



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115304960 A

(43) 申请公布日 2022.11.08

(21) 申请号 202210352911.5

(22) 申请日 2022.04.01

(30) 优先权数据

17/313097 2021.05.06 US

(71) 申请人 施乐公司

地址 美国康涅狄格州

(72) 发明人 S·M·德黑兰尼 S·M·阿里

C·多农 B·E·亚伯拉罕

C·G·艾伦 M·M·毕罗

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限

公司 11285

专利代理师 周志明 苏萌

(51) Int.Cl.

C09D 11/322 (2014.01)

C09D 11/36 (2014.01)

权利要求书2页 说明书17页

(54) 发明名称

水性喷墨油墨组合物

(57) 摘要

本发明题为“水性喷墨油墨组合物”。本发明提供了水性喷墨油墨组合物。在一个实施方案中,此类水性喷墨油墨组合物包含溶剂体系,该溶剂体系包含水、第一有机溶剂和第二有机溶剂,其中该第二有机溶剂是具有2至8个碳原子的链烷二醇,并且该第二有机溶剂以大于0重量%至约8重量%的量存在;白色颜料;和树脂颗粒。还提供了制备和使用该水性喷墨油墨组合物的方法。

1. 一种水性喷墨油墨组合物,所述水性喷墨油墨组合物包含:
溶剂体系,所述溶剂体系包含水、第一有机溶剂和第二有机溶剂,其中所述第二有机溶剂是具有2至8个碳原子的链烷二醇,并且所述第二有机溶剂以大于0重量%至约8重量%的量存在;
白色颜料;和
树脂颗粒。
2. 根据权利要求1所述的水性喷墨油墨组合物,其中所述第二有机溶剂的所述量为约2重量%至约6重量%。
3. 根据权利要求1所述的水性喷墨油墨组合物,其中所述第二有机溶剂是直链链烷二醇。
4. 根据权利要求3所述的水性喷墨油墨组合物,其中所述第二有机溶剂是己二醇。
5. 根据权利要求4所述的水性喷墨油墨组合物,其中所述己二醇是1,2-己二醇。
6. 根据权利要求1所述的水性喷墨油墨组合物,其中所述第一有机溶剂不选自以下组成的组:吡咯烷酮、二丙二醇单甲醚、四氢糠醇、丙二醇单丙基醚以及它们的组合,并且所述水性喷墨油墨组合物不含这些类型的所述第一有机溶剂中的每一种。
7. 根据权利要求1所述的水性喷墨油墨组合物,其中所述第一有机溶剂是二醇,并且以约10重量%至约40重量%的量存在。
8. 根据权利要求1所述的水性喷墨油墨组合物,其中所述第一有机溶剂是丙二醇。
9. 根据权利要求8所述的水性喷墨油墨组合物,其中所述第二有机溶剂是具有多于4个碳原子的直链链烷二醇。
10. 根据权利要求1所述的水性喷墨油墨组合物,其中所述白色颜料是二氧化钛。
11. 根据权利要求10所述的水性喷墨油墨组合物,其中所述二氧化钛呈具有小于约150nm的 D_{50} 粒度的颗粒的形式,并且所述二氧化钛以约0.1重量%至约15重量%范围内的量存在。
12. 根据权利要求1所述的水性喷墨油墨组合物,其中所述树脂颗粒包括包含单体、酸性单体、亲水性单体、多官能单体和反应性表面活性剂的反应物的聚合产物。
13. 根据权利要求12所述的水性喷墨油墨组合物,其中所述树脂颗粒还包括二氧化硅纳米颗粒。
14. 根据权利要求1所述的水性喷墨油墨组合物,所述水性喷墨油墨组合物还包含着色剂。
15. 根据权利要求1所述的水性喷墨油墨组合物,其中所述第一有机溶剂以约10重量%至约40重量%的量存在,并且所述第二有机溶剂以约2重量%至约6重量%的量存在。
16. 根据权利要求15所述的水性喷墨油墨组合物,其中所述第一有机溶剂是二醇,并且所述第二有机溶剂是己二醇。
17. 根据权利要求1所述的水性喷墨油墨组合物,其中所述水性喷墨油墨组合物展现出处于约60°C约3天后在其初始平均剪切粘度的约5%或更小之内的平均剪切粘度;处于约60°C约6天后在其初始平均剪切粘度的约5%或更小之内的平均剪切粘度;或两者。
18. 根据权利要求1所述的水性喷墨油墨组合物,其中所述水性喷墨油墨组合物不含水溶性树脂、水溶性乳液、水性粘结剂和聚合分散剂。

19. 一种水性喷墨油墨组合物,所述水性喷墨油墨组合物包含:

溶剂体系,所述溶剂体系包含水、第一有机溶剂和第二有机溶剂,其中所述第二有机溶剂是具有2至8个碳原子的链烷二醇,并且所述第二有机溶剂以大于0重量%至约8重量%的量存在;

白色颜料;

着色剂,所述着色剂选自由以下组成的组:黑色颜料、青色颜料以及它们的组合;和树脂颗粒。

20. 根据权利要求19所述的水性喷墨油墨组合物,其中所述第一有机溶剂是二醇,并且所述第二有机溶剂是己二醇。

水性喷墨油墨组合物

背景技术

[0001] 已将白色油墨添加至标准CMYK颜色集中以改善图像质量。白色油墨还有助于在透明或灰白色衬底上印刷时校正感知的颜色。尽管在喷墨颜色集中包含白色油墨有益处,但配制油墨时的复杂性和挑战阻碍了它们充分发挥其潜力。一个障碍是白色颜料(通常是氧化钛纳米颗粒)的早期沉降以及长期胶体稳定性的缺乏。氧化钛纳米颗粒(金红石、锐钛矿或两者)具有非常高的密度。在诸如水性喷墨油墨组合物(通常<10cP)的低粘度混合物中,它们快速沉降。在沉降发生后,重力在容器底部产生通常不可分散的致密的胶结残余物。沉降堵塞油墨进料管、印刷头和喷嘴。沉降还导致短的贮存期以及短的延迟和脱封堵(decap)时间。最后,沉降降低印刷油墨的光密度并损害印刷不透明度。

发明内容

[0002] 本公开提供了白色和灰色水性喷墨油墨组合物。水性喷墨油墨组合物的实施方案展现出优异的胶体稳定性和喷射性能、延长的延迟和脱封堵时间以及高不透明度。它们还展现出优异的涂层性质,包括均匀的成膜、润湿和散布,以及在各种衬底上的耐久性和耐水牢度。还提供了形成和使用该水性喷墨油墨组合物的方法。提供了水性喷墨油墨组合物。在一个实施方案中,此类水性喷墨油墨组合物包含溶剂体系,该溶剂体系包含水、第一有机溶剂和第二有机溶剂,其中该第二有机溶剂是具有2至8个碳原子的链烷二醇,并且该第二有机溶剂以大于0重量%至约8重量%的量存在;白色颜料;和树脂颗粒。

[0003] 还提供了制备和使用该水性喷墨油墨组合物的方法。

[0004] 在审阅了以下附图、具体实施方式和所附权利要求之后,本公开的其他主要特征和优点对于本领域技术人员将变得显而易见。

具体实施方式

[0005] 水性喷墨油墨组合物包含溶剂体系,该溶剂体系包含水;白色颜料;和树脂颗粒。可包含其他组分,诸如着色剂、蜡和其他添加剂。下面详细描述这些组分。

[0006] 溶剂体系

[0007] 如上文所述,水性喷墨油墨组合物包含水。在实施方案中,与水性喷墨油墨组合物的总重量相比,所使用的水的量在40重量%至70重量%的范围内。这包括50重量%至70重量%、40重量%至60重量%、40重量%至50重量%和50重量%至60重量%。

[0008] 水是溶剂体系的一种组分,该溶剂体系还包含水溶性或水可混溶的有机溶剂。在实施方案中,使用第一此类有机溶剂。第一有机溶剂可以是二醇。二醇可以是具有2、3或4个碳原子的链烷二醇。链烷二醇可以是支链链烷二醇。例示性的支链链烷二醇是丙二醇。可使用单一类型的第一有机溶剂或不同类型的第一有机溶剂的组合。与水性喷墨油墨组合物的总重量相比,第一有机溶剂的总量可以10重量%至40重量%的量存在于水性喷墨油墨组合物中。这包括15重量%至40重量%和20重量%至40重量%。

[0009] 在实施方案中,第一有机溶剂不是吡咯烷酮,例如2-吡咯烷酮;二丙二醇单甲醚;

四氢糠醇；或丙二醇单丙基醚。在此类实施方案中，水性喷墨油墨组合物不含（即，不包含）这些化合物中的每一种。

[0010] 在实施方案中，在溶剂体系中使用第二有机溶剂。第二有机溶剂也可以是二醇，但是不同于第一有机溶剂的二醇。如下文实施例中所示，已确定水性喷墨油墨组合物的胶体稳定性对第二有机溶剂的存在高度敏感。在实施方案中，第二有机溶剂是链烷二醇。链烷二醇可具有2至8个碳原子，即2、3、4、6、7或8个碳原子。在实施方案中，链烷二醇具有多于4个碳原子，例如5、6、7或8个。链烷二醇可以是直链或支链链烷二醇。两个羟基基团可占据链烷二醇上的任何位置。例示性的直链链烷二醇包括以下：乙二醇、三乙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、1,2-戊二醇、1,3-戊二醇、1,4-戊二醇、1,5-戊二醇、2,4-戊二醇、1,2-己二醇、1,3-己二醇、1,6-己二醇、2,5-己二醇、1,2-庚二醇、1,3-庚二醇、1,7-庚二醇、1,2-辛二醇、1,3-辛二醇、1,5-辛二醇、1,6-辛二醇、1,7-辛二醇、1,8-辛二醇、2,4-辛二醇、1,3,6-辛二醇。其他例示性的链烷二醇包括2-甲基-2,4-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、二乙二醇、3-甲基-1,3-丁二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、2,5-二甲基-己二醇和2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇。

[0011] 在实施方案中，第二有机溶剂是己二醇，包括上述己二醇中的任一者。在实施方案中，第二有机溶剂是1,2-己二醇。在实施方案中，第二有机溶剂不是1,6-己二醇。在此类实施方案中，水性喷墨油墨组合物不含（即，不包含）1,6-己二醇。

[0012] 可使用单一类型的第二有机溶剂或不同类型的第二有机溶剂的组合。与水性喷墨油墨组合物的总重量相比，第二有机溶剂的总量可以大于0重量%至8重量%的量存在于水性喷墨油墨组合物中。这包括大于0重量%至6重量%、大于0重量%至5重量%、2重量%至6重量%、3重量%至6重量%和3重量%至5重量%。

[0013] 在实施方案中，溶剂体系由水、第一有机溶剂和第二有机溶剂组成。在此类实施方案中，可使用上述第一有机溶剂和第二有机溶剂中的任一者。可使用用于水以及上述第一有机溶剂和第二有机溶剂的量中的任一量。

[0014] 白色颜料

[0015] 水性喷墨油墨组合物包含白色颜料。白色颜料通常是二氧化钛 (TiO_2)。 TiO_2 的晶体结构可以是锐钛矿、金红石，或者可使用不同类型的晶体结构的组合。可使用其他白色颜料，诸如氧化锌 (ZnO)、硫化锌 (ZnS)、锌钡白 (BaSO_4 和 ZnS)、氧化铝水合物、碳酸钙 (CaCO_3)、硫酸钡 (BaSO_4)、滑石 ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)、二氧化硅 (SiO_2) 和瓷土 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。可使用不同类型的白色颜料的组合。然而，在实施方案中，仅 TiO_2 被用作白色颜料。

[0016] 白色颜料通常为颗粒的形式。颗粒的尺寸可被报告为 D_{50} 粒度，是指这样的直径，其中50%的样品（基于体积）由具有小于所述直径值的直径的颗粒构成。在实施方案中，白色颜料颗粒具有在20nm至500nm范围内的 D_{50} 粒度。然而，在实施方案中，使用具有小于150nm、小于125nm、小于100nm（包括20nm至80nm或30nm至70nm）的 D_{50} 粒度的相对小的白色颜料颗粒。可使用 Malvern Zetasizer Nano ZS 测量 D_{50} 粒度。为了检查光散射技术和方法，可使用可购自 Microspheres-Nanospheres (Microtrac 的 Corpusercular company) 或第三方供应商（诸如 ThermoFisher Scientific）的具有在20nm至200nm范围内的直径的 NIST 聚苯乙烯纳米球对照样品。

[0017] 可使用各种量的白色颜料。在实施方案中，与水性喷墨油墨组合物的总重量相比，

白色颜料以0.1重量%至15重量%范围内的量存在。这包括1重量%至10重量%和1重量%至5重量%。如果使用多于一种类型的白色颜料,则这些量是指白色颜料的总量。这些量是指固体含量,而不是包含白色颜料的分散体的量。

[0018] 树脂颗粒

[0019] 水性喷墨油墨组合物还包含树脂颗粒。树脂颗粒由各种单体合成以形成构成树脂颗粒的聚合物材料。单体以及因此聚合物材料的类型没有特别限制。然而,举例来说,可使用以下单体以及它们的组合(如在例如“(甲基)丙烯酸酯”中使用“(甲基)”是指丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯两者):苯乙烯;(甲基)丙烯酸烷基酯,诸如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸2-氯乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸丁酯;丙烯酸 β -羧乙基酯(β -CEA)、丙烯酸苯酯、 α 氯丙烯酸甲酯;丁二烯;异戊二烯;甲基丙烯腈;丙烯腈;乙烯基醚,诸如乙烯基甲基醚、乙烯基异丁基醚和乙烯基乙基醚;乙烯基酯,诸如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯和丁酸乙烯酯;乙烯基酮,诸如乙烯基甲基酮、乙烯基己基酮和甲基异丙烯基酮;偏二卤乙烯,诸如偏二氯乙烯和偏氟氯乙烯(vinylidene chlorofluoride);N-乙烯基吡咯;N-乙烯基吡咯烷酮;甲基丙烯酸酯;丙烯酰胺;甲基丙烯酰胺;乙烯基吡啶;乙烯基吡咯烷酮;乙烯基-N-甲基氯化吡啶;乙烯萘;对氯苯乙烯;氯乙烯;溴乙烯;氟乙烯;乙炔;丙烯;丁烯;和异丁烯。在实施方案中,用于形成树脂颗粒的单体包括苯乙烯和丙烯酸烷基酯。

[0020] 酸性单体可用于形成树脂颗粒,包括(甲基)丙烯酸单体、磺酸单体、磺酸酯单体以及它们的组合。例示性的酸性单体包括丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、二甲基丙烯酸、马来酸酐、马来酸、苯乙烯磺酸、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、丙烯酰氧基丙酸、乌头酸、苯基丙烯酸、丙烯酰氧基丙酸、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(methacroylalanine)、丙烯酰基羟基甘氨酸、磺乙基甲基丙烯酸、磺丙基丙烯酸、苯乙烯磺酸、磺乙基丙烯酸、2-甲基丙烯酰氧基甲烷-1-磺酸、3-甲基丙烯酰氧基丙烷-1-磺酸、3-(乙烯基氧基)丙烷-1-磺酸、亚乙基磺酸、乙烯基硫酸、4-乙烯基苯基硫酸、亚乙基膦酸、乙烯基苯甲酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙磺酸以及它们的组合。这些酸性单体还涵盖其盐,例如磺酸的盐。

[0021] 两种不同的酸性单体可用于形成树脂颗粒,各自具有不同的 pK_a 值。这可用于改善在宽pH范围和宽颜料等级范围内的胶体稳定性。两种不同酸性单体的 pK_a 值可彼此相差至少2个单位、至少3个单位、至少4个单位或至少5个单位。在实施方案中,两种不同的酸性单体以0.1至10范围内的重量比存在于用于形成树脂颗粒的单体乳液中。这包括0.5至8和1至6的范围。在实施方案中,用于形成树脂颗粒的两种不同类型的酸性单体包括甲基丙烯酸和磺酸。

[0022] 亲水性单体可用于形成树脂颗粒。术语“亲水性单体”与上述“酸性单体”不同。也就是说,尽管所选酸性单体也可以是亲水性的,但这些术语是指不同的、化学上有区别的单体种类。亲水性单体通常是单官能的,即包含单个可聚合基团。合适的亲水性单体是能够经由在水和亲水性单体的氢键合部分之间形成的氢键来吸收相对大量的水的那些。羟基部分和二醇部分是例示性的氢键合部分。例如,基于聚(乙二醇)和聚(丙二醇)的亲水性单体特

别有用,因为含二醇的链能够吸收大量的水。合适的亲水性单体也是在树脂颗粒的表面附近聚合的那些,使得氢键合部分从树脂颗粒的表面延伸至周围的水性介质中。

[0023] 如上所述,例示性的亲水性单体包括包含羟基部分的那些,诸如(甲基)丙烯酸羟乙酯、n-羟乙基(甲基)丙烯酰胺、丙烯酸羟丙酯和羟丙基(甲基)丙烯酰胺。其他例示性的亲水性单体包括包含二醇部分的那些,诸如(甲基)丙烯酸乙二醇酯和(甲基)丙烯酸丙二醇酯。聚(乙二醇)(甲基)丙烯酸酯和聚(丙二醇)(甲基)丙烯酸酯是其他示例。在实施方案中,亲水性单体是具有在185g/mol至1500g/mol范围内的分子量的聚(乙二醇)(甲基)丙烯酸酯。这包括360g/mol至1500g/mol和500g/mol至1000g/mol的范围。在实施方案中,亲水性单体是具有在260g/mol至1000g/mol范围内的分子量的聚(丙二醇)(甲基)丙烯酸酯。这包括360g/mol至1000g/mol和500g/mol至1000g/mol的范围。凝胶渗透色谱法可用于确定这些分子量。

[0024] 多官能单体可用于形成树脂颗粒,即包含多于一个可聚合基团(例如,2、3、4个)的那些。这些是有用的,因为它们促进树脂颗粒内的交联。例示性的多官能单体包括二官能单体,诸如聚(乙二醇)二(甲基)丙烯酸酯,例如分子量为250g/mol的聚(乙二醇)二丙烯酸酯。可使用其他聚(乙二醇)二(甲基)丙烯酸酯,包括分子量在214g/mol至1000g/mol、214g/mol至500g/mol和214g/mol至300g/mol范围内的。如上所述,这些二官能单体也可被视为亲水性的。同样,可使用凝胶渗透色谱仪来确定这些分子量。其他亲水性二官能单体包括与含有醚键的烷基链键合的二丙烯酸酯化合物,诸如二乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇#400二丙烯酸酯、聚乙二醇#600二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯和通过用甲基丙烯酸酯取代这些化合物的丙烯酸酯而获得的化合物;与含有芳族基团和醚键的链键合的二丙烯酸酯化合物,诸如聚氧乙烯(2)-2,2-双(4-羟基苯基)丙烷二丙烯酸酯、聚氧乙烯(4)-2,2-双(4-羟基苯基)丙烷二丙烯酸酯和通过用甲基丙烯酸酯取代这些化合物的丙烯酸酯而获得的化合物。其他二官能单体包括二烯化合物,诸如异戊二烯和丁二烯,芳族二乙烯基化合物,诸如二乙烯基苯和二乙烯基萘;与烷基链键合的二丙烯酸酯化合物,诸如乙二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,5-戊二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,10-十二烷二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯和通过用甲基丙烯酸酯取代这些化合物的丙烯酸酯而获得的化合物。多官能单体包括季戊四醇三丙烯酸酯、三羟甲基甲烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、四羟甲基甲烷四丙烯酸酯、低聚酯丙烯酸酯和通过用甲基丙烯酸酯取代这些化合物的丙烯酸酯而获得的化合物。

[0025] 反应性表面活性剂可用于形成树脂颗粒。合适的反应性表面活性剂包含可聚合(以及因此反应性)基团,使得它们被掺入至树脂颗粒中。例示性的反应性表面活性剂包括阴离子醚硫酸盐反应性表面活性剂,诸如可商购获得的Hitenol BC系列中的那些,诸如Hitenol BC10-25。其他合适的反应性表面活性剂包括聚氧乙烯烷基苯基醚硫酸铵、Hitenol BC-10、BC-20、BC-2020、BC-30;聚氧乙烯苯乙烯化苯基醚硫酸铵,包括Hitenol AR-10、AR-20、AR10-25、AR-2020;非离子聚氧乙烯烷基苯基醚,包括Noigen RN-10、RN-20、RN-30、RN-40、RN-5065;和购自Ethox的反应性表面活性剂,包括E-spense RX-201、RX-202、RX-203、RS-1596、RS-1616、RS-1617、RS-1618、RS-1684。

[0026] 可使用链转移剂来形成树脂颗粒。链转移剂可以是硫醇(mercaptan或thiol)。合

适的链转移剂包括正十二烷基硫醇 (NDM)、正十二烷硫醇 (DDT)、叔十二烷基硫醇、1-丁硫醇、2-丁硫醇、辛硫醇以及它们的组合。卤化碳 (诸如四溴化碳、四氯化碳以及它们的组合) 可用作链转移剂。

[0027] 在形成树脂颗粒时,任何上述单体均可用于包含溶剂的单体乳液中。水通常用作溶剂,但也可包括水溶性或水可混溶的有机溶剂(例如,乙醇)。可选择单体的类型和它们的相对量以调节树脂颗粒的性质。

[0028] 酸性单体可以1.5重量%至15重量%范围内的量用于单体乳液中。(这里,重量%是指(酸性单体的总重量)/(单体乳液中不包括反应性表面活性剂的单体的总重量)*100)。该范围包括5重量%至10重量%。如上所述,具有不同 pK_a 值的两种不同类型的酸性单体可以上述重量比使用。亲水性单体可以1重量%至15重量%范围内的量用于单体乳液中。(重量%具有类似于针对酸性单体所述的含义。)该范围包括2重量%至15重量%和5重量%至15重量%。多官能单体(包括二官能单体)可以类似的量用于单体乳液中。在实施方案中,该量在0.01重量%至0.8重量%、0.03重量%至0.3重量%或0.4重量%至0.6重量%的范围内。其他单体(例如苯乙烯、(甲基)丙烯酸烷基酯)可以70重量%至97重量%范围内的量存在。(重量%具有类似于针对酸性单体所述的含义。)该范围包括75重量%至90重量%。

[0029] 酸性单体、亲水性单体和多官能单体(例如,亲水性多官能单体)加在一起可以10重量%至30重量%范围内的量存在于单体乳液中。(这里,重量%是指(酸性单体、亲水性单体和多官能单体的总重量)/(单体乳液中不包括反应性表面活性剂的单体的总重量)*100)。该范围包括15重量%至30重量%和15重量%至25重量%。

[0030] 反应性表面活性剂可以1.5重量%至6.5重量%范围内的量用于单体乳液中。(这里,重量%是指(反应性表面活性剂的总重量)/(单体乳液中包括反应性表面活性剂单体的单体的总重量)*100)。该范围包括1.5重量%至5重量%。

[0031] 链转移剂可存在于单体乳液中,并且可以各种合适的量(例如0.25重量%至2.5重量%)使用。(这里,重量%是指(链转移剂的总重量)/(单体乳液中不包括反应性表面活性剂的单体的总重量)*100。)

[0032] 在实施方案中,单体乳液包含溶剂(例如,水)、苯乙烯、丙烯酸烷基酯(例如,丙烯酸丁酯)、酸性单体、亲水性单体、多官能(例如,二官能单体)、反应性表面活性剂和链转移剂(或由它们组成)。在此类实施方案中,可使用一种类型或不同类型的各种单体。类似地,可使用一种类型或不同类型的溶剂和/或一种类型或不同类型的链转移剂。在实施方案中,单体乳液包含溶剂(例如,水)、苯乙烯、丙烯酸烷基酯(例如,丙烯酸丁酯)、两种不同类型的酸性单体(例如,甲基丙烯酸和磺酸)、亲水性单体(例如,丙烯酸羟乙酯)、二官能单体(例如,聚(乙二醇)二丙烯酸酯)、反应性表面活性剂和链转移剂(或由它们组成)。在这些实施方案中的任一个实施方案中,可如上文所述使用各种单体和链转移剂的量。余量可由溶剂组成。

[0033] 至少在实施方案中,单体乳液不含(即,不包含)表面活性剂。这里,“表面活性剂”是指非反应性、非可聚合阴离子表面活性剂,诸如十二烷基硫酸钠(SDS)、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基萘磺酸钠;二烷基苯烷基硫酸盐;棕榈酸;烷基二苯基氧化物二磺酸盐;和支链十二烷基苯磺酸钠。“表面活性剂”还指非反应性的非可聚合阳离子表面活性剂,诸如烷基苄基二甲基氯化铵、二烷基苯烷基氯化铵、月桂基三甲基氯化铵、烷基苄基甲基氯化铵、烷

基苄基二甲基溴化铵、苯扎氯铵、鲸蜡基溴化吡啶、三甲基溴化铵、季铵化聚氧乙基烷基胺的卤化物盐和十二烷基苄基氯化铵。“表面活性剂”还指非反应性、非可聚合非离子表面活性剂,诸如聚氧乙基鲸蜡醚、聚氧乙基月桂基醚、聚氧乙基辛基醚、聚氧乙基辛基苯基醚、聚氧乙基油基醚、聚氧乙基脱水山梨糖醇单月桂酸酯、聚氧乙基硬脂基醚、聚氧乙基壬基苯基醚、二烷基苯氧基聚(亚乙基氧基)乙醇以及聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的嵌段共聚物。因此,单体乳液可不含(即,不包含)这些表面活性剂中的任何表面活性剂。

[0034] 用于形成树脂颗粒的处理步骤可包括在一段时间内以进料速率将上述任何单体乳液添加至反应性表面活性剂溶液中。反应性表面活性剂溶液包含溶剂和反应性表面活性剂。可使用上述任何溶剂和任何反应性表面活性剂。可使用一种类型或不同类型的溶剂和/或反应性表面活性剂。与可能存在于单体乳液中的反应性表面活性剂相比,反应性表面活性剂溶液中的反应性表面活性剂可以是相同类型或不同类型。反应性表面活性剂溶液可进一步包含缓冲剂。可使用各种缓冲剂,诸如碳酸氢钠、碳酸钠和氢氧化铵。反应性表面活性剂可以1重量%至10重量%范围内的量使用。(这里,重量%是指(反应性表面活性剂的总重量)/(反应性表面活性剂溶液的总重量)*100。)该范围包括2重量%至5重量%。缓冲剂可以0.25重量%至2.5重量%范围内的量使用。(重量%的含义类似于上文所描述的含义。)

[0035] 引发剂可包含在反应性表面活性剂溶液中。另选地,可形成包含引发剂和上述任何溶剂的单独引发剂溶液,并且将单独引发剂溶液添加至反应性表面活性剂溶液中。可在添加单体乳液之前添加单独的引发剂溶液。可在添加单体乳液之后添加额外量的单独的引发剂溶液。可使用一种类型或不同类型的溶剂和/或引发剂。合适的引发剂的示例包括水溶性引发剂,诸如过硫酸铵(APS)、过硫酸钠和过硫酸钾;和有机可溶性引发剂,包括有机过氧化物和偶氮化合物,包括Vazo过氧化物,诸如VAZO 64TM、2-甲基-2,2'-偶氮双丙腈、VAZO 88TM、2,2'-偶氮二异丁酰胺脱水物;以及它们的组合。可使用的其他水溶性引发剂包括偶氮脒(azoamidine)化合物,例如2,2'-偶氮双(2-甲基-N-苯基丙脒)二盐酸盐、2,2'-偶氮双[N-(4-氯苯基)-2-甲基丙脒]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[N-(4-羟基苯基)-2-甲基-丙脒]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[N-(4-氨基-苯基)-2-甲基丙脒]四盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-甲基-N(苯基甲基)丙脒]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-甲基-N-2-丙烯基丙脒]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[N-(2-羟基-乙基)-2-甲基丙脒]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2(5-甲基-2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(4,5,6,7-四氢-1H-1,3-二氮杂卓-2-基)丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(3,4,5,6-四氢嘧啶-2-基)丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(5-羟基-3,4,5,6-四氢嘧啶-2-基)丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮{2-[1-(2-羟乙基)-2-咪唑啉-2-基]丙烷}二盐酸盐以及它们的组合等。引发剂可以0.1重量%至2.5重量%范围内的量使用。(这里,重量%是指(引发剂的总重量)/(反应性表面活性剂溶液的总重量)*100。)

[0036] 二氧化硅纳米颗粒可包含在反应性表面活性剂溶液中。二氧化硅纳米颗粒可结合至亲水性单体的氢键合部分和/或结合至该氢键合部分的水分子。二氧化硅纳米颗粒的使用至少部分地是有益的,因为然后可在水性喷墨油墨组合物中使用较小量的非二氧化硅白色颜料(例如,二氧化钛)。在如下所述制备水性喷墨油墨组合物时,可包括二氧化硅纳米颗粒作为添加剂,而不是在聚合过程中包括二氧化硅纳米颗粒。

[0037] 所用二氧化硅纳米颗粒的大小通常相当小,例如,可使用具有不大于100nm、不大

于50nm或在5nm至50nm范围内的 D_{50} 粒度的二氧化硅纳米颗粒。二氧化硅纳米颗粒可以0.5重量%至5重量%范围内的量包含在反应性表面活性剂溶液中。(这里,重量%是指(二氧化硅纳米颗粒的总重量)/(反应性表面活性剂溶液的总重量)*100。)二氧化硅纳米颗粒的总重量是指固体重量,而不是二氧化硅纳米颗粒分散体/溶液的重量。可使用的可商购获得的二氧化硅纳米颗粒包括以下:各种等级的LUDOX胶体二氧化硅,诸如FM、SM、HS-30、HS-40、LS、TM-40、TM-50、SM-AS、AS-30、AS-40、AM、HSA、TMA、PX-30、Pt-40、PW-50、CL和CL-P;和各种等级的Nissan Chemical二氧化硅,诸如SNOWTEX ST-20L、ST-30、ST-40、ST-50、ST-0S、ST-0、ST-0-40、ST-0L、ST-C、ST-C-30、ST-CM、ST-N、STN30G、ST-N40、ST-NS、ST-XS、ST-S、ST-UP、ST-0-UP、MA-ST-UP、ST-PS-S、AMT-330S、HX-305M1和HX-305M5。

[0038] 在实施方案中,反应性表面活性剂溶液包含溶剂(例如,水)、反应性表面活性剂,以及任选地引发剂、缓冲剂和二氧化硅纳米颗粒中的一者或多者(或由它们组成)。在此类实施方案中,可使用一种类型或不同类型的这些组分。在这些实施方案中的任一个实施方案中,可如上文所述使用反应性表面活性剂、引发剂、缓冲剂和二氧化硅纳米颗粒的量。余量可由溶剂组成。至少在一些实施方案中,反应性表面活性剂溶液不含(即,不包含)任何上述表面活性剂。在至少一些实施方案中,除溶液中存在的反应性表面活性剂单体之外,反应性表面活性剂溶液不含(即,不包含)任何单体。

[0039] 将单体乳液添加至反应性表面活性剂溶液中可在惰性气体(例如,氮气)下和升高温度(例如,大于室温,诸如50°C至90°C范围内的温度)下进行。这可以通过在添加单体乳液之前用惰性气体吹扫并加热反应性表面活性剂溶液以及在添加单体乳液期间继续进行来实现。

[0040] 如上所述,可在一段时间内以进料速率添加单体乳液。在存在引发剂的情况下,单体乳液的单体经历聚合反应以形成胶乳的树脂颗粒。进料速率通常足够慢,使得聚合在“单体饥饿”条件下进行。这意味着进料速率不大于例如苯乙烯和丙烯酸酯单体之间的聚合反应的速率。例示性的进料速率包括基于1L的总反应体积在1mL/min至10mL/min范围内的那些。例示性的时间段包括60分钟至600分钟范围内的那些。在已添加单体乳液之后,可在添加或不添加另外的引发剂的情况下,使聚合继续另外的一段时间。例示性的额外时间段包括1小时至18小时范围内的那些。单体乳液的添加和添加后的聚合两者均可在惰性气体下和升高温度下进行。上述处理步骤的结果是包含树脂颗粒的胶乳。胶乳可原样使用,或者可通过诸如凝结、溶解和沉淀、过滤、洗涤或干燥的标准技术来处理。

[0041] 在实施方案中,用于形成树脂颗粒的方法不涉及在形成树脂颗粒中使用树脂种子。在此类实施方案中,单体乳液和反应性表面活性剂溶液均不包含此类树脂种子。形成树脂颗粒的聚合反应也不涉及此类树脂种子。类似地,至少在实施方案中,本方法不涉及使用上述任何表面活性剂(除了反应性表面活性剂单体)。在其他实施方案中,用于形成树脂颗粒的方法可利用树脂种子,例如,以便引发和稳定聚合。

[0042] 该方法可进一步包括形成单体乳液,形成反应性表面活性剂溶液,和/或形成引发剂溶液。各自可通过将期望的组分以期望的量组合并混合来形成。

[0043] 树脂颗粒的组成取决于单体的选择和它们的相对量,以及产生如上文所述的聚合产物的所选单体之间的聚合反应。因此,涵盖各种组合物,包括基于包含各种单体组合的反应物的各种聚合产物的那些组合物。如上所述,单体的选择没有特别限制。然而,在实施方

案中,树脂颗粒包含反应物的聚合产物(例如,共聚物)(或由它们组成),该反应物包含苯乙烯、丙烯酸烷基酯(例如,丙烯酸丁酯)、酸性单体、亲水性单体、多官能单体(例如,二官能单体)和反应性表面活性剂。在此类实施方案中,可存在一种类型或不同类型的各种单体。在实施方案中,树脂颗粒包含反应物的聚合产物(或由它们组成),该反应物包含苯乙烯、丙烯酸烷基酯(例如,丙烯酸丁酯)、两种不同类型的酸性单体(例如,甲基丙烯酸和磺酸)、亲水性单体(例如,丙烯酸羟乙酯)、二官能单体(例如,聚(乙二醇)二丙烯酸酯)和反应性表面活性剂。在这些实施方案中的每一个实施方案中,可在树脂颗粒中每条聚合物链的开始和末端掺入引发剂。在这些实施方案中的每一个实施方案中,树脂可由于多官能/二官能单体而交联。在这些实施方案中的每一个实施方案中,单体可以上述量存在于树脂颗粒中。例如,在树脂颗粒中,酸性单体、亲水性单体和多官能单体的量加在一起可在10重量%至30重量%范围内。如上所述,该重量%是指(酸性单体、亲水性单体和多官能单体的总重量)/(树脂颗粒中不包括反应性表面活性剂的单体的总重量)*100。

[0044] 树脂颗粒的特征可在于它们的大小和大小分布。树脂颗粒可具有相对小的大小和窄的大小分布。可将树脂颗粒的大小报告为使用诸如Malvern Nano-Zetasizer的纳米颗粒分析仪测量的 $D_{(z, \text{平均})}$ 值。在实施方案中, $D_{(z, \text{平均})}$ 不大于200nm、不大于190nm、不大于180nm、不大于170nm或在80nm至200nm范围内。可将大小分布报告为使用诸如Malvern Nano-ZS的纳米颗粒分析仪测量的多分散性指数(PDI)。在实施方案中,PDI不大于0.1、不大于0.050、不大于0.040、不大于0.035、不大于0.030或在0.001至0.1范围内。

[0045] 由于它们小的大小和窄的大小分布,树脂颗粒可进一步表征为不含(即,不包含)大颗粒。此可通过小于200nm、小于175nm或小于150nm的 $D_{(v, 90)}$ 值来证明。

[0046] 树脂颗粒的小的大小和窄的大小分布可进一步通过在从包含树脂颗粒的胶乳去除溶剂(即干燥)后形成三维(3D)光子晶体的能力来证明。由于树脂颗粒的均匀大小分布,因此此类晶体形成是可能的。局部结晶和形成3D光子晶体的能力可使用扫描隧穿电子显微术(STEM)来确认。可使用受控加热来实现3D光子晶体。

[0047] 树脂颗粒可以各种量存在于水性喷墨油墨组合物中,包括在1重量%至10重量%范围内的量。(这里,重量%是指(树脂颗粒的总重量)/(水性喷墨油墨组合物的总重量)*100。)该范围包括1重量%至6重量%。尽管可使用不同类型的树脂颗粒的组合,但在实施方案中,水性喷墨油墨组合物包含单一类型的树脂颗粒。

[0048] 着色剂

[0049] 除了白色颜料之外,水性喷墨油墨组合物还可包含着色剂。着色剂包括颜料、染料以及它们的组合。合适的染料的示例包括阴离子染料、阳离子染料、非离子染料和两性离子染料。合适的染料的具体示例包括:食品染料,诸如食品黑1号、食品黑2号、食品红40号、食品蓝1号、食品黄7号;FD&C染料;酸性黑染料(1、7、9、24、26、48、52、58、60、61、63、92、107、109、118、119、131、140、155、156、172、194号);酸性红染料(1、8、32、35、37、52、57、92、115、119、154、249、254、256号);酸性蓝染料(1、7、9、25、40、45、62、78、80、92、102、104、113、117、127、158、175、183、193、209号);酸性黄染料(3、7、17、19、23、25、29、38、42、49、59、61、72、73、114、128、151号);直接黑染料(4、14、17、22、27、38、51、112、117、154、168号);直接蓝染料(1、6、8、14、15、25、71、76、78、80、86、90、106、108、123、163、165、199、226号);直接红染料(1、2、16、23、24、28、39、62、72、236号);直接黄染料(4、11、12、27、28、33、34、39、50、58、86、

100、106、107、118、127、132、142、157号)；反应性染料，诸如反应性红染料(4、31、56、180号)，反应性黑染料(31号)，反应性黄染料(37号)；蒽醌染料、单偶氮染料、双偶氮染料、酞菁衍生物(包括各种酞菁磺酸盐)、氮杂(18)轮烯、甲胍铜络合物和三苯并二噁嗪。

[0050] 合适的颜料的示例包括黑色颜料、青色颜料、品红色颜料和黄色颜料。颜料可为有机或无机颗粒。合适的无机颜料包括炭黑。然而，其他无机颜料可为合适的，诸如钴蓝($\text{CoO-Al}_2\text{O}_3$)、铬黄(PbCrO_4)和氧化铁。合适的有机颜料包括例如偶氮颜料(包括重氮颜料和单偶氮颜料)、多环颜料(例如，酞菁颜料，诸如酞菁蓝和酞菁绿)、花颜料、周酮(perinone)颜料、蒽醌颜料、喹吡啶酮颜料、二噁嗪颜料、硫靛颜料、异吲哚啉酮颜料、皮蒽酮颜料和喹酞酮颜料)、不溶性染料螯合物(例如，碱性染料型螯合物和酸性染料型螯合物)、硝基颜料、亚硝基颜料和蒽蒺蒽酮(anthanthrone)颜料(诸如PR168)。酞菁蓝和酞菁绿的代表性示例包括铜酞菁蓝、铜酞菁绿、以及它们的衍生物(颜料蓝15、颜料绿7和颜料绿36)。喹吡啶酮的代表性示例包括颜料橙48、颜料橙49、颜料红122、颜料红192、颜料红202、颜料红206、颜料红207、颜料红209、颜料紫19和颜料紫42。蒽醌的代表性示例包括颜料红43、颜料红194、颜料红177、颜料红216和颜料红226。花的代表性示例包括颜料红123、颜料红149、颜料红179、颜料红190、颜料红189和颜料红224。硫靛的代表性示例包括颜料红86、颜料红87、颜料红88、颜料红181、颜料红198、颜料紫36和颜料紫38。杂环黄的代表性示例包括颜料黄1、颜料黄3、颜料黄12、颜料黄13、颜料黄14、颜料黄17、颜料黄65、颜料黄73、颜料黄74、颜料黄90、颜料黄110、颜料黄117、颜料黄120、颜料黄128、颜料黄138、颜料黄150、颜料黄151、颜料黄155和颜料黄213。此类颜料可以粉末或滤饼的形式从许多来源商购获得，包括BASF Corporation、Engelhard Corporation和Sun Chemical Corporation。可使用的黑色颜料的示例包括碳颜料。碳颜料可为提供可接受的光密度和印刷特性的几乎任何可商购获得的碳颜料。适用于本发明系统和方法中的碳颜料包括但不限于炭黑、石墨、玻璃碳、木炭、以及它们的组合。此类碳颜料可通过多种已知的方法制造，诸如刻槽法、接触法、熔炉法、乙炔法或热法，并且可从诸如Cabot Corporation、Columbian Chemicals Company、Evonik和E.I. DuPont de Nemours and Company的供应商商购获得。合适的炭黑颜料包括但不限于Cabot颜料，诸如MONARCH[®] 1400、MONARCH[®] 1300、MONARCH[®] 1100、MONARCH[®] 1000、MONARCH[®] 900、MONARCH[®] 880、MONARCH[®] 800、MONARCH[®] 700、CAB-O-JET[®] 200、CAB-O-JET[®] 300、CAB-O-JET[®] 450、REGAL[®]、BLACK PEARLS[®]、ELFTEX[®]、MOGUL[®]和VULCAN[®]颜料；Columbian颜料，诸如RAVEN[®]5000和RAVEN[®]3500；Evonik颜料，诸如彩色黑FW 200、FW 2、FW 2V、FW 1、FW18、FW 5160、FW 5170、特殊黑6、特殊黑5、特殊黑4A、特殊黑4、PRINTEX[®]U、PRINTEX[®]140U、PRINTEX[®]V和PRINTEX[®]140V。其他颜料包括CAB-O-JET352K、CAB-O-JET250C、CAB-O-JET260M、CAB-O-JET 270Y、CAB-O-JET 465M、CAB-O-JET 470Y和CAB-O-JET 480V(购自Cabot Corporation)。

[0051] 如果使用的话，着色剂可以各种量存在于水性喷墨油墨组合物中。在实施方案中，与水性喷墨油墨组合物的总重量相比，着色剂以0.01重量%至5重量%范围内的量存在。这包括0.01重量%至2重量%和0.01重量%至1重量%。如果使用多于一种类型的着色剂，则这些量是指着色剂的总量。这些量是指固体含量，而不是包含着色剂的分散体的量。

[0052] 在实施方案中,除了白色颜料之外,水性喷墨油墨组合物还包含黑色着色剂、青色着色剂或它们的组合。在含白色颜料的水性喷墨油墨组合物中包含此类着色剂可用于提供灰色水性喷墨油墨组合物。在实施方案中,水性喷墨油墨组合物中的着色剂由白色颜料组成,并且任选地由黑色着色剂和青色着色剂中的一者或多者组成。在此类实施方案中,可使用上述白色颜料、黑色着色剂和青色着色剂中的任一者。可使用上述白色颜料、黑色着色剂和青色着色剂的量中的任一量。

[0053] 蜡

[0054] 水性喷墨油墨组合物可包含蜡。例示性的蜡包括石蜡、聚乙烯蜡、聚丙烯蜡、微晶蜡、聚烯烃蜡、褐煤酯蜡和巴西棕榈蜡(carnauba wax)。可使用具有50°C至150°C范围内的熔点的蜡。可使用基于巴西棕榈蜡和石蜡的纳米级(例如,1000nm或更小、500nm或更小、或100nm或更小的直径)蜡乳液。可使用蜡诸如来自Michelman的蜡(例如,Michem Lube 103DI、124、124P135、156、180、182、190、270R、368、511、693、723、743、743P和985;以及Michem乳液24414、34935、36840、41740、43040、43240、44730、47950、48040M2、61355、62330、66035、67235、70750、71150、71152、91735、93235、93335、93935和94340)。还可使用来自Byk的蜡,包括Aquacer 2500、Aquacer 507、Aquacer 513、Aquacer 530、Aquacer 531、Aquacer532、Aquacer 535、Aquacer 537、Aquacer 539和Aquacer593。

[0055] 已发现,基于带电蜡(例如,阴离子蜡)的纳米级蜡乳液特别有用。例示性的此类蜡是Michem lule 190。

[0056] 如果使用,蜡可以各种量存在于水性喷墨油墨组合物中。在实施方案中,与水性喷墨油墨组合物的总重量相比,该量在0.1重量%至5重量%范围内。如果使用多于一种类型的蜡,则这些量是指蜡的总量。这些量是指固体含量,而不是包含蜡的分散体的量。

[0057] 表面活性剂

[0058] 水性喷墨油墨组合物可包含表面活性剂。合适的表面活性剂的示例包括阴离子表面活性剂(诸如月桂基硫酸钠(SLS)、Dextrol OC-40、Strodex PK 90、月桂基硫酸铵、月桂基硫酸钾、肉豆蔻醇聚醚硫酸钠(sodium myreth sulfate)和磺基琥珀酸二辛酯钠系列)、非离子表面活性剂(Surfynol[®] 104系列、Surfynol[®] 400系列、Dynol[™] 604、Dynol[™] 607、Dynol[™] 810、EnviroGem[®] 360、仲醇乙氧基化物系列,诸如Tergitol[™] 15-s-7、Tergitol[™] 15-s-9、TMN-6、TMN-100x和Tergitol[™] NP-9、Triton[™] X-100等)和阳离子表面活性剂(Chemguard S-106A、Chemguard S-208M、Chemguard S-216M)。可使用一些氟化或硅酮表面活性剂,诸如PolyFox[™] TMPF-136A、156A、151N、Chemguard S-761p、S-764p、Silsurf[®] A008、Siltec[®] C-408、BYK345、346、347、348和349、3410、333、3455、342、333、302、聚醚硅氧烷共聚物TEGO[®] Wet-260、270500等,以及TEGO[®] Tween 4000。还可使用一些两性氟化表面活性剂,诸如烷基甜菜碱含氟表面活性剂或烷基胺氧化物含氟表面活性剂,诸如Chemguard S-500和Chemguard S-111。

[0059] 如果使用的話,表面活性剂可以各种量存在于水性喷墨油墨组合物中。在实施方案中,与水性喷墨油墨组合物的总重量相比,表面活性剂以0.01重量%至2重量%范围内的量存在。如果使用多于一种类型的表面活性剂,则这些量是指表面活性剂的总量。

[0060] 其他树脂、乳液、粘结剂、分散剂

[0061] 尽管不需要,但是水性喷墨油墨组合物可包含水溶性树脂或乳液、水基粘结剂、聚合分散剂或它们的组合。可使用各种水溶性树脂,诸如聚乙二醇和聚乙烯吡咯烷酮。可使用具有3000g/mol至9000g/mol、3000g/mol至7000g/mol、3000g/mol至5000g/mol或4000g/mol范围内的分子量的聚乙二醇。可使用凝胶渗透色谱测量这些分子量。

[0062] 示例性水基粘结剂包括购自Rhohm&Haas的Rhoplex I-1955、Rhoplex I-2426D、Rhoplex I-62、Rhoplex I-98、Rhoplex E-1691。其他包括购自DSM Corporation的Lucidene 190、Lucidene 400和Lucidene 243;以名称972、PVP K-15、PVP K-30、PVP K-60、PVP K-85、Ganex P-904LC、PVP /VA W-63购自ISP的NeoCryl A-1110、NeoCryl A-2092、NeoCryl A-639、NeoRad R-440、NeoRad R-441、NeoRez N-55。其他示例性水基粘结剂包括购自Johnson Polymers (BASF)的那些,诸如Joncryl 537、Joncryl H538、Joncryl H538。

[0063] 可使用的聚合分散剂包括丙烯酸类聚合物,诸如苯乙烯-丙烯酸类共聚物和乙烯基吡咯烷酮共聚物、氨基甲酸酯或聚氨酯分散体和丙烯酸类-聚氨酯杂混分散体。更具体的聚合分散剂包括购自Johnson Polymers (BASF)的那些,诸如Joncryl[®] 671、Joncryl[®] 683、Joncryl[®] 296、Joncryl[®] 690、Joncryl HPD 296、Joncryl HPD96-E、Joncryl LMV7085、Joncryl 8082,可使用的其他分散剂包括描述于欧洲专利第2097265号(该专利出于分散剂的目的以引用方式并入)中的那些和描述于美国专利申请第2019284414号(该专利申请出于分散剂的目的以引用方式并入)中的那些。

[0064] 如果存在的话,则可在水性喷墨油墨组合物中使用各种量的上述组分。在实施方案中,与水性喷墨油墨组合物的总重量相比,树脂/乳液/粘结剂/分散剂以0.01重量%至5重量%范围内的量存在。如果使用组合或使用多于一种类型的种类,则这些量是指树脂/乳液/粘结剂/分散剂的总量。

[0065] 然而,至少在实施方案中,水性喷墨油墨组合物不含(即,不包含)水溶性树脂或乳液。类似地,在实施方案中,水性喷墨油墨组合物不含(即,不包含)水基粘结剂。类似地,在实施方案中,水性喷墨油墨组合物不含(即,不包含)聚合分散剂。这意味着不含(即,不包含)任何上述水溶性树脂或乳液、水性粘结剂和聚合分散剂。术语水溶性树脂、水溶性乳液、水基粘结剂和聚合分散剂均不涵盖本发明水性喷墨油墨组合物中的树脂颗粒。

[0066] 添加剂

[0067] 可在水性喷墨油墨组合物中使用各种添加剂以调节其性质。合适的添加剂包括一种或多种杀生物剂;杀真菌剂;稳定剂;pH控制剂,诸如酸或碱、磷酸盐、羧酸盐、亚硫酸盐、胺盐、缓冲溶液;螯合剂,诸如EDTA(乙二胺四乙酸);保湿剂;消泡剂;润湿剂;和上述二氧化硅纳米颗粒(例如,如果在单体聚合期间尚未包括的话)。

[0068] 可在水性喷墨油墨组合物中使用各种量的添加剂。在实施方案中,与水性喷墨油墨组合物的总重量相比,添加剂以0.01重量%至5重量%范围内的量存在。如果使用多于一种类型的添加剂,则这些量是指添加剂的总量。

[0069] 在至少实施方案中,本发明水性喷墨油墨组合物不含(即,不包含)凝结剂并且不含(即,不包含)聚结剂并且不含(即,不包含)增塑剂。在实施方案中,油墨组合物不含(即,不包含)任何基于吡咯烷酮的溶剂,诸如N-甲基吡咯烷酮,并且不含(即,不包含)Texanol和Texanol异丁酸酯。

[0070] 在实施方案中,水性喷墨油墨组合物包含溶剂体系(或由溶剂体系组成);白色颜料;树脂颗粒;以及任选地,着色剂、蜡和添加剂中的一者或多者。在实施方案中,水性喷墨油墨组合物包含溶剂体系(或由溶剂体系组成);白色颜料;树脂颗粒;蜡;和任选地,着色剂和添加剂中的一者或多者。在实施方案中,溶剂体系由水、第一有机溶剂和第二有机溶剂组成。在实施方案中,着色剂可存在并且可选自黑色着色剂、青色着色剂以及它们的组合。在实施方案中,添加剂可选自稳定剂、表面活性剂、消泡剂、润湿剂保湿剂、和杀生物剂。在这些实施方案中的任一个实施方案中,组分可选自本文所公开的溶剂体系、有机溶剂、树脂颗粒、白色颜料、着色剂、蜡和添加剂中的任一者。在这些实施方案中的任一个实施方案中,可如本文所公开的那样使用组分的量。

[0071] 水性喷墨油墨组合物可通过将期望的组分以期望的量组合并混合来形成。例示性的方法包括将白色颜料(该白色颜料可以分散体的形式提供)添加至水中;将树脂颗粒(该树脂颗粒可以胶乳形式提供)添加至水中;将有机溶剂添加至水中;以及将任何添加剂添加至水中。有机溶剂和任何添加剂可在添加至水中之前作为单独混合物组合在一起。如果要包括蜡(该蜡可以分散体形式提供),则其可单独添加。可在添加有机溶剂和添加剂之后添加蜡。如果要包括着色剂,则已确定水性喷墨油墨组合物的胶体稳定性对着色剂的添加顺序高度敏感。这些结果在下文实施例中展示。具体地讲,在添加白色颜料之前,期望地添加任何着色剂(该着色剂可以单独或组合的分散体形式添加)。在该方法期间可使用混合和/或加热。水性喷墨油墨组合物可在使用前过滤。

[0072] 性质

[0073] 水性喷墨油墨组合物的特征可在于其粘度。粘度可以是在4至400Hz范围内和37°C温度下测量的平均剪切粘度。可使用TA Instruments的ARES-G2流变仪测量平均剪切粘度。用以提供平均值的测量值的数目可以是10。平均剪切粘度值可以指与水性喷墨油墨组合物的总重量相比,具有在4重量%至15重量%范围内的白色颜料固体含量的水性喷墨油墨组合物。在实施方案中,平均剪切粘度在1mPa.s至8mPa.s、2mPa.s至7mPa.s或3mPa.s至6mPa.s的范围内。这些粘度都是在水性喷墨油墨组合物形成后一天内测量的初始粘度。

[0074] 如上所述,水性喷墨油墨组合物的实施方案展现出高的长期胶体稳定性。如下文实施例中所述,平均剪切粘度提供了水性喷墨油墨组合物的胶体稳定性的测量值。水性喷墨油墨组合物的实施方案展现出在延长的时间段内和升高温度下非常稳定的平均剪切粘度。具体地讲,水性喷墨油墨组合物的实施方案展现出在60°C3天的时间段之后在相应初始平均剪切粘度的5%或更小之内的平均剪切粘度。水性喷墨油墨组合物的实施方案展现出在60°C6天的时间段之后在相应初始平均剪切粘度的5%或更小之内的平均剪切粘度。如下文实施例中证实,已发现平均剪切粘度的稳定性以及因此胶体分散体的稳定性对水性喷墨油墨组合物中的第二有机溶剂高度敏感。对于除了白色颜料之外还包含一种或多种着色剂的水性喷墨油墨组合物(例如,灰色水性喷墨油墨组合物),稳定性也对着色剂/白色颜料的添加顺序高度敏感。

[0075] 水性喷墨油墨组合物可用于形成印刷图像。在实施方案中,此类方法包括将任何所公开的水性喷墨油墨组合物的微滴喷射至衬底上以在其上形成图像。此类方法可进一步包括将油墨组合物掺入至喷墨印刷设备中。印刷设备可采用热喷墨工艺,其中以成像图案选择性地加热喷嘴中的油墨组合物,从而使油墨组合物的微滴以成像图案喷射。另选地,印

刷设备可采用声喷墨工艺,其中通过声束使油墨组合物的微滴以成像图案喷射。在再一实施方案中,印刷设备可采用压电喷墨工艺,其中通过压电振动元件的振荡使油墨组合物的微滴以成像图案喷射。可以使用任何合适的衬底。

[0076] 该方法可包括以成像图案将墨滴喷射至中间转移构件上,加热该图像以部分或完全去除溶剂,以及以该成像图案将油墨组合物从该中间转移构件转移至最终记录衬底。可将中间转移构件加热至高于最终记录片材的温度并且低于印刷设备中的油墨组合物的温度的温度。胶版或间接印刷工艺也公开于例如美国专利第5,389,958号中,该美国专利的公开内容以引用方式整体并入本文。

[0077] 可采用任何合适的衬底或记录片材作为最终记录片材。例示性的衬底包括McCoy[®]Gloss#100涂覆衬底、Xerox[®]Bold未涂覆衬底、Kodak相片纸、Sterling[®]Ultra Web Matte(胶版涂覆)、TrueJet[®]Gloss Text(喷墨处理涂覆)和McCoy[®]Silk(胶版涂覆)。以下实施例中提供其他衬底。

[0078] 实施例

[0079] 提交以下实施例以进一步限定本公开的各种种类。这些实施例仅旨在进行说明,并非旨在限制本公开的范围。另外,除非另外指明,否则份数和百分比均按重量计。如本文所用,“室温”是指约20℃至约25℃的温度。

[0080] b实施例1:胶乳

[0081] 通过在玻璃反应器中混合来制备1.4克(来自Montello的Hitenol BC 1025)、36克去离子水和0.7g二氧化硅纳米颗粒溶液(Ludox TMA,34%)的反应性表面活性剂溶液。然后用氮气将反应物吹扫30分钟。然后将反应器用氮气连续吹扫,同时以250rpm搅拌。然后将反应器加热至约75℃并保持在此温度。单独地,将0.3克过硫酸铵(APS)引发剂溶解于5克去离子水中并添加至反应器中。

[0082] 单独地,按以下方式制备单体乳液:将28g苯乙烯、6g丙烯酸丁酯、3g甲基丙烯酸、1g 4-苯乙烯磺酸钠(苯乙烯磺酸)、1g丙烯酸羟乙酯(HEA)、0.6g 1-十二烷硫醇(DDT)、0.2g PEGDA 250、0.8g Hitenol BC 1025和16g去离子水混合以形成乳液。将乳化的混合物缓慢进料至反应器中约2h,并且反应继续约1.5h。将另外的0.1g APS引发剂溶解于去离子水中并在约10分钟内添加至反应器中,并且反应继续另外约1.5小时。将所得胶乳冷却至室温并用0.5M KOH溶液中和至pH 8.0。

[0083] 测量单体的转化率并且显示为高于99.9%的转化率。因此,单体乳液中单体的重量与树脂颗粒中的相同,计算中不包括可聚合表面活性剂。

[0084] 实施例2:白色水性喷墨油墨组合物

[0085] 使用实施例1的胶乳形成白色水性喷墨油墨组合物。以下步骤用于形成水性喷墨油墨组合物,并且制剂示于表1中:

[0086] 1.将氧化钛分散体添加至去离子水中,并且使用罩叶式叶轮(cowls blade impeller)以约650RPM的速度混合约15分钟。

[0087] 2.将具有树脂颗粒的胶乳(实施例1)缓慢添加至氧化钛分散体中并混合约20分钟(混合物A)。

[0088] 3.在单独的烧杯中,将溶剂、保湿剂、稳定剂、消泡剂、表面活性剂和润湿剂混合以

形成均匀混合物(混合物B)。

[0089] 4. 将混合物B缓慢添加至混合物A中。在添加完成后,使组分混合约20分钟。

[0090] 5. 添加蜡并继续混合约15分钟。

[0091] 6. 在混合后,将水性喷墨油墨组合物在室温下放置约60分钟,然后检查pH值、电导率和表面张力。

[0092] 表1. 白色水性喷墨油墨制剂

组分	化学品	重量%	固体(重量%)(1,2-乙二醇除外)						
			A	B	C	D	E	F	G
溶剂	水	34							
白色颜料	氧化钛(IV)(40%固体)	可变	4	6	8	8	8	11.5	15
胶乳	胶乳(28.2%固体)	15.8	4.47	4.47	4.47	4.47	4.47	4.47	4.47
第一有机溶剂	丙二醇	28.5							
第二有机溶剂	1,2-乙二醇	可变	7	7	5	3.5	0	4.5	4.05
保湿剂	甘油	2							
稳定剂	三乙醇胺	0.2							
消泡剂	BYK024	0.25							
表面活性剂	硅酮(Byk 349)	0.5							
润湿剂	多官能非离子表面活性剂 Surfynol AD01	0.25							
蜡	Michem Lube 190(35%固体)	1.5	0.525	0.525	0.525	0.525	0.525	0.525	0.525
总计%		100	9	11	13	13	13	16.5	20

[0093] [0094] 实施例4: 灰色水性喷墨油墨组合物

[0095] 使用第一工艺(工艺I)来形成灰色水性喷墨油墨组合物。步骤如下:

[0096] 工艺I

[0097] 1. 将氧化钛添加至水中,以约650rpm混合。

[0098] 2. 将黑色分散体添加至步骤1中的混合物中。

[0099] 3. 将青色分散体添加至步骤2中的混合物中。

[0100] 3. 将具有树脂颗粒的胶乳(实施例1)添加至步骤3中的混合物中。

[0101] 4. 将混合物搅动约25分钟-30分钟。

[0102] 5. 制备溶剂和添加剂的混合物(实施例1中的混合物B)。

[0103] 6. 在以约650rpm完成混合物B至A的添加后,将混合速度斜降至约500rpm,并且将混合物搅动约50分钟-55分钟。

[0104] 7. 将蜡分散体以约400rpm添加至步骤7中的溶液中并混合约20分钟。

[0105] 经由工艺I制备的灰色水性喷墨油墨组合物存在稳定性问题,如通过可见颗粒形成所证明。颗粒形成的程度如此高,使得组合物不能流过1微米过滤器。

[0106] 为了减轻与工艺I相关的稳定性问题,开发了改进的工艺:

[0107] 工艺II

[0108] 1.将黑色分散体添加至水中。

[0109] 2.将青色分散体添加至步骤1中的混合物中。

[0110] 3.将氧化钛分散体添加至步骤2中的混合物中。

[0111] 4.将具有树脂颗粒的胶乳(实施例1)添加至步骤3中的混合物中。

[0112] 5.依照工艺I中的步骤4至7。

[0113] 经由工艺II制备的灰色水性喷墨油墨组合物容易流过1微米过滤器并喷射而没有任何堵塞或延迟问题。代表性制剂示于表2中。

[0114] 表2.灰色水性喷墨油墨组合物。

组分	化学品	重量%	固体 (%)
溶剂	水	31.4	
[0115] 白色颜料	氧化钛 (IV)	6.3	
青色颜料	Cab-o-Jet 325K (15%固体)	0.9	0.135
黑色颜料	Cab-o-Jet 450K (15%固体)	0.1	0.015
胶乳	胶乳 (27.47%固体)	19	2.52
[0116] 第一有机溶剂	丙二醇	33	5.22
第二有机溶剂	1,2-己二醇	3	
保湿剂	甘油	3.9	
稳定剂	三乙醇胺	0.3	
消泡剂	BYK024	0.1	
表面活性剂	硅酮 (Byk 349)	0.6	
润湿剂	多官能非离子表面活性剂 Surfynol AD01	0.25	
蜡	Michem Lube 190 (35%固体)	1	0.35
总计%		100	8.24

[0117] 胶体稳定性

[0118] 为了测试水性喷墨油墨组合物的胶体稳定性,将白色水性喷墨油墨组合物在约60°C(例如,±5°C)烘箱中老化3天(±12小时)或在约60°C(例如,±5°C)烘箱中老化6天(±12小时),以进行加速老化研究。在老化之前和之后测量流变性和粒度。处于37°C并且在4Hz至400Hz范围内使用TA Instruments的ARES-G2流变仪测量平均剪切粘度。报告值是10次测量的平均值。确定流变性测量值是与粒度测量相比更精确的胶体稳定性指标,因为它对油墨老化期间的结构形成、胶凝、凝结或沉淀敏感。下表3示出了表1的白色油墨A-G的结果。在表3中,每种油墨A-G的第一测量值是在制备油墨的一天内测量的油墨的初始平均剪切粘度。粘度%变化由(初始平均剪切粘度值与老化平均剪切粘度值之间的差的量值)/(初始平均剪切粘度值)*100给出。白色油墨C-G的结果引人注目,展现出在60°C老化6天后与初始平均剪切粘度值相同(在4%或更小之内)的平均剪切粘度值。这些白色油墨含有不多于5重量%的1,2-己二醇。白色油墨A和B含有7重量%的1,2-己二醇。

[0119] 表3.白色水性喷墨油墨组合物A-G的胶体稳定性结果。

[0120]	白色油墨	平均剪切粘度 (mPa.s)	粘度变化%	D _(Z, 平均) (nm)
	A	4.31	--	172
	A, 在 60°C 老化 3 天	7.93	84	178
	B	5.05	--	185
	B, 在 60°C 老化 3 天	8.95	77	184
	C	4.91	--	185
	C, 在 60°C 老化 3 天	5.07	3	186
[0121]	C, 在 60°C 老化 6 天	5.03	2	--
	D	4.42	--	190
	D, 在 60°C 老化 3 天	4.54	3	182
	D, 在 60°C 老化 6 天	4.49	2	--
	E	3.71	--	185
	E, 在 60°C 老化 3 天	3.63	2	189
	E, 在 60°C 老化 6 天	3.71	0	--
	F	5.21	--	186
	F, 在 60°C 老化 3 天	N.D.	--	182
	F, 在 60°C 老化 6 天	5.4	4	--
	G	5.5	--	188
	G, 在 60°C 老化 3 天	N.D.	--	183
	G, 在 60°C 老化 6 天	5.61	2	--

[0122] 印刷性能

[0123] 使用Dimatix DMP2800印刷机在不同的纸衬底上喷射水性喷墨油墨组合物。所用的第一组测试关键参数如下:墨滴质量=4.5ng-4.8ng(即,约4.5ng),墨滴速度=6m/s-7m/s,频率=5kHz,电压=16V-20V,印刷温度为37°C。所用的第二组测试关键参数如下:墨滴质量=8.5ng-9ng(即,约9ng),墨滴速度=9m/s-11m/s,频率=5kHz,电压=24V-27V,印刷温度为37°C。印刷参数是600×600dpi印刷。使用PIAS II仪器进行测量,该仪器是具有数字放大镜的个人图像分析系统。使用视场(field view)为约3.2mm×2.4mm的约5μm/像素的高分辨率光学模块来测量点大小和直径。结果示于表4(对于白色油墨C和G)和表5(对于灰色油墨)中。

[0124] 表4.白色油墨C和G(约9ng墨滴质量)的印刷性能。

油墨	衬底	层数	OD	L*	a*	b*
[0125] 白色油墨 C	Melinex ST 505	1	0.72	51.43	-1.56	-8.23
		2	0.57	59.45	-1.87	-8.39
	Xerox 透明度	1	0.88	43.75	-2.41	-11.95
		2	0.69	53.08	-2.85	-11.60
白色油墨 G	Melinex ST 505	1	0.46	65.93	-2.92	-8.29
		2	0.36	72.55	-2.52	-6.89
	Xerox 透明度	1	0.62	56.91	-3.22	-10.15
		2	0.40	69.96	-2.80	-6.35

[0126] 白色水性喷墨油墨组合物C和G也展现出优异的耐水牢度。白色油墨C抵抗多于20次湿磨擦,并且白色油墨G抵抗多于25次湿磨擦。使用湿Q-尖端的双摩擦测量抗湿摩擦性。将每种油墨的薄层涂覆在McCoy gloss#100纸上,然后在对流烘箱中处于130°C干燥2min。

[0127] 对于使用白色水性喷墨油墨组合物C和G印刷的图像获得显微术图像。图像显示出优异的点圆度和线宽均匀性。白色油墨C和G两者的实心印刷块展示出非常光滑的侧面和边

缘,这通常在水性喷墨油墨中难以获得。

[0128] 表5. 灰色油墨的印刷性能。还包括Pantone参考测量值。

油墨	OD	L*	a*	b*	直径 (μm)	圆度	颗粒度	斑点	线 (mm)
McCoy Gloss 上的 4.5ng 灰色油墨	0.17	85.81	2.05	-1.83	36.07	0.93	3.00	0.90	0.04
[0129] Pantone 色卡 (Swatch) 冷灰-1C	0.18	85.25	0.25	-1.14	--	--	--	--	--
McCoy Gloss 上的 9ng 灰色油墨	0.22	81.49	1.94	-0.35	42.20	0.90	3.30	1.20	0.05
Pantone 色卡暖灰- 1C	0.23	81.15	1.79	1.24	--	--	--	--	--

[0130] 如上所述,来自灰色水性喷墨油墨组合物的表征的结果汇总于表5中。在该表中,还包括来自Pantone色卡冷灰和Pantone色卡暖灰的参考测量值。来自灰色油墨的4.5ng和9ng印刷的结果与参考Pantone冷灰和Pantone暖灰一致。此外,斑点、圆度和颗粒度在规格内。

[0131] 词语“例示性”在本文中用来表示用作示例、实例或例示。本文中描述为“例示性的”的任何方面或设计不必被解释为相对于其他方面或设计更优选或更具优势。此外,出于本公开的目的且除非另有说明,否则“一个(a或an)”意指“一个或多个”。

[0132] 如果尚未包括,则本公开中参数的所有数值之前均有意指大约的术语“约”。这涵盖如本领域普通技术人员所理解的相关参数的测量值所固有的那些变化。这还涵盖所公开的数值的确切值以及舍入至所公开的数值的值。

[0133] 已出于例示和描述的目的呈现了本公开的例示性实施方案的前述描述。并非旨在穷尽本公开或者将本公开限制于所公开的精确形式,并且修改和变化根据上述教导是可能的,或者可从本公开的实践获取。选择和描述实施方案,以便解释本公开的原理并且作为本公开的实际应用,以使本领域技术人员能够在各种实施方案中利用本公开,并且考虑适于特定用途的各种修改。本公开的范围旨在由所附权利要求和其等效物来限定。