



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104220537 A

(43) 申请公布日 2014. 12. 17

(21) 申请号 201080045759. 1

(22) 申请日 2010. 08. 20

(30) 优先权数据

0914652. 3 2009. 08. 21 GB

0914648. 1 2009. 08. 21 GB

0920271. 4 2009. 11. 19 GB

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 04. 11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2010/051384 2010. 08. 20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/021052 EN 2011. 02. 24

(71) 申请人 塞里考尔有限公司

地址 英国肯特郡

(72) 发明人 R·A·法萨姆 N·古尔德 J·沃德

B·麦格雷戈

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 陈季壮

(51) Int. Cl.

G09D 11/101 (2014. 01)

B41J 2/00 (2006. 01)

B41J 11/00 (2006. 01)

权利要求书4页 说明书28页 附图2页

(54) 发明名称

印刷油墨、设备和方法

(57) 摘要

本发明提供了一种喷墨油墨,包含基于油墨总重量至少 30 重量%的有机溶剂、照射可固化材料、光引发剂和任选的着色剂。本发明还提供了一种用于印刷油墨的设备,其中该设备包含至少一个打印头、用于从印刷油墨中蒸发溶剂的装置和光化照射源。而且,本发明提供了一种喷墨印刷的方法,包含 i) 将如上定义的喷墨油墨喷墨印刷到基材上; ii) 从印刷油墨中蒸发至少一部分溶剂; 和 iii) 将印刷油墨在光化学照射下曝露以固化照射可固化材料。

1. 一种喷墨油墨,包含基于油墨总重量至少 30 重量%的有机溶剂、照射可固化材料、光引发剂和任选的着色剂。
2. 根据权利要求 1 所述的喷墨油墨,其中基于油墨的总重量,有机溶剂的存在量是至少 50 重量%。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的喷墨油墨,其中基于油墨的总重量,有机溶剂的存在量是至少 55 重量%。
4. 根据权利要求 1 或 2 所述的喷墨油墨,其中基于油墨的总重量,有机溶剂的存在量是 50 重量%至 80 重量%,优选 60 重量%至 75 重量%。
5. 根据前述任一项权利要求所述的喷墨油墨,其中所述溶剂选自二醇醚、有机碳酸酯、内酯及它们的混合物。
6. 根据权利要求 5 所述的喷墨油墨,其中所述溶剂选自碳酸丙烯酯以及碳酸丙烯酯与一种或多种二醇醚的混合物。
7. 根据权利要求 5 所述的喷墨油墨,其中所述溶剂选自 γ -丁内酯和一种或多种二醇醚的混合物以及 γ -丁内酯、一种或多种二醇醚和碳酸丙烯酯的混合物。
8. 根据前述任一项权利要求所述的喷墨油墨,基于油墨的总重量,包含小于 5 重量%的水。
9. 根据前述任一项权利要求所述的喷墨油墨,其中基于油墨的总重量,照射可固化材料的量为 2 重量%至 65 重量%,优选为 2 重量%至 45 重量%,更优选为 5-35 重量%,更优选为 8-25 重量%,最优选为 10 重量%至 25 重量%。
10. 根据前述任一项权利要求所述的喷墨油墨,其中所述照射可固化材料包含照射可固化低聚物。
11. 根据权利要求 10 所述的喷墨油墨,其中所述照射可固化低聚物包含聚酯主链、聚氨酯主链、环氧主链或聚醚主链。
12. 根据权利要求 10 或 11 所述的喷墨油墨,其中所述照射可固化低聚物的分子量为 500-4000,更优选 600-4000。
13. 根据前述任一项权利要求所述的喷墨油墨,其中所述照射可固化材料能够通过自由基聚合反应聚合。
14. 根据权利要求 13 所述的喷墨油墨,其中基于油墨中存在的照射可固化材料的总重量,所述照射可固化材料包含 50-100 重量%、优选 75-100 重量%的自由基可固化低聚物和 0-50 重量%、优选 0-25 重量%的自由基可固化单体。
15. 根据前述任一项权利要求所述的喷墨油墨,其中所述照射可固化材料包含具有(甲基)丙烯酸酯基的低聚物或者两种或两种以上具有(甲基)丙烯酸酯基的低聚物的混合物。
16. 根据权利要求 15 所述的喷墨油墨,其中所述照射可固化材料包含聚氨酯丙烯酸酯低聚物。
17. 根据前述任一项权利要求所述的喷墨油墨,其中所述光引发剂是自由基光引发剂。
18. 根据前述任一项权利要求所述的喷墨油墨,基于油墨总重量,其包含小于 20 重量%的分子量小于 450 的(甲基)丙烯酸酯,优选小于 10 重量%,更优选小于 5 重量%。
19. 根据前述任一项权利要求所述的喷墨油墨,基于油墨总重量,其包含小于 20 重

量%的分子量小于 600 的(甲基)丙烯酸酯,优选小于 10 重量%,更优选小于 5 重量%。

20. 根据前述任一项权利要求所述的喷墨油墨,其基本上不含分子量小于 450 的(甲基)丙烯酸酯。

21. 根据前述任一项权利要求所述的喷墨油墨,包含基于油墨的总重量至少 50 重量%的有机溶剂;其中基于油墨中存在的照射可固化材料的总重量,所述照射可固化材料包含 50-100 重量%的分子量为 600-4000 的自由基可固化低聚物和 0-50 重量%的分子量为 450 或更小的自由基可固化单体;其中所述光引发剂是自由基光引发剂。

22. 根据权利要求 1-12 任一项所述的喷墨油墨,其中所述照射可固化材料能够通过阳离子聚合反应聚合。

23. 根据权利要求 22 所述的喷墨油墨,其中所述照射可固化材料选自氧杂环丁烷、脂环族环氧化物、双酚 A 环氧化物、环氧酚醛及它们的混合物。

24. 根据前述任一项权利要求所述的喷墨油墨,其中所述照射可固化材料包含可自由基聚合和可阳离子聚合的材料的组合物。

25. 一种油墨组,包含青色油墨、品红色油墨、黄色油墨和黑色油墨,其中所述油墨的至少一种是如权利要求 1-24 任一项中定义的油墨。

26. 一种喷墨盒,包含如权利要求 1-24 任一项中定义的油墨。

27. 一种基材,具有印刷在其上的如权利要求 1-24 任一项中定义的油墨。

28. 如权利要求 1-24 任一项中定义的油墨作为清漆的用途,其中所述油墨是无色油墨。

29. 一种用于印刷溶剂基喷墨油墨的喷墨印刷设备,包含至少一个打印头、用于从印刷油墨中蒸发溶剂的装置和光化照射源。

30. 根据权利要求 29 所述的喷墨印刷设备,另外包含如权利要求 1-24 任一项中定义的喷墨油墨源。

31. 根据权利要求 29 或 30 所述的喷墨印刷设备,其中至少一个打印头是压电按需打印头。

32. 根据权利要求 29-31 任一项所述的喷墨印刷设备,其中至少一个打印头能够以 50 皮升以下的液滴尺寸喷墨,优选 30 皮升以下,特别优选 10 皮升以下。

33. 根据权利要求 29-32 任一项所述的喷墨印刷设备,其中所述光化照射源位于用于从印刷油墨中蒸发溶剂的装置的下游。

34. 根据权利要求 29-33 任一项所述的喷墨印刷设备,其中至少一个打印头和光化照射源之间的距离至少是 100mm,优选至少 200mm,更优选至少 300mm。

35. 根据权利要求 29-34 任一项所述的喷墨印刷设备,其中所述光化照射源是 UV 光源。

36. 根据权利要求 35 所述的喷墨印刷设备,其中所述 UV 光源包括汞放电灯、LED、闪光灯、UV 荧光灯及其组合。

37. 根据权利要求 35 或 36 所述的喷墨印刷设备,其中所述 UV 光源在使用时不产生臭氧。

38. 根据权利要求 29-37 任一项所述的喷墨印刷设备,其中所述光化照射源位于印刷设备的印刷区域外面。

39. 根据权利要求 29-38 任一项所述的喷墨印刷设备,其中所述光化照射源在使用时

是静止的。

40. 根据权利要求 29-39 任一项所述的喷墨印刷设备,其中所述光化照射源包含一个或多个闪光灯或者一个或多个荧光灯或者它们的组合。

41. 根据权利要求 40 所述的喷墨印刷设备,其中所述一个或多个闪光灯每个的最大平均功率输出约为 30W/cm。

42. 根据权利要求 40-42 任一项所述的喷墨印刷设备,另外包含强制风冷系统。

43. 根据权利要求 40-43 任一项所述的喷墨印刷设备,其中所述光化照射源包含在一个或多个行上或交错队形上沿印刷宽度延长的一系列灯。

44. 根据权利要求 29-39 任一项所述的喷墨印刷设备,其中所述光化照射源是低压汞灯。

45. 根据权利要求 45 所述的喷墨印刷设备,其中所述低压汞灯是汞齐灯。

46. 根据权利要求 45 所述的喷墨印刷设备,其中所述灯的线性功率密度是 200-1,500mW/cm。

47. 根据权利要求 45 或 46 所述的喷墨印刷设备,其中所述灯的功率供应包含快速或即时启动模式。

48. 根据权利要求 44-47 任一项所述的喷墨印刷设备,其中所述灯与至少一个反光罩结合使用。

49. 根据权利要求 44-48 任一项所述的喷墨印刷设备,其中所述反光罩是椭圆形反光罩。

50. 根据权利要求 49 所述的喷墨印刷设备,其中所述灯的直径小于 30mm,优选小于 20mm,更优选小于 11mm,进一步优选 10mm 或以下。

51. 如权利要求 29-50 任一项中定义的设备在喷墨印刷方法中的用途。

52. 一种方法,包含:

i) 将如权利要求 1-24 任一项中定义的油墨喷墨印刷到基材上;

ii) 从印刷油墨中蒸发至少一部分溶剂;和

iii) 将印刷油墨在光化照射下曝露以固化照射可固化材料。

53. 根据权利要求 52 所述的方法,其中所述油墨在小于 35°C 下被喷射,优选小于 30°C。

54. 根据权利要求 52 或 53 所述的方法,其中喷射油墨的喷墨打印头不被加热。

55. 根据权利要求 52-54 任一项所述的方法,其中所述油墨以 50 皮升或更小的液滴尺寸被喷射,优选 30 皮升或更小,特别优选 10 皮升或更小。

56. 根据权利要求 52-55 任一项所述的方法,其中在所述油墨被固化之前,从印刷油墨中蒸发部分溶剂。

57. 根据权利要求 52-56 任一项所述的方法,其中在所述油墨被固化之前,从印刷油墨中蒸发基本上所有溶剂。

58. 根据权利要求 52-57 任一项所述的方法,其中通过加热印刷油墨来蒸发溶剂。

59. 根据权利要求 58 所述的方法,其中所述油墨被加热 1 秒至 25 分钟的时间。

60. 根据权利要求 58 或 59 所述的方法,其中为了蒸发有机溶剂,印刷油墨在油墨被喷到基材上的 5 秒内被加热,优选在 1 秒内,最优选在 0.5 秒内。

61. 根据权利要求 52-60 任一项所述的方法,其中从打印头将油墨喷在基材上和将该

印刷油墨曝露于光化射线之间的周期至少是 1 秒, 优选至少 5 秒, 更优选至少 10 秒。

62. 根据权利要求 52-61 任一项所述的方法, 其中所述基材是柔性基材。

63. 根据权利要求 68 所述的方法, 其中所述柔性基材选自塑料、或者处理或未处理的纸。

64. 根据权利要求 63 所述的方法, 其中所述柔性基材是(自粘性)乙烯基或横幅级 PVC 基材。

65. 根据权利要求 52-64 任一项所述的方法, 使用如权利要求 29-50 任一项中定义的设备。

66. 根据权利要求 52-64 任一项所述的方法, 其中步骤 iii) 包含在低压汞灯的 UV 照射下曝露所述油墨。

67. 根据权利要求 66 所述的方法, 其中所述油墨包含基于油墨总重量至少 30 重量%的有机溶剂、照射可固化材料、光引发剂和任选的着色剂。

68. 根据权利要求 66 或 67 所述的方法, 其中基于油墨的总重量, 照射可固化低聚物的量为 2-65 重量%, 优选为 2 重量%至 45 重量%, 更优选为 5-35 重量%, 更优选为 8-25 重量%, 最优选为 10 重量%至 25 重量%。

69. 根据权利要求 66-68 任一项所述的方法, 其中所述油墨基本上不含分子量小于 450 的照射可固化材料。

70. 根据权利要求 66-69 任一项所述的方法, 其中所述印刷油墨使用低压汞灯产生的热量加热。

71. 根据权利要求 66-70 任一项所述的方法, 其中低压汞灯的 UV 照射具有约 254nm 的峰值波长。

72. 如权利要求 29-50 任一项所述的设备在如权利要求 48-64 任一项所述的方法中的用途。

73. 如权利要求 44-50 任一项所述的设备在如权利要求 66-71 任一项所述的方法中的用途。

印刷油墨、设备和方法

[0001] 本发明涉及印刷油墨、印刷设备和印刷方法。特别地，本发明涉及喷墨油墨、喷墨印刷设备和喷墨印刷方法。

[0002] 与传统技术例如平版印刷和丝网印刷相比，由于它的低实施成本和通用性，数字喷墨印刷正在成为日益流行的用于广告的精微印刷图像的制造方法。喷墨打印机包含一个或多个打印头，它包含一系列喷嘴，通过喷嘴将油墨喷射到基材上。打印头通常安装在打印机滑动架上，打印过程中打印机滑动架沿打印机宽度来回移动（在基材上来回移动）。

[0003] 使用两种主要的油墨化学：通过蒸发溶剂干燥的油墨和通过在紫外照射下曝露干燥的油墨。宽格式的溶剂基喷墨打印机是进入该行业经济的途径，因为与UV固化使用的更复杂的机器相比，它们是相对低成本的选择。溶剂基喷墨印刷还具有其它的优点。除了成本较低之外，制得的油墨薄膜较薄（因此柔软）并且产生具有光泽饰面的品质良好的看起来自然的图像。而且，由于油墨的高粘度，在UV固化油墨中很难实现很高的颜料负载：如果添加太多的颜料，油墨变得太粘而不能被喷射。相反，溶剂基油墨包括高比例的溶剂，因此具有较低的粘度，这意味着可以容许较高的颜料负载。另外，由溶剂基喷墨油墨生产的印刷薄膜主要由颜料和相对少量的包括在油墨中的其它固体形成。因此颜料基本上不被遮蔽，产生强烈、生动和鲜明的色彩以及大色域。

[0004] 但是，溶剂基喷墨技术有一些局限性。特别地，溶剂基油墨不能粘附在某些类型的基材上，尤其是非多孔性基材例如塑料，并且固化后的薄膜耐溶剂性差。

[0005] 因此需要替代的喷墨油墨和能够印刷该油墨的印刷设备。

[0006] 为此，本发明提供了一种喷墨油墨，包含基于油墨总重量至少 30 重量%的有机溶剂、照射可固化材料、光引发剂和任选的着色剂。

[0007] 本发明还提供了一种用于印刷溶剂基喷墨油墨的设备，包括至少一个打印头、用于从印刷油墨中蒸发溶剂的装置和光化照射源。

[0008] 本发明还提供了一种使用如上定义的设备印刷如上定义的喷墨油墨的方法，该方法包括：

[0009] 将油墨从打印头喷射到基材上；

[0010] 从印刷油墨中蒸发至少一部分溶剂；和

[0011] 将印刷油墨在光化学照射下曝露以固化照射可固化材料。

[0012] 现在将参照附图描述本发明，其中：

[0013] 图 1 显示了根据本发明的喷墨印刷设备的示例性实施方案的透视图；和

[0014] 图 2 显示了根据本发明的喷墨印刷设备的示例性实施方案的截面图。

[0015] 图 3 显示了与传统低压汞灯相比的汞齐灯的光谱输出。

[0016] 图 4 显示了装有反射涂层的低压汞灯的截面图。

[0017] 油墨

[0018] 本发明的油墨包含改性油墨粘合剂体系。油墨中照射可固化材料和光引发剂的存在意味着在干燥的油墨薄膜中能形成交联，导致与一定范围的基材的粘附力和耐溶剂性改善。但是，存在至少 30 重量%的有机溶剂意味着预计可以维持溶剂基喷墨油墨的有利的性

能。

[0019] “照射可固化材料”是指在光引发剂存在下,在照射(通常是紫外光)下曝露时聚合或交联的材料。

[0020] 所述照射可固化材料可以包含分子量为 450 或更小的单体、低聚物或它们的混合物。该单体和 / 或低聚物可以具有不同程度的官能度,可以使用包括单官能度、双官能度、三官能度和更高官能度的单体和或低聚物的组合的混合物。

[0021] 优选地,所述照射可固化材料包含照射可固化低聚物。

[0022] 适用于本发明的照射可固化低聚物包含主链,例如聚酯主链、聚氨酯主链、环氧主链或聚醚主链,和一个或多个照射可聚合基团。所述可聚合基团可以是在照射下曝露时能够聚合的任意基团。

[0023] 优选低聚物的分子量为 500-4000,更优选 600-4000。如果已知低聚物的结构可以计算分子量或者分子量可以用凝胶渗透色谱法使用聚苯乙烯标样测量。因此,对于聚合材料来说,数均分子量可以用凝胶渗透色谱法和聚苯乙烯标样得到。

[0024] 在一个实施方案中,所述照射可固化材料通过自由基聚合反应聚合。

[0025] 合适的可自由基聚合单体在本领域是众所周知的,包括(甲基)丙烯酸酯、 α , β -不饱和醚、乙烯基酰胺和它们的混合物。

[0026] 单官能(甲基)丙烯酸酯单体在本领域是众所周知的,优选是丙烯酸酯。优选的实例包括丙烯酸苯氧基乙酯(PEA)、环三羟甲基丙烷缩甲醛丙烯酸酯(CTFA)、丙烯酸异冰片酯(IBOA)、四氢呋喃丙烯酸酯(THFA)、2-(2-乙氧基乙氧基)乙基丙烯酸酯、丙烯酸十八酯(ODA)、甲基丙烯酸十三酯(TDA)、丙烯酸异癸酯(IDA)和丙烯酸月桂酯。特别优选 PEA。

[0027] 合适的多官能(甲基)丙烯酸酯单体包括双官能、三官能和四官能单体。可以包括在所述喷墨油墨中的多官能丙烯酸酯单体的实例包括二丙烯酸己二醇酯、三丙烯酸三羟甲基丙酯、三丙烯酸季戊四醇酯、二丙烯酸聚乙二醇酯(例如二丙烯酸四甘醇酯)、二丙烯酸二丙二醇酯、二丙烯酸二缩三丙二醇酯、二丙烯酸新戊二醇酯、六丙烯酸双(季戊四醇)酯和乙氧基化或丙氧基化乙二醇或多元醇的丙烯酸酯,例如丙氧基化新戊二醇的二丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷的三丙烯酸酯以及它们的混合物。

[0028] 合适的多官能(甲基)丙烯酸酯单体还包括甲基丙烯酸的酯(即甲基丙烯酸酯),例如二甲基丙烯酸己二醇酯、三甲基丙烯酸三羟甲基丙酯、二甲基丙烯酸三乙二醇酯、二甲基丙烯酸二乙二醇酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸 1,4-丁二醇酯。也可以使用(甲基)丙烯酸酯的混合物。

[0029] 此处(甲基)丙烯酸酯将具有它的标准含义,即丙烯酸酯和 / 或甲基丙烯酸酯。单官能和多官能也将具有它们的标准含义,即分别是固化时参与聚合反应的一个和两个或两个以上基团。

[0030] 当与一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体结合使用时, α , β -不饱和醚单体可以通过自由基聚合反应聚合并且可用于降低油墨粘度。实例是本领域众所周知的,包括乙烯基醚类例如三乙二醇二乙烯基醚、二乙二醇二乙烯基醚、1,4-环己烷二甲醇二乙烯基醚和乙二醇单乙烯基醚。可以使用 α , β -不饱和醚单体的混合物。

[0031] N-乙烯基酰胺和N-(甲基)丙烯酰胺也可以用于本发明油墨中。N-乙烯基酰胺是本领域众所周知的单体,因此不需要详细描述。N-乙烯基酰胺具有与酰胺基中的氮原子

连接的乙烯基,它可以以类似的方式进一步被取代为(甲基)丙烯酸酯单体。优选的实例是 N- 乙烯基己内酰胺 (NVC) 和 N- 乙烯基吡咯烷酮 (NVP)。类似地, N- 丙烯酰胺也是本领域众所周知的。N- 丙烯酰胺也具有与酰胺基连接的乙烯基,但是通过与羰基中的碳原子连接,并且可以以类似的方式再次进一步被取代为(甲基)丙烯酸酯单体。优选的实例是 N- 烯酰吗啉 (ACMO)。

[0032] 特别优选的照射可固化材料是具有可自由基聚合基团,优选(甲基)丙烯酸酯基的低聚物。最优选丙烯酸酯官能低聚物。

[0033] 在一个实施方案中,所述低聚物包含两个或两个以上可自由基聚合基团,优选三个或三个以上,更优选四个或四个以上。特别优选包含六个可聚合基团的低聚物。

[0034] 所述低聚物优选包含聚氨酯主链。

[0035] 特别优选的照射可固化材料是聚氨酯丙烯酸酯低聚物,因为它们具有优异的粘附力和伸长性能。最优选三官能度、四官能度、五官能度、六官能度或更高官能度的聚氨酯丙烯酸酯,特别是六官能度聚氨酯丙烯酸酯,它们产生的薄膜具有良好的耐溶剂性。

[0036] 其它合适的照射可固化低聚物的实例包括环氧基材料,例如双酚 A 环氧丙烯酸酯和环氧酚醛丙烯酸酯,它们具有快速的固化速度并且提供具有良好耐溶剂性的固化薄膜。

[0037] 在光引发剂存在下,在照射下曝露时,本发明优选的油墨中使用的照射可固化低聚物固化形成交联的固体薄膜。所得薄膜与基材有良好的粘附力并且具有良好的耐溶剂性。与剩下的油墨组分相容并且能够固化形成交联固体薄膜的任意照射可固化低聚物适用于本发明油墨中。因此,油墨配方设计师能够从大范围的合适的低聚物中选择。特别地,低聚物可以是在 25°C 下为液态形式的低分子量材料。当目的在于生产低粘度油墨时,这是有益的。而且,所以当配制油墨时使用低分子量、液态低聚物是有利的,因为低分子量液态低聚物很可能可溶于宽范围的溶剂中。

[0038] 用于本发明的优选低聚物在 60°C 下粘度是 0.5-20Pa. s,更优选是在 60°C 下 5-15Pa. s,最优选是在 60°C 下 5-10Pa. s。低聚物粘度可以使用 T. A. 仪器制造的 ARG2 流变仪测量,它使用 60°C 下的 40mm 斜线 /2° 钢锥,剪切速率为 25 秒⁻¹。

[0039] 在一个实施方案中,基于油墨中存在的自由基可固化材料总重量,所述照射可固化材料包含 50-100 重量%或 75-100 重量%自由基可固化低聚物和 0-50 重量%或 0-25 重量%自由基可固化单体。

[0040] 优选地,基于油墨总重量,所述油墨包含小于 20 重量%的分子量小于 450 的(甲基)丙烯酸酯,或小于 10 重量%,更优选小于 5 重量%。在一个特别优选的实施方案中,本发明的油墨基本上不含有分子量小于 450 的(甲基)丙烯酸酯。

[0041] 一个实施方案中,基于油墨总重量,油墨包含小于 20 重量%的分子量小于 600 的(甲基)丙烯酸酯,或小于 10 重量%,更优选小于 5 重量%。在一个特别优选的实施方案中,本发明的油墨基本不含有分子量小于 600 的(甲基)丙烯酸酯。

[0042] “基本上不含有”是指没有分子量小于 450 或 600 的(甲基)丙烯酸酯分别被有目的地添加到油墨中。但是,可以分别容忍少量的分子量小于 450 或 600 的(甲基)丙烯酸酯,例如可能作为杂质存在于商购的照射可固化低聚物的那些。

[0043] 在本发明一个替代的实施方案中,所述照射可固化材料能够通过阳离子聚合反应聚合。合适的材料包括氧杂环丁烷、脂环族环氧化物、双酚 A 环氧化物、环氧酚醛等。根据

该实施方案的照射可固化材料可以包含阳离子化可固化单体和低聚物的混合物。例如照射可固化材料可以包含环氧低聚物和氧杂环丁烷单体的混合物。

[0044] 在一个实施方案中,基于油墨中存在的照射可固化材料的总重量,所述照射可固化材料包含 0-40 重量%阳离子化可固化低聚物和 60-100 重量%阳离子化可固化单体。

[0045] 所述照射可固化材料还可以包含可自由基聚合和可阳离子聚合的材料组合物。

[0046] 基于油墨的总重量,组合物中优选存在的照射可固化材料的量为 2 重量%至 65 重量%,更优选为 2-45 重量%,更优选为 5-35 重量%,更优选为 8-25 重量%,最优选为 10 重量%至 25 重量%。

[0047] 本发明的油墨包括一种或多种光引发剂。当本发明的油墨包括可自由基聚合的材料时,光引发剂体系包括自由基光引发剂,当所述油墨包括可阳离子聚合的材料时,光引发剂体系包括阳离子光引发剂。当所述油墨包含可自由基聚合和可阳离子聚合的材料组合物时,需要自由基引发剂和阳离子引发剂。

[0048] 自由基光引发剂可以选自本领域已知的那些中的任意一种。例如,苯甲酮、1-羟基环己基苯甲酮、1-[4-(2-羟基乙氧基)-苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基氨基-(4-吗啉苯基)-丁烷-1-酮、异丙基硫杂蒽酮、安息香双甲醚、双(2,6-二甲基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基苯基氧化膦和它们的混合物。这些光引发剂是已知的并且是市售的,例如以商品名 Irgacure 和 Darocur(购自 Ciba)和 Lucerin(购自 BASF)。

[0049] 在阳离子化可固化体系的情况下,可以使用任意合适的阳离子引发剂,例如硫鎓或碘鎓型体系。非限制性实例包括购自 Rhodia 的 Rhodorsil PI 2074;购自 Siber Hegner 的 MC AA、MC BB、MC CC、MC CC PF、MC SD;购自 Alfa Chemicals 的 UV9380c;购自 UCB Chemicals 的 Uvacure 1590 和购自 Lambertis pa 的 Esacure 1064。

[0050] 优选地,基于油墨的总重量,引发剂的存在量是 1-20 重量%,优选 4-10 重量%。

[0051] 本发明的油墨包含有机溶剂。该有机溶剂在室温下为液态形式并且能够作为油墨剩下组分的载体。本发明油墨的有机溶剂组分可以是单一溶剂或者两种或两种以上溶剂的混合物。作为已知的溶剂基喷墨油墨,为了使油墨干燥,需要从印刷油墨中蒸发本发明油墨中使用的有机溶剂,通常采用加热的方式。所述溶剂可以选自印刷行业中常用的任意溶剂,例如二醇醚、二醇醚酯、醇类、酮类、酯类和吡咯烷酮。

[0052] 基于油墨的总重量,有机溶剂的存在量优选是至少 40 重量%,更优选至少 45 重量%,且更优选至少 50 重量%,例如 50-85 重量%或 50 重量%至 80 重量%。在一个特别优选的实施方案中,基于油墨的总重量,有机溶剂的存在量是至少 55 重量%,例如 60-85%或 60 重量%至 75 重量%。

[0053] 通过溶剂蒸发仅仅干燥已知的溶剂基喷墨油墨而不发生交联或聚合。因此产生的薄膜具有有限的耐化学药品性能。为了提高印刷品的常用溶剂例如醇类和汽油的耐受性,在这些溶剂中溶解度有限的粘合剂材料被添加到该油墨中。该粘合剂在 25°C 下通常是固体形式,这样当溶剂从油墨中挥发时,产生固体印刷薄膜。合适的粘合剂例如氯乙烯共聚物树脂通常在除了最强溶剂的所有溶剂例如二醇醚醋酸酯类和环己酮中的溶解度差,二醇醚醋酸酯和环己酮都被列为“有害的”并且具有强烈的气味。为了溶解粘合剂,一般将这些溶剂添加到油墨中。

[0054] 本发明的油墨包含油墨干燥时固化的照射可固化材料,因此不需要为了使印刷薄

膜具有改善的耐溶剂性而在油墨中包括粘合剂。因此,在本发明的一个实施方案中,不需要有机溶剂溶解粘合剂例如氯乙烯共聚物树脂,这意味着油墨配方设计师在选择合适的溶剂或溶剂混合物时有更多的自由。

[0055] 在一个优选的实施方案中,有机溶剂是低毒性和 / 或低气味溶剂。也优选美国环境保护署或欧洲理事会给予 VOC 豁免地位的溶剂。

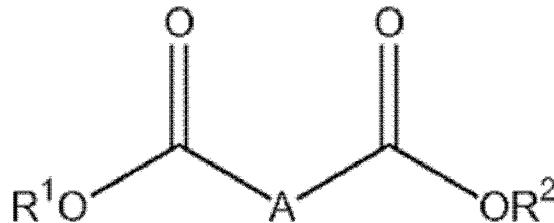
[0056] 最优选的溶剂选自二醇醚类和有机碳酸酯类以及它们的混合物。特别优选环碳酸酯例如碳酸丙烯酯和碳酸丙酯与一种或多种二醇醚的混合物。

[0057] 优选的替代溶剂包括内酯,已经发现它改善油墨与 PVC 基材的粘附力。特别优选内酯和一种或多种二醇醚的混合物以及内酯、一种或多种二醇醚和一种或多种有机碳酸酯的混合物。特别优选 γ -丁内酯和一种或多种二醇醚的混合物以及 γ -丁内酯、一种或多种二醇醚和碳酸丙烯酯的混合物。

[0058] 在本发明的另一个实施方案中,可以使用二元酯和 / 或生物溶剂。

[0059] 二元酯为本领域已知的溶剂。它们可以被描述为具有如下通式的 3-8 个碳原子的饱和脂肪族二元酸的二 (C_1 - C_4 烷基) 酯:

[0060]



[0061] 其中 A 表示 $(\text{CH}_2)_{1-6}$, R^1 和 R^2 可以相同或不同并表示 C_1 - C_4 烷基,它们可以是直链的或支链的 1-4 个碳原子的烷基自由基,优选甲基或乙基,最优选甲基。可以使用二元酯的混合物。

[0062] 生物溶剂或来自生物资源的溶剂替代物具有大幅减少释放到大气中的污染环境的 VOC 量的潜力,并且具有的可持续的进一步优势。而且,已经发现衍生自生物原料的生物溶剂的新生产方法,它使得生物溶剂生产成本更低、纯度更高。

[0063] 生物溶剂的实例包括大豆甲基酯、乳酸酯、聚羟基烷酯、萜类和非直链醇和 D-柠檬烯。大豆甲基酯由大豆制得。脂肪酸酯通过大豆油与甲醇的酯化反应来制备。乳酸酯优选使用发酵得到的乳酸,它与甲醇和 / 或乙醇反应制备酯。一个实例是乳酸乙酯,它衍生自玉米(可再生资源)并且被 FDA 批准用作食品添加剂。聚羟基烷酯是由糖或脂类发酵得到的直链聚酯。萜类和非直链醇可以衍生自玉米棒 / 稻壳。一个实例是可以从柑橘类果皮中提取的 D-柠檬烯。

[0064] 在有机溶剂组分中可以包含其它溶剂。特别常见来源的其它溶剂以着色剂引入喷墨油墨配方的方式得到。着色剂通常以溶剂例如 2-乙基己酯中颜料分散液的形式制备。基于颜料分散液的总重量,溶剂往往是约 40-50 重量%并且颜料分散液通常约占油墨的 5-15 重量%,有时更多。

[0065] 所述油墨优选基本上不含水,虽然一些水分通常会被油墨从空气中吸收或作为杂质存在于油墨的组分中,这样的程度是容许的。例如,基于油墨的总重量,油墨可以包含小于 5 重量%的水,优选小于 2 重量%的水,最优选小于 1 重量%的水。

[0066] 本发明的油墨可以是彩色油墨或无色油墨。

[0067] “无色”是指油墨基本上不含有着色剂使得肉眼不能发现颜色。但是,可以容许肉眼可以发现到但不产生颜色的少量着色剂。基于油墨总重量,着色剂的存在量通常会小于 0.3 重量%,优选小于 0.1 重量%,更优选小于 0.03 重量%。无色油墨也可以被描述为“透明”或“无色透明”。

[0068] 本发明的彩色油墨包含至少一种着色剂。所述着色剂可以被溶解或分散在油墨的液体介质中。所述着色剂优选是可分散颜料,它是本领域已知的类型且是市售的,例如以商品名 Paliotol(购自 BASF plc)、Cinquasia、Irgalite(均购自 Ciba Speciality Chemicals) 和 Hostaperm(购自 Clariant UK)。颜料可以是任意所需的颜色,例如颜料黄 13、颜料黄 83、颜料红 9、颜料红 184、颜料蓝 15:3、颜料绿 7、颜料紫 19、颜料黑 7。黑色和三色版法印刷所需颜色是特别有用的。可以使用颜料的混合物。

[0069] 在本发明的一个方面中,优选下列颜料。青色:酞菁颜料,例如酞菁蓝 15.4。黄色:偶氮颜料,例如颜料黄 120、颜料黄 151 和颜料黄 155。品红色:喹吡啶酮颜料,例如颜料紫 19 或混合的结晶喹吡啶酮例如 Cromophtal Jet magenta 2BC 和 Cinquasia RT-355D。黑色:炭黑颜料,例如颜料黑 7。

[0070] 分散在油墨中的颜料颗粒应该足够小使油墨能通过喷墨喷嘴,通常粒径小于 $8\mu\text{m}$,优选小于 $5\mu\text{m}$,更优选小于 $1\mu\text{m}$,特别优选小于 $0.5\mu\text{m}$ 。

[0071] 基于油墨的总重量,着色剂的存在量优选是 20 重量%或更少,优选 10 重量%或更少,更优选 8 重量%或更少,最优选 2-5 重量%。但是,白色油墨可能需要更高浓度的颜料,例如基于油墨的总重量,高达并包含 30 重量%或 25 重量%。

[0072] 所述油墨可以任选地含有热塑性树脂。所述热塑性树脂不包括在照射下曝露能够交联的反应性基团。换句话说,热塑性树脂不是照射可固化材料。合适的材料的分子量范围用聚苯乙烯标样通过 GPC 测定是 10,000-100,000。所述热塑性树脂可以选自例如环氧树脂、聚酯树脂、乙烯基树脂或(甲基)丙烯酸酯树脂。优选甲基丙烯酸酯共聚物。当存在时,基于油墨的总重量,所述油墨可以包含 1-5 重量%的热塑性树脂。所述热塑性树脂在固化之前增加了油墨薄膜的粘度,导致印刷清晰度改善。所述热塑性树脂还降低了固化后油墨的玻璃化转变温度,赋予应用例如车辆侧面应用更高的薄膜柔性。

[0073] 在一个实施方案中,基于油墨的总重量,本发明的油墨包含至少 50 重量%的有机溶剂;照射可固化材料,其中,基于油墨中存在的照射可固化材料的总重量,所述照射可固化材料包含 50-100 重量%的分子量为 600-4000 的自由基可固化低聚物和 0-50 重量%的分子量为 450 或更小的自由基可固化单体;自由基光引发剂和任选的着色剂。

[0074] 所述喷墨油墨表现出所需的低粘度(在 25°C 下, $200\text{mPa}\cdot\text{s}$ 或更小,优选 $100\text{mPa}\cdot\text{s}$ 或更小,更优选 $25\text{mPa}\cdot\text{s}$ 或更小,更优选 $10\text{mPa}\cdot\text{s}$ 或更小,最优选 $7\text{mPa}\cdot\text{s}$ 或更小)。

[0075] 为了产生高品质印刷图像,需要小的喷射液滴尺寸。而且,与较大液滴尺寸相比,小液滴的表面积较高,这有利于从喷射的油墨中蒸发溶剂。因此小液滴尺寸在干燥速度方面具有优势。优选以 50 皮升以下的液滴尺寸将本发明的喷墨油墨喷出,优选 30 皮升以下,更优选 10 皮升以下。

[0076] 为了实现与能够喷射液滴尺寸为 50 皮升或更小的打印头的相容性,需要低粘度的油墨。优选在 25°C 下粘度为 $10\text{mPa}\cdot\text{s}$ 或更小,例如 $2-10\text{mPa}\cdot\text{s}$, $4-8\text{mPa}\cdot\text{s}$ 或 $5-7\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。由

于组合物中使用的丙烯酸酯单体和低聚物的粘度比较高,使用常用照射可固化油墨达到这些低粘度是有问题的,但是本发明的油墨中存在相当数量的有机溶剂使得这些低粘度得以实现。

[0077] 油墨粘度可以使用装有恒温控制杯和比重计的 Brookfield 粘度计测得,例如装有比重计 00 在 25°C 下以 20rpm 运行的 DV1 低粘度粘度计。

[0078] 本领域已知类型的其它组分可以存在于油墨中以改善性能或功能。这些组分可以是,例如表面活性剂、消泡剂、分散剂、光引发剂的增效剂、对由热或光引起的降解的稳定剂、除臭剂、流动或滑动助剂、杀虫剂和识别示踪剂。

[0079] 在本发明的一个方面中,油墨的表面张力通过添加一种或多种表面活性材料例如市售的表面活性剂来控制。油墨表面张力的调整使得在各种基材例如塑料基材上油墨的表面润湿可以被控制。过高的表面张力可能导致油墨池和 / 或印刷品的高覆盖面积中的杂色外观。过低的表面张力可能导致不同颜色油墨间过多的油墨渗色。所述表面张力优选在 20-32mNm⁻¹ 的范围内,更优选 21-27mNm⁻¹。

[0080] 本发明还提供了油墨组,包含青色油墨、品红色油墨、黄色油墨和黑色油墨(所谓的三色版组),其中所述油墨的至少一种是根据本发明的油墨。优选油墨组中的所有的油墨是根据本发明的油墨。三色版组中的油墨通过覆盖白色基材上的印刷点可以用于生产宽范围的合成色和色调。

[0081] 本发明的油墨可以任选地包括一种或多种淡色油墨。可以使用任何彩色油墨的淡色形式,但优选的颜色是淡青色、淡品红色和淡黑色。特别优选的是淡青色油墨和淡品红色油墨。淡色油墨用来扩大色域并且使印刷图像亮调区到暗调区的层次平滑。

[0082] 本发明的油墨组可以任选地包括一种或多种绿色油墨、橙色油墨和紫色油墨。这些颜色进一步扩大了可以产生的颜色的色域。优选紫色油墨和橙色油墨,最优选的是橙色油墨。

[0083] 本发明的油墨组可以任选地包括白色油墨。可以以两种方式使用白色油墨。当在透明的基材上印刷时,白色油墨可以印刷在图像上,这样可以从反面观看图像。可选地,在印刷图像之前,白色油墨可以用来在彩色基材上印刷基础涂层。

[0084] 即使使用上述范围的油墨,有些颜色仍然特别难以产生。其中,打印的颜色是与标准颜色例如企业标准色的精确匹配是必要的,本发明的油墨组可以任选地包含一种或多种具有匹配货物颜色的油墨,它被设计为在没有覆盖的情况下以纯色形式印刷。

[0085] 本发明的油墨可以产生具有高光泽饰面的图像。这是指当油墨被印刷在低光泽的基材上时,具有高油墨沉积(例如,图像具有深色或暗阴影的地方)的图像区域比具有低油墨沉积(例如,图像中只有浅色阴影的地方)的图像区域具有明显更高的光泽度。换句话说,印刷品的亮调区会比暗调区具有更低的光泽度。清晰的线条可以出现在图像中发生从深阴影向浅阴影(例如,从高光泽向低光泽)转换的地方,这可能产生不漂亮的印刷品。

[0086] 为了提供均匀的饰面从而改善图像质量,整个印刷品可以任选地涂有无色油墨或清漆。但是,本发明的油墨优选与无色油墨一起印刷。因此,本发明的油墨组优选包括无色油墨。

[0087] 本发明彩色油墨而不是无色油墨在没有高沉积彩色油墨的图像的空白或亮调区内沉积的同时喷出无色油墨。这意味着油墨薄膜覆盖基材的整个印刷品表面,这导致了具

有整个印刷品上更均匀饰面的印刷品。该印刷品也可能往往具有整个膜上的更均匀的油墨薄膜重量,这改善印刷品的外观,因为表面图像更均匀并且彩色油墨高沉积区域到亮调区之间的过渡更平滑。

[0088] 打印头占入门级打印机成本的很大一部分,因此需要保持打印头的数量(因此油墨组中的油墨的数量)少。但是,减少打印头的数量可能降低印刷质量和生产力。因此,在不危害印刷质量和生产力的情况下,需要平衡打印头的数量以使成本最小化。本发明的一个优选油墨组包含青色油墨、黄色油墨、品红色油墨和黑色油墨。这种颜色的有限结合可以实现具有在整个印刷品上均匀的非常高的光泽、非常好的色调层次和高色域的印刷品。上述油墨组的进一步变化可以包括上述油墨组加上其它一种或多种透明清漆、金属油墨和白色油墨。油墨组的另一个实例是青色油墨、黄色油墨、品红色油墨和黑色油墨、无色油墨、淡青色油墨、淡品红色油墨和橙色油墨。

[0089] 当本发明的油墨提供在油墨组中时,油墨组中不同油墨的表面张力相差优选不超过 2mNm^{-1} ,更优选不超过 1mNm^{-1} ,最优选不超过 0.5mNm^{-1} 。以这种方式仔细地平衡不同油墨的表面张力可以导致印刷图像质量和外观的改善。

[0090] 本发明的油墨组可以任选地包括一种或多种金属效果的油墨。例如,金属颜色例如银色的使用在广告图像中正变得越来越流行。

[0091] 常用的溶剂基油墨可以产生很亮的金属效果。金属颜料是薄片或小板的形式并且在干燥的液体油墨中是无规取向的。在含溶剂油墨的情况下,由于干燥过程中溶剂损失导致油墨薄膜厚度减小,所述薄片可以与印刷品表面平行排列。金属颜料薄片与印刷品表面的平行排列导致良好的反射率和金属光泽。但是,产生的薄膜经常具有非常差的摩擦性能,这意味着可以很容易地从印刷品表面除去颜料。UV 固化后的金属油墨一般具有较好的摩擦性能,但是经常在外观上没有光泽,因为在快速的 UV 固化过程中金属颜料薄片没有时间排列。

[0092] 本发明的金属油墨克服了这些问题,因为所述油墨如下所述分两步干燥。在溶剂蒸发步骤中,金属薄片有时间排列,使得在最终的图像中产生明亮的金属效果。但是,UV 固化步骤产生了耐摩擦薄膜。

[0093] 根据本发明的无色油墨可以用作清漆。在本发明的一个实施方案中,无色油墨可以用作用于常用溶剂基金属效果油墨的清漆。用已知的 UV 可固化清漆可以保护金属效果印刷品,但是喷出这些材料时产生较高的薄膜重量使印刷品的金属光泽晦暗并且对它们的外观有害。但是,本发明的无色油墨中存在相对较大比例的易挥发溶剂使沉积的薄膜重量低。通常 UV 清漆会在印刷品表面上产生 $12\ \mu\text{m}$ 的薄膜。通过使用根据本发明的无色油墨,薄膜重量可以减小 $2\text{--}3\ \mu\text{m}$ 。混合清漆的低薄膜重量对金属印刷品的外观具有远不及的有害影响。

[0094] 本发明的油墨主要被设计用于在柔性基材上印刷,但是基材的性质没有限制,包括可以进行喷墨印刷的任意基材,例如玻璃、金属、塑料和纸。最优选的是柔性基材,尤其是用于图形印刷行业的柔性基材。实例包括但不限于聚酯、网眼布、乙烯基基材、纸等。本发明的油墨特别适于在自粘合乙烯基和横幅级 PVC 基材上印刷。

[0095] 可以通过已知的方法例如用高速水冷却搅拌器搅拌或在卧式玻璃珠研磨机上研磨制备油墨。

[0096] 印刷设备和方法

[0097] 使用常用的溶剂基油墨,打印机的生产力受系统排出大量溶剂的能力控制。如果在介质上放太多湿油墨,油墨流动使印刷的图像模糊。由于这个原因,在油墨中优选使用蒸气压高的溶剂。但是,如果溶剂蒸气压太高,油墨在打印头喷嘴板上干燥可能导致喷嘴堵塞。溶剂选择中的这种妥协导致生产力受到限制。

[0098] 由于它们较低的生产力,溶剂打印机的投资成本必须相对较低以保持商业利益。因此,保持内部结构简单,具有尽可能少的打印头以产生合理质量的图像。低复杂性使得这些机器易于操作和维护。

[0099] 近年来,UV 可固化油墨体系在较高生产力范围、宽格式图形市场中,很大程度上已经取代溶剂油墨打印机。和溶剂打印机不同,表面上沉积的油墨遇热不会明显蒸发。相反,材料通过在能源下曝露被转化成固体。在大多数情况下,所述能源是强 UV 光,在光引发剂的存在下它引起可固化分子的光交联以形成固体。

[0100] UV 可固化打印机的最大可见利益是它们实现高产生率的能力。在大多数 UV 打印机中,在穿梭的打印头滑动架上、在打印头组的一侧或两侧上安装固化光源。在某些情况下,也将固化体系放在打印头之间。打印头和固化单元之间的典型间隔距离小于 100mm,由于打印头滑动架的移动速度为 1m/s,印刷和固化之间的最长时间为 0.1s。固化时间小于 1 秒的 UV 油墨与需要几分钟时间干燥的溶剂油墨相比是有利的。但是,用于 UV 可固化油墨的喷墨打印机必然比用于溶剂基油墨的喷墨打印机更复杂,从而更昂贵。

[0101] 本发明的油墨可以使用适用于溶剂基喷墨油墨的喷墨打印机与光化照射源结合印刷。

[0102] 适于印刷溶剂基喷墨油墨的打印机的特征对本领域技术人员来说是众所周知的,并且包括下面描述的特征。

[0103] 如上所述,适于印刷溶剂基喷墨油墨的打印机通常具有较低的投资成本,这意味着打印机往往具有简单的内部结构。在实践中,这意味着适于印刷溶剂基油墨的喷墨打印机通常包含用于将油墨从墨盒输送到打印头的重力喂料系统。相反,UV 打印机使用加压集水箱将油墨输送到打印头,这使得在喷嘴中半月板的位置可控。

[0104] 由于打印头占整个打印机成本的很大比例,适于打印溶剂基喷墨油墨的喷墨打印机包括提供高质量图像需要的最小数量的打印头。在任何情况下,由于溶剂基喷墨油墨通常比 UV 油墨需要更长的时间干燥,在使用许多打印头施用大量油墨到基材方面几乎没有优势,因为这引起油墨聚集和图像模糊。

[0105] 而且,用于印刷溶剂基喷墨油墨的打印头没有安装加热油墨的装置,因为溶剂基油墨的粘度低,因此不需要在打印头处加热以产生可喷射的粘度(与 UV 可固化油墨相比)。因此,已知的溶剂基油墨在室温下被喷射。

[0106] 由于溶剂的蒸发,溶剂基油墨容易在喷嘴板上干燥。因此溶剂基油墨打印机通常包括可以在不用时盖在打印头上的吸盘,建立溶剂蒸发饱和环境,限制蒸发。万一打印头被堵住,所述吸盘可以使用蠕动泵被用于从堵塞中吸出小体积的油墨,在用刮刀片除去过量油墨后恢复性能。

[0107] 本发明的油墨包含溶剂和照射可固化组分,因此可以结合有机溶剂的蒸发和在光化学照射下曝露固化照射可固化组分来干燥。

[0108] 本发明的油墨令人惊讶地可以被用于适于印刷常用溶剂基喷墨油墨的打印机, 只要也提供光化照射源。通常溶剂基油墨的喷墨打印机的打印头没有外部加热。本发明的油墨可以在室温下被喷射, 优选低于 35°C, 或低于 30°C 或约 25°C, 因此与用于印刷溶剂基喷墨油墨的打印头和喷嘴相适应。使用用于印刷常用溶剂基喷墨油墨的打印机, 特别是与常用溶剂基喷墨油墨一起使用的打印头、喷嘴和油墨输送系统, 作为本发明印刷设备的基础, 意味着本发明的印刷设备的成本低。

[0109] 在用于印刷本发明的油墨之前, 可以改造适于印刷常用溶剂基喷墨油墨的打印机。根据油墨的确切特性和固化光源的位置, 可以使用在化学方面与该油墨兼容的不透明油墨喂料组分和 / 或可以在设备的正面上的印刷窗口使用 UV 栅网过滤膜。这些是较小的改造, 不会对印刷成本或性能有显著的影响。

[0110] 在一个实施方案中, 本发明的印刷设备包含一个或多个压电按需打印头。优选地所述打印头能够喷射的墨滴尺寸为 50 皮升或更小, 更优选 30 皮升或更小, 特别优选 10 皮升或更小。

[0111] 本发明的印刷设备包含一旦该油墨与基材接触后从该油墨中蒸发溶剂的装置。适于从已知的溶剂基喷墨油墨中蒸发溶剂的任何装置可被用于本发明的设备中。实例是本领域技术人员公知的, 包括干燥器、加热器、空气刮刀及其组合。

[0112] 在一个实施方案中, 通过加热除去溶剂。可以对整个基材加热和 / 或在基材上方加热, 例如使用设置在基材下的加热板 (电阻加热器、感应加热器) 或设置在基材上方的照射加热器 (加热棒、红外灯、固态 I R)。在优选的实施方案中, 所述油墨可以被喷射到预热的基材上, 然后在加热的压印板上方移动。本发明的设备可以包含一个或多个加热器。

[0113] 当印刷本发明的油墨时, 优选在该油墨被固化前很大一部分溶剂可以被蒸发。优选地在该油墨被固化前基本上所有溶剂被蒸发。这可以通过使印刷油墨经受通常会干燥常用溶剂基喷墨油墨的条件来实现。在本发明油墨的情况下, 这样的条件将除去大部分溶剂, 但是考虑到在油墨中存在照射可固化组分, 可以预期痕量的溶剂将留在薄膜中。

[0114] 溶剂蒸发步骤被认为是重要的, 因为它被认为限定了图像质量。因此, 认为溶剂蒸发步骤导致了高光泽印刷图像, 如对于常用溶剂基油墨可以预期的。而且, 很大一部分油墨通过溶剂蒸发损失, 导致形成的印刷薄膜比喷射等体积已知照射可固化油墨可制得的薄膜更薄。这是有利的, 因为较薄的薄膜具有改善的柔性。

[0115] 为了得到最好的图像质量, 并控制图像区域之间的渗色和羽化, 优选通过在墨滴碰到基材表面后迅速从墨滴中蒸发溶剂来阻止油墨的流动, 这一步骤经常被称作锁定 (pinning)。为了得到良好质量的图像, 优选该油墨被“热锁定”, 即为了蒸发有机溶剂, 在碰到的 5 秒内被加热, 优选在 1 秒内, 最优选在 0.5 秒内。

[0116] 和标准的溶剂基油墨不一样, 一旦溶剂被蒸发, 该油墨不能被认为是完全干燥的。相反地, 仍然留在表面上的是高粘度的照射可固化油墨。该粘度高到足以抑制或明显阻碍油墨流动并防止图像在二次固化该油墨所需的时间范围内分解。一旦在照射源下曝露, 该油墨固化形成相对薄的聚合膜。本发明的油墨通常制备具有 1-20 μm 厚度的印刷薄膜, 优选 1-10 μm , 例如 2-5 μm 。薄膜厚度可以使用共聚焦激光扫描显微镜测量。

[0117] 在一个实施方案中, 光化照射源位于从印刷油墨中蒸发溶剂的装置的下游。换句话说, 放置蒸发装置和光化照射源, 使得印刷基材曝露于射线之前曝露于蒸发溶剂的装置,

使得在照射可固化材料被固化之前蒸发溶剂。

[0118] 在该实施方案中,一个或多个打印头或照射源被放置,产生油墨喷射到基材上和该印刷油墨曝露于射线之间的延迟,使得在该油墨被固化前蒸发溶剂。优选地,一个或多个打印头和光化照射源之间的距离至少是 100mm,优选至少 200mm,更优选至少 300mm。

[0119] 优选地,从打印头将油墨喷在基材上和该印刷油墨曝露于射线之间的周期至少是 1 秒,优选至少 5 秒,更优选至少 10 秒。喷射后用于曝露于射线的典型周期可以是 1-5 分钟以及更长。

[0120] 光化照射源可以是适用于固化照射可固化油墨的任何光化照射源,但优选是 UV 光源。合适的 UV 光源包括汞放电灯、日光灯、发光二极管 (LEDs)、闪光灯及其组合。可以使用一个或多个汞放电灯、日光灯或闪光灯作为照射源。当使用 LED 时,这些优选提供为一排多个 LED。

[0121] 优选光化照射源是在使用时不产生臭氧的光源。

[0122] 在专用传送带 UV 固化单元例如 SUSD Svecia UV 干燥器中,UV 照射源可以位于线外。但是,优选照射源位于线上,这意味着在加热和固化步骤之间该基材不必移除印刷设备。

[0123] 照射源可以是移动的,这意味着该照射源能够在印刷宽度上平行于打印头的运动方向前后移动。

[0124] 在一个实施方案中,光化照射源位于滑动架上,使得该光化照射源能够横贯印刷宽度。该滑动架放置在打印机滑动架的下游,以提供油墨印刷在基材上和曝露于固化单元之间的延迟,使得在固化步骤前蒸发溶剂。在该实施方案中,为了提供足够的时间在固化步骤之前蒸发溶剂,光化照射源独立于打印机滑动架移动,因此打印头的运动毫无疑问没有被减速。因此,可以改进总的生产力。

[0125] 当照射源提供在独立的滑动架上时,有必要提供辅助的滑动架护栏、马达和控制系统。该改造可能导致设备成本的大量增加。

[0126] 优选照射源是静止的。这意味着在使用时,该照射源不能在印刷宽度上前后移动。相反光化照射源是固定的,基材相对于该照射源在印刷方向上移动。

[0127] 当光化照射源被提供于打印机的印刷区域时,必须避免在打印头处的光污染,它可能导致在喷嘴中过早的固化。防止光污染的改造,例如灯调节板,产生额外的成本。因此优选照射源位于印刷设备的印刷区域外面。印刷区域是指印刷设备中打印头可以移动的区域,从而也是油墨被施加到基材的区域。

[0128] 根据本发明的优选的印刷设备包含位于印刷区域外面的静止的照射源,被认为在经济方面具有吸引力,因此适于入门级宽格式数字制图使用。因此该实施方案是特别优选的。入门级是指适于宽格式数字制图使用的最简单和最便宜的打印机。

[0129] 通过将光化照射源定位在印刷区域外面并避免使用移动的照射源,可以避免对印刷设备的潜在地昂贵的改造。而且,如上所述,印刷和固化区域分开对印刷本发明的油墨是有好处的,因为这使得在油墨通过曝露于照射源固化之前,溶剂从印刷油墨中被蒸发出来。

[0130] 静止的固化单元优选覆盖整个印刷宽度,对于较小的宽格式制图打印机来说通常至少是 1.6m。

[0131] 日光灯、汞放电灯和发光二极管可以被用作静止的固化单元。

[0132] 高中压汞放电灯的操作可能是相对昂贵的。该灯单元本身可能是重质的和昂贵的，并且经常需要辅助防护罩来防止对操作者无意的 UV 照射。也需要抽提来除去该灯产生的臭氧。而且，当大功率灯涉及高放电电流时，需要电子镇流器，因为用于该灯的气体的电阻在使用中会发生变化。因此根据本发明高中压汞放电灯不是优选的 UV 光源。

[0133] 现用的 LED 光源相对昂贵，并且包含 UV 照射的 LED 光源的印刷设备不大可能适用于入门级打印机。因此，包含现用的 LED 的光化照射源不是优选的。但是，用于固化油墨的 UV LED 光源的研发正在进行，可以设想未来 LED 光源的成本将明显降低。在这种情况下，根据本发明的包括包含 LED 的光化照射源的印刷设备可能会适用于入门级印刷体系。

[0134] 在本发明的一个实施方案中，照射源包含 UV 荧光灯。

[0135] 在本发明的另一个实施方案中，照射源包含一个或多个闪光灯。闪光灯通过在两个钨电极之间放电分解惰性气体，例如氙气或氩气来操作。和汞放电灯不同，闪光灯不需要在高温下操作。闪光灯也具有瞬间接入的优点，没有热稳定时间。也可以掺杂封装材料，防止会产生有害臭氧的波长的传递。因此闪光灯的操作是经济的，因此适用于入门级打印机。

[0136] 闪光灯可以在多种模式下操作，包括冷脉冲模式和调节模式。冷脉冲模式是当灯输出端在每次完全关闭前非常短时间内被接入时，需要 UV 照射闪光灯。通常，冷脉冲闪光灯的间歇特性会使它不适用于常用固化应用，其中通常需要恒定的灯输出。但是，当闪光灯被用于在印刷区域下游固化本发明的喷墨油墨时，该固化源的间歇特性没有不利影响。例如，用于溶剂基喷墨油墨的打印机的平均生产速度通常是 0.5m/min，在打印头滑动架每次通过的结尾时，基材通过打印机实际上逐步发生的位移是 3-6mm。这意味着基材每一次会静止 1-3 秒钟，这大于灯在大功率下在相同图像区域上方闪光若干次以固化油墨的足够的时间。只要在基材向前移动的步骤同时启动该灯，灯输出的脉冲特性能够提供足够的剂量和峰值照度以固化油墨，而不会导致基材的热损坏。

[0137] 当在该模式下操作时，闪光灯在使用时不发射恒定的照射，因此该灯在基材上方的很大一部分时间是“关闭的”，这降低了温度敏感基材的热损坏风险。

[0138] 产生电压脉冲来驱动闪光灯需要的电路元件由 AC-DC 变换器、高电压电容器和感应器组成，是相对便宜的。相比于汞放电灯的简单性和明显低的平均功率消耗使得该灯的投资成本和运行成本是经济的，适用于入门级混合溶剂 /UV 打印机。

[0139] 但是，所述闪光灯优选在调节模式下操作。在调节模式下，在脉冲期间实现大量瞬时 UV 功率输出，但是由于不需要重复引发气体放电，所以延长了灯的寿命。调节也有优势，即脉冲间在所述灯中有比较低的电流流动，这提高了灯的红外 (IR) 输出。由于脉冲间的绝对功率低，所述灯会作为低功率 IR 加热器帮助从印刷油墨中除去溶剂。

[0140] 闪光灯在使用期间通常需要冷却，闪光灯的最大平均输出功率取决于使用的冷却方法。对于较高的输出功率，需要更复杂的冷却方法。如果使用对流空气冷却，最大平均输出功率约为 0-15W/cm²，如果使用强制风冷，最大平均输出功率约为 15-30W/cm²，如果使用水冷却，最大平均输出功率约为 30-60W/cm²。但是，为了实现油墨快速固化，优选使灯的输出功率最大化，当提供经济的 UV 照射源时，需要平衡该需求与提供合适的冷却方式的成本。提供循环水冷却器明显增加成本，因此不太可能适用于入门级打印机。因此，所述闪光灯的最大平均输出功率优选为约 30W/cm²，并且优选使用强制风冷系统冷却所述灯。

[0141] 与 IR 输出相比，通过提供高电流密度可以提高所述闪光灯的 UV 输出。这可以通

过增加所述灯的输出功率实现。所述灯的输出功率与灯的内径成正比,因此与 I R 输出相比的 UV 输出的增加可以通过使用具有大功率供应的大内径灯实现。例如,与内径为 4mm 的灯的 38W/cm 相比,内径约为 10mm 的灯将能够产生 94W/cm。

[0142] 使用单个 1.6m 长、内径为 10mm 的闪光灯会需要能够提供超过 15kW 的功率供应。尽管结构简单,这种等级的功率供应可能仍然是昂贵的并且可能需要三相电源连接。因此,优选由具有在它们之间切换的较小功率供应的沿印刷宽度延长的一系列较短的灯形成照射源。优选印刷基材相对缓慢地通过印刷设备,因此在基材向前移动之前,可以使所述灯在整个印刷宽度上依次迅速产生脉冲。由于由混合溶剂 / 照射可固化喷墨油墨提供的图像质量被认为由除去溶剂的步骤限定,所以印刷品在它宽度上经历的略有差异的曝露时间被认为不会影响图像质量。

[0143] 图 1 显示了根据本发明的喷墨印刷设备的示例性实施方案的透视图。该设备包括打印头 (1)、加热单元 (2) 和 UV 固化单元 (3)。

[0144] 图 2 显示了根据本发明的油墨印刷设备的示例性实施方案的截面图。该设备包括包括打印头 (1) 的打印滑动架、加热单元 (2) 和包含反光罩 (4) 和灯泡 (5) 的 UV 固化单元 (3)。

[0145] 在本发明的一个特别优选的实施方案中,光化照射源是低压汞灯。

[0146] 因此,本发明还提供了一种方法,包含:

[0147] i) 将本发明的喷墨油墨喷墨印刷到基材上;

[0148] ii) 从所述油墨中蒸发溶剂;和

[0149] iii) 在低压汞灯的 UV 照射下曝露所述油墨。

[0150] 在根据该实施方案的方法中,所述喷墨油墨优选包含基于油墨的总重量至少 30 重量%有机溶剂、照射可固化低聚物、光引发剂和任选的着色剂。

[0151] 优选地,基于油墨的总重量,组合中照射可固化低聚物的存在量是 2-65%,更优选 2 重量%至 45 重量%,更优选 5-35 重量%,更优选 8-25 重量%,最优选 10 重量%至 25 重量%。

[0152] 根据该实施方案使用的照射可固化低聚物的分子量是 500g/mol 或更大。

[0153] 如前所述,本发明的油墨可以包含一种或多种分子量为 450 或更小的单体。虽然可以使用单官能度的单体,但是在该实施方案中优选使用二官能度、三官能度和更高官能度单体。

[0154] 基于油墨的总重量,根据该优选的实施方案使用的油墨可以包含小于 20 重量%的分子量小于 450g/mol 的照射可固化材料,或小于 10 重量%,更优选小于 5 重量%。在一个特别优选的实施方案中,所述油墨基本上不含有分子量小于 450 的照射可固化材料。

[0155] 基于油墨的总重量,根据该优选的实施方案使用的油墨可以包含小于 20 重量%的分子量小于 600 的照射可固化材料,或小于 10 重量%,更优选小于 5 重量%。在一个特别优选的实施方案中,所述油墨基本上不含有分子量小于 600 的照射可固化材料。

[0156] 根据该优选的实施方案可以使用的油墨的其它优选特性和上面对本发明油墨的描述的相同。

[0157] 中压汞灯在印刷行业中广泛使用以实现为一定范围应用设计的油墨的 UV 固化。中压汞灯相对没有效率,通常只有 15% 的能量输入转换为所需的 UV 照射;剩余的输入能量

转换为红外照射 / 热量和可见光。中压汞灯的高热量输出可能导致用于某些印刷应用中的热敏基材的降解或变形的问题。一个解决方案是使用分色反光罩, 它将热量导向远离基材, 只将 UV 照射集中到材料上。但是, 这些限制了所述灯的功效并且大大地增加了成本。

[0158] 低压汞灯比中压汞灯更加有效。约 35% 的能量输入转换为 UV 照射, 85% 的波长是 254nm(UVC)。因此, 使用中这些灯产生的热量比中压汞灯少, 这意味着它们运行更经济并且不太可能损坏敏感材料。而且, 低压汞灯可以在使用中不产生臭氧的方式制造, 因此比中压汞灯使用更安全。

[0159] 虽然低压汞灯在水净化行业被广泛使用, 但是还没有发现在印刷行业的广泛应用。通常中压汞灯的输出范围是 80-240W/cm。相反, 低压汞灯的最大输出约为 30-440mW/cm, 这意味着低压汞灯的峰值照度也低。这些灯的低输出功率和低峰值照度表明它们不会提供有效的照射可固化喷墨油墨的固化。

[0160] 已经令人惊讶地发现可以使用低压汞灯固化根据本发明的喷墨油墨, 特别是包含照射可固化低聚物的本发明的喷墨油墨。

[0161] 在本发明的该优选实施方案中, 通过将油墨在低压汞灯的 UV 照射下曝露来固化该油墨。可以使用单个的低压汞灯或两个或两个以上的低压汞灯。

[0162] IUPAC 化学术语汇编 (PAC, 2007, 79, 293 “光化学中使用的术语的术语汇编”, 第三版 (IUPAC 推荐 2006), doi :10.1351/pac200779030293) 描述低压汞灯为“包含约 0.1Pa(0.75×10⁻³Torr ;1Torr = 133.3Pa) 的压力下的汞蒸气的共振灯”。在 25°C 下, 这样的灯主要在 253.7 和 184.9nm 处发光。它们也被称作杀菌灯。有冷阴极和热阴极以及冷却无电极 (微波激发) 低压汞灯。Wood 灯是一种具有增加的荧光层的低压汞弧, 它在 UV-A 光谱区 (315-400nm) 发光。

[0163] 低压汞灯在水净化行业广泛使用, 因此是可广泛获得的。

[0164] 如上所述, 低压汞灯主要发出峰值波长约为 254nm 的 UV 照射, 但是可以通过用荧光粉涂层灯的内表面改变照射的波长。在所述灯的一个优选的实施方案中, 没有这样的荧光粉涂层。在本发明的方法中, 所述灯优选发出峰值波长约为 254nm 的照射, 或者换句话说, 自然的或波长不变的照射由低压灯环境中的汞蒸气发出。

[0165] 荧光粉涂层的使用可以导致灯发光效率的降低。但是, 根据本发明优选使用的无荧光粉灯产生 UVC 的效率超过 45%。这种高效率有助于使固化单元的运行成本最小化。

[0166] 在低压汞灯中, UV 输出随温度变化。当首先接通所述灯时, 液态汞开始蒸发, 随着温度的升高, 汞的蒸气压达到最佳水平, UVC 照射输出达到最大。随着所述灯的温度进一步升高, 蒸气压继续升高, 减少了 UVC 输出。因此, 在可以达到最大 UVC 输出的最佳温度下操作低压汞灯, 对于标准的低压灯, 该温度通常约为 25-40°C。但是, 操作温度上的这种限制限制了能量输入, 因为如果能量输入过高, 所述灯的温度可能升高到最佳温度以上。限制能量输入就限制了可达到的最大 UV 输出。因此, 低压汞灯可达到的最大 UV 输出被操作温度和能量输入限制。标准的低压汞灯在它们的正常配置中的线性功率密度小于 380mW/cm。但是, U 形灯的有效总功率密度可以达到它的两倍, 例如 650mW/cm。

[0167] 虽然标准的低压汞灯的 UVC 输出足以在可接受的时间范围内固化本发明的油墨, UVC 固化剂量优选在较短的时间内输送, 使得固化速度更快。

[0168] 在本发明的一个优选实施方案中, 低压汞灯是汞齐灯。在汞齐灯中, 通常使用汞的

汞齐,通常与铍和 / 或铟,代替液态汞。但是,可以使用与汞相容或能够与汞形成汞齐的其它合适材料代替铍或铟。汞齐灯具有与常用的低压汞灯相同的光谱输出,如图 3 所示。在操作中,随着温度升高,汞齐逐渐释放汞蒸气,但是如果压力太高,蒸气被重新吸收。这种自调节是指在较高的温度下,约 80-160°C,例如 83°C,根据灯的类型和制造商,实现最佳的汞蒸气压。因此汞齐灯在比标准低压汞灯高的最佳温度下运行,这意味着可以容许较高的能量输入。较高的能量输入导致伴随的 UVC 输出增加,这在灯的延长运行期间保持稳定。

[0169] 通常,汞齐灯可以在高达 140°C 的温度下、在超过 380mW/cm 的线性功率密度下运行,这种灯可以实现约等于常用低压汞灯输出五倍的输出。与常规的低压汞灯相比时,增加的照射和汞齐灯产生的热量的结合在干燥和固化本发明使用的油墨方面提供了有用的优势。

[0170] 在本发明的一个优选实施方案中,固化灯的线性功率密度在 2000mW/cm 以下,优选 200mW/cm 至 1500mW/cm,更优选 380mW/cm 至 1,500mW/cm。在一个更优选的实施方案中,所述线性功率密度是 380mW/cm 至 1,200mW/cm,在一个最优选的实施方案中,是 380-1000mW/cm 或 500-1000mW/cm。

[0171] 标准低压汞灯的电流密度不超过 0.45Amps/cm,而汞齐灯的电流密度在该水平以上。

[0172] 可以控制汞齐灯的温度以保持最佳的 UV 光输出。温度控制可以通过在石英套筒内将灯浸在水中来实现。除提供相对于水的电绝缘性之外,灯周围的空气间隙防止了被水过冷。通过控制流过灯的水量,可以保持灯最大 UV 输出的最佳温度。虽然方便,但该方法不是优选的,因为它需要承担致冷剂的额外成本。

[0173] 在一个优选的实施方案中,空气被吹过低压汞灯以控制灯的温度。在另一个优选的实施方案中,已经被灯加热的加压空气被引导到印刷图像的上方以帮助在固化前除去溶剂。例如,可以在灯发射罩的后面放置一个或多个风机,以抽提和输送印刷过程中上游的过量热空气,帮助干燥和锁定印刷图像,从而提高打印机的效率。

[0174] 所述低压汞灯优选与辅助镇流电子设备一起使用以便调节通过灯的电流。可以使用许多类型的镇流器。本发明中优选使用的是将输入主频转换成大于灯中离子化等离子体弛豫时间的频率的电子镇流器,从而保持最佳的光输出。

[0175] 在一个更优选的实施方案中,提供以快速或即时启动模式操作的电子镇流器,其中低压汞灯的电极可以在触发之前被预热以降低由频繁转换引起的电极损坏。虽然比冷启动方法实施起来更昂贵,但优选预热,因为本发明优选的汞齐灯是大功率的,在高温下操作和使用中很可能频繁转换。

[0176] 低压汞灯沿各个方向发光。因此,为了有效地 UV 固化印刷图像,所述灯优选与至少一个反光罩结合使用以保证发射的 UV 光大部分有效地被引导到印刷表面。所述反光罩优选由以最小损耗有效地反射 UV 光的材料制成,例如铝,它具有大于 80% 的反射效率。为了防止在长期 UV 曝露过程中的反光镜表面修饰的模糊,优选预电镀铝,例如可购自 Alanod 的 320G。该材料通过辊轧或弯曲可以容易地形成曲线或倒角形状以提供有效的反光罩。

[0177] 在一个实施方案中,所述反光罩优选是椭圆形的,因此引导在印刷基材上的照射聚焦到一条细线上,从而提高了印刷基材上的峰值照度。“椭圆形反光罩”是本领域已知的术语,是指具有如图 4 所示的一般形状的反光罩。

[0178] 低压汞灯的有限直径防止了所有的发射光由椭圆的中心产生。因此,在一个优选的实施方案中,直径小于 30mm,优选小于 20mm,更优选小于 10mm 的低压汞灯与椭圆形反光罩组合使用,以进一步提高基材上的峰值照度。

[0179] 在一个实施方案中,低压汞灯的灯泡部分涂有反射涂层,这样由灯泡产生的照射被引向印刷表面。图 4 是具有反射涂层的低压汞灯的截面图。灯 (1) 包含产生 UV 照射的灯泡 (3)。该灯泡装配在反光罩 (5) 内部。远离印刷表面 (7) 方向的灯泡表面涂有反射涂层 (9),它将照射 (10) 由灯泡引向印刷表面 (7),因此提高了灯的效率。而且,反射涂层的存在在反光罩 (5) 中提供了缝隙 (11),使灯冷却。反射材料可以是反射 UVC 照射的任何材料,镀膜可以通过例如涂抹或真空沉积施加。

[0180] 印刷在基材上的油墨接收的总 UV 剂量与该基材移动通过灯的速度成反比。虽然与中压汞灯相比,根据本发明优选实施方案使用的低压汞灯具有相对小功率的输出,但是静止的灯的使用使得印刷油墨在灯照射下暴露的时间比传统扫描型大格式打印机更长。因此,该低压灯提供的总剂量可以超过使用更高的输出灯的扫描型固化单元。

[0181] 低压汞灯的外壳通常由熔化的石英制成,这使得可以生产长度超过一米的灯。为了确保使用静止的线上固化单元在整个印刷宽度上均匀固化,优选提供电弧长度超过印刷宽度若干厘米的灯以抵消电极附近的发射差异。加上电极封装,有时最终灯的长度可以接近 3m。对于宽直径的外壳,可以达到这样的灯长度。但是,更细的灯会更脆,需要在它们的长度上有附加支撑,这可能妨碍照射的轮廓。在这种情况下,优选使用若干槽式排列或交错排列的更小的灯来实现全宽度固化。

[0182] 本发明提供了一种使用如上所述的印刷设备和油墨的喷墨打印方法。

[0183] 本发明进一步地提供了一种含有如本发明定义的喷墨油墨的喷墨油墨盒。所述墨盒包含一个油墨容器和一个适于与喷墨打印机连接的油墨输送口。

[0184] 现在将结合以下实施例描述本发明,实施例不是意在限定本发明。

实施例

[0185] i) 彩色油墨

[0186] 黑色、青色、品红色和黄色自由基固化喷墨油墨配方 (实施例 1-12),品红色阳离子固化喷墨油墨 (实施例 13) 和对比的青色、品红色、黄色和黑色喷墨油墨配方 (对比实施例 1-4) 具有表 1-4 中所示的成分,通过以给出的量混合所述组分制成。给出的用量是基于油墨总重量的重量百分数。

[0187] UVE2500-TP20 是一种购自 Polymer Technologies 的环氧基酚醛清漆丙烯酸酯低聚物,Nippon Gohsei 7630B 是一种在 60°C 下粘度为 6.9Pa. s 的六官能度聚氨酯丙烯酸酯,Tegoglide 410 是一种购自 Evonik 的聚醚硅氧烷共聚物片,Epikote 1001 是一种双酚 A 双环氧化物低聚物,OXT221 是双官能度氧杂环丁烷单体,Elvacite 2013 是一种丙烯酸系共聚物树脂。

[0188] 光密度使用 GretagMachbeth 的 SpectroEye 分光光度计测量。

[0189] 表 1

[0190]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施 例 5	实施 例 6	实施例 7	实施例 8
	黑色	青色	品红色	黄色	黑色	青色	品红色	黄色
二乙二醇二乙醚	45.37	44.37	45.38	46.27	45.0	45.3	43.3	44.3
碳酸丙烯酯	26.48	26.48	22.18	24.19	26.5	26.7	25.5	26.0
UVE2500-TP20	19.12	17.12	15.76	10.11	-	-	-	-
Nippon Gohsei 7630B	-	-	-	-	16.5	16.0	14.0	10.3
Tegoglide 410	0.03	0.03	0.03	0.03	-	-	-	-
异丙基噻吨酮	1.0	-	-	-	-	-	-	-
Irgacure 369	2.00	-	-	-	-	-	-	-
Irgacure 819		4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
Irgacure 2959	-	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
青色颜料分散液	-	6.0	-	-	-	6.0	-	-
黄色颜料分散液	-	-	-	13.4	-	-	-	13.4
品红色颜料分散液	-	-	10.65	-	-	-	11.2	-
黑色颜料分散液	6.0	-	-	-	6.0	-	-	-
粘度/ mPa·s	6.16	6.26	6.16	6.28	5.92	6.03	5.88	6.09
光密度	1.93	1.49	1.43	0.88	2.06	1.72	1.52	1.27

[0191] 表 2

[0192]

	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12
	黑色	青色	品红色	黄色
二乙二醇二乙醚	32.5	33.2	32.8	32.4
丙二醇丙醚	20.0	20.0	20.0	20.0
γ -丁内酯	16.5	16.3	15.5	16.4
Nippon Gohsei 763 0B	18.5	18.0	14.0	11.3
Irgacure 819	4.0	4.0	4.0	4.0
Irgacure 2959	2.0	2.0	2.0	2.0
青色颜料分散液		6.0		

黄色颜料分散液				13.4
品红色颜料分散液			11.2	
黑色颜料分散液	6.0			
UV12 稳定剂	0.5	0.5	0.5	0.5

[0193] 表 3

[0194]

	实施例 13
	浅品红色
二乙二醇二乙醚	36.97
碳酸丙烯酯	23.73
Epikote 1001	7.46
OXT221	21.84
Esacure 1064	8.0
品红色颜料分散液	2.0

[0195] 表 4

[0196]

	对比实施例 1	对比实施例 2	对比实施例 3	对比实施例 4
	青色	品红色	黄色	黑色
二乙二醇二乙醚	52.99	48.84	51.4	50.4
碳酸丙烯酯	35.35	32.56	33.4	33.57
Elvacite2013	6.74	5.35	5.51	6.00
Tegoglide 410	0.03	0.03	0.03	0.03
青色颜料分散液	4.89	-	-	-
品红色颜料分散液	-	13.22	-	-
黄色颜料分散液	-	-	9.66	-

黑色颜料分散液	-	-	-	10.0
---------	---	---	---	------

[0197] 用沉积 12 微米湿膜重量的 2K 号棒将实施例 1-8、13 和对比实施例 1 的油墨取样到自粘合乙烯基基材 (Profiscreen, Igepa) 上。在烘箱中在 60°C 下干燥油墨薄膜三分钟。使用装有两个 80W/cm 中压汞灯的在 20 米 / 分钟下运行的连续干燥器将实施例 1-8 和 13 的干燥薄膜在 UV 照射下曝露。

[0198] 通过用浸泡在异丙醇中的织物磨擦来评估固化后印刷品的相对耐溶剂性。记录每种情况下穿透基材需要的双磨擦数 (最大 100)。结果显示在表 5 中。

[0199] 表 5

[0200]

实施例	穿透膜的双 IPA 摩擦数
1	85
2	100
3	70
4	100+
5	100+
6	100+
7	50
8	50
13	40
对比实施例 1	3

[0201] 实施例 1-4 和对比实施例 1-4 的油墨使用 Mutoh 提供的 Maxjet 220 打印机印刷在自粘合乙烯基基材 (IMAGin JT5929P, MACtac) 上。原色通过在单个层上印刷实施例 1-4 和对比实施例 1-4 的油墨获得。合成色通过在第一种颜色上覆盖第二种颜色来获得 (见表 6)。印刷和烘干的详情显示如下:

[0202] 模式:

[0203] 印刷模式: 540×720DPI 4-Pass Var。

[0204] 头: 1234

[0205] 网点大小: 常规 (SML)

[0206] 高度: 中等

[0207] 模式: 标记 / 质量

[0208] 扫描宽度: 数据

- [0209] 加印 :1
[0210] 真空 :常规
[0211] Bidi :选择的
[0212] 距离 :0
[0213] 厚度 :210
[0214] 间隔 :0
[0215] 屏幕 :Speed Screen
[0216] 下列加热器设定被用于所有印刷样品 :
[0217]

预热器, A	50°C
固定器, B	40°C
后置固定器, C	50°C
干燥器, D	50°C

- [0218] 烘干后, 实施例 1-4 的油墨使用配有一个 80W/cm 中压汞灯的 Svecia 连续固化单元在紫外光下曝露。所述样品在 10m/ 分钟的带速度下被固化。
[0219] 评估油墨如上所述的耐异丙醇性。
[0220] 光泽度使用购自 Sheen 仪器的 20/60/85 三光泽仪测定。从 20 度和 60 度角测定光泽度。
[0221] 结果示于表 6 中。
[0222]

	颜色		光泽度 60°	光泽度 20°	穿透膜的双 IPA 摩擦数
	实施例 1-4	青色	原色 (100%)	92.8	74.2
品红色		110.0		107.0	24
黄色		100.0		73.0	52
黑色		94.2		87.5	63
青色+黄色		合成色 (200%)	94.9	87.7	59
品红色+黄色			108.0	110.0	64
青色+品红色			104.0	108.0	99
CMY+黑色			94.4	88.1	62

	颜色		光泽度 60°	光泽度 20°	穿透膜的双 IPA 摩擦数
	对比实施例 1-4	青色	原色 (100%)	61.9	22.8
品红色		82.1		36.7	3
黄色		78.7		34.4	4
黑色		89.5		40.4	3
青色+黄色		合成色 (200%)	81.0	35.4	3
品红色+黄色			96.7	62.6	4
青色+品红色			93.2	53.1	4
CMY+黑色			91.9	42.3	4

[0223] 从上述结果可以看出, 实施例的油墨与基于现有技术的组合物相比, 提供了改善的耐溶剂性和更高的光泽度。

[0224] ii) 无色清漆

[0225] 通过混合给定量的组分, 制备了具有表 7 中所示组分的无色喷墨油墨配方 (实施例 14)。给出的用量是基于油墨总重量的重量百分数。

[0226] Etermer 6146 是购自 Eternal 树脂的六官能度脂肪族聚氨酯丙烯酸酯低聚物。

[0227] 表 7

[0228]

	实施例 14
二乙二醇乙醚	44.4
碳酸丙烯酯	25.6
Etermer 6146	27.0
Irgacure 819	2.0

Irgacure 2959	1.0
粘度	6.07mPa.s

[0229] 使用 Mutoh Valuejet VJ 1304E 打印机将溶剂基银色金属油墨（购自 Eckart 的 Jetfluid®银）印刷在 Mactac JT5929P 自粘合乙烯基基材上并使它干燥。实施例 14 的无色油墨用 12 微米 2K 号的棒取样到印刷的金属油墨上。使用两个 80W/cm 的中压汞灯在每分钟 20 米的带速度下 UV 固化之前，薄膜在 60°C 干燥 3 分钟。

[0230] 评估上漆的金属印刷品和未上漆的金属印刷品的耐异丙醇性。柔软的织物浸泡在异丙醇中，在每种情况下记录除去金属薄膜需要的双摩擦数。通过用柔软的织物摩擦该印刷品（1 双摩擦）来评估耐干摩擦性 or 从表面除去金属颜料的难易程度，并观察银色转移到织物上。结果示于下表 8 中。

[0231] 表 8

[0232]

	除去金属印刷的双 IPA 摩擦数	耐干摩擦性
未上漆印刷品	1	银色明显转移到织物上
上漆的印刷品	25	银色没有转移到织物上

[0233] 发现清漆的应用明显提高了金属油墨的耐溶剂性和耐干摩擦性。而且，清漆对印刷品的金属光泽只有最小的影响。

[0234] iii) 低压汞灯

[0235] 通过混合给定量的组分，制备了具有表 9 和 10 中所示组分的根据本发明的青色喷墨油墨配方（实施例 15 和 16）和对比青色喷墨油墨配方（对比实施例 5）。

[0236] UVE2500 是分子量为 640g/mol 的线型酚醛清漆丙烯酸酯低聚物，Etercure 6146-100 是一种分子量为 770g/mol 的芳族六官能度聚氨酯丙烯酸酯，二丙烯酸己二醇酯的分子量为 226g/mol，二丙烯酸二丙二醇酯的分子量为 252g/mol，Sartomer CN964A85 是 85% 的分子量为 3700g/mol 的聚氨酯丙烯酸酯低聚物和分子量为 300g/mol 的二丙烯酸三丙二醇酯的共混物。

[0237] 表 9

[0238]

	实施例 15	实施例 16
UVE2500(100%固体)	16.17	-
Etercure 6146-100	-	21.00
碳酸丙烯酯	26.59	25.0
二乙二醇乙醚	45.24	42.00

Irgacure 819	4.0	4.0
I rgacure 2959	2.0	2.0
青色颜料分散液*	6.0	6.0

[0239] 表 10

[0240]

对比实施例 5	
二丙烯酸己二醇酯	38.7
二丙烯酸二丙二醇酯	38.7
Firstcure ST1	0.8
Sartomer CN964 A85	9.7
Irgacure 819	4.0
Irgacure 2959	2.0
Byk 307	0.1
青色颜料分散液*	6.0

[0241] 使用沉积 12 微米湿膜的 2K 号棒将实施例 15 和 16 以及对比实施例 5 的油墨取样到自粘合乙烯基基材 (Mactac Imagin JT5929P) 上。实施例 15 和 16 的油墨印刷品在 60°C 下烘干 3 分钟。然后, 该油墨在距离 254nm 波长的低压汞灯 (由 UV Systems 公司提供) 1cm 处曝露 1 分钟。

[0242] 该油墨进行如下所述的固化程度和耐溶剂性的测试。在油墨薄膜曝露于低压汞灯前后进行该测试, 结果示于表 11 中。

[0243] 固化程度测试

[0244] 评估油墨薄膜的固化程度并给予如下所示的分级。

[0245] 5 = 膜完全干燥且不能被手指指甲划痕除去

[0246] 4 = 膜干燥, 但是表面柔软且易标记

[0247] 3 = 膜干燥, 但是能够被手指指甲划掉

[0248] 2 = 膜部分固化, 但是可以从基材上弄模糊

[0249] 1 = 暴露后膜性能没有变化, 湿膜

[0250] 耐 IPA 测试

[0251] 用异丙醇浸泡的织物磨擦油墨膜。记下除去初始颜色的双磨擦数和膜损坏的双磨擦数。

[0252] 表 11

油墨	曝露前的膜性能			曝露后的膜性能		
	固化程度	耐 IPA		固化程度	耐 IPA	
		除去颜色	膜损坏		除去颜色	膜损坏
[0253] 实施例 15	1	1	1	5	30	30
实施例 16	1	1	1	5	100+	100+
对比实施例 5	1	1	1	1	1	1

[0254] 从表 11 中可以看到,在低压汞灯下曝露后,实施例 15 和 16 的油墨都固化得很好,赋予干燥膜良好的耐异丙醇性。但是,对比实施例 5 的油墨在低压汞灯下曝露后在油墨薄膜性能方面没有表现出任何明显的变化,表明油墨没有固化。

[0255] 虽然不希望被理论束缚,相信喷墨油墨中照射可固化低聚物的存在减少了必须被聚合以产生固体油墨薄膜的不饱和键的数目。这意味着该油墨可以用相对低剂量的 UV 固化,这可以用低压汞灯实现。

[0256] 为了进一步研究,制备了对比实施例 6-8,其中对比实施例 5 中的单体组分被 Sartomer CN964A85 部分替换。对比实施例 5-8 的油墨的组分和粘度示于表 12 中。

[0257] 表 12

[0258]

组分	对比实施例 5	对比实施例 6	对比实施例 7	对比实施例 8
二丙烯酸己二醇酯	38.7	28.6	18.55	8.55
二丙烯酸二丙二醇酯	38.7	28.6	18.55	8.55
Firstcure ST1	0.8	0.8	0.8	0.8
Sartomer CN964 A85	9.7	29.9	50.0	70.0
Irgacure 819	4.0	4.0	4.0	4.0
Irgacure 2959	2.0	2.0	2.0	2.0
Byk 307	0.1	0.1	0.1	0.1
青色颜料分散液*	6.0	6.0	6.0	6.0
25°C的粘度	17.6mPa.s	77.0mPa.s	500mPa.s	2500mPa.s

[0259] 对比实施例 5-8 的油墨被取样到乙烯基基材上,并如实施例 15 和 16 描述的固化。如上所述,测试该油墨的固化程度和耐 IPA 性,结果示于表 13 中。

[0260] 表 13

[0261]

油墨	曝露前的膜性能			曝露后的膜性能		
	固化程度	耐 IPA		固化程度	耐 IPA	
		除去颜色	膜损坏		除去颜色	膜损坏
对比实施例 5	1	1	1	1	1	1
对比实施例 6	1	1	1	1	1	1
对比实施例 7	1	1	1	4	5	100+
对比实施例 8	1	1	1	4	10	100+

[0262] 结果证实组分中低分子量可固化材料的百分比降低,在低压汞灯下曝露时的固化响应改善。但是,对比实施例 7 和 8 由于它们非常高的粘度,完全不适合用作喷墨油墨。实施例 5 和 6 的油墨在 25°C 分别具有 6.23mPa. s 和 5.94mPa. s 的粘度,因此适于喷墨打印。

[0263] 制备了具有表 14 所示配方的组合物 A。组合物 A 的油墨与实施例 15 的油墨相同,但是 UVE2500 低聚物被分子量为 296g/mol 的三丙烯酸三羟甲基丙酯 (SR351) 代替。然后制备如表 15 所示的实施例 15 和组合物 A 各种比率的共混物。如上面实施例 15 描述的,该共混油墨被印刷并在低压汞灯的 UV 照射下曝露。如上所述测试该印刷薄膜的固化程度和耐 IPA 性,结果示于表 15 中。

[0264] 表 14

[0265]

组合物 A	
SR351(TMPTA)Sartomer	16.17
碳酸乙烯酯	26.59
二乙二醇乙醚	45.24
Irgacure 819	4.0
Irgacure 2959	2.0
青色颜料分散液*	6.0

[0266] 表 15

[0267]

油墨	油墨共混物中实施例 15 与组合物 A 的重量比	单体含量 (wt %)	IPA 双摩 擦	固化等 级 1-5
实施例 15	100/0	0	30	5
组合物 B	90/10	1.62	20	5
组合物 C	80/20	3.23	18	5
组合物 D	70/30	4.85	15	5
组合物 E	60/40	6.47	12	5
组合物 F	50/50	8.08	6	5
组合物 G	40/60	9.7	6	5
组合物 H	30/70	11.32	6	5
组合物 I	20/80	12.94	5	4
组合物 J	10/90	14.55	2	3
组合物 A	0/100	16.17	1	3

[0268] 从上述数据可以看出,低分子量丙烯酸酯单体的存在降低了油墨在低压汞灯下曝露的固化能力,从而降低了薄膜的耐溶剂性。

[0269] 制备了具有表 16 所示配方的组合物 K。组合物 K 是不包括光引发剂的基础组合物。然后组合物 K 被用于制造本发明实施例 17-27 的具有表 9 中所示配方的油墨。

[0270] 如上面实施例 15 和 16 描述的,实施例 17-27 的油墨被印刷、烘干和固化。如上所述评估该印刷薄膜的耐 IPA 性,结果示于表 17 中。

[0271] 表 16

[0272]

	组合物 K
二乙二醇乙醚	44.4
碳酸丙烯酯	26.45
UVE 2500-80	17.15
青色颜料分散液*	6.0
总计	94.0

[0273] 表 17

[0274]

	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
组合物 K	94.0	94.0	96.0	96.0	95.0	95.0	95.0	90.0	90.0	90.0	90.0
Irgacure 2959	2.0	2.0	2.0	2.0	-	5.0	-	-	-	-	-
Luderin TP0	4.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Irgacure 819	-	4.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Igacure 907	-	-	2.0	-	-	-	-	-	-	-	-
Irgacure 369	-	-	-	2.0	-	-	-	-	-	-	-
Iracure 651	-	-	-	-	5.0	-	-	-	-	-	-
Igacure 184	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-
Genocure EPD	-	-	-	-	-	-	-	5	5	5	5
异丙基噻吨酮	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-
1-氯-4-异丙氧基噻吨酮	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-
苯甲酮	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-
苯基苯甲酮	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5
耐 IPA 性 (双摩擦)	30	30	27	38	20	22	23	19	23	36	33

[0275] 从表 17 可以看出,标准光引发剂的许多组合适于与根据本发明的低压汞灯结合使用。

[0276] 制备了具有表 18 中所示组分的实施例 28 的油墨。

[0277] 表 18

[0278]	实施例 28	
	UVE2500 100% 固体	16.17
	碳酸丙烯酯	27.33
	二乙二醇乙醚	46.50
	Irgacure 369	2.0
	Irgacure 2959	2.0
	青色颜料分散液*	6.0

[0279] 如实施例 15 和 16 描述的, 实施例 28 的油墨被印刷并烘干。

[0280] 制得的油墨薄膜如上述在标准低压汞灯 (购自 UV Systems 公司的 Triplebright 254nm) 或汞齐低压汞灯 (Heraeus NNI50/26XL) 下曝露。两种灯都在最大输出下操作。在每种情况下, 测定产生具有耐 IPA 性为 40 双摩擦的薄膜所需的曝露时间, 结果示于表 19 中。

[0281] 表 19

[0282]	油墨	产生 40 双摩擦 IPA 的曝露时间 (秒)	
		Triplebright 254 nm	Heraeus NNI50/ 26 XL
	实施例 28	60 秒	30 秒

[0283] 从上述固化测试可以看出, 汞齐灯提供明显降低的曝露时间以达到固化薄膜 40 双 IPA 摩擦的目标。

[0284] 重复上述测试, 但是在这种情况下在曝露前灯被接通 20 分钟并且薄膜被曝露 60 秒。如上所述测试曝露后薄膜的耐溶剂性, 结果示于表 20 中。

[0285] 表 20

[0286]

灯	IPA 双溶剂摩擦
Heraeus NNI50/26XL	80
Triplebright 254nm	30

[0287] * 青色颜料分散液组合物

[0288]

组分	百分数
Disperbyk 168	20.0
Rapicure DVE3	50.0
Irgalite blue GLV0	30.0

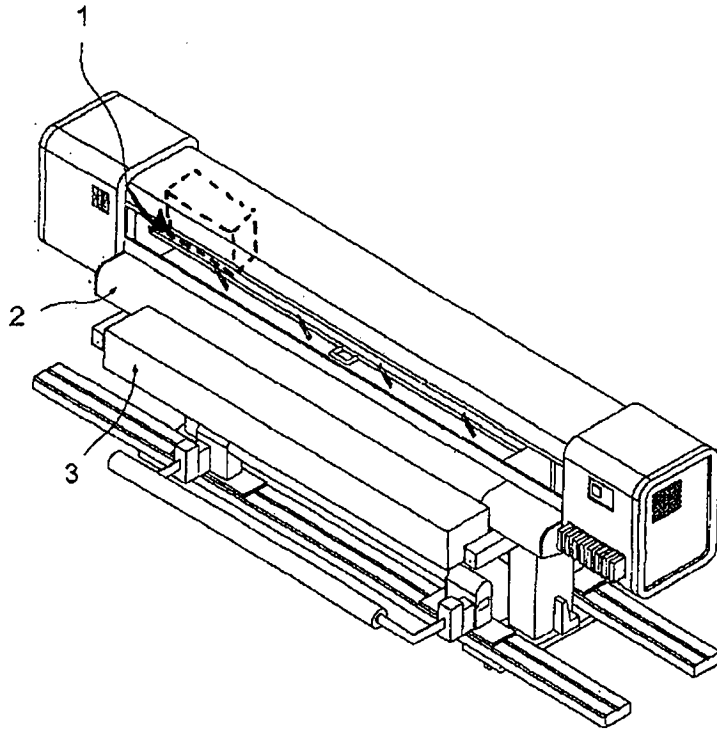


图 1

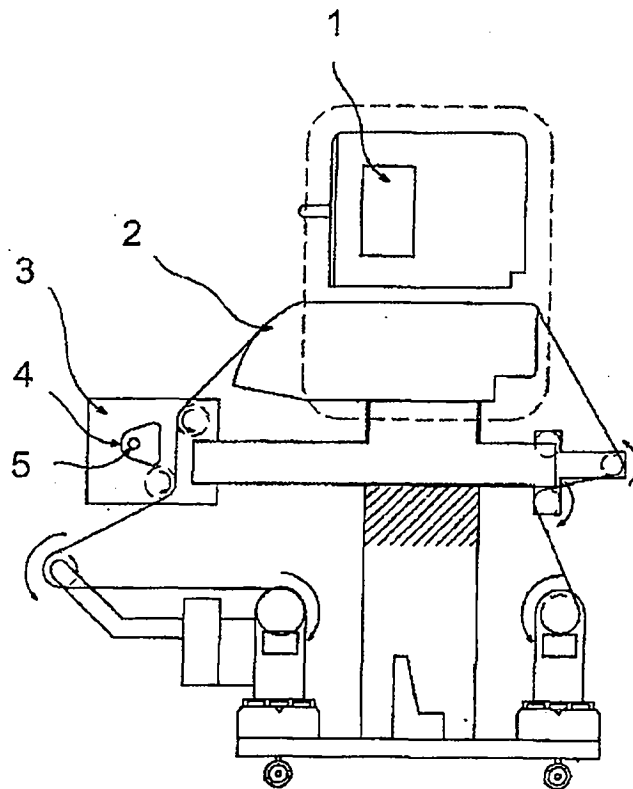


图 2

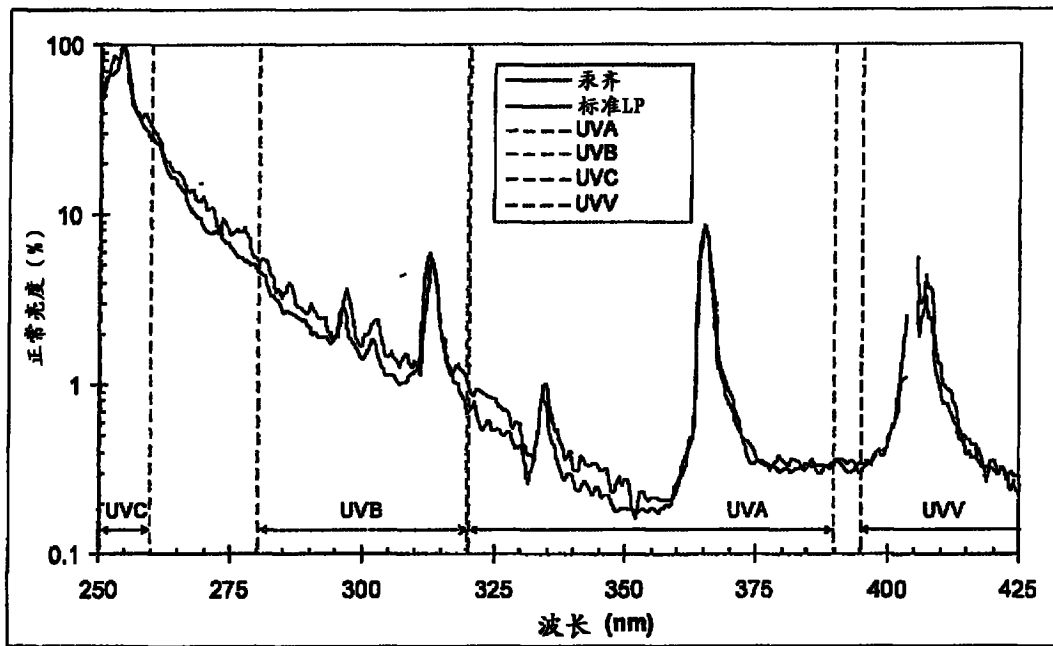


图 3

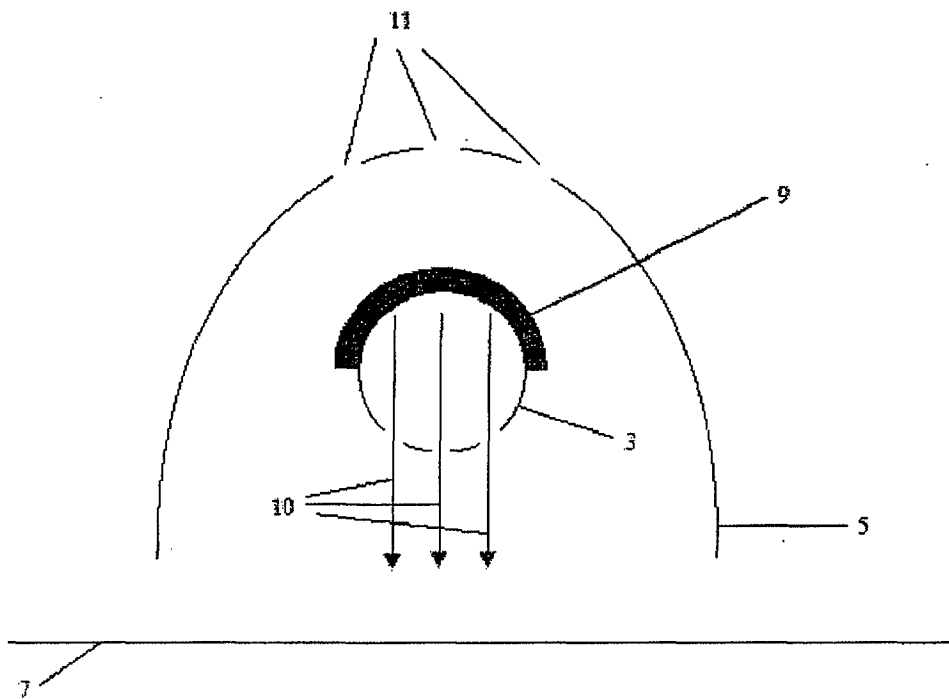


图 4