



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102775850 B

(45) 授权公告日 2016. 05. 11

(21) 申请号 201210147507. 0

49, 42-47, 63, 57, 65, 53, 74 段 .

(22) 申请日 2012. 05. 11

CN 101665040 A, 2010. 03. 10, 权利要求书 .

(30) 优先权数据

US 2007/0142492 A1, 2007. 06. 21, 说明书第

13/105, 090 2011. 05. 11 US

49, 42-47, 63, 57, 65, 53, 74 段 .

(73) 专利权人 施乐公司

审查员 朱佳

地址 美国纽约

(72) 发明人 M·P·布莱顿 M·N·克雷蒂安

(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.

C09D 11/101(2014. 01)

C09D 11/30(2014. 01)

B41J 2/01(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2007/0142492 A1, 2007. 06. 21, 说明书第

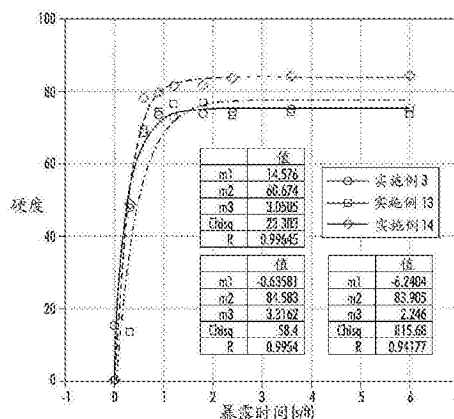
权利要求书5页 说明书32页 附图1页

(54) 发明名称

高活性可固化膏状油墨组合物及印刷方法

(57) 摘要

一种辐射固化膏状油墨组合物,包括至少一种可以通过自由基聚合固化的可固化蜡;至少一种可固化液体组分,其在约 20 至约 25℃ 的温度下为液体,存在量少于约 20 重量%,基于所述可固化膏状油墨组合物的总重量计;任选地,至少一种不固化蜡;至少一种自由基光敏引发剂或者光引发部分;至少一种可固化胶凝剂;以及任选地,一种着色剂;其中所述组分形成一种在第一温度下为膏状的可固化油墨组合物,其中所述第一温度为约 20 至约 25℃;并且其中所述组分在第二温度下形成一种液体组合物,所述第二温度高于约 40℃。

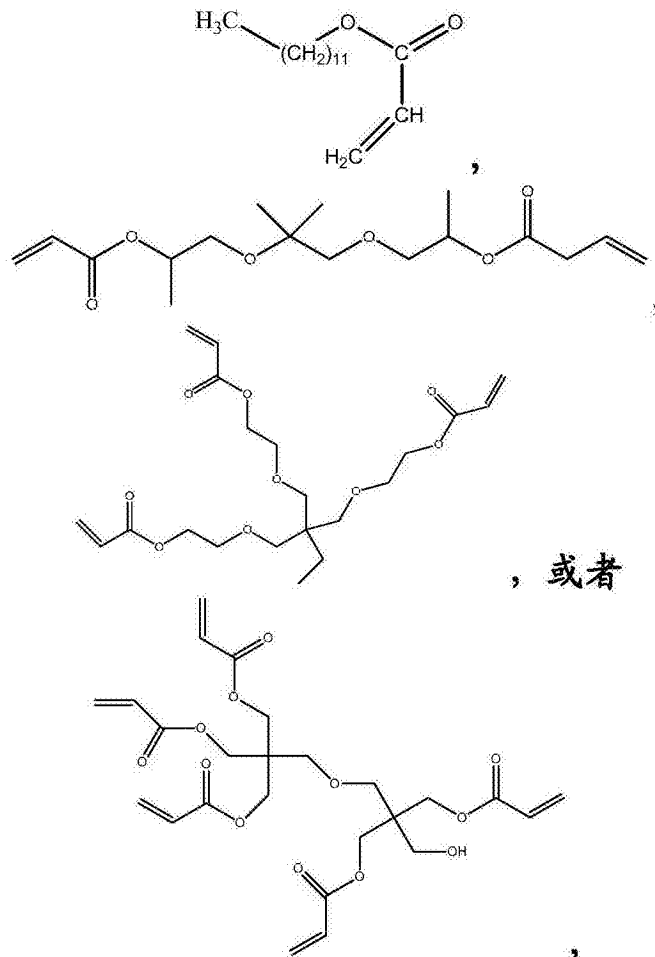


1. 一种辐射固化膏状油墨组合物,包括:

至少一种可以通过自由基聚合而固化的可固化蜡;

至少一种可固化液体组分,其在20至25℃的温度下为液体,存在量少于20重量%,基于所述辐射固化膏状油墨组合物的总重量计;

其中所述至少一种液体组分是下式的化合物



以及它们的混合物和结合物;

一种不固化蜡;

至少一种自由基光敏引发剂或者光引发部分;

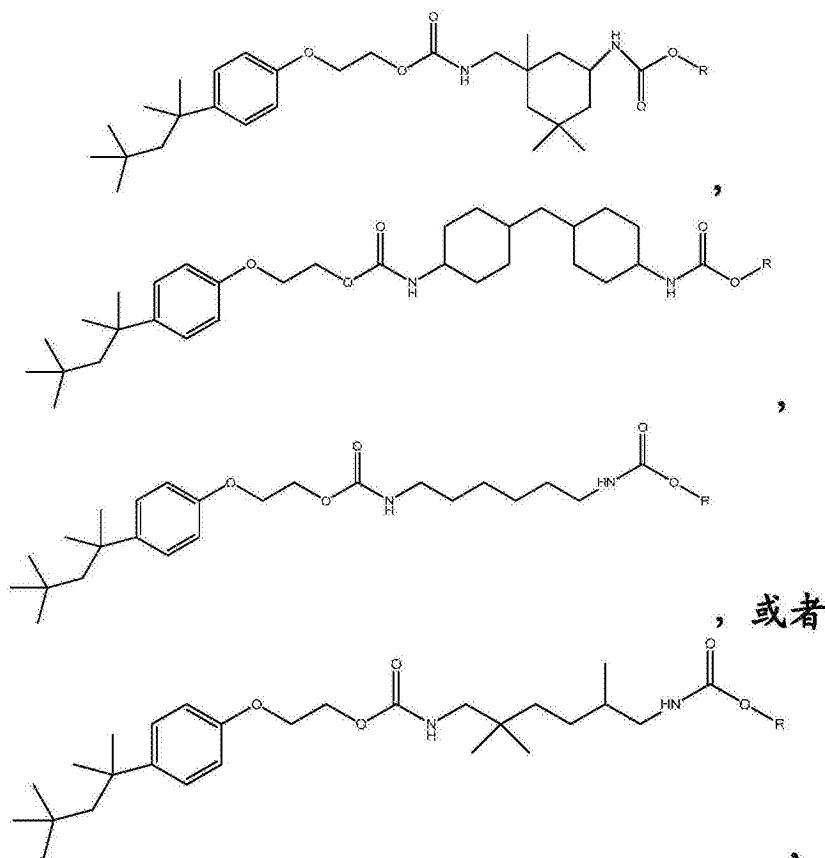
至少一种可固化胶凝剂;以及

任选地,一种着色剂;

其中所述组分形成一种在第一温度下为膏状的可固化油墨组合物,其中所述第一温度为20至25℃;并且

其中所述组分在第二温度下形成一种液体组合物,其中所述第二温度高于40℃,

其中所述不固化蜡是一种选自以下的乙氧基化辛基苯酚衍生物:



其中R为一个烃链，

以及它们的混合物和结合物。

2. 权利要求1的辐射固化膏状油墨组合物，其中所述至少一种可固化蜡含有丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、烯烃、乙烯基或者烯丙基醚官能团。

3. 权利要求1的辐射固化膏状油墨组合物，其中所述至少一种液体组分选自单官能单体、双官能单体、三官能单体、五官能单体、以及它们的结合物。

4. 权利要求1的辐射固化膏状油墨组合物，其中所述至少一种液体组分包括具有至少三个官能团的单体。

5. 权利要求1的辐射固化膏状油墨组合物，

其中所述至少一种液体组分包括双官能单体和五官能单体的结合物，双官能单体与五官能单体以1:1至1.5:1的比例存在，并且其中双官能单体与五官能单体的总结合量为13.5至16重量%，基于可固化膏状油墨组合物的总重量计；或者

其中所述至少一种液体组分包括三官能单体和五官能单体的结合物，三官能单体与五官能单体以1:1至1.5:1的比例存在，并且其中三官能单体与五官能单体的总结合量为13.5至16重量%，基于可固化膏状油墨组合物的总重量计。

6. 权利要求1的辐射固化膏状油墨组合物，

其中所述至少一种液体组分包括比例为1:1的五官能单体和双官能单体，其中五官能单体与双官能单体的总结合量为13.5至16重量%，基于可固化膏状油墨组合物的总重量计；或者

其中所述至少一种液体组分包括三官能单体和五官能单体的结合物，三官能单体与五官能单体以1:1的比例存在，并且其中三官能单体与五官能单体的总结合量为13.5重量%，

基于可固化膏状油墨组合物的总重量计。

7. 权利要求1的辐射固化膏状油墨组合物,其中所述至少一种液体组分的存在量少于16重量%,基于可固化膏状油墨组合物的总重量计。

8. 权利要求1的辐射固化膏状油墨组合物,其中所述至少一种液体组分的存在量为13.5至16重量%,基于可固化膏状油墨组合物的总重量计。

9. 权利要求1的辐射固化膏状油墨组合物,其中所述不固化蜡是一种酯蜡。

10. 权利要求1的辐射固化膏状油墨组合物,其中所述光敏引发剂是一种紫外辐射活化的光敏引发剂。

11. 权利要求1的辐射固化膏状油墨组合物,其中所述固化膏状油墨组合物的初始固化速率高于350英尺/秒。

12. 权利要求1的辐射固化膏状油墨组合物,其中在室温下所述固化膏状油墨组合物可变形的最小压力为50磅每平方英寸。

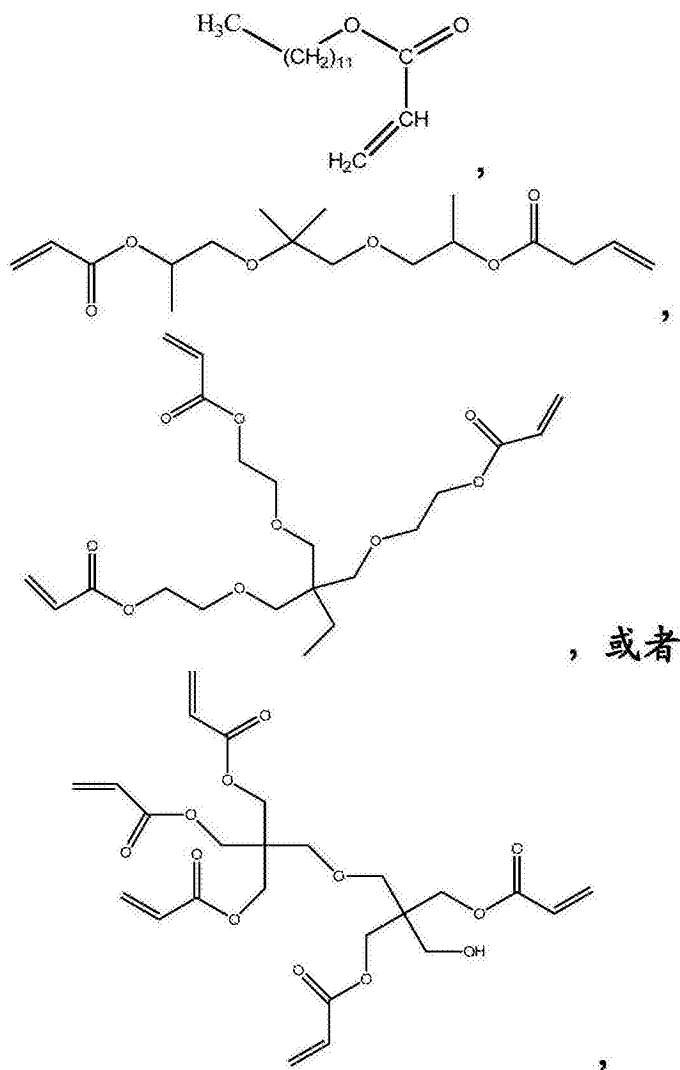
13. 权利要求1的辐射固化膏状油墨组合物,其中所述固化膏状油墨组合物在中间温度形成一种半固态,该半固态可变形的压力比在室温下变形需要的压力最少低2磅每平方英寸,其中所述中间温度是处于喷射温度和基材温度之间的温度。

14. 权利要求1的辐射固化膏状油墨组合物,其中所述固化膏状油墨组合物的固化后硬度为70至95。

15. 权利要求1的辐射固化膏状油墨组合物,其中所述组合物在室温下的固化前硬度在0.1至25范围内。

16. 一种喷墨印刷可固化膏状油墨组合物的方法,包括

(1)将一种可固化膏状油墨组合物引入一个喷墨印刷设备中,所述油墨组合物包括至少一种可以通过自由基聚合作用固化的可固化蜡;至少一种可固化液体组分,其在20至25℃的温度下为液体,存在量少于20重量%,基于所述可固化膏状油墨组合物的总重量计;其中所述至少一种液体组分是一种下式的化合物:



以及它们的混合物和结合物；一种不固化蜡；至少一种自由基光敏引发剂或者光引发部分；至少一种可固化胶凝剂；以及任选地，一种着色剂；其中所述组分在第一温度下形成一种为膏状的可固化油墨组合物，所述第一温度为20至25℃；并且其中所述组分在第二温度下形成一种液体组合物，其中所述第二温度高于40℃；

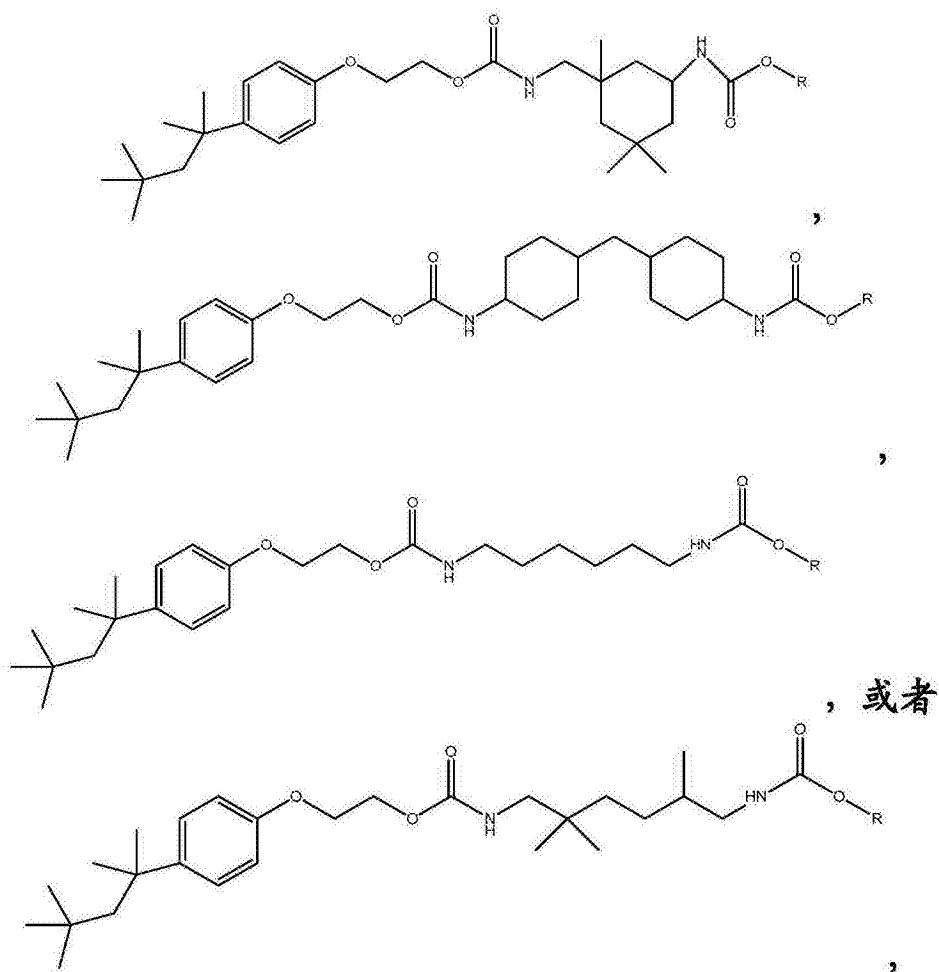
(2) 熔化所述油墨；

(3) 使熔融油墨的液滴以一种成影像的方式喷射到图像接收基材上，其中所述图像接收基材是中间转印部件或者最终图像接收基材；

(4) 任选地将油墨图像从中间转印部件转印到最终图像接收基材上；以及

(5) 将最终记录基材上的影像图案暴露在紫外辐射下，

其中所述不固化蜡是一种选自以下的乙氧基化辛基苯酚衍生物：



其中R为一个烃链，

以及它们的混合物和结合物。

17. 权利要求16的方法，其中所述至少一种液体组分包括双官能单体和五官能单体的结合物，双官能单体与五官能单体以1:1至1.5:1的比例存在，并且其中双官能单体与五官能单体的总结合量为13.5至16重量%，基于可固化膏状油墨组合物的总重量计；或者

其中所述至少一种液体组分包括三官能单体和五官能单体的结合物，三官能单体与五官能单体以1:1至1.5:1的比例存在，并且其中三官能单体与五官能单体的总结合量为13.5至16重量%，基于可固化膏状油墨组合物的总重量计。

高活性可固化膏状油墨组合物及印刷方法

[0001] 相关申请

[0002] 将与本申请的优先权申请同时提交的、Michelle N.Chrétien等人的、共同转让的第13/105,825号美国专利申请(代理机构卷号20101138-390604-US-NP,题为“Robust Curable Solid Inks And Methods For Using Same”)全文以引用方式纳入本说明书。

背景技术

[0003] 通常,固体油墨(也称作相变油墨或者热熔油墨)在室温下为固相,但是在喷墨印刷设备的高操作温度下以液相存在。在所述喷射操作温度,液态油墨的液滴从印刷设备中喷出,当油墨液滴与记录基材的表面接触时——或直接接触或通过中间加热的转印带或鼓——所述油墨液滴迅速固化形成预定的固化油墨液滴图案。相变油墨也被用在其他的印刷技术中,例如凹版印刷。

[0004] 用于彩色印刷的相变油墨通常含有一种相变油墨连接料组合物,其与一种与相变油墨兼容的着色剂相结合。一系列彩色相变油墨可以通过将油墨连接料组合物与兼容的减色法三原色着色剂(subtractive primary colorant)结合而形成。所述减色法三原色彩色相变油墨可包括四种组分染料,即,青色、品红色、黄色和黑色,但所述油墨不限于此四种颜色。这些减色法三原色彩色油墨可以通过使用单一染料、单一颜料、混合染料、混合颜料、或它们的结合物制得。

[0005] Marcel P.Breton等人的题为“Curable Solid Ink Compositions”的第12/704,194号美国专利申请——其全文以引用的方式纳入本说明书——记载了一种可固化的固体油墨组合物,包括一种可固化组分、一种包括一种乙氧基化的辛基苯酚衍生物的不固化组分、一种光敏引发剂、以及一种着色剂。所述可固化固体油墨组合物在90°C下的粘度在低于10cPs的范围内,收缩值低于3%,并且与现有的可固化固体油墨组合物相比具有更高的固化速率。所述乙氧基化的辛基苯酚衍生物可以通过一种乙氧基化的辛基苯酚、一种直链醇和二异氰酸酯或多异氰酸酯反应而制备。

[0006] Marcel P.Breton等人的题为“Curable Solid Ink Compositions”的第12/642,538号美国专利申请——其全文以引用的方式纳入本说明书——记载了一种辐射固化的固体油墨组合物,其包括至少一种可以通过自由基聚合固化的可固化蜡;至少一种单体、低聚物或者预聚物;至少一种不固化蜡;至少一种自由基光敏引发剂或光引发部分;以及一种着色剂;其中所述组分在约20至约25°C的第一温度下形成一种为固体的可固化油墨组合物;并且其中所述组分在高于约40°C的第二温度下形成一种液体组合物。

[0007] Marcel P.Breton等人的题为“Radiation Curable Solid Ink Compositions Suitable For Transfuse Printing Applications”的第12/835,198号美国专利申请——其全文以引用的方式纳入本说明书——记载了可固化固体油墨,例如辐射-固化固体油墨,以及它们例如通过注入式印刷(transfuse printing)而用于形成图像的用途,包括辐射-固化固体油墨,例如紫外光固化相变油墨,其包括可固化的和不固化的蜡。

[0008] 虽然当前可得的油墨组合物适用于它们的预期用途,但仍需要具有更低的喷射温

度、更快的相变特征、更低的扩散及印刷能耗、极佳的固化性能、增加的固化后硬度、以及低的收缩特性的可固化的固体油墨和膏状油墨。还需要拥有低能量、低的总成本的固体油墨和膏状油墨和进一步提供高质量的成像性能的方法。

发明内容

[0009] 本文记载的是一种辐射固化的膏状油墨组合物，其包括至少一种可固化蜡，其可通过自由基聚合作用而固化；至少一种可固化液体组分，其在约20至约25℃的温度下为液体，其存在量为低于约20重量%，基于可固化膏状油墨组合物的总重量计；任选地，一种不固化的蜡；至少一种自由基光敏引发剂或光引发部分；至少一种可固化胶凝剂；以及任选地，一种着色剂；其中所述组分在第一温度下形成一种为膏状的可固化油墨组合物，其中所述第一温度为约20至约25℃；并且其中所述组分在第二温度下形成一种液体组合物，其中所述第二温度大于约40℃。

[0010] 本文还记载了一种方法，其包括(1)在一种喷墨印刷装置中引入一种可固化膏状油墨组合物，其包括至少一种可固化蜡，其可通过自由基聚合作用而固化；至少一种可固化液体组分，其在约20至约25℃的温度下为液体，其存在量为少于约20重量%，基于可固化膏状油墨组合物的总重量计；任选地，至少一种不固化蜡；至少一种自由基光敏引发剂或光引发部分；至少一种可固化胶凝剂；以及任选地，一种着色剂；其中所述组分在第一温度下形成一种为膏状的可固化油墨组合物，其中所述第一温度为约20至约25℃；并且其中所述组分在第二温度下形成一种液体组合物，其中所述第二温度大于约40℃；(2)熔化所述油墨；(3)将熔化油墨的液滴以一种成影像的方式喷射到图像接收基材上，其中所述图像接收基材为中间转印部件或最终图像接收基材；(4)任选地将所述油墨图像从中间转印部件转印到最终图像接收基材上；以及(5)将最终记录基材上的影像图案暴露在紫外辐射下。

附图说明

[0011] 图1是一张示出本发明的三种示例性可固化膏状油墨的硬度(y轴)相对于暴露时间(x轴，秒/英尺)的图表。

具体实施方案

[0012] 本文记载了一种辐射固化膏状油墨组合物，其可以满足直接印刷至基材上的需求，同时还增强耐涂污性。本文所使用的术语“膏状”指的是油墨混合物具有柔软的、可延展的稠度。在一些实施方案中，本发明的可固化膏状油墨保持了通常与固体相变油墨相关的处理、安全性和印刷质量的优点，同时还在其它性能方面取得突破，例如使得能够在低于约100℃的温度下喷射，随着温度改变几乎没有收缩，设计灵活使得可快速适应应用需求和市场要求，例如可实现光泽的改变、硬度的调节、粘度的调节、对于许多应用无需后熔化/抛光步骤、与已有的蜡基油墨相比更好的硬度、不会涂污、以及印刷品可回收等。

[0013] 在一些实施方案中，提供了一种高活性的辐射固化膏状油墨组合物，其包括至少一种可固化蜡，其可以通过自由基聚合作用而固化；至少一种可固化液体组分，其在约20至约25℃的温度下为液体，其存在量少于约20重量%，基于可固化膏状油墨组合物的总重量计；任选地，一种不固化蜡；至少一种自由基光敏引发剂或光引发部分；至少一种可固化胶

凝剂;以及任选地,一种着色剂;其中所述组分在第一温度形成一种为膏状的可固化油墨组合物,其中所述第一温度为约20至约25℃;并且其中所述组分在第二温度下形成一种液体组合物,其中所述第二温度大于约40℃;其中所述组分在约20至约25℃的第一温度下形成一种为膏状的可固化膏状组合物;并且其中所述组分在高于约40℃、在一些实施方案中高于约40至约95℃、或者约45至约80℃、或者约50至约60℃的第二温度下形成一种液体组合物。

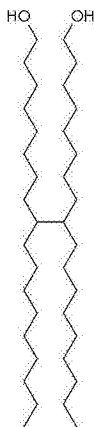
[0014] 在一些实施方案中,本发明的可固化膏状组合物是可固化蜡、固体和液体单体、可固化胶凝剂、着色剂、以及自由基光敏引发剂的掺混物,其中所述组合物在低于约40℃时为膏状材料,具有很少气味或无气味,并且任选地含有至多约40重量%的不固化树脂,其常用作粘度改性剂和/或相容剂。选定的组分使得可在约70至约100℃的范围内的温度下喷射(在约70至约100℃的喷射范围时的粘度为约10至约15厘泊)。所述可固化膏状油墨组合物在室温时为柔软的膏状,避免了印刷的液滴在多孔基材上的过度移动,并且能够在最终固化之前低能量铺展。在印刷后,将所述组合物固化以提供牢固的图像。

[0015] 在一些实施方案中,所述组分使得可在约70至约100℃范围的温度下喷射。已经出乎意料地发现,虽然本发明的油墨在室温(大约25℃)可以配制成预固化硬度在约0.1至约25范围内(固体油墨的硬度通常约为67),但本发明的可固化膏状组合物即便在室温下也可高效地光化学固化,形成具有极佳的耐涂污性并且固化后硬度较目前可得的固体油墨的固化后硬度更高的图像。在一些实施方案中,本发明的可固化膏状油墨组合物的固化后硬度为约50至约95,或约65至约95。在一个具体实施方案中,本发明的可固化膏状油墨组合物的固化后硬度为约70至约95。在另一个具体实施方案中,本发明的可固化膏状油墨组合物的固化后硬度为约78.4至约84.5。这些特征的结合使得本发明的可固化膏状组合物能够在现有的和/或新的应用和印刷系统中应用。

[0016] 本发明的可固化蜡可以为任意合适的可以通过自由基聚合作用固化的可固化蜡。合适的可固化蜡的实例包括由可固化基团官能化的那些。所述可固化基团可以包括,但不限于,丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、烯烃、乙烯基以及烯丙基醚官能团。在一些实施方案中,所述辐射固化膏状油墨组合物含有至少一种可固化蜡,并且所述至少一种可固化蜡含有丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、烯烃、乙烯基或烯丙基醚官能团。这些蜡可以通过带有可转化的官能团——例如羧酸或羟基——的蜡的反应而合成。

[0017] 可以由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,但不限于,具有 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2\text{OH}$ 结构的碳链的混合物——其中存在多种链长 n ,其中平均链长在所选的实施方案中在约16至约50范围内——以及具有类似的平均链长的直链低分子量聚乙烯。所述蜡的合适实例包括,但不限于, **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-乙醇为特征的格尔伯特醇(Guerbet alcohol)也是合适的化合物。格尔伯特醇的具体实例包括含有16至36个碳的那些,其中的许多可以购自Jarchem Industries Inc., Newark, NJ。在一些实施方案中,选用**PRIPOL®2033**。**PRIPOL®2033**是一种C-36二聚二醇混合物,包括下式的异构体

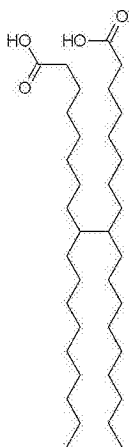
[0018]



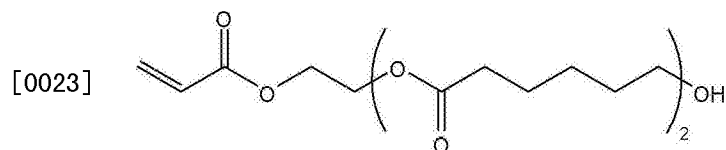
[0019] 以及其他的支链异构体,其中可以包括不饱和部分及环状基团,购自Uniqema,New Castle,DE。其他关于C36二聚二醇的信息记载于,例如,“Dimer Acids”,Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology,Vol.8,4th Ed.(1992),223-237,其公开内容完整地以引用方式纳入本说明书。这些醇可以与带有UV可固化部分的羧酸反应生成活性酯。所述酸的实例包括但不限于丙烯酸和甲基丙烯酸,购自Sigma-Aldrich Co.。具体的可固化单体包括**UNILIN®350**、**UNILIN®425**、**UNILIN®550**和**UNILIN®700**的丙烯酸酯。

[0020] 可以由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,但不限于,具有 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ 结构的碳链的混合物——其中存在多种链长 n ,其中平均链长在所选的实施方案中在约16至约50范围内——以及具有类似的平均链长的直链低分子量聚乙烯。所述蜡的实例包括,但不限于,**UNICID®350**、**UNICID®425**、**UNICID®550**和**UNICID®700**,其 M_n 分别近似地等于390、475、565和720g/mol。其他合适的蜡具有 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ 结构,例如 $n=14$ 的十六烷酸或棕榈酸、 $n=15$ 的十七烷酸或珍珠酸或曼陀罗酸、 $n=16$ 的十八烷酸或硬脂酸、 $n=18$ 的二十烷酸或花生酸、 $n=20$ 的二十二烷酸或山萘酸、 $n=22$ 的二十四烷酸或木蜡酸、 $n=24$ 的二十六烷酸或蜡酸、 $n=25$ 的二十七烷酸或carboceric acid、 $n=26$ 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ceroplastic acid。以2,2-二烷基乙酸为特征的格尔伯特酸也是合适的化合物。选用的格尔伯特酸包括含有16至36个碳的那些,其中许多可以购自Jarchem Industries Inc.,Newark,NJ。也可以使用**PRIPOL®1009**(还可使用C-36二聚酸混合物,包括下式的异构物

[0021]

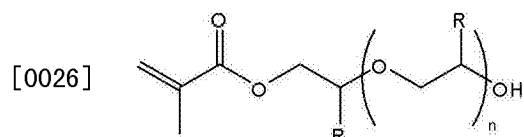


[0022] 以及其他的支链异构体,其中可以包括不饱和部分及环状基团,购自unigema,New Castle,DE。这些羧酸可以与具有UV可固化部分的醇反应生成活性酯。所述醇的实例包括但不限于购自Sigma-Aldrich Co.的2-烯丙氧基乙醇;



[0024] 购自Sartomer Company, Inc.的**SR495B®**丙烯酸己内酯;

[0025] 购自Dow Chemical Company的**TONE®M-101**(R=H, $n_{\text{平均}}=1$)、**TONE®M-100**(R=H, $n_{\text{平均}}=2$),和**TONE®M-201**(R=Me, $n_{\text{平均}}=1$);以及



[0027] 购自Sartomer Company, Inc.的**CD572®**(R=H, $n=10$)和**SR604®**(R=Me, $n=4$)。

[0028] 在一些实施方案中,所述可固化蜡是一种可固化丙烯酸酯蜡,其熔点为约50至约60°C。

[0029] 在一些具体实施方案中,所述可固化蜡为**Unilin®350**丙烯酸酯,一种购自Baker Hughes, Incorporated的可固化丙烯酸酯蜡(C22、C23、C24混合物,熔点为约50至约60°C);**PP-U350a-1®**,一种购自Clariant的可固化聚丙烯蜡;或者它们的结合物。**Unilin®350**可固化丙烯酸酯蜡的合成记载于美国专利7,559,639,其全文以引用的方式纳入本说明书。

[0030] 所述可固化蜡可以任意合适的量存在。在一些实施方案中,可固化蜡的存在量可为约1至约25重量%,或约2至约20重量%,或约2.5至约15重量%,基于可固化固体油墨组合物的总重量计,但所述含量可以在所述范围之外。

[0031] 本文公开的辐射固化膏状油墨组合物可以含有任意合适的在室温下——在一些实施例中在约20至约25°C——为液体的可固化液体组分。合适的用于本发明的液体可固化组分的材料的实例包括选自以下的液体可固化单体化合物:单官能单体、双官能单体、三官能单体、五官能单体、以及它们的结合物。在一些实施方案中,所述液体可固化组分含有一种多官能单体。在其他的实施方案中,所述液体可固化组分含有一种具有至少三个官能团的液体可固化单体,即,三官能单体。

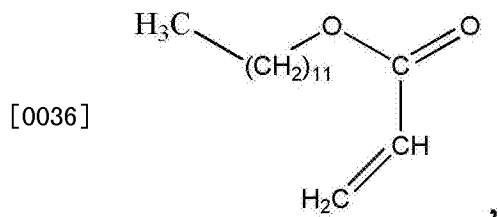
[0032] 所述至少一种可固化液体组分可以包括非极性液体丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体,包括(但不限于)丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯、丙烯酸己内酯、丙烯酸2-苯氧基乙酯、丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸异辛酯、丙烯酸丁酯、等等,以及它们的混合物和结合物。在一些实施方案中,本发明的辐射固化膏状油墨组合物包括至少一种单体、低聚物或预聚物,其为非极性液体丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体,选自丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯、丙烯酸己内酯、丙烯酸2-苯氧基乙酯、丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸异辛酯、丙烯酸丁酯、或者它们的混合物或结合物。

[0033] 此外,可以选择多官能丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体和低聚物作为所述至少一种可固化液体组分。合适的多官能丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体和低聚物的实例包括(但不限于)四丙烯酸季戊四醇酯、四甲基丙烯酸季戊四醇酯、二丙烯酸1,2-乙二醇酯、二甲基丙

烯酸1,2-乙二醇酯、二丙烯酸1,6-己二醇酯、二甲基丙烯酸1,6-己二醇酯、二丙烯酸1,12-十二烷醇酯、二甲基丙烯酸1,12-十二烷醇酯、三(2-羟基乙基)异氰尿酸酯三丙烯酸酯、丙氧基化的二丙烯酸新戊二醇酯(购自Sartomer Co.Inc.的SR**9003**®)、二丙烯酸己二醇酯、二丙烯酸三丙二醇酯、二丙烯酸二丙二醇酯、胺改性的聚醚丙烯酸酯(购自BASF Corporation的PO 83**F**®、LR**8869**®、和/或LR**8889**®)、三丙烯酸三羟甲基丙酯、丙氧基化三丙烯酸甘油酯、五丙烯酸二季戊四醇酯、六丙烯酸二季戊四醇酯、乙氧基化的四丙烯酸季戊四醇酯(购自Sartomer Co.Inc.的SR**494**®)、等等,以及它们的混合物和结合物。

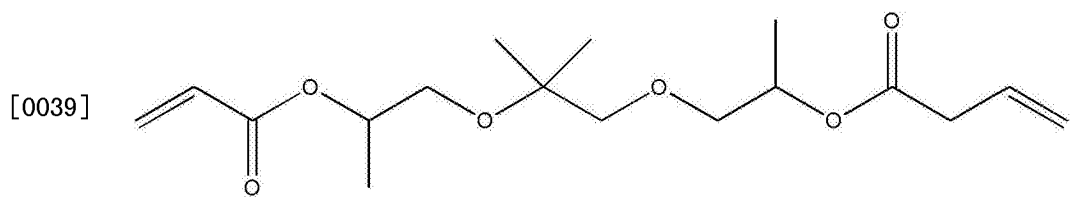
[0034] 在一些具体实施方案中,液体可固化组分选自:

[0035] 下式的四丙烯酸二三羟甲基丙酯化合物



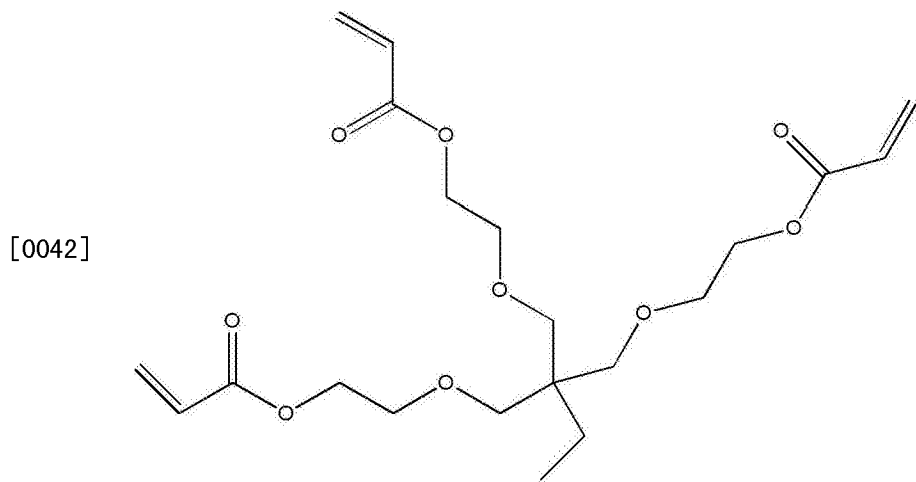
[0037] 购自Sartomer Co.Inc.的SR**335**®),

[0038] 下式的丙氧基化的(2)二丙烯酸新戊二醇酯化合物



[0040] 购自Sartomer Co.Inc.的SR**9003**®),

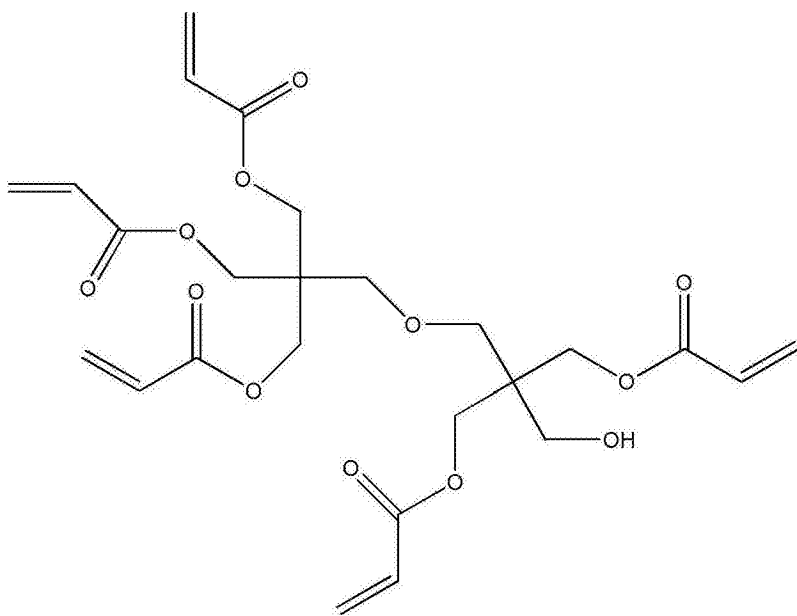
[0041] 下式的乙氧基化的(3)三丙烯酸三羟甲基丙酯化合物



[0043] 购自Sartomer Co.Inc.的SR**454**®),

[0044] 下式的五丙烯酸二季戊四醇酯化合物

[0045]



[0046] 购自Sartomer Co.Inc.的SR399®),以及它们的混合物和结合物。

[0047] 所述至少一种可固化液体组分可以以任意合适的量存在。在一些实施方案中,所述至少一种可固化液体组分的存在量为约10至约25重量%,或约10至约20重量%,或约13.5至约16重量%,基于可固化膏状油墨组合物的总重量计,但所述含量可以在所述范围之外。在一个具体实施方案中,所述至少一种可固化组分的存在量少于约20重量%,基于可固化膏状油墨组合物的总重量计。在另一个实施方案中,所述至少一种可固化组分的存在量少于约16重量%,基于可固化膏状油墨组合物的总重量计。在一个具体的实施方案中,所述至少一种可固化组分的存在量为约13.5至约16重量%,基于可固化膏状油墨组合物的总重量计。

[0048] 在某些实施方案中,所述至少一种液体组分包括双官能单体和五官能单体的结合物,双官能单体与五官能单体以1:1至1.5:1的比例存在,并且其中双官能单体与五官能单体合并的总量为约13.5至约16重量%,基于可固化膏状油墨组合物的总重量计。

[0049] 在某些其他实施方案中,所述至少一种液体组分包括三官能单体和五官能单体的结合物,三官能单体与五官能单体以1:1至1.5:1的比例存在,并且其中三官能单体与五官能单体合并的总量为约13.5至16重量%,基于可固化膏状油墨组合物的总重量计。

[0050] 在某些实施方案中,所述至少一种液体组分包括双官能单体和五官能单体的结合物,双官能单体与五官能单体以1:1的比例存在,其中双官能单体与五官能单体合并的总量为约13.5重量%,基于可固化膏状油墨组合物的总重量计。

[0051] 在某些其他实施方案中,所述至少一种液体组分包括三官能单体和五官能单体的结合物,三官能单体与五官能单体以1:1的比例存在,并且其中三官能单体与五官能单体合并的总量为约13.5至16重量%,基于可固化膏状油墨组合物的总重量计。

[0052] 在一些具体实施方案中,本发明的可固化膏状油墨组合物满足了在90℃下喷射的粘度需求,并且在一些实施方案中的初始固化速率超过了200英尺/秒,或者超过300英尺/秒,或在特定实施方案中超过了350英尺/秒。

[0053] 本发明中的不固化蜡可以为任意合适的在室温下为固体的不固化蜡组分。不固化组分意指所述组分不通过自由基聚合进行反应或者不能辐射固化或者不能显著地辐射固

化。在一些实施方案中,所述不固化蜡可以为一种由一价或多价醇酯化的酸蜡或具有不同酯化度的酸蜡的掺混物,以及它们的结合物。

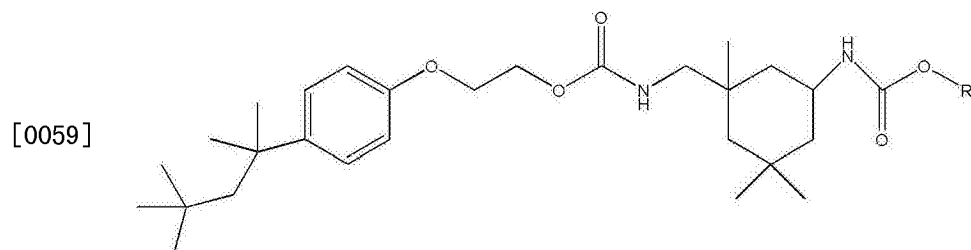
[0054] 在一个实施方案中,所述不固化蜡为一种酯蜡。在另一个实施方案中,所述不固化蜡为一种褐煤蜡的衍生物。在一个具体的实施方案中,所述不固化蜡可以为**LicoWax®**KF0,一种购自Clariant的酯蜡。

[0055] 在一些实施方案中,所述组合物包括一种可固化蜡与一种酯蜡的结合物,其中所述酯蜡的酸值(mg KOH/g)高于约15至低于约100,或约40至约95。酸值可以通过本领域技术人员已知的方法测量,例如ASTM标准测试方法ASTM D 974。

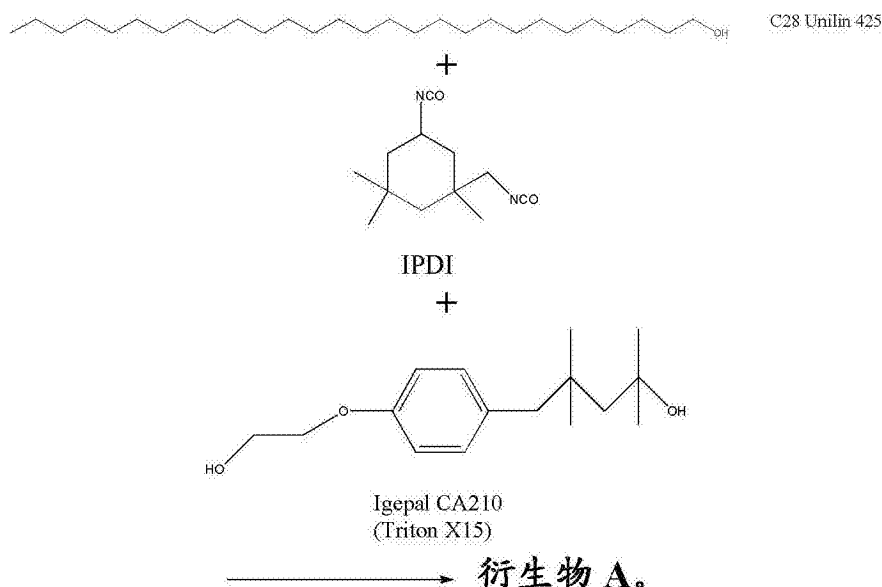
[0056] 在一些实施方案中,所述辐射固化固体油墨组合物含有一种不固化蜡,其包括一种熔点为约40至约95°C的酯蜡。

[0057] 在一些实施方案中,所述不固化蜡可以选自乙氧基化辛基苯酚衍生物,其可以溶解在油墨组合物中和/或具有比喷射温度(其可以在约70°C至约100°C的范围内)低约5°C至约10°C的熔点,从而所述不固化蜡与油墨组合物中的其他组分均匀地结合。所述辛基苯酚衍生物记载于第12/704,194号美国专利申请,其全文以引用的方式纳入本说明书。在一些实施方案中,所述乙氧基化辛基苯酚衍生物的分子量(M)在约600至约5,000克/摩尔范围内。术语“乙氧基化辛基苯酚衍生物”也指例如下文中所示的哪些,其可使用下文中和第12/704,194号美国专利申请中所述的示例性方法制备。在本发明的实施方案中可以选择使用所述乙氧基化辛基苯酚衍生物的混合物和结合物。

[0058] 在一个具体实施方案中,所述乙氧基化辛基苯酚衍生物包括下式的“衍生物A”

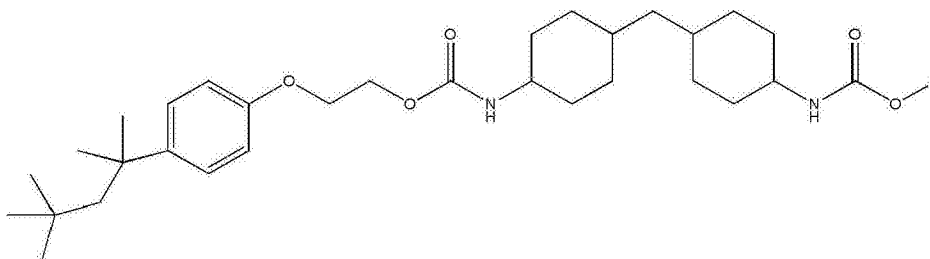


[0060] 衍生物A可以通过以下反应路线制备:

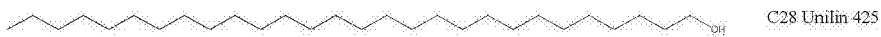


[0062] 在另一个具体实施方案中,所述乙氧基化辛基苯酚衍生物包括下式的“衍生物B”:

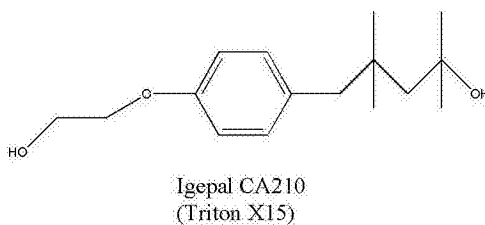
[0063]



[0064] 衍生物B可以通过以下的反应路线制备：

H₁₂MDI

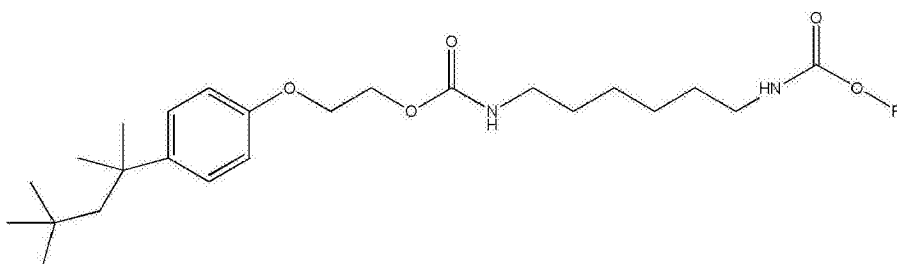
[0065]

Igepal CA210
(Triton X15)

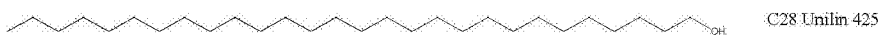
→ 衍生物 B。

[0066] 在另一个具体实施方案中,所述乙氧基化辛基苯酚衍生物包括下式的“衍生物C”：

[0067]

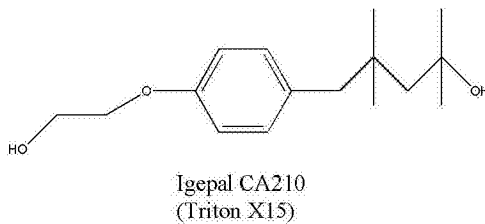


[0068] 衍生物C可以通过以下的反应路线制备：



HDI

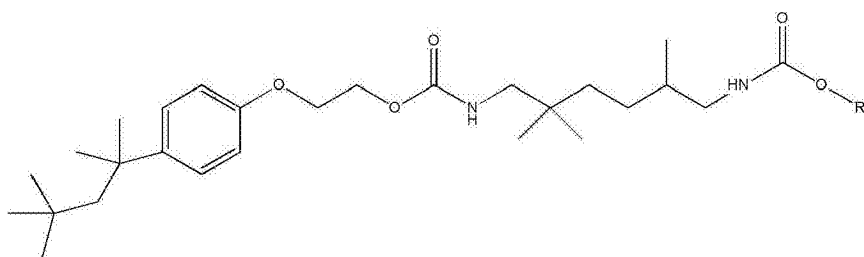
[0069]

Igepal CA210
(Triton X15)

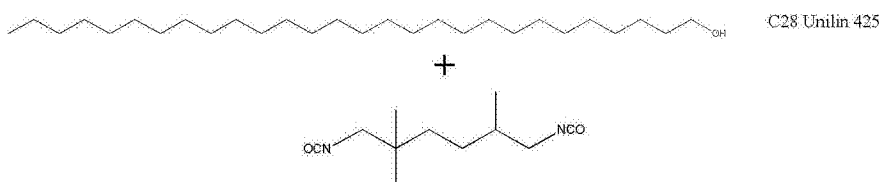
→ 衍生物 C。

[0070] 在另一个具体实施方案中,所述乙氧基化辛基苯酚衍生物包括下式的“衍生物D”：

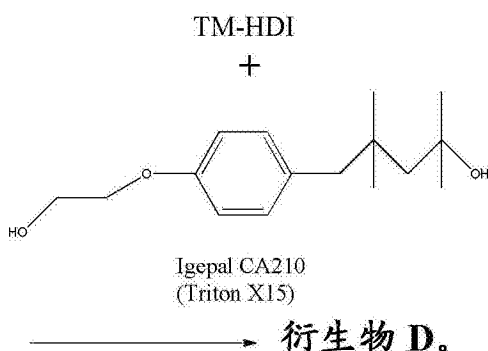
[0071]



[0072] 衍生物D可以通过以下的反应路线制备：



[0073]



衍生物 D。

[0074] 在上述衍生物A、B、C和D的式中，R是一个烃链，在一些实施方案中，其中的碳原子数为约18至约48，或约24至约34，或约28至约30。在一些实施方案中，在上述衍生物A、B、C和D的式中，R为 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-$ ，其中n是一个约17至约47、或约23至约33的整数，或其中n为27，或其中n为29。在一些实施方案中，所述乙氧基化辛基苯酚衍生物可以为上述衍生物A、B、C或D的式中的一种或多种(例如两种、三种或者四种)乙氧基化辛基苯酚衍生物的混合物，其中R为 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-$ ，其中存在于混合物中的衍生物包括一系列的n的整数数值。例如，所述乙氧基化辛基苯酚衍生物混合物可以包括一种衍生物A、B、C或D的式的分子作为其主要组分(术语“主要组分”指的是，例如，存在比例最高的组分)，其中R为 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-$ ，n是一个约17至约47、或约23至约33、或约27至约29的整数，或其中n为27，或其中n为29。此外，构成混合物中的分子分布的n的整数数值范围的宽度也可以改变，使得衍生物分子混合物由具有整数值n的分子组成，n为约17至约47、约23至约33、以及约27至约29。

[0075] 乙氧基化辛基苯酚衍生物的反应物可以为任意合适的或需要的反应物。在一些实施方案中，所述反应物可以选自基于辛基苯酚乙氧基化物的**Triton®**和**Igepal®**CA系列，例如**Igepal®**CA-210(相当于**Triton®**X-15)、**Igepal®**CA-420(相当于**Triton®**X-35)、**Igepal®**CA-510(相当于**Triton®**X-45)、**Igepal®**CA-620(相当于**Triton®**X-114)、**Igepal®**CA-630(相当于**Triton®**X-100)、**Igepal®**CA-720(相当于**Triton®**X-102)、**Igepal®**CA-887(相当于**Triton®**X-305)、**Igepal®**CA-890(相当于**Triton®**X-405)、**Igepal®**CA-897(相当于**Triton®**X-705)、以及**Igepal®**CO系列(基于壬基苯酚乙氧基化物)例如**Igepal®**CO210、CO520、CO630、CO720、CO890、和基于双壬基苯酚乙氧基化物的

Igepal®DM970。

[0076] 所述乙氧基化辛基苯酚衍生物可以通过混合特定的活性组分而制得,所述活性组分例如,乙氧基化辛基苯酚、直链醇、以及二异氰酸酯和/或多异氰酸酯。所述活性组分可以包括具有28或38个碳原子的直链醇,以商品名**Unilin®**425出售;乙氧基化辛基苯酚,例如**Igepal®CA-210**、**Igepal®CA-420**、**Igepal®CA-520**、**Igepal®CA-620**、**Igepal®CA-630**、**Igepal®CA-720**(以商品名**IGEPAL®**出售的乙氧基化辛基苯酚,原来由Rhone-Poulenc Co.生产,目前由Rhodia生产;**Triton®**系列,原来由Union Carbide生产,目前由Dow Chemical Company生产);二异氰酸酯和多异氰酸酯,包括芳族、脂族、脂环族和/或脂(环)族二异氰酸酯和/或多异氰酸酯。合适的脂族二异氰酸酯或多异氰酸酯可以在直链或支链的烷基部分中具有3至16个碳原子或者4至12个碳原子,并且合适的脂环族或脂(环)族二异氰酸酯可以在环烷基部分中具有4至18个碳原子,或者6至15个碳原子。术语“脂(环)族二异氰酸酯”指的是,例如,连接至环上和脂族基团上的NCO基团(例如异佛尔酮二异氰酸酯);脂环族二异氰酸酯包括仅含有直接连接到脂环族环上的NCO基团的那些,例如H₁₂MDI。

[0077] 合适的二异氰酸酯和多异氰酸酯包括,例如,异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI);二异氰酸根合二环己基甲烷(H₁₂MDI);六亚甲基二异氰酸酯(HDI);2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯/2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯(TMOHDI);2-甲基戊烷二异氰酸酯(MPDI);降冰片烷二异氰酸酯(NBDI);亚苯基1,3-二异氰酸酯和亚苯基1,4-二异氰酸酯;亚萘基1,5-二异氰酸酯;甲苯胺二异氰酸酯;亚苕基2,6-二异氰酸酯;亚苕基2,4-二异氰酸酯(2,4-TDI);二苯基甲烷2,4'-二异氰酸酯(2,4'-MDI);二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯;单体二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和低聚二苯基甲烷二异氰酸酯(聚合MDI)的混合物;亚二甲苯基二异氰酸酯;四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯(TMXDI);三异氰酸根合甲苯;环己烷二异氰酸酯;甲基环己烷二异氰酸酯;乙基环己烷二异氰酸酯;丙基环己烷二异氰酸酯;甲基二乙基环己烷二异氰酸酯;丙烷二异氰酸酯;丁烷二异氰酸酯;戊烷二异氰酸酯;己烷二异氰酸酯;庚烷二异氰酸酯;辛烷二异氰酸酯;壬烷二异氰酸酯;壬烷三异氰酸酯,例如4-异氰酸甲酯基辛烷1,8-二异氰酸酯(TIN);癸烷二异氰酸酯和癸烷三异氰酸酯;十一烷二异氰酸酯和十一烷三异氰酸酯;十二烷二异氰酸酯和十二烷三异氰酸酯;4-甲基环己烷1,3-二异氰酸酯;2-丁基-2-乙基五亚甲基二异氰酸酯;3(4)-异氰酸甲酯基-1-甲基环己基异氰酸酯;2-异氰酸丙酯基环己基异氰酸酯;亚甲基二-(环己基)2,4'-二异氰酸酯;1,4-二异氰酸根合-4-甲基戊烷;以及它们的混合物。

[0078] 所述不固化蜡可以任意合适的量存在。在一些实施方案中,所述不固化蜡的存在量可以为约1至约50重量%、或约5至约40重量%、或约10至约30重量%,基于可固化固体涂层组合物的总重量计。在一个实施方案中,所述不固化蜡的存在量可以为约20至约50重量%,基于可固化固体油墨组合物的总重量计。在另一个实施方案中,所述不固化蜡可以为一种乙氧基化辛基苯酚衍生物或乙氧基化辛基苯酚衍生物的混合物,存在量为约0至约40重量%,基于可固化固体油墨组合物的总重量计。

[0079] 在一些实施方案中,所述辐射固化固体油墨组合物在喷射温度和基材温度之间的中间温度下形成一种半固体状态,并且其中所述辐射固化固体油墨组合物在固化于基材上之前的一段时间内保持液体或者半固体状态。在其他实施方案中,本发明的辐射固化固体油墨组合物从熔融温度冷却时缓慢固化,从而在喷射温度和基材温度之间的中间温度下形

成一种半固体状态,这样使得组合物在印刷时可控制地铺展或者压熔。

[0080] 在一些实施方案中,在室温下,膏体可变形的最小压力是50磅每平方英寸(psi),或者最小为35psi,或者在一个具体实施方案中最小压力为10psi。在一些实施方案中,辐射固化固体油墨组合物在中间温度下形成一种半固体状态,所述半固体状态可变形的最小压力比在室温下需要的压力低2psi,其中所述中间温度处于喷射温度(在一些实施方案中,50℃至约110℃或约60℃至约100℃)和基材温度(在一些实施方案中,约80℃或更低,更具体地约0℃至50℃,基材的温度低于喷射温度)之间,并且其中所述辐射固化固体油墨组合物在固化于基材上之前的一段时间内保持液体或者半固体状态。

[0081] 在某些实施方案中,可改变混合物中组分的结晶或者固化速率,以提供使得辐射固化固体油墨组合物在固化之前的一段时间内保持液体或者半固体状态的条件,从而提供可熔化进行喷射、具有低结晶速率使得所述油墨可在纸上保持半固体状态从而有利地影响固化性能的固体油墨。

[0082] 文中所用的辐射固化意欲包括所有形式的暴露在辐射源之下的固化,所述辐射源包括光源和热源,并且包括存在或不存在引发剂的情形。辐射固化方法的实例包括,但不限于,使用例如波长为约200至约400纳米的紫外(UV)光或者更不可见的光固化,优选在光敏引发剂和/或增敏剂的存在下;使用电子光束辐射固化,在一些实施方案中不存在光敏引发剂;使用热固化的固化,可存在或不存在高温热引发剂(其在一些实施方案中在喷射温度下严重失活);以及它们合适的结合。

[0083] 在一些实施方案中,辐射固化膏状油墨组合物包括一种光敏引发剂,其引发油墨的可固化组分的聚合,所述可固化组分包括可固化单体和可固化蜡。所述引发剂在室温下应当为固体,并且在喷射温度下可溶于组合物。在具体实施方案中,所述引发剂为一种紫外辐射活化的光敏引发剂。

[0084] 在一些实施方案中,所述引发剂为一种自由基引发剂。合适的自由基光敏引发剂的实例包括但不限于,酮类,例如苄基酮、单体羟基酮、聚合羟基酮、以及 α -氨基酮;酰基氧化膦、金属茂、二苯甲酮和二苯甲酮衍生物,例如2,4,6-三甲基二苯甲酮以及4-甲基二苯甲酮;以及噻吨酮,例如2-异丙基-9H-噻吨-9-酮。一种具体的酮为1-[4-(2-羟基乙氧基)-苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙-1-酮。在一个具体实施方案中,油墨包括一种 α -氨基酮、1-[4-(2-羟基乙氧基)-苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙-1-酮和2-异丙基-9H-噻吨-9-酮。

[0085] 在一个具体实施方案中,光敏引发剂包括2-异丙基噻吨酮和2-异丙基噻吨酮、2-甲基-1[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基丙-1-酮的混合物,或者它们的混合物或结合物。

[0086] 在另一个实施方案中,所述光敏引发剂包括以下至少一种:双酰基膦光敏引发剂,包括二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦,熔点为127至133℃,以**Irgacure®**819购自Ciba Specialty Chemicals; α -羟基酮光敏引发剂,包括1-羟基-环己基-苯基-酮,熔点45至49℃,以**Irgacure®**184购自Ciba Specialty Chemicals; α -氨基-酮光敏引发剂,包括2-甲基-1[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基丙-1-酮,熔点70至75℃,以**Irgacure®**907购自Ciba Specialty Chemicals,或者它们的混合物或者结合物。

[0087] 在一个具体实施方案中,所述辐射固化膏状油墨组合物含有一种不含增效剂的三组分光敏引发剂体系。美国专利6,896,937公开了一种辐射固化的热熔油墨组合物,其中含有一种着色剂、一种可聚合的单体和一种光引发体系,所述光引发体系含有0.5至1.5重

量%的芳族酮光敏引发剂、2至10重量%的胺增效剂、3至8重量%的第二光敏引发剂,其不同于所述芳族酮光敏引发剂并且可以进行 α 解离,以及0.5至1.5重量%的光敏剂。美国专利6,896,937也公开了液体可固化油墨组合物和含有液体稀释剂的组合物,其中的油墨在室温下不是固体。美国专利7,322,688公开了一种喷墨印刷可固化油墨的方法,其中的油墨通过一种阳离子光引发体系聚合。

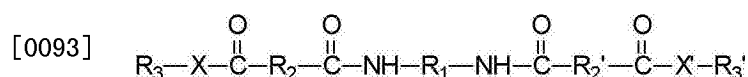
[0088] 在其他的实施方案中,引发剂为一种阳离子引发剂。合适的阳离子光敏引发剂的实例包括,但不限于,芳基重氮盐、二芳基碘鎓盐、三芳基铈盐、三芳基硒盐、二烷基苯甲酰基铈盐、三芳基氧化铈盐和芳氧基二芳基铈盐。

[0089] 所述引发剂可以任意有效量存在。在一些实施方案中,引发剂的存在量为约0.5至约15重量%或约1至约10重量%,基于可固化固体油墨组合物的总重量计。

[0090] 可以在本发明的辐射固化膏状组合物中使用任意合适的或者需要的胶凝剂。在一些实施方案中,所述胶凝剂是一种可固化胶凝剂,含有一种可固化酰胺、一种可固化聚酰胺-环氧丙烯酸酯组分、以及一种聚酰胺组分。在其他实施方案中,所述胶凝剂是一种可固化复合胶凝剂,含有一种可固化环氧树脂和一种聚酰胺树脂。所述胶凝剂也可以包括不同胶凝剂的混合物。在可固化膏状油墨组合物中包含胶凝剂使得组合物可施用在基材上,例如施用在基材的一个或多个部分上和/或施用在已经形成于基材上的图像的一个或多个部分上,而不会过量地渗入基材中,因为组合物的粘度随着组合物在施用后冷却成固体或者膏状而迅速增加。熔融的可固化固体油墨过量地渗入多孔基材(例如纸)可导致基材的不透明度不期望地降低。所述可固化胶凝剂也可以参与组合物中单体的固化。

[0091] 在一些实施方案中,所述胶凝剂含有一种可固化环氧-聚酰胺复合胶凝剂,其衍生自一种含有环氧基团的组分——其含有至少一种基于多酚的环氧树脂、基于多元醇的环氧树脂或者脂肪酸环氧化物——以及一种聚酰胺组分。参见例如美国专利公开文本2008/0122914,其全文以引用方式纳入本说明书。

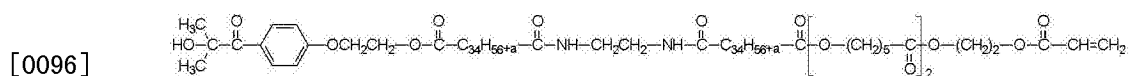
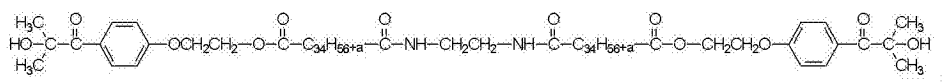
[0092] 在其他实施方案中,所述胶凝剂含有一种下式的化合物



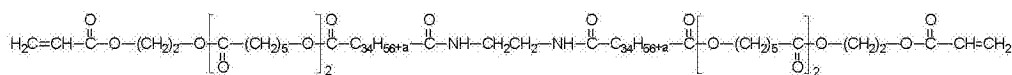
[0094] 其中, R_1 为(i)亚烷基,包括直链的和支链的,饱和的和不饱和的,环状和非环的,以及取代的和未取代的亚烷基,其中在所述亚烷基中可以存在或不存在杂原子,(ii)亚芳基,包括取代的和未取代的亚芳基,其中在所述亚芳基中可以存在或不存在杂原子,(iii)芳基亚烷基,包括取代的和未取代的芳基亚烷基,其中所述芳基亚烷基的烷基部分可以为直链的或支链的,饱和的或不饱和的,环状的或非环的,并且在所述芳基亚烷基的芳基部分或烷基部分中可以存在或不存在杂原子,或者(iv)烷基亚芳基,包括取代的和未取代的烷基亚芳基,其中所述烷基亚芳基的烷基部分可以为直链的或支链的,饱和的或不饱和的,环状的或非环的,并且其中在所述烷基亚芳基的芳基部分或烷基部分中可以存在或不存在杂原子, R_2 和 R_2' 彼此独立地各自为(i)亚烷基,包括直链的和支链的,饱和的和不饱和的,环状和非环的,以及取代的和未取代的亚烷基,其中在所述亚烷基中可以存在或不存在杂原子,(ii)亚芳基,包括取代的和未取代的亚芳基,其中在所述亚芳基中可以存在或不存在杂原子,(iii)芳基亚烷基,包括取代的和未取代的芳基亚烷基,其中所述芳基亚烷基的烷基部分可以为直链的或支链的,饱和的或不饱和的,环状的或非环的,并且其中在所述

芳基亚烷基的芳基部分或烷基部分中可以存在或不存在杂原子,或者(iv)烷基亚芳基,包括取代的和未取代的烷基亚芳基,其中所述烷基亚芳基的烷基部分可以为直链的或支链的,饱和的或不饱和的,环状的或非环的,并且其中在所述烷基亚芳基的芳基部分或烷基部分中可以存在或不存在杂原子, R_3 和 R_3' 彼此独立地各自为(a)光敏引发基团,或者(b)以下基团:(i)烷基,包括直链的和支链的,饱和的和不饱和的,环状的和非环的,以及取代的和未取代的烷基,其中在所述烷基中可以存在或不存在杂原子,(ii)芳基,包括取代的和未取代的芳基,其中在所述芳基中可以存在或不存在杂原子,(iii)芳基烷基,包括取代的和未取代的芳基烷基,其中所述芳基烷基的烷基部分可以为直链的或支链的,饱和的或不饱和的,环状的或非环的,并且其中在所述芳基烷基的芳基部分或烷基部分中可以存在或不存在杂原子,或者(iv)烷基芳基,包括取代的和未取代的烷基芳基,其中所述烷基芳基的烷基部分可以为直链的或支链的,饱和的或不饱和的,环状的或非环的,并且其中在所述烷基芳基的芳基部分或烷基部分中可以存在或不存在杂原子,并且X和X'彼此独立地各自为一个氧原子或者一个式 $-NR_4-$ 的基团,其中 R_4 为(i)氢原子,(ii)烷基,包括直链的和支链的,饱和的和不饱和的,环状的和非环的,以及取代的和未取代的烷基,其中在所述烷基中可以存在或不存在杂原子,(iii)芳基,包括取代的和未取代的芳基,其中在所述芳基中可以存在或不存在杂原子,(iv)芳基烷基,包括取代的和未取代的芳基烷基,其中所述芳基烷基的烷基部分可以为直链的或支链的,饱和的或不饱和的,环状的或非环的,并且其中在所述芳基烷基的芳基部分或烷基部分中可以存在或不存在杂原子,或者(v)烷基芳基,包括取代的和未取代的烷基芳基,其中所述烷基芳基的烷基部分可以为直链的或支链的,饱和的或不饱和的,环状的或非环的,并且其中在所述烷基芳基的芳基部分或烷基部分中可以存在或不存在杂原子。参见例如美国专利7,279,587,其全文以引用方式纳入本说明书。也参见美国专利公开文本2010/0242790A1,其全文以引用方式纳入本说明书。

[0095] 在一个具体实施方案中,胶凝剂是另外含有一种不固化类似物的组分的统计学混合物。在一些实施方案中,所述胶凝剂的熔化转变为约60°C至约80°C。在一些实施方案中,所述胶凝剂是以下物质的混合物

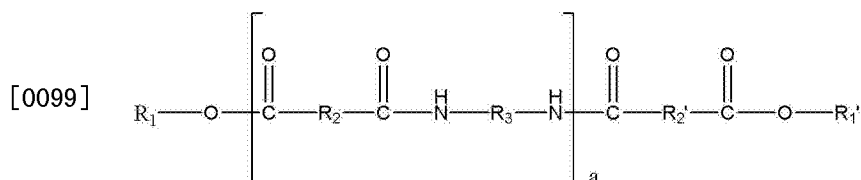


和



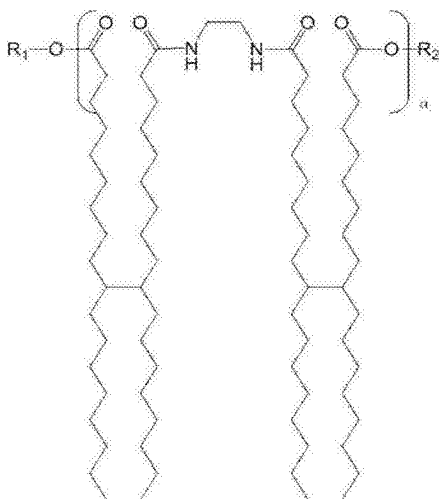
[0097] 其中 $-\text{C}_{34}\text{H}_{56+a}-$ 代表一个支链亚烷基,其可以包括或不包括不饱和部分和环状基团、取代的和未取代的亚烷基,并且其中所述亚烷基中可以存在或不存在杂原子,其中a为一个0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11或者12的整数。

[0098] 在其他实施方案中,所述胶凝剂是下式的化合物



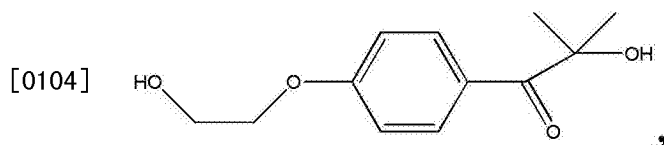
[0100] 其中 R_1 和 R_1' 彼此独立地各自为(i)其中具有至少一个烯键式不饱和部分的烷基,其可以为直链的或支链的、环状的或非环的、以及取代的或未取代的烷基,并且其中在所述烷基中可以存在或不存在杂原子,(ii)其中具有至少一个烯键式不饱和部分的芳基烷基,其可以为取代的或未取代的芳基烷基,其中所述芳基烷基的烷基部分可以为直链的或支链的、环状的或非环的、取代的或未取代的,并且其中在所述芳基烷基的芳基部分或烷基部分中可以存在或不存在杂原子,或者(iii)其中具有至少一个烯键式不饱和部分的烷基芳基,其可以为取代的或未取代的烷基芳基,其中所述烷基芳基的烷基部分可以为直链的或支链的、环状的或非环的、取代的或未取代的,并且其中在所述烷基芳基的芳基部分或烷基部分中可以存在或不存在杂原子, R_2 和 R_2' 彼此独立地各自为(i)亚烷基,其可以为直链的或支链的、饱和的或不饱和的、环状的或非环的、以及取代的或未取代的亚烷基,其中在所述亚烷基中可以存在或不存在杂原子,(ii)亚芳基,其可以为取代的或未取代的亚芳基,其中在所述亚芳基中可以存在或不存在杂原子,(iii)芳基亚烷基,其可以为取代的或未取代的芳基亚烷基,其中所述芳基亚烷基的烷基部分可以为直链的或支链的、饱和的或不饱和的、环状的或非环的、以及取代的或未取代的,并且其中在所述芳基亚烷基的芳基部分或烷基部分中可以存在或不存在杂原子,或者(iv)烷基亚芳基,其可以为取代的或未取代的烷基亚芳基,其中所述烷基亚芳基的烷基部分可以为直链的或支链的、饱和的或不饱和的、环状的或非环的、以及取代的或未取代的,并且其中在所述烷基亚芳基的芳基部分或烷基部分中可以存在或不存在杂原子, R_3 为(i)直链的或支链的亚烷基,其可以为饱和的或不饱和的、取代的和未取代的亚烷基,其中在所述亚烷基中可以存在或不存在杂原子,(ii)亚芳基,其可以为取代的或未取代的亚芳基,其中在所述亚芳基中可以存在或不存在杂原子,(iii)芳基亚烷基,其可以为取代的或未取代的芳基亚烷基,其中所述芳基亚烷基的烷基部分可以为直链的或支链的、饱和的或不饱和的、环状的或非环的、以及取代的或未取代的,并且其中在所述芳基亚烷基的芳基部分或烷基部分中可以存在或不存在杂原子,或者(iv)烷基亚芳基,其可以为取代的或未取代的烷基亚芳基,其中所述烷基亚芳基的烷基部分可以为直链的或支链的、饱和的或不饱和的、环状的或非环的、以及取代的或未取代的,并且其中在所述烷基亚芳基的芳基部分或烷基部分中可以存在或不存在杂原子, n 是一个表示重复酰胺单元数目的整数,至少为1。参见例如美国专利7,276,614,其全文以引用方式纳入本说明书。

[0101] 在某些实施方案中,所述胶凝剂是下式化合物的混合物



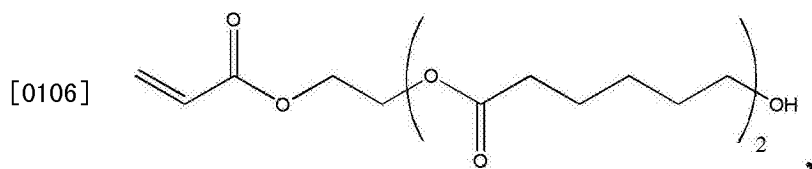
[0102]

[0103] 其中,在一些实施方案中,R₁是下式的化合物A



[0104]

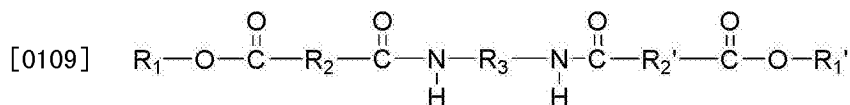
[0105] 其中R₂是下式的化合物B



[0106]

[0107] 并且其中n是一个约1至约4的整数。在一些具体实施方案中,所述胶凝剂是R₁=R₂=A:R₁=B:R₂=B为1:2:1的混合物。可以在本发明的一些实施方案中选用多种具有合适的流变性质的其他合适的R₁和R₂的选择,例如记载于美国专利申请2008/0122914、美国专利7,276,614和美国专利7,279,587中的那些胶凝剂,上述文献都以引用方式纳入本说明书。

[0108] 在一些实施方案中,所述胶凝剂可以为一种芳族封端的胶凝剂,其记载于Chopra等人于2010年4月22日提交的第12/765,148号美国专利申请,该专利全文以引用方式纳入本说明书。在一些实施方案中,所述胶凝剂可以包括下式的化合物



[0109]

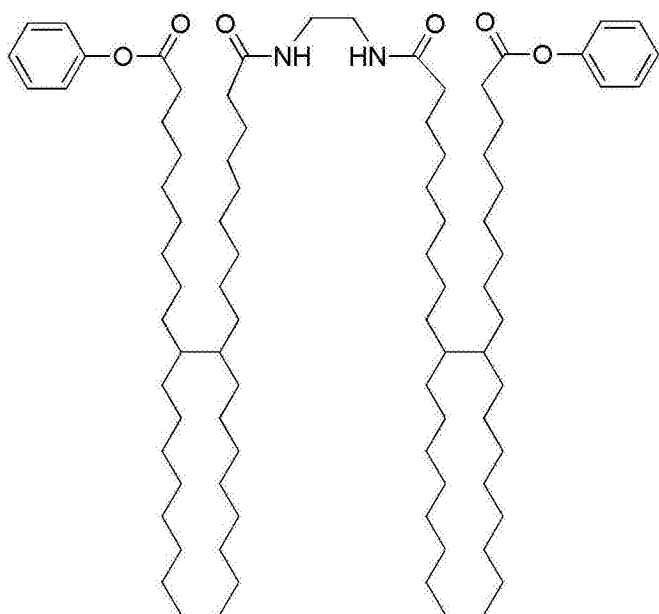
[0110] 其中R₁和R₁'可以相同或者不同,并且其中R₁和R₁'彼此独立地各自为(i)其中具有至少一个烯键式不饱和部分的烷基,其可以为直链的或支链的、环状的或非环的、以及取代的或未取代的烷基,并且其中在所述烷基中可以任选地存在杂原子,(ii)其中具有至少一个烯键式不饱和部分的芳基烷基,其可以为取代的或未取代的芳基烷基,其中所述芳基烷基的烷基部分可以为直链的或支链的,环状的或非环的,取代的或未取代的,并且其中在所述芳基烷基中的芳基部分或烷基部分中可以任选地存在杂原子,(iii)其中具有至少一个烯键式不饱和部分的烷基芳基,其可以为取代的或未取代的烷基芳基,其中所述烷基芳基的烷基部分可以为直链的或支链的,环状的或非环的,取代的或未取代的,并且其中在所述烷基芳基的芳基部分或烷基部分中可以任选地存在杂原子,或者(iv)芳族基团,条件是R₁

和R₁'中至少一个是芳族基团;并且条件是R₁和R₁'二者都不是光引发基团。

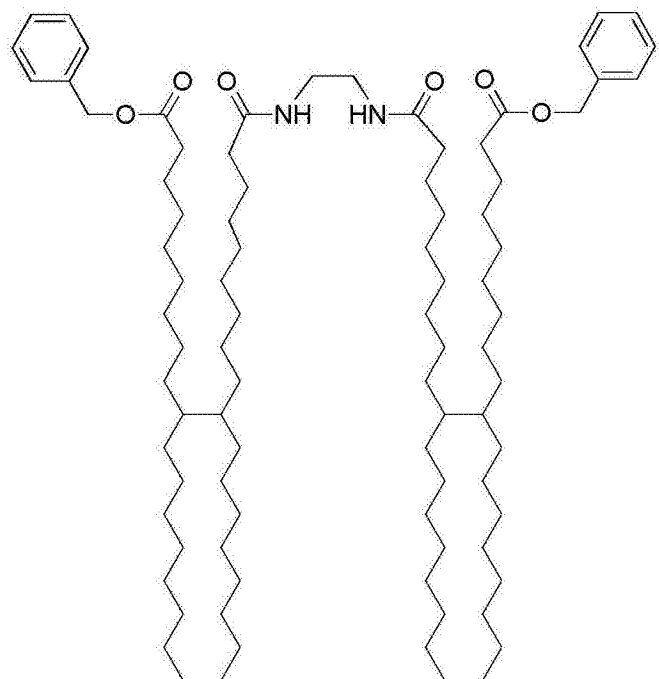
[0111] 其中R₂和R₂'相同或者不同,并且其中R₂和R₂'各自独立地选自(i)亚烷基,其可以为直链的或支链的,饱和的或不饱和的,环状的或非环的,取代的或未取代的亚烷基,其中在所述亚烷基中可以任选地存在杂原子,(ii)亚芳基,其可以为取代的或未取代的亚芳基,其中在所述亚芳基中可以任选地存在杂原子,(iii)芳基亚烷基,其可以为取代的或未取代的芳基亚烷基,其中所述芳基亚烷基的烷基部分可以为直链的或支链的,饱和的或不饱和的,环状的或非环的,以及取代的或未取代的,并且其中在所述芳基亚烷基的芳基部分或烷基部分中可以任选地存在杂原子,或者(iv)烷基亚芳基,其可以为取代的或未取代的烷基亚芳基,其中所述烷基亚芳基的烷基部分可以为直链的或支链的,饱和的或不饱和的,环状的或非环的,以及取代的或未取代的,并且其中在所述烷基亚芳基的芳基部分或烷基部分中可以任选地存在杂原子;并且

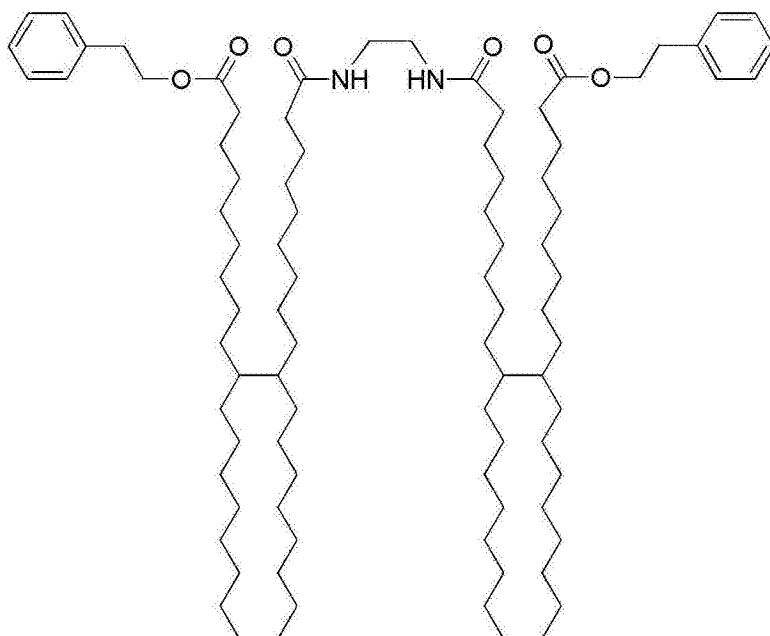
[0112] 其中R₃为(i)直链的或支链的亚烷基,其可以为饱和的或不饱和的、取代的或未取代的亚烷基,其中在所述亚烷基中可以任选地存在杂原子,(ii)亚芳基,其可以为取代的或未取代的亚芳基,其中在所述亚芳基中可以任选地存在杂原子,(iii)芳基亚烷基,其可以为取代的或未取代的芳基亚烷基,其中所述芳基亚烷基的烷基部分可以为直链的或支链的,饱和的或不饱和的,环状的或非环的,以及取代的或未取代的,并且其中在所述芳基亚烷基的芳基部分或烷基部分中可以任选地存在杂原子,或者(iv)烷基亚芳基,其可以为取代的或未取代的烷基亚芳基,其中所述烷基亚芳基的烷基部分可以为直链的或支链的,饱和的或不饱和的,环状的或非环的,以及取代的或未取代的,并且其中在所述烷基亚芳基的芳基部分或烷基部分中可以任选地存在杂原子。

[0113] 在一些实施方案中,油墨的胶凝剂可以为具有以下通式结构的化合物



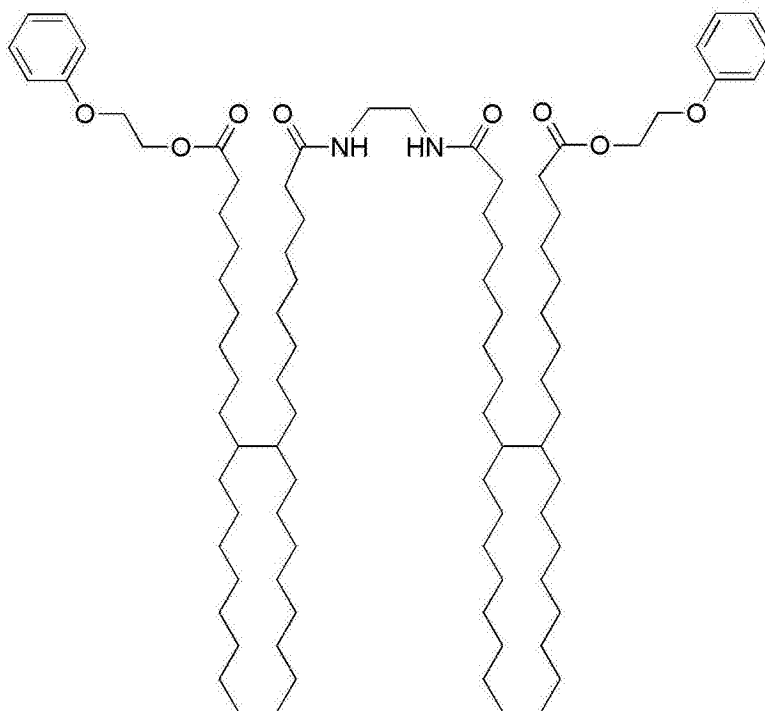
[0114]





, 或者

[0115]



[0116] 所述胶凝剂可以任意合适或需要的量存在,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5重量%至约15重量%。

[0117] 油墨中可以使用任意需要的或有效的着色剂,包括染料、颜料、它们的混合物、等等,条件是所述着色剂可以溶解或分散于油墨连接料中。所述组合物可以与常规油墨着色剂材料结合使用,例如染料索引(C.I.)中的溶剂染料、分散染料、改性酸性和直接染料、碱性染料、硫化染料、还原染料等。

[0118] 在一些实施方案中,所述着色剂含有一种染料、一种颜料、一种可固化石蜡着色剂、或它们的混合物。合适染料的实例包括,但不限于,Usharect Blue 86(直接蓝86),购自Ushanti Colour;Intralite Turquoise 8GL(直接蓝86),购自Classic Dyestuffs;Chemictive Brilliant Red 7BH(活性红4),购自Chemiequip;Levafix Black EB,购自

Bayer; Reactron Red H8B(活性红31), 购自Atlas Dye-Chem; D&C Red#28(酸性红92), 购自Warner-Jenkinson; 直接亮粉B, 购自Global Colors; Acid Tartrazine, 购自Metrochem Industries; Cartasol Yellow 6GF, 购自Clariant; Carta Blue 2GL, 购自Clariant; 溶剂染料, 包括醇溶性染料, 例如Neozapon Red492(BASF); Orasol Red G(Ciba); 直接亮粉B(Global Colors); Aizen Spilon Red C-BH(Hodogaya Chemical); Kayanol Red 3BL(Nippon Kayaku); Spirit Fast Yellow 3G; Aizen Spilon Yellow C-GNH(Hodogaya Chemical); Cartasol Brilliant Yellow 4GF(Clariant); Pergasol Yellow CGP(Ciba); Orasol Black RLP(Ciba); Savinyl Black RLS(Clariant); Morfast Black Conc.A(Rohm and Haas); Orasol Blue GN(Ciba); Savinyl Blue GLS(Sandoz); Luxol Fast Blue MBSN(Pylam); Sevron Blue 5GMF(Classic Dyestuffs); Basacid Blue 750(BASF); Neozapon Black X51[C.I. 溶剂黑, C.I. 12195](BASF); 苏丹蓝670[C.I. 61554](BASF); 苏丹黄146[C.I. 12700](BASF); 苏丹红462[C.I. 260501](BASF); 等等, 以及它们的混合物。

[0119] 在一些实施方案中, 所述着色剂是一种颜料。合适颜料的实例包括PALIOGEN Violet 5100(BASF); PALIOGEN Violet 5890(BASF); HELIOGEN Green L8730(BASF); LITHOL Scarlet D3700(BASF); **SUNFAST®**Blue 15:4(Sun Chemical); Hostaperm Blue B2G-D(Clariant); Permanent Red P-F7RK; Hostaperm Violet BL(Clariant); LITHOL Scarlet 4440(BASF); Bon Red C(Dominion Color Company); ORACET Pink RF(Ciba); PALIOGEN Red 3871K(BASF); **SUNFAST®**Blue 15:3(Sun Chemical); PALIOGEN Red 3340(BASF); **SUNFAST®**Carbazole Violet 23(Sun Chemical); LITHOL Fast Scarlet L4300(BASF); SUNBRITE Yellow 17(Sun Chemical); HELIOGEN Blue L6900, L7020(BASF); SUNBRITE Yellow 74(Sun Chemical); SPECTRAPAC®C Orange 16(Sun Chemical); HELIOGEN Blue K6902, K6910(BASF); **SUNFAST®**Magenta 122(Sun Chemical); HELIOGEN Blue D6840, D7080(BASF); 苏丹蓝OS(BASF); NEOPEN Blue FF4012(BASF); PV Fast Blue B2G01(Clariant); IRGALITE Blue BCA(Ciba); PALIOGEN Blue 6470(BASF); 苏丹橙G(Aldrich), 苏丹橙220(BASF); PALIOGEN Orange 3040(BASF); PALIOGEN Yellow 152, 1560(BASF); LITHOL Fast Yellow 0991K(BASF); PALIOTOL 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 Yellow GRL 02(Clariant); Permanent Rubine L6B 05(Clariant); FANAL Pink D4830(BASF); CINQUASIA Magenta(DU PONT); PALIOGEN Black L0084(BASF); 颜料黑K801(BASF); 以及碳黑, 例如REGAL 330TM(Cabot)、炭黑5250、炭黑5750(Columbia Chemical)等等, 以及它们的混合物。

[0120] 着色剂以任意需要的或有效的量存在以获得需要的色彩或色相, 例如约0.1至约15重量%, 或约0.2至约8重量%, 基于可固化膏状油墨组合物的总重量计。

[0121] 所述油墨可以含有任选的添加剂。任选的添加剂包括, 但不限于, 表面活性剂、光稳定剂、UV吸收剂(其吸收入射的UV辐射并将其转化为最终消散的热能)、抗氧化剂、荧光增白剂(其可以改善图像的外观并且遮盖泛黄现象)、触变剂、去湿剂、增滑剂、发泡剂、防沫剂、流动剂、蜡、油、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、

匀染剂(例如产生或减少不同光泽水平的试剂)、遮光剂、抗静电剂、分散剂,等等。特别地,所述组合中可以包括一种自由基清除剂(radical scavenger)作为稳定剂,例如 **Irgastab®UV 10**(Ciba Specialty Chemicals, Inc.)。所述组合也可以包括一种抑制剂(优选地对苯二酚)以便通过阻止——或者至少延缓——储存时低聚物和单体组分的聚合而稳定组合,从而增加组合物的保存期限。然而,添加剂可能会对固化速率产生不利的影响,因此当使用任选的添加剂制备组合时必须加以小心。

[0122] 任选的添加剂可以以任意合适的量存在。在一些实施方案中,其他添加剂的总量可以为约0.1至约15重量%或约0.5至约10重量%,基于可固化固体油墨组合物的总重量计。

[0123] 本文所述的油墨可以被施用到基材上以形成图像。在一些实施方案中,此方法包括在第一温度下提供一种本文所述的可固化膏状油墨组合;将所述辐射固化油墨以一种成影像的方式施用——例如喷射——到基材上以形成图像,所述基材处于第二温度,其低于第一温度;然后将所述辐射固化油墨暴露在辐射下以固化油墨。在固化过程中,可固化单体、可固化蜡、以及可固化胶凝剂,任选地与其他可固化组分聚合形成固化图像。

[0124] 在一个具体实施方案中,通过喷墨印刷施用所述组合。本文所述的油墨优选地在约50°C至约110°C或约60°C至约100°C的温度下喷射。喷射温度必须在组合物的热稳定范围内,以防在打印头中过早聚合。在喷射时,油墨的粘度为约5mPa·s至约25mPa·s或者约9mPa·s至约13mPa·s。因此所述油墨理想地适合用于压电喷墨设备中。

[0125] 然而,施用油墨的基材可以处于油墨具有更高粘度(例如粘度为 10^2 至 10^7 mPa·s)的温度下。例如,所述基材可以保持在约80°C以下的温度下,更具体地约0°C至50°C,基材的温度低于喷射温度。在一个具体实施方案中,基材温度至少比第一温度低10°C,或者基材温度比喷射温度低10至50°C。

[0126] 通过在油墨为液体的温度下喷射油墨并且使基材处于油墨具有更高粘度的温度下,可以产生相变。所述相变可以防止组合迅速浸入基材,避免或者至少最小化透印。另外,基材上的油墨暴露在辐射下以引发可固化单体的聚合,获得牢固的图像。

[0127] 在一些具体实施方案中,所述可固化膏状油墨组合物可以用在直接印刷喷墨方法的设备中,其中熔融油墨的液滴以一种成影像的方式喷射到记录基材上,并且所述记录基材是最终记录基材,例如,直接喷射到纸上的应用,但所述基材不限于纸。所述基材可以为任意合适材料,例如纸、硬纸板(boxboard)、卡纸板(cardboard)、织物、透明材料、塑料、玻璃、木头,等等,但所述油墨最特定地用于在纸上形成图案。

[0128] 或者,所述油墨可以用在间接(胶版)印刷喷墨应用中,其中熔融油墨的液滴以一种成影像的方式喷射到记录基材上,所述记录基材是一个中间转印部件,影像图案中的油墨随后从中间转印部件转印到最终记录基材上。

[0129] 所述油墨适合用于喷射到中间转印基材上,例如,中间转熔鼓或带。在一个合适的设计中,图像可以通过在中间转熔部件相对于喷墨头的四次至十八次旋转(增量运动)——即在各次旋转之间打印头相对于基材有微小的平移——的期间适当地喷射彩色油墨而施加。这个方法简化了打印头的设计,并且所述微小运动确保了良好的液滴对准(registration)。转熔——即转印和熔化或部分熔化的步骤——在形成图像时是理想的,因为转熔使得可在高速旋转的转印部件上形成高质量的图像。转熔通常包括将油墨从喷墨

头喷射到一个中间部件(例如带或鼓),即所述转熔部件上。这个过程使得图像快速形成于转熔部件上以进一步转印和熔化到图像接收基材上。

[0130] 所述中间转印部件可以采用任意合适形式,但其优选为鼓或带。部件的表面可以处于室温,但在一些实施方案中优选加热所述部件使其表面温度保持在较窄温度范围内,以在宽范围的环境条件中控制油墨的粘度特性。所述温度优选等于或低于第二温度。以此方式,所述油墨保持在转印部件的表面,直到转印到图像接收基材上。

[0131] 在将油墨喷射到中间转印部件并且任选地在其上部分固化后,所述油墨其后转印到图像接收基材上。所述基材可以为任意合适材料,例如纸、硬纸板、卡纸板、织物、透明材料、塑料、玻璃、木材,等等,但所述油墨最特定地用于在纸上形成图像。在转印到基材上之后,基材上的图像被暴露在具有合适波长——主要是油墨引发剂吸收辐射的波长——的辐射下以引发油墨的固化反应。所述辐射暴露不需长时间,可以为,例如,约0.05至约10秒,更优选地约0.2至约5秒。所述暴露时间更经常地表述成油墨通过UV灯的基材速度。例如,将购自UV Fusion(Gaithersburg, Maryland)的微波供能的掺杂汞灯置于10cm宽的椭圆镜组件中,可以连续放置多个单元。例如,带速度为 0.1ms^{-1} 时,使图像上的一点通过一个单元将需1秒,而带速度为 4.0ms^{-1} 时通过四个灯泡组件将需0.2秒。固化油墨的可聚合组分的辐射优选地以多种可能的技术提供,包括但不限于氙灯、激光、D或H灯泡、发光二极管,等等。如果需要或必要,所述固化光可以被过滤或聚焦。油墨的可固化组分反应形成具有合适硬度的固化的或交联的网络。具体地,固化基本是完全的,即,至少75%的可固化组分被固化(聚合和/或交联),以使得油墨基本上硬化,从而更加耐刮擦,并且还充分地控制在基材上透印量。

[0132] 当使用间接印刷方法时,所述中间转印部件可以为任意需要的或合适的构造,例如鼓或辊,带或网,平板或滚筒(platen),等等,优选地,在一些具体实施方案中,其中的中间转印部件具有良好的释放特性。所述中间转印部件可以用任意需要的或合适的方法加热,例如通过所述中间转印部件之中或附近放置加热器,等等。所述中间转印部件也可以通过在附近设置风扇或者与冷流体热交换而冷却。任选地,在向中间转印部件喷射熔融油墨的液滴之前,可以向中间转印部件施用一层牺牲液体(sacrificial liquid),从而使熔融油墨的液滴喷射到中间转印部件上的牺牲液体层上。从中间转印部件到最终记录基材的转印可以通过任意需要的或合适的方法进行,例如使最终记录基材通过一个由中间转印部件和背衬部件形成的狭缝,所述背衬部件可以为任意需要的或有效的构造,例如鼓或辊,带或网,平板或滚筒,等等。

[0133] 本发明也涉及含有本文所述油墨的打印机。具体地,本发明涉及含有本文所述油墨的打印机墨盒,也涉及含有所述打印机墨盒的打印机。

[0134] 实施例

[0135] 提交以下实施例以进一步定义本发明的多个种类。这些实施例仅为示例说明而非限制本发明的范围。并且,除非另有说明,份数和百分数以重量计。

[0136] 可固化膏状油墨组合物是通过将下列组分按表1、2和3中所列的用量混合而制得。油墨组合物按照表1、2和3中所列的比例以下列顺序加入一个350毫升的琥珀玻璃瓶中:**CD406®**、**SR368®**、**CD587®**、**Unilin 350®**丙烯酸酯、衍生物A、**Irgacure®**819、**Irgacure®** 379、以及 **Irgacure®** 907,之后加入液体单体

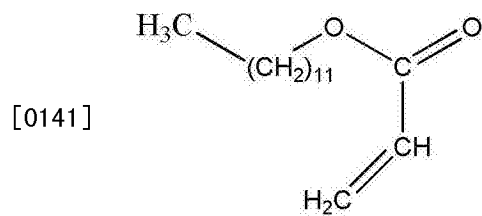
(**SR335®**、**SR9003®**、**SR454®**、**SR399®**),以制得总共10克油墨。向此10克混合物中加入一个搅拌棒,并将此混合物置于Variomag反应槽中。所述油墨混合物在约90℃和300rpm(每分钟的转数)下加热并搅拌至少20分钟或直到此混合物看上去均匀。将温度增加到100℃保持约5分钟。将此混合物恢复至90℃并搅拌90分钟。可以将类似程序用于更大量的油墨。

[0137] **CD406®**是一种双官能脂环族丙烯酸酯单体(环己烷二甲醇二丙烯酸酯,熔点约78℃),可固化固体组分,购自Sartomer Company, Inc.;

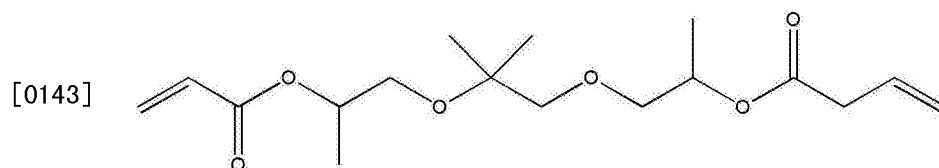
[0138] **SR368®**是一种三官能单体(三(2-羟基乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯,熔点约50至约55℃),可固化固体组分,购自Sartomer Company, Inc.;

[0139] **CD587®**是一种丙烯酸山萘酯单官能单体(C18、C20、C22混合物,熔点约55℃),可固化固体组分,Sartomer Company, Inc.;

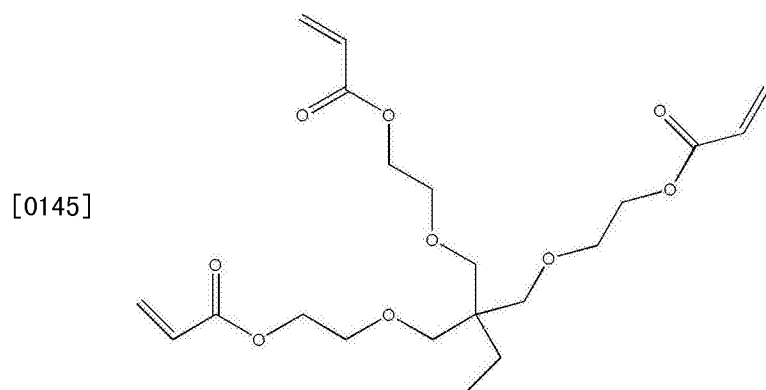
[0140] **SR335®**是丙烯酸月桂酯,一种具有长链脂族疏水骨架的低挥发性可固化液体单官能单体,购自Sartomer Co. Inc.,具有下式



[0142] **SR9003®**是丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯,一种液体可固化二官能单体,购自Sartomer Co. Inc.,具有下式

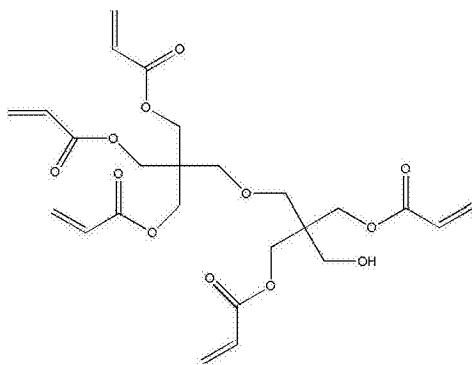


[0144] **SR454®**是一种三摩尔乙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,一种液体可固化三官能单体,购自Sartomer Co. Inc.,具有下式



[0146] **SR399®**是二季戊四醇五丙烯酸酯,一种液体可固化五官能单体,购自Sartomer Co. Inc.,具有下式

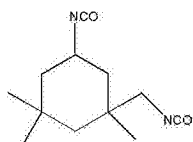
[0147]



[0148] **Unilin®350**丙烯酸酯是一种可固化单官能丙烯酸酯蜡,购自Baker Petrolite, (C22、C23、C24混合物,熔点约78至约83C)。**Unilin®350**可以原样使用或根据美国专利7, 559, 639所记载的方式合成,其全文以引用方式纳入本说明书;

[0149] 衍生物A是一种上文中记载的乙氧基化辛基苯酚衍生物,制备如下。向一个装有搅拌磁体的250毫升烧瓶中装入预先熔化的下述物质的混合物:70克的**IGEPAL®CA210**(MW = 261),一种乙氧基化辛基苯酚,原来由Rhone-Poulenc Co.生产,目前由Rhodia生产,以及80克的**Unilin®425**(OH#95.3, MW = 589),一种完全饱和的长链的直链伯醇,购自BakerHughes。将此烧瓶置于带有温度计的140°C油浴中,加热并搅拌。在约5分钟后,加入30克下式的IPDI(MW=222),

[0150]



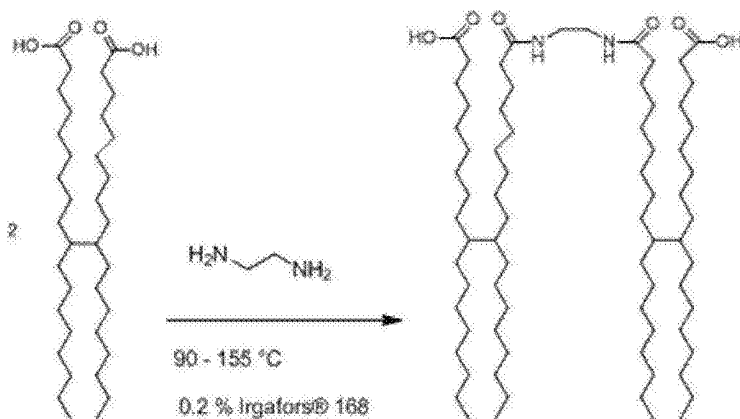
IPDI

[0151] 之后加入三滴式 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OOC}_{12}\text{H}_{23})_2$ 的**Fascat®4202**二丁基二月桂酸锡催化剂,购自Arkema Inc.观察到放热现象。在约1.5小时后,获得反应产物的IR光谱,没有发现异氰酸酯峰(约 2230cm^{-1})。将内容物倒入铝罐,并使其冷却并固化。

[0152] 记载于美国专利公开文本2010/0242790A1中——其全文以引用方式纳入本说明书——的酰胺胶凝剂的制备如下。

[0153] 有机酰胺合成。根据以下反应路线制备有机酰胺。

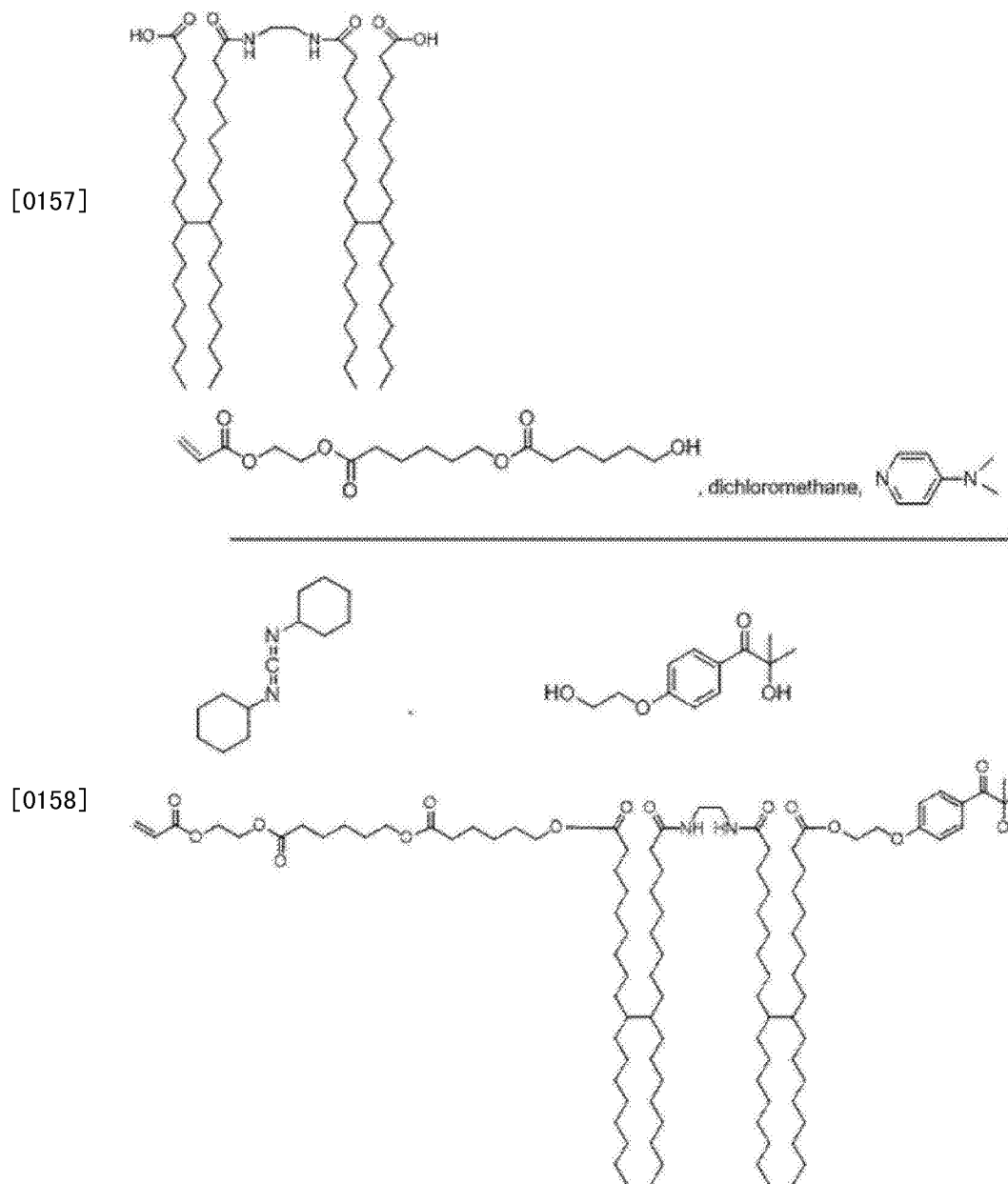
[0154]



[0155] 在一个装有4-叶PTFE(聚四氟乙烯)叶轮、滴液漏斗、Dean-Stark阱、回流冷凝器、热电偶的2升的釜中加入1,035.33克(1790毫摩尔)的如上所述的式 $\text{C}_{36}\text{H}_{70}\text{O}_4$ 的**Pripol®1009**二聚二酸(Uniqema, New Castle, DE)。(酸值为194毫克KOH/g, 计算出的分子量(MW)为1000/

[0.5[(酸#/MWKOH)]=578.03,或者98%活性。]然后,搅拌下添加2.07克的**Irgafos®**168(0.2重量%)三芳基亚磷酸盐加工稳定剂(**Ciba®**),然后将釜用氩气吹扫。将釜加热到90℃。将60.4毫升(895毫摩尔)的乙二胺加入滴液漏斗中,然后在30分钟内缓慢地滴加到**Pripol®**1009二聚二酸中。将釜加热到150℃,以棉绒和金属箔包裹以保持温度。水开始聚集在阱中(15毫升),看到蒸汽从冷凝器的顶部放出。在150℃下保持2小时后,关掉加热,熔化的有机酰胺被倒入铝盘中冷却并硬化。分离出1,043.6克有机酰胺。

[0156] 胶凝剂合成。根据以下反应路线制备酰胺胶凝剂。



[0159] 向一个装有顶部搅拌器(金属螺旋式混合器)的20升反应烧瓶中加入936克(808毫摩尔)的上述有机酰胺,使用热空气枪协助将材料熔化成可流动的状态。之后,添加15升的二氯甲烷,然后使此混合物在搅拌下浸渍过夜以完成有机酰胺原料的溶解。之后,在室温搅拌下加入400克(1,940毫摩尔)的二环己基碳二亚胺(DCC,偶联剂)、14.81克(121毫摩尔)的4-二甲基氨基吡啶(DMAP,催化剂)、278克(808毫摩尔)的**SR495B®**(丙烯酸己内酯,

Sartomer)、181克(808毫摩尔)的**Irgacure®**2959(4-(2-羟基乙氧基)苯基-(2-羟基-2-丙基)酮光敏引发剂,Ciba Specialty Chemicals)。在18小时后,过滤除去DCHU(二环己基脲)副产物并将二氯甲烷溶剂通过旋转蒸发去除。将产物转移到一个大的金属箔盘中并且在真空烘箱中在50℃下干燥3小时。酸#:0.65。胺#:3.87。将此产物继续在50℃下真空干燥8小时。%固体分析(在80℃,30分钟)显示存在2重量%的二氯甲烷。分离出1,438.3克的酰胺胶凝剂。

[0160] **Irgacure®**819是一种双酰基膦光敏引发剂,包括双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦,熔点为127至133℃,购自Ciba Specialty Chemicals。

[0161] **Irgacure®**184是一种 α -羟基酮光敏引发剂,含有1-羟基-环己基-苯基-酮,熔点45至49℃,购自Ciba Specialty Chemicals。

[0162] **Irgacure®**907是一种 α -氨基-酮光敏引发剂,含有2-甲基-1[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基丙-1-酮,熔点70至75℃,购自Ciba Specialty Chemicals。

[0163]

表 1
实施例 1-11
(单位: 克)

实施 例编 号	CD40 6®	SR368 ®	CD587 ®	SR33 5®	SR900 3®	SR454 ®	SR399 ®	Unilin ® 350 丙烯 酸酯	衍生物 A	酰胺 胶凝 剂	Irgacur e® 819	Irgacur e® 184	Irgacur e® 1907
1	2.527	0.196	1.539	0.675	0.000	0.000	0.675	0.729	2.478	0.686	0.160	0.231	0.103
2	2.450	0.191	1.493	0.000	0.675	0.675	0.000	0.707	2.403	0.666	0.240	0.347	0.155
3	2.659	0.207	1.620	0.000	0.000	0.000	0.675	0.768	2.608	0.722	0.240	0.347	0.155
4	2.527	0.196	1.539	0.675	0.000	0.675	0.000	0.729	2.478	0.686	0.160	0.231	0.103
5	2.450	0.191	1.493	0.675	0.000	0.675	0.000	0.707	2.403	0.666	0.240	0.347	0.155
6	2.736	0.213	1.667	0.000	0.000	0.675	0.000	0.790	2.683	0.743	0.160	0.231	0.103
7	2.527	0.196	1.539	0.675	0.675	0.000	0.000	0.729	2.478	0.686	0.160	0.231	0.103
8	2.527	0.196	1.539	0.000	0.675	0.675	0.000	0.729	2.478	0.686	0.160	0.231	0.103
9	2.736	0.213	1.667	0.000	0.000	0.000	0.675	0.790	2.683	0.743	0.160	0.231	0.103
10	2.659	0.207	1.620	0.675	0.000	0.000	0.000	0.768	2.608	0.722	0.240	0.347	0.155
11	2.945	0.229	1.794	0.000	0.000	0.000	0.000	0.850	2.888	0.800	0.160	0.231	0.103

[0164]

表 2
实施例 12-23
(单位: 克)

实施 例编 号	CD40 6®	SR368 ®	CD587 ®	SR33 5®	SR900 3®	SR454 ®	SR399 ®	Unilin ® 350 丙烯 酸酯	衍生物 A	酰胺 胶凝 剂	Irgacur e® 819	Irgacur e® 184	Irgacur e® 1907
12	2.736	0.213	1.667	0.675	0.000	0.000	0.000	0.790	2.683	0.743	0.160	0.231	0.103
13	2.450	0.191	1.493	0.675	0.675	0.000	0.000	0.707	2.403	0.666	0.240	0.347	0.155
14	2.450	0.191	1.493	0.000	0.000	0.675	0.675	0.707	2.403	0.666	0.240	0.347	0.155
15	2.450	0.191	1.493	0.000	0.675	0.675	0.000	0.707	2.403	0.666	0.240	0.347	0.155
16	2.736	0.213	1.667	0.000	0.675	0.000	0.000	0.790	2.683	0.743	0.160	0.231	0.103
17	2.603	0.202	1.586	0.246	0.246	0.246	0.246	0.751	2.553	0.707	0.199	0.288	0.128
18	2.659	0.207	1.620	0.000	0.675	0.000	0.000	0.768	2.608	0.722	0.240	0.347	0.155
19	2.527	0.196	1.539	0.000	0.000	0.675	0.675	0.729	2.478	0.686	0.160	0.231	0.103
20	2.659	0.207	1.620	0.000	0.000	0.675	0.000	0.768	2.608	0.722	0.240	0.347	0.155
21	2.659	0.207	1.620	0.000	0.000	0.675	0.000	0.768	2.608	0.722	0.240	0.347	0.155
22	2.527	0.196	1.539	0.000	0.675	0.000	0.675	0.729	2.478	0.686	0.160	0.231	0.103
23	2.868	0.223	1.747	0.000	0.000	0.000	0.000	0.828	2.813	0.779	0.240	0.347	0.155

[0165]

表 3
实施例 24-32
(单位: 克)

实施 例编 号	CD40 6®	SR368 ®	CD587 ®	SR33 5®	SR900 3®	SR454 ®	SR399 ®	Unilin ® 350 丙烯 酸酯	衍生物 A	酰胺 胶凝 剂	Irgacur e® 819	Irgacur e® 184	Irgacur e® 1907
24	2.527	0.196	1.539	0.000	0.675	0.000	0.675	0.729	2.478	0.686	0.160	0.231	0.103
25	2.450	0.191	1.493	0.000	0.970	0.000	0.627	0.707	2.403	0.666	0.160	0.231	0.103
26	2.527	9.196	1.539	0.000	0.000	0.675	0.675	0.729	2.478	0.686	0.160	0.231	0.103
27	2.450	0.191	1.493	0.000	1.597	0.000	0.000	0.707	2.403	0.666	0.160	0.231	0.103
28	2.450	0.191	1.493	0.000	0.000	1.597	0.000	0.707	2.403	0.666	0.160	0.231	0.103
29	2.527	0.196	1.539	0.000	0.675	0.507	0.167	0.729	2.478	0.686	0.160	0.231	0.103
30	2.527	0.196	1.539	0.000	0.675	0.353	0.322	0.729	2.478	0.686	0.160	0.231	0.103
31	2.527	0.196	1.539	0.000	0.675	0.675	0.000	0.729	2.478	0.686	0.160	0.231	0.103
32	2.450	0.191	1.493	0.000	0.675	0.251	0.675	0.707	2.403	0.666	0.160	0.231	0.103

[0166] 实施例33

[0167] 一种固体品红颜料浓缩物通过以下方法制备：首先添加123.4克**CD406®**到**EFKA®**4340溶液(丙烯酸嵌段共聚物分散剂的甲氧基丙醇溶液,92.3克,约56%固含量,BASF)中,得到一种混合物A。将混合物A加热并旋蒸除去甲氧基丙醇得到一种**EFKA®**4340在**CD406®**中的混合物B(178.9克,31%**EFKA®**4340)。之后使用混合物B制备品红浓缩物,将178.9克混合物B、158克**CD406®**和86.5克**Microlith®**Magenta JET 2B(BASF)结合,用**Polytron®**在90℃的温度下以10,000rpm匀化15分钟,得到一种品红颜料浓缩物,其含有21%品红颜料、66.4%**CD406®**,以及12.6%分散剂。

[0168] 实施例34-66

[0169] 将0.2克(约2重量%)的实施例33的固体品红颜料浓缩物加到各10克的实施例1-32的油墨组合物中,得到着色的品红可固化膏状油墨实施例34-66。

[0170] 实施例1至32的固化前和固化后的硬度测量使用**PTC®**Durometer获得。与本发明的实施例对比,市售用于Xerox**Phaser®**系列打印机中的常规固体油墨的商品样品的硬度为67。

[0171] 如表4所示,固化前硬度或初始硬度、固化速率(初始斜度)、固化后的硬度(最终硬度),对于实施例1-32,设置为固化前硬度在约0.1至约24.76范围内,固化后硬度在约72.24至约84.26范围内,初始斜度(固化速率)在约162.77至约356.05范围内。

[0172] 表4

[0173] 固化前硬度、固化后硬度和初始斜度范围

[0174] 实施例1-32

[0175]

实施例1-32的反应	范围
固化前硬度	0.1-24.76
固化后硬度	72.24-84.26
初始斜度(固化速率,英尺/秒)	162.77-356.05

[0176] 所述硬度和固化速率通过硬度相对于暴露时间(秒/英尺(s/ft))作图获得,使用下列公式:

[0177] $y = m_1 + m_2 \cdot (1 - \exp(-m_3 \cdot x))$;

[0178] 初始硬度(固化前硬度) = m_1 ;

[0179] 初始斜度(固化速率) = $m_2 \cdot m_3$;

[0180] 最终硬度(固化后硬度) = $m_1 + m_2$

[0181] 所述固化速率通过测量硬度相对于紫外光暴露的变化而获得。一个装有D-灯泡的600W Fusion UV Systems, Inc., **Lighthammer®**用于照射实施例1-32的油墨组合物,并在特定暴露时间后测量硬度。使用硬度相对于固化速率(s/ft)的图来获得油墨连结料的初始固化速率。

[0182] 图1示例说明了实施例3、13和14的硬度(y轴)相对于暴露时间(x轴)的关系。本发明的油墨使得能够在固化前低能量油墨铺展。本发明的油墨能够显著地降低在转熔过程中铺展油墨需要的能量。这与以下事实有关:与现有技术的油墨相比,固化前硬度非常低,而同时得到高的固化后硬度。在一些实施方案中,本发明的油墨可以通过比传统相变油墨所

需要的更少的能量铺展。如上文所述,在一些实施方案中,本发明的辐射固化固体油墨组合物在喷射温度和基材温度之间的中间温度下形成一种半固体状态,该半固体状态可变形的最小压力比在室温下变形所需的压力最少低2psi,并且其中所述辐射固化膏状油墨组合物在固化于基材上之前的一段时间内保持液体或半固体状态。在一些实施方案中,在室温下,所述膏体可变形的最小压力为50磅每平方英寸(psi),或最小为35psi,或者在一个具体实施方案中最小压力为10psi。此外,本发明的油墨显示出的硬度范围相对于暴露时间的关系使得可控制(所述油墨的部分固化)UV暴露以控制油墨在最终固化之前的特性,其可以作为一种用于控制铺展和图像的最终光泽的方法而使用。变形压力增加超过初始压力。

[0183] 本发明的典型油墨和着色油墨满足了在**Xerox® Phaser®**打印机中喷射的粘度需求。在一些实施方案中,本发明的典型油墨和着色油墨在95℃喷射温度下,在355X464点每英寸的印刷速率下满足了在打印头频率为36Khz的**Xerox® Phaser®**打印机中喷射的粘度需求。

[0184] 本发明的可固化固体和膏状油墨保持了与固体相变油墨相关的处理和安全性优点以及在先提及的可固化固体油墨的优点。本发明的可固化的和固体膏状油墨还在以下性能方面取得了突破:牢固度、初始固化速率、最小收缩、与常规固体油墨相比更高的固化后硬度、以及铺展油墨时更少的能量需求的重要性能,使它们与现有的可固化固体油墨相比更加“绿色”。此外,添加胶凝剂以及本文所选择的液体单体可控制在最终固化之前的铺展,同时提供在固化步骤之前易于铺展的材料。

[0185] 应意识到多种以上所公开的及其他特征和功能或其替代物可按需要结合入多种其他不同的体系或应用。此外,各种目前无法预料或未曾预料的替代方案、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,这些方案也意欲包含在所附权利要求中。除非在权利要求中特别列出,对于任何具体的顺序、数目、位置、尺寸、形状、角度、颜色或材料,权利要求的步骤或组分不应从说明书或任意其他权利要求中暗示或引入。

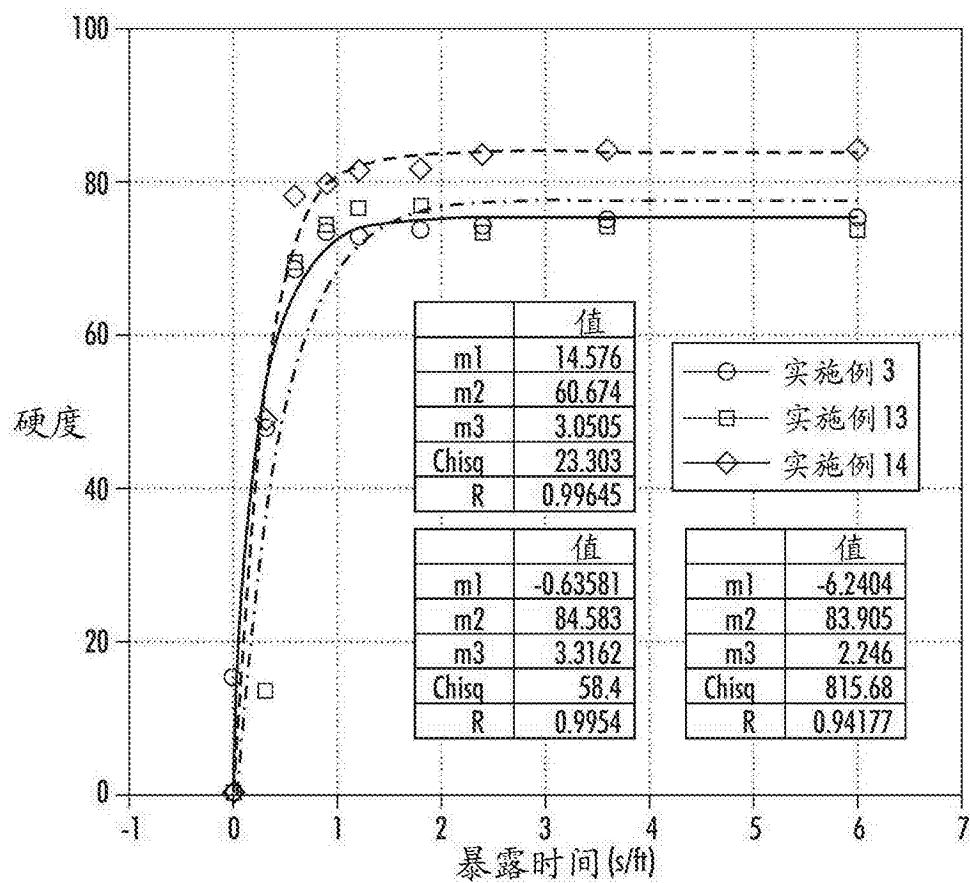


图1