

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680025696.7

[51] Int. Cl.

C09B 67/20 (2006.01)

C09B 69/10 (2006.01)

C09D 11/00 (2006.01)

C09B 67/22 (2006.01)

[43] 公开日 2008年7月16日

[11] 公开号 CN 101223247A

[22] 申请日 2006.6.23

[21] 申请号 200680025696.7

[30] 优先权

[32] 2005.7.14 [33] EP [31] 05106455.8

[32] 2005.8.31 [33] US [31] 60/713,002

[86] 国际申请 PCT/EP2006/063486 2006.6.23

[87] 国际公布 WO2007/006636 英 2007.1.18

[85] 进入国家阶段日期 2008.1.14

[71] 申请人 爱克发印艺公司

地址 比利时莫策尔

[72] 发明人 W·贾昂基 G·德鲁弗

J·罗库菲尔 L·格罗南达尔

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘冬 韦欣华

权利要求书7页 说明书62页

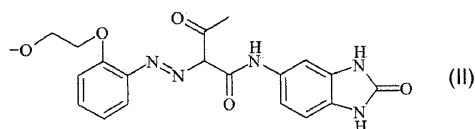
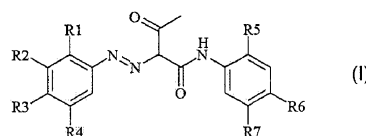
[54] 发明名称

含有具有侧基发色团的聚合物分散剂的颜料分散体

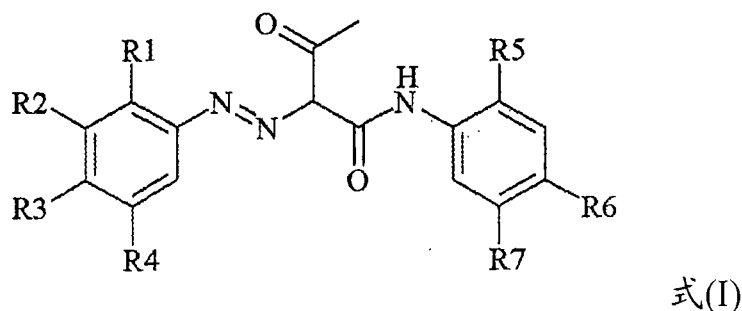
[57] 摘要

一种颜料分散体，其包含由式(I)表示的有色颜料，其中 R1 选自氢、卤素原子、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、-CF<sub>3</sub>、-COOH、-COOCH<sub>3</sub> 和 R2、R4 和 R5 独立选自氢、卤素原子、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、-CF<sub>3</sub>、-COOH 和 -COOCH<sub>3</sub>； R3 选自氢、卤素原子、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、-CF<sub>3</sub>、-COOH、-COOCH<sub>3</sub>、-SO<sub>2</sub>NH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、-CONH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、-CONH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CONH<sub>2</sub> 和 -CONH<sub>2</sub>； R6 和 R7 独立选自氢、卤素原子、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、-CF<sub>3</sub>、-COOH 和 -COOCH<sub>3</sub>，或者 R6 和 R7 表示形成咪唑啉酮环所需的原子；和聚合物分散剂，所述聚合物分散剂具有通过连接基共价连接到其聚合物骨架的至少一种侧基发色团，所述侧基发色团的分子量小于所述有色

颜料分子量的 95%。 可有利在喷墨油墨中使用这种颜料分散体。

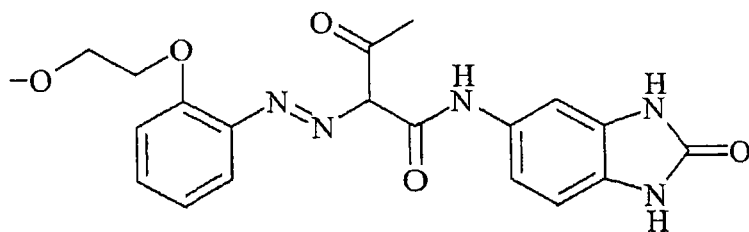


1. 一种颜料分散体, 所述颜料分散体包含由式(I)表示的有色颜料:



其中,

R1 选自氢、卤素原子、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOCH}_3$  和



;

R2、R4 和 R5 独立选自氢、卤素原子、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{COOH}$  和  $-\text{COOCH}_3$ ;

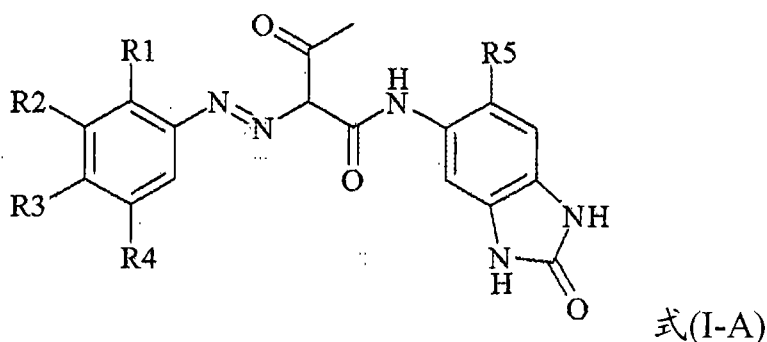
R3 选自氢、卤素原子、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{CONH}_2$  和  $-\text{CONH}_2$ ;

R6 和 R7 独立选自氢、卤素原子、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{COOH}$  和  $-\text{COOCH}_3$ , 或者 R6 和 R7 表示形成咪唑啉酮环所需的原子; 和

聚合物分散剂, 所述聚合物分散剂具有通过连接基共价连接到其聚合物骨架的至少一种侧基发色团, 所述侧基发色团的分子量小于所

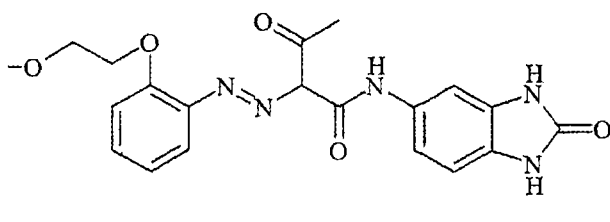
述有色颜料分子量的 95%。

2. 权利要求 1 的颜料分散体，其中所述有色颜料由式(I-A)表示：



其中，

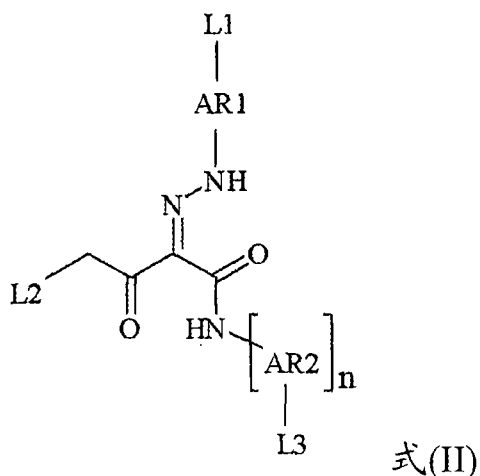
R1 选自氢、卤素原子、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOCH}_3$  和



R2、R4 和 R5 独立选自氢、卤素原子、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{COOH}$  和  $-\text{COOCH}_3$ ；

R3 选自氢、卤素原子、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{CONH}_2$  和  $-\text{CONH}_2$ 。

3. 权利要求 1 或 2 的颜料分散体，其中所述侧基发色团由式(II)表示：



其中,

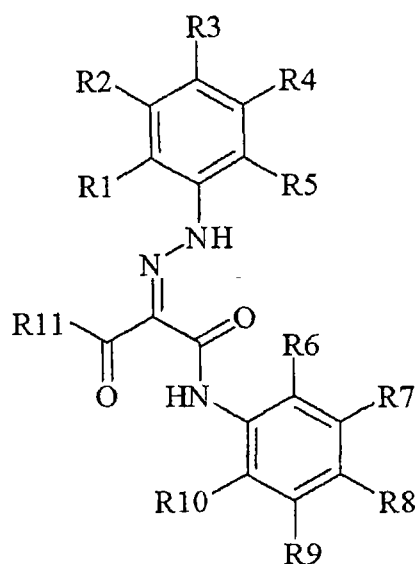
L1、L2 或 L3 中的一个为所述连接基,且选自脂族基团、取代的脂族基团、不饱和的脂族基团和取代的不饱和脂族基团;

L1、L2 和/或 L3 如果不表示所述连接基,则独立选自氢、烷基、烯基、烷氧基、羧酸基、酯基、酰基、硝基和卤素;

AR1 和 AR2 表示芳族基团; 并且

n 表示整数 0 或 1。

4. 权利要求 3 的颜料分散体,其中所述侧基发色团由式(III)表示:



式(III)

其中,

R1 至 R11 中的一个为与所述聚合物骨架形成共价键的所述连接

基;

R1 至 R11 如果不表示所述连接基, 则独立选自氢、烷基、烯基、烷氧基、醇基、羧酸基、酯基、酰基、硝基和卤素; 或者

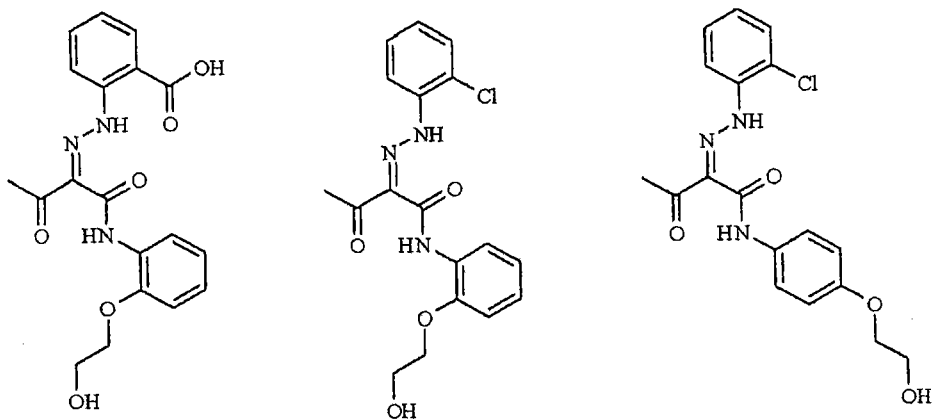
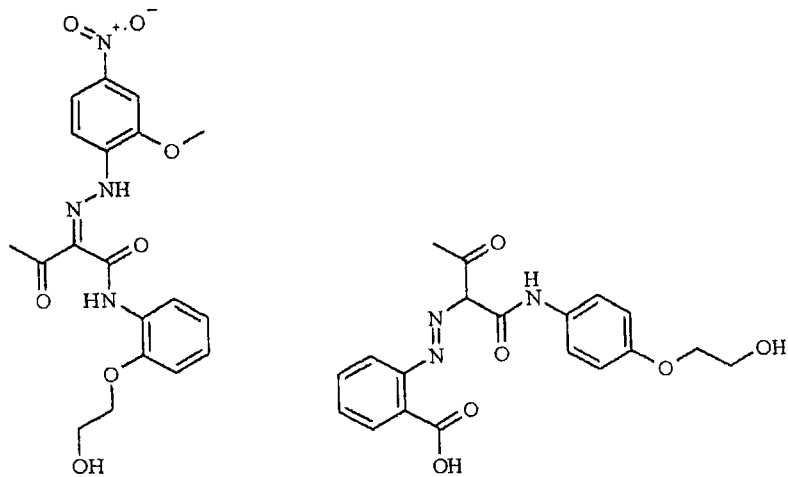
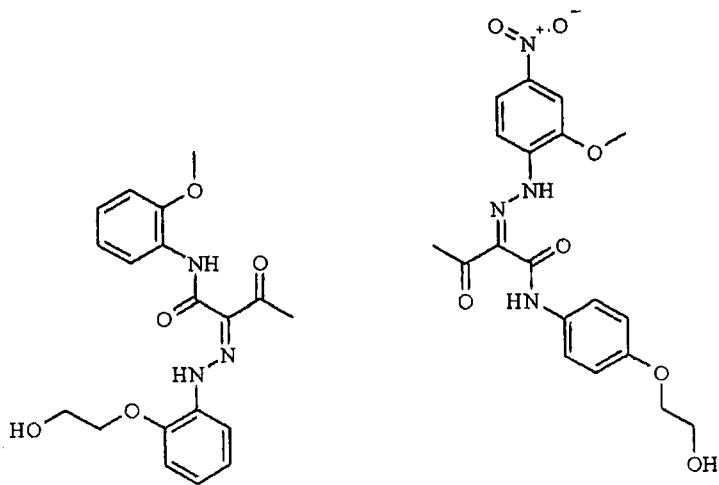
R7 和 R8 可一起形成杂环。

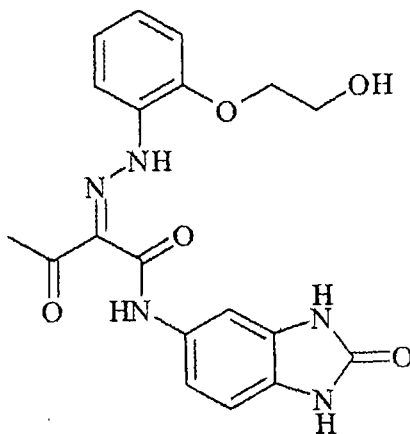
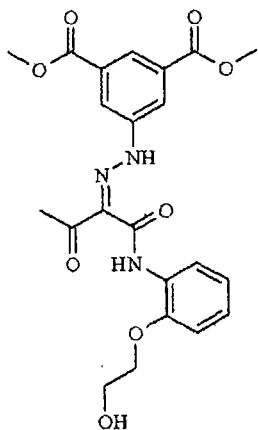
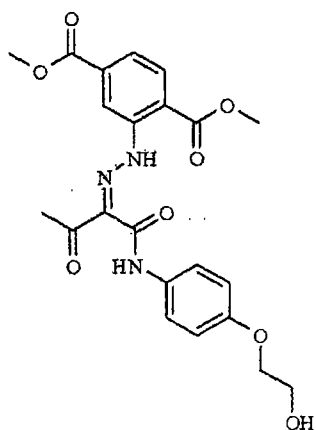
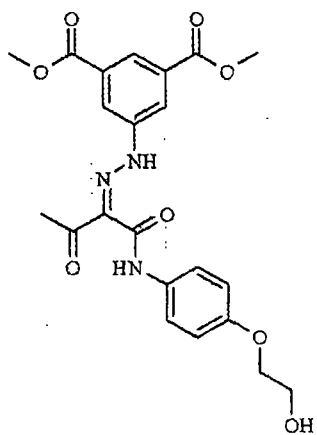
5. 权利要求 4 的颜料分散体, 其中由 R7 和 R8 形成的所述杂环为咪唑啉酮或 2,3-二羟基吡嗪。

6. 权利要求 1 至 5 中任一项的颜料分散体, 其中所述连接基包含至少一个选自氧原子、氮原子和硫原子的原子。

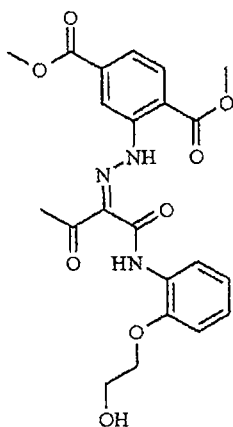
7. 权利要求 6 的颜料分散体, 其中未反应形式的所述连接基由  $-O-CH_2-CH_2-OH$  表示。

8. 权利要求 7 的颜料分散体, 其中由式(III)表示的具有未反应连接基的所述侧基发色团选自:





和



9. 权利要求 1 至 8 中任一项的颜料分散体, 其中所述有色颜料选自 C.I. 颜料黄 1、2、3、5、6、49、65、73、74、75、97、98、111、116、130 和 213。

10. 权利要求 1 至 8 中任一项的颜料分散体, 其中所述有色颜料选自 C.I. 颜料黄 120、151、154、175、180、181 和 194。

11. 权利要求 1 至 8 中任一项的颜料分散体, 其中所述有色颜料选自 C.I. 颜料橙 1、36、60、62 和 72。

12. 权利要求 1 至 11 中任一项的颜料分散体, 其中所述聚合物分散剂的聚合物骨架为均聚物。

13. 权利要求 1 至 12 中任一项的颜料分散体, 其中所述侧基发色团基于聚合物分散剂的单体单元数以 1-30% 存在。

14. 权利要求 1 至 13 中任一项的颜料分散体, 其中所述聚合物分散剂的数均分子量  $M_n$  为 500-30000。

15. 权利要求 1 至 14 中任一项的颜料分散体, 其中所述聚合物分散剂的聚合物分散度 PDI 小于 2。

16. 权利要求 1 至 15 中任一项的颜料分散体, 其中所述颜料分散体为喷墨油墨。

17. 权利要求 16 的颜料分散体, 其中所述喷墨油墨为可固化的喷墨油墨。

18. 一种制备权利要求 1 至 17 中任一项的喷墨油墨的方法, 所述方法包括用发色团改性聚合物制备所述聚合物分散剂的步骤。

19. 一种制备权利要求 1 至 18 中任一项的喷墨油墨的方法, 所述方法包括通过共聚已包含所述侧基发色团的单体制备所述聚合物分散剂的步骤。



## 含有具有侧基发色团的聚合物分散剂的颜料分散体

### 技术范围

[0001] 本发明涉及通过具有与有色颜料类似结构的侧基发色团的聚合物分散剂稳定的包含有色颜料的稳定的颜料分散体和有色喷墨油墨。

### 背景技术

[0002] 颜料分散体用分散剂制备。分散剂为一种促进分散介质中颜料颗粒的分散体形成和稳定的物质。分散剂通常为具有阴离子、阳离子或非离子结构的表面活性物质。存在分散剂显著降低所需的分散能。由于相互间的吸引力，在分散操作后已分散的颜料颗粒易再附聚。使用分散剂还阻止颜料颗粒的这种再附聚趋势。

[0003] 当用于喷墨油墨时，分散剂必须满足特别高的要求。不充分的分散表现为液体体系中粘度的增加、失去亮度和/或色调偏移。此外，特别好的颜料颗粒的分散体需要确保颜料颗粒不受阻碍地通过通常直径仅为几微米的印刷头的喷嘴。此外，在印刷机备用阶段必须避免颜料颗粒附聚以及这种现象相关的印刷机喷嘴堵塞。

[0004] 聚合物分散剂在分子的一部分中包含吸附在待分散的颜料上的所谓的锚接基团(anchor group)。在分子的空间间隔部分中，聚合物分散剂的聚合物链伸出，从而使颜料颗粒与分散介质相容，即稳定化。

[0005] 聚合物分散剂的性能取决于单体的性质及其在聚合物中的分布。通过无规聚合单体(例如单体 A 和 B 聚合为 ABBAABAB)或通过交替聚合单体(例如单体 A 和 B 聚合为 ABABABAB)制得的聚合物分散剂通常分散稳定性差。使用接枝共聚物和嵌段共聚物分散剂改

进分散体的稳定性。

[0006] 接枝共聚物分散剂由具有与骨架相连的侧链的聚合物骨架组成。

CA 2157361(DU PONT)公开了用具有疏水聚合物骨架和亲水侧链的接枝共聚物分散剂制备的颜料分散体。

[0007] 包含疏水和亲水嵌段的嵌段共聚物分散剂公开于许多喷墨油墨专利中。US 5859113(DU PONT)公开了一种 AB 嵌段共聚物分散剂, 该分散剂含有与芳族或脂族羧酸反应的聚合的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯单体的聚合的 A 链段, 和烷基中具有 1-12 个碳原子的聚合的(甲基)丙烯酸烷基酯单体、(甲基)丙烯酸羟烷基酯单体的聚合的 B 链段。

[0008] 在设计用于水性喷墨油墨的聚合物分散剂时, 上述吸附在待分散的颜料上的锚接基团通常为对颜料表面具有亲和力的疏水基团。

[0009] EP 0763580 A(TOYO INK)公开了一种水性颜料分散剂, 所述分散剂的一部分对颜料具有高亲和性且仅在至少一种水性聚合物的一个末端或者两个末端具有选自有机染料、蒽醌和吡啶酮的至少一类, 所述水性聚合物选自水性线形聚氨酯类聚合物和水性线形丙烯酸类聚合物。EP 0763378 A(TOYO INK)公开了用于非水性颜料分散体的类似的颜料分散剂。

[0010] US 5420187(TOYO INK)公开了一种颜料分散剂, 制法是: 在聚合反应引发剂存在下, 使具有酸性官能团的可加聚的单体与其他可加聚的单体聚合, 所述聚合反应引发剂为通过重氮化至少一种选自具有芳族氨基的蒽醌衍生物、具有芳族氨基的吡啶酮衍生物和具有芳族氨基的有机染料的化合物制备的重氮化产物。在这种颜料分散剂中, 着色剂位于聚合物骨架本身内。

[0011] US 2003044707(TOYO INK)公开了一种用于颜料的分散剂, 所述分散剂包括具有这样一种结构的特定化合物, 其中吸附在颜

料上的酞菁型分子骨架与防止颜料再附聚从而带来分散效果的低聚合物单元或聚合物单元共价相连，且对介质或溶剂具有亲和力。

[0012] 通常的做法是，在聚合物分散剂中加入有色颜料的精确或几乎精确的化学结构作为锚接基团，以确保与有色颜料亲和力最大。因此，每一种颜料各自有其量身定制的聚合物分散剂。在实践中，需要库存不同的聚合物分散剂来制备全系列彩色喷墨油墨套装。含有铜酞菁作为颜料的青色油墨为少有的例外，原因是其所有所需的性能组合在相同的颜料中。但是，由于黄色颜料的性能在喷墨油墨应用中是最重要的，因此必须选择黄色颜料。例如为了获得光稳定性选择某些黄色颜料，而为获得具有高色强度的图像选择其他黄色颜料。由于增加的储存和后勤的要求以及在制备具体的喷墨油墨中误用聚合物分散剂的可能性增加，因此库存不同类型的聚合物分散剂导致经济负担加重。另一个缺点在于颜料的溶解性低，通常使这种聚合物分散剂的合成变复杂。

[0013] 为了得到一致的图像品质，喷墨油墨需要分散体的稳定性能够应对在将油墨运输至消费者的过程中的高温(超过 60°C)和在使用过程中喷墨油墨的分散介质的变化，例如溶剂的蒸发和湿润剂、渗透剂及其他添加剂的浓度提高。

[0014] 因此，非常希望能使用通过简单的合成制得的单一的聚合物分散剂制造各种稳定的有色喷墨油墨。

### 发明目的

[0015] 本发明的目的为使用可通过不复杂的合成制得且适用于不同的有色颜料的聚合物分散剂提供喷墨油墨。

[0016] 本发明的其他目的为提供具有高分散稳定性的喷墨油墨。

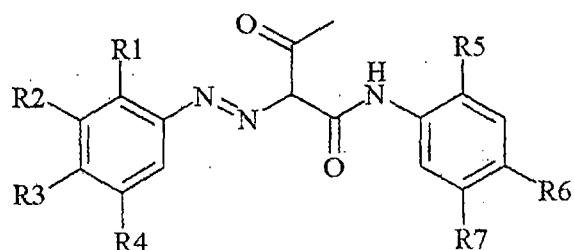
[0017] 本发明的其他目的为提供产生具有高光密度的高图像品质图像的喷墨油墨。

[0018] 根据下文的说明，本发明的其他目的显而易见。

## 发明概述

[0019] 现在已意外地发现, 可用一种有色聚合物分散剂制得具有高光密度和高稳定性的喷墨油墨, 在所述有色聚合物分散剂中, 侧基发色团与有色颜料具有结构上相似性, 但大小小于有色颜料。

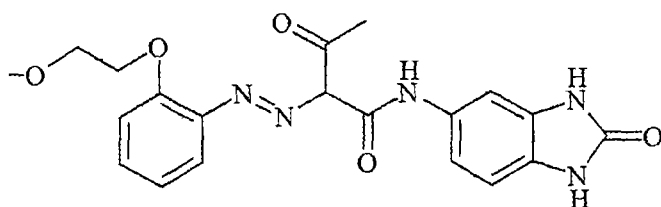
[0020] 本发明的目的已用一种颜料分散体达到, 所述颜料分散体包含, 一种由式(I)表示的有色颜料:



式(I)

其中,

R1 选自氢、卤素原子、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、 $-CF_3$ 、 $-COOH$ 、 $-COOCH_3$  和



;

R2、R4 和 R5 独立选自氢、卤素原子、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、 $-CF_3$ 、 $-COOH$  和  $-COOCH_3$ ;

R3 选自氢、卤素原子、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、 $-CF_3$ 、 $-COOH$ 、 $-COOCH_3$ 、 $-SO_2NH-C_6H_5$ 、 $-CONH-C_6H_5$ 、 $-CONH-C_6H_5-CONH_2$  和  $-CONH_2$ ;

R6 和 R7 独立选自氢、卤素原子、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、 $-CF_3$ 、 $-COOH$  和  $-COOCH_3$ , 或者 R6 和 R7 表示形成咪唑啉酮环所需的原子; 和

一种聚合物分散剂，所述聚合物分散剂具有通过连接基共价连接到其聚合物骨架的至少一种侧基发色团，所述侧基发色团的分子量小于所述有色颜料分子量的95%。

## 发明公开

### 定义

[0021] 用于本发明的术语“着色剂”是指染料和颜料。

[0022] 用于本发明的术语“染料”是指在其所应用的介质和相关周围条件下的溶解度为10mg/L以上的着色剂。

[0023] 在DIN 55943中定义的术语“颜料”通过引用结合到本文中，是指在相关周围条件下实际上不溶于应用介质因此溶解度小于10mg/L的着色剂。

[0024] 用于本发明的术语“发色团”是指最大吸收在300nm-2000nm的基团。

[0025] 用于本发明的术语“侧基发色团”是指以聚合物骨架上的侧基形式存在且不是在聚合物骨架本身中的基团或仅以聚合物骨架的端基形式存在的发色团。

[0026] 用于本申请的术语“C.I.”为染料索引的缩写。

[0027] 用于本发明的术语“光化辐射”是指能引发光化学反应的电磁辐射。

[0028] 用于本申请的术语“DP”为聚合度的缩写，即在平均聚合物分子中的结构单元(单体)的数目。

[0029] 用于本申请的术语“PD”为聚合物的多分散性的缩写。

[0030] 用于本发明的术语“分散体”是指至少两种物质的均质混合物，其中的一种称为分散相或胶体，通过称为分散介质的第二种物质以精细分散的状态均匀分布。

[0031] 用于本发明的术语“聚合物分散剂”是指用于促进一种物质在分散介质中的分散体形成和稳定的物质。

[0032] 用于本发明的术语“共聚物”是指聚合物链中有两种以上不同种类的单体的大分子。

[0033] 用于本发明的术语“嵌段共聚物”是指其中单体在链中以较长的交替顺序出现的共聚物。

[0034] 用于本发明的术语“光谱分离系数(spectral separation factor)”是指通过计算最大吸光度  $A_{\max}$ (在波长  $\lambda_{\max}$  下测定)与参比吸光度  $A_{\text{ref}}$ (在较高波长  $\lambda_{\text{ref}}$  下测定)的比率得到的数值。

[0035] 用于本发明的缩写“SSF”是指光谱分离系数。

[0036] 术语“烷基”是指对于烷基中的各种数目的碳原子所有可能的变体,即对于3个碳原子有:正丙基和异丙基;对于4个碳原子有:正丁基、异丁基和叔丁基;对于5个碳原子有:正戊基、1,1-二甲基-丙基、2,2-二甲基丙基和2-甲基-丁基等。

[0037] 术语“酰基”是指-(C=O)-芳基和-(C=O)-烷基。

[0038] 术语“脂族基团”是指饱和的直链、支链和脂环烃基。

[0039] 术语“不饱和的脂族基团”是指包含至少一个双键或叁键的直链、支链和脂环烃基。

[0040] 用于本发明的术语“芳族基团”是指环状共轭碳原子的集合,其特征在于共振能大,例如苯、萘和蒽。

[0041] 术语“脂环烃基”是指不形成芳族基团的环状碳原子的集合,例如环己烷。

[0042] 术语“杂芳族基团”是指其中至少一个环状共轭碳原子被非碳原子(例如氮原子、硫原子、磷原子、硒原子和碲原子)代替的芳族基团。

[0043] 术语“杂环基”是指其中至少一个环状碳原子被氧原子、氮原子、磷原子、硅原子、硫原子、硒原子或碲原子代替的脂环烃基。

### 有色喷墨油墨

[0044] 本发明的有色喷墨油墨包含至少三种组分:(i)有色颜料、

(ii)聚合物分散剂和(iii)分散介质。

[0045] 本发明的有色喷墨油墨还可包含至少一种表面活性剂。

[0046] 本发明的有色喷墨油墨还可包含至少一种抗微生物剂。

[0047] 本发明的有色喷墨油墨还可包含至少一种湿润剂和/或渗透剂。

[0048] 本发明的有色喷墨油墨还可包含至少一种 pH 调节剂。

[0049] 由于湿润剂能减慢油墨的蒸发速率,本发明的有色喷墨油墨可包含至少一种湿润剂以防止堵塞喷嘴。

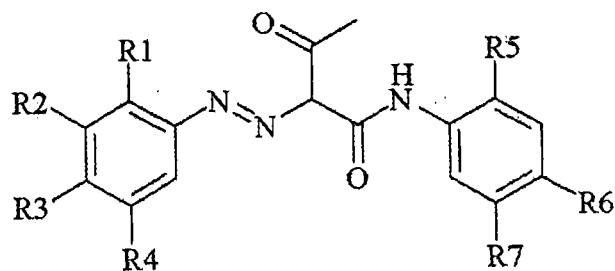
[0050] 在剪切速率为  $100\text{s}^{-1}$  和温度为  $20\text{-}110^\circ\text{C}$  下,优选本发明的有色喷墨油墨的粘度小于  $100\text{mPa}\cdot\text{s}$ ,更优选小于  $30\text{mPa}\cdot\text{s}$ ,最优选小于  $15\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

[0051] 优选本发明的有色喷墨油墨为水性的、溶剂基的或油基的有色喷墨油墨。

[0052] 本发明的有色喷墨油墨可为可固化的且可包含具有不同官能度的单体、低聚物和/或预聚物。可使用包括单-、二-、三-和/或更高官能度的单体、低聚物或预聚物的组合的混合物。引发剂通常引发聚合反应。称为用于引发聚合反应的引发剂的催化剂可包含在可固化的有色喷墨油墨中。所述引发剂可为热引发剂,但优选为光引发剂。比起单体、低聚物和/或预聚物,光引发剂需要较少的能量活化,以形成聚合物。适用于可固化的流体的光引发剂可为 Norrish I 型引发剂、Norrish II 型引发剂或光酸发生剂。

### 有色颜料

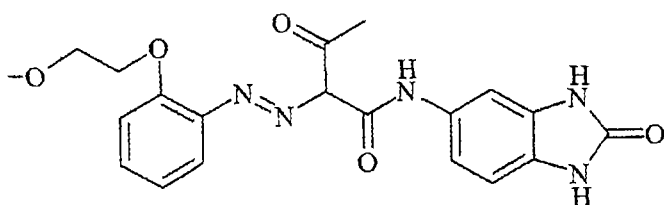
[0053] 本发明的有色喷墨油墨所用的有色颜料由式(I)表示



式(I)

其中,

R1 选自氢、卤素原子、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、 $-CF_3$ 、 $-COOH$ 、 $-COOCH_3$  和



R2、R4 和 R5 独立选自氢、卤素原子、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、 $-CF_3$ 、 $-COOH$  和  $-COOCH_3$ ;

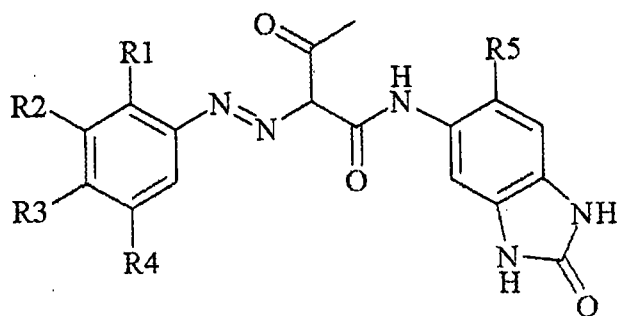
R3 选自氢、卤素原子、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、 $-CF_3$ 、 $-COOH$ 、 $-COOCH_3$ 、 $-SO_2NH-C_6H_5$ 、 $-CONH-C_6H_5$ 、 $-CONH-C_6H_5-CONH_2$  和  $-CONH_2$ ;

R6 和 R7 独立选自氢、卤素原子、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、 $-CF_3$ 、 $-COOH$  和  $-COOCH_3$ , 或者 R6 和 R7 表示形成咪唑啉酮环所需的原子。

[0054] 在一个优选的实施方案中, 式(I)中的 R2 和 R4 为氢。

[0055] 在另一个优选的实施方案中, 本发明的有色喷墨油墨所用的有色颜料由式(I-A)表示

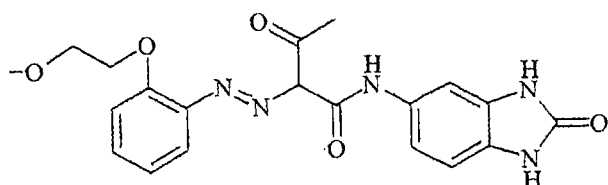




式(I-A)

其中,

R1 选自氢、卤素原子、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOCH}_3$  和



;

R2、R4 和 R5 独立选自氢、卤素原子、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{COOH}$  和  $-\text{COOCH}_3$ ;

R3 选自氢、卤素原子、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{CONH}_2$  和  $-\text{CONH}_2$ ;

[0056] 在一个优选的实施方案中, 式(I-A)中的 R2、R3 和 R5 为氢。

[0057] 在另一个优选的实施方案中, 式(I-A)中的 R4 为  $-\text{COOCH}_3$ 。

[0058] 在另一个优选的实施方案中, 式(I-A)中的 R4 为氢。

[0059] 所述有色颜料可选自 HERBST, Willy 等的 Industrial Organic Pigments, Production, Properties, Applications(工业有机颜料、制备、性能、应用), 第3版, Wiley-VCH, 2004, ISBN 3527305769 所公开的那些颜料。

[0060] 特别优选的颜料为 C.I. 颜料黄 1、2、3、5、6、49、65、73、74、75、97、98、111、116、130 和 213。

[0061] 特别优选的颜料为 C.I.颜料黄 120、151、154、175、180、181 和 194。

[0062] 特别优选的颜料为 C.I.颜料橙 1、36、60、62 和 72。

[0063] 有色喷墨油墨中的颜料颗粒应足够小,使得油墨能自由流过喷墨印刷装置,特别是在喷嘴处能自由流过。还希望使用色强度最大且减慢沉积的小颗粒。

[0064] 有色喷墨油墨中的颜料的平均粒径应为 0.005-15 $\mu\text{m}$ 。平均颜料粒径优选为 0.005-5 $\mu\text{m}$ ,更优选为 0.005-1 $\mu\text{m}$ ,特别优选为 0.005-0.3 $\mu\text{m}$ ,最优选为 0.040-0.150 $\mu\text{m}$ 。可使用较大的颜料粒径,只要能达到本发明目的即可。

[0065] 用于有色喷墨油墨的颜料的量为所述有色喷墨油墨总重量的 0.1-20%重量,优选为 1-10%重量。

### 聚合物分散剂

[0066] 用于本发明的有色喷墨油墨的聚合物分散剂包含一种或多种通过连接基与聚合物骨架相连的侧基发色团。

[0067] 优选用于本发明的有色喷墨油墨的聚合物分散剂的聚合物骨架的聚合度 DP 为 5-1000,更优选为 10-500,最优选为 10-100。

[0068] 优选用于本发明的有色喷墨油墨的聚合物分散剂的数均分子量  $M_n$  为 500-30000,更优选为 1500-10000。

[0069] 优选聚合物分散剂的聚合物分散度 PD 小于 2,更优选小于 1.75,最优选小于 1.5。

[0070] 用于有色喷墨油墨的聚合物分散剂的量为所述颜料重量的 5-600%重量,优选为 10-100%重量。

### 聚合物骨架

[0071] 用于本发明的有色喷墨油墨的聚合物分散剂的聚合物骨架需要使聚合物分散剂与分散介质之间相容。

[0072] 不需要聚合物骨架对颜料具有亲和力。例如用于水性喷墨油墨的分散剂的聚合物骨架可为丙烯酸单体的均聚物。均聚物通常不能分散颜料，但存在与颜料类似的侧基发色团确保在聚合物分散剂与颜料表面之间具有足够的亲和力。

[0073] 聚合物骨架还可为统计共聚物、嵌段共聚物、接枝共聚物、梳形聚合物或交替共聚物。同样适合用作聚合物骨架的为MATYJASZEWSKI, K.等在Atom Transfer Radical Polymerization(原子转移自由基聚合), Chem. Reviews 2001, 第101卷, 第2921-2990页中所公开的梯度共聚物。有时可包括对颜料表面具有高亲和力的各种单体, 以提高油墨的某些性能, 例如分散稳定性。例如用于水性喷墨油墨的分散剂的聚合物骨架可包含疏水单体, 以提高聚合物分散剂对颜料表面的亲和力。但是在提高对颜料表面的亲和力时, 应注意有足够的聚合物骨架伸出, 使颜料颗粒与分散介质相容。

[0074] 发现在水性喷墨油墨中使用接枝链为甲氧基聚乙二醇(MPEG)的接枝共聚物是非常有利的。发现对于溶剂基的喷墨油墨, 使用聚酯接枝链是非常有利的。优选的MPEG大分子单体为BISOMER™ MPEG 350MA(甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯), 得自LAPORTE INDUSTRIES LTD。

[0075] 非水性喷墨油墨中聚酯的优选接枝链衍生自 $\delta$ -戊内酯、 $\epsilon$ -己内酯和/或 $C_1$ 至 $C_4$ 烷基取代的 $\epsilon$ -己内酯。通过在分散剂的聚合物骨架中聚酯-OH链与例如丙烯酸单体的羧酸基团的CDI偶合, 可将接枝链引入聚合物分散剂。然而观察到, 通过自由基聚合接枝, 其中已偶合到丙烯酸单体的羧酸基团的聚酯链用作大分子单体, 不仅得到较佳分散品质和喷墨油墨稳定性, 而且由需要较少纯化的较为再现的聚合物分散剂合成法达到。

[0076] 发现对于含有包含单体和/或低聚物或由单体和/或低聚物组成的分散介质的可辐射固化的油墨, 在分散介质中具有良好溶解性的许多聚合物/共聚物适用于聚合物分散剂的聚合物骨架。

[0077] 优选共聚物骨架由不多于 2 种或 3 种单体组成。

[0078] 用于制备用于本发明的有色喷墨油墨的聚合物分散剂的单体和/或低聚物可为在 Polymer Handbook(聚合物手册), 第 1 + 2 卷, 第 4 版, J. BRANDRUP 等编辑, Wiley-Interscience, 1999 中所述的任何单体和/或低聚物。

[0079] 合适的单体的实例有: 丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、丙烯酸酰氧基苯甲酸和甲基丙烯酸酰氧基苯甲酸(或其盐)、马来酸酐; (甲基)丙烯酸烷基酯(直链、支链和环烷基), 例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸环己酯和(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯; (甲基)丙烯酸芳基酯, 例如(甲基)丙烯酸苄酯和(甲基)丙烯酸苯酯; (甲基)丙烯酸羟烷基酯, 例如(甲基)丙烯酸羟乙酯和(甲基)丙烯酸羟丙酯; 含有其他类型的官能团(例如环氧乙烷、氨基、氟、聚环氧乙烷、磷酸酯-取代的)的(甲基)丙烯酸酯, 例如(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、丙烯酸三氟乙酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯和三丙二醇(甲基)丙烯酸酯磷酸酯; 烯丙基衍生物, 例如烯丙基缩水甘油基醚; 苯乙烯类化合物(styrenics), 例如苯乙烯、4-甲基苯乙烯、4-羟基苯乙烯和 4-乙酰氧基苯乙烯; (甲基)丙烯腈; (甲基)丙烯酰胺(包括 N-单和 N,N-二取代的), 例如 N-苄基(甲基)丙烯酰胺; 顺丁烯二酰亚胺, 例如 N-苄基顺丁烯二酰亚胺、N-苄基顺丁烯二酰亚胺和 N-乙基顺丁烯二酰亚胺; 乙烯基衍生物, 例如乙烯基己内酰胺、乙烯基吡咯烷酮、乙烯基咪唑、乙烯基萘和乙烯基卤化物; 乙烯基醚, 例如乙烯基甲基醚; 和羧酸的乙烯基酯, 例如乙酸乙烯酯和丁酸乙烯酯。

### 连接基

[0080] 侧基发色团通过连接基与聚合物骨架相连。所述连接基包含至少一个碳原子、一个氮原子、一个氧原子、一个磷原子、一个硅原子、一个硫原子、一个硒原子或一个碲原子。

[0081] 优选连接基的分子量小于侧基发色团的分子量,更优选连接基的分子量小于侧基发色团的分子量的 80%(smaller than 80% than), 最优选连接基的分子量小于侧基发色团的分子量的 50%。

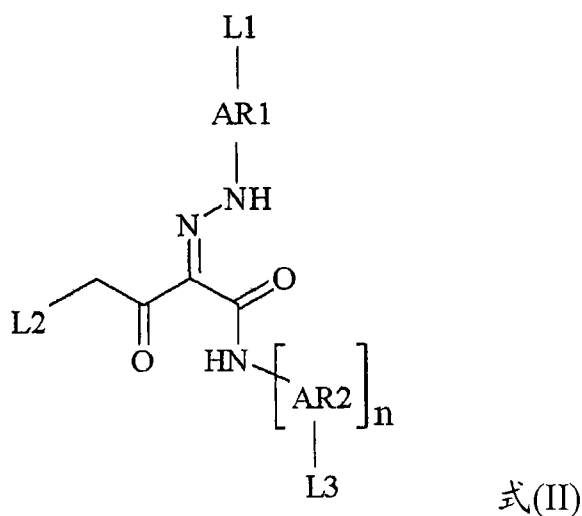
[0082] 在一个实施方案中,连接基为使用具有活性基团的发色团改性聚合物/共聚物的结果。在发色团上的合适的活性基团包括巯基、伯或仲氨基、羧酸基或其盐、羟基、异氰酸酯基和环氧基。通过发色团与聚合物骨架反应形成的典型的共价键包括酰胺、酯、氨基甲酸酯、醚和硫醚。

[0083] 在另一个实施方案中,通过聚合物骨架的单体与包含发色团的单体共聚制备聚合物分散剂。在这种情况下,连接基已存在于单体中。该聚合方法的优点在于可控性非常好地设计用于宽范围的分散介质的聚合物分散剂。由于其溶解性低,包含完整有色颜料的单体作为发色团的问题在于聚合物分散剂的合成以及聚合物分散剂对于宽范围的分散介质和颜料的适用性。

### 侧基发色团

[0084] 用于本发明的有色喷墨油墨的聚合物分散剂的侧基发色团与有色喷墨油墨的有色颜料非常类似,其分子量小于有色颜料分子量的 90%, 优选小于 85%, 更优选小于 75%, 最优选小于 65%。

[0085] 聚合物分散剂的侧基发色团可由式(II)表示:



其中，

L1、L2 或 L3 中的一个为所述连接基，且选自脂族基团、取代的脂族基团、不饱和的脂族基团和取代的不饱和脂族基团；

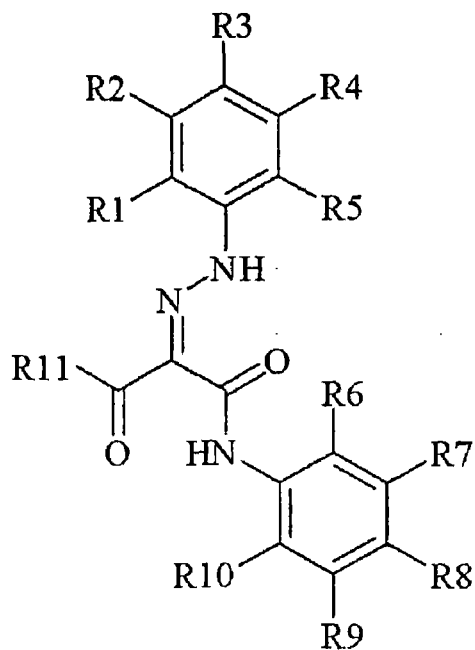
L1、L2 和/或 L3 如果不表示所述连接基，则独立选自氢、烷基、烯基、烷氧基、羧酸基、酯基、酰基、硝基和卤素；

AR1 和 AR2 表示芳族基团；并且

n 表示整数 0 或 1。

[0086] 式(II)的侧基发色团中的连接基 L1 和 L3 由聚合物骨架与芳族基团的第一个原子之间的所有原子组成，侧基发色团通过其连接到聚合物骨架上。式(II)的侧基发色团中的连接基 L2 由聚合物骨架与直接连接到式(II)的侧基发色团中的 L2 和 N-乙酰乙酰苯胺的羰基的碳原子之间的所有原子组成。

[0087] 在一个优选的实施方案中，聚合物分散剂的侧基发色团可由式(III)表示：



式(III)

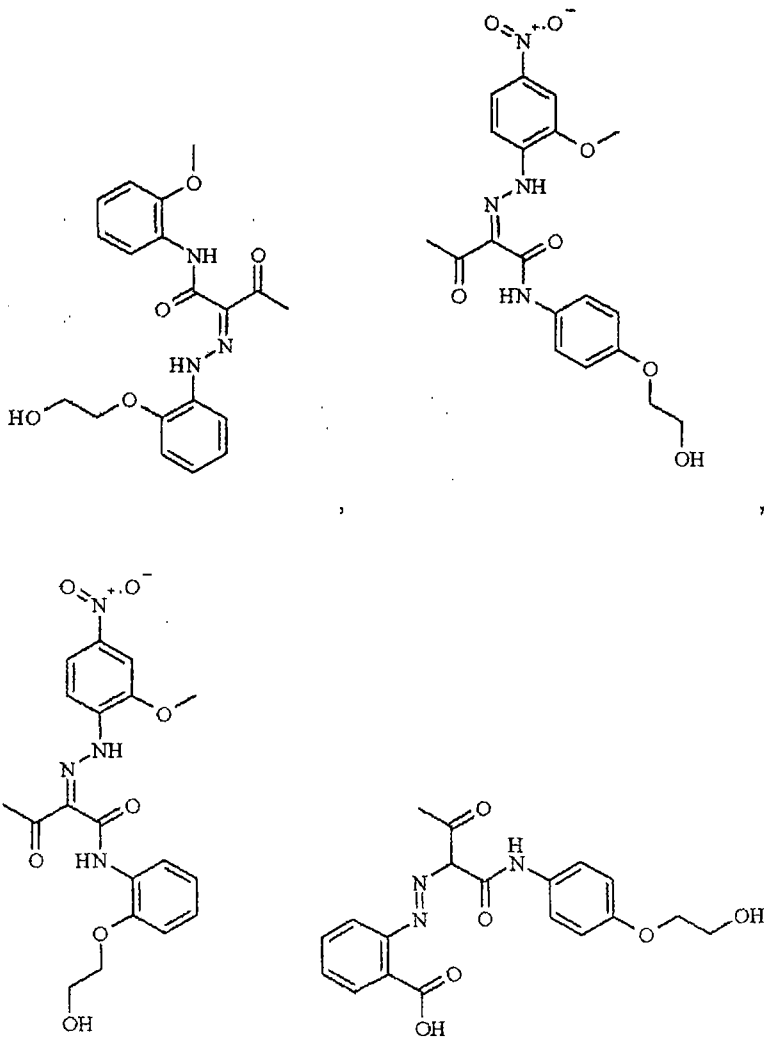
其中，

R1-R11 中的一个为与所述聚合物骨架形成共价键的所述连接基；

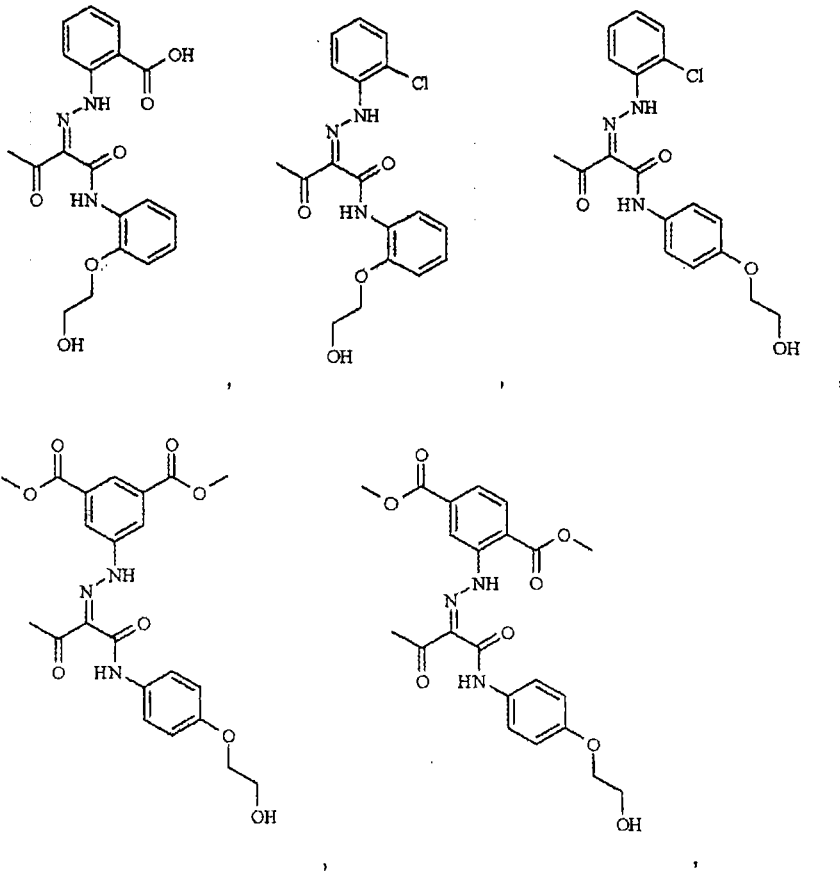
R1-R11 如果不表示所述连接基，则独立选自氢、烷基、烯基、烷氧基、醇基、羧酸基、酯基、酰基、硝基和卤素；或者

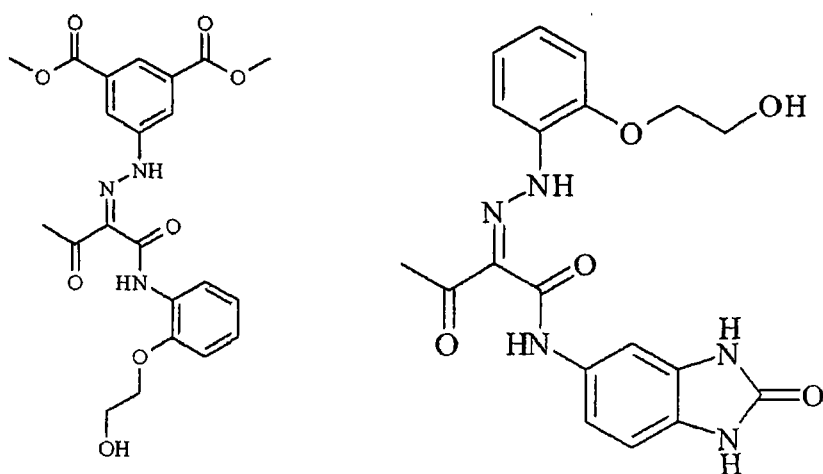
R7 和 R8 可一起形成杂环。优选由 R7 和 R8 形成的杂环为咪唑啉酮或 2,3-二羟基吡嗪，因此在式(III)中分别形成苯并咪唑啉酮环和 2,3-二羟基喹啉环。

[0088] 由式(III)表示的具有未反应连接基的侧基发色团的适合实例包括：

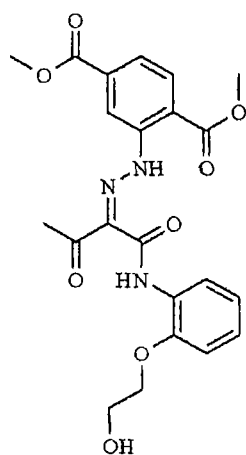








和



[0089] 侧基发色团优选基于聚合物骨架的单体单元以 1-30%存在，更优选以 5-20%存在。含有均聚物或统计共聚物作为聚合物骨架、多于 45%的聚合物骨架的单体单元具有侧基发色团的聚合物分散剂的问题在于聚合物分散剂在分散介质中的溶解性，和由于分散剂在颜料表面上展开(go flat)引起的分散性能劣化。但是，在使用充分限定的(well-defined)嵌段共聚物时，可得到含有 50%的聚合物骨架的单体单元具有侧基发色团的良好分散体。这种充分限定的嵌段共聚物优选具有至少一个不包含侧基发色团的嵌段。

[0090] 在某些情况下，可通过增加聚合物分散剂中侧基发色团的数目来进一步改善本发明的颜料的分散稳定性。在一个优选的实施方案中，两个、三个或更多的侧基发色团互相邻近地位于聚合物骨架上。

邻近是指优选在两个侧基发色团之间少于 50 个单体单元，更优选少于 20 个单体单元，最优选少于 10 个单体单元。认为通过更多的侧基发色团改善分散稳定性是由于侧基发色团与颜料表面的结合和移除的动态特性。通过增加侧基发色团的数目，预期降低所有的侧基发色团同时处于“移除状态”的可能性。

## 合成

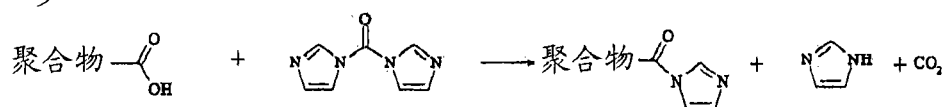
[0091] 所述聚合方法可为缩聚(其中通过消除小分子例如水或甲醇完成链增长)或加聚(其中不失去其他物质形成聚合物)。可根据任何常规的方法例如本体聚合和半连续聚合进行单体的聚合。

[0092] 优选通过可控的自由基聚合(CRP)技术进行合成。合适的聚合技术包括 ATRP(原子转移自由基聚合)、RAFT(可逆的加成-断裂链转移聚合)、MADIX(可逆的加成-断裂链转移法, 使用转移活性黄原酸酯)、催化链转移(例如使用钴络合物)、GTP(基团转移聚合)或硝基氧(nitroxide)(例如 TEMPO)介导的聚合。

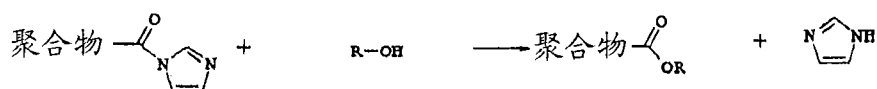
[0093] 在一个实施方案中, 通过使用发色团后聚合改性制备用于本发明的有色喷墨油墨的聚合物分散剂。发色团与聚合物分散剂的聚合物骨架共价相连。所述后聚合改性可为任何合适的反应, 例如酯化反应。

[0094] 可使用  $N,N'$ -羰基二咪唑(CDI)进行适用于后聚合改性的酯化反应。第一步, 使用 CDI 活化聚合物的羧基部分, 形成中间体咪唑, 随后使用具有活性羟基的发色团酯化。当  $CO_2$  脱气停止时, 第一步完成。合成流程如下, R 表示发色团:

第一步



第二步

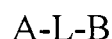


可通过酸化用于沉淀聚合物的含水介质除去反应的副产物(水解剩余的已活化的酯并质子化保留在水中的咪唑,采用这种方式使副产物从聚合物中分离)。如果最终改性的聚合物为水溶性的(例如丙烯酸的改性均聚物),可进行渗析以纯化聚合物。

[0095] 在另一个实施方案中,通过与包含发色团的单体共聚制备用于本发明的有色喷墨油墨的聚合物分散剂。发现包含发色团的颜料基单体在自由基存在下是稳定的。在一个反应器聚合反应中用于制备统计共聚物的传统的自由基聚合(FRP)技术和用于制备嵌段共聚物的 ATRP 可用于制备用于本发明的聚合物分散剂。

### 含有发色团的单体

[0096] 用于制备用于本发明的有色喷墨油墨的聚合物分散剂的含有发色团的单体可用以下通式表示:



其中,

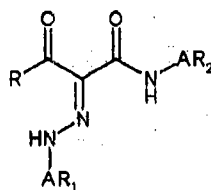
A 表示可聚合的官能团,优选烯属不饱和可聚合的官能团;

L 表示二价连接基; 和

B 表示发色团。

[0097] 在一个优选的实施方案中,所述烯属不饱和可聚合的基团选自苯乙烯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、顺丁烯二酰亚胺、乙烯基酯和乙烯基醚。

[0098] 含有发色团的单体可用式(GEN-I)表示:



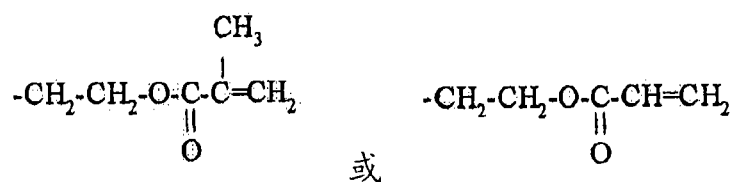
式(GEN-I)

其中,

AR<sub>1</sub> 和 AR<sub>2</sub> 表示取代或未取代的芳族基团, 而 R 表示取代或未取代的脂族基团, 条件是 R、AR<sub>1</sub> 和 AR<sub>2</sub> 中的一个具有含有可聚合的官能团(优选烯属不饱和可聚合的官能团)的取代基。

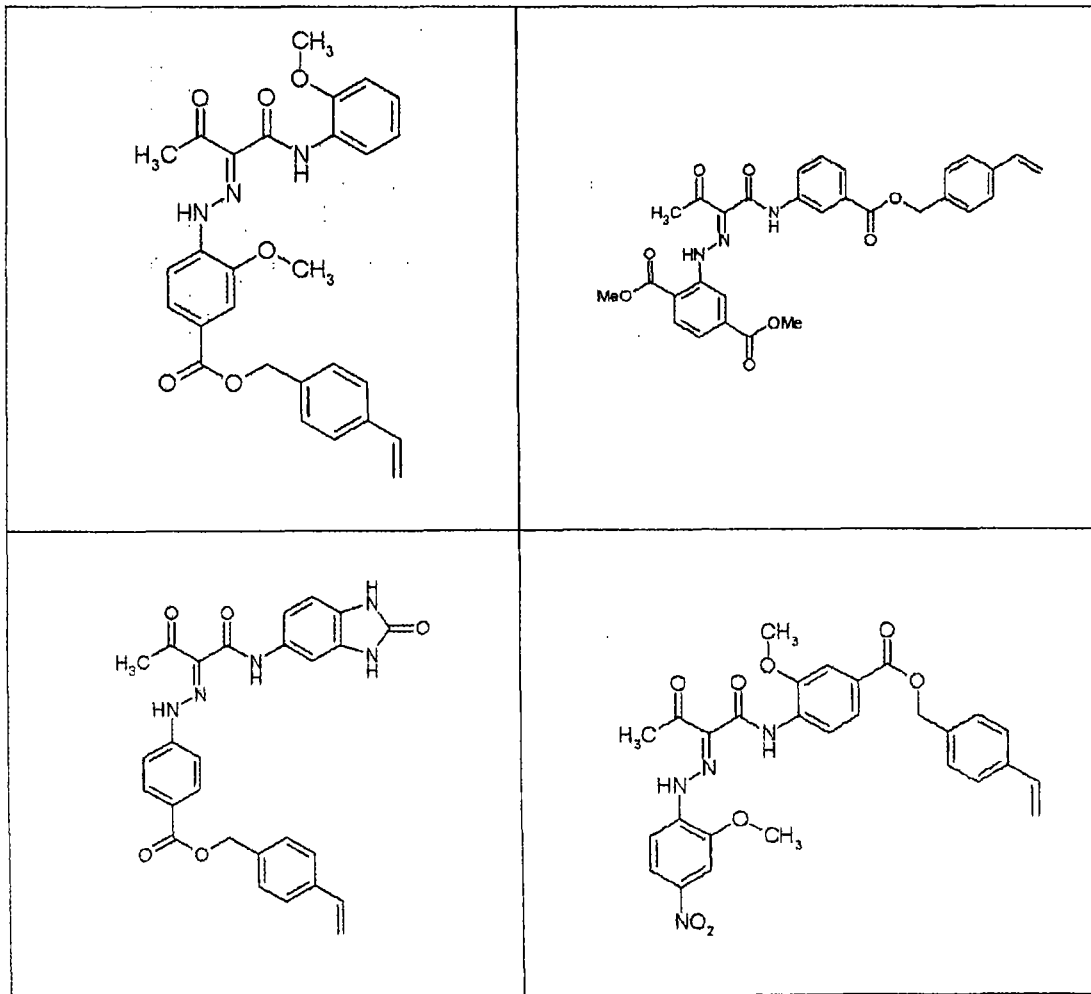
[0099] 在一个实施方案中, 用烷基(优选甲基或乙基)代替式(GEN-I)的 AR<sub>2</sub>。

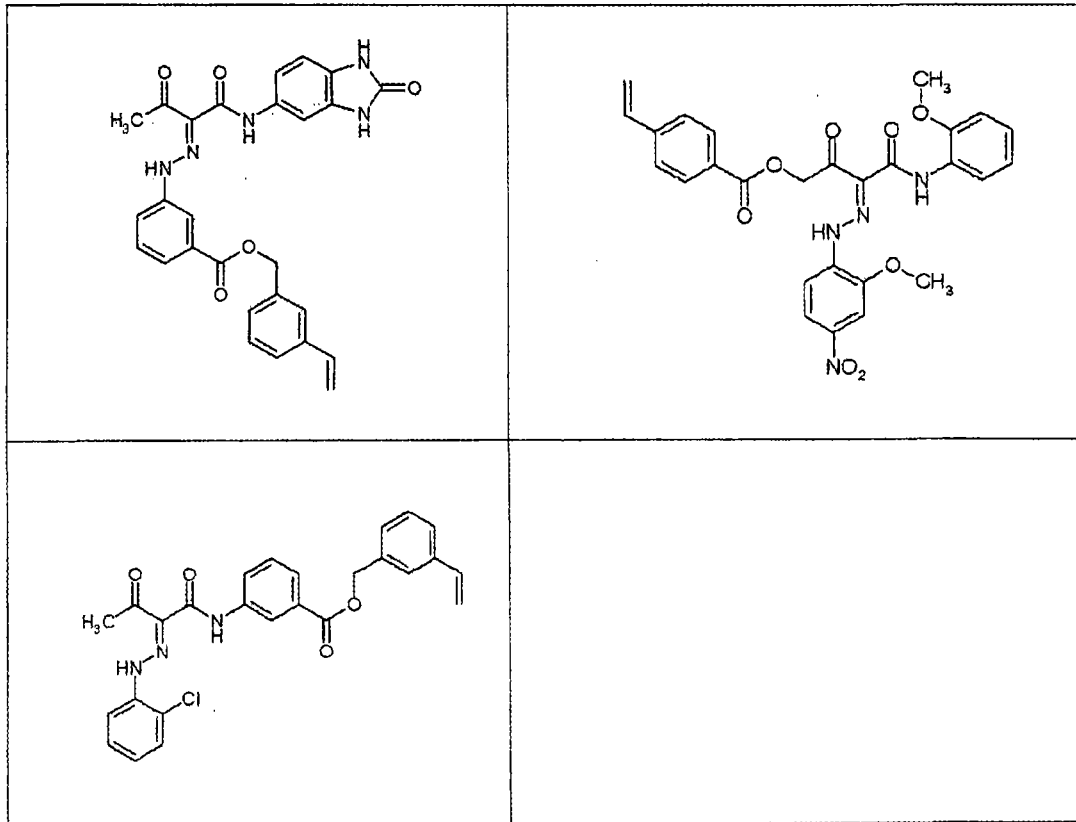
[00100] 在另一个实施方案中, 用含有可聚合的官能团(优选烯属不饱和可聚合的官能团)的脂族取代基代替式(GEN-I)的 AR<sub>2</sub>。优选该脂族烯属不饱和可聚合的官能团用下式表示:



[0101] 式(GEN-I)的合适的单体包括表 1 中所公开的单体: 苯乙烯衍生物、表 2 中所公开的单体: (甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酰胺衍生物和表 3 中所公开的单体: 其他可聚合的衍生物。

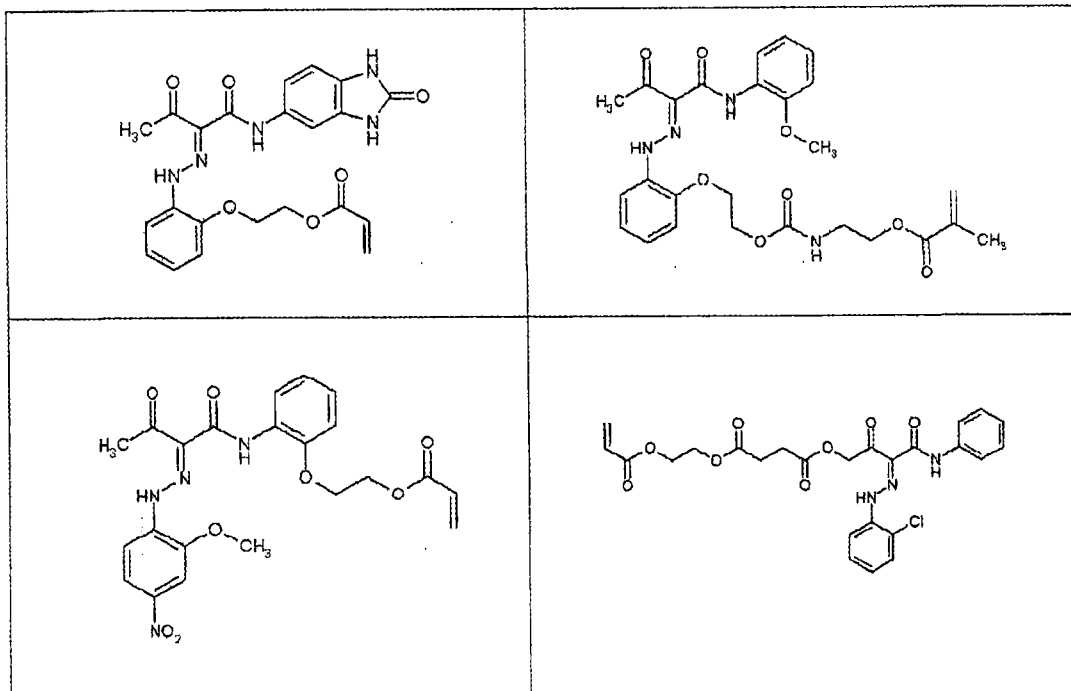
表1

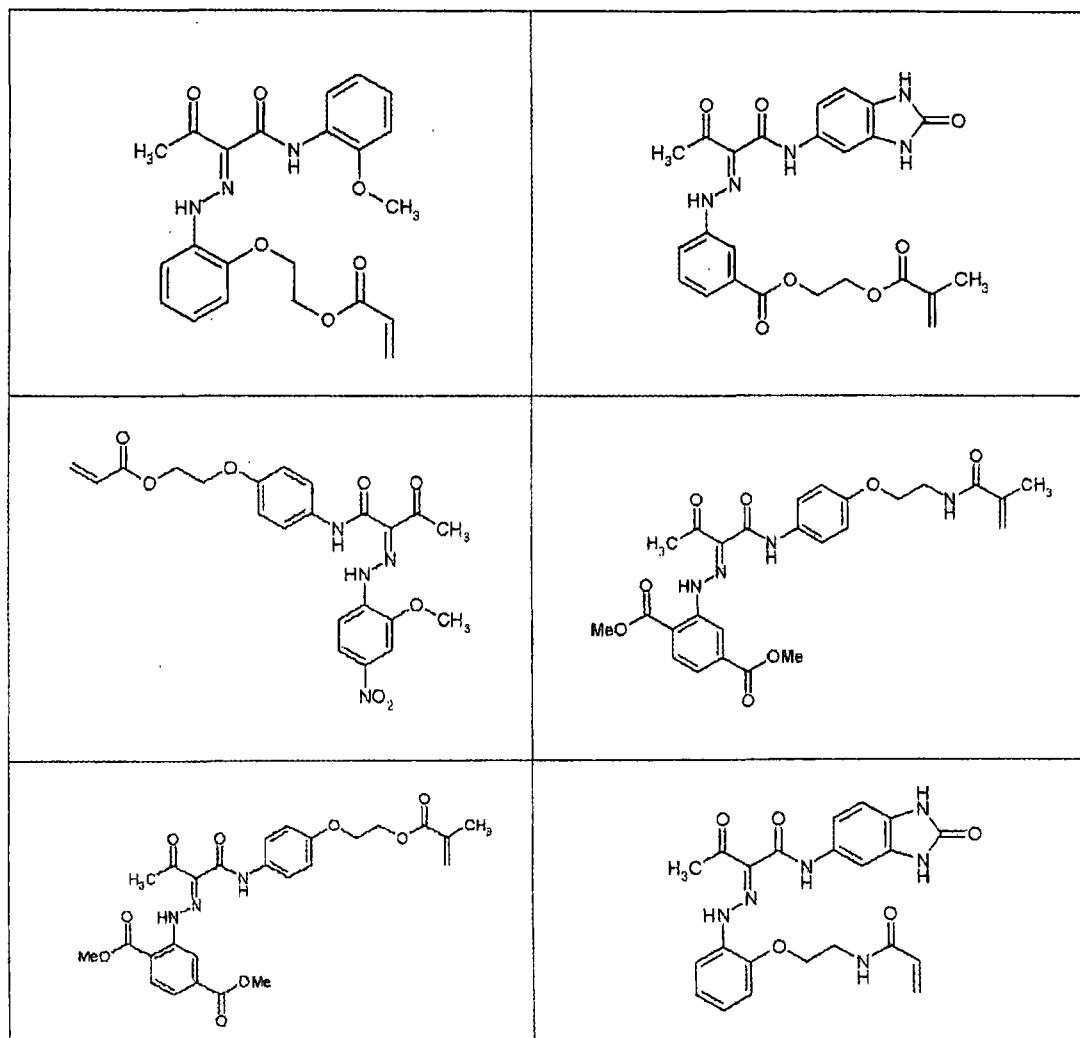




[0102]

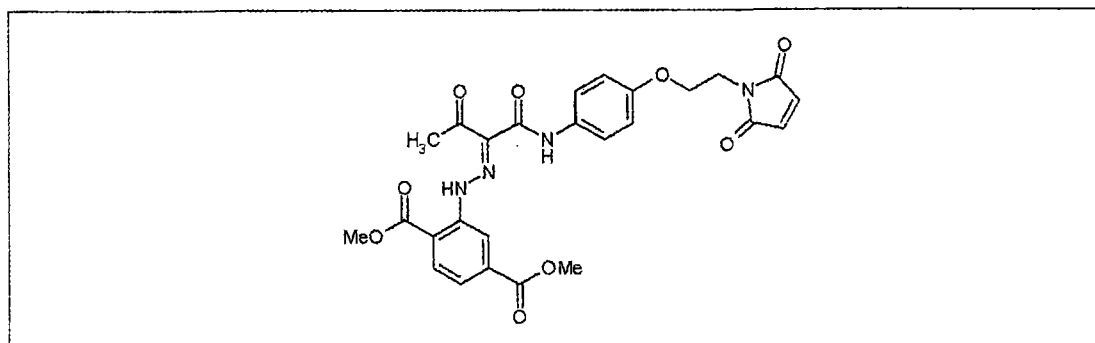
表 2



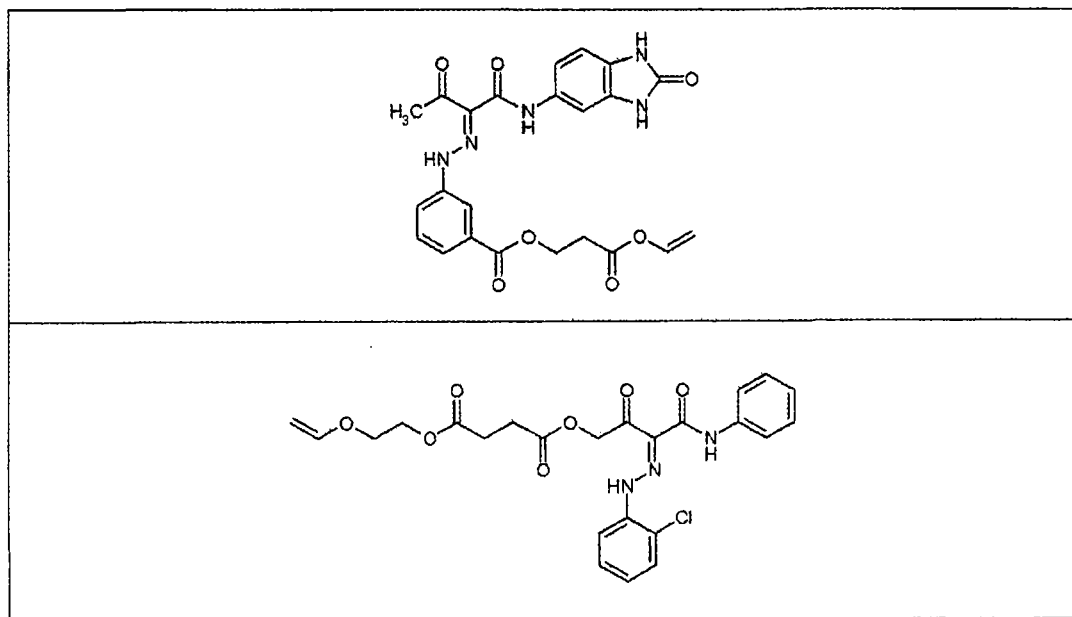


[0103]

表 3







### 分散介质

[0104] 用于本发明的有色喷墨油墨的分散介质为液体。所述分散介质可由水和/或有机溶剂组成。

[0105] 如果有色喷墨油墨为可固化的有色喷墨油墨，则可用一种或多种单体和/或低聚物代替水和/或有机溶剂，制得液体分散介质。有时最好可加入少量有机溶剂，以促进分散剂的溶解。有机溶剂的含量应小于所述有色喷墨油墨总重量的 20%重量。

[0106] 合适的有机溶剂包括醇、芳烃、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。合适的芳烃包括甲苯和二甲苯。合适的酮包括甲乙酮、甲基异丁基酮、2,4-戊二酮和六氟丙酮。还可使用乙二醇、乙二醇醚、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺。

[0107] 合适的单体和低聚物可见 Polymer Handbook(聚合物手册), 第 1+2 卷, 第 4 版, J. BRANDRUP 等编辑, Wiley-Interscience, 1999。

[0108] 适用于可固化的有色喷墨油墨的单体的实例有：丙烯酸、

甲基丙烯酸、马来酸(或其盐)、马来酸酐; (甲基)丙烯酸烷基酯(直链、支链和环烷基), 例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸环己酯和(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯; (甲基)丙烯酸芳基酯, 例如(甲基)丙烯酸苄酯和(甲基)丙烯酸苯酯; (甲基)丙烯酸羟烷基酯, 例如(甲基)丙烯酸羟乙酯和(甲基)丙烯酸羟丙酯; 含有其他类型的官能团(例如环氧乙烷、氨基、氟、聚环氧乙烷、磷酸酯-取代的)的(甲基)丙烯酸酯, 例如(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、丙烯酸三氟乙酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯和三丙二醇(甲基)丙烯酸酯磷酸酯; 烯丙基衍生物, 例如烯丙基缩水甘油基醚; 苯乙烯类化合物, 例如苯乙烯、4-甲基苯乙烯、4-羟基苯乙烯和 4-乙酰氧基苯乙烯; (甲基)丙烯腈; (甲基)丙烯酰胺(包括 N-单和 N,N-二取代的), 例如 N-苄基(甲基)丙烯酰胺; 顺丁烯二酰亚胺, 例如 N-苄基顺丁烯二酰亚胺、N-苄基顺丁烯二酰亚胺和 N-乙基顺丁烯二酰亚胺; 乙烯基衍生物, 例如乙烯基己内酰胺、乙烯基吡咯烷酮、乙烯基咪唑、乙烯基萘和乙烯基卤化物; 乙烯基醚, 例如乙烯基甲基醚; 和羧酸的乙烯基酯, 例如乙酸乙烯酯和丁酸乙烯酯。

[0109] 还可使用单体、低聚物和/或预聚物的组合。所述单体、低聚物和/或预聚物可具有不同的官能度, 且可使用包括单-、二-、三-和更高官能度的单体、低聚物和/或预聚物的组合的混合物。

[0110] 对于油基喷墨油墨, 分散介质可为任何适用的油, 包括芳族油、石蜡油、萃取的石蜡油、环烷油、萃取的环烷油、加氢处理的轻油或重油、植物油和衍生物及其混合物。石蜡油可为正链烷类型(辛烷和更高级烷烃)、异链烷类型(异辛烷和更高级异烷烃)和环烷类型(环辛烷和更高级环烷烃)及石蜡油的混合物。

### 表面活性剂

[0111] 本发明的有色喷墨油墨可包含至少一种表面活性剂。所述表面活性剂可为阴离子、阳离子、非离子或两性离子的, 且通常加入

的总量小于所述有色喷墨油墨总重量的 20%，特别是总量小于所述有色喷墨油墨总重量的 10%。

[0112] 适用于本发明的有色喷墨油墨的表面活性剂包括脂肪酸盐、高级醇的酯盐、烷基苯磺酸盐、磺基琥珀酸酯盐和高级醇的磷酸酯盐(例如十二烷基苯磺酸钠和二辛基磺基琥珀酸钠)、高级醇的环氧乙烷加成物、烷基酚的环氧乙烷加成物、多元醇脂肪酸酯的环氧乙烷加成物和乙炔乙二醇(acetylene glycol)及其环氧乙烷加成物(例如聚氧乙烯壬基苯基醚和 SURFYNOL™104、104H、440、465 和 TG, 得自 AIR PRODUCTS & CHEMICALS INC.)。

### 抗微生物剂

[0113] 适用于本发明的有色喷墨油墨的抗微生物剂包括脱氢乙酸钠、2-苯氧基乙醇、苯甲酸钠、吡啶硫酮钠(sodium pyridinethion-1-oxide)、对-羟基苯甲酸乙酯和 1,2-苯并异噻唑啉-3-酮及其盐。

[0114] 优选的抗微生物剂为 Bronidox™(得自 HENKEL)和 Proxel™ GXL(得自 AVECIA)。

[0115] 优选抗微生物剂加入的量各自为所述有色喷墨油墨总重量的 0.001-3%，更优选为 0.01-1.00%。

### pH 调节剂

[0116] 本发明的有色喷墨油墨可包含至少一种 pH 调节剂。合适的 pH 调节剂包括 NaOH、KOH、 $\text{NEt}_3$ 、 $\text{NH}_3$ 、HCl、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  和(聚)链烷醇胺例如三乙醇胺和 2-氨基-2-甲基-1-丙醇。优选的 pH 调节剂为 NaOH 和  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。

### 湿润剂/渗透剂

[0117] 合适的湿润剂包括三醋精、N-甲基-2-吡咯烷酮、甘油、脲、硫脲、亚乙基脲、烷基脲、烷基硫脲、二烷基脲和二烷基硫脲、

二醇包括乙二醇、丙二醇、丙三醇、丁二醇、戊二醇和己二醇；各种二醇，包括丙二醇、聚丙二醇、乙二醇、聚乙二醇、二甘醇、四甘醇及其混合物和衍生物。优选的湿润剂为三甘醇单丁基醚、甘油和 1,2-己二醇。优选加至喷墨油墨制剂的湿润剂的量为制剂重量的 0.1-40%，更优选为制剂重量的 0.1-10%，最优选为制剂重量的约 4.0-6.0%。

### 制备有色喷墨油墨

[0118] 可在聚合物分散剂存在下，通过将颜料在分散介质中沉淀或研磨来制备本发明的有色喷墨油墨。

[0119] 混合装置可包括加压捏合机、敞开式捏合机、行星式混合机、溶解器和 Dalton Universal 混合机。合适的研磨和分散装置为球磨、珠磨、胶体磨、高速分散器、双辊、珠磨机、调油器和三辊。还可使用超声能制备分散体。

[0120] 许多不同类型的物质可用作研磨介质，例如玻璃、陶瓷、金属和塑料。在一个优选的实施方案中，研磨介质可包括颗粒，优选基本为球形，例如基本由聚合物树脂或钷稳定的锆珠组成的珠粒。

[0121] 在混合、研磨和分散过程中，优选在冷却下进行每一过程，以防止热量累积。

[0122] 在混合、研磨和分散过程中，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喷墨油墨，尽可能在基本排除光化辐射的光条件下进行。

[0123] 本发明的喷墨油墨可包含多于一种颜料，可使用用于每一种颜料的单独的分散体来制备喷墨油墨，或者可将几种颜料混合并共研磨，以制备分散体。

[0124] 可以连续、间歇或半间歇模式进行分散过程。

[0125] 根据具体的材料和预期的应用，研磨物(mill grind)的各组分的优选的量和比率可在宽范围内变化。研磨混合物的内含物包括研磨物和研磨介质。研磨物包括颜料、聚合物分散剂和液体载体例如水。

对于喷墨油墨，除研磨介质以外，颜料通常以 1-50% 的重量存在于研磨物中。颜料与聚合物分散剂的重量比为 20:1-1:2。

[0126] 研磨时间可在宽范围内变化并取决于所选的颜料、机械方式和停留条件、初始和所需的最终粒径等。在本发明中，可制备平均粒径小于 100nm 的颜料分散体。

[0127] 在研磨完成后，使用常规的分离技术(例如过滤、通过筛目筛分等)将研磨介质从已研磨的粒状产物中分离(为干燥的或液体分散体形式)。通常将筛置于研磨机例如珠磨机中。优选通过过滤从研磨介质中分离已研磨的颜料浓缩物。

[0128] 通常希望制备浓研磨物形式的喷墨油墨，随后稀释至用于喷墨印刷体系的适当的浓度。该技术使得所述设备能制备更多的有色油墨。通过稀释，将喷墨油墨调节至用于具体应用所需的粘度、表面张力、颜色、色调、饱和密度和印刷区域覆盖度。

### 光谱分离系数

[0129] 发现光谱分离系数 SSF 为可表征有色喷墨油墨的非常好的量度，这是由于光谱分离系数考虑了与光吸收有关的性能(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)以及与分散品质和稳定性有关的性能。

[0130] 在较高波长下测定吸光度说明吸收谱图的形状。可基于溶液中的固体颗粒诱导的光散射现象评价分散品质。当以透射方式测定时，颜料油墨中的光散射可以较高波长下的吸光度比实际颜料的吸光度峰值增加来检测。可通过比较热处理(例如于 80°C 下热处理一周)前后的 SSF 评价分散稳定性。

[0131] 记录油墨溶液或在底材上喷射的图像的谱图数据并比较最大吸光度与在较高参比波长  $\lambda_{\text{ref}}$  下的吸光度计算油墨的光谱分离系数 SSF。光谱分离系数用最大吸光度  $A_{\max}$  与在参比波长下的吸光度  $A_{\text{ref}}$  的比率来计算。

$$SSF = \frac{A_{\max}}{A_{\text{ref}}}$$

[0132] SSF 为用于设计具有宽范围色域(colour gamut)的喷墨油墨套装的优异的工具。通常现在市售可得的喷墨油墨套装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在可见光谱内得到完全的吸收,例如在各种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很平常。

## 实施例

### 材料

[0133] 除非另外说明,否则用于以下实施例的所有物质容易地得自标准来源,例如 Aldrich Chemical Co.(Belgium)和 Acros(Belgium)。

使用的水为去离子水。

[0134] SMA 1000P 为苯乙烯马来酸酐交替共聚物,得自 ATOFINA。

化合物 AB 为 5-氨基-苯并咪唑酮,得自 ACROS。

Joncryl™ 678 为苯乙烯丙烯酸共聚物,得自 JOHNSON POLYMER。

Raney Nickel™ 为得自 DEGUSSA 的催化剂(catalysator)。

WAKO V-601 为 2,2'-偶氮二异丁酸二甲酯,得自 Wako Pure Chemical Industries, Ltd.。

MSTY 或  $\alpha$ -甲基苯乙烯二聚物为 2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯,得自 Goi Chemical Co., Ltd.。

AA 为丙烯酸,得自 ACROS。

MAA 为甲基丙烯酸,得自 ACROS。

BA 为丙烯酸丁酯,得自 ACROS。

EHA 为丙烯酸 2-乙基己酯,得自 ACROS。

STY 为苯乙烯，得自 ACROS。

Proxel™ Ultra 5 得自 AVECIA。

甘油得自 ACROS。

1,2-丙二醇得自 CALDIC CHEMIE NV。

Surfynol™ 104H 得自 AIR PRODUCTS & CHEMICALS INC。

PY74 为 C.I.颜料黄 74 的缩写，其中使用 Hansa™ Brilliant Yellow 5GX03，得自 Clariant。

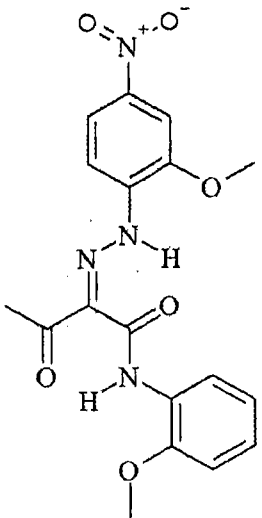
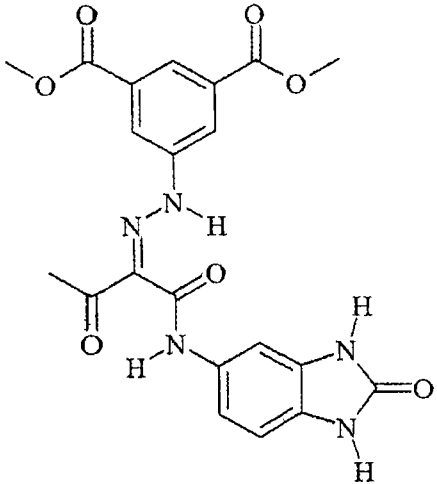
PY120 为 C.I.颜料黄 120 的缩写，其中使用 Novoperm™ Yellow H2G，得自 Clariant。

PY151 为 C.I.颜料黄 151 的缩写，其中使用 Hostaperm™ yellow H4G，得自 Clariant。

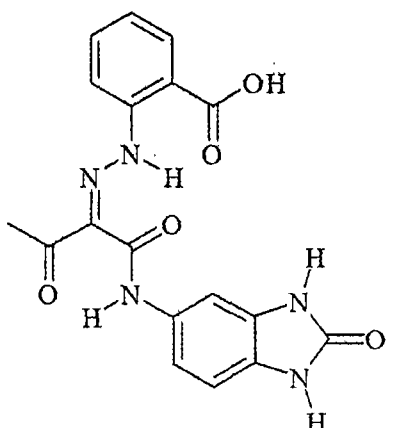
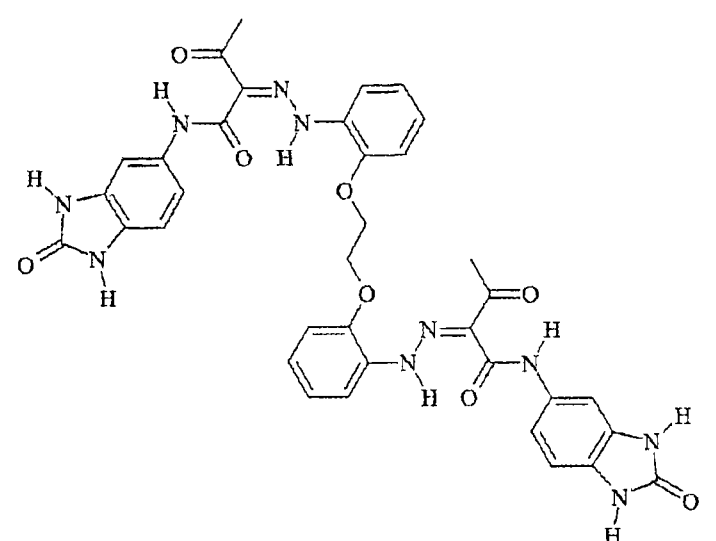
PY180 为 C.I.颜料黄 180 的缩写，其中使用 Toner™ Yellow HG，得自 Clariant。

[0135] 使用的有色颜料的化学结构列于表 4 中。

表 4

PY74	 <p>The chemical structure of PY74 consists of a central pyrazole ring. One nitrogen of the pyrazole is bonded to a hydrogen atom and a carbonyl group (C=O). The other nitrogen is bonded to a hydrogen atom and a carbonyl group (C=O). The carbonyl carbon is bonded to a methyl group (CH<sub>3</sub>) and a nitrogen atom. This nitrogen atom is bonded to a hydrogen atom and a benzene ring. The benzene ring has a methoxy group (-OCH<sub>3</sub>) at the para position. The pyrazole ring is also bonded to a benzene ring. This benzene ring has a nitro group (-NO<sub>2</sub>) at the para position and a methoxy group (-OCH<sub>3</sub>) at the meta position.</p>
PY120	 <p>The chemical structure of PY120 consists of a central pyrazole ring. One nitrogen of the pyrazole is bonded to a hydrogen atom and a carbonyl group (C=O). The other nitrogen is bonded to a hydrogen atom and a carbonyl group (C=O). The carbonyl carbon is bonded to a methyl group (CH<sub>3</sub>) and a nitrogen atom. This nitrogen atom is bonded to a hydrogen atom and a benzene ring. The benzene ring has a methoxy group (-OCH<sub>3</sub>) at the para position. The pyrazole ring is also bonded to a benzene ring. This benzene ring has a methoxy group (-OCH<sub>3</sub>) at the para position and a methoxy group (-OCH<sub>3</sub>) at the meta position.</p>



PY151	
PY180	

## 测定方法

### 1. 测定 SSF

[0136] 记录油墨溶液的谱图数据并比较最大吸光度与在参比波长下的吸光度来计算油墨的光谱分离系数 SSF。该参比波长的选择取决于使用的颜料:

- 如果有色油墨的最大吸光度  $A_{\max}$  在 400-500nm 之间, 则吸光度  $A_{\text{ref}}$  必须在 600nm 的参比波长下测定,

- 如果有色油墨的最大吸光度  $A_{\max}$  在 500-600nm 之间, 则吸光度  $A_{\text{ref}}$  必须在 650nm 的参比波长下测定,

●如果有色油墨的最大吸光度  $A_{\max}$  在 600-700nm 之间, 则吸光度  $A_{\text{ref}}$  必须在 830nm 的参比波长下测定。

[0137] 使用 Shimadzu UV-2101 PC 双光束-分光光度计, 采用透射方式测定吸光度。将油墨稀释至颜料浓度为 0.002%。在使用品红油墨的情况下, 将油墨稀释至颜料浓度为 0.005%。使用表 5 的设定值, 使用双光束-分光光度计, 采用透射模式对已稀释的油墨的 UV-VIS-NIR 吸收光谱的分光光度进行测定。使用光程长度为 10mm 的石英池, 并选择水作为空白。

表 5

模式	吸光度
波长范围	240-900nm
狭缝宽度	2.0nm
扫描间隔	1.0nm
扫描速度	快速(1165nm/分钟)
检测器	光电倍增管(UV-VIS)

[0138] 吸收谱图窄且最大吸光度高的有效的有色喷墨油墨的 SSF 值为至少 30。

## 2. 分散稳定性

[0139] 通过比较于 80℃ 下热处理一周前后的 SSF, 评价分散稳定性。具有良好分散稳定性的有色喷墨油墨在热处理后 SSF 仍大于 30。

## 3. 聚合物分析

[0140] 除非另外说明, 否则使用以下方法, 用凝胶渗透色谱法 (GPC) 和核磁共振光谱法 (NMR) 表征所有的聚合物。将无规或嵌段共聚物溶解于氘代溶剂中进行 NMR 分析。对于  $^1\text{H}$ -NMR, 将  $\pm 20\text{mg}$  聚合物溶解于 0.8ml  $\text{CDCl}_3$  或  $\text{DMSO-d}_6$  或乙腈- $\text{d}_3$  或  $\text{D}_2\text{O}$  (加入或不加入 NaOD) 中。在配备 ID-探头的 Varian Inova 400 MHz 仪器上记录光谱。对于  $^{13}\text{C}$ -NMR, 将  $\pm 200\text{mg}$  聚合物溶解于 0.8ml  $\text{CDCl}_3$  或  $\text{DMSO-d}_6$  或乙腈- $\text{d}_3$  或  $\text{D}_2\text{O}$  (加入或不加入 NaOD) 中。在配备 SW-探头的 Varian

Gemini2000 300 MHz 上记录光谱。

[0141] 使用凝胶渗透色谱法测定  $M_n$ 、 $M_w$  和多分散性(PD)值。对于可溶于有机溶剂的聚合物，使用 PL-mixed B 柱(Polymer Laboratories Ltd)，以 THF+5%乙酸作为流动相，使用具有已知分子量的聚苯乙烯作为校准标准物。将这些聚合物以 1mg/ml 的浓度溶解于流动相中。对于可溶于水的聚合物，根据待测定聚合物的分子量范围，组合使用 PL Aquagel OH-60、OH-50、OH-40 和/或 OH-30 柱(Polymer Laboratories Ltd)。使用例如磷酸氢二钠将作为流动相的水/甲醇混合物调节至 pH 为 9.2，加入或不加入中性盐，例如硝酸钠。使用具有已知分子量的聚丙烯酸作为校准标准物。将聚合物溶解于水或使用浓度为 1mg/ml 的氢氧化铵碱化的水中。进行折光指数检测。

[0142] 现给出一个实例来说明无规(=统计)共聚物 P(MAA-c-EHA)的平均组成的计算。使用 GPC 测得共聚物的  $M_n$  为 5000。通过 NMR 确定每种单体类型的摩尔百分数为：45%摩尔的 MAA 和 55%摩尔的 EHA。

计算：

$$(0.45 \times M_{\text{MAA}}) + (0.55 \times M_{\text{EHA}}) = 140.09$$

$$5000/140.09 = \text{平均聚合物链中单体单元的总数} = 36$$

$$\text{MAA 单元的平均数} = 0.45 \times (5000/140.09) = 16 \text{ 个单元}$$

$$\text{EHA 单元的平均数} = 0.55 \times (5000/140.09) = 20 \text{ 个单元}$$

因此，平均组成为 P(MAA<sub>16</sub>-c-EHA<sub>20</sub>)。

#### 4. 粒径

[0143] 通过光子关联能谱法，在 633nm 波长下，使用 4mW 的 HeNe 激光器，对有色喷墨油墨的稀释试样测定有色喷墨油墨中的颜料颗粒的粒径。使用的粒径分析仪为 Malvern™ nano-S，得自 Goffin-Meyvis。

[0144] 如下制备试样：将一滴油墨加至盛有 1.5ml 水的比色皿中，混合，直至得到均匀的试样。测得的粒径为由 20 秒内 6 次组成的 3

次连续测定的平均值。为了得到良好的喷墨特性(喷墨特性和印刷品质), 优选已分散的颗粒的平均粒径小于 150nm。

#### 5. 计算%MW

[0145] 以侧基发色团的分子量与有色颜料的分子量的比率乘以 100, 计算%MW。

#### 实施例 1

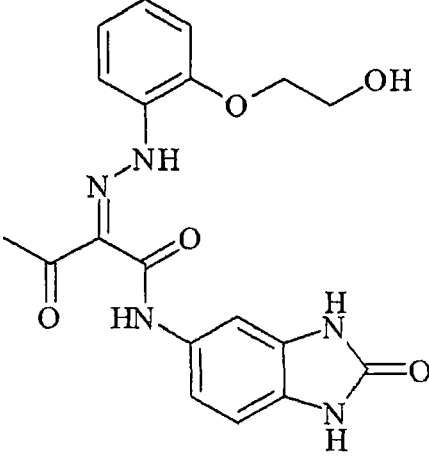
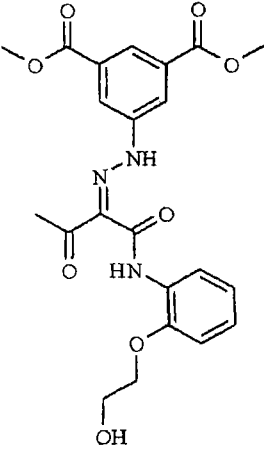
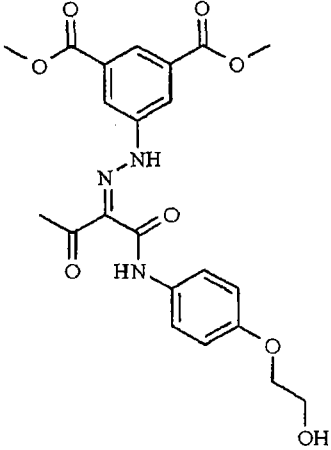
[0146] 该实施例说明, 利用其一个或多个侧基发色团类似于颜料的相同聚合物分散剂, 可分散适于喷墨油墨的不同颜料。该分散剂的聚合物骨架为公知分散能力差的交替聚合物。

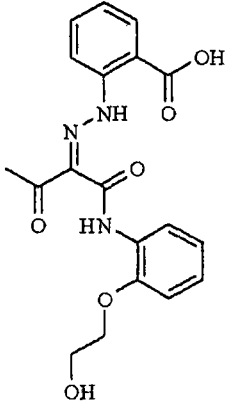
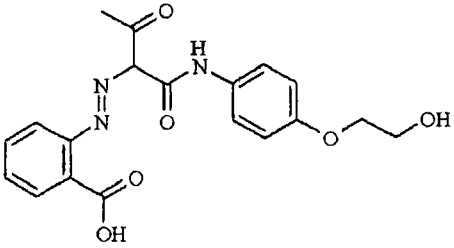
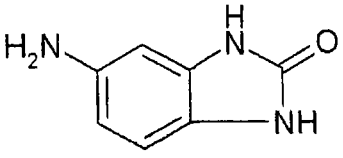
#### 聚合物分散剂 DISP-1 至 DISP-7

[0147] 使用交替共聚物 SMA 1000P 作为聚合物分散剂 DISP-1 来制备比较喷墨油墨。

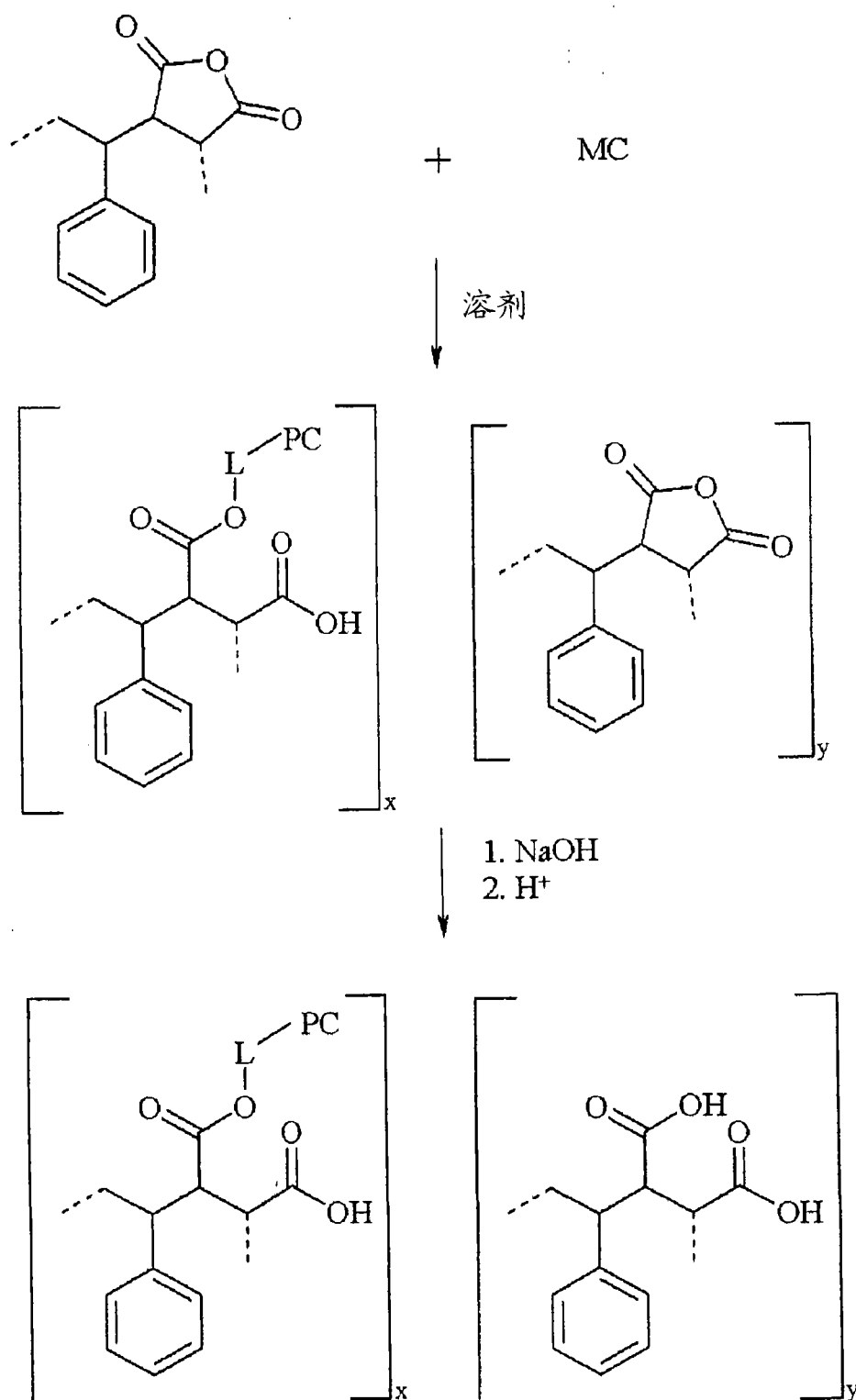
[0148] 随后 DISP-1 用于制备发色团 MC-1、MC-3、MC-4、MC-5 和 MC-6 改性的苯乙烯-马来酸共聚物, 而对于比较实施例, 则由不是发色团的化合物 AB(5-氨基-苯并咪唑酮)改性共聚物。

表 6

MC-1	 <p>Chemical structure of MC-1: A central core consisting of a benzimidazole ring system. The benzimidazole has a carbonyl group (=O) at the 2-position and an NH group at the 1-position. The 4-position of the benzimidazole is substituted with an NH group, which is further substituted with a 2-acetyl-3-hydroxypropanamide group. The 5-position of the benzimidazole is substituted with an NH group, which is further substituted with a 3-(2-hydroxyethoxy)phenyl group.</p>
MC-3	 <p>Chemical structure of MC-3: A central core consisting of a benzimidazole ring system. The benzimidazole has a carbonyl group (=O) at the 2-position and an NH group at the 1-position. The 4-position of the benzimidazole is substituted with an NH group, which is further substituted with a 2-acetyl-3-hydroxypropanamide group. The 5-position of the benzimidazole is substituted with an NH group, which is further substituted with a 3,5-dimethoxyphenyl group.</p>
MC-4	 <p>Chemical structure of MC-4: A central core consisting of a benzimidazole ring system. The benzimidazole has a carbonyl group (=O) at the 2-position and an NH group at the 1-position. The 4-position of the benzimidazole is substituted with an NH group, which is further substituted with a 2-acetyl-3-hydroxypropanamide group. The 5-position of the benzimidazole is substituted with an NH group, which is further substituted with a 4-(2-hydroxyethoxy)phenyl group.</p>

MC-5	
MC-6	
化合物 AB	

[0149] 该合成基于 HU 等的 Monoesterification of styrene-maleic anhydride copolymers with alcohols in ethylbenzene: catalysis and kinetics(苯乙烯-马来酸酐共聚物与醇在乙基苯中的单酯化: 催化和动力学), J. Polym. Sci., A, Polym. Chem. 1993, 第 31 卷, 第 691-670 页, 1993, 第 31 卷, 第 691-700 页所公开的对苯乙烯-马来酸酐共聚物的单酯化的动力学研究。 一般合成流程如下所示:

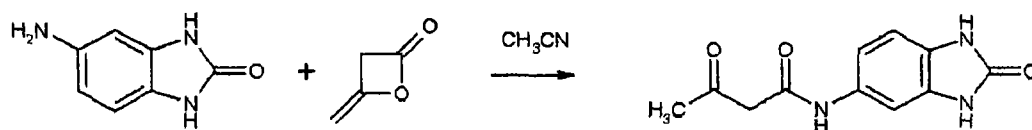


### 发色团 MC-1

[0150] 现在描述发色团 MC-1 的合成。

[0151] 5-氨基-苯并咪唑酮与  $\beta$ -丁烯酸内酯的反应

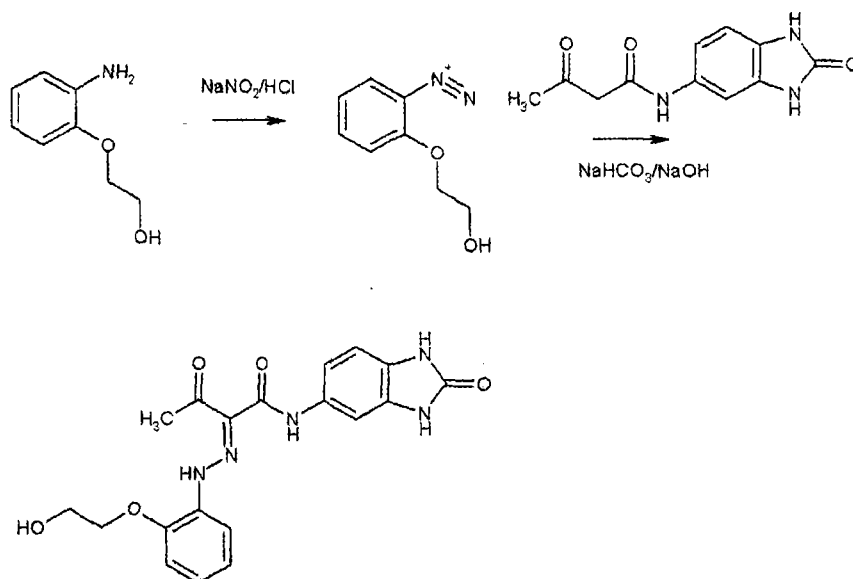
合成流程:



使 50g(0.335mol)5-氨基-苯并咪唑酮悬浮于 600ml 乙腈。加入 31g(0.368mol)  $\beta$ -丁烯酸内酯，并将反应混合物加热到 100℃。2 小时后，使反应混合物冷却到室温。沉淀的中间体通过过滤分离，用乙腈洗涤。使粗中间体重新悬浮于乙腈中，在室温搅拌 12 小时。中间体再次由过滤分离，用乙腈洗涤，干燥。收率为 92%。

[0152] 制备化合物 MC-1

合成流程:



使 10g(65.3mmol)2-(2-羟基乙氧基)-苯胺悬浮于 200ml 水中，加入 3.6 eq HCl。将混合物冷却到 0℃。加入 5.85g(84.87mmol)NaNO<sub>2</sub>，同时将温度保持在 0℃至 5℃。将溶液在 0℃搅拌 30 分钟，并加入 1.95g(19.5mmol) 氨基磺酸。10 分钟后，小心加入 16.4g(195mmol)NaHCO<sub>3</sub>。将步骤 1 中制备的 15.2g(65.3mmol)酰化苯并咪唑酮在 MeOH 和 6.53ml 29%NaOH 中的混合物加入到重氮盐溶



液。反应在室温继续 2 小时。过滤分离黄色染料，并用甲醇洗涤。使染料重新悬浮于 MeOH，搅拌 12 小时，过滤分离并干燥。收率为 94%。

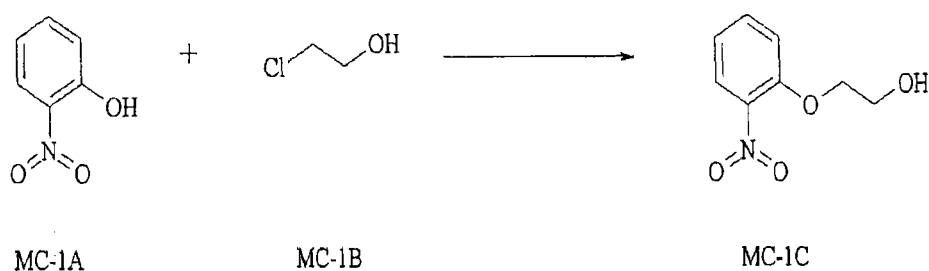
### 发色团 MC-3

[0153] 现在描述发色团 MC-3 的合成。

[0154] 制备化合物 MC-1C

用于进行该反应的容器为配备搅拌器、冷却器和滴液漏斗的三颈烧瓶。向 13.9g(0.1mol)2-硝基苯酚(化合物 MC-1A)在 100ml 二甲基甲酰胺的溶液中加入 31.8g(0.3mol)的碳酸钠。将混合物加热到约 150-160 °C，并滴加 16.1g(0.2mol) 2-氯乙醇(化合物 MC-1B)。加入 2-氯乙醇后，将温度保持在 150-160 °C 下约 7 小时。搅拌下将物料冷却，随后滤除形成的无机盐。通过于 40 °C 下蒸发浓缩滤液，直至形成油和固体的红色混合物。随后将该油状物溶解于二氯甲烷中，随后滤除无机盐。将滤液第二次蒸发，随后通过制备柱色谱纯化形成的黄色油状物。化合物 MC-1C 的收率为 79%。

化合物 MC-1C 的合成流程：



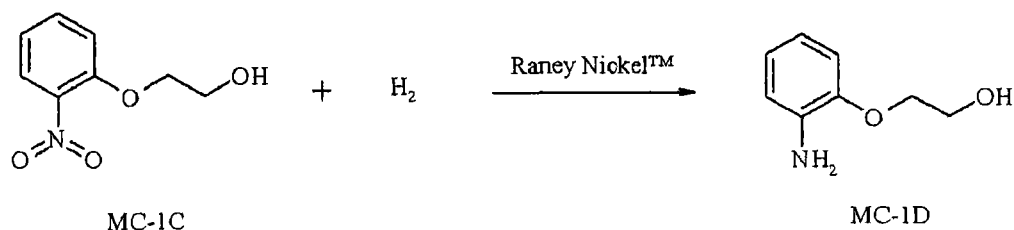
[0155] 制备化合物 MC-1D

用氢催化还原化合物 MC-1C 来制备化合物 MC-1D。

向反应器中加入 100ml 乙醇中的 18.3g(0.1mol)化合物 MC-1C，并加入 1ml Raney Nickel<sup>TM</sup> 浆状物。使用乙醇将混合物的体积设定为 150ml，随后在起始温度为 35 °C、初始 H<sub>2</sub> 压为 60 巴下进行还原。通过振摇反应器，开始放热反应，温度升至约 60 °C。还原后，滤除 Raney

Nickel<sup>TM</sup>。将滤液在 50℃ 下蒸发，直至出现所需的白色晶体产物 MC-1D。化合物 MC-1D 的收率为 95%。

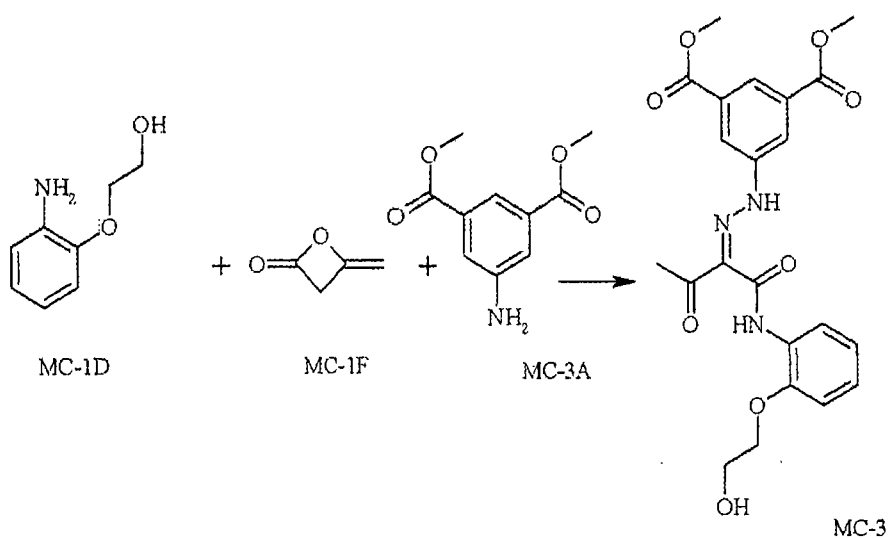
化合物 MC-1D 的合成流程：



### [0156] 制备发色团 MC-3

将 6.9g(45.2mmol)化合物 MC-1D 与 40ml 水和 10ml 甲醇混合。随后加入 4.5g(54mmol)化合物 MC-1F，随后将该混合物搅拌 30 分钟。该混合物为混合物 A-MC-3。将 9.4g(45.2mmol)化合物 MC-3A 与 50ml 水和 50ml 甲醇混合。加入 16.2g(162mmol)浓盐酸，随后将该混合物冷却至约 0-5℃。加入 4.05g(58.8mmol)亚硝酸钠，同时将混合物保持在 0℃ 至 5℃。15 分钟后，通过加入 1.36g(13.6mmol)氨基磺酸中和过量的亚硝酸盐，随后通过加入 11.4g(136mmol)碳酸钠使 pH 为 7。加入混合物 A-MC-3，随后将该混合物于 0-5℃ 下搅拌 1 小时。将黄色产物过滤，随后用甲醇洗涤。发色团 MC-3 的收率为 72%。

发色团 MC-3 的合成流程：

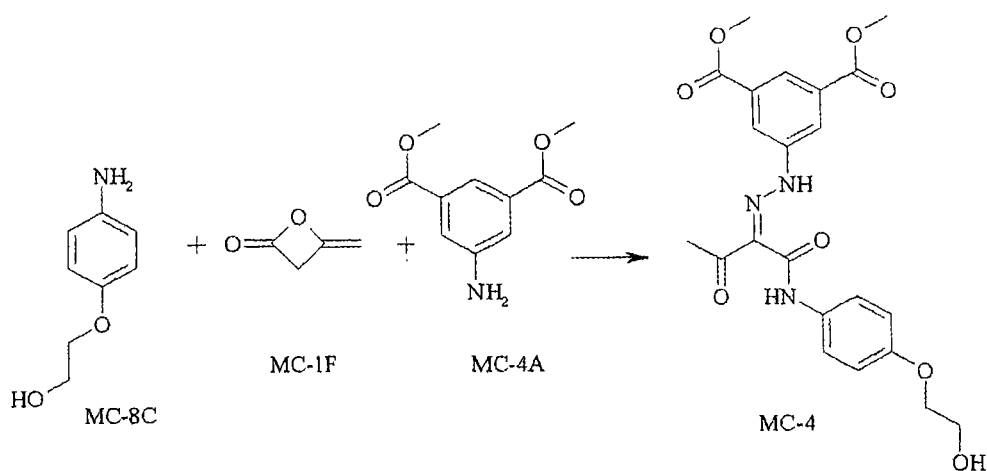


## 发色团 MC-4

[0157] 现在描述发色团 MC-4 的合成。

[0158] 将 6.9g(45.2mmol)化合物 MC-8C 与 40ml 水和 10ml 甲醇混合。随后加入 4.5g(54mmol)化合物 MC-1F, 随后将该混合物搅拌 30 分钟。该混合物为混合物 A-MC-4。将 9.4g(45.2mmol)化合物 MC-4A 与 100ml 水和 50ml 甲醇混合。加入 16.2g(162mmol)浓盐酸, 随后将该混合物冷却至约 0-5℃。加入 4.05g(58.8 mmol)亚硝酸钠, 并且将混合物保持在 0℃至 5℃。15 分钟后, 通过加入 1.36g(13.6mmol)氨基磺酸中和过量的亚硝酸盐, 随后通过加入 11.4g(136mmol)碳酸钠使 pH 为 7。加入混合物 A-MC-4, 随后将该混合物于 0-5℃下搅拌 1 小时。于 20℃下将混合物搅拌 3 小时。将黄色产物过滤, 随后用甲醇洗涤。发色团 MC-4 的收率为 87%。

发色团 MC-4 的合成流程:



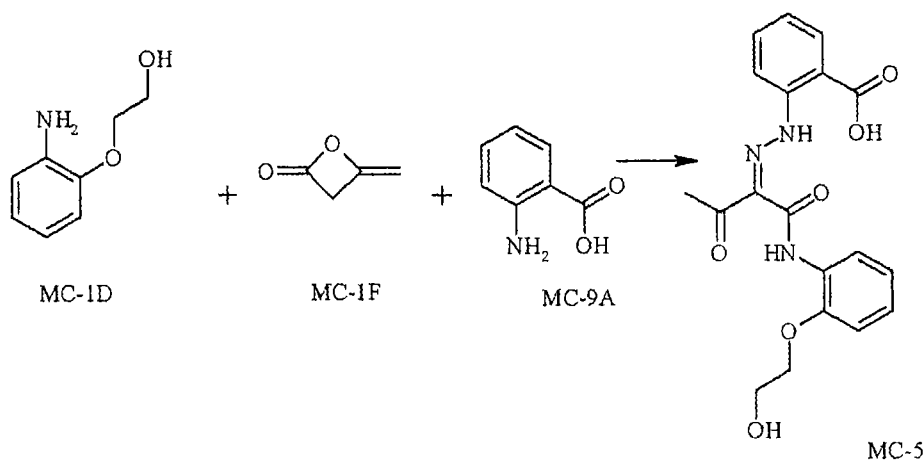
## 发色团 MC-5

[0159] 现在描述发色团 MC-5 的合成。

[0160] 将 6.9g(45.2mmol)化合物 MC-1D 与 40ml 水和 10ml 甲醇混合。随后加入 4.5g(54mmol)化合物 MC-1F, 随后将该混合物搅拌 30 分钟。该混合物为混合物 A-MC-5。将 6.2g(45.2mmol)化合物 MC-9A 与 100ml 水混合。加入 16.2g(162mmol)浓盐酸。将溶液冷却至约 0-5

℃。加入 4.05g(58.8mmol)亚硝酸钠, 并且将混合物保持在 0℃至 5℃。15 分钟后, 通过加入 1.36g(13.6mmol)氨基磺酸中和过量的亚硝酸盐, 随后通过加入 15.2g(180mmol)碳酸钠使 pH 为 7。加入混合物 A-MC-5, 随后将该混合物于 0-5℃下搅拌 2 小时。将黄色产物过滤, 用水洗涤。将产物在 60℃ 300ml 水和 50ml 乙酸中搅拌。冷却后, 将产物过滤, 再次用水洗涤。发色团 MC-5 的收率为 54%。

发色团 MC-5 的合成流程:



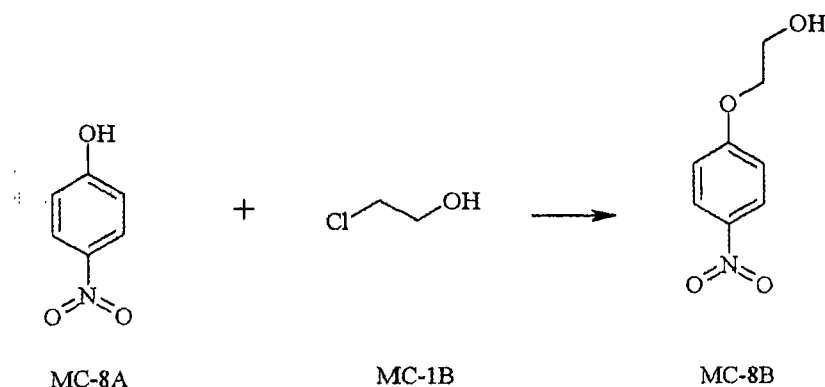
### 发色团 MC-6

[0161] 现在描述发色团 MC-6 的合成。

[0162] 制备化合物 MC-8B

用于进行该反应的容器为配备搅拌器、冷却器和滴液漏斗的三颈烧瓶。向 140g(1mol)3-硝基苯酚(化合物 MC-8A)和 1.4 升 N-甲基吡咯烷酮的溶液中加入 190ml 30%的甲醇钠(1.025mol)。该混合物在 100℃和 80 毫巴压力下蒸馏。蒸馏后, 滴加 87ml(1.3mol)2-氯乙醇(化合物 MC-1B)。加入 2-氯乙醇后, 将该混合物加热至约 120℃下 3 小时。将反应混合物倒入含有 85ml 浓盐酸的 6 升水中。将产物过滤。化合物 MC-8B 的收率为 27%。

化合物 MC-8B 的合成流程:

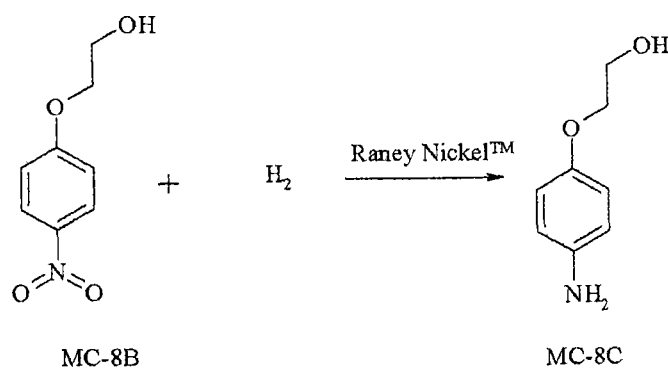


### [0163] 制备化合物 MC-8C

用氢催化还原化合物 MC-8B 制备化合物 MC-8C。

向反应器中加入 700ml 乙醇中的 101g(0.55mol) 化合物 MC-8B，并加入 11ml Raney Nickel<sup>TM</sup> 浆状物。在起始温度为 75℃、初始 H<sub>2</sub> 压为 46 巴下进行还原。还原后，将物料混合 1 小时，随后滤除 Raney Nickel<sup>TM</sup>。在 50℃ 下蒸发滤液，直至出现所需的白色晶体产物 MC-8C。化合物 MC-8C 的收率为 95%。

化合物 MC-8C 的合成流程：

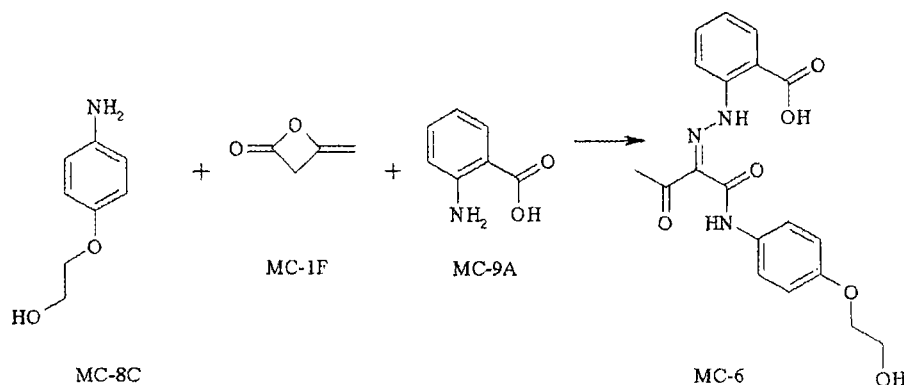


### [0164] 制备化合物 MC-6

将 6.9g(45.2mmol) 化合物 MC-8C 与 40ml 水和 10ml 甲醇混合。随后加入 4.5g(54mmol) 化合物 MC-1F，随后将该混合物搅拌 30 分钟。该混合物为混合物 A-MC-6。将 6.2g(45.2mmol) 化合物 MC-9A 加至 50ml 水和 50ml 甲醇的混合物中。加入 16.2g(162mmol) 浓盐酸。将溶液冷却至约 0-5℃。加入 4.05g(58.8mmol) 亚硝酸钠，并且将混合物保持在 0℃ 至 5℃。15 分钟后，通过加入 1.36g(13.6mmol) 氨基磺酸中和

过量的亚硝酸盐，随后通过加入 15.2g(180mmol)碳酸钠使 pH 为 7。加入混合物 A-MC-6，随后将该混合物于 0-5℃下搅拌 1 小时。于 20℃下再搅拌 1 小时。将黄色产物过滤，并且用水洗涤。将产物在 60℃ 300ml 水和 50ml 乙酸中搅拌。冷却后，将产物过滤，并再次用水洗涤。

发色团 MC-6 的收率为 94%。



### 合成聚合物分散剂 DISP-2

[0165] 通过用化合物 AB 改性聚合物分散剂 DISP-1(=交替共聚物 SMA 1000P)制备聚合物分散剂 DISP-3。

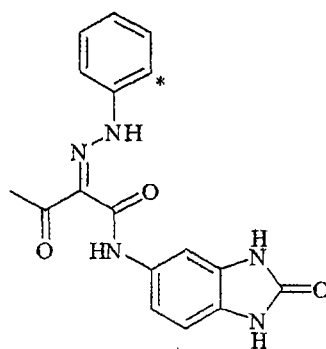
#### [0166] 制备 DISP-2

将 10.2g DISP-1 溶于 10ml 二甲基乙酰胺。加入 0.4g 5-氨基-苯并咪唑酮和 0.3g 二异丙基乙基胺。将反应混合物加热到 76℃ 并使反应继续 2 小时。使反应混合物冷却到 35℃，并加入 60mL 1N NaOH。使聚合物从混合物沉淀。加入 130mL 水，并使聚合物溶解。加入 60mL 1N HCl，以使聚合物沉淀。聚合物由过滤分离，并且再溶于 60mL 1N NaOH 和 20mL 水。将溶液在 50℃ 加入到 60mL 1N HCl。于 50℃ 搅拌混合物 1 小时。在冷却到室温后，通过过滤分离聚合物，洗涤并干燥。收率为 73%。

### 合成聚合物分散剂 DISP-3

[0167] 通过用发色团 MC-1 改性聚合物分散剂 DISP-1 制备聚合

物分散剂 DISP-3。所得侧基发色团 PC-1 由 C\* 通过含酯键的连接基 L 与聚合物骨架相连。



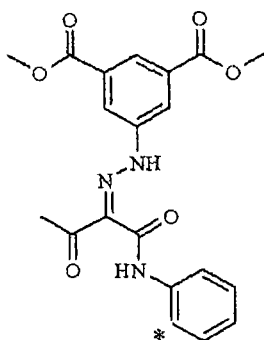
PC-1

#### [0168] 制备 DISP-3

将 2.0g DISP-1 溶于 12ml 二甲基乙酰胺。加入 0.4g 以上制备的染料，并且将混合物加热到回流。使反应混合物回流 12 小时。在冷却到室温后，加入 20ml 水，并通过过滤分离沉淀的聚合物。聚合物用 100mL 水处理，由过滤分离。用 1N NaOH 使粗聚合物溶于水，将 pH 调节至 8。用制备尺寸排阻色谱法在 Sephadex G10 (购自 Pharmacia) 上除去所有的残余低分子量化合物。用低分子量染料作为参比，由 UV-VIS-光谱测定取代度。取代度为 8.8%。收率为 13%。

#### 合成聚合物分散剂 DISP-4

[0169] 通过用发色团 MC-3 改性聚合物分散剂 DISP-1 制备聚合物分散剂 DISP-4。所得侧基发色团 PC-3 由 C\* 通过含酯键的连接基 L 与聚合物骨架相连。



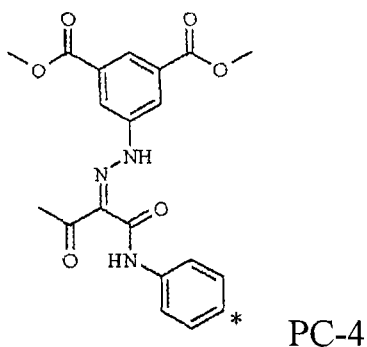
PC-3

### [0170] 制备 DISP-4

将苯乙烯马来酸酐共聚物 SMA 1000P 溶于 DMA (二甲基乙酰胺) 溶剂。随后加入为聚合物中酸酐单元的 5% 摩尔的 MC-3, 随后使该反应于室温下继续 24 小时。24 小时后, 使用甲基叔丁基醚沉淀聚合物, 过滤分离, 随后使用甲基叔丁基醚洗涤数次。使分离的聚合物悬浮于水中, 随后使用 5N 的 NaOH 将 pH 调节至 10。将混合物搅拌直至聚合物溶解。当完全溶解时, 使用 6N 的 HCl 将 pH 调节至 2。聚合物分散剂从介质中沉淀, 过滤分离, 随后干燥。通过  $^1\text{H-NMR}$  谱测定取代度, 用酯化的马来酸单元百分数表示。含有发色团 MC-3 的 DISP-4 的取代度为 1%。

### 合成聚合物分散剂 DISP-5

[0171] 通过用发色团 MC-4 改性聚合物分散剂 DISP-1 制备聚合物分散剂 DISP-5。所得侧基发色团 PC-4 由 C\* 通过含酯键的连接基 L 与聚合物骨架相连。



### [0172] 制备 DISP-5

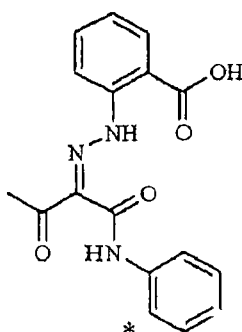
将苯乙烯马来酸酐共聚物 SMA 1000P 溶于 DMA (二甲基乙酰胺) 溶剂。随后加入为聚合物中酸酐单元的 5% 摩尔的 MC-4, 随后使该反应于室温下继续 24 小时。24 小时后, 使用甲基叔丁基醚沉淀聚合物, 过滤分离, 随后使用甲基叔丁基醚洗涤数次。使分离的聚合物悬浮于水中, 随后使用 5N 的 NaOH 将 pH 调节至 10。将混合物搅拌直至聚合物溶解。当完全溶解时, 使用 6N 的 HCl 将 pH 调节至 2。聚合物分



散剂从介质中沉淀，过滤分离，随后干燥。通过<sup>1</sup>H-NMR谱测定取代度，用酯化的马来酸单元百分数表示。含有发色团 MC-4 的 DISP-5 的取代度为 2%。

### 合成聚合物分散剂 DISP-6

[0173] 用发色团 MC-5 改性聚合物分散剂 DISP-1。所得侧基发色团 PC-5 由 C\* 通过含酯键的连接基 L 与聚合物骨架相连。



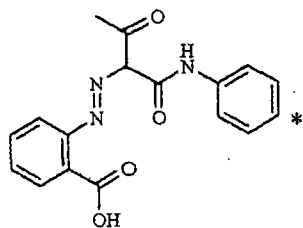
PC-5

### [0174] 制备 DISP-6

将苯乙烯-马来酸酐共聚物 SMA 1000P 溶解于 1/1 的 DMA(二甲基乙酰胺)和 MEK 的溶剂混合物中。随后加入为聚合物中酸酐单元的 5% 摩尔的 MC-5，随后使该反应于室温下继续 24 小时。24 小时后，使用甲基叔丁基醚沉淀聚合物，过滤分离，随后使用甲基叔丁基醚洗涤数次。使分离的聚合物悬浮于水中，随后使用 5N 的 NaOH 将 pH 调节至 10。将混合物搅拌直至聚合物溶解。当完全溶解时，使用 6N 的 HCl 将 pH 调节至 2。聚合物分散剂从介质中沉淀，过滤分离，随后干燥。通过<sup>1</sup>H-NMR谱测定取代度，用酯化的马来酸单元百分数表示。含有发色团 MC-5 的 DISP-6 的取代度为 2%。

### 合成聚合物分散剂 DISP-7

[0175] 用发色团 MC-6 改性聚合物分散剂 DISP-1。所得侧基发色团 PC-6 由 C\* 通过含酯键的连接基 L 与聚合物骨架相连。



PC-6

### [0176] 制备 DISP-7

将苯乙烯-马来酸酐共聚物 SMA 1000P 溶解于 1/1 的 DMA(二甲基乙酰胺)和 MEK 的溶剂混合物中。随后加入为聚合物中酸酐单元的 5%摩尔的 MC-6, 随后使该反应于室温下继续 24 小时。24 小时后, 使用甲基叔丁基醚沉淀聚合物, 过滤分离, 随后使用甲基叔丁基醚洗涤数次。使分离的聚合物悬浮于水中, 随后使用 5N 的 NaOH 将 pH 调节至 10。将混合物搅拌直至聚合物溶解。当完全溶解时, 使用 6N 的 HCl 将 pH 调节至 2。聚合物分散剂从介质中沉淀, 过滤分离, 随后干燥。通过  $^1\text{H-NMR}$  谱测定取代度, 用酯化的马来酸单元百分数表示。含有发色团 MC-6 的 DISP-7 的取代度为 2%。

### 制备喷墨油墨

[0177] 采用相同的方式制备所有的喷墨油墨, 制得表 7 所述的组合物, 不同之处在于使用不同的颜料和分散剂。

表 7

组分	%重量
颜料	4.00
分散剂	2.40
1,2-丙二醇	21.00
甘油	7.00
Proxel <sup>TM</sup> Ultra 5	0.80
Surfynol <sup>TM</sup> 104H	0.09
水	64.71

[0178] 通过使用溶解器将颜料、分散剂和约一半的水混合, 随后

使用直径 0.4mm 的钇稳定的氧化锆珠(“高耐磨氧化锆研磨介质”, 得自 TOSOH Co.)采用辊磨法处理该混合物, 制得油墨组合物。用研磨珠和 20g 该混合物将 60ml 的聚乙烯烧瓶填充至其一半体积。将烧瓶用盖子密封, 随后放置在辊式磨碎机上三天。速度设定为 150rpm。研磨后, 使用滤布从珠中分离分散体。搅拌下, 加入表面活性剂 Surfynol™ 104H 和抗微生物剂 Proxel™ Ultra 5、甘油、1,2-丙二醇和剩余的水。将该混合物搅拌 10 分钟, 随后过滤。分两步进行过滤。首先, 使用含有具有 1 $\mu$ m 孔径的微纤维一次性滤囊的(plastipak)注射器(GF/B 微纤维, 得自 Whatman Inc.)过滤油墨混合物。随后对滤液重复相同的过程。第二次过滤后, 可对该油墨进行评价。

[0179] 使用上述方法, 根据表 8 制备比较喷墨油墨 COMP-1 至 COMP-5 和本发明的喷墨油墨 INV-1 至 INV-8。

表 8

喷墨油墨	聚合物分散剂	聚合物骨架	发色团	有色颜料
COMP-1	DISP-1	交替	无	PY120
COMP-2	DISP-1	交替	无	PY180
COMP-3	DISP-1	交替	无	PY151
COMP-4	DISP-2	交替	化合物AB	PY120
COMP-5	DISP-2	交替	化合物AB	PY180
INV-1	DISP-3	交替	PC-1	PY120
INV-2	DISP-3	交替	PC-1	PY180
INV-3	DISP-4	交替	PC-3	PY120
INV-4	DISP-5	交替	PC-4	PY120
INV-5	DISP-6	交替	PC-5	PY151
INV-6	DISP-6	交替	PC-5	PY151
INV-7	DISP-7	交替	PC-6	PY151
INV-8	DISP-7	交替	PC-6	PY151

### 结果和评价

[0180] 在制备后直接测定各试样的光谱分离系数(SSF)。结果与 %MW 一起列于表 9。

表 9

喷墨油墨	发色团	有色颜料	%MW	SSF
COMP-1	无	PY120	0	29
COMP-2	无	PY180	0	6
COMP-3	无	PY151	0	13
COMP-4	化合物AB	PY120	33%	8
COMP-5	化合物AB	PY180	20%	10
INV-1	PC-1	PY120	74%	98
INV-2	PC-1	PY180	46%	300
INV-3	PC-3	PY120	88%	123
INV-4	PC-4	PY120	88%	123
INV-5	PC-5	PY151	85%	110
INV-6	PC-5	PY151	85%	254
INV-7	PC-6	PY151	85%	74
INV-8	PC-6	PY151	85%	192

[0181] 由表 9 清楚地看到, 虽然使用交替聚合物作为分散剂的聚合物骨架, 但本发明的有色喷墨油墨 INV-1 至 INV-8 中, 颜料经分散显示高分散品质。本发明的黄色喷墨油墨 INV-1 至 INV-8 的 SSF 均大于 30, 因此可用于组成高色域的喷墨油墨套装。本发明的有色喷墨油墨 INV-1 和 INV-2 表明, 含有侧基发色团的相同聚合物分散剂可用于不同的颜料。

## 实施例 2

[0182] 该实施例说明, 利用统计共聚物作为聚合物骨架的本发明的聚合物分散剂改善喷墨油墨的热稳定性。实施例还显示聚合物分散剂可由简单的合成法制得。

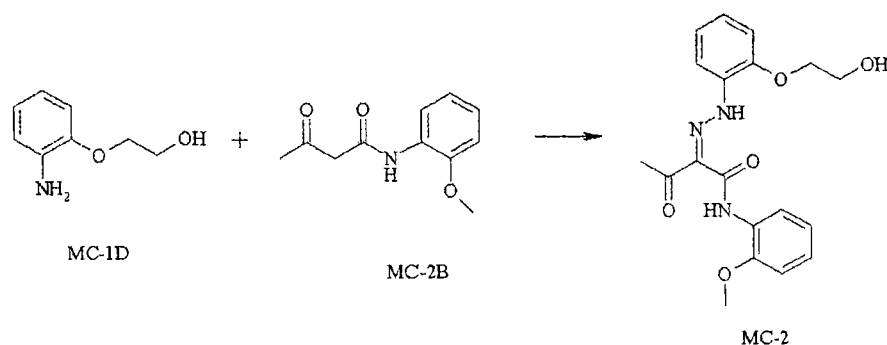
## 发色团 MC-2

[0183] 通过重氮化化合物 MC-1D, 随后与化合物 MC-2B 偶合, 形成发色团 MC-2。

[0184] 制备发色团 MC-2

将 29.98ml(0.36mol)浓盐酸加至 15.3g(0.1mol)化合物 MC-1D 在 300ml 水中的悬浮液中。将该混合物冷却至约 0-5℃，随后加入 8.97g(0.13mol)亚硝酸钠。将该重氮盐保持在 0-5℃。15 分钟后，通过加入 3.0g(0.03mol)氨基磺酸中和过量的亚硝酸盐，随后通过加入 25.2g(0.3mol)碳酸钠使 pH 为 7。在制备重氮盐的同时，将 20.7g(0.1mol)MC-2B(得自 ACROS)溶解于 500ml 甲醇和 10.0ml(0.1mol)29%的氢氧化钠溶液的混合物中。将该溶液滴加至重氮盐溶液中，立即形成黄色悬浮液。温度保持在 0-5℃下约 3 小时，随后过滤黄色产物 MC-2，用甲醇洗涤。发色团 MC-2 的收率为 92%。

发色团 MC-2 的合成流程:

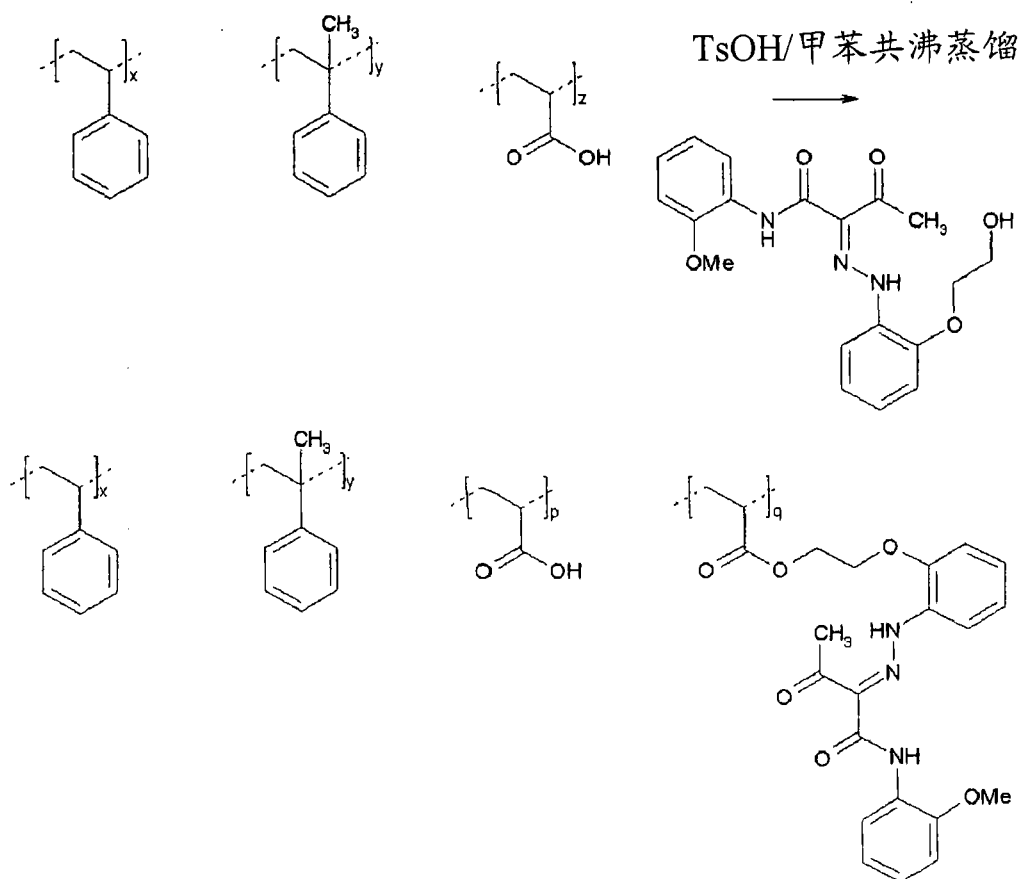


### 聚合物分散剂 DISP-8 和 DISP-9

[0185] 为了制备具有优良分散品质的喷墨油墨，数家喷墨油墨制造商使用苯乙烯-丙烯酸共聚物。该共聚物在比较喷墨油墨中作为聚合物分散剂 DISP-8。

### 合成聚合物分散剂 DISP-9

[0186] 根据以下合成流程，用发色团 MC-2 改性 Joncryl™ 678 制备聚合物分散剂 DISP-9:



[0187] 将 36.8g Joncryl™ 678 溶于 70℃ 500ml 甲苯和 70ml 二甲基乙酰胺。加入 5.2g 发色团 MC-2 和 2.7g 一水合对甲苯磺酸，然后共沸除水 10 小时。使反应混合物冷却，并在减压下除去溶剂。残渣用 250ml 水处理，并且搅拌，直到沉淀的聚合物固化。将沉淀的聚合物过滤分离，干燥。使聚合物再溶于碱性溶液。过滤除去未溶解的残余发色团 MC-2，用 6N HCl 酸化溶液，由此重新沉淀聚合物分散剂 DISP-9。

[0188] DISP-8 的分析结果：GPC: Mn=1632; Mw=6675; PD=4; 09 (GPC, THF+5%乙酸; 使用 PS 标准物校准)。

### 聚合物分散剂 DISP-10 和 DISP-11

[0189] 制备 AA 和 STY 的统计共聚物，作为聚合物分散剂 DISP-10。用发色团 MC-2 改性聚合物分散剂 DISP-10 制备聚合物分散

剂 DISP-11。

### 合成聚合物分散剂 DISP-10

[0190] 在配备冷却装置、顶部计泡器和搅拌棒的 250ml 三颈圆底烧瓶中进行合成。将 18.40g 单体 AA、26.60g 单体 STY、2.65g 引发剂 WAKO™ V601、2.72g 转移剂  $\alpha$ -甲基苯乙烯二聚物引入 99.64g 异丙醇中。单体的总浓度为 30%重量。通过将氮气鼓入溶液中约 30 分钟使反应混合物脱气。将烧瓶浸没在油浴中，随后加热至 80℃，随后使混合物再反应 20 小时。聚合后，将反应混合物冷却至室温。使聚合物在 1.5L 水中沉淀，随后于 30℃真空干燥 24 小时，得到 39.89g 白色粉末 DISP-10。(收率=79.20%) DISP-10 的分析结果：GPC:  $M_n = 4425$ ;  $M_w = 8248$ ;  $PD = 1.86$ (GPC, THF + 5%乙酸; 使用 PS-标准物校准)

NMR: AA/STY 摩尔比率为 57/43。DISP-10 平均包含 29 个 AA 单体单元和 22 个 STY 单体单元。

### 合成聚合物分散剂 DISP-11

[0191] 用发色团 MC-2 改性聚合物分散剂 DISP-10 制备聚合物分散剂 DISP-11。

[0192] 在配备搅拌器、冷却装置和顶部计泡器的三颈圆底烧瓶中进行反应。将 4.25g p(AA-co-St)共聚物(DISP-10)引入烧瓶中，随后溶解于 20ml 无水二甲基乙酰胺(DMA)中。使轻微流量的氮气循环通过烧瓶。当 DISP-10 溶解后，加入 2.18g 1,1'-羰基二咪唑(CDI)，观察到放出 CO<sub>2</sub>。将该反应于室温下再搅拌 1 小时，随后加入 1g 发色团 MC-2 以及 82.2mg 催化剂二甲基氨基吡啶(DMAP)。将该不均匀的混合物搅拌，直到溶液澄清。将溶液加热至 80℃下 20 小时。将反应混合物冷却至室温，随后通过缓慢加入 10ml 2%v/v 的乙酸/水溶液进行处理。然后在 300ml 水中沉淀聚合物，滤出并在真空下干燥，得到黄色粉末。

DISP-11 的产量为 4.66g。

[0193] DISP-11 的分析结果: GPC:  $M_n = 4128$ ;  $M_w = 7027$ ;  $PD = 1.70$ (GPC, THF + 5%乙酸; 使用 PS-标准物校准)

通过  $^1\text{H-NMR}$  谱测定取代度, 用 AA 单体单元的百分数表示。含有发色团 MC-2 的 DISP-11 的取代度为 11%摩尔。

### 聚合物分散剂 DISP-12 至 DISP-14

[0194] 制备 MAA 和 EHA 的统计共聚物, 作为聚合物分散剂 DISP-12。用发色团 MC-2 改性聚合物分散剂 DISP-12 制备聚合物分散剂 DISP-13 和 DISP-14。

### 合成聚合物分散剂 DISP-12

[0195] 在配备冷却装置、顶部计泡器和搅拌棒的 1L 三颈圆底烧瓶中进行合成。将 57.32g 单体 MAA、122.68g 单体 EHA、6.13g 引发剂 WAKO<sup>TM</sup> V601、6.29g 转移剂  $\alpha$ -甲基苯乙烯二聚物(MSTY)引入 407.57g 异丙醇中。单体的总浓度为 30%重量。通过将氮气鼓入溶液中约 30 分钟使反应混合物脱气。将烧瓶浸没在油浴中, 随后加热至 80°C, 随后使混合物再反应 20 小时。聚合后, 将反应混合物冷却至室温。使聚合物在 6L 水中沉淀, 随后于 30°C 真空干燥 24 小时, 得到 178.04g 白色粉末 DISP-12(收率=92.53%)。

[0196] DISP-12 的分析结果: GPC:  $M_n = 4959$ ;  $M_w = 9437$ ;  $PD = 1.90$ (GPC, THF + 5%乙酸; 使用 PS-标准物校准)

NMR: MAA/EHA 摩尔比率为 53/47。DISP-12 平均包含 22 个 MAA 单体单元和 17 个 EHA 单体单元。

### 合成聚合物分散剂 DISP-13

[0197] 在配备搅拌器、冷却装置和顶部计泡器的三颈圆底烧瓶中进行反应。将 4g p(MAA-co-EHA)共聚物(DISP-12)引入烧瓶中, 随后溶解于 15ml 无水二甲基乙酰胺(DMA)中。使轻微流量的氮气循环通



过烧瓶。当 DISP-12 溶解后，加入 1.29g CDI，观察到放出 CO<sub>2</sub>。将该反应于室温下再搅拌 1 小时，随后加入 0.65g 发色团 MC-2 以及 10mg DMAP 催化剂。将该不均匀的混合物搅拌，直到溶液澄清。将溶液加热至 80℃ 下 20 小时。将反应混合物冷却至室温，随后通过缓慢加入 10ml 2%v/v 的乙酸/水溶液进行处理。然后在 200ml 水中沉淀聚合物，滤出，再溶于最少量的丙酮，再次于 200ml 水中沉淀，最后滤出，在真空下干燥，得到黄色粉末 DISP-13。产量为 3.2g。

[0198] DISP-13 的分析结果：GPC: Mn = 5423; Mw = 10020; PD = 1.85(GPC, THF + 5%乙酸; 使用 PS-标准物校准)

通过 <sup>1</sup>H-NMR 谱测定取代度，用 MAA 单体单元的百分数表示。含有发色团 MC-2 的 DISP-13 的取代度为 6%摩尔。

#### 合成聚合物分散剂 DISP-14

[0199] 在配备搅拌器、冷却装置和顶部计泡器的三颈圆底烧瓶中进行反应。将 4g p(MAA-co-EHA)共聚物(DISP-12)引入烧瓶中，随后溶解于 23 ml 无水二甲基乙酰胺(DMA)中。使轻微流量的氮气循环通过烧瓶。当 DISP-12 溶解后，加入 2.88g CDI，观察到放出 CO<sub>2</sub>。将该反应于室温下再搅拌 1 小时，随后加入 0.99g 发色团 MC-2 以及 16mg DMAP 催化剂。将该不均匀的混合物搅拌，直到溶液澄清。将溶液加热至 80℃ 下 20 小时。将反应混合物冷却至室温，随后通过缓慢加入 10ml 2%v/v 的乙酸/水溶液进行处理。然后在 200ml 水中沉淀聚合物，滤出，再溶于最少量的丙酮，再次于 200ml 水中沉淀，最后滤出，在真空下干燥，得到黄色粉末 DISP-14。产量为 3.5g。

[0200] DISP-14 的分析结果：GPC: Mn = 6724; Mw = 11576; PD = 1.72(GPC, THF + 5%乙酸; 使用 PS-标准物校准)

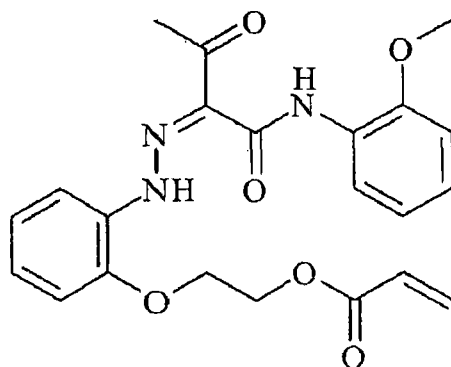
通过 <sup>1</sup>H-NMR 谱测定取代度，用 MAA 单体单元的百分数表示。含有发色团 MC-2 的 DISP-14 的取代度为 12%摩尔。

### 聚合物分散剂 DISP-15 至 DISP-17

[0201] 由已包含发色团 PC-2 的单体 MONC 共聚来制备聚合物分散剂 DISP-14 至 DISP-16。

合成单体 MONC

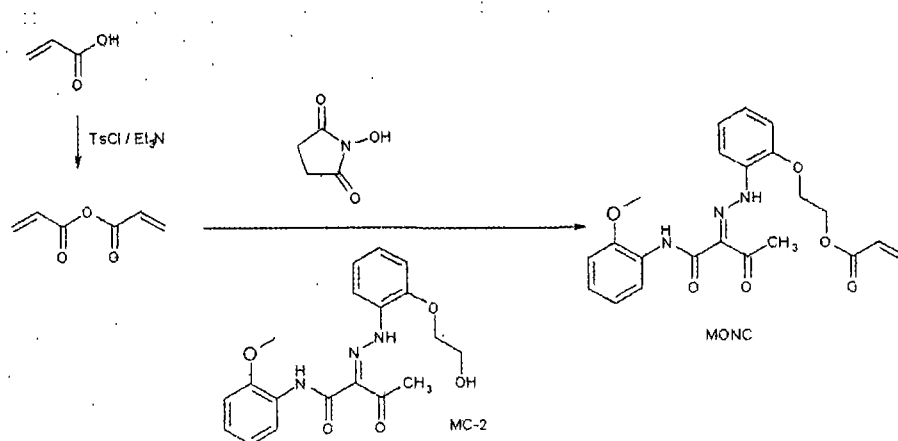
[0202]



### MONC

[0203] 将乙酸乙酯(480ml)冷却至 0℃。加入丙烯酸(19.0g, 0.264mol)和 2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚(0.2g, 0.00088mol)。滴加三乙胺(26.7g, 0.264mol), 同时温度保持在-5℃至 0℃。最后滴加苯磺酰氯(22.3g, 0.126mol)。沉淀出三乙胺盐酸盐。将反应混合物于 0℃下搅拌 1 小时, 形成对称的酸酐。于 5℃下, 向该混合物中加入 N-羟基琥珀酰亚胺(0.7g, 0.006mol)和 MC-2(22.3g, 0.06mol)。使反应混合物回流(78℃)约 17 小时。使用 EtOAc(100ml)稀释反应混合物, 随后用蒸馏水(400ml)萃取。分离有机层, 再次用盐酸的水溶液和蒸馏水(1/5)的混合物萃取。最后将有机层水洗, 经硫酸镁干燥。蒸发溶剂后, 将残余物悬浮于蒸馏水中, 随后搅拌 45 分钟。过滤得到黄色固体。

[0204] MONC 的合成流程:



### 合成聚合物分散剂 DISP-15

[0205] 通过单体 MONC 与 MAA 和 EHA 单体共聚制备聚合物分散剂 DISP-15。

[0206] 在配备冷却装置、顶部计泡器和搅拌棒的 50ml 三颈圆底烧瓶中进行合成。将 1.42g 单体 MAA、3.03g 单体 EHA、1.55g 单体 MONC、0.20g 引发剂 WAKO<sup>TM</sup> V601、0.21g 转移剂 MSTY 引入 23.59g MEK 中。单体的总浓度为 20%重量。通过将氮气鼓入溶液中约 30 分钟使反应混合物脱气。将烧瓶浸没在油浴中，随后加热至 80℃，随后使混合物再反应 20 小时。聚合后，将反应混合物冷却至室温。使聚合物在 250ml 水中沉淀，随后于 40℃ 真空干燥 24 小时，得到 4.5g 黄色粉末 DISP-15(收率=70.2%)。

DISP-15 的分析结果：GPC：M<sub>n</sub> = 3893；M<sub>w</sub> = 7828；PD = 2.01(GPC, THF + 5%乙酸；使用 PS-标准物校准)

NMR：MAA/EHA/MONC 摩尔比率为 46/46/8。DISP-15 平均包含 11 个 MAA 单体单元、11 个 EHA 单体单元和 2 个 MONC 单体单元。

### 合成聚合物分散剂 DISP-16

[0207] 通过单体 MONC 与 AA 和 BA 单体共聚制备聚合物分散剂 DISP-16。

[0208] 在配备冷却装置、顶部计泡器和搅拌棒的 50ml 三颈圆底

烧瓶中进行合成。将 1.47g 单体 AA、2.61g 单体 BA、1.93g 单体 MONC、0.20g 引发剂 WAKO™ V601、0.21g 转移剂 MSTY 引入 23.59g MEK。单体的总浓度为 20%重量。通过将氮气鼓入溶液约 30 分钟使反应混合物脱气。将烧瓶浸没在油浴中，随后加热至 80℃，随后使混合物再反应 20 小时。聚合后，将反应混合物冷却至室温。使聚合物在 250ml 水中沉淀，随后于 40℃真空干燥 24 小时，得到 3.32g 黄色粉末 DISP-16(收率=51.8%)。

DISP-16 的分析结果：GPC: Mn = 5875; Mw = 10853; PD = 1.85(GPC, THF + 5%乙酸; 使用 PS-标准物校准)

NMR: AA/BA/MONC 摩尔比率为 47/43/10。DISP-16 平均包含 21 个 AA 单体单元、19 个 BA 单体单元和 4 个 MONC 单体单元。

#### 合成聚合物分散剂 DISP-17

[0209] 通过单体 MONC 与 AA 和 EHA 单体共聚制备聚合物分散剂 DISP-17。

[0210] 在配备冷却装置、顶部计泡器和搅拌棒的 50ml 三颈圆底烧瓶中进行合成。将 1.23g 单体 AA、3.15g 单体 EHA、1.62g 单体 MONC、0.20g 引发剂 WAKO™ V601、0.21g 转移剂 MSTY 引入 23.59g MEK 中。单体的总浓度为 20%重量。通过将氮气鼓入溶液约 30 分钟使反应混合物脱气。将烧瓶浸没在油浴中，随后加热至 80℃，随后使混合物再反应 20 小时。聚合后，将反应混合物冷却至室温。使聚合物在 250ml 水中沉淀，随后于 40℃真空干燥 24 小时，得到 3.72g 黄色粉末 DISP-17(收率=58.03%)。

DISP-17 的分析结果：GPC: Mn = 4922; Mw = 8320; PD = 1.69(GPC, THF + 5%乙酸; 使用 PS-标准物校准)

NMR: AA/EHA/MONC 摩尔比率为 47/43/10。DISP-17 平均包含 15 个 AA 单体单元、14 个 EHA 单体单元和 3 个 MONC 单体单元。

## 制备喷墨油墨

[0211] 采用与实施例 1 相同的方法, 使用表 10 的聚合物分散剂与 CI 颜料黄 74 制备比较喷墨油墨 COMP-6 至 COMP-8 和本发明的喷墨油墨 INV-9 至 INV-15。

表 10

喷墨油墨	聚合物分散剂	发色团	有色颜料	%MW
COMP-6	DISP-8	无	PY74	0
INV-9	DISP-9	PC-2	PY74	81
COMP-7	DISP-10	无	PY74	0
INV-10	DISP-11	PC-2	PY74	81
COMP-8	DISP-12	无	PY74	0
INV-11	DISP-13	PC-2	PY74	81
INV-12	DISP-14	PC-2	PY74	81
INV-13	DISP-15	PC-2	PY74	81
INV-14	DISP-16	PC-2	PY74	81
INV-15	DISP-17	PC-2	PY74	81

## 结果和评价

[0212] 在制备后直接测定各试样的光谱分离系数(SSF), 在 80°C 苛刻热处理 1 周后再次测定。结果列于表 11 中。

表 11

喷墨油墨	发色团	有色颜料	%MW	SSF	SSF(1周80°C)
COMP-6	无	PY74	0	365	102
INV-9	PC-2	PY74	81	245	181
COMP-7	无	PY74	0	298	96
INV-10	PC-2	PY74	81	306	442
COMP-8	无	PY74	0	184	18
INV-11	PC-2	PY74	81	256	159
INV-12	PC-2	PY74	81	213	296
INV-13	PC-2	PY74	81	74	78
INV-14	PC-2	PY74	81	302	291
INV-15	PC-2	PY74	81	32	55

[0213] 由表 11 清楚地看到, 本发明的有色喷墨油墨 INV-9 至 INV-15 能够以高分散品质和增强的分散稳定性分散颜料 PY74。本发

明的喷墨油墨 INV-9 显示, 通过用发色团 MC-2 改性购得的聚合物分散剂, 使用 Joncryl™ 678 的比较喷墨油墨 COMP-6 的热稳定性得到改善, 同时保持极佳的分散品质。本发明的喷墨油墨 INV-13 至 INV-15 表明, 已经包含小发色团的单体共聚的简单方法的优点在于可控性非常好地设计用于特定分散介质的一种或多种颜料的聚合物分散剂。