



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104105760 B

(45) 授权公告日 2016. 08. 24

(21) 申请号 201280061570. 0

(22) 申请日 2012. 11. 21

(30) 优先权数据

11193407. 1 2011. 12. 14 EP

61/577100 2011. 12. 19 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 06. 13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/073145 2012. 11. 21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/087376 EN 2013. 06. 20

(73) 专利权人 爱克发印艺公司

地址 比利时莫策尔

(72) 发明人 J. 洛库菲尔 N. 维里亚蒙特

P. 卡兰特

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 罗文锋 李进

(51) Int. Cl.

C09B 67/38(2006. 01)

C09B 67/08(2006. 01)

(56) 对比文件

US 4652435 A, 1987. 03. 24,

JP H07331101 A, 1995. 12. 19,

CN 101855302 A, 2010. 10. 06,

CN 101812010 A, 2010. 08. 25,

CN 101379141 A, 2009. 03. 04,

CN 1255516 A, 2000. 06. 07,

CN 1720300 A, 2006. 01. 11,

审查员 郑帅

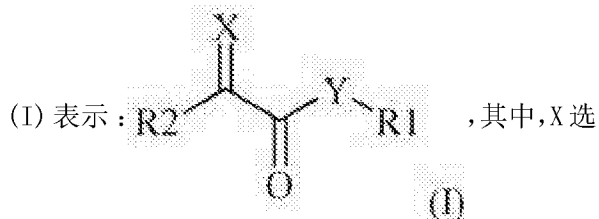
权利要求书2页 说明书24页

(54) 发明名称

表面改性颜料及其非水性油墨

(57) 摘要

一种制备表面改性有机颜料的方法,它包括以下步骤:a)使有机颜料在芳族烃溶剂中与表面改性剂反应以形成表面改性有机颜料;和b)洗涤和干燥表面改性有机颜料;其中表面改性剂由式



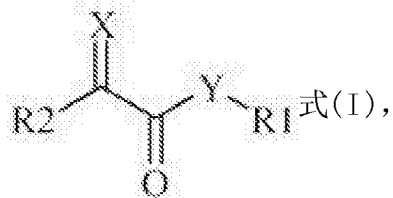
自 O、S 和 N-R3; Y 选自 O、NR4; R1 至 R4 各自独立选自氢、烷基、烯基、炔基、芳烷基、烷芳基和芳基和杂芳基;前提是当 Y-R1 不同于 OH 时, R2 至 R4 中的至少一个被至少一个具有 2.5 至 9 的 pKa 的官能团取代。还公开表面改性有机颜料。

1. 制备表面改性有机颜料的方法, 它包括以下步骤:

a) 使有机颜料在芳族烃溶剂中与表面改性剂反应以形成表面改性有机颜料; 和

b) 洗涤和干燥所述表面改性有机颜料;

其中所述表面改性剂由式(I)表示:



其中,

X表示O;

Y表示O;

R1表示氢;

R2选自氢、C₁-C₆烷基、C₁-C₆烯基、C₁-C₆炔基、芳烷基、烷芳基和芳基和杂芳基;

其中所述颜料选自喹吡啶酮颜料、二酮吡咯并吡咯颜料、喹诺酮并喹诺酮颜料、二噁嗪颜料、氨基蒽醌颜料、阴丹酮颜料和二苯并咪唑并苯并菲咯啉二酮颜料;

其中该芳烷基是包括一个、两个或三个C₁-C₆烷基的苯基或萘基;

其中该烷芳基是包括苯基或萘基的C₁-C₆烷基;

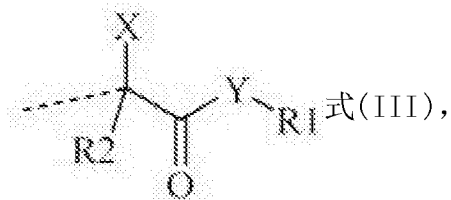
其中该芳基是苯基或萘基; 和

其中该杂芳基是被1、2或3个氧原子、氮原子、硫原子、硒原子或其组合取代的5-或6-元环。

2. 权利要求1的方法, 其中R2选自氢、C₁-C₆烷基和选自苯基和萘基的芳基。

3. 权利要求1的方法, 其中所述表面改性剂选自乙醛酸、丙酮酸、2-氧代丁酸和苯基乙醛酸。

4. 一种表面改性有机颜料, 它具有至少一个连接于其表面的式(III)的官能团:



其中,

虚线表示与在颜料表面上的颜料分子之一的共价键;

X表示OR₅;

Y表示O;

R1表示H;

R2选自氢、C₁-C₆烷基、C₁-C₆烯基、C₁-C₆炔基、芳烷基、烷芳基、芳基、杂芳基;

R₅选自氢、烷基、烯基、炔基、芳烷基、烷芳基、芳基和杂芳基和酰基;

R₁、R₂和R₅中的任何一个可表示与一个选自R₁、R₂和R₅的其它基团形成5至8元环的必需原子;

其中所述颜料表面上的颜料分子之一选自喹吡啶酮颜料、二酮吡咯并吡咯颜料、喹诺酮并喹诺酮颜料、二噁嗪颜料、氨基蒽醌颜料、阴丹酮颜料和二苯并咪唑并苯并菲咯啉二酮颜料；

其中该芳烷基是包括一个、两个或三个C1-C6烷基的苯基或萘基；

其中该烷芳基是包括苯基或萘基的C1-C6烷基；

其中该芳基是苯基或萘基；和

其中该杂芳基是被1、2或3个氧原子、氮原子、硫原子、硒原子或其组合取代的5-或6-元环。

5. 权利要求4的表面改性有机颜料，其中X是羟基。

6. 权利要求4或5的表面改性有机颜料，其中R2选自氢、C1-C6烷基和选自苯基和萘基的芳基。

7. 一种非水性油墨，它含有权利要求4至6中任一项的表面改性有机颜料。

8. 权利要求7的非水性油墨，其中所述非水性油墨是可辐射固化油墨。

9. 权利要求8的非水性油墨，它包括具有至少一个乙烯醚基团的可聚合化合物，其是乙烯醚丙烯酸酯。

10. 权利要求7或8的非水性油墨，其中所述非水性油墨是非水性喷墨油墨。

11. 一种非水性CMYK喷墨油墨套装，其包含权利要求10的非水性喷墨油墨。

表面改性颜料及其非水性油墨

技术领域

[0001] 本发明涉及一类新的表面改性有机颜料、其制备方法和包括至少一种此类表面改性颜料的非水性油墨。

背景技术

[0002] 在工业喷墨系统中，一直需要增加印刷速度和高图像质量的组合。这要求油墨的分散体质量和稳定性非常好，以保证连续印刷而不会因为喷嘴或发动机故障而导致产量损失。经设计用于增加印刷速度的新印刷头只用于非常低粘度的喷墨油墨，其一般表现较差的贮存期稳定性。此外，为了图像质量而减小颜料粒度也容易导致更苛刻的贮存期稳定性。

[0003] 聚合分散剂是促使在分散介质中形成和稳定颜料颗粒的分散体的物质。它们在分子的一部分通常含有所谓锚定基团，吸附在将被分散的颜料上。在分子的空间分离部分中，聚合分散剂具有与分散介质可相容的聚合物链，从而稳定分散介质中的颜料颗粒。

[0004] 在水性颜料分散体中，聚合分散剂一般含有对颜料表面表现高亲和力的疏水锚定基团和使颜料在水性分散介质中稳定的亲水聚合物链。具有亚微米颗粒的热稳定非水性分散体更难以制备得多，尤其是对于具有非极性表面的颜料。

[0005] 几种改善有机颜料可分散性的方法公开于由MAGDASSI, Shlomo. Singapore编辑的The Chemistry of Inkjet Inks.: World Scientific Publishing Co., 2010. 111-119页。

[0006] 通常可市售获得的聚合分散剂用作所有颜料类型的通用分散剂。但是，本领域已知只使用通用分散剂，不能将几种颜料碾磨至所需粒度用于高端喷墨应用。在第一种优化这些颜料的分散体质量的方法中，已设计专用分散剂，其含有在结构上与将被分散的颜料类似的结构部分。此类分散剂设计已被公开于WO 2007/089859 (CABOT)、WO 2007/006634 (AGFA)、WO 2007/006635 (AGFA)、WO 2007/006636 (AGFA)、WO 2007/006637 (AGFA)、WO 2007/006638 (AGFA)和WO 2007/006639 (AGFA)。然而，这种方法虽然非常有效，但对每一类颜料都需要设计专用分散剂，导致高成本，这从经济和工业角度来看使这种方法吸引力较小。

[0007] 在第二种方法中，已研发所谓分散协同剂以改善特殊颜料与通用分散剂的组合的可分散性。分散协同剂通过将颜料表面改性为亲水表面而特别可用于将具有疏水表面的颜料分散在非水性分散介质中。几种分散协同剂已商业化，比如Lubrizol的SolsperserTM 5000。WO 2007/060254 (AGFA)公开具有用于改性喹吡啶酮颜料表面的羧酸基团的喹吡啶酮衍生物。其它分散协同剂公开于WO 2007/060255 (AGFA)、WO 2007/060259 (AGFA)、WO 2007/060264 (AGFA)、WO 2007/060265 (AGFA)和WO 2007/060265 (AGFA)。因为分散协同剂一般与将被分散的颜料显示某种分子相似性，所以这种方法也要求对每一个颜料类别都研发特定的分散协同剂，再次导致附加成本高和从经济上较小的吸引选择。

[0008] 在第三种方法中，通过在颜料表面上引入极性或酸性基团的直接化学反应修饰颜料表面，这应当提高与用于碾磨过程的分散剂的相互作用。

[0009] 重氮技术已成功地用于碳黑和不同的有机颜料上以引入官能团,如公开于US 5851280 (CABOT)和US 5837045 (CABOT)。但是,这种技术要求水性环境,使难以扩展该项技术至溶剂基和UV基油墨。

[0010] 表面磺化已公开于US 3528840 (HUBER)、US 2003134938 (DAINICHISEIKA COLOR)和EP 2316886 A (AGFA)。磺化产生高度酸性的颜料表面,其与阳离子可辐射固化制剂或者含有乙烯醚的自由基可辐射固化制剂不相容,除非采取特别防护措施。乙烯醚,比如由EP 997508 A (AGFA)公开的乙烯醚丙烯酸酯,对于制备适于经设计用于增加印刷速度的新印刷头的低粘度可辐射固化喷墨油墨特别受到关注。

[0011] 因此,有利的是设计用于有机颜料的表面改性的羧化技术,通过设计使改性颜料与含有乙烯醚的可辐射固化制剂相容。

[0012] 通过水解进行的表面羧化已公开于WO 2008/034472 (AGFA)和WO 2004/094534 (CABOT)。但是,该技术限于在其结构中包含可水解的基团的有机颜料。使用该技术不能对几种工业上关注的颜料种类进行表面改性。

[0013] US 6264733 (CIBA)公开在强酸性介质中用甲醛前体联合芳族羧酸进行的表面改性。通过洗涤不容易从颜料滤饼清除强酸。痕量强酸催化剂使颜料与含乙烯醚的可辐射固化制剂不相容。

[0014] US 6831194 (COLUMBIAN CHEMICALS)使用环酐联合路易斯酸将 γ 酮基羧酸引至颜料表面上。还必须将路易斯酸清除至最后的痕量以使颜料与含乙烯醚的可辐射固化制剂可相容。

[0015] 因此仍然需要适用于广泛多种颜料且不需要显著量强酸或路易斯酸作为催化剂的羧化技术。

[0016] 发明的说明

[0017] 发明概述

[0018] 为了克服上文描述的问题,已经惊奇地发现使用特定酸,比如乙醛酸、丙酮酸、2-氧代丁酸和苯基乙醛酸,可在不需要强酸或路易斯酸作为催化剂的情况下使广泛的颜料羧化。

[0019] 本发明的一个目的是提供一类新的表面改性有机颜料,它们具有改良的分散体质量和稳定性,尤其在非水性(喷墨)油墨中。

[0020] 本发明又一目的是提供制备表面改性有机颜料的简单合成过程。

[0021] 本发明甚至又一目的是提供包括至少一种本发明表面改性有机颜料的高度稳定的可辐射固化(喷墨)油墨,尤其是含乙烯醚的可辐射固化(喷墨)油墨。

[0022] 在下文的描述中这些及其它目的将变得显而易见。

[0023] 定义

[0024] 如用于公开本发明的术语“混晶”,是“固溶体”的同义词,指两种或更多种组分的固体、均匀混合物,它的组成可在特定限值之间变化且保持均匀。在固溶体中,组分的分子进入同一个晶格内,通常(但非总是)一种组分的晶格内。所得晶状固体的x-射线衍射图是该固体的特征,可以清楚地与相同比例的相同组分作为单独颜料的物理混合物的衍射图区别开来。在此类物理混合物中,各种组分的x-射线图可以区别,许多这些线的消失是形成固溶体的标准之一。

[0025] 术语“C.I.”在公开本申请时用作彩色指数的缩写。

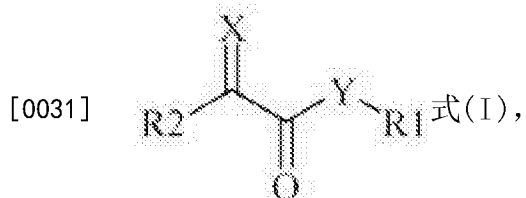
[0026] 制备表面改性有机颜料的方法

[0027] 制备表面改性有机颜料的方法包括以下步骤：

[0028] a) 使有机颜料在芳族烃溶剂中与表面改性剂反应以形成表面改性有机颜料；和

[0029] b) 洗涤和干燥表面改性有机颜料；

[0030] 其中表面改性剂由式(I)表示：



[0032] 其中，

[0033] X选自O、S和N-R3；

[0034] Y选自O、NR4；

[0035] R1至R4各自独立选自氢、取代或未被取代的烷基、取代或未被取代的烯基、取代或未被取代的炔基、取代或未被取代的芳烷基、取代或未被取代的烷芳基、取代或未被取代的芳基和取代或未被取代的杂芳基；

[0036] 前提是当Y-R1与OH不同时，R2至R4中的至少一个被至少一个具有2.5至9的pKa的官能团取代。

[0037] 具有2.5至9的pKa的合适官能团是羧酸、酰基磺酰胺、磺酰胺、氨基羰基磺酰亚胺(sulfoximide)、N-氰基-磺酰胺、氰胺四唑、被吸电子基团取代的酚、脲、咪唑啉酮、巴比妥酸衍生物、杂环硫醇、被杂环、杂环芳环、芳环取代的磺酰胺和尿酸衍生物，但不限于这些。

[0038] 在优选实施方案中具有2.5至9的pKa的官能团是羧酸基团。

[0039] 为了确定所述官能团是否具有2.5至9的pKa，根据以下方法用包含所述官能团的水溶性化合物测量pKa。用组合玻璃电极(电解质：KCl 3M在水中)确定pKa。电位滴定在25℃在恒温容器中进行。用pH 4、pH 7和pH 10的Merck缓冲液在25℃校正电极。制备化合物的0.01M水溶液。用0.01 M HCl或0.01 M NaOH滴定剂在N2(氮)气氛下滴定该溶液。在滴定期间用磁搅拌器搅拌溶液。在半当量点将Henderson-Hasselbach公式简化至pH = pKa。用一阶导数确定这个半当量点。

[0040] 取代或未被取代的烷基优选C1至C6-烷基。

[0041] 取代或未被取代的烯基优选C1至C6-烯基。

[0042] 取代或未被取代的炔基优选C1至C6-炔基。

[0043] 取代或未被取代的芳烷基优选苯基或萘基，其包括1、2、3或更多个C1至C6-烷基。

[0044] 取代或未被取代的烷芳基优选C1至C6-烷基，其包括苯基或萘基。

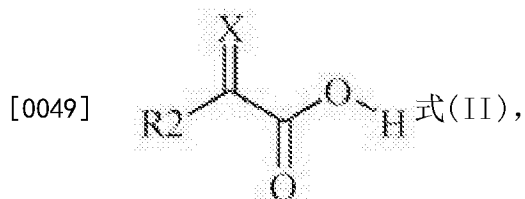
[0045] 取代或未被取代的芳基优选苯基或萘基。

[0046] 取代或未被取代的杂芳基优选被1、2或3个氧原子、氮原子、硫原子、硒原子或其组合取代的5-或6-元环。

[0047] 取代的烷基、取代的烯基、取代的炔基、取代的芳烷基、取代的烷芳基、取代的芳基和取代的杂芳基优选被1个或更多个选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基和叔

丁基、-Cl、-Br、-I、-OH、-CN和-NO₂的取代基取代。

[0048] 在更优选的实施方案中,表面改性剂由式(II)表示:



[0050] 其中R₂如上文式(I)定义。

[0051] 在优选实施方案中,X表示O。

[0052] 在优选实施方案中,R₂选自氢、取代或未被取代的烷基和取代或未被取代的芳基。

[0053] 在更优选的实施方案中,R₂选自氢和取代或未被取代的烷基。

[0054] 在最优选的实施方案中,R₂表示氢。

[0055] 优选的表面改性剂选自乙醛酸、丙酮酸、2-氧代丁酸和苯基乙醛酸。包含取代或未被取代的芳基的合适表面改性剂包括苯基乙醛酸和4-氰基苯基乙醛酸。

[0056] 本发明的表面改性有机颜料优选通过使有机颜料的表面与式(I)或(II)的表面改性剂在催化酸性条件下反应制备。

[0057] 催化酸性条件定义为其中酸催化剂与表面改性剂的摩尔比低于0.5的条件。在优选实施方案中,所述比率低于0.4。在更优选的实施方案中,所述比率低于0.3。在进一步优选的实施方案中所述酸催化剂是具有低于2、更优选低于1的pK_a的Brønsted酸。在另一个优选实施方案中,不使用额外的酸催化剂。

[0058] 制备表面改性有机颜料的方法优选使用优选选自甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯及其混合物的芳族烃溶剂作为反应介质。

[0059] 表面改性有机颜料优选用任选与酮比如丙酮或丁酮组合的芳族烃溶剂洗涤。用于洗涤颜料的芳族烃溶剂优选是用作反应介质的同一种芳族烃溶剂。

[0060] 在优选实施方案中,有机颜料选自喹吖啶酮颜料、二酮吡咯并吡咯颜料、喹诺酮并喹诺酮颜料、二噁嗪颜料、氨基蒽醌颜料、阴丹酮颜料、二苯并咪唑并苯并菲咯啉二酮颜料及其混晶。

[0061] 在优选实施方案中,喹吖啶酮颜料选自C.I. 颜料红122、192、202、207、209、C.I. 颜料紫19及其混晶。最优选喹吖啶酮颜料是C.I. 颜料红122、C.I. 颜料红192、C.I. 颜料红202、C.I. 颜料紫19及其混晶。

[0062] 在优选实施方案中,二酮吡咯并吡咯颜料(DPP)选自C.I. 颜料橙71、C.I. 颜料红254、颜料红255及其混晶。

[0063] 在另一个优选实施方案中,有机颜料是DPP/喹吖啶酮固溶体。

[0064] 在优选实施方案中,喹诺酮并喹诺酮颜料选自C.I. 颜料黄218、C.I. 颜料黄220、C.I. 颜料黄221及其混晶。

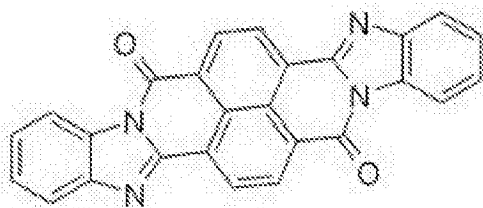
[0065] 在优选实施方案中,二噁嗪颜料是C.I. 颜料紫23。

[0066] 在优选实施方案中,氨基蒽醌颜料是C.I. 颜料红177。

[0067] 在优选实施方案中,阴丹酮颜料是C.I. 颜料蓝60。

[0068] 在优选实施方案中,二苯并咪唑并苯并菲咯啉二酮颜料由式(PB043)表示:

[0069]



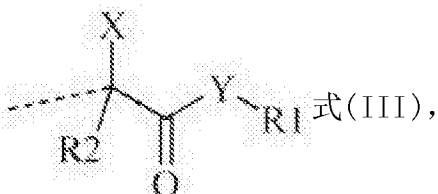
式(PB043)。

[0070] 表面改性有机颜料

[0071] 本发明包括通过上述制备表面改性有机颜料的方法获得的表面改性有机颜料。

[0072] 本发明的表面改性有机颜料包括至少一个连接于其表面的式(III)的官能团：

[0073]



式(III)，

[0074] 其中，

[0075] 虚线表示与在颜料表面上的颜料分子之一的共价键；

[0076] X选自OR5、SR6、NR3R7和卤素；

[0077] Y选自O、NR4；

[0078] R1至R4独立选自氢、取代或未被取代的烷基、取代或未被取代的烯基、取代或未被取代的炔基、取代或未被取代的芳烷基、取代或未被取代的烷芳基、取代或未被取代的芳基、取代或未被取代的杂芳基；

[0079] R5至R7独立选自氢、取代或未被取代的烷基、取代或未被取代的烯基、取代或未被取代的炔基、取代或未被取代的芳烷基、取代或未被取代的烷芳基、取代或未被取代的芳基和取代或未被取代的杂芳基和取代或未被取代的酰基；

[0080] R1至R7中的任何一个可表示与一个选自R1至R7的其它基团形成5至8元环的必需原子；

[0081] 前提是当Y-R1与OH不同时，R2至R7中的至少一个被至少一个具有2.5至9的pKa的官能团取代。

[0082] 具有2.5至9的pKa的合适官能团是羧酸、酰基磺酰胺、磺酰胺、氨基羰基磺酰亚胺、N-氰基-磺酰胺、氰胺四唑、被吸电子基团取代的酚、呋、咪唑啉酮、巴比妥酸衍生物、杂环硫醇、被杂环取代的磺酰胺和尿酸衍生物，但不限于此。

[0083] 在优选实施方案中具有2.5至9的pKa的官能团是羧酸基团。

[0084] 在更优选的实施方案中，Y表示O且R1是氢。

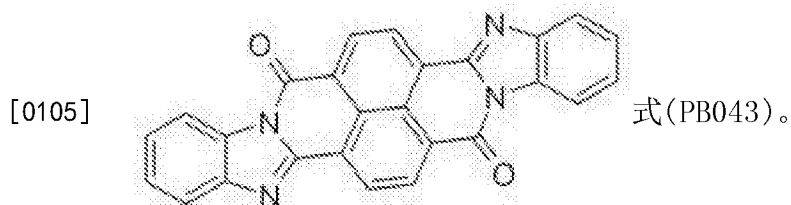
[0085] 在甚至又一个优选的实施方案中，X选自OR5和NR3R7，特别优选OR5。

[0086] 在最优选的实施方案中X是羟基。

[0087] 在又一个优选的实施方案中R2选自氢、取代或未被取代的烷基和取代或未被取代的芳基；更优选R2选自氢和取代或未被取代的烷基，最优选R2是氢。

[0088] 取代或未被取代的烷基优选C₁至C₆-烷基。[0089] 取代或未被取代的烯基优选C₁至C₆-烯基。[0090] 取代或未被取代的炔基优选C₁至C₆-炔基。

- [0091] 取代或未被取代的芳烷基优选包括1、2、3或更多个C₁至C₆-烷基的苯基或萘基。
- [0092] 取代或未被取代的烷芳基优选包括苯基或萘基的C₁至C₆-烷基。
- [0093] 取代或未被取代的芳基优选苯基或萘基。
- [0094] 取代或未被取代的杂芳基优选被1、2或3个氧原子、氮原子、硫原子、硒原子或其组合取代的5-或6-元环。
- [0095] 取代或未被取代的酰基优选C₁至C₆-酰基。
- [0096] 取代的烷基、取代的烯基、取代的炔基、取代的芳烷基、取代的烷芳基、取代的芳基、取代的杂芳基和取代的酰基优选被1个或更多个选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基和叔丁基、-Cl、-Br、-I、-OH、-CN和-NO₂的取代基取代。
- [0097] 在优选实施方案中,在颜料表面上的颜料分子之一选自喹吡啶酮、二酮吡咯并吡咯、喹诺酮并喹诺酮、二噁嗪、氨基蒽醌、阴丹酮和二苯并咪唑并苯并菲咯啉二酮。
- [0098] 在优选实施方案中,在颜料表面上的颜料分子之一是选自C.I. 颜料红122、192、202、207、209、C.I. 颜料紫19的喹吡啶酮。最优选喹吡啶酮是C.I. 颜料红122、C.I. 颜料红192、C.I. 颜料红202和C.I. 颜料紫19。
- [0099] 在优选实施方案中,在颜料表面上的颜料分子之一是选自C.I. 颜料橙71、C.I. 颜料红254和颜料红255的二酮吡咯并吡咯(DPP)。
- [0100] 在优选实施方案中,在颜料表面上的颜料分子之一是选自C.I. 颜料黄218、C.I. 颜料黄220和C.I. 颜料黄221的喹诺酮并喹诺酮颜料。
- [0101] 在优选实施方案中,在颜料表面上的二噁嗪颜料分子是C.I. 颜料紫23。
- [0102] 在优选实施方案中,在颜料表面上的氨基蒽醌颜料分子是C.I. 颜料红177。
- [0103] 在优选实施方案中,在颜料表面上的阴丹酮颜料分子是C.I. 颜料蓝60。
- [0104] 在优选实施方案中,在颜料表面上的二苯并咪唑并苯并菲咯啉二酮颜料分子由式(PB043)表示:



- [0106] 表面改性颜料优选占0.05至20 %、更优选0.1至10 %重量且最优选1至6 %重量,各自基于颜料分散体或(喷墨)油墨的总重量计。
- [0107] 非水性颜料分散体
- [0108] 本发明的表面改性有机颜料可用于水基、溶剂基、油基和可辐射固化制剂和油墨。但是,表面改性有机颜料可有利地分散在非水性颜料分散体和(喷墨)油墨中用于改善分散体质量和稳定性。
- [0109] 非水性颜料分散体或(喷墨)油墨优选至少包括非水性分散介质、聚合分散剂和至少一种本发明的表面改性有机颜料。在优选实施方案中,非水性颜料分散体或(喷墨)油墨可通过UV辐射或电子束固化。
- [0110] 本发明的表面改性有机颜料特别适合制备包括具有至少一个乙烯醚基团的可聚合化合物的高度稳定的可辐射固化(喷墨)油墨。这些可辐射固化(喷墨)油墨可以是自由基

可固化或阳离子可固化的油墨。阳离子可固化的油墨包括至少一种乙烯醚和优选一种或更多种环氧化物或氧杂环丁烷类。

[0111] 在优选实施方案中,可辐射固化油墨是包括具有至少一个乙烯醚基团的可聚合化合物的自由基可辐射固化油墨。

[0112] 乙烯醚化合物的优选实例包括单乙烯醚化合物比如乙基乙烯醚、正丙基乙烯醚、异丙基乙烯醚、正丁基乙烯醚、异丁基乙烯醚、十八烷基乙烯醚、环己基乙烯醚、苯基乙烯醚、羟乙基乙烯醚、羟丁基乙烯醚、2-乙基己基乙烯醚、环己烷二甲醇单乙烯醚、异丙烯醚-0-碳酸丙烯酯、十二烷基乙烯醚、二乙二醇单乙烯醚、十八烷基乙烯醚等。

[0113] 乙烯醚化合物的优选实例包括多官能乙烯醚,比如二乙烯醚和三乙烯醚。

[0114] 优选的二乙烯醚包括乙二醇二乙烯醚、二乙二醇二乙烯醚、聚乙二醇二乙烯醚、丙二醇二乙烯醚、丁二醇二乙烯醚、己二醇二乙烯醚、双酚A烯氧化物二乙烯醚和双酚F烯氧化物二乙烯醚。

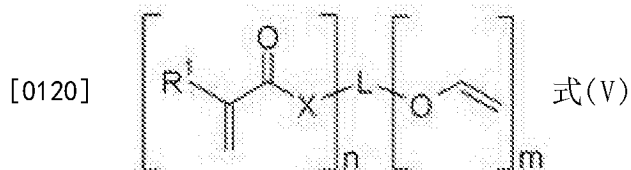
[0115] 具有超过2个乙烯醚基团的优选多官能乙烯醚包括三羟甲基丙烷三乙烯醚、三羟甲基丙烷三乙烯醚、二三羟甲基丙烷四乙烯醚、甘油三乙烯醚、季戊四醇四乙烯醚、二季戊四醇五乙烯醚、二季戊四醇六乙烯醚、三羟甲基丙烷三乙烯醚的环氧乙烷加合物、三羟甲基丙烷三乙烯醚的环氧丙烷加合物、二三羟甲基丙烷四乙烯醚的环氧乙烷加合物、二三羟甲基丙烷四乙烯醚的环氧丙烷加合物、季戊四醇四乙烯醚的环氧乙烷加合物、季戊四醇四乙烯醚的环氧丙烷加合物、二季戊四醇六乙烯醚的环氧乙烷加合物和二季戊四醇六乙烯醚的环氧丙烷加合物等。

[0116] 考虑到可固化度、粘附性和表面硬度,在这些乙烯醚化合物中,优选二乙烯醚化合物和三乙烯醚化合物,特别优选二乙烯醚化合物。乙烯醚化合物可以单独一种或者作为两种或更多种的合适组合使用。

[0117] 在本发明的可辐射固化(喷墨)油墨中,基于用于可辐射固化(喷墨)油墨的可辐射固化组合物的总重量计,二乙烯醚化合物和三乙烯醚化合物优选占至少20 wt%、更优选至少30 wt%且最优选至少40 wt%的量。

[0118] 在更优选的实施方案中,自由基可辐射固化油墨包括至少一种乙烯醚甲基丙烯酸酯或乙烯醚丙烯酸酯,特别优选丙烯酸酯。

[0119] 乙烯醚(甲基)丙烯酸酯优选由式(V)表示:



[0121] 其中,

[0122] R^1 表示氢或甲基,

[0123] L表示包含至少一个碳原子的连接基团,

[0124] X表示O、S或 NR^2 ,其中 R^2 具有与 R^1 相同的含义,

[0125] 当 $X = NR^2$ 时,L与 R^2 一起可形成环系统,并且

[0126] n和m独立表示1至5的数值。

[0127] 在优选实施方案中,式(V)化合物具有代表氢的 R^1 、代表O的X和代表数值1的n、m的

数值优选1、2或3。L优选包含2、3或4个碳原子。

[0128] 优选的乙烯醚(甲基)丙烯酸酯公开于US 6310115 (AGFA)。特别优选的化合物是2-(2-乙烯基氧基乙氧基)乙基(甲基)丙烯酸酯,最优选化合物是2-(2-乙烯基氧基乙氧基)乙基丙烯酸酯。其它合适的乙烯醚(甲基)丙烯酸酯公开于US 6767980 (NIPPON CATALYTIC)的第3和4列。

[0129] 可使用乙烯醚(甲基)丙烯酸酯的单种化合物或混合物。

[0130] 在本发明的可辐射固化(喷墨)油墨中,基于用于可辐射固化(喷墨)油墨的可辐射固化组合物的总重量计,乙烯醚丙烯酸酯优选占至少20 wt%、更优选至少30 wt%且最优选至少40 wt%的量。

[0131] 可辐射固化(喷墨)油墨优选为非水性(喷墨)油墨。术语“非水性”指不应含水的液体载体。但有时可存在小量的水、基于油墨总重量计一般少于5 wt%的水。这部分水并非故意加入,而是经由其它组分例如极性有机溶剂作为污染物进入制剂内。高于5 wt%的水容易使非水性(喷墨)油墨不稳定,优选基于分散介质总重量计含水量小于1 wt%,最优选根本不存在水。

[0132] 可辐射固化(喷墨)油墨优选含有分散剂、更优选聚合分散剂,用于分散颜料。可固化油墨可含有分散协同剂以改善油墨的分散体质量。可使用分散协同剂的混合物进一步改善分散稳定性。

[0133] 可辐射固化喷墨油墨的粘度在25℃和100 s⁻¹剪切速率下优选小于30 mPa.s、更优选小于15 mPa.s且最优选1至10 mPa.s。喷墨油墨在喷射温度下的粘度优选在100 s⁻¹剪切速率和10至70℃喷射温度下小于30 mPa.s、更优选小于15 mPa.s且最优选1至10 mPa.s。

[0134] 可辐射固化(喷墨)油墨进一步还可含有至少一种抑制剂。

[0135] 非水性(喷墨)油墨优选形成非水性CMYK (喷墨)油墨套装的一部分。非水性CMYK (喷墨)油墨套装还可使用额外的油墨比如红色、绿色、蓝色和/或橙色扩展以进一步扩大图像的色域。CMYK (喷墨)油墨套装还可通过彩色油墨和/或黑色油墨两者的全密度和轻密度油墨的组合扩展,以通过降低的颗粒度改善图像质量。

[0136] 非水性分散介质

[0137] 用于本发明颜料分散体的分散介质是非水性液体。分散介质可由有机溶剂、油或可聚合的化合物或其组合组成。

[0138] 合适的有机溶剂包括醇、芳族烃、酮、酯、脂族烃、高级脂肪酸、卡必醇、溶纤剂、高级脂肪酸酯。合适的醇包括甲醇、乙醇、丙醇和1-丁醇、1-戊醇、2-丁醇、叔丁醇。合适的芳族烃包括甲苯和二甲苯。合适的酮包括甲基乙基酮、甲基异丁基酮、2,4-戊二酮和六氟丙酮。还可使用二醇、二醇醚、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺。

[0139] 有机溶剂的优选实例公开于EP 1857510 A (AGFA GRAPHICS)的[0133]至[0146]。

[0140] 如果颜料分散体是可固化的(喷墨)油墨,则有机溶剂优选被一种或更多种单体和/或低聚物完全代替以获得液体分散介质。有时,可有利地加入小量有机溶剂以改善分散剂的溶解。基于(喷墨)油墨总重量计,有机溶剂的含量应当低于20 wt%、更优选低于5 wt%,最优选可固化的颜料分散体或油墨不包括任何有机溶剂。

[0141] 关于油基颜料分散体和(喷墨)油墨,分散介质可以是任何合适的油,包括芳香油、石蜡油、提取的石蜡油、环烷油、提取的环烷油、氢处理的轻或重油、植物油及其衍生物和混

合物。石蜡油可以是正链烷烃类型(辛烷和高级烷烃)、异链烷烃(异辛烷和高级异烷烃)和环烷烃(环辛烷和高级环烷烃)及石蜡油的混合物。

[0142] 油的合适实例公开于EP 1857510 A (AGFA GRAPHICS)的[0151]至[0164]。

[0143] 单体和低聚物

[0144] 用于可辐射固化颜料分散体和油墨的单体和低聚物,尤其是用于食品包装应用时,优选是不具有或几乎不具有杂质、更特别是不具有毒性或致癌杂质的纯化化合物。杂质通常是在可聚合化合物合成期间获得的衍生物化合物。但是,有时可将无害量的一些化合物例如聚合抑制剂或稳定剂故意加至纯的可聚合化合物。

[0145] 能够自由基聚合的任何单体或低聚物都可用作可聚合的化合物。还可使用单体、低聚物和/或预聚物的组合。单体、低聚物和/或预聚物可具备不同的官能度,可使用包括单-、二-、三-和更高官能度单体、低聚物和/或预聚物的组合的混合物。通过改变单体与低聚物之间的比率可调节可辐射固化组合物和油墨的粘度。

[0146] 特别优选的单体和低聚物为列于EP 1911814 A (AGFA GRAPHICS)的[0106]至[0115]的那些。

[0147] 聚合分散剂

[0148] 典型聚合分散剂是2种单体的共聚物,但可含有3、4、5或甚至更多种单体。聚合分散剂的特性取决于单体的性质及其在聚合物中的分布两者。合适的共聚分散剂具有下列聚合物组成:

[0149] · 统计学上聚合的单体(如聚合成ABBAABAB的单体A和B);

[0150] · 交替聚合的单体(如聚合成ABABABAB的单体A和B);

[0151] · 梯度(锥形)聚合的单体(如聚合成AAABAABBABBB的单体A和B);

[0152] · 嵌段共聚物(如聚合成AAAAABBBBBB的单体A和B),其中各嵌段的嵌段长度(2、3、4、5或甚至更多)对于聚合分散剂的分散能力很重要;

[0153] · 接枝共聚物(接枝共聚物由聚合物骨架与连接于骨架的聚合物侧链组成);和

[0154] · 这些聚合物的混合形式,如嵌段梯度共聚物。

[0155] 合适的聚合分散剂列于EP 1911814 A (AGFA GRAPHICS)的“分散剂”章节,更具体来讲是[0064]至[0070]和[0074]至[0077],该专利作为具体引用结合到本文中。

[0156] 聚合分散剂优选具有500至30000、更优选1500至10000的数均分子量 M_n 。

[0157] 聚合分散剂优选具有小于100,000、更优选小于50,000且最优选小于30,000的重均分子量 M_w 。

[0158] 聚合分散剂优选具有小于2、更优选小于1.75且最优选小于1.5的多分散性PD。

[0159] 聚合分散剂的商业实例如下:

[0160] · 可购自BYK CHEMIE GMBH的DISPERBYK™分散剂;

[0161] · 可购自NOVEON的SOLSPERSE™分散剂;

[0162] · EVONIK的TEGO™ DISPERS™分散剂;

[0163] · MÜNZING CHEMIE的EDAPLAN™分散剂;

[0164] · LYONDELL的ETHACRYL™分散剂;

[0165] · ISP的GANEX™分散剂;

[0166] · CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC的DISPEX™和EFKA™分散剂;

[0167] · DEUCHEM的DISPONER™分散剂;和

[0168] · JOHNSON POLYMER的JONCRYL™分散剂。

[0169] 特别优选的聚合分散剂包括NOVEON的Solsperser™分散剂、CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC的Efka™分散剂和BYK CHEMIE GMBH的Disperbyk™分散剂。特别优选的分散剂是NOVEON的Solsperser™ 32000、35000和39000分散剂。

[0170] 聚合分散剂的用量优选为基于颜料重量的2至600 wt%、更优选5至200 wt%、最优选50至90 wt%。

[0171] 引发剂

[0172] 可固化(喷墨)油墨优选含有引发聚合反应的引发剂。引发剂可以是热引发剂,但优选光引发剂。光引发剂比单体、低聚物和/或预聚物需要更小的能量来激发以形成聚合物。适合用于可固化(喷墨)油墨的光引发剂可以是Norrish I型引发剂、Norrish II型引发剂或光-酸产生剂。

[0173] 适合用于可固化(喷墨)油墨的热引发剂包括过氧苯甲酸叔戊酯、4,4-偶氮双(4-氰基戊酸)、1,1'-偶氮双(环己烷甲腈)、2,2'-偶氮双异丁腈(AIBN)、过氧化苯甲酰、2,2-双(叔丁基过氧基)丁烷、1,1-双(叔丁基过氧基)环己烷、1,1-双(叔丁基过氧基)环己烷、2,5-双(叔丁基过氧基)-2,5-二甲基己烷、2,5-双(叔丁基过氧基)-2,5-二甲基-3-己炔、双(1-(叔丁基过氧基)-1-甲基乙基)苯、1,1-双(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷、叔丁基过氧化氢、过乙酸叔丁酯、叔丁基过氧化物、过氧苯甲酸叔丁酯、叔丁基过氧基碳酸异丙酯、枯烯过氧化氢、环己酮过氧化物、二枯基过氧化物、月桂酰基过氧化物、2,4-戊二酮过氧化物、过乙酸和过硫酸钾。

[0174] 光引发剂或光引发剂系统吸收光,负责产生引发物质,比如自由基和阳离子。自由基和阳离子是诱导单体、低聚物和聚合物与多官能单体和低聚物聚合从而还诱导交联的高能量物质。

[0175] 可通过改变波长或密度分两步实现用光化辐射照射。在这种情况下优选一起使用2种类型的光引发剂。

[0176] 还可使用不同类型引发剂例如光引发剂和热引发剂的组合。

[0177] 合适的光引发剂公开于CRIVELLO, J.V.等, 第III卷: Photoinitiators for Free Radicals Cationic (自由基阳离子的光引发剂). 第2版. BRADLEY, G.编辑. London,UK: John Wiley and Sons Ltd, 1998. 287-294页。

[0178] 光引发剂的具体实例可包括,但不限于下列化合物或其组合:二苯甲酮和取代的二苯甲酮、1-羟基环己基苯基酮、噻吨酮比如异丙基噻吨酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮、2-苄基-2-二甲氨基-(4-吗啉代苯基)丁-1-酮、苯偶酰二甲基缩酮、双(2,6-二甲基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基膦氧化物、2,4,6三甲基苯甲酰基二苯基膦氧化物、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙-1-酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙-1-酮或5,7-二碘代-3-丁氧基-6-荧光酮、二苯基氟化碘 I_2 和三苯基硫六氟磷酸盐。

[0179] 可固化(喷墨)油墨可包含光引发剂系统,其含有一种或更多种光引发剂和一种或更多种转移能量至光引发剂的敏化剂。合适的敏化剂包括光可还原的咕吨、茈、苯并咕吨、苯并噻吨、噻嗪、噻吩、香豆素、呋喃、吡啶、偶氮、重氮、花菁、部花青、二芳基甲基、三芳基甲基、蒽醌、苯二胺、苯并咪唑、荧光物、喹啉、四唑、萘酚、联苯胺、罗丹明、靛蓝和/或

阴丹士林染料。敏化剂的量一般为0.01至15 wt%，优选0.05至5 wt%，每种情况下基于可固化(喷墨)油墨总重量计。

[0180] 光引发剂优选为自由基引发剂。自由基光引发剂是当暴露于光化辐射时通过形成自由基引发单体和低聚物聚合的化合物。

[0181] 2种类型的自由基光引发剂可以区分，并用于本发明的颜料分散体或油墨中。Norrish I型引发剂是在激发后分裂、立即产生引发基团的引发剂。Norrish II型引发剂是由化学辐射激活并通过从第二化合物夺取氢而形成自由基的光引发剂，所述第二化合物变为实际的引发自由基。这种第二化合物称为聚合协同剂或共引发剂。I型和II型光引发剂两者都可单独或组合用于本发明。

[0182] 光引发剂的优选实例可包括，但不限于下列化合物或其组合：二苯甲酮和取代的二苯甲酮、1-羟基环己基苯基酮、噻吨酮比如异丙基噻吨酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮、2-苄基-2-二甲氨基-(4-吗啉代苯基)丁-1-酮、苯偶酰二甲基缩酮、双(2,6-二甲基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基膦氧化物、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基膦氧化物、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙-1-酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙-1-酮或5,7-二碘代-3-丁氧基-6-荧光酮、二苯基氟化碘~~𐄂~~和三苯基硫六氟磷酸盐。

[0183] 合适的商业光引发剂包括可购自CIBA SPECIALTY CHEMICALS的IrgacureTM 184、IrgacureTM 500、IrgacureTM 907、IrgacureTM 369、IrgacureTM 1700、IrgacureTM 651、IrgacureTM 819、IrgacureTM 1000、IrgacureTM 1300、IrgacureTM 1870、DarocurTM 1173、DarocurTM 2959、DarocurTM 4265和DarocurTM ITX，可购自BASF AG的LucerinTM TPO，可购自LAMBERTI的EsacureTM KT046、EsacureTM KIP150、EsacureTM KT37和EsacureTM EDB，可购自SPECTRA GROUP Ltd.的H-NuTM 470和H-NuTM 470X。

[0184] 合适的阳离子光引发剂包括在暴露于足以引发聚合的紫外线和/或可见光后形成疏质子酸或Bronstead酸的化合物。所用光引发剂可以是单种化合物、两种或更多种活性化合物的混合物，或者两种或更多种不同化合物的组合，即共引发剂。合适的阳离子光引发剂的非限制性实例是芳基重氮盐、二芳基碘~~𐄂~~盐、三芳基硫~~𐄂~~盐、三芳基硒~~𐄂~~盐等。

[0185] 但是出于安全的原因，特别是对于食品包装应用，光引发剂优选为所谓扩散受阻光引发剂。扩散受阻光引发剂是在可固化液体或油墨的固化层中表现比单官能光引发剂比如二苯甲酮移动性低很多的光引发剂。几种方法可用于降低光引发剂的移动性。一种方法是增加光引发剂的分子量以便减小扩散速度，如二官能光引发剂或聚合物光引发剂。另一种方法是增加其反应性以便它建立在聚合网络内，如多官能光引发剂和可聚合的光引发剂。扩散受阻光引发剂优选选自非聚合的二官能或多官能的光引发剂、低聚或聚合的光引发剂和可聚合的光引发剂。认为非聚合的二官能或多官能光引发剂具有300至900道尔顿分子量。分子量在该范围内的不可聚合的单官能光引发剂不是扩散受阻光引发剂。最优选扩散受阻光引发剂是可聚合的引发剂。

[0186] 合适的扩散受阻光引发剂可含有一个或更多个从Norrish I型光引发剂衍生的光引发官能团，所述Norrish I型光引发剂选自苯偶姻醚、苯偶酰缩酮、 α,α -二烷氧基苯乙酮、 α -羟烷基苯酮、 α -氨烷基苯酮、酰基膦氧化物、酰基膦硫化物、 α -卤代酮、 α -卤代砜和苯基乙醛酸酯。

[0187] 合适的扩散受阻光引发剂可含有一个或更多个从Norrish II型引发剂衍生的光

引发官能团,所述从Norris II型光引发剂选自二苯甲酮、噻吨酮、1,2-二酮和蒽醌。

[0188] 合适的扩散受阻光引发剂也是在EP 2053101 A (AGFA GRAPHICS)的以下段落中所公开的那些:对于二官能和多官能光引发剂的段落[0074]和[0075],对于聚合光引发剂的段落[0077]至[0080]和对于可聚合的光引发剂的段落[0081]至[0083]。

[0189] 光引发剂的优选量为可固化颜料分散体或(喷墨)油墨总重的0-50 wt%、更优选0.1-20 wt%且最优选0.3-15 wt%。

[0190] 为了进一步增加光敏度,可固化颜料分散体或油墨可另外包含共引发剂。合适的共引发剂实例可分类为3组:

[0191] (1) 脂族叔胺比如甲基二乙醇胺、二甲基乙醇胺、三乙醇胺、三乙胺和N-甲基吗啉;

[0192] (2) 芳胺比如戊基对二甲氨基苯甲酸酯、2-正丁氧基乙基-4-(二甲氨基)苯甲酸酯、2-(二甲氨基)乙基苯甲酸酯、乙基-4-(二甲氨基)苯甲酸酯和2-乙基己基-4-(二甲氨基)苯甲酸酯;和

[0193] (3) (甲基)丙烯酸酯化的胺比如二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酸酯(如二乙基氨基乙基丙烯酸酯)或N-吗啉代烷基-(甲基)丙烯酸酯(如N-吗啉代乙基-丙烯酸酯)。

[0194] 优选的共引发剂是氨基苯甲酸酯。

[0195] 当将一种或更多种共引发剂包括在本发明的可固化颜料分散体或(喷墨)油墨内时,出于安全的原因,特别是对于食品包装应用,优选这些共引发剂是扩散受阻的。

[0196] 扩散受阻共引发剂优选选自非聚合的二官能或多官能共引发剂、低聚的或聚合的共引发剂和可聚合的共引发剂。更优选扩散受阻共引发剂选自聚合的共引发剂和可聚合的共引发剂。最优选扩散受阻共引发剂是可聚合的共引发剂。

[0197] 优选的扩散受阻共引发剂是具有树枝状聚合构造、更优选超枝化聚合构造的聚合的共引发剂。优选的超枝化聚合共引发剂是公开于US 2006014848 (AGFA)的那些,该专利作为具体的引用结合到本文中。

[0198] 更优选的扩散受阻共引发剂是一种或更多种可聚合的共引发剂。在优选实施方案中可聚合的共引发剂包含至少一个(甲基)丙烯酸酯基团,最优选至少一个丙烯酸酯基团。

[0199] 优选扩散受阻共引发剂是公开于EP 2053101 A (AGFA) [0088]和[0097]段的可聚合的共引发剂。

[0200] 可固化颜料分散体或(喷墨)油墨优选包括占油墨总重量0.1至50 wt%、更优选0.5至25 wt%、最优选1至10 wt%的量的共引发剂。

[0201] 聚合抑制剂

[0202] 可固化(喷墨)油墨可含有聚合抑制剂。合适的聚合抑制剂包括酚型抗氧化剂、受阻胺光稳定剂、磷型抗氧化剂、常用于(甲基)丙烯酸酯单体的氢醌单甲基醚,还可使用氢醌、叔丁基儿茶酚、邻苯三酚。

[0203] 合适的商业抑制剂是例如由Sumitomo Chemical Co. Ltd.生产的Sumilizer™ GA-80、Sumilizer™ GM和Sumilizer™ GS;来自Rahn AG的Genorad™ 16、Genorad™ 18和Genorad™ 20;来自Ciba Specialty Chemicals的Irgastab™ UV10和Irgastab™ UV22、Tinuvin™ 460和CGS20;来自Kromachem Ltd的Floorstab™ UV范围(UV-1、UV-2、UV-5和UV-8),来自Cytec Surface Specialties的Additol™ S范围(S100、S110、S120和S130)。

[0204] 因为过量添加这些聚合抑制剂将降低油墨对固化的敏感性,所以优选在共混之前确定能够防止聚合的量。聚合抑制剂的量优选低于总颜料分散体或(喷墨)油墨的2 wt%。

[0205] 粘合剂

[0206] 基于有机溶剂或油的非水性颜料分散体和(喷墨)油墨优选包括粘合剂树脂。粘合剂发挥黏度控制剂的功能,还提供相对于聚合树脂基底如聚氯乙烯基底(也称为乙烯基基底)的固定能力(fixability)。必须选择在溶剂或油中具有良好溶解度的粘合剂。

[0207] 合适的粘合剂树脂实例包括丙烯酸树脂、改性丙烯酸树脂、苯乙烯丙烯酸树脂、丙烯酸共聚物、丙烯酸酯树脂、醛树脂、松香、松香酯、改性松香和改性松香树脂、乙酰基聚合物、乙缩醛树脂比如聚乙烯基缩丁醛、酮树脂、酚醛树脂和改性酚醛树脂、马来树脂和改性马来树脂、萜烯树脂、聚酯树脂、聚酰胺树脂、聚氨酯树脂、环氧树脂、乙烯树脂、氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物树脂、纤维素型树脂比如硝基纤维素、乙酰丙酸纤维素和乙酸丁酸纤维素和乙烯甲苯- α -甲基苯乙烯共聚物树脂。这些粘合剂可以单独或以其混合物使用。粘合剂优选为成膜热塑树脂。

[0208] 粘合剂树脂在颜料分散体或(喷墨)油墨中的量优选为基于颜料分散体或(喷墨)油墨总重量计的0.1至30 wt%、更优选1至20 wt%、最优选2至10 wt%。

[0209] 表面活性剂

[0210] 颜料分散体或(喷墨)油墨可含有至少一种表面活性剂。表面活性剂可以是阴离子的、阳离子的、非离子的或两性离子的,通常添加总量小于基于颜料分散体或(喷墨)油墨总重量计的20 wt%,优选总量小于3 wt%。

[0211] 合适的表面活性剂包括氟化表面活性剂、脂肪酸盐、高级醇的酯盐、高级醇的烷基苯磺酸盐、磺基琥珀酸酯盐和磷酸酯盐(例如十二烷基苯磺酸钠和二辛基磺基琥珀酸钠)、高级醇的氧化乙烯加合物、烷基酚的氧化乙烯加合物、多元醇脂肪酸酯的氧化乙烯加合物和乙炔二醇(acetylene glycol)及其氧化乙烯加合物(例如,聚氧乙烯壬基苯基醚,和可购自AIR PRODUCTS & CHEMICALS INC.的SURFYNOL™ 104、104H、440、465和TG)。

[0212] 对于非水性(喷墨)油墨,优选的表面活性剂优选选自氟表面活性剂(比如氟化烃)和硅酮表面活性剂。硅酮通常是硅氧烷,可以被烷氧基化、聚醚改性、聚醚改性的羟基官能化、胺改性、环氧改性及其它改性或其组合。优选的硅氧烷是聚合的,例如聚二甲基硅氧烷。

[0213] 在可固化(喷墨)油墨中,可使用氟化或硅酮化合物作为表面活性剂,但优选使用可聚合的表面活性剂。具有表面活性作用的可聚合单体包括硅酮改性的丙烯酸酯、硅酮改性的甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯化硅氧烷、聚醚改性的丙烯酸改性的硅氧烷、氟化丙烯酸酯和氟化甲基丙烯酸酯。具有表面活性作用的可聚合单体可以是单-、二-、三-或更高官能的(甲基)丙烯酸酯或其混合物。

[0214] 湿润剂/渗透剂

[0215] 合适的湿润剂包括三乙酸甘油酯、N-甲基-2-吡咯烷酮、甘油、尿素、硫脲、乙烯脲、烷基脲、烷基硫脲、二烷基脲和二烷基硫脲、二元醇(包括乙二醇、丙二醇、丙三醇、丁二醇、戊二醇和己二醇);二醇,包括丙二醇、聚丙二醇、乙二醇、聚乙二醇、二乙二醇、四甘醇及其混合物和衍生物。优选湿润剂是三甘醇单丁基醚、甘油和1,2-己二醇。加至喷墨油墨制剂的湿润剂的量优选为制剂的0.1至40 wt%、更优选为制剂的0.1至10 wt%,最优选约4.0至6.0 wt%。

[0216] 颜料分散体和油墨的制备

[0217] 可通过在分散剂的存在下在分散介质中混合和/或碾磨颜料制备颜料分散体。

[0218] 混合设备可包括压力捏和机、开放式捏和机、行星式拌和机、溶解器和Dalton Universal Mixer。合适的碾磨和分散设备是球磨机、珠磨机、胶体磨、高速分散器、双辊机、砂磨机、调漆器和三辊机。还可以利用超声能制备分散体。

[0219] 合适的碾磨介质包括玻璃、陶瓷、金属和塑料。在优选实施方案中,研磨介质可包含颗粒,优选基本呈球形,如基本由聚合树脂组成的珠或钇稳定的锆珠。

[0220] 在分散过程中,在冷却下进行每一过程,以防止热量累积,且对于可辐射固化的颜料分散体,尽可能在基本排除光化辐射的光条件下进行。

[0221] 颜料分散体可含有不止一种颜料。颜料分散体可以用每种颜料的单独分散体制备,或者在制备分散体时可将几种颜料混合和共碾磨。

[0222] 分散过程可采用连续、批量或半批量的方式进行。

[0223] 研磨物(mill grind)成分的优选量和比率将根据具体材料和预期应用而变化。碾磨混合物的内容物包含碾磨物和碾磨介质。碾磨物包括颜料、分散剂和液体载体。对于(喷墨)油墨,不包括碾磨介质的情况下,颜料在碾磨物中通常占1至50 wt%。颜料与聚合分散剂的重量比为20:1至1:2。

[0224] 碾磨时间可以变化很大,取决于颜料、选择的机械工具和停留条件、初始和期需的终粒度等。在本发明可制备平均粒度小于100 nm的颜料分散体。

[0225] 在碾磨完成后,优选用常规分离技术比如通过过滤、用筛网筛分等从碾磨的微粒产物(呈干燥或液体分散体形式)分离碾磨介质。通常将筛建在碾磨机如砂磨机内。优选通过过滤从碾磨介质分离碾磨的颜料浓缩物。

[0226] 一般期望以浓缩碾磨物形式制备(喷墨)油墨,接着将其稀释至合适浓度用于例如喷墨印刷系统。该技术允许自仪器制备更大量的着色油墨。通过稀释,将(喷墨)油墨调节至用于特定应用所期望的粘度、表面张力、颜色、色调、饱和密度和印刷区域覆盖度。

[0227] 光谱分离系数

[0228] 已发现光谱分离系数SSF是表征着色(喷墨)油墨的优良的度量,因为它考虑了与光吸收有关的性质(例如最大吸收波长 $\lambda_{\max}$ 、吸收谱图的形状和在 $\lambda_{\max}$ 下的吸光度值)以及与分散体质量和稳定性有关的性质。

[0229] 在较高波长下测量吸光度得到对吸收谱图的形状的指示。可基于溶液中的固体颗粒诱导的光散射现象评价分散体质量。当以透射测量时,颜料油墨中的光散射可检测为,与实际颜料的吸光度峰值相比,在较高波长下的吸光度增大。可通过比较热处理(例如于80℃下热处理一周)前后的SSF来评价分散体稳定性。

[0230] 通过使用油墨溶液或在基底上喷射的图像的记录谱图数据并比较最大吸光度与在较高参考波长 λ_{ref} 下的吸光度,来计算油墨的光谱分离系数SSF。光谱分离系数计算为最大吸光度 $A_{\max}$ 相对于参考波长下的吸光度 A_{ref} 的比率。

$$[0231] \quad \text{SSF} = \frac{A_{\max}}{A_{\text{ref}}}$$

[0232] SSF为用于设计具有大色域的(喷墨)油墨套装的优良的工具。通常(喷墨)油墨套

装现在市场有售,其中不同的油墨互相不充分匹配。例如所有油墨的组合吸收不能得到在整个可见光谱内的完全吸收,例如在着色剂的吸收谱之间存在“间隙”。另一个问题在于一种油墨可能在另一种油墨的范围内吸收。这些(喷墨)油墨套装所得到的色域低或中等。

实施例

[0233] 材料

[0234] 在下列实施例中使用的所有材料容易从标准来源比如ALDRICH CHEMICAL Co. (Belgium)和ACROS (Belgium)获得,除非另外指定。使用的水是去离子水。

[0235] PR122是Ink Jet Magenta E02VP2621,是可购自CLARIANT的C.I.颜料红122。

[0236] PQMIX是Chromophtal™ Magenta 2BC,是可购自CIBA的C.I.颜料紫19和C.I.颜料红202的混晶。

[0237] PV23是PV Fast Violet RL,是可购自CLARIANT的C.I.颜料紫23。

[0238] P071是Chromophtal™ DPP Orange TR,是可购自CIBA的C.I.颜料橙71。

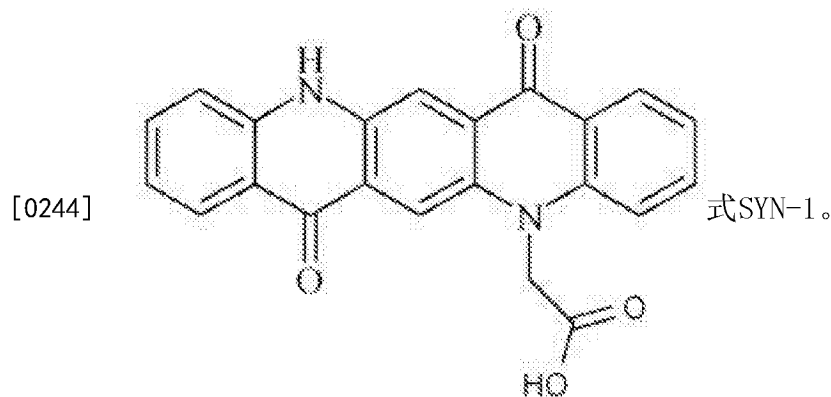
[0239] PR177是Chromophtal™ Red A2B,是可购自CIBA的C.I.颜料红177。

[0240] PV19是C.I.颜料紫19的缩写,对其而言,使用来自CLARIANT的Hostaperm Red™ E5B02。

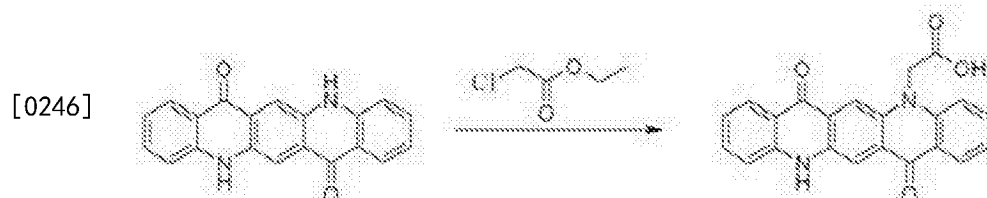
[0241] DB162是聚合分散剂Disperbyk™ 162,可购自BYK CHEMIE GMBH,其中除去2-甲氧基-1-甲基乙基乙酸酯、二甲苯和乙酸正丁酯的溶剂混合物。S39000是Solsperser™ 39000,是用来自LUBRIZOL的聚酯-超分散剂接枝的聚乙烯亚胺核。

[0242] DEGDEE是二乙二醇二乙醚。

[0243] SYN-1是式SYN-1的喹吖啶酮分散协同剂:



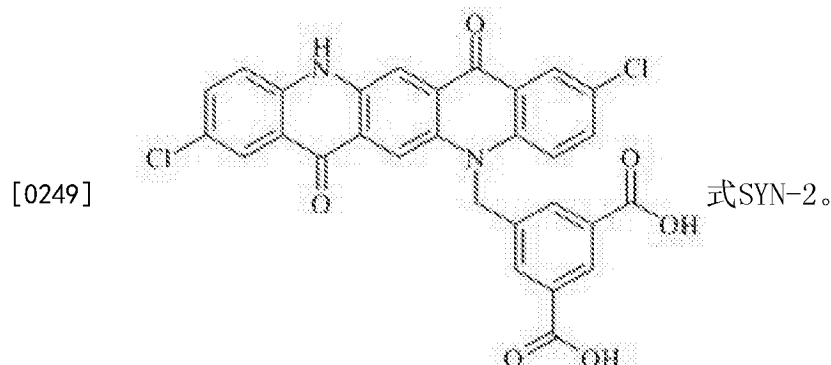
[0245] 分散协同剂SYN-1如下制备。



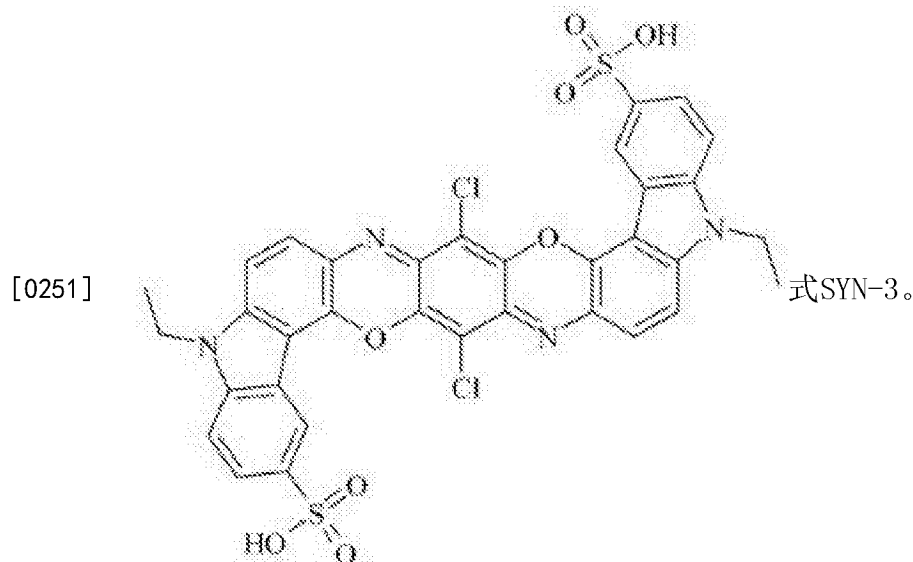
[0247] 在RBF中装入喹吖啶酮PV19 (250 g, 0.8 mol)、DMSO (1.6 L)和叔丁醇钾(179 g, 1.6 mol),在加热至70℃后搅拌。将KI (30g, 0.18 mol)加至混合物,在该温度将其再搅拌0.5小时。然后在0.5小时内经由滴液漏斗将氯乙酸乙酯(98 g, 0.8 mol)加至溶液。将混合物在70-75℃再搅拌3小时。将KOH (135 g, 2.4 mol)加至反应混合物,将其在80℃再

搅拌1小时,然后加入水(0.6 L),再搅拌0.5小时。最后,将HCl 37% (720 g, 6 mol)小心地加至溶液,使其冷却至室温,用水洗涤直至达到pH 4,在60℃烘箱中干燥。

[0248] SYN-2是根据W0 2007/060259 (AGFA)段落[0231]-[0233]中关于QAD-3公开的合成方法制备的喹吡啶酮分散协同剂:



[0250] SYN-3是式SYN-3的分散协同剂:



[0252] 使58.8 g (0.1 mol) PV23溶于400 mL浓硫酸并加热至130℃。30分钟后使溶液冷却至室温,滴入2L水内。将沉淀物滤出,用丙酮洗涤。SYN-3的收率是85%。

[0253] 测量方法

[0254] 1. SSF的测量

[0255] 通过使用油墨溶液的记录光谱数据并将最大吸光度与在参考波长下的吸光度相比较,来计算油墨的光谱分离系数SSF。参考波长取决于所用颜料:

[0256] · 如果彩色油墨具有400至500 nm的最大吸光度 $A_{\max}$,则必须在600 nm参考波长确定吸光度 A_{ref} ,

[0257] · 如果彩色油墨具有500至600 nm的最大吸光度 $A_{\max}$,则必须在650 nm参考波长确定吸光度 A_{ref} ,

[0258] · 如果彩色油墨具有600至700 nm的最大吸光度 $A_{\max}$,则必须在830 nm参考波长确定吸光度 A_{ref} 。对于C.I.颜料紫23颜料,在730 nm参考波长确定吸光度 A_{ref} 。

[0259] 用Shimadzu UV-2101 PC双光束分光光度计确定透射吸光度。将油墨用乙酸乙酯

稀释至具有基于油墨总重量计0.002 wt%的颜料浓度。在基于油墨总重量计0.005 wt%的稀释液中测量含有喹吡啶酮的颜料,因为其消光较低。

[0260] 利用表1的设置,用双光束分光光度计以透射模式进行稀释油墨的UV-VIS-NIR吸收谱的分光光度计测量。使用光程长度为10 mm的石英池,选择乙酸乙酯作为空白。

[0261] 表1

[0262]

模式	吸光度
波长范围	240-900 nm
缝隙宽度	2.0 nm
扫描间隔	1.0 nm
扫描速度	快(1165 nm/min)
检测器	光电倍增管(UV-VIS)

[0263] 显示窄吸收谱和高最大吸光度的有效着色(喷墨)油墨具有至少30、更优选至少60的SSF数值。

[0264] 2. 平均粒度

[0265] 对稀释的喷墨油墨样品用4mW HeNe激光在633 nm波长通过光子相关光谱学确定喷墨油墨中颜料颗粒的粒度。所用粒度分析仪是可购自Goffin-Meyvis的Malvern™ nano-S。

[0266] 通过将1滴油墨加至装有1.5 mL乙酸乙酯的比色皿并混合直至获得均匀样品制备样品。测量的粒度是由6次20秒运行组成的3个连续测量的平均值。对于好的油墨喷射特征(喷射特征和印刷质量),被分散颗粒的平均粒度低于200 nm,优选70至150 nm。

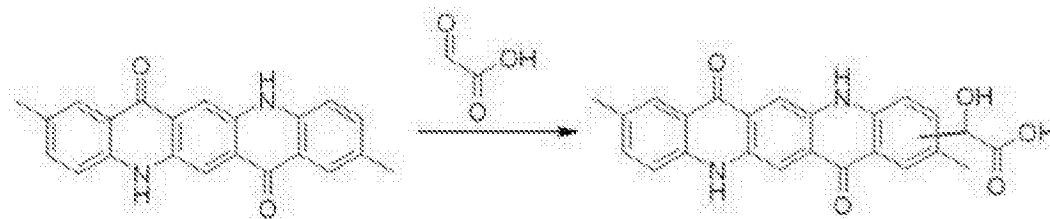
[0267] 如果在80℃热处理7天后粒度保持低于200 nm,则喷墨油墨被视为稳定的颜料分散体。

[0268] 3. 颜料分散体稳定性

[0269] 通过比较在80℃热处理1周之前与之后的SSF评估分散稳定性。表现良好分散稳定性的喷墨油墨在热处理后具有仍然大于30的SSF。SSF的损失%应优选尽可能小,但对于大于100的SSF则较不关键。

[0270] 实施例1

[0271] 本实施例说明喹吡啶酮颜料C.I. 颜料红122的表面改性。

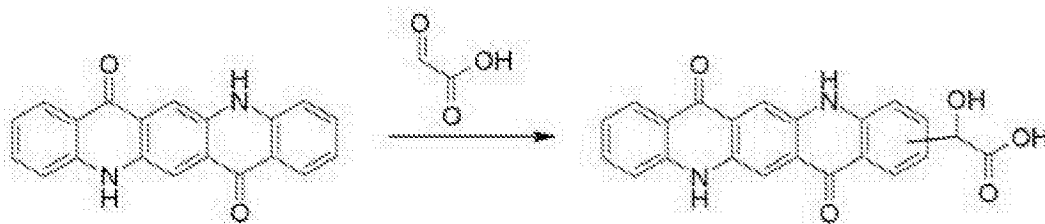


[0272] 向5 g PR122 (15 mmol)在50 mL甲苯中的混悬液内一次性加入2.4 mL 50%乙酸水溶液(21 mmol)。将反应混合物加热至回流并搅拌16小时。让混合物冷却至20℃然后过滤。将固体残留物用甲苯和丙酮洗涤,在70℃烘箱中干燥24小时。以约80%收率获得干燥固体PR122-MOD1,将其压碎,然后用于油墨分散体制备。

[0273] 实施例2

[0274] 本实施例说明2种喹吡啶酮即C.I.颜料紫19和C.I.颜料红202的混晶的表面改性。

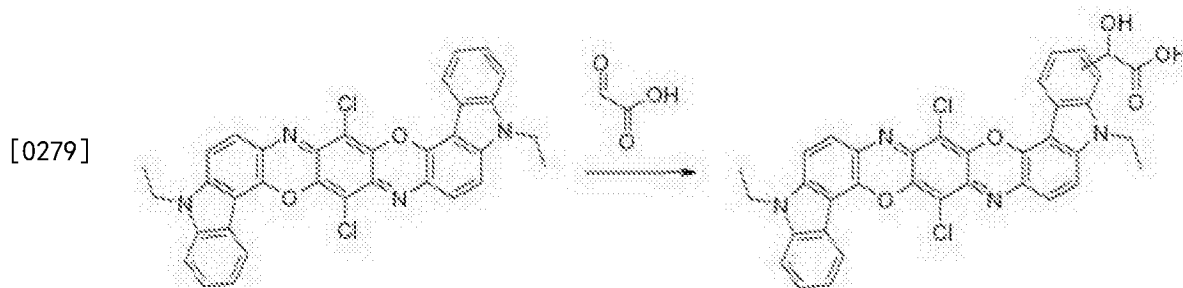
[0275] 据信表面改性主要发生在C.I.颜料紫19表面分子上：



[0276] 向5 g PQMIX (16 mmol)在60 mL甲苯中的混悬液内一次性加入2.4 mL 50%乙醛酸水溶液(21 mmol)和2.5 g纯CH₃COOH (43 mmol)。将反应混合物加热至回流并搅拌16小时。让混合物冷却至20℃然后过滤。将固体残留物PQMIX-MOD1用甲苯和丙酮洗涤,在70℃烘箱中干燥24小时。以约80%收率获得干燥固体PQMIX-MOD1,将其压碎,然后用于油墨分散体制备。

[0277] 实施例3

[0278] 本实施例说明二吡啶并三苯并二噁嗪染料C.I.颜料紫23的表面改性的不同方法。



[0280] 第一种方法:向200 g PV23 (0.34 mol)在1.4 L甲苯中的混悬液内一次性加入20 g呈其一水合物形式的乙醛酸(0.21 mol)和5 mL HCl 37 % (0.06 mol)。将反应混合物加热至回流并搅拌6小时。让混合物冷却至20℃,然后通过部分蒸馏除去水(约15 %反应物体积)。将混合物过滤,用甲苯和丙酮洗涤,在70℃烘箱中干燥24小时。以定量收率获得干燥固体PV23-MOD1。

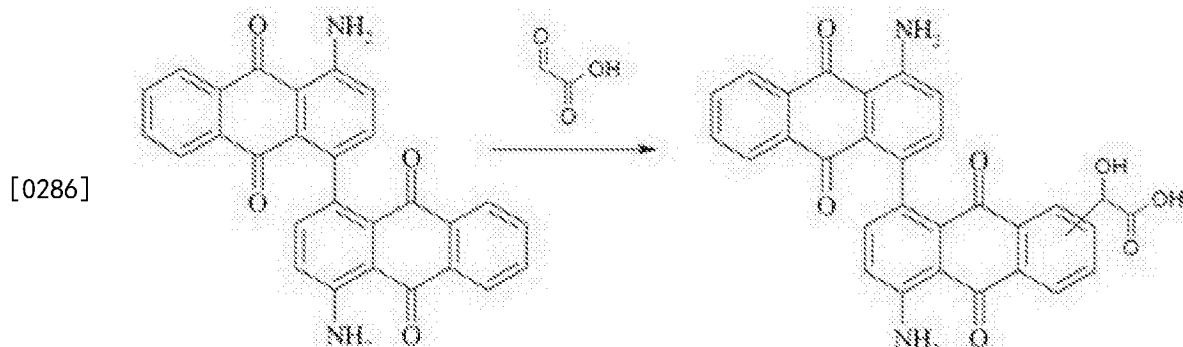
[0281] 第二种方法:向200 g PV23 (200 g, 0.34 mol)在1.4 L甲苯中的混悬液内一次性加入24 mL 50%乙醛酸水溶液(0.21 mol)和5 mL HCl 37 % (0.06 mol)。将反应混合物加热至回流并搅拌6小时。让混合物冷却至20℃,然后通过部分蒸馏除去水(约15 %反应物体积)。将混合物过滤,用甲苯和丙酮洗涤,在70℃烘箱中干燥24小时。以定量收率获得干燥固体PV23-MOD2,直接用于油墨分散体制备。

[0282] 第三种方法:向5 g PV23 (8.5 mmol)在35 mL甲苯中的混悬液内一次性加入0.5 g呈其一水合物形式的乙醛酸(5 mmol)和0.1 g MeSO₃H (1 mmol)。将反应混合物加热至回流并搅拌4小时。让混合物冷却至20℃,过滤并用甲苯洗涤。将固体在70℃烘箱中干燥24小时。以约80%收率获得干燥固体PV23-MOD3。

[0283] 第四种方法:向5 g PV23 (8.5 mmol)在35 mL甲苯中的混悬液内一次性加入0.6 mL 50%乙醛酸水溶液(5 mmol)和0.1 g MeSO₃H (1 mmol)。将反应混合物加热至回流并搅拌4小时。让混合物冷却至20℃,过滤并用甲苯洗涤。将固体在70℃烘箱中干燥24小时。以约80%收率获得干燥固体PV23-MOD4。

[0284] 实施例4

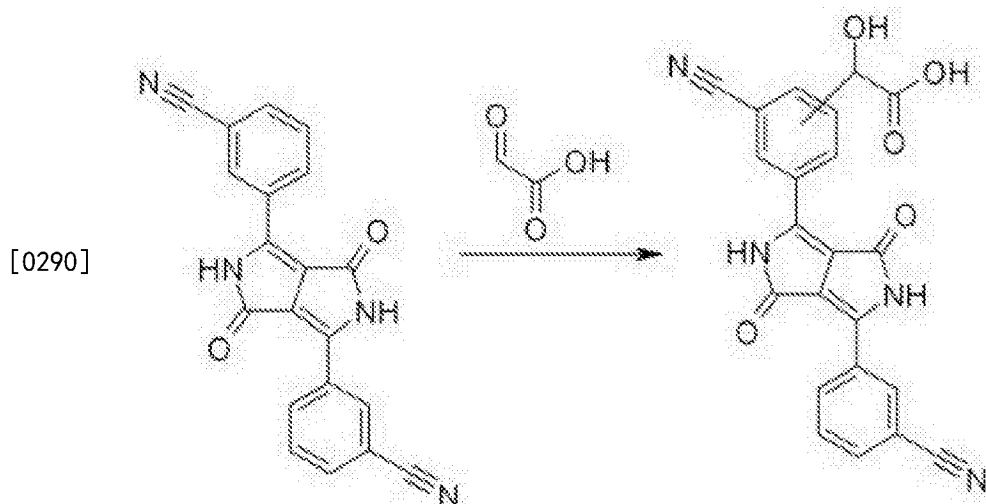
[0285] 本实施例说明氨基蒽醌颜料C.I. 颜料红177的表面改性。



[0287] 向5 g PR177 (15 mmol)在50 mL甲苯中的混悬液内一次性加入1.8 mL 50%乙醛酸水溶液(15.8 mmol)。将反应混合物加热至回流并搅拌16小时。让混合物冷却至20℃然后过滤。将固体残留物用甲苯和丙酮洗涤,在70℃烘箱中干燥24小时。以约80%收率获得干燥固体PR177-MOD1。

[0288] 实施例5

[0289] 本实施例说明二酮吡咯并吡咯颜料C.I. 颜料橙71的表面改性的不同方法。



[0291] 第一种方法:向5 g P071 (14.8 mmol)在35 mL甲苯中的混悬液内一次性加入0.9 g 呈其一水合物形式的乙醛酸(8.7 mmol)和0.1 g MeSO₃H (1 mmol)。将反应混合物加热至回流并搅拌4小时。让混合物冷却至20℃,过滤并用甲苯洗涤。将固体在70℃烘箱中干燥24小时。以约80%收率获得干燥固体P071-MOD1,直接用于油墨分散体制备。

[0292] 第二种方法:向5 g P071 (14.8 mmol)在35 mL甲苯中的混悬液内一次性加入1.0 mL 50%乙醛酸水溶液(8.7 mmol)和0.1 g MeSO₃H (1 mmol)。将反应混合物加热至回流并搅拌4小时。让混合物冷却至20℃,过滤并用甲苯洗涤。将固体在70℃烘箱中干燥24小时。以约80%收率获得干燥固体P071-MOD2,直接用于油墨分散体制备。

[0293] 第三种方法:向200 g P071 (0.59 mol)在1.4 L甲苯中的混悬液内一次性加入35 g 呈其一水合物形式的乙醛酸(0.37 mol)和5 mL HCl 37 % (0.06 mol)。将反应混合物加热至回流并搅拌6小时。让混合物冷却至20℃,然后通过部分蒸馏除去水(约15 %反应物体积)。将混合物过滤,用甲苯和丙酮洗涤,在70℃烘箱中干燥24小时。以定量收率获得干燥固

体P071-MOD3,直接用于油墨分散体制备。

[0294] 第四种方法:向200 g P071 (0.59 mol)在1.4 L甲苯中的混悬液内一次性加入42 mL 50 %乙醛酸水溶液(0.37 mol)和5 mL HCl 37 % (0.06 mol)。将反应混合物加热至回流并搅拌6小时。让混合物冷却至20℃,然后通过部分蒸馏除去水(约15 %反应物体积)。将混合物过滤,用甲苯和丙酮洗涤,在70℃烘箱中干燥24小时。以定量收率获得干燥固体P071-MOD4,直接用于油墨分散体制备。

[0295] 表面改性的确认

[0296] 经由“快速相着色试验”估计实施表面改性的效率。快速相着色试验程序:将0.6 mL样品反应混合物放在多孔石板上以便它在其上产生4 cm直径圆圈。然后将残留物按顺序用2 mL丙酮、2 mL MeOH和2 mL蒸馏水洗涤。在按顺序洗涤之间以及在最后一个洗涤步骤之后都不让湿的残留物变干。当来自最后一个洗涤步骤的水已充分渗透多孔石板时,在试管(A管)中装入3至5 mg湿残留物和5.5 mL蒸馏水。对A管的混合物进行超声处理(Sonics Vibra, 60秒, 最大功率, 管中的金属超声棒1.5 cm深)。向装有4 mL 0.2 % NaHCO₃水溶液的B管加入2-3滴A管溶液,以在566 nm达到80 %光密度。最后,将0.75 mL CH₂Cl₂加至B管溶液。B管配备塞子并振动40秒(180 Hz, 15 cm振幅)。静置B管用于相分离。

[0297] 在表面改性之前,对颜料PR122、PQMIX、PV23、P071和PR177观察不到水相着色。在表面改性后,表面改性颜料PR122-MOD1、PQMIX-MOD1、PV23-MOD1至PV23-MOD4、P071-MOD1至P071-MOD3和PR177-MOD1各自表现与颜料颜色对应的水相着色。

[0298] 实施例6

[0299] 本实施例说明表面改性颜料在基于有机溶剂DEGDEE的非水性喷墨油墨中的分散体质量和稳定性。

[0300] 喷墨油墨的制备和评估

[0301] 按照相同方式制备所有喷墨油墨以获得如描述于表2的组合物A或B,取决于是否使用分散协同剂。

[0302] 表2

[0303]

组分的wt%	组合物A	组合物B
颜料	5.00	4.50
分散协同剂	—	0.50
聚合分散剂	5.00	5.00
DEGDEE	90.00	90.00

[0304] 通过用溶解器混合颜料、聚合分散剂、任选分散协同剂和有机溶剂DEGDEE,接着利用0.4 mm直径的钇稳定的氧化锆珠(来自TOSOH Co.的“高耐磨氧化锆研磨介质”)用辊磨机程序处理该混合物,来制备喷墨油墨。用研磨珠和20 mL混合物将60mL聚乙烯烧瓶填充至其一半容积。用盖子封闭烧瓶,放在辊磨机上3天。速度设为150 rpm。在碾磨后,用滤布将分散体与珠分离。

[0305] 根据在前一段落描述的程序,根据表3制备比较喷墨油墨COMP-1至COMP-11和本发明喷墨油墨INV-1至INV-11。

[0306] 表3

[0307]

喷墨油墨	颜料	分散协同剂	聚合分散剂
COMP-1	PR177	无	S39000
COMP-2	PR177	无	DB162
COMP-3	PR122	无	DB162
COMP-4	PR122	SYN-1	DB162
COMP-5	PQMIX	无	DB162
COMP-6	PQMIX	无	S39000
COMP-7	PQMIX	SYN-2	S39000
COMP-8	P071	无	DB162
COMP-9	PV23	无	DB162
COMP-10	PV23	无	S39000
COMP-11	PV23	SYN-3	S39000
INV-1	PR177-MOD	无	S39000
INV-2	PR177-MOD	无	DB162
INV-3	PR122-MOD1	无	DB162
INV-4	PQMIX-MOD1	无	DB162
INV-5	PQMIX-MOD1	无	S39000
INV-6	P071-MOD1	无	DB162
INV-7	P071-MOD2	无	DB162
INV-8	P071-MOD3	无	DB162
INV-9	P071-MOD4	无	DB162
INV-10	PV23-MOD2	无	DB162
INV-11	PV23-MOD2	无	S39000

[0308] 确定平均粒度和光谱分离系数SSF以评估分散体质量,并在80℃热处理1周后再次确定。结果也在表4列出。

[0309] 表4

[0310]

喷墨油墨	分散体质量和稳定性			
	制备后		热处理后	
	SSF	大小(nm)	SSF 损失%	大小(nm)
COMP-1	5	974	0%	968
COMP-2	14	383	7%	608
COMP-3	22	508	9%	540
COMP-4	96	127	67%	324
COMP-5	99	84	67%	242
COMP-6	76	102	55%	227
COMP-7	134	72	4%	74
COMP-8	75	204	31%	286
COMP-9	9	1260	不可测量	不可测量
COMP-10	7	1510	不可测量	不可测量
COMP-11	15	941	0%	357
INV-1	63	106	0%	96
INV-2	94	77	0%	74
INV-3	103	96	69%	181
INV-4	130	54	5%	54
INV-5	118	71	13%	70
INV-6	187	76	45%	114
INV-7	152	77	0%	73
INV-8	300	73	19%	68
INV-9	178	72	0%	73
INV-10	157	90	30%	90
INV-11	121	94	16%	98

[0311] 根据表4,应当清楚的是使用表面改性颜料的喷墨油墨INV-1至INV-11表现改善的分散体质量和稳定性。在热处理后对这些油墨无一种观察到大于200 nm的粒度,这对保证连续印刷而没有因喷嘴或引擎故障导致的产量损失而言是重要的。

[0312] 虽然在喷墨油墨INV-3中对喹吡啶酮颜料PR122观察到SSF的显著损失,但没有观察到胶凝或絮凝,而对比较油墨COMP-3和COMP-4则观察到胶凝或絮凝。对于比较油墨COMP-9和COMP-10,絮凝甚至如此严重以致测量SSF和平均粒度变得不可能。

[0313] 比较喷墨油墨COMP-7的良好结果归因于添加与颜料PQMIX具有某种分子相似性的分散协同剂。这种用于各种颜料种类的特定分散协同剂的研发导致额外的高成本,在经济

学上吸引力较小。

[0314] 实施例7

[0315] 本实施例说明本发明表面改性有机颜料与具有至少一个乙烯醚基团的可聚合化合物在电子束可固化喷墨油墨中的相容性。

[0316] 磺化颜料SPV23的制备

[0317] 将50 g颜料PV23、380 mL乙腈和2.5 g硫酸的混合物放在只有顶端开口的容器中。该容器连接Liebig冷凝器,使混合物在80℃反应温度回流8小时。然后将混合物冷却至20℃并过滤。用水洗涤滤液直至滤液达到pH 5。将滤液在40℃真空烘箱中干燥过夜。回收47 g颜料SPV23的紫色粉状物。

[0318] 喷墨油墨的制备和评估

[0319] 以相同方式制备喷墨油墨COMP-12、INV-12和INV-13以获得如描述于表5的组合物。

[0320] 表5

[0321]

组分wt%	Comp-12	INV-12	INV-13
磺化颜料SPV23	5.00	---	---
羧化颜料PV23-MOD1	---	5.00	---
羧化颜料PV23-MOD3	---		5.00
聚合分散剂DB162	5.00	5.00	5.00
VEEA	90.00	90.00	90.00

[0322] 通过用溶解器混合颜料、聚合分散剂DB162和可聚合的单体VEEA,接着使用辊磨机程序利用0.4 mm直径的用钇稳定的氧化锆珠(来自TOSO Co.的“高耐磨氧化锆研磨介质”)处理该混合物,来制备喷墨油墨。用研磨珠和20 mL混合物将60mL聚乙烯烧瓶填充至其一半容积。用盖子封闭烧瓶,放在辊磨机上3天。速度设为150 rpm。碾磨之后,用滤布将分散体与珠分离。

[0323] 确定平均粒度和光谱分离系数SSF以评估分散体质量,在60℃热处理1周后再次确定。结果在表6显示。

[0324] 表6

[0325]

喷墨油墨	分散体质量和稳定性			
	制备后		热处理后	
	SSF	大小(nm)	SSF	大小(nm)
COMP-12	32	108	絮凝	
INV-12	59	96	57	98
INV-13	77	107	71	104

[0326] 在混合比较喷墨油墨COMP-12的组分时,观察到大的温度增加,据信提示与VEEA的乙烯醚基团反应。在仅60℃的较温和热处理1周后,对比较喷墨油墨COMP-12观察到完全絮凝和大的凝聚物。表6显示热处理不影响本发明喷墨油墨INV-12和INV-13的优良分散体质量。

量。