

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97195695.2

[45] 授权公告日 2002 年 4 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 1083471C

[22] 申请日 1997. 6. 18 [24] 颁证日 2002. 4. 24

[21] 申请号 97195695.2

[30] 优先权

[32] 1996. 6. 21 [33] US [31] 667,465

[86] 国际申请 PCT/GB97/01646 1997. 6. 18

[87] 国际公布 WO97/49773 英 1997. 12. 31

[85] 进入国家阶段日期 1998. 12. 21

[73] 专利权人 多米诺印刷科学公开有限公司

地址 英国剑桥

[72] 发明人 A·尼加姆 J·M·库拉纳

[56] 参考文献

US4045377 1977. 8. 30

审查员 殷朝晖

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

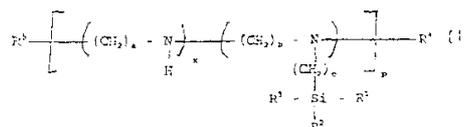
代理人 吴玉和 罗才希

权利要求书 1 页 说明书 19 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 喷墨油墨

[57] 摘要

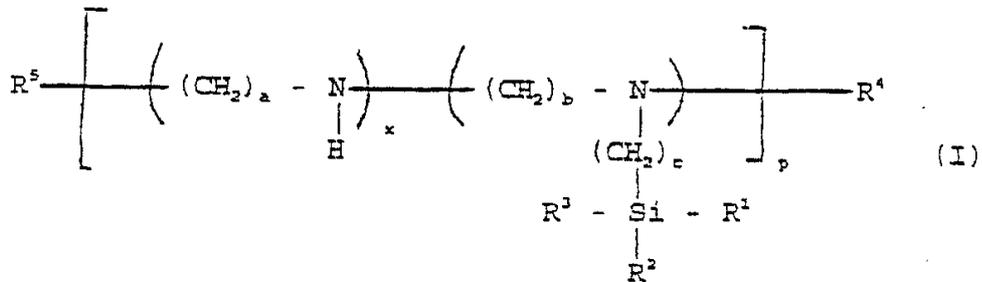
本文提供一种喷墨油墨,其成分包括:粘结剂、着色剂、液体连结料和粘附促进剂。粘附促进剂是烷氧基硅烷聚亚烷基亚胺,它包含式(I)的重复单元,其中 R⁵ 代表与另一个氮原子连接的键,并且 R⁴ 代表与另一个碳原子或氢原子连接的键;a=1-8;b=1-8;c=1-6;R¹、R²和 R³中至少有一个是 C₁-C₆ 烷氧基;不是烷氧基的 R¹、R²和 R³中的任何一个 C₁-C₆ 烷基;p 是 1 或更多;x=1-10。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种喷墨油墨，包括粘结剂、着色剂、液体连结料和粘附促进剂，其特征在于粘附促进剂是烷氧基硅烷聚亚烷基亚胺，它含有式 (I) 的重复单元：



其中 R^5 代表与另一个氮原子连接的键，并且 R^4 代表与另一个碳原子或氢原子连接的键； $a=1-8$ ； $b=1-8$ ； $c=1-6$ ； R^1 、 R^2 和 R^3 中至少有一个是 C_1-C_6 烷氧基；并且不是烷氧基的 R^1 、 R^2 和 R^3 中的任何一个为 C_1-C_6 烷基，并且 p 是 1 或更大，并且 $x=1-10$ 。

2. 按照权利要求 1 的油墨，其中 $x=2-10$ 。

3. 按照权利要求 2 的油墨，其中 x 是 3-7。

4. 按照权利要求 1 的油墨，其中 $a=b=2$ ； $c=3$ ； R^1 和 R^2 是烷氧基，并且 R^3 是烷基或者 R^1 、 R^2 和 R^3 都是烷氧基。

5. 按照权利要求 4 的油墨，其中 R^1 和 R^2 是甲氧基并且 R^3 是甲基或者 R^1 、 R^2 和 R^3 都是甲氧基。

6. 按照权利要求 1 的油墨，其中 $p=1-50$ 。

7. 按照权利要求 6 的油墨，其中 $p=1-10$ 。

8. 按照权利要求 7 的油墨，其中 $p=1-4$ 。

9. 按照权利要求 1 的油墨，其中粘结剂是含酸基团的丙烯酸酯。

10. 按照权利要求 1 的油墨，其中粘结剂不含游离酸基团。

11. 按照权利要求 1-10 中任一项的油墨，其中粘结剂和粘附促进剂的重量比范围是 10:1 到 150:1。

12. 按照权利要求 1-10 中任一项的油墨，其中粘结剂和粘附促进剂的重量比范围是 10:1 到 50:1。

说明书

喷墨油墨

5 本发明是关于喷墨打印机油墨，尤其是可连续工作的喷墨打印机油墨。油墨将参照上述喷墨打印机来描述，但应该认识到，本文所述的油墨在使用要求较少的领域如滴墨方面有更为广泛的用途。

10 喷墨打印机从打印机喷头上喷射出油墨微滴细流粘在被标记物的基质上，同时，基质在不停地被输送、尤其是高速通过打印机喷头。油墨微滴被控制，典型的是电控、以便油墨沉积在一个规定的位置，渴望的标记因此被印在物体基质上。典型的上述标记是编码号、字母、日期如“销售”日期和其它的字母数字式数据。精确性显然是最基本的，同时也要求高速。

另外，打印机在打印期间是连续工作的，因此，油墨在运转期间必须有稳定的物理、化学性能。

15 没有沉积在基质上的油墨被自动收集并且循环到返回箱里。为了使油墨在这种循环方式中应用，油墨必须有一个使油墨紧密团结的粘度限度。另外，为了使油墨干燥，并且固定在基质上，油墨中必须有能够从基质的印迹中挥发的组分。为了维持油墨的充分流动性，必须向返回箱中补充液体，代替损失掉的油墨。

20 典型的一个喷墨油墨包含着色剂、液体连结料和聚合物。聚合物对基质的粘附性以及印迹的粘附性可以通过加入粘附促进剂提高。

本发明还涉及标记包装容器，如表面带有凝结膜的瓶子、当油墨喷印在瓶子表面上时，利用特殊的粘附促进剂可以完成标记目的。

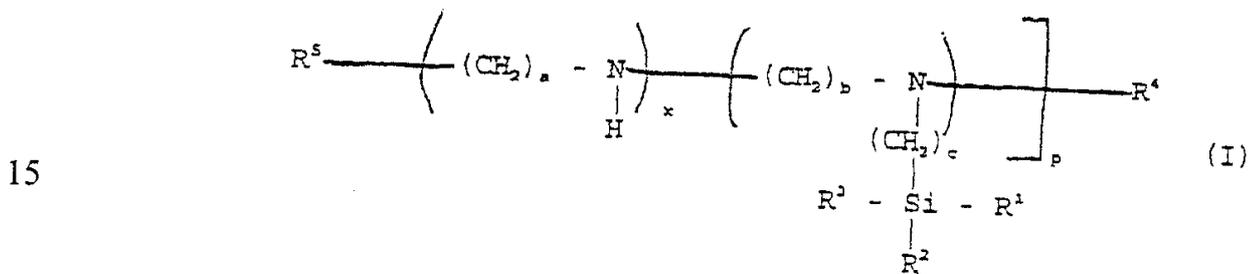
25 通过检索欧洲专利局查的先有的技术，找到下列文献，如：FR - A - 2308672, JP - A - 02300192 和《研究开发》、(1996、8、10) Vol. 388, no. 053。

30 FR - A - 2308672 公开油墨的组分有：低分子量、线型、可溶性的酚醛清漆树脂、醇、水溶性着色剂、有机硅氧烷化合物和一种低沸点的醇、有或者没有水做为稀释剂。实例 1 公开 γ - 氨基丙基 - 三乙氧基硅烷做为有机硅氧烷，实例 2 公开 N - 氨基乙基氨基丙基三甲氧基硅烷做为有机硅氧烷，说明书没有提到油墨在湿玻璃瓶上进行喷印。当这些有机硅氧烷按该申请案的实例 1A 制成油墨，用毛细管涂在湿瓶子上，测试其粘附性

时，不能获得满意的抗摩擦性能。

JA - 02300192 涉及制备 3 - [N - (2 - 氨基乙基)] 氨丙基烷氧基硅烷的改进方法，并且详细公开了上述化合物的甲基二甲氧基和三甲氧基衍生物（实例 1、实例 2）。它没有公开任何油墨的配方。它提到利用
5 这些化合物做为粘附促进剂可用于环氧和丙烯酸基质油墨，但没有具体指出这种粘附促进剂适用于何种材质，并且没有建议促进剂对改进油墨对湿玻璃瓶的粘附性是否有效。实例 2 的化合物和 FR - A - 2308672 实例 2 的化合物一样。

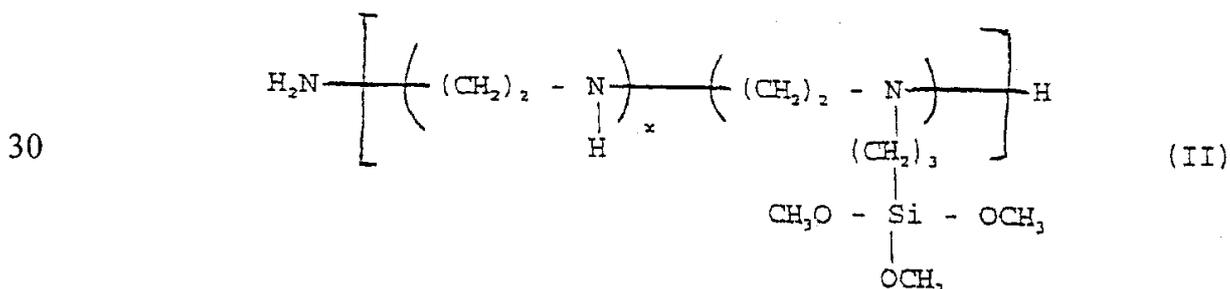
按照本发明，喷墨油墨包括：粘结剂、着色剂、液体连接料和粘附
10 促进剂，其特征是粘附促进剂是烷氧基硅烷聚亚烷基亚胺，它含有下式 (I) 的重复单元：



其中 R^5 代表与另一个氮原子连接的键， R^4 代表与另一个碳原子或氢原子连接的键； a 是从 1 至 8； b 是从 1 到 8； c 是从 1 到 6； R^1 、 R^2 和 R^3
20 中至少有一个是 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ 烷氧基；不是烷氧基的 R^1 、 R^2 和 R^3 中的任何一个是 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ 烷基； p 是 1 或更大； x 是从 1 到 10。

一种优选的粘附促进剂为其中 $c = 3$ ，已经发现有效的这种化合物实例是：二甲氧基甲基甲硅烷基丙基聚亚乙基亚胺[下文简写 DMMSP - PEI]、三甲氧基甲硅烷基丙基聚亚乙基亚胺 (TMSP - PEI) 和三甲氧基
25 基甲硅烷基丙基二亚乙基三胺[下文简写 TMSP - DETA]

在 TMSP - DETA 中， $a = 2$ ， $b = 2$ ， $x = 1$ ， $c = 3$ ， $p = 1$ ， $\text{R}^5 = \text{NH}_2$ ， $\text{R}^4 = \text{H}$ ，见下式 (II)：



和纤维素；金属表面如铝和不锈钢也是重要的基质。

喷墨油墨使用含酸基团（如，羧基）的丙烯酸酯粘结剂、并且使用有机溶剂液体连结料和含有本发明的粘附促进剂，已发现这种喷墨油墨比没使用粘附促进剂的相同油墨在干燥玻璃瓶上有更强的粘附性。

5 另外，本发明的油墨对于带有湿的凝结膜的玻璃表面具有改进的粘附性能，当玻璃瓶内装满液体后于低于室温以下冷却，然后暴露到湿的大气中形成的凝结膜，当立即用此油墨标记，其粘附性将有大的改善。

应该明白此种油墨的凝聚范围有宽的变化，可使用的环境温度和湿度可从冬季到夏季，从一个地方到另一个地方都可以使用。另外，甚至
10 当油墨粘在最初有水雾膜的玻璃瓶表面时，如：玻璃瓶可以在冷冻条件下运输，并且使用前可以保留在冰箱里。印制前，瓶子也可在冰水混合物中冷却。

本发明的喷墨油墨的更优选的实施方案；和没有添加粘附促进剂的油墨比较，在上述条件下全都具有改进的粘附性。

15 本发明 虽然不依赖于任何正确或不正确的理论。但推想认为烷氧基硅烷基团和玻璃表面的羟基耦合，并且聚亚乙基亚胺中的氮原子以酸碱型方式和丙烯酸酯树脂粘结剂中的羧基相互作用。

喷墨油墨更进一步的要求是，粘附在有一层潮湿膜的玻璃瓶表面的油墨，当瓶子再生时，油墨可被清洗掉。典型的清洗方法是用有腐蚀性的溶液清洗。例如：在 65 °C，用一种洗涤液或此洗涤液的混合物。本发
20 明的优选的实施方案也遵照这个要求。

关于着色剂，通常关系到液体连结料。着色剂可以溶解在有机溶剂中，例如甲基乙基酮；C₁₋₅醇，如甲醇和乙醇（例如：工业的甲基化酒精）；或者着色剂可溶解在混合了水的醇里，或者可溶在醇和水里。

25 因此，着色剂优选一种能溶解在液体连结料中的染料；但期望使用极细分散的颜料。

提倡使用于喷墨油墨中的着色剂的实例是单独溶于醇中的染料：有碱性蓝 81、溶剂橙 7 和溶剂蓝 58。溶解在醇和水里的实例有碱性紫 10、酸性红 52、酸性黑 1、酸性蓝 59、酸性红 73 和酸性蓝 9。

30 三芳基甲烷染料也被提及使用。实例是：龙胆紫 Fn（可从 BASF 购得）和维多利亚兰 B 基（可从 Hilton Davis 购得）。

其它染料包括 Orasol RL1 (Ciba - Geigy 公司生产) Valifast 3808 和 3810 (Orient Chemical 公司生产)、Duasyn Blak ARG (Hoechst 公司生产)、和 Projet MEK (Zeneca 公司生产)。

使用着色剂的数量应该使沉积形成适当的所要求的明暗色彩强度。

5 着色剂优选一种既溶于 MEK 中, 又溶于醇中的染料。

液体连接料必须是: 不但给予油墨要求的流动性 (或低粘度), 而且在油墨一当沉积在基质上后, 能快速蒸发, 留下无脏污的印迹。它也必须要有足够好的溶解力使着色剂和高聚物紧密地混合。

10 甲基乙基酮 (MEK) 及乙酸乙酯在商业化的喷墨油墨中被有效地使用, 但他们被认为对环境有害。因此, 渴望用其它的连接料代替他们, 醇和醇水混合物被提倡使用。

无论怎样, MEK 系统能给予许多基质好的粘附性, 并且快速挥发, 有一个很短的脏污染时间 - 典型的沉积油墨在 2 秒钟变干并且版面不会脏污。

15 高聚物有携带着色剂和将其粘附到基质上的粘结功能。

20 本发明适宜的粘结剂包括任何这样的膜形成物: 能溶解在选择的连接料中, 能以某种方式和选择的粘附促进剂相互作用。作用历程可以包括化学键合, 氢键合、酸碱作用、渗入高聚物网和润湿及表面能量效应。被提倡使用的一些粘结剂包括: 聚丙烯酸酯、聚乙烯、聚酯、聚酰胺、酚醛塑料、聚氨酯、聚碳酸酯、环氧树脂和聚酮。优选的粘结剂是聚丙烯酸酯和聚乙烯。优选的商品粘结剂是 Carboset range (耐水和溶剂), 可从 BF Goodrich 公司购得。

25 添加剂能被使用, 它赋予本发明喷墨油墨好的工作性能。他们包括润湿剂, 它阻止喷墨嘴干燥。适宜的润湿剂包括 N - 甲基吡咯烷酮和三乙酸甘油酯。如果使用润湿剂, 那么润湿剂的加入量是 0.1% - 4.0%, 例如: 油墨配方总重的 0.1% - 2.0%, 并且优选的添加量是油墨组合物总重的 0.5% - 1.5%。

组合物也含有电传导控制剂, 如可电离解的盐。

可以加入表面活性材料, 以减小表面张力和当做消泡剂。

30 建议使用的能增加导电率的电传导控制剂包括: 可电离解的无机盐, 如硫氰酸钾和硝酸锂。有机可电离解的盐的实例是溴化四丁基铵。

上述材料都能被使用在 其中的液体连接料是甲乙酮、醇或醇水混合物的系统中。

基于油墨总重量的高聚物用量优选值是 2 % - 20 %，例如 5 % - 15 %，最优选值是 7 % - 12 %。

5 基于油墨总重量的着色剂用量优选值是 0.1 % - 15 %，例如 0.5% - 10 %，最优选值是 4 % - 7 %。

液体连接料的数量通常是使组合物平衡，相对于油墨总重量典型的优选值是 65 % - 95 %，更优选 75 % - 85 %。

10 粘附促进剂用量的优选值是： 0.001 % - 1 % 或 2 %，更优选值是： 0.01 % - 0.8 %，最优选值是 0.05 % - 0.7%， 0.7%的上限内对增加粘附性是有效的，并且可避免油墨沉淀的趋势。粘结剂和耦合剂的重量比优选值是 10 : 1 到 150 : 1，更优选值是 10 : 1 到 50 : 1，最优选值是 10 : 1 到 30 : 1。

15 上面提到的组合物也包含一种导电控制剂，例如：一种可电离解的化合物，能使油墨有充分的电导率，以便喷墨印刷。

当需要时，这种典型的导电控制剂的添加量是油墨总量的 0.1% - 5 %，例如 0.5% - 3 %，优选值是 0.75% - 2 %。

20 总之，本发明喷墨油墨组合物在应用中展现如下特征： 25 °C 时粘度大约是 1.6 - 7.0 厘泊；表面张力是 23 - 31 达因；导电率至少是 700 μ s/cm，例如： 700 - 2000 μ s/cm 或 3000 μ s/cm 或更高。

本发明可以各种不同方式实际应用；一些具体的实施方案并且伴随实例用以说明本发明。

实施例 1A 和 1B

25 喷墨油墨组合物由下表 1 中的成分组合成。粘结剂随着连结料的加入混合在容器中。用力搅拌混合物直到粘结剂完全溶解。然后加粘附促进剂于溶液中再搅拌至少 2 小时，然后加入着色剂，再加入其它添加剂，油墨继续搅拌不少于 24 小时，然后通过一个 1 μ 的过滤器过滤。实施例 1B 是一个没有添加粘附促进剂的比较例。

表 1

实施例	1A	1B
成分		
<u>粘结剂</u>		
40 % Carboset GA 1594 水溶液(1)	(14.07)	(14.07)
树脂	5.63	5.63
<u>液体连结料</u>		
甲基乙基酮	78.01	79.14
来自粘结剂中的水	8.44	8.44
来自粘附促进剂中的异丙醇	0.565	-
<u>润湿剂</u>		
N - 甲基吡咯烷酮	1.16	1.16
<u>粘附促进剂</u>		
50 % DMMS - PEI(2)	0.565	-
<u>着色剂</u>		
Duasyne A-RGVP 280 染料(3)	<u>5.63</u>	<u>5.63</u>
	100	100

表 1 注示:

(1) Carboset GA 1594 是一种用二甲基氨基乙醇中和的含有羧基的丙烯酸树脂的水基胶体分散体。

5 它的酸数目是: 一克固体树脂有相当于 65mg KOH 的酸。

(2) DMMS - PEI 是二甲氧基甲基甲硅烷基丙基聚亚乙基亚胺 (见上文式 III)。

(3) Duasyne A - RG VP 280 是一种黑色染料, 由 Hoeschst 公司供应, 呈粉末状并且接近 100 % 活性。

10 这两个油墨由连续喷墨打印机在玻璃瓶上实施。印刷前, 瓶子用 3 % 腐蚀性苏打溶液在 60 °C 清洗 20 分钟, 随后, 用蒸馏水清洗并干燥。

干瓶子在 25 °C 环境温度和相对于真空湿度 50 % 的条件被印刷。

15 用冷水充入干净的可口可乐™ 干瓶内, 保持瓶颈部空着, 如此制作湿瓶。内含水的瓶子然后在冷却到 4 °C 的冰箱里放 8 小时。然后把他们拿到 25 °C, 相对湿度接近 65 % 的大气中停留 30 秒, 直到其表面形成一层水雾膜。然后立即将瓶颈部用喷墨打印方式印刷标记。

依靠大气环境，影象油墨沉积后，瓶子上可能发生更多的凝聚。

在每一个瓶子上制作三个沉积样，并且结果引述在下表 2，其值为三个值的平均值。

进行了四个测试。

5 干燥时间是指油墨从被沉积到充分干燥所用的时间，充分干燥是指用手指压无涂污；指压大约是每次半秒钟。

水浸透测试：沉积被允许在 25 °C、相对湿度 50 % 的环境大气下干燥 1 小时，然后放瓶子在 w/w = 50/50 的冰水混合物中 8 小时，然后用拇指急速摩擦沉积，观察沉积需要多少次摩擦才能被划掉。

10 冷冻试验：沉积被允许在 25 °C、相对湿度 50 % 的环境大气下干燥 1 小时，然后放入 4 °C 冰箱 2 周，然后用拇指急速摩擦沉积，观察沉积需要多少次摩擦才能被划掉。

腐蚀清洗测试：沉积被允许在 25 °C、相对湿度 50 % 的环境大气中干燥 24 小时。然后放在 3 % NaOH 中于 65 °C 静浴 10 分钟。在一些情况下沉积漂出、在其他一些情况仅需用拇指普通磨擦就可除掉。

列出了需要多少次磨擦才能清除沉积。

表 2

测试	干燥时间 (秒)	冰水 测试 (摩擦次数) (3A)	腐蚀 测试 (摩擦次数) (3A)	冷冻 测试 (摩擦次数)	瓶子 类型
实施例					
1A	1 - 2	9 - 10	1 - 2	10 ⁺ (3A)	干
1B	1 - 2	3 - 4	1 - 2	10 ⁺	干
1A	-	10 ⁺	1 - 2	10 ⁺	湿
1B	-	1 - 2	1 - 2	5 - 6	湿

表 2 注示：

20 (3A) 是指如果沉积能维持 10 次摩擦，报告中记作 10⁺，那么沉积被认为是永久性的。

据信在这个实施例中粘附促进剂通过酸碱机制和粘结剂相互作用。

实施例 2A 到 2D

喷墨油墨组合物 2A - 2D 的组分象实例 1 那样显示在下表 3。实例 2B 和 2D 是没有粘附促进剂的比较例

表 3

实施例	2A	2B	2C	2D
<u>成分</u>				
<u>粘结剂</u>				
40% 的 Carboset	(16.8)	(16.8)	(16.93)	(16.93)
GA 1594(1)水溶液				
树脂	6.72	6.72	6.772	6.772
<u>液体连结料</u>				
甲乙酮	75.2	76.2	75.67	76.078
来自粘结剂的水	10.08	10.08	10.15	10.15
来自粘附促进剂的异丙醇	0.5	-	0.03	-
<u>润湿剂</u>				
N - 甲基吡咯烷酮	1.2	1.2	1.17	1.2
<u>粘附促进剂</u>				
50 % 的 TMSP-PEI 异丙醇				
溶液(4)	0.5	-	-	-
50 % TMSP-DETA 异丙醇				
溶液(6)	-	-	0.56	-
<u>着色剂</u>				
Duasyne A-RG(5)	5.8	5.8	-	-
Valifast 3808	-	-	5.64	5.8
	100	100	100	100

5 表 3 注示:

(4) TMSP-PEI 是三甲氧基甲硅烷基丙基聚亚乙基亚胺 (见上述式 III)。

(5) 染料提供一个带电离子和一个抗衡离子, 承担必要的电传导性, 使油墨免除加导电助剂。

10 (6) TMSP - DETA 是三甲氧基甲硅烷基丙基二亚乙基三胺 (见上述式 II)。

如实施例 1 描述的测试程序那样，对这些油墨的实施例用同样的喷墨打印机在湿瓶子上印刷并测试。

下表 4 给出了测试结果。

表 4

测试	印刷质量	冰水测试 (摩擦次数)	腐蚀测试 (摩擦次数)	冷冻测试 (摩擦次数)	瓶子类型
实例					
2A	好	10 ⁺	1 - 2	10 ⁺	湿
2B	不好	3 - 4	漂浮	3 - 5	湿
2C	好	10 ⁺	1 - 2	10 ⁺	湿
2D	不好	2 - 3	1 - 2	3 - 5	湿

5 据信在这个实施例中粘附促进剂通过酸碱机制和粘结剂相互作用。
实施例 3A 和 3B

喷墨油墨组合物的成分如实施例 1 那样显示在下表 5 中。实施例 3B 是没有粘附促进剂的比较例。

表 5

实施例	3A	3B
<u>成分</u>		
<u>粘结剂</u>		
70% 的 Carboset 514A 异丙醇溶液(7)	(11.31)	(11.47)
树脂	7.92	8.03
<u>液体连接料</u>		
甲乙酮	80.46	81.61
来自粘结剂的异丙醇	3.39	3.44
来自粘附促进剂的异丙醇	0.705	-
<u>润湿剂</u>		
N - 甲基吡咯烷酮	1.17	1.19
<u>粘附促进剂</u>		
50 % DMMSP-PEI 异丙醇溶液(2)	0.705	-
<u>着色剂</u>		
orasol RL1(8)	<u>5.65</u>	<u>5.73</u>
	100	100

表 5 注示:

(7) Cavbaset 514A 是一种含有游离羧基的丙烯酸树脂。酸的数量是每克树脂有相当于 60 - 70mg KOH 的酸, 并且分子量接近 30000。

(8) VALIFAST 3808 由 Orient Chemicals 公司供应。

5 注示(5)也适用

VALIFAST 3808 提供的是 100 % 的活性粉末。

使用这两个油墨的印刷及测试程序可重复实施例 1 中湿瓶的方法。

结果示于表 6 中。

表 6

测试	印刷质量	冰水测试 (摩擦次数)	腐蚀测试 (摩擦次数)	冷冻测试 (摩擦次数)
实施例				
3A	好	10 ⁺	1 - 2	10 ⁺
3B	不好	1	0	4

10 据信在这个实施例中粘附促进剂通过酸碱机制和粘结剂相互作用。

实施例 4A 和 4B

喷墨油墨组合物成分如实施例 1 那样显示在下表 7。实施例 4B 是不含粘附促进剂的比较例。

表 7

实施例	4A	4B
成分		
<u>粘结剂</u>		
poly(BD/AN/AA)(9)	5	5
<u>液体连结料</u>		
甲乙酮	88.5	89
<u>润湿剂</u>		
N - 甲基吡咯烷酮	1	1
<u>粘附促进剂</u>		
TMSP - DETA(6)	0.5	-
<u>着色剂</u>		
Duasyn ARG (3)	<u>5</u>	<u>5</u>
	100	100

表 7 注示:

(9) Poly(BD/AN/AA)是丁二烯、丙烯腈和丙烯酸比例为 2 : 1 : 0.1 的三元共聚物,可从 Polysciences Inc. (of Valley Road Warrington) 购得。(PA 18976 U.S.A)。

5 实施例 4A 和 4B 的油墨沉积是由毛细管涂画在湿瓶子上。毛细管涂面是用精细毛细管通过毛细管作用吸取油墨样,然后用毛细管尾端接触瓶子表面,油墨斑点即留在瓶子上。

浸水(冰/水)试验和腐蚀清洗试验向实施例 1 描述的那样执行,结果示于表 8。

10

表 8

测试	冰水试验 (摩擦次数)	腐蚀清洗试验 (摩擦次数)
实施例		
4A	10 ⁺	使力摩擦清除
4B	1	轻柔摩擦清除

据信这个实施例中粘附促进剂通过酸碱机制和粘结剂相互作用。实施例 5 到 10

油墨配制配方如实例 1 描述的那样,使用的比例见下表 9。

表 9

<u>粘结剂</u> (% W/W)	5 或 10g (固体)
<u>液体连结料</u>	
<u>甲乙酮</u>	至多 100ml
<u>粘附促进剂</u>	0.5 或 1g (固体)
<u>润湿剂</u>	
N - 甲基吡咯烷酮	1ml
<u>染料</u>	
Duasyn - A - RG V280	5g

15 使用毛细管将这些油墨如上述实施例 4 描述的那样涂在干瓶子上。沉积的油墨允许在环境大气中干燥 24 小时。然后瓶子被浸入冰水中 8 小时,然后如实施例 1 描述的那样进行摩擦试验。

结果给在下表 10 中。实施例 5A、6A、7A、8A、9A 和 10A 是比较例。

表 10
聚合物的

实例	聚合物	数量	耦合剂	耦合剂的 数量	摩擦 阻力
5A	Carboset GA1594	5%	无	无	无
5B	Carboset GA1594	5%	DMMSP-PEI	0.5%	10 ⁺
6A	MMA/AN (3 : 1)(10)	5%	无	无	无
6B	MMA/AN (3 : 1)(10)	5%	DMMSP-PEI	0.5	8
6C	MMA/AN (3 : 1)(10)	5%	TMSP-PEI	0.5	8
7A	MMA/CEA (3 : 1)(11)	5%	无	无	0 - 3
7B(12)	MMA/CEA (3 : 1)(11)	5%	TMSP-PEI	0.5	8
8A	MMA/CEA (1 : 1)(13)	5%	无	无	无
8B	MMA/CEA (1 : 1)(13)	5%	TMPS-DETA	0.5%	9
9A	MMA/VS (3 : 1)(14)	10%	无	无	0 - 3
9B	MMA/VS (3 : 1)(14)	10%	TMSP-DETA	0.5	10 ⁺
9C	MMA/VS (3 : 1)(14)	10%	TMSP-DETA	1.0	8-10
10A	MMA/AN/VS (3 : 1 : 1)(15)	10%	无	无	0-3
10B	MMA/AN/VS (3 : 1 : 1)(15)	5%	TMSP-DETA	0.5	8-10

表 10 注示:

(10) MMA/AN(3 : 1)是指甲基丙烯酸甲酯和丙烯腈比例为 3 : 1 的共聚物。它没有酸官能团。实施例 11 描述了它的制作方法。

5 (11) MMA/CEA(3 : 1)是甲基丙烯酸甲酯和氰乙基丙烯酸酯比例为 3 : 1 的共聚物。它没有酸官能团。实施例 12 描述了它的制作方法。

(12) 在这个实施例中液体连接料是甲基乙基酮和异丙醇按重量比 1 : 1 的混合物, 而不是单纯的甲基乙基酮。

(13) MMA/CEA(1 : 1)除了摩尔比是 1 : 1 外是和注示(11)相同的聚合物。

10 (14) MMA/VS(3 : 1)是甲基丙烯酸甲酯和硬脂酸乙烯基酯按比例 3 : 1 的共聚物, 按实施例 13 描述了制备。它没有酸官能团。

(15) MMA/AN/VS(3 : 1 : 1)是甲基丙烯酸甲酯 (3 摩尔)、丙烯腈 (1 摩尔) 和硬脂酸乙烯基酯 (1 摩尔) 的三元共聚物。它没有酸官能团。按实施例 14 的描述可制得。

实施例 11 (MMA/AN, 3 : 1)

15 将 22.5g 甲基丙烯酸甲酯、 7.5g 丙烯腈的混合物在 75ml 甲乙酮和 0.3g (1 %) AIBN 中在氩气中加热, 约 80 °C 反应两小时。然后, 再加入第二部分 0.3g (1 %) AIBN。混合物在氩气中加热过夜。然后将溶液用甲乙酮稀释至 300ml, 得到一个 10 % 的聚合物溶液。

实施例 12 (MMA/CEA, 3 : 1)

20 将 22.5g 甲基丙烯酸甲酯、 7.5g 丙烯酸氰乙基酯的混合物溶在 70ml 甲乙酮和 0.3g (1 %) AIBN 中, 在氩气中加热, 约 70 °C 过夜 (12 小时)。然后溶液被稀释并且如实施例 13 和 14 描述的那样使用。

实施例 13 (MMA/VS, 3 : 1)

25 将 22.5g 甲基丙烯酸甲酯、 7.5g 硬脂酸乙烯基酯的混合物溶在 70ml 甲乙酮和 0.3g (1 %) 偶氮异丁腈 (AIBN) 中, 在氩气中加热, 约 70 °C 过夜 (12 小时)。然后将生成物溶液稀释到 300ml, 得到一个 10 % 的聚合物溶液, 或者稀释到 600ml, 得到一个 5 % 的聚合物溶液。这样的溶液被用于制作油墨。

实施例 14 (MMA/ACN/VS, 3 : 1 : 1)

30 将 18g 甲基丙烯酸甲酯、 6g 丙烯腈和 6g 硬脂酸乙烯基酯的混合物溶在 70ml 甲乙酮和 0.3g (1 %) AIBN 中, 在氩气中加热, 约 70 °C 过夜 (12 小时), 将生成物溶液稀释至 300ml, 得 10 % 的聚合物溶液,

稀释至 600ml，得 5 % 的聚合物溶液，这样的溶液被用于制作油墨。

据信在实施例 5 - 10 中，粘附促进剂通过渗透网络和粘结剂相互作用。

实施例 15A 到 15H、15J 和 15K 和 16

5 实施例 5 - 10 使用表 9 的通常比例，按其程序制作一系列油墨，油墨含 5 % 的 Carboset 1594 的甲乙酮溶液。油墨不含粘附促进剂（见实施例 15A）；或者是三个变量的粘附促进剂的油墨（见实施例 15B 到 15H）；或者是 2 % BA - AA 做为聚合物及 0.5% 的 TMSP - DETA 的油墨（见实施例 16）；比例及性质给在下表 11。

10 按上述实施例 4 中描述的将油墨用毛细管涂在干瓶子上。沉积油墨允许在环境大气中干燥 24 小时，然后将瓶子浸入冰水中 8 小时，然后如实施例 1 描述的那样进行浸水抗摩擦测试。

表 11

实例	粘附促进剂 (AP)	粘附促进剂数量	粘结剂/粘附促进剂 (wt/wt)	抗摩擦(次数)
15A	无	无	-	无
15B	TMSP-DETA	0.5%	10 : 1	10 ⁺
15C	TMSP-DETA	0.4%	12.5 : 1	10 ⁺
15D	TMSP-DETA	0.3%	16.1 : 1	10 ⁺
15E	TMSP-DETA	0.2%	25 : 1	8
15F	TMSP-DETA	1.0%	5 : 1	没测试 (16)
15G	DMMSP-PEI	1%	5 : 1	没测试 (16)
15H	DMMSP-PEI	0.5%	10 : 1	10 ⁺
15J	TMSP-PEI	1%	5 : 1	没测试 (16)
15K	TMSP-PEI	0.5%	10 : 1	10 ⁺
16(17)	TMSP-DETA	0.5%	5 : 1	10 ⁺

表 11 注示:

15 (16) 在添加染料之前，当这么多量的粘附促进剂加到 Cardoset 甲乙酮溶液中时，组合物分成两层。

(17) 粘结剂 BA - AA 是丙烯酸丁基酯和丙烯酸按 1 : 1 比例的共聚物, 可从美国 polyscience Inc 公司得到 20 % 的乙醇溶液。

5 粘结剂和粘附促进剂重量比在实施例 15B 和 15E 中范围是 10 : 1 (实施例 15B) 到 25 : 1 (实施例 16D) 或更宽的范围 10 : 1 到 30 : 1 或者 10 : 1 到 50 : 1。

聚合物和粘附促进剂的重量比为 5 : 1, 粘附促进剂含量 1 % 的油墨 (实施例 15F、15G、15J) 趋于沉淀, 粘附促进剂低于 0.01% 时, 粘附值将减少。

实施例 17A - 17G

10 使用和实施例 3 相同的粘结剂、相同的液体连接料 (LV)、相同的粘附促进剂 (A.P)、相同的润湿剂 (H) 和相同的着色剂 (C) 制作油墨, 比例给在下表 12。按实施例 1 的描述制作油墨。

15 组合物中粘结剂含量为 11 - 11.5 %, 条件是大约含树脂 8 %, 82 - 80 % 的甲乙酮, 0 - 0.6 % 的粘附促进剂, 1.1 - 1.2 % 的 N - 甲基吡咯烷酮和 5.8 - 5.6 % 的着色剂。

实施例 17F - 17G 打算加入 1.0 - 2.0 % 的粘附促进剂, 但油墨不能被制得, 因为当粘附促进剂加入混合物后, 油墨分层。

表 12

实施例	17A	17B	17C	17D	17E
成分					
粘结剂(B)	11.47	11.45	11.44	11.40	11.34
树脂	8.029	8.015	8.008	7.98	7.94
<u>液体连接料(LV)</u>					
甲乙酮	81.61	81.52	81.42	81.14	80.68
来自粘结剂的异丙醇	3.44	3.435	3.432	3.42	3.4
来自粘附促进剂的异丙醇	0	0.055	0.115	0.285	0.565
润湿剂(H)	1.19	1.19	1.19	1.19	1.18
粘附促进剂(AP)	0	0.055	0.115	0.285	0.565
染料(C)	5.73	5.73	5.72	5.70	5.67
供应的(B)/(AP)比例	0	100 : 1	50 : 1	20 : 1	10 : 1
固体的(B)/(AP)重量比	0	140 : 1	70 : 1	28 : 1	14 : 1

按实施例 1 中的描述制备湿瓶子（每个油墨制备两个湿瓶子），将实施例 17A - 17E 油墨喷印在湿瓶子上，每个瓶子喷印 6 个沉积油墨样。

喷印后，瓶子被放入 25 °C、65 % 相对湿度的大气中十分钟，瓶子上产生一层水膜。

- 5 通过这个增湿过程后，立即对印样进行抗摩擦试验，依次 25 °C、50 % 相对湿度放里 1 小时、24 小时后，分别再进行抗摩擦试验。结果给在表 13。

表 13

实施例	印后立即抗摩擦试验	1 小时后	24 小时后
17A	1 次摩擦清除(1 - 个瓶子当返回到潮湿大气中时印样漂浮)	10 次摩擦未能清除	5 - 8 次摩擦清除
17B	普通摩擦 3-4 次即可清除	10 次摩擦未能清除	8 - 10 次摩擦清除
17C	普通摩擦 3-4 次即可清除	10 次摩擦未能清除	8 - 10 次摩擦清除
17D	普通摩擦 3-4 次即可清除	10 次摩擦未能清除	8-10 次摩擦几乎清除
17E	普通摩擦 3-4 次即可清除	10 次摩擦未能清除	10 次摩擦未能清除

- 10 一个瓶子上的每一个油墨印样也进行水浸试验。沉积印样通过增湿后，允许在 25 °C、50 % 相对湿度干燥一小时。然后将瓶子放入 50/50 冰水混合物中，一小时后取出，用手指急速摩擦三个沉积印样，看多少次摩擦能清除沉积印样。然后将瓶子返回到冰水里，8 小时后取出，用同样的方法对其它三个沉积印样进行抗摩擦试验。

结果给在下表 14。

15

表 14

实例	1 小时后	8 小时后
17A	1 次摩擦清除	1 次摩擦清除
17B	1 次摩擦清除	3 - 4 次摩擦清除
17C	1 - 2 次摩擦清除	5 - 6 次摩擦清除
17D	6 - 8 次摩擦清除	10 次摩擦未能清除
17E	10 次摩擦未能清除	10 次摩擦未能清除

另一个瓶子的每一个油墨印样也进行一个冷冻试验。

沉积印样被增湿后，允许在 25 °C、50 % 相对湿度干燥 1 小时。

然后，瓶子被放入 4 °C 的冰箱内。24 小时后取出，瓶子上的三个沉积印样进行的表 4 那样的抗摩擦试验。然后，瓶子放回冰箱内，7 天后，另三个沉积印样被测试。

结果给在下表 15。

5

表 15

实例	1 天后	7 天后
17A	3 - 4 次摩擦清除	4 - 6 次摩擦清除
17B	4 - 6 次摩擦清除	3 - 5 次摩擦清除
17C	10 次摩擦部分清除	3 - 5 次摩擦清除
17D	6 - 8 次摩擦清除	4 - 6 次摩擦清除
17E	10 次摩擦未能清除	10 次摩擦未能清除

据信粘结剂和粘附促进剂形成一个络合物，并且粘附促进剂的浓度在 0.5% - 1.0% 的水平时，混合物不再是以一相存在。可能是络合物不再溶于连接料 (MEK) 中。

粘附促进剂在组合物中的含量为 0.5% - 0.625% (wt/wt) 时，抗摩擦效果最好。

实施例 18A、B、C 和 D

在表 16 中，给出三个油墨配方，制作油墨程序如下：先将液体连接料加入粘结剂中，然后加入粘附促进剂、混合物搅拌 15 分钟，每种实施例都得一透明溶液。

表 16

实施例	18A	18B	18C	18D
成分				
<u>粘结剂(B)</u>				
70%的 Carboset 514A 异丙醇溶液(7)	10g	10g	无	无
树脂	7.0g	7.0g	无	无
<u>液体连结料</u>				
甲乙酮	至多 100ml	至多 100ml	至多 100ml	至多 100ml
来自粘附促进剂的异丙醇	无	0.625g	0.625g	无
来自粘结剂的异丙醇	3.0g	3.0g	无	-
额外加入异丙醇	-	-	-	3.0g
<u>润湿剂</u>	无	无	无	无
粘附促进剂(AP)	无	1.25g	1.25g	1.25g
50% DMMSP - PEI 异丙醇溶液(2)	无	0.625g	0.625g	无
<u>着色剂</u>	无	无	无	无
B /AP 比例(wt/wt)	无	11.2 : 1	无	无

把 6ml 蒸馏水分别加入透明溶液中, 并且搅拌混合物, 实施例 18A、18B 保持透明, 18C、18D 有一固体沉淀, 这表明粘结剂能够在液体连结料中稳定粘附促进剂。