

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480019887.3

[51] Int. Cl.

C08L 51/00 (2006.01)

C08F 20/06 (2006.01)

C08F 20/26 (2006.01)

C08F 22/20 (2006.01)

C08F 212/00 (2006.01)

C09D 11/10 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 10 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 100425648C

[22] 申请日 2004.5.25

[21] 申请号 200480019887.3

[86] 国际申请 PCT/US2004/016332 2004.5.25

[87] 国际公布 WO2005/118716 英 2005.12.15

[85] 进入国家阶段日期 2006.1.11

[73] 专利权人 莱克斯马克国际公司

地址 美国肯塔基州

[72] 发明人 P·萨科托 J·X·孙 N·孙

[56] 参考文献

EP1266941A 2002.12.18

US6652634A 2003.11.25

US5708095A 1998.1.13

US5231531A 1993.7.27

审查员 赵昌盛

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 陈季壮

权利要求书 9 页 说明书 20 页

[54] 发明名称

在印刷中改进涂污的聚合物分散剂

[57] 摘要

本发明涉及可用于喷墨油墨组合物的聚合物分散剂。该接枝聚合物包括具有富电子官能团的单体，其显示出与颜料颗粒表面有利的相互作用，从而在含水油墨组合物中更好地稳定颜料分散体。该接枝共聚物还包括具有形成氢键能力的疏水单体。本发明的聚合物提供增加着色油墨抗涂污性的分散剂，特别是当在相纸或者照相软片片基上使用时。该接枝聚合物还提供优良的色度以供印刷。本发明还涉及包括这些聚合物分散剂的含水油墨组合物。

1. 一种接枝聚合物，它包括：

(a) 亲水聚合物链段；

(b) 疏水聚合物链段，所述疏水聚合物链段包括含甲基丙烯酸羟烷酯或丙烯酸羟烷酯的疏水单体单元；和

(c) 含芳族官能团的稳定聚合物链段，其中稳定聚合物链段包括含下述的稳定单体单元：丙烯酸壬基苯酚酯；甲基丙烯酸壬基苯酚酯；壬基苯氧基聚(亚丙基氧基)_n甲基丙烯酸酯，其中 n 为 1-40；壬基苯氧基聚(亚丙基氧基)_n丙烯酸酯，其中 n 为 1-40；或者 2,4,6-三-(1-苯基乙基)苯氧基聚(亚乙基氧基)_n甲基丙烯酸酯及其二-和单-衍生物，其中 n 为 1-40。

2. 权利要求 1 的接枝聚合物，其中亲水聚合物链段包括甲基丙烯酸或丙烯酸。

3. 权利要求 1 的接枝聚合物，其中亲水聚合物链段占接枝聚合物的 18-84mol%。

4. 权利要求 3 的接枝聚合物，其中亲水聚合物链段占接枝聚合物的 50mol%。

5. 权利要求 1 的接枝聚合物，其中疏水聚合物链段包括甲基丙烯酸 2-羟乙酯。

6. 权利要求 1 的接枝聚合物，其中疏水聚合物链段占接枝聚合物的 13-50mol%。

7. 权利要求 1 的接枝聚合物，其中疏水聚合物链段占接枝聚合物的 30mol%。

8. 权利要求 1 的接枝聚合物，其中稳定聚合物链段包括壬基苯氧基聚(亚丙基氧基)_n丙烯酸酯，其中 n 为 2-15。

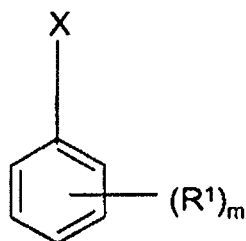
9. 权利要求 1 的接枝聚合物，其中稳定聚合物链段包括 2,4,6-三-(1-苯基乙基)苯氧基聚(亚乙基氧基)_n甲基丙烯酸酯，其中 n 为 2-25。

10. 权利要求 1 的接枝聚合物, 其中稳定聚合物链段占接枝聚合物的 1.5 - 60mol%.

11. 权利要求 1 的接枝聚合物, 其中稳定聚合物链段占接枝聚合物的 20%.

12. 权利要求 1 的接枝聚合物, 其中稳定聚合物链段包括含下述的稳定单体单元:

(a) 下式的疏水头:



其中 m 是 1 - 3 的整数, X 包括含 -O-、-NH- 或 -S- 的连接基, 和每一 R^1 独立地包括羟基、 $-C_1 - C_9$ 烷基, $-C_1 - C_9$ 亚烷基 - 芳基或杂芳基; 和

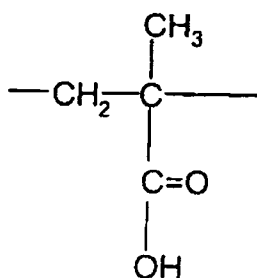
(b) 亲水尾, 所述亲水尾包括 $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-$ 或 $-\text{[OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_n-$ 基, 其中 n 为 0 - 50, 其中亲水尾通过连接基 X 键合到疏水头上, 和亲水尾的另一端键合到乙烯酯基部分上.

13. 权利要求 12 的接枝聚合物, 其中 m 为 1 - 3, R^1 包括壬基或 1-苯基亚乙基, X 包括 -O-, 和 n 为 2 - 25.

14. 权利要求 13 的接枝聚合物, 其中 m 为 1, R^1 包括壬基, 亲水尾包括 $-\text{[OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_n-$ 基, 和 n 为 2 - 5.

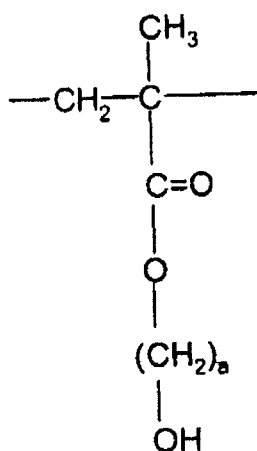
15. 权利要求 13 的接枝聚合物, 其中 m 为 3, R^1 包括 1-苯基亚乙基, 亲水尾包括 $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-$ 基, 和 n 为 25.

16. 权利要求 1 的接枝聚合物, 它包括无规分布的单体单元, 其中亲水聚合物链段包括下列的单体单元



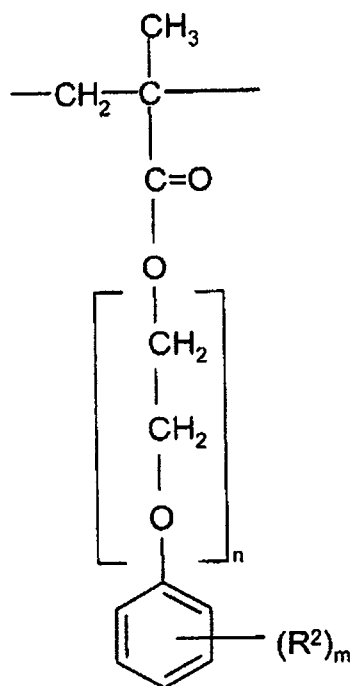
其中该单体以 18 - 84mol% 的用量存在;

其中疏水聚合物链段包括下式的单体单元:

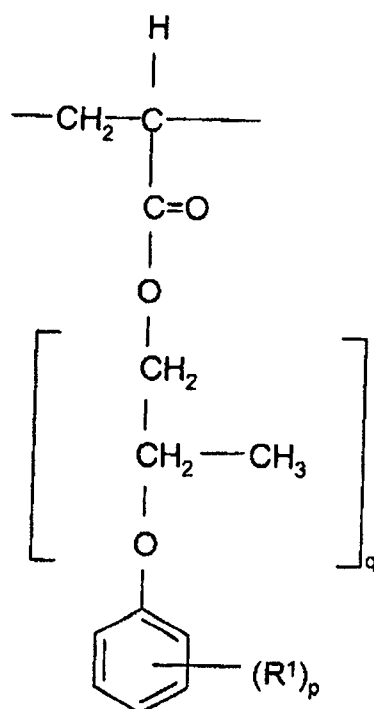


其中 a 是 1 - 9 的整数, 和该单体以 13 - 50mol% 的用量存在;

其中稳定聚合物链段包括下式的单体单元:



其中 n 是 1 - 25 的整数; m 是 1 - 3 的整数; 每一 R^2 独立地包括 $\text{C}_1\text{-C}_9$ 烷基, 或者 $\text{-C}_1\text{-C}_9$ 亚烷基 - 芳基, 条件是所述 R^2 中的至少一个包括 $\text{-C}_1\text{-C}_9$ 亚烷基 - 芳基; 和该单体以 1.5 - 50mol% 的用量存在; 和



其中 q 是 2-5 的整数； p 是 1-3 的整数；和每一 R^1 独立地包括 C_1-C_9 烷基，或者 $-C_1-C_9$ 亚烷基-芳基，条件是所述 R^1 中的至少一个包括 $-C_1-C_9$ 烷基；和该单体以 1.5-50mol% 的用量存在。

17. 权利要求 16 的接枝聚合物，其中 a 为 2， n 为 25， m 为 3， q 为 2-5， p 为 1， R^1 包括壬基，和 R^2 包括 1-苯基乙基。

18. 权利要求 1 的接枝聚合物，其中该接枝聚合物的重均分子量为 3000-13000。

19. 权利要求 18 的接枝聚合物，其中该接枝聚合物的重均分子量为 5000-9000。

20. 一种用于喷墨打印机的含水油墨组合物，它包括 0.1%-10% 的颜料，和 0.1%-10% 的接枝聚合物，所述接枝聚合物包括：

(a) 亲水聚合物链段；

(b) 疏水聚合物链段，所述疏水聚合物链段包括含甲基丙烯酸羟烷酯或丙烯酸羟烷酯的疏水单体单元；和

(c) 含芳族官能团的稳定聚合物链段，其中稳定聚合物链段包括含下述的稳定单体单元：丙烯酸壬基苯酚酯；甲基丙烯酸壬基苯酚酯；壬基苯氧基聚(亚丙基氧基)_n 甲基丙烯酸酯，其中 n 为 1-40；壬基苯

氧基聚(亚丙基氧基)_n丙烯酸酯,其中n为1-40;或者2,4,6-三-(1-苯基乙基)苯氧基聚(亚乙基氧基)_n甲基丙烯酸酯及其二-和单-衍生物,其中n为1-40。

21. 权利要求20的含水油墨组合物,其中接枝聚合物中的亲水聚合物链段包括甲基丙烯酸或丙烯酸。

22. 权利要求20的含水油墨组合物,其中接枝聚合物中的亲水聚合物链段占接枝聚合物的18-84mol%。

23. 权利要求22的含水油墨组合物,其中接枝聚合物中的亲水聚合物链段占接枝聚合物的50mol%。

24. 权利要求20的含水油墨组合物,其中接枝聚合物中的疏水聚合物链段包括甲基丙烯酸2-羟乙酯。

25. 权利要求20的含水油墨组合物,其中接枝聚合物中的疏水聚合物链段占接枝聚合物的13-50mol%。

26. 权利要求20的含水油墨组合物,其中接枝聚合物中的疏水聚合物链段占接枝聚合物的30mol%。

27. 权利要求20的含水油墨组合物,其中接枝聚合物中的稳定聚合物链段包括壬基苯氧基聚(亚丙基氧基)_n丙烯酸酯,其中n为2-15。

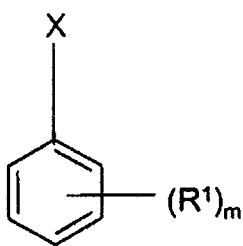
28. 权利要求20的含水油墨组合物,其中接枝聚合物中的稳定聚合物链段包括2,4,6-三-(1-苯基乙基)苯氧基聚(亚乙基氧基)_n甲基丙烯酸酯,其中n为2-25。

29. 权利要求20的含水油墨组合物,其中接枝聚合物中的稳定聚合物链段占接枝聚合物的1.5-60mol%。

30. 权利要求20的含水油墨组合物,其中接枝聚合物中的稳定聚合物链段占接枝聚合物的20%。

31. 权利要求20的含水油墨组合物,其中接枝聚合物中的稳定聚合物链段包括含下述的稳定单体单元:

(a)下式的疏水头:

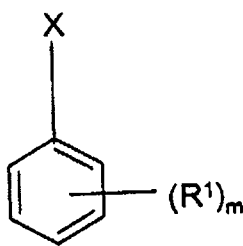


其中 m 是 1-3 的整数, X 包括含 $-O-$ 、 $-NH-$ 或 $-S-$ 的连接基, 和每一 R^1 独立地包括羟基、 $-C_1 - C_9$ 烷基, $-C_1 - C_9$ 亚烷基 - 芳基或杂芳基; 和

(b) 亲水尾, 所述亲水尾包括 $-(OCH_2CH_2)_n-$ 或 $-[OCH(CH_3)CH_2]_n-$ 基, 其中 n 为 0-50, 其中亲水尾通过连接基 X 键合到疏水头上, 和亲水尾的另一端键合到乙烯酯基部分上。

32. 权利要求 31 的含水油墨组合物, 其中接枝聚合物中的稳定聚合物链段包括含下述的稳定单体单元:

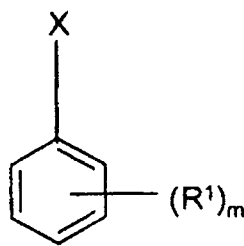
(a) 下式的所述疏水头:



其中稳定聚合物链段中 m 为 1-3, R^1 包括壬基或 1-苯基亚乙基, X 包括 $-O-$, 和 n 为 2-25。

33. 权利要求 32 的含水油墨组合物, 其中接枝聚合物中的稳定聚合物链段包括含下述的稳定单体单元:

(a) 下式的所述疏水头:

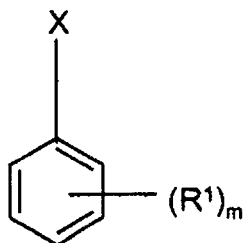


其中 m 为 1, R^1 包括壬基, X 包括 $-O-$; 和

(b) 含 $-[OCH(CH_3)CH_2]_n-$ 基的所述亲水尾, 其中 n 为 2-5。

34. 权利要求 32 的含水油墨组合物，其中接枝聚合物中的稳定聚合物链段包括含下述的稳定单体单元：

(a) 下式的所述疏水头：

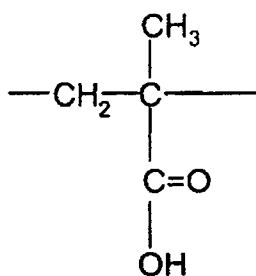


其中 m 为 3， R^1 包括 1-苯基亚乙基， X 包括 -O-；和

(b) 含 $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n$ -基的所述亲水尾，其中 n 为 25。

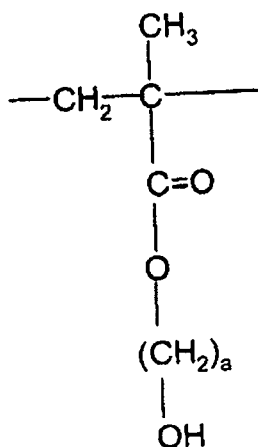
35. 权利要求 20 的含水油墨组合物，其中接枝聚合物包括无规分布的单体单元，

其中接枝聚合物中的亲水链段包括下式的单体单元：



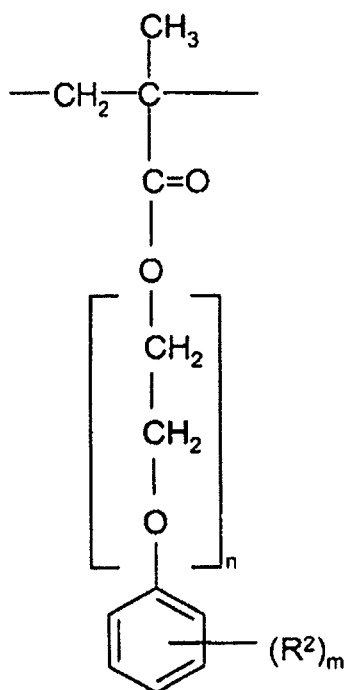
其中该单体以 18 - 84mol% 的用量存在；

其中接枝聚合物中的疏水链段包括下式的单体单元：

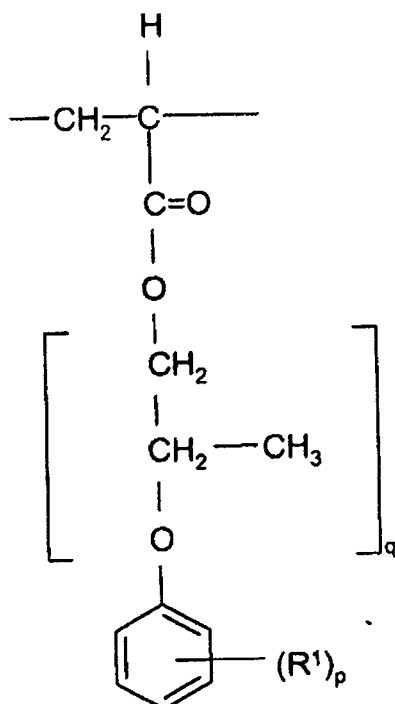


其中 a 是 1 - 9 的整数，和该单体以 13 - 50mol% 的用量存在；

其中接枝聚合物中的稳定链段包括下式的单体单元：



其中 n 是 1 - 25 的整数; m 是 1 - 3 的整数; 每一 R^2 独立地包括 C_1-C_9 烷基, 或者 $-C_1-C_9$ 亚烷基 - 芳基, 条件是所述 R^2 中的至少一个包括 $-C_1-C_9$ 亚烷基 - 芳基; 和该单体以 1.5 - 50mol% 的用量存在; 和



其中 q 是 2 - 5 的整数; p 是 1 - 3 的整数; 和每一 R^1 独立地包括 C_1-C_9 烷基, 或者 $-C_1-C_9$ 亚烷基 - 芳基, 条件是所述 R^1 中的至少一个包括 $-C_1-C_9$ 烷基; 和该单体以 1.5 - 50mol% 的用量存在。

36. 权利要求 26 的接枝聚合物, 其中 a 为 2, n 为 25, m 为 3, q 为 2-5, p 为 1, R^1 包括壬基, 和 R^2 包括 1-苯基乙基。

37. 权利要求 20 的含水油墨组合物, 其中该接枝聚合物的重均分子量为 3000-13000。

38. 权利要求 37 的含水油墨组合物, 其中该接枝聚合物的重均分子量为 5000-9000。

39. 一种组合物, 它包括:

(a) 颜料; 和

(b) 含下述的接枝聚合物:

(1) 亲水聚合物链段;

(2) 疏水聚合物链段, 所述疏水聚合物链段包括含甲基丙烯酸羟烷酯或丙烯酸羟烷酯的疏水单体单元; 和

(3) 含芳族官能团的稳定聚合物链段, 其中稳定聚合物链段包括含下述的稳定单体单元: 丙烯酸壬基苯酚酯; 甲基丙烯酸壬基苯酚酯; 壬基苯氧基聚(亚丙基氧基)_n 甲基丙烯酸酯, 其中 n 为 1-40; 壬基苯氧基聚(亚丙基氧基)_n 丙烯酸酯, 其中 n 为 1-40; 或者 2,4,6-三-(1-苯基乙基)苯氧基聚(亚乙基氧基)_n 甲基丙烯酸酯及其二-和单-衍生物, 其中 n 为 1-40。

40. 一种油墨装置, 它包括至少一种含水油墨组合物, 所述含水油墨组合物包括 0.1%-10% 的颜料, 和 0.1%-10% 的接枝聚合物, 所述接枝聚合物包括:

(a) 亲水聚合物链段;

(b) 疏水聚合物链段, 所述疏水聚合物链段包括含甲基丙烯酸羟烷酯或丙烯酸羟烷酯的疏水单体单元; 和

(c) 含芳族官能团的稳定聚合物链段, 其中稳定聚合物链段包括含下述的稳定单体单元: 丙烯酸壬基苯酚酯; 甲基丙烯酸壬基苯酚酯; 壬基苯氧基聚(亚丙基氧基)_n 甲基丙烯酸酯, 其中 n 为 1-40; 壬基苯氧基聚(亚丙基氧基)_n 丙烯酸酯, 其中 n 为 1-40; 或者 2,4,6-三-(1-苯基乙基)苯氧基聚(亚乙基氧基)_n 甲基丙烯酸酯及其二-和单-衍生物, 其中 n 为 1-40。

在印刷中改进涂污的聚合物分散剂

发明领域

本发明涉及可在喷墨组合物中使用的聚合物分散剂。

发明背景

喷墨印刷是一种非击打式印刷方法，它牵涉从喷嘴中喷射油墨到纸张或其它印刷介质上。藉助数种工艺，其中包括在油墨喷嘴内的加压喷嘴、静电场、压电元件，和用于气相气泡形成的加热器，可发生实际的油墨喷射方法。

油墨组合物常规地由去离子水、水溶性有机溶剂和着色剂组成。着色剂可以是可溶染料或者不可溶颜料。然而，数种问题与可溶染料有关，所述可溶染料不适合于不可溶颜料。这些问题包括耐水牢度差、耐光度差、热稳定性差、容易氧化、染料结晶和油墨渗出且在印刷介质上呈羽痕。为了克服这些问题，优选使用颜料作为着色剂。颜料通常具有更好的耐光牢度和耐水牢度，更抗氧化，且具有较高的热稳定性。

使用颜料替代水溶性染料存在溶解度问题，这是因为颜料不可溶于含水介质内。结果，不可溶的颜料通常通过聚合物分散剂来稳定。一般来说，在含水介质内通过聚合物稳定的大多数颜料油墨基于电阻稳定机理，其中在分散剂内的疏水基团通过酸-碱关系、电子供体/受体关系、范德华力或物理吸附充当吸附在颜料颗粒上的锚定剂。亲水基团延伸到含水介质内，以保持分散剂可溶。这导致在颜料颗粒和聚合物之间，聚合物和溶剂之间，以及颜料颗粒和溶剂之间的分散工艺的竞争。

为了形成稳定的聚合物分散体，要考虑数种因素。首先，聚合物必须牢固地吸附到颜料表面上，以耐受剪切力和其它化学物种的竞争。这要求在分散剂内颜料表面与疏水基团的极性的仔细匹配。第二，在

分散剂内疏水基团的物理尺寸必须足以覆盖颜料表面，否则所吸附的聚合物将充当絮凝剂。第三，需要在颗粒周围必要厚度的静电层，以排斥在含水介质内颗粒的聚集。

另外，对于一些应用，例如在相纸或照相软片片基(gelatin paper)上，许多聚合物分散体不具有可接受的耐涂污(smear)能力。可用数种方式，例如添加胶乳粘合剂或更多的渗透剂到油墨配方中，从而改进含颜料分散体的油墨的耐涂污性。但在实践中，渗透剂降低光学密度和色度，且粘合剂在相纸涂层上可能不起作用，因此，与尝试通过使用添加剂增加颜料油墨的抗涂污性相反，本发明的聚合物提供增加着色油墨抗涂污性的分散剂，特别地当用于相纸或照相软片片基上时。本发明的聚合物还提供优良的色度以供印刷在相纸上。

发明概述

本发明涉及可在喷墨油墨组合物中使用的接枝共聚物，其重均分子量为 3000 - 13000。该接枝共聚物包括具有富电子官能团的单体，其显示出与颜料颗粒表面有利的相互作用，从而在含水油墨组合物中更好地稳定颜料分散体。该接枝共聚物还包括具有形成氢键能力的疏水单体。

一方面，本发明的接枝聚合物包括：亲水聚合物链段；含甲基丙烯酸羟烷酯或丙烯酸羟烷酯的疏水聚合物链段；和聚合物稳定链段。稳定链段包括富电子的芳族官能团，其显示出与颜料颗粒的表面官能团有利的相互作用。

本发明还涉及含水油墨组合物，其包括那些聚合物分散剂。具体地说，在喷墨打印机中使用的本发明的分散剂组合物包括约 0.1% - 约 10% 的不溶颜料，约 0.1% - 约 10% 以上所述的聚合物分散剂，和含水载体。

此处所使用的所有的百分数与比例以重量计，除非另有说明。此处所使用的所有分子量是重均分子量，除非另有说明。此处所使用的“颜料”是指不溶着色剂(其中包括有机和无机颜料)。

在下述更详细的说明中列出了本发明的进一步的细节和优点。

发明详述

本发明涉及稳定含水颜料油墨组合物所使用的接枝聚合物分散剂，以及含有这些分散剂的颜料油墨组合物。本发明的接枝聚合物的重均分子量为约 3000 - 约 13000，优选约 5000 - 约 9000。该接枝聚合物显示出与颜料颗粒和与明胶涂层有利的相互作用。相对于常规的颜料分散体，这些有利的相互作用起到增加分散体抗涂污性的作用。此外，分散体的色度和耐水牢度得到改进。最后，与常规的优良分散体相比，该接枝聚合物便于生产颜料油墨，所述颜料油墨具有改进的稳定性、挠性以供油墨形成和优良的印刷质量。

在相纸上，特别地在照相软片片基上的抗涂污性，是含颜料分散体的着色油墨的明显问题。大多数照相软片片基被设计以供与染料基油墨一起使用。当常规的着色油墨印刷在明胶基纸张上时，着色的分散体仍保留在明胶涂层的表面上且易于涂污或形成污迹(smudge)。发现增加聚合物分散剂中亲水部分，例如甲基丙烯酸的含量会降低在照相软片片基上着色油墨的涂污特征。但增加亲水部分的含量可降低着色油墨的耐水牢度且可降低照相软片片基的光泽。结果需要含疏水单体单元的聚合物，所述疏水单体单元拥有与典型的亲水单体单元类似的氢键键合的能力。通过保留氢键的能力，本发明的疏水单体单元增加聚合物与明胶涂层总的相互作用。与此同时，不一定牺牲着色油墨的耐水牢度。另外，疏水单体单元氢键键合的能力可增加聚合物与颜料的总的相互作用。

本发明的聚合物是含具有富电子的芳族官能团的单体的接枝共聚物，所述单体显示出与颜料颗粒的表面官能团有利的相互作用。本发明的接枝聚合物包括至少三种不同的链段：亲水聚合物链段，含甲基丙烯酸羟烷酯或丙烯酸羟烷酯的疏水聚合物链段，和含芳族基团的稳定聚合物链段。以下详细地描述了这些链段中的每一种。

接枝聚合物的亲水聚合物链段包括亲水单体单元且负责控制在油墨组合物内聚合物的溶解度。因此，优选含亲水官能团的单体，以确保充足的溶解度。合适的亲水官能团是熟练本领域的技术人员已知的。

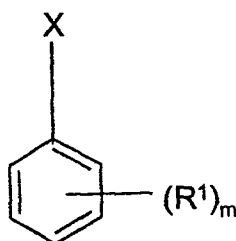
可确保充足溶解度的亲水官能团包括羧酸基，磺酸基，磷酸酯基，和氨基。亲水聚合物链段可包括丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰胺基烷基磺酸、苯乙烯磺酸或其它酸，含有酰胺或胺(季铵)的单体。在一个实施方案中，亲水聚合物链段包括甲基丙烯酸(MAA)聚合物，或其共聚物。在其它实施方案中，亲水链段可包括甲基丙烯酸与另一单体，例如苯乙烯磺酸的共聚物。其它合适的聚合物单体是熟练本领域的技术人员已知的。合适的单体优选是不干扰该链段的亲水特征的那些。可一起使用不同的酸或胺基。较长的亲水链段有助于确保亲水聚合物链段稳定分散剂。亲水聚合物链段必须以足够高的 mol% 量存在，以便它在含水油墨配方内可提供接枝聚合物分散剂的稳定功能。当印刷在相纸上时，亲水聚合物链段还应当维持光泽。

在这些实施方案中，亲水单体单元的数量范围为 4-40 个单元。在优选的实施方案中，mol% 亲水单体单元范围为约 18-84%。在其它优选的实施方案中，mol% 亲水单体单元范围为约 50%。在优选的实施方案中，本发明的接枝聚合物包括亲水链段，所述亲水链段包括含甲基丙烯酸的亲水单体单元。

疏水聚合物链段包括含甲基丙烯酸羟烷酯或丙烯酸羟烷酯的疏水单体单元。已发现本发明的疏水聚合物链段拥有形成氢键增加聚合物与明胶涂层的总的相互作用以及增加抗涂污性的能力。与此同时，不一定牺牲着色油墨的耐水牢度。另外，疏水聚合物链段的氢键键合能力可增加接枝聚合物与颜料的总的相互作用。合适的甲基丙烯酸羟烷酯包括甲基丙烯酸 2-羟乙酯、甲基丙烯酸 3-羟丙酯、甲基丙烯酸 4-羟丁酯、甲基丙烯酸 2-羟丙酯、甲基丙烯酸 2-羟丁酯和甲基丙烯酸 3-羟丁酯。合适的丙烯酸羟烷酯包括丙烯酸 2-羟乙酯、丙烯酸 3-羟丙酯、丙烯酸 4-羟丁酯、丙烯酸 2-羟丙酯、丙烯酸 2-羟丁酯和丙烯酸 3-羟丁酯。在一个实施方案中，疏水链段包括甲基丙烯酸 2-羟乙酯。在优选的实施方案中，甲基丙烯酸羟烷酯或丙烯酸羟烷酯的 mol% 范围为约 13-50%。在其它优选的实施方案中，甲基丙烯酸羟烷酯或丙烯酸羟烷酯的 mol% 数为约 30%。

稳定聚合物链段负责锚定接枝聚合物分散剂到颜料颗粒上。稳定聚合物链段包括含富电子官能团的稳定单体单元。稳定单体单元的分子量为约 100 - 约 2000，优选约 400 - 约 1600。稳定单体单元包括能使之聚合成接枝聚合物其余部分的部分。这可通过乙烯基酯基，例如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或巴豆酸酯基来实现。优选的稳定链段通过包括丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基，从而聚合到接枝聚合物的其余部分内。在接枝聚合物的实施方案中，任何特定的稳定单体单元的 mol% 范围为约 1.5 - 50%。在优选的实施方案中，任何特定的稳定单体单元的 mol% 数为约 20%。

除了能使之聚合到接枝聚合物的其余部分内的部分以外，稳定单体单元还包括疏水头和亲水尾。疏水头包括能稳定颜料分散体的富电子的芳族官能团。在稳定链段的实施方案中，稳定单体单元的疏水头包括下式：



其中 m 是 1 - 3 的整数， X 包括连接基，优选 -O-、-NH- 或 -S-，和每一 R^1 独立地包括羟基、 $-C_1 - C_9$ 烷基， $-C_1 - C_9$ 亚烷基 - 芳基或杂芳基。 $-C_1 - C_9$ 烷基的实例包括，但不限于，甲基、正丁基、叔丁基、正戊基、异丁基、异丙基、正戊基、己基、辛基、异辛基、壬基等。 $-C_1 - C_9$ 亚烷基 - 芳基的实例包括，但不限于，1-苯基亚乙基。杂芳基的实例包括，但不限于，呋喃、噻吩、吡咯、咪唑、吡唑、三唑、四唑、噻唑、噁唑、异噁唑、噁二唑、噻二唑、异噻唑、吡啶、哒嗪、吡嗪、嘧啶、喹啉、异喹啉、喹唑啉、苯并呋喃、1,2,3-苯并三唑、吲哚和吲唑等。亲水尾包括 $-(OCH_2CH_2)_n-$ 或 $-[OCH(CH_3)CH_2]_n-$ 基，其中 n 为 0 - 50。亲水尾的一端通过连接基 X 键合到疏水头上，和亲水尾的另一端键合到能使稳定单体单元与接枝聚合物的其余部分聚合的部分上。

稳定单体单元的实例包括，但不限于，壬基苯氧基聚(亚丙基氧基)

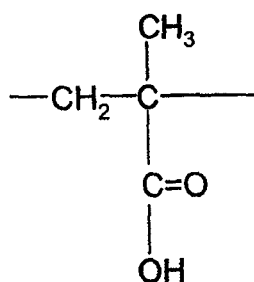
丙烯酸酯(其含有1-约40mol环氧丙烷)、壬基苯氧基聚(亚丙基氧基)甲基丙烯酸酯(其含有1-约40mol环氧丙烷)、壬基苯氧基聚(亚丙基氧基)巴豆酸酯(其含有约5-约40mol环氧丙烷)、双[壬基苯氧基聚(亚丙基氧基)富马酸酯(其含有约5-约40mol环氧丙烷)、苯氧基聚(亚丙基氧基)丙烯酸酯(其含有约5-约40mol环氧丙烷)、2,4,6-三(1-苯基乙基)苯氧基聚(亚乙基氧基)甲基丙烯酸酯及其二-和单-衍生物(其含有1-约40mol环氧乙烷)。可使用这些材料的混合物。

可在本发明的接枝聚合物中使用的优选的稳定链段包括丙烯酸壬基苯酚酯、甲基丙烯酸壬基苯酚酯、壬基苯氧基聚(亚丙基氧基)_n甲基丙烯酸酯,其中n为1-约40,优选2-约15;壬基苯氧基聚(亚丙基氧基)_n丙烯酸酯,其中n为1-约40,优选2-约15;2,4,6-三-(1-苯基乙基)苯氧基聚(亚乙基氧基)_n甲基丙烯酸酯及其二-和单-衍生物,其中n为1-约40,优选约2-25。

在特别优选的实施方案中,R¹包括壬基或1-苯基亚乙基,X包括-O-,和n为2-25。在其中R¹包括壬基的实施方案中,亲水尾优选包括-[OCH(CH₃)CH₂]_n-基,m为1和n为2-5。在其中R¹包括苯乙烯基(即1-苯基亚乙基)的实施方案中,亲水尾优选包括-(OCH₂CH₂)_n-基,m为3和n为25。优选的稳定单体单元的实例包括,但不限于,购于Rhodia Inc.的SIPOMER/SEM 25™(三苯乙烯基苯酚聚亚乙基氧基甲基丙烯酸酯);2,4,6-三-(1-苯基乙基)苯氧基聚(亚乙基氧基)甲基丙烯酸酯及其二-和单-衍生物;和以产品名M-117获自Toagosei Company的壬基苯乙基聚(亚丙基氧基)丙烯酸酯。

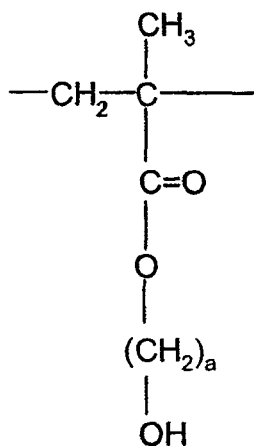
此处要注意,没有限制在本发明分散剂上的端基。为了列举的目的,它们可包括硫醇取代的烃,以及氢。此外,还要注意,无规分散在整个聚合物主链上的此处表示的所有的结构单体单元在本发明的范围内。

在本发明的另一实施方案中,接枝聚合物包括无规分布的单体单元,其中亲水的聚合物链段包括下式的单体单元:



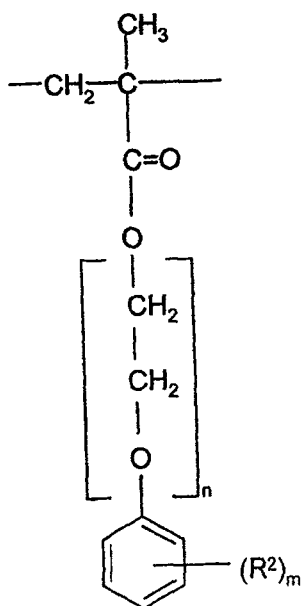
其中该单体以 18 - 84mol%，优选 50mol% 的用量存在；

其中疏水聚合物链段包括下式的单体单元：

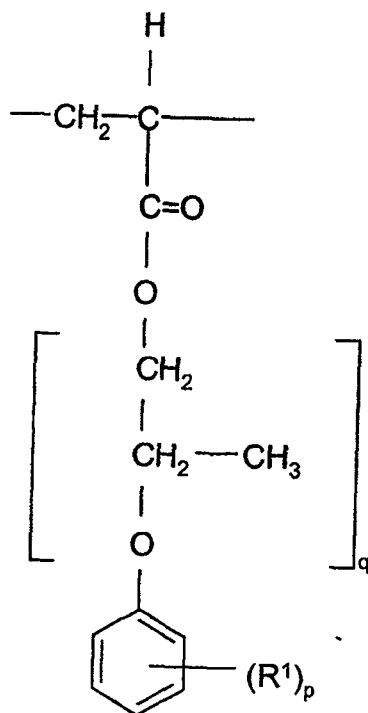


其中 a 是 1 - 9 的整数，优选 2，和该单体以 13 - 50mol%，优选 30mol% 的用量存在；

其中稳定聚合物链段包括下式的单体单元：



其中 n 是 1-25 的整数, 优选 25; m 是 1-3 的整数, 优选 3; 每一 R^2 独立地包括 C_1-C_9 烷基, 或者 $-C_1-C_9$ 亚烷基-芳基, 条件是所述 R^2 中的至少一个包括 $-C_1-C_9$ 亚烷基-芳基, R^2 优选包括 1-苯基乙基; 和该单体以 1.5-50mol%, 优选 20mol% 的用量存在; 和



其中 q 是 2-15 的整数, 优选 2-5; p 是 1-3 的整数, 优选 1; 和每一 R^1 独立地包括 C_1-C_9 烷基, 或者 $-C_1-C_9$ 亚烷基-芳基, 条件是所述 R^1 中的至少一个包括 $-C_1-C_9$ 亚烷基-芳基, R^1 优选包括壬基; 和该单体以 1.5-50mol%, 优选 20mol% 的用量存在。

可通过标准合成技术, 例如在 Odian 的 Principles of Polymerization, 3rd 编辑, John Wiley and Sons, Inc. (1991) 中所述的那些, 制造本发明的接枝共聚物, 其公开内容在此通过参考引入。自由基聚合是优选的合成方法。特定的单体聚(乙二醇)2,4,6-三(1-苯乙基)苯醚甲基丙烯酸酯及其二-和单-衍生物也可以以 SIPOMER/SEM25TM 形式购于 Rhodia Inc., 或者由 SynFac® (Milliken Inc.) 或 SOPROPHORTM (Rhodia Inc.) 通过常规的合成方法合成。此外, 壬基苯乙基聚(亚丙基氧基)丙烯酸酯获自 Toagosei Company。

自由基聚合反应利用引发剂和链转移剂以控制聚合物的分子量并

终止反应。本领域已知的任何常规的自由基引发剂和链转移剂材料可用于本发明，只要它们与待使用的反应物相容即可。合适的自由基引发剂包括偶氮类型和过氧化物类型的引发剂。优选的偶氮类型的引发剂包括二甲基 2,2'-偶氮二异丁酸酯，和 AIBNTM (Dupont)。合适的链转移剂包括 C₁-C₂₀ 烷基硫醇基，优选 C₃-C₁₂ 烷基硫醇基。尤其优选正 C₁₂ 硫醇。其它合适的两种包括苯基烷基醇，或者 3-巯基-1,2-丙二醇。

本发明的油墨组合物包括本发明的接枝聚合物分散剂组合物，不溶颜料和含水载体。可单独或结合选择各种有机与无机颜料用于本发明的含水油墨中。颜料的关键选择标准是，在本发明的接枝聚合物辅助下，它必须在含水接枝内可分散。此处所使用的术语“颜料”是指不溶的着色剂。所选颜料可以以干燥或湿的形式使用。

本发明的含水油墨组合物包括约 0.1%-约 10% 的不溶颜料，约 0.1%-约 10%，优选约 0.5%-约 5% 以上所述的接枝聚合物，和含水载体。

因此，本发明的含水油墨组合物包括本发明的接枝聚合物分散剂组合物，不溶颜料和含水载体，其中接枝聚合物分散剂包括亲水聚合物链段；含甲基丙烯酸羟烷酯或丙烯酸羟烷酯的疏水聚合物链段；和含芳族基团的稳定链段。

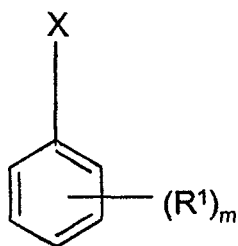
在本发明的含水油墨组合物中使用的本发明的亲水聚合物分散剂链段可包括丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰胺基烷基磺酸、苯乙烯磺酸或其它酸或者含有酰胺或胺(季胺)的其它单体。在一个实施方案中，亲水聚合物链段包括甲基丙烯酸(MAA)聚合物，或者其共聚物。在其它实施方案中，亲水聚合物链段可包括甲基丙烯酸与另一单体，例如苯乙烯磺酸的共聚物。其它合适的单体是熟练本领域的技术人员已知的。合适的亲水单体优选是不干扰该链段的亲水特征的那些。可一起使用不同的酸或胺基。较长的亲水链段有助于确保亲水聚合物链段稳定分散剂。亲水聚合物链段必须以足够高的 mol% 量存在，以便它在含水油墨配方内可提供接枝聚合物分散剂的稳定功能。当印刷在相纸上时，亲水聚合物链段还应当维持光泽。

在这些实施方案中，亲水单体单元的数量范围为 4-40 个单元。在优选的实施方案中，mol%亲水单体单元范围为约 18-84%。在其它优选的实施方案中，mol%亲水单体单元范围为约 50%。在优选的实施方案中，含水油墨组合物包括含亲水聚合物链段的接枝聚合物分散剂，所述亲水聚合物链段包括含甲基丙烯酸的亲水单体单元。

在本发明的含水油墨组合物中使用的接枝聚合物分散剂中的疏水聚合物链段包括含甲基丙烯酸羟烷酯的疏水单体单元。合适的甲基丙烯酸羟烷酯包括甲基丙烯酸 2-羟乙酯、甲基丙烯酸 3-羟丙酯、甲基丙烯酸 4-羟丁酯、甲基丙烯酸 2-羟丙酯、甲基丙烯酸 2-羟丁酯和甲基丙烯酸 3-羟丁酯。合适的丙烯酸羟烷酯包括丙烯酸 2-羟乙酯、丙烯酸 3-羟丙酯、丙烯酸 4-羟丁酯、丙烯酸 2-羟丙酯、丙烯酸 2-羟丁酯和丙烯酸 3-羟丁酯。在一个实施方案中，疏水链段包括甲基丙烯酸 2-羟乙酯。在优选的实施方案中，甲基丙烯酸羟烷酯或丙烯酸羟烷酯的 mol% 范围为约 13-50%。在其它优选的实施方案中，甲基丙烯酸羟烷酯或丙烯酸羟烷酯的 mol% 数为约 30%。

在本发明的含水油墨组合物中使用的接枝聚合物分散剂中的稳定聚合物链段包括含富电子官能团的稳定单体单元。该稳定单体单元的分子量为约 100-约 2000，优选约 400-约 1600。稳定单体单元包括能使之聚合成接枝聚合物其余部分的部分。这可通过乙烯基酯基，例如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或巴豆酸酯基来实现。优选的稳定链段通过包括丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基，从而聚合到接枝聚合物的其余部分内。在接枝聚合物的实施方案中，任何特定的稳定单体单元的 mol% 范围为约 1.5-50%。在优选的实施方案中，任何特定的稳定单体单元的 mol% 数为约 20%。

除了能使之聚合到接枝聚合物的其余部分内的部分以外，在本发明的含水油墨组合物中使用的接枝聚合物分散剂中的稳定单体单元还包括疏水头和亲水尾。疏水头包括能稳定颜料分散体的富电子的芳族官能团。在稳定链段的实施方案中，稳定单体单元的疏水头包括下式：



其中 m 是 1-3 的整数, X 包括连接基, 优选 -O-、-NH- 或 -S-, 和每一 R^1 独立地包括羟基、 $-C_1-C_9$ 烷基, $-C_1-C_9$ 亚烷基-芳基或杂芳基。 $-C_1-C_9$ 烷基的实例包括, 但不限于, 甲基、正丁基、叔丁基、正戊基、异丁基、异丙基、正戊基、己基、辛基、异辛基、壬基等。 $-C_1-C_9$ 亚烷基-芳基的实例包括, 但不限于, 1-苯基亚乙基。杂芳基的实例包括, 但不限于, 呋喃、噻吩、吡咯、咪唑、吡唑、三唑、四唑、噻唑、噁唑、异噁唑、噁二唑、噻二唑、异噻唑、吡啶、哒嗪、吡嗪、嘧啶、喹啉、异喹啉、喹唑啉、苯并呋喃、1,2,3-苯并三唑、吲哚和吲唑等。亲水尾包括 $-(OCH_2CH_2)_n-$ 或 $-[OCH(CH_3)CH_2]_n-$ 基, 其中 n 为 0-50。亲水尾的一端通过连接基 X 键合到疏水头上, 和亲水尾的另一端键合到能使稳定单体单元与接枝聚合物的其余部分聚合的部分上。

在本发明的含水油墨组合物中使用的接枝聚合物分散剂中的稳定单体单元的实例包括, 但不限于, 壬基苯氧基聚(亚丙基氧基)丙烯酸酯(其含有 1-约 40mol 环氧丙烷)、壬基苯氧基聚(亚丙基氧基)甲基丙烯酸酯(其含有 1-约 40mol 环氧丙烷)、壬基苯氧基聚(亚丙基氧基)巴豆酸酯(其含有约 5-约 40mol 环氧丙烷)、双[壬基苯氧基聚(亚丙基氧基)富马酸酯(其含有约 5-约 40mol 环氧丙烷)、苯氧基聚(亚丙基氧基)丙烯酸酯(其含有约 5-约 40mol 环氧丙烷)、2,4,6-三(1-苯基乙基)苯氧基聚(亚乙基氧基)甲基丙烯酸酯及其二-和单-衍生物(其含有约 1-约 40mol 环氧乙烷)。可使用这些材料的混合物。

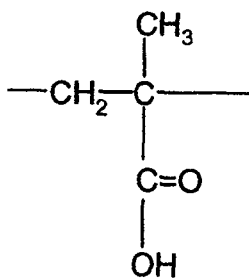
可在本发明的含水油墨组合物中使用的接枝聚合物分散剂中的优选稳定链段可包括丙烯酸壬基苯酚酯、甲基丙烯酸壬基苯酚酯、壬基苯氧基聚(亚丙基氧基) $_n$ 甲基丙烯酸酯, 其中 n 为 1-约 40, 优选 2-约 15; 壬基苯氧基聚(亚丙基氧基) $_n$ 丙烯酸酯, 其中 n 为 1-约 40, 优选约 2-约 15; 2,4,6-三-(1-苯基乙基)苯氧基聚(亚乙基氧基) $_n$ 甲

基丙烯酸酯及其二-和单-衍生物，其中 n 为 1 - 约 40，优选约 2 - 25。

在特别优选的实施方案中， R^1 包括壬基或 1-苯基亚乙基， X 包括 -O-，和 n 为 2 - 25。在其中 R^1 包括壬基的实施方案中，亲水尾优选包括 $-\text{[OCH(CH}_3\text{)CH}_2\text{]}_n\text{-}$ 基， m 为 1 和 n 为 2 - 5。在其中 R^1 包括苯乙烯基（即 1-苯基亚乙基）的实施方案中，亲水尾优选包括 $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{-}$ 基， m 为 3 和 n 为 25。优选的稳定单体单元的实例包括，但不限于，购于 Rhodia Inc. 的 SIPOMER/SEM 25™（三苯乙烯基苯酚聚亚乙基氧基甲基丙烯酸酯）；2,4,6-三-(1-苯基乙基)苯氧基聚(亚乙基氧基)甲基丙烯酸酯及其二-和单-衍生物；和以产品名 M-117 获自 Toagosei Company 的壬基苯乙基聚(亚丙基氧基)丙烯酸酯。

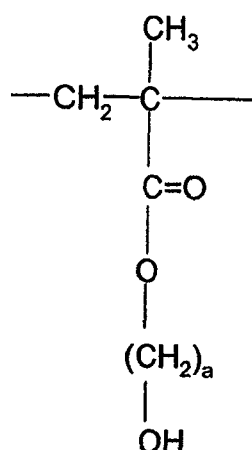
此处要注意，没有限制在本发明分散剂上的端基。为了列举的目的，它们可包括硫醇取代的烃，以及氢。此外，还要注意，无规分散在整个聚合物主链上的此处表示的所有的结构单体单元在本发明的范围内。

在本发明的另一实施方案中，在本发明的含水油墨组合物中使用的接枝聚合物包括无规分布的单体单元，其中亲水的聚合物链段包括下式的单体单元：



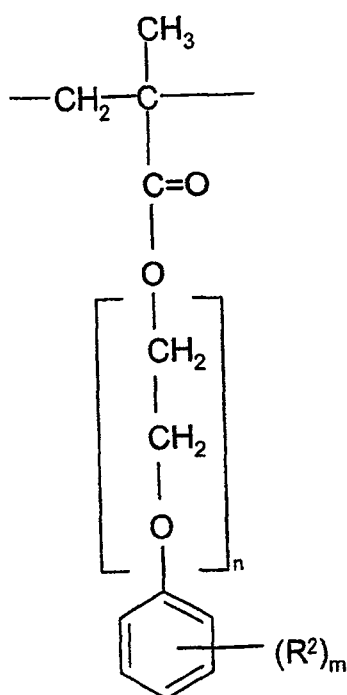
其中该单体以 18 - 84mol%，优选 50mol% 的用量存在；

其中疏水聚合物链段包括下式的单体单元：



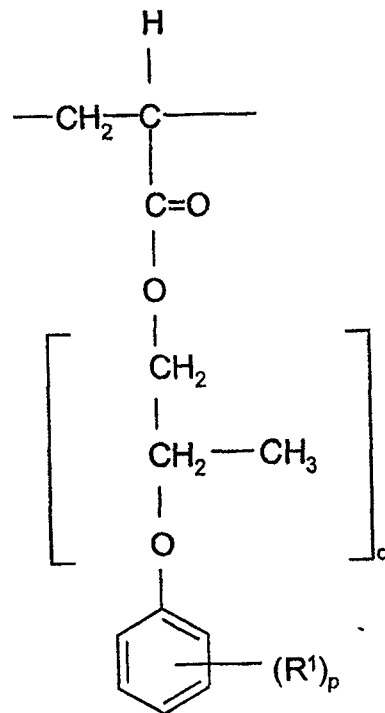
其中 a 是 1-9 的整数, 优选 2, 和该单体以 13-50mol%, 优选 30mol% 的用量存在;

其中稳定聚合物链段包括下式的单体单元:



其中 n 是 1-25 的整数, 优选 25; m 是 1-3 的整数, 优选 3; 每一 R^2 独立地包括 $\text{C}_1\text{-C}_9$ 烷基, 或者 $\text{-C}_1\text{-C}_9$ 亚烷基-芳基, 条件是所述 R^2 中的至少一个包括 $\text{-C}_1\text{-C}_9$ 亚烷基-芳基, R^2 优选包括 1-苯基乙基; 和该单

体以 1.5 - 50mol%，优选 20mol%的用量存在；和



其中 q 是 2 - 15 的整数，优选 2 - 5；p 是 1 - 3 的整数，优选 1；和每一 R¹ 独立地包括 C₁-C₉ 烷基，或者 -C₁-C₉ 亚烷基 - 芳基，条件是所述 R¹ 中的至少一个包括 -C₁-C₉ 烷基，R¹ 优选包括壬基；和该单体以 1.5 - 50mol%，优选 20mol%的用量存在。

在含水油墨中使用的颜料量可随其结构而变化，但通常颜料以油墨组合物重量的约 0.1% - 约 10%，优选约 2% - 约 6% 的用量范围使用。颜料对分散剂的(重量)比优选约 1:1，但可从约 1:1 变化到约 9:1。

合适的颜料包括粒度足以允许油墨自由流经喷墨印刷装置，特别是流经直径范围通常为约 10 微米 - 50 微米的喷射喷嘴处的有机和无机颜料。因此，合适的颜料粒度为约 0.05 - 约 15，优选约 0.05 - 约 5，和更优选约 0.05 - 约 0.5 微米。适合于在本发明中使用的颜料包括偶氮颜料，例如偶氮色淀，不溶偶氮颜料，缩合的偶氮颜料和螯合剂偶氮颜料，多环颜料，perylene 颜料、蒽醌染料、喹吖啶酮颜料、二噁嗪颜料、硫靛颜料、异吲哚满酮颜料、喹啉并酞酮染料和干燥色淀。合适的有机颜料包括硝基颜料，亚硝基颜料、苯胺黑和日光荧光颜料。优选的颜料包括炭黑、颜料红 122、颜料红 202、颜料黄 74、颜料黄

128、颜料黄 138、颜料黄 155、颜料蓝 15:3 和颜料蓝 15:4。

本发明的含水油墨组合物的第三种组分是含水载体介质，它通常以组合物的约 70% - 约 99% 的用量存在。含水载体介质包括水(优选去离子水)，和优选至少一种水溶性有机溶剂。合适的载体混合物的选择取决于所牵涉的具体应用的要求，例如所需的表面张力和粘度，所选的颜料，油墨所需的干燥时间，和油墨印刷在其上的纸张的类型。可选择的水溶性有机溶剂的代表性实例包括(1)醇，例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇、异丁醇、糠醇和四氢糠醇；(2)酮或酮醇，例如丙酮、甲乙酮和双丙酮醇；(3)醚，例如四氢呋喃和二噁烷；(4)酯，例如乙酸乙酯、乳酸乙酯、碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯；(5)多元醇，例如乙二醇、二甘醇、三甘醇、丙二醇、四甘醇、聚乙二醇、甘油、2-甲基-2,4-戊二醇、1,2,6-己三醇和硫二甘醇；(6)由亚烷基二醇衍生的低级烷基的单-或二醚，例如乙二醇单甲醚(或单乙醚)、二甘醇单甲醚(或单乙醚)、丙二醇单甲醚(或单乙醚)、三甘醇单甲醚(或单乙醚)和二甘醇二甲醚(或二乙醚)；(7)含氮的环状化合物，例如吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮和 1,3-二甲基-2-咪唑烷酮；和(8)含硫化合物，例如二甲亚砷和四亚甲基砷。其它有用的有机溶剂包括内酯和内酰胺。可在本发明中使用这些溶剂的混合物。

本发明的含水乙醚组合物可进一步包括保湿剂混合物。优选的保湿剂包括，但不限于，双羟基封端的硫醚、内酰胺和聚亚烷基二醇。在油墨配方内保湿剂的用量范围可以是 0 - 40wt%，优选 15 - 25wt%。

油墨组合物可进一步包括表面活性剂以改性油墨的表面张力并控制油墨在纸张内的渗透。这种表面活性剂包括在油墨组合物内，且不是分散剂中的组分。合适的表面活性剂包括，但不限于，非离子、两性离子和离子表面活性剂。优选的表面活性剂包括，但不限于，硫酸烷酯、壬基苯基聚乙二醇，SILWET®(OSI Sealants, Inc.)，TERGITOL®(Union Carbide)和 SURFYNOL®(Air Products and Chemicals, Inc.)。

其它添加剂，例如杀虫剂，粘度改性剂，渗透剂，anti-kogation 剂、防卷曲剂、螯合剂、防渗剂、粘合剂和缓冲剂可以以现有技术已

知的含量加入到油墨组合物中。优选的杀虫剂包括，但不限于 Proxel®GXL (Zeneca)。

制造着色喷墨油墨的方法典型地要求使用研磨，使油墨具有降低的粒度。颜料的平均体均粒径通常小于约 200nm，优选小于约 140nm。通过使用小的研磨介质强力剪切颜料颗粒，来实现这一粒度要求。有用的研磨介质包括球形陶瓷颗粒，其具有高度光滑和均匀的外表面，高的密度和高的硬度。在制备本发明的油墨中使用的优选的研磨介质是以名称 YTZ Ceramic Beads 商购于 S.E. Firestone Associates, Philadelphia, Pa. 并由 Nippon Kagaku Togyo 制造的可商购材料。

另一方面，本发明提供含颜料和以上所述的接枝聚合物的组合物。因此，本发明提供含颜料和接枝聚合物的组合物，所述接枝聚合物包括亲水聚合物链段和疏水聚合物链段和含芳族官能团的稳定链段，其中所述疏水聚合物链段包括含甲基丙烯酸羟烷酯的疏水单体单元。

另一方面，本发明提供一种油墨装置，它包括含颜料和以上所述的接枝聚合物的至少一种含水油墨组合物。因此，本发明提供包括至少一种含水油墨组合物的油墨装置，所述含水油墨组合物包括约 0.1% - 约 10% 的颜料，和约 0.1% - 约 10% 的接枝聚合物，所述接枝聚合物包括亲水聚合物链段和疏水聚合物链段和含芳族官能团的稳定链段，其中所述疏水聚合物链段包括含甲基丙烯酸羟烷酯的疏水单体单元。

实施例

下述实施例是本发明的聚合物分散剂和油墨组合物的制备与使用方法的详细说明。这些详细的说明落在本发明的范围内，且起到例举以上列出的更一般说明的作用。列出实施例仅仅用于阐述目的，和打算限制本发明的范围。

实施例 1

如下所述制造本发明的接枝聚合物分散剂。在配有机械搅拌器、冷凝器和温度计的三颈圆底烧瓶内，在 75ml 异丙醇中混合甲基丙烯酸

24.0g (0.28mol)、甲基丙烯酸 2-羟乙酯 20.0g (0.153mol)、4-壬基苯酚聚(亚丙基氧基)丙烯酸酯 45.0g (0.11mol) 和十二烷硫醇 4.0g (0.02mol)、获自 Waco Chemical & Supply Co. 的 2,2'-偶氮二异丁酸二甲酯 (V-601™) 0.3g 的溶液。一起混合该化学品, 并使用 Firestone Valve, 通过反复部分真空, 接着用氮气再充气, 用氮气脱气。用氮气再充气, 然后浸渍在油浴内, 并经约 18 小时加热到约 75 °C。形成粘稠溶液。在防爆烘箱中干燥该溶液, 并通过凝胶渗透色谱法测定分子量。所得干燥溶液的 Mw 为约 8211 和 Mn 为约 4523。

以下述方式制备聚合物分散剂储液: 在加热下, 将分散剂的干燥粉末溶解在去离子水中。控制温度低于 50 °C, 通过逐滴添加 20% KOH, 调节 pH 到 7.5。

实施例 2-20

使用实施例 1 中所述的工序制备实施例 2-20 的聚合物(参见表 1), 所不同的是使用表 1 所列的单体用量。在表 1 中, MAA 代表甲基丙烯酸单体, HEMA 代表丙烯酸 2-羟乙酯单体, Nonyl-ppg 代表 4-壬基苯酚聚(亚丙基氧基)丙烯酸酯 (N=2-5), Tristyrene-peg 代表聚(乙二醇)、2,4,6-三(1-苯乙基)苯基醚甲基丙烯酸酯 (N=25), Norbloc 代表 2(2'-羟基-5'-甲基丙烯酰氧基乙基苯基)-2H-苯并三唑, 和链转移剂是十二烷硫醇。

表 1

Ex.	单体成分						
	MAA (mol)	HEMA (mol)	Nonyl-ppg (mol)	Tristyrene -peg (mol)	Norbloc (mol)	链转移剂 (mol, %)	mw
2	0.3	0.1	0.1			3.7	4682
3	0.3	0.2	0.12			3.7	8247
4	0.3	0.2	0.097			3.8	7489
5	0.3	0.2	0.12			3.3	6727
6	0.13	0.06	0.06	0.008		6.58	5975
7	0.13	0.06	0.09	0.008		6.59	6491
8	0.186	0.06	0.06	0.016		5.3	7487
9	0.186	0.06	0.06	0.03		5.05	10333
10	0.186	0.09	0.05	0.03		4.7	10276
11	0.22	0.03	0.06	0.03		6.06	8906
12	0.18	0.18		0.016		3.5	7489
13	0.18	0.18		0.03		3.3	11414
14	0.18	0.3		0.03		3.3	10846
15	0.28			0.015	0.06	5.5	5842
16	0.28			0.03	0.06	5.4	7550
17	0.21	0.06		0.02	0.06	5.7	6720
18	0.186	0.06		0.024	0.048	5.3	7846
19	0.23	0.06		0.03	0.048	5.4	7829
20	0.18	0.06		0.032	0.048	5.3	8535

实施例 1-20 的每一分散剂通过在 60℃ 下经 90 天进行的烘箱稳定性试验。

实施例 21

使用实施例 1 中所述的接枝聚合物分散剂制备油墨组合物。

使用根据实施例 1 的工序制备的分散剂溶液，通过以 1:1 的颜料对分散剂之比混合该分散剂溶液与颜料，制备分散剂。在机械搅拌器内混合颜料与分散剂溶液，直到看不到块状物。分散剂溶液中总的固体百分数控制在 20%。然后通过磨损工艺，使用具有 YTZ 陶瓷珠的 Szegvari 磨碎机 01std，分散该混合物。磨损工艺典型地进行最小 5 小时。然而，也可使用在控制温度下较长的时间。采用 20% KOH 溶液

调节 pH, 以维持 pH 在 7.5。分散体的粒度 <150nm, 这通过 Leeds and Northrop Microtrac UPA 150 测量装置测定。然后稀释溶液到 12 - 15 % 固体的最终预混合物。

通过混合 3wt% 颜料的最终预混合物与 5wt% 2-吡咯烷酮, 5wt% 聚乙二醇 (Mw 1000), 5wt% 硫代二乙醇, 1wt% 1,2-己二醇, 和余量为去离子水, 制备油墨。

实施例 22

使用与实施例 21 中关于油墨的相同的工序制备油墨组合物, 所不同的是使用实施例 2 的接枝聚合物作为分散剂。

实施例 23

使用与实施例 21 中关于油墨的相同的工序制备油墨组合物, 所不同的是使用实施例 3 的接枝聚合物作为分散剂。

实施例 24

使用与实施例 21 中关于油墨的相同的工序制备油墨组合物, 所不同的是使用实施例 4 的接枝聚合物作为分散剂。

实施例 25

使用与实施例 21 中关于油墨的相同的工序制备油墨组合物, 所不同的是使用实施例 8 的接枝聚合物作为分散剂。

实施例 26

在各种介质上印刷并测试实施例 21 - 25 的油墨。表 2 概述了结果。

表 2

	介质	Ex. 21	Ex. 22	Ex. 23	Ex. 24	Ex. 25	对比颜料	对比染料
200% L	有光泽	50	49.3	50.7	49.1	50.0	55.3	51.3
200% C	有光泽	85.5	87.3	85.1	86.0	85.7	78.5	86.4
100% L	有光泽	61.2	61.2	63.1	60.6	61.5	67.8	51.3
100% C	有光泽	72.5	73.7	69.6	73.5	72.9	61.7	86.4
200% OD	普通 1	0.9	0.86	0.83	0.88	0.93	0.83	1.07 (100%)
200% OD	普通 2	0.86	0.90	0.87	0.92	0.95	0.84	1.07 (100%)
涂污	有光泽	0.8	0.8	1.2	1	1.5	3	0
耐水牢度	普通 1	A	A	A	A	C	A	E (100%)

在表 2 中，L 和 C 表示颜色的度规，并使用 Minolta Spectrometer, D65 源，10 度孔隙测量。涂污性定量地以 0-5 的等级评定，其中 0 表示特别好的抗涂污性和 5 表示差的抗涂污性。在使印刷的油墨干燥 5 分钟，然后在水中浸渍 1 分钟之后定量评定耐水牢度。以等级 A-E 评定耐水牢度，其中 A 表示特别好的耐水牢度和 E 表示差的耐水牢度。

表 2 中的 100% 和 200% 表示覆盖率，其中 100% 表示 600dpi，和 200% 表示 1200dpi。

光泽介质是指 Kodak 高级相纸。普通 1 介质是指 Hammermill 激光纸。普通 2 介质是指 Cascade X-9000 普通纸。

使用与以上实施例 21 相同的方案配制对比的颜料，所不同的是所使用的分散剂是在美国专利 No. 6225370 中公开的分散剂。使用标准的油墨配方和在美国专利 No. 5254160 中所述的磁性染料，配制对比的染料油墨。

尽管通过说明的方式详细地描述了本发明的各种优选的实施方案和实施例，但要理解，可在没有脱离所附权利要求定义的精神和范围的情况下，在所述实施方案中作出各种改性和取代。