



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101939385 A

(43) 申请公布日 2011. 01. 05

(21) 申请号 200880126493. 6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2008. 12. 05

C09B 67/08 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C09D 11/00 (2006. 01)

61/005, 708 2007. 12. 07 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 08. 09

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/013455 2008. 12. 05

(87) PCT申请的公布数据

W02009/075802 EN 2009. 06. 18

(71) 申请人 卡伯特公司

地址 美国马萨诸塞州

(72) 发明人 保罗·S·帕隆博 戴夫·S·波普

约翰·马修

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 宋莉

权利要求书 2 页 说明书 20 页

(54) 发明名称

制备颜料组合物的方法

(57) 摘要

本发明涉及制备颜料组合物的方法, 该方法包括将至少一种多元胺、至少一种颜料、以及至少一种具有至少一个羧酸基团或其盐的聚合物组合的步骤。本发明公开了该方法的各种实施方式。本发明进一步涉及颜料组合物及其用途, 例如喷墨油墨组合物。

1. 制备颜料组合物的方法,包括如下步骤:
 - i) 将多元胺和颜料组合以形成经涂覆的颜料;和
 - ii) 将所述经涂覆的颜料和至少一种具有至少一个羧酸基团或其盐的聚合物组合以形成颜料组合物,其中所述聚合物为聚合物熔体的形式。
2. 权利要求1的方法,其中所述多元胺为在第一溶剂中的溶液的形式,且其中所述方法进一步包括去除所述第一溶剂以形成所述经涂覆的颜料的步骤,其中所述第一溶剂为非水性溶剂。
3. 权利要求1的方法,其中所述颜料为该颜料在第二溶剂中的分散体的形式,且其中所述方法进一步包括去除所述第二溶剂以形成所述经涂覆的颜料的步骤,其中所述第二溶剂为水性溶剂。
4. 权利要求1的方法,其中所述颜料为改性碳产品,其包括连接有至少一个有机基团的碳产品,且其中所述有机基团包括至少一个烷基胺基团。
5. 权利要求1的方法,其中所述聚合物熔体包括具有至少一个羧酸基团或其盐的第一聚合物以及具有至少一个羧酸基团或其盐的第二聚合物,其中所述第一聚合物具有约20~约100的酸值且其中所述第二聚合物具有约110~约400的酸值。
6. 权利要求1的方法,其中所述聚合物熔体包括具有至少一个羧酸基团或其盐的第一聚合物以及具有至少一个能够与氨基反应的非羧酸基团或其盐的第二聚合物。
7. 权利要求1的方法,其中将所述经涂覆的颜料和所述聚合物熔体在高强度混合条件下组合。
8. 权利要求1的方法,其中所述经涂覆的颜料包括吸附到所述颜料上的所述多元胺。
9. 权利要求1的方法,其中所述经涂覆的颜料包括所述多元胺和所述颜料的反应产物。
10. 权利要求1的方法,其中所述颜料组合物包括所述经涂覆的颜料和所述聚合物的反应产物。
11. 制备颜料组合物的方法,包括如下步骤:
 - i) 将多元胺和颜料组合以形成经涂覆的颜料;
 - ii) 将所述经涂覆的颜料和至少一种具有至少一个羧酸基团或其盐的聚合物组合以形成混合物,和
 - iii) 将所述混合物加热至足以使所述聚合物熔融的温度以形成所述颜料组合物。
12. 制备颜料组合物的方法,包括如下步骤:
 - i) 形成具有至少一个羧酸基团或其盐的聚合物的熔体;和
 - ii) 将多元胺和颜料以任意顺序加入到所述聚合物的熔体中以形成所述聚合物组合物。
13. 制备颜料组合物的方法,包括如下步骤:
 - i) 将具有至少一个羧酸基团或其盐的聚合物、多元胺和颜料以任意顺序组合以形成混合物;和
 - ii) 将该混合物加热至足以使所述聚合物熔融的温度以形成所述聚合物组合物。
14. 颜料组合物,其包括经涂覆的颜料和至少一种具有至少一个羧酸基团或其盐的聚合物的组合产物,其中所述经涂覆的颜料包括多元胺和颜料的组合产物。

15. 权利要求 14 的颜料组合物,其中所述经涂覆的颜料和所述聚合物的组合产物包括所述经涂覆的颜料和所述聚合物的反应产物。

16. 权利要求 14 的颜料组合物,其中所述多元胺和所述颜料的组合产物包括吸附到所述颜料上的所述多元胺。

17. 权利要求 14 的颜料组合物,其中所述多元胺和所述颜料的组合产物包括所述多元胺和所述颜料的反应产物。

18. 权利要求 14 的颜料组合物,其中所述颜料组合物包括吸附有或连接有至少一种已反应的聚合物的颜料,其中所述已反应的聚合物的重均分子量为所述聚合物的重均分子量的至少 10 倍大。

19. 权利要求 14 的颜料组合物,其中所述颜料组合物包括吸附有或连接有至少一种已反应的聚合物的颜料,其中所述已反应的聚合物以基于所述颜料组合物总重量的约 20 重量%~约 50 重量%的量存在。

20. 喷墨油墨组合物,其包含:a) 液体载色剂和 b) 包括经涂覆的颜料和至少一种具有至少一个羧酸基团或其盐的聚合物的组合产物的颜料组合物,其中所述经涂覆的颜料包括多元胺和颜料的组合产物。

21. 权利要求 20 的喷墨油墨组合物,其中所述经涂覆的颜料和所述聚合物的组合产物包括所述经涂覆的颜料和所述聚合物的反应产物。

22. 权利要求 20 的喷墨油墨组合物,其中所述多元胺和所述颜料的组合产物包括吸附到所述颜料上的所述多元胺。

23. 权利要求 20 的喷墨油墨组合物,其中所述多元胺和所述颜料的组合产物包括所述多元胺和所述颜料的反应产物。

24. 权利要求 20 的喷墨油墨组合物,其中所述颜料组合物包括吸附有或连接有至少一种已反应的聚合物的颜料,其中所述已反应的聚合物的重均分子量为所述聚合物的重均分子量的至少 10 倍大。

25. 权利要求 20 的喷墨油墨组合物,其中所述颜料组合物包括吸附有或连接有至少一种已反应的聚合物的颜料,其中所述已反应的聚合物以基于所述颜料组合物总重量的约 20 重量%~约 50 重量%的量存在。

制备颜料组合物的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及制备包含颜料和聚合物的颜料组合物的方法以及所得颜料组合物和包含该颜料组合物的喷墨油墨组合物。

背景技术

[0002] 喷墨油墨组合物通常由起到载体作用的载色剂 (vehicle) 以及着色剂 (例如染料或颜料) 组成。还可引入添加剂和 / 或助溶剂以调节喷墨油墨以获得所需的总体性能性质。

[0003] 通常,单独的颜料不能容易地分散在液体载色剂中。已开发了可提供可用在喷墨印刷中的稳定的颜料分散体的各种技术。例如,可将分散剂添加到颜料中以改善其在特定介质中的分散性。分散剂的实例包括水溶性聚合物和表面活性剂。典型地,这些聚合物分散剂具有小于 20,000 的分子量以保持溶解性并由此保持颜料稳定性。

[0004] 颜料表面含有多种不同的官能团,且所存在基团的类型取决于颜料的具体类别。已经开发了若干种将材料并且特别是聚合物接枝到这些颜料的表面上的方法。例如,已经表明可以将聚合物附着到含有表面基团例如酚基和羧基的炭黑上。然而,一般无法应用依赖于颜料表面固有官能性的方法,因为不是所有的颜料都具有相同的特定官能团。

[0005] 还开发了这样的制备改性颜料产品的方法:其可以提供具有多种不同附着官能团的颜料。例如,美国专利 No. 5,851,280 公开了将有机基团附着到颜料上的方法,包括例如通过其中所述有机基团成为重氮盐一部分的重氮反应进行附着。

[0006] 还描述了制备改性颜料包括附着有聚合物型基团的改性颜料的其它方法。例如,PCT 公布 No. W001/51566 公开了通过使第一化学基团和第二化学基团反应以形成附着有第三化学基团的颜料而制造改性颜料的方法。还描述了含有这些颜料的油墨组合物,包括喷墨油墨。而且,美国专利 No. 5,698,016 公开了包含两亲性离子和含有连接有至少一个有机基团的碳的改性碳产品的组合物。该有机基团具有与该两亲性离子相反的电荷。还公开了结合有这种组合物的水性和非水性的油墨以及涂料组合物,包括喷墨油墨组合物。另外,美国专利 No. 6,458,458 中描述了经聚合物涂覆的碳产物和它们的制备方法,美国专利公布 No. 2006/0178447 中描述了多层颜料和它们的制备方法。

[0007] 尽管这些方法提供连接有基团的改性颜料,但是仍然需要用于制备颜料组合物尤其是包含聚合物的颜料组合物的改进方法,由此提供形成改性颜料的有利替代方法。

发明内容

[0008] 本发明涉及制备颜料组合物的方法,该方法包括将多元胺、颜料和具有至少一个羧酸基团或其盐的聚合物组合的步骤。在一个实施方式中,所述方法包括将所述多元胺和所述颜料组合以形成经涂覆的颜料以及将所述经涂覆的颜料与所述聚合物组合的步骤,所述聚合物为聚合物熔体的形式或者随后被加热至足以形成聚合物熔体的温度。在第二实施方式中,所述方法包括将所述多元胺和所述颜料以任意顺序与所述聚合物组合的步骤,所

述聚合物为聚合物熔体的形式。本发明进一步涉及通过这种方法制备的颜料组合物以及包含该颜料组合物的喷墨油墨组合物。

[0009] 应理解,前述一般描述和以下的具体描述两者都仅仅是示例性和说明性的,并且旨在提供要求保护的本发明的进一步说明。

具体实施方式

[0010] 本发明涉及制备颜料组合物的方法、颜料组合物、以及包含所述颜料组合物的喷墨油墨组合物。

[0011] 本发明的方法包括将多元胺、颜料和具有至少一个羧酸基团或其盐的聚合物组合的步骤,所述聚合物为熔体形式或者随后被加热以形成熔体。下面分别论述这些中的每一个。所述各组分可以任意顺序组合。例如,在本发明的一个实施方式中,该方法包括将多元胺和颜料组合以形成经涂覆的颜料的步骤。然后将所得的经涂覆的颜料与熔体形式的聚合物组合,或者,可选择地,将所得的经涂覆的颜料与该聚合物组合并将所得混合物加热至足以形成该聚合物的熔体的温度,例如大于该聚合物的 T_g 的温度。而且,在本发明的方法的第二实施方式中,将多元胺和颜料添加到通过将聚合物加热例如至高于该聚合物 T_g 的温度而形成的该聚合物的熔体中,或者可选择地,将多元胺和颜料添加到该聚合物中,然后将所得混合物加热至足以形成该聚合物的熔体的温度。其它组合也是可能的。

[0012] 对于本发明的方法而言,多元胺可为具有多于一个胺基、优选两个或更多个伯胺基团和 / 或仲胺基团的任何物质。多元胺可为芳族或杂芳族多元胺(例如苯二胺、氨基苄胺、或氨基苯乙胺)、或者支化或未支化的环状或无环烷基多元胺(如亚烷基二胺)。合适的烷基多元胺的具体实例包括乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、六亚甲基二胺、及其异构体。多元胺还可为具有两个或更多个胺基的聚合物化合物,所述胺基作为端基、作为聚合物骨架的一部分、或者作为悬垂于聚合物骨架的基团。合适的实例包括,例如,聚乙烯基胺、聚烯丙基胺、线型或支化聚亚烷基胺(例如聚乙烯亚胺和聚丙烯亚胺)、含有氨基端基的聚酰胺、含有氨基侧基的聚丙烯酸酯、以及树枝状大分子例如聚酰胺胺(PAMAM)。具有多于两个胺基的物质是优选的,因为这些多元胺会为与颜料和 / 或聚合物的反应或相互作用提供另外的位点,如下文中更详细地讨论的。

[0013] 多元胺可为固体或液体形式。当为液体形式时,多元胺可为在第一溶剂中的溶液的形式,该第一溶剂可为水性溶剂(aqueous solvent)(包含大于或等于 50 重量%的水)或非水性溶剂(non-aqueous solvent)(包含少于 50 重量%的水)。优选该溶剂为具有低于在下面更详细地描述的聚合物的熔融温度的沸点的溶剂。溶剂的具体实例包括水、醇(例如甲醇或乙醇)、醚(例如二乙醚或 THF)、或酮溶剂(例如丙酮或甲乙酮)。优选水和醇溶剂。

[0014] 本发明的方法中所使用的颜料可为本领域技术人员常规使用的任何类型的颜料,包括碳质黑色颜料和有机有色颜料。还可使用不同颜料的混合物。碳质黑色颜料的代表性实例包括各种炭黑(颜料黑 7)例如槽法炭黑、炉黑、气黑和灯黑,并且包括,例如,可从 Cabot Corporation 得到的以 Regal®、Black Pearls®、Elftex®、Monarch®、Mogul® 和 Vulcan® 商标销售的炭黑(例如 Black Pearls® 2000、Black Pearls® 1400、Black Pearls® 1300、Black Pearls® 1100、Black Pearls® 1000、Black Pearls® 900、Black

Pearls® 880、Black Pearls® 800、Black Pearls® 700、Black Pearls® 570、Black Pearls® L、Elftex® 8、Monarch® 1400、Monarch® 1300、Monarch® 1100、Monarch® 1000、Monarch® 900、Monarch® 880、Monarch® 800、Monarch® 700、Regal® 660、Mogul® L、Regal® 330、Regal® 400、Vulcan® P)。可使用可得自其它供应商的炭黑。有机有色颜料的代表性实例包括,例如,蓝色、黑色、褐色、青色、绿色、白色、紫色、品红色、红色、橙色或黄色有机颜料。合适的种类包括,例如,蒽醌、酞菁蓝、酞菁绿、重氮、单偶氮、皮蒽酮、茈、杂环黄、喹吖啶酮、喹诺酮并喹诺酮(quinolonoquinolone)和(硫)靛类。这样的颜料可以粉末或滤饼形式从许多来源商购得到,所述来源包括 BASF Corporation、Engelhard Corporation、Sun Chemical Corporation、Clariant 以及 Dianippon Ink and Chemicals(DIC)。在 Colour Index(第三版)(The Society of Dyers and Colourists, 1982)中描述了其它合适的有色颜料的实例。优选该颜料为青色颜料(例如颜料蓝 15 或颜料蓝 60)、品红色颜料(例如颜料红 122、颜料红 177、颜料红 185、颜料红 202 或颜料紫 19)、黄色颜料(例如颜料黄 74、颜料黄 128、颜料黄 139、颜料黄 155、颜料黄 180、颜料黄 185、颜料黄 218、颜料黄 220 或颜料黄 221)、橙色颜料(例如颜料橙 168)、绿色颜料(例如颜料绿 7 或颜料绿 36)、或者黑色颜料(例如炭黑)。

[0015] 颜料还可为已使用氧化剂进行氧化以将离子基团和/或能离子化的基团引入到表面上的颜料,特别是碳质黑色颜料。已发现以这种方式制备的颜料在表面上具有较高的含氧基团含量。氧化剂包括,但不限于,氧气、臭氧、 NO_2 (包括 NO_2 与空气的混合物)、过氧化物(例如过氧化氢)、过硫酸盐(包括过硫酸钠、过硫酸钾或过硫酸铵)、次卤酸盐(hypohalite)(例如次氯酸钠)、岩盐(halite)、卤酸盐(halate)或高卤酸盐(perhalate)(例如,亚氯酸钠、氯酸钠或高氯酸钠)、氧化性酸(例如硝酸)以及含有过渡金属的氧化剂(例如高锰酸盐、四氧化钨、氧化铬或硝酸高铈铵)。还可使用氧化剂的混合物,特别是气态氧化剂(例如,氧气和臭氧)的混合物。另外,还可使用通过将离子基团或能离子化的基团引入到颜料表面上的其它表面改性方法例如氯化 and 磺酰化制备的颜料,特别是碳质黑色颜料。

[0016] 颜料还可为包括连接有至少一个有机基团的颜料的改性颜料。优选该有机基团是直接连接的。例如,该改性颜料可为连接有至少一个包含至少一个离子基团、至少一个能离子化的基团、或其混合的有机基团的颜料。离子基团为阴离子或阳离子基团并且与相反电荷的反离子结合,该相反电荷的反离子包括无机或有机反离子,例如 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 NH_4^+ 、 NR'_4^+ 、乙酸根、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 OH^- 和 Cl^- , 其中 R' 表示氢或有机基团例如取代或未取代的芳基和/或烷基。能离子化的基团是这样的基团,其在水中能够形成离子基团,并且在某种程度上在低极性的介质中与其反离子结合,除非使用添加剂使该反离子离解。能阴离子化的基团形成阴离子,能阳离子化的基团形成阳离子。因而,有机基团为有机的离子基团或能离子化的基团。这样的基团包括美国专利 No. 5,698,016 中描述的那些,将该专利的说明书全部引入本文中作为参考。

[0017] 作为实例,改性颜料包括附着有至少一个包含至少一个阴离子基团和/或至少一个能阴离子化的基团的有机基团的颜料。阴离子基团是可由具有能够形成阴离子的能离子化的取代基的基团(能阴离子化的基团)例如酸性取代基产生的带负电的离子基团。它们还可为能离子化的取代基的盐中的阴离子。阴离子基团的代表性实例包

括 -COO^- 、 -SO_3^- 、 -OSO_3^- 、 -HPO_3^- 、 -OPO_3^{2-} 和 -PO_3^{2-} 。能阴离子化的基团的代表性实例包括 -COOH 、 $\text{-SO}_3\text{H}$ 、 $\text{-PO}_3\text{H}_2$ 、 $\text{-R}'\text{-SH}$ 、 $\text{-R}'\text{-OH}$ 和 $\text{-SO}_2\text{NHCOR}'$ ，其中 R' 可相同或不同且表示氢或有机基团，例如取代或未取代的芳基和 / 或烷基。例如，所述有机基团包含羧酸基团、磺酸基团、硫酸根基团、或其盐，并且可为例如如下基团：苯羧酸基团、苯二羧酸基团、苯三羧酸基团、苯磺酸基团、或其盐。具体的有机基团包括 $\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{H}$ 、 $\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ 、或其盐。连接的有机基团还可为这些中的任何基团的取代衍生物。

[0018] 作为另外的实例，改性颜料可包括连接有至少一个阳离子基团的颜料，所述阳离子基团为可由能够形成阳离子的能离子化的取代基（能阳离子化的基团）例如质子化的胺产生的带正电的有机离子基团。例如，烷基或芳基胺可在酸性介质中质子化以形成铵基 $\text{-NR}'_2\text{H}^+$ ，其中 R' 表示有机基团例如取代或未取代的芳基和 / 或烷基。阳离子基团还可为带正电的有机离子基团。实例包括季铵基团 ($\text{-NR}'_3^+$) 和季磷基团 ($\text{-PR}'_3^+$)。这里， R' 表示氢或有机基团，例如取代或未取代的芳基和 / 或烷基。具体实例包括包含烷基胺基团（如苯甲胺基团）或其盐、或者烷基铵基团的有机基团。

[0019] 可使用本领域技术人员已知的任何方法制备改性颜料，使得有机化学基团连接到该颜料上。例如，可使用美国专利 No. 5, 554, 739、5, 707, 432、5, 837, 045、5, 851, 280、5, 885, 335、5, 895, 522、5, 900, 029、5, 922, 118 和 6, 042, 643、以及 PCT 公布 W099/23174 中描述的方法制备改性颜料，将这些专利文献的说明书全部引入本文中作为参考。与使用例如聚合物和 / 或表面活性剂的分散剂型方法相比，这样的方法提供基团在颜料上更稳定的连接。其它用于制备改性颜料的方法包括使具有可利用的官能团的颜料与包含有机基团的试剂反应，这样的方法描述于例如美国专利 No. 6, 723, 783 中，将该专利全部引入本文中作为参考。这样的功能颜料可使用以上引入的参考文献中所描述的方法制备。另外，还可通过美国专利 No. 6, 831, 194 和 6, 660, 075、美国专利公布 No. 2003-0101901 和 2001-0036994、加拿大专利 No. 2, 351, 162、欧洲专利 No. 1394221、PCT 公布 No. W004/63289、以及 N. Tsubokawa, Polym. Sci., 17, 417, 1992 中描述的方法制备含有连接的官能团的改性炭黑，将这些参考文献中的每一篇全部引入本文中作为参考。

[0020] 取决于颜料的所需性质，颜料可具有各种通过氮吸附测量的 BET 表面积。如本领域技术人员已知的，较高的表面积对应于较小的粒度。如果对于所需应用来说，不容易获得较高的表面积，则本领域技术人员还充分认识到，如果需要的话，可以使颜料经受常规的尺寸减小或粉碎技术，例如球磨研磨或喷射研磨，以将颜料减小至较小的粒度。

[0021] 颜料可为固体形式例如粉末或滤饼、或者液体形式例如固体颜料在第二溶剂中的分散体，所述第二溶剂可为水性溶剂（包含大于或等于 50 重量%的水）或者非水性溶剂（包含小于 50 重量%的水）。第二溶剂可为以上描述的与多元胺有关的溶剂中的任何溶剂并且可与第一溶剂相同或不同。优选第二溶剂为具有低于在下面更详细地描述的聚合物的熔融温度的沸点的溶剂。溶剂的具体实例包括水、醇（例如甲醇或乙醇）、醚（例如二乙醚或 THF）、或者酮溶剂（例如丙酮或甲乙酮）。优选地，第二溶剂为水。

[0022] 当多元胺、颜料、或者多元胺和颜料两者为在溶剂中的溶液的形式时，本发明的方法进一步包括在形成颜料组合物之前去除溶剂的步骤。例如，对于本方法的其中将多元胺和颜料组合以形成经涂覆的颜料、将经涂覆的颜料添加到聚合物的熔体中或者添加到聚合物中并将所得混合物加热以形成熔体的实施方式而言，本发明的方法可进一步包括在形成

经涂覆的颜料之后去除第一溶剂和 / 或第二溶剂的步骤。多元胺溶液和 / 或颜料分散体的使用可提供多元胺在颜料上更一致的涂覆并且使得能够使用各种多元胺和颜料。而且,该方法可包括在如上述方法的第一实施方式中那样将经涂覆的颜料添加到聚合物中之后,或者在如上述方法的第二实施方式中那样将多元胺和颜料与聚合物组合之后,去除两种溶剂之一或全部两者的步骤。例如,溶剂可在与聚合物熔体接触时或者在将混合物加热以形成聚合物的熔体时去除。还可使用本领域中已知的其它去除第一溶剂的方法。

[0023] 本发明的方法中所使用的聚合物包含至少一个羧酸基团或其盐,包括,例如,钠盐、钾盐或铵盐。该聚合物可为包含羧酸基团或其盐的均聚物或共聚物,并且可为无规聚合物、交替聚合物、接枝聚合物、嵌段聚合物、星型聚合物和 / 或梳状聚合物。而且,羧酸基团或其盐可为该聚合物的端基或者沿着该聚合物骨架的侧基。合适的聚合物包括通过包含羧酸基团或其盐的单体的聚合而制备的那些和通过包含可转化为羧酸基团或其盐的基团的单体的聚合而制备的聚合物。可用在本发明方法中的聚合物的具体实例包括,但不限于,聚酸 (polyacid) 例如聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、丙烯酸或甲基丙烯酸的共聚物 (包括苯乙烯-丙烯酸和苯乙烯-甲基丙烯酸聚合物)、含有马来酸酐的聚合物的部分或全部水解的衍生物、具有羧酸端基的聚酯、含有羧酸基团的聚氨酯、以及这些中的任何物质的盐。该聚合物还可包含多种类型的羧酸基团和盐。

[0024] 所述聚合物的分子量可根据各种因素而变化。例如,聚合物分子量影响所述聚合物的溶解性、所得溶液的粘度、以及所述聚合物的形式 (固体、蜡、粘稠的液体、或者自由流动的液体)。这还可影响在下面更详细地描述的本发明的方法中所使用的混合或加热条件。优选地,该聚合物具有小于或等于约 50,000,例如为约 1,000 ~ 约 25,000,包括约 2,000 ~ 15,000 和约 5,000 ~ 约 10,000 的重均分子量。而且,该聚合物的多分散性可变化但是优选小于或等于约 3。

[0025] 该聚合物包含至少一个羧酸基团或其盐,并且羧酸基团或其盐的量可根据各种因素改变,所述因素包括所得颜料组合物的所需性质。例如,该聚合物可包含至少 10 重量%,包括至少 20 重量%和至少 30 重量%的羧酸基团或其盐。此外,作为实例,该聚合物可具有约 20 ~ 约 400,包括约 30 ~ 约 250 和约 50 ~ 约 170 的酸值。优选地,该聚合物具有充足的羧酸基团或其盐,使得其为水溶性聚合物。

[0026] 另外,使用不同类型的含有羧酸基团的聚合物的混合物在本发明的范围内。例如,该聚合物可包括具有至少一个羧酸基团或其盐的第一聚合物和在例如组成、溶解性、分子量和 / 或酸值方面不同于第一聚合物的具有至少一个羧酸基团或其盐的第二聚合物。例如,第一聚合物可为具有比第二聚合物低的酸值的聚合物,其中第一聚合物具有例如约 20 ~ 约 100,包括约 20 ~ 约 60 的酸值,第二聚合物可具有约 110 ~ 约 400,包括约 150 ~ 约 250 的酸值。通过将典型地具有良好的水溶性的、具有高酸值的含有羧酸基团的聚合物与典型地具有较差的水溶性的、具有较低酸值的含有羧酸基团的聚合物组合,已发现可制备在水性分散体中具有良好的总体性质的颜料组合物,尤其是水性喷墨油墨组合物,其在下面更详细地描述。

[0027] 使用具有至少一个不同于羧酸基团或其盐的能与氨基反应的基团的聚合物与具有至少一个羧酸基团或其盐的聚合物的组合也在本发明的范围内。例如,所述聚合物可包括具有至少一个羧酸基团或其盐的第一聚合物和具有至少一个可与氨基反应的基团 (包

括,例如,酸酐基团)的第二聚合物(例如苯乙烯-马来酸酐聚合物)。第一聚合物与第二聚合物的量之比可根据例如聚合物的性质(包括酸值、分子量、以及聚合物熔体的粘度)和所得颜料组合物的所需性能特性(包括,例如,当用在喷墨油墨组合物中时的印刷性质)而改变。优选地,第一聚合物的重量与第二聚合物的重量的量之比为约 1 : 5 ~ 约 1 : 50。

[0028] 在本发明的方法中,将多元胺、颜料和聚合物组合以形成颜料组合物。该聚合物为熔体形式或者在与多元胺和 / 或颜料组合之后被转变为熔体。可使用本领域中已知的任何方法,包括,例如,通过将该聚合物加热至高于其玻璃化转变温度 T_g 而形成熔体。优选地,该聚合物具有约 50°C ~ 约 140°C 、更优选约 60 ~ 约 130°C 、更优选约 70°C ~ 约 120°C 的 T_g 。因而,可通过将聚合物加热至高于约 100°C 、优选高于约 120°C 并且更优选高于约 140°C 的温度而形成聚合物熔体。还可通过使该聚合物或含有该聚合物的混合物经历高剪切或高强度混合条件而形成聚合物熔体。这样的条件是本领域技术人员已知的,或者可基于聚合物的性质确定,并且可使用各种混合机和被设计用于对材料进行混合、共混、搅拌、均质化、分散和 / 或配混的类似设备实现。在本发明的方法中可使用任何用于加工高粘度材料的混合机,而不仅仅是传统上称作高强度混合机的那些。这些描述于 Perry' s Chemical Engineer' s Handbook(第 7 版)第十八章第 18-25 至 18-32 页,将其全部引入本文中作为参考。该高强度混合机可为间歇混合机、半连续混合机、或连续混合机。相对于间歇加工设备,连续混合机既提供经济优势又提供实践优势,通常优选连续混合机。混合机的实例包括,但不限于,单或双行星式混合机、双轴行星式混合机(特别是其中一个轴具有锯齿叶片的那些)、螺旋式混合机例如双螺旋混合机或双叶片锥形混合机、双臂捏合混合机例如 Brabender 或 Farrel 混合机、高强度混合机例如 Henschel 或 papenmeir 混合机、双辊或三辊混合机、以及单螺杆或双螺杆挤出机。高强度混合条件还可包括由使用真空导致的低压条件。

[0029] 在转变为聚合物熔体之前,聚合物可为固体或液体形式。例如,聚合物可为在第三溶剂中的溶液、分散体、或悬浮液,该第三溶剂可为水性溶剂(包含大于或等于 50 重量%的水)或非水性溶剂(包含小于 50 重量%的水)。第三溶剂可为上述与多元胺和 / 或颜料有关的溶剂中的任何溶剂并且可与第一溶剂、第二溶剂、或者第一溶剂和第二溶剂全部两者相同或不同。优选第三溶剂为具有低于聚合物的熔融温度的沸点的溶剂,例如水。例如,聚合物可为水性溶液(包括其中通过使用可溶性氢氧化物试剂例如氢氧化钠或氢氧化铵使聚合物部分或完全离子化的溶液)或悬浮液(例如胶乳或乳液)的形式。

[0030] 当聚合物为在第三溶剂中的溶液的形式时,本发明的方法进一步包括在形成颜料组合物之前去除第三溶剂的步骤。例如,如上所述考虑多元胺和颜料,第三溶剂的去除可在将经涂覆的颜料或者多元胺和 / 或颜料与聚合物组合之前进行,或者其可在将各组分组合之后在与聚合物熔体接触时或者聚合物熔体的形成期间进行。还可使用本领域中已知的其它去除第一溶剂的方法。使用作为在第三溶剂中的溶液、分散体或悬浮液的聚合物可提供更一致的颜料组合物的形成,特别是当多元胺和颜料也为在溶剂中的溶液的形式时更是如此。作为具体实例,在将多元胺与颜料组合之后,或者在将通过将多元胺和颜料组合形成的经涂覆的颜料和在第三溶剂中的聚合物组合之后,可利用喷雾干燥去除该溶剂。

[0031] 本发明的方法进行足以产生颜料组合物的时间和温度下进行。反应时间和温度两者都取决于若干因素,包括多元胺的类型、颜料的类型、聚合物的类型、以及上述各物质的

相对量。通常,颜料组合物以如下时间并且以如下温度形成,所述时间为约 0.1 分钟~约 300 分钟,包括约 1 分钟~约 120 分钟和约 5 分钟~约 60 分钟,所述温度通常为约 25℃~约 250℃并且优选为约 100℃~约 200℃。

[0032] 所使用的多元胺、颜料和聚合物的量可根据例如这些组分各自的性质和所得颜料组合物的所需性质而改变。例如,多元胺和颜料可以约 0.001 : 1 ~约 0.5 : 1 多元胺:颜料的重量比,包括约 0.005 : 1 ~约 0.3 : 1 多元胺:颜料的重量比组合。而且,聚合物和通过将多元胺和颜料组合而形成的经涂覆的颜料可以约 0.1 : 1 ~约 10 : 1 聚合物:经涂覆的颜料,包括约 0.5 : 1 ~约 6 : 1 聚合物:经涂覆的颜料的重量比组合。

[0033] 本发明的方法导致包含颜料和聚合物的颜料组合物的形成。因而,本发明进一步涉及包括经涂覆的颜料和至少一种具有至少一个羧酸基团或其盐的聚合物的组合产物的颜料组合物。经涂覆的颜料包括多元胺和颜料的组合产物并且可为多元胺与颜料的反应产物或者可包括吸附到颜料上的多元胺。优选地,颜料组合物为经涂覆的颜料和聚合物的反应产物。多元胺、颜料和聚合物可为上面更详细地描述的那些中的任何多元胺、颜料和聚合物。优选地,本发明的颜料组合物是使用上面详细描述的本发明的方法制备的。

[0034] 尽管不希望受到理论的束缚,但是据信该颜料组合物包括通过多元胺的介入而被聚合物包封或涂覆的颜料。例如,据信,对于其中将多元胺和颜料组合以形成经涂覆的颜料的实施方式而言,各组分彼此反应或相互作用,并且所得经涂覆的颜料包括吸附到颜料上的多元胺或者多元胺与颜料的反应产物,其中多元胺已经例如与颜料的基团反应。于是据信,所得包含胺基的经涂覆的颜料与所述聚合物相互作用或反应,所述相互作用或反应受到聚合物熔体的形成的促进。因而,据信所得的作为经涂覆的颜料和聚合物的组合产物的颜料组合物是这些组分的反应产物,其中颜料的胺基与聚合物的羧酸基团反应。由于该原因,优选具有多于两个胺基的多元胺,如上面更详细地论述的。对于其中将多元胺和颜料与作为熔体或随后转变为熔体的聚合物组合的实施方式而言,据信也发生相同的相互作用/反应。然而,尽管以这种方式将多元胺、颜料和聚合物组合是可能的,但是据信将多元胺和颜料组合以形成经涂覆的颜料并且随后将其与作为熔体或加热以形成熔体的聚合物组合以提供对待检的(suspected)反应或相互作用的更好控制是特别有利的。在先的形成包含包括连接至少一个聚合物基团的颜料的改性颜料的颜料组合物的方法需要另外的组分例如重氮化剂以形成所需产物。令人惊奇地,已发现,多元胺可与具有至少一个羧酸基团或其盐的聚合物组合使用,并且当聚合物为熔体形式时,这样的方法产生包含颜料和聚合物而没有任何另外的组分或无需另外的处理步骤的颜料组合物,所述另外的组分或另外的处理步骤可为该过程增加不必要的成本和复杂性。

[0035] 因而,本发明进一步涉及包括吸附或连接至少一种已反应的聚合物的颜料的颜料组合物,所述已反应的聚合物为上述聚合物和经涂覆的颜料的多元胺的反应产物。连接或吸附的已反应聚合物的量根据例如用于制备该颜料组合物的条件、聚合物的类型、多元胺的类型和颜料的类型而不同。然而,已反应的聚合物优选以约 20 重量%~约 50 重量%的量存在,基于颜料组合物的总重量。已反应的聚合物在组成、羧酸基团的数量和/或分子量上不同于具有至少一个羧酸基团或其盐的聚合物。例如,颜料组合物的连接或吸附的已反应聚合物的重均分子量为聚合物的重均分子量的至少约 10 倍大,包括至少约 20 倍大。因而,尽管不希望受理论的束缚,但是据信,多元胺促进连接或吸附的聚合物的链之间的交

联,从而使分子量增大。

[0036] 本发明的颜料组合物可用在各种不同的应用中,所述应用包括例如塑料组合物、水性或非水性的油墨、水性或非水性的涂料、橡胶组合物、纸组合物和织物组合物。特别地,已发现这些颜料组合物能够形成可用在各种水性组合物中的稳定的水性分散体,所述水性组合物包括例如机动车涂料和工业涂料、油漆、调色剂、粘合剂、胶乳和油墨。已发现所述颜料组合物在油墨组合物尤其是喷墨油墨中最有用。

[0037] 因而,本发明进一步涉及包含载色剂和上述颜料组合物的喷墨油墨组合物。载色剂可为水性或非水性的液体载色剂,但是优选为含有水的载色剂。因而,载色剂优选为水性载色剂(其为含有大于 50% 的水的载色剂)并且可为例如水、或者水和能与水混溶的溶剂(例如醇)的混合物。非水性载色剂为含有少于 50% 的水或者不能与水混溶的那些。优选水性载体为水并且喷墨油墨组合物为水性喷墨油墨组合物。

[0038] 包含液体载色剂和上述颜料组合物的本发明喷墨油墨组合物可使用本领域中已知的任何方法制备。例如,可在搅拌下将颜料组合物与液体载色剂组合以产生稳定的分散体。可使用本领域中已知的任何设备,例如介质磨或球磨机、或者其它高剪切混合设备,并且还可使用各种常规的研磨介质。其它形成分散体的方法是本领域技术人员已知的。

[0039] 用在喷墨油墨组合物中的颜料组合物的量可改变,但是典型地为有效提供所需图像质量(例如光学密度)而不会不利影响喷墨油墨的性能的量。例如,通常,颜料组合物以基于喷墨油墨组合物重量的约 0.1%~约 20% 的量存在。

[0040] 可以最少的另外的组分(添加剂和/或助溶剂)和处理步骤形成本发明的喷墨油墨组合物。然而,可引入合适的添加剂以在保持组合物的稳定性的同时赋予许多所需性质。例如,可添加另外的表面活性剂、湿润剂、干燥加速剂、渗透剂、杀生物剂、粘合剂和 pH 控制剂、以及本领域中已知的其它添加剂。具体添加剂的量根据各种因素而改变,但是通常范围为 0%~40%。

[0041] 可添加表面活性剂以进一步增强组合物的胶体稳定性或者改变油墨与印刷基材例如印刷纸或与油墨印刷头(printhead)之间的相互作用。各种阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂和非离子表面活性剂可连同本发明的油墨组合物一起使用,并且这些可为固体形式或者作为水溶液。

[0042] 阴离子表面活性剂的代表性实例包括,但不限于,高级脂肪酸盐、高级烷基二羧酸盐、高级醇的硫酸酯盐、高级烷基磺酸盐、烷基苯磺酸盐、烷基萘磺酸盐、萘磺酸盐(Na、K、Li、Ca 等)、福尔马林缩聚物(formalin polycondensate)、高级脂肪酸与氨基酸之间的缩合物、二烷基磺基琥珀酸盐、烷基磺基琥珀酸盐、环烷酸盐、烷基醚羧酸盐、酰化肽、 α -烯炔磺酸盐、N-丙烯酰基甲基牛磺酸、烷基醚磺酸盐、高级仲醇乙氧基硫酸盐、聚氧乙烯烷基苯基醚硫酸盐、单甘氨酸硫酸盐、烷基醚磷酸盐、烷基磷酸盐和烷基膦酸盐。例如,苯乙烯磺酸盐、未取代和取代的萘磺酸盐(例如,烷基或烷氧基取代的萘衍生物)、醛衍生物(例如未取代的烷基醛衍生物,包括甲醛、乙醛、丙醛等)、马来酸盐及它们的混合物的聚合物和共聚物可用作阴离子分散助剂。盐包括例如 Na^+ 、 Li^+ 、 K^+ 、 Cs^+ 、 Rb^+ 、以及取代和未取代的铵阳离子。具体实例包括,但不限于,商业产品例如 Versa[®] 4、Versa[®] 7 和 Versa[®] 77(National Starch and Chemical Co.); Lomar[®] D(Diamond Shamrock Chemicals Co.); Daxad[®] 19 和 Daxad[®] K(W. R. Grace Co.); 和 Tamol[®] SN(Rohm & Haas)。阳离子表面活性剂的代表性实

例包括脂肪族胺、季铵盐、铈盐、镧盐等。

[0043] 可用在本发明的喷墨油墨中的非离子表面活性剂的代表性实例包括氟衍生物、有机硅衍生物、丙烯酸共聚物、聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、聚氧乙烯仲醇醚、聚氧乙烯苯乙醚、乙氧基化炔属二醇（例如可得自 Air Products 的 Surfynol® 420、Surfynol® 440 和 Surfynol® 465）、聚氧乙烯羊毛脂衍生物、烷基酚福尔马林缩合物的环氧乙烷衍生物、聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段聚合物、聚氧乙烯聚氧丙烯烷基醚聚氧乙烯化合物的脂肪酸酯、聚环氧乙烷缩合型的乙二醇脂肪酸酯、脂肪酸单甘油酯、聚甘油的脂肪酸酯、丙二醇的脂肪酸酯、蔗糖脂肪酸酯、脂肪酸烷醇酰胺、聚氧乙烯脂肪酸酰胺和聚氧乙烯烷基胺氧化物。例如，可使用乙氧基化单烷基或二烷基酚，例如 Igepal® CA 和 CO 系列物质（Rhone-Poulenc Co.）、Brij® 系列物质（ICI Americas, Inc.）和 Triton® 系列物质（Union Carbide Company）。这些非离子表面活性剂可单独使用或与上述阴离子分散剂和阳离子分散剂组合使用。

[0044] 表面活性剂还可为天然聚合物分散剂或合成聚合物分散剂。天然聚合物分散剂的具体实例包括：蛋白质，例如胶、明胶、酪蛋白和白蛋白；天然橡胶，例如阿拉伯胶和黄芪胶；葡糖苷，例如皂角苷；海藻酸和海藻酸衍生物例如海藻酸丙二醇酯、三乙醇胺海藻酸盐、和海藻酸铵；和纤维素衍生物，例如甲基纤维素、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素和乙基羟基纤维素。聚合物型分散剂（包括合成聚合物型分散剂）的具体实例包括：聚乙烯醇，例如来自 DuPont 的 Elvanols、来自 Celanese 的 Celvoline；聚乙烯吡咯烷酮，例如来自 BASF 的 Luvatec、来自 ISP 的 Kollidon 和 Plasdane、以及 PVP-K (Glide)；丙烯酸类或甲基丙烯酸类树脂（通常写作“（甲基）丙烯酸类”，例如聚（甲基）丙烯酸（来自 Lyondell 的 Ethacryl 系列，来自 Alco 的 Alcosperse）、丙烯酸-（甲基）丙烯腈共聚物、（甲基）丙烯酸钾-（甲基）丙烯腈共聚物、乙酸乙烯酯-（甲基）丙烯酸酯共聚物和（甲基）丙烯酸-（甲基）丙烯酸酯共聚物；苯乙烯-丙烯酸类或甲基丙烯酸类树脂，例如苯乙烯-（甲基）丙烯酸共聚物如来自 BASF 的 Joncryl 系列、来自 Noveon 的 Carbomers；苯乙烯-（甲基）丙烯酸-（甲基）丙烯酸酯共聚物，例如来自 BASF 的 Joncryl 聚合物；苯乙烯- α -甲基苯乙烯-（甲基）丙烯酸共聚物、苯乙烯- α -甲基苯乙烯-（甲基）丙烯酸-（甲基）丙烯酸酯共聚物；苯乙烯-马来酸共聚物；苯乙烯-马来酸酐共聚物，例如来自 Sartomer 的 SMA™ 树脂，其可在水中水解；乙烯基萘-丙烯酸或甲基丙烯酸共聚物；乙烯基萘-马来酸共聚物；和乙酸乙烯酯共聚物，例如乙酸乙烯酯-乙烯共聚物、乙酸乙烯酯-脂肪酸乙烯基乙烯共聚物、乙酸乙烯酯-马来酸酯共聚物、乙酸乙烯酯-巴豆酸共聚物和乙酸乙烯酯-丙烯酸共聚物；及其盐。在来自 Degussa 的 Tego 产品、来自 Lyondell 的 Ethacryl 产品、来自 BASF 的 Joncryl 聚合物、来自 Ciba 的 EFKA 分散剂、和 BYK Chemie 的 Disperbyk 与 Byk 分散剂中包括了可用于喷墨油墨中的分散剂和添加剂的聚合物（例如以上列出的那些）、变型和相关材料。

[0045] 还可将湿润剂和水溶性有机化合物加入到本发明的喷墨油墨组合中，特别是为了防止喷嘴堵塞的目的以及为了提供纸张渗透（渗透剂）、改善的干燥（干燥促进剂）、和防皱性质。可使用的湿润剂和其它水溶性化合物的具体实例包括：低分子量二醇，例如乙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇和一缩二丙二醇；含有约 2～约 40 个碳原子的二元醇，例如 1,3-戊二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,4-戊二醇、1,6-己二醇、1,5-己二醇、2,6-己二醇、新戊二醇（2,2-二甲基-1,3-丙二醇）、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二

醇、1,2,6-己三醇、聚(乙烯-共聚-丙烯)二醇等、以及它们与环氧烷烃的反应产物,所述环氧烷烃包括环氧乙烷,包括环氧乙烷和环氧丙烷;含有约3~约40个碳原子的三元醇衍生物,包括甘油、三羟甲基丙烷、1,3,5-戊三醇、1,2,6-己三醇等以及它们与环氧烷烃的反应产物,所述环氧烷烃包括环氧乙烷、环氧丙烷、和其混合物;新戊二醇、(2,2-二甲基-1,3-丙二醇)等,以及它们与环氧烷烃的反应产物,所述环氧烷烃包括任意所需摩尔比率的环氧乙烷和环氧丙烷以形成具有各种分子量的材料;硫二甘醇;季戊四醇和低级醇例如乙醇、丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、和叔丁醇、2-丙炔-1-醇(炔丙醇)、2-丁烯-1-醇、3-丁烯-2-醇、3-丁炔-2-醇、和环丙醇;酰胺,例如二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺;酮或酮醇,例如丙酮和二丙酮醇;醚,例如四氢呋喃和二噁烷;溶纤剂,例如乙二醇单甲醚和乙二醇单乙醚、三甘醇单甲(或单乙)醚;卡必醇例如二甘醇单甲醚、二甘醇单乙醚、和二甘醇单丁醚;内酰胺,例如2-吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮和 ϵ -己内酰胺;脲和脲衍生物;内盐例如甜菜碱等;上述材料的硫代(硫)衍生物,包括1-丁硫醇、叔丁硫醇、1-甲基-1-丙硫醇、2-甲基-1-丙硫醇、2-甲基-2-丙硫醇、硫代环丙醇、硫代乙二醇、硫代二甘醇、三硫代-或二硫代-二甘醇等;羟基酰胺衍生物,包括乙酰基乙醇胺、乙酰基丙醇胺、丙基羧基乙醇胺、丙基羧基丙醇胺等;上述材料与环氧烷烃的反应产物;及其混合物。另外的实例包括糖类,例如麦芽糖醇、山梨糖醇、葡糖酸内酯和麦芽糖;多元醇,例如三羟甲基丙烷和三羟甲基乙烷;N-甲基-2-吡咯烷酮;1,3-二甲基-2-咪唑烷酮;含有约2~约40个碳原子的亚砷衍生物,包括二烷基硫醚(对称和不对称的亚砷)例如二甲亚砷、甲基乙基亚砷、烷基苯基亚砷等;和含有约2~约40个碳原子的砷衍生物(对称和不对称的砷),例如二甲基砷、甲基乙基砷、环丁砷(四亚甲基砷,其为环状砷)、二烷基砷、烷基苯基砷、二甲基砷、甲基乙基砷、二乙基砷、乙基丙基砷、甲基苯基砷、甲基环丁砷、二甲基环丁砷等。这样的材料可单独使用或组合使用。

[0046] 还可将杀生物剂和/或杀菌剂(fungicide)加入到本发明的喷墨油墨组合 物中。杀生物剂对于防止细菌生长是重要的,因为细菌通常比油墨喷嘴大并且可引起堵塞以及其它印刷问题。有用的杀生物剂的实例包括,但不限于苯甲酸盐或山梨酸盐、和异噻唑啉酮。

[0047] 还可将各种聚合物型粘合剂与本发明的喷墨油墨组合物一起使用以调节所述组合物的粘度以及提供其它所需性质。合适的聚合物型粘合剂包括,但不限于:水溶性聚合物和共聚物,例如阿拉伯胶、聚丙烯酸盐、聚甲基丙稀酸盐、聚乙烯醇(来自DuPont的Elvanols、来自Celanese的Celvoline)、羟基丙烯纤维素、羟乙基纤维素、聚乙烯吡咯烷酮(例如来自BASF的Luvatec、来自ISP的Kollidon和Plasdone、以及PVP-K(Glide))、聚乙烯基醚、淀粉、多糖、使用或者未使用环氧乙烷和环氧丙烷进行衍生的聚乙烯亚胺,等等,所述聚乙烯亚胺包括Discole®系列(DKS International)、Jeffamine®系列(Huntsman)。水溶性聚合物化合物的另外实例包括上述的各种分散剂或表面活性剂,包括例如苯乙烯-丙烯酸共聚物(例如来自BASF的Joncryl系列、来自Noveon的Carbomers)、苯乙烯-丙烯酸-丙烯酸烷基酯三元共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物(例如来自BASF的Joncryl系列)、苯乙烯-马来酸共聚物(例如来自Sartomer的SMA™树脂)、苯乙烯-马来酸-丙烯酸烷基酯三元共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸-丙烯酸烷基酯三元共聚物、苯乙烯-马来酸半酯共聚物、乙烯基萘-丙烯酸共聚物、海藻酸、聚丙烯酸或它们的盐和它们的衍生物。此外,所述粘合剂可以分散体或胶乳形式添加或者存在。例如,所述聚合物型粘

合剂可为丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯共聚物（例如来自 NSM Neoresins 的 NeoCryl 材料、来自 Alberdingk-Boley 的 AC 和 AS 聚合物）的胶乳或者可为能水分散的聚氨酯（例如来自 Alberdingk-Boley 的 ABU）或聚酯（例如得自 Eastman Chemical 的 AQ 聚合物）。在来自 Lyondell 的 Ethacryl 产品、来自 BASF 的 Joncryl 聚合物、来自 NSM Neoresins 的 NeoCryl 材料、以及 Alberdingk-Boley 的 AC 和 AS 聚合物中包括了可用于喷墨油墨中的粘合剂的聚合物（例如以上列出的那些）、变型和相关材料。

[0048] 还可使用用于控制或调节本发明喷墨油墨组合物的 pH 的各种添加剂。合适的 pH 调节剂的实例包括各种胺例如二乙醇胺和三乙醇胺以及各种氢氧化物试剂。氢氧化物试剂是任何包含 OH⁻ 离子的试剂，例如具有氢氧根抗衡离子的盐。实例包括氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氢氧化铵、和氢氧化四甲基铵。还可使用其它氢氧化物盐和氢氧化物试剂的混合物。此外，也可使用在含水介质中产生 OH⁻ 离子的其它碱性试剂。实例包括：碳酸盐，例如碳酸钠；碳酸氢盐，例如碳酸氢钠，和醇盐，例如甲醇钠和乙醇钠。还可加入缓冲剂。

[0049] 此外，本发明的喷墨油墨组合物可进一步引入常规染料以改变色平衡和调节光学密度。这样的染料包括：食品染料；FD&C 染料；酸性染料；直接染料；活性染料；酞菁磺酸的衍生物，包括酞菁铜衍生物、酞菁磺酸的钠盐、铵盐、钾盐、锂盐等。

[0050] 可对喷墨油墨组合物进行纯化和 / 或分级以除去可由于使用本领域中已知的任何方法（包括，例如，使用膜的超滤 / 渗滤、反渗透和离子交换）的制造过程而共存在的杂质和其它不合乎需要的游离物质。而且，可使喷墨油墨组合物经历分级步骤，例如过滤、离心分离、或者这两种方法的组合以基本上除去具有大于例如约 1.0 微米的尺寸的颗粒。以这种方式，可除去不想要的杂质或合乎需要的大颗粒以制造具有良好总体性质的喷墨油墨组合物。

[0051] 本发明将通过以下旨在仅为示例性性质的实施例而进一步阐明。

[0052] 实施例

[0053] 对于下列实施例中的每一个而言，Black Pearls® 炭黑 (BP700)（可得自 Cabot Corporation）、SS4（可得自 Degussa）以及有色颜料滤饼颜料黄 74 (PY74)、颜料蓝 15:4 (PB15:4) 和颜料红 122 (PR122)（可得自 Sun Chemical Company）与 Joncryl 683 (J683, 可得自 BASF)、以及五亚乙基六胺 (PEHA)、六亚甲基二胺 (HMDA) 和无水甲醇（各自可得自 Aldrich Chemical Company 并且在没有进一步纯化的情况下使用）一起使用。

[0054] 实施例 1 ~ 17 和对比例 1 ~ 4

[0055] 下列实施例涉及本发明的其中通过如下制备颜料组合物的实施方式：将多元胺和颜料组合以形成经涂覆的颜料，并且将该经涂覆的颜料和至少一种具有至少一个羧酸基团或其盐的聚合物组合以形成颜料组合物。

[0056] 如下制备实施例 1 的颜料组合物。将 70g BP700 悬浮在 300mL 无水甲醇中并置于 1L 单颈圆底烧瓶中。向该被搅拌的处于室温下的混合物中添加 2.1g PEHA (3 份 / 100 份 (pph)，基于颜料的量)。继续搅拌 15 分钟，然后在旋转蒸发器上在 50°C 下在真空中去除溶剂。将所得粉末在真空烘箱中在 50°C 下真空干燥过夜，得到经涂覆的颜料粉末。

[0057] 将 Brabender 高剪切混合机预热至 140°C，并且在搅拌下向其中添加 45g J683，以形成聚合物熔体。然后将 15g 经涂覆的颜料以约 5 分钟添加到熔融的聚合物中。将该混合物的温度调节至约 160°C 并混合 60 分钟。然后使混合机停下来，并且将内容物冷却至环境

温度。

[0058] 在冷却后,立即使用转子/定子混合装置将所得固体残余物分散在含有 NaOH(其量相当于聚合物酸值的 1.1 倍)的去离子水中。然后通过如下对该分散体进行纯化:使用 10 倍体积的 0.1M NaOH 溶液以及随后的充足体积的去离子水进行渗滤以去除可溶性杂质,直至渗透物的电导率小于或等于 $250\ \mu\text{S}$ 。进行另外的粉碎(超声处理)和/或离心分离以形成本发明的具有小于 200nm 最终粒度的颜料组合物的稳定分散体(10 ~ 15%的固体物)。发现该分散体具有使用离子选择电极测量的 13895ppm 的钠(以固体物计),表明留在颜料组合物中的 J683 的存在。这些结果也示于下表 1 中。

[0059] 使用实施例 1 描述的程序,以不同的颜料类型、不同量的多元胺(PEHA)、不同的聚合物与颜料之比(具有至少一个羧酸基团或其盐的聚合物(J683)的重量与经涂覆的颜料的重量之比)和/或不同的混合条件制备实施例 2 ~ 17 的颜料组合物。各实施例的细节与相应测量的钠含量一起示于下表 1 中。还使用实施例 1 描述的程序制备对比颜料组合物(对比例 1 ~ 4),其具体组分、条件和所得钠含量示于下表 1 中。对这些对比颜料组合物中的每一种,使用 Haake 高剪切混合机,并且不包含多元胺(PEHA)。因而,在与聚合物熔体组合之前没有形成经涂覆的颜料。

[0060] 表 1

[0061]

实施例 编号	颜料 类型	PEHA (pph)	聚合物 比率	混合机 类型	时间 (小时)	温度 (°C)	Na ⁺ (ppm)
1	BP700	3	3	Brabender	1	160	13895
2	BP700	2	5	Brabender	1	160	9229
3	BP700	5	3	Brabender	1	160	22365
4	BP700	5	3	Brabender	1	160	20499
5	BP700	2	3	Brabender	1	180	18539
6	BP700	5	5	Brabender	1	180	27534
7	BP700	2	3	Brabender	4	180	28260
8	BP700	2	5	Brabender	4	180	29682
9	BP700	2	5	Brabender	4	160	27189
10	BP700	5	5	Brabender	4	160	39305
11	BP700	3	2	Haake	1	160	14777
对比例 1	BP700	0	2	Haake	0.5	160	12975
12	SS4	5	5	Brabender	1	160	17798
13	SS4	2	3	Brabender	1	160	20872
14	PR122	3	2	Haake	1	165	22928
15	PR122	2	2	Haake	1	160	22336
对比例 2	PR122	0	2	Haake	0.5	165	18054
16	PB15:4	3	2	Haake	1	160	20736
对比例 3	PB15:4	0	2	Haake	0.5	163	12485
17	PY74	3	2	Haake	1	160	6438
对比例 4	PY74	0	2	Haake	0.5	160	2019

[0062] 所得的包含本发明颜料组合物的分散体在小于 200nm(通常约 150nm) 的粒度下全部都是稳定的。如表 1 中的结果所显示的,这些颜料组合物也具有高的钠含量,这表明即使在显著的渗滤之后,所述颜料组合物中也存在大量的聚合物(J683)。而且,多元胺的量越高和聚合物与颜料之比越高,钠含量越大。将实施例 11、15、16 和 17 分别与未使用 PEHA 的对比例 1、2、3 和 4 进行比较,多元胺的量的效果尤其显著。结果显示,与对比颜料组合物相比,对本发明的颜料组合物观察到更高的钠含量。因而,多元胺使得能够在颜料组合物中引入更高含量的聚合物。因此,这些实施例显示可通过如下制备具有良好总体性质的颜料组合物的分散体:将颜料与多元胺组合以形成经涂覆的颜料,并且将经涂覆的颜料与作为熔体的具有至少一个羧酸基团或其盐的聚合物组合。

[0063] 实施例 18 ~ 37

[0064] 下列实施例涉及本发明的其中通过如下制备颜料组合物的实施方式:形成具有至

少一个羧酸基团或其盐的聚合物的熔体,并且将多元胺和颜料以任意顺序添加到该聚合物的熔体中以形成颜料组合物。对于这些实施例而言,颜料在多元胺之前添加。

[0065] 实施例 18 ~ 28

[0066] 如下制备实施例 18 的颜料组合物。将 Haake 高剪切混合机预热至 140℃,并且在搅拌下向其中添加 252g J683,以形成聚合物熔体。然后将 126gBP700 以约 5 分钟添加到熔融的聚合物中。将该混合物的温度调节至 160℃并将各组分混合 15 分钟。在初始混合阶段之后,在搅拌下向该混合物中添加 3.8g PEHA。在 160℃下继续混合 30 分钟。然后使混合机停下来,并且将内容物冷却至环境温度。

[0067] 在冷却后,立即使用转子/定子混合装置将所得固体残余物分散在含有 NaOH(其量相当于聚合物酸值的 1.1 倍)的去离子水中。然后通过如下对该分散体进行纯化:使用 10 倍体积的 0.1M NaOH 溶液以及随后的充足体积的去离子水进行渗滤以去除可溶性杂质,直至渗透物的电导率小于或等于 250 μ S。进行另外的粉碎(超声处理)和/或离心分离以形成本发明的具有小于 200nm 最终粒度的颜料组合物的稳定分散体(10 ~ 15%的固体物)。发现该分散体具有使用离子选择电极测量的 15036ppm 的钠(以固体物计),表明留在颜料组合物中的 J683 的存在。这些结果也示于下表 2 中。

[0068] 使用实施例 18 描述的程序,以不同的颜料类型、不同量和类型的多元胺和/或不同的混合条件(时间和/或温度)制备实施例 19 ~ 28 的颜料组合物。聚合物与颜料之比(具有至少一个羧酸基团或其盐的聚合物(J683)的重量与颜料的重量之比)是相同的。各实施例的细节与相应测量的钠含量一起示于下表 2 中(多元胺的量的单位为份/100 份(pph),基于颜料的量)。

[0069] 表 2

[0070]

实施例 编号	颜料 类型	多元胺 类型	多元胺 (pph)	聚合物 比率	时间 (小时)	温度 (℃)	Na ⁺ (ppm)
18	BP700	PEHA	3	2	0.5	167	15036
19	BP700	PEHA	23	2	0.25	172	13090
20	BP700	HMDA	3	2	1	160	22900
21	PB15:4	PEHA	23	2	0.5	168	17600
22	PB15:4	PEHA	3	2	0.5	162	16040
23	PR122L	PEHA	23	2	0.5	168	20622
24	PR122L	PEHA	3	2	0.5	160	15656
25	PR122S	PEHA	23	2	0.75	170	25954
26	PR122S	PEHA	3	2	1	165	28087
27	PY74	PEHA	23	2	0.5	169	4961
28	PY74	PEHA	3	2	0.5	167	6455

[0071] 如表 2 中的结果所显示的,本发明的颜料组合物具有非常高的钠含量,这表明即使在显著的渗滤之后,所述颜料组合物中也存在大量的聚合物(J683)。而且,所得的包含这些颜料组合物的分散体在小于 200nm(通常小于 150nm)的粒度下全部都是稳定的。因此,这些实施例显示,可通过如下制备具有良好的总体性质的颜料组合物的分散体:将颜料和多元胺组合到具有至少一个羧酸基团或其盐的聚合物的聚合物熔体中。

[0072] 实施例 29 ~ 37

[0073] 使用实施例 18 描述的程序,以不同的颜料类型、不同量的多元胺(PEHA)和/或不同的混合条件(在将颜料和聚合物熔体组合之后使用 1 小时的混合时间)制备这些实施例的颜料组合物。聚合物与颜料之比(具有至少一个羧酸基团或其盐的聚合物(J683)的重量与颜料的重量之比)是相同的。这些实施例各自中的颜料为包括连接有至少一个有机基团的颜料的改性颜料,其中所述有机基团为苯甲胺基团。各实施例的细节示于下表 3 中,包括经改性的颜料的类型(PEHA 的量的单位为份/100 份(pph),基于颜料的量)以及相应地测量的钠含量。

[0074] 使用下列总体程序制备改性颜料。将颜料添加到最初加热至 30℃的 Ross 混合机中,并且向其中添加 4-氨基苯甲胺(4-ABA, 0.4mmol/g 颜料,以干燥颜料的重量计)、作为在水中的 23 重量%溶液的甲磺酸(酸与 4-ABA 的摩尔比为 1)和足以在添加亚硝酸盐(这描述在下一步骤中)之后获得 25%固体物的反应混合物的水。在混合 15 分钟之后,然后以 30 分钟缓慢地添加亚硝酸钠的 16.7 重量%水溶液(亚硝酸盐与 4-ABA 的摩尔比为 1)。然后将反应混合物在 30℃下混合 30 分钟。然后将其缓慢加热至 50℃,并且在该温度下将所述混合物另外混合 30 分钟(在添加亚硝酸钠溶液之后的总的反应时间为 2 小时)。在该时间之后,将混合物冷却至室温,并且向其中添加氢氧化钠的 10%水溶液(碱与酸的摩尔比为 1)。将所得的改性颜料分散体从混合机中移出并原样用于制备颜料组合物。

[0075] 表 3

[0076]

实施例 编号	颜料 类型	PEHA (pph)	聚合物 比率	时间 (小时)	温度 (℃)	Na ⁺ (ppm)
29	BP700	23	2	0.5	165	16262
30	BP700	12	2	0.25	175	14035
31	BP700	3	2	0.5	172	22031
32	PB15:4	23	2	0.3	170	18899
33	PB15:4	3	2	0.5	170	29439
34	PR122	23	2	0.3	170	17974
35	PR122	3	2	0.5	170	25828
36	PY74	23	2	0.5	163	8608
37	PY74	3	2	0.5	170	26039

[0077] 如表 3 中的结果所显示的,本发明的颜料组合物具有非常高的钠含量,这表明即使在显著的渗滤之后,所述颜料组合物中也存在大量的聚合物(J683)。而且,在极高的多元胺含量下,发现,可能是由于多元胺与聚合物的羧酸基团的反应,所得颜料组合物具有稍微较低的钠含量。所得的包含本发明的颜料组合物的分散体在小于 200nm(通常小于 150nm)的粒度下全部都是稳定的。因此,这些实施例显示,可通过如下制备具有良好的总体性质的颜料组合物的分散体:将改性颜料和多元胺组合到具有至少一个羧酸基团或其盐的聚合物的聚合物熔体中。

[0078] 实施例 38

[0079] 下列实施例涉及本发明的其中通过如下制备颜料组合物的实施方式:形成具有至少一个羧酸基团或其盐的聚合物的熔体,并且将多元胺和颜料以任意顺序添加到该聚合物的熔体中以形成颜料组合物。对于该实施例而言,多元胺在颜料之前添加。

[0080] 将 Haake 高剪切混合机预热至 140℃,并且在搅拌下向其中添加 252g J683,以形成聚合物熔体。然后将 29g PEHA 在约 25 分钟之内添加到该熔融的聚合物中。将该混合物的温度调节至 160℃,并且将各组分混合 30 分钟。在初始混合阶段之后,在搅拌下向该混合物中添加 126g BP700。在 160℃下继续另外混合 10 分钟。然后使混合机停下来并将内容物冷却至环境温度。

[0081] 在冷却后,立即使用转子/定子混合装置将所得固体残余物分散在含有 NaOH(其量相当于聚合物酸值的 1.1 倍)的去离子水中。然后通过如下对该分散体进行纯化:使用 10 倍体积的 0.1M NaOH 溶液以及随后的充足体积的去离子水进行渗滤以去除可溶性杂质,直至渗透物的电导率小于或等于 250 μ S。进行另外的粉碎(超声处理)和/或离心分离以形成本发明的具有小于 200nm 最终粒度的颜料组合物的稳定分散体(10 ~ 15%的固体物)。发现该分散体具有使用离子选择电极测量的 9468ppm 的钠(以固体物计),这表明即使在显著的渗滤之后,也存在留在颜料组合物中的 J683。因此,该实施例显示可通过如下制备具有良好的总体性质的颜料组合物的分散体:将改性颜料和多元胺组合到具有至少一个羧酸基团或其盐的聚合物的聚合物熔体中。

[0082] 实施例 39 ~ 45 和对比例 5 ~ 10

[0083] 下列实施例涉及本发明的其中通过如下制备颜料组合物的实施方式:形成包含具有至少一个羧酸基团或其盐的第一聚合物以及第二聚合物的聚合物熔体,并且将多元胺和颜料以任意顺序添加到该聚合物混合物的熔体中以形成颜料组合物。所述第二聚合物为具有至少一个羧酸基团或其盐的聚合物(其不同于第一聚合物,具有较低的酸值和较低的在水中的溶解性)或者为包含至少一个对多元胺具有反应性的基团例如酸酐基团的聚合物,并且在水中具有非常低的溶解性或者是不溶于水的。对于这些实施例中的每一个而言,颜料在多元胺之前添加。

[0084] 使用实施例 18 描述的程序制备实施例 39 ~ 45 的颜料组合物,除了使用两种不同的聚合物之外。通过如下形成聚合物熔体:首先使用 Haake 混合机如实施例 18 中所述那样形成第一聚合物的熔体,然后添加第二聚合物直至得到一致的熔体。对于各实施例而言,颜料为 BP700,多元胺为 PEHA,并且第一聚合物为 J683。使用不同类型和含量的第二聚合物、以及不同量的多元胺和/或不同的混合条件(时间和/或温度)。聚合物与颜料之比(全部聚合物的重量与颜料的重量之比)为 2。还使用实施例 18 描述的程序且不使用

任何多元胺制备对比颜料组合物（对比例 5～10）。对于实施例 39～41 和对比例 5～6 而言，第二聚合物为 Joncryl 611(J611, 可得自 BASF 的具有至少一个羧酸基团或其盐的聚合物)，而对于实施例 42～45 和对比例 7～10 而言，第二聚合物为 SMATM EF40 或 SMATM EF80(EF40 或 EF80, 可得自 Sartomer Company, Inc. 的苯乙烯马来酸酐共聚物)。各实施例的细节以及相应地测量的钠含量示于下表 4 中 (PEHA 和第二聚合物的量的单位为份/100 份 (pph), 基于颜料的量)。

[0085] 表 4

[0086]

实施例 编号	PEHA (pph)	第二聚合 物类型	第二聚合物 的量(pph)	时间 (小时)	温度 (°C)	Na ⁺ (ppm)
39	5	J611	10	1	172	24700
40	2.5	J611	15	1	165	16700
41	5	J611	20	1	173	30747
对比例 5	0	J611	10	1.25	165	19100
对比例 6	0	J611	20	1.25	169	17290
42	5	EF40	10	0.5	170	24478
43	5	EF40	20	0.03	165	22550
对比例 7	0	EF40	10	1.25	165	23800
对比例 8	0	EF40	20	1.25	165	29460
44	5	EF80	10	1	171	25438
45	5	EF80	20	0.03	174	13090
对比例 9	0	EF80	10	1.25	167	15224
对比例 10	0	EF80	20	1.25	162	24170

[0087] 如表 4 中的结果所显示的, 本发明的颜料组合物具有非常高的钠含量, 表明在所述颜料组合物中存在大量的聚合物。而且, 所得的包含本发明的颜料组合物的分散体在小于 200nm(通常小于 150nm) 的粒度下全部都是稳定的。因而, 具有非常低的水溶解性或者不溶于水的聚合物可与具有至少一个羧酸基团或其盐的聚合物组合使用而不丧失分散稳定性。因此, 这些实施例显示可通过如下制备具有良好的总体性质的颜料组合物的分散体: 将颜料和多元胺组合到聚合物混合物的聚合物熔体中, 所述聚合物混合物中的一种聚合物为具有至少一个羧酸基团或其盐的聚合物。

[0088] 实施例 46～51

[0089] 下列实施例涉及本发明的其中通过如下制备颜料组合物的实施方式: 将多元胺和颜料组合以形成经涂覆的颜料, 并且将该经涂覆的颜料和至少一种具有至少一个羧酸基团或其盐的聚合物组合以形成颜料组合物。

[0090] 对于这些实施例中的每一个而言,遵循下列总体程序。将 BP700 添加到来自 Ross 的 2 升行星式混合机(型号 PD-1/2)中。向其中添加 PEHA(作为在水中的 25%溶液),并且将该混合物在 15 ~ 60℃下搅拌 15 ~ 30 分钟,从而形成作为湿的粉末的经涂覆的颜料。然后添加作为干燥的固体或者作为在 28%氢氧化铵中的 20%溶液的 J683。然后将温度升至约 170℃并且在该温度下将该组合混合约 5 小时。

[0091] 在冷却后,立即将所得固体残余物分散在含有 NaOH(其量相当于聚合物酸值的 1.7 倍)的去离子水中,然后通过如下对该分散体进行纯化:使用 10 倍体积的 0.1M NaOH 溶液以及随后的充足体积的去离子水进行渗滤以去除可溶性杂质,直至渗透物的电导率小于或等于 250 μ S,以形成本发明的具有小于 200nm 最终粒度的颜料组合物的稳定分散体(10-15%固体物)。

[0092] 各实施例的细节以及颜料组合物的热重分析(TGA)结果和使用离子选择电极测量所得的钠的量(以固体物计)示于下表 5 中(PEHA 的量的单位为份/100 份,基于颜料的量,并且聚合物比率为聚合物的重量与颜料的重量之比)。所述热重分析结果和所得的钠的量两者都可用于表明留在颜料组合物中的 J683 的存在。

[0093] 表 5

[0094]

实施例 编号	PEHA (pph)	聚合物溶液 浓度(重量%)	聚合物 比率	时间 (分钟)	温度 (℃)	TGA (%)	Na ⁺ (ppm)
46	3.5	60	1	300	158	35.4	19200
47	5	30	0.5	337	171	35.1	12403
48	3.5	60	1	298	151	31.4	21088
49	2	100(固体物)	0.5	331	158	14.0	8180
50	5	100(固体物)	1.5	315	171	22.9	12576
51	2	100(固体物)	0.5	305	172	19.1	11573

[0095] 如表 5 中的结果所显示的,本发明的颜料组合物具有高的钠含量,这表明即使在显著的渗滤之后,所述颜料组合物中也存在大量的聚合物(J683)。而且,所得的包含这些颜料组合物的分散体在小于 200nm 的(通常小于 150nm)的粒度下全部都是稳定的。因此,这些实施例显示,可通过如下制备具有良好的总体性质的颜料组合物的分散体:将颜料与多元胺组合以形成经涂覆的颜料,并且将该经涂覆的颜料与作为固体物或作为溶液的具有至少一个羧酸基团或其盐的聚合物组合。

[0096] 实施例 52 ~ 54 和对比例 11 ~ 12

[0097] 下列实施例涉及本发明的喷墨油墨组合物的实施方式。

[0098] 使用下列总体配方(所有%均为重量%)制备喷墨油墨组合物:7%三羟甲基丙烷、1% Surfynol 465、5%二甘醇、7%甘油、4%颜料,余量为去离子水。使用 Canon iP4000 热喷墨打印机印刷图像并且评估所述图像的光学密度(OD)和耐荧光笔擦脏性两者。对印刷到 7 种不同类型的纸(Hammermill InkJet、Hammermill Copy Plus、HP Advanced、HP Bright White、HP Multipurpose、HP Plain Paper 和 Xerox 4200)上的图像测定平均光

学密度。使用 ImageXpert™ 测定所印刷的图像的 OD。对在各类型的纸上的印刷图像进行 5 次 OD 测量并对所有的纸类型取平均值。使用 Sharpie Accent 黄色荧光笔对印刷在 HP Multipurpose 纸上的图像测定擦脏值 (smear value)。对于该测量,在纸的未印刷部分划两道以形成空白区域,然后在印刷的图像上划两道。在各试验之间清洁荧光笔。通过测量 OD 转移的量确定擦脏值 (比较擦脏的部分的 OD 与空白区域的 OD)。

[0099] 实施例 52、53 和 54 的喷墨油墨组合物分别包含实施例 2、5 和 9 的颜料组合物。对比例 11 的喷墨油墨组合物包含通过如下制备的聚合物改性颜料:使 BP700、4-氨基苯基-2-硫酸根合乙基砒 (APSES, 0.5mmol/g 颜料) 和亚硝酸钠 (1mol/mol APSES) 在去离子水 (1.5g/g 颜料) 中反应以形成连接有苯基-2-(硫酸根合乙基砒)基团的炭黑颜料,使该改性颜料与 PEHA (1.25mmol/g 颜料) 在去离子水中在 pH > 12 下反应以形成连接有胺基的改性炭黑 (在 pH = 3 下分散),并且最终将该分散体与 Joncryl 683 (1g/g 颜料) 混合并加热至 175°C 18 小时以形成聚合物改性的炭黑。因而,该对比喷墨油墨组合物包含连接的多胺和具有至少一个羧酸基团或其盐的聚合物。最终,对比例 12 的喷墨油墨组合物包含用 J683 (基于颜料重量的 25 重量%) 常规分散的 BP700。用在对比比例 11 和 12 中的颜料组合物的钠数 (sodium number) 与实施例 2、5 和 9 的颜料组合物的那些类似。

[0100] 实施例 55 ~ 57 的喷墨油墨组合物分别包含实施例 39 ~ 41 的使用作为熔体的两种不同类型的具有至少一个羧酸基团或其盐的聚合物制备的颜料组合物,对比例 13 ~ 14 的喷墨油墨组合物分别包含对比例 5 ~ 6 的颜料组合物。而且,实施例 58 ~ 61 的喷墨油墨组合物分别包含实施例 42 ~ 45 的使用作为熔体的具有至少一个羧酸基团或其盐的聚合物和具有至少一个酸酐基团的聚合物制备的颜料组合物,对比例 15 ~ 18 的喷墨油墨组合物分别包含对比例 7 ~ 10 的颜料组合物。

[0101] 印刷性能性质示于下表 6 中。如这些结果所显示的,与使用对比喷墨油墨组合物所产生的图像相比,实施例 52 ~ 54 的包含本发明颜料组合物的喷墨油墨组合物产生具有可相比的或更高的平均光学密度的印刷图像以及令人惊讶地改善的 (更低的) 荧光笔 OD 转移。因而,发现与对比喷墨油墨组合物相比,本发明的这些喷墨油墨组合物产生具有 OD 和耐荧光笔擦脏性两者的改善的平衡的图像。对于实施例 55 ~ 61 的包含本发明的颜料组合物的喷墨油墨组合物而言,这些产生了具有可与对比例 13 ~ 14 的喷墨油墨组合物相比的 OD 和擦脏值的图像,并且印刷性能与所使用的总的聚合物的量有关。随着第二聚合物的量增加,OD 通常下降并且擦脏值通常增大,这表明了第二聚合物用以产生改善性能的优选范围。

[0102] 表 6

[0103]

实施例编号	颜料类型	平均 OD	荧光笔 OD 转移
52	实施例 2 的颜料	1.30	0.30
53	实施例 5 的颜料	1.23	0.29
54	实施例 9 的颜料	1.19	0.24
对比例 11	经改性的聚合物	1.22	0.36
对比例 12	常规的分散体	1.19	0.36
55	实施例 39 的颜料	1.42	0.29
56	实施例 40 的颜料	1.34	0.34

57	实施例 41 的颜料	0.85	0.21
对比例 13	对比例 5 的颜料	1.41	0.30
对比例 14	对比例 6 的颜料	1.36	0.32
58	实施例 42 的颜料	1.35	0.24
59	实施例 43 的颜料	1.42	0.36
对比例 15	对比例 7 的颜料	1.40	0.33
对比例 16	对比例 8 的颜料	1.33	0.27
60	实施例 44 的颜料	1.25	0.30
61	实施例 45 的颜料	1.44	0.34
对比例 17	对比例 9 的颜料	1.23	0.35
对比例 18	对比例 10 的颜料	1.29	0.32

[0104] 为了说明和描述的目的,提供上述对于本发明优选实施方案的描述。但其不意味着是穷举的或将本发明限于所公开的具体形式。改变和变化根据上述教导是可能的,或者可通过本发明的实践而获得。选择和描述所述实施方案以解释本发明的原理及其实际应用,以使本领域技术人员能够以适于预期的具体应用的各种实施方案和各种变型来应用本发明。本发明的范围由所附权利要求书及其等价物限定。

本申请的权利要求如所附权利要求书所述。