

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09D 7/12 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03158617.1

[45] 授权公告日 2008 年 1 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 100365078C

[22] 申请日 2003.9.17 [21] 申请号 03158617.1

[30] 优先权

[32] 2002.12.17 [33] US [31] 10/322032

[73] 专利权人 惠普开发有限公司

地址 美国德克萨斯州

[72] 发明人 K·文森特 S·加纳帕蒂尔潘

[56] 参考文献

US6417249B1 2002.7.9

EP1108757A2 2001.6.20

审查员 曹赞华

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 周慧敏 庞立志

权利要求书 2 页 说明书 16 页

[54] 发明名称

引入图像稳定剂的胶乳颗粒

[57] 摘要

本发明提供了一种将稳定剂官能团与胶乳颗粒缔合的组合物和方法。该组合物可包含一种设计用于包括在喷墨油墨中向通过该喷墨油墨印刷的图像提供改进的湿牢度的胶乳颗粒，其中胶乳颗粒的分子量为 10,000Mw - 10,000,000Mw，颗粒尺寸 10nm - 2 μ m；和设计用于提高图像耐晒牢度的图像稳定剂，其中图像稳定剂结合到胶乳颗粒上。该方法包括，将可聚合单体与一种可与可聚合单体反应的稳定剂偶联，这样形成含前体稳定剂的单体；聚合该含前体稳定剂的单体以形成胶乳颗粒；和由胶乳颗粒去偶该稳定剂。

1. 一种油墨组合物，其包括
着色剂；和

用于在喷墨印刷用途中提供改进的湿牢度和耐晒牢度的胶乳颗粒组合物，所述胶乳颗粒组合物包含：

(a)设计用于包括在喷墨油墨中以向通过该喷墨油墨印刷的图像提供改进的湿牢度的胶乳颗粒，所述胶乳颗粒的分子量为10,000 Mw - 10,000,000 Mw，颗粒尺寸为10 nm - 2 μ m，其中胶乳颗粒是交联的；和

(b)设计用于提高图像的耐晒牢度的图像稳定剂，所述图像稳定剂与胶乳颗粒化学或物理缔合或受束缚。

2. 如权利要求1的组合物，其中图像稳定剂包括共价键结合到胶乳颗粒上的稳定化部分。

3. 如权利要求2的组合物，其中稳定化部分包含胺官能团。

4. 如前述权利要求中任一项的组合物，其中图像稳定剂包括被束缚在胶乳颗粒内的稳定剂。

5. 如权利要求1的组合物，其中稳定剂选自烷基化一元酚、烷基硫代甲基苯酚、对苯二酚、生育酚、羟基化硫代二苯基醚、亚烷基双酚、羟基苄基化丙二酸酯、芳族羟基苄基化合物、三嗪化合物、苄基膦酸酯、酰基氨基苯酚、苯酚酯、酰胺、受阻胺、草酰胺和苯酚三嗪。

6. 如权利要求1的组合物，其中图像稳定剂包括自由基抑制剂、抗氧化剂、抗臭氧剂、紫外吸收剂或其任何的组合。

7. 如权利要求1的组合物，其中胶乳颗粒包括无规聚合的多种单体。

8. 一种形成油墨组合物的方法，其包括，通过进行至少以下步骤
(a)、(b)和(c)使稳定剂官能团与胶乳颗粒缔合而从形成胶乳颗粒组合物：

(a)通过可聚合单体与稳定剂偶联而形成含前体稳定剂的单体，所述稳定剂可与可聚合单体反应；

(b)聚合含前体稳定剂的单体以形成含前体稳定剂的胶乳颗粒；和

(c)去偶该含前体稳定剂的胶乳颗粒以形成与胶乳颗粒缔合的图像稳定剂；和

混合所述胶乳颗粒组合物和着色剂。

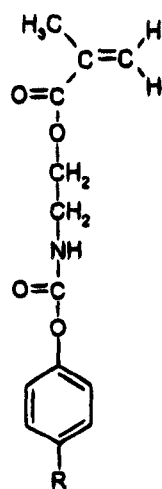
9. 如权利要求8的方法，其中可聚合单体包含异氰酸酯部分。

10. 如权利要求9的方法，其中稳定剂包含-NH、-SH、-OH或-CH官能团，且偶联通过异氰酸酯部分和-NH、-SH、-OH或-CH官能团之间的反应发生，从而阻止异氰酸酯部分和-NH、-SH、-OH或-CH官能团影响聚合步骤。

11. 如权利要求10的方法，其中稳定剂进一步包含连接到官能团上的吸电子基团。

12. 如权利要求8至11中任一项的方法，其中可聚合单体包括乙烯基官能团。

13. 如权利要求12的方法，其中包括乙烯基官能团的可聚合单体如下：



其中R是H或吸电子基团。

14. 如权利要求8的方法，其中含前体稳定剂的单体通过乙烯基异氰酸酯和受阻胺稳定剂之间的缩合反应提供。

引入图像稳定剂的胶乳颗粒

发明领域

本发明一般涉及喷墨印刷。更特别地，本发明涉及用于胶乳基油墨、涂料和/或油漆的颜色稳定化。

发明背景

计算机打印机技术已发展到其中非常高分辨率的图像可转印至包括纸的各种介质上的程度。一种特定种类的印刷包括流体油墨的小滴响应数字信号在介质表面上的放置。通常，流体油墨被放置或喷射到表面上而印刷设备和该表面之间没有直接接触。在该一般技术内，喷墨沉积到印刷表面上的特定方法随着不同的体系而变化，且可包括连续油墨沉积和按需着墨。

对于连续印刷体系，所用的油墨通常基于溶剂如甲基乙基酮和乙醇。基本上，连续印刷体系用作通过打印机喷嘴喷射或导向的墨滴流。墨滴另外在非常靠近喷嘴的静电充电设备的辅助下导向。如果油墨没有有所需印刷表面上使用，该油墨被回收以后使用。对于按需着墨印刷体系，喷墨油墨通常基于水和溶剂如二醇。基本上，用这些体系，墨滴通过热或通过压力波由喷嘴排出，使得所有的喷射墨滴用于形成印刷图像。

有几个原因使得喷墨印刷已成为在各种介质表面，尤其纸上记录图像的流行方式。这些原因中的一些包括低打印机噪音，高速记录能力，和多色记录能力。另外，这些优点可在对消费者较低的价格下得到。

尽管喷墨印刷技术如上所述已有很大改进，但在许多领域仍可进行改进。不好的颜色耐久性已通过将稳定剂分子，或光稳定剂加入喷墨油墨而部分地减轻。但喷墨油墨化学物质自身以及喷墨油墨/印刷介质相互作用都有助于着色剂即染料和/或颜料和光稳定剂在印刷时分离。对于喷墨油墨化学物质，大多数的商业喷墨油墨是水基的。因此，其成分一般是水溶性的，例如在用许多光稳定剂和染料的情况下，或水可分散的，例如在用颜料的情况下。另外，喷墨油墨具有低粘度（通常5 cps或更低）以适应喷墨笔所常见的高频喷射和燃烧室再注满工艺。施加在油墨上的高喷射剪切力可造成喷墨油墨的染料，另一液体

载体组分, 和/或光稳定剂组分的起始分离。另外, 对于含光稳定剂的喷墨油墨与印刷介质片材如多孔涂覆介质片材之间的关系, 喷墨油墨组分的其它的和更永久的分离可在喷墨油墨渗透介质表面时层析发生。因此, 存在有关在喷墨油墨配方中尽可能有效地使用光稳定剂的挑战。

除了颜色和一般图像褪色, 喷墨印刷还已知在暴露于水或高湿度时具有不好的耐久性。这是因为在水基油墨中使用水溶性和水可分散的着色剂。通过引入某些喷墨相容的胶乳聚合物, 已在喷墨油墨的水耐久性方面取得很大改进。胶乳可由分散在含水喷墨油墨中的高分子量的小微米或亚微米憎水聚合物颗粒组成。如果作为喷墨油墨的一部分印刷, 油墨的胶乳组分可在介质表面上形成膜, 将着色剂束缚和保护在憎水印刷膜内。

发明内容

已经认识到, 开发出具有改进的颜色和水耐久性的喷墨油墨组合物是有利的。具体地, 有利地提供用于喷墨油墨配方的稳定剂结合的胶乳颗粒, 使得可以实现存在胶乳的益处, 且结合到胶乳颗粒上的稳定剂可用于提高图像耐久性以及防止着色剂-稳定剂分离。

一方面, 本发明提供了一种将稳定剂官能团与胶乳颗粒缔合的方法。该方法可包括, 通过将可聚合单体与一种可与该可聚合单体反应的稳定剂偶联, 形成含稳定剂前体的单体。在形成含稳定剂前体的单体之后, 可进行聚合含稳定剂前体的单体以形成含稳定剂前体的胶乳颗粒, 和去偶含稳定剂前体的胶乳颗粒以形成缔合的胶乳颗粒和稳定剂的步骤。在一个实施方案中, 可聚合单体可包含异氰酸酯基团。另外, 稳定剂可包含-NH、-SH、或-OH或-CH官能团, 且偶联可通过异氰酸酯基团和-NH、-SH、-OH或-CH官能团之间的反应而发生, 从而阻止异氰酸酯基团和-NH、-SH、-OH或-CH官能团对聚合步骤的影响。去偶可得到共价结合到胶乳颗粒上的稳定化部分, 和/或稳定剂可被束缚在胶乳颗粒中。

在一个替代实施方案中, 在喷墨印刷用途中用于提供改进的图像耐久性如湿牢度和耐晒牢度的胶乳颗粒可包括胶乳结合的稳定剂颗粒。具体地, 该组合物可包括一种设计用于包括在喷墨油墨中以向通过该喷墨油墨印刷的图像提供改进的湿牢度的胶乳颗粒, 其中胶乳颗粒具

有10,000 Mw-10,000,000 Mw的分子量,和 10 nm - 2 μ m的颗粒尺寸。胶乳颗粒也可包括设计用于提高图像耐久性的图像稳定剂,其中图像稳定剂结合到胶乳颗粒上。通过结合,图像稳定剂可以是共价键结合到胶乳颗粒上的稳定化部分,和/或图像稳定剂可以是被束缚在胶乳颗粒内的稳定剂。

本发明的其它特点和优点对于以下通过实施例说明本发明特点的详细描述来说是显而易见的。

优选的实施方式

在本发明公开和描述之前,应当理解,本发明不局限于本文所公开的特定工艺步骤和材料,因为这些工艺步骤和材料可稍微变化。还可以理解,本文所用的术语仅用于描述特殊实施方案。术语无意于限定性的,因为本发明的范围意味着仅由所附权利要求书和其等同物所限定。

必须指出,在该说明书和所附权利要求书中所用的单数形式包括复数对象,除非上下文清楚地另有所指。

本文所用的“有效量”是指物质或试剂足以实现所需作用的最小量。例如,“液体载体”的有效量是用于本发明的油墨组合物或固定剂组合物,同时按照本发明的实施方案保持性能所需的最低量。

本文所用的“液体载体”是指流体,其中着色剂和稳定剂结合的胶乳颗粒或胶体被分散以形成按照本发明的喷墨油墨。许多液体载体和载体组分是本领域已知的。典型的油墨载体可包括各种不同的试剂,如表面活性剂、溶剂、共溶剂、缓冲剂、杀虫剂、螯合剂、粘度改性剂、表面活性剂和水的混合物。

“着色剂”可包括染料和/或颜料。染料通常是水溶性的并因此理想地用于许多实施方案。但颜料也可用于其它实施方案。可以使用的颜料包括自分散颜料和聚合物分散的颜料。自分散颜料包括已用电荷或聚合物基团进行化学表面改性的那些。该化学改性有助于颜料变得和/或基本上保持分散在液体载体中。颜料也可以是在液体载体中采用分散剂(可以是聚合物或低聚物,或表面活性剂)的聚合物分散的颜料和/或采用物理涂层以有助于颜料变得和/或基本上保持分散在液体载体中的颜料。

“图像稳定剂”或简单地“稳定剂”可以是用于稳定印刷图像,如

喷墨印刷图像的任何分子或官能部分。这些图像稳定剂尤其有效地增加包括油墨着色剂的印刷油墨组分的图像耐久性。通常，图像稳定剂可用作自由基抑制剂、抗氧化剂、抗臭氧剂和/或紫外吸收剂。

“稳定剂结合的胶乳颗粒”是指一种或多种化学或物理缔合的或束缚在分子量憎水聚合物颗粒内的图像稳定剂。胶乳颗粒自身可以是10 nm-2 μ m的尺寸(或100 nm-400 nm, 在另一实施方案中)和可具有重均分子量约10,000 Mw-10,000,000 Mw(或约30,000 Mw-3,000,000Mw, 在另一实施方案中)。通常，稳定剂结合的胶乳颗粒在含着色剂的液体载体中以0.5%-10%重量的量存在以形成按照本发明的喷墨油墨。另外，稳定剂结合的胶乳颗粒可单独聚合，或可与其它单体无规聚合。另外，也可存在交联。

“稳定化部分”是指提供图像稳定性能的官能团。这些部分可共价键结合到胶乳颗粒上，或可以是稳定剂的图像稳定化部分。直接或通过间隔基团连接到胶乳颗粒上的胺是稳定化部分的一个例子。

“稳定剂”是指可用作图像稳定剂的组合物。在一个实施方案中，稳定剂可通过束缚在颗粒内，而不通过共价连接而结合到胶乳微粒上。另外，稳定剂可连接到胶乳颗粒上。

“前体”包括可在自由基聚合反应过程中连接到可聚合或乙烯基单体上，但基本上不影响聚合反应工艺的有机基团。但前体也可在聚合反应之后容易分离以形成稳定剂和/或稳定化部分。

“图像耐久性”是指印刷图像经受随着时间的变化或响应环境挑战的能力。这些耐久性因素包括但不限于耐晒牢度、湿牢度、耐气体褪色性、耐热性、水牢度和擦牢度。

根据这些定义,本发明可包括一种将稳定剂官能团与胶乳颗粒缔合的方法。该方法可包括,通过将可聚合单体(如包含乙烯基官能团的单体)与一种可与该可聚合单体反应的稳定剂偶联而形成含稳定剂前体的单体,从而形成稳定剂。在一个实施方案中,在偶联之后,聚合含稳定剂前体的单体以形成含稳定剂前体的胶乳颗粒,和随后在胶乳微粒内去偶含稳定剂前体的胶乳颗粒,形成缔合的胶乳颗粒和稳定剂的步骤可进行。视需要,可以使用多种单体并在其中无规聚合,且可进行交联。

利用该方法,可聚合单体可在一个实施方案中包含异氰酸酯部分。

因此,如果稳定剂包含-NH、-SH或-OH官能团,且偶联通过异氰酸酯部分和-NH、-SH、-OH或-CH官能团之间的反应而发生,那么异氰酸酯部分和-NH、-SH、-OH或-CH官能团被封端而不影响该聚合步骤。稳定剂任选可进一步包含连接到该官能团上的吸电子基团。另外,聚合步骤可包括可聚合单体与至少一种其它的单体的无规聚合反应。去偶可通过使用热和/或水(在一些实施方案中)进行。

去偶可以产生共价键结合到胶乳颗粒上的稳定化部分。在另一实施方案中,去偶可以使稳定剂变得束缚在胶乳颗粒中。在另一实施方案中,两者都可出现。

稳定剂结合的胶乳颗粒还在喷墨印刷用途中提供用于提高图像耐久性如湿牢度和耐晒牢度。稳定剂结合的胶乳颗粒可包含设计用于包括在喷墨油墨中,向通过该喷墨油墨印刷的图像提供改进湿牢度的胶乳微粒,其中胶乳微粒的分子量为10,000 Mw - 10,000,000 Mw,和颗粒尺寸为10 nm - 2 μ m。另外,设计用于提高图像耐久性的图像稳定剂可以结合到胶乳颗粒上。在一个实施方案中,图像稳定剂可以是共价键结合到胶乳颗粒上的图像稳定剂。在另一实施方案中,图像稳定剂可以包括束缚在胶乳颗粒内的稳定剂。在另一具体例中,图像稳定剂可以包括共价键结合到胶乳颗粒上的图像稳定剂和束缚在胶乳颗粒内的稳定剂。

正如以下更详细描述,结合到胶乳颗粒上的图像稳定剂可以在胶乳颗粒的聚合反应之后现场制备,从而减轻与图像稳定剂影响自由基聚合反应相关的问题。稳定剂结合的胶乳颗粒可包括无规聚合的多种单体,和/或可被交联。

图像稳定剂和胶乳颗粒的缔合可以是高度理想的,因为所得印刷膜或涂层可缔合地结合着色剂和稳定剂。在本发明之前,胶乳颗粒和稳定剂难以结合,因为胶乳颗粒的制备化学通常与稳定剂和/或稳定化部分不相容。例如,小微米或亚微米胶乳颗粒最成功地通过乙烯基单体的自由基乳液聚合反应形成。相反,图像稳定剂通常设计用于淬灭这些自由基。因此,通过将稳定剂以基本上影响印刷颜色稳定性所需的效力和比例加入包含胶乳单体混合物的油墨组合物,可防止合适的单体聚合反应。

例如,表面胺在胶乳颗粒上的存在可高度理想地用于与某些分子如

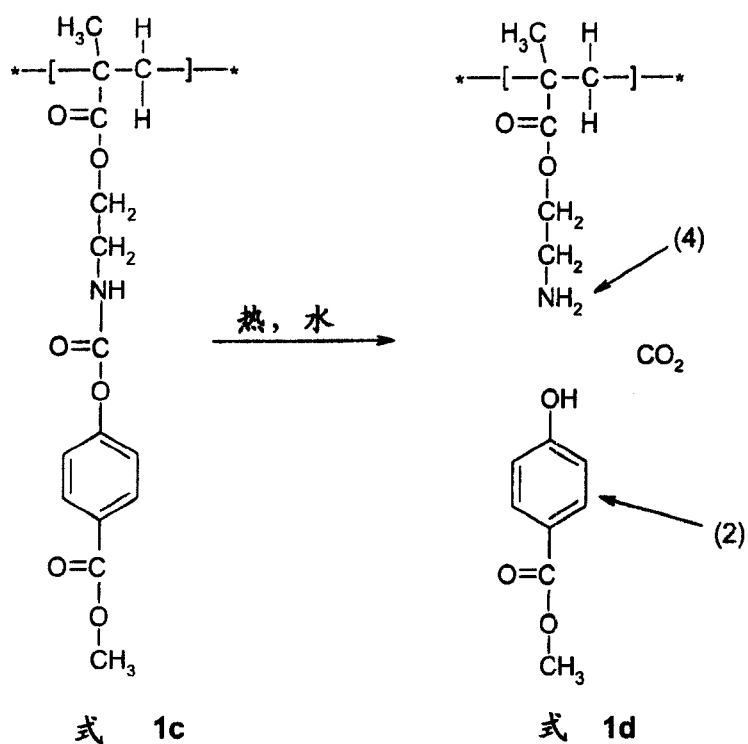
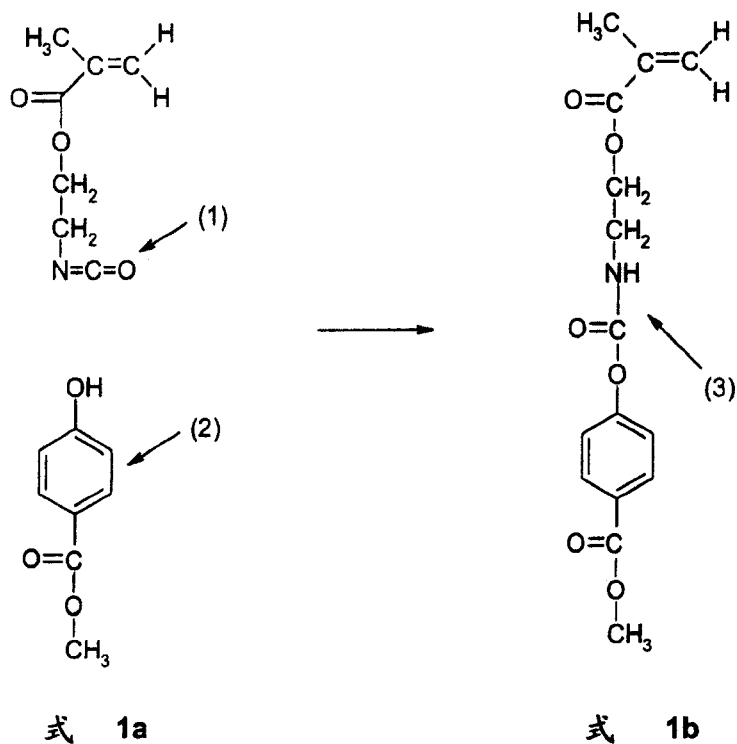
许多染料和稳定化盐缔合。伯和仲胺的高亲核性可在胶乳水溶液中进行优先的表面反应而没有与水的竞争。但以前没有提出过在自由基聚合胶乳颗粒上生产伯或仲胺的简洁有效的方式，尤其在喷墨油墨领域。例如，具有伯和仲胺的乙烯基单体是高度不稳定的。另外，胺容易与乙烯基通过Michael加成作用而反应，破坏单体合适地聚合的能力。

聚乙烯基胺商业上通常通过乙烯基甲酰胺的聚合反应，以及随后的酸还原成聚乙烯基铵盐步骤而制成。类似产物可通过盐化乙烯基胺单体的聚合反应而制成。但没有单体特别可用于胶乳聚合反应，因为每种是足够水溶性的以防包括在形成胶乳颗粒的乳液的有机相中。另外，包含烷基氯官能的单体可自由地聚合并随后用氨或胺溶剂胺化以形成胺。但这些胺化继续地形成更高级的胺（按照伯，仲，叔和铵盐的顺序），其中每个连续的步骤交联该胶乳，损害其在喷墨所得图像上形成所需保护膜的能力。

许多油墨和涂料膜的目标是在各种环境照明条件下的长期颜色耐久性。商业自由基抑制剂、抗氧化剂、抗臭氧剂和其它稳定剂通常加入油墨和涂料配方中以延长所引入的染料和颜料的寿命。如果与着色剂化学缔合，这些稳定剂已知通过阻断引起颜色和聚合物降解的自由基和/或氧化反应而明显地延迟变色。

本发明提供了一种将显著光稳定化功能引入胶乳颗粒的新方式。这可在无损于胶乳聚合反应化学和工艺的情况下实现。具体地，油墨稳定剂前体的新型单体可作为总体胶乳颗粒单体混合物的一部分而聚合。可以使用的前体具有较小或没有自由基淬灭性能。因此，前体基本上不阻止胶乳颗粒的形成。一旦颗粒聚合反应已经发生，胶乳可进一步例如通过加入热和/或水而处理，由前体原位产生（或再生）稳定剂。稳定剂可化学结合到胶乳聚合物，如，稳定化部分上，和/或可被束缚在胶乳颗粒内，如，稳定剂。利用这些组合物、体系和方法，着色剂和稳定剂可在干燥印刷膜的过程中作为胶乳凝聚物缔合在印刷膜内。

按照本发明的一个实施方案的说明性例子在以下式1a-1d中提供：



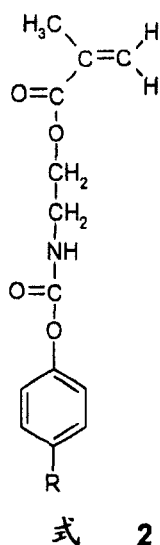
以上的式1a-1d给出了本发明的单体制备、自由基聚合反应和胶乳的稳定剂原位生成的一般反应顺序。在式I中，甲基丙烯酸2-异氰酸根合乙酯(Aldrich)是乙烯基异氰酸酯(1)。稳定剂(2)是通过4-羟基苯

甲酸(Aldrich)和甲醇的缩合而制成的苯甲酸4-羟基甲酯。在式1b中,异氰酸酯和苯酚稳定剂反应形成弱氨基甲酸酯(3)。通过该反应,异氰酸酯和稳定剂官能团相互反应以形成氨基甲酸酯,使得所得甲基丙烯酸酯单体自由地进入与其它非特定单体的自由基聚合反应以形成所需胶乳聚合物,如式1c所示。括弧表示聚合反应的位置,其可以与其它单体,例如形成无规聚合的共聚物。该组合物受氨基甲酸酯键保护不聚合的那部分可称作前体。所得胶乳(包括前体)随后受热以解封异氰酸酯,后者立即与水在胶乳溶液中反应以形成伯胺稳定化部分(4),释放二氧化碳,如式1d所示。另外,稳定剂前体部分分离再生出具有式1a的所加稳定剂(2)(被束缚在胶乳颗粒内)。二氧化碳作为副产物释放。

如式1d所示形成的组合物提供两种光稳定化官能团。首先,形成共价连接或共价键结合到胶乳颗粒上的伯胺稳定化部分。第二,4-羟基苯甲酸稳定剂再生且被束缚其中,但不是共价键结合到胶乳颗粒上。前体处于在聚合反应过程中保护这些官能团的形式,且在加入水和加热时,这两种官能团被束缚并键接到胶乳颗粒上。在该实施方案中,不是存在用作稳定剂的单一官能团,而是原位产生两种图像稳定剂,它们可影响其中使用该组合物的喷墨油墨、其它油墨或涂料的长期图像耐久性性能。尽管以上的式1a-1d提供了本发明的说明性例子,但其它实施方案是可能的,其中某些将在本文中描述。

更一般地说,前体组合物可包含与苯酚、苯硫酚或胺官能稳定剂(如位阻胺光稳定剂)反应的乙烯基异氰酸酯。一般来说,这些反应分别形成弱氨基甲酸酯、硫代氨基甲酸酯或脲型键,它们容易在升高的温度下离解以再生出稳定剂和异氰酸酯。如果加入水,再生的异氰酸酯可随后立即与束缚在含水胶乳颗粒内的水反应形成伯胺稳定化部分和二氧化碳。水反应可以是占优势的,且可强制前体化学计量转化成所需稳定剂。所产生的胺稳定化部分可用作有效的自由基淬灭剂和用作反应性基团,以使其它部分如着色剂的共价胶乳表面连接以及产生表面阳离子可以进行。另外,这种反应使得稳定剂在胶乳反应浴内形成,而没有有害的反应副产物。

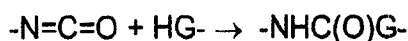
在一个实施方案中,可以使用的乙烯基前体包括在以下式2中给出的那些:



其中R可以是H，或R优选可以是吸电子基团(除了苯基环以外)如酯。

单独或与染料结合使用的稳定剂是喷墨油墨领域已知的。例如，美国专利5,892,037(在此作为参考并入本发明)提供了对可以使用的稳定剂的列举。这些已知的稳定剂包括但不限于烷基化一元酚、烷基硫代甲基苯酚、对苯二酚、生育酚、羟基化硫代二苯基醚、亚烷基双酚、羟基苄基化丙二酸酯、芳族羟基苄基化合物、三嗪化合物、苄基膦酸酯、酰基氨基苯酚、苯酚酯、酰胺、位阻胺、草酰胺和苯酚三嗪。更一般地，合适的稳定剂可包括包含一个和另外超过一个官能胺、苯酚或苯硫酚的自由基抑制剂、抗氧化剂和/或抗臭氧剂。可以使用的一些苯酚稳定剂包括烷基化一元酚如3,5-二-叔丁基苯酚和苯酚酯如苯甲酸4-羟基甲基酯。可以使用的一些胺包括空间位阻胺如2,2,6,6-四甲基哌啶和二异丙基胺。一般来说，具有可与异氰酸酯反应的稳定化官能团(如-NH、-SH、-OH、-CH)的任何稳定剂都在本发明的范围内。

可按照本发明使用的普通异氰酸酯封端剂(包括也是稳定剂的封端剂)可包括苯酚、苯硫酚、吡啶醇、肟、酰胺、酰亚胺、咪唑、吡唑、三唑和胺。在每个这些实例中，异氰酸酯通过与封端剂上的-OH、-SH或-NH基团反应而封端。某些酸性亚甲基化合物，如丙二酸酯也可使用并可通过与其-CH基团反应而封端，如，HO₂CCH₂-CH-(OH)CO₂H。一般异氰酸酯封端反应如以下式3所示：



式 3

其中G表示氧、硫、氮或碳原子。

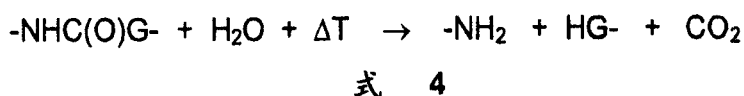
本领域熟练技术人员知道，反应性基团-NH和-CH按照所示分别是缺失化合价的基团。可以理解，-NH包括一个其它的化合价基团，-CH包括两个其它的化合价基团。破折号(-)表示官能团，它与较大分子的一部分连接。例如，-N=O=O可作为 $CH_2=CH(CH_3)(O)OCH_2CH_2N=C=O$ 的一部分而被包括，如式1a所示。另外，在一个例子中，HG-可以是苯甲酸4-羟基甲基酯的一部分，也如式1a所示。仅该组合物的封端反应部分示于式3。该反应在升高的温度下是可逆的以解封异氰酸酯。解封温度大部分根据封端剂的化学而确定，且可通常是70℃ - 200℃。封端异氰酸酯最常用于聚合物体系，其中异氰酸酯被封端直至聚合物被铸塑，随后在升高的温度下解封以用沿着该聚合物设置的反应性基团，如氢氧化物交联该聚合物。在许多情况下，交联反应明显受封端剂与解封异氰酸酯再反应的竞争的抑制。

本发明提供了封端异氰酸酯的用途，因为许多异氰酸酯封端剂具有稳定剂官能团。苯酚、苯硫酚和位阻胺分别为异氰酸酯封端剂和有效的稳定剂。另外，更有效的稳定剂往往具有较低异氰酸酯解封温度。例如，对位取代的苯酚具有较低的解封温度和改进的颜色稳定，因为这种取代基往往是更吸电子性的。位阻胺与非位阻胺相比也具有较低解封温度和良好的颜色稳定性能。对位取代的苯酚如羟基苯甲酸酯，和位阻胺如2,2,6,6-四甲基哌啶是两种用于工业的更有效的已知稳定剂，且可按照本发明使用。

在式3所示的状态下，异氰酸酯被封端而不阻碍胶乳颗粒的聚合反应，另外，所加的稳定剂也被封端而不阻碍胶乳颗粒的聚合反应。因此，在式3的反应产物所示的状态下，据说可形成稳定剂前体(它可在聚合反应之后去偶联以形成活性稳定剂部分)。

本发明通过形成胺(第二有效的稳定剂)破坏了稳定剂与解封异氰酸酯再反应的能力。通过向式3的反应产物加热加水，形成共价键结合到聚合的胶乳颗粒上的胺(-NH₂)，且稳定剂再生而被胶乳颗粒所束

缚。用于该工艺的可能反应方案可由下式4给出：



其中G表示氧、硫、氮或碳原子， ΔT 表示足以按照所示分裂该前体，但不足以使至少一种图像稳定剂变性所加的热量。同样，破折号(-)表示官能团，它与较大分子的一部分连接。在以上反应方案中，在这种情况下通过解封异氰酸酯可以引入水同时自由基聚合胶乳颗粒分散在水溶液中，如在胶乳反应浴内。水可随后被吸收到整个胶乳颗粒中，且可比稳定剂更加充分和更加机动。一旦解封，即前体部分去偶，异氰酸酯可立即与水反应形成胺，从而破坏封端剂再封端的能力。尽管不希望受特定反应机理理论限制，可以相信，竞争性再封端反应的消除降低了异氰酸酯对于一些封端剂的有效解封温度。否则需要较高解封能量以驱动反应平衡朝向解封状态并使稳定剂活动离开解封的异氰酸酯。

在本发明的另一个实施方案中，不同于式1a-4所示，异氰酸酯和稳定剂产物可不包括乙烯基官能团，或任何其它可聚合官能团。在这种情况下，稳定剂封端异氰酸酯可溶解或分散在单体混合物中，且不参与胶乳的自由基聚合反应。相反，稳定剂可简单地被束缚在胶乳颗粒内。这种稳定剂封端异氰酸酯可例如表示为由十二烷基异氰酸酯和2,2,6,6-四甲基哌啶的反应产物提供。如果例如通过对聚合的胶乳颗粒加热而解封，稳定剂封端异氰酸酯可形成十二烷基胺和相同的2,2,6,6-四甲基哌啶，两者都是足够憎水的，以保持被束缚在胶乳颗粒内。

在另一实施方案中，异氰酸酯和稳定剂反应物分子之一或两者可视需要具有乙烯基官能团。一般来说，如果稳定剂封端异氰酸酯参与胶乳聚合反应，甚至更多的稳定剂封端异氰酸酯可被引入胶乳颗粒。在本发明中，乙烯基官能团一般定义为能够进入自由基聚合反应的化学基团。这种化学基团例如是，但不限于，丙烯酸酯、苯乙烯、乙烯基醚和其它亚乙基反应性部分。如果稳定剂单体包含仅一个乙烯基基团，聚合单体会解封以形成聚合物连接的胺或聚合物连接的稳定剂，

这取决于何种实体更直接地连接到乙烯基基团上。剩余的实体不会在胶乳颗粒内化学结合，且可被束缚在胶乳聚合物基质内或浸析出胶乳，这取决于溶解度。

当异氰酸酯和稳定剂反应物都分别具有连接的乙烯基基团时，反应产物可形成二聚体或多聚体，允许多个聚合物束间的单体聚合反应。含聚合前体的稳定剂单体可解封以形成聚合物连接的胺和第二聚合物连接的稳定化部分(可以是连接的稳定剂)。另外，可以使用多官能异氰酸酯或多官能稳定剂。例如，两个乙烯基异氰酸酯可反应成单个双官能稳定剂，如对苯二酚。

在一个实施方案中，本发明乙烯基异氰酸酯可具有如以下式5所示的一般结构：



式5

其中 R_1 、 R_2 和 R_3 可独立地是氢、苯基、1-20个碳取代的或未取代的烷基、取代的或未取代的芳基，或卤素； R_4 可包含连接到不饱和碳上的吸电子基团，如酯、醚或苯基环。任选地，尽管没有示出，键或间隔基团可连接在 R_4 和异氰酸酯之间。正如化学领域中所熟知的， R_{1-4} 部分限定乙烯基基团，基本上表示为双键碳原子。本领域熟知，吸电子基团用于增加不饱和碳-碳双键的自由基反应性。本领域进一步熟知，可以使用除了 R_{1-4} 所给出的以外的其它部分而不背离本发明的教导。乙烯基异氰酸酯是本领域熟知的且包括例如甲基丙烯酸2-异氰酸根合乙酯和乙烯基异氰酸酯。在乙烯基异氰酸酯的情况下，异氰酸酯直接连接到不饱和碳上(消去 R_4)。

一般来说，乙烯基异氰酸酯和稳定剂反应形成弱氨基甲酸酯、硫代氨基甲酸酯或脲，这取决于稳定剂是否相应地是苯酚、苯硫酚或胺化合物。有许多稳定剂分子具有能够与异氰酸酯形成这些反应产物的苯酚、苯硫酚或胺基团。稳定剂的选择可根据所得稳定剂单体在胶乳单体混合物中的溶解度、憎水性、反应和解封温度以及特定用途的稳定剂效率而进行。

在一些实施方案中，形成稳定剂的反应温度可设计成足够低以避免乙烯基基团的不当聚合反应。如果对于所需反应温度太高，可通过引入某些催化劑如叔胺或有机锡化合物而降低温度。同样，解封温度，

或稳定剂和异氰酸酯再生时的温度可保持低于水的沸点以在胶乳反应浴中进行稳定剂再生。同样，催化剂如叔胺或有机锡化合物可用于此目的。用于改变异氰酸酯和封端剂的封端和解封温度的催化剂和催化剂浓度是本领域熟知的。合适催化剂的例子包括二月桂酸二丁基锡和三乙基胺。这些催化剂可以0.05%-1.0%重量浓度加入反应混合物。在另一实施方案中，解封温度可选择在较高温度，这要求稳定剂在不太最佳的条件下，如在印刷成膜之后再生。可以考虑稳定剂憎水性以确保该稳定剂不浸析出胶乳颗粒或印刷膜。

本发明教导可有许多变化。前体单体，例如，可任选包含多个乙烯基官能团以将再生的稳定剂结合到胶乳聚合物上。在这种实施方案中，可以使用含稳定剂的乙烯基官能团。通过乙烯基异氰酸酯与乙烯基酰氯(如丙烯酰氯)和2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇的反应产物反应而得到的二聚体是这些多个乙烯基官能团的一个例子。在这种情况下，二聚体用于在胶乳颗粒形成过程中交联相邻聚合物束。交联通过随后的加热而破坏，在以前交联的聚合物束上形成伯胺和稳定剂侧链。在另一实施方案中，含前体的单体可包含乙烯基稳定剂和非乙烯基异氰酸酯(如异氰酸十二烷基酯)的反应产物。在每个例子中，稳定剂单体在胶乳形成过程中聚合并在胶乳形成后的加热过程中形成稳定剂和胺官能实体。

如上所述，本发明提供了一种在胶乳化学结构内引入伯胺的独特方式。这提供了一种另外使这些原位形成的伯胺形成交替的胺型和官能偶联的独特能力。交替的胺型包括例如胶乳表面盐，用于颗粒分散和位阻胺稳定。

以下实施例表示本发明的该内容。表面胺可通过加入某些酸，如氢氯酸，硝酸或羧酸至反应浴而盐化。在这些反应中，伯胺可以容易地转化成其铵盐形式。胶乳胺可与烷基卤反应以形成仲胺和位阻胺。例如，伯胺可与2-氯丙烷反应以生产位阻胺稳定剂。位阻胺被认为是再生性自由基清除剂。胺反应物可随后被引入单体混合物或通过浸渍被注入胶乳颗粒内。例如，表面胺可以用于将空间稳定剂连接到胶乳上。例如，聚(乙二醇)丙烯酸酯可被引入到胶乳溶液中并通过丙烯酸酯和表面胺的缩合(Michael加成)反应而反应至胶乳表面。

在任何上述实施方案中，解封反应可视需要在胶乳聚合反应之后的

任何时候,包括在胶乳印刷、浇注、或以其它方式涂覆之后进行。例如,再生的异氰酸酯可在更常规的意义用于交联胶乳印刷膜以增加耐久性。在这种情况下,包含可与异氰酸酯反应的部分的单体(或多种单体)(如醇如在丙烯酸羟乙基酯单体中)可用于单体混合物。该实施方案不同于用于保护印刷膜不受氧化降解的同时形成稳定剂的概念。

对于某些用途,可能希望产生具有共价连接的胺的胶乳聚合物,其中稳定剂官能团不是必需的。在这些情况下,上述的稳定剂可被普通异氰酸酯封端剂替代。这种异氰酸酯封端剂的普通例子是甲基乙基酮肟。该实施方案表明,封端异氰酸酯在自由基胶乳聚合反应之后用于在胶乳内产生原位的胺。

本发明有利地用于需要抵抗光氧化和自由基降解的颜色稳定性和聚合物稳定性的宽范围胶乳聚合物用途。这些用途包括但不限于油墨、油漆和涂料。如果用于油墨,如喷墨油墨,稳定剂结合的胶乳颗粒可与着色剂和合适的油墨-载体一起引入,以提供改进的喷墨油墨组合物。进一步认识到,本发明的教导可延伸至胶乳聚合物之外且可包括,例如,通过单体的自由基聚合反应形成的所有聚合物体系。它包括水基和溶剂基聚合物体系和固体塑料聚合物(如聚丙烯酸酯,聚苯乙烯)。如果在高流动温度下模塑或挤出塑料,塑料聚合物中的异氰酸酯封端稳定剂可被解封以再生稳定剂。由这些塑料(如玩具、家具、窗户)形成的塑料产品可通过引入本发明封端稳定剂抵抗变色和结构变质而延长寿命。

实施例

以下实施例说明目前已知的本发明实施方案。因此,这些实施例不应被认为是对本发明的限定,而是仅适当地教导如何基于当前的实验数据制造本发明最熟知的组合物。因此,本文公开了组合物的代表性数字和其制造方法。

实施例 1

对比胶乳使用与85 g水和20.8 g Rhodafac™(Rhodia)温和混合和剪切的102.5 g 甲基丙烯酸甲酯(Aldrich)、120.0 g 丙烯酸乙酯(Aldrich)、25 g 单甲基丙烯酰氧基乙基琥珀酸酯(Aldrich)、2.5 g 乙二醇二甲基丙烯酸酯(Aldrich)和1.0 g 巯基乙酸异辛酯(Avecia)的单体乳液形成。将包含725 g水的反应浴加热至90℃。在搅拌下向反应

浴中以3 ml/min的速度滴加溶解在100 g水中的0.87 g过硫酸钾。单体乳液随后在30分钟内滴加至反应浴。反应混合物在90℃下保持2小时并冷却。在冷却至50℃时，反应混合物通过加入23 g 17.5%氢氧化钾溶液而缓冲至pH为8.5。反应混合物用200目过滤器过滤得到平均颗粒尺寸为230 nm的稳定的聚合物胶乳颗粒。

实施例2

实施例1的组合物通过将4-羟基苯甲酸(一种非常有效的稳定剂)加入单体混合物而复制。单体预混物使用4.25 g甲基丙烯酸甲酯、4.25 g丙烯酸己酯、1.0 g单甲基丙烯酰氧基乙基琥珀酸酯、0.1 g乙二醇二甲基丙烯酸酯、0.4 g羟基苯甲酸形成，并将该预混物在7 g水中用0.25 g Rhodafac乳化。反应浴由30 g水与0.05 g过硫酸钾引发剂组成。在加入单体乳液之后，反应混合物在90℃下保持1.5小时并冷却至环境温度。没有形成胶乳。

实施例3

稳定剂单体由甲基丙烯酸异氰酸根合乙酯和苯甲酸4-羟基甲基酯的缩合反应合成(用于实施例2的稳定剂的酯形式)。约12 g苯甲酸羟基甲基酯溶解在5 ml二氯甲烷中。向该溶液加入15 ml甲基丙烯酸异氰酸根合乙基酯(Aldrich)和1 ml三乙胺。反应混合物在室温下搅拌16小时。产物混合物用己烷洗涤以去除未反应的异氰酸酯。得到约23.5 g稳定剂单体。

实施例4

制备包含85%甲基丙烯酸甲酯和15%实施例3的稳定剂单体的胶乳组合物。乳液通过在包含0.5 g Rhodafac RS710的1.3 g水中混合5.66 g甲基丙烯酸甲酯和1.0 g稳定剂单体制成。包含20 ml水与0.07 g过硫酸钾的单独制备的水浴在90℃下搅拌。单体乳液在30分钟内加入该浴并将反应混合物在90℃下搅拌1小时，随后冷却至环境温度以得到胶乳。胶乳颗粒尺寸是178 nm。异氰酸酯阻断了该稳定剂的自由基淬灭功能。

实施例5

实施例4的羟基甲基苯甲酸酯稳定剂在所形成的胶乳内通过在75℃下在三乙胺催化剂存在下加热胶乳2.5小时而原位再生。在实施例4中得到的约13 g胶乳与80 mg三乙胺混合。胶乳混合物随后在75℃加热

2.5小时。羟基甲基苯甲酸酯稳定剂的再生和伯胺稳定化部分的产生通过IR光谱和茚三酮溶液分析而确认。氨基甲酸酯封端基团的分裂通过NMR分析发现是完全的和化学计量的。

尽管已根据某些优选的实施方案描述了本发明,但本领域熟练技术人员可以理解,各种改性、改变、省略和替代可在不背离本发明主旨的情况下进行。因此本发明仅由所附权利要求书的范围限定。