

|     |
|-----|
| 公告本 |
|-----|

## 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：92117600

※ 申請日期：92.6.27.

※IPC 分類：(09D<sup>14/00</sup>)  
C08K<sup>5/00</sup>

壹、發明名稱：(中文/英文)

具有摻合影像安定劑之乳膠顆粒

LATEX PARTICLES HAVING INCORPORATED IMAGE STABILIZERS

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商·惠普研發公司 / HEWLETT-PACKARD DEVELOPMENT COMPANY, L.P.

代表人：(中文/英文)(簽章) 蓋伊 J. 凱利 / Guy J. Kelley

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國德州休士頓市 S. H. 249 20555 號

20555 S. H. 249, HOUSTON, TEXAS 77070, U. S. A.

國 籍：(中文/英文) 美國/U. S. A.

參、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 肯特·文森特/Kent Vincent

2. 錫瓦帕奇亞·甘納帕謝潘/Sivapackia Ganapathiappan

住居所地址：(中文/英文)

1. 美國加州庫朋堤諾·索拉街 20863 號

20863 Sola Street, Cupertino CA 95014, U.S.A.

2. 美國加州洛斯亞圖士·東波托拉街 161 號

161 East Portola Avenue, Los Altos CA 94022, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

1. 美國/U. S. A. 2. 印度/India

**肆、聲明事項：**

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☒ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國；2002,12,17；10/322,032

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權（專利法第二十五條之一）：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

## 玖、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

#### 發明領域

本發明大致上係關於噴墨式列印。更特別地，本發明  
5 係關於供用於以乳膠為主之油墨、塗層及/或塗料之色彩安定劑。

### 【先前技術】

#### 發明背景

電腦列印技術已進展至一超高解析度影像可被轉印至  
10 各種不同型態媒質(包含紙)的重點。一種特殊列印型態係涉及回應一數位訊號來置放一小滴的一種流體油墨於一種媒質表面。典型地，該流體油墨是在印表機與該表面之間沒有物理性接觸下，被置放或噴射至該表面。於此習用技術中，沉積噴墨式油墨至列印表面之特定方法是隨系統而  
15 異，且可包含連續式油墨沉積及需求式滴注。

以連續列印系統而言，所使用之油墨典型地是以溶劑為主(例如：甲基乙基酮及乙醇)。基本上，連續列印系統之運作是一藉由一列表機噴嘴來予以噴射及導引之油墨滴液流。該油漆滴液可額外地以一部緊鄰噴嘴之靜電放電裝置  
20 來協助導引。設若油墨沒有被使用於所欲表面時，該油墨可以被回收供其後使用。以需求式滴注列印系統而言，噴墨式油墨典型地是是以水及溶劑(例如乙二醇)為主。基本上，這些系統是，由一噴嘴藉由加熱或藉由一壓力波來噴射油墨滴液，藉此將所有噴射之油墨滴液都被使用來形成

列印圖像。

有多項理由使噴墨列印成為於各種不同媒質(特別是紙)上列印圖像中，一種最受喜愛的方式。某些此等理由包含低列表機噪音、高速列印能力、及多色列印能力。額外  
5 地，消費者可以一相當低的價位獲得這些優點。

雖然噴墨列印技術如早期所述已有很大的改善，但仍可於許多地方做改善。不良之色彩安定度已可藉由將安定劑分子或光安定劑攪入噴墨式油墨中來予以部分地減低。然而，噴墨式油墨本身之化學性質以及噴墨式油墨/列印媒  
10 質交互作用，二者皆為色料(即染料及/或色素)分離以及於列印期間之光安定劑所促成。以噴墨式油墨本身之化學性質而言，大部分的商業噴墨式油墨都是以水為主。因此，其等之成份通常是水溶性的(例如於多種光安定劑及染料之情形中)或水可分散性的(例如於色素之情形中)。再者，  
15 噴墨式油墨具有低黏稠性(典型是5 cps或更低)，俾以相容於噴墨式油墨噴筆中常見之高頻率噴射及擊針槽再填充運作。作用於油墨之高噴射剪力會引發噴墨式油墨之一種染料、另一種液體載劑組成物、及/或一種光安定劑組成物產生起始分離。再者，以該包含光安定劑之噴墨式油墨與一  
20 種列印媒質層體(例如：孔隙性塗層媒質層體)之間的關係來看，額外及更多的噴墨式油墨組成物永久性分離會於噴墨式油墨滲入該媒質表面時層析地產生。因此，關於噴墨式油墨配方中儘可能有效地使用光安定劑仍存有挑戰。

除了彩色及常見的圖像褪色之外，噴墨列印亦被已知

- 會於受潮或高濕度下具有不良之耐久性。這是由於使用配於以水為主之油墨之水溶性及水可分散性色料。於噴墨式油墨之水耐久性方面，已藉由攙合某些與噴墨式油墨之乳膠聚合物而有顯著的改善。該乳膠可由能夠被分散於水性
- 5 噴墨式油墨之具有高分子量之小型微米或次微米厭水性聚合顆粒所構成。當其以噴墨式油墨之一部分被列印時，該油墨之一種乳膠組成物可於一媒質表面上形成一種薄膜，鎖住並保護該居於厭水性列印薄膜內之色料。

### 【發明內容】

#### 10 發明概要

- 研發諸等展現色彩及水耐久性之噴墨式油墨組成物已被認定是有利的。特別地，該研發將有利地提供諸等可供用於噴墨式油墨配方中之結合安定劑之乳膠顆粒，藉此可瞭解該乳膠存在之優點，且該結合安定劑之乳膠顆粒可以
- 15 被使用來改善圖像耐久性以及防止色料安定劑分離。

- 於本發明的一個方面而言，本發明係提供一種使乳膠顆粒功能性攙合安定劑的方法。該方法包含之步驟為：藉由耦合一種可聚合單體與一種可與該可聚合單體反應之安定劑來形成一種包含安定劑前驅物之單體。俟形成該包含
- 20 安定劑前驅物之單體後，可進行之步驟為：聚合該包含安定劑前驅物之單體，俾以形成一種包含安定劑前驅物之乳膠顆粒，以及去耦合該包含安定劑前驅物之乳膠顆粒，俾以形成一種攙合之乳膠顆粒及安定劑。於一具體例中，該可聚合單體可包含一個異氰酸酯基團。再者，該安定劑可

包含一個-NH、-SH或-OH或-CH官能基基團，且可藉由該異氰酸酯基團與該-NH、-SH或-OH或-CH官能基反應來產生耦合，藉此遮蔽該異氰酸酯基團及該-NH、-SH或-OH或-CH官能基，使其等不致干擾聚合步驟。該去耦合可產生一  
5 共價鍵結至乳膠顆粒之安定基團，及/或該安定劑可被鎖定於該乳膠顆粒內。

於一可供選擇之具體例中，一種使噴墨式列印應用具有改善圖像耐久性(例如：耐潮及耐光)之乳膠顆粒可包含結合乳膠之安定劑顆粒。特別地，該組成物可包含一種乳膠  
10 顆粒，其係被配製來被包埋於一種噴墨式油墨中，藉此使一個以該噴墨式油墨列印之圖像具有改善之耐潮性，其中該乳膠顆粒具有一居於10,000 Mw至10,000,000 Mw之分子量，且具有一個由10 nm至2  $\mu$ m之顆粒尺寸。該乳膠顆粒亦可包含一種被配製來供用於改善圖像耐久性之圖像安定  
15 劑，其中該圖像安定劑係鍵結至該乳膠顆粒。藉由結合，該圖像安定劑可以是一個共價鍵結至該乳膠顆粒的安定基團，及/或該圖像安定劑可以是一個被鎖定於該乳膠顆粒內之安定劑。

本發明額外的特點及優點可由下列藉由示例闡釋本發明特點之詳細內容說明來明瞭。  
20

## 【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

於揭露及說明本發明之前，應可被瞭解的是：由於此等方法步驟及材料可作某些改變，因此本發明並不限制於

本案所揭露之特定方法步驟及材料。亦應可被瞭解的是：本暗所使用之術語僅係供用於描述特定具體例之目的而採用。該等術語不意欲限制，此乃因為本發明範疇係僅受限於本案所檢附之申請專利範圍及均等物。

- 5       必須注意：於本說明書及檢附之申請專利範圍內所使用之單數“一個”、“一種”及“該”，除非另有文字內容明確指出，否則係包含複數指稱。

如本案所使用，“有效劑量”係意指一物質或試劑足以能夠達到一所欲效應之最少數量。舉例而言，一“液體載劑”  
10 之一個有效劑量是在維持本發明具體例所具有之特性下，供用於一種本發明油墨組成物或一種固定組成物之所需最少數量。

如本案所使用，“液體載劑”係意指色料及結合安定劑之乳膠顆粒或團塊被分散於其中，俾以形成本發明噴墨式  
15 油墨之流體。典型之油墨載劑可包含一種由多種不同試劑(例如：介面劑、溶劑、共-溶劑、緩衝液、防腐劑、分離劑、黏度改質劑、表面活化劑及水)所構成之混合物。

“色料(colorants)”可包含染料(dyes)及/或色素(pigments)。染料典型地是具有水溶性，且因此為許多具體  
20 例所選用。然而，於其他具體例中亦可使用色素。可使用之色素包含可自行分散之色素以及藉由聚合物分散之色素。可自行分散之色素包含諸等已藉由一種帶電或一種聚合基團予以化學表面改質者。這種化學改質係幫助色素於形成及/或實質保持被分散於一種液體載劑中。該色素亦可

以是一種藉由聚合物分散之色素，其使用一種分散劑(其可以是一種聚合物或一種寡體、或一種介面劑)係配於一液體載劑及/或配於一種使用一種物理裹覆來協助該色素於形成及/或實質保持被分散於一種液體載劑中之色料。

- 5 “圖像安定劑”或簡稱“安定劑”可以是任何一種可以產生安定列印圖像(例如：噴墨列印圖像)作用之分子或官能基基團。這些圖像安定劑的特別效用是增進列印油墨組成物(包含油墨色料)之圖像耐久性。典型地，圖像安定劑可產生有如：自由基抑制劑、抗氧化劑、及/或紫外線吸收劑之作  
10 用。

- “結合安定劑之乳膠顆粒”係意指一種或數種被化學性或物理性攙合或鎖定於一種具有高分子量之厭水性聚合物顆粒內之圖像安定劑。該乳膠顆粒本身可以呈10 nm至2  $\mu$ m (或者於另一具體例中為100 nm至400 nm)之尺寸，且可以具  
15 有一居於10,000 Mw至10,000,000 Mw(或者於另一具體例中為30,000 Mw至30,000,000 Mw)之分子量。典型地，該結合安定劑之乳膠顆粒可以呈一種以重量計為0.5%至10%來被配於一種包含色料之液體載劑中，俾以形成一符合本發明理論之噴墨式油墨。額外地，該結合安定劑之乳膠顆粒  
20 可單獨被聚合，或隨機地與其他單體聚合。再者，交互連結亦可存在。

“安定基團”係意指提供圖像安定性質之官能基基團。此種基團可共價連接至乳膠顆粒，或者是一種安定劑之一個圖像安定劑部分。胺直接連接或經由一間隔基團來連接



至乳膠顆粒皆為一種安定基團之實例。

“安定劑”係意指該等能夠產生圖像安定劑作用之組成物。於一具體例中，該安定劑可以藉由鎖定於乳膠顆粒內被結合至一種乳膠顆粒。可選擇性地，一種安定劑可以被  
5 連接至一種乳膠顆粒。

“前驅物”包含該等能夠在不實質干擾聚合反應下，於自由基聚合期間被連接至一可聚合或乙烯基單體之有機基團。然而，前驅物亦可以於聚合反應之後，予以容易地分離，俾以形成一種安定劑及/或一種安定基團。

10 “圖像耐久性”係意指一系列印圖像抵抗受經歷時間或因應環境激發而改變之能力。此種耐久性因素包含(但不限制於)：耐光、耐潮、抗氣體褪色、耐熱、耐水及耐磨擦。

瞭解這些定義之下，本發明可包含一種使乳膠顆粒功能性攙合安定劑的方法。該方法可包含：藉由耦合一種可  
15 聚合單體(例如：一種包含一種乙烯基官能基)與一種可與該可聚合單體反應之安定劑，俾以形成一種包含安定劑前驅物之單體。於一具體例中，俟於耦合之後，進行步驟：聚合該包含安定劑前驅物單體來形成包含安定劑前驅物之乳膠顆粒，然後接續地於該乳膠顆粒內去耦合該安定劑前驅  
20 物，俾以形成一種乳膠與安定劑之攙合物。任擇地，可使用多元單體，且可以其等進行隨機聚合及交互連結。

以此種方法，於一具體例中該聚合單體可包含一異氰酸酯基團。因此，當該安定劑包含一個-NH、-SH或-OH或-CH官能基基團，且該耦合是發生於該異氰酸酯基團與該

-NH、-SH或-OH或-CH之間的官能基反應時，可遮蔽該異氰酸酯基團與該-NH、-SH或-OH或-CH干擾該聚合步驟。該安定劑可進一步任擇地包含一種被連接至官能基基團之拉電基團。額外地，該聚合步驟可包含以治安任何一種額外之單體來隨機聚合該可聚合單體。於某些具體例中，該去耦合可藉由使用加熱及/或水來進行。

去耦合可生一共價鍵結至乳膠顆粒之安定基團。於另一具體例中，該去耦合會使該安定劑被鎖定於乳膠顆粒內。於另一具體例中，二者皆能夠發生。

一結合安定劑之乳膠顆粒亦可供用於噴墨式油墨列印應用，俾以改善圖像耐久性(例如：耐潮及耐光)。該結合安定劑之乳膠顆粒可包含一種乳膠顆粒，其係被配製來被包埋於一種噴墨式油墨中，藉此使該以噴墨式油墨列印圖像具有改善之耐潮性，其中該乳膠顆粒具有一居於10,000 Mw至10,000,000 Mw之分子量，且具有一個由10 nm至2  $\mu$ m之顆粒尺寸。再者，一專供用以改善圖像耐久性之圖像安定劑亦可被結合至該乳膠顆粒。於一具體例中，該圖像安定劑可以是一個共價鍵結至該乳膠顆粒之安定基團。於另一具體例中，或該圖像安定劑可以包含一種被鎖定於該乳膠顆粒內之安定劑。於另一具體例中，或該圖像安定劑可以包含：一個共價鍵結至該乳膠顆粒之安定基團以及一種被鎖定於該乳膠顆粒內之安定劑。

將更加詳述於下文的是：該結合至該乳膠顆粒之安定基團可於該乳膠顆粒聚合之後，於原位製備，藉此來減少

該等涉及圖像安定劑干擾自由基聚合反應之問題。該結合安定劑之乳膠顆粒可包含諸等以隨機聚合及/或交互連接之多元單體。

由於所產生之列印薄膜或塗層可摺合地結合一種色料及安定劑，因此摺合一種圖像安定劑與一種乳膠顆粒是極為所欲的。在本發明之前，一種乳膠顆粒與一種安定劑很難結合，其係由於乳膠顆粒之製備化學通常與安定劑及/或安定基團不相容。例如，小型微米或次微米乳膠顆粒可非常成功地以自由基乳化聚合乙烯基單體來予以形成。相反地，圖像安定劑則典型地被設計來去活這些自由基。因此，當添加具有實質增進列印色彩安定性之有效且比例上需求量之安定劑至一包含一種乳膠單體混合物之油墨組成物中時，會抑制相當的單體聚合反應。

舉例而言，於乳膠顆粒上存有表層胺是摺合某些分子(例如：許多染料及安定鹽)極為所欲的。高度親核性之一級及二級胺可容許其在不負面競爭水之下，於一種乳膠水性溶液中進行所欲之表層反應。然而，於目前(特別是於噴墨式油墨技藝中)尚未證實有一種可容易且有效地於一自由基聚合乳膠顆粒上產生一級及二級胺的方法。例如，具有一級及二級胺之乙烯基單體是非常不安定。再者，胺容易經由Michael加成來與乙烯基反應，藉此破壞單體正確聚合之安定性。

商業化製備聚乙酰胺可典型地以聚合乙烯甲醯胺，繼之酸還原成一種聚乙酰胺鹽。可經由聚合一種鹽之乙烯基

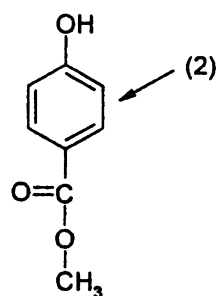
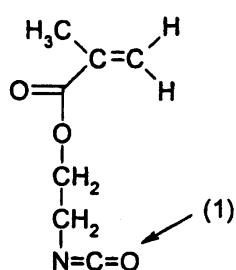
胺單體來製備一種類似的產物。然而，由於這兩種單體個別具有之水溶性皆足以使其無法包埋於形成乳膠顆粒之有機層內，因此這兩種單體皆無法供用於乳膠聚合反應。可選擇性地，包含一種烷基氯官能基之單體能夠自由地被聚合，然後接續地以氯或胺溶劑予以胺基化，來形成乳膠胺。然而，此種胺基化之結果會形成級數較高之胺(依一級、二級、三級及銨鹽之順序)，於其中的每一個接續步驟皆交互連接乳膠，藉此損害其形成所欲之覆蓋噴墨所產生圖像之保護薄膜的能力。

- 10       許多油墨及塗料薄膜之一個目標是具有處於多種周遭照明環境下之長效性色彩持久。通常會添加商業販售之自由基抑制劑、抗氧化劑、抗臭氧層試劑及其他安定劑至油墨及塗料配方中，俾以延長被攙合之染料及色料的色彩壽命。當化學性攙合色料時，已知此等安定劑能夠藉由遮蔽該等引發色彩及聚合物退變之自由基及/或氧化反應，來有益地阻礙色彩退變。

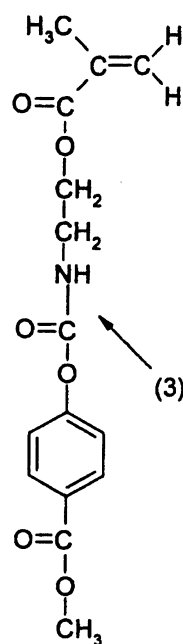
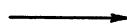
- 20       本發明係提供一種用以攙合顯著光安定劑功能至乳膠顆粒的新穎方法。這可以在不破壞乳膠聚合化性及反應下被達成。特別地，一種具有一種安定劑前驅物之新穎單體可以被聚合為一整體乳膠顆粒單體混合物的一部分。所使用之前驅物可以具有少量或不具有去除自由基性質。因此，該前驅物實質上並不致干擾乳膠顆粒的形成。俟發生顆粒聚合反應之後，該乳膠可更進一步地被加工，例如：加熱及/或加水，俾以自該前驅物所在之原位產生(或再生)

安定劑。該安定劑可化學性結合至乳膠聚合物(例如：安定基團)及/或鎖定於乳膠顆粒內(例如：安定劑)。藉由這些組成物、系統及方法，色料及安定劑能夠於列印薄膜上色期間，乳膠凝結時被攙合於一系列印薄膜內。

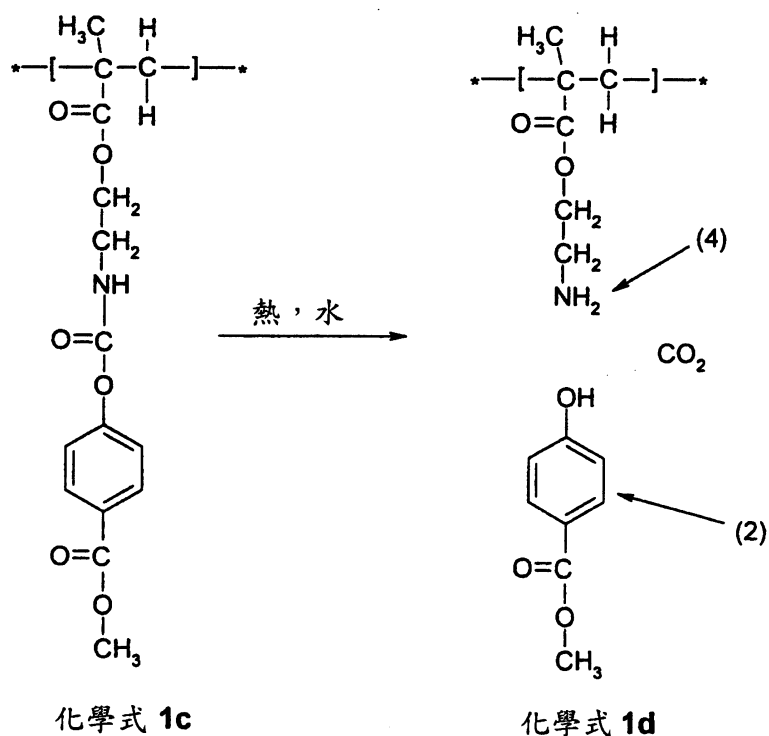
- 5 參照一本發明具體例之一闡釋性實例，以化學式1a-1d被列述如下：



化學式 1a



化學式 1b



上文所述之化學式1a-1d係顯示一單體製備、自由基聚合及產生乳膠原位安定劑之概要反應序列的實例。於化學式1a中，甲基丙烯酸2-異氰酸乙酯(Aldrich)係為異氰酸乙酯(1)。該安定劑(2)是經由縮聚4-羥基苯甲酸(Aldrich)與甲醇來予以製備。於化學式1b中，該異氰酸酯係與酚反應來形成一少量之胺基甲酸酯(3)。經由該反應，該異氰酸酯可與該安定劑官能基交互反應來形成該胺基苯甲酸酯，藉此容許所產生之甲基丙烯酸酯單體能夠自由地進行與其他非特定單體之自由基聚合反應，形成該被顯示於化學式1c之所欲聚合物。刮弧係指示聚合反應之位置，該聚合反應可聚合其他的單體，俾以形成一種隨機聚合之共聚物。該組成物中防護被胺基甲酸酯結合聚合之部分可予以指稱為前驅物。接續加熱該所產生之乳膠(其包含該前驅物)來去除保

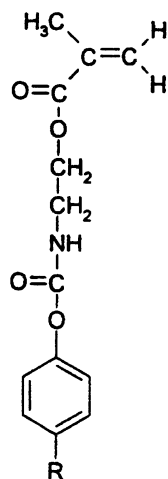
護該等能夠迅即於乳膠溶液中與水反應之異氰酸酯，形成如化學式1d所示之一級胺安定基團(4)，並釋出二氧化碳。額外地，該安定劑前驅物基團分離可再生化學式1a之添加安定劑(2)(其將被鎖定於該乳膠顆粒內)。二氧化碳係呈一種副產物釋出。

該形成如化學式1d所示之組成物可提供兩種光學安定官能基。第一種，共價連接或共價鍵結至乳膠顆粒所形成之一種一級胺安定基團。第二種，再生且被鎖定於其內(但並不共價連接至乳膠顆粒)之4-羥基苯甲酸安定劑。該前驅物是呈一種可於聚合反應及添加水及加熱期間內保護這些官能基之形式，這兩種官能基皆可被釋放然後結合乳膠顆粒。於此具體例中，不僅只存有單一種作為一種安定劑之官能基，兩種型態的圖像安定劑皆被原位產生，而使該等使用此等組成物之噴墨式油墨、其他油墨或塗料產生長效性圖像持久性。雖然化學式1a-1d提供本發明之闡釋性實例，然而仍可能有其他的具體例，下文將描述某些具體例。

以更廣義而言，一前驅物組成物可包含一種與一種酚、硫代酚或胺官能基安定劑(例如：一種立體受阻障之胺光安定劑)反應之乙烯異氰酸酯。大致上，此種反應個別地形成少量的胺基苯甲酸酯、硫代胺基苯甲酸酯或尿素-型式鍵結，其等可容易地溶解於溫度升高下，再生該安定劑及該異氰酸酯。當添加水時，該再生異氰酸酯可於此時迅即地與被鎖定於一水性乳膠顆粒內之水反應，形成一種一級胺安定基團及二氧化碳。該水反應可以為主要反應，且可

驅動該前驅物計量轉化為一種所欲之安定劑。產生胺安定基團可扮演一種有潛力之自由基去活劑，及扮演一種容許其他基團(例如：色料)進行共價乳膠表面連接及產生表面陽離子之反應基團。額外地，此種反應係容許在不傷害反應產生下，於一乳膠反應槽內形成一種安定劑。

於一具體例中，一種可使用之乙烯基前驅物係包含如下所顯示之化學式2：



化學式 2

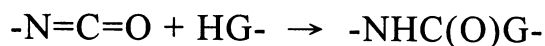
其中R可以是H，或較佳地，R可以是拉電子基團(除了苯環之外)，例如：一種酯。

單獨使用或與染料組合使用安定劑係為噴墨式油墨技藝中所已知。例如，美國專利案編號：5,892,037(在此併入本案作為參考資料)係提供一能夠被選用之安定劑的表單。此等已知之安定劑包含(但不限制於)烷基化之單元酚、烷基硫代甲基酚、氫醌、生育酚、羥基化硫代二酚醚、聚亞烷基二酚、羥基苄基化丙二酸酯、芳族羥基苄基化合物、三吡化合物、苄基磷酸酯、乙醯基胺基酚、酚酯、醯胺、



立體受阻障之胺、草醯胺及酚三吡。更廣義而言，適合之安定劑可包含：自由基抑制劑、抗氧化劑、及/或抗臭氧層試劑，其等係包含一種及(可選擇性)超過一種之官能基：胺、酚或硫代酚。某些可被使用之酚安定劑包含：烷基化單元酚(例如：3,5-二(三級丁基)酚)及酚酯(例如：4-羥基甲基苯甲酸酯)。某些可被使用之胺包含：立體受阻障之胺(例如：2,2,6,6-四甲基六氫吡啶及二異丙基胺)。大致上，任何一種可與一種異氰酸酯反應之具有一種安定基團(例如：-NH、-SH、-OH、-CH)之安定劑皆落在本發明之範疇內。

參照本發明可使用之常用異氰酸酯遮蔽試劑(包含其等同時為安定劑者)的實例包含：酚、硫代酚、吡啶醇、肟、醯胺、亞醯胺、咪唑、吡唑、三唑及胺。於這些實例中，異氰酸酯可經由與一個居於該遮蔽試劑上之-OH、-SH或-NH基團反應來被遮蔽。某些酸性亞甲基化合物(例如：丙二酸酯)亦可被使用，且可經由與其-CH基團(例如：HO<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>-CH-(OH)CO<sub>2</sub>H)反應來遮蔽。異氰酸酯遮蔽反應之通式被提供如以下之化學式3：



化學式3

其中G代表一個氧、硫、氮或碳原子。

如一熟習此項技藝人士所能瞭解地，該具反應性基團-NH及-CH皆個別地如所示並沒有價接基團。應瞭解的是該-NH會包含一個額外的價接基團，而-CH則會包含兩個額外的價接基團。該橫線(-)係意指其所攙合之官能基，其係為

一個較大分子之一部分。例如， $-N=C=O$ 可包含如化學式1a所顯示之 $CH_2=CH(CH_3)(O)OCH_2CH_2N=C=O$ 的一部分。於化學式3中只顯示該組成物之受遮蔽反應部分。此反應於升高溫度下，可逆轉地去除遮蔽該異氰酸酯。該去除遮蔽溫度係(大部分地)依該遮蔽試劑之化學性質來決定，且通常是居於 $70^{\circ}C$ 至 $200^{\circ}C$ 。遮蔽異氰酸酯是聚合系統中最常使用的，其中該異氰酸酯係被遮蔽，直至鑄造該聚合物為止，其後於升高之溫度下去除遮蔽來使該聚合物交互連接與該聚合物並置之反應基團(例如：氫氧化物)。於許多個例中，一個交互連接反應可顯著地受遮蔽試劑競爭抑制，而無法再度與該去除遮蔽之異氰酸酯反應。

本發明亦係提供遮蔽異氰酸酯之用途，其係由於許多異氰酸酯遮蔽試劑具有安定劑之功能。酚、硫代酚及立體受阻障胺，皆為異氰酸酯遮蔽試劑，且為具有潛力之安定劑。再者，更具有潛力之安定劑會傾向於具有較低之異氰酸酯去遮蔽溫度。例如，對位-取代酚顯示較低之去遮蔽溫度，且改善色彩安定性，這是因為此種取代基具有較佳之拉電子能力。相較於立體受阻障之胺而言，立體受阻障之胺亦具有較低之去遮蔽溫度及優良之色彩安定性質。對位取代酚(例如：羥基苯甲酸酯)以及立體受阻障之胺(例如2,2,6,6-四甲基六氫吡啶)是兩種工業上所使用之最具潛力的已知安定劑，且可參照本發明來予以使用。

於化學式3所顯示之情形中，該異氰酸酯被遮蔽而阻礙一乳膠顆粒之聚合反應，且更進一步地，該添加之安定劑

亦被遮蔽而阻礙一乳膠顆粒之聚合反應。因此，於所顯示之該化學式3之反應產物的情形中，可以說形成一安定劑前驅物(其可於聚合反應之後去耦合來形成具有安定劑活性之基團)。

- 5       本發明係經由形成一種第二種具有安定劑功能之胺來破壞一安定劑再度與無遮蔽異氰酸酯反應之能力。藉由加熱及加水至該化學式3之反應產物，可形成一個共價鍵結至一聚合乳膠顆粒之胺(-NH<sub>2</sub>)，藉此再生該被乳膠顆粒鎖定之安定劑。此反應之一個可能的反應式可以下列之化學式4
- 10   來表示：



化學式4

- 其中G代表一個氧、硫、氮或碳原子，且 $\Delta T$ 代表如所顯示可足以分離前驅物但卻不致於使至少一種圖像安定劑變性
- 15   之加熱。再次地，一橫線(-)係意指其所攙合之官能基，其係為一個較大分子之一部分。於上述反應式中，可藉由加入水來去除遮蔽一異氰酸酯，於此情形中，其係於該等以自由基聚合之乳膠顆粒被分散於水溶液(諸如處於一乳膠反應浴槽內)之期間。水能夠於此時被整個乳膠顆粒吸收，
- 20   且能夠比該安定劑更多量且更活潑。一旦去除遮蔽(意即前驅物去除遮蔽)之後，該異氰酸酯可迅即地與水反應來形成該胺，藉此破壞遮蔽試劑再度遮蔽的能力。由於不希望被一特定反應機制理論所限制，據信清除該具競爭性之再度遮蔽反應可降低某些去除遮蔽試劑之異氰酸酯的有效去除

遮蔽溫度。然而，其將需要較高之去除遮蔽能量來驅動該反應平衡推向去除遮蔽狀態，及驅動該安定劑離開該無遮蔽之異氰酸酯。

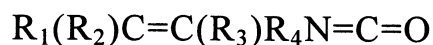
於本發明另一具體例中，不同於該如化學式1a至4所顯示，該異氰酸酯及安定劑產物可包含無乙烯基官能基，或其他可聚合之官能基。於此情形中，一安定劑受遮蔽之異氰酸酯可被溶解或被分散於一種單體混合物中，且不參與該乳膠之自由基聚合反應。取而代之地，該安定劑可簡易地  
5 地被鎖定於該乳膠顆粒內。此種安定劑受遮蔽之異氰酸酯  
10 可以異氰酸十二烷基酯與2,2,6,6-四甲基六氫吡啶之反應產物作為代表性實例。當去除遮蔽時，例如藉由加熱赤一聚合乳膠顆粒，該安定劑受遮蔽之異氰酸酯可形成十二烷基胺以及相同的2,2,6,6-四甲基六氫吡啶，此二者皆具有足夠被維持於該乳膠顆粒內之厭水性。

15 於另一具體例中，異氰酸酯及安定劑反應分子二者之一可任擇地具有一個乙烯基官能基。一般而言，當該安定劑受遮蔽之異氰酸酯參與該乳膠聚合反應時，甚至會有更多的安定劑受遮蔽之異氰酸酯能夠被攙入一乳膠顆粒內。於本發明中，乙烯基官能基之定義是一種能夠進入自由基  
20 聚合反應之化學基團。此種化學基團之示例(但不限制於)是丙烯酸酯、苯乙烯、乙烯醚及其他的乙烯反應性基團。於該等安定劑單體只包含一個乙烯基基團之情形中，該聚合單體將去除遮蔽，俾以形成一種連接聚合物之胺或連接聚合物之安定劑，其係視何者可更直接連接該乙烯基基團

而定。該留存之基團不會被化學性結合於該乳膠顆粒內，且可以視其溶解性而被鎖定於該乳膠顆粒內或析出該乳膠。

當異氰酸酯與安定劑二者皆具有一連接之乙烯基基團時，該反應產物可形成一個可容許經由多種聚合物間進行單體聚合之二元體或多元體。該包含聚合前驅物之安定劑可藉由去除遮蔽來形成一種連接聚合物之胺及一個連接第二種聚合物之安定基團(其可以是一種連接安定劑)。再者，亦可使用一種多官能基異氰酸酯或多官能基安定劑。例如，兩種乙烯基異氰酸酯可以反應形成一個單一的雙官能基安定劑，例如：氫醌。

於一具體例中，一種本發明之乙烯基異氰酸酯可具有一個如下列化學式5闡釋之通式結構：



化學式5

其中 $R_1$ 、 $R_2$ 及 $R_3$ 可各自地為氫、苯基、具有1-20個碳之取代或未取代烷基、取代或未取代芳基、或鹵素；且 $R_4$ 可包含一拉電子基層，例如：被連接至未飽和碳上之酯、醚或苯環。任擇地，雖然沒有顯示，一連接或間隔基團可以被連接至居於該 $R_4$ 與該異腈異氰酸酯之間。如化學技藝中所熟知地，該 $R_{1-4}$ 符號係定義該乙烯基基團，理論上是以雙鍵碳原子來表示。該技藝中所熟知的是：該拉電子基團是被使用來增加一未飽和碳-碳雙鍵之自由基反應性。亦為該技藝中所熟知的是：可以在不偏離本發明之教示之下，使用

其他非該等特定之 $R_{1-4}$ 基團。乙烯基異氰酸酯是本技藝中所熟知的，且其係包含(例如)：甲基丙烯酸2-異氰基乙酯及乙烯基異氰酸酯。於乙烯基異氰酸酯之情形中，該異氰酸酯是直接連接至未飽和碳(略去 $R_4$ )。

- 5           大致上，該乙烯基異氰酸酯與一安定劑係視該安定劑是一種酚、硫代酚或胺化合物而分別地反應形成一少量之胺基苯甲酸酯、硫代胺基苯甲酸酯或尿素。有多種具有酚、硫代酚或胺之安定劑分子能夠形成此種具有異氰酸酯之反應產物。對一特定之施用而言，可以依照所產生安定劑單
- 10   體於一乳膠混合物中的溶解度、厭水性及去除遮蔽溫度以及安定劑效力來挑選安定劑。

- 於某些具體例中，該形變一種安定劑之反應溫度可以設計為足夠避免該乙烯基基團之聚合反應時間不足之低溫，可藉由攪入某些催化劑(例如：三級胺或有機錫化合物)
- 15   來降低該溫度。類似地，該去除遮蔽溫度或該再生安定劑與異氰酸酯之溫度可以被保持在低於水的沸點之下，俾以容許於一乳膠反應浴槽內再生安定劑。再次地，可使用催化劑(例如：三級胺或有機錫化合物)來達成這個目的。供用以改變該異氰酸酯遮蔽及去除遮蔽溫度之催化劑及催化劑
- 20   濃度是該技藝中所熟知。適合之催化劑實例包含：二丁基錫二月桂酸鹽及三乙胺。此等催化劑可以重量濃度計呈0.05%-1.0%來被添加至一反應混合物中。於另一具體例中，該去除遮蔽溫度可挑選一較高之溫度，其係於非較佳之條件下(例如：於形成列印薄膜之後)再生該安定劑所需。

安定劑之厭水性可被考慮來確保該安定劑不致析出該乳膠顆粒或列印薄膜。

本發明可以有多種技術變異。例如，該前驅物單體可任擇地包含多重乙烯基官能基，俾使該再生之安定劑鍵結至該乳膠聚合物。於此一具體例中，可以使用一種包含安定劑之乙烯基官能基。一種經由一乙烯基異氰酸酯與一個乙烯基氫氯酸(例如：丙烯酸鹽氯)與2,2,6,6-四甲基-4-六氫吡啶醇之反應產物反應所產生之二元體是一個此種多重乙烯基官能基的實例。於此情形中，該二元體可於乳膠顆粒形成期間交互連接鄰近聚物品系。該交互連接可於接續之加熱下被破壞來形成一級胺及居於該先前交互連接之聚物品系上之安定劑支鏈。於另一具體例中，該包含前驅物之單體可包含一乙烯基安定劑與一非乙烯基異氰酸酯(例如：異氰酸十二烷基酯)之反應產物。於該個例中，該安定劑單體系於乳膠形成期間聚合，且於乳膠形成後之加熱期間形成安定劑及胺官能基化合物。

如先前所述，本發明系提供一種供用於乳膠化學中攪合一級胺之獨特方法。此提供一種獨特能力，該能力可使這些原位形成之一級胺額外地反應形成交替之胺型態及官能基耦合。交替之胺型態包含(例如)：供用於分散之乳膠表面鹽，以來立體受阻障之胺安定劑。

下列實例係例示此本發明要件。表面胺可藉由添加某些酸(例如：氫氯酸、硝酸或碳酸)至該反應浴槽內來予以鹽化。於此等反應中，一個一級胺可與鹵烷反應來形成二級

及立體受阻障之胺。例如，一級胺可與2-氯丙烷反應來產生立體受阻障之胺安定劑。據信立體受阻障之胺可再生自由基捕捉物。該胺反應物可於此時被導入單體混合物或經由浸泡來灌注充滿乳膠顆粒。表面胺可以是(例如)被使用來

5 將立體安定劑連接至乳膠。例如，一聚(乙二醇)丙烯酸酯可被導入乳膠溶液並經由丙烯酸酯與表面胺之縮聚(Michael加成)反應來與乳膠表面進行反應。

於任何一個上述具體例中，該去除遮蔽反應可任擇地發生於乳膠聚合後之任何一個時間，其包含於乳膠被列

10 印、鑄造或其他的塗層之後。例如，以更具習用以增加耐久性而言，再生異氰酸酯可被使用來交互連接乳膠列印薄膜。於此個例中，可於單體混合物中使用一種包含可與異氰酸酯反應之基團(例如：醇，其係例如該等丙烯酸羥基乙酯單體內之醇)的單體(或諸等單體)。此具體例偏離該同時

15 形成該等可供用以保護列印薄膜不氧化退變之安定劑的理念。

於某些應用中，希望能夠製造具有共價連結胺之乳膠聚合物，其中安定劑基團並非所需。於此種個例中，上文所述之安定劑可以被替換為一種常用之異氰酸酯遮蔽試

20 劑。一個常見之此種異氰酸酯遮蔽試劑的實例是甲基乙基酮肟。此具體例係提供：於自由基乳膠聚合之後，使用遮蔽異氰酸酯來產生一種居於乳膠原位之胺。

本發明具有之優點是可應用於廣泛的乳膠聚合物，對其等聚合物而言，抗光氧化及自由基退變之色彩及聚合物



安定性係為所欲。此等應用系包含(但不限制於)：油墨、塗料及塗層。設若被使用於油墨(例如：噴墨式油墨)時，該結合安定劑之乳膠顆粒可攪合一種色料及一種適合之油墨載劑，俾以提供一種改良之噴墨式油墨組成物。更進一步值得注意的是：本發明教示可延伸超過乳膠聚合物，且可包含(例如)所有以自由基聚合單體所形成之聚合物系統。此包含以水為主及以溶劑為主之聚合物系統以及固體塑膠聚合物(例如：聚丙烯酸酯、聚苯乙烯)。該配於塑膠聚合物之異氰酸酯遮蔽安定劑可予以去除遮蔽，俾以於一鑄模或擠塑之塑膠高流體溫度下再生安定劑。以此種塑膠製成之塑膠產物(例如：玩具、傢俱、窗戶)，可經由攪合本發明之遮蔽安定劑而能夠具有抗褪色及結構破壞之延長壽命。

#### 實施例

下列實施例闡釋目前所已知之本發明具體例。因此，這些實施例不應被認為是限制本發明，而僅為教示如何依據目前的實驗數據來製備最佳之本發明組成物。因此，在此揭露數種代表性化合物及其等之製備。

#### 實施例1

使用一種以85克水及20.8克Rhodafac™(Rhodia)混合並溫和剪切由102.5克甲基丙烯酸甲酯(Aldrich)、120.0克丙烯酸己酯(Aldrich)、25克琥珀酸甲基丙鹽基氧基乙酯(Aldrich)、2.5克二甲基丙烯酸乙二醇酯(Aldrich)及1.0克異辛基硫甘醇(Avecia)所構成之單體乳化物來形成一種對照組乳膠。加熱一個含有725克水之反應浴槽至90℃。以攪拌

及一3毫升/分鐘之速率來滴注添加溶解於100克水之0.87克過硫酸鉀至該反應浴槽。接續地，於一超過30分鐘之期間，以滴注添加該單體乳化物至該反應浴槽。該反應混合物被維持於90°C，歷時2小時，並容許其冷卻。當冷卻至50°C時，

5 經由添加23克之17.5%氫氧化鉀溶液來予以緩衝至酸鹼值8.5。以一200篩孔濾網過濾該反應混合物，俾以製得一具有平均顆粒尺寸為230 nm之安定聚合物乳膠顆粒。

#### 實施例2

以添加4-羥基苯甲酸(一種非常具有潛力之安定劑)至

10 該單體混合物來重覆製備實施例1之組成物。以4.25克甲基丙烯酸甲酯、4.25克丙烯酸己酯、1.0克琥珀酸單甲基丙酯基氧基乙酯、0.1克二甲基丙烯酸乙二醇酯及0.4克羥基苯甲酸來形成一種單體預備混合物，然後於具有0.25克Rhodafac™之7克水中乳化該預備混合物。反應浴槽係由具

15 有0.05克過硫酸鉀之30克水所構成。於添加該單體乳化物之後，該反應混合物被維持於90°C，歷時1.5小時，並容許其冷卻至周遭溫度。無乳膠形成。

#### 實施例3

藉由甲基丙烯酸異氰酸乙酯與4-羥基甲基苯甲酸酯(實

20 施例2所使用安定劑之酯型態)之縮聚反應來合成一種安定劑單體。溶解大約12克之羥基苯甲酸甲酯於5毫升之二氯甲烷中。添加15毫升之甲基丙烯酸異氰酸乙酯(Aldrich)及1毫升之三乙胺至該溶液。該反應混合物被攪拌於室溫下，歷時16小時。以己烷清洗該產物混合物來移除未反應之異氰

酸酯。產生大約23.5克之安定劑單體。

#### 實施例4

製備一種包含85%甲基丙烯酸甲酯及15%實施例3之安定劑單體之乳膠組成物。一種乳化物製備是藉由混合5.66  
5 克之甲基丙烯酸甲酯及1.0克之配於1.3克水(包含0.5克 Rhodafac RS710)中之安定劑單體。於90°C下攪拌包含具有  
0.07克過硫酸鉀之20毫升水來分開製備反應浴槽。於歷時  
超過30分鐘來添加該單體乳化物至該浴槽，然後該反應混  
合物被維持於90°C，歷時1小時，其後冷卻至周遭溫度來製  
10 得該乳膠。該乳膠顆粒尺寸為178 nm。該異氰酸酯可遮蔽  
該安定劑之自由基去除功能。

#### 實施例5

於所形成乳膠原位內再生實施例4之苯甲酸羥基甲酯  
安定劑是於三乙胺催化劑之存在下，藉由加熱乳膠至75  
15 °C，歷時2.5小時。實施例4製得之大約13克乳膠與80毫克  
之三乙胺混合。其後加熱該乳膠混合物至75°C，歷時2.5小  
時。再生之苯甲酸羥基甲酯安定劑及製造之一級胺安定基  
團可藉由IR光譜及水合蔭三酮溶液分析來予以驗證。經由  
核磁共振圖譜(NMR)可發現胺基苯甲酸酯遮蔽基團之切割  
20 是完全且符合化學計量。

雖然本發明已參照某些較佳具體例來做說明，然而那些熟習此項技藝人士可以瞭解的是：在不偏離本發明精義下，可做各種不同的修改、變化及簡略及置換。因此本發明僅欲受限於本案檢附之申請專利範圍。

**【圖式簡單說明】**

(無)

**【圖式之主要元件代表符號表】**

(無)

### 伍、中文發明摘要：

本發明係提供一種安定劑官能基攙合乳膠顆粒之組成物及方法。該組成物可包含一乳膠顆粒，其係被配製來被包埋於一種噴墨式油墨中，藉此使一個以該噴墨式油墨列印圖像具有改善之耐潮性，其中該乳膠顆粒具有一10,000 Mw至10,000,000 Mw之分子量，且具有一個10 nm至2  $\mu$ m之顆粒尺寸；以及一種專供用於改善圖像耐光性之圖像安定劑，其中該圖像安定劑係鍵結至該乳膠顆粒。本發明方法包含之步驟：以一種能夠與該可聚合單體反應之安定劑與一種可聚合單體耦合，藉此形成一種包含前驅物安定劑之單體；聚合該包含前驅物安定劑之單體，俾以形成一種乳膠顆粒；然後將該安定劑去耦合自該乳膠顆粒。

### 陸、英文發明摘要：

A composition and method of associating stabilizer functionalities with latex particulates is provided. The composition can comprise a latex particulate configured for inclusion in an ink-jet ink to provide improved humidfastness of an image printed by the ink-jet ink, wherein the latex particulate has a molecular weight from 10,000 Mw to 10,000,000 Mw, and has a particle size from 10 nm to 2  $\mu$ m; and an image stabilizer configured for improving lightfastness of the image, wherein the image stabilizer is bound to the latex particulate. The method comprises the steps of coupling a polymerizable monomer with a stabilizing agent reactive with the polymerizable monomer, thereby forming a precursor stabilizer-containing monomer; polymerizing the precursor stabilizer-containing monomer to form a latex particulate; and decoupling the stabilizing agent from the latex particulate.

**柒、指定代表圖：**

(一)本案指定代表圖為：第 (     ) 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

(無)

**捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：**

(無)

**拾、申請專利範圍：**

1. 一種乳膠顆粒，其係用以於噴墨列印應用中提供改良之耐潮及耐光性，其包含：
  - (a)一乳膠顆粒，其係被配製來被包埋於一噴墨式油墨中，藉此使一以該噴墨式油墨列印圖像具有改良之耐潮性，該乳膠顆粒具有一10,000 Mw至10,000,000 Mw之分子量，且具有一10 nm至2  $\mu$ m之顆粒尺寸；以及
  - (b)一圖像安定劑，其被配製來供用於改善圖像之耐光性，該圖像安定劑係與該乳膠顆粒攪合。
2. 如申請專利範圍第1項之乳膠顆粒，其中該圖像安定劑包含一共價鍵結至該乳膠顆粒之安定基團。
3. 如申請專利範圍第1項之乳膠顆粒，其中該圖像安定劑包含一被鎖定於該乳膠顆粒內之安定劑。
4. 如申請專利範圍第1項之乳膠顆粒，其中該圖像安定劑包含一種以共價鍵結至該乳膠顆粒之安定基團以及一種被鎖定於該乳膠顆粒內之安定劑。
5. 如申請專利範圍第2項之乳膠顆粒，其中該安定基團包含一種胺官能基。
6. 如申請專利範圍第1項之乳膠顆粒，其中該安定劑是選自於由烷基化之單元酚、烷基硫代甲基酚、氫醌、生育酚、羥基化硫代二酚醚、聚亞烷基二酚、羥基苄基化丙二酸酯、芳族羥基苄基化合物、三吡化合物、苄基磷酸酯、乙醯基胺基酚、酚酯、醯胺、立體受阻障之胺、草醯胺及酚三吡所構成之群組。

7. 如申請專利範圍第1項之乳膠顆粒，其中該圖像安定劑是選自於由自由基抑制劑、抗臭氧層試劑、紫外線吸收劑及其等之組合所構成之群組。
8. 如申請專利範圍第1項之乳膠顆粒，其中該乳膠顆粒包含多種以隨機聚合所產生之單體。
9. 如申請專利範圍第1項之乳膠顆粒，其中該乳膠顆粒係交互連接。
10. 一種製備如申請專利範圍第1項之乳膠顆粒的方法，其係包含下列步驟：
  - (a)藉由耦合一安定劑與一可聚合單體，來形成一包含前驅物安定劑之單體，該安定劑能夠與該可聚合單體反應；
  - (b)聚合該包含前驅物安定劑之單體，俾以形成一包含前驅物安定劑之乳膠顆粒；以及
  - (c)去耦合該包含前驅物安定劑之乳膠顆粒，俾以形成該攪合乳膠顆粒之圖像安定劑。
11. 如申請專利範圍第10項之方法，其中該可聚合單體包含一個異氰酸酯基團。
12. 如申請專利範圍第11項之方法，其中該安定劑包含一-NH、-SH或-OH或-CH官能基基團，且可藉由該異氰酸酯基團與該-NH、-SH或-OH或-CH官能基反應來產生耦合，藉此遮蔽該異氰酸酯基團及該-NH、-SH或-OH或-CH官能基，使其等不致干擾聚合步驟。
13. 如申請專利範圍第12項之方法，其中該安定劑又包含一

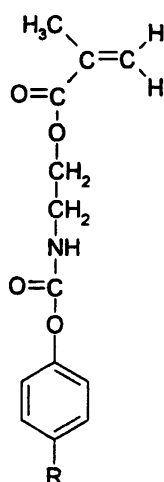


連接至該官能基之拉電子基團。

14. 如申請專利範圍第10項之方法，其中該可聚合單體包含一乙烯基官能基。

15. 如申請專利範圍第14項之方法，其中該可聚合單體包含如下列之乙烯基官能基

5



其中R是H或一拉電子基團。

16. 如申請專利範圍第10項之方法，其中該包含前驅物安定劑之單體可藉由一個乙烯基異氰酸酯與一立體受阻障之胺安定劑之間的縮聚反應來予以製備。

10