



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201231567 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：100130868

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 29 日

(51)Int. Cl. : **C09D11/10 (2006.01)**

(30)優先權：2010/08/31 美國

61/378,529

(71)申請人：杜邦股份有限公司 (美國) E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY (US)
美國

(72)發明人：柏居 查理斯 T BERGE, CHARLES T. (US) ; 李曉慶 LI, XIAOQING (US)

(74)代理人：陳傳岳；郭雨嵐

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：25 項 圖式數：0 共 45 頁

(54)名稱

包含交聯顏料分散液與一聚合性黏結劑之噴墨墨水

INK-JET INK COMPRISING CROSS-LINKED PIGMENT DISPERSION AND A POLYMERIC BINDER

(57)摘要

本揭露提供一種噴墨墨水，其含有一水性墨水媒劑、一水性分散液與一聚合性黏結劑。該水性分散液含有一著色劑與一聚胺甲酸酯分散劑，其中該聚胺甲酸酯分散劑係以一具有可交聯基團之聚合物製成，該可交聯基團係與一交聯劑交聯。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201231567 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：100130868

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 29 日

(51)Int. Cl. : **C09D11/10 (2006.01)**

(30)優先權：2010/08/31 美國

61/378,529

(71)申請人：杜邦股份有限公司 (美國) E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY (US)
美國

(72)發明人：柏居 查理斯 T BERGE, CHARLES T. (US) ； 李曉慶 LI, XIAOQING (US)

(74)代理人：陳傳岳；郭雨嵐

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：25 項 圖式數：0 共 45 頁

(54)名稱

包含交聯顏料分散液與一聚合性黏結劑之噴墨墨水

INK-JET INK COMPRISING CROSS-LINKED PIGMENT DISPERSION AND A POLYMERIC
BINDER

(57)摘要

本揭露提供一種噴墨墨水，其含有一水性墨水媒劑、一水性分散液與一聚合性黏結劑。該水性分散液含有一著色劑與一聚胺甲酸酯分散劑，其中該聚胺甲酸酯分散劑係以一具有可交聯基團之聚合物製成，該可交聯基團係與一交聯劑交聯。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本揭露係關係於新穎之水性噴墨墨水，其含有一水性媒劑、一水性分散液與一聚合性黏結劑。該水性分散液含有一著色劑與一具有可交聯基團(cross-linkable moieties)之聚胺甲酸酯分散劑，該可交聯基團係與一交聯劑交聯。

【先前技術】

本申請案依據 35 U.S.C. §119 主張於 2010 年 8 月 31 日提出之申請美國臨時申請案第 61/378529 號的優先權。

顏料顆粒之水性分散液廣泛使用於噴墨印刷中。因為顏料典型為不溶於水性媒劑中，常需要使用分散劑如聚合性分散劑或表面活性劑，以製造顏料於該水性媒劑中之安定分散物。然而，由於顏料係分散於液體媒劑中，在墨水儲存或使用（如印刷）時，顏料顆粒傾向於發生結塊或絮凝現象。

該項技術領域中已致力於改善顏料分散液之安定性。現今對於改善分散液安定性之努力已包括改善用以製造分散液的方法、新分散劑之開發以及分散劑與顏料顆粒間和分散劑與水性媒劑間之交互作用的探索。雖然已在改善分散液之安定性上作出許多努力，但某些努力在特定應用上尚未獲致成果。例如，用於噴墨印刷應用之顏料分散液具有非常獨特且嚴苛之要求。包含顏料分

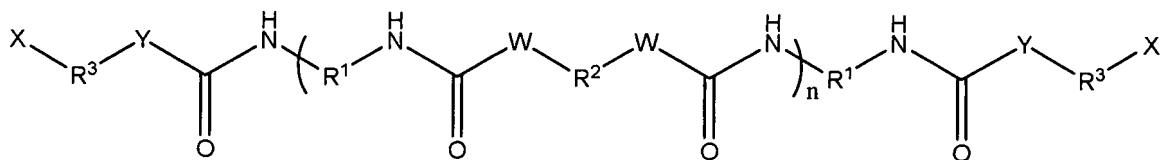
散液之墨水成分不止在儲存期間，更在重複之射出循環期間，必須維持其安定性。理想之顏料分散液亦提供良好之耐久性、良好之耐磨性、耐濕性與耐螢光筆塗寫性。

對於高度安定、較高品質、較佳抗汙漬與抗螢光筆汙跡性質之噴墨應用墨水仍存在需求。本發明藉由提供一種墨水而滿足此項需求，該墨水係含有一黏結劑與一交聯顏料分散液，該分散液係基於一具有可交聯基團之聚胺甲酸酯分散劑，該些可交聯基團係側接於該聚合物主鏈且連接於該聚合物鏈末端，並且這些部分係與一交聯劑交聯。

【發明內容】

本發明之一實施例提供一種噴墨墨水，其包含一水性墨水媒劑、一水性顏料分散液與一聚合性黏結劑，其中該水性顏料分散液包含一著色劑與一聚胺甲酸酯分散劑，並且該聚合性黏結劑係對該著色劑不具反應性，而且其中該聚胺甲酸酯分散劑係包含一具有以下之聚合物：

- (a) 一水性分散基團(moiety)，以及
- (b) 一可交聯基團(moiety)，其係與一交聯劑交聯，其中該可交聯基團係側接於該聚合物主鏈且連接於該聚合物鏈末端；其中該聚胺甲酸酯分散劑包含至少一種式 I 之一般結構的化合物：



(I)

其中各 X 獨立為 OH、SH、COOH 或 NHR^4 ；

各 Y 獨立為 O、S 或 NR^4 ；

各 W 為 N、O 或 S；

各 R^1 獨立為 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 經取代烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{40}$ 芳基或 $\text{C}_9\text{-C}_{40}$ 經取代芳基；

R^2 包含雙官能異氰酸酯反應物 Z^1 、 Z^2 與 Z^3 ，其中有至少一個 Z^1 、至少一個 Z^2 與至少一個 Z^3 ；

各 R^3 獨立為 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基或 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 經取代烷基；

各 R^4 獨立為 $-\text{R}^3\text{-X}$ 、H、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基或 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 經取代烷基；

n 為 2 至 30 之整數；

Z^1 為一經一水性分散基團取代之雙官能異氰酸酯反應物；

Z^2 為一經一或多個可交聯基團取代之雙官能異氰酸酯反應物；以及

Z^3 為一 MW 低於 3000 之多元醇。

另一實施例所提供者為該聚合性黏結劑為一或多個選自由以下所組成之群組的成員：聚胺甲酸酯 (polyurethane)、丙烯酸聚合物 (acrylic)、苯乙烯丙烯酸聚合物 (styrene acrylic)、苯乙烯丁二烯 (styrene butadiene)、苯乙烯丁二烯丙烯腈 (styrene butadiene

acrylonitrile)、氯丁二烯橡膠(neoprene)、乙烯丙烯酸共聚物(ethylene acrylic acid copolymer)、乙烯乙酸乙烯酯(ethylene vinyl acetate)以及其混合物。

另一實施例所提供者為該交聯劑係為一或多個由以下所組成之群組的成員：環氧化物、異氰酸酯、碳二亞胺、*N*-羥甲基、【口+罅】唑啉(oxazoline)、矽烷以及其混合物。

另一實施例所提供者為 Z^1 為一經該水性分散基團取代之多元醇。

另一實施例所提供者為 Z^2 為一經一或多個可交聯基團取代之多元醇。

另一實施例所提供者為該水性分散基團係由一或多個羧基基團所組成。

另一實施例所提供者為該可交聯基團係由一或多個羧基基團所組成。

另一實施例所提供者為 Y 為 NR^4 。

另一實施例所提供者為該聚合性黏結劑為聚胺甲酸酯。

另一實施例所提供者為 X 為 OH 。

另一實施例所提供者為 X 為 NHR^4 。

另一實施例所提供者為 R^4 為 $-R^3-X$ 且該聚合性黏結劑為聚胺甲酸酯。

另一實施例所提供者為各 W 為 O 。

另一實施例所提供者為各 W 為 N 。

又一實施例所提供者為該可交聯基團對該交聯劑的莫耳比例為 15:1 至 1:1.5。

於該項技術領域中具有通常知識者在閱讀下列詳細說明後，可更加輕易理解本發明之此等與其他特性及優點。本發明為清楚起見，以上及以下之某些特性係描述為不同之實施例，但其亦可以組合的方式提供於單一之實施例中。相反地，描述於單一實施例之上下文中之各種本發明特性，亦可以任何次組合的方式分開提供。

【實施方式】

除非另有說明或定義，所有本文中使用的技術與科學用語之定義，皆為於本發明相關之技術領域中具有通常知識者所普遍理解者。

除非另有說明，所有百分比、部分、比例等皆以重量計。

當數量、濃度或其他數值或參數有指定的範圍、較佳範圍或表列出上下理想值之時，這應理解成特別揭露由任何上下限之數對或理想值所構成的所有範圍，不論是否分別揭露該等範圍。若本文中敘述一數值範圍，除非另有說明，該範圍意欲包括該範圍之端點與其內之所有整數與分數。

當使用用語「約」描述一數值或一範圍之端點時，應將此揭露理解為包括該所指涉之特定值或端點。

如本文中所用者，「包含」係解讀為明確指出所述特徵、整數、步驟或組件如所參照者存在，但並未排除一或多個特徵、整數、步驟或組件或其群組存在或加入。此外，用語「包含」意欲包括以用語「主要由……所組成」與「由……所組成」所涵蓋的實例。同樣地，

用語「主要由……所組成」意欲包括以用語「由……所組成」所涵蓋的實例。

如本文中所用者，以上述聚胺甲酸酯製成之分散液可用以分散顆粒，特別是用於噴墨墨水之顏料。這些墨水可印刷於所有通用之噴墨基材，包括織物基材。

如本文中所用者，用語「分散液」意指一種二相系統，其中一相係由分布遍及於總體物質中之良好分離之顆粒（通常為膠體粒徑範圍）所組成，其顆粒為分散相或內相，而該總體物質為連續相或外相。

如本文中所用者，用語「分散劑」意指添加至懸浮介質中之表面活性劑，藉以促進極細固體顆粒（通常為膠體粒徑）之均勻及最大分離。對於顏料而言，分散劑最常為聚合性分散劑。本文中所述之聚胺甲酸酯分散劑事實上為分散液本身。

如本文中所用者，用語「OD」意指光學密度。

如本文中所用者，用語「水性媒劑」係指水或水與至少一水溶性或部分水溶性（亦即甲基乙基酮）之有機溶劑（共溶劑）之混合物。

如本文中所用者，用語「可離子化基團」意指潛在性離子基團。

如本文中所用者，用語「實質上」意指相當大的程度，幾乎全部。

如本文中所用者，用語「MW」意指重量平均分子量。

如本文中所用者，用語「D50」意指粒徑分布第 50 百分位（中位數）之體積顆粒直徑。

如本文中所用者，用語「D95」意指粒徑分布第 95 百分位（中位數）之體積顆粒直徑。

如本文中所用者，用語「側接」意指取代基直接或經由 1 至 10 個原子之鍵聯接附於聚合物之主鏈。

如本文中所用者，用語「NCO」意指異氰酸酯。

如本文中所用者，用語「cPs」意指厘泊，黏度單位。

如本文中所用者，用語「 mN.m^{-1} 」意指每米之毫牛頓(milliNewtons per meter)，表面張力單位。

如本文中所用者，用語「mPa.s」意指毫帕斯卡秒(millipascal second)，黏度單位。

如本文中所用者，用語「預聚物」意指在聚合反應過程中為中間體之聚合物，並且可被視為聚合物。

如本文中所用者，用語「AN」意指酸值，mg KOH/克固體聚合物。

如本文中所用者，用語「PUD」意指本文中所述之聚胺甲酸酯分散液。

如本文中所用者，用語「BMEA」意指雙(甲氧乙基)胺。

如本文中所用者，用語「DBTDL」意指二月桂酸二丁基錫酯(dibutyltin dilaurate)。

如本文中所用者，用語「DEA」意指二乙醇胺。

如本文中所用者，用語「DMPA」意指二羥甲基丙酸(dimethylol propionic acid)。

如本文中所用者，用語「HDI」意指二異氰酸 1,6-己二酯(1,6-hexamethylene diisocyanate)。

如本文中所用者，用語「IPDI」意指二異氰酸異佛酮酯(isophorone diisocyanate)。

如本文中所用者，用語「TMDI」意指二異氰酸三甲基己二酯(trimethylhexamethylene diisocyanate)。

如本文中所用者，用語「TMXDI」意指二異氰酸間四亞甲基苯二甲酯(m-tetramethylene xylylene diisocyanate)。

如本文中所用者「NMP」意指正甲基吡咯酮(n-Methyl pyrrolidone)。

如本文中所用者，用語「TDI」意指二異氰酸 2,4-甲苯酯(2,4-toluene diisocyanate)。

如本文中所用者，用語「MDI」意指二異氰酸 4,4'-二苯甲烷酯(4,4'-diphenylmethane diisocyanate)。

如本文中所用者，用語「H₁₂MDI」意指二異氰酸 4,4'-二環己基甲烷酯(4,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate)。

如本文中所用者，用語「TODI」意指二異氰酸 3,3'-二甲基-4,4'-聯苯酯(3,3'-dimethyl-4,4'-biphenyl diisocyanate)。

如本文中所用者，用語「C₁₂DI」意指二異氰酸十二烷酯(dodecane diisocyanate)。

如本文中所用者，用語「NDI」意指二異氰酸 1,5-萘酯(1,5-naphthalene diisocyanate)。

如本文中所用者，用語「IPDI」意指二異氰酸異佛酮酯(isophorone diisocyanate)。

如本文中所用者，用語「TEB」意指三乙二醇單丁醚(triethylene glycol monobutyl ether)，由 Dow Chemical 所供應之試劑。

如本文中所用者，用語「環丁砜(Sulfolane)」意指四亞甲基砜。

如本文中所用者，用語「TRB-2」意指 Dainichiseika® TRB-2，一種青色顏料。

如本文中所用者，Terathane® 650 為聚醚二醇，來自 Invista, Wichita, KS。

如本文中所用者，Eternacoll® UH-50 為聚碳酸酯二醇，來自 UBE Industries, Tokyo, Japan。

如本文中所用者，Denacol® 321 為三羥甲基丙烷聚縮水甘油醚(trimethylolpropane polyglycidyl ether)，來自 Nagase Chemicals Ltd., Osaka, Japan 的交聯劑。

除非另有註明，上述化學物係得自 Aldrich (Milwaukee, WI)或其他類似之實驗室化學物供應商。

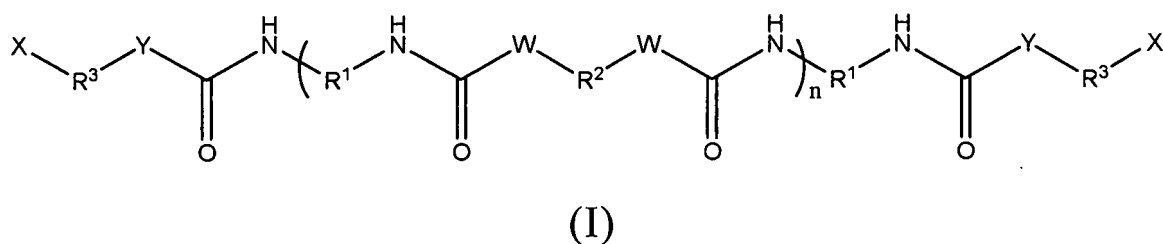
此外，以單數形指稱者可亦包括複數形（例如「一」與「一個」可指一個或者一或多個），除非上下文中另有特別說明。

聚胺甲酸酯分散劑

用於本揭露目的之聚胺甲酸酯聚合物為聚合物，其中該聚合物主鏈含有胺甲酸酯鍵聯，該鍵聯係衍生自異氰酸酯基團（來自如雙或更高官能之單體性、寡聚性或聚合性多異氰酸酯）與羥基基團（來自如雙或更高官能之單體性、寡聚性或聚合性多元醇）之反應。此類聚合

物除了該胺甲酸酯鍵聯外，亦含有其他異氰酸酯衍生之鍵聯如脲，以及存在於該多異氰酸酯成分或多元醇成分中之其他種類鍵聯（例如酯與醚鍵聯）。

本發明之聚胺甲酸酯分散劑包含至少一種式 I 之一般結構的化合物：



其中各 X 獨立為 OH、SH、COOH 或 NHR^4 ；

各 Y 獨立為 O、S 或 NR^4 ；

各 W 為 N、O 或 S；

各 R^1 獨立為 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 經取代烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{40}$ 芳基或 $\text{C}_9\text{-C}_{40}$ 經取代芳基；

R^2 包含雙官能異氰酸酯反應物 Z^1 、 Z^2 與 Z^3 ，其中有至少一個 Z^1 、至少一個 Z^2 與至少一個 Z^3 ；

各 R^3 獨立為 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基或 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 經取代烷基；

各 R^4 獨立為 $-\text{R}^3\text{-X}$ 、H、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基或 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 經取代烷基；

n 為 2 至 30 之整數；

Z^1 為一經一水性分散基團取代之雙官能異氰酸酯反應物；

Z^2 為一經一或多個可交聯基團取代之雙官能異氰酸酯反應物；以及

Z^3 為一 MW 低於 3000 之多元醇。

該聚胺甲酸酯分散劑之關鍵特性為該些可交聯基團係側接於該聚合物主鏈且連接於該聚合物鏈末端。用語「側接」意指取代基直接或經由 1 至 10 個原子之鏈聯接附於聚合物之主鏈。側接於該聚合物主鏈之可交聯基團典型為位於式 I 之 R^2 基團。特別是，在 R^2 之該 Z^2 組分為一經一或多個可交聯基團取代之多元醇。這些可交聯基團典型為羧基、羥基、胺基或巰基基團。連接至該聚合物末端之可交聯基團係以式 I 中的 X 基團代表。這些可交聯基團在與一交聯劑反應時，會提供具有優越性質之交聯顏料分散液。

式 I 之 R^2 基團包含雙官能異氰酸酯反應物 Z^1 、 Z^2 與 Z^3 ，其中有至少一個 Z^1 、至少一個 Z^2 與至少一個 Z^3 。此 R^2 基團使該聚胺甲酸酯具有明顯之疏水性鏈段區域，其可在分散顏料時發揮功效。然而不為理論所限制，這些疏水性鏈段區域可有效作為該分散劑與該顏料表面產生關聯的部分。該聚胺甲酸酯分散劑必須具有至少一個 Z^1 、至少一個 Z^2 與至少一個 Z^3 ，以滿足該聚胺甲酸酯含有水性分散基團以及可交聯基團同時側接至該聚合物主鏈與連接至該聚合物鏈末端的要求。 Z^1 、 Z^2 與 Z^3 可以任何順序摻合至該聚胺甲酸酯中。在某些情況下， Z^2 可與 Z^1 相同，而在某些其他情況下， Z^2 可與 Z^3 相同，只要有如上定義之可交聯基團在 Z^2 上。取決於該聚胺甲酸酯合成期間之添加順序，該 R^2 組分 (Z^1 、 Z^2 與 Z^3 之組合) 可為無規或嵌段。

雙官能異氰酸酯反應物(Z^2)與多元醇(Z^3)

通常 Z^2 與 Z^3 係衍生自聚烯烴，其可得自 Shell 為 KRATON LIQUID L 與得自 Mitsubishi Chemical 為 POLYTAIL H。更特定的是， Z^2 與 Z^3 可衍生自聚酯二醇、聚碳酸酯二醇、聚碳酸酯二醇與聚丙烯酸酯二醇。

合適之聚酯多元醇包括多元醇，如二元醇（三元醇可選擇性地加入），以及多元（典型為二元）羧酸之反應產物。三元醇係限制為至多約 2 重量%，以使一些支鏈可以產生但不會有明顯的交聯發生，並且可用於需要 NCO 預聚物或聚胺甲酸酯之中等程度支鏈的情況。如不使用這些多元羧酸，則可使用對應之羧酸酐或低碳醇之多元羧酸酯或者上述物質之混合物來製備該些聚酯。

該些多元羧酸可為脂族、環脂族、芳族或雜芳族或其混合物，並且它們可為經如鹵素原子取代或未經取代。下列係提出作為實例：琥珀酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、1,12-十二烷二酸、酞酸、異酞酸、偏苯三甲酸、酞酸酐、四氫酞酸酐、六氫酞酸酐、四氯酞酸酐、內亞甲四氫酞酸酐 (endomethylene tetrahydrophthalic acid anhydride)、戊二酸酐、順丁烯二酸、順丁烯二酸酐、反丁烯二酸、二聚與三聚脂肪酸如油酸，其可與單體性脂肪酸、對酞酸二甲酯與對酞酸雙二醇酯混合。

聚酯二醇典型為可與具末端羥基之聚(己二酸丁二酯)、聚(琥珀酸丁二酯)、聚(己二酸乙二酯)、聚(己二酸 1,2-丙二酯)、聚(己二酸丙二酯)、聚(琥珀酸丙二酯)、聚乳酸酯二醇與聚己內酯二醇摻合。其他末端為羥基之

聚酯二醇為共聚醚(copolyether)，其包含衍生自二醇與磺化二羧酸之重複單元並且如美國專利第 6316586 號所描述者予以製備。

含有羥基基團之聚碳酸酯包括已知者，例如得自二醇如丙二醇-(1,3)、丁二醇-(1,4)或己二醇-(1,6)、二乙二醇、三乙二醇或四乙二醇及高碳聚醚二醇，與光氣、碳酸二芳酯如碳酸二苯酯、碳酸二烷酯如碳酸二乙酯或者與環碳酸酯如碳酸乙二酯或碳酸丙二酯(propylene carbonate)反應之產物。亦合適者為聚酯碳酸酯，其得自上述聚酯或聚內酯與光氣、碳酸二芳酯、碳酸二烷酯或環碳酸酯之產物。

用於摻合之聚碳酸酯二醇係選擇性地選自由聚碳酸乙二酯二醇、聚碳酸丙二酯二醇、聚碳酸丁二酯二醇與聚碳酸己二酯所組成之群組。

含有羥基基團之聚(甲基)丙烯酸酯包括加成聚合技術領域中之普遍者，該加成聚合如陽離子聚合、陰離子聚合與自由基聚合及類似者。範例為 α - ω 二醇。這些類型二醇之一範例為以「成長」或「調控」或鏈轉移聚合方法所製備者，該些鏈轉移方法使一個羥基基團鏈接在該聚合物末端或末端附近。關於製造這些二醇之進一步實例，請參見美國專利第 6248839 與 5990245 號：

上述二醇之 MW 典型為低於 5000。 Z^3 （一種多元醇）之 MW 典型為低於 3000。

雙官能異氰酸酯反應物(Z^1)

式 I 之雙官能異氰酸酯反應物 Z^1 含有離子性或可離子化之水性分散基團。在此揭露之上下文中，用語「異氰酸酯反應物」或「異氰酸酯反應性」係包括相關技術領域中具有通常知識者所熟知可與異氰酸酯反應之基團，並且典型為包括羥基、一級胺基與二級胺基基團。用語「雙官能」意指含有兩個異氰酸酯反應性基團。

離子分散基團之實例包括羧酸鹽基團($-\text{COOM}$)、磷酸鹽基團($-\text{OPO}_3\text{M}_2$)、磷酸鹽基團($-\text{PO}_3\text{M}_2$)、磺酸鹽基團($-\text{SO}_3\text{M}$)以及四級銨基團($-\text{NR}_3\text{Q}$)，其中 M 為陽離子如單價金屬離子（例如 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 等）、 H^+ 或 NR_4^+ ； Q 為單價陰離子如氯離子或氫氧離子；並且各 R 可獨立為烷基、芳烷基、芳基或氫。這些離子分散基團之位置典型為側接於該聚胺甲酸酯主鏈。

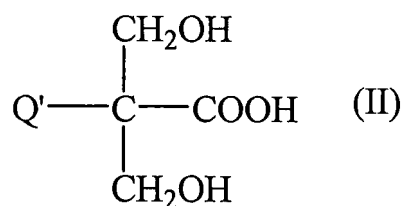
該可離子化基團一般對應於該離子基團，除了它們係在酸（如羧基 $-\text{COOH}$ ）或鹼（如一級、二級或三級胺 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NRH}$ 或 $-\text{NR}_2$ ）形式中時。在以下討論之分散/聚合物製備期間，該可離子化基團可迅速轉化為其離子形式。

在涉及含有異氰酸酯反應性基團以及離子基團或潛在性離子基團之化合物時，該異氰酸酯反應性基團典型為胺基與羥基基團。該潛在性離子基團或其對應之離子基團可為陽離子性或陰離子性，然而陰離子性基團為較佳。陰離子基團之特定實例包括羧酸鹽與磺酸鹽基團。陽離子基團之特定實例包括四級銨基團與鎰基團。

在陰離子基團取代之例子中，該基團可為羧酸基團、羧酸鹽基團、磺酸基團、磺酸鹽基團、磷酸基團與

磷酸鹽基團。該些酸鹽係藉由中和其對應之酸基團而形成，並且可在 NCO 預聚物形成過程之前、之中或之後形成。

用於結合羧基基團之合適化合物係描述於美國專利第 3479310、4108814 與 4408008 號中。含羧基基團之化合物實例為對應於式 $(\text{HO})_p\text{Q}(\text{COOH})_q$ 之羧基羧酸，其中 Q 為 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基，p 為 1 或 2，且 q 為 1 至 3。這些羧基羧酸之實例包括檸檬酸、酒石酸與羧三甲基乙酸。選擇性之二羧烷酸包括 α,α -二羧甲基烷酸，其由以下式 II 之結構所代表：



其中 Q' 為氫或 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基。此外， α,α -二羧甲基烷酸 (α,α -dimethylol alkanolic acid) 係由結構式 $\text{R}^5\text{C}-(\text{CH}_2\text{OH})_2-\text{COOH}$ 所代表，其中 R^5 為氫或 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基。這些可離子化二醇之實例包括但不限於二羧甲基乙酸、2,2'-二羧甲基丁酸、2,2'-二羧甲基丙酸(DMPA)與 2,2'-二羧甲基丁酸。合適之羧酸鹽包括 $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})-\text{NH}_2$ 與 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{Na}$ 。

用於結合至該聚胺甲酸酯之典型磺酸鹽基團包括二醇磺酸鹽，其描述於美國專利第 4108814 號。合適之二醇磺酸鹽化合物亦包括末端為羧基之共聚醚，其包含

衍生自二醇與磺化二羧酸之反應的重複單元。特別的是，該磺化二羧酸為 5-磺-異酞酸並且該二醇為 1,3-丙二醇。其他合適之磺酸鹽包括由式 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_r-\text{SO}_3\text{Na}$ 所代表者，其中 r 為 2 或 3。

當該離子安定化基團為酸時，該酸基團係以足夠提供酸基團含量給予該聚胺甲酸酯之量而結合，即熟習該項技術者所知的酸值（每克固體聚合物之 mg KOH ），該酸值對於每 1.0 克的聚胺甲酸酯至少為 6，典型為至少 10，並且更加典型為 20 毫克 KOH 。該酸值(AN)的上限為約 120，並且典型為約 100。

在本揭露之範圍中，用語「中和劑」意欲涵括所有可用於將潛在性離子性或可離子化基團轉化為離子基團的試劑種類。當使用胺作為中和劑時，產生該脛終止之鏈終止反應典型為在中和劑加入前完成，該中和劑亦可作為異氰酸酯反應性基團。

為了將陰離子基團在將其結合至預聚物之過程之前、之中或之後轉化為其鹽形式，可使用揮發性或非揮發性鹼性材料以形成該陰離子基團的相對離子。揮發性鹼為在用以移除來自水性聚胺甲酸酯分散液中之水的條件下，用於形成該陰離子基團之相對離子的鹼至少約 90% 會揮發者。非揮發性鹼為在用以移除來自水性聚胺甲酸酯分散液中之水的條件下，用於形成該陰離子基團之相對離子的鹼至少約 90% 不會揮發者。

合適之用於中和該潛在性陰離子基團的揮發性鹼性有機化合物為一級、二級或三級胺。這些胺之實例為

三甲胺、三乙胺、三異丙胺、三丁胺、N,N-二甲基-環己胺、N,N-二甲基硬脂胺、N,N-二甲基苯胺、N-甲基【口+末】啉(N-methylmorpholine)、N-乙基【口+末】啉、N-甲基哌【口+井】(N-methylpiperazine)、N-甲基吡咯啉、N-甲基哌啉、N,N-二甲基-乙醇胺、N,N-二乙基-乙醇胺、三乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、二甲基氨基丙醇、2-甲氧基乙基二甲基胺、N-羥基乙基哌【口+井】、2-(2-二甲基氨基乙氧基)-乙醇與 5-二乙基氨基-2-戊酮。

合適之非揮發性鹼包括單價金屬之烷氧化物、氫氧化物、碳酸鹽或碳酸氫鹽，單價金屬特別是鹼金屬、鋰、鈉與鉀。

當聚胺甲酸酯之陰離子基團經過中和，它們會對聚合物提供親水性並且更能使其安定分散顏料於水中。然而，理想者可為調控中和度。當聚胺甲酸酯之陰離子經過部分中和，該聚胺甲酸酯變得更為疏水性並因而吸附於顏料表面。來自該顏料分散液中之未吸附聚合物量若得以降低，則提供該聚胺甲酸酯之可交聯基團吸附於該顏料表面之有利條件，得以與交聯劑反應而無須與未吸附聚胺甲酸酯之可交聯基團競爭。該中和度典型為 40% 至 100%，並且更典型為 50% 至 70%，取決於該聚胺甲酸酯之酸值。

聚胺甲酸酯之封阻(capping)

用於終止該聚胺甲酸酯鏈之封阻劑通常為一級或二級胺、醇或巰基。在式 I 中，該封阻劑係表示為在聚胺甲酸酯上之 $X-R^3-Y$ -取代基。

封阻劑之用量應約等於在該預聚物中之自由異氰酸酯基團。在該封阻劑中來自胺之活性氫對在該預聚物中之異氰酸酯基團的比例為約 1.0:1.0 至約 3.0:1.0，更典型為約 1.0:1.0 至約 1.5:1.0，並且又更典型為約 1.0:1.0 至約 1.05:1，上述比例係基於當量。雖然任何未以胺終止之異氰酸酯基團可與其他異氰酸酯反應性官能基或水反應，但選擇封阻劑與異氰酸酯基團之比例以確保發生脲終止反應。藉由導致脲終止之聚胺甲酸酯的封阻劑選擇與量，以避免發生該聚胺甲酸酯之胺終止反應當使用其作為顆粒分散劑時，此導致較佳之分子量調控與較佳性質，並且在其加入至配方時可使處理更加容易。

任何經反應性異氰酸酯基團取代之一級或二級胺可用作為鏈終止劑。特別有用者為脂族一級或二級單胺或二胺。亦可使用較不具反應性之異氰酸酯基團如羥基、羧基與巰基。可用作為鏈終止劑之胺實例包括但不限於二乙醇胺、單乙醇胺、3-胺基-1-丙醇、異丙醇胺、N-乙基乙醇胺、二異丙醇胺、6-胺基己酸、8-胺基辛酸與 3-胺基己二酸。一種典型之異氰酸酯反應性鏈終止劑為二乙醇胺。在二乙醇胺上之羥基官能性係作為連接至該聚胺甲酸酯末端之交聯基團。

多異氰酸酯成分

合適之多異氰酸酯為含有鍵結至該異氰酸酯基團之芳族、環脂族或脂族基團者。亦可使用這些化合物之混合物。若使用芳族異氰酸酯，則環脂族或脂族異氰酸酯亦可存在。

本發明可使用任何經由二異氰酸酯與聚醚二醇、二醇或胺反應以用於製備聚胺甲酸酯的二異氰酸酯。

合適之二異氰酸酯包括但不限於二異氰酸 2,4-甲苯酯(TDI)、二異氰酸 2,6-甲苯酯、二異氰酸三甲基己二酯(TMDI)、二異氰酸 4,4'-二苯基甲烷酯(MDI)、二異氰酸 4,4'-二環己甲烷酯(H₁₂MDI)、二異氰酸 3,3'-二甲基-4,4'-聯苯酯(TODI)、二異氰酸十二烷酯(C₁₂DI)、二異氰酸間四亞甲基二甲苯酯(TMXDI)、二異氰酸 1,4-苯酯、反-環己烷-1,4-二異氰酸酯、二異氰酸 1,5-萘酯(NDI)、二異氰酸 1,6-伸己酯(HDI)、二異氰酸 4,6-二甲苯酯、二異氰酸異佛酮酯(IPDI)與上述物質之組合。

少量，以基於該二異氰酸酯之重量計典型為低於約 3 重量%之的單異氰酸酯或多異氰酸酯可用於與該二異氰酸酯之混合物中。可用之單異氰酸酯實例包括異氰酸烷酯如異氰酸十八酯與異氰酸芳酯如異氰酸苯酯。可用之多異氰酸酯實例包括三異氰酸甲苯 HDI 三聚物與聚合性 MDI。

分散劑之交聯

該聚胺甲酸酯分散劑具有可交聯官能部分並且該些部分同時側接於該聚合物主鏈且連接於該聚合物鏈之末端。該分散劑因而能夠與交聯化合物反應。下表中所提出者為在該聚合物分散劑中合適之可交聯官能基，以及可存在於該交聯化合物之伴隨之交聯基團。

可交聯基團	交聯基團
COOH	環氧化物、碳二亞胺、【口+罈】唑啉、N-羥甲基
羥基	環氧化物、矽烷、異氰酸酯、N-羥甲基
胺基	環氧化物、碳二亞胺、【口+罈】唑啉、N-羥甲基

藉由選擇合適之 Z^2 ，該可交聯基團可位於該聚合物鏈末端（式 I 中之基團 X）或可結合於該聚胺甲酸酯分散劑之 R^2 基團（在式 I 中）。這些可交聯基團之混合物亦可存在於該聚胺甲酸酯分散劑中。可用之交聯化合物為可溶或不溶於該水性媒劑中者，包括二異氰酸間四甲基二甲苯酯(TMXDI)、二異氰酸異佛酮酯(IPDI)、三羥甲基丙烷聚縮水甘油醚、聚甘油聚縮水甘油醚、【口+罈】唑啉(oxazoline)官能聚合物、水載聚碳二亞胺(waterborne polycarbodiimide)樹脂與矽烷。

該聚合物鏈上之可交聯基團對該交聯劑上之交聯基團的莫耳比例為 15:1 至 1:1.5，典型為 9:1 至 1:1.1，並且最典型為 8:1 至 1:1。在計算莫耳比例時，係包括所有該聚合物鏈上之可交聯基團與所有該交聯劑上之交聯基團。

著色劑

廣泛變化之有機與無機顏料（單獨或組合使用）可用該聚胺甲酸酯分散劑聚合物加以分散以製備墨水，特別是噴墨墨水。如本文中所用之用語「顏料」意指不溶性著色劑，其需要以分散劑加以分散並且需要在分散劑



存在下以分散性條件加工。該著色劑亦包括分散之染料。此分散方法產生安定之分散顏料。與本發明之聚胺甲酸酯分散劑一起使用之顏料不包括自分散顏料。顏料顆粒夠小以允許墨水自由流動通過該噴墨印刷裝置，特別是在射出噴嘴部分，噴嘴直徑範圍通常在約 10 微米至約 50 微米。粒徑亦會影響顏料分散液之安定性，其對於該墨水的使用壽命期間至為重要。細微顆粒之布朗運動有助於避免顆粒形成絮凝。理想者亦為使用微小顆粒以達到最高的顏色強度與光澤。有用之粒徑範圍典型為約 0.005 微米至約 15 微米。該顏料粒徑範圍典型應為約 0.005 至約 5 微米，並且最典型為約 0.005 至約 1 微米。以動態光散射法測得之平均粒徑為低於約 500 nm，典型為低於約 300 nm。

所選用之顏料可以乾燥形式或濕潤形式使用。例如，顏料通常製造於水性介質中，並且生成之顏料係以水濕壓餅(water-wet presscake)的形式獲得。在壓餅的形式中，該顏料結塊的程度較於乾燥形式中時為低。因此，水濕壓餅形式中之顏料在預混合程序中，為打散結塊所需之混合能量較乾燥形式顏料為低。代表性之商業乾燥顏料係列舉於美國專利第 5085698 號中。

具有利於噴墨墨水之顏色性質的顏料實例包括：來自顏料藍色 15:3 與顏料藍色 15:4 之青色顏料；來自顏料紅色 122 與顏料紅 202 之洋紅色顏料；來自顏料黃色 14、顏料黃色 95、顏料黃色 110、顏料黃色 114、顏料黃色 128 與顏料黃色 155 之黃色顏料；來自顏料橘色 5、顏料橘色 34、顏料橘色 43、顏料橘色 62、顏料紅色 17、

顏料紅色 49:2、顏料紅色 112、顏料紅色 149、顏料紅色 177、顏料紅色 178、顏料紅色 188、顏料紅色 255 與顏料紅色 264 之紅色顏料；來自顏料綠色 1、顏料綠色 2、顏料綠色 7 與顏料綠色 36 之綠色顏料；來自顏料藍色 60、顏料紫色 3、顏料紫色 19、顏料紫色 23、顏料紫色 32、顏料紫色 36 與顏料紫色 38 之藍色顏料；白色顏料如 TiO_2 與 ZnO ；以及黑色顏料碳黑。本文中所用之顏料名稱與縮寫為用於顏料之「C.I.」定名，其係由 Society of Dyers and Colourists, Bradford, Yorkshire, UK 所建立並且發布於 The Color Index, Third Edition, 1971。

在有機顏料的例子中，基於總墨水的重量，該墨水可含有以重量計為至多約 30% 的顏料，典型為 0.1% 至約 25%，並且更特別為 0.25% 至 10%。相較於使用有機顏料的墨水，若選用無機顏料，則該墨水會傾向於含有較高重量百分比的顏料，因為無機顏料通常具有較有機顏料為高之密度。

該聚胺甲酸酯聚合物分散劑存在之範圍基於總墨水組成物之重量典型為以重量計 0.1% 至 20%，並且更特定為 0.2% 至約 10%。

黏結劑

黏結劑為一種聚合性化合物或一種聚合性化合物之混合物，其係添加至該墨水配方中。該黏結劑可為最終印刷材料帶入特性，例如使印刷材料具有較高耐久性。在噴墨墨水中用作為黏結劑之典型聚合物包括聚胺

甲酸酯分散液與聚胺甲酸酯溶液、丙烯酸聚合物、苯乙烯丙烯酸聚合物、苯乙烯丁二烯、苯乙烯丁二烯丙烯腈、氯丁二烯橡膠、乙烯丙烯酸、乙烯乙酸乙烯酯乳液、乳膠與類似物。該黏結劑可為溶液或經安定化而為乳液，其安定化係藉由具有離子取代基如羧酸、含硫之酸、胺基團與其他類似之離子基團。亦可存在本質為非離子性之共安定劑，例如含有聚乙烯氧化物者。或者，該黏結劑可藉由外部表面活性劑而安定化。

該黏結劑可單獨使用或與其他黏結劑組合使用。該黏結劑典型為聚胺甲酸酯。

該黏結劑在墨水中的典型存在量為墨水總重量之至少 0.2 重量%。

聚胺甲酸酯分散劑之製備

本發明之聚胺甲酸酯分散劑可以單步驟混合或多步驟方法製備。該聚胺甲酸酯在其使用作為分散劑前之物理形式為水性分散液。在該單步驟混合方法中，異氰酸酯終止之聚胺甲酸酯係藉由混合 Z^1 、 Z^2 與 Z^3 於溶劑中，接著加入二異氰酸酯至該混合物中而製備。此反應係在約 40°C 至約 100°C 進行，並且典型為約 50°C 至約 90°C。異氰酸酯對異氰酸酯反應性基團 (Z^1 、 Z^2 與 Z^3) 的比例為約 1.3:1 至約 1.05:1，並且更典型為約 1.25:1 至約 1.1:1。當達到異氰酸酯含量之目標百分比時，加入一級或二級胺封阻劑。而後經由在高剪切操作下加入去離子水，而將該聚胺甲酸酯溶液轉化為水性分散液。若存在揮發物溶劑，則在減壓下將其蒸餾。

該 NCO 官能性之預聚物應實質上為線性，並且此可藉由以下方式達到，即將該預聚物起始成分之平均官能性維持在或低於 2:1。

在該多步驟方法中，聚胺甲酸酯係藉由將 Z^1 反應物溶於溶劑中，接著加入二異氰酸酯至該混合物中而製備。一旦達到異氰酸酯含量目標之起始百分比，即加入 Z^2 與 Z^3 成分。此反應係在約 40°C 至約 100°C 進行，並且典型為約 50°C 至約 90°C。異氰酸酯對異氰酸酯反應性基團的典型比例為約 1.3:1 至約 1.05:1，並且更典型為約 1.25:1 至約 1.1:1。或者，該 Z^2 與 Z^3 反應物可在該第一步驟中反應，並且該 Z^1 反應物可在異氰酸酯含量目標之起始百分比達到後加入。當達到異氰酸酯含量之最終目標百分比時，加入封阻劑。而後經由在高剪切操作下加入水，而將該聚胺甲酸酯溶液轉化為水性聚胺甲酸酯分散液。若存在揮發物溶劑，則在減壓下將其蒸餾。

催化劑對於該聚胺甲酸酯之製備而言並非必要，但可在大規模製造方法中提供效益。最廣泛使用之催化劑為三級胺或有機錫化合物如辛酸錫、二辛酸二丁基錫與二月桂酸二丁基錫。

用於後續轉化為分散液之聚胺甲酸酯，其製備係藉由使用溶劑而得到幫助。合適之溶劑為可與水互溶，且對異氰酸酯及其他用於形成該聚胺甲酸酯之反應物為惰性者。若所欲者為製備無溶劑分散液時，則所用之溶劑應具有足夠揮發性以使其可藉由蒸餾而移除。可用於實施本發明之典型溶劑為丙酮、甲基乙基酮、甲苯與

N-甲基吡咯酮。或者，該聚胺甲酸酯可在具有低於 5% 之溶劑的熔體中製備。

具有混合 NCO 反應性基團之化合物或聚合物的混合物亦可用於製備本發明之聚胺甲酸酯。

用於製備該含 NCO 之預聚物的處理條件係為熟習該項技術者所熟知。該處理完成之含 NCO 預聚物應具有以重量計約 1 至約 20% 的異氰酸酯含量，典型為約 1 至約 10%，此係基於預聚物固體之重量。

如上所述，必須中和足量之離子基團，以使生成之聚胺甲酸酯可在親水性與疏水性間具有適當的平衡。該中和度典型為 40% 至 100%，並且更典型為 50% 至 70%，取決於該聚胺甲酸酯之酸值。

用於將該酸基團轉化為鹽基團之合適中和劑包括三級胺、鹼金屬陽離子與氨。中和劑可為經三烷基取代之三級胺，例如三乙基胺、三丙基胺、二甲基環己基胺、二甲基乙醇胺與三乙醇胺及二甲基乙基胺。經取代之胺如二乙基乙醇胺或二乙醇甲基胺亦為可用之中和劑。

中和反應可在本方法之任何時點發生。典型之程序包括使該預聚物至少進行某些中和反應，而後在水中並於額外中和劑存在下進行鏈延伸/終止。

用於終止該聚胺甲酸酯鏈之封阻劑通常為一級或二級胺、醇或巰基。封阻劑之用量應約等於在該預聚物中之自由異氰酸酯基團。在該封阻劑中來自胺之活性氫與在該預聚物中之異氰酸酯基團的比例為約 1.0:1.0 至約 3.0:1.0，更典型為約 1.0:1.0 至約 1.5:1.0，並且又更典型為約 1.0:1.0 至約 1.05:1，上述比例係基於當量。

將得自上述方法之聚胺甲酸酯轉化為水性分散液之反應係藉由加入去離子水而完成。若需要，之後可藉由在減壓下蒸餾將溶劑部分或實質上移除。最終產物為安定之水性聚胺甲酸酯分散液，其具有以重量計至多為60%的固體含量，典型為以重量計約10%至約60%，並且更典型為以重量計約20%至約45%。然而，總是可能將該分散液稀釋至任何所欲之最低固體含量。可藉由使樣品在一烘箱中於150°C乾燥2小時並比較乾燥前後之重量，而測定所得分散液之固體含量。其粒徑一般小於約1.0微米，並且典型為介於約0.01至約0.5微米。其平均粒徑應小於約0.5微米，並且典型為介於約0.01至約0.3微米。此微細之粒徑增進該分散顆粒之安定性。

顏料分散液之製備

用於本發明之顏料分散液可使用任何該項技術領域中已知的現有研磨技術而製備。大多數研磨方法使用兩段式程序，先用第一混合步驟接著用第二磨碎步驟。該第一步驟包含混合所有成分，即顏料、分散劑、液體載體、中和劑與任何選擇性之添加劑，以提供混滲之「預混物」。典型為先加入所有液體成分，接著為該分散劑，最後為該顏料。通常在攪拌混合容器中進行混合，並且高速分散器(HSD)係特別適用於該混合步驟。將Cowels型刀片附接至該HSD並且在500 rpm至4000 rpm操作，並且更典型為2000 rpm至3500 rpm，而提供最佳剪切效果以達到所欲之混合。在上述條件進行15至120分鐘的混合後，通常會達到合適的混合效果。

該第二步驟包含磨碎該預混物以產生顏料分散液。磨碎作業典型為涉及介質研磨方法，雖然亦可使用其他磨碎技術。在本發明中，係使用一由 Eiger Machinery Inc., Chicago, Illinois 製造之實驗室級 Eiger Minimill (Model M250, VSE EXP)。藉由將約 820 克的 0.5 YTZ® 氧化鋯介質倒入該研磨器中以達成磨碎。其研磨盤係在介於 2000 rpm 與 4000 rpm 間之速度操作，並且典型為介於 3000 rpm 與 3500 rpm 間。該分散液係使用再循環式磨碎程序加工，並且通過該研磨機的流速典型為介於 200 至 500 克/分鐘間，而更典型為在 300 克/分鐘。該研磨可使用階段式程序進行，在該程序中一部分溶劑係自該磨碎程序排出，並且在研磨完成後加回。此程序目的在達到最佳流變性而最大化磨碎效率。溶劑在研磨期間之排出量係隨分散液而變化，典型為每一批量介於 200 至 400 克間而總量為 800 克。本發明之分散液典型為經過總共 4 小時的研磨。

對黑色分散液而言，可使用一利用微流體化器 (Microfluidizer) 的替代程序。微流體化係為非介質式的研磨程序，其係藉由在高壓下使顏料強行通過噴嘴而進行研磨。顏料分散液典型為在 15,000 psi 加工並且流速為 400 克/分鐘，總共經由 12 個通道通過該研磨器。在實例之黑色分散液的製造過程中，係使用實驗室級 (Model M-110Y，得自 Microfluidics of Newton, Massachusetts) 高壓氣動微流體化器，其具有鑽石 Z 腔室。

填料、塑化劑、顏料、碳黑、矽膠、其他聚合物分散液與已知的均染劑、潤濕劑、消泡劑、安定劑與其他已知用於所欲之終端用途的添加劑，亦可結合至該分散液中。

交聯顏料分散液之製備

在該交聯步驟中，交聯化合物係與上述製備之該顏料混合，此混合係在室溫或升溫下進行 6 小時至 8 小時。為促進該交聯反應，理想為加入催化劑。有用之催化劑可為可溶或不溶於液體中者，並且可依該交聯反應加以選擇。某些合適之催化劑包括二月桂酸二丁基錫 (DBTDL)、三丁胺(「TBA」)與二甲基十二烷基胺。在該交聯反應完成後，該交聯分散液之 pH 可調整至至少約 8.0，更典型為介於 8.0 與 12.0 間，並且最典型為介於 8.0 與 11.0 間（若需要時）。選擇性地，該分散液可使用該項技術領域中已知的現有過濾程序進一步加工。該分散液可使用超過濾技術加工，以從該分散液中移除共溶劑與其他污染物、離子或雜質。而後可測定各分散液之 pH、導電度、黏度與粒徑。在證明所使用之分散劑效用時，分散液的安定性被視為是重要特性。

填料、塑化劑、顏料、碳黑、矽膠、其他聚合物分散液與已知的均染劑、潤濕劑、消泡劑、安定劑與其他已知用於所欲之終端用途的添加劑，亦可結合至該分散液中。

墨水媒劑

此揭露之顏料墨水典型為包含水性墨水媒劑（亦已知為水性載體介質）、該水性分散液與其他選擇性成分。

該墨水媒劑係為該水性分散液與選擇性添加劑之液體載體（或介質）。用語「水性墨水媒劑」係指墨水媒劑，其包含水或水與一或多種有機水溶性媒劑組分之混合物，一般稱為共溶劑或保濕劑。合適混合物之選擇取決於特定應用之需求，例如所欲之表面張力與黏度、所選用之顏料、該顏料噴墨墨水之乾燥時間與印刷該墨水之紙張種類。某些時候在該項技術領域中，當共溶劑可幫助墨水浸透並乾燥於印刷基材上時，其稱為浸透劑。

水溶性有機溶劑與保濕劑之實例包括：醇、酮、酮醇、醚與其他如硫二甘醇、環丁碲、2-吡咯啉酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮與己內醯胺；二醇如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、伸丙二醇、丁二醇與己二醇；氧乙烯(oxyethylene)或氧丙烯(oxypropylene)之加成聚合物如聚乙二醇、聚丙二醇與類似者；三醇如甘油與1,2,6-己三醇；多元醇之低碳烷基醚如乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚；多元醇之低碳二烷基醚如二乙二醇二甲醚或二乙醚；脲與經取代脲。

水與多元醇（如二乙二醇）之混合物係為典型之水性墨水媒劑。在水與二乙二醇之混合物的例子中，該墨水媒劑通常含有30%的水與70%的二乙二醇至95%的水與5%的二乙二醇，更典型為60%的水與40%的二乙二醇至95%的水與5%的二乙二醇。百分比係基於該墨

水媒劑之總重量。水與丁基卡必醇(butyl carbitol)之混合物亦為有效之墨水媒劑。

墨水中之墨水媒劑量的範圍基於該墨水之總重量典型為以重量計 70%至 99.8%，並且更典型為 80%至 99.8%。

藉由納入表面活性劑或浸透劑如二醇醚與 1,2-烷二醇，該墨水媒劑可製成為具有快速浸透(快乾)性質。二醇醚包括乙二醇單丁醚、二乙二醇單正丙醚、乙二醇單異丙醚、二乙二醇單異丙醚、乙二醇單正丁醚、乙二醇單三級丁醚、二乙二醇單正丁醚、三乙二醇單正丁醚、二乙二醇單三級丁醚、1-甲基-1-甲氧基丁醇、丙二醇單三級丁醚、丙二醇單正丙醚、丙二醇單異丙醚、丙二醇單正丁醚、二丙二醇單正丁醚、二丙二醇單正丙醚與二丙二醇單異丙醚。典型之 1,2-烷二醇為 C₄-C₆ 烷二醇且以 1,2-己二醇為最典型者。合適之表面活性劑包括乙氧基化之乙炔二醇(例如來自 Air Products 之市售 Surfynol®系列)、乙氧基化之烷基一級醇(例如來自 Shell 之市售 Neodol®系列)與二級醇(例如來自 Union Carbide 之市售 Tergitol®系列)、磺琥珀酸酯(例如來自 Cytec 之市售 Aerosol®系列)、有機聚矽氧(例如來自 Witco 之市售 Silwet®系列)以及氟表面活性劑(例如來自 DuPont 之市售 Zonyl®系列)。

二醇醚與 1,2-烷二醇之添加量範圍典型為以重量計 1%至 15%，並且更典型為 2%至 10%，此係基於該墨水之總重量。表面活性劑之用量典型為以重量計 0.01%

至 5%，並且更典型為 0.2%至 2%，此係基於該墨水之總重量。

除生物劑可用以抑制微生物的生長。

顏料噴墨墨水之表面張力範圍典型為在 25°C 下約 20 mN.m⁻¹ 至約 70 mN.m⁻¹。黏度在 25°C 時可高達 30 mPa.s，但典型為稍微較低。該墨水之物理性質相容於廣泛範圍之射出條件、材料構造與噴嘴之形狀與大小。該墨水應具有優良之長期儲存安定性，因此不會明顯阻塞噴墨裝置。進一步，該墨水不應腐蝕其所接觸之該噴墨印刷裝置零件，並且基本上應為無味無毒。

雖然未限定用於任何特定黏度範圍或印刷頭，但本揭露之墨水特別適用於較低黏度之應用。因此本揭露之墨水黏度（在 25°C 時）可低於約 7 mPa.s，或低於約 5 mPa.s，並且更有利的是低於約 3.5 mPa.s。

下列實例說明本發明但不對本發明造成限制。

實例

聚胺甲酸酯之反應程度

該聚胺甲酸酯之反應程度係藉由以二丁基胺滴定而測定，藉以偵測該異氰酸酯含量(NCO%)，此為用於胺甲酸酯化學中之普遍方法。

在此方法中，使該含預聚物之異氰酸酯樣品與已知量之二丁基胺溶液反應，且殘餘之胺係以 HCl 水溶液反滴定。

粒徑量測

該聚胺甲酸酯分散液、顏料與墨水之粒徑係藉由動態光散射法以 Microtrac® UPA 150 分析儀測得，該分析儀係來自 Honeywell/Microtrac (Montgomeryville PA)。

此技術係基於顆粒速度分布與粒徑間的關係。雷射產生之光被各個顆粒散射並因顆粒之布朗運動而產生都卜勒(Doppler)偏移。將偏移與未偏移之光的頻率差強化、數位化並加以分析，以得到粒徑分布。結果以 D50 與 D95 記述之。

固體含量測量

無溶劑聚胺甲酸酯分散液之固體含量係以水分分析儀(Model MA50 from Sartorius)測量。對於含有高沸點溶劑如 NMP、四乙二醇、二甲基醚、環丁砜之聚胺甲酸酯分散液，其固體含量係藉由在設定在 150°C 之烘箱中烘烤 180 分鐘前後的重量差而測定。

聚胺甲酸酯分散劑 1 (以 DEA 終止之 TMXDI/UH-50/DMPA)

在乾燥無鹼無酸且配備添加漏斗、冷凝器與攪拌器的 2 升燒瓶中，於氮氣氛下加入 Eternacoll® UH-50 (117.0 g)、二羥甲基丙酸(87.0 g)與環丁砜(220.0 g)。將內容物加熱至 115°C 並在氮氣沖洗下混合 30 分鐘。而後將溫度降低至 60°C，並經由添加漏斗加入 DBTDL (0.08 g)，接著加入 TMXDI (238.0 g)。以環丁砜(15.0 g)將添加漏斗內的殘餘 TMXDI 潤洗至燒瓶中。使經攪拌之反應物質放熱。當放熱減緩時，將溫度維持在 100°C 同時

監測異氰酸酯含量直到其達到 1.06%。將溫度降低至 60 °C。經由添加漏斗在燒瓶中加入 DEA (18.04 g)，接著以環丁砜(5.0 g)將添加漏斗內之殘餘 BMEA 潤洗至燒瓶中。將混合物維持在 60°C 下 90 分鐘。將 45% KOH 在水(56.56 g)中之溶液與額外之去離子水(776.87 g)在 5 分鐘期間加入，以得到 70%在水中之經中和之聚胺甲酸酯樹脂。使其攪拌並冷卻至室溫以提供具有 27.49%固體之聚胺甲酸酯分散液，並且其酸值測得為 79.03 mg KOH/克聚合物。

聚胺甲酸酯黏結劑 1 (以 BMEA 終止的 IPDI/T650/DMPA)

在乾燥無鹼無酸且配備添加漏斗、冷凝器與攪拌器的 2 升燒瓶中，於氮氣氛下加入 Terathane® 650 (291.5 g)、二羥甲基丙酸(61.85 g)、四乙二醇二甲醚(tetraglyme) (482.59 g)與 DBTDL (0.04 g)。將內容物加熱至 40°C 並在氮氣沖洗下混合 30 分鐘。經由添加漏斗將 IPDI (222.86 g)在 60 分鐘期間加入。以四乙二醇二甲醚(9.6 g)將添加漏斗內之殘餘 IPDI 潤洗至燒瓶中。使經攪拌之反應物質放熱至 50°C，但不超過 53°C，同時監測異氰酸酯含量直到其達到 0.84%。經由添加漏斗在燒瓶中加入 BMEA (20.94 g)。將混合物維持在 50°C 下 90 分鐘。將 45% KOH 在水(57.5 g)中之溶液與額外之去離子水(1372.4 g)在 5 分鐘期間內加入，以得到在水中之分散聚胺甲酸酯樹脂。使其攪拌並冷卻至室溫以提供具有

24.17%固體之聚胺甲酸酯分散液，並且其酸值測得為 45.0 mg KOH/克聚合物。

顏料分散液 K1 之製備

下列程序係用於使用 Nipex 180 與分散劑 1 來製備一黑色顏料分散液。使用微流體化器，將預混物製備為典型具有 20-30%顏料負載，並且其目標分散劑水準係選擇在顏料/分散劑(P/D)比例為 2.0。P/D 為 2.0 係對應於 40%分散劑水準(在顏料上)。將共分散劑(在 Dowanol DPM 中之 Surfynol 104，其 P/D = 100)加入至總分散液配方中以利於顏料濕潤以及分散劑在預混物階段中的溶解，以便於研磨期間的磨碎操作。分散劑 1 係以 KOH 預中和以增進可溶性並且利於溶入水中。將 6.91 g 之 45% KOH 水溶液加入。在預混與研磨階段，將去離子水(1200 g)加入以調整黏度與控制溫度。在研磨階段完成後，將剩餘之去離子水(450.0 g)排出加入並充分混合。最終顏料分散液含有 23.15 %的固體。

使用超過濾方法將顏料分散液純化，以移除共溶劑與過剩的分散劑並且濾除其他可能存在之雜質。在完成後，將分散液中之顏料水準降低至約 10 至 15%。使用聚胺甲酸酯分散劑 1 來製備單一之黑色分散液，其列示於表 1。

表 1

顏料分 散液	顏料	顏料/ 分散劑	聚胺甲酸酯 分散劑編號	粒徑	
				D50 (nm)	D95 (nm)
K1	Nipex 180	2	1	107	185



交聯顏料分散液 XL-K1 之製備

在此交聯步驟中，將 Denacol® 321 與顏料分散液 K1 其中一者混合，並在介於 60℃ 與 80℃ 之溫度下加熱並高效攪拌 6-8 小時。在該交聯反應完成後，若需要時將 pH 調整至至少約 8.0。交聯顏料分散液 XL-K1 之組成係歸納於表 2。

表 2

交聯分散液	顏料分散液	可交聯基團	交聯化合物
XL-K1	K1	COOH、OH	Denacol® 321

墨水製備與安定性測試

藉由熟習該項技術者已知之現有方法，使用交聯分散液 XL-K1 以及聚胺甲酸酯黏結劑 1 製備墨水。亦製備無聚胺甲酸酯黏結劑 1 存在之對照墨水。本發明墨水係藉由常規操作使用適於噴墨墨水配方之典型墨水媒劑來進行加工，該墨水配方目標為在最終墨水中有以重量計 3% 的交聯分散液 XL-K1 與以重量計 1% 的聚胺甲酸酯黏結劑 1。以相同方式製作對照墨水，但不含有任何聚胺甲酸酯黏結劑 1。

如下表 3 所示，以交聯黑色分散液 1 以及黏結劑製成之墨水相較於對照墨水（無黏結劑存在），在印刷時通常會顯示較低之光學密度、較佳抗汙漬與抗螢光筆汙跡性質。當以 Xerox 4200 印刷時，在含有黏結劑之墨

水與未含有黏結劑之墨水間，未觀察到有光學密度、抗
汙漬與抗螢光筆汙跡性質之變化。

表 3

紙	墨水	光學 密度	汙漬*	螢光筆汙跡#			
				10 分鐘	1 小時	10 分鐘	1 小時
HP Bright White	XL-K1，無黏 結劑	1.32	3	4	4	2	2
	XL-K1，1% 黏結劑 1	1.25	4	4	4	2	3
HP Multipurpose	XL-K1，無黏 結劑	1.34	2	3	3	1	1
	XL-K1，1% 黏結劑 1	1.22	3	4	4	1	2
Xerox 4200	XL-K1，無黏 結劑	0.84	4	5	5	4	4
	XL-K1，1% 黏結劑 1	0.84	4	5	5	4	4
HP Brochure	XL-K1，無黏 結劑	1.67	3	4	4	3	3
	XL-K1，1% 黏結劑 1	1.44	4	5	5	4	4

- * 目視汙漬評級
- 0 – 大量墨水被拭除
 - 2 – 嚴重汙漬
 - 3 – 中等汙漬
 - 4 – 極淡汙漬
 - 5 – 無可見汙漬

目視螢光筆汙跡評級



- 0 -墨水因螢光筆條紋而被大量移除
- 1 -嚴重汙跡，明顯顏色轉移，可能對條紋造成某些損害
- 2 -明顯汙跡，觸及條紋間的全幅寬度區域
- 3 -中等汙跡，可能為螢光筆的全幅寬度，但顏色較淡
- 4 -輕微汙跡，狹窄且未觸及隔壁條紋
- 5 -無可見汙跡

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：100130868

※ 申請日：100.8.29

※IPC 分類：C09D 11/10 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

包含交聯顏料分散液與一聚合性黏結劑之噴墨墨水

INK-JET INK COMPRISING CROSS-LINKED

PIGMENT DISPERSION AND A POLYMERIC BINDER

二、中文發明摘要：

本揭露提供一種噴墨墨水，其含有一水性墨水媒劑、一水性分散液與一聚合性黏結劑。該水性分散液含有一著色劑與一聚胺甲酸酯分散劑，其中該聚胺甲酸酯分散劑係以一具有可交聯基團之聚合物製成，該可交聯基團係與一交聯劑交聯。

三、英文發明摘要：

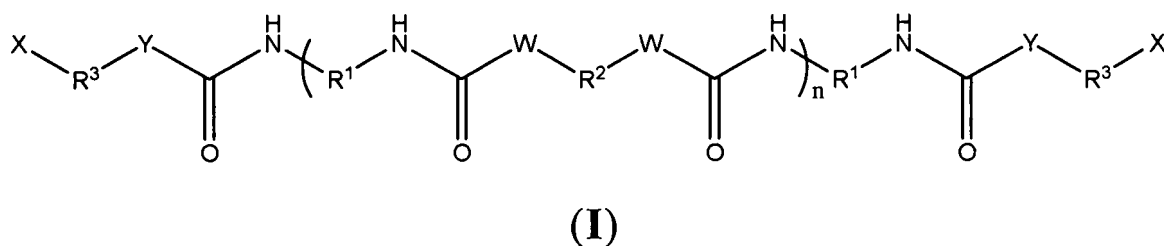
The present disclosure provides an ink-jet ink containing an aqueous ink vehicle, an aqueous dispersion and a polymeric binder. The aqueous dispersion contains a colorant and a polyurethane dispersant, wherein the polyurethane dispersant is made with a polymer having cross-linkable moieties that are cross-linked with a cross-linking agent.

七、申請專利範圍：

1. 一種噴墨墨水，其包含一水性墨水媒劑、一水性顏料分散液與一聚合性黏結劑，其中該水性顏料分散液包含一著色劑與一聚胺甲酸酯分散劑，並且該聚合性黏結劑係對該著色劑不具反應性，而且其中該聚胺甲酸酯分散劑係包含一具有以下之聚合物：

(a) 一水性分散基團(moiety)，以及

(b) 一與一交聯劑交聯之可交聯基團(moiety)，其中該可交聯基團係側接於該聚合物主鏈且連接於該聚合物鏈末端；其中該聚胺甲酸酯分散劑包含至少一種式 I 之一般結構的化合物：



其中各 X 獨立為 OH、SH、COOH 或 NHR^4 ；

各 Y 獨立為 O、S 或 NR^4 ；

各 W 為 N、O 或 S；

各 R^1 獨立為 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 經取代烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{40}$ 芳基或 $\text{C}_9\text{-C}_{40}$ 經取代芳基；

R^2 包含雙官能異氰酸酯反應物 Z^1 、 Z^2 與 Z^3 ，其中有至少一個 Z^1 、至少一個 Z^2 與至少一個 Z^3 ；

各 R^3 獨立為 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基或 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 經取代烷基；

各 R^4 獨立為 $-\text{R}^3-\text{X}$ 、H、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基或 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 經取代烷基；

n 為 2 至 30 之整數；

Z^1 為一經一水性分散基團取代之雙官能異氰酸酯反應物；

Z^2 為一經一或多個可交聯基團取代之雙官能異氰酸酯反應物；以及

Z^3 為一 MW 低於 3000 之多元醇。

2. 如請求項 1 所述之墨水，其中該聚合性黏結劑為一或多個選自由以下所組成之群組的成員：聚胺甲酸酯、丙烯酸聚合物、苯乙烯丙烯酸聚合物、苯乙烯丁二烯、苯乙烯丁二烯丙烯腈、氯丁二烯橡膠、乙烯丙烯酸共聚物、乙烯乙酸乙酯以及其混合物。
3. 如請求項 2 所述之墨水，其中該交聯劑為一或多個選自由以下所組成之群組的成員：環氧化物、異氰酸酯、碳二亞胺、*N*-羥甲基、【口+罅】唑啉、矽烷以及其混合物。
4. 如請求項 3 所述之墨水，其中 Z^1 為一經該水性分散基團取代之多元醇。
5. 如請求項 4 所述之墨水，其中 Z^2 為一經一或多個可交聯基團取代之多元醇。
6. 如請求項 5 所述之墨水，其中該水性分散基團係由一或多個羧基基團所組成。

7. 如請求項 6 所述之墨水，其中該可交聯基團係由一或多個羧基基團所組成。
8. 如請求項 7 所述之墨水，其中 Y 為 NR^4 。
9. 如請求項 8 所述之墨水，其中該聚合性黏結劑為聚胺甲酸酯。
10. 如請求項 3 所述之墨水，其中 X 為 OH。
11. 如請求項 10 所述之墨水，其中 Z^1 為一經該水性分散基團取代之多元醇。
12. 如請求項 11 所述之墨水，其中 Z^2 為一經一或多個可交聯基團取代之多元醇。
13. 如請求項 12 所述之墨水，其中該聚合性黏結劑為聚胺甲酸酯。
14. 如請求項 3 所述之墨水，其中 X 為 NHR^4 。
15. 如請求項 14 所述之墨水，其中 Z^1 為一經該水性分散基團取代之多元醇。
16. 如請求項 15 所述之墨水，其中 Z^2 為一經一或多個可交聯基團取代之多元醇。

17. 如請求項 16 所述之墨水，其中該聚合性黏結劑為聚胺甲酸酯。
18. 如請求項 3 所述之墨水，其中 Y 為 NR^4 。
19. 如請求項 18 所述之墨水，其中 Z^1 為一經該水性分散基團取代之多元醇。
20. 如請求項 19 所述之墨水，其中 Z^2 為一經一或多個可交聯基團取代之多元醇。
21. 如請求項 20 所述之墨水，其中該聚合性黏結劑為聚胺甲酸酯。
22. 如請求項 3 所述之墨水，其中 R^4 為 $-\text{R}^3-\text{X}$ 並且該聚合性黏結劑為聚胺甲酸酯。
23. 如請求項 22 所述之墨水，其中各 W 為 O。
24. 如請求項 22 所述之墨水，其中各 W 為 N。
25. 如請求項 3 所述之墨水，其中該可交聯基團對該交聯劑的莫耳比例為 15:1 至 1:1.5。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（無）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無