РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 712 584**(13) **C2**

(51) МПК
C09D 11/00 (2014.01)
B82B 3/00 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C09D 11/00 (2019.08); B82B 3/00 (2019.08)

(21)(22) Заявка: **2016116041, 25.04.2016**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
25.04.2016

Дата регистрации:
29.01.2020

Приоритет(ы):
(30) Конвенционный приоритет:
07.05.2015 US 14/706,097

(43) Дата публикации заявки: **30.10.2017** Бюл. № **31**

(45) Опубликовано: **29.01.2020** Бюл. № **4**

Адрес для переписки:
119019, Москва, Гоголевский б-р, 11, этаж 3, "Гоулинг ВЛГ (Интернэшнл) Инк.", Лыу Татьяна Нгоковна

(72) Автор(ы):
Фарруджиа Валери М. (CA),
Десуза Алана Рах (CA)

(73) Патентообладатель(и):
Зирокс Корпорейшн (US)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **RU 2532949 C2 20.11.2014. RU 2364598 C2 20.08.2009. WO 2012171936 A1 20.12.2012.**

(54) АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ КОМПОЗИЦИИ ВОДНЫХ ЧЕРНИЛ, СОДЕРЖАЩИЕ САМОДИСПЕРГИРУЕМЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ СУЛЬФОНИРОВАННОГО СЛОЖНОГО ПОЛИЭФИРА И НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

(57) Реферат:

Изобретение относится к композиции водных чернил. Описана композиция водных чернил, содержащая: воду; необязательный сорастворитель; необязательное красящее вещество; и композиционный материал, содержащий матрицу из сульфонированного сложного полиэфира, имеющую множество наночастиц серебра, диспергированных в матрице. Также описан способ струйной печати. Технический результат: повышение антибактериальных свойств водных чернил. 2 н. и 19 з.п. ф-лы, 3 табл., 3 пр.

RU 2712584 C2

RU 2712584 C2

RUSSIAN FEDERATION

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 712 584**(13) **C2**

(51) Int. Cl.
C09D 11/00 (2014.01)
B82B 3/00 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC
C09D 11/00 (2019.08); B82B 3/00 (2019.08)

(21)(22) Application: **2016116041, 25.04.2016**

(24) Effective date for property rights:
25.04.2016

Registration date:
29.01.2020

Priority:
(30) Convention priority:
07.05.2015 US 14/706,097

(43) Application published: **30.10.2017** Bull. № **31**

(45) Date of publication: **29.01.2020** Bull. № **4**

Mail address:
119019, Moskva, Gogolevskij b-r, 11, etazh 3, "Gouling VLG (Interneshnl) Ink.", Lyu Tatyana Ngokovna

(72) Inventor(s):
Farrudzhia Valeri M. (CA),
Desuza Alana Rakh (CA)

(73) Proprietor(s):
Ziroks Korporejshn (US)

(54) ANTIBACTERIAL COMPOSITIONS OF AQUEOUS INK CONTAINING SELF-DISPERSIBLE COMPOSITE MATERIALS FROM SULPHONATED POLYESTER AND SILVER NANOPARTICLES

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a composition for aqueous ink. Described is an aqueous ink composition containing: water; optional co-solvent; optional dye; and a composite material containing a sulphonated polyester matrix having a plurality of silver nanoparticles dispersed in the matrix. Jet printing method is also described.

EFFECT: technical result is improved antibacterial properties of aqueous ink.

21 cl, 3 tbl, 3 ex

RU 2712584 C2

RU 2712584 C2

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

[0001] В настоящем документе описана композиция водных чернил, содержащая воду; необязательный сорастворитель; необязательное красящее вещество; и композиционный материал, содержащий матрицу из сульфонированного сложного полиэфира, имеющую множество наночастиц серебра, диспергированных в матрице.

[0002] Существует возрастающая проблема, связанная с бактериальным и грибковым заражением в результате контакта с поверхностями и объектами, особенно в больницах, медицинских учреждениях, на самолетах и круизных лайнерах, и это лишь малая часть. Люди, страдающие гастроэнтеритом, например, могут легко распространять заболевание через контакт с поручнями, общую посуду, кнопки лифтов и т.д. В некоторых случаях заражение может быть смертельным, особенно в случае эпидемии гастроэнтерита, приобретенного на круизных лайнерах, вызванного норовирусом, или пищевого отравления, обусловленного конкретными штаммами Escherichia coli и Salmonella. Другая бактерия, Staphylococcus aureus, является основной причиной многих заболеваний и раздражений кожи. Существует тип Staphylococcus aureus, устойчивый к метициллину (известный как MRSA), который является резистентным к антибиотику метициллину и другим лекарствам данного класса.

[0003] Применение органического биоцида в таких материалах, как полимеры, чернильные тонеры и т.д., для предотвращения роста микробов описано, например, в патенте США 6210474, полное описание которого включено в настоящий документ посредством ссылки. Однако не была описана или показана противомикробная эффективность в напечатанном состоянии или в состоянии покрытия напечатанных чернил или тонера. Кроме того, многие активные против микробов соединения не совместимы с водными составами струйных чернил или содержат растворители, такие как диметилсульфоксид. Некоторые композиции струйных чернил содержат также частицы серебра или даже золота для получения отпечатков с металлическим блеском, но не описано или не показано, что они обладают противомикробной эффективностью. См., например, патент США 8616694, полное описание которого включено в настоящий документ посредством ссылки, в котором описан способ струйной печати, включающий применение композиции чернил, содержащей блестящий пигмент.

[0004] В заявке на патент США 13/357060, полное описание которой включено в настоящий документ посредством ссылки, описаны чернила, которые содержат смесь растворителя и биоцида на основе соли серебра, содержащего биоцид из сульфата серебра. В указанном документе прозрачные или цветные чернила наносят по ширине изображения на подложку, фиксируя прозрачные или цветные чернила на подложке с получением эффективного покрытия или отпечатанного изделия, обеспечивающего антибактериальную и противогрибковую защиту.

[0005] Сохраняется потребность в антибактериальных композициях водных чернил. Кроме того, сохраняется потребность в антибактериальных композициях водных чернил, обладающих противомикробной эффективностью в отпечатанном состоянии или в состоянии покрытия напечатанных чернил. Кроме того, сохраняется потребность в антибактериальных композициях водных чернил, обладающих противомикробной эффективностью в отпечатанном состоянии или в состоянии покрытия напечатанных чернил, которые являются экологически безопасными и не требуют применения органических растворителей.

[0006] Для различных вариантов реализации настоящего описания могут быть выбраны подходящие компоненты и технологические аспекты каждого из предшествующих патентов и патентных публикаций США. Кроме того, в настоящей

заявке отождествляющим цитированием упомянуты различные публикации, патенты и опубликованные патентные заявки. Описание публикаций, патентов и опубликованных патентных заявок, упомянутых в настоящей заявке, включено в настоящее описание посредством ссылки для более полного описания уровня техники в области, к которой относится настоящее изобретение.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ

[0007] Описана композиция водных чернил, содержащая воду; необязательный сорастворитель; необязательное красящее вещество; и композиционный материал, содержащий матрицу из сульфонированного сложного полиэфира, имеющую множество наночастиц серебра, диспергированных в матрице.

[0008] Описан также способ, включающий введение в устройство для струйной печати водных чернил, содержащих воду; необязательный сорастворитель; необязательное красящее вещество; и композиционный материал, содержащий матрицу из сульфонированного сложного полиэфира, имеющую множество наночастиц серебра, диспергированных в матрице; разбрызгивание капель чернил по ширине изображения на промежуточный элемент для переноса изображения или непосредственно на конечную подложку для приема изображения; необязательно нагревание изображения для частичного или полного удаления растворителей; и необязательно, при использовании промежуточного элемента для переноса изображения, перенос чернил по ширине изображения с промежуточного элемента для переноса изображения на конечную записывающую подложку.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

[0009] На фиг. 1 представлено схематическое изображение возможного механизма самосборки натриевого производного сульфонированного сложного полиэфира в присутствии Ag.

[0010] На фиг. 2 представлена черно-белая фотография, демонстрирующая антибактериальную активность композиционных материалов BSPE-AgNP.

[0011] На фиг. 3 представлена черно-белая фотография, демонстрирующая пропитку различных мембран чернилами.

[0012] На фиг. 4 представлена черно-белая фотография, демонстрирующая посев штрихом образца бактерий из одной колонии постоянных и/или кожных бактерий.

[0013] На фиг. 5 представлена черно-белая фотография, демонстрирующая отфильтрованные с отсасыванием чернила Примера 3 на нитроцеллюлозной мембране, помещенные на инокулированную пластину.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ

[0014] Представлена композиция водных чернил, содержащая воду; необязательный сорастворитель; необязательное красящее вещество; и композиционный материал, содержащий матрицу из сульфонированного сложного полиэфира, имеющую множество наночастиц серебра, диспергированных в матрице.

[0015] Описаны антибактериальные чернила, которые получают в виде струйных чернил на водной основе. Следовательно, чернила согласно настоящему изобретению являются экологически безопасными, поскольку они не требуют применения органических растворителей. Кроме того, антибактериальная активность обусловлена наночастицами серебра, содержащимися в полимерной матрице, в отличие от других антибактериальных чернил на водной основе, в которых используют биоциды на основе солей серебра, таких как нитрат серебра, хлорид серебра, бромид серебра, йодид серебра, йодат серебра, бромат серебра, сульфат серебра, вольфрамат серебра или фосфат серебра. См. Karanikas, E.K., Nikolaidis, N. F. и Tsatsaroni, E.G., Preparation of novel ink-jet

inks with anti-microbial and bacteriostatic properties to be used for digital printing of polyester and polyamide fibers, Progress in Organic Coatings, 76 (2013), страницы 1112-1118.

[0016] Преимущество представленных в настоящем документе антибактериальных водных чернил на основе наночастиц серебра в сравнении с ионным серебром заключается в том, что наночастицы серебра не растворимы в воде и, следовательно, коллоиды серебра не выделяют ионы серебра в окружающую среду. Наночастицы серебра по своей природе не могут сохраняться в виде наночастиц в течение продолжительного времени, и они вырастают в безвредные агрегаты металлического серебра, такие как безвредные агрегаты, существующие в природе с момента зарождения планеты. См. Anitha, Sironmani и Kiruba, Daniel, Silver Nanoparticles - Universal Multifunctional Nanoparticles for Bio-sensing, Imaging for Diagnostics and Targeted Drug Delivery for Therapeutic Applications," www.intechopen.com.

[0017] Антибактериальные композиции водных чернил, описанные в настоящем документе, могут быть использованы для косвенного печатания с передачей изображения через промежуточную поверхность, где чернила сначала наносят по ширине изображения на промежуточный элемент для переноса изображения, такой как барабан, лента и т.д., используя струйную печатающую головку. Чернила смачивают и растекаются по поверхности промежуточного элемента для переноса изображения с образованием промежуточного изображения. Затем промежуточное изображение подвергают изменению свойств, такому как частичное или полное высушивание, термическое или фотоотверждение, гелеобразование и т.д., и полученное промежуточное изображение затем переносят на конечную подложку приема изображения. Чернила могут быть разработаны и оптимизированы для обеспечения совместимости с различными подсистемами, включая распыление, перенос и т.д., что обеспечивает возможность высококачественной печати с высокой скоростью.

[0018] Печать струйными чернилами представляет собой одну из наиболее быстро развивающихся технологий получения изображений. Некоторые преимущества струйной печати в сравнении с другими способами печати заключаются в простоте, более низких производственных затратах, сниженном количестве образующихся отходов и меньшем расходе воды и энергии. Основываясь на растущей потребности в высококачественных продуктах, особенно касающихся здоровья и гигиены, водные чернила для цифровой печати согласно настоящему изобретению, имеющие антибактериальные свойства, удовлетворяют рыночную потребность и обеспечивают потребителей надежной, эффективной и долговременной противомикробной защитой на любой пригодной для печатания поверхности. Некоторые ключевые места, в которых может быть обеспечено преимущество печатания водными антибактериальными чернилами согласно настоящему изобретению, включают больницы, детские сады, дома-интернаты, школы, стоматологические кабинеты, кабинеты врачей, другие типы медицинских учреждений, ветеринарные клиники, кухни и рестораны. Чернила на основе серебра согласно настоящему изобретению делают любой продукт более гигиеничным, способствуя поддержанию чистого внешнего вида продукта посредством снижения или предотвращения появления запаха или окрашивающих микробов, а также препятствуя разрушению важных маркировочных бирок, этикеток или идентификационных номеров лекарств (DIN) самими микробами. Серебро считают идеальным противомикробным агентом, поскольку оно обладает высокой эффективностью против широкого ряда релевантных микробов и признано нетоксичным, особенно в низких концентрациях, необходимых для эффективного обеззараживания.

[0019] Водные антибактериальные чернила согласно настоящему изобретению могут

быть использованы для любого подходящего или требуемого применения. Указанные чернила особенно подходят для антибактериального печатания, конечной целью которого является получение цифровых антибактериальных напечатанных изображений, текста, покрытий и т.д. по индивидуальным требованиям заказчика. Примеры таких применений включают печатные коды, этикетки или логотипы на медицинских устройствах, таких как катетеры, термометры и другие медицинские приборы, печатание на меню, упаковочных материалах для пищевых продуктов, косметических инструментах и продуктах и т.д.

[0020] Известно, что серебро обладает мощным антибактериальным эффектом, широким спектром биоцидной активности и низкой токсичностью в отношении клеток млекопитающих. См. Cunfeng Song, Ying Chang, Ling Cheng, Yiting Xu, Xiaoling Chen, Long Zhang, Lina Zhong, Lizong Dai, Preparation, characterization, and anti-bacterial activity studies of silver-loaded poly(styrene-co-acrylic acid) nanocomposites, Materials Science and Engineering: C, том 36, 1 марта 2014, страницы 146-151.

[0021] Существует огромный коммерческий спрос на антибактериальные покрытия для удовлетворения общих требований гигиены в повседневной жизни. Ионы серебра Ag+ обладают некоторой антибактериальной активностью; однако нано-Ag является значительно более эффективным, чем ионное Ag, по своей антибактериальной активности. См. C. Kavitha, K. Priya Dasan, Nanosilver/hyperbranched polyester (HBPE): synthesis, characterization, and anti-bacterial activity, J. Coat. Technol. Res., 10(5) страницы 6690678, 2013,675.

[0022] Наночастицы серебра (AgNPs) имеют антибактериальные свойства. Однако точный механизм антибактериальной активности с применением AgNP понятен не до конца. AgNP может взаимодействовать с клеточной стенкой бактерии и, следовательно, дестабилизировать потенциал цитоплазматической мембраны и снижать уровни внутриклеточного аденозинтрифосфата (АТФ), что приводит к гибели бактериальной клетки. См. Mukherjee, S., Chowdhury, D., Kotcherlakota, R., Patra, S., Vinothkumar, B., Bhadra, M., Sreedhar, B. и Patra, C., Potential Theranostics Application of Bio-Synthesized Silver Nanoparticles (4-in-1 System), Theranotics 2014; 4(3), страницы 316-335. Кроме того, описано, что AgNP участвуют в химических окислительно-восстановительных реакциях в качестве катализатора, облегчая перенос электрона между донором электрона и акцептором электрона. См. Kundu, S., Ghosh, S., Mandal, M. и Pal, T., Micelle bound redox dye marker for nanogram level arsenic detection promoted by nanoparticles, New J. Chem., 2002, 26, страницы 1081-1084.

[0023] Известно, что наночастицы серебра демонстрируют противомикробные или антибактериальные свойства за счет олигодинамического эффекта, который определяют как «токсический эффект металлических ионов на живые клетки, водоросли, плесень, споры, грибки, вирусы, прокариотические и эукариотические микроорганизмы даже в относительно низких концентрациях», (определение, представленное в Wikipedia)

[0024] Предложенный антимикробный механизм, основанный на научных данных (Benson, H.J. 2002. Microbiological applications: Laboratory manual in general microbiology, восьмое издание, McGraw Hill: Нью-Йорк), демонстрирует, что металлические ионы могут денатурировать белки целевых клеток посредством связывания с реакционноспособными группами, что приводит к выпадению их в осадок и дезактивации. Клеточные белки имеют высокое сродство к металлическим ионам, что впоследствии приводит к накоплению ионов в клетках, вызывая их гибель. Ионы серебра, благодаря их аффинности к сульфгидрильному связыванию, специфично связываются с сульфгидрильными группами в клеточных ферментах с образованием

сульфидов серебра, что приводит к разрушению клеточных мембран, повреждению белков и ингибированию активности ферментов (Thurman, R.B. и C.P. Gerba. 1988. The molecular mechanisms of copper and silver ion disinfection of bacteria Q2 and viruses. Crit. Rev. Environ. Cont. 18: 295-315). Известно также, что ионы серебра связываются с ДНК, РНК и клеточными белками, вызывая повреждение и гибель клетки.

[0025] В различных вариантах реализации изобретения в композиции чернил вводят водные нанокомпозиты полимера-серебра для антибактериальных применений. Композиции чернил обеспечивают возможность цифрового антибактериального печатания по индивидуальным требованиям заказчика. Примеры таких применений включают, но не ограничиваются ими, печатные коды, этикетки и логотипы на медицинских устройствах, включая катетеры, термометры и другие медицинские приборы, печатание на меню, упаковочных материалах для пищевых продуктов, косметических инструментах и продуктах, и любые применения, где необходимо получить гигиеничную поверхность.

[0026] Антибактериальные композиции водных чернил согласно настоящему изобретению содержат самодиспергируемый композиционный материал полимера и металла. Композиционный материал полимера и металла получают экологически безопасным способом; т.е. посредством «зеленой химии».

[0027] В различных вариантах реализации изобретения композиционный материал полимера и металла содержит комплекс серебра и натриевого производного сульфонированного сложного полиэфира. Комплекс серебра и натриевого производного сульфонированного сложного полиэфира может быть синтезирован одновременно во время самосборки или диспергирования полимера в воде при 90°C. Натриевое производное сульфонированного сложного полиэфира служит в качестве носителя для ионов Ag и в качестве органической матрицы для in situ синтеза нанокомпозитов серебра. Во время самосборки натриевого производного сульфонированного сложного полиэфира может быть необязательно добавлен мягкий восстанавливающий агент для восстановления нитрата серебра до наночастиц серебра (AgNP) с образованием хорошо диспергированных частиц. Матрица из сложного полиэфира играет важную роль для замедления агломерации AgNP. Она представляет собой латекс или связывающий функциональный компонент, используемый в составе водных чернил согласно настоящему изобретению, который обеспечивает антибактериальные/противомикробные свойства чернил. Преимущественно, в процессе не используют никакие органические растворители, процесс является чистым и простым, и нет необходимости в какой-либо очистке или выделении продукта.

[0028] Комплексы серебра и сульфонированного сложного полиэфира для применения в композициях водных чернил согласно настоящему изобретению могут быть получены так, как описано в заявке на патент США с серийным номером 14/531900, полное описание которой включено в настоящий документ посредством ссылки, где описаны способы синтеза наночастиц серебра (AgNP) посредством одновременного восстановления ионов серебра (I) во время самосборки частиц натриевого производного сульфонированной сложной полиэфирной смолы в воде. Способы, в которых в качестве растворителя используют воду, являются экологически безопасными благодаря отсутствию органических растворителей. Указанные способы являются эффективными, занимающими минимальное время для получения нанокомпозитов полимера и металла. Не ограничиваясь теорией, постулируют, что захват ионов серебра в полимерную матрицу происходит во время самосборки натриевого производного сульфонированного сложного полиэфира с одновременным восстановлением до AgNP. Синтез комплексов

серебра и сульфонированного сложного полиэфира происходит одновременно во время самосборки или диспергирования полимера в воде, как показано на фиг. 1. Таким образом, натриевое производное сульфонированного сложного полиэфира служит в качестве носителя для ионов серебра и в качестве органической матрицы для in situ синтеза нанокомпозитов серебра. Во время самосборки натриевого производного сульфонированного сложного полиэфира добавляют восстанавливающий агент для восстановления нитрата серебра до наночастиц серебра (AgNP) с образованием хорошо диспергированных частиц. Матрица из сложного полиэфира играет важную роль, поскольку постулируют, что она замедляет агломерацию AgNP. В то же время пористость сульфонированного сложного полиэфира обеспечивает возможность диффузии и/или абсорбции ионов серебра в полимерной матрице, что обеспечивает возможность беспрепятственного взаимодействия с сульфонатными функциональными группами сложного полиэфира. Восстанавливающий агент, используемый для восстановления ионов серебра, также свободно диффундирует в матрице из сложного полиэфира и ускоряет образование хорошо диспергированных AgNP на поверхности и внутри частиц из сложного полиэфира. Преимущественно, указанный способ минимизирует агломерацию наночастиц, которая является проблемой в обычных способах с предварительным получением наночастиц. Сульфонированная полимерная матрица играет важную роль для сохранения AgNP в диспергированном состоянии, а также для поддержания общей химической и механической стабильности композиционного материала.

[0029] Антибактериальные композиции водных чернил согласно настоящему изобретению содержат самодиспергируемые композиционные материалы из сульфонированного сложного полиэфира и наночастиц серебра. В различных вариантах реализации изобретения композиционные материалы получают посредством одновременного синтеза наночастиц серебра (AgNP) восстановлением ионов серебра (I) во время самосборки частиц натриевого производного сульфонированной сложной полиэфирной смолы в воде. Способы, в которых в качестве растворителя используют воду, являются экологически безопасными благодаря отсутствию органических растворителей. Указанные способы являются эффективными, занимающими минимальное время для получения нанокомпозитов полимера и металла. Не ограничиваясь теорией, постулируют, что захват ионов серебра в полимерную матрицу происходит во время самосборки натриевого производного сульфонированного сложного полиэфира с одновременным восстановлением до AgNP. Синтез комплексов серебра и сульфонированного сложного полиэфира происходит одновременно во время самосборки или диспергирования полимера в воде, как показано на фиг. 1. Таким образом, натриевое производное сульфонированного сложного полиэфира служит в качестве носителя для ионов серебра и в качестве органической матрицы для in situ синтеза нанокомпозитов серебра. Во время самосборки натриевого производного сульфонированного сложного полиэфира добавляют восстанавливающий агент для восстановления нитрата серебра до наночастиц серебра (AgNP) с образованием хорошо диспергированных частиц. Матрица из сложного полиэфира играет важную роль, поскольку постулируют, что она замедляет агломерацию AgNP. В то же время пористость сульфонированного сложного полиэфира обеспечивает возможность диффузии и/или абсорбции ионов серебра в полимерной матрице, что обеспечивает возможность беспрепятственного взаимодействия с сульфонатными функциональными группами сложного полиэфира. Восстанавливающий агент, используемый для восстановления ионов серебра, также свободно диффундирует в матрице из сложного

полиэфира и ускоряет образование хорошо диспергированных AgNP на поверхности и внутри частиц из сложного полиэфира. Преимущественно, указанный способ минимизирует агломерацию наночастиц, которая является проблемой в обычных способах с предварительным получением наночастиц. Сульфонированная полимерная матрица играет важную роль для сохранения AgNP в диспергированном состоянии, а также для поддержания общей химической и механической стабильности композиционного материала.

[0030] Сульфонированные сложные полиэфирные смолы, описанные в настоящем документе, выбраны так, что они имеют гидрофобный скелет и гидрофильные сульфонатные группы, присоединенные вдоль цепи. Не ограничиваясь теорией, при внесении в воду и нагревании гидрофобные участки могут взаимодействовать друг с другом с образованием гидрофобного ядра, при этом гидрофильные сульфонатные группы обращены к окружающей воде, что приводит к самосборке сульфонированного сложного полиэфира в сферическую наночастицу более высокого порядка без необходимости в дополнительных реагентах. Таким образом, существует структура более высокого порядка, содержащая амфифильный сложный полиэфир, в котором нерастворимый в воде гидрофобный скелет и водорастворимые гидрофильные сульфонатные группы действуют как макромолекулы поверхностно-активного вещества. В результате происходит самоассоциация, самосборка, самодиспергирование наночастиц в водной среде с образованием мицеллоподобных агрегатов. Образование наночастиц серебра внутри и вокруг мицелл представляет собой вторичное явление, возникающее при добавлении нитрата серебра и восстанавливающего агента.

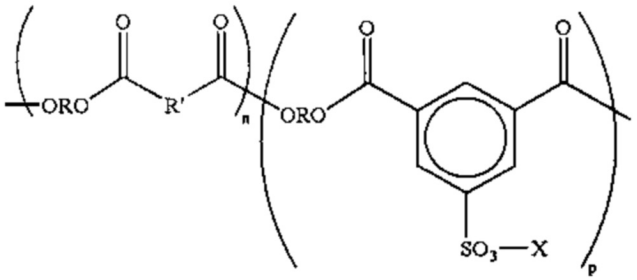
[0031] В различных вариантах реализации изобретения представлены композиционные материалы, содержащие матрицу из сульфонированного сложного полиэфира и множество наночастиц серебра, диспергированных в матрице.

[0032] В различных вариантах реализации изобретения матрица из сульфонированного сложного полиэфира представляет собой разветвленный полимер. В различных вариантах реализации изобретения матрица из сульфонированного сложного полиэфира представляет собой линейный полимер. Выбор разветвленного или линейного полимера может зависеть, среди прочего, от последующего применения готового композиционного материала. Линейные полимеры могут быть использованы для получения жгутов из волокон или для формирования прочной сетчатой структуры. Разветвленные полимеры могут быть подходящими для обеспечения термопластичных свойств готового композиционного материала.

[0033] И линейные аморфные, и разветвленные аморфные сульфонированные сложные полиэфирные смолы представляют собой производные щелочных металлов сульфонированных сложных полиэфирных смол. Щелочной металл в отношении сульфонированных сложных полиэфирных смол может независимо представлять собой литий, натрий или калий. В различных вариантах реализации изобретения сульфонированная сложная полиэфирная матрица выбрана из группы, состоящей из поли(1,2-пропилен-5-сульфоизофталата), поли(неопентилен-5-сульфоизофталата), поли (диэтилен-5-сульфоизофталата), сополи-(1,2-пропилен-5-сульфоизофталат)-сополи-(1,2-пропилен-терефталата), сополи-(1,2-пропилендиэтилен-5-сульфоизофталат)-сополи-(1,2-пропилен-диэтилен-терефталатфталата), сополи-(этилен-неопентилен-5-сульфоизофталат)-сополи-(этилен-неопентилен-терефталатфталата) и сополи-(пропоксилированный бисфенол А)-сополи-(пропоксилированный бисфенол А-5-сульфоизофталата). Так, в различных вариантах реализации изобретения сульфонированная сложная полиэфирная матрица представляет собой литиевую,

калиевую или натриевую соль полимера, выбранного из группы, состоящей из поли (1,2-пропилен-5-сульфоизофталата), поли(неопентилен-5-сульфоизофталата), поли (диэтилен-5-сульфоизофталата), сополи-(1,2-пропилен-5-сульфоизофталат)-сополи-(1,2-пропилен-терефталата), сополи-(1,2-пропилендиэтилен-5-сульфоизофталат)-сополи-(1,2-пропилен-диэтилен-терефталатфталата), сополи-(этилен-неопентилен-5-сульфоизофталат)-сополи-(этилен-неопентилен-терефталатфталата) и сополи-(пропоксилированный бисфенол А)-сополи-(пропоксилированный бисфенол А-5-сульфоизофталата).

[0034] В общем случае, сульфонированные сложные полиэфиры или их статистические сополимеры, в которых сегменты n и p разделены, могут иметь следующую общую структуру.



[0035] где R представляет собой алкилен, например, содержащий от 2 до примерно 25 атомов углерода, такой как этилен, пропилен, бутилен, оксиалкилендиэтиленоксид и т.п.; R' представляет собой арилен, например, содержащий от примерно 6 до примерно 36 атомов углерода, такой как бензилен, бисфенилен, бис(алкилокси)бисфенолен и т.п.; и p и n представляют собой количество случайным образом повторяющихся сегментов, например, от примерно 10 до примерно 100000.

[0036] Примеры дополнительно включают соединения, описанные в патенте США №7312011, полное содержание которого включено в настоящий документ посредством ссылки. Конкретные примеры аморфных производных щелочных металлов сульфонированных сложных полиэфирных смол включают, но не ограничиваются ими, сополи-(этилен-терефталат)-сополи-(этилен-5-сульфоизофталат), сополи-(пропилен-терефталат)-сополи-(пропилен-5-сульфоизофталат), сополи-(диэтилен-терефталат)-сополи-(диэтилен-5-сульфоизофталат), сополи-(пропилен-диэтилен-терефталат)-сополи-(пропилен-диэтилен-5-сульфоизофталат), сополи-(пропилен-бутилен-терефталат)-сополи-(пропилен-бутилен-5-сульфоизофталат), сополи-(пропоксилированный бисфенол А-фумарат)-сополи-(пропоксилированный бисфенол А-5-сульфоизофталат), сополи-(этоксилированный бисфенол А-фумарат)-сополи-(этоксилированный бисфенол А-5-сульфоизофталат) и сополи-(этоксилированный бисфенол А-малеат)-сополи-(этоксилированный бисфенол А-5-сульфоизофталат), и где щелочной металл представляет собой, например, ион натрия, лития или калия. Примеры кристаллических производных щелочных металлов сульфонированных сложных полиэфирных смол включают, но не ограничиваются ими, сополи-(5-сульфоизофталоил)-сополи-(этилен-адипинат) щелочного металла, сополи-(5-сульфоизофталоил)-сополи-(пропилен-адипинат) щелочного металла, сополи-(5-сульфоизофталоил)-сополи-(бутилен-адипинат) щелочного металла, сополи-(5-сульфоизофталоил)-сополи-(пентилен-адипинат) щелочного металла и сополи-(5-сульфоизофталоил)-сополи-(октилен-адипинат) щелочного металла, сополи-(5-сульфоизофталоил)-сополи-(этилен-адипинат) щелочного металла, сополи-(5-сульфоизофталоил)-сополи-(пропилен-адипинат) щелочного металла, сополи-(5-сульфоизофталоил)-сополи-(бутилен-адипинат) щелочного металла, сополи-

(5-сульфоизофталоил)-сополи-(пентилен-адипинат) щелочного металла, сополи-(5-сульфоизофталоил)-сополи-(гексилен-адипинат) щелочного металла, сополи-(5-сульфоизофталоил)-сополи-(октилен-адипинат) щелочного металла, сополи-(5-сульфоизофталоил)-сополи-(этилен-сукцинат) щелочного металла, сополи-(5-сульфоизофталоил-сополи-(бутилен-сукцинат) щелочного металла, сополи-(5-сульфоизофталоил)-сополи-(гексилен-сукцинат) щелочного металла, сополи-(5-сульфоизофталоил)-сополи-(октилен-сукцинат) щелочного металла, сополи-(5-сульфоизофталоил)-сополи-(этилен-себацинат) щелочного металла, сополи-(5-сульфоизофталоил)-сополи-(пропилен-себацинат) щелочного металла, сополи-(5-сульфоизофталоил)-сополи-(бутилен-себацинат) щелочного металла, сополи-(5-сульфоизофталоил)-сополи-(пентилен-себацинат) щелочного металла, сополи-(5-сульфоизофталоил)-сополи-(гексилен-себацинат) щелочного металла, сополи-(5-сульфоизофталоил)-сополи-(октилен-себацинат) щелочного металла, сополи-(5-сульфоизофталоил)-сополи-(этилен-адипинат) щелочного металла, сополи-(5-сульфоизофталоил)-сополи-(пропилен-адипинат) щелочного металла, сополи-(5-сульфоизофталоил)-сополи-(бутилен-адипинат) щелочного металла, сополи-(5-сульфоизофталоил)-сополи-(пентилен-адипинат) щелочного металла, сополи-(5-сульфоизофталоил)-сополи-(гексилен-адипинат) щелочного металла, поли(октилен-адипинат), и где щелочной металл представляет собой такой металл, как натрий, литий или калий. В различных вариантах реализации изобретения щелочной металл представляет собой литий.

[0037] Линейные аморфные сложные полиэфирные смолы, в общем случае, получают поликонденсацией органического диола и дикислоты или сложного диэфира, по меньшей мере один из которых является сульфонированным, или введением в реакцию сульфонированного бифункционального мономера и катализатора поликонденсации. Для разветвленной аморфной сульфонированной сложной полиэфирной смолы могут быть использованы такие же материалы с дополнительным введением агента ветвления, такого как поливалентная поликислота или полиол.

[0038] Примеры дикислот или сложных диэфиров, выбранных для получения аморфных сложных полиэфиров, включают дикарбоновые кислоты или сложные диэфиры, выбранные из группы, состоящей из терефталевой кислоты, фталевой кислоты, изофталевой кислоты, сульфонированной изофталевой кислоты, фумаровой кислоты, малеиновой кислоты, итаконовой кислоты, янтарной кислоты, янтарного ангидрида, додецилянтарной кислоты, додецилянтарного ангидрида, глутаровой кислоты, глутарового ангидрида, адипиновой кислоты, пимелиновой кислоты, субериновой кислоты, азелаиновой кислоты, додекандикислоты, диметилтерефталата, диэтилтерефталата, диметилизофталата, диэтилизофталата, диметилфталата, фталевого ангедрида, диэтилфталата, диметилсукцината, диметилфумарата, диметилмалеата, диметилглутарата, диметиладипината, диметилдодецилсукцината и их смесей. Органическая дикислота или сложный диэфир выбраны, например, в количестве от примерно 45 до примерно 52 молярных процентов смолы. Примеры диолов, используемых для получения аморфных сложных полиэфиров, включают триметилолпропан, 1,2-пропандиол, 1,3-пропандиол, 1,2-бутандиол, 1,3-бутандиол, 1,4-бутандиол, пентадиол, гександиол, 2,2-диметилпропандиол, 2,2,3-триметилгександиол, гептандиол, додекандиол, бис(гидроксиэтил)-бисфенол А, бис(2-гидроксипропил)-бисфенол А, 1,4-циклогександиметанол, 1,3-циклогександиметанол, ксилолдиметанол, циклогександиол, диэтиленгликоль, бис(2-гидроксиэтил)оксид, дипропиленгликоль, дибутилен, а также их смеси. Количество выбранного

органического диола может варьироваться и, более конкретно, составляет, например, от примерно 45 до примерно 52 молярных процентов смолы. В различных вариантах реализации изобретения матрица из сульфонированного сложного полиэфира содержит полиольное мономерное звено, выбранное из группы, состоящей из триметилолпропана, 1,2-пропандиола, диэтиленгликоля и их комбинаций. В различных вариантах реализации изобретения матрица из сульфонированного сложного полиэфира содержит полиольное мономерное звено, выбранное из группы, состоящей из триметилолпропана, 1,2-пропандиола, диэтиленгликоля и их комбинаций.

[0039] Примеры производных щелочных металлов сульфонированных бифункциональных мономеров, где щелочной металл представляет собой литий, натрий или калий, включают диметил-5-сульфоизофталат, диалкил-5-сульфоизофталат-4-сульфо-1,8-нафталиновый ангидрид, 4-сульфофталевую кислоту, 4-сульфофенил-3,5-дикарбометоксибензол, 6-сульфо-2-нафтил-3,5-дикарбометоксибензол, сульфотерефталевую кислоту, диметилсульфотерефталат, диалкилсульфотерефталат, сульфоэтандиол, 2-сульфопропандиол, 2-сульфобутандиол, 3-сульфопентандиол, 2-сульфогександиол, 3-сульфо-2-метилпентандиол, N,N-бис(2-гидроксиэтил)-2-аминоэтансульфонат, 2-сульфо-3,3-диметилпентандиол, сульфо-п-гидроксибензойную кислоту, их смеси и т.п. Может быть выбрано эффективное количество бифункционального мономера, например, от примерно 0,1 до примерно 2 масс. % смолы.

[0040] Агенты ветвления, используемые для получения разветвленного аморфного сульфонированного сложного полиэфира, включают, например, поливалентную поликислоту, такую как 1,2,4-бензолтрикарбоновая кислота, 1,2,4-циклогексантрикарбоновая кислота, 2,5,7-нафталинтрикарбоновая кислота, 1,2,4-нафталинтрикарбоновая кислота, 1,2,5-гексантрикарбоновая кислота, 1,3-дикарбоксил-2-метил-2-метиленкарбоксилпропан, тетра(метилен-карбоксил)метан и 1,2,7,8-октантетракарбоновая кислота, их ангидриды и их низшие алкильные (от 1 до примерно 6 атомов углерода) сложные эфиры; поливалентные полиолы, такие как сорбит, 1,2,3,6-гексантетраол, 1,4-сорбитан, пентаэритрит, дипентаэритрит, трипентаэритрит, сахароза, 1,2,4-бутантриол, 1,2,5-пентантриол, глицерин, 2-метилпропантриол, 2-метил-1,2,4-бутантриол, триметилолэтан, триметилолпропан, 1,3,5-тригидроксиметилбензол, их смеси и т.п. Количество агента ветвления выбрано, например, от примерно 0,1 до примерно 5 молярных процентов смолы.

[0041] Примеры катализатора поликонденсации для аморфных сложных полиэфиров включают тетраалкилтитанаты, оксид диалкилолова, такой как оксид дибутилолова, тетраалкилолово, такое как дибутилолова дилаурат, гидроксид оксида диалкилолова, такой как гидроксид оксида бутилолова, алкоксиды алюминия, алкилцинк, диалкилцинк, оксид цинка, оксид олова (II) или их смеси; и указанные катализаторы выбраны, например, в количестве от примерно 0,01 молярного процента до примерно 5 молярных процентов относительно исходной дикислоты или сложного диэфира, используемого для получения сложной полиэфирной смолы.

[0042] В контексте настоящего документа упоминание «размера» частиц, в общем случае, относится к среднемассовому диаметру D_{50} (MMD) или к логарифмически нормальному распределению среднемассового диаметра. MMD считают средним диаметром частиц по массе.

[0043] В различных вариантах реализации изобретения композиционный материал имеет размер частиц в диапазоне от примерно 5 нанометров (нм) до примерно 500 нм или от примерно 10 до примерно 200 нм, или от примерно 20 до примерно 100 нм.

Частицы композиционного материала размером менее 100 нм могут быть подходящими для армирования полимерных матриц без ухудшения прозрачности и других свойств покрытий. See, Tsavalas, J.G. et al. J. Appl. Polym. Sci., 87: 1825-1836 (2003).

[0044] В различных вариантах реализации изобретения содержание серебра в композиционном материале составляет от примерно 100 частей на миллион (ppm) до примерно 1000 ppm или от примерно 200 ppm (0,02%) до примерно 5000 ppm (0,5%), или от примерно 500 ppm (0,05%) до примерно 1000 ppm (0,1%). Концентрации серебра в пределах указанных диапазонов могут быть использованы для антибактериальных применений. Более низкие концентрации серебра могут быть достаточными для каталитических применений; в литературных источниках описаны концентрации AgNP, составляющие лишь 1 ppm. См. Ghosh, S.K. et al. Langmuir. 18(23): 8756-8760 (2002).

[0045] В различных вариантах реализации изобретения наночастицы серебра имеют размер частиц в диапазоне от примерно 2 нм до примерно 50 нм или от примерно 10 нм до примерно 50 нм, или от примерно 20 нм до примерно 50 нм. Наночастицы серебра диаметром менее 100 нм абсорбируют свет, главным образом, ниже 500 нм. Такое свойство является подходящим, поскольку обеспечивает возможность использования AgNP в комбинации с обнаружением испускания флуоресценции, минимизируя подавление сигнала, поскольку большинство флуорофоров испускают при длине волны более 500 нм.

[0046] В различных вариантах реализации изобретения наночастицы серебра могут содержать только элементарное серебро или могут представлять собой композиционный материал серебра, включая композиционные материалы с другими металлами. Указанный композиционный материал металла с серебром может содержать любой или оба из (i) одного или более других металлов и (ii) одного или более неметаллов. Подходящие другие металлы включают, например, Al, Au, Pt, Pd, Cu, Co, Cr, In и Ni, в частности, переходные металлы, например, Au, Pt, Pd, Cu, Cr, Ni и их смеси. Иллюстративные металлические композиционные материалы представляют собой Au-Ag, Ag-Cu, Au-Ag-Cu и Au-Ag-Pd. Подходящие неметаллы для применения в металлических композиционных материалах включают, например, Si, C и Ge. Различные компоненты серебряного композиционного материала могут присутствовать в количестве, например, от примерно 0,01% до примерно 99,9% по массе, в частности, от примерно 10% до примерно 90% по массе. В различных вариантах реализации изобретения серебряный композиционный материал представляет собой металлический сплав, состоящий из серебра и одного, двух или более других металлов, где серебро составляет, например, по меньшей мере примерно 20% наночастиц по массе, в частности, более примерно 50% наночастиц по массе. Если не указано иное, массовые проценты, указанные в настоящем документе для компонентов наночастиц, содержащих серебро, не включают стабилизатор.

[0047] Несмотря на то, что могут быть использованы другие металлы, только некоторые из них имеют антибактериальные свойства. В различных вариантах реализации изобретения в серебряном композиционном материале могут быть использованы Co, Cu, Ni, Au и Pd, при этом Co, Cu, Ni, Au, Pd или их смесь, или их комбинация может обеспечивать антибактериальные и/или противомикробные свойства. См., например, Yasuyuki M, Kunihiro K, Kurissery S, et al. Biofouling, октябрь 2010; 26(7): 851-8), где описаны Co, Cu, Ni, а также Au (и Pd). В различных вариантах реализации выбраны Ag и Cu. В других вариантах реализации могут быть выбраны композиционные материалы, содержащие Pt, Al, Cr, In и их смеси и комбинации.

[0048] В различных вариантах реализации композиции чернил согласно настоящему

изобретению содержат композиционный материал, содержащий сульфонированную сложную полиэфирную матрицу, имеющую множество наночастиц серебра, диспергированных в матрице, где наночастицы серебра содержат композиционный материал, содержащий серебро и один или более других металлов; где наночастицы серебра содержат композиционный материал, содержащий серебро и один или более неметаллов; или где наночастицы серебра содержат композиционный материал, содержащий серебро, один или более других металлов и один или более неметаллов.

[0049] Наночастицы серебра, состоящие из серебряного композиционного материала, могут быть получены, например, с применением смеси (i) соединения (или соединений, особенно соединений, содержащих ион серебра (I)) серебра и (ii) соли (или солей) другого металла или другого неметалла (или неметаллов) на стадии восстановления.

[0050] Специалистам в данной области техники понятно, что подходящими могут быть металлы, отличные от серебра, и они могут быть получены в соответствии со способами, описанными в настоящем документе. Так, например, композиционные материалы могут быть получены с наночастицами меди, золота, палладия или с композиционными материалами таких иллюстративных металлов. См., например, Adams CP, Walker KA, Obare SO, Docherty KM, PLoS One. январь 2014, 20; 9(1):e85981. doi: 10.1371/journal.pone.0085981, eCollection 2014, где в качестве противомикробного агента описан палладий.

[0051] В различных вариантах реализации изобретения композиционные материалы могут дополнительно содержать наноструктурированные материалы, такие как, без ограничения, углеродные нанотрубки (CNT, включая одностенные, двухстенные и многостенные), графеновые листы, наноленты, наноанионы, металлические полые нанооболочки, нанопровода и т.п. В различных вариантах реализации CNT могут быть добавлены в количестве, улучшающем электро- и теплопроводность.

[0052] В различных вариантах реализации изобретения представлены способы, включающие нагревание сульфонированной сложной полиэфирной смолы в воде, добавление раствора ионов серебра (I) к нагретой в воде смоле с получением смеси, добавление к смеси раствора восстанавливающего агента с получением эмульсии частиц композиционного материала, содержащих сульфонированную сложную полиэфирную матрицу и множество наночастиц серебра, расположенных в сульфонированной сложной полиэфирной матрице.

[0053] В различных вариантах реализации нагревание проводят при температуре от примерно 65°C до примерно 90°C.

[0054] В различных вариантах реализации изобретения источник ионов серебра (I) выбран из нитрата серебра, сульфоната серебра, фторида серебра, перхлората серебра, лактата серебра, тетрафторбората серебра, оксида серебра и ацетата серебра. Нитрат серебра представляет собой распространенный предшественник ионов серебра для синтеза AgNP.

[0055] В различных вариантах реализации изобретения восстанавливающий агент выбран из аскорбиновой кислоты, цитрата тринатрия, глюкозы, галактозы, мальтозы, лактозы, галловой кислоты, розмариновой кислоты, кофеиновой кислоты, дубильной кислоты, дигидрокофеиновой кислоты, кверцетина, борогидрида натрия, борогидрида калия, гидразингидрата, гипофосфита натрия, гидрохлорида гидроксиламина. В различных вариантах реализации восстанавливающие агенты для синтеза AgNP могут содержать борогидрид натрия или цитрат натрия. Выбор подходящего восстанавливающего агента может обеспечивать путь к получению требуемой морфологии наночастиц. Например, в исследовании, направленном на количественное

определение витамина С в таблетках, наблюдали, что аскорбиновая кислота обеспечивает получение серебра в форме нанопластин. См. Rashid et al. J. Pharm. Sci. 12 (1): 29-33 (2013).

[0056] В различных вариантах реализации изобретения способы, описанные в настоящем документе, могут быть особенно подходящими для получения композиционных материалов с относительно низким содержанием твердых веществ. В таких условиях ионы серебра и восстанавливающий агент могут легко диффундировать через полимерную матрицу. В случае ионов серебра свободная диффузия может обеспечивать улучшение равномерности распределения серебра в матрице.

[0057] В контексте противомикробных покрытий было показано, что коллоидное серебро действует как катализатор, повреждая фермент, который необходим для метаболизма одноклеточных бактерий, грибков и вирусов. Многие патогенные организмы могут быть эффективно уничтожены в присутствии даже следовых количеств серебра. Действительно, коллоидное серебро эффективно против более 650 различных болезнетворных патогенных организмов. В отличие от антибиотиков, до сих пор не идентифицированы штаммы, устойчивые к серебру.

[0058] Испытания демонстрируют, что нанокомпозиты разветвленного сульфонированного сложного полиэфира (BSPE) и линейного (неразветвленного) SPE с серебром обладают превосходными антибактериальными свойствами в естественном состоянии, то есть без каких-либо дополнительных компонентов в составе чернил. Указанное свойство качественно анализировали посредством быстрого пропитывания фильтровальной бумаги с размером пор 1 мкм исследуемым раствором, укладыванием мембраны на питательный агар, содержащий бактериальную культуру, нанесенную тампоном на поверхность, и обеспечением возможности инкубации пластины в течение 2-3 дней при 40°С для роста бактерий. Чистая зона, окружающая мембрану, указывает на ингибирование бактериального роста в данной области.

[0059] Чернила согласно настоящему изобретению особенно подходят для косвенной печати, где чернилами смачивают промежуточный элемент для переноса изображения, обеспечивая возможность формирования временного изображения на промежуточном элементе для переноса изображения, которое подвергают изменению свойств под внешним воздействием, что дает возможность съема изображения с промежуточного элемента для переноса изображения на стадии печатания с переносом изображения. В различных вариантах реализации изобретения чернила подвергают частичному или полному высушиванию на промежуточном элементе для переноса изображения.

[0060] Композиции чернил согласно настоящему изобретению особенно подходят для систем косвенного печатания, они совместимы с различными печатающими подсистемами, включая подсистемы распыления и переноса, и обеспечивают высококачественную печать с высокой скоростью. В различных вариантах реализации композиции чернил согласно настоящему изобретению обеспечивают возможность и проявляют хорошие характеристики в подсистемах смачивания и переноса, демонстрируя приемлемые характеристики смачиваемости в комбинации с приемлемыми характеристиками съема и переноса.

[0061] Композиции чернил согласно настоящему изобретению могут состоять только из воды или могут содержать смесь воды и водорастворимого или смешиваемого с водой компонента, называемого сорастворителем, смачивающим агентом или т.п. (здесь и далее сорастворитель), такого как спирты и производные спиртов, в том числе алифатические спирты, ароматические спирты, диолы, гликолевые эфиры, полигликолевые эфиры, длинноцепочечные спирты, первичные алифатические спирты,

вторичные алифатические спирты, 1,2-спирты, 1,3-спирты, 1,5-спирты, простые алкиловые эфиры этиленгликоля, простые алкиловые эфиры пропиленгликоля, метоксилированный глицерин, этоксилированный глицерин, высшие гомологи простых алкиловых эфиров полиэтиленгликоля и т.п., при этом конкретные примеры включают этиленгликоль, пропиленгликоль, диэтиленгликоли, глицерин, дипропиленгликоли, полиэтиленгликоли, полипропиленгликоли, триметилолпропан, 1,5-пентандиол, 2-метил-1,3-пропандиол, 2-этил-2-гидроксиметил-1,3-пропандиол, 3-метоксибутанол, 3-метил-1,5-пентандиол, 1,3-пропандиол, 1,4-бутандиол, 2,4-гептандиол и т.п.; также подходящими являются амиды, простые эфиры, мочевина, замещенные мочевины, такие как тиомочевина, этиленмочевина, алкилмочевина, алкилтиомочевина, диалкилмочевина и диалкилтиомочевина, карбоновые кислоты и их соли, такие как 2-метилпентановая кислота, 2-этил-3-пропилакриловая кислота, 2-этилгексановая кислота, 3-этоксипропионовая кислота и т.п., сложные эфиры, органосульфиды, органосульфоксиды, сульфоны (такие как сульфолан), карбитол, бутилкарбитол, целлозольв, простые эфиры, простой монометиловый эфир трипропиленгликоля, производные простых эфиров, простые гидроксиэфиры, аминоспирты, кетоны, N-метилпирролидинон, 2-пирролидинон, циклогексилпирролидон, амиды, сульфоксиды, лактоны, полиэлектролиты, метилсульфонилэтанол, имидазол, 1,3-диметил-2-имидазолидинон, бетаин, сахара, такие как 1-дезокси-D-галактит, маннит, инозит и т.п., замещенные и незамещенные формамиды, замещенные и незамещенные ацетамиды и другие водорастворимые или смешиваемые с водой материалы, а также их смеси. В различных вариантах реализации изобретения сорастворитель выбран из группы, состоящей из этиленгликоля, N-метилпирролидона, метоксилированного глицерина, этоксилированного глицерина и их смесей.

[0062] При выборе в качестве жидкого носителя смесей воды и водорастворимых или смешиваемых с водой органических жидких растворителей, диапазоны соотношения воды к органическому сорастворителю могут представлять собой любые подходящие или требуемые соотношения, в различных вариантах реализации изобретения от примерно 100:0 до примерно 30:70, или от примерно 97:3 до примерно 40:60, или от примерно 95:5 до примерно 60:40. Неводный компонент жидкого носителя обычно служит в качестве смачивающего агента или сорастворителя, имеющего более высокую температуру кипения, чем температура кипения воды (100°C). Выбранный сорастворитель представляет собой сорастворитель, который смешивается с водой без разделения фаз; следовательно, выбран сорастворитель, имеющий полярность, совместимую с водой. Органический компонент носителя чернил может также служить для изменения поверхностного натяжения чернил, для изменения вязкости чернил, растворения или диспергирования красящего вещества и/или влияния на характеристики высушивания чернил. В различных вариантах реализации изобретения чернила более перспективны для бумажных подложек, чем пластиковые материалы в чернилах на основе органического растворителя.

[0063] Водорастворимые или смешиваемые с водой органические соединения, которые используют в составе чернил, могут способствовать изменению поверхностного натяжения, характеристик высушивания, выравнивания и т.д. В различных вариантах реализации вода составляет более 50% состава, в различных вариантах реализации вода составляет от примерно 60 до примерно 70% композиции чернил. Таким образом, композиции чернил согласно настоящему изобретению являются по существу водными.

[0064] В некоторых вариантах реализации изобретения сорастворитель выбран из группы, состоящей из сульфолана, метилэтилкетона, изопропанола, 2-пирролидинона,

полиэтиленгликоля и их смесей.

[0065] Общее количество жидкого носителя может быть обеспечено в любом подходящем или требуемом количестве. В различных вариантах реализации жидкий носитель присутствует в композиции чернил в количестве от примерно 75 до примерно 97 процентов или от примерно 80 до примерно 95 процентов, или от примерно 85 до примерно 95 процентов по массе относительно общей массы композиции чернил.

[0066] Композиция чернил согласно настоящему изобретению также может содержать красящее вещество. В вариантах реализации настоящего изобретения может быть использовано любое подходящее или требуемое красящее вещество, включая пигменты, красители, дисперсии красителей, дисперсии пигментов и их смеси и комбинации.

[0067] Красящее вещество может быть обеспечено в форме дисперсии красящего вещества. В различных вариантах реализации дисперсия красящего вещества имеет средний размер частиц от примерно 20 до примерно 500 нанометров (нм) или от примерно 20 до примерно 400 нм, или от примерно 30 до примерно 300 нм. В различных вариантах реализации красящее вещество выбрано из группы, состоящей из красителей, пигментов и их комбинаций, и красящее вещество необязательно представляет собой дисперсию, содержащую красящее вещество, необязательное поверхностно-активное вещество и необязательный диспергатор.

[0068] Как указано, в различных вариантах реализации может быть выбрано любое подходящее или требуемое красящее вещество. Красящее вещество может быть красителем, пигментом или их смесью. Примеры подходящих красителей включают анионные красители, катионные красители, неионогенные красители, цвиттер-ионные красители и т.п. Конкретные примеры подходящих красителей включают пищевые красители, такие как пищевой черный 1, пищевой черный 2, пищевой красный 40, пищевой синий 1, пищевой желтый 7 и т.п., красители для пищевых продуктов, лекарств и косметики, кислотные черные красители (1, 7, 9, 24, 26, 48, 52, 58, 60, 61, 63, 92, 107, 109, 118, 119, 131, 140, 155, 156, 172, 194 и т.п.), кислотные красные красители (1, 8, 32, 35, 37, 52, 57, 92, 115, 119, 154, 249, 254, 256 и т.п.), кислотные синие красители (1, 7, 9, 25, 40, 45, 62, 78, 80, 92, 102, 104, 113, 117, 127, 158, 175, 183, 193, 209 и т.п.), кислотные желтые красители (3, 7, 17, 19, 23, 25, 29, 38, 42, 49, 59, 61, 72, 73, 114, 128, 151 и т.п.), прямые черные красители (4, 14, 17, 22, 27, 38, 51, 112, 117, 154, 168 и т.п.), прямые синие красители (1, 6, 8, 14, 15, 25, 71, 76, 78, 80, 86, 90, 106, 108, 123, 163, 165, 199, 226 и т.п.), прямые красные красители (1, 2, 16, 23, 24, 28, 39, 62, 72, 236 и т.п.), прямые желтые красители (4, 11, 12, 27, 28, 33, 34, 39, 50, 58, 86, 100, 106, 107, 118, 127, 132, 142, 157 и т.п.), активные красители, такие как активные красные красители (4, 31, 56, 180 и т.п.), активные черные красители (31 и т.п.), активные желтые красители (37 и т.п.); антрахиноновые красители, моноазокрасители, диазокрасители, фталоцианиновые производные, в том числе различные сульфонатные соли фталоцианина, аза(18) аннулены, формазановые комплексы меди, трифенодиоксазины и т.п.; а также их смеси.

[0069] Примеры подходящих пигментов включают черные пигменты, белые пигменты, циановые пигменты, пигменты маджента, желтые пигменты и т.п. Кроме того, пигменты могут быть органическими или неорганическими частицами. Подходящие неорганические пигменты включают технический углерод. Однако подходящими могут быть и другие неорганические пигменты, такие как оксид титана, кобальтовый синий ($CoO\text{-}Al_2O_3$), хромовый желтый ($PbCrO_4$) и оксид железа. Подходящие органические пигменты включают, например, азопигменты, в том числе диазопигменты и моноазопигменты, полициклические пигменты (например, фталоцианиновые пигменты, такие как фталоцианиновый голубой и фталоцианиновый зеленый), периленовые

пигменты, перинoновые пигменты, антрахиноновые пигменты, хинакридоновые пигменты, диаоксазиновые пигменты, тиоиндигоидные пигменты, изоиндолиноновые пигменты, пирантроновые пигменты и хинофталоновые пигменты), нерастворимые хелаты красителей (например, хелаты красителей основного типа и хелаты красителей кислотного типа), нитропигменты, нитрозопигменты, антантроновые пигменты, такие как PR 168, и т.п. Иллюстративные примеры фталоцианиновых голубых и зеленых пигментов включают фталоцианин меди синий, фталоцианин меди зеленый и их производные (пигменты голубой 15, пигмент зеленый 7 и пигмент зеленый 36). Иллюстративные примеры хинакридонов включают пигмент оранжевый 48, оранжевый 49, пигмент красный 122, пигмент красный 192, пигмент красный 202, пигмент красный 206, пигмент красный 207, пигмент красный 209, пигмент фиолетовый 19 и пигмент фиолетовый 42. Иллюстративные примеры антрахинонов включают пигмент красный 43, пигмент красный 194, пигмент красный 177, пигмент красный 216 и пигмент красный 226. Иллюстративные примеры периленов включают пигмент красный 123, пигмент красный 149, пигмент красный 179, пигмент красный 190, пигмент красный 189 и пигмент красный 224. Иллюстративные примеры тиоиндигоидов включают пигмент красный 86, пигмент красный 87, пигмент красный 88, пигмент красный 181, пигмент красный 198, пигмент фиолетовый 36 и пигмент фиолетовый 38. Иллюстративные примеры гетероциклических желтых пигментов включают пигмент желтый 1, пигмент желтый 3, пигмент желтый 12, пигмент желтый 13, пигмент желтый 14, пигмент желтый 17, пигмент желтый 65, пигмент желтый 73, пигмент желтый 74, пигмент желтый 90, пигмент желтый 110, пигмент желтый 117, пигмент желтый 120, пигмент желтый 128, пигмент желтый 138, пигмент желтый 150, пигмент желтый 151, пигмент желтый 155 и пигмент желтый 213. Такие пигменты имеются в продаже либо в форме порошка, либо в прессованной форме у ряда поставщиков, включая BASF Corporation, Engelhard Corporation и Sun Chemical Corporation. Примеры черных пигментов, которые могут быть использованы, включают углеродные пигменты. Углеродный пигмент может быть практически любым имеющимся в продаже углеродным пигментом, который обеспечивает приемлемую оптическую плотность и характеристики печати. Углеродные пигменты, подходящие для применения в предложенной системе и способе, включают, без ограничения, технический углерод, графит, стекловидный углерод, древесный уголь и их комбинации. Такие углеродные пигменты могут быть получены множеством известных методов, таких как канальный метод, контактный метод, печной метод, ацетиленовый метод или термический метод, и они имеются в продаже у таких поставщиков как Cabot Corporation, Columbian Chemicals Company, Evonik и E.I. DuPont de Nemours and Company. Подходящие углеродные черные пигменты включают, без ограничения, пигменты Cabot, такие как пигменты MONARCH 1400, MONARCH 1300, MONARCH 1100, MONARCH 1000, MONARCH 900, MONARCH 880, MONARCH 800, MONARCH 700, CAB-O-JET 200, CAB-O-JET 300, REGAL, BLACK PEARLS, ELFTEX, MOGUL и VULCAN; пигменты Columbian, такие как RAVEN 5000 и RAVEN 3500; пигменты Evonik, такие как Color Black FW 200, FW 2, FW 2V, FW 1, FW18, FW S160, FW S170, специальный черный 6, специальный черный 5, специальный черный 4A, специальный черный 4, PRINTEX U, PRINTEX 140U, PRINTEX V и PRINTEX 140V. Представленный выше список пигментов включает немодифицированные пигментные частицы, пигментные частицы с присоединенными мелкими молекулами и диспергированные в полимере полимерные частицы. Также могут быть выбраны другие пигменты и их смеси. Желательно, чтобы размер частиц пигмента был минимальным возможным для обеспечения стабильной коллоидной суспензии частиц в жидком

носителе и для предотвращения засорения чернильных каналов при использовании чернил в термографическом струйном принтере или пьезоэлектрическом струйном принтере.

[0070] Красящее вещество может присутствовать в композиции чернил в любом требуемом или эффективном количестве, в различных вариантах реализации красящее вещество может присутствовать в количестве от примерно 0,05 до примерно 15 процентов или от примерно 0,1 до примерно 10 процентов, или от примерно 1 до примерно 5 процентов по массе относительно общей массы композиции чернил.

[0071] Чернила, описанные в настоящем документе, также могут содержать поверхностно-активное вещество. Примеры подходящих поверхностно-активных веществ включают ионные поверхностно-активные вещества, анионные поверхностно-активные вещества, катионные поверхностно-активные вещества, неионогенные поверхностно-активные вещества, цвиттер-ионные поверхностно-активные вещества и т.п., а также их смеси. Примеры подходящих поверхностно-активных веществ включают алкилполиэтиленоксиды, алкилфенилполиэтиленоксиды, блок-сополимеры полиэтиленоксида, ацетиленовые полиэтиленоксиды, сложные (ди)эфиры полиэтиленоксида, полиэтиленоксид амины, протонированные полиэтиленоксид амины, протонированные полиэтиленоксид амиды, полидиметилсилоксан сополиолы, замещенные аминоксиды и т.п., при этом конкретные примеры включают соединения первичных, вторичных и третичных солей амина, такие как соли соляной кислоты, соли уксусной кислоты лауриламина, амин жирных кислот кокосового масла, стеариламин, амин канифоли; соединения типа четвертичных солей аммония, такие как хлорид лаурилтрметиламмония, хлорид цетилтриметиламмония, хлорид бензилтрибутиламмония, хлорид бензалкония и т.п.; соединения типа солей пиридиния, такие как хлорид цетилпиридиния, бромид цетилпиридиния и т.п.; неионогенное поверхностно-активное вещество, такое как простые алкиловые эфиры полиоксиэтилена, сложные алкиловые эфиры полиоксиэтилена, спирты ацетиленового ряда, гликоли ацетиленового ряда; и другие поверхностно-активные вещества, такие как 2-гептадеценилгидроксиэтилимидазолин, дигидроксиэтилстеариламин, стеарилдиметилбетаин и лаурилдигидроксиэтилбетаин; фторсодержащие поверхностно-активные вещества; и т.п., а также их смеси. Дополнительные примеры неионогенных поверхностно-активных веществ включают полиакриловую кислоту, металозу, метилцеллюлозу, этилцеллюлозу, пропилцеллюлозу, гидроксиэтилцеллюлозу, карбоксиметилцеллюлозу, цетиловый эфир полиоксиэтилена, лауриловый эфир полиоксиэтилена, октиловый эфир полиоксиэтилена, октилфениловый эфир полиоксиэтилена, олеиловый эфир полиоксиэтилена, сорбитанмонолаурат полиоксиэтилена, стеариловый эфир полиоксиэтилена, нонилфениловый эфир полиоксиэтилена, диалкилфенокси поли(этиленокси) этанол, которые можно приобрести у компании Rhone-Poulenc как IGEPAL CA-210™ IGEPAL CA-520™, IGEPAL CA-720™, IGEPAL CO-890™, IGEPAL C0-720™, IGEPAL C0-290™, IGEPAL CA-21OTM, ANTAROX 890™ и ANTAROX 897™. Другие примеры подходящих неионогенных поверхностно-активных веществ включают блок-сополимер полиэтиленоксида и полипропиленоксида, в том числе соединения, коммерчески доступные как SYNPERONIC™ PE/F, такие как SYNPERONIC™ PE/F 108. Другие примеры подходящих анионных поверхностно-активных веществ включают сульфаты и сульфонаты, додецилсульфат натрия (SDS), додецилбензолсульфонат натрия, додецилнафталин сульфат натрия, диалкилбензолалкилсульфаты и сульфонаты, кислоты, такие как абиетиновая кислота, которую можно приобрести у компании Sigma-Aldrich, NEOGEN R™, NEOGENSC™,

которые можно приобрести в компании Daiichi Kogyo Seiyaku, их комбинации и т.п. Другие примеры подходящих анионных поверхностно-активных веществ включают DOWFAX™ 2A1, алкилдифенилоксид-дисульфонат производства компании Dow Chemical Company и/или TAYCA POWER BN2060 производства компании Tayca Corporation (Япония), которые представляют собой разветвленные додецилбензолсульфонаты натрия. Другие примеры подходящих катионных поверхностно-активных веществ, которые обычно положительно заряжены, включают хлорид алкилбензилдиметиламмония, хлорид диалкилбензолалкиламмония, хлорид лаурилтриметиламмония, хлорид алкилбензилметиламмония, бромид алкилбензилдиметиламмония, хлорид бензалкония, бромид цетилпиридиния, бромиды C12, C15, C17 триметиламмония, соли галоидоводородной кислоты четвертичных полиоксиэтилалкиламинов, хлорид додецилбензилтриэтиламмония, MIRAPOL™ и ALKAQUAT™, которые можно приобрести у компании Alkaril Chemical Company, SANIZOL™ (хлорид бензалкония), который можно приобрести у компании Kao Chemicals и т.п., а также их смеси. Могут быть использованы смеси любых двух или более поверхностно-активных веществ.

[0072] Необязательное поверхностно-активное вещество может присутствовать в любом требуемом или эффективном количестве, в различных вариантах реализации изобретения поверхностно-активное вещество присутствует в количестве от примерно 0,01 до примерно 5 процентов по массе относительно общей массы композиции чернил Следует отметить, что в некоторых случаях поверхностно-активные вещества называют диспергаторами.

[0073] Композиция чернил может дополнительно содержать сшивающие агенты. В различных вариантах реализации изобретения сшивающий агент представляет собой органоамин, дигидроксиароматическое соединение, изоцианат, пероксид, оксид металла или т.п., а также их смеси. Сшивание может дополнительно улучшать физические свойства изображений, полученных из композиции чернил. Сшивающий агент может присутствовать в любом требуемом или эффективном количестве, в различных вариантах реализации изобретения от примерно 0,1 до примерно 20 процентов или от 5 до примерно 15 процентов по массе относительно общей массы композиции чернил.

[0074] Композиция чернил может дополнительно содержать добавки. Необязательные добавки, которые могут быть включены в состав чернил, включают биоциды, фунгициды, pH-регулирующие агенты, такие как кислоты или основания, фосфатные соли, карбоксилатные соли, сульфитные соли, аминные соли, буферные растворы и т.п., комплексообразователи, такие как ЭДТК (этилендиаминтетрауксусная кислота), модификаторы вязкости, выравнивающие агенты и т.п., а также их смеси.

[0075] В различных вариантах реализации изобретения композиция чернил представляет собой низковязкую композицию. Термин «низковязкая» использован в противоположность обычным высоковязким чернилам, таким как чернила для трафаретной печати, которые обладают вязкостью по меньшей мере 1000 сантипуаз (сП). В конкретных вариантах реализации чернила, описанные в настоящем документе, имеют вязкость не более примерно 100 сП, не более примерно 50 сП или более чем примерно 20 сП, или от примерно 2 до примерно 30 сП при температуре примерно 30°C, хотя их вязкость может выходить за пределы указанных диапазонов. При использовании для струйной печати композиции чернил, как правило, имеют вязкость, подходящую для применения в указанных способах струйной печати. Например, для термографической струйной печати (т.е. примерно 25°C) вязкость чернил при комнатной температуре составляет по меньшей мере примерно 1 сантипуаз, не более примерно 10

сантипуаз, не более примерно 7 сантипуаз или не более примерно 5 сантипуаз, хотя их вязкость может выходить за пределы указанных диапазонов. Для пьезоэлектрической струйной печати вязкость чернил при температуре распыления составляет по меньшей мере примерно 2 сантипуаз, по меньшей мере примерно 3 сантипуаза, не более примерно 20 сантипуаз, не более примерно 15 сантипуаз или не более примерно 10 сантипуаз, хотя их вязкость может выходить за пределы указанных диапазонов. Температура распыления может быть низкой, такой как примерно от 20 до 25°C, и может быть высокой, такой как примерно 70°C, примерно 50°C или примерно 40°C, хотя температура распыления может выходить за пределы указанных диапазонов.

[0076] В некоторых вариантах реализации изобретения чернильные композиции имеют вязкость от примерно 2 до примерно 20 сантипуаз при температуре примерно 30°C.

[0077] Предложенные композиции чернил имеют определенные характеристики поверхностного натяжения, которые обеспечивают смачивающие и антиадгезионные свойства, подходящие для косвенной печати. В различных вариантах реализации изобретения состав чернил выбран так, чтобы обеспечивать подходящее поверхностное натяжение, вязкость и размер частиц для применения в пьезоэлектрической головке струйного принтера.

[0078] В различных вариантах реализации изобретения предложенная композиция чернил имеет поверхностное натяжение от примерно 15 до примерно 50 дин на сантиметр или от примерно 18 до примерно 38 дин на сантиметр, или от примерно 20 до примерно 35 дин на сантиметр, хотя поверхностное натяжение может выходить за пределы указанных диапазонов.

[0079] Композиции чернил могут быть получены любым подходящим способом, таким как простое смешивание ингредиентов. Один из способов включает смешивание всех ингредиентов чернил и фильтрование смеси с получением чернил. Чернила могут быть получены смешиванием ингредиентов, нагреванием в случае необходимости и фильтрованием, с последующим добавлением к смеси любых требуемых дополнительных добавок и перемешиванием при комнатной температуре при умеренном встряхивании до образования однородной смеси, в различных вариантах реализации изобретения от примерно 5 до примерно 10 минут. В альтернативном варианте, необязательные добавки к чернилам могут быть смешаны с другими ингредиентами чернил во время процесса получения чернил, который происходит в соответствии с любым требуемым способом, таким как смешивание всех ингредиентов, нагревание в случае необходимости и фильтрование.

[0080] В конкретном варианте реализации чернила получают следующим образом: 1) получение композиционного материала сульфонированного сложного полиэфира с наночастицами серебра; 2) получение дисперсии красящего вещества, необязательно стабилизированной поверхностно-активным веществом; 3) смешивание композиционного материала с дисперсией красящего вещества; 4) необязательное фильтрование смеси; 5) добавление других компонентов, таких как вода, сорастворители и необязательные добавки; и 6) необязательное фильтрование композиции.

[0081] В настоящем документе описан также способ, который включает нанесение композиции чернил, описанной в настоящем документе, на подложку по ширине изображения. В настоящем документе описан также способ, который включает нанесение композиции чернил, описанной в настоящем документе, на подложку в качестве внешнего покрытия, где внешнее покрытие может быть прозрачным, окрашенным или их комбинацией. В различных вариантах реализации изобретения

композиция чернил содержит прозрачное внешнее покрытие.

[0082] Композиции чернил могут быть использованы в способе, который включает введение композиции чернил в струйное печатающее устройство и образование капель чернил, разбрызгиваемых на подложку по ширине изображения. В конкретном варианте реализации в печатающем устройстве используют термографический способ струйной печати, в котором чернила в соплах выборочно нагревают по всей ширине изображения, в результате чего происходит разбрызгивание капель чернил по всей ширине изображения. В другом варианте реализации в печатающем устройстве используют акустический способ струйной печати, в котором капли чернил разбрызгивают по всей ширине изображения за счет звуковых акустических пучков. В другом варианте реализации в печатающем устройстве используют пьезоэлектрический способ струйной печати, в котором капли чернил разбрызгивают по всей ширине изображения за счет осцилляций пьезоэлектрических вибрирующих элементов. Может быть использована любая подходящая подложка.

[0083] В конкретном варианте реализации изобретения предложенный способ включает введение чернил, полученных так, как описано в настоящем документе, в струйное печатающее устройство, разбрызгивание капель чернил по всей ширине изображения на промежуточном элементе для переноса изображения, нагревание изображения для частичного или полного удаления растворителей и перенос чернил по всей ширине изображения с промежуточного элемента для переноса изображения на конечную подложку приема изображения. В конкретном варианте реализации промежуточный элемент для переноса изображения нагревают до температуры выше, чем температура конечной подложки приема изображения, и ниже, чем температура чернил в печатающем устройстве. Способ офсетной или косвенной печати описан также, например, в патенте США 5389958, полное описание которого включено в настоящий документ посредством ссылки. В одном конкретном варианте реализации в печатающем устройстве используют пьезоэлектрический способ печати, в котором капли чернил разбрызгивают по всей ширине изображения за счет осцилляций пьезоэлектрических вибрирующих элементов.

[0084] В качестве конечной подложки приема изображения может быть использована любая подходящая подложка или записывающий листовой материал, включая простую бумагу, такую как бумага XEROX® 4024, бумага серии XEROX® Image, бумага Courtland 4024 DP, линованная бумага, высокосортная бумага, бумага, мелованная диоксидом кремния, такая как бумага, мелованная диоксидом кремния производства Sharp Company, бумага JuJo, бумага HAMMERMILL LASERPRINT® и т.п., прозрачные материалы, ткани, текстильные изделия, пластмассы, полимерные пленки, неорганические подложки, такие как металлы и древесина, и т.п. В различных вариантах реализации изобретения подложка содержит трехмерную подложку. В различных вариантах реализации подложка включает медицинские устройства, такие как катетеры, термометры, сердечные стенты, программируемые кардиостимуляторы, другие медицинские приборы, меню, упаковочные материалы для пищевых продуктов, косметические инструменты и продукты, и любые другие требуемые трехмерные подложки. В дополнительных вариантах реализации изобретения подложка включает специализированные цифровые печатные ID коды, мелкосерийные печатные материалы, трехмерные медицинские изделия и любые другие требуемые трехмерные подложки.

ПРИМЕРЫ

[0085] Следующие Примеры представлены для дополнительного определения различных особенностей данного описания. Предполагается, что указанные Примеры

являются лишь иллюстративными, и они не предназначены для ограничения объема настоящего описания. Кроме того, доли и проценты выражены относительно массы, если не указано иное.

Таблица 1

Образец бактерий	Описание	Часы инкубации при 37 °C	Ожидаемые результаты	Наблюдения
Постоянные и/или временные кожные бактерии	Непосредственный контакт пальца с агаровой пластиной	24 часа	Рост в области отпечатка пальца	Белые и желтые колонии
См. фиг. 2	«отпечаток» с бактериями + нанесенное окунанием покрытие только из BSPE – фиг. 2, сегмент 1	24 часа	Рост	Рост
	«отпечаток» с бактериями + нанесенное окунанием покрытие из AgNP, полученных способом восстановления – фиг. 2, сегмент 2	24 часа	Зона ингибирования	Зона ингибирования
	«отпечаток» с бактериями + нанесенное окунанием покрытие из BSPE-Ag – без восстанавливающего агента, фиг. 2, сегмент 3	24 часа	Зона ингибирования	Зона ингибирования
	«отпечаток» с бактериями + нанесенное окунанием покрытие из BSPE-Ag, восстановление цитратом, фиг. 2, сегмент 4	24 часа	Зона ингибирования	Зона ингибирования
См. фиг. 4	Посев штрихом на пластину образца бактерий из одной колонии постоянных и/или кожных бактерий (бактерии из первого ряда данной таблицы); без антибактериального агента.	72 часа	Рост	Желтый, плотный «газон»
См. фиг. 5	Отфильтрованные с отсасыванием чернила Примера 3 на нитроцеллюлозной мембране, помещенные на пластину, инокулированную бактериями из представленного выше ряда	72 часа	Зона ингибирования	Зона ингибирования

Пример 1

[0086] Сравнительный Пример 1. Получение разветвленных натриевых производных сульфонированных аморфных сложных полиэфиров (BSPE-1). Разветвленную аморфную смолу сульфонированного сложного полиэфира, состоящую из 0,425 молярных эквивалентов терефталата, 0,080 молярных эквивалентнов натриевой соли 5-сульфоизофталевой кислоты, 0,4501 молярных эквивалентов 1,2-пропандиола и 0,050 молярных эквивалентов диэтиленгликоля, получили следующим образом. В реактор Парра объемом один литр, оснащенный нижним сливным клапаном с подогревом, двухтурбинной мешалкой для высоковязких материалов и дистилляционным приемником

с холодильником с холодной водой, загрузили 388 грамм диметилтерефталата, 104,6 грамм натриевой соли 5-сульфоизофталевой кислоты, 322,6 грамм 1,2-пропандиола (избыток гликолей 1 моль), 48,92 грамм диэтиленгликоля (избыток гликолей 1 моль), триметилолпропан (5 грамм) и 0,8 грамм оксида гидроксида бутилолова в качестве катализатора. Реактор нагревали до 165°C при перемешивании в течение 3 часов, а затем снова нагревали до 190°C в течение одного часа, после чего давление медленно, в течение одного часа понижали от внешнего атмосферного давления до примерно 260 торр, а затем понижали до 5 торр в течение двух часов. Затем давление дополнительно понижали до примерно 1 торр в течение 30 минут и выгрузили полимер через нижнее сливное отверстие в контейнер, охлаждаемый сухим льдом, с получением 460 грамм сульфонированной сложной полиэфирной смолы. Измеренная температура стеклования разветвленной сульфонированной сложной полиэфирной смолы составила 54,5°C (начало), а температура размягчения 154°C.

Пример 2

[0087] Пример 2. Композиция BSPE-AgNP для применения в составе чернил. Реакцию проводили в 3-горлой круглодонной колбе объемом 500 мл, оснащенной верхней мешалкой, обратным холодильником, термопарой, нагревательной плиткой и отверстием для подачи азота (для выхода азота служил холодильник). В колбу загрузили 250 мл деионизированной воды при комнатной температуре (23°C). Нагревательную плитку установили на 90°C и пропускали через систему азот (300 об./мин.). После стабилизации температуры в систему добавили 21,61 грамм твердого BSPE-1 из Примера 1 в тонкоизмельченном состоянии (300 об./мин.). Раствор стал мутным и приобрел голубой оттенок. Через 45 минут к раствору по каплям добавили 0,0849 грамм $AgNO_3$, растворенного в 2 мл деионизированной воды, со скоростью примерно 1 капля в секунду (300 об./мин.). Раствор стал немного темнее (коричневатым). Через 0,5 часа нагревание прекратили и оставили раствор остывать до комнатной температуры (300 об./мин.). Конечный продукт представлял собой очень светлый зеленовато-коричневый, немного непрозрачный раствор.

Таблица 2

Испытание	Зола	ДСК – 2ой	ДСК – 2ой	ДСК – 2ой	ГПХ – Mw	ГПХ – Mn	ГПХ – Полидисперсность	ИСП – Ag	ТГ – Остаток	Ионная хроматография
Результат	2,13%	Tg начала 55,21 °C	Tg середины 49,7 °C	Конец 64,19 °C	3180	1392	2,284	1527 ppm	2,948% масс. потери	– нитрат 83,289

Пример 3

[0088] Пример 3. Чернильный состав, содержащий композицию BSPE-AgNP из Примера 2. В бутылку из желтого стекла объемом 500 мл добавили эмульсию BSPE-AgNP из Примера 2 и триэтаноламин, и перемешивали в течение 2 минут при 300 об./мин. К перемешиваемой смеси добавили диэтиленгликоль, 1,5-пентандиол и глицерин. Смесь перемешивали в течение 1 минуты при 500 об./мин. Затем добавили 2-этил-1-гексано и полиэтиленоксид (PEO), и дополнительно перемешивали смесь в течение еще 1 минуты при 500 об./мин. К чернилам добавили поверхностно-активные вещества Silsurf®A008 (Siltech Corporation; низкомолекулярный этоксилированный полидиметилсилоксан / простой полиэфирсиликон), Surfynol® 104H (Air Products and Chemicals, Inc.; 75% 2,4,7,9-тетраметил-5-децин-4,7-диол, 25% этиленгликоль) и Chemguard® S-761p [Chemguard Chemical; короткоцепочечное перфторированное анионное фторсодержащее поверхностно-активное вещество типа сложного фосфатного эфира (34% активных твердых веществ), и перемешивали смесь в течение 45 минут при 500 об./мин. Затем чернила гомогенизировали в течение 5 минут при 2000 об./мин. и отфильтровали через фильтр с размером отверстий 0,45 мкм перед проведением испытаний.

Таблица 3

Компонент	Масса твердых веществ %	Твердые вещества	Масса %	Граммы
BSPE	31,42%	7,95%	6,78%	15,11
$AgNO_3$ (в виде AgNP в BSPE)	0,12%	0,03%	0,03%	0,06%
Диэтиленгликоль	18,05%	100%	3,89%	8,68
1,5-Пентандиол	24,09%	100%	5,20%	11,58
Глицерин	16,87%	100%	3,64%	8,11
2-Этил-1-гексанол	5,06%	100%	1,09%	2,43
PEO	1,01%	100%	0,22%	0,49
Триэтаноламин	1,69%	100%	0,36%	0,81
Silsurf®A008	0,51%	100%	0,11%	0,24
Chemguard® S-761p (34 активных)	0,15%	100%	0,03%	0,07
Surfynol® 104H	1,04%	100%	0,22%	0,5
Вода	Н.д.	100%	78,44%	174,84
Итого				222,91
Общая масса твердых веществ (г)	100%		100%	48,07

[0089] Для подтверждения концепции чернила сначала нанесли окунанием на различные подложки и поместили в инокулированные чашки Петри, содержащие порошкообразную среду общего назначения для выращивания менее прихотливых микроорганизмов (питательный агар; N0394 FLUKA). Общее количество серебра в чернильном композиционном материале составило примерно 267 частей на миллион. Подходящие отпечатки антибактериальных непигментированных чернил получили на принтере Dimatix Materials DMP-2831.

[0090] На фиг. 2 представлена фотография, демонстрирующая антибактериальную активность композиционных материалов BSPE-AgNP. Фильтровальную бумагу для качественного определения пропитывали в течение 5 секунд различными образцами, описанными ниже. 1) только BSPE; 2) AgNP, полученные способом восстановления цитратом; 3) BSPE-Ag без восстанавливающего агента; и 4) BSPE-Ag, восстановление цитратом. На фиг. 2 показано, что только BSPE не обеспечивает уничтожение бактерий.

Покрытые цитратом наночастицы серебра без какого-либо полимера частично подавляют рост бактерий, однако лучшие результаты наблюдали для композиционных материалов BSPE-серебра, полученных с применением восстанавливающего агента или без него. Не ограничиваясь теорией, полагают, что причина, по которой BSPE-Ag является более эффективным, чем только AGNP, заключается в том, что разветвленная структура полимера способствует его действию в качестве связующего вещества, обеспечивая фиксирование большего количества композиционного материала на бумажной мембране во время пропитывания. Альтернативно, сульфонатные группы BSPE могут способствовать подвижности ионов серебра в матрице за счет электростатических взаимодействий.

[0091] Композиционный материал BSPE-Ag, представленный на фиг. 3, в сегменте 3, в Примере 2, ввели в состав водных чернил. Качественное испытание антибактериальных свойств проводили пропитыванием различных мембран чернилами и их размещением на питательной агаровой пластине, на поверхность которой тампоном наносили бактерии.

[0092] На фиг. 3 представлена фотография, демонстрирующая пропитку различных мембран чернилами. Как показано на фиг. 3, чернила обладали хорошими антибактериальными свойствами. См. фиг. 3, стеклянное микроволокно (левое изображение на фиг. 3), нитроцеллюлоза (среднее изображение на фиг. 3) и полиэфирсульфон (правое изображение на фиг. 3). Левая сторона полиэфирсульфоновой пластины представляет собой чистую мембрану, на поверхности которой ничего нет. [$AgNO_3$]=0,03% (масс./масс.).

[0093] На фиг. 4 представлена фотография, демонстрирующая посев штрихом образца бактерий из одной колонии постоянных и/или кожных бактерий (бактерии из первого ряда в таблице 1) на пластине, на поверхности которой нет никакого антибактериального агента.

[0094] Фиг. 5 представляет собой фотографию, демонстрирующую отфильтрованные с отсасыванием чернила Примера 3 на нитроцеллюлозной мембране, и помещенные на пластину, инокулированную бактериями из ряда, озаглавленного «фиг. 4» в таблице 1.

[0095] Композиции водных чернил, описанные в настоящем документе, могут быть использованы в качестве внешних покрытий из прозрачных струйных чернил, в качестве внешних покрытий из окрашенных струйных чернил или для получения изображений из окрашенных струйных чернил, и все указанные применения обеспечивают антибактериальную и противогрибковую защиту на различных подложках.

[0096] Композиции чернил содержат самодиспергируемый нанокомпозит сложного полиэфира-Ag. В различных вариантах реализации изобретения Ag присутствует в композиции чернил в количестве от примерно 0,5 частей на миллион до примерно 5000 частей на миллион или от примерно 50 частей на миллион до примерно 500 частей на миллион.

[0097] Преимущество серебряных наночастиц, связанных с более крупными частицами, осадком, коллоидными частицами или макромолекулами, в сравнении с ионным серебром заключается в том, что присутствующие наночастицы серебра нерастворимы в воде и не могут быть легко выделены в окружающую среду. Система BSPE-AgNP может действовать как резервуар для доставки медленных растворенных ионов серебра для обеспечения максимального антибактериального, противогрибкового и противовирусного биоцидного эффекта. В различных вариантах реализации изобретения композиционный материал согласно настоящему изобретению действует

как резервуар для доставки ионов серебра для обеспечения антибактериального, противогрибкового и противовирусного биоцидного эффекта.

[0098] Серебро демонстрирует противомикробную активность против широкого спектра микроорганизмов, и в результате растущей устойчивости к антибиотикам в последнее время возобновился интерес к применению серебра в качестве антибактериального агента.

[0099] Композиции водных чернил согласно настоящему изобретению обеспечивают возможность печати цифровых печатных ID кодов по индивидуальным параметрам заказчика, мелкосерийных печатных материалов, печати на трехмерных медицинских изделиях, таких как катетеры, сердечные стенты, программируемые кардиостимуляторы, и на любых других требуемых трехмерных подложках.

[00100] Следует понимать, что описанные выше и другие особенности и функции или их альтернативные варианты можно при желании объединить с получением многих других различных систем или применений. Кроме того, специалистами в данной области впоследствии могут быть выполнены различные непредвиденные в настоящее время или неожиданные альтернативные варианты, модификации, вариации или их улучшения, и они также подразумеваются входящими в следующую формулу изобретения. Если это специально не указано в формуле изобретения, то стадии или компоненты формулы изобретения не следует использовать или переносить из данного описания или любой другой формулы изобретения в отношении любого конкретного порядка, количества, положения, размера, формы, угла, цвета или материала.

(57) Формула изобретения

1. Композиция водных чернил, содержащая:

воду;

необязательный сорастворитель;

необязательное красящее вещество; и

композиционный материал, содержащий матрицу из сульфонированного сложного полиэфира, имеющую множество наночастиц серебра, диспергированных в матрице.

2. Композиция чернил по п. 1, отличающаяся тем, что матрица из сульфонированного сложного полиэфира содержит разветвленный полимер.

3. Композиция чернил по п. 1, отличающаяся тем, что матрица из сульфонированного сложного полиэфира содержит линейный полимер.

4. Композиция чернил по п. 1, отличающаяся тем, что сульфонированная сложная полиэфирная матрица представляет собой литиевую, калиевую или натриевую соль полимера, выбранного из группы, состоящей из поли(1,2-пропилен-5-сульфоизофталата), поли(неопентилен-5-сульфоизофталата), поли(диэтилен-5-сульфоизофталата), сополи-(1,2-пропилен-5-сульфоизофталат)-сополи-(1,2-пропилен-терефталата), сополи-(1,2-пропилендиэтилен-5-сульфоизофталат)-сополи-(1,2-пропилен-диэтилен-терефталатфталата), сополи-(этилен-неопентилен-5-сульфоизофталат)-сополи-(этилен-неопентилен-терефталатфталата) и сополи-(пропоксилированный бисфенол А)-сополи-(пропоксилированный бисфенол А-5-сульфоизофталата).

5. Композиция чернил по п. 1, отличающаяся тем, что матрица из сульфонированного сложного полиэфира содержит полиольное мономерное звено, выбранное из группы, состоящей из триметилолпропана, 1,2-пропандиола, диэтиленгликоля и их комбинаций.

6. Композиция чернил по п. 1, отличающаяся тем, что матрица из сульфонированного сложного полиэфира содержит дикислотное мономерное звено, выбранное из группы, состоящей из терефталевой кислоты, сульфонированной изофталевой кислоты и их

комбинаций.

7. Композиция чернил по п. 1, отличающаяся тем, что композиционный материал имеет размер частиц в диапазоне от 5 нанометров до 500 нанометров.

8. Композиция чернил по п. 1, отличающаяся тем, что содержание серебра в композиционном материале составляет от 0,5 частей на миллион до 5000 частей на миллион.

9. Композиция чернил по п. 1, отличающаяся тем, что наночастицы серебра имеют размер частиц в диапазоне от 2 нанометров до 50 нанометров.

10. Композиция чернил по п. 1, отличающаяся тем, что наночастицы серебра содержат композиционный материал, содержащий серебро и один или более других металлов;

наночастицы серебра содержат композиционный материал, содержащий серебро и один или более неметаллов; или

наночастицы серебра содержат композиционный материал, содержащий серебро, один и более других металлов, один или более неметаллов.

11. Композиция чернил по п. 1, отличающаяся тем, что присутствует красящее вещество, и при этом красящее вещество выбрано из группы, состоящей из пигментов, красителей и их комбинаций и, необязательно, красящее вещество представляет собой дисперсию, содержащую красящее вещество, необязательное поверхностно-активное вещество и необязательный диспергатор.

12. Композиция чернил по п. 1, отличающаяся тем, что композиция чернил содержит прозрачное внешнее покрытие.

13. Композиция чернил по п. 1, отличающаяся тем, что при печати композиция чернил обеспечивает антибактериальную и противогрибковую защиту подложки.

14. Композиция чернил по п. 1, отличающаяся тем, что композиционный материал действует как резервуар для доставки ионов серебра для обеспечения антибактериального, противогрибкового и противовирусного биоцидного эффекта.

15. Композиция чернил по п. 1, отличающаяся тем, что матрица из сульфонированного сложного полиэфира содержит смолу сульфонированного сложного полиэфира, имеющую гидрофобный скелет и гидрофильные сульфонатные группы, присоединенные вдоль цепи.

16. Способ струйной печати, включающий:

введение водных чернил, содержащих воду; необязательный сорастворитель; необязательное красящее вещество; и композиционный материал, содержащий матрицу из сульфонированного сложного полиэфира, имеющую множество наночастиц серебра, диспергированных в матрице, в струйное печатающее устройство;

разбрызгивание капель чернил по ширине изображения на промежуточный элемент для переноса изображения или непосредственно на конечную подложку для приема изображения;

необязательно, нагревание изображения для частичного или полного удаления растворителей; и

необязательно, при использовании промежуточного элемента для переноса изображения, перенос чернил по ширине изображения с промежуточного элемента для переноса изображения на конечную записывающую подложку.

17. Способ по п. 16, отличающийся тем, что подложка включает трехмерную подложку.

18. Способ по п. 16, отличающийся тем, что размер частиц композиционного материала составляет от 5 нм до 500 нм.

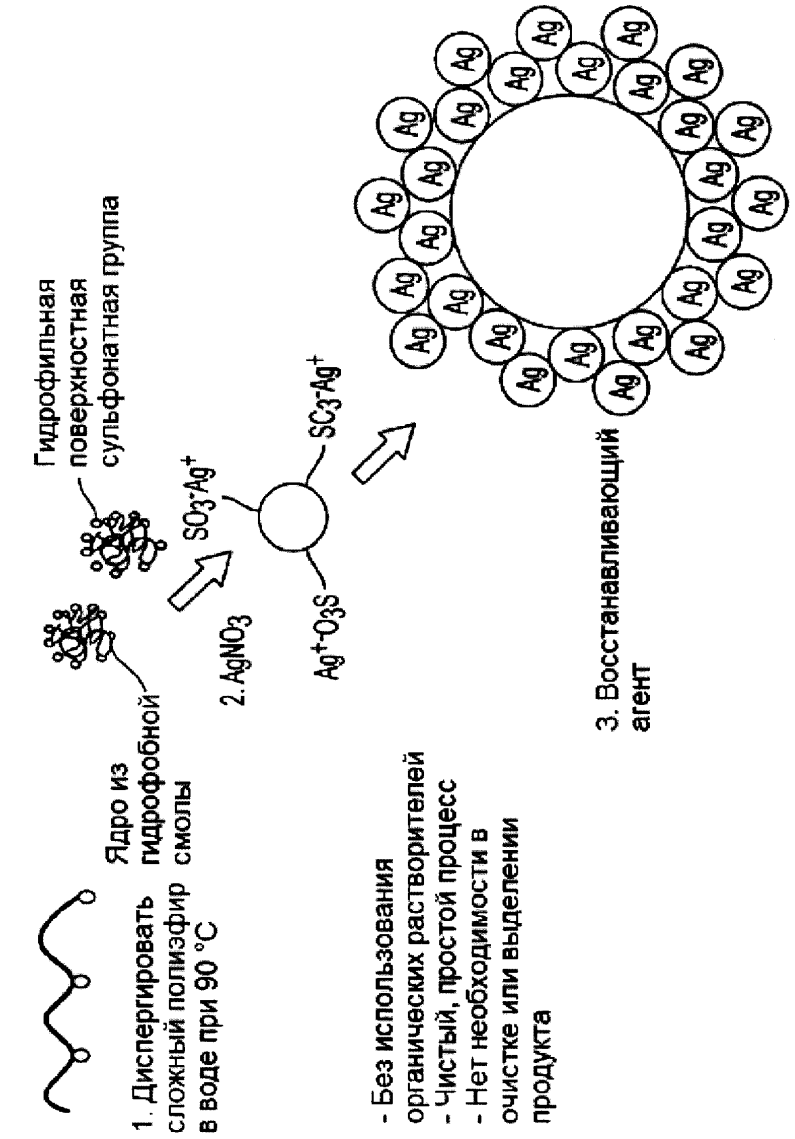
19. Способ по п. 16, отличающийся тем, что содержание серебра в композиционном

материале составляет от 0,5 частей на миллион до 5000 частей на миллион.

20. Способ по п. 16, отличающийся тем, что размер наночастиц серебра составляет от 2 нм до 50 нм.

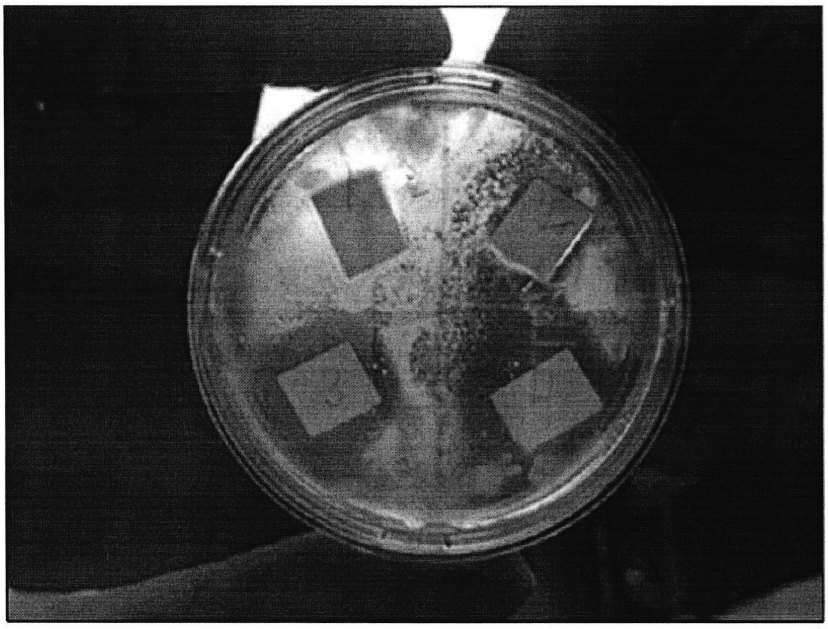
21. Способ по 16, отличающийся тем, что композиционный материал действует как резервуар для доставки ионов серебра для обеспечения антибактериального, противогрибкового и противовирусного биоцидного эффекта.

1


Гидрофильная поверхностная сульфонатная группа
Ядро из гидрофобной смолы
1. Диспергировать сложный полиэфир в воде при 90 °C
2. AgNO3
3. Восстанавливающий агент
- Без использования органических растворителей
- Чистый, простой процесс
- Нет необходимости в очистке или выделении продукта
Ag

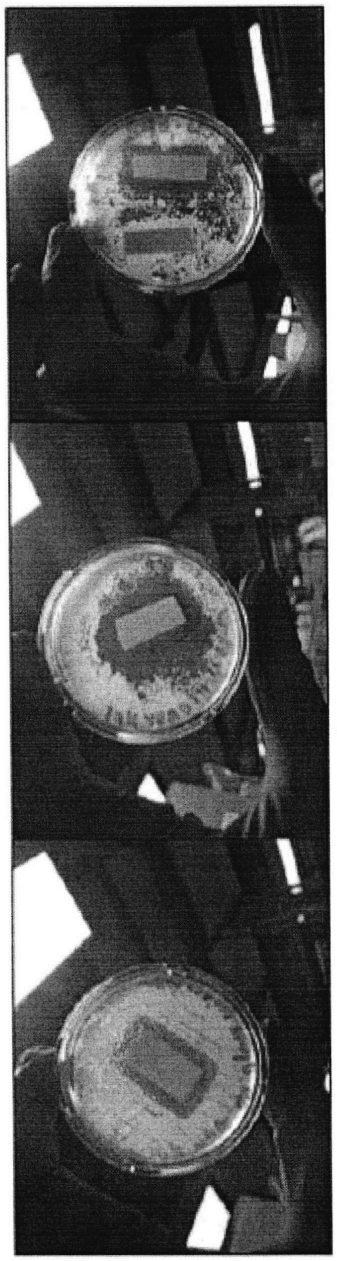
Фиг. 1

2



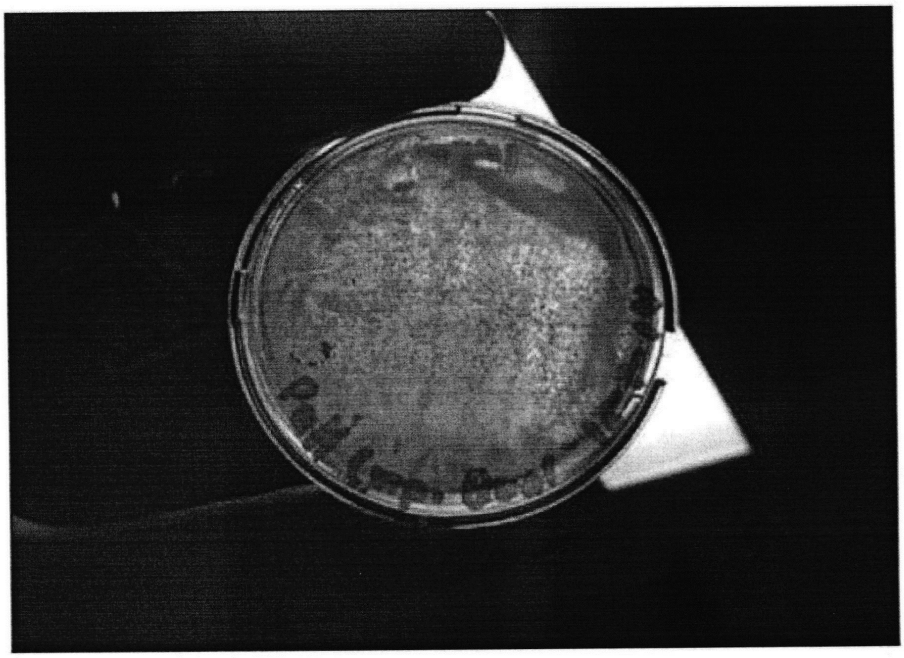
Фиг. 2

3

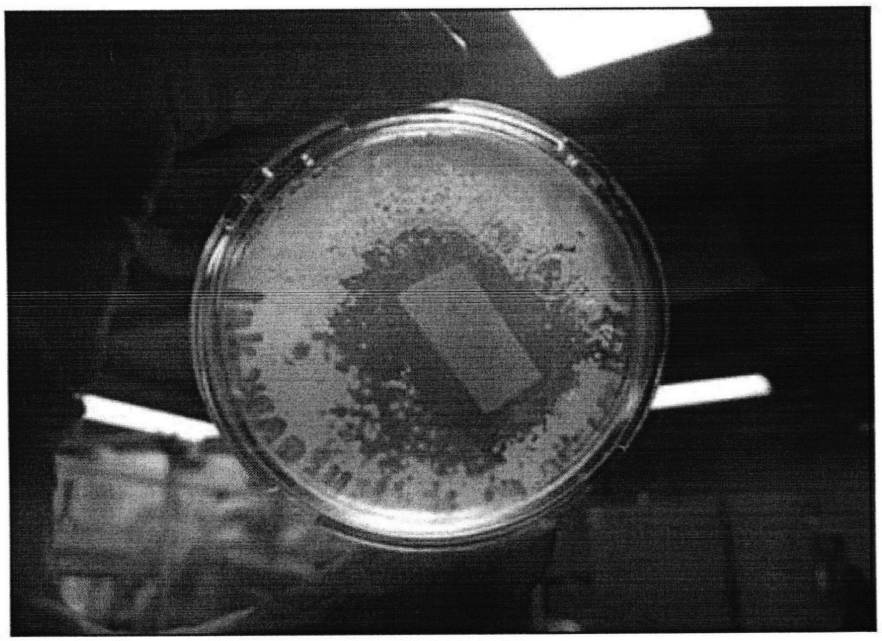


Фиг. 3

4



Фиг. 4



Фиг. 5