



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104640944 B

(45)授权公告日 2016.10.26

(21)申请号 201280075817.4

谢尔吉·佩莱尚科

(22)申请日 2012.09.14

(74)专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司 11018

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104640944 A

代理人 康泉 王珍仙

(43)申请公布日 2015.05.20

(51)Int.Cl.

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.03.13

C09D 11/38(2014.01)

C09D 11/40(2014.01)

C09D 11/54(2014.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/055662 2012.09.14

B41J 2/01(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/042654 EN 2014.03.20

(56)对比文件

CN 101048469 A, 2007.10.03,

CN 101547981 A, 2009.09.30,

CN 101848971 A, 2010.09.29,

CN 1537149 A, 2004.10.13,

(73)专利权人 惠普发展公司, 有限责任合伙企业

地址 美国德克萨斯州

审查员 曹旭

(72)发明人 菲利普·C·卡戈勒

权利要求书2页 说明书9页

(54)发明名称

用于喷墨油墨的二聚含氟表面活性剂

(57)摘要

本公开提供二聚含氟表面活性剂相关方法和并入该含氟表面活性剂的喷墨油墨。因此, 喷墨油墨可包括液体载剂; 非离子含氟表面活性剂二聚体, 其具有结构 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_x(\text{CH}_2)_y(\text{CR}_2\text{CR}_2\text{O})_z\text{A}-(\text{OCR}_2\text{CR}_2)_a(\text{CH}_2)_b(\text{CF}_2)_c\text{CF}_3$, 其中R独立地为H或甲基, A为含有脂族或芳族官能团的桥连单元, x为3至18, y为0至8, z为0至100, a为0至100, b为0至8, 并且c为3至18; 和着色剂。

1. 一种喷墨油墨, 包括:

液体载剂;

非离子含氟表面活性剂二聚体, 所述非离子含氟表面活性剂二聚体具有 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_x(\text{CH}_2)_y(\text{CR}_2\text{CR}_2\text{O})_z\text{-A-(OCR}_2\text{CR}_2)_a(\text{CH}_2)_b(\text{CF}_2)_c\text{CF}_3$ 的结构, 其中R独立地为H或甲基, A为具有结构 R(NCO)_2 的二异氰酸酯的桥连基, 其中R表示具有120至400的分子量的有机基团, x为3至18, y为0至8, z为0至100, a为0至100, b为0至8, 并且c为3至18; 和

着色剂。

2. 权利要求1所述的喷墨油墨, 其中x和c独立地为3至5, y和b独立地为0至4, 并且z和a独立地为0至25。

3. 权利要求2所述的喷墨油墨, 其中 $a+b+y+z$ 为至少2。

4. 权利要求1所述的喷墨油墨, 其中所述非离子含氟表面活性剂二聚体以0.01wt%至5wt%的浓度存在于所述喷墨油墨中。

5. 权利要求1所述的喷墨油墨, 其中所述非离子表面活性剂二聚体表面活性剂选自以下组成的组: 具有结构BAB的带有单桥连基的二聚体; 具有结构BAB+BA'B的带有多种桥连基的两种二聚体的共混物; 具有结构BAB'的带有多种单体基团的杂二聚体; 和具有结构B+BAB或B'+BAB的单体和二聚体的共混物; 其中B为单体, B'为不同于B的单体, A为桥连基, 并且A'为不同于A的桥连基。

6. 一种喷墨油墨, 包括:

液体载剂;

非离子含氟表面活性剂二聚体, 所述非离子含氟表面活性剂二聚体具有 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_x(\text{CH}_2)_y(\text{CR}_2\text{CR}_2\text{O})_z\text{-A-(OCR}_2\text{CR}_2)_a(\text{CH}_2)_b(\text{CF}_2)_c\text{CF}_3$ 的结构, 其中R独立地为H或甲基, A为具有结构 R(NCO)_2 的二异氰酸酯的桥连基, 其中R表示具有120至400的分子量的有机基团, x为3至18, y为0至8, z为0至100, a为0至100, b为0至8, 并且c为3至18; 和

聚合物。

7. 权利要求6所述的喷墨油墨, 其中x和c独立地为3至5, y和b独立地为0至4, 并且z和a独立地为0至25。

8. 权利要求6所述的喷墨油墨, 其中所述聚合物为胶乳。

9. 权利要求6所述的喷墨油墨, 其中所述聚合物为阳离子聚合物。

10. 权利要求6所述的喷墨油墨, 其中所述非离子含氟表面活性剂二聚体以0.01wt%至5wt%的浓度存在于所述喷墨油墨中。

11. 权利要求6所述的喷墨油墨, 其中所述非离子表面活性剂二聚体表面活性剂选自以下组成的组: 具有结构BAB的带有单桥连基的二聚体; 具有结构BAB+BA'B的带有多种桥连基的两种二聚体的共混物; 具有结构BAB'的带有多种单体基团的杂二聚体; 和具有结构B+BAB或B'+BAB的单体和二聚体的共混物; 其中B为单体, B'为不同于B的单体, A为桥连基, 并且A'为不同于A的桥连基。

12. 一种制造喷墨油墨的方法, 包括: 将着色剂和非离子含氟表面活性剂混入液体载剂中; 其中所述非离子含氟表面活性剂二聚体具有结构 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_x(\text{CH}_2)_y(\text{CR}_2\text{CR}_2\text{O})_z\text{-A-(OCR}_2\text{CR}_2)_a(\text{CH}_2)_b(\text{CF}_2)_c\text{CF}_3$, 其中R独立地为H或甲基, A为具有结构 R(NCO)_2 的二异氰酸酯的桥连基, 其中R表示具有120至400的分子量的有机基团, x为3至18, y为0至8, z为0至100, a为

0至100,b为0至8,并且c为3至18。

13. 权利要求12所述的方法,进一步包括将胶乳混入所述液体载剂中。

14. 权利要求12所述的方法,其中所述非离子含氟表面活性剂二聚体的结构包括独立地为3至5的x和c、独立地为0至4的y和b、以及独立地为0至25的z和a。

用于喷墨油墨的二聚含氟表面活性剂

背景技术

[0001] 符号和其他图形艺术应用的数字喷墨印刷正日益取代丝网印刷和其他模拟印刷技术。用于大幅面打印的数字油墨应提供良好的图像质量、耐久性和持久性。虽然许多在使用的油墨为溶剂基的,但近年来致力于用水基油墨取代有机溶剂基油墨。然而,许多介质基底为非多孔涂布纸或聚合物膜如乙烯基化合物,这对水基油墨提出了挑战。

[0002] 更具体地,由于低介质表面能和低孔隙率的结合,对水性油墨而言,非多孔介质出现润湿和图像质量控制问题。在非多孔介质上,液滴聚结和随后的油墨流动导致图像质量缺陷,例如颜色间涸色(intercolor bleeding)和斑点区域填充不均匀。以前已使用了各种表面活性剂添加剂以便有效润湿低表面能介质并控制图像质量缺陷,例如颜色至颜色(color-to-color)的涸色和区域填充斑点。使用这些添加剂试图提供所需的润湿性能以及在高速热打印头或压电式打印头中运行良好。

[0003] 已使用的材料包括具有C8或更大全氟链的非离子含氟表面活性剂,但是由于管理问题,这些材料日益被短链类似物所取代(C6或更低)。短链材料的一个缺点是喷墨打印中更低的疏水性通常提供比传统的长链全氟材料更差的润湿和图像质量控制,并且这最终限制了高速喷墨打印的生产量。因此,改善图像质量控制的具体添加剂和油墨配方的发展将是本领域的进步。

具体实施方式

[0004] 已认识到,传统的含氟表面活性剂可被非离子含氟表面活性剂二聚体取代,从而提供优异的涸色和聚结,同时保持良好的打印头可操作性和油墨的胶体稳定性。因此,本公开涉及非离子表面活性剂(FS-OH)的改性,其中FS-OH是指具有羟基(OH)官能团的一般含氟表面活性剂结构(FS)。具体地,该FS-OH化合物可用双官能团脂族或芳族异氰酸酯来修饰,以使二聚加成化合物在并入喷墨油墨时使图像质量增强。下面的图示提供了形成二聚结构的一般反应:

[0005]
$$\text{FS-OH} + \text{OCN-R-NCO} \rightarrow \text{FS-C(O)NH-R-NHC(O)-FS}$$

[0006] 其中,R为脂族或芳族基团。

[0007] 要注意的是,当讨论本发明的组合物、油墨和方法时,这些论述的每一个可被考虑应用于这些实施方式的另一种,无论其是否明确在那个实施方式的上下文中讨论。因此,例如,在讨论具有非离子含氟表面活性剂二聚体的喷墨油墨中的桥连基时,该桥连基也可用于制造非离子含氟表面活性剂二聚体的方法中,反之亦然。

[0008] 本发明的二聚含氟表面活性剂提供了喷墨油墨制剂中的改善的图像质量,同时保持了良好的打印头可操作性和油墨的胶体稳定性。

[0009] 本文描述的非离子含氟表面活性剂二聚体组合物和相关的方法可包括具有下面结构的非离子含氟表面活性剂二聚体:

[0010]
$$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_x(\text{CH}_2)_y(\text{CR}_2\text{CR}_2\text{O})_z\text{-A-(OCR}_2\text{CR}_2)_a(\text{CH}_2)_b(\text{CF}_2)_c\text{CF}_3,$$

[0011] 其中,R独立地为H或甲基,A为含有脂族或芳族官能团的桥连单元,x为3至18,y为0

至8,z为0至100,a为0至100,b为0至8,并且c为3至18。在一个实例中,x和c可独立地为3至5,y和b可独立地为0至4,并且z和a可独立地为0至25。在一个方面中,y和b以及z和a可为至少1。在另一个实例中,a+b+y+z为至少2。在一个方面中,x和c可相同,y和b可相同,和/或z和a可相同。在一个具体方面中,x和c可为5。在一个实例中,含有脂族或芳族官能团的桥连单元可包含1至100个碳原子;即,C1至C100。在一个方面中,含有脂族或芳族官能团的桥连单元可为C1至C50。

[0012] 通常,用来制备二聚加成化合物的单体起始材料为结构为 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_x(\text{CH}_2)_y(\text{CR}_2\text{CR}_2\text{O})_z\text{H}$ 的非离子含氟表面活性剂,其中R独立地为H或甲基,x为3至18,y为0至8,并且z为0至100。

[0013] 这种单体起始材料包括非离子含氟表面活性剂,例如,但不限于,S550-100或S550 (Chemguard)、S222N (Chemguard)、S559-100或S559 (Chemguard)、Capstone® FS-31 (DuPont™)、Capstone® FS-35 (DuPont™)、Capstone® FS-34 (DuPont™)、Capstone® FS-30 (Dupont™)、Capstone® FS-3100 (Dupont™)、Masurf® FS-2950 (Mason)、Masurf® FS-3240 (Mason)、Masurf® FS-2900 (Mason)、Masurf® FS-2825 (Mason)、Masurf® FS-1700 (Mason)、Masurf® FS-1800 (Mason)、和Megaface 550 (DIC)或它们的混合物。起始材料可在与异氰酸酯桥连单元反应之前被处理,以通过干燥或其它本领域技术人员已知的方法除去水和/或羟基溶剂。

[0014] 桥连基可源自于双官能异氰酸酯,虽然可想到其它化学品。用于桥连基A的合适的二异氰酸酯包括由式 $\text{R}(\text{NCO})_2$ 表示的那些,其中R表示具有约120至400的分子量的有机基团。在一个实例中,二异氰酸酯可包括其中R表示具有4至10个碳原子的二价脂族烃基团、具有5至15个碳原子的二价环脂族烃基团、具有7至15个碳原子的二价芳基脂族烃基团、或者具有6至15个碳原子的二价芳族烃基团的那些。

[0015] 合适的有机二异氰酸酯的实例包括1,4-四亚甲基二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯、2,2,4-三甲基-1,6-六亚甲基二异氰酸酯、1,12-十二亚甲基二异氰酸酯、环己烷-1,3-和-1,4-二异氰酸酯、1-异氰酸酯基-2-异氰酸酯基甲基环戊烷、1-异氰酸酯基-3-异氰酸酯基甲基-3,5,5-三甲基-环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯或IPDI)、二-(4-异-氰酸酯基环己基)-甲烷、2,4'-二环己基-甲烷二异氰酸酯、1,3-和1,4-二-(异氰酸酯基甲基)-环己烷、二-(4-异氰酸酯基-3-甲基-环己基)-甲烷、 $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -四甲基-1,3-和/或-1,4-亚二甲苯基二异氰酸酯、1-异氰酸酯基-1-甲基-4(3)-异氰酸酯基甲基环己烷、2,4-和/或2,6-六氢甲代亚苯基二异氰酸酯、1,3-和/或1,4-亚苯基二异氰酸酯、2,4-和/或2,6-甲代亚苯基二异氰酸酯、2,4-和/或4,4'-二苯基-甲烷二异氰酸酯、1,5-二异氰酸酯基萘和它们的混合物。

[0016] 由非离子含氟表面活性剂单体(B)和二聚异氰酸酯衍生的桥连基(A)制备的二聚加成化合物可包括下面的单体(一种或多种)和桥连基(一种或多种)的同质和异质的组合或者单体和二聚体的共混物或由其组成:

[0017] i)具有单桥连基的二聚体:BAB;

[0018] ii)具有多种桥连基的二聚体的共混物:BAB+BA'B,其中A'为不同于A的桥连基;

[0019] iii)具有多种单体基团的杂二聚体:BAB',其中B'为不同于B的单体;和

[0020] iv)单体和二聚体的共混物,包括i-iii中的组合的混合物:B+BAB(或B'+BAB)。

[0021] 本公开还涉及二聚含氟表面活性剂在喷墨油墨制剂中的用途。鉴于以上,喷墨油墨可包括液体载剂;如本文公开的非离子含氟表面活性剂,包括上面i-iv中定义的类型单体/二聚体共混物;和着色剂。

[0022] 虽然以任意特定组合物存在的含氟表面活性剂单体/二聚体共混物的量可改变,但在一个实例中,非离子含氟表面活性剂二聚体可以0.01wt%至5wt%的浓度存在于喷墨油墨中,并且单体含氟表面活性剂可以0wt%至4.99wt%的浓度存在,其中,单体+二聚体的总量为0.01wt%至5wt%。在一个方面中,非离子含氟表面活性剂二聚体和单体的组合可以0.01wt%至2.5wt%的浓度存在于喷墨油墨中。

[0023] 如本文所用,“液体载剂”或“油墨载剂”是指其中放置有含氟表面活性剂二聚体以形成油墨的液体流体。在一个实例中,油墨也可包括着色剂。油墨载剂在本领域中是熟知的,各种油墨载剂可用于本发明的系统和方法。这些油墨载剂可包括各种不同试剂的混合物,包括表面活性剂、溶剂、共溶剂、抗结垢剂、缓冲剂、抗微生物剂、掩蔽剂、粘度调节剂、表面活性试剂、水等。尽管不是液体载剂本身的一部分,但除了着色剂,液体载剂可携带固体添加剂如聚合物、胶乳、UV可固化材料、增塑剂等。另外,术语“水性液体载剂”或“水性载剂”是指包括水作为溶剂的液体载剂。一方面,水可构成液体载剂的大部分。

[0024] 通常本文论述的着色剂可包括染料和/或颜料。如本文所用,“染料”是指赋予油墨载剂色彩的化合物或分子。因此,染料包括吸收电磁辐射或其某些波长的分子和化合物。例如,染料包括发荧光的那些和吸收某些可见光的波长的那些。一般而言,染料是水溶性的。此外,如本文所用,“颜料”一般包括颜料着色剂、磁性颗粒、铝土、硅石和/或其它陶瓷、有机金属化合物或其它不透明颗粒。在一个实例中,着色剂可为颜料。

[0025] 除了上面的喷墨油墨以外,本公开还提供了喷墨油墨,包括:液体载剂;具有结构 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_x(\text{CH}_2)_y(\text{CR}_2\text{CR}_2\text{O})_z\text{-A-(OCR}_2\text{CR}_2)_a(\text{CH}_2)_b(\text{CF}_2)_c\text{CF}_3$ 的非离子含氟表面活性剂二聚体,其中R独立地为H或甲基,A为含有脂族或芳族官能团的桥连基,x为3至18,y为0至8,z为0至100,a为0至100,b为0至8,并且c为3至18;和聚合物。显著地,本发明的喷墨油墨不需要着色剂。因此,本发明的喷墨油墨可用作单独的预处理组合物,其用油墨组合物打印以改善图像性能。在一个实例中,聚合物可为定影剂聚合物,例如,阳离子聚合物。如本文使用的,“定影剂聚合物”是指具有与着色剂相反的离子电荷的聚合物,使得着色剂与聚合物结合或者以其它方式变得与聚合物相关,足以与聚合物接触之后将着色剂固定在打印的图像上。在另一个实例中,聚合物可为胶乳。如本文使用的,“胶乳”或“胶乳微粒”是指分散在流体(例如,水)中的离散的聚合物团。在仍另一个方面中,喷墨油墨预处理可包括多价盐,例如硝酸钙,用作定影剂。

[0026] 在胶乳中使用的单体可为乙烯基单体。因此,单体可选自乙烯基单体、丙烯酸酯单体、甲基丙烯酸酯单体、苯乙烯单体、它们的组合、以及它们的混合物的组。

[0027] 在一个实例中,单体可选自以下的组:乙烯基单体、丙烯酸酯单体、甲基丙烯酸酯单体、苯乙烯单体、乙烯、氯乙烯、偏二氯乙烯、马来酸酯、富马酸酯、衣康酸酯、它们的组合、以及它们的混合物。在一个方面中,单体可包括丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯和苯乙烯。另外,单体可包括亲水单体和疏水单体,亲水单体包括酸单体。

[0028] 在形成胶乳微粒时可聚合的单体包括但不限于苯乙烯、对甲基苯乙烯、 α -甲基苯

乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸己酯、甲基丙烯酸己酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丙酯、丙烯酸十八烷酯、甲基丙烯酸十八烷酯、甲基丙烯酸硬脂酸酯、乙烯基苄基氯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸四氢呋喃酯、甲基丙烯酸2-苯氧基乙酯、甲基丙烯酸苄酯、丙烯酸苄酯、乙氧基壬基苯酚甲基丙烯酸酯、乙氧基二十二烷基甲基丙烯酸酯、聚丙二醇单丙烯酸酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸环己酯、丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸三癸酯、烷氧基化丙烯酸四氢呋喃酯、丙烯酸异癸酯、甲基丙烯酸异冰片酯、丙烯酸异冰片酯、二甲基马来酸酯、二辛基马来酸酯、乙酰乙酰氧乙基甲基丙烯酸酯、双丙酮丙烯酰胺、N-乙烯基咪唑、N-乙烯基吡唑、N-乙烯基-己内酰胺、其组合、其衍生物及其混合物。

[0029] 在形成胶乳微粒时可聚合的酸性单体包括但不限于丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、二甲基丙烯酸、马来酸酐、马来酸、乙烯基磺酸酯、氰基丙烯酸、乙烯基乙酸、烯丙基乙酸、次乙基乙酸、次丙基乙酸、巴豆酸、富马酸、衣康酸、山梨酸、当归酸、肉桂酸、苯乙烯基丙烯酸、柠康酸、戊烯二酸、乌头酸、苯基丙烯酸、丙烯氧基丙酸、乌头酸、苯基丙烯酸、丙烯氧基丙酸、乙烯基苯甲酸、N-乙烯基琥珀酰胺酸、中康酸、甲基丙烯酰基丙氨酸、丙烯酰基羟基甘氨酸、磺基乙基甲基丙烯酸、磺基丙基丙烯酸、苯乙烯磺酸、磺基乙基丙烯酸、2-甲基丙烯酰基氧基甲烷-1-磺酸、3-甲基丙烯酰基氧基丙烷-1-磺酸、3-(乙烯基氧基)丙烷-1-磺酸、乙烯磺酸、乙烯基硫酸、4-乙烯基苯基硫酸、乙烯膦酸、乙烯基磷酸、乙烯基苯甲酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙烷磺酸、其组合、其衍生物及其混合物。

[0030] 关于胶乳微粒，胶乳可具有各种粒度和分子量。在一个实例中，胶乳微粒可具有约5,000至约500,000的重均分子量(M_w)。一方面，胶乳微粒可具有范围为约100,000至约500,000的重均分子量(M_w)。在一些其它实例中，胶乳树脂具有约200,000至300,000的重均分子量。

[0031] 进一步，胶乳颗粒的平均粒径可为约10nm至约1 μ m；在一些其它实例中，约10nm至约500nm；在仍其它实例中，约100nm至约300nm。胶乳的粒度分布没有特别地限制，可使用具有宽粒度分布的胶乳，或可使用具有单分散粒度分布的胶乳。还可以组合使用两种或多种胶乳颗粒，每种具有单分散粒度分布。

[0032] 本公开的喷墨油墨和其它组合物也可适用于许多类型的记录介质基底，包括但不限于，纸介质和非多孔介质。在一个实例中，基底可为非多孔乙烯基介质。

[0033] 本文描述的典型的油墨载剂制剂可包括水，并且可进一步包括总共以0.1wt%至40wt%存在的共溶剂，这取决于喷射体系结构，尽管也可以使用该范围之外的量。进一步，可存在范围为0.01wt%至10wt%的其它非离子、阳离子和/或阴离子表面活性剂。除了着色剂或胶乳，制剂的余量可为纯水，或本领域中已知的其它载剂组分，如抗微生物剂、粘度调节剂、用于pH调节的材料、掩蔽剂、防腐剂等。

[0034] 可使用的共溶剂的类别可包括有机共溶剂，包括脂族醇、芳族醇、二元醇、乙二醇醚、聚乙二醇醚、己内酰胺、甲酰胺、乙酰胺、和长链醇。这些化合物的实例包括脂肪族伯醇、脂肪族仲醇、1,2-二醇、1,3-二醇、1,5-二醇、乙二醇烷基醚、丙二醇烷基醚、聚乙二醇烷基醚的高级同系物(C_6 - C_{12})、N-烷基己内酰胺、未取代的己内酰胺、取代的和未取代的甲酰胺、取代的和未取代的乙酰胺等。

[0035] 可使用与本公开的制剂一致的各种其它添加剂以增强用于具体应用的油墨组合物的性能。这些添加剂的实例是被添加以抑制有害微生物生长的那些。这些添加剂可以是抗微生物剂、杀真菌剂和其它微生物试剂,其通常用于油墨制剂。合适的微生物试剂的实例包括但不限于 **NUOSEPT®** (Nudex, Inc.)、**UCARCIDE™** (Union carbide Corp.)、**VANCIDE®** (R.T. Vanderbilt Co.)、**PROXEL®** (ICI America)、及其组合。

[0036] 可包含掩蔽剂,如EDTA(乙二胺四乙酸),以消除重金属杂质的有害作用,缓冲溶液可用于控制油墨的pH。例如,可使用0wt%至2wt%。也可存在粘度调节剂和缓冲剂以及本领域技术人员知晓的其它添加剂以改进油墨的性能为所期望的。这些添加剂可以以0wt%至20wt%存在。

[0037] 除了以上,制造喷墨油墨的方法可包括将着色剂和非离子含氟表面活性剂混入液体载剂中;其中非离子含氟表面活性剂二聚体包括本文描述的包括具有结构 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_x(\text{CH}_2)_y(\text{CR}_2\text{CR}_2\text{O})_z\text{A}-(\text{OCR}_2\text{CR}_2)_a(\text{CH}_2)_b(\text{CF}_2)_c\text{CF}_3$ 的那些的任意一种,其中R独立地为H或甲基,A为含有脂族或芳族官能团的桥连单元,x为3至18,y为0至8,z为0至100,a为0至100,b为0至8,并且c为3至18。在一个实例中,该方法可进一步包括将胶乳混入液体载剂中。

[0038] 此外,除了本文描述的非离子含氟表面活性剂二聚体以外,本公开还提供了与其相关的制造该二聚体的方法。一般而言,制造非离子含氟表面活性剂二聚体(一种或多种)的方法可包括使单体或单体的混合物与二异氰酸酯或二异氰酸酯的混合物反应以形成非离子含氟表面活性剂二聚体(一种或多种)。根据反应的化学计量学,该材料可反应以形成本文讨论的单体/二聚体的共混物。

[0039] 非离子含氟表面活性剂二聚体通常可由其各自的醇单体与双官能分子反应以形成二聚体而制成。因此,如先前描述的,可选择单体以提供对称和不对称的二聚体。

[0040] 在一个实例中,制造非离子含氟表面活性剂二聚体的方法可包括使具有结构 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_x(\text{CH}_2)_y(\text{CR}_2\text{CR}_2\text{O})_z\text{H}$ 的第一单体和具有结构 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_c(\text{CH}_2)_b(\text{CR}_2\text{CR}_2\text{O})_a\text{H}$ 的第二单体(其中R独立地为H或甲基,x为3至18,y为0至8,z为0至100,a为0至100,b为0至8,并且c为3至18)与具有结构 $\text{R}(\text{NCO})_2$ 的双官能分子反应(其中R为具有约120至400的分子量的有机基团)。进行反应以形成具有结构 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_x(\text{CH}_2)_y(\text{CR}_2\text{CR}_2\text{O})_z\text{A}-(\text{OCR}_2\text{CR}_2)_a(\text{CH}_2)_b(\text{CF}_2)_c\text{CF}_3$ 的非离子含氟表面活性剂二聚体,其中R独立地为H或甲基,A为含有脂族或芳族官能团的桥连基,x为3至18,y为0至8,z为0至100,a为0至100,b为0至8,并且c为3至18。

[0041] 在一个方面中,双官能分子可为烷基二异氰酸酯。在一个具体的方面中,二异氰酸酯可为1,6-六亚甲基二异氰酸酯。因此,在与单体反应后,双官能分子可提供包括酰胺基的桥连基。

[0042] 关于本发明的方法步骤,这些步骤可以以许多顺序进行,并且不旨在受到所写顺序的限制。例如,在第一单体与双官能单体反应之前,第二单体可与双官能分子反应,反之亦然。此外,应注意的是,这些步骤或单独的步骤的任意和全部组合可按顺序进行或同时进行。例如,第一单体与双官能单体的反应和第二单体与双官能单体的反应可按顺序进行或者可同时进行。

[0043] 另外,应当理解,本公开不限于特定的方法步骤和本文公开的材料,因为这些方法步骤和材料可一定程度地改变。还应当理解,本文使用的术语仅用于描述特定实例的目的。术语不意图是限制性的,因为本公开的范围意图仅由所附权利要求及其等同物限定。

[0044] 注意,如本说明书和所附权利要求书中使用的,单数形式的“一个”、“一种”和“所述”包括复数指代物,除非上下文文明确地另外指出。

[0045] 如本文所用,为了方便起见,多个项目、结构要素、组成要素和/或材料可以在共同列表中呈现。然而,这些列表应当被解释为如同列表的每个成员单独确认为独立的和唯一的成员。因此,在没有相反指示的情况下,该列表的单独成员不应仅基于其在共同组中的陈述被解释为事实上等同于同一列表的任何其它成员。

[0046] 浓度、量和其它数值数据可在本文中表达或呈现为范围的形式。应当理解,该范围形式仅为了方便和简洁而使用,并且因此应被灵活地解释为不仅包括明确叙述作为范围的界限的数值,而且还包括囊括在该范围内的所有单个数值或子范围,如同每个数值和子范围被明确叙述。作为示例,数值范围“约1至约5”应被解释为不仅包括明确叙述的值约1至约5,而且包括该指定范围内的单个值和子范围。因此,在该数值范围内包括单个数值如2、3和4和子范围如1-3、2-4和3-5等。另外,具有下端“0”的数值范围可包括使用“0.1”作为下端点的子范围。

[0047] 实施例

[0048] 下面的实施例说明了目前已知的本发明的喷墨油墨组合物和方法的一些实施方式。然而,应当理解,以下只是示范或说明本发明组合物和方法原理的应用。本领域技术人员可以采用数种修改和替代的组合物和方法而不脱离本发明组合物和方法的精神和范围。所附的权利要求旨在涵盖这样的修改和布置。因此,虽然目前的油墨组组合物和方法的特殊性以上已经描述,下面的实施例结合目前被视为可接受的实施方式提供进一步细节。

[0049] 实施例1-含氟表面活性剂二聚体制备

[0050] 用Chemguard S550-100含氟表面活性剂(59.62g,经4Å分子筛干燥)装载三颈烧瓶。烧瓶装备有机械搅拌器、温度探测器和氮鼓泡器,并且在氮气下搅拌1小时。在搅拌下逐滴添加1,6-六亚甲基二异氰酸酯(4.0g,Fluka>98%)。添加二丁基二月桂酸锡(0.05g, Sigma-Aldrich),并且给烧瓶装配上加热罩。将澄清的黄色溶液加热至65℃,伴随着轻微放热至77℃并出现浑浊。将所得混合物在65℃下搅拌7小时,然后在室温下放置14小时。逐滴加入去离子水(1.2g),并且将混合物加热至65℃。加入另外的去离子水(130g),产生黄色浆液。六小时之后,将材料冷却并用去离子水(100g)从烧瓶冲洗掉。放置10天后,获得粘性黄色溶液。产量:280g(22%固体)。NCO含量:不可检测出。与起始材料的17.0达因/cm相比,水中的0.1wt%溶液的 surface 张力为18.3达因/cm。

[0051] LC/MS分析证实了存在单体、二聚体和其它物质(来自起始材料)。(LTQ-Orbitrap LC-MSn系统。收集MS至MS4数据用于峰鉴定。LC柱为Agilent Eclipse Plus C18,50mm×2.1mm,粒度1.8μm。)获得了43:50:7的单体:二聚体:聚乙二醇的共混物的量化的LC/ELSD分析。(带有AllTech 2000蒸发光散射检测器的Agilent 1100LC系统。LC柱为Agilent Eclipse Plus C18,50mm×2.1mm,粒度1.8μm)。

[0052] 实施例2-预处理制备

[0053] 通过混合实施例1的含氟表面活性剂二聚体与根据表1的液体载剂和阳离子聚合物来制备预处理组合物。测量的表面张力为19.6达因/cm。

[0054] 表1

[0055]

组成要素	预处理 (g)
2-吡咯烷酮	33.7
MP 二醇	18.2
非离子表面活性剂	2
阳离子聚合物(55% 溶液)	8.8
来自实施例 1 的含氟表面活性剂二聚体共混物	3.7
去离子水	133.6

[0056] 实施例3-喷墨油墨制备

[0057] 配制三个KCMYcm油墨组。根据表2和3A制备具有实施例1的含氟表面活性剂二聚体共混物的第一油墨组,根据表2和3B制备具有实施例1的含氟表面活性剂二聚体共混物与含氟表面活性剂的第二油墨组,并且根据表2和3C制备具有实施例1的含氟表面活性剂单体与含氟表面活性剂的对照油墨组。根据表2和3A-C中列出的组成要素和量(以克为单位)制备喷墨油墨。

[0058] 表2

[0059]

组分	黑色 (g)	青色 (g)	品红色 (g)	黄色 (g)	浅品红色 (g)	淡青色 (g)
品红色颜料分散体	-	-	42.8	-	10.7	-
黑色颜料分散体	20.0	-	-	-	-	-
青色颜料分散体	-	14.9	-	-	-	3.7
黄色颜料分散体	-	-	-	29.1	-	-
丙烯酸胶乳分散体	32.8	32.8	32.8	32.8	18.7	18.7
蜡分散体	4.0	4.0	4.0	4.0	2.5	2.5
2-吡咯烷酮	29.5	30.5	33.7	33.7	33.7	32.9
MP 二醇	18.2	18.2	16.0	16.7	17.6	18.2
阴离子表面活性剂	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
非离子表面活性剂	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6
丙烯酸聚合物溶液	-	-	-	-	3.3	2.7
螯合剂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Chemguard S550-100	Var	Var	Var	Var	Var	Var
实施例 1	Var	Var	Var	Var	Var	Var
DI 水	Bal	Bal	Bal	Bal	Bal	Bal
总计	200	200	200	200	200	200

[0060] -MP二醇为2-甲基-1,3-丙二醇

[0061] -Var为可变的;即,根据表3A-C列出的含量

[0062] -Bal为至200g的克数余量

[0063] 表3A-C:具有表面活性剂量、评估的单体/二聚体比例和表面张力的油墨组

[0064] 表3A

[0065]

油墨组 1 (较高的二聚体)	黑色	青色	品红色	黄色	浅品红色	淡青色
实施例 1 (wt%)	0.4	0.5	0.9	0.8	0.6	0.5
Chemguard S550-100 (wt%)	-	-	-	-	-	-
单体(wt%) (计算出的)	0.2	0.2	0.4	0.3	0.3	0.2
二聚体 (wt%) (计算出的)	0.2	0.3	0.4	0.4	0.3	0.3
表面张力 (达因/cm)	20.9	20.2	20.0	20.0	20.2	20.3

[0066] 表3B

[0067]

油墨组 2 (较低的二聚体)	黑色	青色	品红色	黄色	浅品红色	淡青色
实施例 1 (wt%)	0.2	0.3	0.5	0.5	0.4	0.3
Chemguard S550-100 (wt%)	0.1	0.2	0.3	0.3	0.2	0.2
单体 (wt%) (计算出的)	0.2	0.3	0.5	0.5	0.4	0.3
二聚体 (wt%) (计算出的)	0.1	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2
表面张力 (达因/cm)	20.8	20.5	20.0	20.2	20.3	20.4

[0068] 表3C

[0069]

油墨组 3 (较高的二聚体)	黑色	青色	品红色	黄色	浅品红色	淡青色
实施例 1 (wt%)	-	-	-	-	-	-
Chemguard S550-100 (wt%)	0.4	0.5	0.9	0.8	0.6	0.5
单体 (wt%) (计算出的)	0.3	0.5	0.8	0.7	0.6	0.5
二聚体 (wt%) (计算出的)	-	-	-	-	-	-
表面张力 (达因/cm)	22.2	21.2	20.4	20.8	20.8	20.4

[0070] 实施例4-数据

[0071] 将实施例3的油墨组打印在改进的装备有在Avery MPI3100自粘合的乙烯基化合物上的加热系统的HP L25500打印机上,随后在95℃下于打印机中固化。

[0072] 在两种条件下打印各种颜色和色密度的颜色组合并视觉评定打印质量:

[0073] 测试1:在55℃的打印机打印区设置点打印样品,无预处理。所有油墨组打印良好,在多重图上具有良好的图像质量和印刷可靠性。将样品在视觉上进行区域填充均匀性分

级。定性分级标准包括斑点(浅/深密度变化)和介质的不均匀润湿的针孔缺陷。样品的区域填充均匀性的总体次序为组1(较高的二聚体)>组2(较低的二聚体)>组3(无二聚体)。

[0074] 测试2:在25℃的打印区温度下将样品连同来自实施例2的下面打印的(underprinted)预处理流体一起打印。油墨和预处理打印良好,具有良好的印刷可靠性。总体的打印质量取决于下面打印的预处理的量,其随着总体油墨密度的比例在图像中进行调节:视觉上将样品的区域填充均匀性作为预处理的函数进行分级。定性分级标准包括斑点(浅/深密度变化)和介质的不均匀润湿的针孔缺陷。样品的区域填充均匀性的总体次序为组1(较高的二聚体)>组2(较低的二聚体)>组3(无二聚体)。显示组1和2使用比组3的预处理低的量控制图像质量缺陷。

[0075] 测试1和测试2的结果显示二聚含氟表面活性剂在喷墨油墨中的存在改善了单体含氟表面活性剂的图像质量。

[0076] 虽然已经参考某些实施方式描述了本公开,本领域技术人员将理解,可进行各种改进、改变、省略和替代而不偏离本公开的精神。因此,本公开旨在仅由所附权利要求书的范围限定。