。

[0121] 可逆的加成-断裂转移(RAFT):通过在生长的聚合物自由基和休眠聚合物链之间快速链转移发生可控聚合反应。有关 RAFT 合成具有不同的聚合物几何形状的分散剂的综述文章在 QUINN J.F. 等的 Facile Synthesis of comb, star, and graft polymers via

reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization (通过可逆的加成-断裂链转移 (RAFT) 聚合合成梳状、星型和接枝聚合物的便利方法), Journal of Polymer Science, 部分 A: Polymer Chemistry, 第 40 卷, 2956-2966, 2002 中给出。

[0122] 基团转移聚合 (GTP): 用于合成 AB 嵌段共聚物的 GTP 法公开于 SPINELLI, Harry J 的 GTP and its use in water based pigment dispersants and emulsion stabilisers (GTP 及其在水基的颜料分散剂和乳化稳定剂中的用途), Proc. of 20th Int. Conf. Org. Coat. Sci. Technol, New Platz, N. Y., State Univ. N. Y., Inst. Mater. Sci., 第 511-518 页。

[0123] 树枝状聚合物的合成见述于文献。树枝状聚合物的合成参见 NEWCOME, G. R. 等的 Dendritic Molecules: Concepts, Synthesis, Perspectives (树枝状分子: 概念、合成、展望), VCH: WEINHEIM, 2001。超支化聚合描述于 BURCHARD, W. 的 Solution properties of branched macromolecules (支化大分子的溶液性质)。Advances in Polymer Science (聚合物科学进展), 1999, 第 143 卷, 第 11 期, 第 113-194 页。可通过 FLORY, P. J. 所公开的 Molecular size distribution in three-dimensional polymers. VI. Branched polymer containing A-R-Bf-1-type units (在三维聚合物中的分子大小分布, VI, 包含 A-R-Bf-1-型单元的支化聚合物), Journal of the American Chemical Society, 1952, 第 74 卷, 第 2718-1723 页的多官能缩聚制得超支化材料。

[0124] 如 WO 2005/012444 (CANON)、US 20050197424 (CANON) 和 US 20050176846 (CANON) 所公开的, 活性阳离子聚合例如用于合成聚乙烯基醚。阴离子配位开环聚合例如用于合成基于内酯的聚酯。活性阴离子开环聚合例如用于合成聚环氧乙烷大分子单体。

[0125] 通过链式反应机理进行自由基聚合 (FRP), 这类聚合基本由涉及自由基的四种不同类型的反应组成: (1) 由非自由基物质产生自由基 (引发), (2) 对取代的烯烃自由基加成 (增长), (3) 原子转移和原子夺取反应 (链转移和通过歧化反应终止), 和 (4) 自由基-自由基复合反应 (通过结合终止)。

[0126] 具有数个上述聚合物组成的聚合物分散剂公开于 US 6022908 (HP)、US 5302197 (DU PONT) 和 US 6528557 (XEROX)。

[0127] 合适的统计共聚物分散剂公开于 US 5648405 (DU PONT)、US 6245832 (FUJI XEROX)、US 6262207 (3M)、US 20050004262 (KAO) 和 US 6852777 (KAO)。

[0128] 合适的交替共聚物分散剂见述于 US 20030017271 (AKZONOBEL)。

[0129] 合适的嵌段共聚物分散剂见述于许多专利, 特别是包含疏水性嵌段和亲水性嵌段的嵌段共聚物分散剂。例如 US 5859113 (DU PONT) 公开了 AB 嵌段共聚物, US 6413306 (DU PONT) 公开了 ABC 嵌段共聚物。

[0130] 合适的接枝共聚物分散剂见述于 CA 2157361 (DU PONT) (疏水性聚合物骨架和亲水性侧链); 其他接枝共聚物分散剂公开于 US 6652634 (LEXMARK)、US 6521715 (DU PONT)。

[0131] 合适的支化共聚物分散剂见述于 US 6005023 (DU PONT)、US 6031019 (KAO)、US 6127453 (KODAK)。

[0132] 合适的树枝状共聚物分散剂例如见述于 US 6518370 (3M)、US 6258896 (3M)、WO 00/063305 (GEM GRAVURE)、US 6649138 (QUANTUM DOT)、US 2002256230 (BASF)、EP 1351759A (EFKA ADDITIVES) 和 EP 1295919A (KODAK)。

[0133] 适用于喷墨油墨的聚合物分散剂的设计公开于 SPINELLI, Harry J. 的 Polymeric Dispersants in InkJet technology(喷墨技术中的聚合物分散剂), Advanced Materials, 1998, 第 10 卷, 第 15 期, 第 1215-1218 页。

[0134] 用于制备聚合物分散剂的单体和 / 或低聚物可为在 Polymer Handbook(聚合物手册), 第 1+2 卷, 第 4 版, J. BRANDRUP 等编辑, Wiley-Interscience, 1999 中所述的任何单体和 / 或低聚物。

[0135] 用作颜料分散剂的聚合物包括天然存在的聚合物, 其具体的实例有: 蛋白质, 例如胶、明胶、酪蛋白和清蛋白; 天然存在的橡胶, 例如阿拉伯树胶和黄蓍胶; 葡糖苷, 例如皂苷; 藻酸和藻酸衍生物, 例如丙二醇藻酸盐; 和纤维素衍生物, 例如甲基纤维素、羧甲基纤维素和羟乙基纤维素; 羊毛和丝以及合成的聚合物。

[0136] 适用于合成聚合物分散剂的单体的实例有: 丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸(或其盐)、马来酸酐; (甲基)丙烯酸烷基酯(直链、支链和环烷基酯), 例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸环己酯和(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯; (甲基)丙烯酸芳基酯, 例如(甲基)丙烯酸苄酯和(甲基)丙烯酸苯酯; (甲基)丙烯酸羟烷基酯, 例如(甲基)丙烯酸羟乙酯和(甲基)丙烯酸羟丙酯; 含有其他类型的官能团(例如环氧乙烷、氨基、氟、聚环氧乙烷、磷酸酯-取代的)的(甲基)丙烯酸酯, 例如(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、丙烯酸三氟乙酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯和三丙二醇(甲基)丙烯酸酯磷酸酯; 烯丙基衍生物, 例如烯丙基缩水甘油基醚; 苯乙烯类化合物, 例如苯乙烯、4-甲基苯乙烯、4-羟基苯乙烯、4-乙酰基苯乙烯(acetostyrene)和苯乙烯磺酸; (甲基)丙烯腈; (甲基)丙烯酰胺(包括 N-单和 N, N-二取代的), 例如 N-苄基(甲基)丙烯酰胺; 顺丁烯二酰亚胺, 例如 N-苯基顺丁烯二酰亚胺; 乙烯基衍生物, 例如乙烯醇、乙烯基己内酰胺、乙烯基吡咯烷酮、乙烯基咪唑、乙烯基萘和乙烯基卤化物; 乙烯基醚, 例如乙烯基甲基醚; 羧酸的乙烯基酯, 例如乙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯和苯甲酸乙烯酯。通常的缩合型聚合物包括聚氨酯、聚酰胺、聚碳酸酯、聚醚、聚脲、聚亚胺、聚酰亚胺、聚酯、聚硅氧烷、酚醛树脂、脲醛树脂、三聚氰氨-甲醛树脂、聚硫醚、聚缩醛或其组合。

[0137] 合适的共聚物分散剂为丙烯酸 / 丙烯腈共聚物、乙酸乙烯酯 / 丙烯酸酯共聚物、丙烯酸 / 丙烯酸酯共聚物、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 / 丙烯酸酯共聚物、苯乙烯 / α -甲基苯乙烯 / 丙烯酸共聚物、苯乙烯 / α -甲基苯乙烯 / 丙烯酸 / 丙烯酸酯共聚物、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 / 乙烯共聚物、乙酸乙烯酯 / 脂肪酸 / 乙烯共聚物、乙酸乙烯酯 / 马来酸酯共聚物、乙酸乙烯酯 / 巴豆酸共聚物、乙酸乙烯酯 / 丙烯酸共聚物。

[0138] 共聚物分散剂的合适的化学物质还包括:

[0139] • 为聚(乙烯亚胺)与羧酸封端的聚酯(通过加聚制备)的缩合法产物的共聚物; 和

[0140] • 为多官能的异氰酸酯与以下物质的反应产物的共聚物:

[0141] - 被能与异氰酸酯反应的基团单取代的化合物, 例如聚酯;

[0142] - 包含两个能与异氰酸酯反应的基团的化合物(交联剂); 或

[0143] - 含有至少一个碱性环氮和能与异氰酸酯反应的基团的化合物。

[0144] 合适的聚合物分散剂的详细列举公开于 MC CUTCHEON, Functional Materials (功能材料), 北美版, Glen Rock, N. J. : Manufacturing Confectioner Publishing Co., 1990, 第 110-129 页。

[0145] 合适的颜料稳定剂还公开于 DE 19636382 (BAYER)、US5720802 (XEROX)、US 5713993 (DU PONT)、WO 96/12772 (XAAR)、US 5085689 (BASF)。

[0146] 可存在一种聚合物分散剂或两种或多种聚合物分散剂的混合物以进一步改进分散稳定性。有时表面活性剂还可用作颜料分散剂, 因此还可使用聚合物分散剂与表面活性剂的组合。

[0147] 聚合物分散剂可为非离子、阴离子或阳离子型的, 还可使用离子型分散剂的盐。

[0148] 优选聚合物分散剂的聚合度 DP 为 5-1000, 更优选为 10-500, 最优选为 10-100。

[0149] 优选聚合物分散剂的数均分子量 M_n 为 500-30000, 更优选为 1500-10000。

[0150] 优选聚合物分散剂的平均分子量 M_w 小于 100000, 更优选小于 50000, 最优选小于 30000。

[0151] 优选聚合物分散剂的聚合分散度 PD 小于 2, 更优选小于 1.75, 最优选小于 1.5。

[0152] 聚合物分散剂的商品实例有以下物质:

[0153] • DISPERBYK™ 分散剂, 得自 BYK CHEMIE GMBH;

[0154] • SOLSPERSE™ 分散剂, 得自 NOVEON;

[0155] • TEGO™ DISPERS™ 分散剂, 得自 DEGUSSA;

[0156] • EDAPLAN™ 分散剂, 得自 MÜNZING CHEMIE;

[0157] • ETHACRYL™ 分散剂, 得自 LYONDELL;

[0158] • GANEX™ 分散剂, 得自 ISP;

[0159] • DISPEX™ 和 EFKA™ 分散剂, 得自 CIBA SPECIALTYCHEMICALS INC;

[0160] • DISPONER™ 分散剂, 得自 DEUCHEM; 和

[0161] • JONCRYL™ 分散剂, 得自 JOHNSON POLYMER。

[0162] 特别优选的聚合物分散剂包括 Solsperser™ 分散剂 (得自 NOVEON)、Efka™ 分散剂 (得自 CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC) 和 Disperbyk™ 分散剂 (得自 BYK CHEMIE GMBH)。

[0163] 用于溶剂基的含颜料的分散体的特别优选的分散剂为 Solsperser™ 32000 和 39000, 得自 NOVEON。

[0164] 用于油基的含颜料的分散体的特别优选的分散剂为 Solsperser™ 11000、11200、13940、16000、17000 和 19000, 得自 NOVEON。

[0165] 用于可紫外固化的含颜料的分散体的特别优选的分散剂为 Solsperser™ 32000 和 39000 分散剂, 得自 NOVEON。

[0166] 优选聚合物分散剂的用量为颜料重量的 2-600%, 更优选为 5-200%。

[0167] 分散介质

[0168] 在一个实施方案中, 分散介质由一种或多种有机溶剂组成。合适的有机溶剂包括醇、酮、酯、醚、二醇和聚二醇及其衍生物、内酯、含氮溶剂例如酰胺。优选使用这些溶剂中的一种或多种的混合物。

[0169] 合适的醇的实例有甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、庚醇、辛醇、环己醇、苄醇、

苯基乙醇、苯基丙醇、糠醇、茴香醇和氟代醇。

[0170] 合适的酮的实例有丙酮、甲乙酮、甲基正丙基酮、甲基异丙基酮、甲基正丁基酮、甲基异丁基酮、甲基正戊基酮、甲基异戊基酮、二乙基酮、乙基正丙基酮、乙基异丙基酮、乙基正丁基酮、乙基异丁基酮、二正丙基酮、二异丁基酮、环己酮、甲基环己酮、异佛尔酮、2,4-戊二酮和六氟丙酮。

[0171] 合适的酯的实例有乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、乙酸己酯、乙酸辛酯、乙酸苄酯、乙酸苯氧基乙酯、乙酸乙基苯酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丙酯、乳酸丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸苄酯、碳酸亚乙酯、碳酸 1,2-亚丙酯、乙酸戊酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸丁酯、月桂酸丁酯、肉豆蔻酸异丙酯、棕榈酸异丙酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、丙二酸二乙酯、丙二酸二丙酯、丁二酸二乙酯、丁二酸二丁酯、戊二酸二乙酯、己二酸二乙酯、己二酸二丁酯和癸二酸二乙酯。

[0172] 合适的醚的实例有丁基苯基醚、苄基乙基醚、己醚、乙醚、二丙基醚、四氢呋喃和二噁烷。

[0173] 合适的二醇和聚二醇的实例有乙二醇、二甘醇、三甘醇、丙二醇、二丙二醇和三丙二醇。

[0174] 合适的二醇和聚二醇衍生物的实例有醚，例如亚烷基二醇单烷基醚、亚烷基二醇二烷基醚、聚亚烷基二醇单烷基醚、聚亚烷基二醇二烷基醚；和前述二醇醚的酯，例如乙酸酯和丙酸酯，在二烷基醚的情况下，仅一个醚官能团可被酯化（产生混合醚/酯）或两个醚官能团可被酯化（产生二烷基酯）。

[0175] 合适的亚烷基二醇单烷基醚的实例有乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单丙基醚、乙二醇单丁基醚、乙二醇单己基醚、乙二醇单 2-乙基-己基醚、乙二醇单苯基醚、丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚、丙二醇单正丙基醚、丙二醇单正丁基醚、丙二醇单异丁基醚、丙二醇单叔丁基醚和丙二醇单苯基醚。

[0176] 合适的亚烷基二醇二烷基醚的实例有乙二醇二甲基醚、乙二醇二乙基醚、乙二醇甲基乙基醚、乙二醇二丁基醚、丙二醇二甲基醚、丙二醇二乙基醚和丙二醇二丁基醚。

[0177] 合适的聚亚烷基二醇单烷基醚的实例有二甘醇单甲基醚、二甘醇单乙基醚、二甘醇单正丙基醚、二甘醇单正丁基醚、二甘醇单己基醚、三甘醇单甲基醚、三甘醇单乙基醚、三甘醇单丁基醚、二丙二醇单甲基醚、二丙二醇单乙基醚、二丙二醇正丙基醚、二丙二醇单正丁基醚、二丙二醇单叔丁基醚、三丙二醇单甲基醚、三丙二醇单乙基醚、三丙二醇单正丙基醚和三丙二醇单正丁基醚。

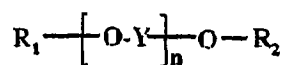
[0178] 合适的聚亚烷基二醇二烷基醚的实例有二甘醇二甲基醚、三甘醇二甲基醚、四甘醇二甲基醚、二甘醇二乙基醚、三甘醇二乙基醚、四甘醇二乙基醚、二甘醇甲基乙基醚、三甘醇甲基乙基醚、四甘醇甲基乙基醚、二甘醇二正丙基醚、二甘醇二异丙基醚、二丙二醇二甲基醚、二丙二醇二乙基醚、二丙二醇二正丙基醚、二丙二醇二叔丁基醚、三丙二醇二甲基醚和三丙二醇二乙基醚。

[0179] 合适的二醇酯的实例有乙二醇单甲基醚乙酸酯、乙二醇单乙基醚乙酸酯、乙二醇单丙基醚乙酸酯、乙二醇单丁基醚乙酸酯、二甘醇单乙基醚乙酸酯、二甘醇单丁基醚乙酸酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇单乙基醚乙酸酯、二丙二醇单甲基醚乙酸酯和丙二醇单

甲基醚丙酸酯。

[0180] 用于本发明的颜料分散体和喷墨油墨的优选的溶剂为式 (PAG) 表示的一种或多种聚亚烷基二醇二烷基醚：

[0181]



[0182] 式 (PAG)

[0183] 其中，

[0184] R_1 和 R_2 各自独立选自具有 1-4 个碳原子的烷基；

[0185] Y 表示亚乙基和 / 或亚丙基；其中对于第一聚亚烷基二醇二烷基醚，n 为选自 4-20 的整数；对于第二聚亚烷基二醇二烷基醚，n 为选自 5-20 的整数。

[0186] 优选式 (PAG) 的聚亚烷基二醇二烷基醚的烷基 R_1 和 R_2 表示甲基和 / 或乙基。最优选烷基 R_1 和 R_2 均为甲基。

[0187] 在一个优选的实施方案中，式 (PAG) 的聚亚烷基二醇二烷基醚为聚乙二醇二烷基醚。

[0188] 在另一个优选的实施方案中，2 种、3 种、4 种或更多的聚亚烷基二醇二烷基醚（更优选聚乙二醇二烷基醚）的混合物存在于颜料分散体或喷墨油墨中。

[0189] 适用于颜料分散体的聚亚烷基二醇二烷基醚的混合物包括分子量为至少 200 的聚乙二醇二甲基醚的混合物，例如 Polyglycol DME200™、Polyglycol DME 250™ 和 Polyglycol DME 500™，得自 CLARIANT。优选用于非水性喷墨油墨的聚亚烷基二醇二烷基醚的平均分子量为 200-800，更优选不存在分子量大于 800 的聚亚烷基二醇二烷基醚。优选聚亚烷基二醇二烷基醚的混合物在室温下为均相液体混合物。

[0190] 合适的商品二醇醚溶剂包括 Cellosolve™ 溶剂和 Carbitol™ 溶剂（得自 UNION CARBIDE）、Ektasolve™ 溶剂（得自 EASTMAN）、Dowanol™ 溶剂（得自 DOW）、Oxitoll™ 溶剂、Dioxitoll™ 溶剂、Proxitoll™ 溶剂和 Diproxitol™ 溶剂（得自 SHELL CHEMICAL）和 Arcosolv™ 溶剂（得自 LYONDELL）。

[0191] 内酯为具有通过酯键形成的环结构的化合物，且可为 γ -内酯（5-元环结构）、 δ -内酯（6-元环结构）或 ϵ -内酯（7-元环结构）类型。内酯的合适的实例有 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、 γ -己内酯、 γ -庚内酯、 γ -辛内酯、 γ -壬内酯、 γ -癸内酯、 γ -十一内酯、 δ -戊内酯、 δ -己内酯、 δ -庚内酯、 δ -辛内酯、 δ -壬内酯、 δ -癸内酯、 δ -十一内酯和 ϵ -己内酯。

[0192] 含氮有机溶剂的合适的实例有 2-吡咯烷酮、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、乙腈和 N,N-二甲基十二烷酰胺。

[0193] 在另一个实施方案中，分散介质包含单独使用或与一种或多种有机溶剂组合使用的油型液体。合适的有机溶剂包括醇、酮、酯、醚、二醇和聚二醇及其衍生物、内酯、含氮溶剂例如酰胺、高级脂肪酸酯和上述用于溶剂基的分散介质的一种或多种溶剂的混合物。

[0194] 优选极性溶剂的量低于油的量。优选有机溶剂具有高沸点，优选超过 200℃。合适的组合的实例公开于 EP 0808347A (XAAR) 特别使用油醇，EP 1157070A (MARCONI DATA SYSTEMS) 使用油和挥发性有机溶剂的组合。

[0195] 合适的油包括饱和烃及不饱和烃、芳香油、石蜡油、精制石蜡油、环烷油、精制环烷

油、氢化处理的轻油或重油、植物油、白油、石脑油、卤素取代的烃、聚硅氧烷及其衍生物和混合物。

[0196] 烃可选自直链或支链脂族烃、脂环族烃和芳烃。烃的实例有饱和烃,例如正己烷、异己烷、正壬烷、异壬烷、十二烷和异十二烷;不饱和烃,例如 1-己烯、1-庚烯和 1-辛烯;环状饱和烃,例如环己烷、环庚烷、环辛烷、环癸烷和萘烷;环状不饱和烃,例如环己烯、环庚烯、环辛烯、1,3,5,7-环辛四烯和环十二碳烯;和芳烃,例如苯、甲苯、二甲苯、萘、菲、蒽及其衍生物。在文献中通常使用术语石蜡油。合适的石蜡油可为正链烷烃型(辛烷和更高级烷烃)、异链烷烃(异辛烷和更高级异烷烃)和环烷烃(环辛烷和更高级环烷烃)和各种链烷烃油的混合物。术语“液体石蜡”通常用于指主要包含正链烷烃、异链烷烃和单环烷烃的三种组分的混合物,如 US 6730153(SAKATA INX)所述,通过由硫酸洗涤等高度精炼较易挥发的润滑油馏分制得。合适的烃还描述为脱芳构石油馏出物。

[0197] 卤代烃的合适的实例有二氯甲烷、氯仿、四氯甲烷和甲基氯仿。卤素取代的烃的其他合适的实例有全氟烷烃、基于氟的惰性液体和氟烃碘化物。

[0198] 硅油的合适的实例有二烷基聚硅氧烷(例如六甲基二硅氧烷、四甲基二硅氧烷、八甲基三硅氧烷、六甲基三硅氧烷、七甲基三硅氧烷、十甲基四硅氧烷、三氟丙基七甲基三硅氧烷、二乙基四甲基二硅氧烷)、环状二烷基聚硅氧烷(例如六甲基环三硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、四甲基环四硅氧烷、四(三氟丙基)四甲基环四硅氧烷)和甲基苯基硅油。

[0199] 白油为用于石蜡油(white mineral oil)的术语,为由饱和脂族和脂环族非极性烃组成的高度精炼的矿物油。白油为疏水、无色、无味、无嗅的,且长时间后不改变颜色。

[0200] 植物油包括半干性油,例如豆油、棉子油、葵花油、菜子油、芥子油、芝麻油和玉米油;非干性油,例如橄榄油、花生油和山茶油;和干性油,例如亚麻子油和红花油,其中这些植物油可单独使用或以其混合物形式使用。

[0201] 其他合适的油的实例有石油润滑油、非干性油和半干性油。

[0202] 市售可得的合适的油包括脂族烃型,例如 Isopr™ 系列(异链烷烃)和 Varsol/Naphtha 系列(得自 EXXON CHEMICAL)、Soltrol™ 系列和烃(得自 CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL)和 Shellsol™ 系列(得自 SHELL CHEMICALS)。

[0203] 合适的商品正链烷烃包括 Norpar™ 系列,得自 EXXON MOBILCHEMICAL。

[0204] 合适的商品环烷烃包括 Nappar™ 系列,得自 EXXON MOBILCHEMICAL。

[0205] 合适的商品脱芳构石油馏出物包括 EXXSOL™ D 型,得自 EXXON MOBIL CHEMICAL。

[0206] 合适的商品氟取代的烃包括氟烃,得自 DAIKIN INDUSTRIES LTD, Chemical Division。

[0207] 合适的商品硅油包括液体聚硅氧烷系列,得自 SHIN-ETSUCHEMICAL, Silicone Division。

[0208] 合适的商品白油包括 Witco™ 白油,得自 CROMPTON CORPORATION。

[0209] 如果非水性颜料分散体为可固化颜料分散体,则分散介质包含一种或多种单体和/或低聚物以制得液体分散介质。有时可最好加入少量有机溶剂以改进分散剂的溶解。有机溶剂的含量应低于喷墨油墨总重量的 20%。在其他情况下,可最好加入少量水,例如用于改进喷墨油墨在亲水性表面上的铺展,但优选喷墨油墨不包含水。

[0210] 优选的有机溶剂包括醇、芳烃、酮、酯、脂族烃、高级脂肪酸、卡必醇、溶纤剂、高级

脂肪酸酯。合适的醇包括甲醇、乙醇、丙醇、1-丁醇、1-戊醇、2-丁醇和叔丁醇。合适的芳烃包括甲苯和二甲苯。合适的酮包括甲乙酮、甲基异丁基酮、2,4-戊二酮和六氟丙酮。还可使用乙二醇、乙二醇醚、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺。

[0211] 在可固化喷墨油墨的情况下,优选分散介质由单体和/或低聚物组成。

[0212] 单体和低聚物

[0213] 任何单体或低聚物可用于作用于可固化喷墨油墨的可固化化合物。还可使用单体、低聚物和/或预聚物的组合。单体、低聚物和/或预聚物可具有不同的官能度,且可使用包括单-、二-、三-和更高官能度的单体、低聚物和/或预聚物的组合的混合物。可通过变化单体与低聚物之间的比率来调节喷墨油墨的粘度。

[0214] 可使用常规的自由基聚合、使用光酸或光碱发生剂的光固化体系或光诱导交替共聚中的任一种方法。通常优选自由基聚合和阳离子聚合,还可使用不需要引发剂的光诱导交替共聚。此外,这些体系的组合的杂体系也是有效的。

[0215] 由于没有氧抑制聚合,因此阳离子聚合效率优异,但昂贵且聚合慢,特别是在相对湿度高的条件下。如果使用阳离子聚合,优选环氧化合物与氧杂环丁烷化合物一起使用,以提高聚合速率。自由基聚合为优选的聚合方法。

[0216] 可使用本领域公知的任何可聚合化合物。在可辐射固化的喷墨油墨中,特别优选用作可辐射固化的化合物的为单官能和/或多官能的丙烯酸酯单体、低聚物或预聚物,例如丙烯酸异戊酯、丙烯酸硬脂酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸癸酯、isoamylstyrylate、丙烯酸异硬脂酯、2-乙基己基-二甘醇丙烯酸酯、丙烯酸2-羟基丁酯、2-丙烯酸酰氧基乙基六氢邻苯二甲酸、丙烯酸丁氧基乙酯、乙氧基二甘醇丙烯酸酯、甲氧基二甘醇丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯、甲氧基丙二醇丙烯酸酯、丙烯酸苯氧基乙酯、丙烯酸四氢糠酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸2-羟基乙酯、丙烯酸2-羟基丙酯、丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙酯、乙烯基醚丙烯酸酯、乙烯基醚乙氧基(甲基)丙烯酸酯、2-丙烯酸酰氧基乙基琥珀酸、2-丙烯酸酰氧基乙基邻苯二甲酸、2-丙烯酸酰氧基乙基-2-羟基乙基-邻苯二甲酸、内酯改性的柔性丙烯酸酯、丙烯酸叔丁基环己酯、三甘醇二丙烯酸酯、四甘醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、聚丙二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,9-壬二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、二羟甲基三环癸烷二丙烯酸酯、双酚A EO(环氧乙烷)加成物二丙烯酸酯、双酚A PO(环氧丙烷)加成物二丙烯酸酯、羟基新戊酸酯新戊二醇二丙烯酸酯(hydroxypivalate neopentyl glycol diacrylate)、丙氧基化的新戊二醇二丙烯酸酯、烷氧基化的二羟甲基三环癸烷二丙烯酸酯、聚丁二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、EO改性的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三(丙二醇)三丙烯酸酯、己内酯改性的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇乙氧基四乙酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、二(三羟甲基丙烷)四丙烯酸酯、甘油丙氧基三丙烯酸酯、己内酰胺改性的二季戊四醇六丙烯酸酯或N-乙烯基酰胺例如N-乙烯基己内酰胺或N-乙烯基甲酰胺;或丙烯酰胺或取代的丙烯酰胺例如丙烯酰基吗啉。

[0217] 其他合适的单官能的丙烯酸酯包括己内酯丙烯酸酯、环状三羟甲基丙烷缩甲醛丙烯酸酯、乙氧基化的壬基酚丙烯酸酯、丙烯酸异癸酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸辛基癸酯、烷氧基化的苯酚丙烯酸酯、丙烯酸十三烷基酯和烷氧基化的环己酮二甲醇二丙烯酸酯。

[0218] 其他合适的二官能的丙烯酸酯包括烷氧基化的环己酮二甲醇二丙烯酸酯、烷氧基化的己二醇二丙烯酸酯、二噁烷二醇二丙烯酸酯、二噁烷二醇二丙烯酸酯、环己酮二甲醇二丙烯酸酯、二甘醇二丙烯酸酯和新戊二醇二丙烯酸酯。

[0219] 其他合适的三官能的丙烯酸酯包括丙氧基化的甘油三丙烯酸酯和丙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。

[0220] 其他更高官能的丙烯酸酯包括二(三羟甲基丙烷)四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、乙氧基化的季戊四醇四丙烯酸酯、甲氧基化的乙二醇丙烯酸酯和丙烯酸酯。

[0221] 此外,相应于上述丙烯酸酯的甲基丙烯酸酯可与这些丙烯酸酯一起使用。由于其较高的灵敏度和对受墨体表面的粘附性较高,优选甲基丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯、甲氧基三甘醇甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸苯氧基乙酯、甲基丙烯酸环己酯、四甘醇二甲基丙烯酸酯和聚乙二醇二甲基丙烯酸酯。

[0222] 此外,所述喷墨油墨还可包含可聚合低聚物。这些可聚合低聚物的实例有环氧丙烯酸酯、脂族聚氨酯丙烯酸酯、芳族聚氨酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯和直链丙烯酸类低聚物。

[0223] 苯乙烯化合物的合适的实例有苯乙烯、对甲基苯乙烯、对甲氧基苯乙烯、 β -甲基苯乙烯、对甲基- β -甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和对甲氧基- β -甲基苯乙烯。

[0224] 乙烯基萘化合物的合适的实例有1-乙烯基萘、 α -甲基-1-乙烯基萘、 β -甲基-1-乙烯基萘、4-甲基-1-乙烯基萘和4-甲氧基-1-乙烯基萘。

[0225] N-乙烯基杂环化合物的合适的实例有N-乙烯基呋唑、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基吡啶、N-乙烯基吡咯、N-乙烯基吩噻嗪、N-乙烯基N-乙酰苯胺、N-乙烯基乙基乙酰胺、N-乙烯基琥珀酰亚胺、N-乙烯基邻苯二甲酰亚胺、N-乙烯基己内酰胺和N-乙烯基咪唑。

[0226] 所述喷墨油墨的可阳离子聚合的化合物可为一种或多种单体、一种或多种低聚物或其组合。

[0227] 可阳离子固化的化合物的合适的实例可参见J.V.Crivello的Advances in Polymer Science(聚合物科学发展),62,第1-47页(1984)。

[0228] 可阳离子固化的化合物可包含至少一种烯烃、硫醚、缩醛、氧杂硫杂环己烷、硫杂环丁烷、氮杂环丁烷、N-、O-、S-或P-杂环、醛、内酰胺或环状酯基。

[0229] 可阳离子聚合的化合物的实例有单体和/或低聚物环氧化物、乙烯基醚、苯乙烯、氧杂环丁烷、噁唑啉、乙烯基萘、N-乙烯基杂环化合物、四氢糠基化合物。

[0230] 可阳离子聚合的单体可为单-、二-或多官能的单体或其混合物。

[0231] 具有至少一个环氧基的合适的可阳离子固化的化合物列于“Handbook of Epoxy Resins(环氧树脂手册)”,Lee和Neville,McGrawHill Book Company,New York(1967)以及“Epoxy Resin Technology(环氧树脂技术)”,P.F.Bruins,John Wiley & Sons New York(1968)。

[0232] 具有至少一个环氧基的可阳离子固化的化合物的实例有1,4-丁二醇二缩水甘油基醚、3-(双(缩水甘油基氧基甲基)甲氧基)-1,2-丙二醇、氧化苧烯、(2-联苯基)·缩水甘油基醚、3',4'-环氧环己烷甲酸3,4-环氧环己基甲酯、表氯醇-双酚S基的环氧化物、环氧化的苯乙烯类化合物和更多表氯醇-双酚F和A基的环氧化物和环氧化的线型酚醛树脂。

[0233] 在分子中包含至少两个环氧基的合适的环氧化合物为脂环族聚环氧化物、多元酸的聚缩水甘油基酯、多元醇的聚缩水甘油基醚、聚氧化烯二醇的聚缩水甘油基醚、芳族多元醇的聚缩水甘油基酯、芳族多元醇的聚缩水甘油基醚、聚氨酯聚环氧化物和聚环氧聚丁二烯。

[0234] 脂环族双环氧化物的实例有环氧化物和羟基组分（例如二醇、多元醇或乙烯基醚）的共聚物，例如 3',4'-环氧环己基甲酸 3,4-环氧环己基甲酯、双(3,4-环氧环己基甲基)己二酸酯、苧烯双环氧化物、六氢邻苯二甲酸的二缩水甘油基酯。

[0235] 具有至少一个乙烯基醚基团的乙烯基醚的实例有乙基乙烯基醚、正丁基乙烯基醚、异丁基乙烯基醚、十八烷基乙烯基醚、环己基乙烯基醚、丁二醇二乙烯基醚、羟基丁基乙烯基醚、环己烷二甲醇单乙烯基醚、苯基乙烯基醚、对甲基苯基乙烯基醚、对甲氧基苯基乙烯基醚、 α -甲基苯基乙烯基醚、 β -甲基异丁基乙烯基醚和 β -氯异丁基乙烯基醚、二甘醇二乙烯基醚、三甘醇二乙烯基醚、正丙基乙烯基醚、异丙基乙烯基醚、十二烷基乙烯基醚、二甘醇单乙烯基醚、环己烷二甲醇二乙烯基醚、苯甲酸 4-(乙烯氧基)丁酯、己二酸双[4-(乙烯氧基)丁酯]、丁二酸双[4-(乙烯氧基)丁酯]、苯甲酸 4-(乙烯氧基甲基)环己基甲酯、间苯二甲酸双[4-(乙烯氧基)丁酯]、戊二酸双[4-(乙烯氧基甲基)环己基甲酯]、偏苯三酸三[4-(乙烯氧基)丁酯]、4-(乙烯氧基)丁基滑石(steatite)、双氨基甲酸双[4-(乙烯氧基)丁基]己二酯、对苯二甲酸双[4-(乙烯氧基)甲基]环己基]甲酯]、间苯二甲酸双[4-(乙烯氧基)甲基]环己基]甲酯]、(4-甲基-1,3-亚苯基)双氨基甲酸双[4-(乙烯氧基)丁酯]、(亚甲基二-4,1-亚苯基)双氨基甲酸双[4-(乙烯氧基)丁酯]和 3-氨基-1-丙醇乙烯基醚。

[0236] 具有至少一个氧杂环丁烷基团的氧杂环丁烷化合物的合适的实例有 3-乙基-3-羟基(hydroloxy)甲基-1-氧杂环丁烷、低聚物混合物 1,4-双[3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲氧基]甲基]苯、3-乙基-3-苯氧基甲基-氧杂环丁烷、双([1-乙基(3-氧杂环丁烷基(oxetanil))]甲基)醚、3-乙基-3-[(2-乙基己氧基)甲基]氧杂环丁烷、3-乙基-[(三-乙氧基甲硅烷基丙氧基)甲基]氧杂环丁烷和 3,3-二甲基-2(对甲氧基-苯基)-氧杂环丁烷。

[0237] 可用于可辐射固化和可阳离子固化的组合物的一类优选的单体和低聚物为例如 US 6310115(AGFA)中所述的乙烯基醚丙烯酸酯，该专利通过引用结合到本文中来。特别优选的化合物为(甲基)丙烯酸 2-(2-乙烯氧基乙氧基)乙酯，最优选的化合物为丙烯酸 2-(2-乙烯氧基乙氧基)乙酯。

[0238] 引发剂

[0239] 优选可固化喷墨油墨还包含引发剂。引发剂通常引发聚合反应。所述引发剂可为热引发剂，但优选为光引发剂。比起单体、低聚物和/或预聚物，光引发剂需要较少的能量活化便能形成聚合物。适用于可固化喷墨油墨的光引发剂可为 Norrish I 型引发剂、Norrish II 型引发剂或光酸发生剂。

[0240] 适用于可固化喷墨油墨的热引发剂包括过氧苯甲酸叔戊酯、4,4-偶氮双(4-氰基戊酸)、1,1'-偶氮双(环己腈)、2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN)、过氧化苯甲酰、2,2-双(叔丁基过氧)丁烷、1,1-双(叔丁基过氧)环己烷、1,1-双(叔丁基过氧)环己烷、2,5-双(叔丁基过氧)-2,5-二甲基己烷、2,5-双(叔丁基过氧)-2,5-二甲基-3-己炔、双

(1-(叔丁基过氧)-1-甲基乙基)苯、1,1-双(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、叔丁基过氧化氢、过乙酸叔丁酯、叔丁基过氧化物、过氧苯甲酸叔丁酯、碳酸叔丁基过氧异丙酯、氢过氧化枯烯、过氧化环己酮、过氧化二枯基、过氧化月桂酰、2,4-戊二酮过氧化物、过乙酸和过硫酸钾。

[0241] 光引发剂或光引发剂体系吸收光,产生引发物质,例如自由基和阳离子。自由基和阳离子为高能量物质,诱导单体、低聚物和聚合物聚合以及多官能的单体和低聚物聚合,从而还诱导交联。

[0242] 可通过变化波长或强度,在两步中实现用光化辐射进行照射。在这种情况下,优选一起使用两种类型的光引发剂。

[0243] 还可使用不同类型的引发剂(例如光引发剂和热引发剂)的组合。

[0244] 优选的 Norrish I 型引发剂选自苯偶姻醚、苯偶酰缩酮、 α , α -二烷氧基苯乙酮、 α -羟基烷基苯酮、 α -氨基烷基苯酮、酰基氧化膦、酰基硫化膦、 α -卤代酮、 α -卤代酮和 α -卤代苯基乙醛酸酯。

[0245] 优选的 Norrish II 型引发剂选自二苯酮、噻吨酮、1,2-二酮和蒽醌。优选的共引发剂选自脂族胺、芳族胺和硫醇。叔胺、杂环硫醇和 4-二烷基氨基-苯甲酸为特别优选的共引发剂。

[0246] 合适的光引发剂公开于 CRIVELLO, J. V. 等的 VOLUME III: Photoinitiators for Free Radical Cationic(第 III 卷:用于自由基阳离子的光引发剂),第 2 版, BRADLEY, G. 编辑。London, UK: John Wiley and Sons Ltd, 1998。第 287-294 页。

[0247] 光引发剂的具体实例可包括但不限于以下化合物或其组合:二苯酮和取代的二苯酮、1-羟基环己基苯基酮、噻吨酮例如异丙基噻吨酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮、2-苄基-2-二甲基氨基-(4-吗啉代苯基)丁-1-酮、苯偶酰二甲基缩酮、双(2,6-二甲基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙-1-酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙-1-酮或 5,7-二碘-3-丁氧基-6-荧光酮、氟化二苯基碘鎓和六氟磷酸三苯基硫鎓。

[0248] 合适的商品光引发剂包括 Irgacure[™] 184、Irgacure[™] 500、Irgacure[™] 907、Irgacure[™] 369、Irgacure[™] 1700、Irgacure[™] 651、Irgacure[™] 819、Irgacure[™] 1000、Irgacure[™] 1300、Irgacure[™] 1870、Darocur[™] 1173、Darocur[™] 2959、Darocur[™] 4265 和 Darocur[™] ITX, 得自 CIBA SPECIALTY CHEMICALS; Lucerin TPO, 得自 BASF AG; Esacure[™] KT046、Esacure[™] KIP 150、Esacure[™] KT37 和 Esacure[™] EDB, 得自 LAMBERTI; H-Nu[™] 470 和 H-Nu[™] 470X, 得自 SPECTRAGROUP Ltd.。

[0249] 合适的阳离子光引发剂包括当暴露于紫外和/或可见光时形成足以引发聚合的非质子酸或布朗斯台德酸的化合物。使用的光引发剂可为单一化合物、两种或多种活性化合物的混合物或两种或多种不同化合物的组合,即共引发剂。合适的阳离子光引发剂的非限制性的实例有芳基重氮盐、二芳基碘鎓盐、三芳基硫鎓盐、三芳基硒鎓盐等。

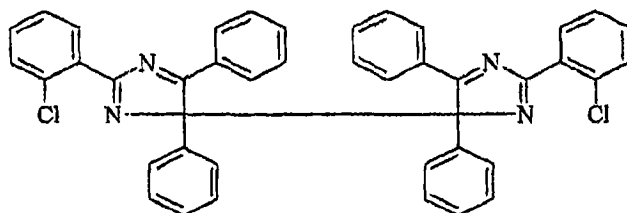
[0250] 所述可固化喷墨油墨可包含含有一种或多种光引发剂和一种或多种将能量转移至光引发剂的增感剂的光引发剂体系。合适的增感剂包括可光还原的咕吨、芴、苯并咕吨、苯并噻吨、噻嗪、噁嗪、香豆素、焦宁、卟啉、吡啶、偶氮、重氮、花青、部花青、二芳基甲基、三芳基甲基、蒽醌、苯二胺、苯并咪唑、荧光染料、喹啉、四唑、萘酚、联苯胺、若丹明、靛蓝和/

或阴丹士林染料。在每种情况下,通常增感剂的量为可固化喷墨油墨总重量的 0.01-15%,优选为 0.05-5%。

[0251] 为了进一步提高光敏性,可固化喷墨油墨可另外包含共引发剂。例如二茂钛和三氯甲基-均三嗪的组合、二茂钛和酮肟醚的组合以及吡啶和三氯甲基-均三嗪的组合为已知的。通过加入二亚苄基丙酮或氨基酸衍生物可进一步提高灵敏度。在每种情况下,一种或多种共引发剂的量通常为可固化喷墨油墨总重量的 0.01-20%,优选为 0.05-10%。

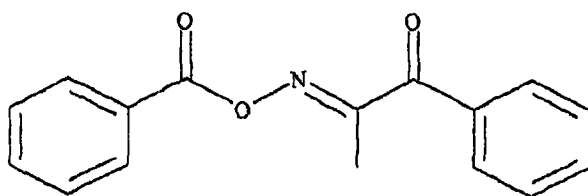
[0252] 优选的引发剂体系为在共引发剂(例如 2-巯基苯并噻唑)存在下,相应于以下化学式的 2,2'-双(邻氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-(7Cl,8Cl)4,4'-二-4H-咪唑:

[0253]



[0254] 另一种类型的优选的引发剂为肟酯。合适的实例具有以下化学式:

[0255]



[0256] 引发剂的量优选为可固化液体总重量的 0.3-50%,更优选为可固化喷墨油墨总重量的 1-15%。

[0257] 可通过变化波长或强度在两步中实现用光化辐射进行照射。在这种情况下,优选一起使用两种类型的光引发剂。

[0258] 抑制剂

[0259] 所述可辐射固化的喷墨油墨可包含聚合反应抑制剂。合适的聚合反应抑制剂包括苯酚型抗氧化剂、受阻胺光稳定剂、荧光体(phosphor)型抗氧化剂、通常用于(甲基)丙烯酸酯单体的氢醌单甲基醚,且还可使用氢醌、叔丁基儿茶酚、连苯三酚。

[0260] 合适的商品抑制剂例如有 Sumilizer™ GA-80、Sumilizer™ GM 和 Sumilizer™ GS, Sumitomo Chemical Co.Ltd. 生产;Genorad™ 16、Genorad™ 18 和 Genorad™ 20, 得自 Rahn AG;Irgastab™ UV10、Irgastab™ UV22、Tinuvin™ 460 和 CGS20, 得自 Ciba SpecialtyChemicals;Floorstab™ UV 系列(UV-1、UV-2、UV-5 和 UV-8), 得自 Kromachem Ltd;Additol™ S 系列(S100、S110、S120 和 S130), 得自 Cytec Surface Specialties。

[0261] 由于过量加入这些聚合抑制剂降低油墨固化的灵敏度,优选在共混前确定能防止聚合的量。优选聚合反应抑制剂的量低于油墨总重量的 2%。

[0262] 连接料

[0263] 优选非水性喷墨油墨组合物包含连接料树脂。连接料用作粘度控制剂,且还提供相对于聚合物树脂底材(例如聚氯乙烯底材,也称为乙烯基底材)的固定能力

(fixability)。必须选择在溶剂中具有良好溶解度的连接料。

[0264] 连接料树脂的合适的实例有丙烯酸类树脂、改性的丙烯酸类树脂、苯乙烯丙烯酸类树脂、丙烯酸类共聚物、丙烯酸酯树脂、醛树脂、松香、松香酯、改性的松香和改性的松香树脂、乙酰基聚合物、缩醛树脂例如聚乙烯基缩丁醛、酮树脂、酚醛树脂和改性的酚醛树脂、马来酸类树脂和改性的马来酸类树脂、萜烯树脂、聚酯树脂、聚酰胺树脂、聚氨酯树脂、环氧树脂、乙烯基树脂、氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物树脂、纤维素型树脂例如硝基纤维素、纤维素乙酰丙酸酯、纤维素乙酸酯丁酸酯和乙烯基甲苯- α -甲基苯乙烯共聚物树脂。这些连接料可单独使用或以其混合物形式使用。优选连接料为形成薄膜的热塑性树脂。

[0265] 在喷墨油墨中连接料树脂的量优选为喷墨油墨总重量的 0.1-30%，更优选为 1-20%，最优选为 2-10%。

[0266] 表面活性剂

[0267] 所述喷墨油墨可包含至少一种表面活性剂。所述表面活性剂可为阴离子、阳离子、非离子或两性离子型的，且通常加入的总量小于喷墨油墨总重量的 20%，特别是总量小于喷墨油墨总重量的 10%。

[0268] 合适的表面活性剂包括氟化的表面活性剂、脂肪酸盐、高级醇的酯盐、烷基苯磺酸盐、高级醇的磺基琥珀酸酯盐和磷酸酯盐（例如十二烷基苯磺酸钠和二辛基磺基琥珀酸钠）、高级醇的环氧乙烷加成物、烷基酚的环氧乙烷加成物、多元醇脂肪酸酯的环氧乙烷加成物和乙炔二醇 (acetylene glycol) 及其环氧乙烷加成物（例如聚氧乙烯壬基苯基醚和 SURFYNOL™104、104H、440、465 和 TG，得自 AIRPRODUCTS & CHEMICALS INC.）。

[0269] 对于非水性喷墨油墨，优选的表面活性剂选自含氟表面活性剂（例如氟化烃）和聚硅氧烷表面活性剂。聚硅氧烷通常为硅氧烷，且可为烷氧基化的、聚醚改性的、聚醚改性羟基官能的、胺改性的、环氧改性的和其他改性或其组合。优选的硅氧烷为聚合物，例如聚二甲基硅氧烷。

[0270] 在可固化喷墨油墨中，氟化的化合物或聚硅氧烷化合物可用作表面活性剂，优选使用可交联的表面活性剂。具有表面活性作用的可聚合单体包括聚硅氧烷改性的丙烯酸酯、聚硅氧烷改性的甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯化的硅氧烷、聚醚改性的丙烯酸改性的硅氧烷、氟化的丙烯酸酯和氟化的甲基丙烯酸酯。具有表面活性作用的可聚合单体可为单-、二-、三-或更高官能的（甲基）丙烯酸酯或其混合物。

[0271] 湿润剂 / 渗透剂

[0272] 合适的湿润剂包括三醋精、N-甲基-2-吡咯烷酮、甘油、脲、硫脲、亚乙基脲、烷基脲、烷基硫脲、二烷基脲和二烷基硫脲、二醇包括乙二醇、丙二醇 (propanediol)、丙三醇、丁二醇、戊二醇和己二醇、二醇包括丙二醇 (propylene glycol)、聚丙二醇、乙二醇、聚乙二醇、二甘醇、四甘醇及其混合物和衍生物。优选的湿润剂为三甘醇单丁基醚、甘油和 1,2-己二醇。优选加至喷墨油墨制剂的湿润剂的量为制剂重量的 0.1-40%，更优选为制剂重量的 0.1-10%，最优选为制剂重量的约 4.0-6.0%。

[0273] 含颜料的喷墨油墨的制备

[0274] 可在分散剂存在下，通过将颜料在分散介质中沉淀或研磨来制备喷墨油墨。

[0275] 混合装置可包括加压捏合机、敞开式捏合机、行星式混合机、溶解器和 Dalton Universal 混合机。合适的研磨和分散装置为球磨、珠磨、胶体磨、高速分散器、双辊机、珠磨

机、调油器和三辊机。还可使用超声能制备分散体。

[0276] 许多不同类型的物质可用作研磨介质,例如玻璃、陶瓷、金属和塑料。在一个优选的实施方案中,研磨介质可包括颗粒,优选基本为球形,例如基本由聚合物树脂或钕稳定的锆珠组成的珠粒。

[0277] 在混合、研磨和分散过程中,优选在冷却下进行每一过程,以防止热量累积。

[0278] 在混合、研磨和分散过程中,在冷却下进行每一过程,以防止热量累积,且对于可辐射固化的喷墨油墨,尽可能在基本排除光化辐射的光条件下进行。

[0279] 所述喷墨油墨可包含多于一种颜料,可使用每一种颜料单独的分散体来制备喷墨油墨,或者可将几种颜料混合并共研磨,以制备分散体。

[0280] 可以连续、间歇或半间歇模式进行分散过程。

[0281] 根据具体的材料和预期的应用,研磨物 (mill grind) 的各组分的优选的量和比率可在宽范围内变化。研磨混合物的内含物包括研磨物和研磨介质。研磨物包括颜料、聚合物分散剂和液体载体。对于喷墨油墨,除研磨介质以外,颜料通常以 1-50% 的重量存在于研磨物中。颜料与聚合物分散剂的重量比为 20 : 1-1 : 2。

[0282] 研磨时间可在宽范围内变化并取决于所选的颜料、机械方式和停留条件、初始和所需的最终粒径等。在本发明中,可制备平均粒径小于 100nm 的颜料分散体。

[0283] 在研磨完成后,使用常规的分离技术(例如过滤、通过筛目筛分等)将研磨介质从已研磨的粒状产物中分离(为干燥的或液体分散体形式)。通常将筛置于研磨机例如珠磨机中。优选通过过滤从研磨介质中分离已研磨的颜料浓缩物。

[0284] 通常希望制备浓研磨物形式的喷墨油墨,随后稀释至用于喷墨印刷体系的适当的浓度。该技术使得所述设备能制备更多的含颜料的油墨。通过稀释,将喷墨油墨调节至用于具体应用所需的粘度、表面张力、颜色、色调、饱和密度和印刷区域覆盖度。

[0285] 光谱分离系数

[0286] 发现光谱分离系数 SSF 为表征含颜料的喷墨油墨的优异的量度,这是由于光谱分离系数考虑了与光吸收有关的性能(例如最大吸收波长 $\lambda_{\max}$ 、吸收谱图的形状和在 $\lambda_{\max}$ 下的吸光度值)以及与分散品质和稳定性有关的性能。

[0287] 在较高波长下测定吸光度说明吸收谱图的形状。可基于溶液中的固体颗粒诱导的光散射现象评价分散品质。当以透射方式测定时,含颜料的油墨中的光散射可以较高波长下的吸光度比实际颜料的吸光度峰值增加来检测。可通过比较热处理(例如于 80℃ 下热处理一周)前后的 SSF 来评价分散稳定性。

[0288] 使用油墨溶液或在底材上喷射的图像的记录谱图数据并比较最大吸光度与在较高参比波长 λ_{ref} 下的吸光度来计算油墨的光谱分离系数 SSF。光谱分离系数用最大吸光度 $A_{\max}$ 与在参比波长下的吸光度 A_{ref} 的比率来计算。

$$[0289] \quad \text{SSF} = \frac{A_{\max}}{A_{\text{ref}}}$$

[0290] SSF 为用于设计具有宽范围色域的喷墨油墨套装的优异的工具。通常现在市售可得喷墨油墨套装中不同的油墨互相不充分匹配。例如所有油墨的组合吸收不能在整个可见光谱内得到完全的吸收,例如在各种着色剂的吸收谱之间存在“间隙”。另一个问题在于

一种油墨可能在另一种油墨的范围内吸收。这些喷墨油墨套装所得到的色域低或很平常。

[0291] 实施例

[0292] 材料

[0293] 除非另外说明,否则用于以下实施例的所有物质容易地得自标准来源,例如 Aldrich Chemical Co. (Belgium) 和 Acros (Belgium)。

[0294] DEGDEE 为二甘醇二乙基醚,得自 ACROS。

[0295] SOLSPERSE™ 32000 为超分散剂,得自 NOVEON。

[0296] 叔丁醇钾,得自 ACROS。

[0297] 4-(溴甲基)苯甲酸甲酯,得自 ACROS。

[0298] 5-(羟甲基)间苯二甲酸二乙酯,得自 ALDRICH。

[0299] 亚硫酰氯,得自 ACROS。

[0300] PR122 为 C. I. 颜料红 122 的缩写,其中使用 Ink Jet Magenta™E02VP2621,得自 CLARIANT。

[0301] PV19 为 C. I. 颜料紫 19 的缩写,其中使用 Hostaperm Red™ E5B02,得自 CLARIANT。

[0302] PR202 为 C. I. 颜料红 202 的缩写,其中使用 CINQUASIA MAGRT235D,得自 CIBA SPECIALTY CHEMICALS。

[0303] P071 为 C. I. 颜料橙 71 的缩写,其中使用 Cromophtal™ DPPOrange TR,得自 Ciba Specialty Chemicals。

[0304] PR170 为 C. I. 颜料红 170 的缩写,其中使用 NOVOPERM REDF6RK,得自 CLARIANT BENELUX NV。

[0305] PR184 为 C. I. 颜料红 184 的缩写,其中 PERMANENT

[0306] DPP/喹吖啶酮为二酮基吡咯并吡咯/喹吖啶酮混晶颜料的混晶的缩写,其中使用 Chromophtal™ Magenta ST,得自 CIBA SPECIALTYCHEMICALS。

[0307] PR254 为 C. I. 颜料红 254 的缩写,其中使用 Irgazin™ DPP RedBTR,得自 Ciba Specialty Chemicals。

[0308] PR255 为 C. I. 颜料红 255 的缩写,其中使用 Irgazin™ DPPSCARLET EK,得自 Ciba Specialty Chemicals。

[0309] 测定方法

[0310] 1. SSF 的测定

[0311] 使用油墨溶液的记录谱图数据并比较最大吸光度与在参比波长下的吸光度来计算油墨的光谱分离系数 SSF。该参比波长的选择取决于使用的颜料:

[0312] ●如果有色油墨的最大吸光度 $A_{\max}$ 为 400–500nm,则吸光度 A_{ref} 必须在 600nm 参比波长下测定,

[0313] ●如果有色油墨的最大吸光度 $A_{\max}$ 为 500–600nm,则吸光度 A_{ref} 必须在 650nm 参比波长下测定,

[0314] ●如果有色油墨的最大吸光度 $A_{\max}$ 为 600–700nm,则吸光度 A_{ref} 必须在 830nm 参比波长下测定。

[0315] 使用 Shimadzu UV-2101 PC 双光束-分光光度计,采用透射方式测定吸光度。使用乙酸乙酯将油墨稀释至颜料浓度为 0.002%。使用表 2 的设定值,使用双光束-分光光度

计,采用透射模式对已稀释的油墨的 UV-VIS-NIR 吸收光谱进行分光光度测定。使用光程长度为 10mm 的石英池,并选择乙酸乙酯作为空白实验。

[0316] 表 2

[0317]

模式	吸光度
波长范围	240-900nm
狭缝宽度	2.0nm
扫描间隔	1.0nm
扫描速度	快速 (1165nm/ 分钟)
检测器	光电倍增管 (UV-VIS)

[0318] 吸收谱图窄且最大吸光度高的有效的含颜料的喷墨油墨的 SSF 值为至少 30。

[0319] 2. 分散稳定性

[0320] 通过比较于 80℃下热处理一周前后的 SSF 来评价分散稳定性。具有良好分散稳定性的含颜料的喷墨油墨在热处理后 SSF 仍大于 30,且 SSF 减少小于 35%。

[0321] 3. 平均粒径

[0322] 通过光子关联能谱法,在 633nm 波长下,使用 4mW HeNe 激光器,对含颜料的喷墨油墨的稀释的试样测定在含颜料的喷墨油墨中颜料颗粒的粒径。使用的粒径分析仪为 Malvern™ nano-S,得自 Goffin-Meyvis。

[0323] 如下制备试样:将一滴油墨加至盛有 1.5ml 乙酸乙酯的比色皿中,混合,直至得到均匀的试样。测得的粒径为由 20 秒内 6 次组成的 3 次连续测定的平均值。为了得到良好的喷墨特性(喷墨特性和印刷品质),已分散的颗粒的平均粒径低于 200nm,优选为约 100nm。如果在 80℃下热处理 7 天后粒径保持低于 200nm,则认为该含颜料的喷墨油墨为稳定的颜料分散体。

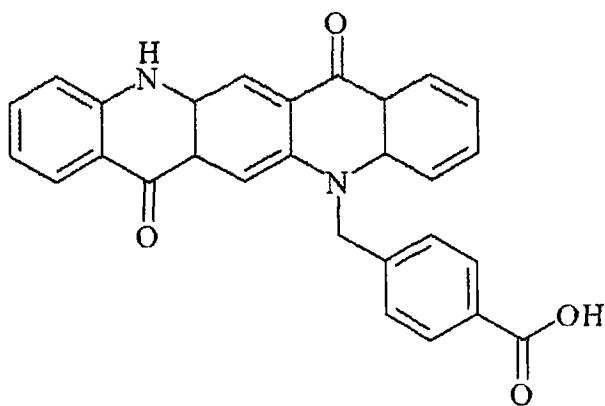
[0324] 实施例 1

[0325] 该实施例说明包含至少一个酸基的喹吖啶酮衍生物的合成。

[0326] 喹吖啶酮衍生物 QAD-1 的合成

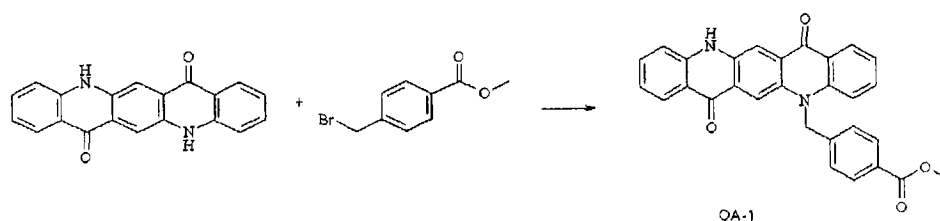
[0327] 喹吖啶酮衍生物 QAD-1 用下式表示:

[0328]



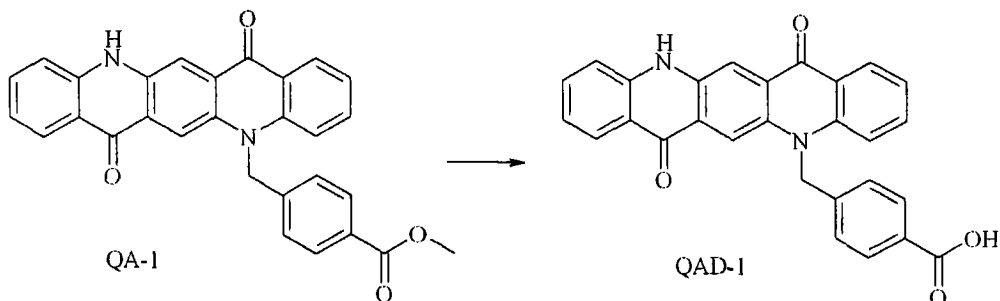
[0329] 根据以下合成流程完成分散协同剂 QAD-1 的合成：

[0330]



[0331] 通过加入 22.44g (0.2mol) 叔丁醇钾将 31.2g (0.1mol) 颜料 PV19 溶解于 500ml 二甲基亚砜中。将该蓝色溶液加热至约 70℃，加入 22.8g (0.1mol) 4-(溴甲基)苯甲酸甲酯。2 小时后将混合物冷却至室温，化合物 QA-1 沉淀，过滤，用甲醇洗涤。收率为 77%。

[0332]

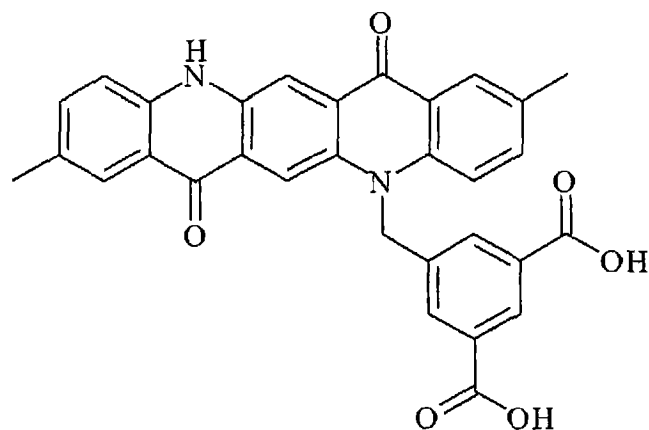


[0333] 通过水解 QA-1 完成分散协同剂 QAD-1 的形成。将 46g (0.1mol) 化合物 QA-1 在乙醇和 50ml (0.5mol) 29% 的氢氧化钠溶液的混合物中回流进行该反应。1 小时后将混合物冷却，将沉淀物过滤，水洗。将沉淀物与 1000ml 水混合，通过加入 50ml (0.6mol) 浓盐酸制得酸形式的产物。将分散协同剂 QAD-1 过滤，用水和乙醇洗涤。收率为 78%。

[0334] 喹吡啶酮衍生物 QAD-2 的合成

[0335] 喹吡啶酮衍生物 QAD-2 用下式表示：

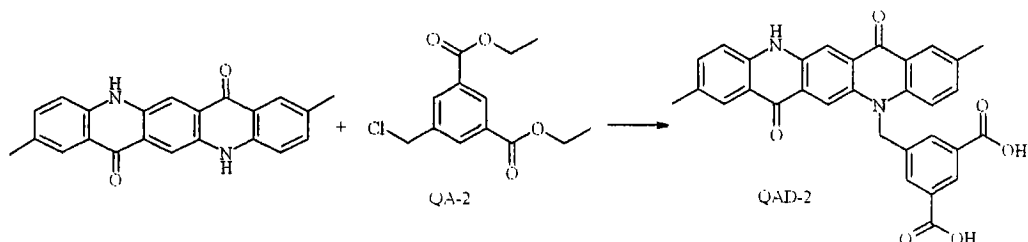
[0336]



QAD-2。

[0337] 根据以下合成流程完成分散协同剂 QAD-2 的合成：

[0338]

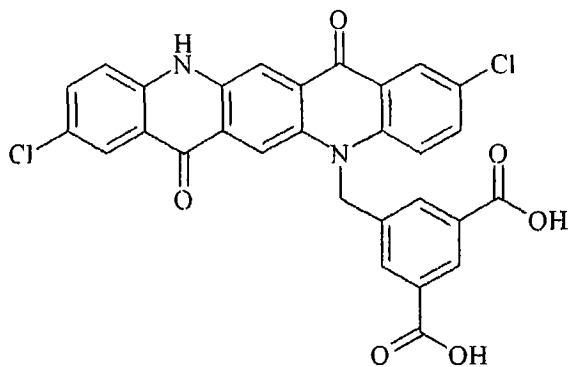


[0339] 通过加入 22.44g (0.2mol) 叔丁醇钾将 34.0g (0.1mol) 干燥的颜料 PR122 溶解于 500ml 二甲基亚砜中。将该蓝色溶液加热至约 70℃, 加入 27.1g (0.1mol) 化合物 QA-2。2 小时后完成烷基化步骤, 通过加入 72.4g (0.4mol) 甲醇钠和 200ml 水来水解产物。1 小时后将混合物冷却至约 50℃, 产物用丙酮 (约 1000ml) 沉淀。将沉淀物过滤, 用丙酮洗涤。将固体产物溶解于 1000ml 水, 通过加入过量的浓盐酸沉淀酸形式。将分散协同剂 QAD-2 过滤, 用丙酮洗涤。收率为 85%。

[0340] 喹吡啶酮衍生物 QAD-3 的合成

[0341] 喹吡啶酮衍生物 QAD-3 用下式表示：

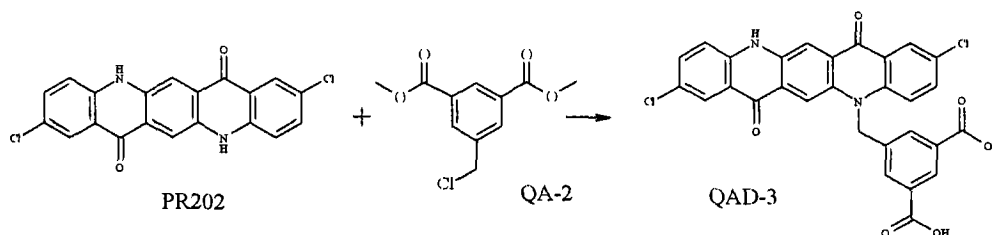
[0342]



QAD-3。

[0343] 根据以下合成流程完成分散协同剂 QAD-3 的合成：

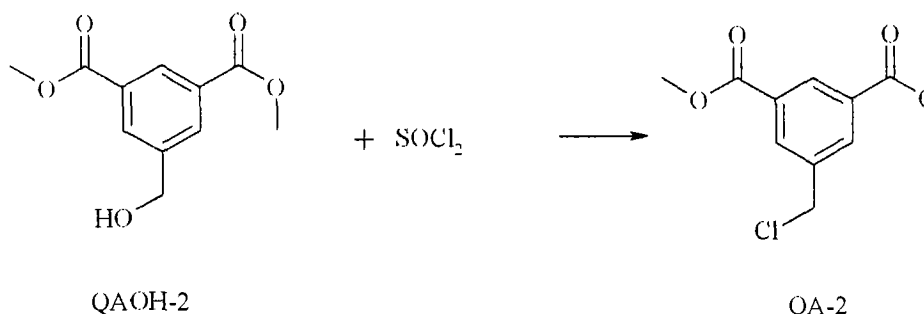
[0344]



[0345] 通过加入 23g (0.205mol) 叔丁醇钾将 38.1g (0.1mol) 干燥的颜料 PR202 溶解于 130g 二甲基亚砜中。将该蓝绿色溶液加热至约 110℃ 下保持 1 小时。随后将混合物冷却至 40℃, 加入 25.5g (0.105mol) 化合物 QA-2。4 小时后完成烷基化步骤。于 60℃ 下加热 4 小时后, 通过加入 400ml 水和 19.5g (0.3mol) 86% 的氢氧化钾来水解产物。随后将 75ml (0.9mol) 浓盐酸加至混合物中。将分散协同剂 QAD-3 过滤, 水洗。收率为 100%。

[0346] 根据以下合成流程完成 (5-氯甲基) 间苯二甲酸二甲酯 (QA-2) 的合成:

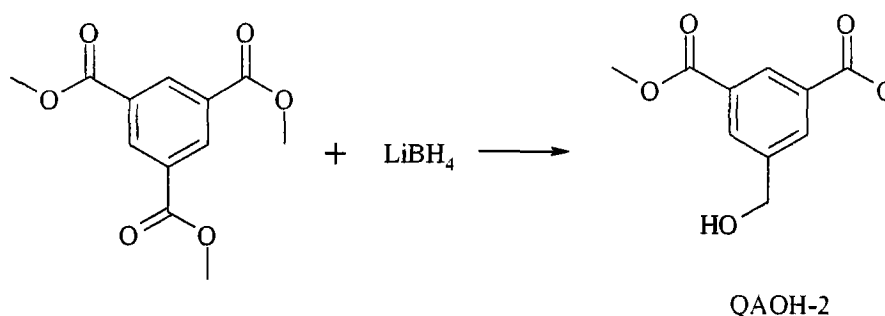
[0347]



[0348] 将 22.4g (0.1mol) (5-羟甲基) 间苯二甲酸二甲酯 (QAOH-2) 溶解于 100ml 甲苯和 0.2g 二甲基乙酰胺 (催化剂) 的混合物中。滴加 15.4g (0.13mol) 亚硫酰氯, 将混合物于 40℃ 下搅拌 4 小时。随后用冰浴冷却混合物, 加入 50ml 甲醇。将该固体产物 QA-2 过滤, 用少量甲醇洗涤。收率为 58%。

[0349] 根据以下合成流程完成 (5-羟甲基) 间苯二甲酸二甲酯 QAOH-2 的合成:

[0350]



[0351] 于 50℃ 下, 将 25.2g (0.1mol) 1,3,5-苯三酸三甲酯溶解于 85ml 乙酸甲酯中。滴加 40.5ml (0.08mol) 2.0M 的硼氢化锂的 THF 溶液, 将混合物于 50℃ 下搅拌 3 小时。随后加入 5.3g 乙酸 (0.088mol) 和 3ml 水。将乙酸甲酯和 THF 蒸发, 加入 50ml 水和 50ml 正己烷。将产物 QAOH-2 过滤, 用少量水和正己烷洗涤。收率为 63%。

[0352] 实施例 2

[0353] 该实施例说明, 喹吡啶酮衍生物与二酮基吡咯并吡咯颜料或其混晶组合使用可制备具有高分散品质和稳定性的非水性喷墨油墨。

[0354] 包含 DPP 颜料的非水性喷墨油墨的制备与评价

[0355] 使用 15% 重量的 PR254 颜料、15% 重量的聚合物分散剂 SolspersTM 39000 和 1.5% 重量的喹吡啶酮衍生物 QAD-3 在作为分散溶剂的 DEGDEE 中制备研磨混合物。随后冷却下,使用直径 0.4mm 的钇-稳定的氧化锆-珠粒(“高耐磨氧化锆研磨介质”,得自 TOSOH Co.) 填充 50% 体积的 NETZSCHTM LABSTAR1 研磨该研磨混合物,停留时间为 45 分钟。制备的分散体的粘度为 23mPa. s。于室温并搅拌下,通过向 35 重量份研磨混合物中加入 65 重量份 DEGDEE 制备喷墨油墨 INV-1,以制得表 3 中所述的组合物。

[0356] 表 3

[0357]

组分的%重量	INV-1
PR254	5.00
QAD-3	0.50
Solspers TM 39000	5.00
DEGDEE	89.50

[0358] 本发明的喷墨油墨 INV-1 的 SSF 为 40,平均粒径为 119nm。

[0359] 包含 DPP/ 喹吡啶酮颜料的非水性颜料分散体的制备与评价

[0360] 采用相同的方式制备两种浓颜料分散体,以制得表 4 中所述的组合物,不同之处在于存在分散协同剂 QAD-3 或不存在分散协同剂 QAD-3。

[0361] 表 4

[0362]

组分的%重量	COMP-1	INV-2
DPP/ 喹吡啶酮	15.00	15.00
QAD-3	---	1.50
Solspers TM 39000	15.00	15.00
DEGDEE	70.00	68.50

[0363] 使用 15% 重量的 PR255 颜料、15% 重量的聚合物分散剂 SolspersTM 39000 和任选的 1.5% 重量的喹吡啶酮衍生物 QAD-3 在作为分散溶剂的 DEGDEE 中制备研磨混合物。随后冷却下,使用直径 0.4mm 的钇-稳定的氧化锆-珠粒(“高耐磨氧化锆研磨介质”,得自 TOSOH Co.) 填充 50% 体积的 NETZSCHTM LABSTAR1 研磨该研磨混合物,停留时间为 45 分钟。

[0364] 比较非水性颜料分散体 COMP-1 的粘度为 3821mPa. s,而本发明的非水性颜料分散体 INV-2 的粘度为 29mPa. s。

[0365] 实施例 3

[0366] 该实施例说明喹吡啶酮衍生物与二酮基吡咯并吡咯颜料组合使用可制备具有高

分散品质和稳定性的非水性喷墨油墨。喹吡啶酮衍生物不能分散其他颜料,例如 Naphtol AS 颜料。

[0367] 非水性喷墨油墨的制备与评价

[0368] 采用相同的方式制备所有的喷墨油墨,以制得表 5 中所述的组合物,不同之处在于使用不同的颜料和分散协同剂。在不存在分散协同剂 QAD-3 的情况下,颜料浓度为 5.00%重量,而不是 4.50%重量。

[0369] 表 5

[0370]

组分	%重量
颜料	4.50
QAD-3	0.50
Solsperse™ 32000	5.00
DEGDEE	90.00

[0371] 使用溶解器将颜料、聚合物分散剂 Solsperse™ 32000、分散协同剂和有机溶剂 DEGDEE 混合,制备油墨组合物,随后使用辊磨法,使用直径 0.4mm 的钇-稳定的氧化锆-珠粒(“高耐磨氧化锆研磨介质”,得自 TOSOH Co.)处理该混合物。用研磨珠粒和 20ml 该混合物将 60ml 聚乙烯烧瓶填充至一半体积。烧瓶用盖密封,放置在辊磨上三天。速度设定为 150rpm。研磨后,使用滤布将分散体从珠粒中分离。

[0372] 使用上述方法,根据表 6 制备比较喷墨油墨 COMP-2 至 COMP-7 以及本发明的喷墨油墨 INV-3 和 INV-4。

[0373] 喷墨油墨的评价

[0374] 测定平均粒径和光谱分离系数 SSF 以评价分散品质,且于 80℃下热处理 7 天后再次测定。结果列于表 6。

[0375] 表 6

[0376]

试样	颜料	QAD-3	未热处理		7 天/80℃后	
			SSF	粒径 (nm)	%SSF 减少	%粒径增加
COMP-2	PR170	无	7	666	0%	0%
COMP-3	PR184	无	7	1020	0%	0%
COMP-4	PR254	无	31	355	41%	13%
COMP-5	PO71	无	177	116	76%	164%
COMP-6	PR170	有	57	215	67%	11%
COMP-7	PR184	有	18	452	0%	0%
INV-3	PR254	有	104	124	28%	0%
INV-4	PO71	有	121	100	0%	0%

[0377] 发现在不存在分散协同剂或使用 Naaphtol AS 颜料的情况下,比较喷墨油墨 COMP-2 至 COMP-7 的分散品质和 / 或稳定性差。另一方面,本发明的喷墨油墨 INV-3 和 INV-4 展现优异的分散品质和稳定性。