



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104837637 B

(45)授权公告日 2018.09.25

(21)申请号 201380057994.4

(22)申请日 2013.08.26

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104837637 A

(43)申请公布日 2015.08.12

(30)优先权数据

61/697,834 2012.09.07 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.05.06

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/056605 2013.08.26

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/039306 EN 2014.03.13

(73)专利权人 路博润先进材料公司

地址 美国俄亥俄州

(72)发明人 Y-L·潘 G·A·安德利

A·V·鲁伯宁 S·L·罗德

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 彭立兵 唐秀玲

(51)Int.Cl.

B41M 5/52(2006.01)

C08G 18/48(2006.01)

C08G 18/66(2006.01)

C08G 18/72(2006.01)

C08G 18/80(2006.01)

C08G 18/08(2006.01)

C08G 18/12(2006.01)

C09D 175/04(2006.01)

C08G 18/32(2006.01)

(56)对比文件

W0 2012058534 A1,2012.05.03,

US 4376148 A,1983.03.08,

US 2006098066 A1,2006.05.11,

审查员 吴志寰

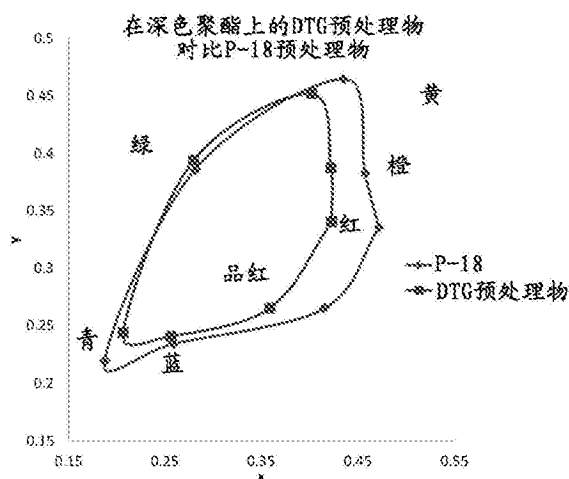
权利要求书3页 说明书29页 附图1页

(54)发明名称

用于数字印刷的织物预处理物

(57)摘要

本发明公开了用作在基材例如织物和衣服上数字印刷的预处理物的一种阳离子聚氨酯水分散体、凝固性酸和反应性交联部分。预处理物包含具有通常质子化或季铵化的恰当位置的叔胺基基团的聚氨酯与反应性交联剂、凝固性酸和一些二价或多价金属离子的组合。



1. 一种基材预处理材料,其包含:

a) 包含具有聚氨酯骨架链段的聚氨酯水分散体的阳离子聚氨酯水分散体,所述聚氨酯骨架链段具有一个或多个链接的叔胺基基团侧向连接到所述骨架链段上,其中所述叔胺基基团任选采用中和酸性物质部分或完全中和或季铵化,并且其中所述叔胺基团通过在其链接的基团中的至少一个插入的原子与所述聚氨酯骨架分离开

b) 作为聚氨酯的一部分和/或作为与所述聚氨酯分开的分子的封闭的异氰酸酯交联部分

c) 另外的有机和/或无机凝固性酸,其量超过完全中和所述叔胺基团需要的酸性物质的量至少1当量/当量链接的或骨架的叔胺并且为以当量计最高达50倍所述量以中和所述叔胺基团,和

d) 一种或多种水溶性二价和/或多价金属盐,其选自 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Zr^{4+} 组成的组。

2. 权利要求1的基材预处理材料,其中所述叔胺基团通过在其链接的基团中的至少两个插入的原子与所述聚氨酯骨架分离开。

3. 权利要求1的基材预处理材料,其中所述另外的有机和/或无机凝固性酸包括具有1或多个酸基团的1-20个碳原子的水溶性有机羧酸、含有磷的酸和/或基于铝的酸。

4. 权利要求1的基材预处理材料,其中选自 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Zr^{4+} 组成的组的盐的反离子选自 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、醋酸根或 Cl^- 。

5. 权利要求1-4的任一项的基材预处理材料,其中成分a)的所述中和酸性物质包括至少一种选自甲酸、乙酸、草酸、柠檬酸、酒石酸、衣康酸、硬脂酸和含磷的酸及其衍生物组成的组的至少一种酸性物质。

6. 权利要求1的任一项的基材预处理材料,其中成分a)的所述中和酸性物质包括至少一种选自甲酸、乙酸、草酸、柠檬酸、酒石酸、衣康酸、硬脂酸和含磷的酸及其衍生物组成的组的至少一种酸性物质。

7. 权利要求4的任一项的基材预处理材料,其中成分a)的所述中和酸性物质包括至少一种选自甲酸、乙酸、草酸、柠檬酸、酒石酸、衣康酸、硬脂酸和含磷的酸及其衍生物组成的组的至少一种酸性物质。

8. 权利要求1-4的任一项的基材预处理材料,其进一步包括选自非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、一元醇或多元醇组成的组的表面活性剂和/或铺展剂,以有利于粘合到基材上,所述一元醇或多元醇的分子量为32至200g/摩尔。

9. 权利要求8的基材预处理材料,其中所述一元醇或多元醇的分子量为32至100g/摩尔。

10. 权利要求8的基材预处理材料,其中所述一元醇或多元醇为乙醇或异丁醇。

11. 权利要求1-4的任一项的基材预处理材料,其中凝固性有机或无机酸包括乙酸、柠檬酸、草酸、甲酸、衣康酸、酒石酸、 AlCl_3 和/或磷酸或所述酸的衍生物。

12. 权利要求1-4的任一项的基材预处理材料,其中封闭的异氰酸酯交联部分包括含有1,3-二酮官能团的分子。

13. 权利要求12的基材预处理材料,其中封闭的异氰酸酯交联部分是丙二酸的酯。

14. 权利要求13的基材预处理材料,其中所述丙二酸的酯是每个独立的烷基具有1-12

个碳原子的丙二酸二烷基酯。

15. 权利要求14的基材预处理材料,其中所述交联部分连接到聚氨酯上而不是作为与聚氨酯分开的分子。

16. 权利要求12的基材预处理材料,其中含有1,3-二酮官能团的分子包括丙二酸二乙酯。

17. 权利要求1-4的任一项的基材预处理材料,其中反应性交联部分为连接到聚氨酯上的自交联部分并且包括其中每个独立的烷基基团具有1-12个碳原子的二烷基酮肟。

18. 权利要求17的基材预处理材料,其中二烷基酮肟包括甲基乙基酮肟。

19. 权利要求1-4的任一项的基材预处理材料,其中所述聚氨酯进一步包含0.1-15重量%的C₂-C₄氧化烯的侧链亲水低聚物,基于聚氨酯粘合剂的重量。

20. 权利要求19的基材预处理材料,其中所述聚氨酯进一步包含0.5-10重量%的C₂-C₄氧化烯的侧链亲水低聚物,基于聚氨酯粘合剂的重量。

21. 权利要求19的基材预处理材料,其中所述聚氨酯进一步包含1-6重量%的C₂-C₄氧化烯的侧链亲水低聚物,基于聚氨酯粘合剂的重量。

22. 权利要求1-4的任一项的基材预处理物涂料,其中在合成所述聚氨酯的过程中通过使用具有2个异氰酸酯反应性氢的至少一种叔胺基基团化合物反应将链接的叔胺基基团引入到聚氨酯中并且其中至少部分所述链接的叔胺基基团形成阳离子基团。

23. 权利要求1-4的任一项的基材预处理材料,其中所述阳离子聚氨酯水分散体的聚氨酯为2-15重量%,基于施涂时所述基材预处理物的重量。

24. 权利要求23的基材预处理材料,其中所述聚氨酯为2-10重量%,基于所述基材预处理物。

25. 权利要求1-4的任一项的基材预处理材料,其中至少50摩尔%的所述链接的叔胺基基团为其中和或季铵化的形式,并且其中所述的链接的叔胺基基团衍生自3-二甲基氨基丙基氨基-1,1'-双-(丙-2-醇);3-二甲基氨基-1,2-丙二醇;或N,N,N'-三甲基-N'-羟基乙基双氨基乙基醚。

26. 权利要求1-4的任一项的基材预处理材料,其作为在基材上的干燥的膜或涂层,所述基材包括聚合物膜或纺织或非纺织的基材。

27. 权利要求26的基材预处理材料,其作为在基材上的干燥膜或涂层,其呈织物布或衣服形式。

28. 权利要求26的在基材上的基材预处理物,其中所述纺织或非纺织的基材为至少25重量%棉。

29. 权利要求28的在基材上的基材预处理物,其中所述纺织或非纺织的基材为至少50重量%棉。

30. 权利要求29的在基材上的基材预处理物,其中所述纺织或非纺织的基材为至少80重量%棉。

31. 权利要求26的在基材上的基材预处理物,其中所述纺织或非纺织的基材为至少25重量%聚酯。

32. 权利要求31的在基材上的基材预处理物,其中所述纺织或非纺织的基材为至少50重量%聚酯。

33. 权利要求32的在基材上的基材预处理物,其中所述纺织或非纺织的基材为至少80重量%聚酯。

34. 权利要求26的在基材上的基材预处理物涂层,其中基材为纸。

35. 权利要求34的在基材上的基材预处理物涂层,其中基材呈织物或衣服的形式。

36. 权利要求35的在基材上的基材预处理物涂层,其中织物或衣服为染色或着色的。

37. 权利要求26的在基材上的基材预处理物,其中基材为聚合物膜。

38. 权利要求37的在基材上的基材预处理物,其中基材为基于聚烯烃或聚酯的基材。

39. 权利要求38的在基材上的基材预处理物,其中基材为基于聚丙烯的基材。

用于数字印刷的织物预处理物

发明领域

[0001] 本发明涉及一种用于数字印刷的衍生自含水阳离子聚氨酯分散体(PUD)、凝固性酸性添加剂和反应性交联剂的基材预处理物。聚氨酯的性能通过通常采用酸中和和特定的叔胺基团,即链接的叔胺基团(侧链中的胺基团)得以提高;基材预处理物的吸墨性通过凝固性酸性添加剂和多价金属阳离子得以改善;对基材的粘合性和图案耐洗性通过反应性交联部分得以改善。上述预处理物用在包括数字和/或织物印刷的各种吸墨应用中。

[0002] 发明背景

[0003] 包括喷墨的数字印刷是一种将图案或数据直接从计算机复制到介质,通常为常规基材上的方法。当将油墨施涂到介质上时,它应该保持为紧密、对称的点;否则油墨的点将会渗透到接受介质内、变模糊或者以不规则的方式分散开覆盖比数字印刷机设计者所指定的区域稍大的区域。结果是呈现的图案或数据特别是在对象和文本的边缘处具有低的色彩强度、模糊性等等。

[0004] E.I.Du Pont de Nemours的EP1924658描述了一种具有在其中采用聚合物分散剂分散的分散二氧化钛和交联聚氨酯粘合剂添加剂(不同于聚合物分散剂)的含水载体(油墨)。认为白色油墨特别适用于在非白色织物上印刷图案。

[0005] E.I.Du Pont de Nemours的US2008/0092309A1描述了一种包含非离子乳液聚合物和多价阳离子盐的含水喷墨印刷预处理物。

[0006] Kornit的US2007/0103528涉及一种用于数字印刷产生高品质和持久耐磨损的图案的油墨,上述图案在清洗时不劣化或者在触摸时不粗糙和脆。

[0007] Kimberly-Clark Worldwide, Inc.的EP1356155涉及一种与吸收液共同使用的用于喷墨印刷的阳离子聚合物涂料配制剂。吸收液可以是脲(用于基于酸性染料的油墨)或铵盐例如草酸铵和酒石酸铵。在一个实施方案中,该配制剂包括5-95%阳离子聚合物或共聚物和5-20%织物柔软剂。阳离子聚合物示于参考文献的附图1A-1C并且表现为例如由二烯丙基胺单体自由基聚合的聚合物。

[0008] Kimberly Clark Worldwide, Inc.的EP1240383涉及包括用于处理基材例如阳离子聚合物或共聚物的吸收液和织物柔软剂的涂料配制改性剂。它还描述了用于提高耐洗性的聚合物乳液粘合剂。

[0009] 上述参考文献教导了用于改善各种背景上的图案的特性的各种方法。一些要求阳离子聚合物,一些要求织物柔软剂,一些要求交联粒子,一些涉及二氧化钛颜料,而其他的则使用反应性染料。它们似乎都在寻找在织物上具有柔软感觉的图案,所述图案在机械清洗织物时具有良好的色彩强度、清晰的定义良好的图案和良好的色彩保留

[0010] 发明概述

[0011] 本发明涉及包含含有聚氨酯的水分散体的含水阳离子聚氨酯分散体的基材预处理物组合物,所述聚氨酯在使氨基基团与水分散体介质相互作用最佳化的位置处具有叔胺基基团连接到氨基甲酸酯上,并且随后施涂颜料油墨。叔胺基基团的位置为侧向连接到氨基甲酸酯骨架上的链接的叔胺基基团并且所述氨基基团任选采用酸中和和/或季铵化。“链

接的”意指说明含有叔胺的基团侧向垂挂于氨基甲酸酯骨架上并且所述叔胺基团通过例如选自碳、氮、氧且优选碳的至少一个,并且在一个优选的实施方案中,至少两个中间原子与氨基甲酸酯骨架分开。为了将链接的基团与支链区别开来,在一些优选的实施方案中,对于每个具有叔胺的侧向垂挂基团,从氨基甲酸酯骨架侧向延伸的结构将含有一个或不含衍生自二异氰酸酯或聚异氰酸酯分子的基团(注意氨基甲酸酯聚合物的支链基团通常含有多个衍生自二异氰酸酯或聚异氰酸酯的基团)。在一个优选的实施方案中,从氨基甲酸酯骨架侧向延伸的结构将不含衍生自二异氰酸酯或聚异氰酸酯的基团。在一个实施方案中,从氨基甲酸酯骨架侧向延伸的结构具有的分子量少于400道尔顿,并且在更优选的实施方案中少于200道尔顿。

[0012] 凝固性酸

[0013] 涂料组合物还包括水溶性(希望在25℃下在浓度为10g/l或更多下,更加希望在25g/l或更多下,且优选在50g/l或更多下水溶性)酸性组份,所述酸性组份选自无机酸和有机酸例如磷酸、 $AlCl_3$ 或其衍生物或羧酸或其组合。这些水溶性酸由于其功能有助于使在预处理物上施涂的阴离子胶体稳定的油墨凝固而被称作凝固性酸。它们可以包括布朗斯台酸和/或路易斯酸。凝固性酸,如果是有机,可以具有一个或多个羧酸基团。它通常具有1-20个碳原子,并且优选1-10个碳原子。优选的有机凝固性酸包括甲酸、乙酸、柠檬酸、酒石酸、衣康酸和草酸。优选的无机酸包括 $AlCl_3$ 、 $AlCl_3$ 衍生物、磷酸和磷酸衍生物。在不受限于理论的情况下, $AlCl_3$ 在加入到水中时产生HCl,并因此可以说HCl使叔胺质子化(HCl的量取决于 $AlCl_3$ 的水解程度)。 $AlCl_3$ 还对预处理物提供了多价金属离子,因此 $AlCl_3$ 可用作凝固性酸和二价金属(还促进了阴离子稳定化的油墨的凝固)的来源(部分或全部来源)。凝固性酸可以比质子化酸(下面描述)明显更高的量存在。在预处理物的氨基甲酸酯聚合物中凝固性酸通常以1-50当量/当量叔胺基团,更希望的是1.5-40,且优选1.5-30当量/叔胺基团(骨架和侧向连接的叔胺原子)的量存在。在确定凝固性酸的当量的过程中,应预先减掉足够当量的酸以便使聚氨酯中的每个叔胺具有1个酸基团以使其质子化(因此,如果在氨基甲酸酯分散体形成过程中加入足够量的酸,第一分子的凝固性酸将计入凝固性酸的量;但是如果在分散体形成过程中仅50%的叔胺基团提供有酸分子,那么在开始将所加入的凝固性酸计入规定量的凝固性酸之前,应加入足够的凝固性酸以为缺少酸的50%的叔胺提供1个酸当量)。

[0014] 中和性酸

[0015] 分开的/不同的酸组份还可用于将阳离子聚氨酯的叔胺基团转化为阳离子(有助于聚氨酯分散体的胶体稳定)。用于使叔胺质子化的酸称作质子化酸或中和性酸。如果用于使叔胺质子化或中和的酸作为挥发性酸残留下来,那么它可以在成膜之后挥发(使极性阳离子胺回复到低极性(较为疏水)的叔胺)。如果叔胺基团采用非挥发性酸永久性质子化或季铵化试剂季铵化,则减少了与酸性组份形成可逆阳离子的机会。保留在涂料中的酸有助于使施加到涂料内的含水油墨中任何阴离子分散的颜料或粘合剂胶体去稳定。

[0016] 反应性交联部分

[0017] 涂料组合物还包括潜在反应性交联组份例如封闭的异氰酸酯和/或1,3-二酮官能团。反应性交联部分包括1,3-二羰基化合物(还称作含有1,3-二酮官能团的分子)例如丙二酸的酯和酮例如丁酮。聚氨酯膜通常作为在将聚氨酯施涂到基材并对其处理的温度下易于成膜的分散体施涂。成膜之后,有时希望交联或使聚氨酯的分子量累积以提供给膜阻

隔性能、增强的拉伸强度或耐久性。反应性交联部分促进或有利于氨基甲酸酯预聚物粘合到各种基材上。在本文中,希望不仅在预处理物的膜中而且在施涂到预处理物上的任何喷墨油墨或膜中提供增强的耐磨损性和耐洗性。尽管我们使用了术语反应性交联组份,但我们理解反应性交联组份可以与基材表面反应(提供对基材的粘合强度),和在预处理物的聚氨酯内部反应。在预处理物膜内的交联提供了更持久耐用的预处理物膜。粘合到基材上提供了更持久耐用的复合图案结构。

[0018] 根据本文,阳离子聚氨酯分散体通常提供了优于阴离子或非离子粘合剂的性能。这些性能包括在低pH中和在存在阳离子添加剂、酸和盐下的胶体稳定性、增强的色彩强度(在随后施涂的涂层/图案中)、对织物基材良好的涂层粘合性、清洗之后良好的色彩保留性(良好的耐洗性)、降低的吸水性、增强的耐磨损性、不失真的色彩和干燥速度快。一些添加剂,例如过量的酸、盐或阳离子有助于随后施涂的油墨凝固以使色彩强度和图案的清晰度最大化。反应性交联部分使粘合剂和颜料固定到基材上并且在洗涤过程中将图案固定在适当位置处。预处理物的所有成分必须小心平衡以产生具有良好持久性的柔韧高清晰度图案。通常,在施涂数字油墨之前使预处理物热固化,并且在预处理物之上施涂之后使油墨热固化。任选地,可以在任一彩色图案之上施涂透明涂料。预期来自阳离子预处理物聚氨酯分散体及其添加剂的阳离子膜在基材与彩色图案之间形成了中间层。随后,所施涂的膜或油墨可稍微渗透到预处理物中或者可以恰好粘附或粘合到预处理物上。

[0019] 织物和服装的预处理物通常必须是透明的涂料,因而可以将它们施涂到各种不同的彩色基材上。如果基材为深色色彩,则预处理物希望有助于后期施涂的数字油墨(特别是白色油墨)成为具有最小油墨厚度的不透明层(使色彩强度最优化并且使基材对色彩的贡献最小化)。在衣服穿着、与其他织物进行摩擦接触(例如在洗衣机内清洗的时候)或与地板、墙壁、地毯等等摩擦或磨损接触等等的同时,预处理物和数字施涂的油墨对于最终的数字图案必须提供耐磨损性。预处理物和数字油墨图案希望既不会改变织物或衣服的图案区域的柔软性、柔性、感觉等等也就不会因为基材的图案和非图案部分中不同的收缩率而导致织物或衣服起皱。纺织品上的大多数涂层(特别是倾向于更持久耐用的交联的涂层)使得纺织品较硬(不柔软)。在提高涂覆的纺织品上图案的持久耐用性的同时在涂覆的纺织品上获得类似于未涂覆的纺织品的柔软性是一个困难的工作。

[0020] 附图简述

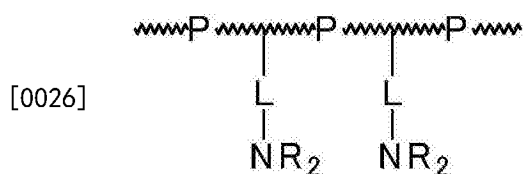
[0021] 附图表示在根据本文的商购服装预处理物或P-18预处理物的上面的数字印刷的图案上的根据ASTM E308-85的色彩结果的色度图。

[0022] 发明详述

[0023] 定义

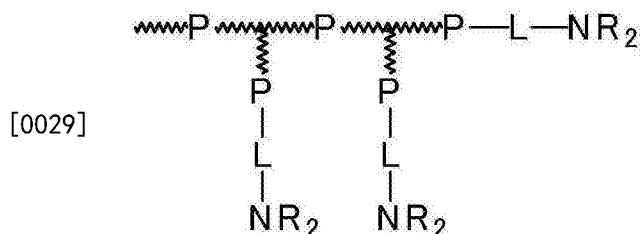
[0024] 下面的术语具有如下所述的定义:

[0025] 链接的(tethered)胺基团指的是远离主要的聚合物骨架的胺基团的位置。在所述方案(arrangement)中,多个胺基团与所述骨架经间隔结构(spacer)连接。所述拓扑结构可由下图表示:



[0027] 其中P指的是氨基甲酸酯聚合物骨架,L为键或间隔结构,NR₂为可以采用酸中和或季铵化的链接的叔胺。在一些实施方案中,叔胺基团可以是代替NR₂的环状烷基或芳族结构的一部分。在一个实施方案中,链接的叔氮不是脂族或芳族环的一部分。每个R通常彼此立并且可以为低级烷基(例如,1-5个碳原子,优选1-2个碳原子)或包括另一个叔胺基团的烷基胺。每个L可以是连接基团(取代的、线形的、支化的、环烷基、芳族、或其组合,其可以包括氨基甲酸酯键、酯键,并且除了碳可含有杂原子例如氧和氮)。在优选且简单的实施方案中,L通常为亚甲基、亚乙基、亚丙基或1或2至6个,优选2-4个,且最优选2-3个碳原子的其它亚烷基基团。

[0028] 所述拓扑结构的子集,此后称作末端叔胺基团(不同于链接的叔胺基团)可由下图表示:



[0030] 在上述方案中,胺基团连接到支化的聚合物链的末端。在所述实施方案中,L和R如上面针对链接的叔胺基团所定义。在一个实施方案中,阳离子中心(部分或全部)衍生自具有叔氮基团(任选季铵化或用酸中和)的聚氨酯的末端基团。

[0031] 本文中术语“链接的”与同样在技术文献中使用的术语“侧向连接的”、“垂挂基”和“侧链基团”同义。上述侧向连接的叔胺基团可任选被中和和/或季铵化。

[0032] 聚氨酯是用于描述包括不管它们(氨基甲酸酯键)怎样制备、含有氨基甲酸酯基团,即-O-C(=O)-NH-的低聚物(例如,预聚物)的聚合物的术语。如所公知的一样,这些聚氨酯除了氨基甲酸酯基团之外还可含有另外的基团,例如脲、脲基甲酸盐、缩二脲、碳二亚胺、噁唑烷基、异氰脲酸酯、uretdione、酯、醚、碳酸酯、烃、氟碳化合物、醇、硫醇、胺、酰肼、硅氧烷、硅烷、酮、烯烃等等。

[0033] 最终的聚氨酯产物指的是在本发明的含水分散体内形成的聚氨酯。在聚氨酯预聚物被任选地扩链的情况下,最终的聚氨酯产物为上述扩链的聚合物。在聚氨酯预聚物不被扩链的情况下,最终的聚氨酯产物是预聚物本身。

[0034] 重量%意思是每100重量份其中成分形成一部分的组合物或材料(通常为100重量份氨基甲酸酯聚合物或预聚物)中成分的重量份数。如果不另外指出,所有单位均以重量%计。

[0035] 含水描述了含有大量水的组合物。优选含水意思是至少20重量%的水并且在更优选的实施方案中其为至少50重量%的水,基于水和其它溶剂。它可含有其它成分例如有机溶剂。因此,如果我们谈到含水聚氨酯分散体,我们的意思是在一个优选的实施方案中,使聚氨酯分散在液体介质中,所述液体介质为至少20重量%的水并且可以含有可相容的有机

材料例如醇和其它极性有机溶剂。

[0036] 基本不存在水指的是在不有意添加任何明显量的水、例如基于组合物的总重量2重量%或更少的情况下形成的组合物。通常,在基本不存在水的情况下进行异氰酸酯与聚醇的反应,因为水可以与异氰酸酯反应形成较不希望且较不可控的结构。

[0037] 聚合物骨架为第一重复单元的最后一个原子与最后的重复单元的最后的原子之间连续互相连接的序列。垂挂于骨架的原子例如甲苯二异氰酸酯(TDI)衍生的单元或聚-(1,2-环氧丙烷)中的甲基基团认为是垂挂部分并不是骨架原子。

[0038] 本发明涉及用于水性数字印刷应用的由阳离子聚氨酯分散体配制的基材预处理器(即,预处理组合物),其中将链接的胺结合入到氨基甲酸酯中并配制涂料。特别优选具有间隔结构、一个原子或更多的链接的胺基团。叔胺和/或季铵化的胺的重要的子集为在分子中具有多于1个叔胺基团的分子。

[0039] 存在两种方式将阳离子电荷引入到聚氨酯中:通过酸中和(质子化/成盐)和通过与物质例如有机卤化物、硫酸酯和环氧化合物(环氧化物)反应季铵化。与中和不同,季铵化是永久性的。特别是在酸是挥发性(例如乙酸或盐酸)的情况下与酸成盐是可逆的。在干燥过程中胺盐可转化为非中和(非盐)的形式,并且如果盐恢复,则聚合物变得更耐水,这在许多情况下可提供优异的性能。

[0040] 聚氨酯

[0041] 本发明的聚氨酯由至少一种聚异氰酸酯和至少一种NCO-反应性化合物形成。

[0042] 本发明中将提供经如下反应与异氰酸酯反应的活性氢来源的任一种化合物用作NCO-反应性化合物:

[0043] $\text{-NCO} + \text{H-X} \rightarrow \text{-NH-C(=O)-X}$

[0044] 实例包括,但不限于,多元醇多元硫醇和多元胺。

[0045] 异氰酸酯

[0046] 适合的聚异氰酸酯每个分子平均具有2或更多个异氰酸酯基团,优选平均2-4个异氰酸酯基团并且包括脂族、环脂族、芳脂族、芳族和杂环聚异氰酸酯,以及其预聚的产物,其可单独使用或以两种或多种的混合物形式使用。更优选二异氰酸酯,但是甚至是单官能异氰酸酯也可用作例如分子量控制剂。

[0047] 适合的脂族聚异氰酸酯的具体实例包括具有5-20个碳原子的 α, ω -亚烷基二异氰酸酯,例如六亚甲基-1,6-二异氰酸酯(HDI)、1,12-十二烷二异氰酸酯、2,2,4-三甲基-六亚甲基二异氰酸酯、2,4,4-三甲基-六亚甲基二异氰酸酯、2-甲基-1,5-五亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯等等。也可以使用具有少于5个碳原子的聚异氰酸酯,但由于其高挥发性和毒性而并不优选。优选的脂族聚异氰酸酯包括六亚甲基-1,6-二异氰酸酯、2,2,4-三甲基-六亚甲基-二异氰酸酯和2,4,4-三甲基-六亚甲基二异氰酸酯。

[0048] 适合的环脂族聚异氰酸酯的具体实例包括二环己基甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、环己烷二异氰酸酯、双-(异氰酸根合甲基)环己烷、甲基环己烷二异氰酸酯、环己烷三异氰酸酯、其同分异构体等等。优选的环脂族聚异氰酸酯包括二环己基甲烷二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯。

[0049] 适合的芳脂族聚异氰酸酯的具体实例包括间-四甲基二甲苯基二异氰酸酯、对-四甲基二甲苯基二异氰酸酯、1,4-二甲苯基二异氰酸酯、1,3-二甲苯基二异氰酸酯等等。优选

的芳脂族聚异氰酸酯为四甲基二甲苯基二异氰酸酯。

[0050] 适合的芳族聚异氰酸酯的实例包括二苯基亚甲基二异氰酸酯 (MDI)、甲苯二异氰酸酯 (TDI)、苯二异氰酸酯、萘二异氰酸酯、四氢萘二异氰酸酯、联苯二异氰酸酯、二甲基联苯二异氰酸酯、二氯联苯二异氰酸酯、三苯基甲烷三异氰酸酯、其同分异构体等等。优选的芳族聚异氰酸酯包括4,4'-二苯基亚甲基二异氰酸酯和甲苯二异氰酸酯。

[0051] 适合的杂环异氰酸酯的实例包括5,5'-亚甲基双糠基异氰酸酯和5,5'-亚异丙基双糠基异氰酸酯。

[0052] 还可以使用上述异氰酸酯的二聚物、三聚物和低聚物。实例包括聚合的MDI。

[0053] 异氰酸酯可以单独使用或两种或多种组合使用。

[0054] 通常,本发明中生产的预聚物是异氰酸酯封端的。为此,预聚物中异氰酸酯当量与活性氢的比率通常为1.3/1-2.5/1,优选1.5/1-2.1/1,且更优选1.7/1-2/1。

[0055] 如果希望还可以制备OH封端的预聚物。在这种情况下,使用相对于NCO过量的OH当量。

[0056] 链接的叔或季铵化氮基团

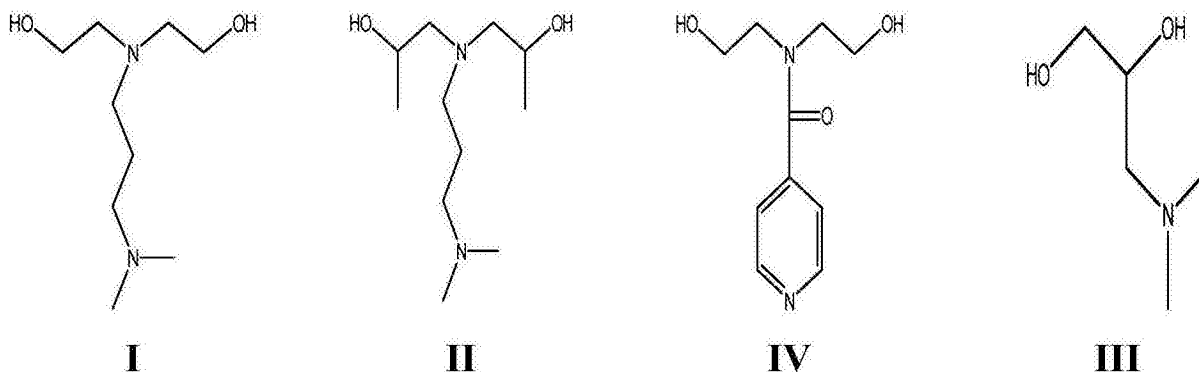
[0057] 阳离子聚氨酯含有在和/或连接到骨架上的阳离子中心。所述阳离子中心可包括铵、磷和铈基团。这些基团可以以离子形式引入到聚合物中或,任选地,它们可以通过后中和或相应的氮、磷或硫部分的后季铵化产生。所有上述基团的组合可以与具有非离子稳定化的它们的组合一样使用。也可以将阴离子基团引入到聚合物中生产两性离子组合物。

[0058] 在一个实施方案中,阳离子中心来源于反应得到聚氨酯(与带有叔胺基团的反应物上的异氰酸酯反应性基团通过常规的异氰酸酯反应)。可以使用一种或多种带有叔胺基团的化合物以便在将所述化合物引入到聚氨酯中时将链接的叔氮原子通过一个或多个原子与聚氨酯骨架的最近的原子分离开。更优选叔氮原子通过至少两个原子(优选至少3个原子)与聚氨酯骨架的最近的原子分离开。

[0059] 在一个实施方案中,优选具有/带有叔胺基基团的化合物平均含有两个可加入到构成本发明的聚氨酯中的反应性基团。

[0060] 优选的链接的胺单体的实例包括1,1'-{[3-(二甲基氨基)丙基]亚氨基}-双-2-乙醇(I); 1,1'-{[3-(二甲基氨基)丙基]亚氨基}-双-2-丙醇(II,购自Huntsman的 **Jeffcat**[®] DPA); 3-二甲基氨基-1,2-丙二醇(III); 和N,N-双-(2-羟基乙基)-异烟酰胺(IV, BIN)。

[0061]



[0062] 具有链接的胺、以后质子化或季铵化的单体可以通过例如W02012/058534中第0035-0053段中所公开的各种方法生产或制备,在此将其引入以作参考。代替二乙醇胺,可

以使用不对称的二烷基二氨基亚烷生产链接的胺氨基甲酸酯-脲单体。实例包括二甲基氨基丙基胺、二甲基氨基己基胺和氨基丙基吗啉。

[0063] 链接的单体可以在聚氨酯合成中作为扩链剂或者作为聚酯或聚醚聚醇(类似于购自Dow的VORANOL™和VORACTIV™聚醇)的组份使用。后者可以与链接的单体组合使用或者单独使用。

[0064] 本文中描述的链接的单体还可与可能含有脂族、环脂族或芳族取代基的任一种其它叔胺基基团(链接的或非链接的)组合使用。

[0065] 通过后聚合反应,例如环氧季铵化合物与二羟甲基丙酸单体单元的羧基的反应还可以赋予或改善阳离子特性。

[0066] 链接的叔胺基基团的数量可以为0.1至15或20毫当量/克氨基甲酸酯聚合物。在一个实施方案中,下限为0.2、0.3、0.4、0.5或0.6毫当量/克且上限为10、8、5、4、3、2、1或少于1毫当量/克氨基甲酸酯聚合物。链接的叔胺基基团的数量随着该基团季铵化或采用酸中和(这使得它们在使氨基甲酸酯分散体在水中的胶体稳定性方面更有效)而下降。链接的叔胺基基团的数量还随着阴离子和/或两性离子基团加入到氨基甲酸酯聚合物中以补充氨基甲酸酯分散体在水中的胶体的阳离子稳定效果而下降。为了易于计算上述范围的链接的叔胺基的量,如果在氨基甲酸酯骨架的链接或末端位置的一个基团内存在多个链接的叔胺基基团,所有的链接的叔胺基基团一起作为一个链接的叔胺基基团计算。链接的叔胺基基团将同样计算,不管他们是否季铵化或用酸组份中和。在不存在任何非离子胶体稳定部分的一个实施例中,我们发现使用刚好为0.87毫当量链接的叔胺基基团/克氨基甲酸酯聚合物将获得很有效的胶体稳定性。

[0067] 季铵盐

[0068] 叔胺可以才采用任何已知的季铵化试剂季铵化。优选的季铵化试剂为烷基卤化物、芳烷基卤化物、碳酸二烷基酯、硫酸二烷基酯和环氧化物(注意当使用环氧化物时通常需要酸存在)。特别优选的季铵化试剂包括氯甲烷、氯乙烷、氯苄、溴甲烷、溴乙烷、溴苄、硫酸二甲酯、硫酸二乙酯、环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、氧化苯乙烯和表氯醇。在一个实施方案中,优选将叔胺基团季铵化至一定程度。

[0069] 叔胺与中和酸反应形成的盐

[0070] 在另一个实施方案中,可以采用几乎任一种酸中和叔胺以制备阳离子盐。酸的实例包括乙酸、甲酸、盐酸、磷酸、硫酸、硝酸、亚硝酸、硼酸、碳酸、高氯酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸、2-羧乙基丙烯酸酯、乳酸、抗坏血酸、甘氨酸、丙氨酸、亮氨酸、正亮氨酸、苯丙氨酸、丝氨酸、牛磺酸、缬氨酸、 α -氨基丁酸、棕榈酸、硬脂酸、苯甲酸、巯基乙酸、水杨酸、新戊酸、氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、柠檬酸、丙酸、乙醇酸、1-磺酸基萘、酒石酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、5-磺酸基水杨酸、苯磺酸、环己基甲酸、o-、m-和p-甲基苯甲酸、o-、m-和p-氨基苯甲酸、p-羟基苯甲酸、苯乙酸、甲基苯磺酸、丁酸、戊酸、草酸、马来酸、富马酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、油酸、o-、m-和p-氯苯甲酸、o-、m-、和p-溴苯甲酸、邻氨基苯甲酸、o-、m-和p-硝基苯甲酸、己二酸、辛酸、己酸、月桂酸、氟乙酸、癸酸、肉豆蔻酸、甲氧基乙酸、十二烷基磺酸、十二烷基苯磺酸、乙基苯磺酸、辛磺酸、己磺酸、聚丙烯酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸和富马酸的共聚物。

[0071] 优选在聚氨酯在水中分散之前或者过程中将叔胺基团中和至一定程度。在一个实

施方案中,链接的和/或末端的叔胺基团的中和程度为>10%,在另一个实施方案中为>20、>25或>30摩尔%,并且在更优选的实施方案中中和程度为>45或>60摩尔%。在优选的实施方案中,中和叔胺基基团的至少80、至少85、至少90或至少95摩尔%。将以最高达1当量/总的预聚物或氨基甲酸酯聚合物中的叔胺(链接的或非链接的)的当量的量使用的任一种酸认为是中和酸。将超过1当量/总的叔胺的当量的任一种酸计入凝固性酸的量。

[0072] 当中和使用的酸可以挥发或另外可以从膜或干型的聚氨酯分散体中除去时,叔胺基基团(链接的或封端的)的中和提供了优于季铵化的一些优点。在从中和的链接的(和/或封端的叔胺中除去挥发性或可除去的酸组份之后,干型的聚氨酯变得较没有阳离子并且较不亲水,有利于制备干燥的较少吸水的聚氨酯。

[0073] 可以组合使用季铵化和中和。

[0074] 其它中和酸

[0075] 在一个实施方案中,赋予永久性中和的非挥发性酸可以单独使用或与易变的(fugitive)酸组合使用。一些酸可以赋予疏水性。实例包括硬脂酸、羟基硬脂酸、亚麻油酸、dimerate、松香酸、山梨酸、全氟辛酸和其它类似的酸。Dextrol™游离酸磷酸酯表面活性剂表示另一类所述酸。

[0076] 酸还包括具有多于一个酸基团的那些酸例如柠檬酸、酒石酸、dimerate、苯二甲酸、偏苯三甲酸、均苯四甲酸、衣康酸、马来酸、富马酸、戊二酸、己二酸、1,2,3,4-丁烷四羧酸(BTCA)、乙二胺四乙酸(EDTA)、乙二醇四乙酸(EGTA)、1,2-双(邻氨基苯氧基)乙烷-N,N,N',N'-四乙酸(BAPTA)、2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸、5-硫代间苯二甲酸(5-SIPA)、天冬氨酸、谷氨酸、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚衣康酸、马来酸与富马酸的共聚物、Carbosperse™和Solsperser™分散剂(Lubrizol)、与己二酸组合的乙酰丙酸或其它二酸二酰肼等等。其它适合的酸包括早前所述制备聚酯聚醇中使用的酸。具有另外的次要的有用的特性的其它酸描述于W02012/058534第0062段中,该文献在此引入以作参考。

[0077] 凝固性酸

[0078] 预处理组合物还包括选自无机酸和有机酸(例如上面针对中和酸所述的那些酸)的水溶性凝固性酸组份例如磷酸、AlCl₃和FeCl₃或其衍生物、或水溶性羧酸或其组合,条件是它们具有所需要的溶解度。如同已经讨论过的,它们可以是布朗斯台酸或路易斯酸。它们可以是无机酸如硫酸。

[0079] 二价或多价金属盐

[0080] 在一个实施方案中,预处理物包括一种或多种水溶性二价和/或多价金属盐。对于本文而言,水溶性定义为在水中于25℃下具有的溶解度为至少10g/l,更希望为至少25g/l且优选为至少50g/l。一些金属盐可能是可以褪色的彩色物质并且它们在浅色印刷图案的预处理物中并不优选。氯化铁是稍微有色的一种金属盐。在预处理物中优选金属盐选自钙、镁、铝、锌和锆的水溶性盐。优选的反离子(条件是它提供水溶性盐)包括硝酸根、硫酸根、醋酸根和氯离子。上述金属阳离子的优选氧化态为Ca²⁺、Mg²⁺、Al³⁺、Zn²⁺和Zr⁴⁺。预处理物中多价金属盐优选的量希望为20份/100重量份氨基甲酸酯聚合物(phr)至500份,更希望30份-300重量份/100份氨基甲酸酯聚合物,且优选40-200重量份/100重量份氨基甲酸酯聚合物。水溶性的二价或多价金属盐有助于在随后向预处理物实施油墨施涂时通过胶体去稳定油墨分散体而提高色彩强度。

[0081] 作为氨基甲酸酯的一部分的含有活性氢的化合物

[0082] 术语“含有活性氢”指的是具有活性氢来源并且可以经如下反应与异氰酸酯基团反应的化合物：

[0083] $\text{-NCO} + \text{H-X} \rightarrow \text{-NH-C(=O)-X}$

[0084] 所述化合物通常分子量对于水为18g/mol并且对于氨为17g/mol至10,000g/mol。它们通常根据其分子量分为两类：数均分资料为500-10,000g/mol的聚醇和分子量为18-500g/mol的扩链剂。极端的数值范围代表了物理现实：高分子量聚醇对聚氨酯软的链段做贡献而短的扩链剂对聚氨酯硬的链段做贡献；但是，分割点的确切位置有点任意并且可以根据情况移动。下面更详细地论述两类化合物。

[0085] 聚醇

[0086] 在本发明上下文中，术语“聚醇”指通常称作长链聚醇的任一种高分子量产物 ($M_n > 500\text{g/mol}$)，其具有可与异氰酸酯反应的活性氢并且每分子包括平均具有两个或多个羟基或其它NCO-反应性基团的材料。

[0087] 所述长链聚醇包括聚醚、聚酯、聚碳酸酯和聚己内酯聚醇。其它实例包括聚酰胺、聚酯酰胺、聚缩醛、聚硫醚、聚硅氧烷、乙氧基化的聚硅氧烷、卤代聚酯和聚醚、聚丁二烯、氢化聚丁二烯、聚异戊二烯、聚异丁烯、醇酸树脂改性的和聚硫醚聚醇、含有羟基的丙烯酸和甲基丙烯酸聚合物和共聚物、含有羟基的环氧树脂等等、及其混合物。可以使用不同类型聚醇的组合。

[0088] 优选聚醚聚醇、聚酯聚醇和聚碳酸酯聚醇。

[0089] 聚醚聚醇采用已知的方法通过含有活性氢原子的起始化合物，例如针对制备聚酯聚醇所述的水或二醇与氧化烯烃，例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯、氧化苯乙烯、四氢呋喃、表氯醇及其混合物反应获得。优选的聚醚包括聚四氢呋喃 (PTHF) 和聚(丙二醇) (PPG)。实例包括购自Invista的**Terathane**[®] PTHF聚醇和购自Arco Chemical的较低monol含量的Acclaim[™] PPG二醇。聚醚聚醇另外的实例为购自Omnova的含氟**PolyFox**[®]。聚醚聚醇可以是支化的。

[0090] 优选在骨架(主链)中聚醚聚醇提供少于25重量%，更优选少于15重量%且最优选少于5重量%的聚(氧化乙烯)单元，基于最终聚氨酯的干性重量，因为所述主链聚(氧化乙烯)单元易于导致聚氨酯粒子在水性聚氨酯分散体内膨胀以及有助于降低由聚氨酯分散体制备的制品使用中(在湿的或高湿度条件下)的拉伸强度。

[0091] 聚醚聚醇通常为通过有机多元羧酸或其酸酐与计量过量的二元醇的反应制备的酯化产物。在反应中使用的适合的聚醇的实例包括聚二醇己二酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯聚醇、聚己酸内酯聚醇、邻苯二甲酸聚醇、磺化聚醇等等，及其混合物。

[0092] 用于制备聚酯聚醇的二元醇可以为脂族、环脂族或芳族的并且包括亚烷基二醇，例如乙二醇、1,2-和1,3-丙二醇、1,2-、1,3-、1,4-和2,3-丁二醇、己二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇和其它二醇例如双酚A、环己二醇、环己烷二甲醇(1,4-双-羟基甲基环己烷)、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊己烷、2-丁基-2-乙基丙烷-1,3-二醇、由CARDURA E10P (Hexion) 生产的Versatic[™]醇、三乙二醇、四乙二醇、聚乙二醇、二丙二醇、聚丙二醇、二丁二醇、聚丁二醇、己内酯二醇、dimerate二醇、羟基化的双酚、聚醚二醇、卤化二醇等等、及其混合物。优选的二醇包括乙二醇、丁二醇、己二醇和新戊二醇。部分二醇可采用

三醇或聚醇替代。

[0093] 制备聚酯聚醇中使用的适合的羧酸包括二元羧酸和三元羧酸和酸酐,例如马来酸、马来酸酐、琥珀酸、戊二酸、戊二酸酐、己二酸、辛二酸、庚二酸、壬二酸、癸二酸、氯菌酸、1,2,4-丁烷-三羧酸、邻苯二甲酸、邻苯二甲酸的同分异构体、邻苯二甲酸酐、富马酸、四溴邻苯二甲酸酐和酸、二聚脂肪酸例如油酸等等、及其混合物。制备聚酯聚醇中使用的优选多元酸包括脂族或芳族的二元酸。

[0094] 优选的聚酯聚醇为二醇。优选的聚酯二醇包括己二醇新戊二醇己二酸聚酯二醇,例如Piothane™ 67-3000HNA (Panolam Industries) 和Piothane 67-1000HNA;以及丙二醇马来酸酐己二酸聚酯二醇,例如Piothane 50-1000PMA;和己二醇新戊二醇富马酸聚酯二醇,例如Piothane 67-500HNF。其它优选的聚酯二醇包括Rucoflex™ S1015-35、S1040-35和S-1040-110 (RUCO Polymer Corp.)。

[0095] 聚碳酸酯包括由二醇例如1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇等等及其混合物与二芳基碳酸酯例如二苯基碳酸酯或光气反应获得的那些聚碳酸酯。

[0096] 聚硅氧烷聚醇的特征为存在含有烷基或芳基基团的 $-R_1R_2SiO-$ 的重复单元,例如聚二甲基硅氧烷、聚(二甲基硅氧烷-共聚-二苯基硅氧烷)、聚二苯基硅氧烷、聚(甲基苯基)硅氧烷等等及其组合。实例包括购自Momentive Performance Materials的乙氧基化的聚(二甲基硅氧烷) (PDMS) Y-17256和购自Gelest的侧链PDMS二醇MCR-C61。

[0097] 聚缩醛包括可以由(A)醛,例如甲醛等等和(B)二醇例如二乙二醇、三乙二醇、乙氧基化的4,4'-二羟基-二苯基二甲基甲烷、1,6-己二醇等等的反应制备。聚缩醛还可通过环状缩醛的聚合制备。

[0098] 聚酯酰胺和聚酰胺还可以使用长链胺代替长链聚醇制备异氰酸酯封端的预聚物。适合的长链胺包括聚酯酰胺和聚酰胺,例如由多元饱和和不饱和的羧酸或其酸酐与多价饱和或不饱和的氨基醇、二胺、多元胺及其混合物的反应获得的主要是线性的缩合物。

[0099] 二胺和多元胺为用于制备前述聚酯酰胺和聚酰胺的优选化合物。适合的二胺和多元胺包括1,2-二氨基乙烷、1,6-二氨基己烷、2-甲基-1,5-戊二胺、2,2,4-三甲基-1,6-己烷二胺、1,12-二氨基十二烷、2-氨基乙醇、2-[(2-氨基乙基)氨基]-乙醇、哌嗪、2,5-二甲基哌嗪、1-氨基-3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己烷(异佛尔酮二胺或IPDA)、双-(4-氨基环己基)-甲烷、双-(4-氨基-3-甲基-环己基)-甲烷、1,4-二氨基环己烷、1,2-丙二胺、肼、脒、氨基甲酸酯肼、氨基脒羧酸的酰肼、双酰肼和双氨基脒、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、N,N,N-三-(2-氨基乙基)胺、N-(2-哌嗪基乙基)-亚乙基二胺、N,N'-双-(2-氨基乙基)-哌嗪、N,N,N'-三-(2-氨基乙基)亚乙基二胺、N-[N-(2-氨基乙基)-2-氨基乙基]-N'-(2-氨基乙基)-哌嗪、N-(2-氨基乙基)-N'-(2-哌嗪基乙基)-亚乙基二胺、N,N'-双-(2-氨基乙基)-N-(2-哌嗪基乙基)胺、N,N-双-(2-哌嗪基乙基)-胺、聚乙烯亚胺、亚氨基双丙基胺、胍、三聚氰胺、N-(2-氨基乙基)-1,3-丙二胺、3,3'-二氨基联苯胺、2,4,6-三氨基嘧啶、聚氧丙烯胺、四亚丙基五胺、三亚丙基四胺、N,N-双-(6-氨基己基)胺、N,N'-双-(3-氨基丙基)乙二胺和2,4-双-(4'-氨基苄基)-苯胺等等及其混合物。优选的二胺和多元胺包括1-氨基-3-氨基甲基-3,5,5-三甲基-环己烷(异佛尔酮二胺或IPDA)、双-(4-氨基环己基)-甲烷、双-(4-氨基-3-甲基环己基)-甲烷、乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基

五胺和五亚乙基六胺及其混合物。其它适合的二胺和多元胺包括Jeffamine™ D-2000和D-4000,其为仅分子量不同的胺封端的聚丙二醇并且均商购自Huntsman Chemical Company。

[0100] 扩链剂

[0101] 分子量为18-500g/mol的分子量的扩链剂例如脂族、环脂族或芳族的二醇、胺或硫醇可以在形成预聚物的过程中和在该工艺的分散步骤过程中使用。由于预聚物在升高的温度下和通常在不存在水的情况下形成,因而对于预聚物的扩链优选较少反应性的醇官能团可以提供对温度和混合较好的控制。

[0102] 另一方面,在该工艺的分散步骤中,如果希望扩链,它们将与水竞争用以与残余的NCO反应。在这种情况下,优选较多反应性的胺官能团。

[0103] 对于预聚物阶段,优选扩链剂为上述制备聚酯聚醇中使用的二醇单体。上述任一种低分子量(少于500g/mol)的聚醇也可以用作预聚物扩链剂。

[0104] 在本发明最优选的实施方案中,不使用扩链剂。

[0105] 作为分散体扩链剂,至少一种水、平均具有2或更多个伯和/或仲胺基团的无机或有机多元胺或其组合物适于用在本发明中。用作多分散体扩链剂的适合的有机胺与上述制备聚酯酰胺和聚酰胺的单体的二胺和多元胺相同。

[0106] 优选的胺分散体扩链剂包括乙二胺(EDA)、二乙二醇三胺(DETA)、三乙二醇四胺(TETA)、间二甲苯基二胺(MXDA)、氨基乙基乙醇胺(AEEA)、2-甲基戊二胺等等及其混合物。还适合参与到本发明中是丙二胺、丁二胺、六亚甲基二胺、环己二胺、亚苯基二胺、甲苯二胺、3,3-dichlorobenzidine、4,4'-亚甲基-双-(2-氯苯胺)、3,3-二氯-4,4-二氨基二苯基甲烷、磺化的伯和/或仲胺等等及其混合物。

[0107] 适合的无机胺包括胂、取代的胂和胂反应产物等等及其混合物。氨(NH₃),如果在分散步骤过程中用作中和剂使用,还可以在分散步骤过程中有助于消耗残余的NCO形成末端脲。

[0108] 多元醇不优选但可以使用。实例包括具有2-12个碳原子,优选2-8个碳原子的那些多元醇,例如乙二醇、二乙二醇、新戊二醇、丁二醇、己二醇等等及其混合物。

[0109] 优选的分散体扩链剂为水。

[0110] 扩链剂的量通常为0.3-1.1当量,基于可获得的异氰酸酯。

[0111] 水分散性提高化合物

[0112] 聚氨酯通常为疏水的并且不能水分散。因此,在本发明的聚氨酯聚合物和预聚物中可包括具有至少一个亲水、离子或潜在离子基团的至少一种水分散性提高化合物(即,单体)以促进聚合物/预聚物在水中的分散。在本发明的一个实施方案中,链接的的胺单体或其盐是所述水分散性提高化合物并且其含量不需要另外的手段足以制备稳定的分散体。

[0113] 在本发明的另一个实施方案中,可以使用另外的水分散性提高化合物,特别是在没有另外的手段的情况下链接的胺单体或其盐不足以制备稳定的分散体或者如果在组合物中包含大量多价金属离子。这些化合物可以具有非离子、阴离子、阳离子或两性离子的性质或其组合。通过后聚合反应,例如环氧季铵化合物与二羟甲基丙酸的羧基的反应可以将羧酸转化为阳离子中心。

[0114] 特别令人感兴趣的水分散性提高化合物为侧链非离子亲水单体。一些实例包括氧化烯聚合物和共聚物,其中氧化烯如例如U.S. 专利6,897,281中所示具有2-10个且优选2-3

或4个碳原子,在此将该文献的说明书引入以作参考。

[0115] 如果希望提高胶体稳定性,侧链非离子亲水单体的量可以低至为1、0.5、甚至是0.1%或更少,基于最终的聚氨酯的重量,并且可以高至6、10或15重量%,基于聚氨酯分散体的聚氨酯的重量。

[0116] 优选的非离子体为购自Evonik的**Tegomer**[®]D-3403和购自Perstorp的Ymer[™]N120。

[0117] 另外适合的水分散性提高化合物包括聚乙二醇等等及其混合物。

[0118] 水分散性提高化合物(例如侧链非离子体)的最佳含量取决于存在链接的胺单体的量、其中和和/或季铵化的程度和其它目标特性。

[0119] 尽管使用低分子量的水分散性提高化合物是任选的,但是本发明的分散体可在不存在它们的情况下通过使用高剪切分散法和通过阳离子叔胺基团稳定制备。

[0120] 支化

[0121] 任选实现最终的聚合物产物以及预聚物的支化以有利于拉伸强度和改善耐化学性和抗蠕变-即,拉伸之后恢复或接近其初始长度。在这一点上,参见U.S.专利6,897,281。优选的预聚物支化单体为三羟甲基丙烷和丙三醇。优选的分散体支化单体为二乙二醇三胺(DETA)和三乙二醇四胺(TETA)。

[0122] 交联剂

[0123] 如果希望,还可以将具有至少一个可交联官能团的化合物引入到本发明的聚氨酯中。所述化合物的实例包括具有羧基、羰基、胺、羟基、环氧、乙酰乙基、烯基和酰肼基团等等及所述基团的混合物和呈被保护形式、可恢复成原始基团的相同基团的那些化合物。提供可交联性等等其它适合的化合物包括巯基乙酸、2,6-二羟基苯甲酸、三聚氰胺及其衍生物、多价金属化合物等等及其混合物。

[0124] 在预聚物中任选的具有可交联官能团的化合物的量通常最高达1毫当量,优选0.05-0.5毫当量,且更优选0.1-0.3毫当量/克最终聚氨酯,以干性重量计。

[0125] 催化剂

[0126] 氨基甲酸酯预聚物可在不使用催化剂的情况下形成,但是在一些情况下可以使用催化以减少合成时间或温度。催化剂的实例包括有机锡化合物、叔胺和过渡技术化合物。适合的催化剂的具体实例包括辛酸亚锡、二月桂酸二丁基锡、和叔胺化合物例如三乙基胺和双-(二甲基氨基乙基)醚、吗啉化合物例如 β,β -二吗啉基二乙醚、羧酸铋、羧酸锌铋、氯化铁(III)、辛酸钾、醋酸钾和购自King Industries的铋催化剂**K-KAT**[®]XC-9213和**K-KAT**[®]6212。

[0127] 优选的催化剂为购自Air Products的**DABCO**[®](二氮杂二环[2.2.2]辛烷)、2-乙基己酸和辛酸亚锡的混合物,例如购自Elf Atochem North America的**FASCAT**[®]2003和购自King Industries的**K-KAT**[™]XC-9213。

[0128] 用于形成预聚物的催化剂的量通常为5-200份/百万预聚物反应物总重量。

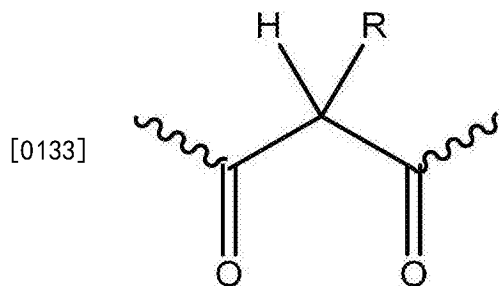
[0129] 考虑到本发明中使用的叔胺化合物可用作催化剂,使用催化剂通常不是必须的。

[0130] 反应性交联部分

[0131] 封闭异氰酸酯(例如,MEKO)或1,3-二羰基化合物类型(例如,DEM)的反应性交联部

分使得通过单组份体系获得双组份性能。前者在涂料工业中作为最头等的实施物(top performers)是公知的。许多类型的化合物可以用作封闭(又称作保护或掩盖)剂以对氨基甲酸酯聚合物和涂料组合物提供交联官能度[Z.W.Wicks Jr. Progress in Organic Coatings, 第3卷, 第73-99页(1975); D.Dieterich. Progress in Organic Coatings, 第9卷, 第281-340页(1981); D.A.Wicks和Z.W.Wicks Jr. Progress in Organic Coatings, 第43卷, 第131-140页(2001); D.K.Chattopadhyay和K.V.S.N.Raju. Prog. Polym. Sci., 第32卷, 第352-418页(2007)]。它们的功能是暂时保护异氰酸酯基团以免发生不希望的反应。封闭化合物的首要要求是因为它与异氰酸酯的反应是可逆的。在发生逆反应时, 异氰酸酯基团再生并且可用于进一步反应。可逆反应可通过物理或化学手段引发, 例如通过升温、辐照、真空、催化剂、具有活性氢的化合物或其组合。关于封闭化合物, 丙二酸酯(例如DEM)是一个变种, 因为它们确实阻碍了异氰酸酯基团例如与水发生所不希望的反应, 但是当它与含有羟基的基材组合时, 在较高温度下在交联过程中并不发生解封, 因为它们在较低温度下与所述反应性羟基反应形成化学键

[0132] 反应性交联部分(包括封闭剂)的实例包括1,3-二羰基化合物、脞和其它N-羟基化合物、酚类、醇类、内酰胺、咪唑类、吡唑类、酸类、硫醇类、亚胺、仲胺、氰基乙酸酯、丙二腈及其衍生物和亚硫酸酯。优选的反应性交联剂(包括封闭剂)为1,3-二羰基化合物(二羰基甲烷)(U.S. 专利2,826,526)。它们的特征为分子中任何地方存在如下结构片段:



[0134] 其中R=H、烷基或适于本发明目的的任何其它基团。实例包括乙酰丙酮及其衍生物、乙酰乙酸烷基酯、乙酰乙酸烷氧基烷基酯、乙酰丙酮及其衍生物。反应性交联部分可以反应至预聚物中和其后的聚氨酯中或者它可以为反应使聚氨酯交联或使聚氨酯粘合到基材上的另外的异氰酸酯基化合物/部分(例如封闭的聚异氰酸酯部分或聚异氰酸酯与1,3-二羰基化合物的反应产物)。

[0135] 1,3-二羰基化合物的一个非常重要的子集为丙二酸的衍生物例如二酯。丙二酸酯的独特特性为当共反应物或基材含有羟基或胺基团时, 反应经酯交换或酰胺化路线在低于解封温度下进行[T. Fäcke, R. Subramanian, M. Dvorchak和S. Feng, Proceedings of the 31st International Waterborne, High-Solids, and Powder Coatings Symposium, 第40-52页(2004)]。根据反应物, 二羰基甲烷封闭的异氰酸酯可以在低至80℃下开始反应, 上述温度低于其它封闭的异氰酸酯活化所需的温度。

[0136] 上述反应对于基材例如纸、棉或人造纤维; 木材和一些合成纤维例如聚酯; 和聚酰胺而言是主要途径。适合的丙二酸酯的实例包括其中每个烷基具有1-12个碳原子的丙二酸二烷基酯, 例如丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯(DEM)、丙二酸二丙酯、丙二酸二异丙酯和更高级的酯、芳族酯例如丙二酸二苄酯、具有杂原子的酯例如丙二酸酰胺甲酯、丙二酸二(三甲基硅烷基)酯、和丙二酸烷氧基烷基酯、混合的酯例如丙二酸苄基乙基酯、丙二酸乙基三

甲基甲硅烷基酯、2,2-二甲基-1,3-二噁烷-4,6-二酮(Meldrum's酸)和类似的环状酯。

[0137] 1,3-二羰基化合物中两个亚甲基氢之一可采用其它取代基代替。来自丙二酸酯一类的实例包括异丁基丙二酸二甲酯、乙基丙二酸二乙酯、丁基丙二酸二乙酯、烯丙基丙二酸二乙酯、(2-二乙基氨基乙基)丙二酸二乙酯、氯代丙二酸二乙酯、溴代丙二酸二乙酯、2-(2-硝基-1-苯基乙基)丙二酸二乙酯和2-(4-硝基苯氧基)丙二酸二乙酯。可以使用1,3-二羰基化合物的混合物。丙二酸酯公开于现有技术:GB1,442,024和US6,891,012中。

[0138] 肟是另一类通常优选的封闭剂。肟可由通式 $\text{CRR}'=\text{NOH}$ 表示,其中R和R'可以独立地为H或 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 。R和R'还可含有环脂族、芳族基团、和包括杂环基团的具有杂原子基团。肟在一个或两个R和R'为氢时为醛肟或者在R和R'均为烃基、希望为具有1-12个碳原子的烷基基团时为酮肟。醛肟的实例包括甲醛肟、乙醛肟、丙醛肟、丁醛肟、苯甲醛肟等等。酮肟的实例包括丙酮肟、丁酮肟、甲基乙基酮肟(MEKO)、甲基异丁基酮肟、环戊酮肟、环己酮肟、苯乙酮肟等等。1,3-二羰基化合物和肟可单独或组合使用。它们可以部分由其它封闭剂代替。

[0139] 其它封闭剂包括内酰胺、仲和叔醇类、酚类、吡唑类、硫醇类、N-羟基化合物及其混合物。其它适合的封闭剂的一些具体实例包括三唑、四唑、咪唑、己内酰胺、苯酚及其衍生物例如羟基苯甲酸的酯、吡唑、3,5-二甲基吡唑、二丁基胺、二异丙基胺、哌啶、哌嗪、叔丁醇、环己醇、异丙醇、碳酸甘油酯、N-羟基琥珀酰亚胺、羟基吡啶和羟肟酸的酯。如果希望逐步反应,优选两种或多种封闭剂的组合,特别是在不同温度下解封的封闭剂的混合物。

[0140] 异氰酸酯封闭反应可在PUD合成的几乎任一个阶段中进行并且通常在高于30℃的温度下进行。反应时间不同并且取决于温度和异氰酸酯、封闭剂和其它成分的类型和浓度。封闭反应可使用催化剂加速。适合的催化剂包括布朗斯台德酸和/或路易斯酸。实例包括碱金属醇盐和酚盐和金属羧酸盐。

[0141] 解封可以在扩链的过程中或者在聚合物干燥的过程中和/或在单独的固化过程中进行。通常优选使用在干燥或固化过程中从聚合物中蒸发的封闭剂。在这种情况下,优选使用低分子量封闭剂例如丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、丙酮肟、丁酮肟、丁醛肟等等。

[0142] 本发明的封闭异氰酸酯还可以与其它、例如“Functional Latex和Thermoset Latex Films”J.W.Taylor M.A.Winnik J.Coatings Tech.,Research,第1卷,第3期,第163页(2004)中所概述的交联化学成分组合使用,在此将该文献引入以作参考。上述交联化学成分包括三聚氰胺基交联剂、金属羧酸盐、氮丙啶类、碳二亚胺、环氧化物、不饱和化合物、乙酰乙酸-和酮官能的聚合物和添加剂、烯胺和胺交联的异氰酸酯和自封闭的异氰酸酯、OH官能的聚酯和丙烯酸酯、酸官能的树脂以及羟基烷基酰胺。

[0143] 通常,封闭剂与所有可获得的异氰酸酯基团的当量比取决于具体的配制剂和性能的目标平衡。通常使用高至化学计量的量,但对于具有低反应性的封闭剂而言可以使用过量的封闭剂以获得较高的异氰酸酯封闭水平。低至0.01当量封闭剂每当量异氰酸酯可表现出性能优势。优选使用大于0.02当量,且最优选的水平为至少0.05当量封闭剂每当量异氰酸酯。通常,需要不超过0.5当量以获得最大效果,优选不超过0.4并且最优选不超过0.3。优选将封闭反应驱动至结束,但是对于低反应性的封闭剂而言低至其20%或者甚至是10%的转化率足以观察到性能优势。当使用1,3-二羰基化合物(与更常规的异氰酸酯封闭剂相反),例如DEM赋予反应性交联时,1,3-二羰基化合物的当量将与上述针对常规封闭剂所述量相同。

[0144] 溶剂

[0145] 本发明中可以使用在氨基甲酸酯制备反应的情况下在任何显著上都没有反应性的溶剂,但由于它们引入挥发性的有机组份(VOC)而并不优选。为了降低预聚物粘度、提供热捕捉物、用作回流介质和有助于成膜,可能希望使用溶剂。溶剂的实例包括取代的吡咯烷酮类、酰胺类、酯类、醚类、酮酯类、酮类、乙二醇醚-酯类、氢化呋喃类、叔醇类、芳族和脂族烃类、卤代烃类等等及其混合物。

[0146] 具体实例包括N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、N-乙基-2-吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、丙酮、甲基乙基酮、二异丁基酮、异丁基庚基酮、二甲基亚砷、N-甲基己内酰胺、N-甲基戊内酰胺、乙二醇甲基醚缩甲醛和二丙二醇二甲基醚。

[0147] 溶剂的量可根据待生产的聚合物的属性在很大范围内变化。可以使用0.1-50重量份溶剂/100重量份预聚物。

[0148] 具有比水的沸点高的溶剂通常保留在水分散体中并且促进了在干燥和成膜过程中聚合物粒子的聚结。

[0149] 在一些情况下,希望从分散体中除去至少部分溶剂。采用具有比水沸点低或形成共沸混合物的溶剂可以做到这一点。这些溶剂可以从分散体中通过例如蒸馏、真空蒸馏、共沸蒸馏和薄膜蒸发除去。

[0150] 增塑剂

[0151] 任选可以使用增塑剂以便如US6,576,702第7-10栏中所教导的使聚氨酯预聚物的粘度足够低以对其进行加工或者抑制预聚物在分散步骤的过程中凝固,上述文献在此引入以作参考。增塑剂可以在预聚物制备过程中或者在将预聚物分散到水中的之前的任一时间添加,例如在预聚物制备之前单独或作为与一种或多种反应组份的混合物添加。它们还可在形成分散体之后添加。

[0152] 凝固剂

[0153] 凝固剂的沸点介于溶剂与增塑剂之间并且比水的沸点高。这三类之间有些重叠并且划分在某种程度上是人为的;实际上,溶剂、凝固剂和增塑剂形成了沸点的连续。凝固剂倾向于比水蒸发的慢并且保留在聚合物中一定时间有利于成膜;但是,最后,它们像水一样最终也被移除到最终产品之外。

[0154] 凝固剂的实例包括乙二醇单2-乙基己基醚(EEH)、二丙二醇单丁基醚(DPnB)、乙二醇单丁基醚乙酸酯(EBA)、二乙二醇单丁基醚(DB)、乙二醇单丁基醚(EB)、二丙二醇单甲基醚(DPM)、二乙二醇单甲基醚(DM)。

[0155] 各种添加剂

[0156] 根据已知的聚氨酯技术可以制备具有各种外加成分和特征的如上所述本发明的聚氨酯预聚物、由此生产的产品聚氨酯和含水预聚物粒子分散体。所述添加剂包括表面活性剂、稳定剂、消泡剂、抗菌剂、抗氧化剂、流变学改性剂等等及其混合物。它们可任选在处理本发明的分散体之前和/或过程中根据需要加入到最终产品中,这对于本领域技术人员而言是公知的。

[0157] 辅助添加剂

[0158] 本发明的上下文内优选的添加剂的具体子集是提高阳离子特性和阳离子氨基甲酸酯性能的辅助添加剂。这些添加剂包括颜料、媒染剂、阳离子和非离子表面活性剂、固定

剂和水溶性聚合物。

[0159] 因此,对于喷墨印刷应用而言,可以加入一种或多种无机或有机颜料和/或树脂粒子以提供具有改善的吸墨性、染料固定性、产生染料色彩的能力、抗粘连性和耐水性的吸墨层。所述颜料包括矿物或多孔颜料:高岭土、分层的高岭土、氢氧化铝、二氧化硅、硅藻土、碳酸钙、滑石、氧化钛、硫酸钙、硫酸钡、氧化锌、氧化铝、硅酸钙、硅酸镁、胶体二氧化硅、沸石、膨润土、绢云母和锌钡白。树脂粒子和塑料颜料的的多孔粒子包括聚苯乙烯、氨基甲酸酯、脲、丙烯酸、三聚氰胺和benzoguanamine树脂以及由这些树脂构成的中空和多孔粒子。

[0160] 水溶性聚合物的实例包括聚(乙烯醇)及其衍生物、部分水解的聚(醋酸乙烯酯)、淀粉、氧化淀粉、部分发酵的淀粉、醚化淀粉、纤维素衍生物例如羧甲基纤维素和羟基乙基纤维素、酪蛋白、明胶、大豆蛋白、高酸值丙烯酸、苯乙烯-丙烯酸、苯乙烯-马来酸和二异丁烯-马来酸共聚物、聚(烯丙基二甲基氯化铵)、聚(乙烯基吡啶)和聚(乙烯基吡咯烷酮)。

[0161] 另外的季铵化合物和表面活性剂由M.Dery在Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology,第4版,1996年,第20卷,第739-767页中描述,在此将其引入以作参考。

[0162] 媒染剂的实例包括聚乙烯亚胺、聚胺和双氰胺的缩聚物。

[0163] 另外,还可以将一种或多种各种其它添加剂加入到吸墨涂料中。这些添加剂包括包括增稠剂、脱模剂、渗透剂、润湿剂、热胶凝剂、上浆剂、消泡剂、抑泡剂和发泡剂。其它添加剂包括着色剂、荧光增白剂、紫外线吸收剂、氧化抑制剂、猝灭剂、防腐剂、抗静电剂、交联剂、分散剂、润滑剂、增塑剂、pH值调节剂、流动和均化试剂、沉淀促进剂和防水剂。

[0164] 在预处理器中一个特别优选的组份为表面活性剂或铺展剂。通常这种为非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂和/或一元醇或多元醇。用于此目的的优选一元醇或多元醇包括分子量为32-100或200g/mol的那些醇。优选乙醇和异丙醇。它们通常在浓度为1或2至10或15重量份/100重量份预处理器下使用。

[0165] 与其它聚合物的混合物

[0166] 本发明的分散体可与可相容的聚合物和聚合物分散体通过本领域技术人员公知的方法混合。所述聚合物、聚合物溶液和分散体包括A.S.Teot. "Resins, Water-Soluble"于Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons., 第3版第20卷, H.F.Mark et al. Eds., 第207-230页(1982)中描述的那些,在此将其说明书引入以作参考。

[0167] 混合物(乙烯基/丙烯酸类)

[0168] 在聚氨酯粒子内烯属不饱和单体和其它可自由基聚合的单体可以通过常规自由基来源聚合形成乙烯基和/或丙烯酸类聚合物以形成混合的丙烯酸类-氨基甲酸酯分散体。乙烯基聚合物为衍生自大部分不饱和单体的聚合物或衍生自这些单体的聚合物的通用术语。丙烯酸类(通常认为是乙烯基的子集)指的是丙烯酸、丙烯酸酯(丙烯酸的酯类)和烷基丙烯酸酯例如甲基丙烯酸酯和乙基丙烯酸酯和由此获得的聚合物。另外的可自由基聚合的材料(不饱和单体)可以加入到乙烯基或丙烯酸类单体中共聚。这些其它单体可以为单体例如马来酸酐、马来酸和其中碳-碳双键与烯属不饱和单体反应性近似(并且可共聚合)的其它单体。二烯被认为是烯属不饱和的并且与多种乙烯基单体和较少种丙烯酸类共聚。预期大多数单体(例如总的可自由基聚合的单体的>50重量%,更希望的是>75重量%且优选>85重量%)为乙烯基或者在范围较小的实施方案中为丙烯酸类单体。

[0169] 聚氨酯粒子内的聚合可通过形成聚氨酯复合物的水分散体并且随后在所述分散体的存在下通过乳液或悬浮聚合使外加单体聚合进行。制备混合聚合物的另一种方法是使烯属不饱和单体包含在聚氨酯预聚物中(或者随反应物形成预聚物和/或在将氨基甲酸酯聚合物分散之前的任意时间)并且在将预聚物分散到含水介质中之前、期间和/或之后使这些单体聚合。在一个实施方案中,基于100份混合的氨基甲酸酯和乙烯基(或在范围较窄的实施方案中丙烯酸类),来自乙烯基单体的聚合物的重量份为至少1、5或10重量%,补足氨基甲酸酯预聚物或聚合物的量以使总共为100重量份。在另一个实施方案中,在希望少量氨基甲酸酯预聚物或聚合物的情况下,氨基甲酸酯预聚物或聚合物为组合重量的至少0.1、0.5、1、5或10重量%并且乙烯基(或在范围较窄的实施方案中丙烯酸类)聚合物为补足的量。

[0170] 在一种方法中,烯属不饱和单体在预聚物形成过程中用作稀释剂。当使用乙烯基单体作为聚氨酯组份的稀释剂,那么乙烯基单体将为聚氨酯和乙烯基组份(单体或聚合物,取决于聚合是否发生)的组合重量的5或10重量%至50重量%。本发明的聚氨酯与丙烯酸类的混合物可通过上述方法的任一种制备。所述类型的技术在U.S. 专利4,644,030;U.S. 专利4,730,021;U.S. 专利5,137,961;和U.S. 专利5,371,133中有教导。另一种氨基甲酸酯-丙烯酸类混合物通常作为合成合金氨基甲酸酯-丙烯酸类是已知的,其中使氨基甲酸酯聚合物分散在水性聚合物分散体或乳液中。这教导于W098/38249和U.S. 专利6,022,925中。

[0171] 工艺

[0172] 聚氨酯粒子的水分散体根据本发明通过在基本不存在水的情况下形成聚氨酯预聚物并且随后将所述预聚物分散在含水介质中制备。这可以采用任一种方式进行。通常,预聚物的形成通过使预聚物的各成分本体聚合或乳液聚合进行。

[0173] 一旦形成聚氨酯预聚物混合物,就将其分散在含水介质中以形成分散体或溶液。将预聚物分散在含水介质中可采用与将通过本体或溶液聚合制备的其它聚氨酯预聚物分散在水中相同的方式通过任何常规技术进行。通常,这将在混合的情况下将预聚物混合物与水组合进行。在使用溶剂聚合的情况下,如果希望,任选将溶剂和其它可挥发性组份从最终的分散体中蒸馏出去。在预聚物包括足够的水分散性提高化合物(例如阳离子和任选的非离子单体)以在不加入乳化剂(表面活性剂)的条件下形成稳定的分散体的情况下,如果希望,分散体可在没有所述化合物的条件下制备,即基本不含表面活性剂。该方法的优点在于由聚氨酯制备的涂料或其它产物表现出较少的水敏感性、通常较好的成膜性和较少的发泡性。

[0174] 本发明的组合物优于US6,140,412中所公开的那些的另外的优点为明显较高的可能的固含量。

[0175] 在一个实施方案中,本发明的预处理器溶液通常具有的总的固体(即,在105℃下烘箱干燥1小时之后的残余物)为至少5、8或10重量%,基于预处理器溶液的重量。固含量和粘合剂载量是所希望的高组份载量和所希望的良好胶体稳定性的折衷。在一个实施方案中,预处理器溶液具有的总固体为少于25、20、15或10重量%。在一个实施方案中,预处理器溶液的粘合剂(聚氨酯)部分理想地为溶液的至少2、3或4重量%。在一个实施方案中,粘合剂部分为预处理器溶液的少于25、20、15或10重量%。

[0176] 本发明的分散体可以通过将链接的胺预聚物混合物分散在预先形成的另一种或

多种聚合物的水分散体中形成。换句话说,根据本发明预聚物混合物分散的含水介质本身可以为预先形成的另一种或多种聚合物的水分散体,所述聚合物包括通过乳液或悬浮聚合技术制备的那些。

[0177] 制备聚氨酯水分散体的其它已知方法也可以用于制备本发明的分散体。其论述可见于包括D.Dieterich的Progress in Organic Coatings,第9卷,第281-340页(1981)的多个公开文献中。工艺的实例包括:

[0178] 剪切混合-通过剪切力采用乳化剂(外部乳化剂,例如表面活性剂,或作为聚氨酯骨架部分或侧链和/或在聚氨酯骨架上的末端基团的具有非离子、阳离子和/或两性离子基团的内部乳化剂)使预聚物分散。

[0179] 丙酮工艺-预聚物在存在或不存在丙酮、MEK和/或非反应性且易于蒸馏的其它极性溶剂的情况下形成。必要时使预聚物在所述溶剂中进一步稀释并采用含有活性氢的化合物使其扩链。将水加入到扩链的聚氨酯中并将溶剂蒸发掉。一个关于该工艺的变化是在将其分散到水中之后使预聚物扩链。

[0180] 熔融分散工艺-形成异氰酸酯封端的预聚物并且随后与过量的氨或脲反应形成具有末端脲或缩二脲基团的低分子量低聚物。所述低聚物分散在水中并且通过缩二脲基团与甲醛的羟甲基化而扩链。

[0181] 酮连氮和酮亚胺工艺-使肼或二胺与酮反应形成酮连氮或酮亚胺。将其加入到预聚物中并保持对异氰酸酯的惰性。当预聚物分散在水中时,肼或二胺释放出来并且扩链随分散的发生而发生。

[0182] 连续工艺聚合-形成异氰酸酯封端的预聚物。所述预聚物通过高速剪切混合头泵送并且分散入水中并且然后在混合头处扩链,或者在所述混合头处同时分散和扩链。这通过由预聚物(或中和的预聚物)、任选的中和剂、水和任选的扩链剂和/或表面活性剂构成的多个物流实现。

[0183] 逆向进料工艺-在搅拌条件下将水和任选的中和剂和/或扩链剂胺进料至预聚物中。在加入水和/或二胺扩链剂之前可使预聚物中和。

[0184] 本发明的聚合物还可通过导致形成核-壳和其它结构的两种预聚物工艺制备,如US7,582,698中所述,在此将其引入以作参考。

[0185] 应用

[0186] 本发明的组合物及其配制剂可用于作为织物或衣服用预处理物以促进数字图案印刷。除了织物纤维,纤维可以包括玻璃纤维。当我们提及预处理物在织物或布上作为涂层时,我们的意思是预处理物在纤维或基材上形成部分和/或完整的涂层而不必为非渗透性膜(当涂布光滑的金属、塑料或木材时产生较为不渗透液体的膜)。预处理物经常通过喷雾或轧染施涂。当通过轧染施涂预处理物时,它可以完全包围每个纤维或纤维群。当通过喷雾施涂(特别是在织物或衣服的深处或在纤维彼此交叉的情况下的纤维)时,预处理物可以不完全覆盖各个和每一个纤维。通常,在织物和衣服上希望基材在预处理之后与未处理的基材(要求涂布的织物具有许多孔)一样是对水或空气是多孔的。在不受确切数值的限制的情况下,对于涂布参数而言如下数值为各种织物或衣服上典型的目标或水平并且作为所希望的L*值和 ΔE^* 值(ΔE^* 为得自洗涤的L*值之差)。L*a*b*值根据CIELAB或更严格地CIE 1976。

[0187]

基材	干性预处理器物 作为基材重量 的重量%	白色油墨湿润, 作为加到 预处理的暗色(黑色)织物 的重量%上的重量%	通过白色油墨获 得的目标 L*值	目标 ΔE^* 值
聚酯	20-35	50-80	>70、>75	<6
棉	15-30	45-60	>80	<6
聚酯/棉 布混合 物	15-35	45-80	>70、>75	<6

[0188] 现有技术的织物预处理器在具有白色油墨的暗色棉织物上获得的L*值>80并且 ΔE 值<5,但是使用白色油墨在暗色聚酯织物上通常不能达到L*值>80。根据棉和聚酯在棉/聚酯混合物的百分比(较高的棉含量导致较高的L*值),实现L*值>80很难或者不可能。

[0189] ΔE^* 值(清洗之后L*值的降低)仅仅在获得高的初始白度的情况下(L*值>70、>75或>80)对使用者而言是重要的,因为如果初始图案具有差的色彩强度,则褪色也不是关键参数。本文的目的是研究用于暗色聚酯织物(流行的T恤基材)的预处理器,所述预处理器能够采用白色油墨获得高水平的白度并且在清洗时具有低的 ΔE 值。因此,希望清洗之后L*值为至少70、71、72、73、74、75、76、77、78、79或80。

[0190] 在织物或衣服预处理器的大多数商业用途中,预处理器采用DTG预处理器(例如由 Colman and Company, Tampa, FL 售卖的DTG Pretreat-R Gen.II)施涂到全尺寸的T恤上。在所述类型的商业预处理器中,通过一组喷嘴施涂预处理器溶液覆盖T恤的宽度。T恤织物通常固定在台子上。台子移动经过喷嘴列阵已将织物暴露给预处理器。

[0191] 本文的预处理物的优选基材为衣服或织物,对于衣服或织物而言希望一些图案(优选数字施涂的)用于标记、装饰、广告等等。优选的基材为衬衫,适合使用的是T恤和运动衫。基材还包括合成聚合物膜,例如可能用于横幅、海报、广告等等,并且可以是膜、编织或非编织的。在一个实施方案中,聚合物基材或膜为聚烯烃,例如聚丙烯或聚酯。在一个实施方案中,编织或非编织的基材为至少25、50或80重量%的棉,基于织物或基材的重量。在另一个实施方案中,编织或非编织的基材希望具有至少25、50或80重量%的聚酯,基于织物或基材的重量。在一些应用中,基材可以是玻璃纤维和/纸。

实施例

[0192] 在这些实施例中,使用如下试剂:

[0193] 购自EMD的冰醋酸

[0194] 购自欧洲的Byk Chemie的**BYK®**-347-表面活性剂

[0195] 购自Ultra Additives的**DeeFo®**97-3-消泡剂

[0196] 购自Aldrich Chemical的DEM-丙二酸二乙酯

[0197] 作为**Desmodur®**W购自Bayer Corporation的H12MDI-1,1'-亚甲基双-(4-异氰酸根合环己烷)

[0198] IPA-异丙醇

[0199] IPDI-购自Bayer Corporation的异佛尔酮二异氰酸酯

[0200] **Jeffcat[®]**DPA-购自Huntsman的3-二甲基氨基丙基氨基-1,1'-双-(丙-2-醇) MEKO-购自TCI的甲基乙基酮肟(2-丁酮肟)

[0201] N-MeDEA-来自Alfa Aesar的N-甲基二乙醇胺

[0202] 磷酸-购自Sigma-Aldrich的85%溶液

[0203] PTHF 1000-购自Invista的聚四氢呋喃(平均Mn=1,000g/mol), **Terathane[®]** 1000

[0204] **Tegomer[®]**D-3403-购自Evonik的三羟甲基丙烷单乙氧基化物甲基醚(Mn=1, 220g/mol)

[0205] 黄原胶-购自Jungbunzlauer Inc., Newton Centre, MA的多用途增稠剂

[0206] 阳离子聚氨酯的实施例

[0207] 聚氨酯分散体实施例A

[0208] 使PTHF 1000(1,536克)、H12MDI(747克)和IPDI(633克)在215-225°F(102-107°C)下在干燥的氮气覆盖下反应1小时。将反应混合物冷却至170°F(77°C)并加入314克Jeffcat[™] DPA。将反应混合物在175-185°F(79-85°C)下搅拌40分钟产生NCO-封端的预聚物。将混合物冷却至145°F(63°C)并在搅拌下在15分钟内加入69克冰醋酸。在65°F(18°C)下在10-15分钟的时间内伴随混入4,000g水(其含有98克冰醋酸和5克DeeFo 97-3)添加一部分(3,060克)部分中和的预聚物,以形成阳离子NCO封端的聚氨酯预聚物的水分散体。使残余的NCO与水反应一整夜从而产生具有如下特性的干净(没有凝固物和絮状物)的稳定的阳离子聚氨酯水分散体:总的固含量-43.6%、pH 4.7和Brookfield粘度-70cP。颗粒度分布的中值直径为26nm(通过Malvern测量并且记录为强度-平均高斯分布)。重均分子量测量为42,500g/mol。最终的拉伸测量为3,750psi(标准偏差=170psi)、断裂伸长率-620%(标准偏差=30%)和在100%伸长率下的模量-1,025psi(标准偏差=35psi)。

[0209] 聚氨酯分散体实施例B-F

[0210] 如实施例A一样的方式进行本发明NCO封闭的PUD的合成。将**Tegomer[®]**D3403(如果使用的話)与PTHF1000一起进料并且在~175-185°F(79-85°C)下加入封闭剂(MEKO或DEM)并在使Jeffcat[™] DPA反应之后混合~10分钟。所使用的各成分及其用量(以克计)和所获得的干净且稳定的封闭的阳离子聚氨酯水分散体的特性列于下表中。

[0211] 表1:后期配制至预处理组合物的聚氨酯分散体

[0212]

成分	分散体A	分散体B	分散体C	分散体D	分散体E	分散体F
PTHF 1000	1536g	279	237	213	226	700
Tegomer [™] D3403	-	-	-	18	18	59
H12MDI	747	136	149	148	148	488
IPDI	633	115	127	125	125	413
Jeffcat [™] DPA	314	57	59	56	56	183
MEKO	-	-	15	-	16	-
DEM		31	-	34	-	114

醋酸	69+98	13+11	13+12	12+11	12+11	40+80
磷酸	—	2.4	2.4	2.3	2.3	10
分散的预聚物部分	3060	430	400	410	410	1800
DeeFo™ 97-3	5	0.6	0.6	0.6	0.6	3
水	4000	660	615	630	620	2550
总的固体, %	43.6	38.4	42.3	38.8	39.1	40.2
pH	4.7	5.9	6.4	6.5	7.1	6.6
Brookfield粘度cP	70	50	60	60	45	75
颗粒度, nm	26	31	34	33	31	33
碱值mgKOH/g聚合物	50	48	52	48	49	48

[0213] 碱值为如果氮为酸, 中和1克聚合物需要的以毫克计的氢氧化钾(KOH)的质量。

[0214] 比较例G和H

[0215] 使用如分散体A中类似的方法, 除了使用N-甲基二乙醇胺代替Jeffcat™ DPA。这说明与具有骨架叔氮的阳离子聚氨酯(聚氨酯分散体实施例G和H)相比具有链接的叔氮的阳离子聚氨酯(聚氨酯分散体A)提高了胶体稳定性。使用如下成分和用量。

[0216] 表2a: 聚氨酯分散体

[0217]

成分	重量, g	
	实施例 G	实施例 H
PTHF 1000	110g	194
H12MDI	209	179

[0218]

IPDI	177	152
N-MeDEA	87	62
醋酸	18+16	13+11
分散的预聚物部分	400	390
磷酸	3.2	2.3
DeeFo™ 97-3	0.6	0.6
水	600	820
总的固含量, %	36.6	33.9
pH	5.8	5.6
Brookfield 粘度, cP	34	35
颗粒度分布的中值直径, nm (Malvern)	185	283
用 75-微米过滤器的凝固物	0.5	0
胶体稳定性	室温下 3 个月之后沉淀~ 5 mm	
碱值 mgKOH/g 聚合物	70	50

[0219] 本发明的PUD对比较例的PUD的稳定性示于表2b中。

[0220] 表2b:比较例G和H在二价金属的情况下对胶体不稳定性的敏感性

[0221]

	分散体实施例 A	分散体实施例 G	分散体实施例 H
	100g 分散体实施例 A 在 5.5 重量%固含量下	100g 分散体实施例 G 在 5.5 重量%固含量下	100g 分散体实施例 Hat 5.5 重量% 固体
柠檬酸 20 重量%在 水中	8.91g	8.91	8.91
CaCl ₂ 在 42.7 重量 % 固含量下	17.9g	17.9	17.9
结果	胶体稳定	凝固	凝固

[0222] 聚氨酯分散体实施例I

[0223] 所述实施例类似于实施例A-F但是使用一个插在中间的碳在链接链内。使PTHF 1000 (47克)、**Tegomer**[®] D 3403 (6.5克, Evonik)、丙二酸二乙酯 (12.5克)、H12MDI (69克) 和IPDI (58克) 在215-225°F (102-107°C) 下在干燥氮气覆盖下在搅拌下反应1.5小时。使反应混合物冷却至160°F (71°C) 并加入22克3-(二甲基氨基)-1,2-丙二醇 (Aldrich, 98%)。将反应混合物在170-180°F (77-82°C) 下搅拌2.5小时以生产NCO封端的预聚物。使混合物冷却至140°F (60°C) 并加入4.4克冰醋酸。在56°F (13°C) 下在5分钟的时间内伴随混入245g水 (其含有4.6克冰醋酸、0.9克磷酸和0.25克DeeFo 97-3) 添加一部分 (170克) 部分中和的预聚物, 以形成阳离子NCO封端的聚氨酯预聚物的水分散体。使残余的NCO与水反应一整夜从而产生具有如下特性的干净 (没有凝固物和絮状物) 的稳定的阳离子聚氨酯水分散体: 总的固含量-36.2%、pH 6.1和Brookfield粘度-24cP。颗粒度分布的中值直径为119nm (通过Malvern测量并且记录为强度-平均高斯分布)。所述氨基甲酸酯可以代替实施例A-F的任一种使用以制备根据本发明的预处理器。

[0224] 使用阳离子聚氨酯的预处理器组合物和对照预处理物的配方

[0225] 制备预处理物的方法

[0226] 通常在配制之前将阳离子聚合物稀释至5.5重量%固含量。如下表中所示也将一些其它组份稀释。如果稀释的话, 如果不另外指出, 稀释剂为水。通常, 使用酸将100克5.5%固含量的阳离子聚合物调节至pH 4.0。然后加入金属阳离子溶液。如果希望增稠则加入稀释的黄原胶。使混合物混合15分钟或者直至黄原胶进入溶液。如果希望, 添加稀释的IPA (在水中50%, 用于促进铺展)。添加稀释的Byk-347 (在水中10%活性)。大多数预处理物的近似总的固含量为13-14%和大多数预处理物的总的批料大小为近似130+/-10g。

[0227] 表3:预处理器溶液

[0228]

	比较例 的预处 理物 1	本发明 的预处 理物 2	本发明 的预处 理物 3	本发明 的预处 理物 4	本发明 的预处 理物 5	本发明 的预处 理物 6	本发明 的预处 理物 7	比较例 的预处 理物 8
分散体 A, Sancure 20051 在 5.5 重量% 固含量下添加	100g	x	x	x	x	x	x	x
分散体 B, 20051+ DEM 在 5.5 重量% 固含量下添加	x	100	100	100	100	x	x	x
分散体 E 20051 +3% EO+MEKO 在 5.5 重量%固含量下添加	x	x	x	x	x	100	x	x
分散体 D 20051+DEM+ 3% EO 在 5.5 重量% 固含量下添加	x	x	x	x	x	x	100	x
分散体 H 20051+ 非链接的胺 在 5.5 重量%固含量下添加	x	x	x	x	x	x	x	100
柠檬酸, 稀释至 20 重量%活性物	32phr	x	x	x	x	32	32	x
AlCl ₃ 100%	x	49phr	49	49	x	x	x	x
醋酸 100%	x	x	x	x	139	x	x	32phr
CaCl ₂ , 42.7 重量%固含量	139phr	x	x	x	139	139	139	139
CaCl ₂ 100%	x	98phr	49	49	x		x	x
MgCl ₂ 100%	x	x	49phr	x	x	x	x	x
Ca(NO ₃) ₂ 100%	x	x	x	49phr	x	x	x	x
黄原胶 0.5 重量%	1.85g	x	2	2	x	1.85	1.85	1.85

[0229]

	比较例 的预处 理物 1	本发明 的预处 理物 2	本发明 的预处 理物 3	本发明 的预处 理物 4	本发明 的预处 理物 5	本发明 的预处 理物 6	本发明 的预处 理物 7	比较例 的预处 理物 8
IPA, 50 重量% 活性物	5.75g	2	2	2	2	5.75	5.75	5.75
Byk-347, 10 重量%活性物	0.28g	0.3	0.3	0.3	0.3	0.28	0.28	0.28

[0230] 比较预处理器物8在对其测试之前凝固(类似于其前体聚合物H的结果)。

[0231] 用于施涂预处理器物的轧染法

[0232] 对于大多数实施例而言采用织物工业中通用的轧染法将预处理器物施涂到织物片材上。将织物浸渍到预处理器物溶液中3分钟或者直至织物完全饱和。然后使织物穿过由两辊榨干机的橡胶包裹下辊与钢制上辊形成的夹缝(在30psi下)以从织物中除去过量的涂料。然后使样品在加热的烫衣机(Insta™ Model#715Cerritos, CA)内干燥并固化。固化说明示于表4中。类似或相同的固化用于白色和彩色油墨,即使它们并不通过轧染施涂而是通过喷雾或数字印刷施涂。

[0233] 表4: 织物预处理器物和油墨、温度、持续时间和压力

[0234]

织物	温度°C	持续时间		压力
		预处理器物	彩色油墨	
聚酯	140	30 sec	3 min	40 psi
聚酯/棉混合物(PES/COT)	140	1 min	3 min	40 psi
棉	160	1 min	3 min	40 psi

[0235] 本文中所有的压力均为表压。表压意思是指高于海平面处大气压力15psi的压力。

[0236] 涂层增加的百分比通过在预处理器物施涂之前和之后通过在恒定温度/恒定湿度室(70°F/50%RH)内调节织物一整夜对织物称重确定。通常,预处理器物增加量关于聚酯为30-35%、关于聚酯/棉混合物为20-25%和关于棉为15-20%。

[0237] 施涂预处理器物的喷雾法

[0238] 如果实施例表明通过喷雾预处理,则通过喷雾将预处理器物施涂到全尺寸的T恤上。使用购自BINKS的常规类型的气动空气喷雾枪(model#2001;www.binks.com)。对于施涂指南参见表5。预处理器物更经常地通过轧染、采用两个辊挤压和固化施涂。固化条件(与怎样施涂预处理器物无关)示于以上表4中。

[0239] 表5: 预处理器物施涂详情

[0240]

织物	湿预处理器物(g)	面积(in) ²	湿预处理器物(g/in ²)
聚酯	81	344	0.24
棉	54	344	0.16

聚酯/棉混合物	69	344	0.20
---------	----	-----	------

[0241] 着色的油墨的施涂

[0242] 对于本文的研究而言使用DTG亮白油墨(Genuine DTG Digital Ink:Bright V02White)作为对照油墨。将DTG亮白油墨使用喷雾(如上所述)施涂到黑色染色的T恤织物上或者数字印刷到衣服上(DTG机器印刷)。当数字施涂白色或彩色数字油墨时,DTG白色和彩色油墨使用DTG印刷机(购自Colman and Company的DTG Digital Viper)印刷。本文中使用的白色和彩色油墨(无论手工或数字施涂)可在互联网上从公司例如DuPont以Artistri™的商品名、Glen Ellyn,Illinois的M&R Companies和市场例如ClearWater,Florida的Belquette,Inc.,Illinois的Green Supply Co.和New York,New York的Garment Printer Ink购买。

[0243] 清洗试验

[0244] 将GE Profile家用上装入洗衣机(型号#WPRE8100G)用于家用洗衣清洗试验。设置为:热洗涤和冷漂洗、超大负荷和休闲重洗(casual heavy wssh)。将织物样品与5件标准尺寸试验服一起放入洗衣机中。使用标准清洗周期(在132°F下45分钟)清洗织物5个连续完整的清洗周期。所用洗涤剂为在每单位负载推荐剂量下的汰渍洗衣液。5次家庭洗衣(即湿衣服重洗另外4次)之后使用American Motors Corp(Model#DE-840B-53)烘干机1次单独烘干机烘干周期(在自动循环烫衣机上)。

[0245] 针对油墨保留和色值的L*a*b*色度测量(CIELAB)

[0246] 使采用一层白色油墨喷雾处理的织物根据表4相同的指示固化。使用由Gretagmacbeth制造的色度仪(Model#Color i 7)在具有白色油墨的区域上测量L*a*b*值。然后如上所述将织物进行5次家用洗衣和1次干燥周期。再次测量L*a*b*值。白色油墨的L*值反应了总的白度。较高的L*值表示较高的油墨白度。

[0247] 通过清洗油墨色彩的损失(色度的损失)通过 ΔE^* 单位(发射率的改变)计算。 ΔE^* 可根据清洗之前和之后L*a*b*的差计算。较高的 ΔE^* 表示较多的油墨被洗掉。下面显示 ΔE^* 的计算。

[0248] 使用 (L_1^*, a_1^*, b_1^*) 和 (L_2^*, a_2^*, b_2^*)

[0249] 其中下标2=清洗之后和下标1=清洗之前

$$[0250] \quad \Delta E^* = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2}$$

[0251] 表6:关于预处理物和白色油墨涂布的织物(聚酯、棉或混合物)的L*值和 ΔE^*

[0252]

组合物对照	基础聚合物	胶体稳定性	酸类型和含量(phr)	金属盐(phr)	织物类型	预处理器物添加	白色油墨添加	初始L*值	ΔE*
预处理器物 1	分散体 A	好	无	-	PES-Tee	30-35%	88.5%	43.02	3.7
预处理器物 9	分散体 A	好	柠檬酸 511.4	-	PES-Tee	25-30%	43.4%	69.70	8.2
预处理器物 10	分散体 A	好	磷酸 51.1	-	PES-Tee	25-30%	50.2%	68.08	4.1
预处理器物 11	分散体 A	好	甲酸 460.2	-	PES-Tee	25-30%	46.4%	69.83	3.5
预处理器物 12	分散体 A	好	盐酸 51	-	PES-Tee	25-30%	48.9%	39.11	1.8
预处理器物 13	分散体 A	好	乙酸 511	-	PES-Tee	25-30%	49.8%	29.08	2.6
预处理器物 14	分散体 A	凝固	硫酸 511	-	PES-Tee	25-30%	25.9%	73.11	4.1
工业 DTG 预处理	组合物细节未知				PES- Tee	30-35%	62-77%	57-61	4-6
工业 DTG 预处理	组合物细节未知				棉 T 恤	15-20%	44-53%	84-91	2-8
工业 DTG 预处理	组合物细节未知				40/60 PES/COT	20-25	42-46	79-81	6-7
预处理器物 11	分散体 A	好	甲酸 460		棉 T 恤	15-20%	39.3%	30.02	2.1
预处理器物 9	分散体 A	好	柠檬酸 511		40/60 PES/COT	20-25	23-28	71-77	13-16
预处理器物 5	分散体 B	好	乙酸 139	CaCl ₂ 139	60/40 PES/COT	20-25	53.3	84.7	3.5
预处理器物 5	分散体 B	好	乙酸 139	CaCl ₂ 139	PES	25-30	57.7	80.8	2.0
预处理器物 5	分散体 B	好	乙酸 139	CaCl ₂ 139	COT	15-20	45.3	87.0	1.3
预处理器物 15	分散体 B	好	柠檬酸 32	CaCl ₂ 139	PES	30-35	36.6	81.4	7.2
预处理器物 16	分散体 E	好	甲酸 32	CaCl ₂ 139	COT	15-20	49.1	92.2	2.4

[0253]

组合物对照	基础聚合物	胶体稳定性	酸类型和含量(phr)	金属盐(phr)	织物类型	预处理器物添加	白色油墨添加	初始L*值	ΔE*
预处理器物 6	分散体 E	好	柠檬酸 32	CaCl ₂ 139	COT	15-20	33.5	91.1	4.4
预处理器物 10	分散体 I	好	柠檬酸 32	CaCl ₂ 139	COT			92.0	2.6

[0254] 上表的所有预处理物通过轧车施涂,油墨通过喷涂施涂。样品类似以上我们使用聚丙烯酸、草酸或马来酸制备和在能对它们进行测试之前凝固的这些。商品DTG预处理物指的是来自商品供应商例如DuPont、Glen Ellyn, Illinois的M&R Companies和其它商家的商品。PES为聚酯织物,COT为棉织物和PES/COT为说明的重量百分比的棉聚酯混合织物。分散体I与分散体E配方类似但是Tegomer D3403的量加倍。

[0255] 表7:在聚酯T恤织物上预处理物和白色油墨的L*值和 ΔE^* 结果

[0256]

组合物对比	基础聚合物	胶体稳定性	酸类型	总的溶液中的酸含量(phr)	金属盐	金属盐(phr)	预处理物添加	白色油墨添加	初始L*值	ΔE^*
预处理物7	分散体D	好	柠檬酸	32	CaCl ₂	139	25-30	47	77.0	4.5
预处理物1	分散体A	好	柠檬酸	32	CaCl ₂	139	25-30	52	78.4	7.5
商品DTG预处理	组合物细节未知						30-35	62-77	57-61	4-6
预处理物2	分散体B(重制)	好	AlCl ₃ 49	49	CaCl ₂ AlCl ₃	98 49	30-35	62-72	83-85	3-5
预处理物3	分散体B(重制)	好	AlCl ₃ 49	49	CaCl ₂ MgCl ₂	49 49	30-35	74	81	3.2

[0257]

组合物对比	基础聚合物	胶体稳定性	酸类型	总的溶液中的酸含量(phr)	金属盐	金属盐(phr)	预处理物添加	白色油墨添加	初始L*值	ΔE*
预处理物 17	分散体 B (重制)	好	柠檬酸	32	CaCl ₂ , MgCl ₂	93 46	30-35	76.5	80.4	4.9
预处理物 16	分散体 B (重制)	好	甲酸	32	CaCl ₂	139	30-35	78.7	81.8	4.4
预处理物 18	分散体 B	好	甲酸	32	CaCl ₂	139	30-35	70.7	81.6	3.3
预处理物 6	分散体 E	好	柠檬酸	32	CaCl ₂	139	25-30	51.0	79.2	2.2
预处理物 10	分散体 I	好	柠檬酸	32	CaCl ₂	139	25-30	51.6	79.1	1.8

[0258] AlCl₃为强酸并且在与水反应时产生Al³⁺多价盐。因此它用作酸组份和二价或多价盐。上表的所有预处理物通过轧车施涂,将油墨喷涂。

[0259] 表8通过对于工业数字印刷的采用P18的黑色聚酯T恤对商品DTG织物预处理物的L*a*b*的色彩强度值

[0260]

颜色	L*值			a*值			b*值		
	P18	DTG	改变	P18	DTG	改变	P18	DTG	改变
红色	31.54	26.55	4.99	27.39	17.43	9.96	14.74	9.92	4.82
紫色	21.33	19.85	1.48	7.94	6.19	1.75	-16.3	-15.55	0.75
橙色	38.65	32.35	6.30	19.13	9.74	9.39	25.61	19.12	6.49
绿色	26.18	25.86	0.32	-15.13	-16.61	-1.48	5.15	5.93	-0.78
蓝色	30.59	28.34	2.25	-6.67	-7.21	0.54	-28.7	-21.77	6.93
粉色	31.31	26.55	4.76	36.24	23.38	12.86	-3.01	-7.02	-4.01

[0261]

颜色	L*值			a*值			b*值		
	P18	DTG	改变	P18	DTG	改变	P18	DTG	改变
黄色	52.15	40.68	11.47	-1.43	-5.27	-3.84	47.98	32.03	15.95
黑色	18.55	17.36	1.19	0.37	0.25	0.12	0.28	-0.03	0.31

[0262] 上述 $L^*a^*b^*$ 值针对相同的工业印刷的黑色聚酯T恤。将预处理物喷涂并使其在140℃下在压力下固化30秒(参见表4)。然后将白色油墨有选择性地数字施涂到得利于白色油墨的区域并且随后使用所述色彩数字印刷图案。印刷图案在140℃下在40psi压力下固化3分钟。样品之间的差别仅在于使用预处理物P18(P18)和商品预处理物DTG。 $L^*a^*b^*$ 由于为负数并不直观。我们已经比较了针对本发明(P18)预处理物和商品对照预处理物(DTG)的值并且通过P18预处理物和商品DTG预处理物之间的绝对偏差的改变(正数表明P18具有较大的绝对值并且负数表示DTG具有较大的绝对值)指出了。 L^* 值表示总的白度。它总是正的。高的值表示高的白度。如说明书附图1所示, a^* 为绿色与红色的比例并且 b^* 为蓝色与黄色的比例。负的 a^* 表示绿色,而负的 b^* 表示蓝色。较大的数值(即使是负的)表示特定的色彩更强。

[0263] 说明书附图1以不同模式(色度图)表示在多种标准彩色油墨数字施涂到采用P18预处理物或商品数字印刷预处理物(来自表6和7的相同商品预处理物)处理的织物上之后关于P18预处理物和商品DTG处理的色彩结果的差异。通常,色度图内的面积越大,色彩强度越高。 x 和 y 坐标为色调和色度。它们可以采用Gretagmacth色度仪根据ASTM E308-85直接测量(在前面的表中其还提供了 $L^*a^*b^*$ 测量)。

[0264] 尽管为了解释本发明已列出了某些代表性实施方案和详情,但对于本领域技术人员而言在不背离本发明的范围的情况下显然可以进行各种改变。

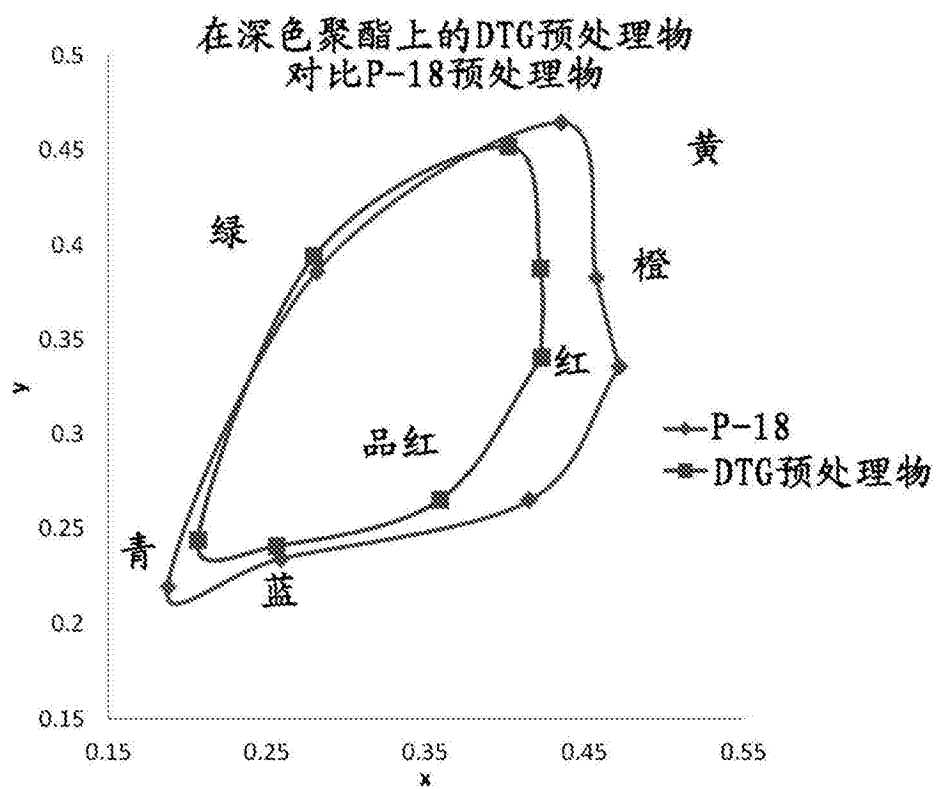


图1