



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102234460 A

(43) 申请公布日 2011. 11. 09

(21) 申请号 201110103952. 2

(22) 申请日 2011. 04. 22

(30) 优先权数据

12/765309 2010. 04. 22 US

(71) 申请人 施乐公司

地址 美国纽约

(72) 发明人 N·肖帕 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

公司 11285

代理人 王媛 钟守期

(51) Int. Cl.

C09D 11/10 (2006. 01)

B41J 2/01 (2006. 01)

权利要求书 3 页 说明书 29 页

(54) 发明名称

用于三维印刷的可固化组合物、由此制作的三维物体及制作方法

(57) 摘要

用于印刷三维物体的可固化相变组合物和油墨, 包含一种可固化单体、一种光敏引发剂、一种蜡和一种胶凝剂, 其中所述固化制剂的组合物的室温模量为约 0. 01 至约 5GPa。所述可固化单体包括丙烯酸单体、聚丁二烯与顺丁烯二酸酐的加合物、脂肪族氨基甲酸酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、3- 丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、或丙烯酰氧基丙基叔结构硅氧烷。还公开了由此制作的三维物体及其制作方法。采用本发明的油墨组合物能够印刷同时具有刚性部分和弹性部分的三维物体, 此外还减少了油墨沉积步骤之间的固化次数。

1. 一种用于三维印刷的组合物, 包含:

一种辐射可固化单体;

一种光敏引发剂;

一种蜡; 和

一种胶凝剂,

其中所述固化组合物的室温模量为约 0.01 至约 5GPa。

2. 权利要求 1 的组合物, 其中所述可固化单体选自丙烯酸单体、聚丁二烯与顺丁烯二酸酐的加合物、脂肪族氨基甲酸酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、3- 丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、和丙烯酰氧基丙基叔结构硅氧烷。

3. 权利要求 1 的组合物, 其中所述固化组合物的室温模量小于约 1GPa。

4. 权利要求 1 的组合物, 其中所述组合物在约 70 至约 120°C 的喷墨温度下粘度小于约 20 厘泊且在室温下的粘度为约 10^4 至约 10^7 厘泊。

5. 权利要求 1 的组合物, 其中所述组合物的胶凝点为约 50 至约 70°C。

6. 权利要求 1 的组合物, 其中所述组合物还包含一种着色剂。

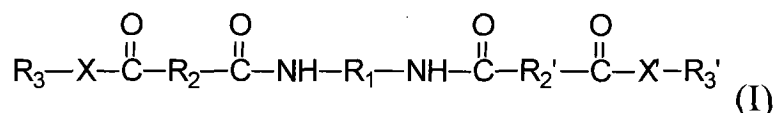
7. 权利要求 1 的组合物, 其中所述可固化单体的量是所述组合物的约 15 重量%至约 60 重量%。

8. 权利要求 1 的组合物, 其中所述可固化单体的量是所述组合物的约 15 重量%至约 35 重量%或约 40 重量%至约 60 重量%。

9. 权利要求 1 的组合物, 其中所述光敏引发剂选自苝基酮、单体羟基酮、 α - 烷氧基苝基酮、 α - 氨基酮、酰基氧化膦、金属茂、二苯甲酮、二苯甲酮衍生物、异丙基噻吨酮、芳基铈盐和芳基碘鎓盐。

10. 权利要求 1 的组合物, 其中所述蜡被选自以下的可固化基团官能化: 丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、烯烃、烯丙基醚、环氧化物和氧杂环丁烷。

11. 权利要求 1 的组合物, 其中所述胶凝剂为以下式 (I) 的化合物



其中 R_1 为:

(i) 含有约 1 至约 12 个碳原子的亚烷基基团, 其中所述亚烷基基团为二价脂肪族基团或烷基基团, 并且杂原子任选地被包含在所述亚烷基基团中;

(ii) 含有约 1 至约 15 个碳原子的亚芳基基团, 其中所述亚芳基基团为二价芳香族基团或芳基基团, 并且杂原子任选地存在于所述亚芳基基团中;

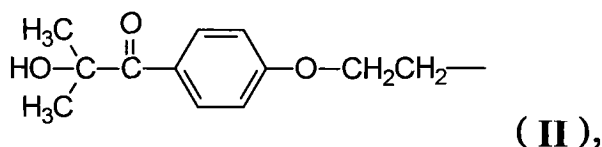
(iii) 含有约 6 至约 32 个碳原子的亚芳烷基基团, 其中所述亚芳烷基基团为二价芳烷基基团, 其中所述亚芳烷基基团的烷基部分为直链的或支链的、饱和的或不饱和的和环状的或无环的, 并且其中杂原子任选地存在于所述亚芳烷基的芳基部分或烷基部分; 或者

(iv) 含有约 5 至约 32 个碳原子的亚烷芳基基团, 其中所述亚烷芳基基团为二价烷芳基基团, 其中所述亚烷芳基基团的烷基部分为直链的或支链的、饱和的或不饱和的、和环状的或无环的, 并且其中杂原子任选地存在于所述亚烷芳基基团的芳基部分或烷基部分; R_2 和 R_2' 彼此独立地各自为:

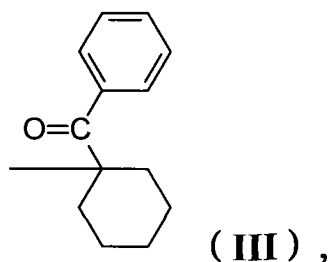
- (i) 含有约 1 至约 54 个碳原子的亚烷基基团,
- (ii) 含有约 5 至约 15 个碳原子的亚芳基基团,
- (iii) 含有约 6 至约 32 个碳原子的亚芳烷基基团,或
- (iv) 含有约 6 至约 32 个碳原子的亚烷芳基基团;

R_3 和 R_3' 彼此独立地各自为:

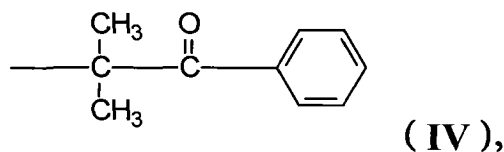
(a) 由 1-(4-(2-羟基乙氧基)苯基)-2-羟基-2-甲基丙-1-酮衍生而来的式 (II) 的光敏引发基团:



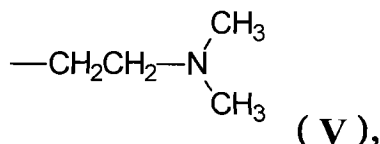
由 1-羟基环己基苯基酮衍生而来的式 (III) 的基团:



由 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮衍生而来的式 (IV) 的基团:



由 N,N-二甲基乙醇胺或 N,N-二甲基乙二胺衍生而来的式 (V) 的基团:



等;或者

(b) 一个基团,其为:

(i) 含有约 2 至约 100 个碳原子的烷基基团,其中所述烷基基团为直链的或支链的、环状的或无环的、和被取代的或未被取代的,并且其中杂原子任选地存在于所述烷基基团中;

(ii) 含有约 5 至约 100 个碳原子的芳基基团,其中所述芳基基团为被取代的或未被取代的;

(iii) 含有约 5 至约 100 个碳原子的芳烷基基团;或

(iv) 含有约 5 至 100 个碳原子的烷芳基基团;并且

X 和 X' 彼此独立地各自为氧原子或式 $-NR_4-$ 的基团,其中 R_4 为:

(i) 氢原子;

(ii) 含有约 5 至约 100 个碳原子的烷基基团,

(iii) 含有约 5 至约 100 个碳原子的芳基基团,

(iv) 含有约 5 至约 100 个碳原子的芳烷基基团,

(v) 含有约 5 至约 100 个碳原子的烷芳基基团。

12. 一种相变油墨组, 包含:

一种第一油墨组合物,

至少一种其它油墨组合物,

其中各油墨组合物的固化形式的室温模量不同, 且为约 0.01 至约 5GPa。

13. 权利要求 12 的相变油墨组, 其中所述油墨组包含 2 至 10 种不同的油墨组合物。

14. 一种三维印刷物体, 包含:

一种第一组分, 含有一种包含第一辐射可固化单体的组合物; 和

至少一种第二组分, 含有一种包含第二辐射可固化单体的组合物,

其中各组分的固化形式的室温模量不同, 且为约 0.01 至约 5GPa。

15. 权利要求 14 的三维印刷物体, 其中各组分的固化形式的室温模量小于约 1GPa。

16. 权利要求 14 的三维印刷物体, 其中所述可固化单体选自丙烯酸单体、聚丁二烯与顺丁烯二酸酐的加合物、脂肪族氨基甲酸酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、和丙烯酰氧基丙基叔结构硅氧烷。

17. 印刷三维物体的方法, 所述方法包含:

将起始量的权利要求 1 的组合物沉积在印刷区域表面;

连续地沉积权利要求 1 的组合物以形成一个三维物体; 和

固化权利要求 1 的组合物;

由此获得所述三维物体。

18. 权利要求 17 的方法, 其中固化发生在所有组合物都沉积完之后。

19. 权利要求 17 的方法, 其中所述印刷三维物体的方法包括数码制作或快速模型制作。

20. 权利要求 17 的方法, 其中第一次和后续各次的权利要求 1 的组合物的厚度为约 0.02mm 至约 6mm。

用于三维印刷的可固化组合物、由此制作的三维物体及制备方法

[0001] 相关申请

[0002] 2008 年 9 月 4 日提交的美国专利申请 12/204, 307 描述了一种制作三维物体的方法, 该方法包括将第一量的紫外可固化相变油墨组合物(包含一种任选的着色剂和一种包含辐射可固化单体或预聚物在内的相变油墨载体、一种光敏引发剂、一种活性蜡、和一种胶凝剂)沉积在印刷区域表面、连续地沉淀另外的量的紫外可固化相变油墨组合物以形成三维物体, 然后固化该紫外可固化相变油墨组合物, 该专利的全部内容通过引用的方式纳入本说明书。

技术领域

[0003] 本发明涉及用于印刷、更具体而言用于三维印刷的辐射可固化相变油墨组合物。

背景技术

[0004] 模拟制造业正在向前发展, 并且预期有朝一日其可被数码制造业完全替代。这种转变是顾客驱动的, 是源于对更多定制产品的需要、按需供货和支持向代替传统制造业的更便宜的替代物发展的其它市场因素。

[0005] 数码制作包含一定范围的技术, 包括喷墨。喷墨的优点是其为非接触式叠加法(与诸如电脑数控加工的扣除法相反), 其具有将量入量的各种流体及时定向地输送至精确位置的固有能力和能力。此外, 数码喷墨制作的材料范围较宽, 可用于印刷多种材料, 例如 UV 可固化树脂和熔融热塑性聚合物。

[0006] 用于三维印刷的现有技术包括立体石印术(stereolithography)和快速模型制作(prototyping)。尽管这些技术适于一些目的, 但各自具有本身的局限性。立体石印术是一种昂贵的方法, 使用通常花费超过 \$250, 000 的机器。所用聚合物材料也极其昂贵, 普通立体石印光敏聚合物花费约 \$800/ 加仑。快速模型制作系统通常采用熔融沉积(fuseddeposition)法, 其中沉积熔融的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)聚合物。ABS 的极快固化表现在成品物体上形成的脊纹上。需要对模型进行印刷后处理(例如砂磨或抛光)以提供光滑的物体。

[0007] 在用水性油墨在冷冻的(即零下温度)基底上进行三维印刷中描述了“冻结”或相变的概念。见于 D. Mager 等, “Phase Change Rapid Prototyping With Aqueous Inks,” NIP23 and Digital Fabrication 2007 Conference Proceedings, 908-911 页, 该文献的全部内容通过引用的方式纳入本说明书。已描述过使用蜡基材料的喷墨制作, 但是其缺点是所得主要结构既不是稳固的也不是永久的。

[0008] 目前, 多种三维印刷技术都采用硬质材料。例如, 熔融沉积法采用熔融的热固性树脂, 例如 ABS 塑料和硬质丙烯酸酯。此外, 多种现有技术采用超薄喷射层(例如 0.6mm), 其必须在每个沉积步骤之后固化。因此, 仍然需要对更宽范围的具有多种不同性质(特别是更宽范围的室温模量)的材料的选择, 由此提供刚性物体和弹性物体, 以及减少了沉积步

骤之间的固化步骤数的材料,从而提供较快的物体构建和较低的能量需求。

发明内容

[0009] 本发明通过提供一种膨胀材料组来解决了一些和其它需要,所述材料组能够实现具有一定范围的室温模量——例如约 0.01 至约 5GPa——的物体的喷墨数码制作。本发明还提供了厚度为约 1-6mm 的印刷层。

[0010] 在一些实施方案中,用于三维印刷的组合物包含一种辐射可固化单体、一种光敏引发剂、一种蜡和一种胶凝剂,其中经印刷并固化的物体的组合物的室温模量为小于约 0.01 至约 5GPa。

[0011] 一种三维物体包含一种第一组分(其含有包含第一辐射可固化单体的组合物)、和至少一种第二组分(其含有包含第二辐射可固化单体的组合物),其中各组分的固化形式的室温模量为约 0.01 至约 5GPa。

[0012] 一种相变油墨组包含一种第一油墨组合物、至少一种其它油墨组合物,其中各固化油墨组合物的室温模量不同,为约 0.01 至约 5GPa。

[0013] 一种印刷三维物体的方法,包含将起始量的组合物(包含一种单体、一种光敏引发剂、一种蜡和一种胶凝剂)沉积在印刷区域表面、连续地沉积所述组合物以形成一个三维物体,并固化所述组合物,其中所述固化组合物的室温模量约为 0.01 至约 5GPa,从而获得所述三维物体。

具体实施方式

[0014] 在一些实施方案中,作为制作三维物体而使用的材料的辐射可固化相变油墨的室温模量可为约 0.01 至约 5GPa。这些油墨可包含一种辐射可固化单体、一种光敏引发剂、一种活性蜡和一种胶凝剂。可任选地包括颜料或其它功能化颗粒,取决于所需应用。在其它实施方案中,公开的是用这些辐射可固化相变油墨制作三维物体的方法。

[0015] 如本申请中提到的,室温模量值指油墨组合物聚合并固化之后的组合物的室温模量值。此外,单体指反应性的且可固化的单体。

[0016] 单体

[0017] 如上所述,所述油墨组合物可包含一种单体。合适的单体包括辐射可固化单体化合物(例如丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体化合物),其适于用作相变油墨载体。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、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、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、丙氧基化丙三醇三丙烯酸酯、甲基丙烯酸异冰片酯、丙烯酸十二烷酯、甲基丙烯酸十二烷酯、新戊二醇丙氧基化甲基醚单丙烯酸酯、甲基丙烯酸异癸酯、丙烯酸酐己内酯、丙烯酸 2-苯氧基乙酯、丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸异辛酯、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、丙烯酸酐己内酯、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,多官能丙烯酸酯单体/低聚物不仅可用作反应活性稀释剂,还可用作增加

固化图像交联密度的材料,从而提高固化图像的韧性。

[0018] 在一些实施方案中,所述单体可选自丙烯酸单体、聚丁二烯与顺丁烯二酸酐的加合物、脂肪族氨基甲酸酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、3- 丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、和丙烯酰氧基丙基叔结构 (t-structured) 硅氧烷、或其混合物。其它示例性单体包括列举于 Sartomer 产品列表中“monofunctional monomers”名下的任意单体(可在 <http://www.sartomer.com/prodsubgroup.asp?plid=1&sgid=2> 上获得)。

[0019] 在一些实施方案中,所述组合物可包含的单体的量为所述组合物的约 15 重量%至约 60 重量%,例如约 20 重量%至约 55 重量%或约 25 重量%至约 50 重量%。在其它实施方案中,所述组合物可包含单体的量为所述组合物的约 15 重量%至约 35 重量%或所述组合物的约 40 重量%至约 60 重量%。

[0020] 在一些实施方案中,上述单体可赋予所述固化油墨约 0.01 至约 5GPa,例如约 0.51 至约 4.5GPa、约 1.01 至约 4GPa、约 1.51 至约 3.5GPa、或约 2.01 至约 3GPa 的室温模量。室温模量也可约为约 0.01 至约 1.7GPa、约 1.7 至约 3.4GPa、或约 3.4 至约 5GPa。

[0021] 在一些实施方案中,相变油墨组可包含不同的油墨组合物,其中各油墨组合物赋予不同的室温模量范围。在一些实施方案中,所述相变油墨组可包含一种第一油墨组合物和至少一种其它油墨组合物,其中各油墨组合物的室温模量不同,在约 0.01 至约 5GPa 之间。例如,所述相变油墨组可包含一种第一油墨组合物,其室温模量为约 0.01 至约 2.5GPa,例如约 0.01 至约 1.25 或约 1.25 至约 2.5GPa;和一种第二油墨组合物,其室温模量为约 2.5 至约 5GPa,例如约 2.5 至约 3.75GPa 或约 3.75 至约 5GPa。

[0022] 所述相变油墨组可包含一种第一油墨组合物,其室温模量为约 0.01 至约 1.7GPa,例如约 0.01 至约 0.9 或约 0.9 至约 1.7;一种第二油墨组合物,其室温模量为约 1.7 至约 3.4GPa,例如约 1.7 至约 2.6GPa 或约 2.6 至约 3.4GPa;和一种第三油墨组合物,其室温模量为约 3.4 至约 5GPa,例如约 3.4 至约 4.3 或约 4.3 至约 5GPa。

[0023] 在一些实施方案中,所述相变油墨组可包含 2 至 10 种不同的油墨组合物,例如 3 至 8 种、或 4 至 6 种、或 2 至 4 种、或 5 至 9 种不同的油墨组合物。

[0024] 在一些实施方案中,多官能丙烯酸酯和多官能甲基丙烯酸酯单体和低聚物可被包括于相变油墨载体中,作为反应活性稀释剂和增加固化图像交联密度、从而增强固化图像的韧性的材料。也可加入不同的单体和低聚物以调节固化物体的塑性或弹性。合适的多官能丙烯酸酯和多官能甲基丙烯酸酯单体和低聚物的实例包括季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、1,2- 乙二醇二丙烯酸酯、1,2- 乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,6- 己二醇二丙烯酸酯(购自 Sartomer Co. Inc. 的 SR238)、1,6- 己二醇二甲基丙烯酸酯、1,12- 十二烷醇二丙烯酸酯、1,12- 十二烷醇二甲基丙烯酸酯、三(2- 羟乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯、丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯(购自 Sartomer Co. Inc. 的 SR 9003)、新戊二醇二丙烯酸酯(购自 Sartomer Co. Inc. 的 SR247)、1,4- 丁二醇二丙烯酸酯(BDDA,购自 Sartomer Co. Inc. 的 SR213)、三丙二醇二丙烯酸酯、双丙甘醇二丙烯酸酯、二氧杂环己烷二醇二丙烯酸酯(DOGDA,购自 Sartomer Co. Inc. 的 CD536)、胺改性聚醚丙烯酸酯(市售 PO 83F、LR 8869、和/或 LR 8889(全部购自 BASF Corporation))、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(购自 Sartomer Co. Inc. 的 SR454)、丙三醇丙氧基化三丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯(购自

Sartomer Co. Inc. 的 SR 494) 等、及其混合物和结合物。

[0025] 反应活性稀释剂可以任意所需量或有效量被加入。例如,可以以所述载体的约 1 重量%至约 80 重量%、例如载体的约 10 重量%至约 70 重量%、或约 30 重量%至约 50 重量%的量加入反应活性稀释剂。

[0026] 在一些实施方案中,可将所述可固化单体与诸如烃类增粘剂等的增粘剂一起加入至油墨组合物。其它示例性增粘剂包括 FORAL 85(氢化松香酸的丙三醇酯,购自 Hercules)、FORAL 105(氢化松香酸的季戊四醇酯,购自 Hercules)、CELLOLYN 21(邻苯二甲酸的氢化松香醇酯,购自 Hercules)、ARAXAWA KE-311 树脂(氢化松香酸的甘油三酯,购自 Arakawa Chemical Industries, Ltd.);合成聚萘烯树脂,例如 NEVTAC2300、NEVIAC 100 和 NEVRAC 80(购自 Neville Chemical Company)、WINGTACK 86(一种改性合成聚萘烯树脂,购自 Goodyear)等。当存在所述增粘剂时,其可以以任意所需量或有效量存在,例如为油墨的至少约 0.1 重量%、至少约 5 重量%、至少约 10 重量%、或不多于约 50 重量%。

[0027] 光敏引发剂

[0028] 在一些实施方案中,本发明的相变油墨可包含任意合适的光敏引发剂。可使用吸收辐射(例如 UV 光辐射)来引发油墨的可固化组分固化的光敏引发剂。含有丙烯酸酯基团的油墨组合物或包含聚酰胺的油墨可包含以下光敏引发剂,例如二苯甲酮、苯偶姻醚、苯偶酰缩酮、 α -羟基烷基苯酮、 α -烷氧基烷基苯酮、 α -氨基烷基苯酮和商品名为 IRGACURE 和 DAROCUR 的酰基膦光敏引发剂(购自 BASF)。合适的光敏引发剂的实例包括 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦(购自 BASF 的 LUCIRINTPO);2,4,6-三甲基苯甲酰基乙氧基苯基氧化膦(购自 BASF 的 LUCIRIN TPO-L);二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基-氧化膦(购自 BASF 的 IRGACURE 819)和其它酰基膦;2-甲基-1-(4-甲硫基)苯基-2-(4-吗啉基)-1-丙酮(购自 BASF 的市售 IRGACURE 907)和 1-(4-(2-羟基乙氧基)苯基)-2-羟基-2-甲基丙-1-酮(购自 BASF 的 IRGACURE 2959);2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉代苯基)丁酮-1(购自 BASF 的 IRGACURE 369);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(购自 BASF 的 IRGACURE 127);2-二甲氨基-2-(4-甲基苄基)-1-(4-吗啉-4-基苯基)-丁酮(购自 BASF 的 IRGACURE 379);二茂钛;异丙基噻吨酮(购自 BASF 的 Darocur ITX);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;2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基次膦酸乙酯;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。还可使用胺增效剂。胺增效剂为提供氢原子给光敏引发剂从而形成引发聚合的自由基种类的助引发剂(胺增效剂也可消耗溶解于油墨中的氧气;由于氧气抑制自由基聚合,所以其消耗会提高聚合速度)。胺增效剂的实例包括,例如 4-二甲氨基苯甲酸乙酯和 4-二甲氨基-苯甲酸 2-乙基己酯。这份清单并不穷尽,并且可不受限制地使用一旦暴露于所需波长的辐射(例如 UV 光线)即引发自由基反应的任意已知的光敏引发剂。

[0029] 任选地,所述相变油墨还可包含胺增效剂,其为可提供氢原子给光敏引发剂从而形成引发聚合的自由基种类、并消耗抑制自由基聚合的溶解的氧气从而提高聚合速度的助引发剂。合适的胺增效剂的实例包括 4-二甲氨基苯甲酸乙酯、4-二甲氨基苯甲酸 2-乙基己酯等、及其混合物。

[0030] 所述光敏引发剂可吸收波长为约 200 至约 420nm 的辐射以引发固化,但吸收更长

波长的引发剂,例如可吸收最高达 560nm 的二茂钛,也可不受限制地使用。

[0031] 所述油墨组合物中包含的引发剂的总量可为油墨组合物的例如约 0.5 至约 15 重量%,例如约 1 至约 10 重量%。

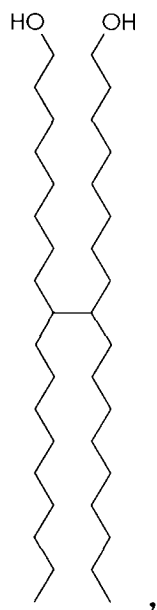
[0032] 活性蜡

[0033] 本发明的相变油墨可包含活性蜡。在一些实施方案中,活性蜡可包含可固化蜡组分,所述可固化蜡组分与其它组分互溶,并且可与可固化单体聚合形成聚合物。蜡的包含促进油墨由喷墨温度冷却时粘度的增加。

[0034] 示例性的蜡包括用可固化基团官能化的那些。在一些实施方案中,所述可固化基团可包括丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、烯烃、烯丙基醚、环氧化物和氧杂环丁烷。通过带有可转变的官能团(例如羧酸或羟基)的蜡的反应可合成这些蜡。

[0035] 可用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,具有结构 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2\text{OH}$ 的碳链的混合物,其中存在链长 n 的混合物,其中平均链长在一些实施方案中在约 16 至约 50 的范围内,所述聚乙烯蜡的实例还包括平均链长相似的直链低分子量聚乙烯。这种蜡的合适的实例包括 M_n 分别大约等于 375、460、550 和 700g/mol 的 **UNILIN® 350**、**UNILIN® 425**、**UNILIN® 550** 和 **UNILIN® 700**。所有这些蜡都可购自 Baker-Petrolite。表征为 2,2-二烷基-1-乙醇的格尔伯特醇(Guerbetalcohol)也是合适的化合物。格尔伯特醇的具体实施方案包括含有 16-36 个碳的那些,其中许多可购自 Jarchem Industries Inc., Newark, NJ.。在一些实施方案中,可选择 **PRIPOL® 2033**,它是 C-36 二聚体二醇混合物,包含分子式为以下的各异构体

[0036]

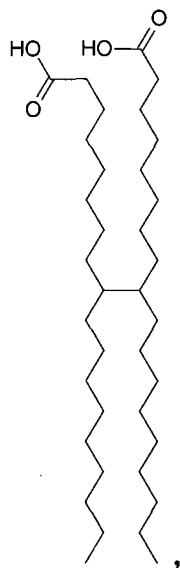


[0037] 以及其它可包含不饱和度和环状基团的支链异构体,可购自 Uniqema, New Castle, DE。这种类型的 C36 二聚体二醇的其它信息描述于,例如“Dimer Acids,”Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology,卷 8,第四版.(1992),223 至 237 页,该文献的全部内容通过引用的方式纳入本说明书。这些醇可与带有 UV 可固化部分的羧酸反应形成活性酯。这些酸的实例包括可购自 Sigma-Aldrich Co. 的丙烯酸和甲基丙烯酸。具体的可固化单体包括 **UNILIN® 350**、**UNILIN® 425**、**UNILIN® 550** 和

UNILIN® 700 的丙烯酸酯。

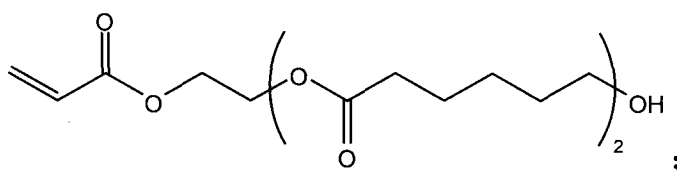
[0038] 可用可固化基团官能化的羧酸封端的聚乙烯蜡的合适的实例包括具有结构 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ 的碳链的混合物, 其中存在链长 n 的混合物, 其中平均链长在选择的实施方案中在约 16 至约 50 的范围内, 所述聚乙烯蜡的合适的实例还包括平均链长相似的直链低分子量聚乙烯。这类蜡的合适的实例包括 M_n 分别等于大约 390、475、565 和 720 g/mol 的 **UNICID® 350**、**UNICID® 425**、**UNICID® 550** 和 **UNICID® 700**。具有结构 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ 的其它合适的蜡, 例如 $n = 14$ 的十六烷酸或棕榈酸、 $n = 15$ 的十七烷酸或曼陀罗酸、 $n = 16$ 的十八烷酸或硬脂酸、 $n = 18$ 的二十烷酸或花生酸、 $n = 20$ 的二十二烷酸或山嵛酸、 $n = 22$ 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_蝽酸、 $n = 32$ 的三十四烷酸或格地酸 (geddic acid)、 $n = 33$ 的三十五烷酸或蜡塑酸 (ceroplastic acid)。表征为 2,2-二烷基乙酸的格尔伯特酸也是适用的化合物。选择的格尔伯特酸包括含有 16-36 个碳原子的那些, 其中许多可购自 JarChem Industries Inc., Newark, NJ。也可使用 **PRIPOL® 1009** (C-36 二聚酸混合物, 包含以下结构的异构体

[0039]

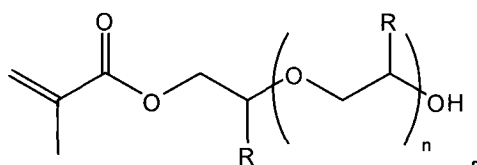


[0040] 以及可包含不饱和度和环状基团的其它支链异构体, 可购自 Uniqema, New Castle, DE; 这种类型的 C36 二聚体酸的其它信息公开于, 例如 “Dimer Acids”, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 卷 8, 第 4 版. (1992), 223 至 237 页, 该文献的全部内容通过引用的方式纳入本说明书)。这些羧酸可与带有 UV 可固化部分的醇反应, 形成活性酯。这些醇的实例包括购自 Sigma-Aldrich Co. 的 2-烯丙基氧基乙醇; 购自 Sartomer Company, Inc. 的 SR495B

[0041]



[0042] 购自 Sartomer Company, Inc. 的 CD572 ($R = H, n = 10$) 和 SR604 ($R = Me, n = 4$)
 [0043]



[0044] 在一些实施方案中,所述油墨中包含的任意的可固化蜡的量为,例如,油墨的约 1 重量%至约 25 重量%,例如油墨的约 2 重量%至约 20 重量%、或油墨的约 2.5 重量%至约 15 重量%。

[0045] 所述可固化单体或预聚物与可固化蜡一起可构成多于油墨的约 50 重量%、或油墨的至少 70 重量%、或油墨的至少 80%。

[0046] 胶凝剂

[0047] 本发明的相变油墨可包含任意合适的胶凝剂。胶凝剂的作用是显著地增加油墨载体和油墨组合物在所需温度范围内的粘度。具体而言,胶凝剂于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。所述半固体凝胶相是作为由一种或多种固体胶凝剂分子和一种液体溶剂组成的动态平衡而存在的物理凝胶。这种半固体凝胶相为通过非共价键作用(例如氢键、范德华作用、芳香性非键合作用、离子键或配位键、伦敦力等)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)的刺激,即可在宏观水平上可逆地由液体转变成半固体状态。当温度在高于或低于凝胶相转变温度的范围变化时,所述油墨组合物就显示出半固体凝胶态与液态之间的可逆热转变。半固体凝胶相与液相之间的这种可逆转变循环可在油墨组合物中重复多次。可使用一种或多种胶凝剂的混合物来实现这种相变。

[0048] 胶凝剂的这种相变性质可用来使喷墨组合物在油墨喷射至基底之后粘度快速增加。特别地,通过相变的作用,可将喷射的油墨滴固定在接收基底上,所述接收基底的温度比所述油墨组合物喷墨温度低。

[0049] 所述油墨组合物形成凝胶态的温度为低于所述油墨组合物喷墨温度的任意温度,例如比所述油墨组合物的喷墨温度低约 10°C 或更多的任意温度。一旦由喷墨温度(该温度下油墨组合物为液态)冷却至凝胶转变温度(该温度下油墨组合物转变为凝胶态),油墨的粘度就会迅速并且大大增加。一些实施方案中的油墨组合物可显示出至少 $10^{2.5}$ 倍的粘度增加。

[0050] 合适的胶凝剂可迅速且可逆地凝胶化油墨载体中的单体/低聚物,并显示出窄的相变,例如在约 20°C 至约 85°C 的温度范围内。示例性油墨组合物的凝胶态在基底温度下,例如约 30°C 至约 70°C,应显示出相对于喷墨温度下的粘度最少 $10^{2.5}$ mPa·s、例如 10^3 mPa·s 的粘度增加。在一些实施方案中,含胶凝剂的油墨组合物的粘度在比喷墨温度低 5°C 至 10°C 的范围之内会迅速增加并最终达到高于喷墨粘度 10^4 倍的粘度,例如喷墨粘度的约 10^5 倍。

[0051] 合适的胶凝剂包括由可固化酰胺、可固化聚酰胺-环氧丙烯酸酯组分和聚酰胺组分组成的可固化胶凝剂;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;其混合物等,如公开于美国专利申请 12/474,946,该专利公开的全部内容通过引用的方式纳入本说明书。所述组合物中包含胶凝剂使该组合物可施用于基底之上,例如在基底的一部分

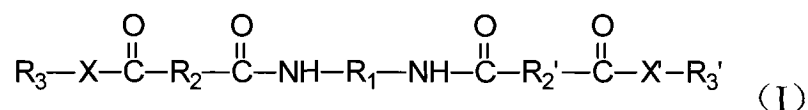
或多部分上和 / 或在之前在基底上形成的图像的一部分或多部分上,而不过度渗透进该基底,因为组合物粘度随着施用之后冷却而迅速增加。液体过度渗透进多孔基底(例如纸张)可导致基底不透明度的不良降低。所述可固化胶凝剂也可参与所述组合物的一种或多种单体的固化。

[0052] 胶凝剂可为两亲性的以改良所述组合物用于其上有硅氧烷或其它油的基底时的润湿性。“两亲性”表示分子中同时含有极性部分和非极性部分的分子。例如所述胶凝剂可含有长的非极性烃链和极性酰胺键二者。

[0053] 酰胺胶凝剂包括描述于美国专利申请公开文本 2008/0122914 和美国专利 7, 276, 614 及 7, 279, 587 的那些,这些文献的全部内容通过引用的方式纳入本说明书。

[0054] 酰胺胶凝剂可为以下式 (I) 的化合物:

[0055]



[0056] 在式 (I) 中, R_1 可为:

[0057] (i) 含有约 1 至约 12 个碳原子,例如约 1 至约 8、或约 1 至约 5 个碳原子的亚烷基基团(其中亚烷基基团是二价脂肪族基团或烷基基团,包括直链的和支链的、饱和的和饱和的、环状的和无环的、以及被取代的和未被取代的亚烷基基团;并且其中杂原子,例如氧、氮、硫、硅、磷、硼等,可存在或不存在于所述亚烷基基团中);

[0058] (ii) 含有约 1 至约 15 个碳原子,例如约 3 至约 10、或约 5 至 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基团,包括被取代的和未被取代的亚芳基基团,并且其中杂原子,例如氧、氮、硫、硅、磷、硼等,可存在或不存在于所述亚芳基基团中);

[0059] (iii) 含有约 6 至约 32 个碳原子,例如约 6 至约 22 个、或约 6 至约 12 个碳原子的亚芳烷基基团(其中亚芳烷基为二价芳烷基基团,包括被取代的和未被取代的亚芳烷基基团,其中所述亚芳烷基基团的烷基部分可为直链的或支链的、饱和的或不饱和的、以及环状的或无环的,并且其中杂原子,例如氧、氮、硫、硅、磷、硼等,可存在或不存在于所述亚芳烷基的芳基部分或烷基部分);或

[0060] (iv) 含有约 5 至约 32 个碳原子,例如约 6 至约 22、或约 7 至约 15 个碳原子的亚烷芳基基团(其中亚烷芳基基团为二价烷芳基基团,包括被取代的和未被取代的亚烷芳基基团,其中所述亚烷芳基基团的烷基部分可为直链的或支链的、饱和的或不饱和的、以及环状的或无环的,并且其中杂原子,例如氧、氮、硫、硅、磷、硼等,可存在或不存在于所述亚烷芳基基团的芳基部分或烷基部分)。

[0061] 除非另外说明,否则上文和下文所述被取代的烷基、芳基、亚烷基、亚芳基、亚芳烷基、和亚烷芳基上的取代基可选自卤原子、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、硫代羰基基团、硫醚基团、硝基基团、亚硝基基团、酰基基团、偶氮基团、氨基甲酸酯基团、脲基团、其混合物等。任选地,两个以上取代基可连在一起形成环。

[0062] 式 (I) 中, R_2 和 R_2' 彼此独立地各自可为:

[0063] (i) 含有约 1 至约 54 个碳原子,例如约 1 至约 48、或约 1 至约 36 个碳原子的亚烷基基团;

[0064] (ii) 含有约 5 至约 15 个碳原子, 例如约 5 至约 13、或约 5 至约 10 个碳原子的亚芳基基团;

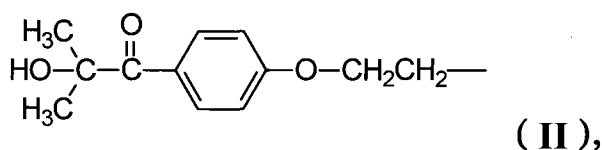
[0065] (iii) 含有约 6 至约 32 个碳原子, 例如约 7 至约 33、或约 8 至约 15 个碳原子的亚芳烷基基团; 或

[0066] (iv) 含有约 6 至约 32 个碳原子, 例如约 6 至约 22、或约 7 至约 15 个碳原子的亚烷基芳基基团。

[0067] 式 (I) 中, R_3 和 R_3' 彼此独立地各自可为:

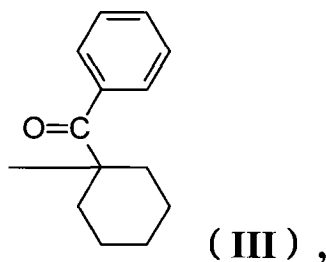
[0068] (a) 光敏引发基团, 例如由 1-(4-(2-羟基乙氧基)苯基)-2-羟基-2-甲基丙-1-酮衍生而来的式 (II) 的基团:

[0069]



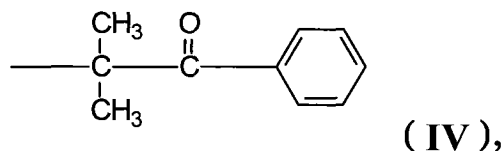
[0070] 由 1-羟基环己基苯基酮衍生而来的式 (III) 的基团:

[0071]



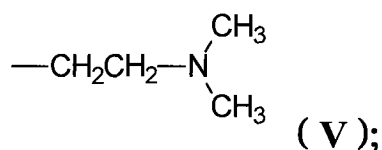
[0072] 由 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮衍生而来的式 (IV) 的基团:

[0073]



[0074] 由 N,N-二甲基乙醇胺或 N,N-二甲基乙二胺衍生而来的式 (V) 的基团:

[0075]



[0076] 等; 或

[0077] (b) 一个基团, 其为:

[0078] (i) 含有约 2 至约 100 个碳原子、例如约 3 至约 60、或约 4 至约 30 个碳原子的烷基基团 (其中所述烷基基团包括直链的和支链的、环状的和无环的、和被取代的和未被取代的烷基基团, 并且其中杂原子, 例如氧、氮、硫、硅、磷、硼等, 可任选地存在于所述烷基基团中);

[0079] (ii) 含有约 5 至约 100 个碳原子、例如约 5 至约 60、或约 6 至 30 个碳原子的芳基基团 (其中所述芳基基团包括被取代的或未被取代的芳基基团), 例如苯基等;

[0080] (iii) 含有约 5 至约 100 个碳原子、例如约 5 至约 60、或约 6 至约 30 个碳原子的芳烷基基团,例如苄基等;或

[0081] (iv) 含有约 5 至约 100 个碳原子、例如约 5 至约 60、或约 6 至约 30 个碳原子的烷芳基基团,例如甲苯基等。

[0082] 此外,式 (I) 中, X 和 X' 彼此独立地各自为氧原子或式 $-NR_4-$ 的基团,其中 R_4 为:

[0083] (i) 氢原子;

[0084] (ii) 含有约 5 至约 100 个碳原子、例如约 5 至约 60 或约 6 至约 30 个碳原子的烷基基团,

[0085] (iii) 含有约 5 至约 100 个碳原子、例如约 5 至约 60 或约 6 至约 30 个碳原子的芳基基团,

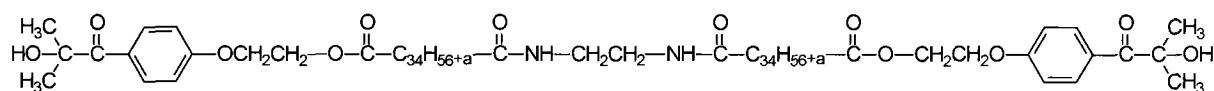
[0086] (iv) 含有约 5 至约 100 个碳原子、例如约 5 至约 60 或约 6 至约 30 个碳原子的芳烷基基团,或

[0087] (v) 含有约 5 至约 100 个碳原子、例如约 5 至约 60 或约 6 至约 30 个碳原子的烷芳基基团。

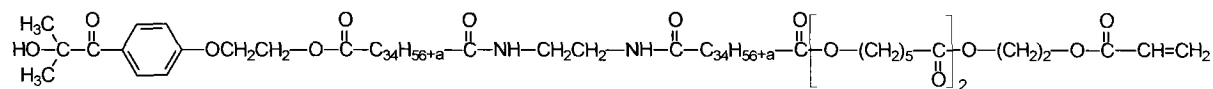
[0088] 其它细节可见于,例如美国专利 7, 279, 587 和 7, 276, 614。

[0089] 所述胶凝剂可包括式 (VI)、(VII) 或 (VIII) 中的一种或其混合物:

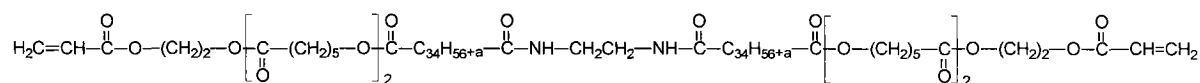
[0090]



(VI),



(VII) 和



(VIII)

[0091] 其中 $-\text{C}_{34}\text{H}_{56+a}-$ 代表支链亚烷基基团,其可包含不饱和度和环状基团,并且变量“a”为 0-12 的整数。

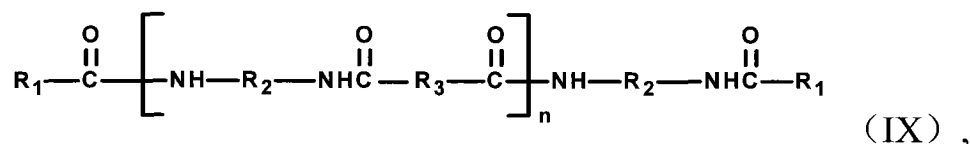
[0092] 所述胶凝剂可为复合胶凝剂,例如由可固化环氧树脂和聚酰胺树脂组成的胶凝剂。合适的复合胶凝剂描述于普通让与的美国专利 7, 563, 489, 该专利的全部内容通过引用的方式纳入本说明书。

[0093] 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。即,所述环氧树脂含有两个位于分子末端的环氧官能团。基于多酚的环氧树脂为含有

不多于两个缩水甘油醚末端基团的双酚 A- 共 - 表氯醇树脂。基于多元醇的环氧树脂可为含有不多于两个缩水甘油醚末端基团的双丙甘醇 - 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。所述环氧树脂的市售来源为,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. 的基于双丙甘醇的树脂(例如 DER 736)。可使用其它来源的源自天然的环氧基材料,例如植物来源或动物来源的环氧化甘油三酯脂肪酯,例如环氧化亚麻籽油、油菜籽油等、或其混合物。也可使用由植物油衍生而来的环氧化合物,例如购自 Arkema Inc., Philadelphia PA 的 VIKOFLEX 系列产品。环氧树脂组分因此可通过与不饱和羧酸或其它不饱和试剂的化学反应被丙烯酸酯或(甲基)丙烯酸酯、乙烯基醚、烯丙醚等官能化。例如,树脂的末端环氧基团在这种化学反应中开环,并通过与(甲基)丙烯酸的酯化反应转化为(甲基)丙烯酸酯。

[0094] 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材料。所述聚酰胺包括由聚合脂肪酸(例如由天然来源获得的那些,例如棕榈油、油菜籽油、蓖麻油等,包括其混合物在内)或通常已知的由二聚 C-18 不饱和酸原料例如油酸、亚油酸等制备而来的烃类“二聚酸”和聚胺衍生而来的聚酰胺树脂,所述聚胺诸如二胺(例如,亚烷基二胺,例如 DYTEK 系列二胺、乙二胺、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。聚酰胺树脂的市售来源包括,例如 VERSAMID 系列聚酰胺(购自 Cognis Corporation(前身为 Henkel Corp.));特别是 VERSAMID 335、VERSAMID 338、VERSAMID 795 和 VERSAMID 963,其全部具有低分子量和低胺值;和 SYLVAGEL 聚酰胺树脂(购自 Arizona Chemical Company),并且其变化方案,包括聚醚 - 聚酰胺树脂,也可使用。购自 Arizona Chemical Company 的 SYLVAGEL 树脂的组成据称为具有通式 (IX) 的聚亚烷基氧基二胺聚酰胺,

[0095]



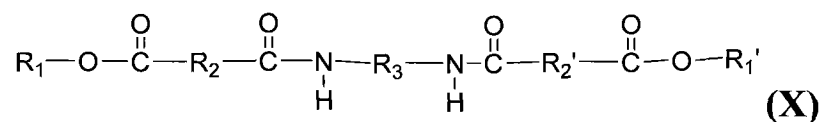
[0096] 其中 R_1 为一个含有至少 17 个碳原子的烷基, R_2 包括一个聚亚烷基氧, R_3 包括一个 C6 碳环基,且 n 为一个至少为 1 的整数。

[0097] 胶凝剂还可包含一种可固化聚酰胺 - 环氧丙烯酸酯组分及一种聚酰胺组分,例如公开于共同让与美国专利 7,632,546 所公开的那些,该专利全部内容通过引用的方式纳入本说明书。由于包含至少一个官能团,所以可固化聚酰胺 - 环氧丙烯酸酯是可固化的。例如,聚酰胺 - 环氧丙烯酸酯是二官能的。官能团,例如丙烯酸酯基团,通过自由基引发而辐射可固化,并使胶凝剂能够与固化的油墨载体化学键合。一种市售聚酰胺 - 环氧丙烯酸酯为来自 Cognis 的 PHOTOMER RM370。可固化聚酰胺 - 环氧丙烯酸酯也可选自以上针对由可固化环氧树脂及聚酰胺树脂组成的可固化复合胶凝剂描述的结构范围内的物质。

[0098] 所述油墨组合物可包含任意合适量的胶凝剂,例如油墨的约 1 重量%至约 50 重量%,或约 2 重量%至约 20 重量%、或约 3 重量%至约 10 重量%。

[0099] 所述胶凝剂可包含式 (X) 的化合物:

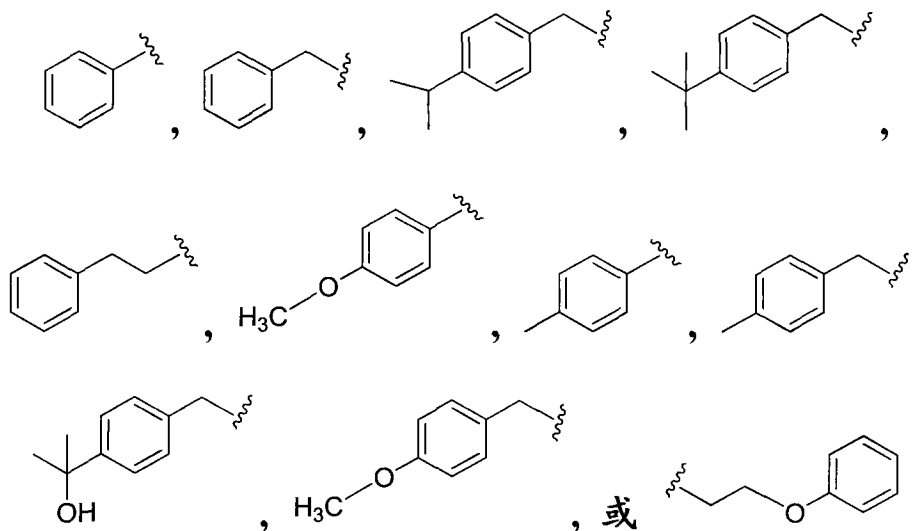
[0100]



[0101] 其中：

[0102] R_1 与 R_1' 相同并选自以下非活性芳香基团：

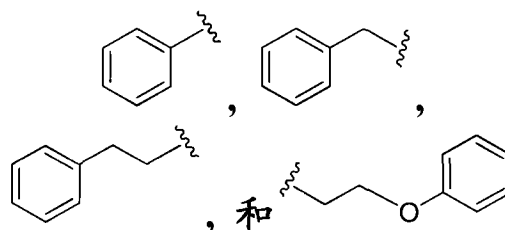
[0103]



[0104] 其中 ~ 代表 R_1 基团和 R_1' 基团的连接点。

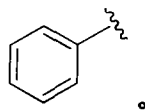
[0105] 在一些实施方案中, R_1 与 R_1' 相同并且选自以下式子：

[0106]



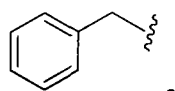
[0107] 在一个具体的实施方案中, R_1 和 R_1' 各自为下式

[0108]



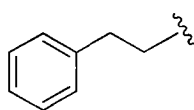
[0109] 在另一个具体的实施方案中, R_1 和 R_1' 各自为下式

[0110]



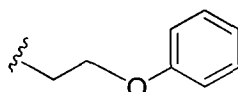
[0111] 在再一个具体的实施方案中, R_1 和 R_1' 各自为下式

[0112]



[0113] 在再一个具体的实施方案中, R_1 和 R_1' 各自为下式

[0114]



[0115] R_2 与 R_2' 相同或不同,各自独立地选自:

[0116] (I) 含有约 2 至约 100 个碳原子,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、或不多于约 60、或不多于约 50 个碳原子,或例如含有约 36 个碳原子的亚烷基基团,然而所述数值可在这些范围之外;

[0117] (II) 含有约 5 至约 100 个碳原子,例如至少约 5 或 6 个碳原子、或不多于约 100、或不多于约 60、或不多于 50 个碳原子的亚芳基基团,然而所述数值可在这些范围之外;

[0118] (IiI) 含有约 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、或不多于约 60、或不多于约 50 个碳原子的亚芳烷基基团,然而所述数值可在这些范围之外;和

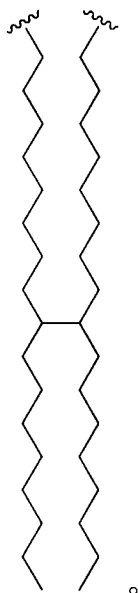
[0119] (IV) 含有约 6 至约 100 个碳原子,例如至少 6 或 7 个碳原子、或不多于约 100、或不多于约 60 或不多于约 50 个碳原子的亚烷芳基基团,然而所述数值可在这些范围之外。

[0120] 在一些实施方案中, R_2 和 R_2' 都为亚烷基基团,其可为直链的或支链的、饱和的或不饱和的、环状的或无环的,和被取代的亚烷基基团,并且杂原子可任选地存在于所述亚烷基基团中。在一些其它实施方案中, R_2 和 R_2' 都为饱和亚烷基基团。在其它实施方案中, R_2 和 R_2' 都为未被取代的亚烷基基团。在一些实施方案中, R_2 和 R_2' 各自为下式

[0121] $-C_{34-56+a}-$

[0122] 且为支链亚烷基基团,其可包含不饱和度和环状基团,其中 a 为整数 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11 或 12。在一些其它实施方案中, R_2 和 R_2' 包括下式的异构体

[0123]



[0124] R_3 为:

[0125] (i) 含有约 2 至约 80 个碳原子,例如至少约 2 个碳原子、或不多于约 80、60、50 或 36 个碳原子的亚烷基基团,然而碳原子数可在这些范围之外;

[0126] (ii) 含有约 2 至约 50 个碳原子,例如约 2 个碳原子,或含有不多于约 5 或 6 个碳原子、或不多于约 50、25 或 18 个碳原子的亚芳基基团,然而碳原子数可在这些范围之外;

[0127] (iii) 含有约 6 至约 50 个碳原子,例如至少约 6 或 7 个碳原子、或不多于约 50、36 或 18 个碳原子的亚芳烷基,然而碳原子数可在这些范围之外;或

[0128] (iv) 含有约 6 至约 50 个碳原子,例如至少约 6 或 7 个碳原子、或不多于约 50、36 或 18 个碳原子的亚烷芳基,然而碳原子数可在这些范围之外。

[0129] 在一些实施方案中, R_3 为直链的或支链的亚烷基基团,其可为饱和的或不饱和的、被取代的或未被取代的亚烷基基团,并且其中杂原子可任选地存在于所述亚烷基基团中。在一个具体的实施方案中, R_3 为亚乙基基团

[0130] $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

[0131] 在 R_1 和 R_1' 为同一种使胶凝剂化合物两端封端的基团的一些实施方案中,提供了一种胶凝剂产品而非混合物,从而免去对复杂的反应后纯化和处理的需要。用相同芳香族封端分子官能化的胶凝剂组合物提供了提高的光谱透射率和凝胶化性质,例如比现有胶凝剂化合物降低的紫外吸收、更高的热稳定性、和更高的最终粘度。

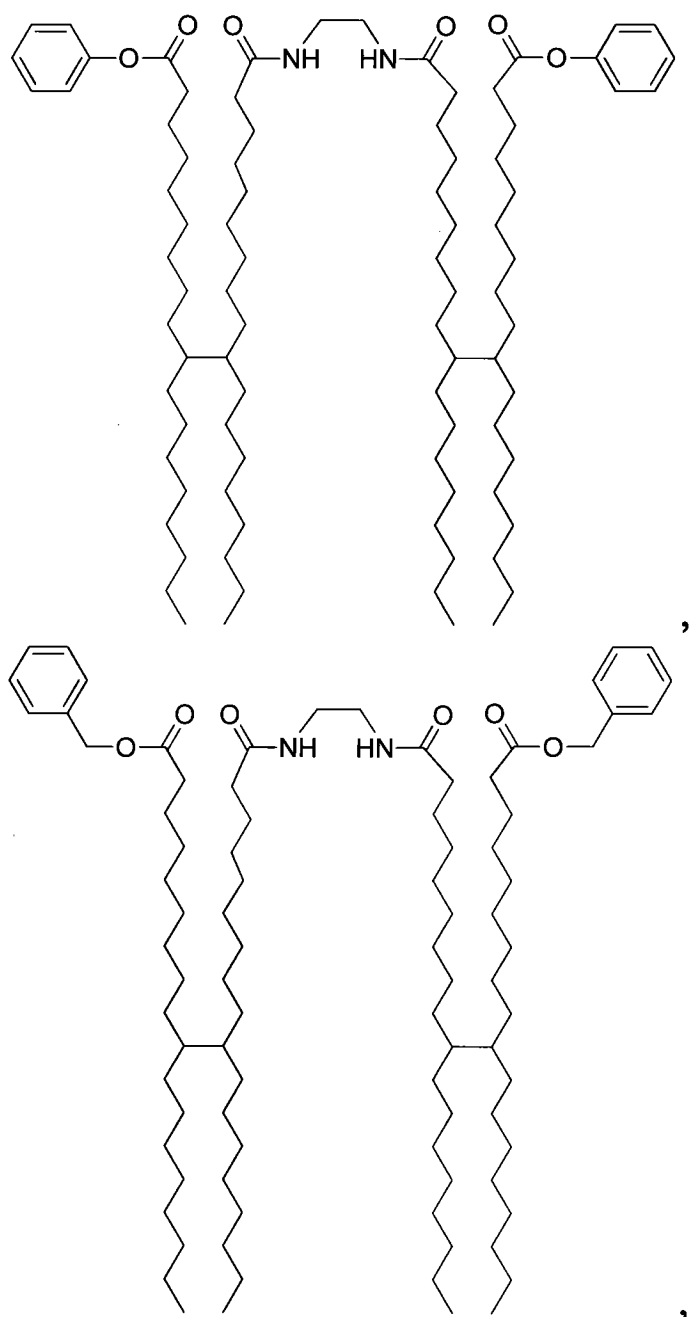
[0132] 芳香族封端的胶凝剂化合物具有降低的紫外吸光度,使利用本发明胶凝剂制备的相变油墨的紫外固化的效率更高。在某些实施方案中,所述化合物在约 230 至约 400 纳米的波长下提供了约 0 至约 0.8、或约 0 至约 0.7、或约 0 至约 0.6 的吸光度。

[0133] 在一些 R_1 与 R_1' 为相同的非活性封端分子的实施方案中,所得胶凝剂化合物显示出高的热稳定性。就热稳定性而言,在 85°C 的烘箱中加热常规胶凝剂过夜,生成不全溶于单体的产品。在本文的一些实施方案中,具有芳香族封端官能团的胶凝剂在 85°C 的烘箱中至少约 8 周是稳定的,并且该材料自由地溶于单体。如本文所用,“稳定”表示胶凝剂材料不存在交联或分解,并且其保持完全溶于单体。同一种封端基团的使用导致了副产物更少的更加清洁的产品合成。

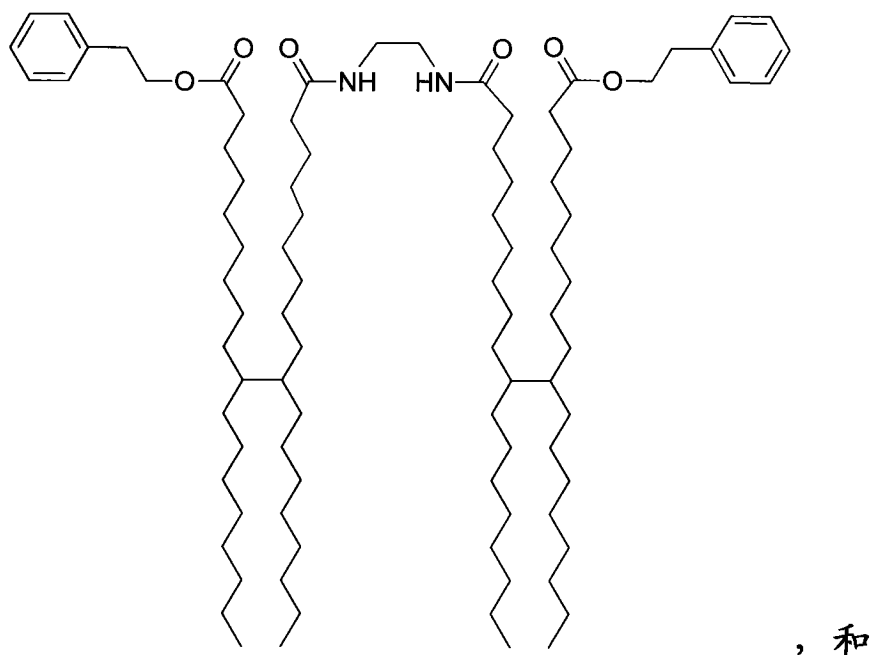
[0134] 在某些实施方案中,所述化合物在约 10 至约 50°C 的温度下提供了约为 10^4 厘泊 (cps) 至约 10^8 cps、或约 10^5 cps 至约 10^7 cps、或约 10^5 cps 至约 10^6 cps 的复数粘度。

[0135] 具体的胶凝剂化合物可为以下式子中之一:

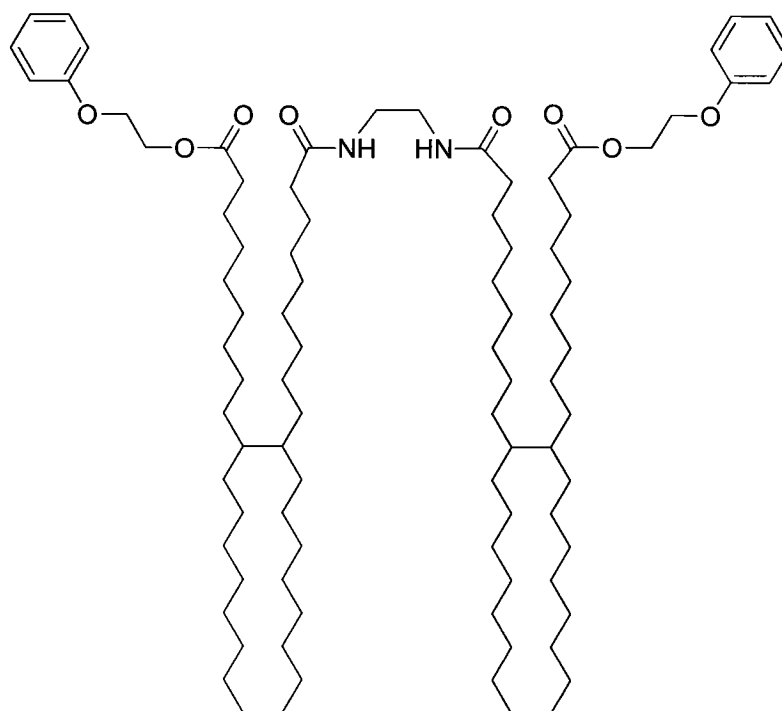
[0136]



[0137]



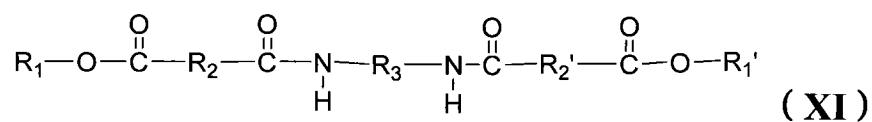
, 和



。

[0138] 所述胶凝剂可包含式 (XI) 的化合物：

[0139]



[0140] 其中 R_2 、 R_2' 和 R_3 如上文对式 (X) 的描述, R_1 和 R_1' 可相同或不同, 并且彼此独立地各自为：

[0141] (i) 其中含有至少一个烯键式不饱和度并且含有至少约 2、3 或 4 个碳原子、或不多于约 100、60 或 30 个碳原子的烷基基团, 然而碳原子数可在这些范围之外；

[0142] (ii) 其中含有至少一个烯键式不饱和度并且包含约 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,然而碳原子数可在这些范围之外;

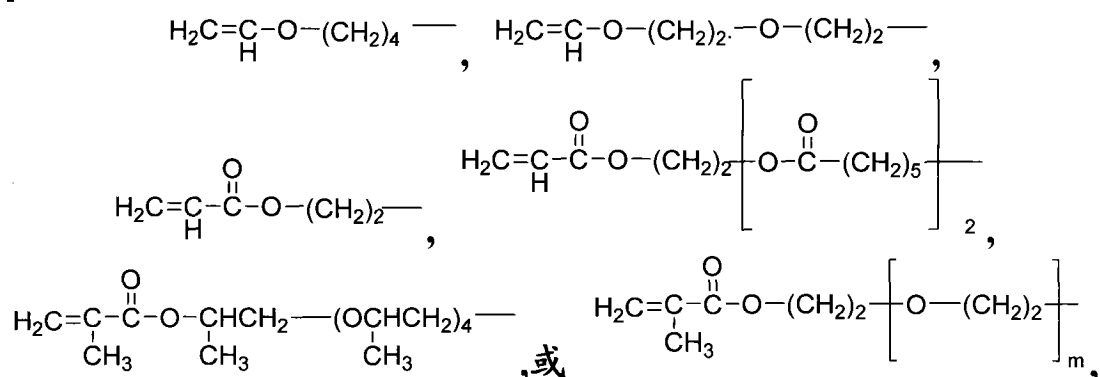
[0143] (iii) 其中含有至少一个烯键式不饱和度并且含有约 6 至约 100 个碳原子、例如至少约 6 或 7 个碳原子、或不多于约 100、60 或 30 个碳原子的烷芳基基团,然而碳原子数可在这些范围之外,例如甲基苯基等;或

[0144] (iv) 非活性芳香基团;

[0145] 条件是至少 R_1 和 R_1' 之一为非活性芳香基团,以及 R_1 和 R_1' 都不是光敏引发剂基团。

[0146] R_1 或 R_1' 之一可选自以下式子:

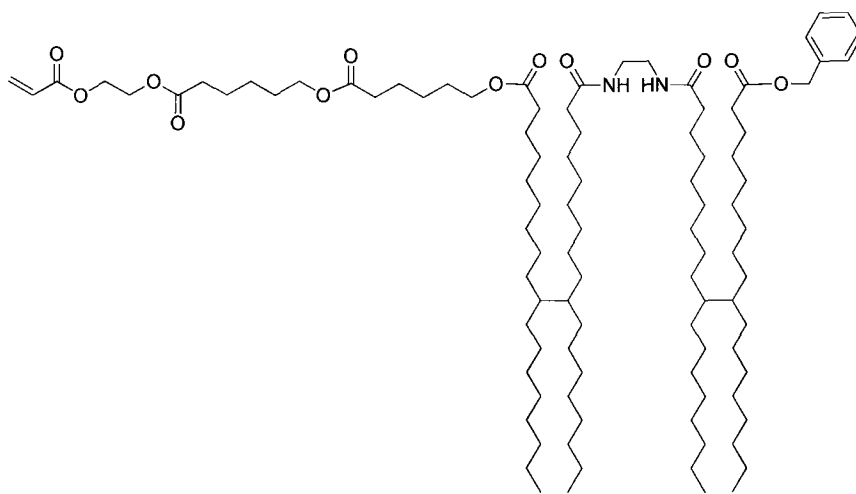
[0147]



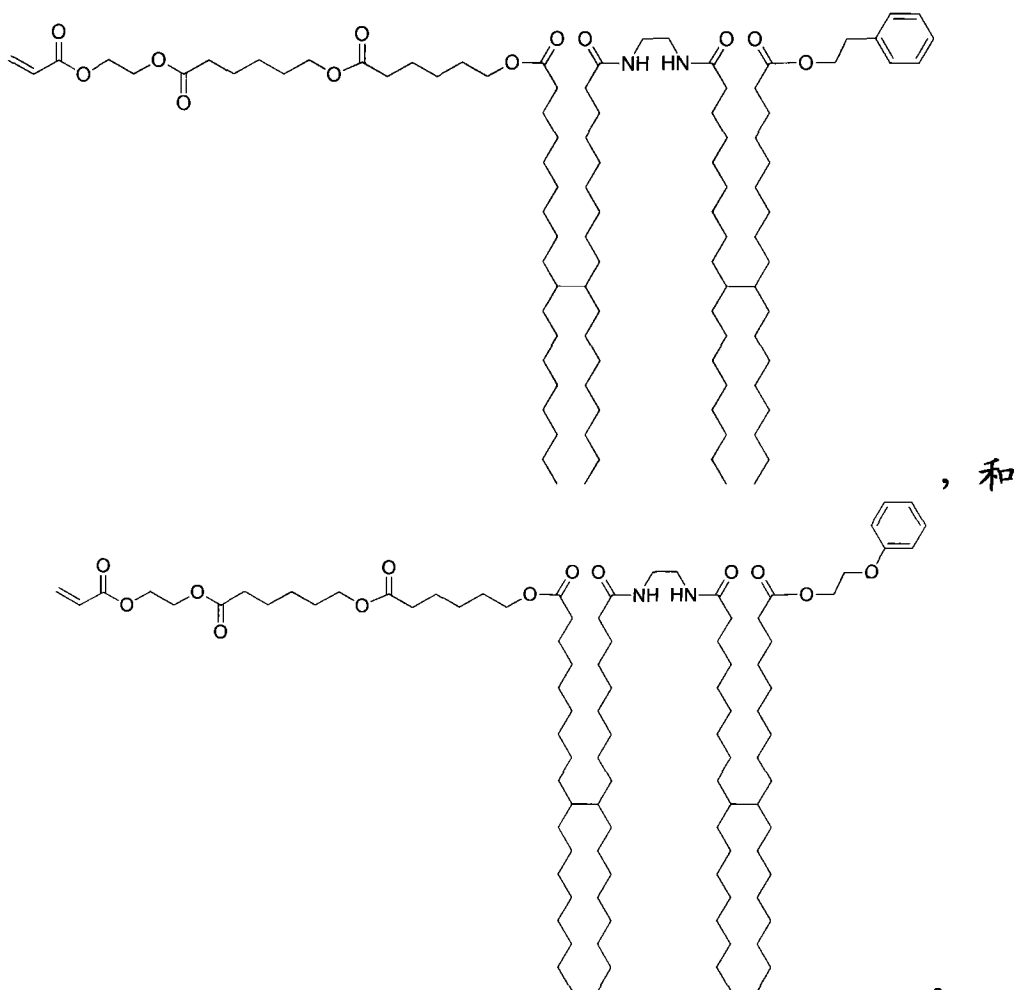
[0148] 其中“m”为一个整数,代表重复的 $\text{O}-(\text{CH}_2)_2$ 单元的数量。变量“m”可为 1 至 10 间的一个整数,或“m”可为大于 10 的一个整数。

[0149] 合适的胶凝剂化合物的具体实例包括以下式子:

[0150]

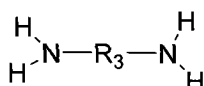


[0151]



[0152] 本文公开的化合物可通过任意所需的或有效的方法来制备。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 摩尔当量的式

[0153]



[0154] 的二胺可通过使用偶联剂(例如 1,3-二环己基碳二亚胺(DCC))、在催化剂(例如 4-二甲氨基吡啶(DMAP))和溶剂(例如二氯甲烷(CH_2Cl_2))的存在下于降低的温度下反应,然后最终升温至室温以生成有机酰胺中间体。

[0155] 二酸和二胺可以以任意的所需或有效相对量而存在,例如至少约 1.75 摩尔二酸每 1 摩尔二胺、或至少约 2 摩尔二酸每 1 摩尔二胺、或不多于约 2.5 摩尔二酸每 1 摩尔二胺、或不多于约 2.3 摩尔二酸每 1 摩尔二胺、或不多于约 2.1 摩尔二酸每 1 摩尔二胺,然而所述相对量可在这些范围之外。

[0156] 在一个实施方案中,可向含有所述有机酰胺中间体的所得反应混合物中加入约 2 摩尔当量的相同的、具有式 $\text{R}_1\text{-OH}$ 的芳香族封端分子。在另一个实施方案中,可向含有所述有机酰胺中间体的所得反应混合物中加入约 1 摩尔当量的第一封端分子(其为本文所述具有式 $\text{R}_1\text{-OH}$ 的芳香醇)和约 1 摩尔当量的第二封端分子(其为含有至少一个烯键式不饱和度的烷基基团、含有至少一个烯键式不饱和度的芳烷基基团、或含有至少一个烯键式不饱和度的烷芳基基团),如本文所述。在一个具体的实施方案中,所述第二封端分子为丙烯酰

己内酯。

[0157] 所述有机酰胺中间体和芳香醇可以以任意的所需或有效相对量而存在。例如, R_1 和 R_1' 相同且包含芳香醇时, 在一个实施方案中, 至少约 1.75 摩尔芳香醇每 1 摩尔有机酰胺中间体、或至少约 2 摩尔芳香醇每 1 摩尔有机酰胺中间体、或至少约 2.25 摩尔芳香醇每 1 摩尔有机酰胺中间体、或不多于约 3 摩尔芳香醇每 1 摩尔有机酰胺中间体、或不多于约 2.75 摩尔芳香醇每 1 摩尔有机酰胺中间体、或不多于约 2.5 摩尔芳香醇每 1 摩尔有机酰胺中间体, 然而所述相对量可在这些范围之外。 R_1 和 R_1' 为两种不同的种类时, R_1 和 R_1' 的总量在一些实施方案中为至少约 1.75、2、2.25 摩尔每 1 摩尔有机酰胺中间体、或不多于约 2.75 或不多于约 2.5 摩尔 (R_1 和 R_1' 的总量), 然而所述相对量可在这些范围之外。

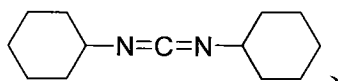
[0158] 所述组分可以以上述顺序混合在一起, 并且可采用一锅式反应。例如, 可将熔融的有机酰胺中间体加入至装有磁力搅拌棒的 1 升圆底烧瓶中, 然后在搅拌下加入二氯甲烷溶剂直到所述有机酰胺中间体完全溶解而形成清澈的金色溶液。可加入催化剂, 例如 DMAP, 然后加入偶联剂, 例如 DCC。

[0159] 然后, 在一个实施方案中, 可将一种封端分子加入至含有所述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, 可将为芳香醇的第一类封端分子和不同于所述芳香醇的第二类封端分子同时加入至所述反应混合物。

[0160] 可使含有所述有机酰胺中间体和一种封端组分或混合的封端组分的反应混合物在室温下搅拌过夜。然后可过滤该反应内容物以去除 N, N'-二环己基脲 (DCHU) 副产物。可在旋转蒸发仪上浓缩滤液得到金色凝胶状固体酰胺胶凝剂。该固体残留物可在真空烘箱里干燥, 例如在约 90°C 下干燥约 2 小时, 以从该酰胺胶凝剂中移除残留的溶剂。

[0161] 合适的偶联剂包括: 下式的 1,3-二环己基碳二亚胺 (DCC)

[0162]

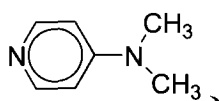


[0163] 1-(3-(二甲氨基)丙基)-3-乙基碳二亚胺 HCl (EDCI)、N,N-羰基二咪唑、N-环己基-N'-(2-吗啉代乙基)-碳二亚胺对甲苯磺酸甲酯、(苯并三唑-1-基氧基)三(二甲氨基)六氟磷酸磷 (BOP)、(邻苯并三唑-1-基)-N,N,N',N'-二(四亚甲基(六氟磷酸脲 (HBTU)、二(2-氧代-3-噁唑烷基)膦酰氯 (BOP-Cl)、(1H-1,2,3-苯并三唑-1-基氧基)三(吡咯烷基)六氟磷酸磷 (PyBOP) 等、及其混合物和结合物。

[0164] 所述偶联剂和二酸可以以任意的所需或有效相对量而存在。偶联剂和二酸的存在量可为至少约 1.8 摩尔偶联剂每 1 摩尔二酸、或至少约 1.9 摩尔偶联剂每 1 摩尔二酸、或至少约 2 摩尔偶联剂每 1 摩尔二酸、或不多于约 2.75 摩尔偶联剂每 1 摩尔二酸、或不多于约 2.5 摩尔偶联剂每 1 摩尔二酸、或不多于约 2.2 摩尔偶联剂每 1 摩尔二酸, 然而所述相对量可在这些范围之外。

[0165] 合适的催化剂的实例包括下式的 4-二甲氨基吡啶 (DMAP)

[0166]



[0167] 三乙胺、1,8-二氮杂二环 (4a.4) 十一碳-7-烯 (DBU) 等, 及其混合物和结合物。

[0168] 所述催化剂和二酸可以以任意的所需或有效相对量而存在。所述催化剂和所述二酸的存在量可为至少约 0.05 摩尔催化剂每 1 摩尔二酸、或至少约 0.1 摩尔催化剂每 1 摩尔二酸、或至少约 0.2 摩尔催化剂每 1 摩尔二酸、或不多于约 1 摩尔催化剂每 1 摩尔二酸、或不多于约 0.8 摩尔催化剂每 1 摩尔二酸、或不多于约 0.5 摩尔催化剂每 1 摩尔二酸,然而所述相对量可在这些范围之外。

[0169] 可使用任意所需的或有效的溶剂。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。

[0170] 所述溶剂可以以任意所需量或有效量而存在,例如以至少约 10 毫升溶剂每毫摩尔二酸、或以至少约 15 毫升溶剂每毫摩尔二酸、或以至少约 20 毫升溶剂每毫摩尔二酸、或不多于约 50 毫升溶剂每毫摩尔二酸、或不多于约 40 毫升溶剂每毫摩尔二酸、或不多于约 30 毫升溶剂每毫摩尔二酸的量而存在,然而溶剂的量可在这些范围之外。

[0171] 二酸、二胺和偶联剂之间的反应可发生于任意所需温度或有效温度下,例如至少约 0°C 至不多于约 50°C、或约 5°C 至约 40°C、或约 15°C 至约 30°C,然而所述温度可在这些范围之外。

[0172] 所得的以胺为末端的二酰胺中间体与另外的二酸之间随后的反应可发生于任意所需温度或有效温度下,例如至少约 0°C 至不多于约 50°C、或约 5°C 至约 40°C、或约 15°C 至约 30°C,然而所述温度可在这些范围之外。

[0173] 所得有机酰胺中间体与芳香醇之间随后的反应可发生于任意所需温度或有效温度下,例如至少约 15°C 至不多于约 40°C、或约 20°C 至约 35°C、或约 25°C 至约 30°C,然而所述温度可在这些范围之外。

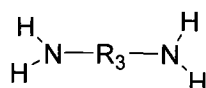
[0174] 二酸与二胺之间的反应可发生于任意所需或有效的时间段内,例如约 2 至约 5 小时,然而所述时间段可在该范围之外。

[0175] 有机酰胺中间体与芳香醇或芳香醇和第二封端分子的混合物之间的反应可发生于任意所需或有效的时间段内,例如约 1.5 小时至约 12 小时、或约 2 小时至约 5 小时、或约 2.5 小时至约 4 小时,然而所述时间段可在这些范围之外。

[0176] 该反应完成后,可通过任意所需方法或有效方法来处理产品,例如根据所用偶联剂,过滤掉任意固体副产物或用水洗涤溶液。可通过旋转蒸发来移除溶剂。如果需要,可通过用丙酮洗涤来纯化产品并在真空烘箱中干燥。

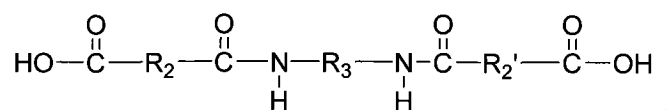
[0177] 本文所述化合物也可通过首先使 $n+1$ 摩尔当量的式 $\text{HOOC-R}_2\text{-COOH}$ 的二酸与约 n 摩尔当量的式

[0178]



[0179] 的二胺在纯净的条件下(即无溶剂)、于提高的温度下反应,同时移除反应混合物中的水来形成下式的以酸为末端的低聚酰胺。

[0180]

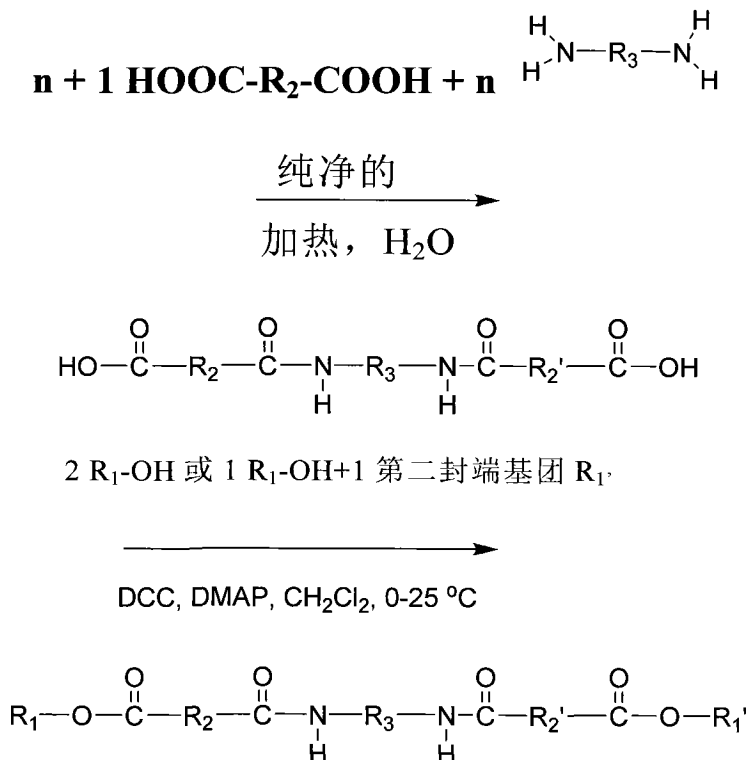


[0181] 之后,由此形成的以酸为末端的低聚酰胺与约 2 摩尔当量的式 $\text{R}_1\text{-OH}$ 的芳香醇、或

者由此形成的以酸为末端的有机酰胺与约 1 摩尔当量的式 R_1-OH 的芳香醇以及约 1 摩尔当量的第二封端分子（所述第二封端分子为含有至少一个烯键式不饱和度的烷基基团、含有至少一个烯键式不饱和度的芳烷基基团、或含有至少一个烯键式不饱和度的烷芳基基团，如本文所述）、通过使用诸如 DCC 等的偶联剂、在诸如 DMAP 等的催化剂和诸如二氯甲烷等的溶剂的存在下、于降低的温度下反应。

[0182] 该反应如下进行：

[0183]



[0184] 可通过任意所需方法或有效方法——例如通过迪安-斯达克榻分水器、分子筛、或其它干燥剂等——将水从二酸与二胺的反应混合物中移除。二酸与二胺之间的反应通常发生在纯净的条件下，即无溶剂。二酸与二胺之间的反应可发生于任意所需的有效温度下，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 ，然而所述温度可在这些范围之外。二酸与二胺之间的反应可发生于任意所需的或有效的时间段内，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，然而所述时间段可在这些范围之外。

[0185] 然后，以酸为末端的有机酰胺中间体与芳香醇（或芳香醇与第二封端组分的混合物）在偶联剂和催化剂的存在下反应。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。

[0186] 以酸为末端的有机酰胺中间体和芳香醇（或芳香醇与第二封端组分的总的结合物）可以以任意所需或有效相对量而存在，所述相对量在一些实施方案中为至少 2 摩尔芳香醇每 1 摩尔有机酰胺中间体、或不多于约 2.75 摩尔芳香醇每 1 摩尔有机酰胺中间体，然而所述相对量可在这些范围之外。

[0187] 以酸为末端的有机酰胺中间体和偶联剂可以以任意所需或有效相对量而存在，所述相对量在一些实施方案中为至少约 1.8 摩尔偶联剂每 1 摩尔有机酰胺中间体、或不多于约 3 摩尔偶联剂每 1 摩尔有机酰胺中间体，然而所述相对量可在这些范围之外。

[0188] 催化剂和有机酰胺中间体可以以任意所需或有效相对量而存在,所述相对量在一些实施方案中为至少约 0.05 摩尔催化剂每 1 摩尔有机酰胺中间体、或不多于约 0.8 摩尔催化剂每 1 摩尔有机酰胺中间体,然而所述相对量可在这些范围之外。

[0189] 可使用任意所需溶剂或有效溶剂,包括上述溶剂。溶剂可以以任意所需或有效相对量而存在,在一些实施方案中为至少约 20 毫升溶剂每克有机酰胺中间体、或不多于约 100 毫升溶剂每克有机酰胺中间体,然而溶剂的量可在这些范围之外。

[0190] 有机酰胺中间体、芳香醇(或芳香醇与第二封端组分)和偶联剂间的反应可发生于任意所需温度或有效温度下,例如至少约 15°C 至约 50°C、或约 20°C 至约 40°C、或约 25°C 至约 35°C,然而所述温度可在这些范围之外。

[0191] 以酸为末端的有机酰胺中间体与芳香醇(或芳香醇与第二封端组分)之间的反应可发生任意所需时间段或有效时间段,例如约 2 小时至约 12 小时、或约 2 至 5 小时、或约 2.5 至约 4 小时,然而所述时间段可在这些范围之外。

[0192] 该反应完成后,可通过任意所需方法或有效方法来处理产品,例如根据所用偶联剂,过滤掉任意固体副产物或用水洗涤溶液。可通过旋转蒸发移除溶剂。如果需要,可通过用丙酮洗涤来纯化产品并在真空干燥箱中干燥。

[0193] 由此制备的许多化合物存在于溶液中时可显示出凝胶状行为。本发明的化合物可溶解于其中的材料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,例如可购自 Sartomer Co. Inc. 的 **SR9003®**。“凝胶状行为”表示化合物在较窄的温度范围内经历粘度的较急剧增大。本文公开的一些化合物在至少约 5°C、至少约 10°C、或至少约 30°C 的温度范围内,经历至少约 10^3 厘泊、至少约 10^5 厘泊、或至少约 10^6 厘泊的粘度变化,然而所述粘度变化和温度范围可在这些范围之外,并且本文还包括不经历在这些范围内的变化的化合物。

[0194] 着色剂

[0195] 本发明的相变油墨可任选地包含一种着色剂。所述任选的着色剂如果存在,可以以任意所需量——例如标示材料的约 0.5 重量%至约 75 重量%、,例如标示材料的约 1 重量%至约 50 重量%、或约 1 重量%至约 25 重量%——存在于有色标示材料中、

[0196] 任意合适的着色剂都可用于本文的实施方案,包括染料、颜料、或其结合物。作为着色剂,实例可包括能够分散或溶解于载体的任意染料或颜料。合适的颜料的实例包括,例如 Paliogen Violet 5100(BASF);Paliogen Violet 5890(BASF);Heliogen Green L8730(BASF);LitholScarlet D3700(BASF); **SUNFAST®** Blue 15:4(Sun Chemical 249-0592);HOSTAPERM Blue B2G-D(Clariant);Permanent Red P-F7RK;HOSTAPERM Violet BL(Clariant);Lithol Scarlet 4440(BASF);BonRed C(Dominion Color Company);Oracet Pink RF(Ciba);PaliogenRed 3871K(BASF);**SUNFAST®** Blue 15:3(Sun Chemical 249-1284);Paliogen Red 3340(BASF); **SUNFAST®** Carbazole Violet 23(SunChemical 246-1670);Lithol Fast Scarlet L4300(BASF);Sunbrite Yellow17(Sun Chemical 275-0023);Heliogen Blue L6900, L7020(BASF);Sunbrite Yellow 74(Sun Chemical 272-0558);SPECTRA **PAC®** COrange 16(Sun Chemical 276-3016);Heliogen Blue K6902, K6910(BASF); **SUNFAST®** Magenta 122(Sun Chemical 228-0013);HeliogenBlue D6840, D7080(BASF);Sudan Blue 0S(BASF);

Neopen BlueFF4012(BASF) ;PV Fast Blue B2G01(Clariant) ;Irgalite Blue BCA(Ciba) ; Paliogen Blue 6470(BASF) ;Sudan Orange G(Aldrich) ;SudanOrange 220(BASF) ; Paliogen Orange 3040(BASF) ;Paliogen Yellow 152,1560(BASF) ;Lithol Fast Yellow 0991K(BASF) ;Palitotol Yellow 1840(BASF) ;Novoperm Yellow FGL(Clariant) ;Lumogen Yellow D0790(BASF) ;Suco-Yellow L1250(BASF) ;Suco-Yellow D1355(BASF) ;Suco Fast Yellow D1 355, D1 351(BASF) ;Hostaperm Pink E 02(Clariant) ;Hansa Brilliant Yellow 5GX03(Clariant) ;Permanent YellowGRL 02(Clariant) ;Permanent Rubine L6B 05(Clariant) ;Fanal PinkD4830(BASF) ;Cinquasia Magenta(Du Pont), Paliogen Black L0084(BASF) ;Pigment Black K801(BASF) ;和炭黑, 例如 REGAL 330™(Cabot)、Carbon Black 5250、Carbon Black 5750(ColumbiaChemical)、其混合物等。合适的染料的实例包括 :Usharect Blue 86(Direct Blue 86), 购自 Ushanti Color ;Intralite Turquoise 8GL(DirectBlue 86), 购自 Classic Dyestuffs ;Chemictive Brilliant Red 7BH(ReactiveRed 4), 购自 Chemiequip ;Levafix Black EB, 购自 Bayer ;Reactron RedH8B(Reactive Red 31), 购自 Atlas Dye-Chem ;D&C Red#28(Acid Red92), 购自 Warner-Jenkinson ;Direct Brilliant Pink B, 购自 Global Colors ;Acid Tartrazine, 购自 Metrochem Industries ;Cartasol Yellow 6GFClariant ;Carta Blue 2GL, 购自 Clariant 等。溶剂染料的实例包括醇溶性染料, 例如 Neozapon Red 492(BASF) ; Orasol Red G(Ciba) ;DirectBrilliant Pink B(Global Colors) ;Aizen Spilon Red C-BH(HodogayaChemical) ;Kayanol Red 3BL(Nippon Kayaku) ;Spirit Fast Yellow 3G ;Aizen Spilon Yellow C-GNH(Hodogaya Chemical) ;Cartasol BrilliantYellow 4GF(Clariant) ;Pergasol Yellow CGP(Ciba) ;Orasol Black RLP(Ciba) ;Savinyl Black RLS(Clariant) ;Morfast Black Conc. A(Rohmand Haas) ;Orasol Blue GN(Ciba) ; Savinyl Blue GLS(Sandoz) ;LuxolFast Blue MBSN(Pylam) ;Sevron Blue 5GMF(Classic Dyestuffs) ;Basacid Blue 750(BASF)、Neozapon Black X51[C. I. Solvent Black、C. I. 12195] (BASF)、Sudan Blue 670[C. I. 61554] (BASF)、Sudan Yellow 146[C. I. 12700] (BASF)、Sudan Red 462[C. I. 260501] (BASF)、其混合物等。

[0197] 抗氧化剂

[0198] 本发明的相变油墨还可任选地包含一种抗氧化剂。所述任选的抗氧化剂可保护图像免于氧化, 还可保护油墨组分在油墨制备方法的加热部分过程中免于氧化。合适的抗氧化稳定剂的具体实例包括**NAUGARD® 524**、**NAUGARD® 635**、**NAUGARD® A**、**NAUGARD® I-403**、和**NAUGARD® 959**, 购自 Crompton Corporation, Middlebury, CT ; **IRGANOX® 1010** 和 **IRGASTAB® UV 10**, 购自 Ciba SpecialtyChemicals ; GENORAD 16 和 GENORAD 40, 购自 Rahn AG Zurich, Switzerland 等, 及其混合物。当存在任选的抗氧化剂时, 所述任选的抗氧化剂以任意所需量或有效量存在于油墨中。例如任选的抗氧化剂可以以油墨载体的约 0.01 重量%至约 20 重量%、例如约 0.1 重量%至约 10 重量%、或约 1 重量%至约 5 重量%的量而存在。

[0199] 印刷设备和方法

[0200] 本发明的紫外可固化相变油墨材料以及本发明的方法, 可用于任意所需的印刷系统, 包括适于制作三维物体的系统, 例如固体物体印刷机、热喷墨印刷机 (thermal ink jet

printer,既使用室温下的油墨液体又使用相变油墨)、压电喷墨印刷机(既使用室温下的油墨液体又使用相变油墨)、声动喷墨印刷机(acoustic ink jet printer,既使用室温下的油墨液体又使用相变油墨)、热熔转印印刷机(thermal transfer printer)、凹版印刷机、静电印刷方法(既有使用干燥标记材料的那些又有使用液体标记材料的那些)等。在其他实施方案中,所述油墨材料可用于手工制作三维物体,例如通过使用模具或通过手工沉积所述油墨材料来制作所需三维物体。

[0201] 喷墨印刷设备是本领域已知的。例如,喷墨印刷设备通常分两种类型:连续流(continuous stream)系统和按需喷墨系统(drop-on-demand)。在连续流喷墨系统中,油墨在压力下以连续流的形式通过至少一个喷口或喷嘴喷出。扰乱该流,使其在距离喷孔固定距离处分散成油墨滴。在分散点,根据数字信号使油墨滴带电并穿过调节各油墨滴轨道的静电场从而将其引导至再循环槽或者记录用介质上的特定位置。在按需喷墨系统中,油墨滴根据数字信号从喷孔直接喷出到达记录用介质的一个位置上。除非油墨滴将被置于记录用介质上,否则其不会形成或喷出。

[0202] 通常有三种类型的按需喷墨系统。一种按需喷墨系统为其主要部件为一端具有喷嘴并在接近另一端处具有压电换能器以产生压力脉冲的装有油墨的管道或通道的压电设备。另一种按需喷墨系统是所谓的声动油墨印刷。众所周知,声束对其冲击的物体施加辐射压力。因此,当声束由下方冲击液体池的自由面(即液体/空气界面)时,其对池的表面施加的辐射压力可达到足够高的水平来从池中释放液体的单个液滴,尽管存在表面张力的抑制力。将声束集中在池的表面上或其附近可增强在给定的输入能量下其施加的辐射压力。另一种类型的按需喷墨系统是所谓的热喷墨、或气泡喷墨(bubble jet),其产生高速的油墨滴。这种类型的按需喷墨系统的主要部件为一端具有喷嘴并且喷嘴附近具有发热电阻的装有油墨的管道。代表数字信息的印刷信号在喷孔或喷嘴附近的各油墨通道中的电阻层中产生电流脉冲,使邻近的油墨载体(通常为水)几乎立刻蒸发并产生气泡。随着气泡膨胀,喷孔处的油墨被推出作为被喷出的油墨滴。

[0203] 在一个常见的压电喷墨设备设计中,通过在基底(例如一个图像接收部件或中间转印部件)相对于喷墨头的4至18次旋转(增量运动)过程中适当地喷出有色油墨来加印图像。即每次旋转之间印刷头相对该基底有细微的平移。这种方法简化了印刷头的设计,并且该微小运动确保了良好的液滴对准。在喷墨操作温度下,从该印刷设备中喷射出液态油墨滴。当该油墨滴接触到记录基底的表面时,其迅速固化形成一个固化油墨滴的预定图案。

[0204] 在一些实施方案中,可使用描述于Gabriel Iftime 等于2007年3月7日提交的名为“Dual Printer for Regular and Raised Print”、申请序列号为11/683,011的共同让与的共同未决的美国专利申请的喷墨印刷设备,该申请的全部内容通过引用的方式纳入本说明书。该喷墨印刷装置包括至少一个喷墨印刷头和油墨由喷墨印刷头喷向的印刷区域表面,其中喷墨印刷头与印刷区域表面的高度距离是可调节的。其中,喷墨印刷头在空间上相对于印刷区域表面可调节而使喷墨印刷头能从用于常规高度印刷的第一位置移动至大于(即喷墨印刷头与印刷区域表面之间的空间大于)第一高度距离的第二高度距离处。第二高度距离不固定,可根据给定的印刷需要而改变。此外,在印刷过程中,第二高度距离本身可根据需要而改变。例如,随着印刷头建造图像,可能需要将高度距离从第一位置调节至

第二位置,然后随着图像的连续建造,将喷墨印刷头从第二位置调节至距离印刷区域表面的空间进一步增大的第三位置等,按照需要来完成物体的建造。

[0205] 在一些实施方案中,喷墨印刷头或目标平台可在三个维度 x、y 和 z 上移动,使得能够建造任意所需尺寸的物体。此外,可适当地使喷墨印刷头在一个区域上通过多次以获得所需的物体高度和几何形状来形成三维物体。在一次经过的过程中油墨从喷墨印刷头的多个不同喷嘴向图像的同一位置喷出也可用于形成高度增加的物体。如下所述,在一些实施方案中,各油墨层可使图像高度增加约 1 至约 6mm 高度。已知所需的印刷总高度时,可容易地确定经过或喷射的适当次数。

[0206] 一个控制器可控制喷墨印刷头将适当的油墨量和 / 或油墨层沉积在图像的位置,以获得具有所需印刷高度和总体几何形状的图像。

[0207] 所述喷墨印刷头可支持单色印刷或全彩印刷。在全彩印刷中,喷墨头通常包含不同的管道用于印刷不同颜色。所述喷墨印刷头可包含不同的四套管道,例如各自用于青色、品红色、黄色和黑色。在这类实施方案中,所述喷墨印刷头既能够在其被设置为与印刷区域表面的距离最小时印刷全彩常规高度印刷品,又能在其与印刷区域表面的距离大于所述最小距离时印刷任意颜色的高度增加的印刷品。

[0208] 由此制作的三维物体可为无支撑部分或物体,快速模型制作设备,基底上升起的结构,例如地形图或其它所需物体。任意合适的基底、记录片、或可移除的支撑物、台阶、平台等,都可用于在其上沉积三维物体,包括普通纸(例如**XEROX®** 4024 纸、**XEROX®** Image Series 纸、Courtland 4024DP 纸)、栅格笔记本纸、证券纸、二氧化硅涂布纸(例如 Sharp Company 二氧化硅涂布纸)、JuJo 纸、HAMMERMILL **LASERPRINT®** 纸等、光泽涂布纸(例如**XEROX®** Digital Color Gloss, Sappi Warren Papers **LUSTROGLOSS®** 等)、透明材料、织物、纺织品、塑料、聚合物膜、无机基底例如金属及木材、以及在用于无支撑物体的可移除支撑物时为可熔基底或可溶基底(例如蜡或盐)等。

[0209] 用于上述印刷装置的油墨组合物可通过任意所需的方法或合适的方法来制备。例如,可将所述油墨组分混合在一起,然后加热至某温度,在一些实施方案中为约 80℃ 至约 120℃,并搅拌直到获得均匀的油墨组合物,然后将所述油墨冷却至环境温度(通常为约 20℃ 至约 25℃)。

[0210] 所述油墨组合物在喷墨温度(例如,喷墨温度可为约 50℃ 至约 120℃,例如约 60℃ 至约 110℃,或约 70℃ 至约 100℃)下的熔体粘度通常为约 2 至约 30 厘泊,例如约 5 至约 20 厘泊,或约 7 至约 15 厘泊。

[0211] 在一些实施方案中,油墨于低温下喷射,特别是在低于约 110℃ 的温度下,例如约 40℃ 至约 110℃,或约 50℃ 至约 110℃,或约 60 至约 90℃。在这些低喷墨温度下,喷射的油墨与油墨喷射在其上以实现油墨的快速相变(即从液体至固体)的基底之间的常规温度差的使用可能无效。因此可用胶凝剂实现基底上的喷墨的快速粘度增加。特别是,喷射的油墨滴可固定在接收基底上,例如最终记录用基底(例如纸张或透明材料)、或中间转印元件(例如转熔鼓或转熔带),所述接收基底保持在低于油墨的喷墨温度的温度下,该固定通过油墨经历由液态向凝胶态(或半固态)的极大的粘度变化的相变作用实现。

[0212] 在一些实施方案中,油墨形成凝胶态的温度为任意低于油墨喷墨温度的温度,例如比油墨喷墨温度低约 5℃ 或更多的任意温度。在一些实施方案中,可在约 25℃ 至约

100℃、例如约 30℃至约 70℃的温度下形成凝胶态。一旦从喷墨温度（该温度下油墨为液态）冷却至凝胶温度（该温度下油墨为凝胶态），油墨粘度就会发生快速的极大的增加。粘度增加在一些实施方案中为至少 $10^{2.5}$ 倍的粘度增加。

[0213] 当油墨为凝胶态时，油墨的粘度在一个实施方案中至少为约 1000 厘泊，在另一个实施方案中至少为约 10000 厘泊，并且在另一个实施方案中至少为约 100 000 厘泊。凝胶态的粘度值在一个实施方案中至少为约 10^3 厘泊，在另一个实施方案中至少为约 $10^{4.5}$ 厘泊，在一个实施方案中不多于约 10^9 厘泊，在另一个实施方案中不多于约 $10^{6.5}$ 厘泊。优选的凝胶相粘度可随着印刷方法变化。例如，当直接喷射至多孔纸张或当采用中间转印时，为了最小化油墨渗透和洇纸（feather）作用，优选最高的粘度。另一方面，对于诸如塑料的孔隙较少的基底可使用低油墨粘度，其控制网点增大和单个油墨像素的附聚。可通过油墨制剂和基底温度来控制凝胶粘度。辐射可固化油墨的凝胶态的另一好处是约 10^3 至约 10^4 厘泊的较高粘度可降低氧气在油墨中的扩散，从而可导致自由基引发中更快的固化速度。在本发明体系中，所达到的最大的粘度超出这些值（约 10^5 至约 10^6 厘泊）。

[0214] 在一些实施方案中，可沉积可固化油墨的连续层以形成具有所选高度和形状的物体。例如，高度为约 1 至约 10 000 微米的物体。可将可固化油墨的连续层沉积至建造平台上或现有的固化材料层上，以层状形式建造三维物体。在一些实施方案中，可产生几乎任意设计的物体，从微观尺寸规模至宏观尺寸规模，并可包括从简单物体至具有复杂几何形状的物体。本文的喷墨材料和方法还有利地提供了非接触式叠加法（与例如电脑数控加工的扣除法相反），该法提供了将量入量的本发明油墨材料及时定向地输送至精确位置的建造能力。

[0215] 在一些实施方案中，所述相变油墨组合物的第一层和各后续层的厚度可为约 0.02 至约 6mm，例如约 0.52 至约 5.5mm，约 1.02 至约 5mm，约 1.52 至约 4.5mm 或约 2.02 至约 4mm。

[0216] 本发明材料在室温下的凝胶性质防止印刷的油墨滴扩散或迁移并允许轻而易举地建造三维结构。尽管对可产生的物体的高度或总的尺寸没有限制，但在沉积方法中极大的物体可能需要中间固化。由于这种材料的辐射可固化性质，可通过在制作过程的任意时间点上暴露于紫外辐射而固化印刷的物体，从而产生具有高机械强度的更稳健的物体。“固化”表示油墨中的可固化化合物一旦暴露于光化学辐射其分子量就会增长，例如交联、链增长等。

[0217] 在一些实施方案中，本发明的辐射可固化相变油墨可在三维物体的各层沉积之后固化。在其它实施方案中，一旦三维物体所有层的沉积完成，油墨就可固化。厚度为约 0.02 至约 6mm 的印刷层——如上所述——减少了建造机械稳定的物体所需的固化步骤，并进一步减少了在各层沉积之后固化各层的需要。

[0218] 油墨的固化可通过将油墨图像暴露于任意所需波长或有效波长的光化学辐射来实现。例如，波长可为约 200 至约 480 纳米。可暴露于光化学辐射任意所需时间段或有效时间段。例如，暴露可发生约 0.2 至约 30 秒，例如约 1 至约 15 秒。

[0219] 在一些实施方案中，使用 x、y、z 可移动基底、台阶或建造平台来产生无支撑物体。即，由于三维产品是无支撑的、印刷的或制作的物体而不是基底上的图像，所以不存在最终基底。可移除建造平台或支撑材料可为任意合适的材料，例如，在一些实施方案中，为不可

固化材料。合适的不可固化支撑材料的具体实例尤其包括蜡、塑料、金属、木材和玻璃。

[0220] 在一些实施方案中,三维物体可既具有刚性部分又具有弹性部分。例如,可通过使用包含赋予比该物体的另一个部分的可固化单体更低或更高的室温模量的可固化单体的材料来印刷一个部分。在一些实施方案中,三维物体在一个物体中可具有交替的刚性层和弹性层,例如一端具有硬质帽的橡胶状柱子。在这种实例中,可首先印刷低模量的材料,然后印刷高模量的材料,然后可固化印刷的材料。

[0221] 实施例

[0222] 用表 1(制备例 A 至 D)和表 2(制备例 E 和 F)中的组成来制备辐射可固化相变油墨。在这些实施例中,所用酰胺胶凝剂被 SR459B(丙烯酸己内酯)和 Irgacure 2959(光敏引发剂)封端。还制备了对照样品,其中单体仅由 SR9003 丙烯酸酯单体组成(75.3%)。

[0223] 表 1. 辐射可固化相变油墨的制备,其中单体为 CN3003(丙烯酸单体+烃类增粘剂)(A)、**RICON®** 130MA8(聚丁二烯与顺丁烯二酸酐的加合物)(B)、CN3001(脂肪族氨基甲酸酯丙烯酸酯+烃类增粘剂)(C)、或 CN2262(聚酯丙烯酸酯)(D)之一。

[0224]

组分	重量百分数(%)	质量(g)
酰胺胶凝剂	7.5	1.5
U-350 丙烯酸酯	5.0	1.0
Irgastab UV10	0.2	0.04
Irgacure 819	1.0	0.2
Irgacure 127	3.5	0.7
MONOMER (A-D)	25.0	5.0
SR 9003 丙烯酸酯单体	50.3	10.06
总量	100.0	20.0

[0225]

[0226] 表 2. 辐射可固化相变油墨的制备,其中单体为 3- 丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(E)或丙烯酰氧基丙基-叔结构硅氧烷(F)之一。

[0227]

组分	重量百分数(%)	质量(g)
酰胺胶凝剂	7.5	1.5
U-350 丙烯酸酯	5.0	1.0
Irgastab UV10	0.2	0.04
Irgacure 819	1.0	0.2
Irgacure 127	3.5	0.7
MONOMER (E, F)	50.0	10
SR 9003 丙烯酸酯单体	32.8	6.56
总量	100.0	20.0

[0228] 表 3 提供了使用单体 (A)–(F) 和使用对比例的 SR9003 单体的制剂的喷墨粘度、屈服应变和胶凝点的比较。

[0229] 表 3. 使用单体 (A)–(F) 和使用对比的 SR9003 单体的制剂的喷墨粘度、屈服应变和胶凝点的比较。用购自 TA Instrument 的 RFS-III 受控应变仪收集流变数据。用锥板式几何形状和平行板式几何形状以及动态温度阶段测试或静态速度扫描测试来确定喷墨温度粘度。胶凝点定义为动态温度阶段测试中损耗模量与弹性模量数值相等时的温度。屈服应变定义为室温下动态应变扫描测试中的拐点。

[0230]

制剂	名称	喷墨粘度 (厘泊)	屈服应变 (%)	胶凝点 (°C)
(A)	丙烯酸单体和增粘剂 (CN 3003)	5.40	7.9	60.9
(B)	聚丁二烯与顺丁烯二酸酐的加合物 (RICON® 130MA8)	15.93	6.3	56.9
(C)	脂肪族氨基甲酸酯丙烯酸酯和增粘剂 (CN 3001)	7.39	6.3	59.7
(D)	聚酯丙烯酸酯 (CN 2262)	5.67	5	59.4
(E)	3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (硅烷)	1.77	5	61.4
(F)	丙烯酰氧基丙基叔结构硅氧烷 (T-硅烷)	2.77	0.4	58.1
SR 9003 (对照)	丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯	5.00	12	60.0

[0231] 通过以 32 英尺 / 分的传送带速度在 600W 的购自 Fusion UV Systems, Inc. 的 LIGHT **HAMMER®** 灯 (D 灯泡) 下经过 2-3 次而将每种制剂固化成极厚的 (1-5mm) 的膜。然后将固化的样品切成适当大小用于动态机械分析 (DMA)。用购自 TA instruments 的使用张力夹的 Q 800DMA 对样品进行动态应变和温度扫描。表 4 给出了室温下的储能模量 (劲度的量度) 和 T_g。

[0232] 表 4. 使用单体 (A)-(F) 的制剂的室温模量和 T_g。

[0233]	制剂	名称	室温模量 (MPa)	T _g (°C)
	(A)	丙烯酸单体和增粘剂 (CN 3003)	98.65	10.41
[0234]	(B)	聚丁二烯与顺丁烯二酸酐的 加合物 (RICON®130MA8)	107.9	30.93
	(C)	脂肪族氨基甲酸酯丙烯酸酯 和增粘剂 (CN 3001)	591.4	21.19
	(D)	聚酯丙烯酸酯 (CN 2262)	733.9	43.82
	(E)	3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅 烷 (硅烷)	1.582	< -45
	(F)	丙烯酰氧基丙基叔结构硅氧 烷 (叔结构硅烷)	9.511	0.05
	SR 9003 (对照)	丙氧基化(2)新戊二醇二丙烯 酸酯	1020	55.5

[0235] 正如表 4 所示, 使用单体 (A)-(F) 的制剂的储能模量值在跨度至大于 700MPa 的范围内, 因此材料从稍微柔性到高柔性。使用单体 SR9003 的对照制剂的储能模量值大于 1000MPa。本发明材料组将提供相变行为方面的优点, 使得可在固化步骤之间建造厚零件。另一个优点是能够印刷具有双重性质的物体的能力, 即具有刚性部分和弹性部分二者的物体。

[0236] 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地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。