



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102453381 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201110317768. 8

(22) 申请日 2011. 10. 18

(30) 优先权数据

12/906679 2010. 10. 18 US

US 2008000384 A1, 2008. 01. 03, 权利要求 1-22, 说明书第 0019-0022, 0029, 0099-0101, 0116, 0123-0133 段, 实施例 1.

审查员 贺丽娜

(73) 专利权人 施乐公司

地址 美国纽约

(72) 发明人 N·肖帕 G·G·萨克里朋特

M·N·克雷蒂安 B·基奥什科林

(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 王媛

(51) Int. Cl.

C09D 11/34(2014. 01)

B41J 2/01(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2007185224 A1, 2007. 08. 09,
摘要, 权利要求 1-7, 说明书第
0010-0012, 0043, 0047-0049, 0057 段.

权利要求书2页 说明书23页

(54) 发明名称

含有官能化异山梨醇的可固化相变油墨

(57) 摘要

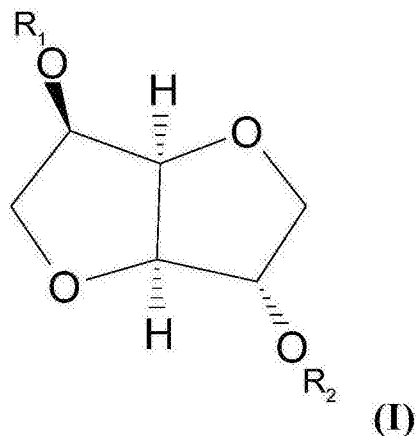
一种可固化相变油墨组合物, 其包括含有至少一种具有至少一个官能团的异山梨醇单体的油墨连结料。还描述了一种油墨印刷设备, 包括用于印刷在基底上的可固化相变油墨组合物、喷墨设备和提供固化可固化相变油墨组合物的辐射的固化设备。所述油墨印刷设备中的可固化相变油墨组合物包括含有至少一种具有至少一个官能团的异山梨醇单体的油墨连结料。

1. 一种可固化相变油墨组合物,所述油墨组合物包括含有至少一种具有至少一个官能团的异山梨醇单体的油墨连结料,其中所述至少一个官能团选自丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,并且所述异山梨醇单体的量为 40 至 60 重量%,相对于油墨组合物的总重量。

2. 权利要求 1 的可固化相变油墨组合物,其中所述至少一个官能团为丙烯酸酯。

3. 权利要求 1 的可固化相变油墨组合物,其中所述至少一种异山梨醇单体被两个丙烯酸酯基团官能化。

4. 权利要求 1 的可固化相变油墨组合物,其中所述至少一种异山梨醇单体由式 (I) 表示



其中 R_1 代表氢原子或所述至少一个官能团, R_2 代表氢原子或所述至少一个官能团,且 R_1 和 R_2 不同时为氢原子。

5. 权利要求 1 的可固化相变油墨组合物,其中所述油墨连结料还包含至少一种胶凝剂、至少一种可固化蜡和任选的至少一种光敏引发剂。

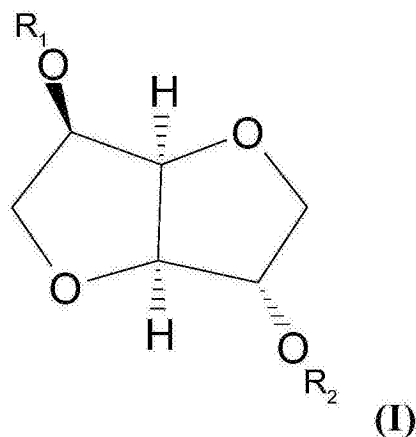
6. 权利要求 1 的可固化相变油墨组合物,其喷射温度为 60℃ 至 90℃。

7. 权利要求 1 的可固化相变油墨组合物,其凝胶温度为 30℃ 至 70℃。

8. 一种可固化相变油墨组合物,所述油墨组合物包括含有至少一种具有至少一个官能团的异山梨醇单体的油墨连结料和至少一种着色剂,其中所述至少一个官能团选自丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,并且所述异山梨醇单体的量为 40 至 60 重量%,相对于油墨组合物的总重量。

9. 权利要求 8 的可固化相变油墨组合物,其中所述至少一个官能团为丙烯酸酯。

10. 权利要求 8 的可固化相变油墨组合物,其中所述至少一种异山梨醇单体由式 (I) 表示



其中 R_1 代表氢原子或所述至少一个官能团, R_2 代表氢原子或所述至少一个官能团, 且 R_1 和 R_2 不同时为氢原子。

11. 权利要求 8 的可固化相变油墨组合物, 其中所述油墨连结料还包含至少一种胶凝剂和至少一种可固化蜡。

12. 权利要求 8 的可固化相变油墨组合物, 其中所述油墨连结料, 除具有至少一个官能团的异山梨醇单体外, 还包括可固化相变油墨的 0.1 重量%至 30 重量%的可固化单体。

13. 权利要求 8 的可固化相变油墨组合物, 其中所述可固化相变油墨组合物为还包含光敏引发剂的辐射可固化相变油墨组合物。

14. 权利要求 8 的可固化相变油墨组合物, 其喷射温度为 60°C 至 90°C 。

15. 权利要求 8 的可固化相变油墨组合物, 其凝胶温度为 30°C 至 70°C 。

16. 一种油墨印刷设备, 其包括: 用于印刷在基底上的可固化相变油墨组合物、喷墨设备和提供固化可固化相变油墨组合物的辐射的固化设备,

其中所述可固化相变油墨组合物包括含有至少一种具有至少一个官能团的异山梨醇单体的油墨连结料, 其中所述至少一个官能团选自丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯, 并且所述异山梨醇单体的量为 40 至 60 重量%, 相对于油墨组合物的总重量。

含有官能化异山梨醇的可固化相变油墨

技术领域

[0001] 本文公开的内容总体涉及可固化相变油墨,例如辐射可固化相变油墨,及其在形成图像——例如通过喷墨印刷——中的用途。更具体地,本文公开的内容涉及包含至少一种具有至少一个官能团的异山梨醇单体的辐射可固化相变油墨,如紫外光可固化相变油墨。

背景技术

[0002] 喷墨印刷系统在本领域中是已知的,因此本文无需对这类设备进行赘述。相变或“热熔”油墨对于喷墨式印刷机是比较理想的,因为其在货运、长期贮存等过程中在室温下保持固相。此外,可在很大程度上消除与由于液体喷墨油墨的油墨蒸发导致的喷嘴堵塞相关的问题,从而改进喷墨印刷的可靠性。另外,在其中油墨墨滴被直接施用在最终记录基底(例如,纸张、塑料、纸板等)上的相变喷墨式印刷机中,墨滴会在与基底接触时迅速固化,从而基本防止了油墨沿印刷介质迁移并改善了点质量。

[0003] 可固化相变油墨通常包含可固化单体,其用作反应稀释剂且通常是可固化相变油墨组合物的主要组分(50至约55重量%)。可固化单体的实例包括衍生自基于石油的二醇的二丙烯酸酯分子,如丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯。然而,可固化相变油墨也可导致某些问题,例如(1)使温室气体累积和/或不可生物降解材料的累积增加,和(2)因气泡喷墨线的形成引起油墨收缩(过量油墨的清洗)。这些问题可能是由于在可固化相变油墨中存在基于石油的可固化单体,其可导致差的抗磨性、差的粘合性和差的胶印性。

发明内容

[0004] 仍然期望的是一种这样的可固化相变油墨,其含有能降低或消除可固化相变油墨中的基于石油产品——例如可固化单体——的量、增加抗磨性和/或粘合性并降低温室气体和/或不可生物降解材料的累积的化合物。因此这样的可固化相变油墨将适合于使用固体油墨的所有方法和/或设备。

[0005] 本申请解决了以上的和其它问题,其中在一些实施方案中,本申请涉及一种可固化相变油墨组合物,该油墨组合物包含油墨连结料和至少一种具有至少一个官能团的异山梨醇单体。

[0006] 在一些实施方案中,描述了一种可固化相变油墨组合物,该油墨组合物包含包括至少一种具有至少一个官能团的异山梨醇单体的油墨连结料和至少一种着色剂。

[0007] 在一些实施方案中,描述了一种油墨印刷设备,其包括:用于在基底上印刷的可固化相变油墨组合物、喷墨设备和提供固化所述可固化相变油墨组合物的辐射的固化设备,其中所述可固化相变油墨组合物包含含有至少一种具有至少一个官能团的异山梨醇单体的油墨连结料。

[0008] 在一个示例性的实施方案中,提供了一种可固化相变油墨组合物,所述油墨组合物包括含有至少一种具有至少一个官能团的异山梨醇单体的油墨连结料。

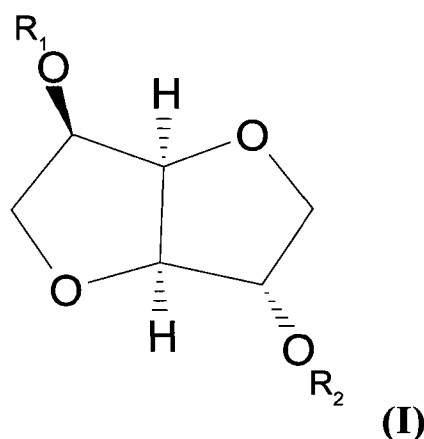
[0009] 在所述可固化相变油墨组合物的一个优选实施方案中,所述至少一个官能团选自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、具有约 4 至约 20 个碳原子的脂肪酸、烯、烯丙型醚、环氧化物和氧杂环丁烷。

[0010] 在所述可固化相变油墨组合物的一个优选实施方案中,所述至少一个官能团为丙烯酸酯。

[0011] 在所述可固化相变油墨组合物的一个优选实施方案中,所述至少一种异山梨醇单体被两个丙烯酸酯基团官能化。

[0012] 在所述可固化相变油墨组合物的一个优选实施方案中,所述至少一种异山梨醇单体由式 (I) 表示

[0013]



[0014] 其中 R_1 代表氢原子或所述至少一个官能团, R_2 代表氢原子或所述至少一个官能团,且 R_1 和 R_2 不同时为氢原子。

[0015] 在所述可固化相变油墨组合物的一个优选实施方案中,当可固化相变油墨组合物的喷射温度为约 60℃ 至约 90℃ 时,所述至少一种异山梨醇单体构成约 40 重量%至约 60 重量%的可固化相变油墨组合物。

[0016] 在所述可固化相变油墨组合物的一个优选实施方案中,所述油墨连结料还包含至少一种胶凝剂、至少一种可固化蜡和任选的至少一种光敏引发剂。

[0017] 在所述可固化相变油墨组合物的一个优选实施方案中,其喷射温度为约 60℃ 至约 90℃。

[0018] 在所述可固化相变油墨组合物的一个优选实施方案中,,其凝胶温度为约 30℃ 至约 70℃。

[0019] 在一个示例性的实施方案中,提供了一种可固化相变油墨组合物,所述油墨组合物包括含有至少一种具有至少一个官能团的异山梨醇单体的油墨连结料和至少一种着色剂。

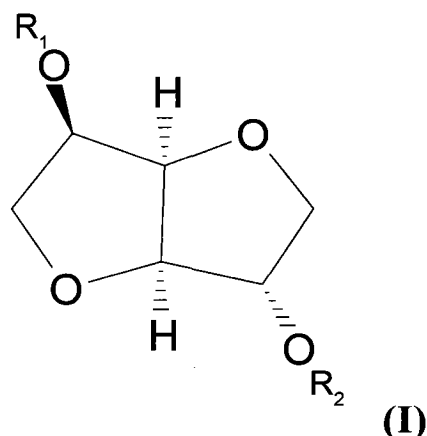
[0020] 在所述可固化相变油墨组合物的一个优选实施方案中,所述至少一个官能团选自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、具有约 4 至约 20 个碳原子的脂肪酸、烯、烯丙型醚、环氧化物和氧杂环丁烷。

[0021] 在所述可固化相变油墨组合物的一个优选实施方案中,所述至少一个官能团为丙烯酸酯。

[0022] 在所述可固化相变油墨组合物的一个优选实施方案中,所述至少一种异山梨醇单

体由式 (I) 表示

[0023]



[0024] 其中 R_1 代表氢原子或所述至少一个官能团, R_2 代表氢原子或所述至少一个官能团, 且 R_1 和 R_2 不同时为氢原子。

[0025] 在所述可固化相变油墨组合物的一个优选实施方案中, 当可固化相变油墨组合物的喷射温度为约 60°C 至约 90°C 时, 所述至少一种异山梨醇单体构成约 40 重量%至约 60 重量%的可固化相变油墨组合物。

[0026] 在所述可固化相变油墨组合物的一个优选实施方案中, 所述油墨连结料还包含至少一种胶凝剂和至少一种可固化蜡。

[0027] 在所述可固化相变油墨组合物的一个优选实施方案中, 所述油墨连结料还包括可固化相变油墨的约 0.1 重量%至约 30 重量%的可固化单体。

[0028] 在所述可固化相变油墨组合物的一个优选实施方案中, 所述可固化相变油墨组合物为还包含光敏引发剂的辐射可固化相变油墨组合物。

[0029] 在所述可固化相变油墨组合物的一个优选实施方案中, 其喷射温度为约 60°C 至约 90°C 。

[0030] 在所述可固化相变油墨组合物的一个优选实施方案中, 其凝胶温度为约 30°C 至约 70°C 。

[0031] 在一个示例性的实施方案中, 提供给了—种油墨印刷设备, 其包括: 用于印刷在基底上的可固化相变油墨组合物、喷墨设备和提供固化可固化相变油墨组合物的辐射的固化设备,

[0032] 其中所述可固化相变油墨组合物包括含有至少—种具有至少—个官能团的异山梨醇单体的油墨连结料。

具体实施方式

[0033] 在本说明书和之后的权利要求中, 除非明确地另作说明外, 单数形式如“—个”、“—种”和“该”包括复数形式。除非具体说明, 这里公开的所有范围包括所有端点和中间值。此外, 可提及多个定义如下的术语:

[0034] 术语“官能团”指的是, 例如—组以—定方式排列的原子, 所述排列方式决定该基团及与其连接的分子的化学性质。官能团的实例包括丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、具有约 4 至约 20 个碳原子的脂肪酸、烯、烯丙型醚、环氧化物和氧杂环丁烷。

[0035] 术语“长链”指的是,例如烃链 $(CH_2)_n$, 其中 n 代表链中碳原子的数目且 n 为从约 8 至约 60、例如从约 20 至约 45 或从约 30 至约 40 的一个数。术语“短链”指的是,例如烃链, 其中 n 代表链中碳原子的数目且 n 为从 1 至约 7、例如从约 2 至约 5 或从约 3 至约 4 的一个数。

[0036] 术语“可固化”描述例如可通过聚合而固化的物质,所述聚合包括例如自由基途径和 / 或通过使用辐射敏感光敏引发剂而光引发的聚合。术语“辐射可固化”指的是,例如暴露在辐射源下的所有固化形式,包括光源和热源,还包括存在引发剂或不存在引发剂。示例性的辐射固化技术包括使用紫外 (UV) 光 (例如波长为 200-400nm) 的固化或使用可见光的固化 (任选地存在光敏引发剂和 / 或增感剂)、使用电子束辐射的固化 (任选地不存在光敏引发剂)、使用热固化的固化 (存在或不存在高温热引发剂 (其在喷射温度下可基本无活性)) 及其适当的组合。

[0037] 如在本文中所使用的,术语“粘度”指的是复数粘度,其是由能够使样品经受稳定的剪切应变或小幅正弦变形的机械流变计提供的常规测量。在该类仪器中,操作者施加剪切应变于发动机,并由传感器测量样品的变形 (转矩)。这类仪器的实例有 Rheometrics Fluid Rheometer RFS3 或 ARES 力学频谱计,二者都由 Rheometrics (TA Instruments 的一个部门) 制造。或者,可使用控制应力仪器,其中施加剪切应力并测量所得应变。这类仪器的实例为目前大多数的流变仪,主要的制造商为 Anton Parr GmbH、Bohlin Instruments (Malvern Instruments 的一个部门)、ATS Rheosystems 和 TA Instruments。该流变仪提供了在不同的板旋转频率 ω 下粘度的周期性测量而不是例如毛细管粘度计的瞬时测量。往复板式流变仪能测量相内和相外流体对应力和位移的响应。复数粘度 η^* 定义为 $\eta^* = \eta' - i\eta''$; 其中 $\eta' = G''/\omega$ 、 $\eta'' = G'/\omega$ 且 i 为 $\sqrt{-1}$ 。或者还可使用只能测量例如毛细管粘度或剪切粘度的瞬时测量的粘度计,例如由 Brookfield Engineering Laboratories 或 Cannon Instrument Company 制造的那些。

[0038] “任选的”或“任选地”指的是,例如随后描述的情况可发生或可不发生的情形,并包括所述情况发生的情形和所述情况不发生的情形。

[0039] 如在本文中所使用的,术语“油墨连结料”指的是可固化相变油墨组合物中除了着色剂外的所有组分,例如被至少一种官能团官能化的异山梨醇单体、可固化蜡、附加的可固化单体等。

[0040] 术语“一种或多种”和“至少一种”指的是例如随后描述的情况中的一种发生的情形和随后描述的情况中的多于一种发生的情形。

[0041] 示例性的油墨组合物在满足压电喷墨印刷方法的需求的同时,提供了优越的打印质量。示例性的油墨组合物包括含有至少一种具有至少一个官能团的异山梨醇单体的油墨连结料。特别地,示例性的油墨组合物包括含有可固化蜡、胶凝剂和至少一种具有至少一个官能团的异山梨醇单体的油墨连结料。另外的示例性油墨组合物包括含有两种或更多种化学性质不同的可固化胶凝剂的油墨连结料。还描述了制备这类油墨组合物的示例性方法和使用这类油墨组合物的示例性方法。

[0042] 在一些实施方案中,可固化相变油墨在室温下为凝胶,或可在喷射温度下油墨组合物被喷射至基底后随着油墨组合物冷却而实现凝胶。该可固化相变油墨在室温时也可作为固体。

[0043] 当本文所述的油墨组合物为凝胶态时,油墨组合物的粘度为至少约 $1,000\text{mPa}\cdot\text{s}$,例如至少约 $10,000\text{mPa}\cdot\text{s}$,或至少约 $100,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。示例性的油墨组合物在凝胶态时的粘度值可在约 10^3 至约 $10^9\text{mPa}\cdot\text{s}$ 范围内,例如约 $10^{4.5}$ 至约 $10^{6.5}\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。凝胶相粘度可随着印刷方法而改变。例如,最高粘度可适用于采用中间转印的一些实施方案,或当直接喷射于多孔纸时以使渗墨和润纸的效应最小化。另一方面,少孔基底(例如塑料)可能需要控制网点增大和各个油墨像素附聚的较低粘度。凝胶粘度可由油墨制剂和基底温度控制。

[0044] 在喷射温度下,可固化相变油墨的粘度理想地为小于约 $15\text{mPa}\cdot\text{s}$,例如小于约 $12\text{mPa}\cdot\text{s}$,例如约 3 至约 $12\text{mPa}\cdot\text{s}$,例如约 5 至约 $10\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。油墨组合物可在小于约 110°C ,例如约 40°C 至约 100°C ,或约 55°C 至约 90°C ,例如约 60°C 至 90°C ,或约 70°C 至约 90°C 的温度下喷射。此外,可固化相变油墨在室温下的弹性模量(G')可为约 400Pa 至约 2000Pa ,例如约 400Pa 至约 1500Pa 和约 400Pa 至约 1000Pa 。可固化相变油墨的内聚力用室温下的弹性模量表示。

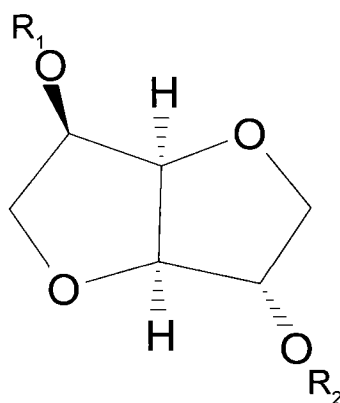
[0045] 本文描述了一种可固化相变油墨组合物,其包括含有至少一种具有至少一个官能团的异山梨醇单体的油墨连结料。

[0046] 具有官能团的异山梨醇单体

[0047] 所述油墨连结料包括至少一种具有至少一个官能团的异山梨醇单体。所述至少一个官能团可为丙烯酸酯;甲基丙烯酸酯;具有约 4 至约 20 个碳原子、约 5 至约 16 个碳原子、约 8 至约 12 个碳原子的脂肪酸;烯;烯丙型醚;环氧化物和氧杂环丁烷。合适的异山梨醇的实例包括公开号为 2009/0018300 的美国专利申请中所记载的那些。此外,异山梨醇单体还可具有两个或更多个官能团。

[0048] 所述至少一种具有至少一个官能团的异山梨醇单体还可使用式 (I) 表示

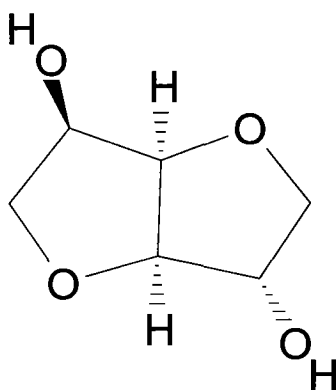
[0049]



(I)

[0050] 其中 R_1 代表氢原子或所述至少一个官能团, R_2 代表氢原子或所述至少一个官能团,且 R_1 和 R_2 不同时为氢原子。如下式 (II) 中所示,未被官能化的异山梨醇具有 (1) 由两个耦合的四氢呋喃环导致的 V-形化学结构和 (2) 两个具有不同活性的羟基($-\text{OH}$)官能团。

[0051]

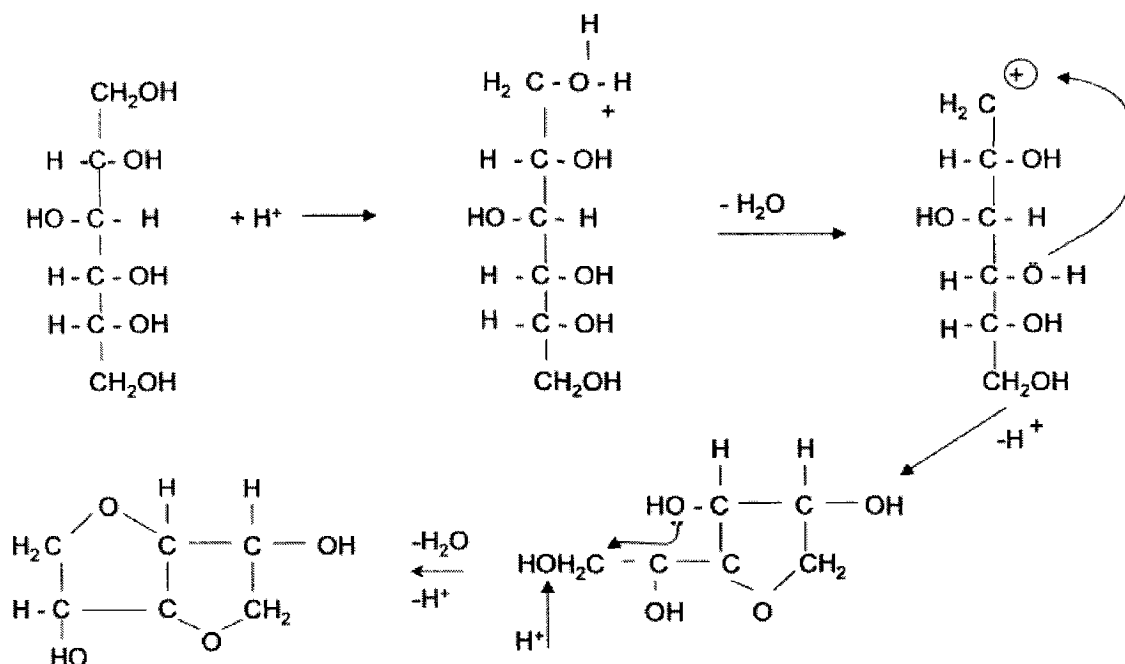


(II)

[0052] 因此本发明描述的异山梨醇单体在异山梨醇化合物的四氢呋喃环的羟基上被官能化。

[0053] 异山梨醇可通过酸催化反应经由山梨醇的脱水而获得。如在 Fleche 等人, Isosorbide, Starch/Starke, 卷 38, 1986, 26-30 页中所记载的, 异山梨醇形成的反应机理为

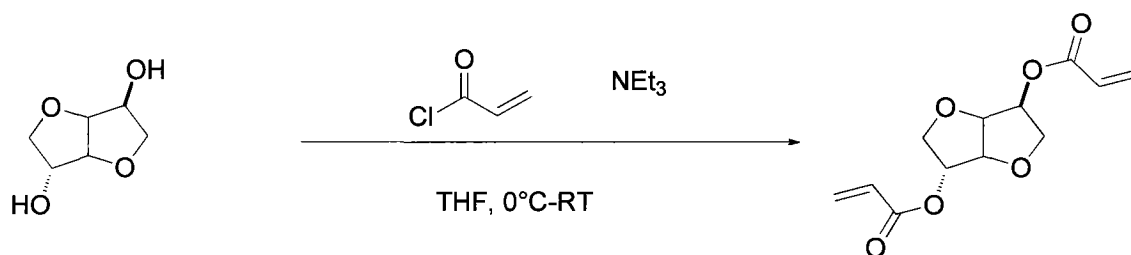
[0054]



[0055] 如以上所示, 虽然理论上山梨醇上的各个羟基都可质子化, 但质子化最常发生于伯羟基上, 导致消去一分子水并通过 C1 和 C4 位上的碳原子的环化形成 1,4- 单山梨醇酐。可重复该步骤, 使 C6 位上的剩余伯羟基质子化, 再环化, 从而生成在 C3 和 C6 位上的碳原子间的第二个环。在反应器中装入山梨醇 (D- 山梨醇含量大于 99%) 的高纯水溶液。其他制备异山梨醇的方法记载在公开号为 2009/0259057 的美国专利申请中, 其公开的全部内容以援引的方式纳入本说明书。

[0056] 被两个丙烯酸酯官能团官能化的异山梨醇单体可以以下反应方案中示例说明的方式形成。

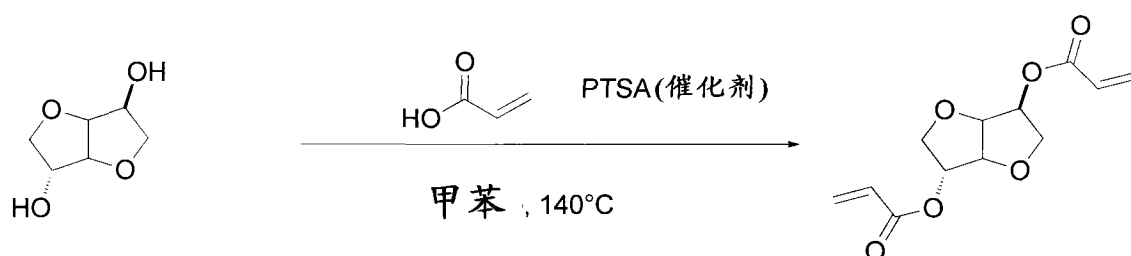
[0057]



[0058] 如以上所示,可通过将一定量的异山梨醇溶解于溶剂中(例如四氢呋喃(THF)、甲苯、二氯甲烷或二甲基甲酰胺(DMF))而形成官能化的异山梨醇单体。将溶液冷却至约 0°C 的温度后,可加入丙烯酸部分化合物(例如丙烯酰氯)以形成沉淀。在真空下蒸发溶剂并洗涤沉淀后,可形成异山梨醇二丙烯酸酯。

[0059] 被两个丙烯酸酯官能团官能化的异山梨醇单体可以以下反应方案示例说明的方式形成。

[0060]



[0061] 如以上所示,可使用酸催化机理制备官能化的异山梨醇单体。在所述酸催化机理中,首先将一定量的异山梨醇溶解于含有催化量的酸(例如对甲苯磺酸(PTSA))的溶剂中(例如甲苯),并将反应加热至在 140°C 回流,同时缓慢滴加一定量的丙烯酸。反应平稳地进行以供应异山梨醇二丙烯酸酯产物。

[0062] 相对于油墨组合物的总重量,被至少一个官能团官能化的异山梨醇单体在可固化相变油墨组合物中的存在量可在约 0.01 重量%至约 80 重量%,例如约 1 重量%至约 75 重量%、约 10 重量%至约 70 重量%、约 25 重量%至约 60 重量%、约 40 重量%至约 60 重量%、约 40 重量%至约 55 重量%、约 40 重量%至约 50 重量%的范围内。

[0063] 附加的可固化单体

[0064] 在一些实施方案中,可固化相变油墨组合物的油墨连结料还包括至少一种胶凝剂、至少一种可固化蜡和任选的光敏引发剂。除了被至少一个可固化基团官能化的异山梨醇单体外,可固化相变油墨组合物还可包括附加的可固化单体。然而,该附加的可固化单体在可固化相变油墨组合物中的存在量明显地少于异山梨醇,例如少约 50%至约 300%、少约 75%至约 200%、少约 100%至约 150%,按可固化相变油墨组合物的重量计。此外,理想地是将具有至少一个官能团的异山梨醇单体基本上或完全替代油墨组合物中的附加可固化单体。如果在可固化相变油墨中存在多于一种附加的可固化液体单体,则将附加的可固化液体单体称为“共单体”。所述共单体可选自除了异山梨醇单体之外的任意合适的附加可固化单体。

[0065] 由于胶凝剂材料(例如环氧-聚酰胺复合胶凝剂)的溶解性和胶凝性能,本文的油墨组合物可包括一种第一共单体,其可用于制备包括具有热驱动和可逆凝胶相的油墨连结料的油墨组合物,其中油墨连结料包括可固化液体单体,例如 UV-可固化液体单体。这类

油墨组合物的凝胶相可使墨滴固定在接收基底上。

[0066] 可固化相变油墨组合物的任选附加的可固化单体的实例包括丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯（例如购自 Sartomer 的 SR-9003）、二甘醇二丙烯酸酯、三甘醇二丙烯酸酯、己二醇二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、烷氧基化新戊二醇二丙烯酸酯、丙烯酸异癸酯、丙烯酸十三烷基酯、丙烯酸异冰片酯、（甲基）丙烯酸异冰片酯、丙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯、丙氧基丙三醇三丙烯酸酯、甲基丙烯酸异冰片酯、丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸月桂酯、新戊二醇丙氧基化甲醚单丙烯酸酯、甲基丙烯酸异癸酯、己内酯丙烯酸酯、丙烯酸 2-苯氧乙酯、丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸异辛酯，及其混合物等。作为相对的非极性单体，可提及（甲基）丙烯酸异癸酯、己内酯丙烯酸酯、丙烯酸 2-苯氧乙酯、（甲基）丙烯酸异辛酯、三环癸二甲醇二丙烯酸酯，二噁烷二醇二丙烯酸酯、丁二醇二丙烯酸酯和丙烯酸丁酯。此外，多官能化丙烯酸酯单体/低聚物可不仅用作反应稀释剂，还用作能增加固化图像交联密度的材料，从而增强固化图像的韧性。

[0067] 术语“可固化单体”还意欲涵盖可固化低聚物，其也可用于所述组合物中。可用于所述组合物的合适的可固化低聚物的实例具有低粘度，例如约 50cPs 至约 10,000cPs，例如约 75cPs 至约 7,500cPs 或约 100cPs 至约 5,000cPs。这类低聚物的实例可包括购自 Sartomer Company, Inc. Exeter, PA 的 CN549、CN131、CN131B、CN2285、CN3100、CN3105、CN132、CN133、CN 132；购自 Cytec Industries Inc, Smyrna GA 的 Ebecryl 140、Ebecryl 1140、Ebecryl 40、Ebecryl 3200、Ebecryl 3201、Ebecryl 3212；购自 Cognis Corporation, Cincinnati, OH 的 PHOTOMER 3660、PHOTOMER 5006F、PHOTOMER 5429、PHOTOMER 5429F；购自 BASF Corporation, Florham Park, NJ 的 LAROMER PO 33F、LAROMER PO 43F、LAROMER PO 94F、LAROMER UO 35D、LAROMER PA 9039V、LAROMER PO 9026V、LAROMER 8996、LAROMER 8765、LAROMER 8986，等。作为多官能化丙烯酸和甲基丙烯酸，还可提及季戊四醇四（甲基）丙烯酸酯、1,2-乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、1,6-己二醇二（甲基）丙烯酸酯、1,12-十二烷醇二（甲基）丙烯酸酯、三（2-羟乙基）异氰脲酸酯三丙烯酸酯、丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯、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、经胺改性的聚醚丙烯酸酯（作为 PO 83 F, LR 8869 和 / 或 LR 8889（全部购自 BASF Corporation））、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙氧基化三丙烯酸甘油酯、二季戊四醇五-/六-丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯（作为 SR399LV 和 SR 494 购自 Sartomer Co. Inc.）等。

[0068] 附加的可固化单体的其它实例包括丙烯酸化酯、丙烯酸化聚酯、丙烯酸化醚、丙烯酸化聚醚、丙烯酸化环氧化物、尿烷丙烯酸酯和季戊四醇四丙烯酸酯。合适的丙烯酸化低聚物的具体实例包括丙烯酸化聚酯低聚物，例如 CN2262(Sartomer Co.)、EB 812(Cytec Surface Specialties)、EB 810(Cytec Surface Specialties)、CN2200(Sartomer Co.)、CN2300(Sartomer Co.) 等；丙烯酸化尿烷低聚物，例如 EB270(UCB Chemicals)、EB 5129(Cytec Surface Specialties)、CN2920(Sartomer Co.)、CN3211(Sartomer Co.) 等；和丙烯酸化环氧低聚物，例如 EB 600(Cytec Surface Specialties)、EB 3411(Cytec Surface Specialties)、CN2204(Sartomer Co.)、CN110(Sartomer Co.) 等。

[0069] 附加的可固化单体可选自短链烷二醇二丙烯酸酯或醚二丙烯酸酯，例如丙氧基化

新戊二醇二丙烯酸酯；非荧光共单体可选自具有短链烷基酯取代基的丙烯酸酯，例如己内酯丙烯酸酯，和市售可得的产品 CD536、CD 2777、CD585 和 CD586（购自 Sartomer Co. Inc.）。

[0070] 此外，附加的可固化单体或低聚物可不同地用作减粘剂、用作组合物固化时的粘合剂、用作助粘剂、用作反应稀释剂和用作可增加固化图像交联密度的交联剂，从而增强固化图像的韧性。可固化单体还可用作一种或多种着色剂的分散液。合适的单体可具有低分子量、低粘度和低表面张力，并包含暴露于辐射（例如 UV 光）时会经历聚合的官能团。

[0071] 相对于油墨组合物的总重量，可固化相变油墨组合物可包括约 0.1 至约 30 重量%的一种或多种共单体，例如约 0.5 至约 25 重量%，约 1 至约 20 重量%，约 1 至约 10 重量%，或约 1 至约 5 重量%。

[0072] 可固化胶凝剂

[0073] 所述可固化相变油墨组合物可包括至少一种胶凝剂。

[0074] 有机胶凝剂起在所需温度范围内显著地提高油墨连结料和油墨组合物的粘度的作用。特别地，胶凝剂在低于喷射油墨组合物的具体温度的温度下在油墨连结料中形成半固体凝胶。该半固体凝胶相是作为由一种或多种固体凝胶分子和液体溶剂组成的动态平衡而存在的物理凝胶。所述半固体凝胶相为由非共价键相互作用例如氢键、范德华相互作用、芳香非键相互作用、离子或配位键、色散力等结合在一起的分子组分的动态网络集合，其一旦受到物理力（例如温度或机械搅拌）或化学力（例如 pH 或离子强度）刺激时，就可在宏观上可逆地从液态转变成半固态。当温度在高于或低于凝胶相转变温度变化时，油墨组合物表现出在半固体凝胶态和液态间的热可逆转变。半固体凝胶相与液态相间转变的可逆循环在油墨形成中可重复多次。可使用一种或多种胶凝剂的混合物实现相变转变。

[0075] 因此胶凝剂的相变性质可用于使在油墨喷射至基底后，喷射在基底上的油墨组合物粘度迅速增加。特别地，喷射的墨滴将定位于接收基底——例如图像接受介质（例如，纸张）——上，即在低于油墨组合物的喷墨温度的温度下通过相变转变的作用定位，其中油墨组合物发生从液态至凝胶态（或半固态）的明显的粘度变化。

[0076] 在一些实施方案中，油墨组合物形成凝胶态的温度为低于油墨组合物喷射温度的任意温度，例如低于油墨组合物喷射温度约 10°C 或更多的任意温度。凝胶态可在以下温度下形成：约 20°C 至约 85°C，例如约 30°C 至约 80°C、约 40°C 至约 75°C、约 45°C 至约 65°C、或约 40°C 至约 50°C（例如约 45°C）。一旦从油墨组合物为液态时的喷射温度冷却至油墨组合物转变成凝胶态的凝胶转变温度，油墨粘度就快速且大大地增加。

[0077] 用于所述油墨组合物的合适胶凝剂会使油墨连结料中的单体 / 低聚物快速并可逆地凝胶化，并呈现出窄的相变转变，例如在约 20°C 至约 85°C 温度范围内。与喷射温度下的粘度相比，示例性的油墨组合物的凝胶态在基底温度（例如约 30°C 至约 70°C）下应显示最小 $10^{2.5}$ mPa·s（例如 10^3 mPa·s）的粘度增加。含有胶凝剂的油墨组合物的粘度在低于喷射温度 5°C 至 10°C 内迅速增加，且最终达到喷射粘度的 10^4 倍以上、例如约喷射粘度的 10^5 倍的粘度。

[0078] 适合用于油墨组合物中的胶凝剂包括含有可固化酰胺、可固化聚酰胺 - 环氧丙烯酸酯组分和聚酰胺组分可固化胶凝剂，由可固化环氧树脂和聚酰胺树脂组成的可固化复合胶凝剂，及其混合物等，如在序列号为 12/474,946 的美国专利申请中所公开的，该申请的全部内容通过援引的方式纳入本说明书。组合物中包含胶凝剂使得组合物可施用在基底

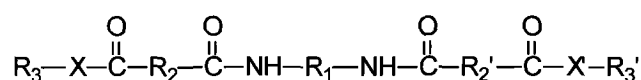
的上方,例如基底的一个或多个部分上和/或之前在基底上所形成的图像的一个或多个部分上,而不使组合物过多地渗入基底,因为施用之后随着组合物冷却,组合物的粘度会迅速地增加。液体过多地渗入多孔性基底(例如纸张)可导致不期望的基底不透明度降低。可固化胶凝剂还可参与组合物中单体的固化。

[0079] 适合用于所述组合物的胶凝剂性质上可为两亲性的,用以在将组合物用于其上有硅酮油或其他油的基底时改进润湿。两亲性指的是同时具有分子的极性和非极性部分的分子。例如,胶凝剂可具有长的非极性烃链和极性酰胺键。

[0080] 适于使用的酰胺胶凝剂包括在美国专利申请公开文本 2008/0122914 的和美国专利 7,276,614 和 7,279,587 中记载的那些,这些专利的全部内容通过援引的方式纳入本说明书。

[0081] 如在美国专利申请 7,279,587 中记载的,酰胺胶凝剂可为下式的化合物

[0082]



[0083] 其中:

[0084] R_1 为:

[0085] (i) 具有约 1 个碳原子至约 12 个碳原子,例如约 1 个碳原子至约 8 个碳原子或约 1 个碳原子至约 5 个碳原子的亚烷基(其中亚烷基为二价脂族基团或烷基,包括直链的和带支链的、饱和的和饱和的、环状的和无环的和被取代的和未被取代的亚烷基,其中例如氧、氮、硫、硅、磷、硼等的杂原子可存在或可不存在于亚烷基中),

[0086] (ii) 具有约 1 个碳原子至约 15 个碳原子,例如约 3 个碳原子至约 10 个碳原子或约 5 个碳原子至约 8 个碳原子的亚芳基(其中亚芳基为二价芳香族基团或芳基,包括被取代和未被取代的亚芳基,其中例如氧、氮、硫、硅、磷、硼等的杂原子可存在或可不存在于亚芳基中),

[0087] (iii) 具有约 6 个碳原子至约 32 个碳原子,例如约 6 个碳原子至约 22 个碳原子或约 6 个碳原子至约 12 个碳原子的亚芳烷基(其中亚芳烷基为二价芳烷基,包括被取代和未被取代亚芳烷基,其中亚芳烷基的烷基部分可为直链的或带支链的、饱和的或不饱和的和环状的和无环的,其中例如氧、氮、硫、硅、磷、硼等的杂原子可存在或可不存在于亚芳烷基的芳基或烷基部分中),或

[0088] (iv) 具有约 6 个碳原子至约 32 个碳原子,例如约 6 个碳原子至约 22 个碳原子或约 7 个碳原子至约 15 个碳原子的亚烷芳基(其中亚烷芳基为二价烷芳基,包括被取代和未被取代亚烷芳基,其中亚烷芳基的烷基部分可为直链的或带支链的、饱和的或不饱和的和环状的和无环的,其中例如氧、氮、硫、硅、磷、硼等的杂原子可存在或可不存在于亚烷芳基的芳基或烷基部分中),

[0089] 其中被取代的亚烷基、亚芳基、亚芳烷基和亚烷芳基上的取代基可为卤原子、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、硝基、亚硝基、酰基、偶氮基、氨基甲酸酯基、脲基、其混合物等,其中两个或多个取代基可结合在一起形成环;

[0090] R_2 和 R_2' 各自彼此独立地为:

[0091] (i) 具有约 1 个碳原子至约 54 个碳原子, 例如约 1 个碳原子至约 48 个碳原子或约 1 个碳原子至约 36 个碳原子的亚烷基,

[0092] (ii) 具有约 5 个碳原子至约 15 个碳原子, 例如约 5 个碳原子至约 13 个碳原子或约 5 个碳原子至约 10 个碳原子的亚芳基,

[0093] (iii) 具有约 6 个碳原子至约 32 个碳原子, 例如约 7 个碳原子至约 33 个碳原子或约 8 个碳原子至约 15 个碳原子的亚芳烷基, 或

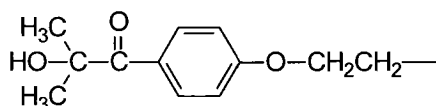
[0094] (iv) 具有约 6 个碳原子至约 32 个碳原子, 例如约 6 个碳原子至约 22 个碳原子或约 7 个碳原子至约 15 个碳原子的亚烷芳基,

[0095] 其中被取代的亚烷基、亚芳基、亚芳烷基和亚烷芳基上的取代基可为卤原子、氰基、醚基、醛基、酮基、酯基、酰胺基、羰基、硫代羰基、膦基、磷基、磷酸酯基、腈基、巯基、硝基、亚硝基、酰基、酸酐基、叠氮基、氰酰基、偶氮基、氨基甲酸酯基、脲基、其混合物等, 其中两个或多个取代基可结合在一起形成环;

[0096] R_3 和 R_3' 各自彼此独立地为:

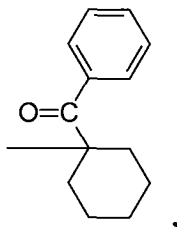
[0097] (a) 光引发基团, 例如下式的衍生自 1-(4-(2-羟基乙氧基) 苯基)-2-羟基-2-甲基丙-1-酮的基团

[0098]



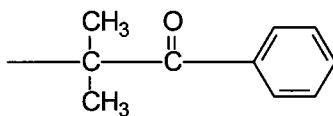
[0099] 下式的衍生自 1-羟基环己基苯基酮的基团

[0100]



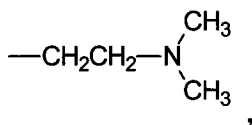
[0101] 下式的衍生自 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮的基团

[0102]



[0103] 下式的衍生自 N,N-二甲基乙醇胺或 N,N-二甲基乙二胺

[0104]



[0105] 等, 或:

[0106] (b) 一个基团, 其为:

[0107] (i) 具有约 2 个碳原子至约 100 个碳原子, 例如约 3 个碳原子至约 60 个碳原子或约 4 个碳原子至约 30 个碳原子的烷基 (包括直链的和支链的、饱和的和不饱和的、环状的

和无环的和被取代的和未被取代的烷基,其中例如氧、氮、硫、硅、磷、硼等的杂原子可存在或可不存在于烷基中),

[0108] (ii) 具有约 5 个碳原子至约 100 个碳原子,例如约 5 个碳原子至约 60 个碳原子或约 6 个碳原子至约 30 个碳原子的芳基(包括被取代的和未被取代的芳基,其中例如氧、氮、硫、硅、磷、硼等的杂原子可存在或可不存在于芳基中),例如苯基等,

[0109] (iii) 具有约 5 个碳原子至约 100 个碳原子,例如约 5 个碳原子至约 60 个碳原子或约 6 个碳原子至约 30 个碳原子的芳烷基(包括被取代的和未被取代的芳烷基,其中芳烷基的烷基部分可为直链的或带支链的、饱和的或不饱和的和环状的和无环的,其中例如氧、氮、硫、硅、磷、硼等的杂原子可存在或可不存在于芳烷基的芳基或烷基部分中),例如苄基等,或

[0110] (iv) 具有约 5 个碳原子至约 100 个碳原子,例如约 5 个碳原子至约 60 个碳原子或约 6 个碳原子至约 30 个碳原子的烷基芳基(包括被取代的和未被取代的烷基芳基,其中烷基芳基的烷基部分可为直链的或带支链的、饱和的或不饱和的和环状的和无环的,其中例如氧、氮、硫、硅、磷、硼等的杂原子可存在或可不存在于烷基芳基的芳基或烷基部分中),例如甲基苯基等,

[0111] 其中被取代的烷基、芳烷基和烷基芳基上的取代基可为卤原子、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、异氰氧基、氰硫基、异氰硫基、羧酸酯基、羧酸基、氨基甲酸酯基、脲基、其混合物等,其中两个或多个取代基可结合在一起形成环;

[0112] X 和 X' 各自彼此独立地为氧原子或式 $-NR_4-$ 的基团,其中 R_4 为:

[0113] (i) 氢原子;

[0114] (ii) 具有约 5 个碳原子至约 100 个碳原子,例如约 5 个碳原子至约 60 个碳原子或约 6 个碳原子至约 30 个碳原子的烷基,包括直链的和带支链的、饱和的和不饱和的、环状的和无环的和被取代的和未被取代的烷基,其中杂原子可存在或可不存在于烷基中,

[0115] (iii) 具有约 5 个碳原子至约 100 个碳原子,例如约 5 个碳原子至约 60 个碳原子或约 6 个碳原子至约 30 个碳原子的芳基,包括被取代的和未被取代的芳基,其中杂原子可存在或可不存在于芳基中,

[0116] (iv) 具有约 5 个碳原子至约 100 个碳原子,例如约 5 个碳原子至约 60 个碳原子或约 6 个碳原子至约 30 个碳原子的芳烷基,包括被取代的和未被取代的芳烷基,其中芳烷基的烷基部分可为直链的或带支链的、饱和的或不饱和的和环状的和无环的,其中杂原子可存在或可不存在于芳烷基的芳基或烷基部分中),或

[0117] (v) 具有约 5 个碳原子至约 100 个碳原子,例如约 5 个碳原子至约 60 个碳原子或约 6 个碳原子至约 30 个碳原子的烷基芳基,包括被取代的和未被取代的烷基芳基,其中烷基芳基的烷基部分可为直链的或带支链的、饱和的或不饱和的和环状的和无环的,其中杂原子可存在或可不存在于烷基芳基的芳基或烷基部分中,

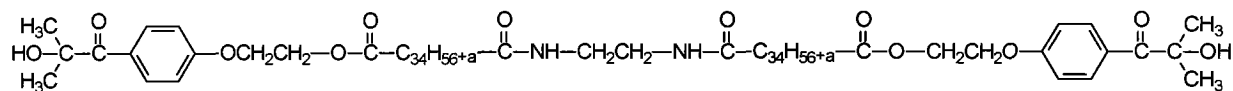
[0118] 其中被取代的烷基、芳基、芳烷基和烷基芳基上的取代基可为卤原子、醚基、醛基、酮基、酯基、酰胺基、羰基、硫代羰基、硫酸酯基、磺酸酯基、磺酸基、硫醚基、亚砷基、膦基、磷基、磷酸基、腈基、巯基、硝基、亚硝基、砷基、酰基、酸酐基、叠氮基、偶氮基、氰氧基、异氰氧基、氰硫基、异氰硫基、羧酸酯基、羧酸基、氨基甲酸酯基、脲基、其混合物等,其中两个或多

个取代基可结合在一起形成环。

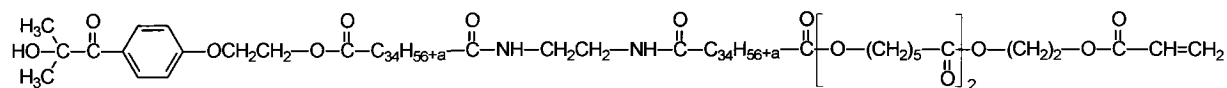
[0119] 上述具体合适的取代基和胶凝剂还列举于美国专利 7, 279, 587 和 7, 276, 614 中, 其全部内容通过援引的方式纳入本说明书, 因此本文不再详述。

[0120] 胶凝剂可包括含有以下物质的混合物:

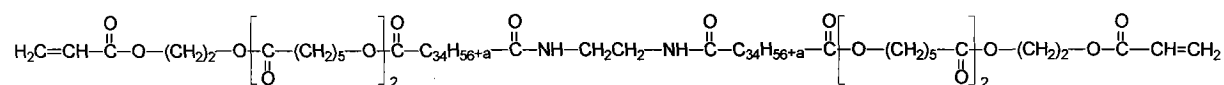
[0121]



(I)、



(II)和



(III)

[0122] 其中 $-\text{C}_{34}\text{H}_{56+a}-$ 代表可包括不饱和键和环状基团的带支链的亚烷基, 其中可变的“a”为 0-12 的一个整数。

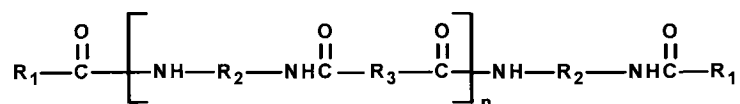
[0123] 在一些实施方案中, 胶凝剂可为复合胶凝剂, 例如由可固化环氧树脂和聚酰胺树脂组成。合适的复合胶凝剂描述于共同转让的美国专利申请 2007/0120921 中, 其公开的全部内容通过援引的方式纳入本说明书。

[0124] 复合胶凝剂中的环氧树脂组分可为任意合适的含有环氧基团的材料。含有环氧基团的组分包括基于聚苯酚的环氧树脂或基于多元醇的环氧树脂的二环氧甘油醚, 或其混合物。即, 环氧树脂具有两个位于分子末端的环氧官能团。基于聚苯酚的环氧树脂为具有不多于两个缩水甘油醚端基的双酚 A- 表氯醇树脂。基于多元醇的环氧树脂可为具有不多于两个缩水甘油醚端基的二丙二醇-共-表氯醇树脂。合适的环氧树脂的重均分子量在约 200 至约 800、例如约 300 至约 700 的范围内。环氧树脂市售可得的来源有, 例如购自 Dow Chemical Corp. 的基于双酚 A 的环氧树脂, 例如 DER 383; 或购自 Dow Chemical Corp. 的基于二丙二醇的树脂, 例如 DER 736。可使用源自于自然资源的基于环氧化物的材料的其他来源, 例如植物或动物源的环氧化甘油三脂肪酸酯, 诸如环氧化亚麻籽油、油菜籽油等, 或其混合物。还可使用衍生自植物油的环氧化物, 例如 Arkema Inc., Philadelphia PA 的产品 VIKOFLEX 系列。从而通过环氧树脂组分与不饱和羧酸或其他不饱和试剂的化学反应, 用丙烯酸酯或 (甲基) 丙烯酸酯、乙烯基醚、烯丙基醚等使环氧树脂组分官能化。例如, 树脂的末端环氧基团在该化学反应中开环, 并通过与 (甲基) 丙烯酸的酯化反应转变成 (甲基) 丙烯酸酯。

[0125] 作为环氧-聚酰胺复合胶凝剂的聚酰胺组分, 可使用任意合适的聚酰胺原料。聚酰胺包括衍生自以下物质的聚酰胺树脂: 聚合脂肪酸例如从自然资源中获得的那些 (例如棕榈油、油菜籽油、蓖麻油等, 包括其混合物) 或通常已知的烃类“二聚酸”, 其由二聚 C-18 不饱和酸原料例如油酸、亚油酸等制得; 和聚酰胺, 例如二胺 (例如亚烷基二胺例如

乙二胺、DYTEK®系列二胺、聚(亚烷基氧基)二胺等);或聚酰胺的共聚物例如聚酯-聚酰胺-和聚醚-聚酰胺。可将一种或多种聚酰胺树脂用于胶凝剂的形成中。聚酰胺树脂市售可得的来源包括,例如购自 Cognis Corporation(原来的 Henkel Corp.)的聚酰胺的 VERSAMID 系列,特别是 VERSAMID 335、VERSAMID 338、VERSAMID 795 和 VERSAMID 963,其都具有低分子量和低胺值。可采用购自 Arizona Chemical Company 的 SYLVAGEL®聚酰胺树脂,及其包括聚醚-聚酰胺树脂在内的变体。购自 Arizona Chemical Company 的 SYLVAGEL®树脂的组合物被描述为具有以下通式的聚亚烷基氧基二胺聚酰胺,

[0126]



[0127] 其中 R₁为具有至少 17 个碳的烷基, R₂包括聚亚烷基氧, R₃包括 C-6 碳环基团, n 为至少为 1 的整数,例如 1 至约 100、约 1 至约 50 和约 5 至约 25 的整数。

[0128] 胶凝剂还可包括可固化聚酰胺-环氧丙烯酸酯组分和聚酰胺组分,例如公开号为 2007/0120924 的美国专利申请所公开的,其公开的全部内容通过援引的方式纳入本说明书。可固化聚酰胺-环氧丙烯酸酯由于其中包括至少一个官能团而可固化。作为一个实例,聚酰胺-环氧丙烯酸酯是双官能化的。官能团——例如丙烯酸酯基团——可通过自由基引发而固化并能使胶凝剂与固化的油墨连结料化学键合。市售可得的聚酰胺-环氧丙烯酸酯有购自 Cognis 的 PHOTOMER® RM370。可固化聚酰胺-环氧丙烯酸酯还可选自上文为由可固化环氧树脂和聚酰胺树脂组成的可固化复合胶凝剂而描述的结构。

[0129] 油墨组合物可包含任意合适量的胶凝剂,例如油墨组合物的约 1 重量%至约 50 重量%。在一些实施方案中,胶凝剂的存在量可为组合物的约 2 重量%至约 20 重量%,例如组合物的约 3 重量%至约 10 重量%。

[0130] 可固化蜡

[0131] 油墨组合物可包括至少一种可固化蜡。该蜡在室温(25℃)下可为固体。包含蜡可促进油墨组合物在随组合物从施用温度冷却时其粘度的增加。因此,蜡还可辅助胶凝剂避免组合物渗透穿过基底。

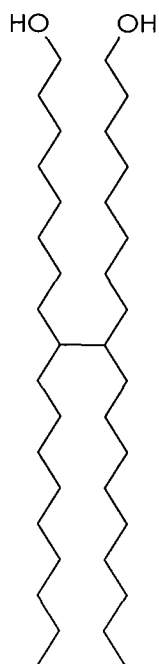
[0132] 可固化蜡可为与其他组分可混溶且会与被官能团官能化的异山梨醇单体和/或附加的可固化单体聚合生成聚合物的任意蜡组分。术语蜡包括,例如任意通常称为蜡的多种天然的、经改性的天然的和合成的材料。

[0133] 可固化蜡的合适实例包括含有可固化基团或被可固化基团官能化的蜡。可固化基团可包括,例如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、烯、烯丙型醚、环氧化物、氧杂环丁烷等。可通过蜡——例如含有羧酸或羟基可转换官能团的聚乙烯蜡——的反应合成这些蜡。本文所述可固化蜡可与以上被至少一个可固化基团官能化的异山梨醇单体和/或附加的可固化单体固化。

[0134] 可被可固化基团官能化的羟基端接的聚乙烯蜡的合适实例包括具有 CH₃-(CH₂)_n-CH₂OH 结构的碳链混合物,其中存在链长 n 的混合物(其中平均链长可在约 16 至约 50 的范围内)和相似平均链长的直链低分子量聚乙烯。这类蜡的合适的实例包括但不限于 UNILIN 系列材料,例如 M_n分别近似等于 375、460、550 和 700g/mol 的 UNILIN 350、UNILIN 425、UNILIN 550 和 UNILIN 700。所有这些蜡均购自 Baker-Petrolite。以 2,2-二烷基-1-乙

醇为特征的格尔伯特醇也是合适的化合物。示例性的格尔伯特醇包括包含约 16 至约 36 个碳的那些,它们中多数购自 Jarchem Industries Inc., Newark, NJ。还可使用 PRIPOL® 2033(C-36 二聚二醇混合物,包括下式的异构体

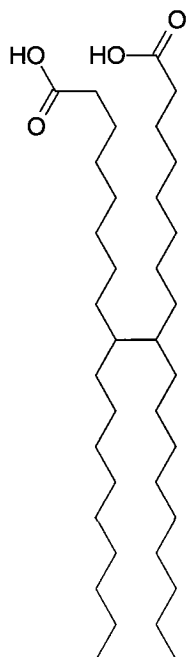
[0135]



[0136] 和其他可包含不饱和键和环状基团的支链异构体), 购自 Uniqema, New Castle, DE; 这类型 C_{36} 二聚二醇的其他信息公开于例如“Dimer Acids,” Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 卷8, 第4版(1992), 223至237页, 其公开的全部内容通过援引的方式纳入本说明书。这些醇类可与含有UV可固化部分的羧酸反应生成活性酯。这些酸的实例包括丙烯酸和甲基丙烯酸, 购自 Sigma-Aldrich Co。

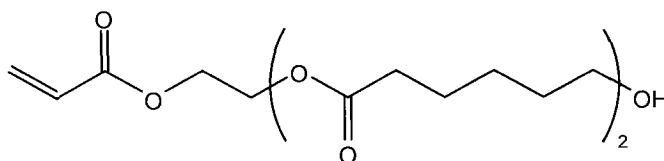
[0137] 可被可固化基团官能化的羧酸端接的聚乙烯蜡的合适的实例包括具有 $CH_3-(CH_2)_n-COOH$ 结构的碳链混合物, 其中含有链长 n 的混合物(其中平均链长为约16至约50)和相似平均链长的直链低分子量聚乙烯。这类蜡的合适的实例包括 M_n 分别近似等于 390、475、565 和 720 g/mol 的 UNICID® 350、UNICID® 425、UNICID® 550 和 UNICID® 700。其他合适的蜡具有 $CH_3-(CH_2)_n-COOH$ 结构, 例如 $n = 14$ 的十六烷酸或棕榈酸、 $n = 15$ 的十七烷酸或珍珠酸或曼陀罗酸、 $n = 16$ 的十八烷酸或硬脂酸、 $n = 18$ 的二十烷酸或花生酸、 $n = 20$ 的二十二烷酸或山萆酸、 $n = 22$ 的二十四烷酸或木蜡酸、 $n = 24$ 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~~蠟~~酸、 $n = 32$ 的三十四烷酸、 $n = 33$ 的三十五烷酸。以 2,2-二烷基-1-乙醇酸为特征的格尔伯特酸也是合适的化合物。示例性的格尔伯特酸包括包含约 16 至约 36 个碳的那些, 它们中多数购自 Jarchem Industries Inc., Newark, NJ。还可使用 PRIPOL® 1009(C-36 二聚酸混合物, 包括下式的异构体

[0138]



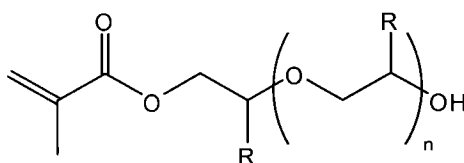
[0139] 和其他可包括不饱和键和环状基团的支链异构体), 购自 Uniqema, New Castle, DE; 该类型 C_{36} 二聚酸的其他信息公开于例如“Dimer Acids,” Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 卷 8, 第 4 版 (1992), 223 至 237 页, 其公开的全部内容通过援引的方式纳入本说明书。这些羧酸可与含有 UV 可固化部分的醇反应生成活性酯。这些醇的实例包括但不限于 Sigma-Aldrich Co 的 2-烯丙氧基乙醇;

[0140]



[0141] 购自 Sartomer Company, Inc. 的 SR495B;

[0142]



[0143] 购自 Sartomer Company, Inc. 的 CD572 ($R = H, n = 10$) 和 SR604 ($R = Me, n = 4$)。

[0144] 组合物中包含的可固化蜡的量可为, 例如组合物的约 0.1 重量%至约 30 重量%, 例如组合物的约 0.5 重量%至约 20 重量%或约 0.5 重量%至约 15 重量%。

[0145] 任选的添加剂

[0146] 所述油墨组合物还包含附加的材料, 包括着色剂、引发剂、抗氧化剂以及常规的任选的添加剂。这类常规的添加剂可包括, 例如消泡剂、滑爽及匀染剂、颜料分散剂等。油墨还可按需要包括附加的单体或聚合材料。

[0147] 着色剂

[0148] 所述油墨组合物还可包含着色剂。在油墨组合物中可采用任意所需或有效的着色剂, 包括染料、颜料及其混合物等, 只要所述着色剂可溶解或分散于油墨连结料即可。通常

比染料更廉价且更耐用的颜料可包括在可固化相变油墨组合物中。在固化阶段发生的聚合步骤可改变许多染料的颜色,据推测是其分子结构受到自由基的进攻。组合物可与常规油墨着色剂材料结合使用,所述油墨着色剂材料例如Color Index(C. I.) 溶剂染料、分散染料、改性酸性染料和直接染料、碱性染料、硫化染料、还原染料等。

[0149] 合适的染料的实例包括 Neozapon Red 492(BASF);Orasol Red G(Ciba);Direct Brilliant Pink B(Oriental Giant Dyes);Direct Red 3BL(Classic Dyestuffs);Supranol Brilliant Red 3BW(Bayer AG);Lemon Yellow 6G(United Chemie);Light Fast Yellow 3G(Shaanxi);Aizen Sylon Yellow C-GNH(Hodogaya Chemical);Bernachrome Yellow GD Sub(Classic Dyestuffs);Cartasol Brilliant Yellow 4GF(Clariant);Cibanon Yellow 2GN(Ciba);Orasol Black CN(Ciba);Savinyl Black RLSN(Clariant);Pyrazol Black BG(Clariant);Morfast Black 101(Rohm & Haas);Diaazol Black RN(ICI);Orasol Blue GN(Ciba);Savinyl Blue GLS(Clariant);Luxol Fast Blue MBSN(Pylam Products);Sevron Blue 5GMF(Classic Dyestuffs);Basacid Blue 750(BASF)、Neozapon Black X51(BASF)、Classic Solvent Black 7(Classic Dyestuffs)、Sudan Blue 670(C. I. 61554) (BASF)、Sudan Yellow 146(C. I. 12700) (BASF)、Sudan Red 462(C. I. 26050) (BASF)、C. I. Disperse Yellow 238、Neptune Red Base NB543(BASF, C. I. Solvent Red 49)、购自 BASF 的 Neopen Blue FF-4012、购自 ICI 的 Lampronol Black BR(C. I. Solvent Black 35)、Morton Morplas Magenta 36(C. I. Solvent Red 172)、金属酞菁染料着色剂例如公开于美国专利 6, 221, 137 的那些,其公开的全部内容通过援引的方式纳入本说明书,等。还可使用聚合物染料,例如在公开于美国专利 5, 621, 022 和 5, 231, 135 的那些,其公开的全部内容通过援引的方式纳入本说明书,以及例如可购自 Milliken & Company 的 Milliken Ink Yellow 869、Milliken Ink Blue 92、Milliken Ink Red 357、Milliken Ink Yellow 1800、Milliken Ink Black 8915-67、uncut Reactant Orange X-38、uncut Reactant Blue X-17、Solvent Yellow 162、Acid Red 52、Solvent Blue 44 和 uncut Reactant Violet X-80。

[0150] 颜料也是可固化相变油墨的合适的着色剂。合适的颜料的实例包括 PALIOGEN Violet 5100(购自 BASF);PALIOGEN Violet 5890(购自 BASF);HELIOGEN Green L8730(购自 BASF);LITHOL Scarlet D3700(购自 BASF);SUNFAST Blue 15:4(购自 Sun Chemical);Hostaperm Blue B2G-D(购自 Clariant);Hostaperm Blue B4G(购自 Clariant);Permanent Red P-F7RK;Hostaperm Violet BL(购自 Clariant);LITHOL Scarlet 4440(购自 BASF);Bon Red C(购自 Dominion Color Company);ORACET Pink RF(购自 Ciba);PALIOGEN Red 3871 K(购自 BASF);SUNFAST Blue 15:3(购自 Sun Chemical);PALIOGEN Red 3340(购自 BASF);SUNFAST Carbazole Violet 23(购自 Sun Chemical);LITHOL Fast Scarlet L4300(购自 BASF);SUNBRITE Yellow 17(购自 Sun Chemical);HELIOGEN Blue L6900,L7020(购自 BASF);SUNBRITE Yellow 74(购自 Sun Chemical);SPECTRA PAC C Orange 16(购自 Sun Chemical);HELIOGEN Blue K6902, K6910(购自 BASF);SUNFAST Magenta 122(购自 Sun Chemical);HELIOGEN Blue D6840,D7080(购自 BASF);Sudan Blue OS(购自 BASF);NEOPEN Blue FF4012(购自 BASF);PV Fast Blue B2G01(购自 Clariant);IRGALITE Blue BCA(购自 Ciba);PALIOGEN Blue 6470(购自 BASF);Sudan Orange G(购

自 Aldrich), Sudan Orange 220(购自 BASF);PALIOGEN Orange 3040(BASF);PALIOGEN Yellow 152,1560(购自 BASF);LITHOL Fast Yellow 0991 K(购自 BASF);PALIOTOL Yellow 1840(购自 BASF);NOVOPERM Yellow FGL(购自 Clariant);Ink Jet Yellow 4G VP2532(购自 Clariant);Toner Yellow HG(购自 Clariant);Lumogen Yellow D0790(购自 BASF);Suco-Yellow L1250(购自 BASF);Suco-Yellow D1355(购自 BASF);Suco Fast Yellow D1 355, D1 351(购自 BASF);HOSTAPERM Pink E 02(购自 Clariant);Hansa Brilliant Yellow 5GX03(购自 Clariant);Permanent Yellow GRL 02(购自 Clariant);Permanent Rubine L6B 05(购自 Clariant);FANAL Pink D4830(购自 BASF);CINQUASIA Magenta(购自 DU PONT);PALIOGEN Black L0084(购自 BASF);Pigment Black K801(购自 BASF);和炭黑例如 REGAL 330TM(购自 Cabot)、Nipex 150(购自 Degussa)Carbon Black 5250 和 Carbon Black 5750(购自 Columbia Chemical),等,及其混合物。

[0151] 同样合适的着色剂公开在以下美国专利中:6,472,523、6,726,755、6,476,219、6,576,747、6,713,614、6,663,703、6,755,902、6,590,082、6,696,552、6,576,748、6,646,111、6,673,139、6,958,406、6,821,327、7,053,227、7,381,831 和 7,427,323,其公开的全部内容通过援引的方式纳入本说明书。

[0152] 油墨组合物中包括着色剂的量可为,例如油墨组合物的约 0.1 至约 15 重量%,例如油墨组合物的约 2.0 至约 9 重量%。

[0153] 引发剂

[0154] 可固化相变油墨组合物可任选地包括引发剂,例如光敏引发剂。这种引发剂有利于促进油墨的固化。

[0155] 在一些实施方案中,可使用吸收辐射(例如 VU 光辐射)来引发油墨的可固化组分固化的光敏引发剂。作为通过自由基聚合而固化的油墨组合物(例如含有丙烯酸酯基团的油墨组合物或包括聚酰胺的油墨)的光敏引发剂,可提及以下光敏引发剂:例如购自 Ciba 的商品标识为 IRGACURE 和 DAROCUR 的二苯酮、苯偶姻醚、苯偶酰缩酮、 α -羟烷基苯酮、 α -烷氧基烷基苯酮、 α -氨基烷基苯酮和酰基膦光敏引发剂。合适光敏引发剂的具体实例包括 2,4,6-三甲基苯甲酰二苯基氧化膦(作为 BASF LUCIRIN TPO 购得);2,4,6-三甲基苯甲酰乙氧苯基氧化膦(作为 LUCIRIN TPO-L 购自 BASF 公司);二(2,4,6-三甲基苯甲酰)-苯基-氧化膦(作为 IRGACURE 819 购自 BASF 公司)和其他酰基膦;2-甲基-1-(4-甲基硫基)苯基-2-(4-吗啉基)-1-丙酮(作为 IRGACURE907 购自 BASF 公司)和 1-(4-(2-羟基乙氧基)苯基)-2-羟基-2-甲基丙-1-酮(作为 IRGACURE 2959 购自 BASF 公司);2-苄基 2-二甲基氨基 1-(4-吗啉基苯基)丁酮-1(作为 IRGACURE 369 购自 BASF 公司);2-羟基-1-(4-(4-(2-羟基-2-甲基丙酰)-苄基)-苯基)-2-甲基丙-1-酮(作为 IRGACURE127 购自 BASF 公司);2-二甲基氨基-2-(4-甲基苄基)-1-(4-吗啉-4-基苄基)-丁酮(作为 IRGACURE 379 购自 BASF 公司);二茂钛;异丙基噻吨酮;1-羟基-环己基苯基酮;二苯酮;2,4,6-三甲基二苯酮;4-甲基二苯酮;二苯基-(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦;2,4,6-三甲基苯甲酰苯基次膦酸乙酯;低聚(2-羟基-2-甲基-1-(4-(1-甲基乙烯基)苯基)丙酮);2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮;苄基-二甲基缩酮;及其混合物。还可提及胺增效剂,其被描述为向光敏引发剂提供氢原子从而形成引发聚合的基团种类的共引发剂(胺增效剂还可消耗溶解于油墨中的氧气——因为氧气抑制自由基聚合,

所以氧的消耗会增加聚合速率),例如 4-二甲基氨基苯甲酸乙酯和 4-二甲基氨基苯甲酸 2-乙基己酯。该名单不是穷尽的,可没有限制地使用任意已知的当暴露于所需波长的辐射(例如 UV 光)时会引发自由基反应的光敏引发剂。

[0156] 光敏引发剂可吸收约 200 至约 420nm 波长的辐射以引发固化,然而也可没有限制地使用在更长波长处吸收的引发剂,例如可吸收最高达 560nm 的二茂钛。

[0157] 包括在油墨组合物中的引发剂的总量可为,例如油墨组合物的约 0.5 至约 15 重量%,诸如约 1 至约 10 重量%。

[0158] 抗氧化剂

[0159] 可固化相变油墨组合物还可任选地包含抗氧化剂。油墨组合物中任选的抗氧化剂避免图像氧化,并在油墨制备过程的加热部分中避免油墨组分氧化。合适的抗氧化稳定剂的具体实例包括购自 Crompton Corporation, Middlebury, Conn. 的 NAUGARD™ 524、NAUGARD™ 635、NAUGARD™ A、NAUGARD™ I-403 和 NAUGARD™ 959;购自 BASF 公司的 IRGANOX™ 1010 和 IRGASTAB UV 10;购自 Rahn AG, Zurich, Switzerland 的 GENORAD 16 和 GENORAD 40,等。

[0160] 当任选抗氧化剂存在时,其以任意所需或有效的量存在于油墨组合物中,例如油墨组合物的至少约 0.01 重量%、油墨组合物的至少约 0.1 重量%或油墨组合物的至少约 1 重量%。

[0161] 油墨组合物制备和用途

[0162] 可通过任意合适的技术制备可固化相变油墨。作为一个实例,可通过以下步骤制备油墨:首先将引发剂组分与被至少一个可固化基团官能化的异山梨醇单体和/或附加的可固化单体结合;加入给定量的胶凝剂,其可小于油墨组合物的 50 重量%或小于油墨组合物的 15 重量%;任选地加入给定量的活性蜡,其可小于 50 重量%或小于 10 重量%;加热混合物以得到低粘度的单一相,并随后在搅拌该热混合物的同时将其缓慢地加入经加热的颜料分散剂(其可为浓缩液)中。然后可任选地在高温下,将油墨组合物通过过滤器过滤以去除无关的颗粒。可对油墨组合物的制备方法进行修改以适应于油墨组合物制备的活性胶凝剂的类型。例如,可以以油墨组合物组分之一的形式制备胶凝剂的浓缩液,然后加入其他组分。还可通过与上述方法类似的方法制备包含共凝胶剂的溶液。油墨制备方法的其他实例列举于以下的实施例中。

[0163] 可将油墨组合物应用于直接喷墨印刷法的装置中,其中当熔化的油墨墨滴以图案形式喷射至记录基底时,该记录基底为最终的记录基底。在记录过程中记录基底可处于任意合适温度。在一些实施方案中,记录基底可处于室温。然而,可将基底加热或冷却以使其表面温度在例如油墨组合物的凝胶相转变温度范围内。例如,可使基底保持在约 5℃至约 160℃、例如约 15℃至约 50℃或约 20℃至约 40℃的温度下。这样的话,可使喷射出的油墨迅速地形成凝胶。因此,可将油墨加热至例如高于油墨组合物凝胶转变温度的第一温度,在该温度下可使油墨喷射出,其中第一温度可为例如约 50℃至约 100℃。如以上讨论的,凝胶形成的第二温度小于第一温度,例如为约 5℃至约 75℃。

[0164] 还可将油墨组合物应用于间接(胶印)喷墨印刷应用中,其中当熔化的油墨墨滴以图案形式喷射至记录基底时,该记录基底为中间转印部件并随后将以图案形式的油墨从中间转印部件转印至最终记录基底。

[0165] 可将油墨组合物喷射至中间转印基底上,例如中间转熔鼓或带。在合适的设计中,通过在中间转熔部件相对于喷墨头的四至十八次旋转(增量运动)——换句话说,每次旋转之间,印刷头都会相对于基底有细微的平移——过程中喷射合适的有色油墨组合物来施用图像。该法简化了印刷头设计,并且细微的运动确保了良好的墨滴定位。在图像形成中进行转熔——或转移熔合步骤——使有利的,因为转熔能使高质量图像形成于快速旋转的转印部件之上。转熔通常包括将油墨组合物从喷墨头喷射至中间转印部件例如带或鼓之上,例如转熔部件。这可使图像迅速地形成于转熔部件上以用于随后转移熔合至图像接收基底。或者,相同的图像形成可直接在图像基底(例如纸张)上进行。

[0166] 中间转印部件可采取任意合适的形式,例如鼓或带。部件表面可处于室温,但可将部件加热至表面温度在例如油墨组合物的凝胶态温度范围内。例如,可保持表面温度为约 25℃ 至约 100℃,例如约 30℃ 至约 70℃ 或约 30℃ 至约 50℃。这样的话,可使喷射出的油墨迅速形成凝胶,该凝胶保持在转印部件的表面上直至被转印至图像接收基底。因此,可加热油墨至例如油墨组合物凝胶转变温度以上的第一温度,在该温度下可使油墨喷射出,其中第一温度可为例如约 40℃ 至约 100℃。如以上讨论的,凝胶形成的第二温度小于第一温度,为例如约 25℃ 至约 100℃。

[0167] 一旦在中间转印部件的表面上,喷射出的油墨组合物可在一定限度上暴露于辐射下以实现油墨在中间转印部件表面上的有限固化。该中间固化不是完全地固化油墨组合物,而只是协助凝固喷射出的油墨以使其以合适的渗透量转印至图像接收基底,其需要墨滴在转印前具有一定的流变能力。如果进行中间固化的话,为了控制固化的程度,可参考公开号为 2006/0158496 和 2006/0119686 的共同未决的申请,其全部内容通过援引的方式纳入本说明书。在凝胶态足以赋予墨滴所需的流变能力的一些实施方案中该中间固化步骤不是必要的。

[0168] 在油墨组合物喷射至中间转印部件及其上的任选的中间固化之后,油墨组合物被转印至图像接收基底。所述基底可为任意合适材料例如无孔柔性食物包装基底、食物包装纸用粘合剂、层压箔、织物、塑料、玻璃、金属等。

[0169] 如果采用直接印刷,将油墨组合物转印至基底或喷射至基底后,通过将基底上的图像暴露于辐射而固化油墨组合物。例如,可使用具有合适波长——主要是油墨引发剂吸收辐射处的波长——的辐射。其引发油墨组合物的固化反应。辐射暴露时间不需要很长,可发生例如约 0.05 至约 10 秒,例如约 0.2 至 2 秒。这些暴露时间更通常地被表示成油墨组合物通过 UV 灯下的基底速率。例如,将购自 UV Fusion 的微波激发的掺汞灯置于 10cm 宽的椭圆镜组合件中;多个单元可串联放置。因此,带速度为 0.1ms⁻¹ 时使图像上的一个点通过一个单独的单元需要 1 秒,而带速度为 4.0ms⁻¹ 使,通过四个灯的组合件需要 0.2 秒。用于激发组合物可固化组分交联的能量可以是光化的(例如波长在光谱的紫外或可见光区的辐射)、加速粒子(例如电子束辐射)、热力的(例如热量或红外辐射)等。所述能量是光化辐射,是因为这种能量可出色地控制交联的引发和速率。合适的光化辐射源包括汞灯、氙灯、碳弧灯、钨丝灯、激光、发光二极管、日光、电子束发射器等。如果需要或必要,可将固化光过滤或聚焦。油墨组合物的可固化组分反应以形成具有合适硬度和稳固性的固化或交联网络。固化基本上完全完成时,至少 75% 可固化组分发生固化(反应和/或交联)。这使得油墨组合物基本被硬化,从而更耐划痕,并充分地控制基底上的透印量。

[0170] 当使用间接印刷方法时,中间转印部件可为任意所需或合适的构造,例如鼓或辊、带或网、平面或压板等。可通过任意所需或合适的方法控制中间转印部件的温度,例如通过使加热器位于中间转印部件中或附近、用气流冷却转印部件等。任选地,可先将一层牺牲液体施用于中间转印部件,然后再将熔化的油墨滴喷射至中间转印部件上,由此熔化的油墨滴被喷射至中间转印部件上的牺牲液体层上,例如公开于美国专利 5,389,958。可通过任意所需或合适的方法从中间转印部件转印至最终记录基底,例如通过使最终记录基底通过由中间转印部件和背面部件形成的辊隙,其可为任意所需或有效的构造,例如鼓或辊、带或网、平面或压板等。转印可在任意所需或有效的辊隙压力下进行,例如约 5 磅每平方英寸至约 2,000 磅每平方英寸,诸如约 10 至约 200 磅每平方英寸。转印表面可以是坚硬或柔软的并且是相适应的。转印之后,基底上的图像固化。用于使油墨组合物的可光聚合组分固化的辐射可由多种可能的技术提供,包括但不限于氙灯、激光灯、中压汞灯、通常已知为 H 灯泡的微波激发汞灯、通常称为 D 或 V 灯泡的掺汞灯、LED 等。不囿于任何特殊理论,据信油墨组合物以半固态转印至最终记录基底,便于油墨组合物渗透进最终基底(例如纸纤维)且能改进粘合性、减少透印并降低纸堆高度。

[0171] 以下可固化相变油墨组合物的实施例进一步示例说明了前述实施方案。这些实施例用于示例说明在实施本文公开的内容中可使用的不同组合物和条件。除非另作说明,所有比例都以重量计。然而显然,所述公开的内容可使用多种组合物实施,并可具有根据上文所述内容和下文指出内容的多种不同应用。

[0172] 实施例

[0173] 异山梨醇二丙烯酸酯的制备(酰基氯途径)

[0174] 将 25 克(171mmol)异山梨醇加入至包含 500mL 四氢呋喃(THF)的 1L 配有顶置式搅拌器的圆底烧瓶中。将该混合物在室温下搅拌至形成澄清溶液。然后向该混合物中加入 59.6mL(428mmol)。使所得混合物冷却至 0℃并搅拌 10 分钟。接下来,将 34.7mL(428mmol)烯丙酰氯置于 60mL 滴液漏斗中并滴加至经冷却的溶液中,出现白色沉淀。将沉淀的溶液缓慢升温至室温并搅拌过夜。第二天真空蒸发溶液蒸发,并用一份 200mL 的 5% HCl 洗液和两份 200mL 的乙酸乙酯洗液洗涤残余物。将两份乙酸乙酯洗液合并,用 $MgSO_4$ 干燥,并在真空下移除剩余的溶剂,形成了 11.81 克金黄色刺激性粘稠油状的异山梨醇二丙烯酸酯(46.5mmol,收率 27.2%)。

[0175] 异山梨醇二丙烯酸酯的制备(丙烯酸途径)

[0176] 向 2L 三口圆底烧瓶(配有搅拌棒、滴液漏斗和 Dean-Stark 分水器)中加入异山梨醇(300g, 2053mmol)、对甲苯磺酸一水合物(8.98g, 47.2mmol)和对苯二酚(4.52g, 41.07mmol)。接下来,加入甲苯(体积:380mL)并用氩气清洗反应烧瓶且将其加热至 90℃。接下来,将丙烯酸(564mL, 8211mmol)注入 500mL 滴液漏斗中,并在 1h 的过程中滴加至经加热的溶液中。丙烯酸加入完成后,将反应加热至 120℃并保持多于 1 小时。将反应冷却至室温,用 3×300mL 份的 20% NaOH 溶液并接着用盐水萃取甲苯溶液。甲苯萃取物用 $MgSO_4$ 干燥,并真空除去溶剂,得到 129.57g 异山梨醇二丙烯酸酯(510mmol,收率 24.83%)。

[0177] 油墨组合物制备

[0178] 如以下在表 1 和表 2 中所描述制备了四种不同油墨制剂。油墨 A 和 C 以 10 克级制备,油墨 B 和 D 分别以 600 克级制备。这些油墨(油墨 A-D)各自通过结合油墨连结料的

所有组分——除了颜料分散剂之外——并在 90℃ 和 200rpm 下混合这些组分约 1 小时而制备。1 小时后,将颜料分散剂加入每份油墨中,结合的油墨组合物在 90℃ 下再搅拌 1 小时。所有油墨都是完全混溶的,得到在升高的温度时具有可流动粘度并在冷却至室温时形成硬化凝胶的澄清溶液。

[0179] 表 1:油墨 A-D 的组分

[0180]

组分	油墨			
	A	B (对比)	C	D (对比)
	油墨组合物的重量 %	油墨组合物的重量 %	油墨组合物的重量 %	油墨组合物的重量 %
酰胺胶凝剂	7.5%	7.5%	7.5%	7.5%
Unilin 350-丙烯酸酯	5%	5%	5%	5%
Irgacure 127	3.5%	3.5%	3.5%	3.5%
Irgacure 819	1%	1%	1%	1%
Irgacure 379	3%	3%	3%	3%
Irgastab UV 10	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%

[0181]

15 重量%青色颜料分散剂 /SR9003	20%	20%	-	-
15 重量%黑色颜料分散剂 /SR9003	-	-	20%	20%
异山梨醇二丙烯酸酯(ISDA)	54.8%	-	54.8%	-
SR9003	-	54.8%	-	54.8%
SR399LV (五官能化丙烯酸酯)	5%	5%	5%	5%
总和	100%	100%	100%	100%

[0182] 粘合和胶印测试结果

[0183] 使用 K- 复印检验器将油墨 A-D 的测试样品印刷在未涂布的 Mylar 片上。然后使这些涂布片以 32 英尺每分钟 (fpm)、90fpm、150fpm 和 230fpm 的处理速度通过静电复印设备 (具有汞 D- 灯泡的 600WFusions UV Lighthammer 固化灯) 的加热器 +UV 暴露台。

[0184] 固化步骤后,通过由 American Society for Testing and Materials (ASTM) 可得的 ASTM D5402-93 程序记载的称为 MEK 摩擦实验的程序测试样品的耐文档胶印性和耐溶剂性。文档胶印测试将 80g/cm² 负载下的测试样品在 60℃ 时置于烤箱中 24 小时。然后将图像移除并剥离以确定油墨是否从样品上移除。对固化图像进行甲基乙基酮 (MEK) 摩擦测试。该测试由测量用在 MEK 溶剂中浸湿过的棉签摩擦图像直至图像被破坏的次数组成。MEK 摩擦测试是油墨印刷稳固性的半定性测量,且是可固化油墨印刷工业中普遍使用的技术。MEK 摩擦的数值只是确定油墨固化程度的测量值之一。然而,如果用 MEK 摩擦 150 次后还没有去除油墨,则停止该测试。MEK 摩擦数值越大,固化程度越大。油墨 A-D 的 MEK 摩擦测试结果在下表 2 中示出。

[0185] 表 2 :油墨 A-D 的 MEK 摩擦测试结果

[0186]

油墨	异山梨醇二丙烯酸酯 的量 (重量%)	胶印	处理速度下的 MEK 摩擦测试			
			32 fpm	90 fpm	150 fpm	230 fpm
A	54.8	无	> 150			
B	-	有	100			
C	54.8	无	> 150	> 150	> 150	> 150
D	-	有	80	60	20	10

[0187] 如上表 2 所示,油墨 A 和 C (包含异山梨醇二丙烯酸酯单体) 与只包含 SR9003 单体的油墨 B 和 D 相比呈现出明显改进的耐 MEK 摩擦性。

[0188] 应理解,各种上述所公开的和其他的特征和功能或其替代物可以按需要结合至多种其它不同的体系或应用中。此外,各种目前无法预见的或未曾预料到的替代方案、修改方案、变化方案或改进方案可随后由本领域技术人员作出,这些也意欲包括在所附权利要求中。