



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105885538 A

(43)申请公布日 2016.08.24

(21)申请号 201610210693.6

(74)专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司 11245

(22)申请日 2011.12.13

代理人 王永伟 颜芳

(30)优先权数据

2010-278177 2010.12.14 JP

2011-244715 2011.11.08 JP

(51)Int.Cl.

G09D 11/30(2014.01)

G09D 11/101(2014.01)

B41J 2/01(2006.01)

B41J 2/175(2006.01)

(62)分案原申请数据

201110421587.X 2011.12.13

(71)申请人 株式会社理光

地址 日本东京

(72)发明人 长谷川智子 有贺保 木村兴利

野田英治 妹尾晋哉 竹内则康

小谷野正行 野口宗 平冈孝朗

前川勉

权利要求书1页 说明书15页 附图1页

(54)发明名称

紫外交联喷墨油墨,含有该油墨的油墨盒及使用该油墨的图像形成方法和设备

(57)摘要

本发明的名称是紫外交联喷墨油墨、含有该油墨的油墨盒及使用该油墨的图像形成方法和设备。紫外交联喷墨油墨,其包括含有甲基丙烯酸酯并且没有丙烯酸酯的自由基聚合单体;和光自由基产生剂。油墨盒,其包含该紫外交联喷墨油墨和在其中含有该紫外交联喷墨油墨的容器。图像形成方法,包括向记录材料喷出该紫外交联喷墨油墨的墨滴以在该记录材料上形成图像;并用紫外光照射该图像以交联该图像。图像形成设备,其包括记录器,其向记录材料喷出该紫外交联喷墨油墨的墨滴以在该记录材料上形成图像;和紫外辐照器,其用紫外光照射该图像以交联该图像。

1. 活性能量线硬化型组合物, 包含:
自由基聚合单体; 和光自由基产生剂,
所述自由基聚合单体包含甲基丙烯酸酯,
所述甲基丙烯酸酯包含多官能单体和单官能单体,
所述活性能量线硬化型组合物的皮肤敏化性呈阴性。
2. 活性能量线硬化型组合物, 包含:
自由基聚合单体; 和光自由基产生剂,
所述自由基聚合单体包含甲基丙烯酸酯,
所述光自由基产生剂相对于所述自由基聚合单体的质量比为0.10以上,
所述活性能量线硬化型组合物在60°C的粘度为20mPa·s以下,
所述活性能量线硬化型组合物的皮肤敏化性呈阴性。
3. 图像形成方法, 其特征在于包含:
喷出根据权利要求1或2所述的活性能量线硬化型组合物的步骤; 和
向喷出的活性能量线硬化型组合物照射活性能量线的步骤,
其中加热喷墨喷头以及油墨供给通道, 使所述活性能量线硬化型组合物喷出。
4. 图像形成设备, 其特征在于包含:
喷出根据权利要求1或2所述的活性能量线硬化型组合物的步骤; 和
向喷出的活性能量线硬化型组合物照射活性能量线的步骤,
其中加热喷墨喷头以及油墨供给通道, 使所述活性能量线硬化型组合物喷出。

紫外交联喷墨油墨,含有该油墨的油墨盒及使用该油墨的图像形成方法和设备

[0001] 本申请是分案申请,原申请的申请日为2011年12月13日、申请号为201110421587.X、发明名称为“紫外交联喷墨油墨,含有该油墨的油墨盒及使用该油墨的图像形成方法和设备”。

技术领域

[0002] 本发明涉及紫外交联喷墨油墨。另外,本发明也涉及含有该紫外交联喷墨油墨的油墨盒,及使用该紫外交联喷墨油墨的图像形成方法和图像形成设备。

背景技术

[0003] 因为喷墨图像形成方法简单并能以低成本产生图像,所以喷墨图像形成方法已经用于各种印刷工业。在喷墨图像形成方法中,使用紫外交联喷墨油墨的方法具有很多优点:油墨是快干油墨(即可在短时间内干燥油墨);可在具有很小吸墨性的记录材料上形成图像;并且对于工厂制造紫外交联喷墨油墨,不需要为了满足毒气排放标准提供进行毒气处理的设备。进一步地,因为包含在这种紫外交联喷墨油墨中的有机挥发组分的含量非常低,该油墨是环境友好的。因此,使用紫外交联油墨的喷墨图像形成方法已被广泛使用。

[0004] 用于喷墨图像形成方法的紫外交联喷墨油墨宽泛地被分为自由基聚合油墨和阳离子聚合油墨。自由基聚合油墨优于阳离子聚合油墨的是制造成本相对较低。具体地,阳离子聚合油墨一般包括作为聚合引发剂的光致产酸剂(photo-acid-generating agent)以在接受光后产生强酸。但是,因为这种光致产酸剂具有复杂的化学式,因此光致产酸剂没有被广泛使用,并且因此非常昂贵。所以,与自由基聚合油墨相比,阳离子聚合油墨具有相对高的制造成本。另外,即使被保存在暗处时,随着时间的流逝光致产酸剂产生少量的强酸。因此,使用这种阳离子聚合油墨的图像形成设备的油墨流动通道必须具有对酸的良好抵抗力,并且因此限制了用于油墨流动通道的材料。

[0005] 相反,因为用于自由基聚合油墨的光致自由基产生剂(下文中称为光自由基产生剂)已被广泛使用,光自由基产生剂具有相对低的成本。另外,因为光自由基产生剂不产生强酸,因此即使在使用或长时间内保存时,自由基聚合油墨也具有稳定的稳定性,并且对油墨流动通道的材料没有限制。

[0006] 常规自由基聚合紫外交联油墨一般使用丙烯酸酯作为自由基聚合单体,丙烯酸酯具有例如具有相对低的粘度并且容易利用少量光交联的优势。

[0007] 但是,丙烯酸酯一般具有高的皮肤刺激可能性和高的皮肤敏化可能性。

[0008] 因为这些原因,本发明人认识到需要不使用丙烯酸酯而具有高水平安全性并利用少量光可容易交联的自由基聚合紫外交联喷墨油墨。

发明内容

[0009] 作为本发明的一个方面,提供了包括自由基聚合单体和光自由基产生剂的紫外交

联喷墨油墨。该自由基聚合单体包括甲基丙烯酸酯并且没有丙烯酸酯。

[0010] 作为本发明的另一个方面,提供了油墨盒,其包括上述紫外交联喷墨油墨及包含该紫外交联喷墨油墨的容器。

[0011] 作为本发明的另一个方面,提供了图像形成设备,其包括向记录材料喷出上述紫外交联喷墨油墨的墨滴以在该记录材料上形成图像的记录器;和

[0012] 紫外辐照器,其用紫外光照射该图像以交联该图像。

[0013] 作为本发明的另一个方面,提供了图像形成方法,其包括向记录材料喷出上述紫外交联喷墨油墨的墨滴以在该记录材料上形成图像;并用紫外光照射该图像以交联该图像。

[0014] 在结合附图考虑下列优选实施方式的描述后,前述方面及其它方面、特征及优势将变得明显。

附图说明

[0015] 图1是图解用于本发明油墨盒的墨囊的示意图;

[0016] 图2是图解本发明油墨盒的一个实例的示意图,其包括图1中图解的墨囊;及

[0017] 图3是图解作为本发明图像形成设备的一个实例的喷墨记录设备的示意图。

具体实施方式

[0018] 如上述,丙烯酸酯一般具有高的皮肤刺激可能性和高的皮肤敏化可能性。在这点上,丙烯酸酯具有比甲基丙烯酸酯更大的SI值及更大的PII值,其中SI是刺激指数并代表皮肤敏化可能性,而PII是原发刺激指数并代表皮肤刺激可能性。尽管将在稍后详细描述SI值和PII值,但优选材料具有尽可能小的SI和PII值,因为该材料具有较低的毒性。

[0019] 因此,本发明人认为优选使用甲基丙烯酸酯代替丙烯酸酯作为紫外交联喷墨油墨的自由基聚合单体,并已研究使用甲基丙烯酸酯代替丙烯酸酯的紫外交联喷墨油墨。

[0020] 首先,将详细描述本发明的紫外交联喷墨油墨。

[0021] 喷墨图像形成方法包括:形成油墨滴;直接向记录材料如纸张喷出油墨滴以在记录材料上形成图像(如字符和图)。本发明的紫外交联喷墨油墨用于喷墨图像形成设备,并包括自由基聚合单体和光自由基产生剂。该自由基聚合单体包括甲基丙烯酸酯并且没有丙烯酸酯。本发明的紫外交联喷墨油墨任选地包括着色剂。

[0022] 本发明的紫外交联喷墨油墨可包括甲基丙烯酸酯以外除丙烯酸酯的其它自由基聚合单体。但是,优选包含在油墨中的自由基聚合单体主要由一种或多种甲基丙烯酸酯组成。

[0023] 用作自由基聚合单体的甲基丙烯酸酯的具体实例包括 γ -丁内酯甲基丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇(400)二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇(600)二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、环氧乙烷(EO)/环氧丙烷(PO)改性的三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、(2-甲基-2-异丁基-1,3-二氧戊环-4-基)甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸三氟乙酯、己内酯-改性的2-(甲基丙烯酰氧基)乙基磷酸酯、甲基丙烯酸苯氧基乙酯、二甲基丙烯酸甘油酯、甲基丙烯酸甲氧基二乙二醇酯、甲氧基四甘醇甲基丙烯酸酯、EO/PO改性的磷酸甲基丙烯酸酯、二甲基丙烯酸二乙二醇酯、双环戊烯氧基乙基甲基丙烯酸酯、双环戊烯

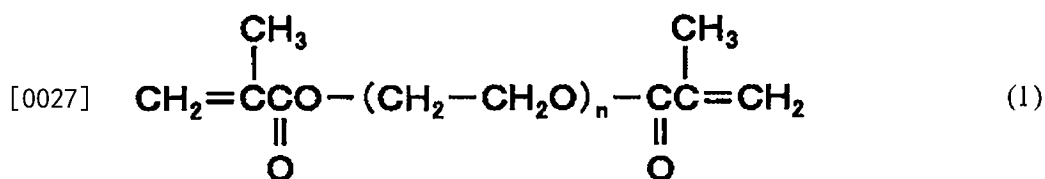
基甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、四甘醇二甲基丙烯酸酯、2-羟基-1,3-二甲基丙烯酰氧基丙烷、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、EO/PO改性的双酚A甲基丙烯酸酯、EO/PO改性的磷酸二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇(200)二甲基丙烯酸酯、聚丁二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇(1000)二甲基丙烯酸酯、二甲基丙烯酸二丙二醇酯、二甲基丙烯酸三丙二醇酯、聚丙二醇(400)二甲基丙烯酸酯、聚丙二醇(700)二甲基丙烯酸酯、EO/PO改性的双酚A二甲基丙烯酸酯、EO/PO改性的二甲基丙烯酸1,6-己二醇酯、二季戊四醇六甲基丙烯酸酯、EO/PO改性的季戊四醇四甲基丙烯酸酯、己内酯改性的二季戊四醇六甲基丙烯酸酯、二季戊四醇羟基五甲基丙烯酸酯、己内酯改性的二季戊四醇羟基五甲基丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷四甲基丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、三(2-羟乙基)异氰脲酸三甲基丙烯酸酯、EO/PO改性的新戊二醇二甲基丙烯酸酯、丙氧基化新戊二醇二甲基丙烯酸酯、丙氧基化甘油三甲基丙烯酸酯、聚酯二甲基丙烯酸酯、聚酯三甲基丙烯酸酯、聚酯四甲基丙烯酸酯、聚酯五甲基丙烯酸酯、聚酯六甲基丙烯酸酯、聚氨酯甲酸酯二甲基丙烯酸酯、聚氨酯甲酸酯三丙烯酸酯、聚氨酯甲酸酯四甲基丙烯酸酯、聚氨酯甲酸酯五甲基丙烯酸酯、聚氨酯甲酸酯六甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、2-羟基-3-丙烯酰氧基丙基甲基丙烯酸酯、2-羟基-3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲基氯化铵、甲基丙烯酸2-羟丁酯、甲基丙烯酸2-羟乙酯、甲基丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸芳基酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸丁氧基乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸鲸蜡酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸二乙氨基乙酯、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸乙酯、聚甲基丙烯酸甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸六氟丙酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸异癸酯、月桂氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯、壬基苯氧基聚(乙二醇-丙二醇)甲基丙烯酸酯、壬基苯氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯、壬基苯氧基聚丙二醇甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸八氟戊酯、辛氧基聚乙二醇-聚丙二醇甲基丙烯酸酯、五甲基哌啶基甲基丙烯酸酯、全氟辛基乙基甲基丙烯酸酯、EO/PO改性苯二甲酸的甲基丙烯酸酯、EO/PO改性苯二甲酸的二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇-聚丙二醇甲基丙烯酸酯、聚(乙二醇-丁二醇)甲基丙烯酸酯、聚(丙二醇-丁二醇)甲基丙烯酸酯、聚乙二醇甲基丙烯酸酯、聚丙二醇甲基丙烯酸酯、2-磺乙基甲基丙烯酸酯、十八烷氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸硬脂醇酯、甲基丙烯酸异硬脂醇酯、EO/PO改性琥珀酸的甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸叔丁基环己酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸正戊酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸四氟丙酯、甲基丙烯酸四氢糠酯、四甲基哌啶基甲基丙烯酸酯、三溴苯基甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸十三烷酯、甲基丙烯酸二十二烷基酯、 γ -甲基丙烯酰氧基三甲氧基硅烷、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、2-(2-乙氧基乙氧基乙基)甲基丙烯酸酯、2-甲基-2-金刚烷基甲基丙烯酸酯、2-乙基-2-金刚烷基甲基丙烯酸酯、1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯、1,10-癸二醇二甲基丙烯酸酯、芳氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯、EO/PO改性的双酚A二甲基丙烯酸酯、PO/四氢呋喃改性的双酚A二甲基丙烯酸酯、表氯醇改性的二甲基丙烯酸甘油酯、表氯醇改性的二甲基丙烯酸苯氧基酯、聚丁二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、表氯醇改性的聚乙二醇甲基丙烯酸酯、表氯醇改性的聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、EO/PO改性的双酚A二环氧甘油醚二甲基丙烯酸酯、三甘醇二甲基丙烯酸酯、EO改性的四溴双酚A二甲基丙烯酸酯、EO/PO改性的聚丙二醇二甲基丙烯酸酯、HPA(亚烷基)改性的三羟甲

基丙烷二甲基丙烯酸酯、HPA(亚烷基)改性的三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯等。

[0024] 可单独或结合使用这些自由基聚合单体。

[0025] 当上述甲基丙烯酸酯用于本发明的紫外交联喷墨油墨时,优选使用具有小刺激指数(SI)值的甲基丙烯酸酯。具体地,由于具有良好的皮肤敏化性能,优选使用具有小于3、优选小于2并且更优选小于1.6的SI值的甲基丙烯酸酯,该值由稍后提及的LLNA方法确定。

[0026] 在上述甲基丙烯酸酯中,具有小于3的SI值的多官能甲基丙烯酸酯的具体实例包括三环癸烷二甲醇二甲基丙烯酸酯,具有以下提及的式(1)的聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(n优选为9至14),如聚乙二醇(400)二甲基丙烯酸酯(n大约为9)和聚乙二醇(600)二甲基丙烯酸酯(n大约为14),三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯,新戊二醇二甲基丙烯酸酯等,并且具有小于3的SI值的单官能甲基丙烯酸酯的具体实例包括 γ -丁内酯甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸正戊酯、甲基丙烯酸正己酯等。



[0028] 优选使用选自三环癸烷二甲醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇(400)二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇(600)二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯和新戊二醇二甲基丙烯酸酯的一种或多种多官能单体作为自由基聚合单体,因为所得喷墨油墨具有皮肤敏化性能和交联能力的良好结合。也优选与一种或多种上述多官能单体结合使用选自 γ -丁内酯甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸正戊酯和甲基丙烯酸正己酯的一种或多种单官能单体。

[0029] 本发明的紫外交联喷墨油墨包括光自由基产生剂以通过光交联。这种光自由基产生剂的具体实例包括苯甲酮、双(2,4,6-三甲基苯甲酰)-苯基氧化膦、1-羟基环己基苯基甲酮、2-甲基-1-(4-甲硫基)苯基]-2-吗啉基丙-1-酮、2-二甲氨基-2-(4-甲苄基)-1-(4-吗啉基-4-苯基)丁-1-酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮、2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉苯基)丁酮-1,2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙-1-酮、1,2-辛烷二酮-[4-(苯硫基)-2-(o-苯甲酰肟)]、双(2,6-二甲苯甲酰)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦、(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦、2,4-二乙基噻吨酮、2-氯噻吨酮、异丙基噻吨酮、[4-(甲基苯硫基)苯基]二苯甲酮等。可单独或结合使用这些化合物。

[0030] 基于按重量计100份包括在油墨中的自由基聚合单体组分,本发明的紫外交联喷墨油墨中光自由基产生剂的添加量按重量计优选不少于5份并且按重量计少于30份。当添加量按重量计少于5份时,可发生所得油墨不能容易交联的情况。相反,当添加量按重量计不少于30份时,可发生光自由基产生剂不能很好地溶解在使用的自由基聚合单体组分中的情况,从而毁坏使用的油墨喷嘴。

[0031] 本发明的紫外交联喷墨油墨任选地包括着色剂。黑色着色剂的具体实例包括通过任意已知方法如炉法和槽法制备的炭黑。

[0032] 黄色着色剂的具体实例包括颜料黄如颜料黄1、2、3、12、13、14、16、17、73、74、75、83、93、95、97、98、114、120、128、129、138、150、151、154、155和180。

[0033] 洋红色着色剂的具体实例包括颜料红如颜料红5、12、48(Ca)、48(Mn)、57(Ca)、57:

1、112、122、123、168、184和202,及颜料紫如颜料紫19。

[0034] 青色着色剂的具体实例包括颜料蓝如颜料蓝1、2、3、15、15:3、15:4、16、22和60及翁蓝如翁蓝4和60。

[0035] 白色着色剂的具体实例包括碱土金属的硫酸盐如硫酸钡;碱土金属的碳酸盐如碳酸钙;硅石如硅酸盐和合成硅酸盐;及其它材料如硅酸钙、氧化铝、水合氧化铝、氧化钛、氧化锌、滑石及粘土。

[0036] 考虑到其物理性能,其它着色剂如无机或有机颜料也可用于本发明的紫外交联喷墨油墨。

[0037] 优选以其中本发明的紫外交联喷墨油墨包含在容器中的油墨盒形式使用本发明的紫外交联喷墨油墨,以便在油墨替换操作中手和衣服不会受到油墨的污染,并且阻止油墨与灰尘混合。

[0038] 油墨盒的容器没有特别限制,并且可适当地确定容器的形状、结构、尺寸和构成材料,以使该容器满足需要。例如,优选地,由材料如铝层压膜(aluminium-laminated film)和树脂膜制造的墨囊可用于该容器。

[0039] 将通过参照图1和图2描述油墨盒的一个实例。

[0040] 图1是图解含有本发明紫外交联喷墨油墨的墨囊11的示意图,而图2是图解其中含有墨囊11的油墨盒10的示意图。

[0041] 参照图1,本发明的紫外交联喷墨油墨由入口12注入墨囊11。从墨囊11释放空气后,通过熔接或类似方法密封入口12。当使用墨囊11时,墨囊11被设置在喷墨打印机内以使喷墨打印机的针插入墨囊11的油墨出口13。油墨出口13由橡胶或类似物构成。构成墨囊11的材料优选为具有很小空气渗透性的材料如铝层压膜。

[0042] 如图2中图解的,墨囊11包含在一般由塑料构成的筒式箱(cartridge case)14中。油墨盒10可拆卸地连接在喷墨打印机上。

[0043] 本发明的油墨盒优选用于本发明的图像形成设备,如下述的喷墨打印机。通过将这种油墨盒用于本发明的图像形成设备,可容易地进行油墨替换或补充操作,使得操作中的实用性增强。

[0044] 接下来,将描述本发明的图像形成设备。

[0045] 本发明的图像形成设备包括喷出本发明紫外交联喷墨油墨的墨滴以在记录材料上形成图像的记录器,和用紫外光照射该图像的紫外辐照器。

[0046] 喷墨记录方法的具体实例包括连续油墨喷出方法,和按需记录方法如压电方法、热法和静电方法。

[0047] 图3图解作为本发明图像形成设备的一个实例的喷墨记录设备。

[0048] 图3中图解的喷墨记录设备包括记录器23,其包括黄色记录装置23a、洋红色记录装置23b、青色记录装置23c和黑色记录装置23d以分别喷出黄色、洋红色、青色和黑色油墨,其中每种油墨是本发明的紫外交联喷墨油墨,以在从卷形记录材料21输送的记录材料22上形成黄色、洋红色、青色和黑色彩色图像;和用作紫外辐照器的紫外光源24a、24b、24c和24d,其用紫外光照射黄色、洋红色、青色和黑色彩色图像以交联彩色图像。图3中图解的这种喷墨记录设备中,在每个图像形成操作后进行紫外交联操作。在其上具有交联彩色图像的记录材料22通过处理装置(如打孔装置)25处理后,记录材料22被缠绕为卷形印刷品26。

[0049] 每个记录装置23a-23d可具有加热器以加热在其油墨喷出部分的喷墨油墨,以便可满意地液化该油墨(即油墨可具有适合的粘度)。

[0050] 当先前记录的图像具有大的图像面积比例或以高速记录图像时,记录材料22的温度可能升高。为了防止记录材料22的温度升高,可提供冷却器以冷却该记录材料至大约室温,以便冷却器面向记录材料22的上表面或下表面或与其接触。

[0051] 记录材料的具体实例包括纸、膜、金属及其复合材料。记录材料22在图3图解的喷墨记录设备中具有卷形,但是记录材料22的形状不受此限制。也可使用具有片状和类似形状的记录材料。

[0052] 在图3图解的喷墨记录设备中,在记录材料22的一面形成图像,但是本发明的图像形成设备不受此限制。图像形成设备可具有例如在记录材料22的两面形成图像的结构。

[0053] 当进行高速图像形成时,优选在每个图像形成操作后进行紫外交联操作,以便可形成具有较好交联性能的图像。但是,可能的是,适度操作或不操作紫外光源24a、24b和24c,而操作光源24d以用足量的紫外光照射记录的图像。通过使用这种方法,可节省能量和节省成本。

[0054] 已经一般性描述了本发明,可通过参照某些具体实施例获得进一步的理解,本文提供这些具体实施例仅为了阐明的目的而不意欲是限制性的。在下列实施例的描述中,数量代表重量比份数,除非另有说明。

[0055] 实施例

[0056] 用于下列比较实施例和实施例的材料如下。

[0057] 1. 自由基聚合单体

[0058] (1) 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯:来自Sartomer的SR351,其是3.0的PII*¹(在它的目录中描述)。三羟甲基丙烷三丙烯酸酯是Directive 67/548/EEC Annex III(其可从Ariel Webinsight得到)中所述的阳性敏化材料,该材料具有R43级,其指该材料具有阳性皮肤敏化可能性。

[0059] PII*¹:PII(原发刺激指数)是由OECD测试指南404定义的皮肤敏化性能指数。当材料具有小于2的PII时,该材料定义为具有低皮肤敏化可能性的材料。材料的PII值一般在其物质安全数据表(MSDS)中描述。

[0060] (2) 三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯:来自Sartomer的SR350,其由下述LLNA方法确定时具有1.9的SI值和0.0的PII值(在它的目录中描述)。

[0061] (3) 三环癸烷二甲醇二甲基丙烯酸酯:来自Shin-Nakamura Chemical有限公司的DCP,其由下述LLNA方法确定时具有1.3的SI值。

[0062] (4) 聚乙二醇(400)二甲基丙烯酸酯:来自Kyoisha Chemical有限公司的LIGHT ESTER 9EG,其由下述LLNA方法确定时具有1.3的SI值,并具有其中n为大约9的式(1)。

[0063] (5) 聚乙二醇(600)二甲基丙烯酸酯:来自Kyoisha Chemical有限公司的LIGHT ESTER 14EG,其由下述LLNA方法确定时具有1.6的SI值,并具有其中n为大约14的式(1)。

[0064] (6) γ -丁内酯甲基丙烯酸酯:来自Osaka Organic Chemical Industry有限公司的GBLMA,其由下述LLNA方法确定时具有2.1的SI值。

[0065] (7) 新戊二醇二甲基丙烯酸酯:来自Shin-Nakamura Chemical有限公司的NPG,其由LLNA方法确定时具有2.0的SI值。

[0066] (8)甲基丙烯酸叔丁酯:来自Kyoisha Chemica有限公司的LIGHT ESTER TB。当通过极大值法(maximization method)评估时,甲基丙烯酸叔丁酯具有如Contact Dermatitis(接触性皮炎)8 223-235(1982)等中描述的阴性皮肤敏化可能性。

[0067] (9)甲基丙烯酸正戊酯:来自Toyo Science公司的甲基丙烯酸正戊酯。当通过极大值法评估时,二甲基丙烯酸正戊酯具有如Contact Dermatitis(接触性皮炎)8 223-235(1982)等中描述的阴性皮肤敏化可能性。

[0068] (10)甲基丙烯酸正己酯:来自Tokyo Kasei Kogyo有限公司。当通过极大值法评估时,二甲基丙烯酸正己酯具有如Contact Dermatitis(接触性皮炎)8 223-235(1982)等中描述的阴性皮肤敏化可能性。

[0069] 2.光自由基产生剂

[0070] (1)2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基丙-1-酮:来自Chiba Japan的IRGACURE 907,其如在其MSDS中所述没有皮肤敏化可能性。

[0071] 3.着色剂

[0072] (1)炭黑:来自Mitsubishi Chemical公司的炭黑#5与来自Lubrizol公司的分散剂S32000按重量计以3:1比率的混合物。

[0073] 比较实施例1

[0074] 混合下列组分。

[0075] 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 100份

[0076] (自由基聚合单体)

[0077] 2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基丙-1-酮 10份

[0078] (光自由基产生剂)

[0079] 通过搅拌器搅拌该混合物以在自由基聚合单体中溶解光自由基产生剂。

[0080] 从而,制备比较实施例1的紫外交联喷墨油墨。

[0081] 实施例1

[0082] 混合下列组分。

[0083] 三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯 100份

[0084] (自由基聚合单体)

[0085] 2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基丙-1-酮 10份

[0086] (光自由基产生剂)

[0087] 通过搅拌器搅拌该混合物以在自由基聚合单体中溶解光自由基产生剂。

[0088] 从而,制备实施例1的紫外交联喷墨油墨。

[0089] 实施例2

[0090] 混合下列组分。

[0091] 三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯 100份

[0092] (自由基聚合单体)

[0093] 2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基丙-1-酮 20份

[0094] (光自由基产生剂)

[0095] 通过搅拌器搅拌该混合物以在自由基聚合单体中溶解光自由基产生剂。

[0096] 从而,制备实施例2的紫外交联喷墨油墨。

- [0097] 实施例3
- [0098] 混合下列组分。
- | | | |
|--------|--|------|
| | 三环癸烷二甲醇二甲基丙烯酸酯
(自由基聚合单体) | 30 份 |
| | 聚乙二醇(600)二甲基丙烯酸酯
(自由基聚合单体) | 10 份 |
| [0099] | γ -丁内酯甲基丙烯酸酯
(自由基聚合单体) | 50 份 |
| | 新戊二醇二甲基丙烯酸酯
(自由基聚合单体) | 10 份 |
| | 2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基丙-1-酮
(光自由基产生剂) | 20 份 |
- [0100] 通过搅拌器搅拌该混合物以在自由基聚合单体中溶解光自由基产生剂。
- [0101] 从而,制备实施例3的紫外交联喷墨油墨。
- [0102] 实施例4
- [0103] 混合下列组分。
- | | | |
|--------|--|------|
| | 三环癸烷二甲醇二甲基丙烯酸酯
(自由基聚合单体) | 50 份 |
| | 聚乙二醇(400)二甲基丙烯酸酯
(自由基聚合单体) | 5 份 |
| | 甲基丙烯酸叔丁酯
(自由基聚合单体) | 35 份 |
| [0104] | 甲基丙烯酸正戊酯
(自由基聚合单体) | 5 份 |
| | 甲基丙烯酸正己酯
(自由基聚合单体) | 5 份 |
| | 2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基丙-1-酮
(光自由基产生剂) | 20 份 |
- [0105] 通过搅拌器搅拌该混合物以在自由基聚合单体中溶解光自由基产生剂。
- [0106] 从而,制备实施例4的紫外交联喷墨油墨。
- [0107] 实施例5
- [0108] 混合下列组分。
- | | | |
|--------|---------------|------|
| [0109] | 三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯 | 100份 |
|--------|---------------|------|

- [0110] (自由基聚合单体)
- [0111] 2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基丙-1-酮 20份
- [0112] (光自由基产生剂)
- [0113] 炭黑 3份
- [0114] (着色剂)
- [0115] 通过搅拌器搅拌该混合物,然后使用超声分散机进行分散处理,随后过滤以制备黑色油墨.
- [0116] 从而,制备实施例5的紫外交联喷墨油墨。
- [0117] 实施例6
- [0118] 混合下列组分。
- | | | |
|--------|-------------------------------|------|
| | 三环癸烷二甲醇二甲基丙烯酸酯 | 50 份 |
| | (自由基聚合单体) | |
| | 聚乙二醇(400)二甲基丙烯酸酯 | 5 份 |
| | (自由基聚合单体) | |
| | 甲基丙烯酸叔丁酯 | 35 份 |
| | (自由基聚合单体) | |
| [0119] | 甲基丙烯酸正戊酯 | 5 份 |
| | (自由基聚合单体) | |
| | 甲基丙烯酸正己酯 | 5 份 |
| | (自由基聚合单体) | |
| | 2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基丙-1-酮 | 20 份 |
| | (光自由基产生剂) | |
| | 炭黑 | 3 份 |
| | (着色剂) | |
- [0120] 通过搅拌器搅拌该混合物,然后使用超声分散机进行分散处理,随后过滤以制备黑色油墨.
- [0121] 从而,制备实施例6的紫外交联喷墨油墨。
- [0122] 实施例7
- [0123] 混合下列组分。
- | | | |
|--|-------------------------------|------|
| | 三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯 | 100份 |
| | (自由基聚合单体) | |
| | 2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基丙-1-酮 | 30份 |
| | (光自由基产生剂) | |
- [0128] 通过搅拌器搅拌该混合物以在自由基聚合单体中溶解光自由基产生剂。
- [0129] 从而,制备实施例7的紫外交联喷墨油墨。

[0130] 以下列性能评估这样制备的实施例1-7和比较实施例1的紫外交联喷墨油墨。

[0131] 1. 刺激指数(SI)

[0132] 通过LLNA方法测量用于紫外交联喷墨油墨的一些自由基聚合单体的刺激指数。LLNA方法是OECD测试指南429中所述的皮肤敏化测试。例如,在Functional materials(功能材料)第25卷9期(2005年9月)的“Current Status and Novel Methodology for Detecting Skin Sensitization potential of Chemicals(检测化学药品皮肤敏化可能性的当前形势和新方法)”论文中所述的,对于皮肤敏化可能性,定义具有小于3的SI值的材料为阴性。在这点上,材料具有的SI值越小,材料具有的皮肤敏化可能性越少。因此,对于本发明的紫外交联喷墨油墨,优选使用具有尽可能小的SI值的材料。具体地,SI值优选小于3,更优选地小于2,甚至更优选地小于1.6。

[0133] 测量材料的皮肤敏化可能性的方法如下。

[0134] (A)用于测试的材料和设备

[0135] (1)用于测试的材料

[0136] 下列材料用于测试。

[0137] (1)-1待测试材料

[0138] 评估三羟甲基丙烷二甲基丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇(400)二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇(600)二甲基丙烯酸酯、 γ -丁内酯甲基丙烯酸酯和新戊二醇二甲基丙烯酸酯。

[0139] (1)-2阳性参照材料

[0140] 使用 α -己基肉桂醛(来自Wako Pure Chemical Industries有限公司的HCA)作为阳性参照材料

[0141] (1)-3介质

[0142] 下列混合物用作分散测试材料或阳性参照材料的介质。

[0143] 丙酮 按体积计4份

[0144] (来自Wako Pure Chemical Industries有限公司)

[0145] 橄榄油 按体积计1份

[0146] (Fujimi Pharmaceutical有限公司)

[0147] (2)用于测试的动物

[0148] 获得由日本Charles River Atsugi饲养中心养育的7至8周龄的雌性小鼠。对该小鼠进行8天的驯化,其中包括6天的医学观察。在驯化期间,小鼠已经处于良好状态。使用随机抽取法,基于致敏试验前两天测量的小鼠体重,将小鼠分为八组(每组四只小鼠),以便单个小鼠的重量落入平均重量的 $\pm 20\%$ 的范围内。在致敏试验开始时,每个小鼠为8至9周大。排除在分组外的小鼠不进行该测试。

[0149] 在测试期间,使用油性墨水在每只小鼠的尾巴上附上标记以区分小鼠。另外,将每个饲养笼贴上标签以区分笼子。

[0150] (3)饲养环境

[0151] 在整个饲养期间,包括医学观察期间和驯化期间,将小鼠在具有屏障系统的饲养室内饲养。在医学观察期间在几个观察笼内饲养小鼠,并且在医学观察后,在八个饲养笼中饲养小鼠。观察笼和饲养笼的条件如下。

[0152] 温度:21℃至25℃

[0153] 相对湿度:40%至70%

[0154] 通风:每小时10至15次

[0155] 亮暗周期:12小时照明,随后12小时熄灯。

[0156] (在7点钟点亮并且在19点钟熄灯)

[0157] 每个观察笼由聚碳酸酯制成,并具有265mm宽、426mm深和150mm高的大小,每个饲养笼由聚碳酸酯制成,并具有225mm宽、338mm深和140mm高的大小。观察笼和饲养笼由Tokiwa制作。分组后,在每个饲养笼中饲养四只小鼠。

[0158] 供给食物以使小鼠可自由地吃食物,该食物是给测试动物的固体食物MF(来自Oriental Yeast有限公司)。使用饲养水瓶供给水以使小鼠可自由地喝水,该水是活水并在其中添加次氯酸钠(来自Oyalox有限公司的PURELOX)以使氯的量为大约5ppm。另外,将SUNFLAKE(通过以电刨刨杉树制备并从Japan Charles River获得的刨花)施加在每个笼的地板上。使用高压灭菌器在121℃对食物和饲养设备进行30分钟的灭菌。

[0159] 在分组时和当由小鼠获得耳淋巴结时(即当由饲养笼放出小鼠时),更换笼和刨花。另外,在分组时更换饲养水瓶和架子。

[0160] (B)致敏试验方法

[0161] (1)分组

[0162]

测试组	材料	用于测试的材料量	进行致敏试验的数量	用于测试的小鼠数量(动物数量)
介质参照组	仅有介质	25 μ l/耳廓	每天一次 \times 3天	4只小鼠(1-4号)
阳性参照组	25% HCA	25 μ l/耳廓	每天一次 \times 3天	4只小鼠(5-8号)
样品(1-6)	50%(W/V%)	25 μ l/耳廓	每天一次 \times 3天	每个样品 4 只小鼠(9-32号)

[0163] 样品1:三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯

[0164] 样品2:三环癸烷二甲醇二甲基丙烯酸酯

[0165] 样品3:聚乙二醇(400)二甲基丙烯酸酯

[0166] 样品4:聚乙二醇(600)二甲基丙烯酸酯

[0167] 样品5: γ -丁内酯甲基丙烯酸酯

[0168] 样品6:新戊二醇二甲基丙烯酸酯

[0169] (2)制备

[0170] (2)-1待测样品的制备

[0171] 将精确称量的大约0.5g每个待测样品1-6以50w/v%的浓度(即溶液的总体积是1ml)溶解在介质中。从而,制备样品溶液1-6。将样品溶液容纳在一个耐光气密玻璃容器内。

[0172] (2)-2阳性参照材料溶液的制备

[0173] 将精确称量的大约0.5g阳性参照材料HCA以25w/v%的浓度(即溶液的总体积是1ml)溶解在介质中。从而,制备阳性参照材料溶液。也将阳性参照溶液容纳在一个耐光气密玻璃容器中。

[0174] (2)-3BrdU溶液的制备

[0175] 将精确称量的大约0.2g 5-溴-2'-脱氧尿苷(BrdU,来自Nacalai Tesque)加至烧瓶后,往其中加入生理盐水,并将该混合物进行超声波处理以制备BrdU溶液。以生理盐水溶液稀释该溶液,以具有20ml的体积,从而制备具有10mg/ml浓度的BrdU溶液。在使用消毒过滤器对BrdU溶液消毒处理后,将BrdU溶液贮存在消毒容器中。

[0176] (2)-4制备时间和储存期

[0177] 阳性参照材料溶液在致敏试验开始前一天制备,并且除了该溶液用于测试时,将其储存在阴凉地方。介质和样品溶液在进行致敏试验的当天制备。BrdU溶液在使用该溶液这天之前两天制备,并且在使用前储存在阴凉地方。

[0178] (C)敏化处理和BrdU的供给

[0179] (1)敏化处理

[0180] 以这种方式——使用微量吸移管将25 μ l量的样品溶液应用至组里每只小鼠的两个耳廓上——应用所有样品溶液。同样地,使用微量吸移管将25 μ l量的阳性参照溶液应用至不同于上述组的组里每只小鼠的两个耳廓上。进一步地,使用微量吸移管将25 μ l量的介质应用至不同于上述组的另一个组的每只小鼠的两个耳廓上。以每天一次的频率连续进行该操作3天。

[0181] (2)BrdU的供给

[0182] 在最后敏化处理后的48小时,将0.5ml的BrdU溶液供给至每只小鼠的腹腔内。该操作仅进行一次。

[0183] (D)观察与检查

[0184] (1)小鼠的身体状况观察

[0185] 从致敏试验开始日至由小鼠获得耳淋巴结时的这天(即由饲养笼放出小鼠的这天),一天一次视觉观察用于测试的所有小鼠。在这点上,致敏试验的开始日是第一个观察日。

[0186] (2)小鼠的重量检查

[0187] 在致敏试验的开始日和由小鼠获得耳淋巴结时的这天(即由饲养笼放出小鼠的这天),检查用于测试的所有小鼠的重量。另外,计算每组中小鼠的平均重量和重量的标准偏差。

[0188] (3)耳淋巴结的去除和耳淋巴结的重量检查

[0189] 在BrdU溶液供给至小鼠后的24小时,对该小鼠进行安乐死(easy death),然后从中移除耳淋巴结。在仔细移除耳淋巴结附近的外围组织后,检查每个耳淋巴结的重量。另外,计算每组中小鼠的耳淋巴结的平均重量和重量的标准偏差。在重量检查后,每只小鼠的耳淋巴结在生物医学冷冻箱内-20 $^{\circ}$ C下贮存以使其处在冷冻状态同时和其它小鼠的耳淋巴结分开。

[0190] (4)耳淋巴结中BrdU含量的测量

[0191] 将冷冻耳淋巴结迁入室温下的地方后,磨碎该耳淋巴结,同时在其中加入生理盐水以制备耳淋巴结悬液。悬液进行过滤后,将该悬液注入至微孔板的3个孔(微孔板的孔的总数是96)中,并且悬液中BrdU的含量由ELISA方法确定。用于分析的试剂是市售试剂盒(细胞增殖ELISA,BrdU比色,目录编号1647229,来自Roche Diagnostics Japan)。使用多功能

孔板读取仪(FLUOstar OPTIMA, BMG LABTECH)测量耳淋巴结悬液的吸光度($OD_{370nm} - OD_{492nm}$, 即BrdU的含量)。平均3个孔的吸光度以确定平均吸光度(即BrdU的含量)。

[0192] (E)评估

[0193] (1)刺激指数(SI)的计算

[0194] 样品的平均BrdU含量除以介质参照物的平均BrdU含量以确定样品的刺激指数(SI)值。平均组内小鼠的SI值以确定样品的刺激指数(SI),也计算其标准偏差。在这点上,通过四舍五入计算SI值至一位小数。

[0195] $SI = (BrdUs) / (BrdUm)$,

[0196] 其中BrdUs表示样品的BrdU平均含量(3个孔的平均值),而BrdUm表示介质参照物的BrdU的平均含量(组中四只小鼠的平均值)。

[0197] 具有其中清楚描述该材料具有阴性皮肤敏化可能性的MSDS的自由基聚合单体,和通过OECD测试指南406中描述的皮肤敏化测试方法如极大值法和Bucheler方法评估具有阴性皮肤敏化可能性的自由基聚合单体,当通过LLNA方法评估时被认为满足阴性皮肤敏化可能性的要求。因此,这种自由基聚合单体也可用于本发明的紫外交联喷墨油墨。

[0198] 如上述,通过OECD测试指南404(最初采用;1981年5月12日,最近的更新2002年4月24日)中描述的皮肤敏化测试方法确定材料的PII值。常常在材料的MSDS中描述材料的PII值。一些自由基聚合单体的PII值如上述。当材料的PII值小于2时,认为该材料具有低的皮肤敏化可能性。

[0199] 2. 粘度

[0200] 使用来自Toki Sangyo有限公司的锥板式回转粘度计在25°C(即室温)和60°C(即用于打印机如来自Ricoh Printing Systems的GEN4等的可加热打印头的一般温度)的温度下测量每种紫外交联喷墨油墨的粘度。油墨粘度优选不大于 $20mP \cdot s$,以使该油墨通过具有可加热打印头的商品化喷墨打印机满意地喷出。评估以上制备的每种油墨在下表2中描述的温度下是否由打印头喷出。结果,发现所有油墨可由打印头喷出。

[0201] 3. 交联性能

[0202] 放置每种油墨在来自Ricoh Printing Systems的GEN4可加热喷墨记录头内,并且以加热记录头至60°C或不加热记录头(即在25°C的温度下)在市售PET膜上记录实心图像。另外,暴露该实心图像至通过Fusion Systems Japan的LH6发出的UV光下,其中改变UV-A波长范围内的光累积量(integral amount)以达到 $50mJ/cm^2$ 、 $100mJ/cm^2$ 、 $200mJ/cm^2$ 、 $500mJ/cm^2$ 、 $1,000mJ/cm^2$ 和 $10,000mJ/cm^2$ 。如果即使以手指触摸该图像时,暴露至UV光的实心图像也不被破坏,判断该实心图像是交联的。油墨的交联性能通过应用至图像直至该图像交联的光累积量表示。因此,油墨具有的光累积量越小,油墨具有的交联性能越好。用于交联紫外交联喷墨油墨的光累积量优选不大于 $1,000mJ/cm^2$ 以便可实际使用该油墨。

[0203] 4. 光自由基产生剂在油墨中的溶解度

[0204] 在制备油墨之前,将光自由基产生剂和自由基聚合单体组分(没有着色剂)的混合物加热至40°C以在自由基聚合单体组分中溶解光自由基产生剂,随后冷却至室温。冷却油墨后,视觉上观察该混合物以确定该混合物是透明的还是不透明的。将光自由基产生剂的溶解度如下分级。

[0205] ○:混合物是透明的(即光自由基产生剂的溶解度良好)。

[0206] △:混合物稍微不透明(即光自由基产生剂的溶解度在不可接受的水平)。

[0207] ×:混合物是不透明的或有沉淀物(即光自由基产生剂的溶解度差)。

[0208] 实施例1-7和比较实施例1的紫外交联喷墨油墨的配方如下表1中所述。

[0209] 表1

[0210]

材料	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	比较 实施 例 1
三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯 (1.9 的 SI 值, 0.0 的 PII 值)	100	100			100		100	
三环癸烷二甲醇二甲基丙烯酸酯(1.3 的 SI 值)			30	50		50		
聚乙二醇(600)二甲基丙烯酸酯(1.6 的 SI 值)			10					
聚乙二醇(400)二甲基丙烯酸酯(1.3 的 SI 值)				5		5		
γ-丁内酯甲基丙烯酸酯(2.1 的 SI 值)			50					
新戊二醇二甲基丙烯酸酯 (2.0 的 SI 值)			10					
甲基丙烯酸叔丁酯(阴性皮 肤敏化材料* ¹)				35		35		
甲基丙烯酸正戊酯(阴性皮 肤敏化材料* ¹)				5		5		
甲基丙烯酸正己酯(阴性皮 肤敏化材料* ¹)				5		5		
三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (阳性皮肤敏化材料* ² , 3.0 的 PII 值)								100
2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯 基]-2-吗啉基丙-1-酮(阴性 皮肤敏化材料* ³)	10	20	20	20	20	20	30	10

[0211]

炭黑					3	3		
----	--	--	--	--	---	---	--	--

[0212] *1:当通过极大值方法评估时,该材料具有Contact Dermatitis(接触性皮炎) 8223-235(1982)等中所述的阴性皮肤敏化可能性。

[0213] *2:该材料是阳性皮肤敏化材料。在Directive 67/548/EEC Annex III(其可从 Ariel Websight 获得)中描述该材料具有级别R43,其意味着该材料具有阳性皮肤敏化可能性。

[0214] *3:在其MSDS中描述该材料不具有皮肤敏化可能性。

[0215] 评估结果在以下表2中显示

[0216] 表2

[0217]

		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	比较 实施 例 1
粘度 (mP·s)	25℃	74	125	110	8	140	10	160	78
	60℃	11	15	13	2	17	3	18	11
记录头温度 (℃)		60	60	60	25(室 温)	60	25(室 温)	60* ¹	60
交联性能 (mJ/cm ²)		10000	200	200	100	500	200	50* ¹	50
光自由基产生 剂的溶解度		○	○	○	○	○	○	△* ¹	○

[0218] *1:光自由基产生剂在室温下在油墨中沉淀,但在60℃下均匀溶解。因此,进行评估的同时加热打印头及油墨供给通道至60℃。

[0219] 用于实施例1的三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯与用于比较实施例1的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯一样,除了甲基而不是氢原子存在其双键的 α -位上。尽管用于比较实施例1的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯具有良好的聚合能力并且因此可用少量光交联,但该单体具有高的皮肤刺激可能性和高的皮肤敏化可能性,即该单体具有高毒性。相反,用于实施例1的三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯具有低的皮肤刺激可能性和低的皮肤敏化可能性,即该材料具有低毒性。尽管与三羟甲基丙烷三丙烯酸酯比较,三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯需要相对高的交联能量,但它可通过增加光累积量至一定程度完全交联。

[0220] 由实施例1、2和7的比较容易理解,通过添加合适量的光自由基产生剂,可增强自由基聚合单体的交联性能。在这点上,增加光自由基产生剂的量产生了负作用,使油墨粘度增加,并且聚合单体中光自由基产生剂的溶解度劣化。因此,基于按重量计100份包括在油墨中的自由基聚合单体组分,光自由基产生剂的添加量按重量计优选不少于5份并且按重量计少于30份。但是,即使当添加量为按重量计30份或更多,通过加热打印头和油墨供给通道也可很好喷出油墨。

[0221] 另外,由实施例3和4可理解,通过选择一种或多种适合的甲基丙烯酸酯,同时适当地确定其添加量,可优化所得油墨的性能(如粘度和交联性能)。也就是,通过选择一种或多种适合的甲基丙烯酸酯,同时考虑图像的目标质量和喷墨打印机的打印过程适当地确定其添加量,可开发适合于打印机的油墨。

[0222] 进一步地,可添加着色剂至与实施例5和6的油墨一样的油墨中。通常,包含着色剂的自由基聚合单体的粘度比单体本身的粘度更高。另外,因为这种着色剂趋向于吸收或分散光源发出的用于交联油墨的光,所以油墨的交联性能趋向于劣化。但是,由实施例5和6可理解,包含着色剂的本发明紫外交联喷墨油墨可通过打印头毫无问题地满意地喷出。

[0223] 鉴于以上教导,本发明的其它变型和改变是可能的。因此应当理解在所附权利要求的范围内,除了如本文具体所述的,可实践本发明。

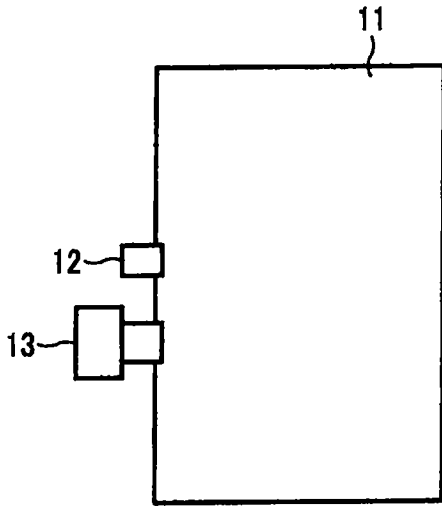


图1

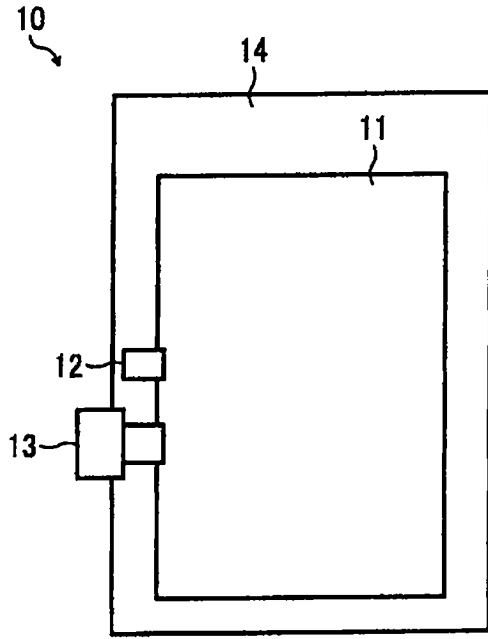


图2

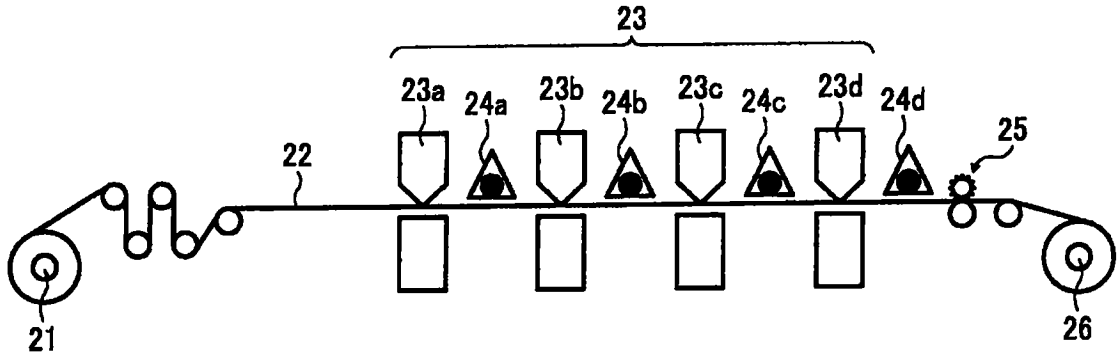


图3