



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102234461 B

(45) 授权公告日 2016. 02. 24

(21) 申请号 201110103965. X

审查员 邢亚晶

(22) 申请日 2011. 04. 22

(30) 优先权数据

12/765341 2010. 04. 22 US

(73) 专利权人 施乐公司

地址 美国纽约

(72) 发明人 N·肖帕 S·V·德雷派尔

M·N·克雷蒂安 B·基奥什科林

P·G·奥戴尔

(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 吴晓萍 钟守期

(51) Int. Cl.

G09D 11/107(2014. 01)

G09D 11/38(2014. 01)

B41M 5/00(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1786090 A, 2006. 06. 14,

CN 101362869 A, 2009. 02. 11,

权利要求书2页 说明书32页

(54) 发明名称

油墨组合物和方法

(57) 摘要

一种具有减少的脱水收缩的辐射-固化凝胶油墨。所述油墨包括一种可固化单体、一种有机胶凝剂、一种形成凝胶的蜡、一种任选的光敏引发剂,和一种任选的着色剂。还公开了制备所述油墨的方法,以及用所述油墨形成图像的方法。

1. 一种辐射 - 固化凝胶油墨, 包含:

一种可固化单体, 所述可固化单体的量为油墨重量的 54.8 至 80 重量%,

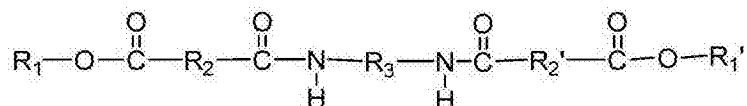
一种有机胶凝剂,

一种形成凝胶的蜡, 所述形成凝胶的蜡是一种聚甘油酯 - 改性的蜡, 并且所述形成凝胶的蜡存在的量为油墨的 0.1 至 30 重量%,

一种任选的光敏引发剂, 和

一种任选的着色剂。

2. 权利要求 1 的油墨, 其中所述有机胶凝剂包含具有下式的化合物:



其中:

R_1 和 R_1' 相同或不同, 并且各自独立地选自:

具有至少一个烯键式不饱和部分的烷基基团,

具有至少一个烯键式不饱和部分的芳烷基基团,

具有至少一个烯键式不饱和部分的烷芳基基团, 和

芳香族基团,

条件是 R_1 和 R_1' 中至少一个是芳香族基团, 并且 R_1 和 R_1' 都不是光敏引发剂基团;

R_2 和 R_2' 相同或不同, 并且各自独立地选自亚烷基基团、亚芳基基团、亚芳烷基基团和亚烷芳基基团; 和

R_3 是亚烷基基团、亚芳基基团、亚芳烷基基团或亚烷芳基基团。

3. 权利要求 1 的油墨, 其中所述可固化单体是一种辐射 - 固化单体。

4. 一种制备辐射 - 固化凝胶油墨的方法, 包括:

将一种可固化单体、一种有机胶凝剂、一种形成凝胶的蜡、一种任选的光敏引发剂和一种任选的着色剂混合形成混合物;

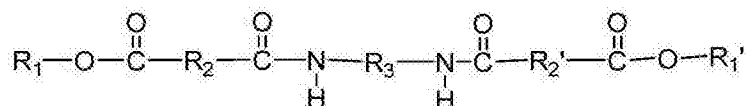
将混合物加热; 和

将加热的混合物冷却形成一种凝胶油墨,

其中所述可固化单体的量为油墨重量的 54.8 至 80 重量%, 并且所述形成凝胶的蜡是一种聚甘油酯 - 改性的蜡, 并且所述形成凝胶的蜡存在的量为油墨的 0.1 至 30 重量%。

5. 权利要求 4 的方法, 其中将混合物加热至至少所述可固化单体的熔点。

6. 权利要求 4 的方法, 其中所述有机胶凝剂包含具有下式的化合物:



其中:

R_1 和 R_1' 相同或不同, 并且各自独立地选自:

具有至少一个烯键式不饱和部分的烷基基团,

具有至少一个烯键式不饱和部分的芳烷基基团,

具有至少一个烯键式不饱和部分的烷芳基基团, 和

芳香族基团,

条件是 R_1 和 R_1' 中至少一个是芳香族基团, 并且 R_1 和 R_1' 都不是光敏引发剂基团;

R_2 和 R_2' 相同或不同, 并且各自独立地选自亚烷基基团、亚芳基基团、亚芳烷基基团和亚烷芳基基团; 和

R_3 是亚烷基基团、亚芳基基团、亚芳烷基基团或亚烷芳基基团。

7. 权利要求 4 的方法, 其中所述可固化单体是一种辐射 - 固化单体。

8. 一种形成图像的方法, 包括:

用权利要求 1-3 之一的辐射 - 固化凝胶油墨在基底上印刷图像。

油墨组合物和方法

技术领域

[0001] 本发明总体上涉及可固化凝胶油墨，如辐射－固化凝胶油墨，及其在形成图像中的用途，如通过喷墨印刷形成图像。更具体地，本发明涉及脱水收缩减少的辐射－固化凝胶油墨、制备所述油墨的方法、以及用所述油墨形成图像的方法。

背景技术

[0002] 喷墨印刷系统和辐射－固化凝胶油墨是本领域已知的。然而，虽然已知的凝胶油墨组合物已成功使用，仍然需要能够用于形成更高质量图像的改进的凝胶油墨组合物。

[0003] 对于多孔基底（例如纸），减少油墨渗透是一个挑战。过量油墨渗透的一个非常不良的现象是“透印（show-through）”，其中油墨从页面的背面可见。为减少油墨在固化之前对纸张基底的渗透，一些常规油墨制剂包括一种蜡。

[0004] 然而，虽然透印减少，常规油墨制剂还有脱水收缩的问题。“脱水收缩”是凝胶中液体组分从固体组分中分离或渗出。

[0005] 因此，需要能够减少或消除脱水收缩的凝胶油墨组分。

发明内容

[0006] 示例性的油墨在满足一般印刷过程的需要的同时提供优良的印刷质量。本发明实施方案通过提供一种辐射－固化凝胶油墨而解决了上述多种需要和问题，所述油墨包含：一种可固化单体、一种有机胶凝剂、一种形成凝胶的蜡、一种任选的光敏引发剂和一种任选的着色剂。所述形成凝胶的蜡会减少脱水收缩。还公开用于制备所述油墨的方法和用所述油墨形成图像的方法。

[0007] 因此，本发明提供一种辐射－固化凝胶油墨，其包含：

[0008] 一种可固化单体，

[0009] 一种有机胶凝剂，

[0010] 一种形成凝胶的蜡，

[0011] 一种任选的光敏引发剂，和

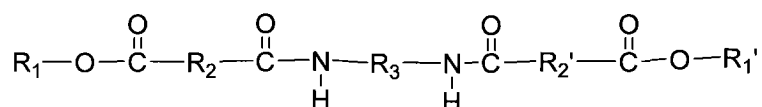
[0012] 一种任选的着色剂。

[0013] 在优选的实施方案中，所述形成凝胶的蜡存在的量为油墨的约 0.1 至约 30 重量%，更优选为油墨的约 0.5 至约 15 重量%。

[0014] 在优选的实施方案中，所述形成凝胶的蜡是一种聚甘油酯－改性的蜡。

[0015] 在优选的实施方案中，所述有机胶凝剂包含具有下式的化合物：

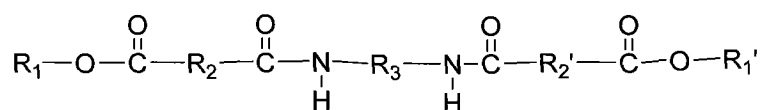
[0016]



[0017] 其中：

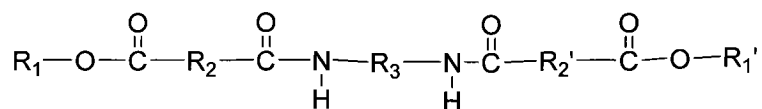
[0018] R_1 和 R_1' 相同或不同，并且各自独立地选自：

- [0019] 具有至少一个烯键式不饱和部分的烷基基团，
 [0020] 具有至少一个烯键式不饱和部分的芳烷基基团，
 [0021] 具有至少一个烯键式不饱和部分的烷芳基基团，和
 [0022] 芳香族基团，
 [0023] 条件是 R_1 和 $R_{1'}$ 中至少一个是芳香族基团，并且 R_1 和 $R_{1'}$ 都不是光敏引发剂基团；
 [0024] R_2 和 $R_{2'}$ 相同或不同，并且各自独立地选自亚烷基基团、亚芳基基团、亚芳烷基基团和亚烷芳基基团；和
 [0025] R_3 是亚烷基基团、亚芳基基团、亚芳烷基基团或亚烷芳基基团。
 [0026] 在优选的实施方案中，所述有机胶凝剂包含具有下式的化合物：
 [0027]



- [0028] 其中：
 [0029] R_1 和 $R_{1'}$ 相同，并且各自为芳香族基团；
 [0030] R_2 和 $R_{2'}$ 相同或不同，并且各自独立地选自亚烷基基团、亚芳基基团、亚芳烷基基团和亚烷芳基基团；和
 [0031] R_3 是亚烷基基团、亚芳基基团、亚芳烷基基团或亚烷芳基基团。
 [0032] 在优选的实施方案中，所述可固化单体是一种辐射 - 固化单体。
 [0033] 本发明还提供一种制备辐射 - 固化凝胶油墨的方法，包括：
 [0034] 将一种可固化单体、一种有机胶凝剂、一种形成凝胶的蜡、一种任选的光敏引发剂和一种任选的着色剂混合形成混合物；
 [0035] 将混合物加热；和
 [0036] 将加热的混合物冷却形成一种凝胶油墨。
 [0037] 在优选的实施方案中，将混合物加热至至少所述可固化单体的熔点。
 [0038] 在优选的实施方案中，所述形成凝胶的蜡存在的量为油墨的约 0.1 至约 30 重量%，更优选为油墨的约 0.5 至约 15 重量%
 [0039] 在优选的实施方案中，所述形成凝胶的蜡是一种聚甘油酯 - 改性的蜡。
 [0040] 在优选的实施方案中，所述有机胶凝剂包含具有下式的化合物：

[0041]



- [0042] 其中：
 [0043] R_1 和 $R_{1'}$ 相同或不同，并且各自独立地选自：
 [0044] 具有至少一个烯键式不饱和部分的烷基基团，
 [0045] 具有至少一个烯键式不饱和部分的芳烷基基团，
 [0046] 具有至少一个烯键式不饱和部分的烷芳基基团，和
 [0047] 芳香族基团，

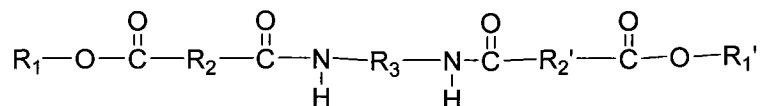
[0048] 条件是 R_1 和 $R_{1'}$ 中至少一个是芳香族基团, 并且 R_1 和 $R_{1'}$ 都不是光敏引发剂基团;

[0049] R_2 和 $R_{2'}$ 相同或不同, 并且各自独立地选自亚烷基基团、亚芳基基团、亚芳烷基基团和亚烷芳基基团; 和

[0050] R_3 是亚烷基基团、亚芳基基团、亚芳烷基基团或亚烷芳基基团。

[0051] 在优选的实施方案中, 所述有机胶凝剂包含具有下式的化合物:

[0052]



[0053] 其中:

[0054] R_1 和 $R_{1'}$ 相同, 并且各自为芳香族基团;

[0055] R_2 和 $R_{2'}$ 相同或不同, 并且各自独立地选自亚烷基基团、亚芳基基团、亚芳烷基基团和亚烷芳基基团; 和

[0056] R_3 是亚烷基基团、亚芳基基团、亚芳烷基基团或亚烷芳基基团。在优选的实施方案中, 所述可固化单体是一种辐射-固化单体。

[0057] 本发明还提供一种形成图像的方法, 包括:

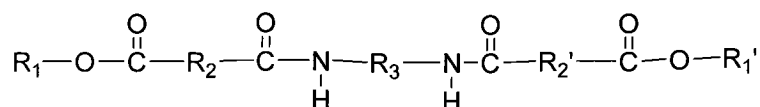
[0058] 用辐射-固化凝胶油墨在基底上印刷图像, 所述辐射-固化凝胶油墨包含一种可固化单体、一种有机胶凝剂、一种形成凝胶的蜡、一种任选的光敏引发剂, 和一种任选的着色剂。

[0059] 在优选的实施方案中, 所述形成凝胶的蜡存在的量为油墨的约 0.1 至约 30 重量%。

[0060] 在优选的实施方案中, 所述形成凝胶的蜡是一种聚甘油酯-改性的蜡。

[0061] 在优选的实施方案中, 所述有机胶凝剂包含具有下式的化合物:

[0062]



[0063] 其中:

[0064] R_1 和 $R_{1'}$ 相同或不同, 并且各自独立地选自:

[0065] 具有至少一个烯键式不饱和部分的烷基基团,

[0066] 具有至少一个烯键式不饱和部分的芳烷基基团,

[0067] 具有至少一个烯键式不饱和部分的烷芳基基团, 和

[0068] 芳香族基团,

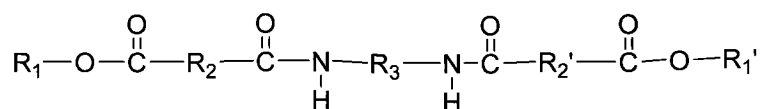
[0069] 条件是 R_1 和 $R_{1'}$ 中的至少一个是芳香族基团, 并且 R_1 和 $R_{1'}$ 都不是光敏引发剂基团;

[0070] R_2 和 $R_{2'}$ 相同或不同, 并且各自独立地选自亚烷基基团、亚芳基基团、亚芳烷基基团和亚烷芳基基团; 和

[0071] R_3 是亚烷基基团、亚芳基基团、亚芳烷基基团或亚烷芳基基团。

[0072] 在优选的实施方案中, 所述有机胶凝剂包含具有下式的化合物:

[0073]



[0074] 其中：

[0075] R_1 和 R_1' 相同，并且各自为芳香族基团；

[0076] R_2 和 R_2' 相同或不同，并且各自独立地选自亚烷基基团、亚芳基基团、亚芳烷基基团和亚烷芳基基团；和

[0077] R_3 是亚烷基基团、亚芳基基团、亚芳烷基基团或亚烷芳基基团。在优选的实施方案中，所述可固化单体是一种辐射 - 固化单体。所述的改进以及其他改进具体通过本文实施方案中描述的组合物和方法实现。

[0078] 实施方案

[0079] 本发明不限于本文所描述的特定的实施方案，普通技术人员基于本发明可对某些组分和方法作出改变。

[0080] 本文中公开的辐射 - 固化油墨包含一种减少脱水收缩和改进油墨均匀性的形成凝胶的蜡。通过改进这些性质，所述油墨在保持辐射 - 固化油墨所需性质的同时避免了透印从而可形成更高质量图像。例如，相比于例如标准热熔喷墨油墨，所述辐射 - 固化油墨的喷射和胶凝温度降低。标准热熔喷墨油墨必须在非常高的温度下喷射，而本发明公开的喷墨油墨组合物可具有更低的胶凝和喷射温度。更低的胶凝温度可以通过加热而进一步促进喷射油墨的光滑或平整，进而形成更高质量的图像。

[0081] 除非另外明确指出，在本说明书和接下来的权利要求书中，单数形式诸如“一”、“一个”和“该”包括复数形式。除非具体指出，本文公开的所有范围包括所有端点和中间数值。此外，提及应如下定义多个术语：

[0082] 术语“官能团”指例如以一种决定基团和其所连接的分子的化学性质的方式排列的原子基团。官能团的实例包括卤素原子、羟基基团、羧酸基团等等。

[0083] 术语“短链”指例如下述烃链，其中 n 代表链中的碳原子数目并且其中 n 是一个从约 1 至约 7 的数字，诸如从约 2 至约 5，或从约 3 至约 4 的数字。

[0084] 术语“(可)固化”描述了例如一种可经聚合作用固化或者可链增长的物质，包括例如自由基聚合或链增长、阳离子聚合或链增长和 / 或其中聚合作用是通过使用一种辐射敏感的光敏引发剂被光引发的。术语“辐射 - 固化”指例如暴露于辐射源时所有形式的固化，包括在光源和热源下并且在或不在引发剂的存在下。示例性的辐射 - 固化技术包括，用紫外 (UV) 光 (例如具有 200-400nm 的波长) 或用可见光 (任选在光敏引发剂和 / 或感光剂存在下) 的固化，用电子束辐射的固化 (任选不在光敏引发剂存在下)，用热固化的固化 (在或不在高温热引发剂 (其在喷射温度下可能在很大程度上是无活性的) 的存在下)，及其合适的组合。

[0085] 如本文中使用的，术语“粘度”指一种复数粘度，其是通过一个能够使样本发生稳定的剪应变或小幅度的正弦形变的机械流变仪提供的一般量度。在这种类型的仪器中，所述剪应变由操作者施加至传动器，并且样本变形 (转矩) 通过换能器测量。或者，可使用一种应力控制仪器，其施用剪应力并测量所得的应变。所述流变仪提供在不同的平板旋转频率 ω 下粘度的周期测量，而非例如毛细管粘度计的瞬时量度。交互的平板流变仪能够测量同相和异相流体对压力或位移的响应。所述复数粘度 η^* 定义为 $\eta^* = \eta' - i\eta''$ ；其中

$\eta' = G''/\omega$, $\eta'' = G'/\omega$ 并且 i 为 $\sqrt{-1}$ 。或者也可使用只可以测量瞬时量度——例如毛细管粘度或剪切粘度——的粘度计。

[0086] “任选的”或“任选地”指,例如其中随后描述的情况可发生或可不发生的情形,并包括其中情况发生的情形和其中情况不发生的情形。

[0087] 术语“一个(种)或多个(种)”和“至少一个(种)”指例如其中随后描述的情况中的一个发生的情形,和其中随后描述的情况中的多个发生的情形。

[0088] 单体

[0089] 所述油墨组合物可包括一种或多种单体。共聚单体的组合可辅助胶凝剂物质的增溶。所述单体可选自任何合适的辐射-固化单体。

[0090] 油墨组合物可包含一种第一单体,由于胶凝剂物质的溶解性和胶凝性,可为诸如环氧聚酰胺复合胶凝剂,其可用于生成具有热驱动和可逆凝胶相的包含油墨载体的油墨组合物,其中油墨载体由可固化液态单体如 UV- 固化液态单体组成。所述油墨组合物的凝胶相使得油墨小滴被固定在接收基底上。

[0091] 可固化单体的实例包括丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯(如购自 Sartomer 的 SR-9003)、二甘醇双丙烯酸酯、三甘醇双丙烯酸酯、己二醇二丙烯酸酯、双丙甘醇二丙烯酸酯、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、双-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、丙氧基化三丙烯酸甘油酯、甲基丙烯酸异冰片酯、丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸月桂酯、新戊二醇丙氧基化物甲基醚单丙烯酸酯、甲基丙烯酸异癸酯、己内酯丙烯酸酯、丙烯酸 2- 苯氧基乙酯、丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸异辛酯、其混合物等。作为相对非极性的单体,可提及(甲基)丙烯酸异癸酯、己内酯丙烯酸酯、丙烯酸 2- 苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸异辛酯和丙烯酸丁酯。此外,多官能的丙烯酸酯单体/低聚物不仅可用作反应稀释剂,也可用作可增加固化图像的交联密度因而提高固化图像的牢度的物质。

[0092] 术语“可固化单体”包含可固化的低聚物,其也可用于组合物中。合适的辐射-固化低聚物具有低粘度,例如约 50cPs 至约 10,000cPs,或约 75cPs 至约 7,500cPs,或约 100cPs 至约 5,000cPs。所述低聚物的实例可包括可购自 Sartomer Company, Inc., Exeter, PA 的 CN549、CN131、CN131B、CN2285、CN 3100、CN3105、CN132、CN133、CN 132,可购自 Cytec Industries Inc, Smyrna GA 的 EBECRYL 140、EBECRYL 1140、EBECRYL 40、EBECRYL 3200、EBECRYL 3201、EBECRYL 3212,可购自 Cognis Corporation, Cincinnati, OH 的 PHOTOMER 3660、PHOTOMER 5006F、PHOTOMER 5429、PHOTOMER 5429F,可购自 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,等等。作为多官能的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,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、己二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、双丙甘醇二丙烯酸酯、胺改性的聚醚丙烯酸酯(可以 PO 83F、LR 8869,和/或 LR 8889 获得(均可购自 BASF Corporation))、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、甘油丙氧基化物三丙烯酸酯、二季戊四醇五/六丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四丙烯

酸酯（可以 SR 494 购自 Sartomer Co. Inc.）等等。

[0093] 共聚单体可选自短链的烷基二醇二丙烯酸酯或醚二丙烯酸酯（如丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯），或选自具有短链烷基酯取代基的丙烯酸酯（如己内酯丙烯酸酯），以及市售可得的产品 CD536、CD 2777、CD585 和 CD586（可购自 Sartomer Co. Inc.）。

[0094] 辐射-固化凝胶油墨组合物可包含一种或多种共聚单体，共聚单体量的范围是油墨重量的约 10% 至约 80%，如约 20% 至约 70%，或约 30% 至约 60%。

[0095] 可固化的胶凝剂

[0096] 凝胶油墨组合物可包含至少一种任选的有机胶凝剂。有机胶凝剂功能是在一个需要的温度范围内显著地增加油墨组合物和油墨载体的粘度。特别地，胶凝剂在低于油墨组合物喷射的特定温度的温度下在油墨载体中形成半固体凝胶。半固体凝胶相是以一种动态平衡存在的物理凝胶，所述动态平衡由一个或多个固体胶凝剂分子和一种液体溶剂组成。半固体凝胶相是分子组分通过非共价键合相互作用——诸如氢键、范德华相互作用、芳香族非键合相互作用、离子键或配位键、伦敦色散力等等——结合在一起的一种动态网络组装，其在物理力（诸如温度或机械搅拌）或化学力（诸如 pH 或离子强度）的刺激下，可以在宏观水平上可逆地自液体状态转变到半固体状态。当温度在凝胶相转变之上或之下变化时，所述油墨组合物在半固体凝胶状态和液体状态之间热可逆地转换。这种在半固体凝胶相和液相之间转变的可逆循环可以在所述油墨组合物中多次重复。一种或多种胶凝剂的混合物可用于实现相变转化。

[0097] 可利用胶凝剂的相转变性质在油墨喷射至基底后引起喷射的油墨组合物粘度的快速增加。特别地，喷射的油墨小滴可在与油墨组合物的油墨喷射温度相比较冷的温度下通过相变转化作用固定在接收基底的位置上。

[0098] 油墨组合物形成凝胶状态时的温度是低于油墨组合物的喷射温度的任意温度，例如低于油墨组合物的喷射温度约 10°C 或更多的任意温度。当从油墨组合物处于液体状态的喷射温度冷却至油墨组合物转变为凝胶状态的凝胶转变温度时，油墨粘度有一个快速的并且大幅的增加。一些实施方案的所述油墨组合物可显示至少 $10^{2.5}$ 倍的粘度增加。

[0099] 合适的胶凝剂可在油墨载体中快速并且可逆地使单体/低聚物成凝胶状，并表现出一个狭窄的相变转化，例如在约 20°C 至约 85°C 的温度范围内。在基底温度（如约 30°C 至约 70°C）下，相对于喷射温度下的粘度，示例性的油墨组合物的凝胶状态应该表现出最小 $10^{2.5}$ mPa·s，如 10^3 mPa·s 的粘度增加。在一些实施方案中，所述含胶凝剂的油墨组合物在低于喷射温度 5°C 至 10°C 的温度内粘度快速增加并且最后达到一个大于 10^4 倍喷射粘度的粘度，例如约 10^5 倍喷射粘度。

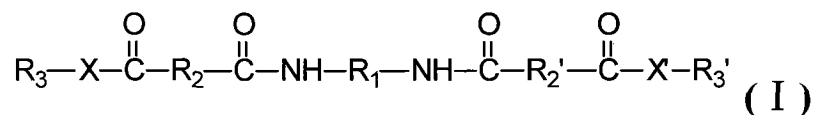
[0100] 合适的胶凝剂包括可固化胶凝剂，包括一种可固化酰胺、一种可固化聚酰胺环氧丙烯酸酯组分和一种聚酰胺组分，由一种可固化环氧树脂和一种聚酰胺树脂组成的一种可固化复合胶凝剂，其混合物等，如在美国专利申请 12/474,946 中公开的，该专利申请通过引证的方式全文纳入本说明书。组合物中包含胶凝剂使得组合物能够施用在基底上——例如施用在基底的一个或多个部分上和/或施用在之前形成于基底上的图像的一个或多个部分上——而不会对基底过度渗透，因为组合物的粘度随着组合物在施用后冷却而快速增加。液体过度渗透至多孔基底（例如纸）上会导致基底不透明度的不希望的降低。可固化胶凝剂也可参与组合物的一种或多种单体的固化。

[0101] 当组合物用在具有硅酮或其他油类的基底上时,为改善润湿,胶凝剂本质上可为两亲性的。“两亲性”指既具有极性部分也具有非极性部分的分子。例如,胶凝剂可具有长的非极性烃链和极性酰胺键。

[0102] 酰胺胶凝剂包括在美国专利申请公开文本 No. 2008/0122914 和美国专利 7, 276, 614 和 7, 279, 587 中描述的那些,它们的全部公开内容通过引证的方式纳入本文。

[0103] 所述酰胺胶凝剂可为一种下式 (I) 的化合物:

[0104]



[0105] 在式 (I) 中, R_1 可为:

[0106] (i) 一个具有约 1 至约 12 个碳原子、如约 1 至约 8 个或约 1 至约 5 个碳原子的亚烷基基团 (其中亚烷基基团是一个二价的脂族基团或烷基基团,包括直链的和支链的、饱和的和饱和的、环状的和非环状的,以及取代的和未取代的亚烷基基团,并且其中杂原子如氧、氮、硫、硅、磷、硼等可存在或不存在于亚烷基基团中);

[0107] (ii) 一个具有约 1 至约 15 个碳原子、如约 3 至约 10 个或约 5 至约 8 个碳原子的亚芳基基团 (其中亚芳基基团是一个二价的芳香族基团或芳基基团,包括取代的和未取代的亚芳基基团,并且其中杂原子如氧、氮、硫、硅、磷、硼等可存在或不存在于亚芳基基团中);

[0108] (iii) 一个具有约 6 至约 32 个碳原子、如约 6 至约 22 个或约 6 至约 12 个碳原子的亚芳烷基基团 (其中亚芳烷基基团是一个二价的芳烷基基团,包括取代的和未取代的亚芳烷基基团,其中亚芳烷基基团的烷基部分可以是直链的或支链的、饱和的或不饱和的、以及环状的或非环状的,并且其中杂原子如氧、氮、硫、硅、磷、硼等可存在或不存在于亚芳烷基基团的芳基或烷基部分中);或

[0109] (iv) 一个具有约 5 至约 32 个碳原子、如约 6 至约 22 个或约 7 至约 15 个碳原子的亚芳烷基基团 (其中亚芳烷基基团是一个二价的芳烷基基团,包括取代的和未取代的亚芳烷基基团,其中亚芳烷基基团的烷基部分可以是直链的或支链的、饱和的或不饱和的、以及环状的或非环状的,并且其中杂原子如氧、氮、硫、硅、磷、硼等可存在或不存在于亚芳烷基基团的芳基或烷基部分中)。

[0110] 除非另有说明,否则上文及下文所述的取代的烷基、芳基、亚烷基、亚芳基、亚芳烷基和亚芳烷基基团上的取代基可选自卤素原子、氰基基团、吡啶基团、吡啶鎓基团、醚基团、醛基团、酮基团、酯基团、酰胺基团、羰基基团、硫羰基基团、硫醚基基团、硝基基团、亚硝基基团、酰基基团、偶氮基基团、氨基甲酸酯基团、脲基团、其混合物等。任选地,两个或更多个取代基可以结合在一起形成一个环。

[0111] 在式 (I) 中, R_2 和 R_2' 各自彼此独立地可为:

[0112] (i) 具有约 1 至约 54 个碳原子、如约 1 至约 48 个或约 1 至约 36 个碳原子的亚烷基基团;

[0113] (ii) 具有约 5 至约 15 个碳原子、如约 5 至约 13 个或约 5 至约 10 个碳原子的亚芳基基团;

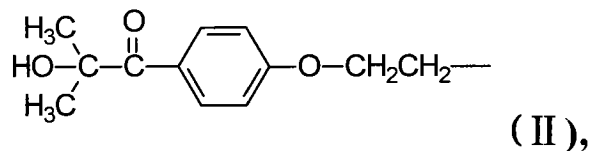
[0114] (iii) 具有约 6 至约 32 个碳原子、如约 7 至约 33 个或约 8 至约 15 个碳原子的亚芳烷基基团;或

[0115] (iv) 具有约 6 至约 32 个碳原子、如约 6 至约 22 个或约 7 至约 15 个碳原子的亚烷芳基基团。

[0116] 在式 (I) 中, R_3 和 R_3' 彼此独立地可为下列任一个:

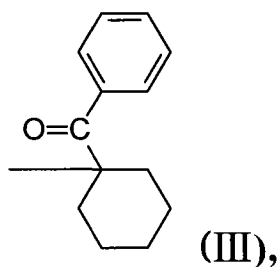
[0117] (a) 光引发基团, 如衍生自 1-(4-(2-羟基乙氧基) 苯基)-2-羟基-2-甲基丙-1-酮的式 (II) 的基团,

[0118]



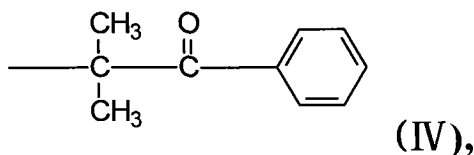
[0119] 衍生自 1-羟基环己基苯基酮的式 (III) 的基团

[0120]



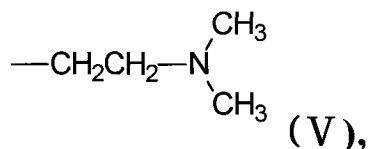
[0121] 衍生自 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮的式 (IV) 的基团,

[0122]



[0123] 衍生自 N,N-二甲基乙醇胺或 N,N-二甲基乙二胺的式 (V) 的基团,

[0124]



[0125] 等等;或:

[0126] (b) 一个如下的基团:

[0127] (i) 一个具有约 2 至约 100 个碳原子、如约 3 至约 60 个或约 4 至约 30 个碳原子的烷基基团 (其中烷基基团包括直链的和支链的、饱和的和不饱和的、环状和非环状的, 以及取代的和未取代的烷基基团, 并且其中杂原子如氧、氮、硫、硅、磷、硼等可任选存在于烷基基团中);

[0128] (ii) 一个具有约 5 至约 100 个碳原子、如约 5 至约 60 个或约 6 至约 30 个碳原子的芳基基团 (其中芳基基团包括取代的和未取代的芳基基团), 如苯基等;

[0129] (iii) 一个具有约 5 至约 100 个碳原子、如约 5 至约 60 个或约 6 至约 30 个碳原子的芳烷基基团, 如苄基等;或

[0130] (iv) 一个具有约 5 至约 100 个碳原子、如约 5 至约 60 个或约 6 至约 30 个碳原子的烷芳基基团, 如甲苯基等。

[0131] 另外,在式 (I) 中,X 和 X' 彼此独立地可为一个氧原子或式 $-NR_4-$ 的一个基团,其中 R_4 为:

[0132] (i) 一个氢原子;

[0133] (ii) 一个具有约 5 至约 100 个碳原子、如约 5 至约 60 个或约 6 至约 30 个碳原子的烷基基团;

[0134] (iii) 一个具有约 5 至约 100 个碳原子、如约 5 至约 60 个或约 6 至约 30 个碳原子的芳基基团;

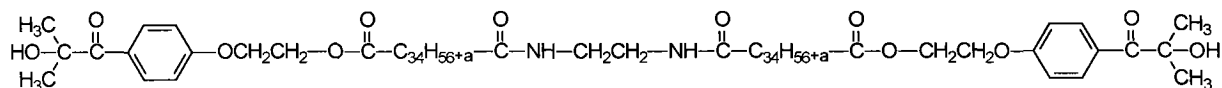
[0135] (iv) 一个具有约 5 至约 100 个碳原子、如约 5 至约 60 个或约 6 至约 30 个碳原子的芳烷基基团;或

[0136] (v) 一个具有约 5 至约 100 个碳原子、如约 5 至约 60 个或约 6 至约 30 个碳原子的烷芳基基团;

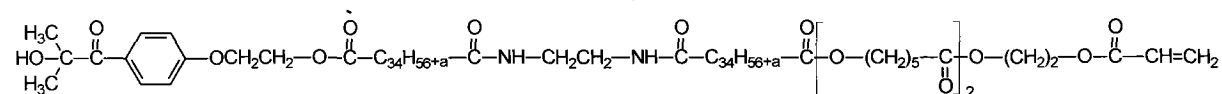
[0137] 其它详细内容可参见例如美国专利 7, 279, 587 和 7, 276, 614。

[0138] 在实施方案中,所述胶凝剂可包括式 (VI)、(VII) 或 (VIII) 中的一种或其混合物:

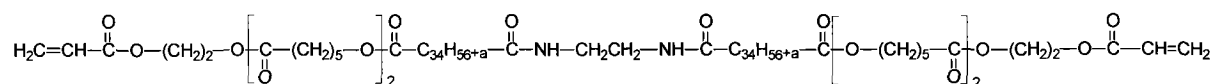
[0139]



(VI),



(VII), 和



(VIII)

[0140] 其中, $-\text{C}_{34}\text{H}_{56+a}-$ 代表一个可包含不饱和部分和环状基团的支链亚烷基基团,其中变量“a”指 0-12 的一个整数。

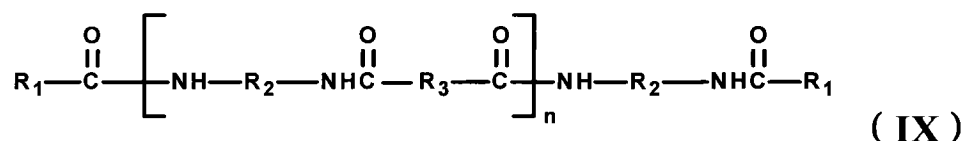
[0141] 所述胶凝剂可为一种复合胶凝剂,例如包含一种可固化环氧树脂和一种聚酰胺树脂的胶凝剂。合适的复合胶凝剂在共同转让的美国专利 7, 563, 489 中有描述,该专利申请的全部公开内容在此通过引证的方式纳入本文。

[0142] 在所述复合胶凝剂中的环氧树脂组分可为任意合适的含环氧基团的物质。所述含环氧基团的组分包括基于多酚的环氧树脂或基于多元醇的环氧树脂的二缩水甘油醚,或其混合物。也就是说,所述环氧树脂具有两个位于分子末端的环氧官能团。所述基于多酚的环氧树脂是一种具有不超过两个缩水甘油醚端基的双酚 A-共-表氯醇树脂。所述基于多元醇的环氧树脂可以是一种具有不超过两个缩水甘油醚端基的双丙甘醇-共-表氯醇树脂。合适的环氧树脂的重均分子量范围为约 200 至约 800 例如约 300 至约 700。市售可得来源的环氧树脂有,例如可购自 Dow Chemical Corp. 的基于双酚 A 的环氧树脂,如 DER383,或可购自 Dow Chemical Corp. 的基于双丙甘醇的树脂,如 DER736。可使用其他来源的来自天然来源的环氧基物质,诸如植物或动物来源的环氧化脂肪酸甘油三酯,例如环氧化亚麻籽油、菜籽

油等,或其混合物。也可使用衍生自植物油的环氧化合物如自 Arkema Inc., Philadelphia PA 购得的 VIKOFLEX 系列产品。所述环氧树脂组分因此通过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、烯丙基醚等官能化。例如,树脂的末端环氧基团在该化学反应中变为开环的,并且通过与(甲基)丙烯酸的酯化反应转变为(甲基)丙烯酸酯类的酯。

[0143] 作为所述环氧-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物质。所述聚酰胺由一种衍生自聚合的脂肪酸和多胺的聚酰胺树脂组成,或者由诸如聚酯-聚酰胺和聚醚-聚酰胺的聚酰胺的共聚物组成,所述聚合的脂肪酸例如自天然来源(例如棕榈油、菜籽油、蓖麻油等,包括其混合物)得到的那些或通常已知的由二聚 C-18 不饱和酸原料如油酸、亚油酸等制得的碳氢化合物“二聚酸”,所述多胺如二胺(例如亚烷基二胺诸如 DYTEK 系列二胺、乙二胺、聚(烷撑氧基)二胺等)。一种或多种聚酰胺树脂可用于胶凝剂的形成。市售可得来源的聚酰胺树脂包括,例如可购自 Cognis Corporation(前身为 Henkel Corp.) 的 VERSAMID 系列的聚酰胺,具体是 VERSAMID335、VERSAMID 338、VERSAMID 795 和 VERSAMID 963,所有这些均具有低的分子量和低的胺值。可使用 Arizona Chemical Company 的 SYLVAGEL 聚酰胺树脂,及其变体,包括聚醚-聚酰胺树脂。自 Arizona Chemical Company 购得的 SYLVAGEL 树脂的组成描述为具有下列通式 (IX) 的聚烷撑氧基二胺聚酰胺:

[0144]



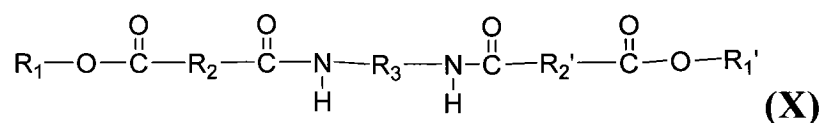
[0145] 其中 R_1 是一个具有至少十七个碳原子的烷基基团, R_2 包括一种聚烷撑氧基, R_3 包括一种 C-6 碳环基团,并且 n 是至少为 1 的整数。

[0146] 所述胶凝剂也可包含一种可固化聚酰胺-环氧丙烯酸酯组分和一种聚酰胺组分,例如在共同转让的美国专利 7,632,546 中公开的,该文献的全部公开内容通过引用纳入本文。所述可固化聚酰胺-环氧丙烯酸酯可通过包含至少一种官能团而可固化。例如,所述可固化聚酰胺-环氧丙烯酸酯是双官能的。所述一种或多种官能团,如一个或多个丙烯酸酯基团,可通过自由基引发而辐射固化,并能够使胶凝剂化学键合至固化的油墨载体上。一种市售可得的聚酰胺-环氧丙烯酸酯是 Cognis 的 PHOTOMER RM370。所述可固化聚酰胺-环氧丙烯酸酯也可选自以上针对由一种可固化环氧树脂和一种聚酰胺树脂组成的可固化复合胶凝剂所述的结构。

[0147] 所述油墨组合物可包括任意合适量的胶凝剂,如油墨重量的约 1% 至约 50%,或约 2% 至约 20%,或约 3% 至约 10%。

[0148] 所述胶凝剂可包含一种式 (X) 的化合物:

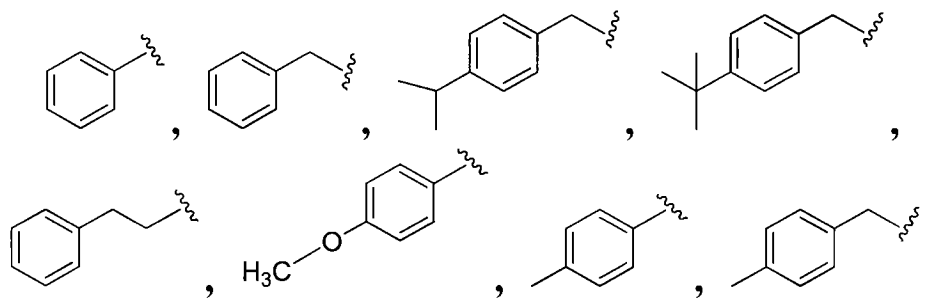
[0149]



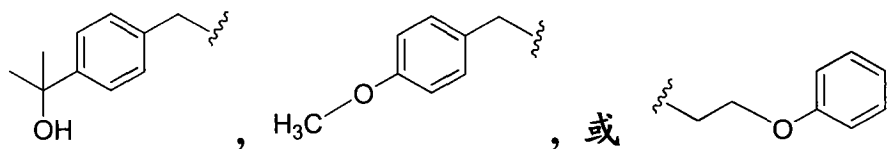
[0150] 其中:

[0151] R_1 和 R_1' 是相同的并且选自下列非反应性芳香基团:

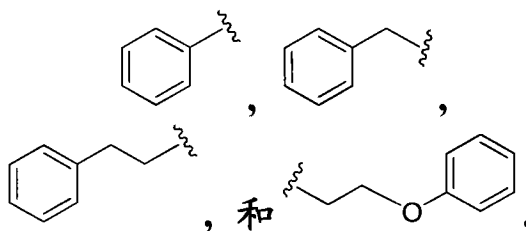
[0152]



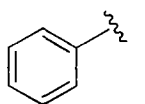
[0153]

[0154] 其中~表示 R_1 和 R_1' 基团的连接点。[0155] 在一些实施方案中, R_1 和 R_1' 是相同的并且选自下式:

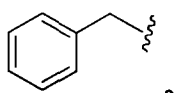
[0156]

[0157] 在一个具体的实施方案中, R_1 和 R_1' 各自为式

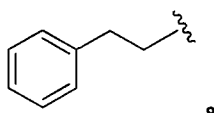
[0158]

[0159] 在另一个具体的实施方案中, R_1 和 R_1' 各自为式

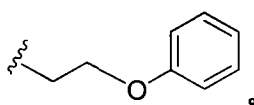
[0160]

[0161] 在另一个具体的实施方案中, R_1 和 R_1' 各自为式

[0162]

[0163] 在又一个具体的实施方案中, R_1 和 R_1' 各自为式

[0164]

[0165] R_2 和 R_2' 是相同的或不同的, 并且各自独立地选自:

[0166] (i) 具有约 2 至约 100 个碳原子的亚烷基基团, 例如至少约 2、4、6、8、10、12、14、16、18、20、22、24、26、28、30、32、34 或 36 个碳原子, 或不多于约 100 个, 或不多于约 60 个, 或

不多于约 50 个碳原子,或例如具有约 36 个碳原子,但数值也可以在这些范围之外;

[0167] (ii) 具有约 5 至约 100 个碳原子的亚芳基基团,例如至少约 5 或 6 个碳原子,或不多于约 100 个,或不多于约 60 个,或不多于约 50 个碳原子,但数值也可以在这些范围之外;

[0168] (iii) 具有约 6 至约 100 个碳原子的亚芳烷基基团,例如至少约 6 或 7 个碳原子,或不多于约 100,或不多于约 60 个,或不多于约 50 个碳原子,但数值也可以在这些范围之外;和

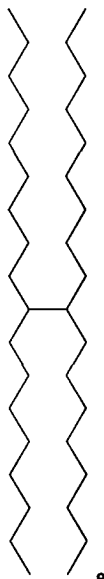
[0169] (iv) 具有约 6 至约 100 个碳原子的亚烷芳基基团,例如至少 6 或 7 个碳原子,或不多于约 100 个,或不多于约 60 个,或不多于约 50 个碳原子,但数值也可以在这些范围之外。

[0170] 在一些实施方案中, R_2 和 R_2' 均是亚烷基基团,其可为直链的或支链的、饱和的或不饱和的、环状的或非环状的,以及取代的亚烷基基团,并且杂原子可任选地存在于亚烷基基团中。在一些其他的实施方案中, R_2 和 R_2' 均是饱和的亚烷基基团。在其他实施方案中, R_2 和 R_2' 均是未取代的亚烷基基团。在一些实施方案中, R_2 和 R_2' 均具有下式

[0171] $-C_{34}H_{56+a}-$

[0172] 并且为可包括不饱和部分和环状基团的支链亚烷基基团,其中 a 为 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11 或 12 的一个整数。在一些其他实施方案中, R_2 和 R_2' 包括下式的异构体

[0173]



[0174] R_3 为:

[0175] (i) 一个具有约 2 至约 80 个碳原子的亚烷基基团,例如至少约 2 个碳原子,或不多于约 80、60、50 或 36 个碳原子,但是碳原子的数目可以在这些范围之外;

[0176] (ii) 一个具有约 2 至约 50 个碳原子的亚芳基基团,例如约 2 个碳原子,或具有不多于约 5 或 6 个碳原子,或不多于约 50、25 或 18 个碳原子,但是碳原子的数目可以在这些范围之外;

[0177] (iii) 一个具有约 6 至约 50 个碳原子的亚芳烷基基团,例如至少约 6 或 7 个碳原子,或不多于约 50、36 或 18 个碳原子,但是碳原子的数目可以在这些范围之外;或

[0178] (iv) 一个具有约 6 至约 50 个碳原子的亚烷芳基基团,例如至少约 6 或 7 个碳原子,或不多于约 50、36 或 18 个碳原子,但是碳原子的数目可以在这些范围之外。

[0179] 在一些实施方案中, R_3 为一个直链的或支链的亚烷基基团, 其可为饱和的或不饱和的、取代的或未取代的亚烷基基团, 并且其中杂原子可任选存在于亚烷基基团中。在一个具体实施方案中, R_3 为一个亚乙基基团

[0180] $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

[0181] 在其中 R_1 和 R_1' 为对胶凝剂化合物的两端封端的单一物质的实施方案中, 提供的是一种单一凝剂产物而非混合物, 因此排除了复杂的反应后纯化和处理的需要。用相同的芳香族的封端分子官能化的胶凝剂组合物提供增强的光谱传递和胶凝性质, 例如相比于之前的胶凝化合物降低的紫外吸光度、更高的热稳定性、和更高的最终粘度。

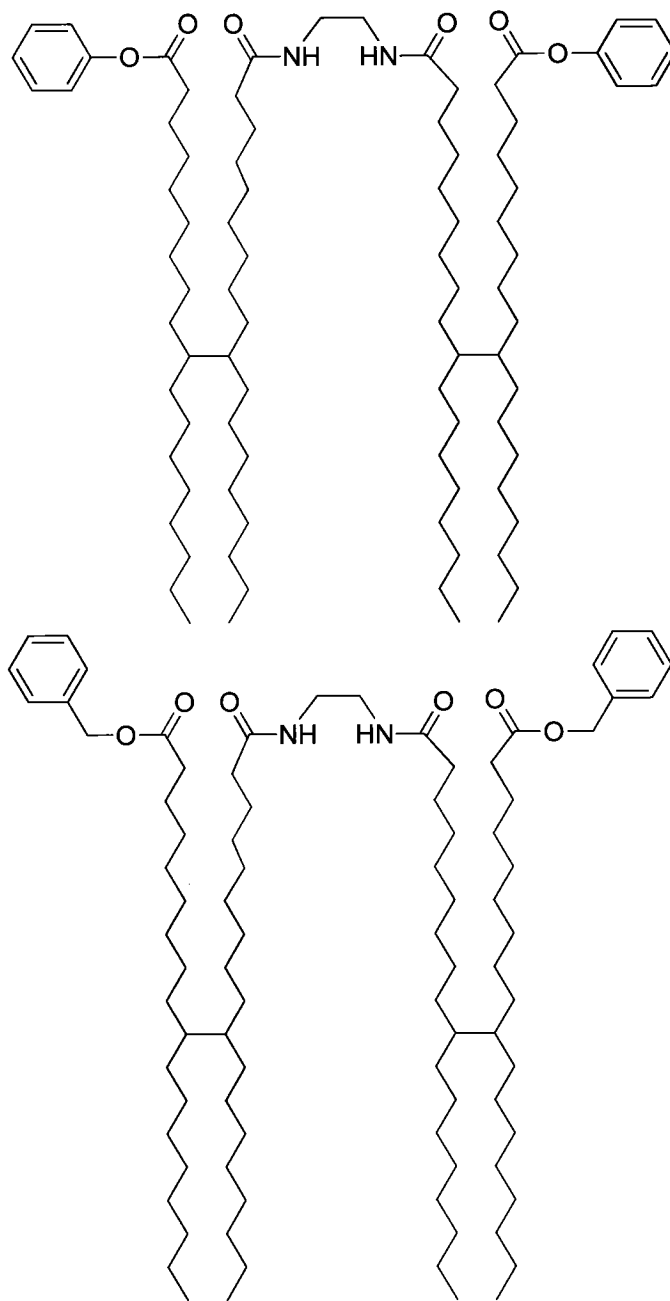
[0182] 芳香族分子封端的胶凝剂化合物具有降低的紫外吸光度, 这使得用该胶凝剂制得的相变油墨能够更有效地紫外固化。在某些实施方案中, 本文中的所述胶凝剂化合物在波长为约 230 至约 400 纳米时提供约 0 至约 0.8、或约 0 至约 0.7、或约 0 至约 0.6 的吸光度。

[0183] 在 R_1 和 R_1' 是相同的不反应封端分子的实施方案中, 生成的胶凝剂化合物具有高的热稳定性。关于热稳定性, 将一种常规胶凝剂在炉中 85°C 加热过夜生成一种不完全溶解于单体中的产物。在本文的实施方案中, 具有芳香族的封端官能团的胶凝剂在炉中 85°C 时至少约 8 周是稳定的, 并且所述物质易溶解于单体中。本文使用的“稳定的”意指胶凝物质不存在交联或分解, 并且它仍完全溶解于单体中。使用单一的封端物质导致具有更少副产物的更洁净的产物合成。

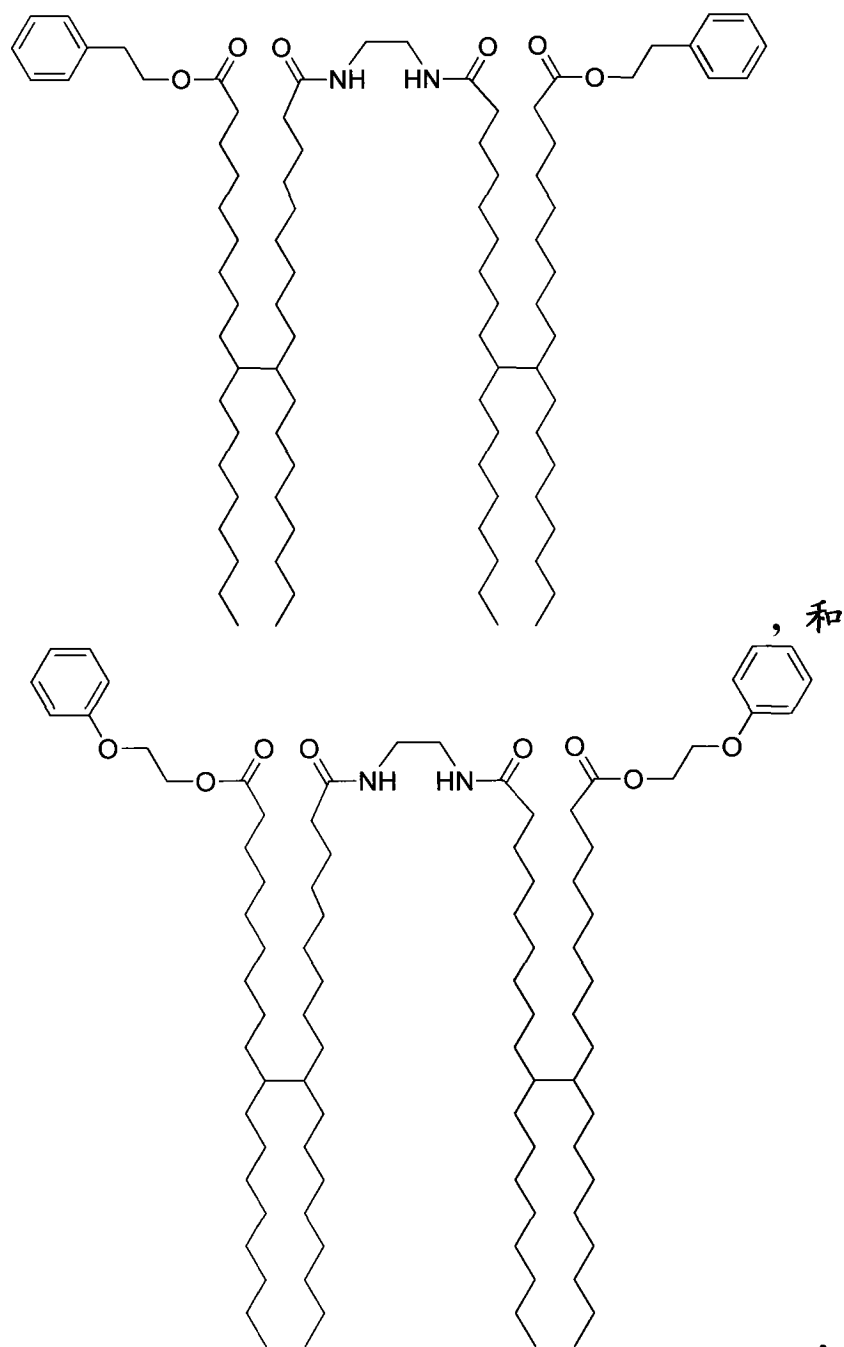
[0184] 在某些实施方案中, 本文中的化合物在温度为约 10 至约 50°C 时提供约 10^4 厘泊 (cps) 至约 10^8 厘泊 (cps)、或约 10^5 cps 至约 10^7 cps、或约 10^5 cps 至约 10^6 cps 的复数粘度。

[0185] 具体的胶凝剂化合物可为下列式之一：

[0186]

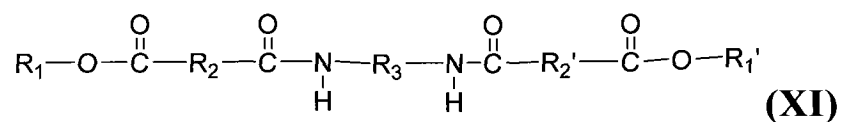


[0187]



[0188] 所述胶凝剂可包含式 (XI) 的化合物：

[0189]



[0190] 其中 R_2 、 R_2' 和 R_3 如上针对式 (X) 所述, 并且 R_1 和 R_1' 可以是相同的或不同的, 并且各自彼此独立为：

[0191] (i) 一个其中具有至少一个烯键式不饱和部分并具有至少约 2、3 或 4 个碳原子, 或不多于 100、60 或 30 个碳原子的烷基, 但是碳原子的数目可以在这些范围之外；

[0192] (ii) 一个其中具有至少一个烯键式不饱和部分, 并具有约 6 至约 100 个碳原子, 例如至少约 6 或 7 个碳原子, 或不多于约 100、60 或 30 个碳原子的芳烷基基团, 但是碳原子的

数目可以在这些范围之外；

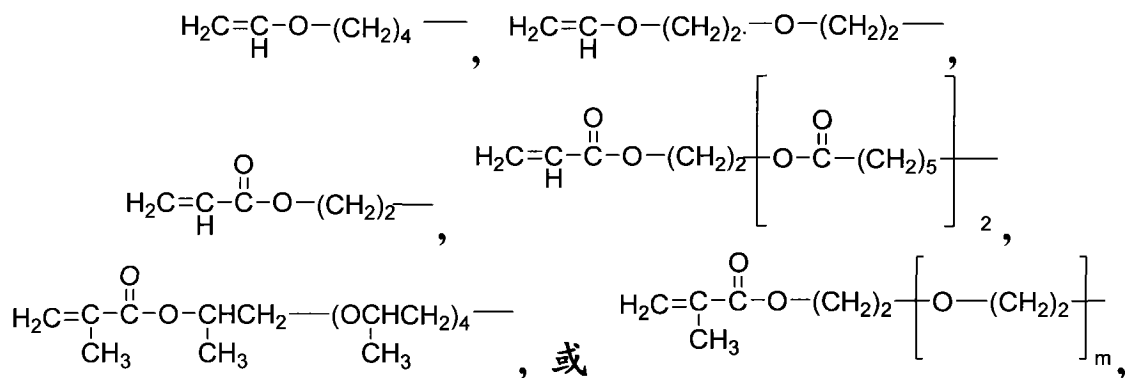
[0193] (iii) 一个其中具有至少一个烯键式不饱和部分，具有约 6 至约 100 个碳原子，例如至少约 6 或 7 个碳原子，或不多于约 100、60 或 30 个碳原子的烷芳基基团，但是碳原子的数目可以在这些范围之外，例如甲苯基等；或

[0194] (iv) 一个不反应的芳香族基团；

[0195] 条件为 R_1 和 R_1' 的至少一个为非反应性的芳香族基团，并且 R_1 和 R_1' 都不是光敏引发剂基团。

[0196] R_1 和 R_1' 之一可选自下式：

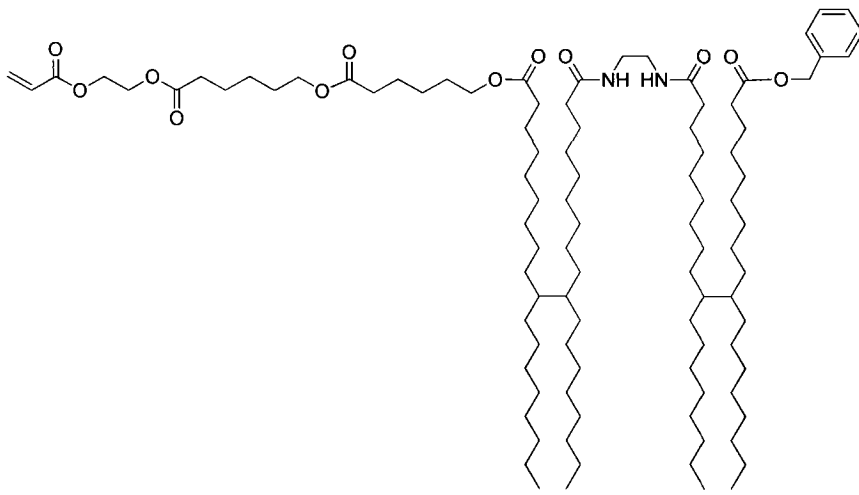
[0197]



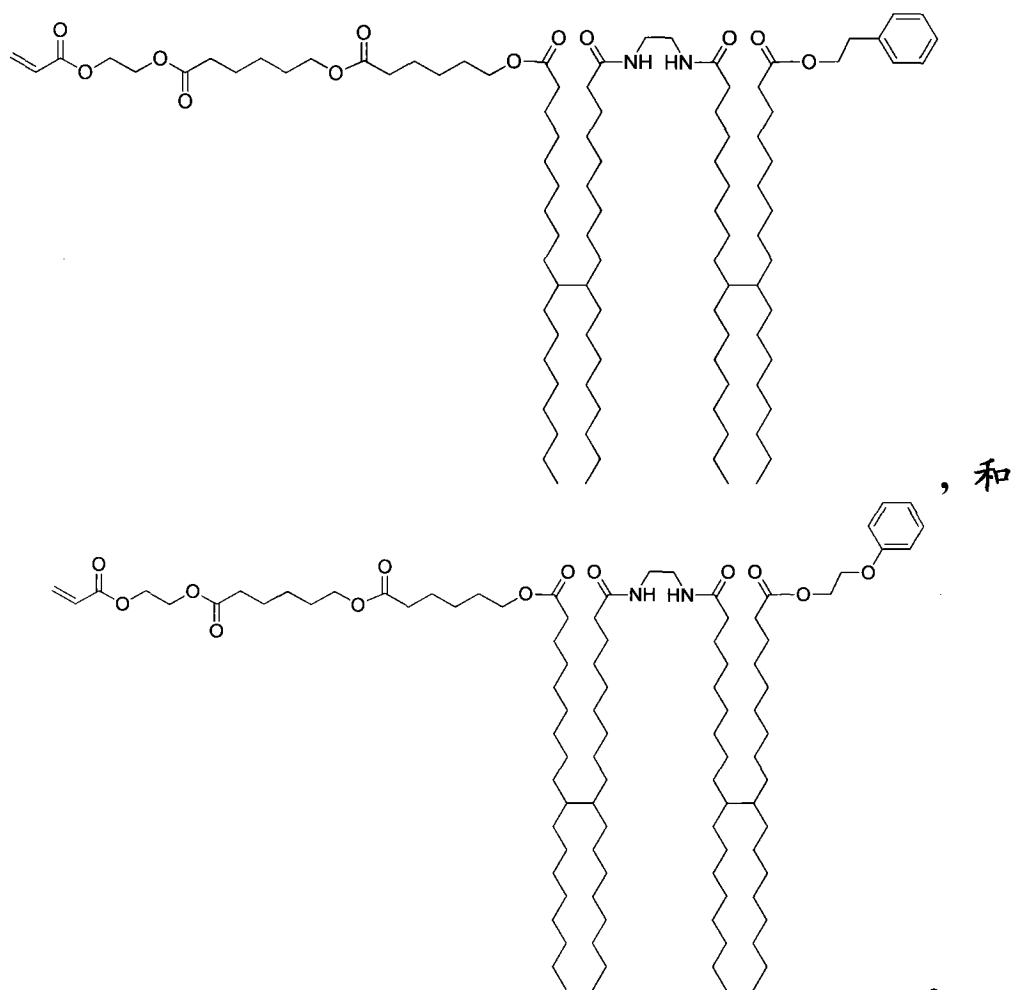
[0198] 其中“m”是一个表示 $\text{O}-(\text{CH}_2)_2$ 重复单元的数目的整数。变量“m”可为一个 1 至 10 的整数，或“m”可为一个大于 10 的整数。

[0199] 合适的胶凝剂化合物的具体实例包括下式：

[0200]

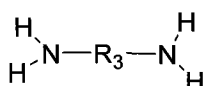


[0201]



[0202] 本文中公开的化合物可以通过任何需要的或有效的方法制备。例如,在一个具体的实施方案中,约 2 摩尔当量的式 $\text{HOOC-R}_2\text{-COOH}$ 的二酸,和约 1 摩尔当量的以下式的二胺

[0203]



[0204] 可以通过使用一种偶联剂例如 1,3- 二环己基碳二亚胺 (DCC) 在一种催化剂例如 4- 二甲氨基吡啶 (DMAP) 的存在下和一种溶剂例如二氯甲烷 (CH_2Cl_2) 的存在下在降低的温度时反应接着最终升温至约室温以生成一种有机酰胺中间体。

[0205] 二酸和二胺的量可以以任意需要的或有效的相对量存在,例如每 1 摩尔的二胺至少约 1.75 摩尔的二酸,或每 1 摩尔的二胺至少约 2 摩尔的二酸,或每约 1 摩尔的二胺不多于约 2.5 摩尔的二酸,或每 1 摩尔的二胺不多于约 2.3 摩尔的二酸,或每 1 摩尔的二胺不多于约 2.1 摩尔的二酸,但是相对量可以在这些范围之外。

[0206] 在一个实施方案中,可向所得的包含有机酰胺中间体的反应混合物中加入约两摩尔当量的具有式 $\text{R}_1\text{-OH}$ 的相同芳香族封端分子。在另一个实施方案中,可向所得的包含有机酰胺中间体的反应混合物中加入约一摩尔当量的第一封端分子和约一摩尔当量的第二封端分子,第一封端分子为如本文中描述的具有式 $\text{R}_1\text{-OH}$ 的芳香醇,第二封端分子为如本文中描述的具有至少一个烯键式不饱和部分的烷基基团、具有至少一个烯键式不饱和部分的芳烷基基团、或具有至少一个烯键式不饱和部分的烷芳基基团。在一个具体的实施方案中,

所述第二封端分子为己内酯丙烯酸酯。

[0207] 所述有机酰胺中间体和芳香醇可以任意需要的或有效的相对量存在。例如, R_1 和 R_1' 相同并且包含一种芳香醇时, 在一个实施方案中, 每 1 摩尔的有机酰胺中间体至少约 1.75 摩尔的芳香醇, 或每 1 摩尔的有机酰胺中间体至少约 2 摩尔的芳香醇, 或每 1 摩尔的有机酰胺中间体至少约 2.25 摩尔的芳香醇, 或每 1 摩尔的有机酰胺中间体不多于约 3 摩尔的芳香醇, 或每 1 摩尔的有机酰胺中间体不多于约 2.75 摩尔的芳香醇, 或每 1 摩尔的有机酰胺中间体不多于约 2.5 摩尔的芳香醇, 但是相对量可以在这些范围之外。当 R_1 和 R_1' 是两种不同的物质时, 在实施方案中 R_1 和 R_1' 结合的总量为每 1 摩尔有机酰胺中间体至少约 1.75、2、2.25 摩尔, 或不多于约 2.75 摩尔或不多于约 2.5 摩尔 (R_1 和 R_1' 的结合总量), 但相对量可以在这些范围之外。

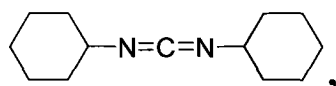
[0208] 所述组分可如下所述依次混合在一起并可使用一锅法反应 (onepot reaction)。例如, 熔融的有机酰胺中间体可以加入装有磁力搅拌棒的 1 升圆底烧瓶中, 接着在搅拌下加入二氯甲烷溶剂直至有机酰胺中间体完全溶解形成澄清的金色溶液。可加入一种催化剂例如 DMAP, 接着加入一种偶联剂例如 DCC。

[0209] 其次, 在一个实施方案中, 单一种类的封端分子可加入含有机酰胺中间体的反应混合物中。或者, 在另一个实施方案中, 第一种类的封端分子芳香醇和不同于所述芳香醇的第二种类的封端分子可以同时加入反应混合物中。

[0210] 含有机酰胺中间体或 / 和单一封端组分或混合的封端组分的反应混合物可以在室温下搅拌过夜。所述反应内容物可随后过滤移除 N,N'-二环己基脲 (DCHU) 副产物。所述滤液可在旋转蒸发仪上浓缩形成金色类凝胶的固体酰胺胶凝剂。所述固体残留物可以在真空烘箱中干燥 (例如在约 90°C 持续约 2 小时) 以便从酰胺胶凝剂中移除残留溶剂。

[0211] 合适的偶联剂包括: 以下式的 1,3-二环己基碳二亚胺 (DCC)

[0212]

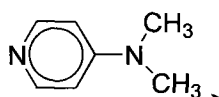


[0213] 1-(3-(二甲氨基)丙基)-3-乙基碳二亚胺 HCl (EDC1)、N,N'-羰基二咪唑、甲基-p-甲苯磺酸 N-环己基-N'-(2-吗啉乙基)-碳二亚胺酯、(苯并三唑-1-基氧基)三(二甲基氨基)膦六氟磷酸盐 (BOP)、(o-苯并三唑-1-基)-N,N,N',N'-双(四亚甲基(六氟磷酸铯 (HBTU)、双(2-氧-3-噁唑烷基)膦酰氯 (BOP-Cl)、(1H-1,2,3-苯并三唑-1-基氧基)三(吡咯烷)膦六氟磷酸盐 (PyBOP) 等, 及其混合物和结合物。

[0214] 所述偶联剂和二酸可以任意需要的或有效的相对量存在。所述偶联剂和二酸可存在的量为每 1 摩尔二酸至少约 1.8 摩尔偶联剂, 或每 1 摩尔二酸至少约 1.9 摩尔偶联剂, 或每 1 摩尔二酸至少约 2 摩尔偶联剂, 或每 1 摩尔二酸不多于约 2.75 摩尔偶联剂, 或每 1 摩尔二酸不多于约 2.5 摩尔偶联剂, 或每 1 摩尔二酸不多于约 2.2 摩尔偶联剂, 但所述相对量可以在这些范围之外。

[0215] 合适的催化剂的实例包括下式的 4-二甲氨基吡啶 (DMAP)

[0216]



[0217] 三乙胺、1,8-二氮杂双环(4a.4.)十一碳-7-烯(DBU)等,及其混合物和结合物。

[0218] 所述催化剂和二酸以任意需要的或有效的相对量存在。所述催化剂和二酸可存在的量为每1摩尔二酸至少约0.05摩尔催化剂,或每1摩尔二酸至少约0.1摩尔催化剂,或每1摩尔二酸至少约0.2摩尔催化剂,或每1摩尔二酸不多于约1摩尔催化剂,或每1摩尔二酸不多于约0.8摩尔催化剂,或每1摩尔二酸不多于约0.5摩尔催化剂,但所述相对量可在这些范围之外。

[0219] 可使用任意需要的或有效的溶剂。合适的溶剂的实例包括二氯甲烷、四氢呋喃、甲基乙基酮、甲苯、二甲基甲酰胺、乙醚、己烷、乙酸乙酯等,及其混合物和结合物。

[0220] 所述溶剂可以任意需要的或有效的量存在,例如以每毫摩尔二酸至少约10毫升的溶剂量,或每毫摩尔二酸至少约15毫升的溶剂量,或每毫摩尔二酸至少约20毫升的溶剂量,或每毫摩尔二酸不多于约50毫升的溶剂量,或每毫摩尔二酸不多于约40毫升的溶剂量,或每毫摩尔二酸不多于约30毫升的溶剂量,但所述溶剂量可以在这些范围之外。

[0221] 所述二酸、二胺和偶联剂之间的反应可以在任意需要的或有效的温度实施,例如至少约0℃至不高于约50℃,或约5℃至约40℃,或约15℃至约30℃,但是所述温度可以在这些范围之外。

[0222] 所生成的胺封端的二胺中间体和另外的二酸之间的随后反应可在任意需要的或有效的温度实施,例如至少约0℃至不多于约50℃,或约5℃至约40℃,或约15℃至约30℃,但是所述温度可以在这些范围之外。

[0223] 所生成的有机酰胺中间体和芳香醇之间的随后反应可在任意需要的或有效的温度实施,例如至少约15℃至不多于约40℃,或约20℃至约35℃,或约25℃至约30℃,但是所述温度可以在这些范围之外。

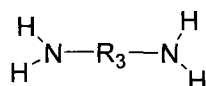
[0224] 所述二酸和二胺之间的反应可实施任意需要的或有效的时间段,例如约2至约5小时,但是所述时间段可以在这个范围之外。

[0225] 所述有机酰胺中间体与芳香醇、或与芳香醇和第二封端分子的混合物的反应可实施任意需要的或有效的时间段,例如约1.5小时至约12小时,或约2至约5小时,或约2.5至约4小时,但是所述时间段可以在这些范围之外。

[0226] 反应完成后,所述产物可以通过任意需要的或有效的方法处理,例如过滤任何固体副产物或用水洗涤溶液,依所使用的偶联剂而定。所述溶剂可以通过旋转蒸发移除。如果需要,所述产物可以通过用丙酮洗涤来纯化并在真空烘箱中干燥。

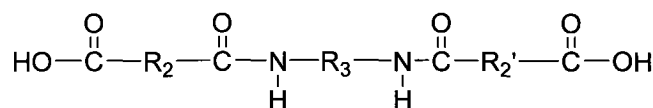
[0227] 本文中公开的化合物也可通过首先将约n+1摩尔当量的式 $\text{HOOC-R}_2\text{-COOH}$ 的二酸和约n摩尔当量的下式的二胺在纯净的条件下(即没有溶剂)在升高的温度进行反应,

[0228]



[0229] 同时自反应混合物中移除水分以形成下式的酸封端的低聚酰胺:

[0230]

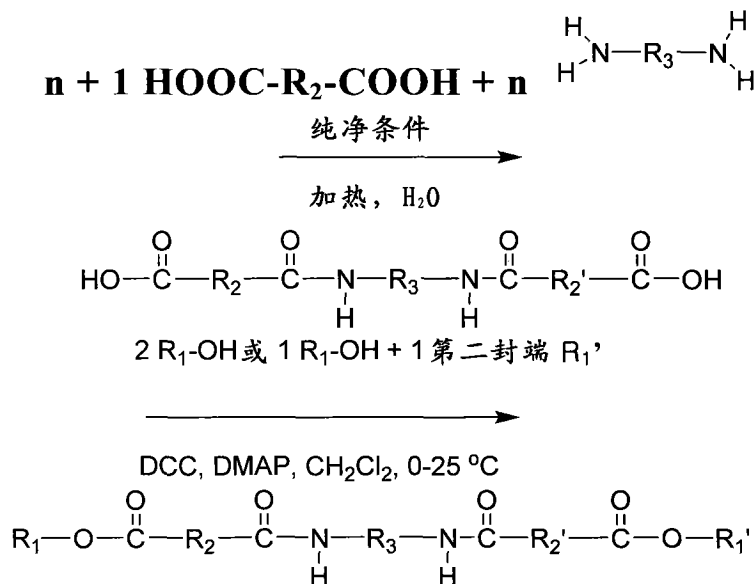


[0231] 此后,使所形成的酸封端的低聚酰胺与约2摩尔当量的式 $\text{R}_1\text{-OH}$ 的芳香醇反应或

使所形成的酸封端的有机酰胺与约 1 摩尔当量的式 R_1-OH 的芳香醇和约 1 摩尔当量的第二封端分子（其为具有至少一个烯键式不饱和部分的烷基基团、具有至少一个烯键式不饱和部分的芳烷基基团、具有至少一个烯键式不饱和部分的烷芳基基团，如本文所述）反应，通过使用一种偶联剂例如 DCC 在一种催化剂例如 DMAP 的存在下在一种溶剂例如二氯甲烷的存在下在降低的温度进行。

[0232] 所述反应如下进行：

[0233]



[0234] 水分可以自二酸和二胺的反应混合物中通过任意需要的或有效的方法移除，例如通过 Dean-Stark 阱、分子筛或其他干燥剂等。二酸和二胺之间的反应一般是纯净进行，即没有溶剂的情况下。二酸和二胺之间的反应可以在任意需要的有效的温度时实施，例如约 130°C 至约 180°C ，或约 140°C 至约 175°C ，或约 155°C 至约 165°C ，但是所述温度可以在这些范围之外。二酸和二胺之间的反应可以实施任意需要的或有效的时间段，例如约 2 至约 5 小时，或约 2.5 至约 4.5 小时，或约 3 至约 4 小时，但是所述时间段可以在这些范围之外。

[0235] 此后，所述酸封端的有机酰胺中间体和所述芳香醇（或芳香醇和第二封端组分的混合物）是在一种偶联剂和一种催化剂存在下反应。合适的偶联剂包括上述那些，例如 DCC。合适的催化剂包括上述那些，例如 DMAP。

[0236] 所述酸封端的有机酰胺中间体和芳香醇（或芳香醇和第二封端分子的结合总量）可以任意需要的或有效的相对量存在，在实施方案中每 1 摩尔有机酰胺中间体至少 2 摩尔芳香醇，或每 1 摩尔有机酰胺中间体不多于约 2.75 摩尔芳香醇，但是所述相对量可以在这些范围之外。

[0237] 所述酸封端的有机酰胺中间体和偶联剂可以任意需要的或有效的相对量存在，在实施方案中每 1 摩尔有机酰胺中间体至少约 1.8 摩尔的偶联剂，或每 1 摩尔有机酰胺中间体不多于约 3 摩尔的偶联剂，但是所述相对量可以在这些范围之外。

[0238] 所述催化剂和有机酰胺中间体可以任意需要的或有效的相对量存在，在实施方案中每 1 摩尔有机酰胺中间体至少约 0.05 摩尔的催化剂，或每 1 摩尔有机酰胺中间体不多于约 0.8 摩尔的催化剂，虽然所述相对量可以在这些范围之外。

[0239] 可使用任意需要的或有效的溶剂包括上述溶剂。所述溶剂可以任意需要的或有效

的相对量存在,在实施方案中每克有机酰胺中间体至少约 20 毫升溶剂,或每克有机酰胺中间体不多于约 100 毫升溶剂,但是所述溶剂量可以在这些范围之外。所述有机酰胺中间体、芳香醇(或芳香醇和第二封端组分)、和偶联剂之间的反应可以在任意需要的或有效的温度实施,例如至少约 15℃至约 50℃,或约 20℃至约 40℃,或约 25℃至约 35℃,但是所述温度可以在这些范围之外。

[0240] 所述酸封端的有机酰胺中间体、芳香醇(或芳香醇和第二封端组分)之间的反应可以实施任意需要的或有效的时段,例如约 2 小时至约 12 小时,或约 2 至约 5 小时,或约 2.5 至约 4 小时,但是所述时段可以在这些范围之外。

[0241] 反应完成后,产物可以通过任意需要的或有效的方法处理,例如过滤任何固体副产物或用水洗涤溶液,依所使用的偶联剂而定。所述溶剂可以通过旋转蒸发移除。如果需要,所述产物可以通过用丙酮洗涤纯化并在真空烘箱中干燥。

[0242] 由此制备的许多化合物当存在于溶液中时可以具有类凝胶行为。本发明的化合物可以溶解于其中的物质的实例包括可固化单体例如丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯(如购自 Sartomer 的 SR-9003®)。“类凝胶行为”指化合物在一个较窄的温度范围内发生较为急剧的粘度增加。本文公开的一些化合物在至少约 5℃,至少约 10℃或至少约 30℃的温度范围内发生至少约 10^3 厘泊,至少约 10^5 厘泊或至少约 10^6 厘泊的粘度变化,但是所述粘度变化和所述温度范围可以在这些范围之外,并且不在这些范围内发生变化的化合物也包括在本发明中。

[0243] 形成凝胶的蜡

[0244] 所述辐射-固化凝胶油墨包括至少一种形成凝胶的蜡或两种或更多种形成凝胶的蜡的混合物。

[0245] 可使用任何合适的形成凝胶的蜡。所述形成凝胶的蜡也可称作一种“吸收油”或“保留油”的蜡。合适的蜡包括能够减少和/或消除脱水收缩并改进最终的油墨组合物的均匀性的那些。这些蜡可实现此作用而不会不利地影响所需的凝胶油墨性质。所述蜡通过与至少一种油墨组分例如与所述单体形成一种凝胶而减少脱水收缩并改进均匀性。不受科学理论的限制,认为所述蜡作为一种粘合剂与所述单体形成凝胶。蜂蜡及其衍生物由于其与油脂形成凝胶的能力而己知,并用于美容产业中。通常存在于蜡中的非蜡化合物例如植物甾醇类、脂肪酸等可以作为允许混合和稳定非极性液体例如油脂的乳化剂起作用。

[0246] 合适的蜡包括合成的和天然的蜡。示例性的合成蜡包括 Kester 蜡,其可通过用合成脂肪醇使天然脂肪酸酯化获得。Kester 蜡的实例包括 K-24(一种低分子量的非常纯的单酯)、K-385、K-48、K-56、K-59、K-62、K-64、K-72(一种高分子量的二聚酸酯 K-82D,合成硬蜡,高熔点蜂蜡 K-82H 和羟基聚酯蜡 K-82P),所有均获自 KosterKuenen。示例性天然蜡包括蜂蜡、小烛树蜡(candelilla wax)、日本蜡(Japan wax)和巴西棕榈蜡(carnauba wax)。大量天然蜡在 kosterkeunen.com 列举。

[0247] 可对所述蜡进行化学改性。例如,所述蜡可为聚甘油酯改性的或聚乙二醇改性的。术语“化学改性的蜡”指已经用亲水官能团官能化的天然的或合成的蜡。所述化学改性的蜡可通过使具有羧酸基团的天然的或合成的蜡与一元醇、二元醇或多元醇或烷氧基化醇、 C_2 - C_4 亚烷基二醇等反应形成。所述化学改性的蜡可为与乙氧基化醇例如聚乙二醇(PEG)反应的具有羧酸基团的天然蜡。示例性蜡包括与聚乙二醇反应的天然的或合成的蜡,其中

重复乙撑氧基团的数目范围为约 2 至 100。所述蜡包括 PEG- 酯化的蜂蜡、PEG- 酯化的小烛树蜡、PEG- 酯化的巴西棕榈蜡、PEG- 酯化的羊毛脂、PEG- 酯化的鲸蜡、PEG- 酯化的虫胶、PEG- 酯化的蜡果杨梅蜡和 PEG- 酯化的甘蔗蜡。PEG-8 蜂蜡可以商品名“**APIFIL®**”获自 GattefosséCanada Inc. (Toronto, Canada)。聚甘油酯改性的蜂蜡可以 Cera Bellina PG-3 获自 KosterKeunen Corporation。在一个实施方案中使用聚甘油酯改性的蜂蜡,所述蜡与例如丙烯酸酯单体(例如 SR9003)形成凝胶。

[0248] 所述油墨组合物可以任何合适的量包括所述形成凝胶的蜡,例如油墨的约 0.1 至约 30 重量%,例如约 0.5 至约 20 重量%,或约 0.5 至 15 重量%。

[0249] 非胶凝可固化蜡

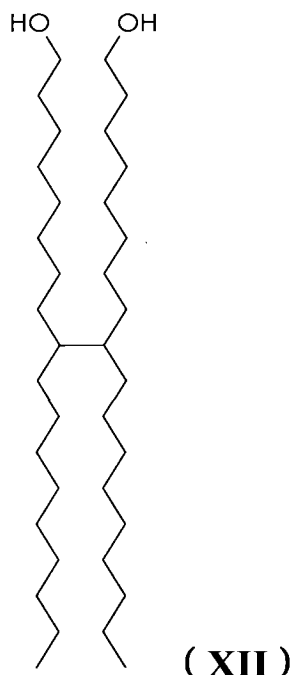
[0250] 所述油墨组合物可任选包括至少一种可固化蜡。所述蜡在室温下(25℃)可为固体。包含蜡可促进油墨组合物的粘度随着组合物自施用温度冷却而增加。

[0251] 可固化蜡可以是可与其它组分混溶并且会与可固化单体聚合以形成聚合物的任意蜡组分。术语“蜡”包括例如通常被称为蜡的各种天然物质、改性的天然物质和合成物质中的任何物质。

[0252] 可固化蜡的合适实例包括包含可固化基团或用可固化基团官能化的蜡。所述可固化基团可包括,例如一种丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、烯烃、烯丙基醚、环氧化物、氧杂环丁烷等。所述蜡可以通过一种带有可转化成羧酸或羟基的官能团的蜡(如聚乙烯蜡)的反应合成。本文所述的可固化蜡可用以上一种或多种可固化单体固化。

[0253] 可用一种可固化基团官能化的羟基封端的聚乙烯蜡的合适实例包括结构式为 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2\text{OH}$ 的碳链的混合物,其中存在平均链长可为约 16 至约 50 的不同链长 n 的混合物以及具有类似的平均链长的线性低分子量聚乙烯。所述蜡的合适实例包括 UNILIN 系列物质诸如 UNILIN 350、UNILIN 425、UNILIN 550 和 UNILIN 700,其 M_n 分别近似地等于 375,460,550 和 700g/mol。所有这些蜡均可购自 Baker-Petrolite。以 2,2-二烷基-1-乙醇为特征的 Guerbet 醇也是合适的化合物。示例性的 Guerbet 醇包括含约 16 至约 36 个碳原子的那些,其大多数可购自 Jarchem Industries Inc., Newark, NJ, PRIPOL2033。例如,可使用 C-36 二聚体二醇混合物,包括式 (XII) 的异构体

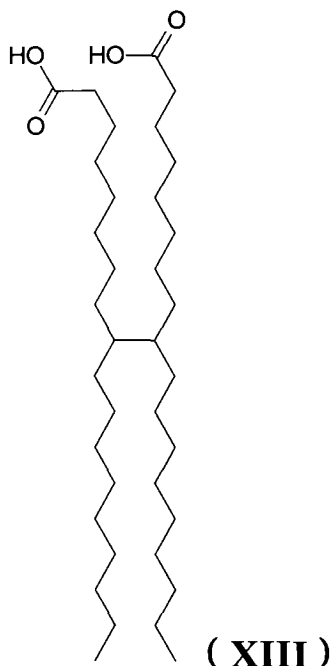
[0254]



[0255] 以及其他可包括不饱和基团和环状基团的支链异构体,可购自 Uniqema, New Castle, DE。关于这类 C_{36} 二聚体二醇的其它信息公开于例如 " Dimer Acids, " Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 8, 4th Ed. (1992), 223-237, 其公开内容通过引证的方式完全纳入本文。所述醇可以与带有 UV 可固化部分的羧酸反应形成活性酯。所述酸的实例包括丙烯酸和甲基丙烯酸,其可购自 Sigma-Aldrich Co。

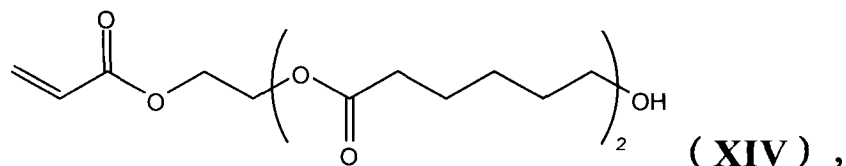
[0256] 可用可固化基团官能化的羧酸封端的聚乙烯蜡的合适实例包括结构式为 $CH_3-(CH_2)_n-COOH$ 的碳链的混合物,其中存在平均链长为约 16 至约 50 的不同链长 n 的混合物以及具有类似的平均链长的线性低分子量聚乙烯。所述蜡的合适实例包括但不限于, UNICID 350、UNICID 425、UNICID 550 和 UNICID 700, 其 M_n 分别近似等于 390、475、565 和 720g/mol。其他合适的蜡具有结构式 $CH_3-(CH_2)_n-COOH$, 如 $n = 14$ 的十六烷酸或棕榈酸、 $n = 15$ 的十七烷酸、 $n = 16$ 的十八烷酸或硬脂酸、 $n = 18$ 的二十烷酸或花生酸、 $n = 20$ 的二十二烷酸或山萆酸、 $n = 22$ 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~~酸~~酸、 $n = 32$ 的三十四烷酸或格地酸 (geddic acid)、 $n = 33$ 的三十五烷酸或三十六烷酸。格尔伯特酸,特征为 2,2-二烷基乙酸,也是合适的化合物。示例性的格尔伯特酸包括含约 16 至约 36 个碳原子的那些,其大多数可购自 Jarchem Industries Inc., Newark, NJ., PRIPOL 1009。例如,也可使用 C-36 二聚酸混合物,包括下式 (XIII) 的异构体

[0257]



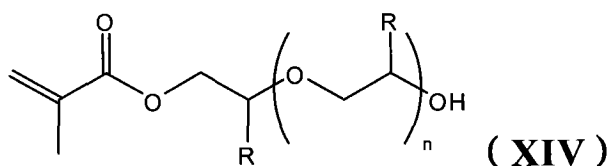
[0258] 以及其他可包括不饱和部分和环状基团的支链异构体,可购自 Uniqema, New Castle, DE。关于这类 C_{36} 二聚酸的信息公开于例如 " Dimer Acids, " Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 8, 4th Ed. (1992), 223-237。所述羧酸可以与带有 UV 可固化部分的醇反应形成活性酯。所述醇的实例包括但不限于 Sigma-Aldrich Co. 的 2-烯丙氧基乙醇 (式 (XIV) 和 (XV)) ;

[0259]



[0260] Sartomer Company, Inc. 的 SR495B ;

[0261]



[0262] Sartomer Company, Inc. 的 CD572 ($R = H, n = 10$) 和 SR604 ($R = Me, n = 4$) 。

[0263] 所述可固化蜡可以例如油墨重量的约 0.1% 至约 30%, 比如约 0.5% 至约 20% 或约 0.5% 至 15% 的量包括在组合物中。

[0264] 引发剂

[0265] 所述辐射 - 固化凝胶油墨包括一种引发剂,例如一种光敏引发剂,用于辅助油墨的固化。可使用一种吸收辐射 (例如 UV 光辐射) 以引发油墨可固化组分的固化的光敏引发剂。含丙烯酸酯基团的油墨组合物或含聚酰胺的油墨可包括诸如二苯甲酮类、苯偶姻醚类、苯偶酰缩酮类、 α -羟基烷基苯基酮、 α -烷氧基烷基苯基酮、 α -氨基烷基苯基酮和酰基膦等光敏引发剂,它们以 IRGACURE 和 DAROCUR 商品名市售 (可购自 Ciba)。合适的光敏引发剂的具体实例包括 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦 (以 BASF LUCIRIN TPO 购得) ;2,

4,6-三甲基苯甲酰基乙氧基苯基氧化膦(以BASF LUCIRIN TPO-L购得);双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦(以Ciba IRGACURE 819购得)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(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(以Ciba IRGACURE 2959购得);2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)丁酮-1(以Ciba IRGACURE 369购得);2-羟基-1-(4-(4-(2-羟基-2-甲基丙酰基)苄基)苯基)-2-甲基丙-1-酮(以Ciba IRGACURE 127购得);2-二甲基氨基-2-(4-甲基苄基)-1-(4-吗啉-4-基苯基)-丁酮(以Ciba IRGACURE 379购得);二茂钛(titanocenes);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;二苄基-(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦;2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基次膦酸乙酯;寡聚(2-羟基-2-甲基-1-(4-(1-甲基乙基)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。还可使用胺增效剂。胺增效剂为向光敏引发剂贡献氢原子并因此形成引发聚合反应的自由基的共引发剂(胺增效剂也可以消耗溶解在油墨中的氧——因为氧抑制自由基聚合反应,因此其消耗会增加聚合反应的速度)。示例性的胺增效剂包括例如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。上述所列并非穷举,可以使用任何已知的暴露在需要的辐射波长如UV光下时引发自由基反应的光敏引发剂而不受限制。

[0266] 所述光敏引发剂可吸收约200至约420nm波长的辐射以便引发固化,但是,也可使用吸收更长波长的辐射的引发剂,如吸收最高达560nm的二茂钛。

[0267] 包含在油墨组合物中的引发剂的总量可为,例如油墨组合物重量的约0.5至约15%,如约1至约10%。

[0268] 着色剂

[0269] 所述辐射-固化凝胶油墨可包含一种任选的着色剂或两种或更多种着色剂的混合物。本文使用的术语“着色剂”包括颜料、染料、染料的混合物、颜料的混合物、染料和颜料的混合物等。为简单起见,本文中使用的术语“着色剂”意指包含所述着色剂、染料、颜料和混合物,除非指定为一种特定颜料或其他着色剂组分。所述着色剂可赋予所述油墨组合物的颜色有例如黑色、青色、品红、黄色、红色、绿色、蓝色、棕色、橙色或紫色。

[0270] 示例性着色剂包括Violet 5100和5890(BASF)、NormandyMagenta RD-2400(Paul Uhlrich)、Permanent Violet VT2645(Paul Uhlrich)、Heliogen Green L8730(BASF)、Argyle Green XP-111-S(Paul Uhlrich)、Brilliant Green Toner GR 0991(Paul Uhlrich)、LitholScarlet D3700(BASF)、Toluidine Red(Aldrich)、Scarlet forThermoplast NSD Red(Aldrich)、Lithol Rubine Toner(Paul Uhlrich)、Lithol Scarlet 4440、NBD 3700(BASF)、Bon Red C(Dominion Color)、Royal Brilliant Red RD-8192(Paul Uhlrich)、Oracet Pink RF(Ciba Geigy)、Paliogen Red 3340和3871K(BASF)、Lithol Fast Scarlet L4300(BASF)、Heliogen Blue D6840、D7080、K7090、K6910和L7020(BASF)、Sudan Blue OS(BASF)、Neopen BlueFF4012(BASF)、PV Fast Blue B2G01(American Hoechst)、IrgaliteBlue BCA(Ciba Geigy)、Paliogen Blue 6470(BASF)、Sudan II、III和IV(Matheson、Coleman、Bell)、Sudan Orange(Aldrich)、SudanOrange 220(BASF)、Paliogen Orange 3040(BASF)、Ortho OrangeOR 2673(Paul Uhlrich)、Paliogen Yellow 152和1560(BASF)、LitholFast Yellow 0991K(BASF)、

Paliotol Yellow 1840 (BASF)、NovapermYellow FGL (Hoechst)、Permanerit Yellow YE 0305 (Paul Uhlich)、Lumogen Yellow D0790 (BASF)、Suco-Gelb 1250 (BASF)、Suco-Yellow D1355 (BASF)、Suco Fast Yellow D1165、D1355 和 D1351 (BASF)、Hostaperm Pink E (Hoechst)、Fanal Pink D4830 (BASF)、Cinquasia Magenta (DuPont)、Paliogen Black L99849 (BASF)、PigmentBlack K801 (BASF) 和炭黑 (如 REGAL 330 (Cabot)、Carbon Black 5250 和 5750 (Columbian Chemicals)) 等等或其混合物。

[0271] 另外可用的着色剂包括在水基分散液中的颜料例如获自 SunChemical 的那些, 例如 SUNSPERSE BHD 6011X (Blue 15 Type)、SUNSPERSE BHD 9312X (Pigment Blue 1574160)、SUNSPERSE BHD 6000X (Pigment Blue 15:374160)、SUNSPERSE GHD 9600X 和 GHD 6004X (Pigment Green 774260)、SUNSPERSE QHD 6040X (Pigment Red 122 73915)、SUNSPERSE RHD 9668X (Pigment Red 185 12516)、SUNSPERSE RHD 9365X 和 9504X (Pigment Red 5715850:1)、SUNSPERSE YHD 6005X (Pigment Yellow 83 21108)、FLEXIVERSE YFD 4249 (Pigment Yellow 17 21105)、SUNSPERSE YHD 6020X 和 6045X (Pigment Yellow 74 11741)、SUNSPERSE YHD 600X 和 9604X (Pigment Yellow 14 21095)、FLEXIVERSE LFD 4343 和 LFD 9736 (Pigment Black 7 77226) 等等或其混合物。其他有用的水基着色剂分散液包括获自 Clariant 的那些, 例如 HOSTAFINE Yellow GR、HOSTAFINE Black T 和 Black TS、HOSTAFINE Blue B2G、和 HOSTAFINE Rubine F6B 以及品红色干颜料 (如 Toner Magenta 6BVP2213 和 Toner Magenta E02, 其可以在使用之前分散在水和 / 或表面活性剂中)。

[0272] 其他有用的着色剂包括例如磁铁矿, 如 Mobay 磁铁矿 M08029、M08960; Columbian 磁铁矿, MAPICO BLACKS 和表面处理的磁铁矿; Pfizer 磁铁矿 CB4799、CB5300、CB5600、MCX6369; Bayer 磁铁矿, BAYFERROX 8600、8610; Northern Pigments 磁铁矿, NP-604、NP-608; Magnox 磁铁矿 TMB-100 或 TMB-104; 等等或其混合物。颜料的具体的另外实例包括获自 Paul Uhlich & Company, Inc. 的酞菁 HELIOGEN BLUE L6900、D6840、D7080、D7020、PYLAMOIL BLUE、PYLAM OIL YELLOW、PIGMENT BLUE 1, 获自 Dominion Color Corporation, Ltd., Toronto, Ontario 的 PIGMENT VIOLET 1、PIGMENT RED 48、LEMON CHROME YELLOW DCC1026、E. D. TOLUIDINE RED 和 BON RED C, 获自 Hoechst 的 NOVAPERM YELLOW FGL、HOSTAPERM PINK E, 和获自 E. I. DuPont de Nemours & Company 的 CINQUASIA MAGENTA 等等。品红的实例包括例如在颜色指数中识别为 CI 60710、CI Dispersed Red 15 的 2,9-二甲基取代的喹吖啶酮和蒽醌染料、在颜色指数中识别为 CI 26050、CI Solvent Red 19 的重氮染料等等或其混合物。青色的示例包括在颜色指数中列为 CI 74160、CI Pigment Blue 的四(十八烷基磺胺)酞菁铜、x-铜酞菁颜料, 和在颜色指数中识别为 DI 69810、Special Blue X-2137 的 Anthrathrene Blue 等等或其混合物。可选择的黄色的示例包括二芳基化合物黄 3,3'-二氯联苯胺乙酰乙酰苯胺——一种在颜色指数中识别为 CI 12700 的单偶氮颜料, CI 溶剂黄 16——一种在颜色指数中识别为 Foron Yellow SE/GLN 的硝基苯基胺磺胺, CI Dispersed Yellow 332, 5-二甲氧基-4-磺酰苯胺苯偶氮基-4'-氯-2,4-二甲氧基乙酰乙酰苯胺, 以及 Permanent Yellow FGL。染色的磁铁矿例如 MAPICO BLACK 和青色组分的混合物也可选择作为颜料。

[0273] 适合本文中使用的着色剂包括平均颗粒尺寸为约 15nm 至约 500nm (如体积平均直

径在约 50nm 至约 200nm) 的颜料颗粒。

[0274] 着色剂的加入量足以使油墨具有需要的颜色。一般而言,着色剂的用量是油墨的约 0.1 至约 35 重量%,例如约 5 至约 25 重量%,或约 10 至约 15 重量%,或约 0.2 至约 5 重量%。

[0275] 其它添加剂

[0276] 油墨载体可为可固化组分以及任选地其他物质的混合物,包括可固化固体、抗氧化剂还有任意的常规的任选添加剂。所述常规添加剂可包括,例如消泡剂、增滑剂和流平剂、颜料分散剂、表面活性剂、荧光增白剂、触变剂、去湿剂、增滑剂、发泡剂、防沫剂、流动改进剂(flow agent)、蜡、油脂、增塑剂、粘合剂、导电剂、杀真菌剂、杀细菌剂、有机和/或无机填料颗粒、流平剂、遮光剂、抗静电剂等。所述油墨根据需要也可包括其它单体、低聚物或聚合物。

[0277] 可固化固体

[0278] 所述辐射-固化凝胶油墨组合物可任选包括可固化固体。用于辐射-固化组合物中的可固化固体包括在室温下为固体并且其中具有一个或多个不饱和官能团(如一个或多个烯基、炔基、丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基活性基团)的辐射-固化物质。在实施方案中所述可固化固体为低分子量的可固化固体。如本文使用的,术语低分子量指具有重均分子量为约 500 道尔顿或更少(如约 150 至约 450 道尔顿或约 200 至约 400 道尔顿)的化合物。

[0279] 所述可固化固体为丙烯酸烷基酯、丙烯酸芳基酯、丙烯酸烷基芳基酯、丙烯酸芳基烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸芳基酯、甲基丙烯酸烷基芳基酯、甲基丙烯酸芳基烷基酯,或其混合物。

[0280] 所述可固化固体可以以任意有效量存在于可固化喷墨油墨组合物中,例如油墨重量的约 25 重量%至约 75 重量%,或约 30 重量%至约 70 重量%,或约 40 重量%至约 70 重量%,或约 40 重量%至约 65 重量%或约 60 重量%至约 65 重量%。

[0281] 抗氧化剂

[0282] 所述辐射-固化凝胶油墨组合物也可以任选地包含一种抗氧化剂。所述油墨组合物中任选的抗氧化剂保护图像免受氧化并且也保护油墨组分在油墨制备过程的加热阶段中免受氧化。合适的抗氧化剂稳定剂的具体实例包括可购自 Crompton Corporation, Middlebury, Conn. 的 NAUGARD 524、NAUGARD 635、NAUGARD A、NAUGARDI-403 和 NAUGARD 959;可购自 Ciba Specialty Chemicals 的 IRGANOX 1010 和 IRGASTAB UV 10;可购自 Rahn AG, Zurich, Switzerland 的 GENORAD 16 和 GENORAD 40,等等。

[0283] 当存在时,所述任选的抗氧化剂在油墨组合物中以任意所需的或有效的量存在,诸如至少为油墨的约 0.01 重量%,至少为约 0.1 重量%,或至少为约重量 1%。

[0284] 油墨制备

[0285] 所述辐射-固化凝胶油墨可通过任意合适的技术制得。例如,油墨可通过以下方式制得:将任选的引发剂、单体、任选的胶凝剂以及可固化的蜡混合;加热混合物以获得具有低粘度的单一相。此后在搅拌混合物的同时将所述热的混合物缓慢加入热的着色剂(即颜料)分散液(其可为一种浓缩物)中。然后任选地在升高的温度下可将所述油墨组合物通过过滤器过滤,以移除无关的颗粒。

[0286] 可改变油墨组合物的制备方法以适应于制备油墨组合物的反应性胶凝剂的类型。例如,可在加入其他组分之前在油墨组合物的一种组分中制备胶凝剂浓缩物。含共胶凝剂的溶液也可以通过类似于上述方法制得。油墨制备方法的其它实例如下实施例所述。

[0287] 所述油墨组合物可具有的胶凝温度为约 30℃至约 75℃,例如约 30℃至约 70℃,约 35℃至约 70℃,约 45℃至约 70℃,或约 65℃。特别地,所述油墨组合物在室温下是凝胶。

[0288] 当所述油墨组合物处于凝胶状态时,油墨组合物的粘度为至少约 1000mPa·s,例如至少约 10,000mPa·s,或至少约 100,000mPa·s。示例性油墨组合物处于凝胶状态的粘度值可以为约 10^3 至约 10^9 mPa·s,例如约 $10^{4.5}$ 至约 $10^{6.5}$ mPa·s。实施方案的凝胶相粘度可以随印刷方法变化。例如,为了使油墨渗出和洇纸效果最小化,最高粘度可适合用于使用中间转印的示例性实施方案,或当直接喷射至多孔纸张时。另一方面,孔较少的基底(如塑料)可能需要较低的粘度,以控制点扩大和各油墨像素的凝聚。所述凝胶粘度可以通过油墨组成和基底温度控制。对于含胶凝剂的辐射-固化油墨组合物而言,凝胶状态的另一个好处是:约 10^3 - 10^4 mPa·s 的较高粘度可以减少氧气扩散,其进而使得在自由基引发中固化的速度更快。

[0289] 当油墨组合物处于喷射温度时,所述油墨组合物可具有小于约 15mPa·s 的粘度,例如小于约 12mPa·s,或约 3 至约 12mPa·s,或约 5 至约 10mPa·s。在一些实施方案中,所述油墨组合物在小于约 100℃的稳定喷射,例如约 40℃至约 100℃,或约 55℃至约 90℃,小于约 80℃,例如约 60℃至约 80℃,例如约 70℃。

[0290] 当印刷于纸上时所述凝胶油墨具有的质量为约 0.1 至约 1.5mg/cm²,例如约 0.4 至约 0.7mg/cm²。

[0291] 所述凝胶油墨可包含要素的任意组合,只要其满足本发明包含的物理性质。

[0292] 图像形成和喷墨装置

[0293] 凝胶油墨喷墨印刷方法和装置是本领域熟知的,可包括直接或间接的图像形成。

[0294] 印刷的图像可用本文描述的油墨通过以下方式产生,将油墨加入一种喷墨装置(如一种热喷墨装置、一种声波喷墨装置或一种压电喷墨装置)中,并使熔化的油墨小滴以成像的方式喷射至基底上。油墨可被加热至例如高于油墨组合物的凝胶转变温度的喷射温度。

[0295] 所述基底在记录过程中可处于任意合适温度。所述记录的基底可处于室温。然而,在一些实施方案中,所述基底可加热或冷却至表面温度为,例如在油墨组合物的凝胶相转变温度范围内。例如,基底可维持在约 5℃至约 160℃的温度,例如约 15℃至约 50℃,或约 20℃至约 40℃。用这种方式,所述喷射油墨可迅速形成凝胶。

[0296] 所述油墨通常包含在至少一个贮存器中,该贮存器通过任意合适的供给装置与喷墨头的喷射通路和孔口相连接。在喷射操作中,所述喷射头可通过任意合适的方法加热至油墨的喷射温度。所述油墨贮存器也可包括加热部件以加热油墨。UV 油墨即由此从凝胶状态转变至用于喷射的熔化状态。用于描述喷墨装置的诸如喷射通路、孔口等部件的“至少一个”或“一个或多个”,指 1 至约 2 百万、如约 1000 至约 1.5 百万或约 10,000 至约 1 百万个在喷墨装置中的任意该部件。用于描述喷墨装置的诸如喷墨头、贮存器、供给器等其他部件的“至少一个”或“一个或多个”,指 1 至约 15,例如 1 至约 8 或 1 至约 4 个在喷墨装置中的任意该部件。

[0297] 所述油墨也可用于间接（平版印刷）印刷油墨喷射应用中，其中熔化的油墨小滴以成像的方式喷射至中间转印部件上并且成像模式的油墨随后自中间转印部件转移至最终记录基底上。一种示例性的平版印刷或间接印刷方法也公开在美国专利 No. 5, 389, 958 中，其通过引证的方式纳入本文。

[0298] 所述中间转印部件可采用任意合适的形式，如鼓或带。部件表面可处于室温或可加热至表面温度例如在油墨组合物的凝胶状态温度范围内。例如，表面可维持在约 25℃ 至约 100℃ 的温度，例如约 30℃ 至约 70℃，或约 30℃ 至约 50℃。用这种方式，所述喷射油墨可迅速形成凝胶，该凝胶维持在转印部件的表面直至转移至图像接收基底。因此，所述油墨可加热至一个例如高于油墨组合物的凝胶转变温度的喷射温度，并随后加热至凝胶形成的低于第一个温度的第二个温度。

[0299] 一旦处于中间转印部件表面，喷射的油墨即可暴露于有限程度的辐射以引起中间转印部件表面上的油墨的有限固化。该中间固化作用并没有完全固化油墨，而仅仅是辅助固定喷射油墨以便其可以适当的渗透量转移至图像接收基底，这要求油墨小滴在转印前具有适当的流变能力。如果实施了中间固化，为了控制固化的程度，可参考美国专利 7, 270, 408 和共同未决的美国专利申请 No. 2006/0119686，各自均通过引证的方式纳入本文。该中间固化步骤在凝胶状态足够给予油墨小滴所需的流变能力的实施方案中不是必需的。

[0300] 在喷射至中间转印部件并且在其上任选的中间固化之后，所述油墨组合物随后转印至一种合适的基底。

[0301] 油墨可以喷射或转印至任意合适的基底或记录纸上以形成图像，包括普通纸张如 XEROX 4200 纸、XEROX Image Series 纸、Courtland 4024DP 纸、划线的笔记本纸、证券纸等；二氧化硅涂布纸如 Sharp Company 二氧化硅涂布纸、JuJo 纸、HAMMERMILL LASERPRINT 纸等；光面涂布纸如 XEROX Digital Color Gloss、Sappi Warren Papers LUSTROGLOSS 等；透明材料；织物；纺织品；塑料制品；聚合薄膜；无机基底如金属、陶瓷和木材；等等。

[0302] 在转印至基底之后或如果使用直接印刷时是在喷射至基底之后，通过将基底上的图像暴露于辐射的方式使油墨固化。例如，可使用具有适当波长的辐射，主要是油墨引发剂吸收辐射时的波长。该辐射引发油墨组合物的固化反应。所述辐射暴露不必很长，可发生约 0.05 至约 10 秒，如约 0.2 至约 2 秒。暴露时间更经常描述为穿过 UV 灯下的油墨组合物的基底速度。例如，将购自 UV Fusion 的微波供能掺杂汞灯置于 10cm 宽的椭圆面镜组件中；多个装置可串联放置。因此，0.1ms⁻¹ 的带速应该要求图像上一点用 1 秒钟经过单个的装置下，而 4ms⁻¹ 的带速应该要求用 0.2 秒钟经过四个灯泡组件下。

[0303] 用于引发组合物的辐射 - 固化组分交联的能量来源可为光化来源，如波长在光谱的紫外光或可见光区域的辐射；加速粒子，如电子束辐射；热量，如加热或红外线辐射；等等。光化辐射提供对引发和交联速率的优良控制。光化辐射的合适来源包括汞灯、氙灯、碳弧灯、钨丝灯、激光、发光二极管、日光、电子束发射体等。如果需要或必需时，固化光可滤过或集中。

[0304] 所述油墨组合物的各个可固化组分反应形成一种具有适当硬度和牢度的固化的或交联的网络。在实施方案中，固化作用可以是大体上完全至完全，即至少 75% 的可固化组分固化（反应和 / 或交联）。这使得油墨组合物大体上硬化并有更高的抗划伤性，并且还充

分控制基底上的透印量。

[0305] 辐射-固化凝胶油墨组合物的以下实例进一步示例说明上述的实施方案。这些实例示例说明了在实施本发明时可以使用的不同的组合物和条件。但是,显然本发明可以依据上述公开内容用多种类型的组合物实施并可以具有多种不同的用途。

实施例

[0306] 制备并检测下列油墨制剂(实例 1-4)。

[0307] 实例 1:包含 2.5% Cera Bellina PG-3 的油墨。依照表 1(如下)中列出的配方制得一种油墨。

[0308] 表 1.

[0309]

组分	重量%
酰胺胶凝剂	7.5%
Cera Bellina PG-3 蜡	2.5%
SR9003	56.8%
SR399LV(二季戊四醇五丙烯酸酯)	5%
Irgacure 379	3%
Irgarcure 819	1%
Irgarcure 127	3.5%
Irgastab UV10	0.2%
15 重量%青色颜料分散液 /SR9003	20%
总计	100%

[0310] 实例 2:包含 5% Cera Bellina PG-3 的油墨。依照表 2(如下)中列出的配方制得一种油墨。

[0311] 表 2

[0312]

组分	重量%
酰胺胶凝剂	7.5%
Cera Bellina PG-3 蜡	5%
SR9003	54.8%

SR399LV(二季戊四醇五丙烯酸酯)	5%
Irgacure 379	3%
Irgarcure 819	1%
Irgarcure 127	3.5%
Irgastab UV10	0.2%
15 重量%青色颜料分散液 /SR9003	20%
总计	100%

[0313] 实例 3:包含 10% Cera Bellina PG-3 的油墨。依照表 3(如下) 中列出的配方制得一种油墨。

[0314] 表 3

[0315]

组分	重量%
酰胺胶凝剂	7.5%
Cera Bellina PG-3 蜡	10%
SR9003	49.8%
SR399LV(二季戊四醇五丙烯酸酯)	5%
Irgacure 379	3%
Irgarcure 819	1%
Irgarcure 127	3.5%
Irgastab UV10	0.2%
15 重量%青色颜料分散液 /SR9003	20%
总计	100%

[0316] 实例 4:包含 5% Unilin 350 丙烯酸酯、POSS- 丙烯酸酯和 5% Cera Bellina PG-3 的油墨。依照表 4(如下) 中列出的配方制得一种油墨。

[0317] 表 4

[0318]

组分	重量%
----	-----

酰胺胶凝剂	7.5%
Unilin 350- 丙烯酸酯 (PP-U350Ac-5)	5%
Acrylo-POSS	10%
Cera Bellina PG-3 蜡	5%
SR9003	39.8%
SR399LV(二季戊四醇五丙烯酸酯)	5%
Irgacure 379	3%
Irgacure 819	1%
Irgacure 127	3.5%
Irgastab UV10	0.2%
15 重量%青色颜料分散液 /SR9003	20%
总计	100%

[0319] **测试和结果** 对实例 1-4 的油墨进行 K-proof/ 固化。所述 K-proof 薄膜使用 900W Fusions UV light hammer 在 4 个不同的带速下固化 :32、90、150 和 230fpm。K-proof 是通过在一个加热的金属凹版印刷板上用辊滚压塑料薄膜产生的印刷 - 模拟。油墨从加热的凹版印刷板转印至所述塑料薄膜上。通过使带有油墨的薄膜通过一个由移动输送带和 D- 泡 UV 汞灯组成的固化装置而使其固化。上述的带速以英尺 / 分钟 (fpm) 表示。

[0320] 所有在带速为 230fpm 时固化的油墨根据拇指捻动测量 (一种在 UV 固化产业中使用的对固化的评价) 表现出完全固化。另外,也观察到相当于我们的现行标准的对 MEK 溶剂摩擦的抗性。“我们的现行标准”指一个包含非胶凝类型的蜡的标准配方基线油墨。“MEK 溶剂摩擦”是一个用于评价固化的半定量测试。摩擦掉的物质越少,固化越好。

[0321] 对实例 1-4 进行四天坍塌试验。每种油墨制剂的小球在室温条件下并排放置。四天后,观察每个小球的“坍塌”。“坍塌”随着脱水收缩的发生而增加。实例 1-3 表现出很少的或无坍塌 / 脱水收缩。实例 4 在试验过程中胶泥化,表现出明显的坍塌和脱水收缩。在这种情况下中的脱水收缩是通过观察流出的液体组分 (单体) 的近似百分比评价。表现出很少的或无坍塌和脱水收缩的样品表现出约 0-10% 的单体滤出。明显的脱水收缩将至少约 20% 的单体滤出。用于定量脱水收缩的另一方法可参见美国专利 6,994,845 的实施例。

[0322] 应理解,可根据需要将多种以上公开的和其他的特征和功能,或其替代物结合,得到许多其他不同的体系或应用。另外,多种目前未预料的或未预期的替代物、改进、变化或改善可随后由本领域技术人员完成,并且也意欲通过以下权利要求包括在内。