

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101665040 B

(45) 授权公告日 2013. 09. 25

(21) 申请号 200910171295. 8

US 2007/0142492 A1, 2007. 06. 21,

(22) 申请日 2009. 09. 03

US 2008/0000384 A1, 2008. 01. 03,

(30) 优先权数据

CN 1799821 A, 2006. 07. 12,

12/204, 307 2008. 09. 04 US

审查员 王歌

(73) 专利权人 施乐公司

地址 美国纽约

(72) 发明人 M·克雷蒂安 B·基奥什科林

P·G·奥戴尔 J·L·贝乐丽

C·A·瓦格纳 N·肖帕

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限

公司 11285

代理人 钟守期 刘文君

(51) Int. Cl.

B29C 67/00 (2006. 01)

B41M 3/00 (2006. 01)

B41J 2/01 (2006. 01)

C09D 11/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 5855836 A, 1999. 01. 05,

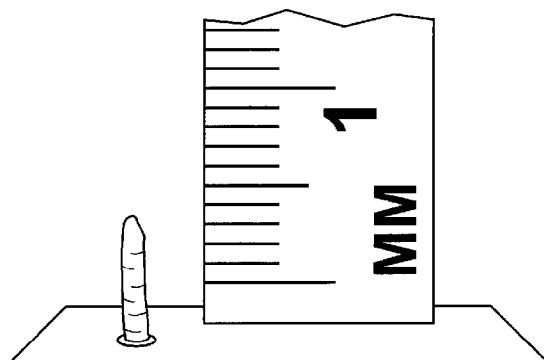
权利要求书4页 说明书25页 附图1页

(54) 发明名称

一种用紫外线固化相变油墨制作三维物体的方法

(57) 摘要

一种制作三维物体的方法,包括:沉积最初量的紫外线固化相变油墨组合物在印刷区域表面上,所述油墨组合物包括任选的色料和含有辐射固化单体或预聚物、光引发剂、活性蜡以及胶凝剂的相变油墨载体;接着沉积附加量的紫外线固化相变油墨组合物来制造三维物体;以及固化这种紫外线固化相变油墨组合物。



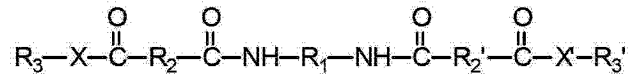
1. 一种制作三维物体的方法,包括:

沉积最初量的紫外线固化相变油墨组合物在印刷区域表面上,所述油墨组合物包括任选的色料和含有辐射固化单体或预聚物、光引发剂、活性蜡以及胶凝剂的相变油墨载体;

接着沉积附加量的紫外线固化相变油墨组合物来生成三维物体;以及

固化所述紫外线固化相变油墨组合物,

其中胶凝剂是具有下式的化合物



其中 R_1 是 (i) 一个亚烷基,包括直链的和支链的、饱和的和不饱和的、环状的和无环的、以及取代的和未取代的亚烷基,在所述亚烷基中可存在也可不存在杂原子, (ii) 一个亚芳基,包括取代的和未取代的亚芳基,在所述亚芳基中可存在也可不存在杂原子, (iii) 一个芳基亚烷基,包括取代的和未取代的芳基亚烷基,其中所述芳基亚烷基的烷基部分可为直链的或支链的、饱和的或不饱和的、以及环状或无环的,在所述芳基亚烷基的芳基或烷基部分可存在也可不存在杂原子,或 (iv) 一个烷基亚芳基,包括取代的和未取代的烷基亚芳基,其中所述烷基亚芳基的烷基部分可为直链的或支链的、饱和的或不饱和的、以及环状或无环的,在所述烷基亚芳基的芳基或烷基部分中可存在也可不存在杂原子, R_2 和 R_2' 各自彼此独立地为 (i) 亚烷基,包括直链的和支链的、饱和的和不饱和的、环状的和无环的、以及取代的和未取代的亚烷基,在所述亚烷基中可存在也可不存在杂原子, (ii) 亚芳基,包括取代的和未取代的亚芳基,在所述亚芳基中可存在也可不存在杂原子, (iii) 芳基亚烷基,包括取代的和未取代的芳基亚烷基,其中所述芳基亚烷基的烷基部分可为直链的或支链的、饱和的或不饱和的、以及环状或无环的,在所述芳基亚烷基的芳基或烷基部分中可存在也可不存在杂原子,或 (iv) 烷基亚芳基,包括取代的和未取代的烷基亚芳基,其中所述烷基亚芳基的烷基部分可为直链的或支链的、饱和的或不饱和的、以及环状或无环的,在所述烷基亚芳基的芳基或烷基部分中可存在也可不存在杂原子, R_3 和 R_3' 各自彼此独立地为 (a) 光引发基团,或者 (b) 为以下基团的基团: (i) 烷基,包括直链的和支链的、饱和的和不饱和的、环状的和无环的、以及取代的和未取代的烷基,在所述烷基中可存在也可不存在杂原子, (ii) 芳基,包括取代的和未取代的芳基,在所述芳基中可存在也可不存在杂原子, (iii) 芳基烷基,包括取代的和未取代的芳基烷基,其中所述芳基烷基的烷基部分可为直链的或支链的、饱和的或不饱和的、以及环状或无环的,在所述芳基烷基的芳基或烷基部分中可存在也可不存在杂原子,或 (iv) 烷基芳基,包括取代的和未取代的烷基芳基,其中所述烷基芳基的烷基部分可为直链的或支链的、饱和的或不饱和的、以及环状或无环的,在所述烷基芳基的芳基或烷基部分中可存在也可不存在杂原子,并且

X 和 X' 各自彼此独立地为一个氧原子或一个分子式为 $-NR_4-$ 的基团,其中 R_4 是 (i) 一个氢原子, (ii) 一个烷基,包括直链的和支链的、饱和的和不饱和的、环状的和无环的、以及取代的和未取代的烷基,在所述烷基中可存在也可不存在杂原子, (iii) 一个芳基,包括取代的和未取代的芳基,在所述芳基中可存在也可不存在杂原子, (iv) 一个芳基烷基,包括取代的和未取代的芳基烷基,其中所述芳基烷基的烷基部分可为直链的或支链的、饱和的或不饱和的、以及环状或无环的,在所述芳基烷基的芳基或烷基部分中可存在也可不存在杂原子,或 (v) 一个烷基芳基,包括取代的和未取代的烷基芳基,其中所述烷基芳基的烷基

部分可为直链的或支链的、饱和的或不饱和的、以及环状的或无环的,在所述烷基芳基的芳基或烷基部分中可存在也可不存在杂原子。

2. 权利要求 1 的方法,其中用于制作三维物体的方法包括数字制作。

3. 权利要求 1 的方法,其中所述沉积步骤包括人工沉积紫外线固化相变油墨组合物。

4. 权利要求 1 的方法,其中所述沉积步骤包括将紫外线固化相变油墨组合物人工沉积至模具中。

5. 权利要求 1 的方法,其中所述沉积步骤包括沉积于基质、平台或可移动支持物上。

6. 权利要求 1 的方法,其中所述沉积步骤包括沉积于 x、y、z 方向上可变的建造平台上。

7. 权利要求 1 的方法,其中所述沉积紫外线固化相变油墨组合物包括用一种喷墨印刷装置进行沉积。

8. 权利要求 1 的方法,其中所述沉积紫外线固化相变油墨组合物包括用一种压电喷墨印刷装置进行沉积。

9. 权利要求 1 的方法,其中所述印刷区域表面包括选自普通纸张、间行笔记本纸、证券纸、二氧化硅涂布纸、上光涂料纸、透明材料、布、纺织品、塑料、聚合物膜、金属、木头、蜡和盐的基质。

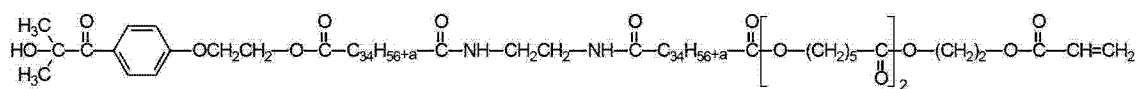
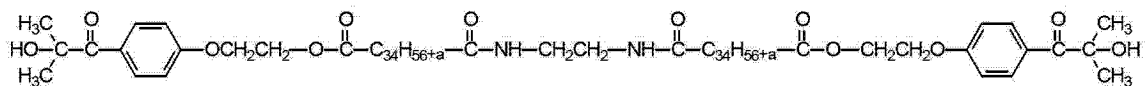
10. 权利要求 1 的方法,其中至少一种固化单体或预聚物是多官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯化合物。

11. 权利要求 10 的方法,其中多官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯化合物为:丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯、四丙烯酸季戊四醇酯、四甲基丙烯酸季戊四醇酯、1,2-乙二醇二丙烯酸酯、1,2-乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、1,12-十二烷醇二丙烯酸酯、1,12-十二烷醇二甲基丙烯酸酯、三(2-羟基乙基)异氰尿酸酯三丙烯酸酯、己二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、胺改性的聚醚丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、甘油丙氧基化三丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯或者其混合物或结合物。

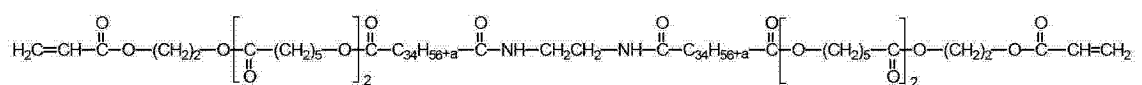
12. 权利要求 1 的方法,其中光引发剂选自苜基酮、单体羟基酮、 α -烷氧基苯甲酮、 α -氨基酮、酰基膦氧化物、茂金属、二苯甲酮、二苯甲酮衍生物、异丙基噻吨酮、芳基铈盐和芳基碘盐。

13. 权利要求 1 的方法,其中活性蜡为用可聚合基团官能化的、具有羟基封端的聚乙烯蜡。

14. 权利要求 1 的方法,其中胶凝剂是分子式为



和



的化合物的混合物,其中 $-\text{C}_{34}\text{H}_{56+a}-$ 代表一个支链的亚烷基,它可以含有也可不含不饱和度和环状基团,它可为取代的和未取代的亚烷基,所述亚烷基中可存在也可不存在杂原

子,其中 a 是一个为 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11 或 12 的整数。

15. 权利要求 1 的方法,其中所述紫外线固化相变油墨组合物还包括选自金属、半导体、二氧化硅、金属氧化物和颜料的功能性颗粒或纳米颗粒。

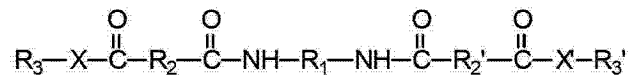
16. 权利要求 1 的方法,其中多层物体中的每一层可固化油墨在沉积下一层之前进行固化。

17. 权利要求 1 的方法,其中固化油墨物体中的多层在完成所述物体的多层中最后一层的沉积后进行固化。

18. 权利要求 1 的方法,其中包括沉积连续多层的固化油墨以形成选定高度和形状的物体。

19. 一种由一层或多层紫外线固化相变油墨组合物制成的三维物体,所述紫外线固化相变油墨组合物包括任选的色料和含有可辐射固化单体或预聚物、光引发剂、活性蜡和胶凝剂的相变油墨载体,

其中所述胶凝剂是具有下式的化合物



其中 R_1 是 (i) 一个亚烷基,包括直链的和支链的、饱和的和不饱和的、环状的和无环的、以及取代的和未取代的亚烷基,在所述亚烷基中可存在也可不存在杂原子, (ii) 一个亚芳基,包括取代的和未取代的亚芳基,在所述亚芳基中可存在也可不存在杂原子, (iii) 一个芳基亚烷基,包括取代的和未取代的芳基亚烷基,其中所述芳基亚烷基的烷基部分可为直链的或支链的、饱和的或不饱和的、以及环状或无环的,在所述芳基亚烷基的芳基或烷基部分可存在也可不存在杂原子,或 (iv) 一个烷基亚芳基,包括取代的和未取代的烷基亚芳基,其中所述烷基亚芳基的烷基部分可为直链的或支链的、饱和的或不饱和的、以及环状或无环的,在所述烷基亚芳基的芳基或烷基部分中可存在也可不存在杂原子,

R_2 和 R_2' 各自彼此独立地为 (i) 亚烷基,包括直链的和支链的、饱和的和不饱和的、环状的和无环的、以及取代的和未取代的亚烷基,在所述亚烷基中可存在也可不存在杂原子, (ii) 亚芳基,包括取代的和未取代的亚芳基,在所述亚芳基中可存在也可不存在杂原子, (iii) 芳基亚烷基,包括取代的和未取代的芳基亚烷基,其中所述芳基亚烷基的烷基部分可为直链的或支链的、饱和的或不饱和的、以及环状或无环的,在所述芳基亚烷基的芳基或烷基部分中可存在也可不存在杂原子,或 (iv) 烷基亚芳基,包括取代的和未取代的烷基亚芳基,其中所述烷基亚芳基的烷基部分可为直链的或支链的、饱和的或不饱和的、以及环状或无环的,在所述烷基亚芳基的芳基或烷基部分中可存在也可不存在杂原子,

R_3 和 R_3' 各自彼此独立地为 (a) 光引发基团,或者 (b) 为以下基团的基团: (i) 烷基,包括直链的和支链的、饱和的和不饱和的、环状的和无环的、以及取代的和未取代的烷基,在所述烷基中可存在也可不存在杂原子, (ii) 芳基,包括取代的和未取代的芳基,在所述芳基中可存在也可不存在杂原子, (iii) 芳基烷基,包括取代的和未取代的芳基烷基,其中所述芳基烷基的烷基部分可为直链的或支链的、饱和的或不饱和的、以及环状或无环的,在所述芳基烷基的芳基或烷基部分中可存在也可不存在杂原子,或 (iv) 烷基芳基,包括取代的和未取代的烷基芳基,其中所述烷基芳基的烷基部分可为直链的或支链的、饱和的或不饱和的、以及环状或无环的,在所述烷基芳基的芳基或烷基部分中可存在也可不存在杂原

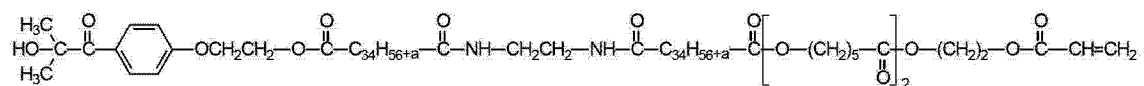
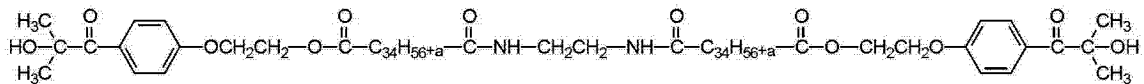
子,并且 X 和 X' 各自彼此独立地为一个氧原子或一个分子式为 $-NR_4-$ 的基团,其中 R_4 是 (i) 一个氢原子, (ii) 一个烷基,包括直链的和支链的、饱和的和饱和的、环状的和无环的、以及取代的和未取代的烷基,在所述烷基中可存在也可不存在杂原子, (iii) 一个芳基,包括取代的和未取代的芳基,在所述芳基中可存在也可不存在杂原子, (iv) 一个芳基烷基,包括取代的和未取代的芳基烷基,其中所述芳基烷基的烷基部分可为直链的或支链的、饱和的或不饱和的、以及环状或无环的,在所述芳基烷基的芳基或烷基部分中可存在也可不存在杂原子,或 (v) 一个烷基芳基,包括取代的和未取代的烷基芳基,其中所述烷基芳基的烷基部分可为直链的或支链的、饱和的或不饱和的、以及环状或无环的,在所述烷基芳基的芳基或烷基部分中可存在也可不存在杂原子。

20. 权利要求 19 的三维物体,其中所述至少一种固化单体或预聚物是多官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯化合物;

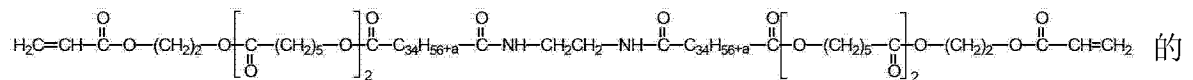
其中所述光引发剂选自苝基酮、单体羟基酮、 α -烷氧基苯甲酮、 α -氨基酮、酰基膦氧化物、茂金属、二苯甲酮、二苯甲酮衍生物、异丙基噻吨酮、芳基铈盐和芳基碘盐;

其中所述活性蜡为具有羟基封端的聚乙烯蜡。

21. 权利要求 19 的三维物体,其中胶凝剂是分子式为



和



化合物的混合物,其中 $-\text{C}_{34}\text{H}_{56+a}-$ 代表一个支链的亚烷基,它可以含有也可不含不饱和度和环状基团,它可为取代的和未取代的亚烷基,所述亚烷基中可存在也可不存在杂原子,其中 a 是一个为 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11 或 12 的整数。

一种用紫外线固化相变油墨制作三维物体的方法

技术领域

[0001] 本发明公开了用于三维印刷、数字制作 (digital fabrication) 和快速原型 (rapid prototyping) 应用的紫外线固化胶凝油墨。还公开了一种用所述紫外线固化胶凝油墨制成三维图像和物体 (object) 的方法。

背景技术

[0002] 在模拟制造业蓬勃发展的同时,人们也期望有朝一日也能使用上通过数字制造业生产的产品。这种转变是由消费者驱动的,人们期望更多的定制产品、按需送货以及其它支持向比传统制造业更便宜的备选物方向转化的市场因素共同导致了这种转变的出现。数字制作涵盖了多种技术。

[0003] 目前用于三维印刷的技术包括立体平版印刷 (stereolithography) 和快速原型。虽然它们适用于某些用途,但这些技术又都有它们各自的局限性。立体平版印刷非常昂贵,机器设备的价格常常超过 250,000 美元。而所用的聚合物材料也极其昂贵,普通的立体平版印刷用光敏聚合物的价格为每加仑约 800 美元。快速原型系统通常采用这样一种熔融沉积法,其中沉积的是熔融的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS) 聚合物。ABS 极其迅速的固化使得其在完成的物体上形成脊。需要对原型进行印刷后处理 (如砂光或抛光) 从而得到光滑的物体。

[0004] “冷冻”或相变的概念是指用水性油墨在经冷却的 (是指在 0 度以下) 基质上进行三维印刷。见 D. Mager 等人,“Phase Change Rapid Prototyping With Aqueous Inks”, NIP23 and Digital Fabrication 2007 Conference Proceedings, 第 908-911 页,该文献的内容在此通过引证的方式纳入本文。已描述了用蜡基材料进行喷墨制作,但其缺点在于得到的主要结构 (primary structure) 既不结实又不耐用。

[0005] 共同转让的、共同未决的 Peter M. Kazmaier、Hadi K. Mahabadi、Paul F. Smith、Chris A. Wanger、Gabriel Iftime 和 Tyler B. Norsten 的 2006 年 12 月 20 日提交的序列号为 11/613,759、名为“Tactile Security Feature for Document and Signature Authentication”的美国专利申请全文在此通过引证的方式纳入本文,该申请在实施方案中描述了一种在记录介质上生成认证标记的系统和方法,它通过在介质的图像区上沉积标记材料来产生标记材料图像和产生标记材料认证图像。还将预定量的另外标记材料沉积在介质的认证图像区上,从而提高认证图像区内与标记材料认证图像相关的标记材料的量。与认证图像区相关的固定标记材料是可触摸识别的认证标记,其中与认证标记相关的固定标记材料相对于介质表面有一定的高度,因此可被触摸识别。

[0006] 专利号为 6,644,763 的美国专利描述了一种用喷墨技术产生压凸印刷和特种印刷效果的方法。这种方法包括以下步骤:将可光固化的光敏聚合物材料沉积在为印刷效果选定的区域上,以及固化该区域。待沉积材料的量与为印刷效果选定的区域面积以及所述凸起区域相对于光敏聚合物材料所沉积介质的凸起高度有关。见其摘要。

[0007] 专利号为 5,627,578 的美国专利描述了一种用于印刷凸起的字和图的方法和设

备,所述方法是在印刷基质上喷洒湿的油墨沉积物。随后将热敏粉末分散在其上,粉末只粘附在湿的油墨上,接着将粉末加热至其固化温度,从而形成凸起的字和图。由个人电脑图形软件操控的标准便携式喷泡型喷墨印刷机提供了需要的非接触性油墨沉积。喷墨印刷机的分散盒(dispensing cartridge)里采用非接触性干燥油墨制剂(如果需要,用两种或更多种分开的颜料),用于待呈现凸起形状的图或字的部分。热敏粉末分散和加热器连接在喷墨印刷机的输出部分,或与之集成来完成压凸印刷过程。压凸印刷和非压凸印刷也可通过分别采用分散干油墨和非干油墨实现。见其摘要。

[0008] 喷墨印刷装置在本领域中是已知的。例如,喷墨印刷装置通常分为两类:连续流型和按需滴墨(drop-on-demand)型。在连续流型喷墨系统中,油墨在压力下通过至少一个喷孔或喷嘴以连续流的方式喷出。扰动所述流,导致其在距所述喷孔固定的距离处分散为微滴(droplet)。在分散点处,根据数字数据信号使所述微滴带电,并且使其穿过静电场,所述静电场可调整每个微滴的轨迹以使其射向再循环槽或者射向记录介质上的特定位置。在按需滴墨系统中,根据数字数据信号将微滴从喷孔直接发射到记录介质上的某个位置。除非是准备将微滴置于所述记录介质之上,否则不会形成或发射微滴。存在至少三类按需滴墨式喷墨系统。一类按需滴墨系统为具有油墨填充槽或通道作为其主要组件的压电设备,所述油墨填充槽或通道的一端具有一个喷嘴,而另一端附近具有一个压电换能器以产生压力脉冲。已知另一类按需滴墨系统为声波油墨印刷。已知,声束对它碰撞到的物体施加辐射压力。因此,当声束碰撞到下方液体池的自由液面(即液体/空气界面)时,其施加到所述池表面上的辐射压力可能会达到足够高的水平以从该池释放出单个的液体微滴,尽管存在表面张力的约束力。将声束聚焦到所述池的表面之上或附近可加强其在给定量的输入功率下所施加的辐射压力。还已知另一类按需滴墨系统为热喷墨或气泡喷墨的,并且产生高速度微滴。这类按需滴墨系统的主要组件为油墨填充槽,所述油墨填充槽的一端具有一个喷嘴,并且在该喷嘴附近有一个产热电阻。代表印刷信号的数字信息在喷孔或喷嘴附近的每个油墨通道内的电阻层中产生一个电流脉冲,导致最邻近的油墨连接料(通常为水)几乎立即挥发并且产生气泡。当该气泡膨胀时,将喷孔处的油墨以受推进微滴形式压出。

[0009] 在一个典型的压电喷墨设备设计中,通过以下方式来施加图像:通过在基质——如图像接受部件或中间转印部件——相对于喷墨头的4-18次旋转(增量运动)过程中适当地喷射有色油墨。即在每次旋转之间印刷头均相对于基质有一个小的平移。该方法简化了印刷头设计,并且所述小的移动确保了良好的微滴定位。在喷墨工作温度下,使液体油墨的微滴从所述印刷设备中喷射出。当所述油墨微滴与记录用基质的表面接触时,它们快速固化以形成由凝固油墨滴构成的预定图案。

[0010] 喷墨印刷方法可能会采用在室温下为固体并且在高温下为液体的油墨。这类油墨可被称为固体油墨、热熔油墨、相变油墨等。例如,美国专利 No. 4, 490, 731——该专利的全部内容通过引证的方式纳入本文——公开了一种用于分散印刷到诸如纸的基质上的固体油墨的装置。在采用热熔油墨的热喷墨印刷方法中,将所述固体油墨用印刷装置中的加热器熔化并且作为液体使用(即喷射),方式与常规热喷墨印刷中的方式相似。当与印刷的基质接触时,所述熔融油墨快速凝固,使得色料基本保留在所述基质的表面上,而未因毛细作用被带入到所述基质(例如纸)中,籍此使得印刷密度高于通常使用液体油墨获得的印刷密度。因此,喷墨印刷中相变油墨的优势在于消除了处理过程潜在的油墨泄漏、宽范围的印

刷密度和质量、最小程度的纸张起皱或形变,并且使得可以长时间的不印刷而没有喷嘴阻塞的危险,甚至不用给喷嘴加帽。

[0011] 利用喷墨印刷机形成凸起的印刷图像也是已知的,例如,上文所述专利号为 6,644,763 和 5,627,578 的美国专利中所示。

[0012] 共同转让、共同未决的 Gabriel Iftime 等人的、2007 年 3 月 7 日提交的、序列号为 11/683,011、名为“Dual Printer for Regular and Raised Print”的美国专利申请全文在此通过引证的方式纳入本文,该申请描述了这样一种具有成本效益的喷墨印刷设备,它既能够形成常规印刷图像又能够形成凸起印刷图像。

[0013] 通常,相变油墨(有时被称为“热熔油墨”)在室温下为固相,但是在喷墨印刷设备的升高的工作温度下以液相存在。在喷墨工作温度下,使液体油墨的微滴从所述印刷设备中喷射出,并且当所述油墨微滴直接或者经由中间的热转印带或鼓与记录用基质的表面接触时,它们快速固化以形成由凝固油墨滴构成的预定图案。相变油墨也已经用在其它印刷技术中,例如凹版印刷,如 5,496,879 的美国专利和 DE 4205636AL 和 DE 4205713AL 的德国专利公布文本中所公开的,每篇所述专利的公开内容全部通过引证的方式纳入本文。

[0014] 用于彩色印刷的相变油墨通常包括与相变油墨相容性色料结合的相变油墨载体组合物。在一种具体实施方案中,可通过将油墨载体组合物与相容性减色法三原色色料结合形成一系列有色的相变油墨。所述减色法三原色的相变油墨可以包括四种组分染料或颜料,即蓝绿色、紫红色、黄色和黑色,但是所述油墨并不限于这四种颜色。这些减色法三原色的油墨可以通过使用单独一种染料或颜料或者多种染料或颜料的混合物来形成。例如,紫红色可以通过使用溶剂红染料的混合物来获得,或者合成黑可以通过混合几种染料来获得。美国专利 4,889,560、美国专利 4,889,761 和美国专利 5,372,852(每篇所述专利的公开内容全部通过引证的方式纳入本文)教导了所采用的减色法三原色色料可以包括比色指数(C.I.)溶剂染料、分散染料、改性的酸性直接染料和碱性染料类别的染料。所述色料还可以包括颜料,例如美国专利 5,221,335 中所公开的,所述专利的公开内容全部通过引证的方式纳入本文。美国专利 5,621,022 公开了特定类别的聚合染料用于相变油墨组合物中的用途,该专利的公开内容全部通过引证的方式纳入本文。

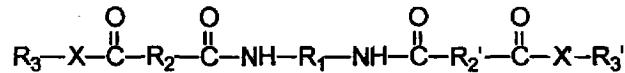
[0015] 相变油墨还已经用于诸如邮戳、工业标识和标签的应用。

[0016] 相变油墨符合喷墨印刷机的需要,因为它们在运输、长期贮藏等过程中可在室温下保持处于固相状态。此外,与由于液体喷墨油墨的蒸发所导致的喷嘴堵塞相关的问题得以大大减少,从而提高了喷墨印刷的可靠性。此外,在其中所述油墨微滴被直接施加到最终的记录用基质(例如纸、透明材料等)上的相变喷墨印刷机中,所述微滴在与所述基质接触时立即凝固,以使得可以防止油墨沿所述印刷介质迁移并且提高点质量。

[0017] 可辐射固化油墨通常包括至少一种固化单体、一种色料和一种辐射活化引发剂(具体而言是一种光引发剂),所述引发剂引发油墨中固化成分(具体而言是固化单体)的聚合。

[0018] Peter G. Odell、Eniko Toma 和 Jennifer L. Belelie 的美国专利 7,279,587 的公开内容全部通过引证的方式纳入本文,该专利公开了可用于固化相变油墨组合物中的光引发化合物。在实施方案中,公开了分子式为:

[0019]



[0020] 的化合物,其中 R_1 是亚烷基、亚芳基、芳基亚烷基或烷基亚芳基, R_2 和 R_2' 各自彼此独立地为亚烷基、亚芳基、芳基亚烷基或烷基亚芳基, R_3 和 R_3' 各自彼此独立地为 (a) 光引发基团,或者 (b) 烷基、芳基、芳基烷基或烷基芳基,前提是 R_3 和 R_3' 中的至少一个是光引发基团, X 和 X' 各自彼此独立地为氧原子或分子式为 $-NR_4-$ 的基团,其中 R_4 是氢原子、烷基、芳基、芳基烷基或烷基芳基。

[0021] 公布号为 20070120910、序列号为 11/290,202、公布日为 2007 年 5 月 31 日的、Peter G. Odell、Eniko Toma 和 Jennifer L. Belelie 的名为“Phase Change Inks Containing Photoinitiator With PhaseChange Properties and Gellant Affinity”的美国专利的全部内容在此通过引证的方式纳入本文,该专利在实施方案中描述了一种含有色料、引发剂和油墨载体的相变油墨,所述油墨载体包括 (a) 至少一种可辐射固化单体化合物,和 (b) 分子式为

[0022] $R_3-X-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-R_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-NH-R_1-NH-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-R_2'-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-X-R_3'$ 的化合物,其中 R_1 是亚烷基、亚芳基、芳基亚烷基或烷基亚芳基, R_2 和 R_2' 各自彼此独立地为亚烷基、亚芳基、芳基亚烷基或烷基亚芳基, R_3 和 R_3' 各自彼此独立地为 (a) 光引发基团,或者 (b) 烷基、芳基、芳基烷基或烷基芳基,前提是 R_3 和 R_3' 中的至少一个是光引发基团, X 和 X' 各自彼此独立地为氧原子或分子式为 $-NR_4-$ 的基团,其中 R_4 是氢原子、烷基、芳基、芳基烷基或烷基芳基。

[0023] Jennifer L. Belelie、Adela Goredema、Peter G. Odell 和 Eniko Toma 的颁证日为 2007 年 8 月 21 日的名为“Method for Preparing Curable Amide Gellant Compounds”的美国专利 7,279,587 在此全文通过引证的方式纳入本文,该专利在实施方案中描述了分子式为

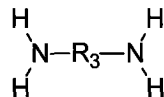
[0024] $R_1-O-\left[\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-R_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-N(R_3)-N(H) \right]_n-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-R_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O-R_1$ 的化合物的制备方法,其中, R_1 是

具有至少一个烯不饱和度的烷基基团、具有至少一个烯不饱和度的芳基烷基、或具有至少一个烯不饱和度的烷基芳基, R_2 和 R_3 各自彼此独立地为亚烷基、亚芳基、芳基亚烷基或烷基亚芳基, n 是表示重复酰胺单元数目的整数且至少为 1,所述方法包括:(a) 使分子式为

[0025] $HOO-C-R_2-COOH$

[0026] 的二酸与分子式为

[0027]



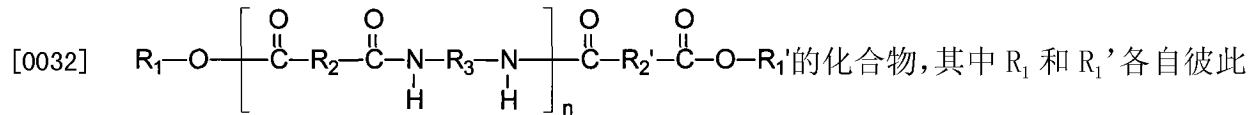
[0028] 的二胺在不存在溶剂的条件下反应,同时从反应混合物中除去水,得到具有酸封端的酰胺低聚物中间体;和 (b) 使具有酸封端的酰胺低聚物中间体与分子式为

[0029] R_1-OH

[0030] 的单醇在偶联剂与催化剂的存在下反应形成产物。

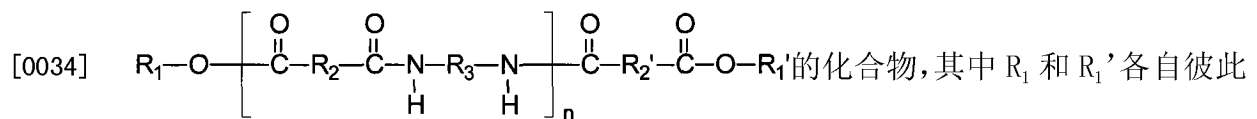
[0031] 颁证日为 2007 年 10 月 2 日的 Eniko Toma、Peter G. Odell、Adela Goredema 和 Jennifer L. Belelie 的名为“Curable Amide Gellant Compounds”美国专利 7,276,614 全

文在此通过引证的方式纳入本文,该专利在实施方案中描述了分子式为



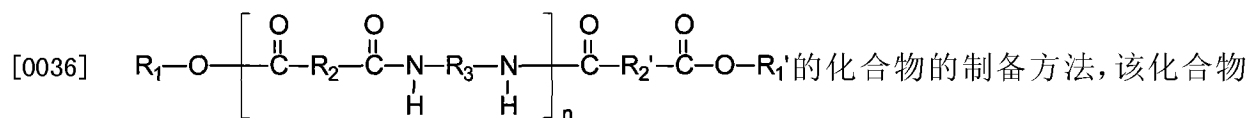
独立地为具有至少一个烯不饱和度的烷基、具有至少一个烯不饱和度的芳基烷基、或具有至少一个烯不饱和度的烷基芳基, R_2 、 R_2' 和 R_3 各自彼此独立地为亚烷基、亚芳基、芳基亚烷基或烷基亚芳基, n 是表示重复酰胺单元数目的整数且至少为 1。

[0033] 公布号为 20070123606、序列号为 11/290,121、2007 年 5 月 31 日公布的 Eniko Toma、Jennifer L. Belelie 和 Peter G. Odell 的名为“Phase Change Inks Containing Curable Amide Gellant Compounds”的美国专利全文在此通过引证的方式纳入本文,该专利在实施方案中描述了一种含有色料、引发剂和相变油墨载体的相变油墨,所述载体包括至少一种可自由基固化单体化合物和分子式为



独立地为具有至少一个烯不饱和度的烷基、具有至少一个烯不饱和度的芳基烷基、或具有至少一个烯不饱和度的烷基芳基, R_2 、 R_2' 和 R_3 各自彼此独立地为亚烷基、亚芳基、芳基亚烷基或烷基亚芳基, n 是表示重复酰胺单元数目的整数且至少为 1。

[0035] 颁证日为 2007 年 9 月 18 日的 Eniko Toma、Adela Goredema、Jennifer L. Belelie 和 Peter G. Odell 的名为“Process for Making Curable Amide Gellant Compounds”的美国专利 7,271,284 全文在此通过引证的方式纳入本文,该专利在实施方案中描述了分子式为



中的取代基如该专利中所定义。

[0037] 本发明的实施方案中可选用各篇上述美国专利和专利公布文本中合适的组分和方法。

[0038] 采用非击打式印刷技术的数字制作或快速原型正开始影响到广泛的技术学科,包括生物技术、组合化学、电子学、显示器学 (displays)、MEMS (微机电系统) 装置学、光电学和有机半导体学。目前可用的基于喷墨的数字制作用材料适用于实现其预期目标。然而,仍然需要适用于包括数字生产和快速原型的非击打式三维印刷的改进的材料。另外还需要用于基于喷墨的三维印刷、数字制作和快速原型应用的标记材料,来提供更耐用的最终物体,以及一种使用容易、简便、具有适应性和可调性 (即可适用于不同应用) 的方法。

发明内容

[0039] 本申请公开了用于三维印刷、快速原型和数字制作应用的紫外线固化胶凝油墨。还公开了一种利用所述紫外线固化胶凝油墨形成三维图像或物体的方法,所述紫外线固化胶凝油墨含有一种任选的色料、一种任选的功能性颗粒和一种相变油墨载体,其中该相变油墨载体包括至少一种可辐射固化单体或预聚物、光引发剂、活性蜡和胶凝剂。在实施方

案中,制作三维物体的方法包括在基质上沉积最初量的紫外线固化相变油墨组合物,所述油墨组合物包括一种任选的色料和一种含有可辐射固化单体或预聚物、光引发剂、活性蜡以及胶凝剂的相变油墨载体;接着沉积附加量的紫外线固化相变油墨组合物来生成三维物体;以及固化所述紫外线固化相变油墨组合物。

[0040] 本发明还公开了一种由一层或多层紫外线固化相变油墨组合物制成的三维物体,所述紫外线固化相变油墨组合物包括任选的色料和含有可辐射固化单体或预聚物、光引发剂、活性蜡和胶凝剂的相变油墨载体。

[0041] 还公开了适用于非击打式印刷工艺(例如喷墨印刷设备)来实现包括数字制作、数字生产和快速原型应用的三维印刷的改进的材料。本发明的材料能够在室温下实现相变,为基于喷墨的数字制作提供耐用的最终物体,还提供了一种使用容易、简便、具有适应性和可调性的方法。本发明油墨独特的流体化学性质使得二维和三维结构的数字制作在物理尺度上能够从纳米到米,并超出该范围。在实施方案中,可以调节本发明数字制作材料的流变性质从而在升高的温度(例如,约 85°C)下实现牢固的喷墨以及获得在环境基质温度(如室温)下的机械稳定度(例如,从约 10^5 到约 10^6 厘泊)。这种材料的室温下胶凝性质防止印刷的微滴展开或迁移,使得三维结构容易形成。有利的是,在实施方案中,复杂部分可用紫外线固化胶凝相变油墨组合物通过加成方式而非常规制造技术来制成,常规制造技术实际上采用减成方式。其它的优势包括:与目前数字制作和快速原型材料相比材料成本更低,与采用熔融沉积技术制作的物体相比轮廓(feature)更光滑,并且具备一些可调性质,如可以选择无色或有色材料(包括颜料材料)、相变温度、胶凝强度、粘度,以及具备一些选定的附加功能如增强的牢固度或者选定的纹理,例如包括但不限于对所需基质的附着力促进剂、纳米颗粒和金属颗粒。例如,在实施方案中,可以选用特定尺寸的二氧化硅颗粒来加强印刷的油墨的牢固性,或者为已制作的物体提供粗糙度或纹理。

附图说明

[0042] 图 1 是一个将本发明的油墨材料沉积在基质上并固化而制得的自立柱的示意图。

[0043] 图 2 是一个通过用压电喷墨印刷机将本发明的油墨材料喷射在基质上然后对该物体进行固化而制得的自立柱的示意图。

具体实施方式

[0044] 在本发明的实施方案中,提供了可辐射固化相变油墨作为制作三维物体的材料。制造技术可包括例如基于喷墨的数字制作和快速原型技术。这些材料包括辐射固化单体、预聚物和/或低聚物、光引发剂包、活性蜡和胶凝剂。根据所需用途可任选地包括颜料或其它的功能性颗粒。可以调节本发明数字制作油墨材料的流变性质从而在升高的温度(例如,在实施方案中,约 85°C)下实现牢固的喷墨以及获得在环境基质温度(如室温)下的机械稳定度(例如,在实施方案中,从约 10^5 到约 10^6 厘泊)。粘度从约 10^5 增加到约 10^6 厘泊使得其可建立该结构。然而,该结构在固化前与牙膏的坚固度相近,是可以通过触摸改变的。通过固化,该结构才会变得很结实。本发明材料的室温下胶凝性质防止印好的微滴展开或迁移,使三维结构容易形成。由于这种材料的辐射固化性质,可在制作过程中的任何时间点通过将印刷物体曝露于紫外线辐射之下对其进行固化,从而得到具有高机械强度的结

实体。在本发明的具体实施方案中,如果想要的话,本发明的可辐射固化相变胶凝油墨可在三维物体的每一层沉积物沉积之后进行固化。或者,为了节省时间,油墨可在三维物体所有层的沉积完成后即进行固化。

[0045] 在实施方案中,本发明的方法包括沉积连续多层的固化油墨来形成具有选定高度和形状的物体。连续多层的固化油墨可沉积至制作台或至凝固材料的前一层,从而以分层的方式形成三维物体。本发明的实施方案中,可制造出几乎任何设计的物体,包括从微观规模的到宏观规模的,并且可包括简单的物体到具有复杂几何形状的物体。本发明的喷墨材料和方法还有利地提供了一种非接触性的加成工艺(而非例如计算机数控加工的减成工艺),从而提供了内建(built-in)能力以将计量的本发明油墨材料供给到时间和空间上的精确位置。

[0046] 在具体的实施方案中,本文公开的油墨载体可包括任何合适的固化单体或预聚物。合适材料的实例包括可辐射固化单体化合物,如丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体化合物,它们适于用作相变油墨载体。相对非极性的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体的具体实例包括(但不限于):丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯、丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸月桂酯、丙烯酸异癸酯、甲基丙烯酸异癸酯、丙烯酸己内酯、丙烯酸 2-苯氧基乙酯、丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸异辛酯、丙烯酸丁酯等,还有其混合物和结合物。另外,相变油墨载体中也可包括多官能的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的单体和低聚物,作为活性稀释剂和可增加固化图像交联密度的材料,从而提高固化图像的韧度。也可添加不同的单体和低聚物以调节固化物体的可塑性或弹性。合适的多官能丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的单体和低聚物的实例包括(但不限于):四丙烯酸季戊四醇酯、四甲基丙烯酸季戊四醇酯、1,2-乙二醇二丙烯酸酯、1,2-乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、1,12-十二烷醇二丙烯酸酯、1,12-十二烷醇二甲基丙烯酸酯、三(2-羟基乙基)异氰尿酸酯三丙烯酸酯、丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯(可从 Sartomer Co. Inc. 购得,产品名为 SR9003)、己二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、胺改性的聚醚丙烯酸酯(产品名为 PO 83 F、LR 8869 和 / 或 LR8889,均可从 BASF Corporation 购得)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、甘油丙氧基化三丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯(可从 Sartomer Co. Inc. 购得,产品名为 SR 494)等,还有其混合物和结合物。当在油墨载体材料中加入活性稀释剂时,活性稀释剂的加入量是任意想要的或有效的量,在一个实施方案中为载体的至少约 1 重量%,另一个实施方案中为载体的至少约 35 重量%,在一个方案中不超过载体的约 80 重量%,在另一个方案中不超过载体的约 70 重量%,但是稀释剂的量也可超出上述范围。

[0047] 在实施方案中,油墨载体包括至少一种可表现出凝胶状性能的化合物,这种性能表现为当其溶解液体(例如那些曝露于如紫外光的辐射下具有固化单体性质的化合物)中时,其粘度在一个相对窄的温度范围内有相当急剧地增加。所述液态固化单体的一个实例是丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯,如可从 Sartomer Co. Inc. 购得的 SR9003。

[0048] 在一个实施方案中,本文公开的一些化合物发生的粘度变化为至少约 10^3 厘泊,在另一个实施方案中为至少约 10^5 厘泊,在又一个实施方案中为至少约 10^6 厘泊;所述温度范围在一个实施方案中为至少约 30°C ,在另一个实施方案中为至少约 10°C ,在又一个实施方案中为至少约 5°C ;但粘度变化和温度范围也可超出上述范围,并且本文也包括不能在上述

范围发生改变的化合物。

[0049] 本文所公开化合物的至少一些实施方案可在一个最初温度下形成半固态凝胶。例如,当该化合物包含在相变油墨中时,该温度低于喷墨的具体温度。这种半固态凝胶相是一种以包含一种或更多种固体胶凝剂分子和一种液态溶剂的动态平衡的形式存在的物理凝胶。这种半固态凝胶相是分子组分通过非共价相互作用维持在一起的动态网络系统(networked assembly),所述非共价相互作用例如氢键键合、范德华相互作用、芳族非键合相互作用、离子键或配位键、伦敦色散力等;所述动态网络系统,在物理力(如温度、机械搅拌等)或化学力(如pH、离子强度等)的刺激作用下,可实现肉眼可见水平的从液态到半固态的可逆转化。包含凝胶剂分子的溶液,在温度进行高于或低于溶液凝胶点的变化时,表现出从半固体凝胶态到液态的热可逆性转化。这种在半固体凝胶相与液相之间转化的可逆循环可在溶液制剂中反复进行多次。

[0050] 在具体的实施方案中,本文公开的油墨载体可包括任何合适的光引发剂。具体引发剂的实例包括但不限于:Irgacure® 127、Irgacure® 379 和 Irgacure® 819(均可从Ciba Specialty Chemicals 购得)等等。合适引发剂的其它实例包括(但不限于):二苯甲酮、苄基酮、单体羟基酮、聚合羟基酮、 α -烷氧基苯甲酮、 α -氨基酮、酰基膦氧化物、茂金属、苯偶姻醚、苯偶酰缩酮、 α -羟基烷基苯某酮、 α -氨基烷基苯某酮、酰基膦光引发剂(可从Ciba以商品名IRGACURE和DAROCUR购得)、二苯甲酮衍生物、芳基铈盐和芳基碘盐等。具体实例包括1-羟基-环己基苯基酮、二苯甲酮、2-苯甲基-2-(二甲基氨基)-1-(4-(4-吗啉基)苯基)-1-丁酮、2-甲基-1-(4-甲硫基)苯基-2-(4-吗啉基)-1-丙酮、二苯基-(2,4,6-三甲基苯甲酰基)膦氧化物、苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)膦氧化物、苄基二甲醛缩苯乙酮、异丙基噻吨酮、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基膦氧化物(可从BASF以LUCIRIN TPO购得)、2,4,6-三甲基苯甲酰基乙氧基苯基膦氧化物(可从BASF以LUCIRIN TPO-L购得)、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基-膦氧化物(可以Ciba IRGACURE 819购得)以及其它的酰基膦、2-甲基-1-(4-甲硫基)苯基-2-(4-吗啉基)-1-丙酮(可以Ciba IRGACURE 907购得)和1-(4-(2-羟基乙氧基)苯基)-2-羟基-2-甲基丙-1-酮(可以Ciba IRGACURE 2959购得)、2-苯甲基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-1-丁酮(可以Ciba IRGACURE 369购得)、2-羟基-1-(4-(4-(2-羟基-2-甲基丙酰基)-苯甲基)-苯基)-2-甲基丙-1-酮(可以Ciba IRGACURE 127购得)、2-二甲基氨基-2-(4-甲基苯甲基)-1-(4-吗啉基-4-苯基)-丁酮(可以Ciba IRGACURE 379购得)、二茂钛、异丙基噻吨酮、1-羟基-环己基苯基酮、二苯甲酮、2,4,6-三甲基二苯甲酮、4-甲基二苯甲酮、二苯基-(2,4,6-三甲基苯甲酰基)膦氧化物、2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基膦酸乙酯、(2-羟基-2-甲基-1-(4-(1-甲基乙烯基)苯基)丙酮)低聚物、2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮、苄基二甲醛缩苯乙酮等,以及其混合物。

[0051] 任选地,所述相变油墨还可包括胺协合剂(synergist)作为共引发剂,所述共引发剂可给光引发剂提供氢原子从而形成一种引发聚合反应的自由基物质,并且所述引发剂还可消耗掉抑制自由基聚合的溶解氧从而提高聚合速度。合适胺协合剂的实例包括(但不限于):乙基-4-二甲基氨基苯甲酸酯、2-乙基己基-4-二甲基氨基苯甲酸酯等,以及其混合物。

[0052] 本文公开的油墨引发剂可吸收任何想要的或有效的波长的辐射,所述波长在一个

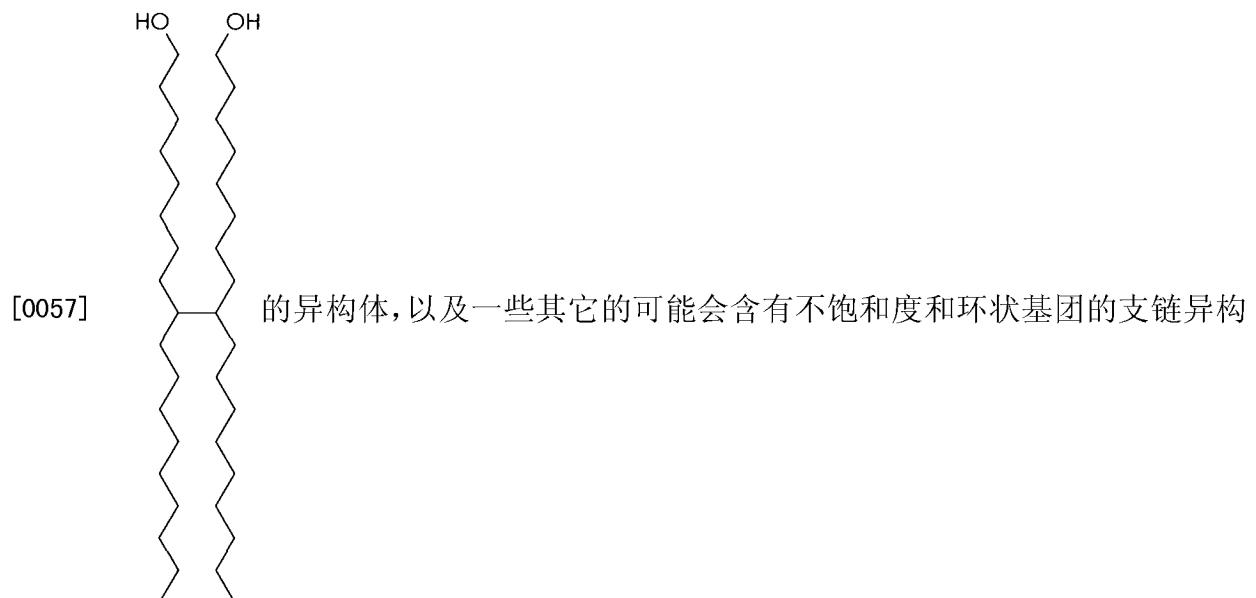
实施方案中为至少约 200 纳米、在一个实施方案中不超过约 560 纳米、在另一个实施方案中不超过约 420 纳米,但是所述波长也可超出上述范围。

[0053] 任选地,光引发剂可以任何想要的或有效的量存在于相变油墨中,所述量在一个实施方案中为油墨组合物的至少约 0.5 重量%、在另一个实施方案中为油墨组合物的至少约 1 重量%、在一个实施方案中不超过油墨组合物的约 15 重量%、在另一个实施方案中不超过油墨组合物的约 10 重量%,但是所述量也可超出上述范围。

[0054] 任何合适的活性蜡可用于本文公开的相变油墨载体中。在实施方案中,活性蜡包括与其它成分混溶的且可与固化单体聚合形成聚合物的固化蜡成分。蜡的存在促进了油墨由喷墨温度冷却时粘度的增加。

[0055] 蜡的合适实例包括但不限于那些经固化基团官能化的蜡。所述固化基团包括但不限于:丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、烯、烯丙基醚、环氧化物和氧杂环丁烷。这些蜡可通过给蜡加上可转化的官能团(如羧酸或羟基)的反应来合成。在一个实施方案中,活性蜡为可用可聚合基团官能化的、具有具有羟基封端的聚乙烯蜡。

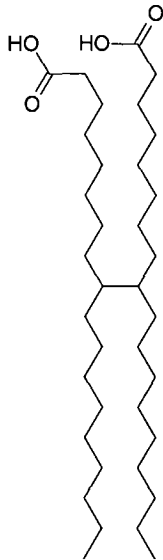
[0056] 可用固化基团官能化的、具有羟基封端的聚乙烯蜡的合适实例包括,但不限于,具有 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2\text{OH}$ 结构的碳链的混合物和具有相近平均链长的线性低分子量聚乙烯,其中在所述结构中存在链长 n 的混合,在选定的实施方案中平均链长范围为从约 16 至约 50。所述蜡的合适实例包括但不限于:UNILIN[®] 350、UNILIN[®] 425、UNILIN[®] 550 和 UNILIN[®] 700,它们的 M_n 分别近似等于 375、460、550 和 700g/mol。所有这些蜡均可从 Baker-Petrolite 商购。表征为 2,2-二烷基-1-羟基乙醇的格尔伯特醇也是适用的化合物。格尔伯特醇的具体实施方案包括含有 16 到 36 个碳的醇,其中许多是可从 Jarchem Industries Inc., Newark, NJ. 商购的。在实施方案中,选用了可从 Uniqema, NewCastle, DE. 商购的 PRIPOL[®] 2033,它是一个 C-36 二聚体二醇混合物,包括分子式为



体。这种类型的 C36 二聚体二醇的更多信息公开于,例如,"DimerAcids," Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 8, 4th Ed. (1992), 第 223 至 237 页,该文献的公开内容通过引证的方式全部纳入本文。这些醇可与带有紫外线固化部分的羧酸反应生成活性酯。所述酸的实例包括但不限于:可从 Sigma-Aldrich Co. 购得的丙烯酸和甲基丙

烯酸。具体的固化单体包括 UNILIN[®] 350、UNILIN[®] 425、UNILIN[®] 550 和 UNILIN[®] 700 的丙烯酸酯。

[0058] 可用固化基团官能化的具有羧酸封端的聚乙烯蜡的合适实例包括,但不限于,有 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ 结构的碳链的混合物和具有相近平均链长的线性低分子量聚乙烯,其中在所述结构中存在链长 n 的混合,在选定的实施方案中平均链长范围为从约 16 至约 50。这种蜡的合适实例包括但不限于: UNICID[®] 350、UNICID[®] 425、UNICID[®] 550 和 UNICID[®] 700, 它们的 M_n 分别近似等于 390、475、565 和 720g/mol。其它合适的蜡具有 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ 结构,如 $n = 14$ 的十六烷酸或棕榈酸、 $n = 15$ 的十七烷酸、 $n = 16$ 的十八烷酸或硬脂酸、 $n = 18$ 的二十烷酸或花生酸、 $n = 20$ 的二十二烷酸或山嵛酸、 $n = 22$ 的二十四烷酸、 $n = 24$ 的二十六烷酸或蜡酸、 $n = 25$ 的二十七烷酸、 $n = 26$ 的二十八烷酸或褐煤酸、 $n = 28$ 的三十烷酸或蜂花酸、 $n = 30$ 的三十二烷酸或紫胶蜡酸、 $n = 31$ 的三十三烷酸或蜡蜜酸或叶虱酸、 $n = 32$ 的三十四烷酸、 $n = 33$ 的三十五烷酸或蜡塑酸。表征为 2,2-二烷基乙酸的格尔伯特酸也是适用的化合物。选用的格尔伯特酸包括含有 16 到 36 个碳的酸,其中许多是可从 Jarchem Industries Inc., Newark, NJ. 商购的。也可使用 PRIPOL[®] 1009(它是一个 C-36 二聚酸混合物,包括分子式为

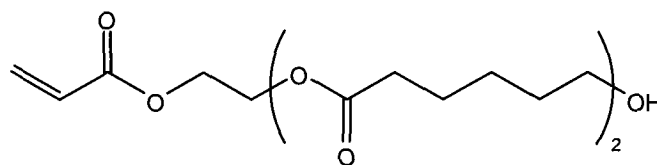


[0059]

的异构体,以及一些其它的可含有不饱和度和环状基团的支链异

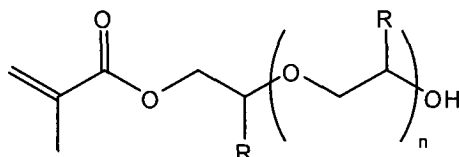
构体;其可从 Uniqema, New Castle, DE. 商购;这种类型的 C-36 二聚酸的更多信息公开于,例如, "Dimer Acids," Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 8, 4th Ed. (1992), 第 223 至 237 页,该文献的公开内容通过引证的方式全部纳入本文)。这些羧酸可与带有紫外线固化部分的醇反应生成活性酯。所述醇的实例包括但不限于:可从 Sigma-Aldrich Co. 购得的 2-烯丙氧基乙醇;

[0060]



[0061] 可从 Sartomer Company, Inc. 购得的 SR495B;

[0062]



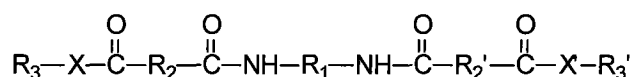
[0063] 可从 Sartomer Company, Inc. 购得的 CD572 (R = H, n = 10) 和 SR604 (R = Me, n = 4)。

[0064] 在实施方案中,任选的固化蜡以例如以下量包含于油墨中:油墨的约 1 至约 25 重量%、或油墨的约 2 至约 20 重量%、或油墨的约 2.5 至约 15 重量%,但所述量也可超出上述范围。

[0065] 固化单体或预聚物和固化蜡合计可超过油墨的约 50 重量%、或是油墨的至少 70 重量%、或是油墨的至少 80 重量%,但并不限于此。

[0066] 任何合适的胶凝剂可用于本文公开的油墨载体。在实施方案中,可使用这样一种胶凝剂,如序列号为 11/290,202、申请日为 2005 年 11 月 30 日、名为“Phase Change Inks Containing Photoinitiator With Phase Change Properties and Gellant Affinity”、发明人为 Peter G. Odell、Eniko Toma 和 Jennifer L. Belelie 的美国专利申请所描述的(该申请的公开内容通过引证方式全部纳入本文),其中该胶凝剂是一种分子式为

[0067]



[0068] 的化合物,

[0069] 其中 R_1 是:

[0070] (i) 一个亚烷基(其中亚烷基定义为二价的脂族基或烷基,包括直链的和支链的、饱和的和不饱和的、环状的和无环的、以及取代的和未取代的亚烷基,所述亚烷基中可存在也可不存在杂原子,如氧、氮、硫、硅、磷、硼等),在一个实施方案中所述亚烷基具有至少 1 个碳原子,在一个实施方案中所述亚烷基具有不超过约 12 个碳原子,在另一个实施方案中不超过约 4 个碳原子,在又一个实施方案中不超过约 2 个碳原子,但碳原子数量也可超出上述范围,

[0071] (ii) 一个亚芳基(其中亚芳基定义为二价的芳族基或芳基,包括取代的和未取代的亚芳基,所述亚芳基中可存在也可不存在杂原子,如氧、氮、硫、硅、磷、硼等),在一个实施方案中所述亚芳基具有至少约 5 个碳原子,在另一个实施方案中至少约 6 个碳原子,在一个实施方案中所述亚芳基具有不超过约 14 个碳原子,在另一个实施方案中不超过约 10 个碳原子,在又一个实施方案中不超过约 6 个碳原子,但碳原子数量也可超出上述范围,

[0072] (iii) 一个芳基亚烷基(其中芳基亚烷基定义为二价的芳基烷基,包括取代的和未取代的芳基亚烷基,所述芳基亚烷基的烷基部分可是直链的或支链的、饱和的或不饱和的、以及环状的或无环的,并且所述芳基亚烷基的芳基或烷基部分中可存在也可不存在杂原子,如氧、氮、硫、硅、磷、硼等),在一个实施方案中所述芳基亚烷基具有至少约 6 个碳原子,在另一个实施方案中至少约 7 个碳原子,在一个实施方案中所述芳基亚烷基具有不超过约 32 个碳原子,在另一个实施方案中不超过约 22 个碳原子,在又一个实施方案中不超过约 7 个碳原子,但碳原子数量也可超出上述范围,或

[0073] (iv) 一个烷基亚芳基(其中烷基亚芳基定义为二价的烷基芳基,包括取代的和未

取代的烷基亚芳基,其中烷基亚芳基的烷基部分可是直链的或支链的、饱和的或不饱和的、以及环状的或无环的,并且所述烷基亚芳基的芳基或烷基部分中可存在也可不存在杂原子,如氧、氮、硫、硅、磷、硼等),在一个实施方案中所述烷基亚芳基具有至少约 6 个碳原子,在另一个实施方案中至少约 7 个碳原子,在一个实施方案中所述烷基亚芳基具有不超过约 32 个碳原子,在另一个实施方案中不超过约 22 个碳原子,在又一个实施方案中不超过约 7 个碳原子,但碳原子数量也可超出上述范围;其中取代的亚烷基、亚芳基、芳基亚烷基和烷基亚芳基上的取代基可以是(但不限于)卤素原子、氰基、吡啶基、吡啶鎓基、醚基、醛基、酮基、酯基、酰胺基、羰基、硫代羰基、硫醚基(sulfide group)、硝基、亚硝基、酰基、偶氮基、氨基甲酸酯基(urethane group)、脲基及其混合等,其中两个或更多个取代基可结合在一起形成一个环;

[0074] R_2 和 R_2' 各自彼此独立地为:

[0075] (i) 亚烷基(其中亚烷基定义为二价的脂族基或烷基,包括直链的和支链的、饱和的和饱和的、环状的和无环的、以及取代的和未取代的亚烷基,并且所述亚烷基中可存在也可不存在杂原子,如氧、氮、硫、硅、磷、硼等),在一个实施方案中所述亚烷基具有至少 1 个碳原子,在一个实施方案中所述亚烷基具有不超过约 54 个碳原子,在另一个实施方案中不超过约 36 个碳原子,但碳原子数量也可超出上述范围,

[0076] (ii) 亚芳基(其中亚芳基定义为二价的芳族基或芳基,包括取代的和未取代的亚芳基,并且所述亚芳基中可存在也可不存在杂原子,如氧、氮、硫、硅、磷、硼等),在一个实施方案中所述亚芳基具有至少约 5 个碳原子,在另一个实施方案中至少约 6 个碳原子,在一个实施方案中所述亚芳基具有不超过约 14 个碳原子,在另一个实施方案中不超过约 10 个碳原子,在又一个实施方案中不超过约 7 个碳原子,但碳原子数量也可超出上述范围,

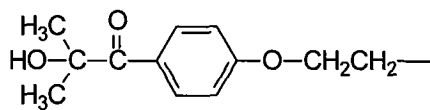
[0077] (iii) 芳基亚烷基(其中芳基亚烷基定义为二价的芳基烷基,包括取代的和未取代的芳基亚烷基,所述芳基亚烷基的烷基部分可以是直链的或支链的、饱和的或不饱和的、以及环状的或无环的,并且芳基亚烷基的芳基或烷基部分中可存在也可不存在杂原子,如氧、氮、硫、硅、磷、硼等),在一个实施方案中所述芳基亚烷基具有至少约 6 个碳原子,在另一个实施方案中至少约 7 个碳原子,在一个实施方案中所述芳基亚烷基具有不超过约 32 个碳原子,在另一个实施方案中不超过约 22 个碳原子,在又一个实施方案中不超过约 8 个碳原子,但碳原子数量也可超出上述范围,或

[0078] (iv) 烷基亚芳基(其中烷基亚芳基定义为二价的烷基芳基,包括取代的和未取代的烷基亚芳基,所述烷基亚芳基的烷基部分可以是直链的或支链的、饱和的或不饱和的、以及环状的或无环的,烷基亚芳基的芳基或烷基部分中可存在也可不存在杂原子,如氧、氮、硫、硅、磷、硼等),在一个实施方案中所述烷基亚芳基具有至少约 6 个碳原子,在另一个实施方案中至少约 7 个碳原子,在一个实施方案中所述烷基亚芳基具有不超过约 32 个碳原子,在另一个实施方案中不超过约 22 个碳原子,在又一个实施方案中不超过约 7 个碳原子,但碳原子数量也可超出上述范围;其中取代的亚烷基、亚芳基、芳基亚烷基和烷基亚芳基上的取代基可以是(但不限于)卤素原子、氰基、醚基、醛基、酮基、酯基、酰胺基、羰基、硫代羰基、膦基、磷鎓基、磷酸酯基、腈基、巯基、硝基、亚硝基、酰基、酸酐基、叠氮基、偶氮基、氰氧基、氨基甲酸酯基、脲基及其混合等,其中两个或更多个取代基可结合在一起形成一个环;

[0079] R_3 和 R_3' 各自彼此独立地为:

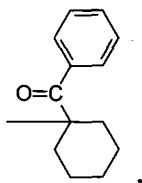
[0080] (a) 光引发基团, 如衍生自 1-(4-(2-羟基乙氧基)苯基)-2-羟基-2-甲基丙-1-酮的基团, 其分子式为

[0081]



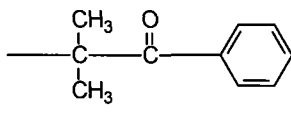
[0082] 衍生自 1-羟基环己基苯基酮的基团, 其分子式为

[0083]



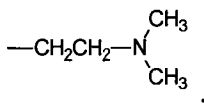
[0084] 衍生自 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮的基团, 其分子式为

[0085]



[0086] 衍生自 N,N-二甲基乙醇胺或 N,N-二甲基亚乙基二胺的基团, 其分子式为

[0087]



[0088] 等, 或:

[0089] (b) 一个为如下基团的基团:

[0090] (i) 一个烷基 (包括直链的和支链的、饱和的和不饱和的、环状的和无环的、以及取代的和未取代的烷基, 所述烷基中可存在也可不存在杂原子, 如氧、氮、硫、硅、磷、硼等), 在一个实施方案中所述烷基具有至少约 2 个碳原子, 在另一个实施方案中至少约 3 个碳原子, 在又一个实施方案中至少约 4 个碳原子, 在一个实施方案中所述烷基具有不超过约 100 个碳原子, 在另一个实施方案中不超过约 60 个碳原子, 在又一个实施方案中不超过约 30 个碳原子, 但碳原子的数量也可超出上述范围,

[0091] (ii) 一个芳基 (包括取代的和未取代的芳基, 所述芳基中可存在也可不存在杂原子, 如氧、氮、硫、硅、磷、硼等), 在一个实施方案中所述烷基具有至少约 5 个碳原子, 在另一个实施方案中至少约 6 个碳原子, 在一个实施方案中所述烷基具有不超过约 100 个碳原子, 在另一个实施方案中不超过约 60 个碳原子, 在又一个实施方案中不超过约 30 个碳原子, 但碳原子的数量也可超出上述范围; 所述芳基如苯基等;

[0092] (iii) 一个芳基烷基基团 (包括取代的和未取代的芳基烷基基团, 所述芳基烷基的烷基部分可以是直链的或支链的、饱和的或不饱和的、以及环状的或无环的, 所述芳基烷基基团的芳基或烷基部分中可存在也可不存在杂原子, 如氧、氮、硫、硅、磷、硼等), 在一个实施方案中所述芳基烷基具有至少约 6 个碳原子, 在另一个实施方案中至少约 7 个碳原子, 在一个实施方案中所述芳基烷基具有不超过约 100 个碳原子, 在另一个实施方案中不超过

约 60 个碳原子,在又一个实施方案中不超过约 30 个碳原子,但碳原子的数量也可超出上述范围;所述芳基烷基如苯甲基等;或

[0093] (iv) 一个烷基芳基基团(包括取代的和未取代的烷基芳基基团,所述烷基芳基基团的烷基部分中可以是直链的或支链的、饱和的或不饱和的、以及环状的或无环的,所述烷基芳基基团的芳基或烷基部分中可存在也可不存在杂原子,如氧、氮、硫、硅、磷、硼等),在一个实施方案中所述烷基芳基具有至少约 6 个碳原子,在另一个实施方案中至少约 7 个碳原子,在一个实施方案中所述烷基芳基具有不超过约 100 个碳原子,在另一个实施方案中不超过约 60 个碳原子,在又一个实施方案中不超过约 30 个碳原子,但碳原子数量也可超出上述范围;所述烷基芳基如甲苯基等;其中取代的烷基、芳基烷基和烷基芳基基团上的取代基可以是(但不限于)卤素原子、醚基、醛基、酮基、酯基、酰胺基、羰基、硫代羰基、硫醚基、膦基、磷鎓基、磷酸酯基、腈基、巯基、硝基、亚硝基、酰基、酸酐基、叠氮基、偶氮基、氰氧基、异氰酸基、氰硫基、异硫氰基、羧酸酯基、羧酸基、氨基甲酸酯基、脲基、其混合物等,其中两个或更多个取代基可结合在一起形成一个环;

[0094] 前提是 R_3 和 R_3' 中的至少一个是光引发基团;

[0095] 并且 X 和 X' 各自彼此独立地为氧原子或分子式为 $-NR_4-$ 的基团,其中 R_4 是:

[0096] (i) 一个氢原子;

[0097] (ii) 一个烷基,包括直链的和支链的、饱和的和饱和的、环状的和无环的、以及取代的和未取代的烷基,所述烷基中可存在也可不存在杂原子,在一个实施方案中所述烷基具有至少 1 个碳原子,在一个实施方案中所述烷基具有不超过约 100 个碳原子,在另一个实施方案中不超过约 60 个碳原子,在又一个实施方案中不超过约 30 个碳原子,但碳原子的数量也可超出上述范围,

[0098] (iii) 一个芳基,包括取代的和未取代的芳基,所述芳基中可存在也可不存在杂原子,在一个实施方案中所述芳基具有至少约 5 个碳原子,在另一个实施方案中至少约 6 个碳原子,在一个实施方案中所述芳基具有不超过约 100 个碳原子,在另一个实施方案中不超过约 60 个碳原子,在又一个实施方案中不超过约 30 个碳原子,但碳原子的数量也可超出上述范围,

[0099] (iv) 一个芳基烷基基团,包括取代的和未取代的芳基烷基基团,所述芳基烷基的烷基部分可以是直链的或支链的、饱和的或不饱和的、以及环状的或无环的,所述芳基烷基基团的芳基或烷基部分中可存在也可不存在杂原子,在一个实施方案中所述芳基烷基具有至少约 6 个碳原子,在另一个实施方案中至少约 7 个碳原子,在一个实施方案中所述芳基烷基具有不超过约 100 个碳原子,在另一个实施方案中不超过约 60 个碳原子,在又一个实施方案中不超过约 30 个碳原子,但碳原子的数量也可超出上述范围,或

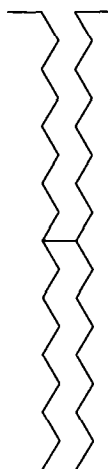
[0100] (v) 一个烷基芳基,包括取代的和未取代的烷基芳基,所述烷基芳基的烷基部分可以是直链的或支链的、饱和的或不饱和的、以及环状的或无环的,所述烷基芳基的芳基或烷基部分中可存在也可不存在杂原子,在一个实施方案中所述烷基芳基具有至少约 6 个碳原子,在另一个实施方案中至少约 7 个碳原子,在一个实施方案中所述烷基芳基具有不超过约 100 个碳原子,在另一个实施方案中不超过约 60 个碳原子,在又一个实施方案中不超过约 30 个碳原子,但碳原子数量也可超出上述范围;其中取代的烷基、芳基、芳基烷基和烷基芳基基团上的取代基可以是(但不限于)卤素原子、醚基、醛基、酮基、酯基、酰胺基、羰

基、硫代羰基、硫酸酯基、磺酸酯基、磺酸基、硫醚基、亚砷基、膦基、磷鎓基、磷酸酯基、腈基、巯基、硝基、亚硝基、砷基、酰基、酸酐基、叠氮基、偶氮基、氰氧基、异氰酸基、氰硫基、异硫氰基、羧酸酯基、羧酸基、氨基甲酸酯基、脲基、其混合物等，其中两个或更多个取代基可结合在一起形成一个环。

[0101] 在一个具体实施方案中， R_2 和 R_2' 是彼此相同的；在另一个具体实施方案中， R_2 和 R_2' 彼此不同。在一个具体实施方案中， R_3 和 R_3' 是彼此相同的；在另一个具体实施方案中， R_3 和 R_3' 是彼此不同的。

[0102] 在一个具体实施方案中， R_2 和 R_2' 各自是分子式为 $-C_{34}H_{56+a}-$ 的基团并且为可带有不饱和度和环状基团的支链亚烷基基团，其中 a 是一个为 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11 或 12 的整数，包括（但不限于）分子式为

[0103]

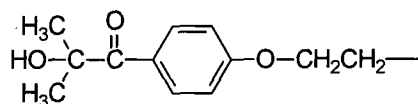


[0104] 的异构体。

[0105] 在一个具体实施方案中， R_1 是一个亚乙基 ($-CH_2CH_2-$) 基团。

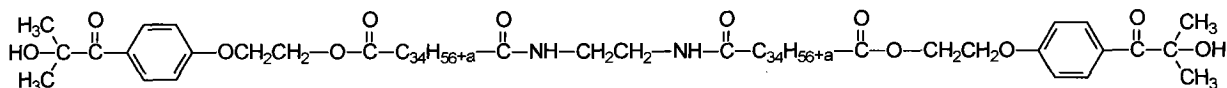
[0106] 在一个具体实施方案中， R_3 和 R_3' 都是

[0107]



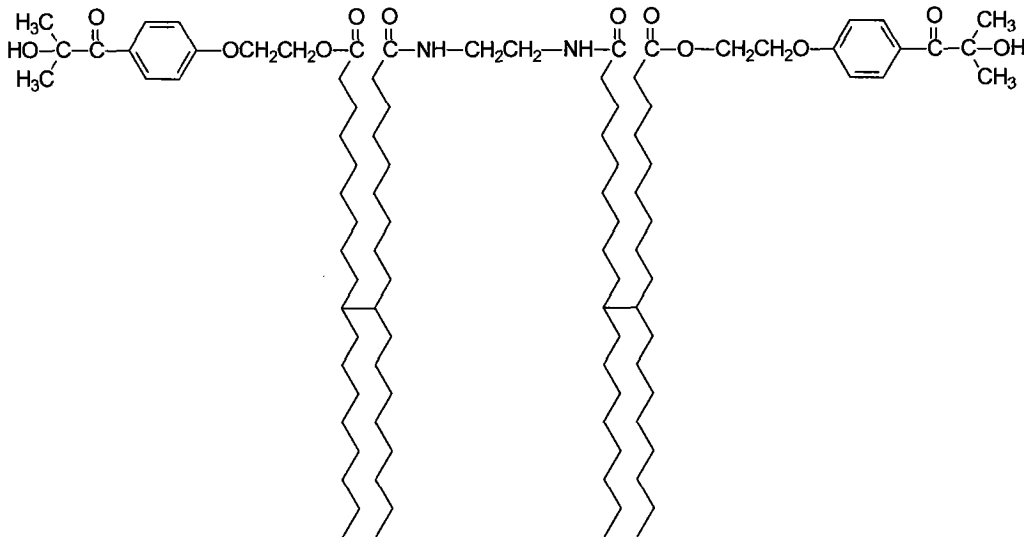
[0108] 在一个具体实施方案中，该化合物具有下式

[0109]



[0110] 其中 $-C_{34}H_{56+a}-$ 代表一个可带有不饱和度和环状基团的支链亚烷基基团，其中 a 是一个为 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11 或 12 的整数，包括（但不限于）分子式为

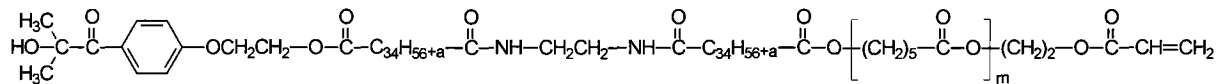
[0111]



[0112] 的异构体。

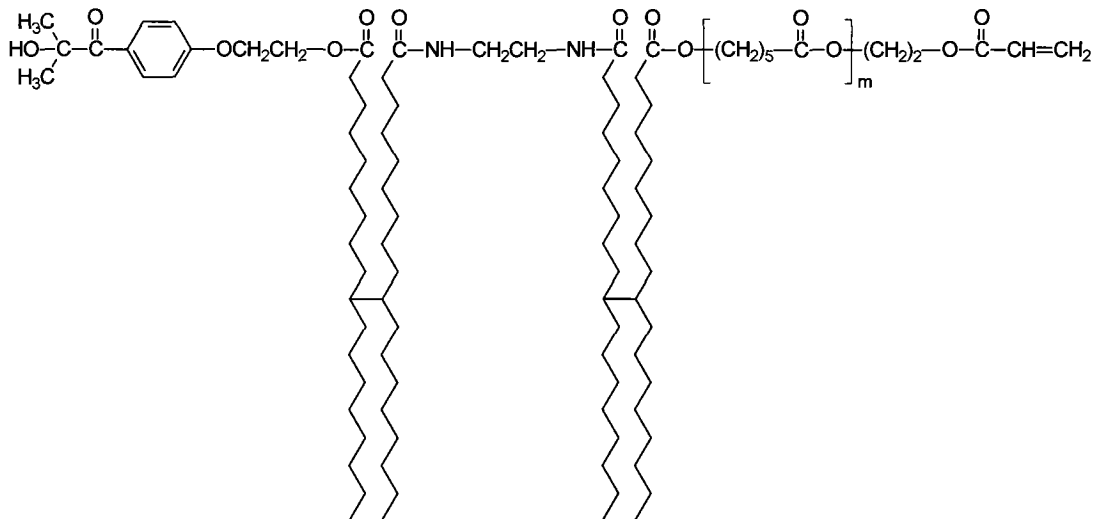
[0113] 该分子式的化合物的其它具体实例包括那些分子式为

[0114]



[0115] 的化合物, 其中 $-C_{34}H_{56+a}-$ 代表一个可带有不饱和度和环状基团的支链亚烷基基团, 其中 a 是一个为 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11 或 12 的整数, 并且其中 m 是一个整数, 包括但不限于其中 $m = 2$ 的实施方案; 所述化合物包括 (但不限于) 分子式为

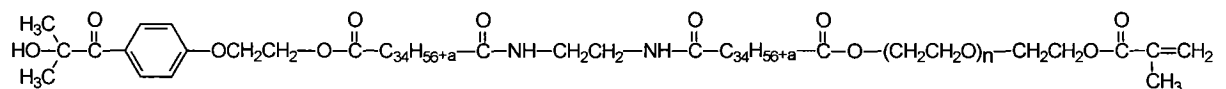
[0116]



[0117] 的异构体,

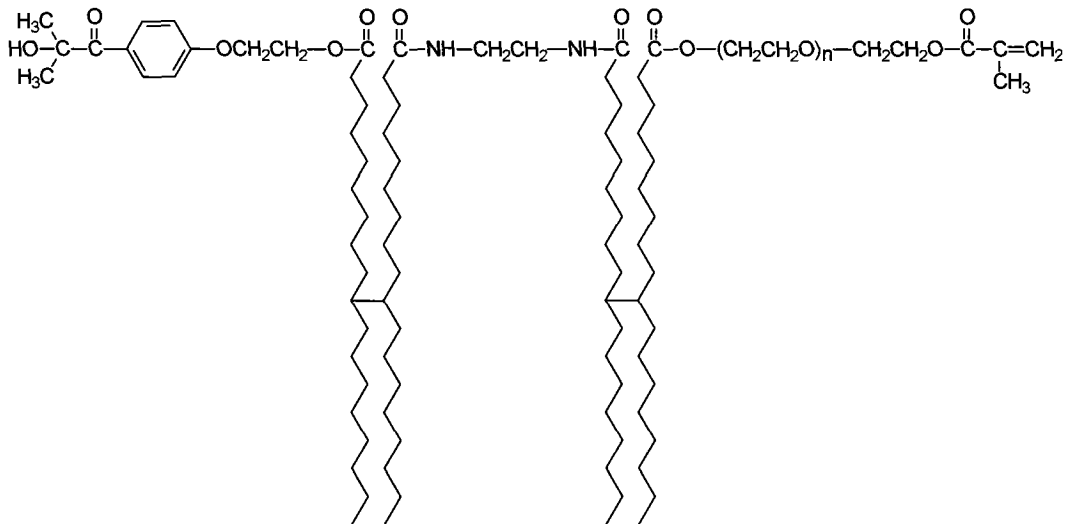
[0118] 那些分子式为

[0119]



[0120] 的化合物, 其中 $-C_{34}H_{56+a}-$ 代表一个可带有不饱和度和环状基团的支链亚烷基基团, 其中 a 是一个为 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11 或 12 的整数, 并且其中 n 是一个整数, 包括但不限于其中 $n = 2$ 和其中 $n = 5$ 的实施方案; 所述化合物包括 (但不限于) 分子式为

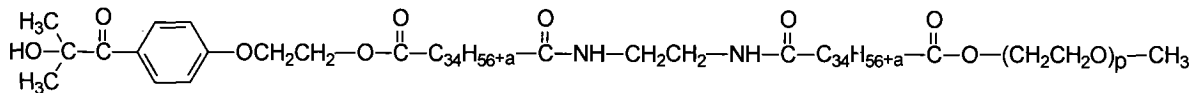
[0121]



[0122] 的异构体,

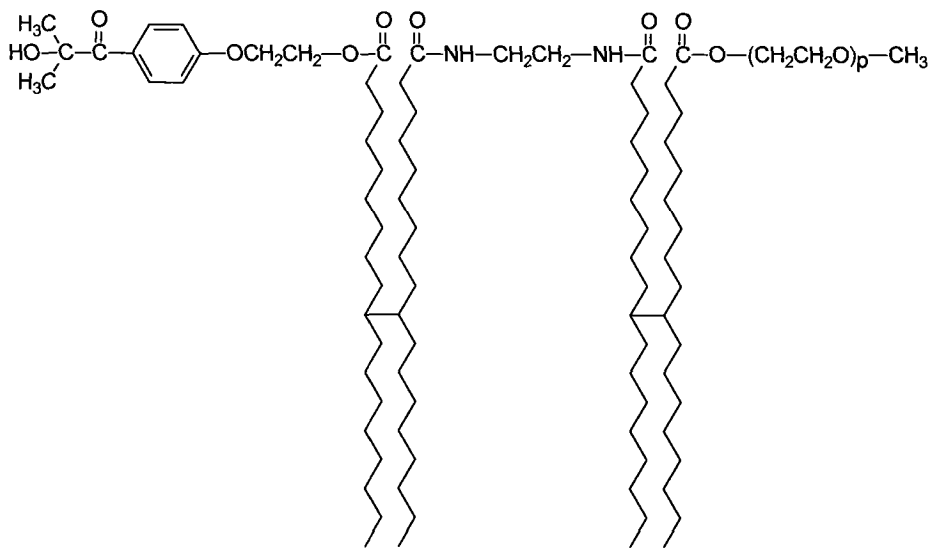
[0123] 那些分子式为

[0124]



[0125] 的化合物, 其中 $-C_{34}H_{56+a}-$ 代表一个可带有不饱和度和环状基团的支链亚烷基基团, 其中 a 是一个为 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11 或 12 的整数, 并且其中 p 是一个整数, 包括但不限于其中 $p = 2$ 和其中 $p = 3$ 的实施方案, 所述化合物包括 (但不限于) 分子式为

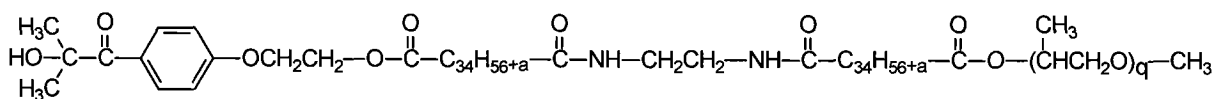
[0126]



[0127] 的异构体,

[0128] 那些分子式为

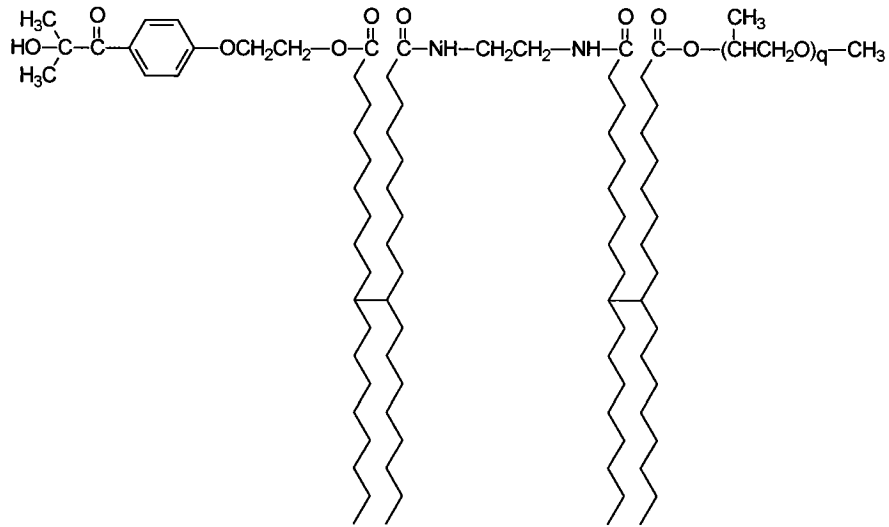
[0129]



[0130] 的化合物, 其中 $-C_{34}H_{56+a}-$ 代表一个可带有不饱和度和环状基团的支链亚烷基基

团,其中 a 是一个为 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11 或 12 的整数,并且其中 q 是一个整数,包括但不限于其中 q = 2 和其中 q = 3 的实施方案;所述化合物包括(但不限于)分子式为

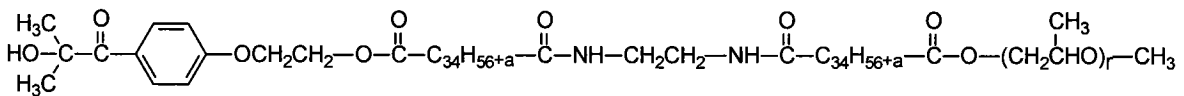
[0131]



[0132] 的异构体,

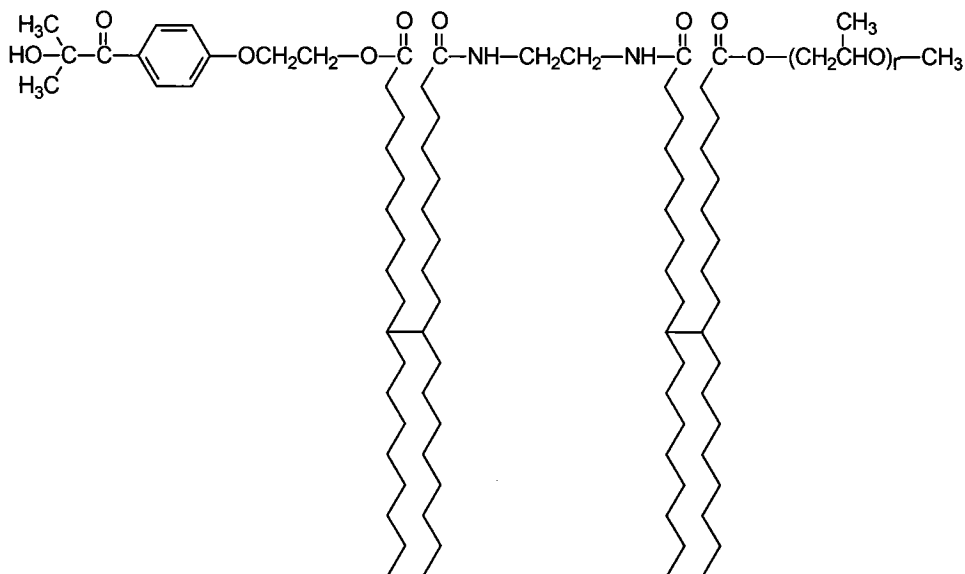
[0133] 那些分子式为

[0134]



[0135] 的化合物,其中 $-C_{34}H_{56+a}-$ 代表一个可带有不饱和度和环状基团的支链亚烷基基团,其中 a 是一个为 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11 或 12 的整数,并且其中 r 是一个整数,包括但不限于其中 r = 2 和其中 r = 3 的实施方案;所述化合物包括(但不限于)分子式为

[0136]



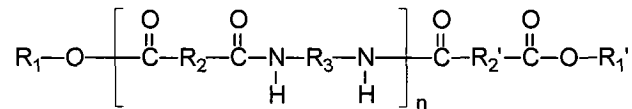
[0137] 的异构体

[0138] 等,以及其混合物。

[0139] 在实施方案中,本发明的胶凝剂可包括下述专利申请中所公开的材料,所述专利申请是序列号为 11/290,121、申请日为 2005 年 11 月 30 日、名为“Phase Change

Inks Containing Curable Amide Gellant Compounds”、发明人为 Eniko Toma、Jennifer L. Belelie 和 Peter G. Odell 的共同未决的美国申请,该申请的公开内容通过引证的方式全部纳入本文;该申请所公开的材料包括分子式为

[0140]



[0141] 的化合物,

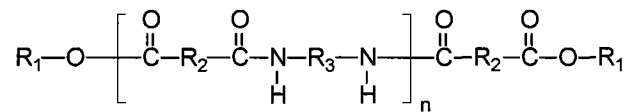
[0142] 其中 R_1 和 R_1' 各自彼此独立地为具有至少一个烯不饱和度的烷基、具有至少一个烯不饱和度的芳基烷基、或具有至少一个烯不饱和度的烷基芳基, R_2 、 R_2' 和 R_3 各自彼此独立地为亚烷基、亚芳基、芳基亚烷基或烷基亚芳基, n 是表示重复酰胺单元数的整数并且至少为 1。

[0143] 本文公开的胶凝剂化合物可通过任何想要的或有效的方法制备。

[0144] 例如,在实施方案中,胶凝剂可如以下申请中所述的方式制备,名为“Method for Preparing Curable Amide Gellant Compounds”的、发明人为 Jennifer L. Belelie、Adela Goredema、Peter G. Odell 和 Eniko Toma 的美国专利 7,259,275,该专利的公开内容通过引证的方式全部纳入本文,

[0145] 该专利描述了一种分子式为

[0146]



[0147] 的化合物的制备方法,

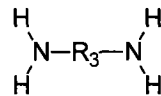
[0148] 其中 R_1 是具有至少一个烯不饱和度的烷基、具有至少一个烯不饱和度的芳基烷基、或具有至少一个烯不饱和度的烷基芳基, R_2 和 R_3 各自彼此独立地为亚烷基、亚芳基、芳基亚烷基或烷基亚芳基, n 是表示重复酰胺单元数的整数且至少为 1,

[0149] 所述方法包括:(a) 将分子式为

[0150] $\text{HOOC}-R_2-\text{COOH}$

[0151] 的二酸与分子式为

[0152]



[0153] 的二胺在不存在溶剂的条件下反应,同时从反应混合物中除去水以形成具有酸封端的酰胺低聚物中间体;和 (b) 将所述具有酸封端的酰胺低聚物中间体与分子式为

[0154] $R_1-\text{OH}$

[0155] 的一元醇在偶联剂和催化剂的存在下反应形成产物。

[0156] 有色标记材料中如果存在任选的色料,则所述色料的量可为任意想要的量,例如为所述标记材料的约 0.5 至约 75 重量%,例如为所述标记材料的约 1 至约 50 重量%、或约 1 至 25 重量%。

[0157] 任何合适的色料可用于本文的实施方案中,包括染料、颜料、或其结合物。色

料的实例可包括任何能够分散或溶解在载体中的染料或颜料。合适颜料的实例包括, 例如, Paliogen Violet 5100(BASF); Paliogen Violet 5890(BASF); Heliogen Green L8730(BASF); LitholScarlet D3700(BASF); SUNFAST® Blue 15:4(Sun Chemical249-0592); HOSTAPERM Blue B2G-D(Clariant); 永久红 P-F7RK; HOSTAPERM Violet BL(Clariant); Lithol Scarlet 4440(BASF); BonRed C(Dominion Color Company); Oracet Pink RF(Ciba); PaliogenRed 3871K(BASF); SUNFAST® Blue 15:3(Sun Chemical 249-1284); Paliogen Red 3340(BASF); SUNFAST® Carbazole Violet 23(SunChemical 246-1670); Lithol Fast Scarlet L4300(BASF); SunbriteYellow 17(Sun Chemical 275-0023); Heliogen Blue L6900, L7020(BASF); Sunbrite Yellow 74(Sun Chemical 272-0558); SPECTRAPAC® C Orange 16(Sun Chemical 276-3016); Heliogen Blue K6902, K6910(BASF); SUNFAST® Magenta 122(Sun Chemical 228-0013); Heliogen Blue D6840, D7080(BASF); Sudan Blue OS(BASF); NeopenBlue FF4012(BASF); PV Fast Blue B2G01(Clariant); Irgalite BlueBCA(Ciba); Paliogen Blue 6470(BASF); Sudan Orange G(Aldrich); Sudan Orange 220(BASF); Paliogen Orange 3040(BASF); PaliogenYellow 152, 1560(BASF); Lithol Fast Yellow 0991 K(BASF); Paliotol Yellow 1840(BASF); Novoperm Yellow FGL(Clariant); Lumogen Yellow D0790(BASF); Suco-Yellow L1250(BASF); Suco-Yellow D1355(BASF); Suco Fast Yellow D1 355, D1 351(BASF); Hostaperm Pink E 02(Clariant); Hansa Brilliant Yellow 5GX03(Clariant); Permanent Yellow GRL 02(Clariant); PermanentRubine L6B 05(Clariant); Fanal Pink D4830(BASF); CinquasiaMagenta(Du Pont), Paliogen Black L0084(BASF); Pigment BlackK801(BASF); 和 炭黑 如 REGAL 330™(Cabot), Carbon Black 5250, Carbon Black 5750(Columbia Chemical), 其混合物等。合适染料的实例包括 Usharect Blue 86(Direct Blue 86), 可从 Ushanti Color 购得; Intralite Turquoise 8GL(Direct Blue 86), 可从 ClassicDyestuffs 购得; Chemictive Brilliant Red 7BH(Reactive Red 4), 可从 Chemiequip 购得; Levafix Black EB, 可从 Bayer 购得; ReactronRed H8B(Reactive Red 31), 可从 Atlas Dye-Chem 购得; D&C Red #28(Acid Red 92), 可从 Warner-Jenkinson 购得; Direct Brilliant PinkB, 可从 Global Colors 购得; Acid Tartrazine, 可从 MetrochemIndustries 购得; Cartasol Yellow 6GF Clariant; Carta Blue 2GL, 可从 Clariant 购得; 等。溶剂染料的实例包括醇溶性染料如 NeozaponRed 492(BASF); Orasol Red G(Ciba); Direct Brilliant Pink B(Global Colors); Aizen Sylon Red C-BH(Hodogaya Chemical); Kayanol Red 3BL(Nippon Kayaku); Spirit Fast Yellow 3G; AizenSylon Yellow C-GNH(Hodogaya Chemical); Cartasol BrilliantYellow 4GF(Clariant); Pergasol Yellow CGP(Ciba); Orasol BlackRLP(Ciba); Savinyl Black RLS(Clariant); Morfast Black Conc. A(Rohm and Haas); Orasol Blue GN(Ciba); Savinyl Blue GLS(Sandoz); Luxol Fast Blue MBSN(Pylam); Sevron Blue 5GMF(Classic Dyestuffs); Basacid Blue 750(BASF), Neozapon BlackX51[C. I. Solvent Black, C. I. 12195](BASF), Sudan Blue 670[C. I. 61554](BASF), Sudan Yellow 146[C. I. 12700](BASF), Sudan Red462[C. I. 260501](BASF), 其混合物等。

[0158] 本文的可辐射固化相变油墨也可任选包括一种抗氧化剂。这种任选的抗氧化剂可保护图像不被氧化,并且也可在油墨制备过程中的加热部分保护油墨成分不被氧化。合适抗氧化剂稳定剂的具体实例包括(但不限于)NAUGARD® 524、NAUGARD® 635、NAUGARD® A、NAUGARD® I-403 和 NAUGARD® 959,可从 Crompton Corporation, Middlebury, CT 购得; IRGANOX® 1010 和 IRGASTAB® UV 10,可从 Ciba Specialty Chemicals 购得; GENORAD 16 和 GENORAD 40,可从 Rahn AG, Zurich, Switzerland 购得,等,以及其混合物。当任选的抗氧化剂存在于油墨中时,其可以任意想要的或有效的量存在,在一个实施方案中所述抗氧化剂的量至少为油墨载体的约 0.01 重量%,在另一个实施方案中至少为油墨载体的约 0.1 重量%,在又一个实施方案中至少为油墨载体的约 1 重量%,在一个实施方案中所述抗氧化剂的量不超过油墨载体的约 20 重量%,在另一个实施方案中不超过油墨载体的约 5 重量%,在又一个实施方案中不超过油墨载体的约 3 重量%,但所述抗氧化剂的量也可超出上述范围。

[0159] 如果需要的话,可辐射固化相变油墨也可包括一些添加剂以利用所述添加剂的已知功能。所述添加剂可包括,例如,消泡剂、增滑剂和均化剂、颜料分散剂、表面活性剂等,以及其混合物。所述油墨也可按照需要包括其它单体或聚合物材料。

[0160] 可通过将油墨图像曝露于任意想要的或有效的波长的光化辐射下来实现所述油墨的固化,在一个实施方案中所述波长至少为约 200 纳米,在一个实施方案中所述波长不超过约 480 纳米,但所述波长也可超出上述范围。于光化辐射下的曝露可进行任意想要的或有效的一段时间,在一个实施方案中所述曝露时间至少为约 0.2 秒,在另一个实施方案中至少为约 1 秒,在又一个实施方案中至少为约 5 秒,在一个实施方案中所述曝露时间不超过约 30 秒,在另一个实施方案中不超过约 15 秒,但曝露时间也可超出上述范围。固化意味着油墨中的可固化化合物当在光化辐射下曝露时例如通过(但不限于)交联、链伸长等而增加其分子量。

[0161] 该油墨组合物在喷墨温度(在一个实施方案中所述喷墨温度不低于约 50°C,在另一个实施方案中不低于约 60°C,在又一个实施方案中不低于约 70°C,在一个实施方案中所述喷墨温度不高于 120°C,在另一个实施方案中不高于 110°C,但喷墨温度也可超出上述范围)下通常有以下熔体粘度:在一个实施方案中所述熔体粘度不超过约 30 厘泊,在另一个实施方案中不超过约 20 厘泊,在又一个实施方案中不超过约 15 厘泊,在一个实施方案中所述熔体粘度不小于约 2 厘泊,在另一个实施方案中不小于约 5 厘泊,在又一个实施方案中不小于约 7 厘泊,但所述熔体粘度也可以超出上述范围。

[0162] 在一个具体实施方案中,油墨在低温下喷射,所述低温具体而言是低于约 110°C 的温度,在一个实施方案中是从约 40°C 到约 110°C,在另一个实施方案中是从约 50°C 到约 110°C,在又一个实施方案中是从约 60°C 到约 90°C,但所述喷墨温度也可以超出上述范围。常规的利用喷射油墨与油墨所喷射到的基质之间的温差来实现油墨的快速相变(例如,从液态到固态)的方法,在所述低喷射温度下可能会是无效的。这样,胶凝剂可用于使得喷射到基质上的油墨的粘度急剧增加。具体而言,喷射的油墨微滴可被固定于接受基质上的位置,所述接受基质可以是最终记录基质(例如纸张或透明材料)或者是中间转印部件(例如转印鼓或带),其中所述基质通过相变转化而维持在比油墨的喷墨温度低一些的温度,在所述相变转化中使油墨发生从液态到胶凝态(或半固态)的显著粘度变化。

[0163] 在一些实施方案中,油墨形成胶凝态的温度为低于油墨的喷墨温度的任意温度,在一个实施方案中所述任意温度是指比油墨的喷墨温度低约 5°C 或更多。在一个实施方案中,胶凝态可形成的温度至少为约 25°C,在另一个实施方案中至少约 30°C,在一个实施方案中所述温度不超过约 100°C,在另一个实施方案中不超过约 70°C,在又一个实施方案中不超过约 50°C,但所述温度也可以超出上述范围。从油墨呈液态的喷射温度到油墨呈胶凝态的胶凝温度的冷却过程中,油墨粘度发生快速而显著的增长。在一个具体实施方案中,粘度增长了至少 102.5 倍。

[0164] 在具体实施方案中,选用直接对基质制作的方法。在其它实施方案中,例如但不限于在物体不是非常厚的情况下,可利用中间转印表面。此外,在一些应用中也可使用带有凹入图案的转印鼓。已经发现,如果能够大幅提高在喷墨后沉积在中间转印部件上的油墨图像的粘度,将会得到从中间转印表面到最终记录纸的最佳转印效率和最佳印刷品质,这样就可获得一个稳定的、可转印的而且不会蹭脏的图像。合适的油墨用胶凝剂可迅速而可逆地胶化油墨载体中的单体/低聚物,并显示出很窄范围的相变转化,例如在约 30°C 到约 100°C、优选从约 30°C 到约 70°C 的温度范围内实现,但相变转化温度范围也可以超出上述范围。在转印温度下(例如,在一个具体实施方案中是约 30°C 到约 70°C)的油墨胶凝态的粘度,与喷墨温度下的粘度相比,会增加;在一个具体实施方案中所表现出的增加量最小为 $10^{2.5}$ 厘泊,在另一具体实施方案中所述增加量为 10^3 厘泊。在一个涉及含胶凝剂油墨的具体实施方案中,粘度在低于喷墨温度约 5 至约 10°C 的温度下迅速增加,最终达到的粘度超过喷墨粘度的 10^4 倍,在另一个实施方案中最终达到的粘度约为喷墨粘度的 10^5 倍,但所述粘度也可以超出上述范围。

[0165] 当油墨处在胶凝状态下时,油墨的粘度在一个实施方案中为至少约 1,000 厘泊,在另一个实施方案中为至少约 10,000 厘泊,在又一个实施方案中为至少约 100,000 厘泊,但所述粘度也可以超出上述范围。在胶凝状态下的粘度值在一个实施方案中为至少约 10^3 厘泊,在另一个实施方案中为至少约 $10^{4.5}$ 厘泊,在一个实施方案中不超过约 10^9 厘泊,在另一个实施方案中不超过约 $10^{6.5}$ 厘泊,但胶凝状态粘度也可以超出上述范围。优选的胶凝状态粘度可根据印刷方法而有所变化。例如,在向多孔纸直接喷墨或应用中间转印时优选最高粘度,以便使油墨渗迹和羽化的问题降至最低。另一方面,对于例如塑料的少孔基质可使用较低的油墨粘度,以控制网点增大和单独油墨像素(ink pixel)的聚集。胶凝粘度可通过油墨配方和基质温度来控制。可辐射固化油墨的胶凝态的另一个好处在于,约 10^3 到约 10^4 厘泊的较高粘度可降低油墨中氧的扩散,从而可使自由基引发中的固化速度更快。在本发明的系统中,所达到的粘度最大值超过了上述值(约 10^5 到约 10^6 厘泊)。

[0166] 在其中将油墨印刷于一个中间转印部件上并随后将其转印至最终基质的制作应用中,油墨的粘度在一个具体实施方案中于中间转印部件温度下增加至约 10^6 厘泊或更高,以使其更容易粘附至中间转印部件;在其中将油墨直接印刷在最终基质上的制作应用中,油墨的粘度在一个具体实施方案中于最终基质温度下增加至 10^5 厘泊或更高,以防止油墨渗透入最终基质和/或使其在通过曝露于辐射下而进行的固化之前更容易粘附至最终基质。在一个具体实施方案中,最终基质或所述中间转印部件(将油墨印刷在所述中间转印部件上,并且油墨粘度在所述中间转印部件上增加至约 10^5 厘泊或更高)的温度为约 50°C 或更低。

[0167] 在实施方案中,使用 x 、 y 、 z 方向上可变的基质、高台或建造平台来生成三维物体 (free object)。也就是说,因为三维产物是不受约束的、印刷的或制作的物体,而不是基质上的图像,所以没有最终基质。可移动的建造平台或支持材料可以是任意的合适材料,例如在实施方案中是一种非固化材料。合适的非固化支持材料的具体实例包括但不限于:蜡、塑料、金属、木头和玻璃等等。

[0168] 所述油墨组合物可通过任意想要的或合适的方法制备。例如,可将油墨成分混合在一起,然后加热至一定温度,在一个实施方案中所述温度为至少约 80°C ,在一个实施方案中所述温度不超过约 120°C ,但所述温度也可超出上述范围;并将其搅拌直至获得均相的油墨组合物,再将油墨冷却至室温(通常为约 20°C 至约 25°C)。这种油墨在室温下呈胶凝态。

[0169] 本发明的紫外线固化胶凝油墨材料以及本文所述的方法可被用于任意想要的印刷系统,包括适用于制备三维物体的系统,例如固体物体印刷机、热喷墨印刷机(可以使用在室温下呈液态的油墨和相变油墨)、压电喷墨印刷机(可以使用在室温下呈液态的油墨和相变油墨)、声学喷墨印刷机(可以使用在室温下呈液态的油墨和相变油墨)、热转印印刷机、凹版印刷机、静电印刷方法(包括用于标记材料和液态标记材料的那些方法)的系统等等。在备选实施方案中,油墨材料可用于人工制备三维物体,例如通过使用模具或人工沉积油墨材料来制备想要的三维物体。

[0170] 在一个具体实施方案中,使用共同转让的、共同未决的、序列号为 11/683,011、提交日期为 2007 年 3 月 7 日、Gabriel Iftime 等人的名为“Dual Printer for Regular and Raised Print”的美国专利申请(该申请全文通过引证的方式纳入本文)中描述的喷墨印刷装置。所述印刷装置包括至少一个喷墨印刷头和一个将油墨从喷墨印刷头喷射至其的印刷区域表面,其中喷墨印刷头和印刷区域表面之间的高度距离是可调的。其中,喷墨印刷头相对于印刷区域表面的间距是可调的,从而可使得喷墨印刷头从用于常规高度印刷的第一位置移向比第一高度距离更大的第二高度距离(也就是在喷墨印刷头和喷墨印刷区域表面之间的间距更大)。第二高度距离不是固定的,可以根据给定的印刷需要而变化。此外,第二高度距离本身也可根据需要在印刷过程中改变。例如,根据需要,随着喷墨印刷头逐步建立图像,可能需要将高度距离从第一位置调到第二位置,然后随着继续建立图像,又可能需要将喷墨印刷头从第二位置调整到与印刷区域表面之间间距进一步增加的第三位置等等,以完成物体的建立。

[0171] 本发明的公开内容涵盖制作极小的到极大的物体。例如,可以制备高度或最长尺寸从约 1 微米至约 10,000 微米的物体,但所述高度仍然并不限于上述范围。通过选择适当的循环操作 (pass) 次数或喷墨次数,可以将物体建立至想要的总印刷高度和想要的形状。

[0172] 在三维印刷中,印刷头或目标物体在 x 、 y 、 z 三个维度上是可变的,从而可将物体建立至任意想要的尺寸。并没有对可制作物体的高度或总尺寸的限制;然而,很大的物体可能需要在沉积过程中进行中间固化。在建立图像的过程中,例如通过使印刷头于图像部分上的多次循环操作以形成包括凸起的图像,通过沉积连续的多层油墨而使物体或物体的一部分具有想要的印刷高度和几何形状。

[0173] 这种喷墨印刷头可支持单色印刷或全色印刷。在全色印刷中,喷墨印刷头通常包括用于印刷不同颜色的不同通道。所述喷墨印刷头可以包括四组不同的通道,分别用于例

如蓝绿色、紫红色、黄色和黑色。在所述实施方案中,所述印刷头能够支持全色常规高度印刷(其中喷墨头设置为距印刷区域表面的最小距离)或者是任意颜色的凸起高度打印(其中喷墨头处于比距印刷区域表面最小距离大的距离上)。

[0174] 例如,可通过喷墨印刷头在一定区域上适当多次的循环操作来达到所想要的物体高度和几何形状,从而形成三维物体。在一次单循环操作过程中,从喷墨头的多个不同的喷墨口向图像的另一位置喷墨,也可用来形成凸起高度的物体。如上所述,在实施方案中,每一层油墨可以使图像的高度增加约 $4\mu\text{m}$ 到约 $15\mu\text{m}$ 。知道了所想要的总印刷高度,就可以容易地确定合适的循环操作次数或喷墨次数。

[0175] 然后控制器就可控制喷墨印刷头在图像的各位置上沉积合适量和/或层数的油墨,这样就可获得具有想要的印刷高度和总体几何形状的图像。

[0176] 本发明的三维物体由一层或多层紫外线固化相变油墨组合物制成,所述紫外线固化相变油墨组合物包括任选的色料和含有辐射固化单体或预聚物、光引发剂、活性蜡和胶凝剂的相变油墨载体。在本发明的三维物体中,所述辐射固化单体或预聚物、光引发剂、活性蜡和胶凝剂可如上所述。

[0177] 如本文所述制备的三维物体可以是自立的零件或物体、快速原型装置、基质上的凸起构造物(例如地形图),或是其它的所想要物体。可以使用任意合适的基质、记录纸页、或不固定的支持物、高台、平台等来使三维物体沉积于其上,包括普通纸张如 XEROX® 4024 纸、XEROX® Image Series 纸、Courtland 4024 DP 纸、间行笔记本纸、证券纸、二氧化硅涂布纸如 Sharp Company 二氧化硅涂布纸、JuJo 纸、HAMMERMILL LASERPRINT® 纸等,上光涂料纸如 XEROX® Digital ColorGloss、Sappi Warren Papers LUSTROGLOSS® 等,透明材料、布、纺织品、塑料、聚合物膜、无机基质如金属和木头、以及在用作自立物的可移动支持物时可以使用可熔化的或可溶解的基质(如蜡或盐)等。

[0178] 实施例

[0179] 提交以下实施例是为了进一步说明本发明的各个方面。这些实施例仅意在举例说明,而非意欲限制本发明的范围。另外,除非另外指出,本文中的份数和百分比都是指重量份数和重量百分比。

[0180] 实施例 1

[0181] 制备一种紫外线固化相变胶凝油墨,其包括 7.5 重量%的固化酰胺胶凝剂(描述于美国专利 No. 7, 279, 587 的实施例 VIII 中,该专利通过引证的方式全部纳入本文)、5 重量%的 Unilin 350™ 丙烯酸酯蜡、5 重量%的五官能团化丙烯酸酯单体(SR 399LV 二季戊四醇五丙烯酸酯,可从 Sartomer Co., Inc. 购得)、72.8 重量%的二官能团化丙烯酸酯单体(丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯 SR 9003,可从 Sartomer Co., Inc. 购得)、3 重量%的 IRGACURE® 379 光引发剂(可从 Ciba Specialty Chemicals 购得)、1 重量%的 IRGACURE® 819 光引发剂(可从 Ciba Specialty Chemicals 购得)、3.5 重量%的 IRGACURE® 127 光引发剂(可从 Ciba Specialty Chemicals 购得)、2 重量%的 DAROCUR® ITX 光引发剂(可从 Ciba Specialty Chemicals 购得)和 0.24 重量%的紫外线稳定剂(IRGASTAB® UV10, 可从 Ciba Specialty Chemicals 购得)。所有组分在 90°C 下一起搅拌 1 小时。

[0182] 油墨材料在 90°C 下融化,人工地将液态油墨从玻璃移液管中分散到一张未涂布的 Mylar® 纸上。油墨由于其相变性质而在接触到室温的 Mylar 时迅速胶化,从而形成几毫

米高的自立结构物。图 1 示出了一个置于在尺子旁边的自立柱,它是由本发明的相变油墨材料沉积到室温的基质上随后进行紫外线固化而制成的。然后沉积的三维结构物通过暴露在(装有 UV Fusion Light Hammer 6 Ultraviolet Lamp System 的 UV Fusion LC-6B Benchtop Conveyor 发出的)紫外光下进行固化,用“D”灯泡照射至少 1 秒钟以形成非常结实的聚合物柱。实施例 1 证明最终产品很结实,而且用本发明的材料及方法制造大型的三维物体也很容易。

[0183] 在实施方案中,本发明的固化胶凝油墨可以包括色料、功能性颗粒或纳米颗粒等,例如高达约 10 重量%的所述色料或微粒,以能够给三维物体按需着色和提供包含功能性颗粒或纳米颗粒的物体。例如,在实施方案中,功能性颗粒或纳米颗粒可以选自金属、半导体、二氧化硅、金属氧化物、颜料以及其组合。

[0184] 实施例 2

[0185] 实施例 1 中的紫外线固化相变胶凝油墨被改良的 Xerox Phaser® 860 印刷机用于数字印刷。与基质水平设置的、Xerox 压电喷墨印刷头启动而进行预定次数的、持续时间为 0.5 秒的喷射(burst),随着喷射次数不断增加得到更高的结构物。在实施例 2 中,每启动三次喷射形成的柱间距为 5.5 毫米。图 2 示出了实施例 2 中描述的喷墨至室温下的 Mylar 上所形成的 6 毫米和 1.7 毫米(图 2 的插图)的自立柱。在印刷后,标记通过暴露在(装有 UV Fusion Light Hammer 6 Ultraviolet Lamp System 的 UV Fusion LC-6B Benchtop Conveyor 发出的)紫外光下进行固化,用“D”灯泡照射至少 1 秒钟以形成结实的结构物。

[0186] 应当理解的是,以上所公开的各种特征和功能以及其它特征和功能或者其替换方案可根据需要与许多其它不同的系统或应用相结合。还应当理解的是,本领域技术人员随后可以进行各种现在无法预料的或无法预期的替换、变化、改变或改进,这些也意在被包括在所附权利要求中。除非在权利要求中特别说明,否则权利要求的步骤或组成不应当是由说明书或任何其它权利要求所暗示的或所引入的任何具体顺序、数目、位置、尺寸、形状、角度、颜色或材料。

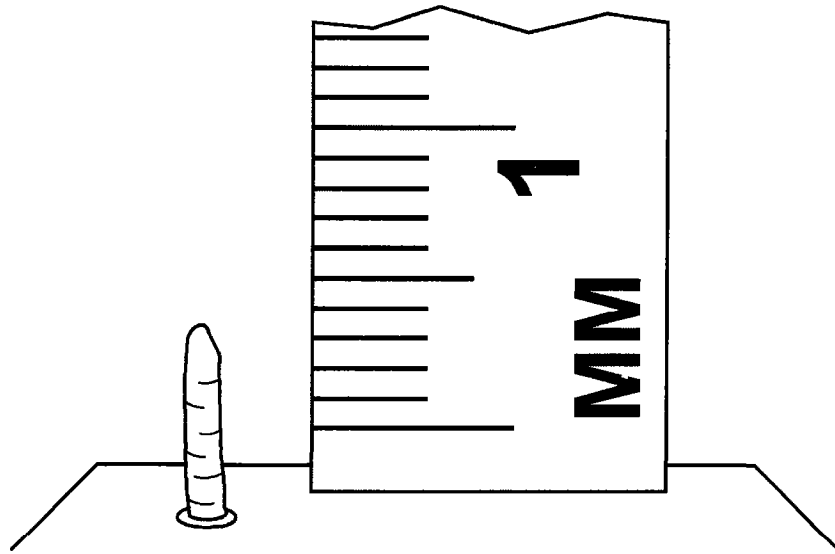


图 1

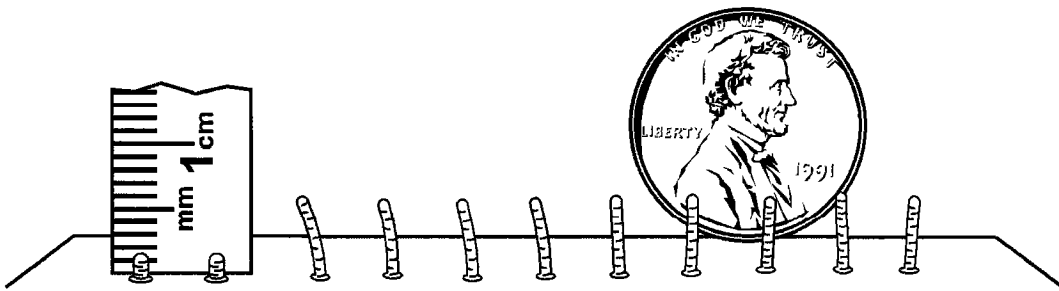


图 2