

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 01818589.4

[51] Int. Cl.

C09D 11/10 (2006.01)

C08G 18/68 (2006.01)

C09D 11/00 (2006.01)

C08G 18/73 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 4 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 1250660C

[22] 申请日 2001.10.25 [21] 申请号 01818589.4

[30] 优先权

[32] 2000.11.9 [33] US [31] 09/711,346

[86] 国际申请 PCT/US2001/050308 2001.10.25

[87] 国际公布 WO2002/061002 英 2002.8.8

[85] 进入国家阶段日期 2003.5.9

[71] 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 J·G·卡尔森 J·T·安德森

C·M·伊利塔洛 R·K·泰里

R·L·塞弗伦斯 J·L·李

吴 东 W·J·亨特

审查员 孙 红

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 周承泽

权利要求书 4 页 说明书 26 页 附图 3 页

[54] 发明名称

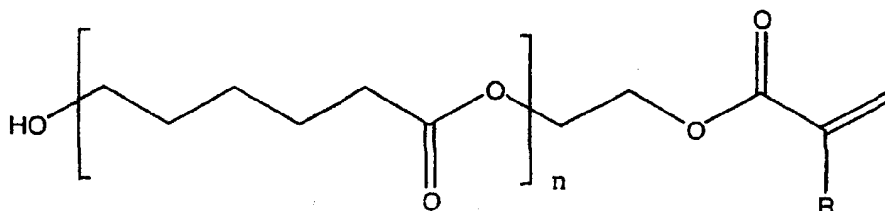
掺入低粘度、可辐射固化的聚酯聚氨酯低聚物的油墨组合物

[57] 摘要

低粘度，可辐射固化的聚氨酯低聚物，特别是可辐射固化的聚酯聚氨酯低聚物可掺入到可辐射固化的油墨组合物中。优选的实施方案适用于喷墨应用。用于喷墨的实施方案尤其适用于压电喷墨印刷。所述组合物具有低粘度的特点，因此，无需为了达到喷墨印刷所要求的低粘度规格而添加传统的溶剂。所述低聚物通常是脂肪族多异氰酸酯与可辐射固化的聚酯醇组分的反应产物。所述聚酯醇含有一个或多个可辐射固化的基团，一个或多个羟基基团以及一个或多个酯基团。

1. 可辐射固化的可喷墨油墨组合物，它包含 1-40% 重量的、数均分子量的范围在 500 到 10,000 之间的低聚物，所述低聚物是具有以下组分的反应产物：

- 5 (a) 带有两个或两个以上异氰酸酯基团的脂肪族多异氰酸酯；以及
(b) 具有以下分子式的可辐射固化的醇：



式中，n 的范围为 1-25，R 为氢或含 1-4 个碳原子的低级烷基或环烷基。

2. 如权利要求 1 所述的可辐射固化的可喷墨油墨组合物，其特征在于，所述油
10 墨组合物进一步含有至少 60% 至 90% 重量的可辐射固化的活性稀释剂。

3. 如权利要求 1 所述的可辐射固化的可喷墨油墨组合物，其特征在于，所述油
墨组合物含有 20-40% 重量的所述低聚物。

4. 如权利要求 1 所述的可辐射固化的可喷墨油墨组合物，其特征在于，所述可
辐射固化的醇的羟基与所述多异氰酸酯的异氰酸酯基团的摩尔比至少为 1。

15 5. 如权利要求 1 所述的可辐射固化的可喷墨油墨组合物，其特征在于，所述低
聚物进一步包含一种或多种多元醇，所述多元醇是聚己内酯二元醇，三元醇和/或四
元醇，其含量使得所述低聚物中所掺入的羟基基团中，至少有 75% 来自所述可辐射
固化的醇。

6. 如权利要求 1 所述的可辐射固化的可喷墨油墨组合物，其特征在于，n 等于 2。

20 7. 如权利要求 1 所述的可辐射固化的可喷墨油墨组合物，其特征在于，所述多
异氰酸酯是 2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯。

8. 如权利要求 1 所述的可辐射固化的可喷墨油墨组合物，其特征在于，所述多
异氰酸酯是 2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯。

9. 如权利要求 1 所述的可辐射固化的可喷墨油墨组合物，其特征在于，所述多
25 异氰酸酯包含 2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯与 2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯
的混合物。

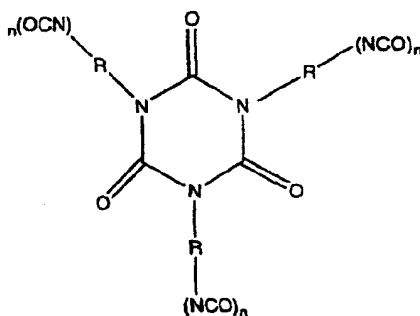
10. 如权利要求 1 所述的可辐射固化的可喷墨油墨组合物，其特征在于，所述
多异氰酸酯包括异佛尔酮二异氰酸酯。

11. 如权利要求 1 所述的可辐射固化的可喷墨油墨组合物，其特征在于，所述多

异氰酸酯是一种混合物，其组分包括以相对含量计的(a) 1 至 19 重量份的 2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯与 2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯中的至少一种，(b) 1 至 19 重量份的异佛尔酮二异氰酸酯和/或含异氰酸酯官能团的异氰脲酸酯中的至少一种。

5 12. 如权利要求 1 所述的可辐射固化的可喷墨油墨组合物，其特征在于，所述多异氰酸酯包含异氰脲酸酯基团。

13. 如权利要求 1 所述的可辐射固化的可喷墨油墨组合物，其特征在于，所述多异氰酸酯包含一种化合物，其结构式为



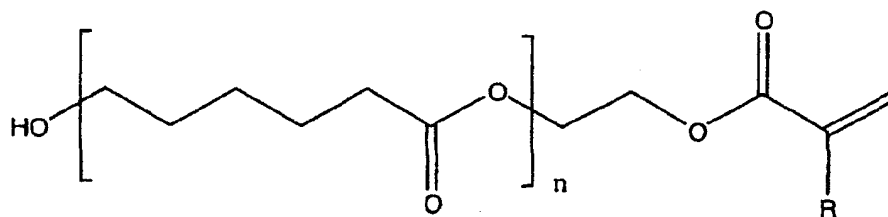
10 其中，每个 R 各自独立地为含有 2-20 个碳原子的脂肪族基团，每个 n 值各自独立为 1 至 3。

14. 如权利要求 1 所述的可辐射固化的可喷墨油墨组合物，其特征在于，所述组合物固化后，其伸长率范围为 50% 至 300%。

15 15. 如权利要求 1 所述的可辐射固化的可喷墨油墨组合物，其特征在于，在印刷头操作温度下，所述组合物的表面张力范围为 2.2-4 Pa。

16. 如权利要求 1 所述的可辐射固化的可喷墨油墨组合物，其特征在于，所述低聚物的粘度质量比指数小于 25:1。

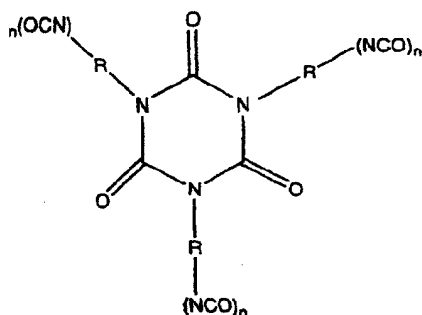
17. 具有可喷墨粘度的印刷油墨，所述印刷油墨含有 60-90% 重量的活性稀释剂及 1-40% 重量的、数均分子量的范围在 500 到 10,000 之间的可辐射固化的聚酯聚氨酯低聚物，其中所述低聚物为多异氰酸酯与可辐射固化的聚酯醇组分的反应产物，所述醇具有以下分子式：



式中，n 的范围为 1-25，R 为氢或含 1-4 个碳原子的低级烷基或环烷基；

所述多异氰酸酯选自二异氰酸酯、具有以下分子式的异氰脲酸酯三异氰酸酯、

以及脂肪族二异氰酸酯的缩二脲:



式中, 每个 R 各自独立地为含有 2-20 个碳原子的脂肪族基团, 每个 n 值各自独立为 1 至 3。

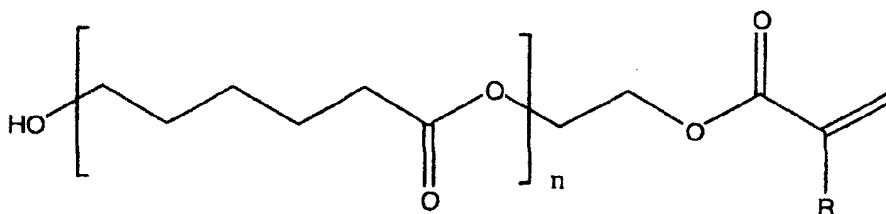
5 18. 如权利要求 17 所述的印刷油墨, 其特征在于, 所述可辐射固化的聚酯聚氨酯低聚物的粘度质量比指数小于 25:1。

19. 制备具有可喷墨粘度的印刷油墨的方法, 其方法包含下列步骤:

(a) 提供一种权利要求 1 的低聚物; 并且

10 (b) 将所述低聚物与足够量的活性稀释剂混合, 以使所述油墨具备可喷墨的粘度。

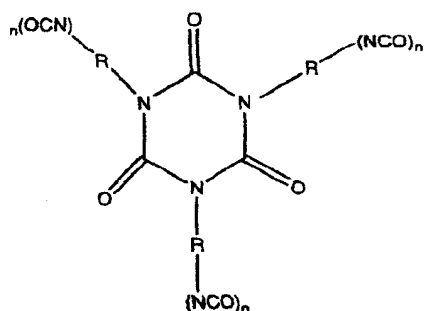
20. 如权利要求 19 所述的制备具有可喷墨粘度的印刷油墨的方法, 其特征在于, 所述低聚物是可辐射固化的聚酯聚氨酯低聚物, 所述低聚物是包含多异氰酸酯与可辐射固化的聚酯醇组分的反应产物, 其粘度质量比指数小于 25:1, 其中, 所述醇具有以下分子式:



15

式中, n 的范围为 1-25, R 为氢或含 1-4 个碳原子的低级烷基或环烷基;

所述多异氰酸酯选自二异氰酸酯、具有以下分子式的异氰脲酸酯三异氰酸酯、以及脂肪族二异氰酸酯的缩二脲:

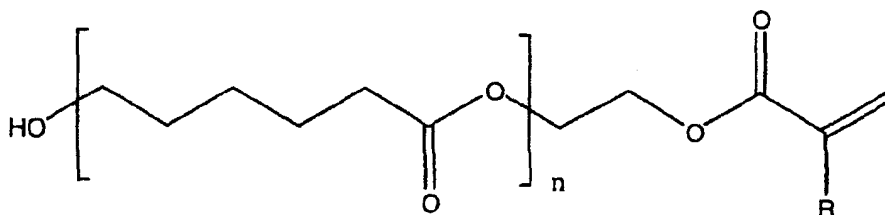


式中，每个 R 各自独立地为含有 2-20 个碳原子的脂肪族基团，每个 n 值各自独立为 1 至 3。

21. 印刷方法，包括以下步骤：

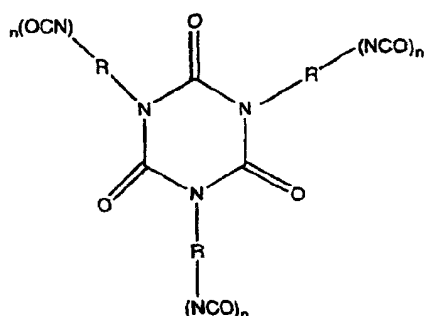
- 5 (a) 将权利要求 2 的可辐射固化的可喷墨油墨组合物喷射至接受基材上，形成至少一种印刷样式；并且
- (b) 将所述印刷样式暴露于固化所需要的辐射量中。

22. 如权利要求 21 所述的印刷方法，其特征在于，所述低聚物是可辐射固化的聚酯聚氨酯低聚物，所述低聚物是包含多异氰酸酯与可辐射固化的聚酯醇组分的反应产物，其中，所述醇具有以下分子式：



式中，n 的范围为 1-25，R 为氢或含 1-4 个碳原子的低级烷基或环烷基；

所述多异氰酸酯选自二异氰酸酯、具有以下分子式的异氰脲酸酯三异氰酸酯、以及脂肪族二异氰酸酯的缩二脲：



15 式中，每个 R 各自独立地为含有 2-20 个碳原子的脂肪族基团，每个 n 值各自独立为 1 至 3。

23. 如权利要求 22 所述的印刷方法，其特征在于，所述可辐射固化的聚酯聚氨酯低聚物的粘度质量比指数低于 25:1。

掺入低粘度、可辐射固化的聚酯聚氨酯
低聚物的油墨组合物

5

技术领域

本发明涉及辐射可固化的印刷油墨。更明确地说，本发明涉及掺入可辐射固化的稀释剂以及具有特殊低粘特性的可辐射固化的聚酯聚氨酯低聚物的具有可喷墨粘度的可辐射固化的打印油墨。

10

背景技术

喷墨成像技术在商业上及消费应用中已十分流行。喷墨印刷机通过将油墨以受控制的紧密靠近的墨滴图案形式喷射至接受基材上来进行工作。通过有选择的调节墨滴的图案，喷墨印刷机能产生各种印刷样式，包括文本，图形，图象，全息图等。而且，喷墨印刷机还能形成三维物体，这种能力能使其能应用于如快速原型设计等应用中。

热喷墨打印机及压电喷墨打印机是当今广泛使用的两大主要的喷墨体系。对两种方法而言，为了使油墨能恰当的喷射，并且使最终的印刷样式能具有所需要的力学、化学、视觉及耐久性特征，油墨必须满足严格的性能要求。特别是，油墨在喷射时粘度必须较低，还必须能在所需要的接受基材上形成精确持久的图象。例如，热喷墨所用典型油墨，在 25℃时，其粘度须在 3 至 5 厘泊(0.003 至 0.005Pa.s)之间，而压电油墨处于印刷头温度时的典型粘度范围必须为 3 至 30 厘泊(0.003 至 0.03Pa.s)。使用低粘度油墨的需要，对于获得具有好的力学、化学、视觉及耐久性的印刷样式是一个难题。

溶剂型及水基可喷油墨已广为人知。典型的水基油墨通常包括水，着色剂(着色剂可能是染料和/或颜料)，一种或多种助溶剂以及一种或多种用以提高油墨性能的添加剂。代表性的添加剂包括一种或多种着色剂，滑动改进剂(slip modifier)，触变剂，发泡剂，消泡剂，流动或其它流变控制剂，石蜡，油，增塑剂，粘结剂，抗氧化剂，防霉剂，杀菌剂，有机和/或无机填料粒子，流平剂，遮光剂，抗静电剂，分散剂等。

水基油墨有其缺点。在工业应用中，干燥需使用大量能量及设备。干燥水也需要时间，在相对长的干燥期，必须小心处理印刷好的材料。同时，水基油墨只能与有限范围的基材相容，通常是那些能在某种程度上吸附水的基材。应

用于户外时，水基油墨形成的图象通常需要保护性外罩层(protective overlamine)。

代替水基油墨的其它溶剂型油墨包含相对易挥发的有机溶剂。这种油墨比水基油墨更容易干燥。然而，所含溶剂可能有毒，易燃，必须小心处理。这些油墨
5 也只能与有限范围的基材相容。

为了避免使用传统的溶剂，已开发了掺入可辐射固化、可聚合的稀释剂的油墨组合物。稀释剂不仅能作为溶剂使用，还能降低粘度，在固化时可作为粘结剂，并可充当交联剂。在未固化状态时，这些组合物粘度低，容易喷射。然而，可聚合单体在暴露于合适的固化能源如紫外光，电子束能量和/或类似能源时，容易
10 交联形成交联聚合物网状结构。根据稀释剂中掺入的不同单体种类，最终的网状结构能提供耐久性、柔顺性、弹性、光泽、硬度、耐化学性、刚度以及这些性能的组合等的印刷样式。

由可辐射聚合的单体形成的活性稀释剂有其缺点。首先，由这些材料获得的印刷样式在固化时可能会收缩。而且，其粘结性、耐候性、弹性、韧性、柔顺性、
15 网点增大(dot gain)等可能达不到所需要的效果。因此，为了提高这些特性，前述活性稀释剂已掺入可辐射固化的低聚物。推荐使用聚氨酯低聚物，尤其是聚酯聚氨酯低聚物，因为这种聚氨酯材料具有优良的耐久性，耐候性，弹性，与多种基材的粘结相容性，柔顺性和/或类似性能。然而，在活性稀释剂中加入低聚物会使活性稀释剂的粘度增加。尤其是聚酯聚氨酯低聚物，其粘度较大，而且粘性会
20 随着低聚物中聚氨酯含量的增加而增加。这些低聚物的高粘度在喷墨应用中是一大缺陷，因为低粘度对喷射性而言至关重要。其他的特别是含有醚基团的聚氨酯低聚物可能粘度较低，但与不同的基材的相容性有限，耐候性也较差。

发明内容

25 本发明提供一种低粘度可辐射固化的聚氨酯低聚物，更佳的是一种能掺入可辐射固化的油墨组合物中的可辐射固化的聚酯聚氨酯低聚物。较好的实施方案适用于喷墨应用。用于喷墨的实施方案尤其适用于压电喷墨打印机。组合物粘性足够低，因而无需为了达到低粘度喷墨规格而添加传统的溶剂。

本发明中的低聚物还为油墨提供了良好的与各种不同的基材的粘合性能，基
30 材包括常用于户外标志应用的非多孔性聚合基材。这些基材可以是基于聚氯乙烯，聚(甲基)丙烯酸酯，聚氨酯，聚烯烃、醇酸树脂，它们的混合物的薄膜等。值得一提的是，该低聚物提供了与聚甲基丙烯酸甲酯基材之间的良好粘合性，这种基材通常很难粘附，但用于户外应用中又是很理想的。尽管不想受理论约束，

我们相信，低聚物中的聚酯组分，尤其是聚己内酯组分，能降低低聚物的粘度，同时促进其与基材的粘合性。低粘度、与众多基材大范围的相容性以及耐候性的性能组合，是传统聚酯聚氨酯低聚物所没有的罕见性能。

较好的低粘度，可辐射固化的聚氨酯低聚物是透明无色的，从而使它们更易
5 与本发明中可能掺入到油墨组合物中的着色剂相容。较好的应用实施方案也可由耐候性组分制备，以便使低聚物和最终的油墨组合物极好地适用于户外应用中。低聚物同时也提高了固化的油墨组合物的柔顺性，使油墨能适应不规则的或移动的表面。除了用于喷墨外，本发明中的组合物也可用于大量的其他涂料应用中，如丝网印刷，透明涂料，清漆，油漆，着色剂等。

10 第一方面，本发明涉及可辐射固化的喷墨油墨组合物。油墨组合物包括一种低聚物，该低聚物为包含带两个或更多个异氰酸酯基团的脂肪族多异氰酸酯的组分与含一个或多个可辐射固化的基团、一个或多个羟基基团以及一个或多个聚己内酯基团的可辐射固化的醇的组分的反应产物。

15 在一个优选的实施方式中，所述可辐射固化的醇的羟基与所述多异氰酸酯的异氰酸酯基团的摩尔比至少为 1。

在另一个优选的实施方式中，所述多异氰酸酯是一种混合物，其组分包括以相对含量计的(a) 1 至 19 重量份的 2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯与 2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯中的至少一种，(b) 1 至 19 重量份的异佛尔酮二异氰酸酯和/或含异氰酸酯官能团的异氰脲酸酯中的至少一种。

20 第二方面，本发明涉及一种具备可喷墨粘度的印刷油墨。该油墨包含活性稀释剂及可辐射固化的聚酯聚氨酯低聚物。该低聚物是多异氰酸酯与可辐射固化的聚酯醇组分的反应产物。这种醇包括至少一个可辐射固化的基团，至少一个羟基，以及至少带有两个酯基的聚酯基团。更佳的情况是，低聚物的粘度质量比指数小于约 25:1。

25 第三方面，本发明涉及具有可喷墨粘度的印刷油墨的制备方法。提供了可辐射固化的，聚酯聚氨酯低聚物。更佳的情况是，低聚物的粘度质量比指数小于 25:1。低聚物为多异氰酸酯与可辐射固化的聚酯醇组分的反应产物。这种醇包含至少一个辐射固化基团，至少一个羟基，以及至少带有两个酯基的聚酯基团。低聚物与含有能使油墨达到可喷墨粘度的足够量活性稀释剂组分混合。

30 第四方面，本发明涉及一种印刷方法。将可辐射固化的油墨喷至接受基材上形成至少一种印刷样式。可辐射固化的油墨包含活性稀释剂及可辐射固化的聚酯聚氨酯低聚物。低聚物为多异氰酸酯与可辐射固化的聚酯醇组分的反应产物。更佳的情况是，低聚物的粘度质量比指数小于 25:1。印刷样式暴露于固化所需要的辐射量中。

第五方面，本发明涉及具有可喷墨粘度的印刷油墨的制备方法。提供了可辐射固化的聚酯聚氨酯低聚物，它是脂肪族多异氰酸酯与与辐射固化的醇组分的反应产物。这种醇包含一个或多个可辐射固化的基团，一个或多个羟基基团，一个或多个聚己内酯基团。低聚物与足够量的活性稀释剂（需要时）及其他任选组分混合，从而使油墨具有可喷墨粘度。

第六方面，本发明涉及印刷方法。将可辐射固化的油墨喷射至接受基材上，形成至少一种印刷形式。油墨含有可辐射固化的聚酯聚氨酯低聚物，它是脂肪族多异氰酸酯与可辐射固化的醇组分的反应产物。这种醇包含一个或多个可辐射固化的基团，一个或多个羟基基团，一个或多个聚己内酯基团。油墨中还含有足够量的活性稀释剂从而使油墨具有喷墨粘度。将印刷形式暴露于固化所需的辐射量中。

附图说明

通过参考下列有关本发明中实施方案的说明并结合附图，本发明中上述已提及的及其它优势，以及实现这些优势的方式将更为明显，同时也可更好地理解本发明。在这里，

图 1a 是制备本发明低聚物组合物的一步反应图解说明。

图 1b 是图 1a 的具体实施方案的反应图。

图 2 是制备本发明低聚物的两步反应图解说明。

具体实施方式

以下对本发明中实施方案所作的说明，其意不在于要穷尽本发明或将本发明限制在以下详细说明书所公开的精确形式中。对实施方案所作的选择和说明只是为了使本领域的技术人员能理解本发明的原则和实施方式。

在固化前，本发明的流体组合物最好具备所要求的几种性能中的一种或多种性能。首先，本发明的可辐射固化的组合物有足够低的粘度性质，因此通过使用喷墨技术，能使该流体组合物有效的施用于接受基材上。在所需要的喷墨温度（一般为室温至约 65℃）时，本发明的流体组合物，其粘度约为 30 厘泊(0.03Pa.s)以下为佳，较佳的则约为 25 厘泊(0.025Pa.s)以下，更佳的则约为 20 厘泊(0.02Pa.s)以下。然而，对于特定的组合物，其最佳的粘度特性将取决于喷墨温度以及将组合物施用于基材所采用的喷墨体系类型。例如，对压电喷墨应用而言，在印刷头温度时，所需要的粘度为 3 至 30 厘泊(0.003 至 0.03Pa.s)。通常这就意味着流体组合物在 25℃ 时的最佳粘度达到约 50 厘泊(0.05Pa.s)。此处所述明的优选流体组合物在 25℃ 至 65℃ 的中等温度下，其粘度范围为 10 至 16 厘

选的实施方案能与绝大部分的多孔及非孔的基材相容。这一特性至少部分是因为将低聚物/树脂与活性稀释剂单体混合的结果。根据 ASTM D 3359-95A 粘合性测试带测试标准测试方法, 方法 B 进行测试, 可辐射固化的流体组合物也显示出对非孔基材尤其是那些用于逆反射片材顶层膜的基材(retroreflective sheeting top films), 具有良好的粘合性。

依所需应用场合的不同, 本发明中的固化组合物, 其伸长率特性可在大范围内变动。例如, 按照需要, 该组合物伸长率表征至少为约 1%, 较好的为至少约 20%, 更佳的则为大于 50%至 300%或更大。伸长率达到大于 50%的固化组合物有利于减少应力开裂, 提高韧性及耐候性。在本发明的实践中, 固化材料的伸长率是指最大断裂伸长率, 由 ASTM 测试方法 D-3759 测定。

经 ASTM 810 逆反射片材的逆反射系数标准测试方法测定, 除含有不透明无机炭黑或有机黑色染料的以外, 本发明中许多可辐射固化的流体都是透明的。也就是说, 将其涂布于逆反射基材上后, 照在膜表面上的可见光被转导至逆反射片材部件上。这一性能使得该油墨尤其适用于户外信号应用, 特别是交通控制信号系统。这些液体配方的辐射固化膜很容易配制, 并可在一定条件下固化, 其固化物具有不粘表面, 从而使印刷图象能防止污垢堆积等。

优选的实施方案中, 固化膜在受到中等磨耗时, 具有耐划痕性。ASTM D 4060 泰伯磨耗机测试有机涂料耐磨耗性标准测试方法是一种评估耐磨耗性的有用方法。通过测定磨耗表面的光泽百分保留率或逆反射率, 优选的实施方案中, 本发明固化膜相对于传统的丝网印刷油墨标准显示出优秀的耐磨耗性。

优选的实施方案中, 辐射固化膜在户外应用中, 特别是用于带有逆反射片的系统中时还具有耐久性。与传统的丝网印刷油墨标准直接作比较, 这些薄膜具有相当的或更好的耐久性。

本发明辐射固化组合物含有: (1)可辐射固化的聚氨酯低聚物, 它是多异氰酸酯组分与可辐射固化的醇的加合物, (2)可辐射固化的活性稀释剂, 以及(3)根据组合物的使用需要而选择的一种或多种任选的助剂。本发明中的可辐射固化的聚氨酯低聚物, 其特点为具有特殊的低粘度特性, 聚氨酯含量相对高, 生产成本低, 与多种基材粘合性好并与多种基材相容。为了提高粘合性及力学性能如韧性、耐磨耗性, 可在喷墨油墨中掺入至少 60%至 90%重量的所述活性稀释剂, 以及至少 10%重量, 优选为 1%至 40%重量, 20%至 40%重量的可辐射固化的低聚物。

与传统的由聚酯多元醇组分，如丙烯酸羟乙基酯与多异氰酸酯加成化合所得的可辐射固化的聚酯聚氨酯低聚物相比，本发明中的可辐射固化的聚酯聚氨酯低聚物具有低得多的粘度质量比。本发明中低聚物的优选实施方案如聚酯聚氨酯低聚物，其特点为粘度质量比小于 25:1，更佳的为小于 10:1。因此本发明中的低聚物可允许有较多量被掺入到对低粘度要求特别严格的喷墨油墨组合物中。相反许多传统的可辐射固化的聚酯聚氨酯其粘度质量比要高得多，如有的可达到 50:1 或更高。因此，这种传统的低聚物只能有很少量被掺入到油墨组合物中，以防止得到的油墨粘度过高而不能用于喷墨。其他类型的传统聚氨酯低聚物，如带有聚醚链段的低聚物，其粘度质量比可能较低，但它不能与多种基材很好的粘合。

本发明的实践中，粘度质量比(VMI)由以下表达式得到：

$$VMI = \eta_B / M_n$$

这里， η_B 是材料在 25℃ 时以厘泊表示的布氏粘度， M_n 是以克/摩尔表示的材料数均分子量。视所需应用不同，本发明中低聚物的数均分子量及布氏粘度可在很大范围内变化。喷墨应用中，低聚物配方的数均分子量及粘度一般较低。本发明优选的喷墨组合物，其数均分子量的范围在 500 到 10,000 之间，最好是 900 到 2,500 之间，布氏粘度(厘泊)优选约 50,000(50Pa.s)，更好的范围为 1,000 到 40,000(1 到 40Pa.s)，最好的是在 1,000 到 15,000(1 到 15Pa.s)之间。

在组合物如油墨中掺入聚氨酯低聚物十分合乎需要。因为聚氨酯低聚物特别是聚酯聚氨酯低聚物，能为组合物提供诸如柔顺性、韧性、弹性、耐久性、低收缩、耐候性、良好的力学性能、更好的粘合性能等特性。然而，这类组合物的粘度会随着低聚物中聚氨酯含量的增加而增加。本发明低聚物的一个突出优势就在于，这种低聚物可含有相对大量聚氨酯，同时粘度不会象预期的那样增加很多。因此，可在实际应用如对低粘度有严格要求的喷墨印刷配方中掺入低聚物以使配方获得类似聚氨酯的性能。

材料中聚氨酯含量可由氨酯氮的重量百分含量直接测定。氨酯氮重量百分含量高，表明相应的聚氨酯含量也高；氨酯氮含量低，则聚氨酯含量也低。在对低粘度有严格要求的喷墨应用中，低聚物含有的氨酯氮重量百分含量宜为 0.5 至 5，最好是 2 至 4。对于其他印刷应用，如丝网印刷等对粘度要求不太严格的

场合，氨基氮的重量百分含量可在较大范围内如 0.5 至 10 之间变动。

实际操作中，本发明低聚物加合物可看作是将一种特殊类型的多异氰酸酯材料直接或间接与一种或多种可辐射固化的聚酯醇进行封端反应产生的反应产物。另一种获得可辐射固化的低聚物的传统方法是将一种多元醇组分，如二醇，
5 用可辐射固化的异氰酸酯如甲基丙烯酸异氰酸基乙酯(一般称为 IEM)进行封端反应。选择这种传统方法制备的聚氨酯低聚物，其粘度质量比也可低于 25:1，但与本发明的低聚物相比，IEM 封端多元醇生产成本高得多，并且在相当的粘度特性下，聚氨酯含量较低。

优选的多异氰酸酯在室温下为液体，易溶解于活性稀释剂中。将其掺入到
10 聚氨酯低聚物中后，所得的聚氨酯低聚物可具有令人惊讶的比常规期望值更低的粘度。

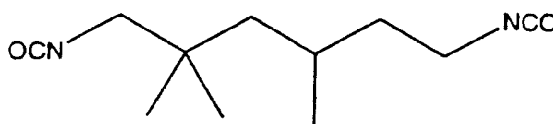
多异氰酸酯组分最好含有一个或多个多官能团异氰酸酯，其中每个异氰酸酯含有两个或多个 NCO 基团，并且最好是脂肪族的。优选的一类多官能团异氰酸酯可由以下分子式表示：



此处 W 为 m 价基团，W 最好是脂肪族的，可以是直链，支链或环状结构，主链上含 3 至 100 个碳原子。W 中也可含有 N，S 和/或 O 杂原子。m 大于等于 2，2 至 5 更好，2 至 3 则为最佳。

优选的一种实施方案中，m 等于 2，W 为二价基团，其主链含 5 至 10 个碳原子和/或杂原子，并有一个或多个 H 被取代基取代，形成支链结构。有代表性的取代基包括含 1 至 4 个碳原子的低级烷基基团，含 1 至 4 个碳原子的低级烷氧基基团，非芳香族环状基团以及它们的组合等。在这些取代基中，非极性基团如含 1 至 4 个碳原子的低级烷基基团是取代基的优选。一个或多个—CH₃ 和/或—CH₂CH₃ 是取代基的优选。
20

25 优选的有代表性的多异氰酸酯包括以下二异氰酸酯：



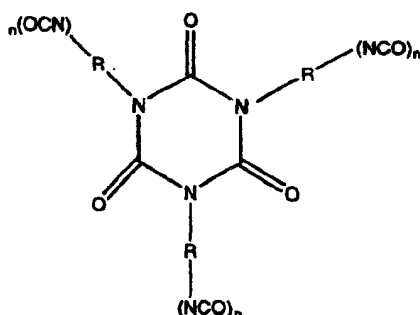
它是 2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯



它是 2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯

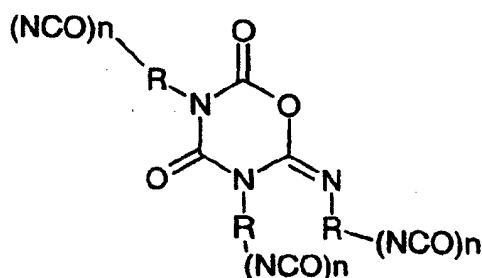
这两种二异氰酸酯作为混合物，通常称作“TMDI”在市场上有售。另一种合适的二异氰酸酯为异佛尔酮二异氰酸酯，通常被称作“IPDI”，由拜尔公司以
5 “Desmodur I” 商标名称销售。另一种合适的二异氰酸酯为 4,4'-亚甲基双(环己基异氰酸酯)，通常是指“H₁₂MDI”，由拜尔公司以“Desmodur W” 商标名称销售。

另一个可选择的实施方案中，m 等于 3，W 包含一个异氰脲酸酯基团，并通过连接基团如含 2 至 20 个碳原子的亚烷基基团，含 2 至 20 个碳原子的醚基团，
10 含 2 至 20 个碳原子的酯基团，含 2 至 20 个碳原子的氨酯基团，它们的组合等，与至少 3 个 NCO 基团连接。优选的一类多异氰酸酯包括含以下分子式的异氰脲酸酯环(此类化合物以后被称作异氰脲酸酯三异氰酸酯，或“ITI”)：



此处，每个 R 各自独立地为 n+1 价基团，每个 n 值各自独立为 1 至 3，R 可
15 以是直链、支链或环状结构。每个 R 各自最好是二价的，最好是脂肪族的并最好含有 2 至 20 个碳原子。每个 R 最好为 -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-，因为这种含三异氰酸酯官能团的异氰脲酸酯化合物市场上有售，并且在室温下为液体。一些市场上有售的同类材料，如 Rhodia 公司的“Tolonate HDT”及拜尔公司的“Desmodur N-3300”，含相当量的低聚物，也就是上述结构中一个或多个 NCO 基团组成了另
20 一个异氰脲酸酯环的骨架的一部分。由于这些低聚物能使粘度增加，本发明推荐使用最少种类的低聚物，但这并不作为要求。含少量这些低聚物，并具有低粘度的市场上有售的级别(grades)包括 Rhodia 公司的“Tolonate HDT-LV”及拜尔公司的“Desmodur N-3600”。

在其他的实施方案中，多异氰酸酯包含脂肪族二异氰酸酯的缩二脲，如亚己基二异氰酸酯缩二脲，它在 Rhodia 公司以“Tolonate HDB”以及“Tolonate HDB-LV”商标销售，在拜尔公司以“Desmodur N-100”以及“Desmodur N-3300”商标销售。本发明中其它有用的多异氰酸酯包括含 uretdione(二聚物)基团，二聚物与三聚物的混合物(如拜尔公司的“Desmodur N-3400”)以及脲基甲酸酯基团的脂肪二异氰酸酯。其它有用的多异氰酸酯包括“Desmodur TPLS 2294”等，它们含有如以下结构所示的不对称三聚基团。



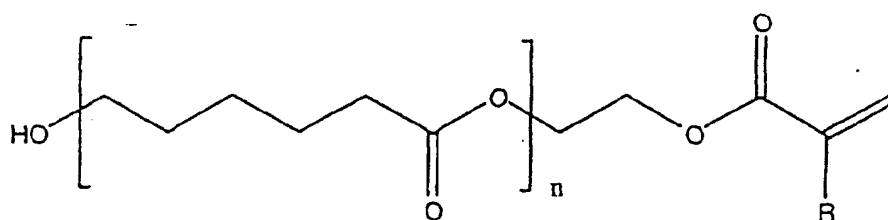
其它实施方案中，多异氰酸酯也可含有两种或多种异氰酸酯官能团化合物的混合物。例如，这种混合物可包括 TMDI，ITI，和/或 IPDI 中的至少两种。这种情况的一个实施方案中，以相对重量计，混合物可包括 1 至 19 份 TMDI 以及 1 至 19 份 IPDI。另一个类似的实施方案中，以相对重量计，混合物可包括 1 至 19 份 TMDI 以及 1 至 19 份 ITI。另一个类似的实施方案中，以相对重量计，混合物可包括 1 至 19 份 IPDI 以及 1 至 19 份 ITI。另一个类似的实施方案中，以相对重量计，混合物可包括 1 至 19 份 TMDI，1 至 19 份 IPDI 以及 1 至 19 份 ITI。

低聚物加合物中的可辐射固化的醇组分可以是任一种或多种化合物，这些化合物各自含有一个或多个羟基，一个或多个聚己内酯基团，一个或多个可辐射固化的基团。本发明中，“可辐射固化的”是指接受合适的固化能量后，可参与交联的直接或间接连接于单体、低聚物或聚合物主链(可能的情况)的侧基官能团。这种官能团通常不仅包括在辐射条件下通过阳离子机理交联的基团，它还包括以自由基机理进行交联的基团。适用于本发明的可辐射交联的基团的代表性例子包括环氧基，(甲基)丙烯酸酯基，烯碳-碳双键，烯丙氧基， α -甲基苯乙烯基，(甲基)丙烯酰胺基，氰酸酯基，乙烯基醚基，它们的组合等。这里采用的“(甲基)丙烯酰基”包含丙烯酰基和/或甲基丙烯酰基。

可辐射固化的官能团交联所用的能源可以是光化的(如辐射波长在紫外光或

可见光光谱范围内), 加速粒子(如电子束辐射), 热(如加热或红外辐射)等。能源优选光化辐射或加速粒子, 因为这种能量能很好的控制交联反应的引发及反应速率。另外, 光化辐射及加速粒子可用于在温度较低情况下的固化, 从而使对高温较敏感的组分不发生降解, 而使用热固化工艺时, 引发可辐射固化的基团进行交联所需的温度较高。合适的光化辐射能源包括水银灯、氙灯、激光、电子束、碳弧灯、钨丝灯、太阳光等。最好选用紫外光辐射, 特别是来自中压水银灯的紫外线辐射。

优选含一个单一羟基, 一个或多个可辐射固化的基团以及一个或多个酯基团的可辐射固化的醇, 因为这种材料能提高粘合性并降低粘度。本发明中适用的可辐射固化的聚酯醇, 其代表性例子包括具有以下分子式的羟基官能团的聚己内酯基(甲基)丙烯酸酯,



其中 n 的范围为 1-25, 更佳的范围为 2 至 5, 以便使可辐射固化的醇能溶解于活性稀释剂中; R 为一价取代基, 较好的选择是氢或含 1 至 4 个碳原子的低级烷基或环烷基, 最好则是氢或甲基。可辐射固化的醇的数均分子量范围为 200 至 3,000。这种结构的材料以下将被称作“聚己内酯基(甲基)丙烯酸酯”, 该名称在 n 等于 1 时也适用。含醇官能团的聚己内酯(甲基)丙烯酸酯, 其中 n 约为 2, 市场上销售的商标名是来自联合碳化物公司(Union Carbide Corp)的“TONE M-100”。

特别优选的可辐射固化的聚酯聚氨酯低聚物是将至少达化学计量量的 TMDI 与可辐射固化的、含聚己内酯、含醇官能团的(甲基)丙烯酸酯如上述已命名的 M-100 化合物, 进行反应的反应产物。

根据不同因素, 如低聚物是否掺有多元醇组分, 低聚物的最终使用, 低聚物所需要的数均分子量等, 掺入低聚物中的可辐射固化的醇的含量可在大范围内变化。在不使用多元醇组分时, 优选的可辐射固化的醇, 其含量至少达到与多异氰酸酯组分相当的化学计量量, 以便使两种组分反应后低聚物中基本没有

未反应的 NCO 基团。一般而言,为了确保 NCO 基团全部参与反应,可使羟基相对于 NCO 基团稍过量些,如过量 1%至 5%。若使用多元醇组分,最好使多异氰酸酯组分的化学计量量比可辐射固化的醇过量,以确保至少有一些 NCO 基团可与多元醇组分反应。

- 5 低聚物也可进一步掺入包含一个或多个一元醇,二元醇,三元醇,四元醇,更多官能团的醇,它们的组合和/或类似的多元醇的醇组分。这些多元醇材料可以是单体,低聚物,和/或聚合物。多元醇低聚物这里定义为包含 2 至 20 个单体,其数均分子量在 400 至 10,000 之间。多元醇聚合物定义为含有 21 个或更多单体。优选使用三元醇和/或四元醇单体,因为这些材料能为低聚物提供支链结构。支链低聚物溶解性更好,与活性稀释剂混合时不易结晶,因此支链结构是更可取的。
- 10 与相当分子量的直链低聚物相比,支链低聚物粘度更低,而且,每摩尔支链低聚物可含有更多的可辐射固化的端基,因而可加快固化速率。

- 特别优选的多元醇组分包含聚己内酯二元醇,三元醇和/或四元醇。更佳的多元醇组分中含有聚己内酯三元醇。聚己内酯材料的优势在于能与活性稀释剂、含羟基官能团聚己内酯基(甲基)丙烯酸酯相容,其特点在于分子量分布窄。一种
- 15 特别优选的聚己内酯三元醇,其重均分子量约为 550,在市场上销售的商标名是来自 Union Carbide 公司的“TONE 0305”。

- 所述低聚物进一步包含一种或多种多元醇,其含量使得所述低聚物中所掺入的羟基基团中,至少有 75%来自所述可辐射固化的醇。掺入低聚物中的多元醇
- 20 组分,其含量可在大范围内变化。一般而言,多元醇组分使用量越多,低聚物的粘合性越好,在活性稀释剂中的溶解性越好,但粘度则会更高。喷墨应用中,支链化与粘度特性通常要为达到最佳性能而平衡,因此低聚物中掺入的 OH 基团中约有 50%,更佳的约有 40%,最佳的则有 30%来自一种或多种多元醇。

- 本发明中,可辐射固化的聚氨酯低聚物可用多种方法制备。根据一种方法,
- 25 低聚物可通过一步反应制备。反应时,将多异氰酸酯组分,可辐射固化的醇组分及选用的多元醇组分(若有的话)混合,使用合适催化剂并在有效的条件下,制备低聚物组合物。低聚物也可由多步反应制备,反应时,多异氰酸酯先与一种可辐射固化的醇或多元醇组分进行第一步反应,接着再与其他物质进行第二步反应。

- 若没有多元醇组分,低聚物优选一步反应制备。图 1a 为方法 10 的图解。
- 30 图中,以化学计量量计,1mol 二异氰酸酯 12 与 2mol(略过量则更佳)可辐射固化

的聚酯醇 14 反应, 该醇含一个 OH 基团, 两个聚己内酯基团 16 及一个可辐射固化的基团 18。低聚物 26 为线型分子, 分子两端分别带有两个氨酯键 20 及一个可辐射固化的基团 18。进行反应时, 醇 14 上最好要有足够的 OH 基团, 以确保低聚物 26 形成时, 二异氰酸酯 12 上所有的 NCO 基团 15 都已参加反应。相应的, 相对于二异氰酸酯 12, 醇 14 在化学计量上略过量。然而, 我们推荐, 产物组合物中不要含有太多过量的未反应的多元醇。因此, 进行反应时, 相对于 NCO 基团而言, OH 基团过量约 1% 至 5% 为最佳。

本发明中如图 1a 所示的聚氨酯的合成反应一般可在无溶剂情况下, 在合适的温度, 使用催化剂催化 OH 基团与 NCO 基团之间进行反应。合适的温度范围为 50℃ 至 100℃, 50℃ 至 80℃ 的温度范围则更佳。代表性的催化剂包括二丁基锡二月桂酸酯, 其它有机锡化物, 有机铋及有机锆化合物, 它们的组合等。本发明中反应混合物通常包括催化量的这些物质, 其最佳含量在每 100 万份反应物中含 50 份至反应物重量的 0.1% 之间。利用红外(IR)对混合物样品分析, 不能检测到未反应的异氰酸酯时, 可认为反应已完全。

图 1b 所示为图 1a 中在二异氰酸酯为 TMDI, 可辐射固化的醇为含醇官能团的聚己内酯基丙烯酸酯, 其中 n 等于 2 时反应的进行情况。图 1b 所示反应产物为线型可辐射固化的低聚物, 其重均分子量约为 900。

当低聚物中掺入多异氰酸酯组分, 可辐射固化的醇组分以及多元醇组分时, 也可选择多步反应制备低聚物。为说明这一过程, 图 2 所示为优选的多步骤反应流程图 30, 其中低聚物组合物 32 由二异氰酸酯 34 与含一个 OH 基团 38、一个可辐射固化的基团 40 的可辐射固化的醇 36 以及一个三元醇 42 进行两步反应得到。第一步反应 31 中, 可辐射固化的醇 36 与以化学计量过量的二异氰酸酯 34 反应, 得到中间反应产物 44, 该产物包括了可辐射固化的聚氨酯低聚物 48 及可辐射固化的、含 NCO 官能团的聚氨酯低聚物 50。通常, 二异氰酸酯 34 与可辐射固化醇 36 的相对摩尔量可在大范围内变化。一般的原则是, 选择二异氰酸酯 34 与可辐射固化的醇 36 的摩尔比为 0.6:1 至 1:1 之间, 0.6:1 至 0.8:1 则更适合制备用于喷墨应用的低聚物组合物。

图 2 中, 第二步反应 33 中, 中间产物 44 与以化学计量的三元醇 42 反应, 得到低聚物组合物 32, 它包括聚氨酯低聚物 48(该物质在第一步反应后, 保留在反应混合物中, 不参加第二步反应)以及链增长了的可辐射固化的聚氨酯低聚

物 52。进行这步反应时，三元醇 42 上最好有足够量 OH 基团，以确保在链增长了的、可辐射固化的聚氨酯低聚物 52 形成时，可辐射固化的含 NCO 官能团的聚氨酯低聚物 50 上所有的 NCO 基团都参加反应。相应的，三元醇 42 的含量要使得三元醇 42 上的 OH 基团相对于 NCO 反应基团而言，在化学计量上稍过量。

5 然而，一般建议，在产物组合物中不要有太多过量的未反应三元醇 42。因此，进行第二步反应 33 时，相对于 NCO 基团而言，推荐 OH 基团约过量 1%至 10%。

图 2 为理想化的多步反应图。实际操作中，会发生一些副反应，从而得到较高级的低聚反应产物。例如，可能有一些来自第一步反应的未反应的二异氰酸酯，这些未反应物质将留在第二步反应中，并与三元醇和/或其它含有羟基官能团如含羟基官能团的中间产物上的羟基反应。

10

活性稀释剂最好含有一种或多种可辐射固化的单体、低聚物和/或聚合物。根据所需的性能标准，活性稀释剂中可掺入任何可辐射固化的单体、低聚物和/或聚合物。因此，只要加工条件满足，本发明无意限制使用特定种类的可辐射

15 固化单体、低聚物以及聚合物。然而，对喷墨应用而言，单体、低聚物和/或聚合物，至少是它们的组合，在所需要的喷墨温度时最好为液体，并达到喷墨粘度要求。在这里，“单体”是指能与自身或其它单体结合制备低聚物或聚合物的单分子单元。“低聚物”是指含 2 至 20 个单体单元的化合物。“聚合物”是指含 21 个或更多单体单元的化合物。此处使用的“低聚物/树脂”是指低聚物与聚合物的集合。较好的低聚物/树脂的数均分子量在 100,000 以下，500 至 30,000 更佳，700 至 10,000 则为最佳。

20

芳族材料通常耐候性差和/或不耐光照。因此，为在户外使用，建议本发明活性稀释剂限制芳族材料，最好不采用芳族材料。

活性稀释剂中的单体、低聚物和/或聚合物可包括一个、两个、三个和/或四个官能团(以可辐射固化的基团计)。喷墨应用中，更推荐使用一种或多种单体，

25 这些单体可充当稀释剂或低聚物及其他组分(若有的话)的溶剂，粘度降低剂，固化后可作为粘结剂，也可起到交联剂的作用。根据所得组合物的使用场合不同，活性稀释剂中掺入的这类单体可在大范围内变化。一般的原则是，活性稀释剂可含有 25%至 100%，更好则为 45%至 100%，最佳则为 70%至 100%重量百分含量的单体。

30

适用于活性稀释剂的单官能团可辐射固化的单体代表物包括苯乙烯, α -甲基苯乙烯, 取代苯乙烯, 乙烯基酯, 乙烯基醚, N-乙烯基-2-吡咯烷酮, (甲基)丙烯酸酰胺, N-取代(甲基)丙烯酸酰胺, (甲基)丙烯酸辛酯, (甲基)丙烯酸异-辛酯, 壬基苯酚乙氧基化(甲基)丙烯酸酯, (甲基)丙烯酸异壬酯, 乙基二甘醇(甲基)丙烯酸酯, 异冰片基(甲基)丙烯酸酯, (甲基)丙烯酸 2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯, (甲基)丙烯酸 2-乙基己酯, (甲基)丙烯酸十二烷基酯, 丁二醇单(甲基)丙烯酸酯, β -羧乙基(甲基)丙烯酸酯, (甲基)丙烯酸异丁酯, 脂环族氧化物, α -环氧化物, (甲基)丙烯酸 2-羟乙酯, (甲基)丙烯腈, 马来酸酐, 衣康酸, (甲基)丙烯酸异癸酯, (甲基)丙烯酸十二烷基酯, (甲基)丙烯酸正-丁酯, (甲基)丙烯酸甲酯, (甲基)丙烯酸己酯, (甲基)丙烯酸, N-乙烯基己内酰胺, 硬脂基(甲基)丙烯酸酯, 羟基官能团的聚己内酯基(甲基)丙烯酸酯, (甲基)丙烯酸羟乙酯, (甲基)丙烯酸羟甲酯, (甲基)丙烯酸羟丙酯, (甲基)丙烯酸羟异丙酯, (甲基)丙烯酸羟丁酯, (甲基)丙烯酸羟异丁酯, (甲基)丙烯酸酯, 四氢化糠基(甲基)丙烯酸酯及它们的组合等。

也可在活性稀释剂中掺入多官能团可辐射固化的物质, 以提高活性稀释剂的一种或多种性质, 如交联密度, 硬度, 固化速率等。活性稀释剂中若掺入这些材料, 其重量百分比可达 1% 至 20%。这种多官能团, 可辐射固化的单体包括乙二醇二(甲基)丙烯酸酯, 己二醇二(甲基)丙烯酸酯, 三甘醇二(甲基)丙烯酸酯, 四甘醇二(甲基)丙烯酸酯, 三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯, 乙氧化的三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯, 丙三醇三(甲基)丙烯酸酯, 季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯, 季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯, 新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯以及它们的组合等。

实施本发明合适的活性稀释剂在代理人以 Ylitalo et al. 之名, 于 2000 年 11 月 9 日申请的题为“有效用于喷墨应用的掺入少量溶剂的油墨及其它组合物”的未审查美国专利申请公告 No.09/711,345 以及由代理人以 Lee et al. 之名, 于 2000 年 11 月 9 日申请的题为“特别适用于户外应用的耐候性、可喷墨、辐射固化流体组合物”的未审查美国专利申请公告 No.09/711,336 中均有说明。

根据最终组合物的不同应用场合, 活性稀释剂及可辐射固化的聚氨酯低聚物的相对用量可在大范围内变化。例如, 本发明中的喷墨组合物包含一定数量的活性稀释剂, 以使组合物满足喷墨所需要的粘度要求。压电喷墨应用中, 25 $^{\circ}\text{C}$ 时, 一般对粘度的要求是 10 至 30 厘泊。这一粘度特性一般能确保组合物在

印刷头温度时可以进行喷墨。印刷头温度通常在 20℃至 60℃之间。实际操作中，组合物中所含低聚物的重量百分比为 0.1%至 50%，5%至 20%则更佳。

为了与传统的应用相一致，除了低聚物与活性稀释剂外，本发明中的组合物也可掺入一种或多种其它添加剂。一般可在油墨中分散 0.5%至 15%，0.5%至 10%则更佳的无机或有机颜料。其他可选择的添加剂包括一种或多种溶剂，光引发剂，着色剂，滑动改进剂，触变剂，发泡剂，消泡剂，流动及其它流变控制剂，蜡，油，增塑剂，粘结剂，抗氧化剂，光引发剂稳定剂，防霉剂，杀菌剂，有机和/或无机填充粒子，流平剂，遮光剂，抗静电剂，分散剂等。

本发明的组合物可通过合适的工艺，将所需要的组分混合制得。例如，一步法中，可将所有的组分混合，搅拌，碾磨或将各组分混合成均匀的组合物。另一种方法中，第一步将低聚物与活性稀释剂混合，接着通过一步或多步，利用混合、碾磨或其它混合工艺在组合物中掺入一种或多种添加剂。

本发明中的组合物可以任何方式用于包括逆反射基材，金属，纸，织造或非织造布，树脂涂层纸，箔，聚合物制品，聚合物膜等。有代表性的涂层技术包括丝网印刷，喷涂，喷墨，凹版印刷，刮涂，滚涂，刷涂，帘膜式涂布，胶印印刷，胶版印刷等。本发明中组合物可用于形成图像，文本，连续层，条形码，三维结构或其它形式。

本发明的组合物与多孔及非孔基材高度相容。与非孔基材的相容性使得组合物能用于大量非孔聚合物膜中，如聚对苯二酸丁二醇酯，聚对苯二酸乙二醇酯，其它聚酯，聚烯烃，聚(甲基)丙烯酸甲酯，醋酸乙烯酯，ABS，聚乙烯，聚苯乙烯，高抗冲聚苯乙烯，聚碳酸酯，聚氨酯，环氧，聚酰亚胺，聚酰胺，聚酰胺酰亚胺，聚丙烯酸酯，聚丙烯酰胺，及它们的组合等。因为辐射固化几乎不产生热，本发明的组合物可用于热敏感基材。

涂布后，组合物可使用合适的能流及能量源进行固化。固化所需能量多少取决于多种因素，如所含反应物的量及类型，能源，卷材速度，与能源的距离，要固化的材料的厚度等。一般而言，固化速率随能量强度的增加而加快。固化速率也会随组合物中光催化剂和/或光引发剂含量的增加而增加。一般原则是，光化辐射释放的总能量为 0.1 至 10J/cm²，电子束辐射释放的能量范围为少于 1Mrad 至 100Mrad 或更高，最佳为 1 至 10Mrad。接受辐射的时间可在少于 1 秒至 10 分钟之间或更长时间。辐射可在空气中或惰性气体如氮气中进行。

本发明的低聚物具有如此低的粘度特性，因而本发明中掺入这些低聚物的组合物易于配方，粘度低，适用于喷墨应用而无需任何溶剂。因此，这些组合物可以以 100% 固体(即净相)装填入选择的喷墨系统中，按所需样式喷射至所需的基材上，再通过辐射进行固化。

5 本发明将通过参考下列实施例进一步说明。以下为实施例中所用缩写：

THFFA 丙烯酸四氢糠酯

IBOA 丙烯酸异冰片酯

EEEA 丙烯酸 2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯

HDDA 己二醇二丙烯酸酯

10 NVC N-乙基己内酰胺

IPTX 异丙基噻吨酮，商标名为 SPEEDCURE ITX，来自纽约新海德公园的 Aceto 公司

以下为实施例中所用的其它材料：

15 TINUVIN299 为一种稳定剂的商标，得自汽巴专用化学品公司，Tarrytown,N.Y.

IRGACURE 819 是双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基膦氧化物的商标名，IRGACURE 651 是 2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮的商标名，IRGACURE 369 是 2-苯甲基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉子基苯基)丁烷-1-酮的商标名，所有产品都
20 在纽约 Tarrytown 的 Ciba Specialty Chemicals 公司有售。

SOLSPERSE 32000 是由 Wilmington DE 的 Avecia 公司提供的分散剂的商标名称。

EBECRYL 8800 用 UCB 化学品公司的丙烯酸乙氧基乙氧基乙酯将脂肪族氨基丙烯酸酯稀释成 10% 所得产品的商标名称。

25 179 红色颜料与 224 红色颜料是拜尔公司的红色颜料产品的商标名。

丙烯酸四氢糠酯(THFFA)，丙烯酸冰片酯(IBOA)，2-(2-乙氧基乙氧基)乙基丙烯酸酯(EEEA)，己二醇二丙烯酸酯(HDDA)，丙烯酸异辛酯(IOA)以及 N-乙基己内酰胺(NVC)都可从 Exton, PA 的 Sartomer 公司获得。

3M 钻石级片材是指 DIAMOND GRADE LDP 反射片材系列 3970 逆反射膜
30 (聚甲基丙烯酸甲酯)，由 3M 公司提供。

3M 高强度片材是指 3M SCOTCHLITE 高强度片材系列 3870 逆反射膜(聚甲基丙烯酸甲酯), 由 3M 公司提供。

实施例 1

5 TMDI 与聚己内酯丙烯酸酯的反应产物

在 281.3g 聚己内酯丙烯酸酯(“Tone M-100”, Union Carbide 公司, 0.818 当量)中加入 40mg 2,6-二-叔-丁基-4-甲基苯酚(BHT)及一滴二月桂酸二丁基锡(Aldrich Chemical 公司)。将该物质在干燥空气中加热至 90℃, 缓慢加入 84.2g “Vestanat” TMDI(2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯与 2,4,4-三甲基六亚甲基二
10 异氰酸酯的混合物, 0.8 当量, 由 Creanova 公司提供), 同时用水浴控制放热, 使温度在 100℃以下。反应在 90℃维持 8 小时, 经红外光谱显示没有残余的异氰酸酯。测定产品的布氏粘度为 2,500 厘泊(2.5Pa.s)。材料的分子量计算值为 875。

实施例 2

15 TMDI 与 89%的聚己内酯丙烯酸酯以及 11%的其它多元醇的反应产物

在 60g 聚己内酯丙烯酸酯(分子量为 344, 0.174 当量, Aldrich 化学公司)中加入 200mg BHT 以及一滴二月桂酸二丁基锡。将该物质在干燥空气中加热至 45℃, 缓慢加入 24.78g “Vestanat” TMDI(0.236 当量), 控制放热, 使温度维持在 55℃以下。在 50℃维持 2 小时后, 加入 11.1g “Tone” 0305 聚己内酯三醇(分子
20 量 550, 0.062 当量, Union Carbide 公司)以及两滴二月桂酸二丁基锡。将反应在 50℃维持 48 小时, 在到达 24 小时时加入两滴二月桂酸二丁基锡。反应完成后, 红外光谱显示有少量残余异氰酸酯, 可通过加入 1g 乙醇放置 2 小时除去。测定产品的布氏粘度为 9,000 厘泊(9Pa.s)。分子量计算值: Mn=1250, Mw=2100。GPC 分子量数据: Mn=1380, Mw=2480。

25

实施例 3

TMDI 与 82%的聚己内酯丙烯酸酯以及 18%的其它多元醇的反应产物

在 52g M-100 聚己内酯丙烯酸酯(0.152 当量)以及 17.6g Tone 0305 聚己内酯三醇(0.098 当量)中加入 50mg BHT 及一滴二月桂酸二丁基锡。将该物质在干燥
30 空气中加热至 50℃, 缓慢加入 26.15g “Vestanat” TMDI(0.249 当量), 控制放

热, 使温度维持在 65℃以下。反应在 50℃维持 48 小时后, 红外光谱显示有少量残余异氰酸酯, 可通过加入 1g 乙醇并放置 2 小时除去。测定产品的布氏粘度为 19,500 厘泊(19.5Pa.s)。分子量计算值: Mn=1600, Mw=5000。GPC 分子量数据: Mn=1430, Mw=4090。

5

实施例 4

TMDI 与 79%的聚己内酯丙烯酸酯以及 21%的其它多元醇的反应产物

在 48.6g “Tone M-100”聚己内酯丙烯酸酯(0.141 当量)以及 20.5g Tone 0305 聚己内酯三醇(0.114 当量)中加入 50mg BHT 及一滴二月桂酸二丁基锡。将该物质在干燥空气中加热至 50℃, 缓慢加入 26.78g “Vestanat” TMDI(0.255 当量), 控制放热, 使温度维持在 65℃以下。反应在 50℃维持 48 小时后, 红外光谱显示有少量残余异氰酸酯, 可通过加入 1g 乙醇并放置 2 小时除去。测定产品的布氏粘度为 40,000 厘泊(40Pa.s)。分子量计算值: Mn=1850, Mw=10000。GPC 分子量数据: Mn=1440, Mw=5670。

15

实施例 5

IPDI 与 90%的聚己内酯丙烯酸酯以及 10%的其它多元醇的反应产物

在 464.2g “Tone M-100”聚己内酯丙烯酸酯(1.349 当量)以及 84.2g Tone 0305 聚己内酯三醇(0.468 当量)中加入 100mg BHT 及 3 滴二月桂酸二丁基锡。将该物质在干燥空气中加热至 50℃, 缓慢加入 201.7g “Vestanat” TMDI(1.815 当量), 控制放热, 使温度维持在 65℃以下。反应在 50℃维持 60 小时后, 红外光谱显示有少量残余异氰酸酯, 可通过加入 0.5g 乙醇并放置 3 小时除去。测定产品的布氏粘度为 47,000 厘泊(47Pa.s)。分子量计算值: Mn=1255, Mw=2100。GPC 分子量数据: Mn=1260, Mw=2440。

25

实施例 6

50/50 IPDI/TMDI 与 89%的聚己内酯丙烯酸酯以及 11%的其它多元醇的反应产物

在 464.2g “Tone M-100”聚己内酯丙烯酸酯(1.349 当量)以及 84.2g Tone 0305 聚己内酯三醇(0.468 当量)中加入 100mg BHT 及 3 滴二月桂酸二丁基锡。将该

物质在干燥空气中加热至 50℃，缓慢加入 201.7g “Vestanat” TMDI(1.815 当量)，控制放热，使温度维持在 65℃以下。反应在 50℃维持 60 小时后，红外光谱显示有少量残余异氰酸酯，可通过加入 0.5g 乙醇并放置 3 小时除去。测定产品的布氏粘度为 11,500 厘泊(11.5Pa.s)。分子量计算值：Mn=1255, Mw=2100。GPC 分子量数据：Mn=1260, Mw=2440。

实施例 7

Desmodur N-3300 与聚己内酯丙烯酸酯的反应产物

在取自拜尔公司的 106.8g(0.56 当量)的“Desmodur N-3300”六亚甲基二异氰酸酯三聚物中，加入 0.2g 二月桂酸二丁基锡，接着再加入 0.1g BHT 以及 193.2g(0.56 当量) Sartomer SR-495 聚己内酯丙烯酸酯。在干燥空气中，利用冰浴将反应温度控制在 65℃以下。反应在 50℃维持 7 小时，产物由红外鉴定已反应完全。其计算分子量为 1614。

实施例 8

Rhodia “HDT-LV” 和聚己内酯丙烯酸酯的反应产物

在取自 Rhodia 公司的 260.4g(1.42 当量)“HDT-LV”六亚甲基二异氰酸酯三聚物中，加入 0.2g 二月桂酸二丁基锡以及 0.1g BHT，接着再加入 490g(1.42 当量)Tone M-100 聚己内酯丙烯酸酯。在干燥空气中，利用冰浴将反应温度控制在 85℃以下。反应在 70℃维持 4 小时，产物由红外鉴定已反应完全。其计算分子量为 1581。粘度测定结果为 24,000 厘泊(24Pa.s)

对比实施例 A

TMDI 与 50%的聚己内酯丙烯酸酯以及 50%的其它多元醇的反应产物

在 210g(0.6 当量)Tone M-100 聚己内酯丙烯酸酯中加入 500.7g(1.214 当量)Tone 0210 聚己内酯二醇，0.1g 二月桂酸二丁基锡以及 0.1g BHT。将混合物在干燥空气中加热至 50℃，加入 189.6g Vestanat TMDI(1.805 当量)，使放热反应温度维持在 95℃以下。将反应在 80℃维持 16 小时，再加入 0.05g 二月桂酸二丁基锡，温度升至 85℃。在 85℃维持 24 小时后，加入 9g 甲醇。1 小时后，红外检测没有发现残余异氰酸酯。其计算分子量为：Mn=2900, Mw=5000，初

始粘度大于 100,000 厘泊(100Pa.s), 但不能精确测量, 因为材料放置后, 结晶形成固体。由此制得的油墨粘度尤为高。

对比实施例 B

5 TMDI 与 55%的聚己内酯丙烯酸酯以及 45%的其它多元醇的反应产物

在 47.7g(0.139 当量)Tone M-100 聚己内酯丙烯酸酯中加入来自 Uniqema 的 114g(0.228 当量)Priplast 3193 聚酯二醇, 0.1g 二月桂酸二丁基锡以及 0.1g BHT。将混合物在干燥空气中加热至 50℃, 加入 38.15g Vestanat TMDI(0.363 当量), 使放热反应温度维持在 95℃以下。将反应在 80℃维持 16 小时, 再加入 0.05g 10 二月桂酸二丁基锡, 温度升至 85℃。在 85℃维持 24 小时后, 加入 2g 甲醇。1 小时后, 红外检测没有发现残余异氰酸酯。其计算分子量为: Mn=2800, Mw=5000, 粘度大于 100,000 厘泊(100Pa.s)。由此制得的油墨粘度尤为高。

对比实施例 C

15 TMDI 与 51%的聚己内酯丙烯酸酯以及 49%的其它多元醇的反应产物

在 86.9g(0.253 当量)Tone M-100 聚己内酯丙烯酸酯中加入 20g(0.44 当量)顺丁二醇以及 13.1g(0.73 当量)Tone 0305 聚己内酯三醇。加入 0.1g 二月桂酸二丁基锡及 0.1g BHT 并将该混合物在干燥空气中加热至 50℃。使用添加漏斗, 加入 80g Vestanat TMDI(0.76 当量), 使放热反应温度维持在 65℃以下。将反应在 20 50℃维持 48 小时, 经红外检测没有发现残余异氰酸酯。其计算分子量为: Mn=1700, Mw=2500, 粘度为 210,000 厘泊(210Pa.s)。由此制得的油墨粘度尤为高。

对比实施例 D

25 不含聚己内酯的羟基丙烯酸酯

在 234g(1.614 当量)丙烯酸羟基丁酯中加入 0.1g 二月桂酸二丁基锡及 0.1g BHT。将该混合物在干燥空气中加热至 60℃, 加入 166g Vestanat TMDI(1.581 当量), 使放热反应温度维持在 80 以下。将反应在 80℃维持 24 小时, 经红外检测没有发现残余异氰酸酯。其计算分子量为: Mn=500, Mw=500, 粘度为 2,000 30 厘泊(2Pa.s)。虽然由此法制得的油墨粘度已符合要求, 但由于没有聚己内酯,

其粘结性较差。

对比实施例 E

不含聚己内酯丙烯酸酯的羟基丙烯酸酯

- 5 在 68.5g(0.591 当量)丙烯酸羟基乙酯中加入 44.5g(0.247 当量)Tone 0305 聚己内酯三醇, 0.1g 二月桂酸二丁基锡及 0.1g BHT。将该混合物在干燥空气中加热至 50℃, 加入 87g Vestanat TMDI(0.829 当量), 使放热反应温度维持在 80℃以下。将反应在 50℃维持 48 小时, 经红外检测没有发现残余异氰酸酯。其计算分子量为: $M_n=775$, $M_w=2100$, 粘度为 51,000 厘泊(51Pa.s)。虽然由此法
- 10 制得的油墨粘度已符合要求, 但由于没有聚己内酯丙烯酸酯, 其粘结性不高。

对比实施例 F

- 在 1984g Tone 0305 聚己内酯三醇(10.75 当量)中加入 0.7g 二月桂酸二丁基锡及 1.75g BHT。将该混合物加热至 50℃, 缓慢加入 1516g(9.78 当量)异氰酸
- 15 基乙基甲基丙烯酸酯, 并进行冷却, 使反应温度不超过 65℃。将反应在 50℃维持 18 小时, 在 60℃维持 8 小时, 经红外检测没有发现残余异氰酸酯。其计算分子量为: $M_n=975$, 粘度为 19,000 厘泊(19Pa.s)。虽然由此法制得的油墨粘度已符合要求, 但由于没有聚己内酯, 其固化及粘结性较差。

20 实施例 9

性能数据

- 样品 1-8 及对比样品 A-E 对 3M 高强度薄膜及钻石薄膜的粘度特性测试结果如下表所示。透明涂层由 30 份重量的低聚物与 70 份重量的丙烯酸四氢糠酯以及 4 份由 CIBA 获得的光引发剂 Irgacure 651 混合制得。使用#8 迈耶棒(R.D.
- 25 Specialties, Webster, NY)对样品涂层。固化时使用 UV 处理器(该处理器使用 200 至 240mj/cm², 50ft/mn(15.2m/min)中压水银灯), 以及 PRC UV 处理器(PRC Industries, Plainfield, IL, 标准/标准设置, 氮气净化。粘结性由标准划格法(crosshatch)粘结性测试法来测定, ASTM D3359-95A 粘结性测定带测试标准测试法, 方法 B。Mn, Mw 以及氨基氮百分值由化学计量计算。低聚物粘度由布
- 30 氏粘度计 LVT 模型在 25℃时测定。

表 1a: 样品 1-8 性能数据

样品	聚己内酯丙烯酸酯羟基 官能团化合物摩尔%	Mn	Mw	低聚物粘度 cps	% 氨基氮	η_B/Mn
1	100%	875	875	2500	3.1%	3
2	89	1380	2100	9000	3.5%	7
3	82	1600	5000	19500	3.6%	12
4	79	1850	10000	40000	3.7%	22
5	90	1255	2100	47000	3.4%	37
6	89	1255	2100	11500	3.4%	9
7	100	1614	1614	41000	2.6%	25
8	100	1581	1581	24000	2.7%	15

表 1b: 样品 1-8 性能数据

样品	25℃油墨 $\eta(\text{kPa}\cdot\text{s})$	40℃油墨 $\eta(\text{kPa}\cdot\text{s})$	对 3M 高强度片材 (聚甲基丙烯酸甲酯) 的粘结性	对 3M 钻石级片材 (聚甲基丙烯酸甲酯) 的粘合性
1	16	9	100	100
2	25	14	100	100
3	29	17	100	100
4	40	23	100	100
5	25	15	100	100
6	29	16	100	100
7	30	20	100	100
8	31	17	100	100

表 2a: 对比实施例 A-F 性能数据

样品	聚己内酯丙烯酸酯羟 基官能团化合物摩尔 百分比	Mn	Mw	低聚物粘度 cps	% 氨基氮	η_B/Mn
A	50	2900	5000	(固体)	2.8%	
B	55	2800	5000	146,000	2.5%	52
C	51	1700	2500	210,000	5.3%	123
D	0	500	500	2000	5.5%	4
E	0	775	2100	51000	5.9%	65
F	0	975		19,000	3.9%	19

表 2b: 对比实施例 A-F 性能数据

样品	25°C 油墨 η kPa.s	40°C 油墨 η kPa.s	对 3M 高强度片材 (聚甲基丙烯酸甲酯) 的粘结性	对 3M 钻石级片材 (聚甲基丙烯酸甲酯) 的粘结性
A	102	55	100	100
B	68	37	100	100
C	45	25	100	100
D	10	6.5	50	0
E	25	13	100	50
F	17	9	0	0

5 实施例 10

将 40 份 BAYER YELLOW Y5688, 25 份 SOLSPERSE 32000 以及 35 份 THFFA 混合制得黄色研磨基料(Millbase 10)制备研磨基料时, 将 SOLSPERSE 32000 溶解于单体混合物中, 接着在溶液中加入颜料, 并用转子-定子搅拌器将其混合。用包含 0.5mm 氧化锆媒介的 Netzsch Mini-Zeta 砂磨机研磨分散体。分散体在研

10 磨机中处理 45 分钟。

低聚物 A 由以下过程制备: 将由 Union Carbide Corp. 获得的 281.3g TONE M-10 聚己内酯丙烯酸酯(0.818 当量)加入 0.040g 2,6-二-叔-丁基-4-甲基苯酚

(BHT)及 1 滴二月桂酸二丁基锡中(两种物质均由 Aldrich Co.提供)。将该物质在干燥空气中加热至 90℃, 缓慢加入含 2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯以及 2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯的 84.2g 混合物 TMDI 中(0.8 当量), 该混合物由 Creanova Inc.提供。用水浴控制放热, 使温度在 100℃以下。反应在 90℃
5 维持 8 小时, 经红外检测没有残余异氰酸酯。测定产物的布氏粘度为 2500 厘泊(2.5Pa.s), 分子量计算值为 875。

黄色油墨(油墨 10)由 20 份研磨基料 10, 30 份低聚物 A, 33 份 THFFA(丙烯酸四氢糠酯), 30 份 IBOA(丙烯酸冰片酯), 30 份 EEEA(丙烯酸 2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯)、20 份 NVC(N-乙基己内酰胺), 10 份 HDDA(己二醇二丙烯酸酯), 4 份 TINUVIN 292, 1.8 份 STABAXOL I, 0.2 份 IRGANOX 1035, 12 份
10 IRGACURE 819, 4 份 IRGACURE651, 4 份 IRGACURE 369, 2 份 IPTX 制备。

在 25 份上述油墨 4 中加入 0.1g SF96-100 流动助剂, 使表面粘度降至 17.6 厘泊(0.0176Pa.s), 表面张力降至 23.5 达因/厘米(2.35Pa)。

油墨印刷时使用带 MIT 3pL 印刷头的 x-y 板(XAAR XJ128-360, 由 XAAR
15 Limited 提供)。在 3M 公司的 180-10 乙烯膜及钻石级(DG)片材上, 用 317×285dpi 溶液印刷, 得到测试品。所有薄膜均用含两个 12"中压水银灯的 RPC UV 处理器在以下条件下固化: 标准/标准设置, 50 feet/min (15.2m/min), 氮气净化, 200-240 mJ/cm²。固化油墨对两种基材的粘结性为 100%, 在 180-10 乙烯膜上观察到的点直径为 122 微米, DG 膜上观察到的点直径为 160 微米。

20

实施例 11

颜料红 179 分散体可由混合 33 份 C.I.颜料红 179, 11 份 SOLSPERSE 32000, 28 份 EEEA 以及 28 份 IBOA 制备。

颜料红 224 分散体可由混合 26 份 C.I.颜料红 224, 8.7 份 SOLSPERSE 32000, 32.65 份 EEEA 以及 32.65 份 IBOA 制备。
25

两种分散体用含 0.5mm 氧化锆介质的 Netzsch Mini-Zeta 砂磨机(由 Netzsch Inc.提供)进行研磨。

将颜料红 179 分散体(6.44 份), 8.17 份颜料红 224 分散体, 10 份由实施例 8 制备的低聚物, 5 份 EBECRYL 8800, 5 份 THFFA, 5 份 HDDA, 1.25 份 EEEA, 1.25 份 IBOA, 4 份 NVC, 1 份 TINUVIN 292, 1.5 份 IRGACURE 819, 0.75
30

份 IRGACURE 651, 0.35 份 IRGACURE 369 以及 0.25 份 IPTX 混合, 混合完全后, 再打开滚筒。

在 SR200 应力控制电流计(由 Rheometric Scientific, Piscataway, NJ 提供)上, 用粘度杯与转子几何测定所得油墨的剪切粘度为 144.2 厘泊(0.1442Pa·s)。油墨
5 的幂律指数为 0.98, 表面张力为 34.2 达因/厘米(3.42Pa)。

将油墨以约 11 微米湿厚涂布于 CONTROLTAC PLUS GRAPHIC SYSTEM 180-10 膜上(由 3M 公司提供), 并在空气中用中压水银灯以 297mJ/cm² 剂量固化。

所的印刷品具有 100% 粘结性, 并有良好的抗划痕性及优异的光泽。

对于本领域的技术人员而言, 根据本说明书或此处公开的实施方案, 有关本
10 发明的其他实施情况则可显而易见。对此处说明的原则和实施例所作的不同的省略、修改及变化, 必须由本领域的技术人员在不背离所附权利要求书中限定的范围及主旨的情况下进行。

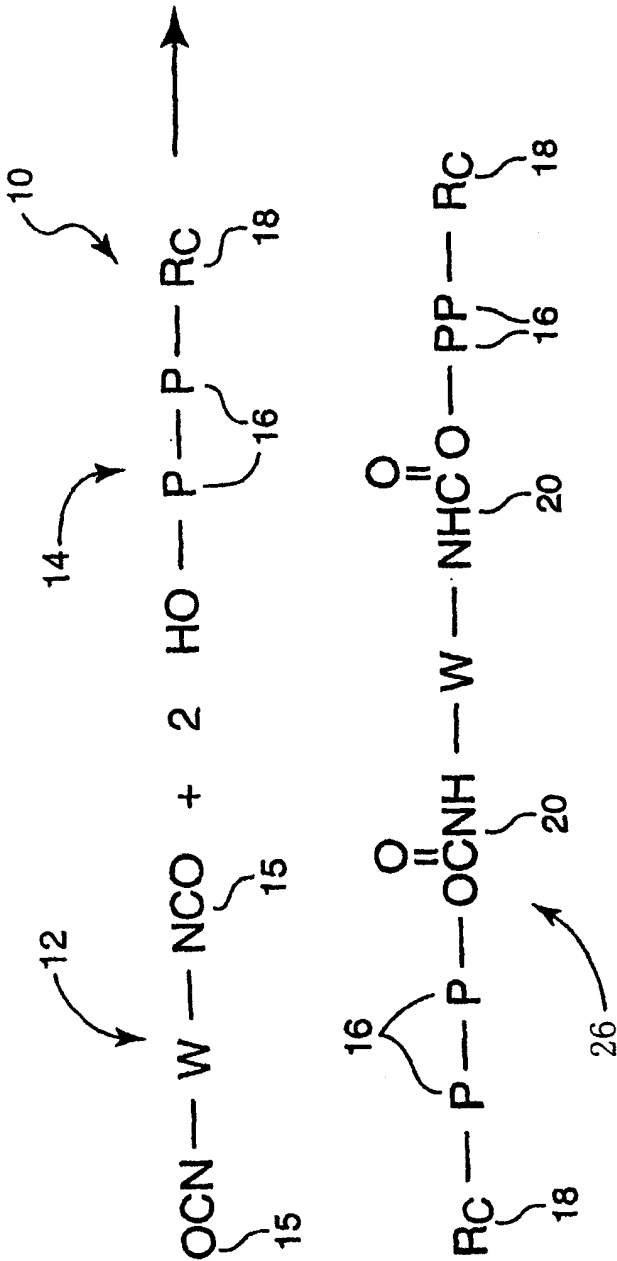


图 1a

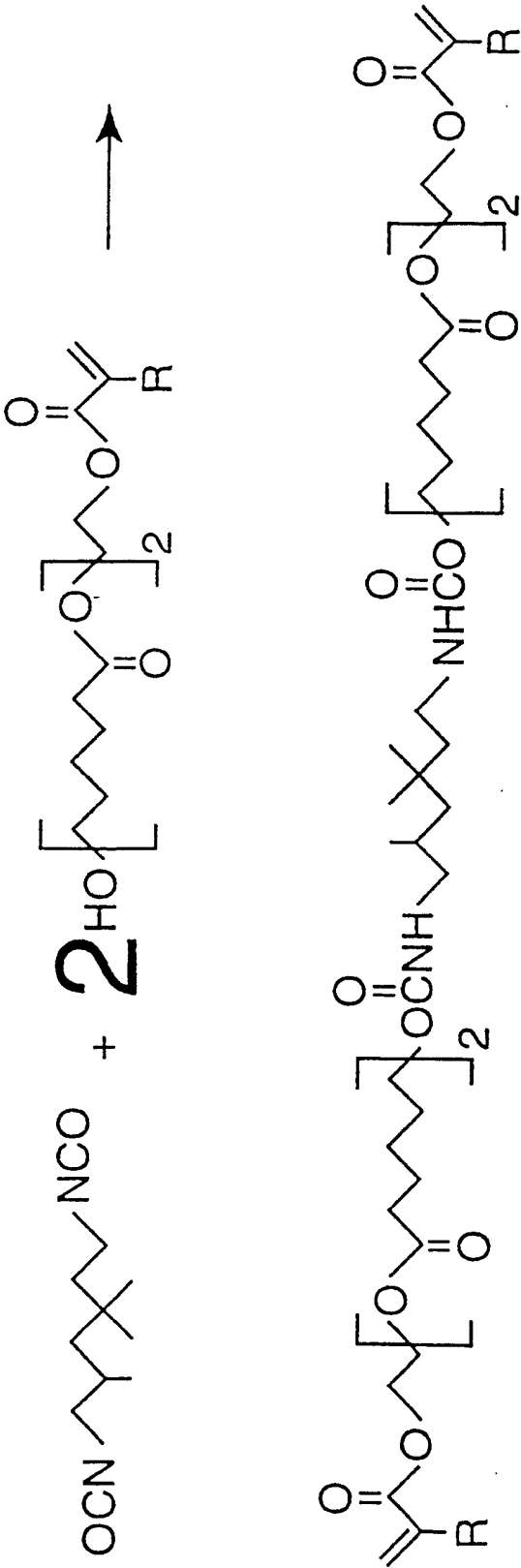


图 1b

