



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117042974 A

(43) 申请公布日 2023. 11. 10

(21) 申请号 202280023005.9

(22) 申请日 2022.02.16

(30) 优先权数据

63/149,943 2021.02.16 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.09.20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2022/016590 2022.02.16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/177987 EN 2022.08.25

(71) 申请人 塞浦里斯材料股份有限公司

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 马修·D·瑞安 瑞安·M·皮尔逊

特瑞·R·图拉达尔

亚力山大·赫斯 卢克·惠特森

(74) 专利代理机构 北京派特恩知识产权代理有限公司 11270

专利代理师 李雪 姚开丽

(51) Int.Cl.

B41J 2/32 (2006.01)

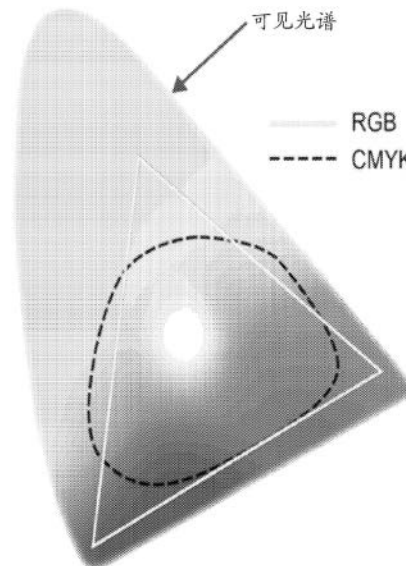
权利要求书3页 说明书20页 附图13页

(54) 发明名称

用于生产和使用光子晶体打印墨水溶液的系统及方法

(57) 摘要

用于或关于光子晶体形成的墨水溶液的生产和打印的系统和方法涉及嵌段聚合物混合物和任选的溶剂的使用,其中打印的墨水溶液的颜色可以通过单个或多个嵌段聚合物混合物(即预混合着色)或通过打印多层不同的单个或多个嵌段聚合物混合物(即打印后着色)来设置。该系统和方法所使用的组合物用作结构色(即光子晶体)前体,其中,在衬底上形成、装载、打印、和可选的打印后处理该墨水溶液用于提供具有反射着色特性的所期望的光子晶体打印对象。



1. 一种用于可打印的光子晶体形成的墨水溶液的组合物,包括:
至少一种嵌段共聚物;和
至少一种溶剂。
2. 根据权利要求1所述的系统,进一步包括至少一种辅助接着剂。
3. 根据权利要求2所述的系统,其中,所述至少一种溶剂包括反应性单体或低聚物。
4. 根据权利要求2所述的系统,其中,所述至少一种溶剂包括水。
5. 根据权利要求2所述的系统,其中,所述至少一种辅助接着剂包括交联官能团。
6. 根据权利要求3所述的系统,其中,所述至少一种辅助接着剂包括乙酸异丁酸蔗糖酯(SAIB-100)。
7. 根据权利要求3所述的系统,其中,所述至少一种辅助接着剂包括苯甲酸蔗糖酯。
8. 根据权利要求3所述的系统,进一步包括溶胀剂。
9. 根据权利要求8所述的系统,其中,所述溶胀剂包括交联官能团。
10. 根据权利要求3所述的系统,其中,所述组合物在添加所述至少一种溶剂之前具有组合的干燥状态,使得随着所述至少一种溶剂的添加,所述组合物成为功能性的可打印的光子晶体形成的墨水溶液。
11. 一种结构墨水的打印方法,包括:
在打印机系统处接收至少一个储液器的光子晶体形成的墨水,其中,
所述光子晶体墨水包括溶液,所述溶液打印到衬底上之后形成指定颜色的光子晶体膜;
装载墨水溶液,从而准备所述光子晶体形成的墨水以用于打印;和
打印所述墨水溶液,从而沉积第一层光子晶体膜。
12. 根据权利要求11所述的方法,其中,打印所述墨水溶液包括打印多次,从而沉积多层光子晶体膜。
13. 根据权利要求11所述的方法,进一步包括后处理所述光子晶体膜。
14. 根据权利要求13所述的方法,其中,后处理所述光子晶体膜包括在所述光子晶体膜上添加保护性透明涂层或罩光油。
15. 根据权利要求13所述的方法,其中,后处理所述光子晶体膜包括主动干燥或固化所述光子晶体膜。
16. 根据权利要求12所述的方法,其中:
接收至少一个储液器的光子晶体形成的墨水包括:接收至少两个储液器的光子晶体形成的墨水;和
装载墨水溶液包括:混合所述至少两个储液器的光子晶体形成的墨水,以获得打印前期望的颜色的墨水溶液;和
打印所述墨水溶液包括:沉积对应于所述打印前期望的颜色的第一层光子晶体膜。
17. 根据权利要求16所述的方法,其中:
所述至少两个储液器的光子晶体墨水包括两个储液器的光子晶体墨水:第一光子晶体墨水和第二光子晶体墨水;和
混合所述两个储液器的光子晶体墨水包括通过所述第一光子晶体墨水和所述第二光子晶体墨水的比率来设置所述打印前期望的颜色。

18. 根据权利要求16所述的方法, 其中,
所述至少两个储液器的光子晶体墨水包括三个储液器的光子晶体墨水:
对应红色墨水的第一光子晶体墨水,
对应绿色墨水的第二光子晶体墨水, 和
对应蓝色墨水的第三光子晶体墨水, 以及
混合所述三个储液器的光子晶体墨水包括: 通过所述第一光子晶体墨水、所述第二光子晶体墨水和所述第三光子晶体墨水的比率来设置所述打印前期望的颜色。

19. 根据权利要求11所述的方法, 对于打印后着色模式, 进一步包括:
接收至少一个储液器的光子晶体形成的墨水包括接收至少两个储液器的光子晶体形成的墨水;

确定打印后颜色, 包括计算产生所述打印后颜色所需的每种光子晶体墨水的量;
装载所述墨水溶液包括一次装载一种光子晶体形成的墨水; 和
打印所述墨水溶液包括用不同的光子墨水溶液在衬底上打印多次。

20. 根据权利要求19所述的方法, 对于加色打印后颜色, 其中, 所述在衬底上打印多次包括混合打印的墨水溶液, 使得干燥之后, 仅所述确定的打印后颜色的单层膜沉积在所述衬底上。

21. 根据权利要求20所述的方法, 其中,
所述至少两个储液器的光子晶体墨水包括三个储液器的光子晶体墨水:
对应红色墨水的第一光子晶体墨水,
对应绿色墨水的第二光子晶体墨水, 和
对应蓝色墨水的第三光子晶体墨水; 以及
打印所述墨水溶液, 包括:
打印计算量的所述第一光子晶体墨水,
打印计算量的所述第二光子晶体墨水,
打印计算量的所述第三光子晶体墨水, 以及
混合所述光子晶体墨水溶液。

22. 根据权利要求19所述的方法, 对于混合加色/减色打印后颜色, 其中, 用墨水溶液打印一次或多次包括, 对于打印多次, 每次打印用不同的光子墨水溶液或不同的减色墨水溶液打印一次或多次; 以及, 后处理所述光子晶体膜包括: 干燥所述光子晶体膜或干燥所述减色墨水膜, 使得完成之后, 对应于所述确定的打印后颜色的多层膜沉积在所述衬底上。

23. 根据权利要求22所述的方法, 其中,
所述至少两个储液器的光子晶体墨水包括四个储液器的光子晶体墨水:
对应红色墨水的第一光子晶体墨水,
对应绿色墨水的第二光子晶体墨水,
对应蓝色墨水的第三光子晶体墨水, 和
第四减色墨水溶液; 和
打印所述墨水溶液, 包括:
打印计算量的所述第一光子晶体墨水,
打印计算量的所述第二光子晶体墨水,

打印计算量的所述第三光子晶体墨水，
打印计算量的所述第四减色墨水；和
后处理所述光子晶体膜包括：
干燥所述第一光子晶体墨水层，
干燥所述第二光子晶体墨水层，
干燥所述第三光子晶体墨水层，和
干燥所述减色墨水层。

24. 一种结构墨水的打印系统，包括：

墨水储液器系统，所述墨水储液器系统包括至少第一墨水储液器，其中：
每个墨水储液器包含一种结构色溶液，和

所述第一墨水储液器包含第一结构色溶液，其中，所述第一结构色溶液包括第一不同的嵌段共聚物或嵌段共聚物的第一不同的共混物；

沉积系统，所述沉积系统能够将打印溶液沉积到衬底上，从而产生光子晶体沉积物；和

装载机构，所述装载机构连接到所述墨水储液器系统和所述沉积系统，接收到打印命令之后，所述装载机构通过将适当量的适当结构色溶液装载到所述沉积机构中来构建所述打印溶液。

用于生产和使用光子晶体打印墨水溶液的系统及方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求申请日为2021年2月16日、申请号为No.63/149,943的美国临时专利申请优先权,该申请通过引用整体并入本文。

技术领域

[0003] 本发明总体上涉及光子晶体的形成的领域,更具体地涉及一种用于产生和打印光子晶体形成的墨水溶液的新的和有用的系统和方法。

背景技术

[0004] 几千年来,颜色的形成,特别是新的使用颜色的产生,一直是一个发展的领域。虽然研究和开发一直在继续,但颜色形成然后应用/打印的技术主要集中在通过染料和颜料的开发来开发新的颜色。

[0005] 染料通常是从植物中提取的或合成生产的有机化合物(例如靛蓝或茜素)。染料提供了一种有用的着色,其可能是有毒或无毒的,并且种类有限。此外,对衬底(例如服装)打印/应用染料可能需要有毒的强有机溶剂。颜料是干燥的着色物质,通常是与溶剂混合的不溶性颗粒,通常来自煤焦油和石化产品。与染料相比,颜料提供了更广泛的颜色变化,但毒性更大。

[0006] 因此,染料和颜料受到许多限制。例如,染料和颜料受限于必须寻找和产生新化学物质来产生新颜色。例如,为了分别获得红色和蓝色的染料或颜料,必须合成两种不同的分子。许多染料和颜料具有潜在的毒性,这可能包括在产生和/或使用它们时的危险。采用染料或颜料着色的材料往往会随着时间的推移而褪色,因为染料或颜料会随着时间的推移而缓慢分散和/或降解(例如,产生颜色的发色团可能会降解)。此外,效应颜料(也称为干涉颜料)包括相对较大的颗粒,限制了它们在打印,特别是喷墨打印中的应用。

[0007] 结构色,特别是合成光子晶体的一部分,提供了染料和颜料的替代品,赋予对象增值的光学效果。光子晶体赋予的反射着色是由于材料的物理几何形状,而不是像传统染料那样的吸收带。因此,合成光子晶体提供了将材料产生的颜色与化学官能团分离的潜力,避免了对有毒和不稳定发色团的需要。

[0008] 因此,在颜色形成、反射材料形成和打印领域中需要一种更一致的颜色形成和打印方式,该方式是无毒的,不受限于产生或发现新发色团,具有独特的光学性能,并且不会随时间的推移而褪色。本发明提供了这种新的有用的系统和方法。

发明内容

[0009] 用于或关于光子晶体形成的墨水溶液的生产和打印的系统和方法可涉及嵌段聚合物混合物和溶剂的使用,其中打印的墨水溶液的颜色可以通过单个或多个嵌段聚合物混合物(即预混合着色)或通过打印多层不同的单个或多个嵌段聚合物混合物(即打印后着色)来设置。该系统和方法所使用的组合物用作结构色(即光子晶体)前体,其中,在衬底上

配制、装载、打印、和可选地打印后处理墨水溶液用于提供具有反射性能的所期望的光子晶体打印对象。

[0010] 该系统和方法可应用于需要反射墨水或涂料的任何领域或应用。需要高端着色的领域,例如化妆品、印刷品、体育用品、包装、安全标记和汽车,可能会发现该系统和方法特别有用。该系统和方法可用于任何着色和/或打印应用。该系统和方法特别适用于一般的喷墨打印,更具体地,适用于工业喷墨打印。该系统和方法还可用于其它类型的打印,包括但不限于:丝网打印、热打印、柔版打印和轮转凹版打印。

[0011] 该系统和方法可提供许多潜在的好处。与目前使用的颜料和染料相比,通过光子晶体形成的墨水产生的颜色的毒性明显更小。

[0012] 此外,涂有光子晶体形成的墨水的对象可与当前的回收工艺更兼容。

[0013] 此外,具有光子晶体形成的墨水的对象可具有独特的光学性能。

[0014] 此外,该系统和方法可提供简化的配方工作流程以从少量材料输入产生多种不同颜色的好处。

[0015] 此外,光子晶体形成的墨水可提供更“有抵抗力的”打印形式,与传统颜料和染料相比,其不易褪色。

[0016] 对于喷墨打印,该系统和方法可实现比当前使用的更高分子量的或“更大”的聚合物分子的打印。也就是说,刷状嵌段共聚物可提供较低的溶液粘度和剪切稀释性能,从而能够实现“较大”的聚合物的墨水喷射打印。

[0017] 与当前技术相比,该系统和方法可以提供更便宜的打印反射材料的方法。与现有产品相比,通过使用辅助接着剂(co-binder),该系统和方法可以以较低的成本提供显著更大体积的可打印的墨水溶液。

[0018] 该系统和方法可提供打印涵盖但不限于200nm-400nm波长的紫外反射涂料的方法。

[0019] 该系统和方法可提供打印涵盖但不限于400nm-750nm波长的可见光反射涂料的方法。

[0020] 该系统和方法可提供打印涵盖但不限于750nm-2000nm波长的红外反射涂料的方法。

[0021] 与现有技术相比,该系统和方法可以提供打印新的或扩增的色域的方法。通过加色混合的使用,该系统和方法可提供不能通过目前可用的颜料、染料以及通常通过应用减色混合理论来实现的颜色。

[0022] 此外,当与颜料和染料一起使用时,该系统和方法可提供增强。该系统和方法可通过将光子晶体形成的墨水与颜料和染料相结合,通过减色和加色混合理论的混合来产生色域,实现更宽范围的颜色,包括独特的颜色。

[0023] 该系统和方法可提供许多潜在的好处。该系统和方法不限于总是提供这些好处,并且仅作为可以如何使用该系统和方法的示例性代表来呈现。好处的列表并非详尽无遗,可能额外地存在或可替代地存在其他好处。

附图说明

[0024] 图1是典型实施的色域的图示。

- [0025] 图2是基准喷墨墨水溶液的曲线图。
- [0026] 图3是非最优喷墨墨水溶液的曲线图。
- [0027] 图4是次优液滴形成的图像。
- [0028] 图5是示例系统墨水溶液的配方。
- [0029] 图6是示例系统墨水溶液的粘弹性曲线图。
- [0030] 图7是含有辅助接着剂的示例系统墨水溶液的配方。
- [0031] 图8是示例系统墨水溶液的粘弹性曲线图。
- [0032] 图9是示例系统墨水溶液的成功液滴形成的图像。
- [0033] 图10是示例系统墨水溶液的成功液滴形成的图像。
- [0034] 图11是光子晶体打印输出的图像。
- [0035] 图12是形成结构上着色的打印对象的示例系统墨水溶液的配方。
- [0036] 图13是形成结构上着色的对象的示例自由基固化丝网打印溶液的配方。
- [0037] 图14是形成结构上着色的对象的示例阳离子固化丝网打印溶液的配方。
- [0038] 图15-图16是一些包括示例系统中的结构上着色的对象的光学测量值。
- [0039] 图17是打印系统的示意图。
- [0040] 图18是采用光子晶体形成的墨水溶液打印的方法的流程图。

具体实施方式

[0041] 以下对本发明的实施方式的描述不是为了将本发明限制于这些实施方式,而是为了使本领域技术人员能够制造和使用本发明。

[0042] 用于墨水溶液的组合物(系统1)

[0043] 用于可打印的光子晶体形成的墨水溶液的组合物包括:至少一种嵌段共聚物110和至少一种溶剂120。该组合物用作非颗粒打印物质溶液,沉积到衬底上之后该组合物形成反射结构(即,结构色)。也就是说,该组合物用作嵌段共聚物基溶液,优化和/或增强打印;其中,该组合物被“打印”之后,以“膜”的形式沉积到打印表面上,该表面具有适当指定的表面积、厚度、颜色和设计,这由打印方法和所期望的实施方式来确定。

[0044] 在优选的变型中,光子晶体结构在沉积的膜内具有相对周期性的微结构,该结构具有适合于所期望的颜色波长(或所期望的颜色波段)的平均周期性。该系统可能因实施方式而有很大变化(例如,由于打印方法的实施类型、实施的打印机、目标衬底和所期望的输出)。取决于实施方式,该溶液可附加地包括:助溶剂、辅助接着剂和溶胀剂,以及油漆、墨水或涂料添加剂,例如但不限于表面活性剂、湿润剂、交联剂、光引发剂、光敏剂、匀染剂、粘合促进剂、流变改性剂、增塑剂、稳定剂和任意量的其他添加剂。

[0045] 如本文所用,衬底是指组合物可以应用于其上的任何表面。取决于实施方式和墨水溶液的组成,适用的衬底可能有所不同。潜在衬底的实例可能包括:包装材料、体育用品、汽车表面、信用卡、表盘、鞋类、纸张、有机布、合成布、塑料、金属、墙壁等。

[0046] 作为墨水溶液的“着色”性能,墨水溶液组合物能够使不同颜色的墨水溶液的组合物产生不同的混合颜色。墨水溶液可以同时实现加色(例如,显示器的RGB着色)和减色(例如,打印机的CMYK着色)。作为加色的部分,不同颜色的墨水溶液可以混合,产生新的颜色的膜,其对应于光子晶体形成的墨水溶液的波长的平均。这种混合可以在组合物打印到衬底上之

前发生,或者可以作为打印工艺的一部分发生,其中墨水溶液在沉积到衬底上期间或之后混合。作为减色的部分,不同的墨水溶液可以与颜料或染料一起层叠,使得每个墨水溶液膜层吸收期望的色谱,留下剩余所需的颜色。

[0047] 此外,可以通过在衬底上沉积不同的墨水溶液,在各个沉积之间固化或干燥来进行颜色混合。通过该方法,考虑到颜色的标准基底(例如,RGB着色),除了基底颜色之外的颜色可以通过蓝色、绿色或红色组成层的顺序沉积来获得。

[0048] 在一些变型中,墨水组合物可用于点彩“着色”。也就是说,可以沉积不同颜色的小点,使得人眼在没有放大的情况下无法区分单个点。

[0049] 颜色值的测量可以使用L*a*b*颜色空间来完成。L*a*b*颜色空间或L*a*b*颜色模型(即,CIELAB颜色模型)是本领域技术人员已知的。L*a*b*颜色模型例如在DIN EN ISO/CIE 11664-4:20 20-03中是标准化的。L*a*b*-颜色空间中的每个可感知颜色由三维坐标系中的坐标{L*,a*,b*}内的特定颜色位置来描述。a*轴描述颜色的绿色或红色部分,负值代表绿色,正值代表红色。b*轴描述颜色的蓝色和黄色部分,负值表示蓝色,正值表示黄色。因此,较低的数字表示更蓝的颜色。L*轴垂直于该平面并且代表明度。L*C*h颜色模型类似于L*a*b*颜色模型,但使用圆柱坐标而不是直角坐标。在L*C*h颜色模型中,L*也表示明度,C*代表色度,h是色相角。色度C*的值是距明度轴(L*)的距离。通过使用柯尼卡美能达(Konica Minolta)CM5分光光度计来测量这些值。根据柯尼卡美能达CM5标准操作程序来进行样品的分析。

[0050] 如本文所用,颜色、打印颜色或设计的参考是指当其应用于衬底并干燥时,形成光子晶体(结构色)的墨水溶液,其中纳米或微米结构的材料(例如,通过自组装工艺)反射优选的打印颜色和/或设计。例如,绿色墨水溶液的参考是指干燥后留下反射绿光的光子晶体的墨水溶液。此外,取决于实施方式,绿色的“纯度”或色度也可以被操控。也就是说,取决于实施方式,绿色墨水溶液可以指干燥后留下仅反射绿光(即,在被观察为绿色的波长范围周围的窄波段的光反射)的光子晶体的墨水溶液,或者可以指主要反射绿光(即,在绿色周围具有峰值反射的宽波段的光反射)的墨水溶液。取决于实施方式,结构色墨水溶液可能干燥,留下具有任何期望的反射光谱的光子晶体结构。

[0051] 该系统能够构建反射光子晶体结构,该结构可以反射非常窄的波段或宽的波段。因此,类似于打印色,如本文所用,波长(或反射波长)通常指电磁波谱的波长波段。除非另有说明,术语波长(或术语颜色)的使用不以任何方式将本发明限制于可见光谱中的波长和/或窄的或宽的波长波段。

[0052] 在一种变型中,用于可打印的光子晶体形成的墨水溶液的组合物可包括:至少一种嵌段聚合物和至少一种溶剂。

[0053] 在另一种变型中,用于可打印的光子晶体形成的墨水溶液的组合物可包括:至少一种嵌段聚合物;至少一种溶剂;和至少一种溶胀聚合物。

[0054] 在另一种变型中,用于可打印的光子晶体形成的墨水溶液的组合物可包括:至少一种嵌段聚合物;至少一种溶剂;和至少一种辅助接着剂。

[0055] 在另一种变型中,用于可打印的光子晶体形成的墨水溶液的组合物可包括:至少一种嵌段聚合物;至少一种溶剂;至少一种溶胀聚合物;和至少一种辅助接着剂。

[0056] 在另一种变型中,用于可打印的光子晶体形成的墨水溶液的组合物可包括:至少

一种嵌段聚合物;至少一种溶剂;和至少一种辅助接着剂;其中该至少一种溶剂包括反应性单体或低聚物。

[0057] 在另一种变型中,用于可打印的光子晶体形成的墨水溶液的组合物可包括:至少一种嵌段聚合物;至少一种溶剂;和至少一种辅助接着剂;其中该至少一种溶剂包括水。

[0058] 在另一种变型中,用于可打印的光子晶体形成的墨水溶液的组合物可包括:至少一种嵌段聚合物;至少一种溶剂;和至少一种辅助接着剂,其中该至少一种辅助接着剂包括交联官能团。

[0059] 在另一种变型中,用于可打印的光子晶体形成的墨水溶液的组合物可包括:至少一种嵌段聚合物;至少一种溶剂;和至少一种辅助接着剂,其中该辅助接着剂包括乙酸异丁酸蔗糖酯(SAIB-100)。

[0060] 在另一种变型中,用于可打印的光子晶体形成的墨水溶液的组合物可包括:至少一种嵌段聚合物;至少一种溶剂;和至少一种辅助接着剂,其中该辅助接着剂包括纤维素酯树脂。

[0061] 在另一种变型中,用于可打印的光子晶体形成的墨水溶液的组合物可包括:至少一种嵌段聚合物;至少一种溶剂;和至少一种辅助接着剂,其中该辅助接着剂包括苯甲酸蔗糖酯。

[0062] 在另一种变型中,用于可打印的光子晶体形成的墨水溶液的组合物可包括:至少一种嵌段聚合物;至少一种溶剂;溶胀剂;和至少一种辅助接着剂,其中该至少一种辅助接着剂包括交联分子。

[0063] 在另一种变型中,用于可打印的光子晶体形成的墨水溶液的组合物可包括:至少一种嵌段聚合物;至少一种溶剂;至少一种辅助接着剂,其中该至少一种辅助接着剂包括交联分子;和溶胀剂,其中该溶胀剂包括交联官能团。

[0064] 在另一种变型中,用于可打印的光子晶体形成的墨水溶液的组合物可包括:至少一种嵌段聚合物;至少一种溶剂;和至少一种辅助接着剂,其中该至少一种辅助接着剂包括交联分子。该变型可进一步包括在添加至少一种溶剂之前的组合干燥状态,使得随着该至少一种溶剂的添加,该变型成为功能性可打印的光子晶体形成的墨水溶液。

[0065] 在另一种变型中,用于可打印的光子晶体形成的墨水溶液的组合物可包括:至少一种嵌段聚合物;至少一种溶剂;和至少一种辅助接着剂;其中墨水的粘度被调节以适用于喷墨打印,在25°C时为1cP-20cP。

[0066] 在另一种变型中,墨水的粘度被调节以适用于丝网打印,在25°C时为1000cP-10000cP。

[0067] 在另一种变型中,用于可打印的光子晶体形成的墨水溶液的组合物可包括:至少一种嵌段聚合物;至少一种溶剂;和至少一种辅助接着剂;其中墨水的粘度被调节以适用于柔版打印和凹版打印,在25°C时为10cP-300cP。

[0068] 在这些和所有的变型中,温度的修改会改变粘度。

[0069] 该系统可以包括至少一种嵌段共聚物110。嵌段共聚物110用作支架以形成有序的纳米或微结构,颜色由此产生。也就是说,嵌段共聚物110可以使墨水溶液自组织成光子晶体,即结构色。每种嵌段共聚物110包括按通过其反应性末端连接在一起的嵌段的排列(例如,线性、刷状、星形)的分子。每种嵌段共聚物110能够在纳米至微观长度尺度上形成不同

的有序相。每种嵌段共聚物可以对应于特定颜色和/或至少一种嵌段共聚物可以对应于具有多种嵌段共聚物的墨水溶液,使得它们一起对应于一种颜色。

[0070] 刷状嵌段共聚物和刷状嵌段共聚物相应的组分可以按照W02020/180427和US2021/0395463A1中描述的一般方式来制备。附加地或可替代地,可以结合其他方法来制备刷状嵌段共聚物。

[0071] 取决于实施方式,至少一种嵌段共聚物110可包括墨水溶液的至多80%重量。在一个实施方式中,嵌段共聚物110包括墨水溶液的约1%-10%。在另一个实施方式中,嵌段共聚物110包括墨水溶液的10%-20%。在另一个实施方式中,嵌段共聚物110包括墨水溶液的20%-30%。在另一个实施方式中,嵌段共聚物110包括墨水溶液的30%-40%。在另一个实施方式中,嵌段共聚物110包括墨水溶液的40%-50%。在另一个实施方式中,嵌段共聚物110包括墨水溶液的50%-60%。在另一个实施方式中,嵌段共聚物110包括墨水溶液的60%-70%。在另一个实施方式中,嵌段共聚物110包括墨水溶液的70%-80%。在另一个实施方式中,嵌段共聚物110包括墨水溶液的80-90%。

[0072] 至少一种嵌段共聚物110可包括实施方式所需的或所要求的任何类型的嵌段共聚物。嵌段共聚物110类型的实例包括:刷状嵌段共聚物、楔形嵌段共聚物、混合楔形共聚物、线性嵌段共聚物或任何其它类型的嵌段共聚物。取决于实施方式,所有嵌段聚合物可以是单一类型或不同类型的。例如,在一个实施方式中,至少一种嵌段共聚物110可包括两种刷状嵌段共聚物。在另一实施例中,至少一种嵌段共聚物110可包括两种刷状嵌段共聚物和楔形嵌段共聚物。在第三实施例中,至少一种刷状嵌段共聚物110包括单一嵌段共聚物,该单一嵌段共聚物包括刷状嵌段和线性嵌段。

[0073] 在一些变型中,至少一种嵌段共聚物110包括刷状嵌段共聚物(也称为具有瓶刷状聚合物架构的嵌段聚合物或接枝共聚物)。在一些实施方式中,刷状嵌段共聚物可以具有(例如,通过聚合物大分子单体和反应性稀释剂的共聚)调节的接枝密度。附加地或可替代地,至少一种嵌段共聚物可包括多种刷状嵌段共聚物。刷状嵌段共聚物可提供剪切稀释性能,即,与具有相似尺寸和/或相似分子量但没有刷状架构的聚合物的“典型”溶液相比,刷状嵌段共聚物的聚合物链缠结的缺乏可以产生粘度降低的溶液。

[0074] 具有不同接枝密度的刷状嵌段共聚物可以按照US2021/0395463A1和T.-P.Lin et al., JACS2017, 139(10), p.3896-3903的支持信息,以及T.-P.Lin et al., ACS Nano, 2017, 11(11), p.11632-11641的支持信息中描述的一般方式来制备。

[0075] 在一些刷状嵌段共聚物变型中,嵌段共聚物110可以利用高度可调的刷状嵌段共聚物。这些刷状嵌段共聚物可以具有多于一种的聚合物嵌段,其中,至少一种聚合物嵌段具有一种或多种预选的性能。例如,对于具有两个聚合物嵌段(第一聚合物嵌段和第二聚合物嵌段)的接枝共聚物的实施方式,第一聚合物嵌段可以具有预选的接枝密度、预选的接枝分布和/或预选的聚合度。第二聚合物嵌段可以具有或不具有预选的接枝密度、接枝分布和/或聚合度。第二聚合物嵌段(和可能用于更一般的实施方式的接枝共聚物的任何附加聚合物嵌段)可以与实施方式所需的相同或不同。在这种方式中,嵌段共聚物可以具有高度可调的和确定的性质;这反过来又有助于本发明的自组装结构和相关方法的高可调性和多功能性。

[0076] 在刷状嵌段共聚物的任意实施方式中,刷状嵌段共聚物可具有预选的接枝密度。

该预选的接枝密度可以是选自0.01到1.00(无单位比密度)的范围中的任何值。换句话说,稀释剂和大分子单体以及这些构建嵌段的量(浓度)可以是预选的,从而产生预选的接枝密度,该接枝密度是0.01至1.00范围内的任何值。也就是说,在本文公开的合成接枝共聚物的方法的任何实施方式中,接枝密度可以选自0.01至1.00的范围。例如,取决于实施方式,接枝密度可以选自0.01至0.32、0.32至0.34、0.34至0.49、0.49至0.51、0.51至0.65、0.65至0.68、0.68至0.75、或0.75至1.00的范围。

[0077] 在至少一种嵌段共聚物包括多种刷状嵌段共聚物的变型中,第一刷状嵌段共聚物可具有预选的第一接枝密度(如上也称为接枝密度)。此外,刷状嵌段共聚物,即第二刷状嵌段共聚物、第三刷状嵌段共聚物、……、第N刷状嵌段共聚物,因此可具有相应的预选接枝密度,即第二接枝密度、第三接枝密度、……、第N接枝密度。如前所述,接枝密度的变化也可发生在每个嵌段共聚物中,其中不同嵌段共聚物的不同嵌段可具有不同的性质(例如,不同的接枝密度)。在本文公开的刷状嵌段共聚物的方法的任何实施方式中,任何所述接枝密度(即,第一接枝密度至第N接枝密度)可选自0.01至1.00的范围。在本文公开的合成接枝共聚物的方法的任何实施方式中,任何所述接枝密度(即,第一接枝密度至第N接枝密度)可选自0.01至1.00的范围。在本文公开的合成接枝共聚物的方法的任何实施方式中,任何所述接枝密度(即,第一接枝密度至第N接枝密度)可选自0.01至0.32、0.32至0.34、0.34至0.49、0.49至0.51、0.51至0.65、0.65至0.68、0.68至0.75、或0.75至1.00的范围。

[0078] 聚合物分子量:数均分子量(Mn)和重均分子量(Mw);以及分子量分布:PDI(多分散性指数)可以通过凝胶渗透色谱法(GPC)使用差示折光(dRI)检测器和两个光散射(LS)检测器的组合来确定。LS检测器的使用能够分析聚合物样品的绝对分子量。所有样品使用的溶剂为四氢呋喃(THF),洗脱速率为1.0mL/min。将聚合物样品以2.5mg/mL-7.5mg/mL范围内的浓度完全溶解在HPLC级THF中,通过0.5 μ m针式过滤器,并通过自动进样器注射。多孔柱固定相由两个Malvern T600单孔柱组成,对聚苯乙烯的排阻限为2000000Da。分子量和PDI通过OMNISEC软件测定。

[0079] 一般来说,刷状嵌段共聚物样品包含分子量分布,其由PDI量化。PDI的修改可用于增加或减少含有刷状嵌段共聚物的沉积涂层的反射波长(最强反射的波长)的强度和/或 λ_{\max} 。在许多变型中,刷状嵌段共聚物的均匀性可以由生产条件控制。在刷状嵌段共聚物的一个变型中,接枝共聚物的多分散性指数可选自1.00至1.30的范围。在另一个变型中,接枝共聚物的多分散性指数可选自1.00至1.20的范围。在另一个变型中,接枝共聚物的多分散性指数可选自1.00至1.10的范围。

[0080] 在一些变型中,来自至少一种嵌段共聚物110的每个嵌段共聚物可以包括组织成光子晶体的分子结构。取决于实施方式,嵌段共聚物110可为结构提供支架,因此干燥后,将形成所期望的颜色组合物(即,形成反射所期望的波长的光的光子晶体)。在一个变型中,嵌段共聚物110包括单嵌段分子结构,其中该单嵌段溶液形成具有特定反射波长的光子晶体。可选地,嵌段共聚物110可具有多嵌段,其中该多嵌段溶液形成具有对应于每个嵌段的特定反射波长的光子晶体。在某些变型中,组合物在约200nm至约2000nm范围内的波长处表现出光子带隙(最大反射波长)。

[0081] 在其他变型中,组合物可在约200nm至400nm、400nm至750nm、750nm至1600nm范围内或这些范围中的两个或多个的任意组合的波长下表现出光子带隙。在其它变型中,至少

一种嵌段共聚物110包括两种或多种嵌段共聚物。例如,至少一种嵌段共聚物110包括两种嵌段共聚物(第一嵌段共聚物和第二嵌段共聚物)的混合物,其中嵌段共聚物混合物溶液通过混合物溶液形成特定颜色的光子晶体。通过使用两种或多种嵌段共聚物110,可以通过改变相对于第二嵌段共聚物的浓度的第一嵌段共聚物的相对浓度来产生颜色光谱。也就是说,仅包括第一嵌段共聚物110的墨水溶液可提供第一颜色;并且仅包括第二嵌段共聚物的墨水溶液可提供第二颜色。包括不同比率的第一嵌段共聚物110和第二嵌段共聚物的墨水溶液可具有在第一颜色和第二颜色之间的颜色光谱中的任何颜色,这取决于第一嵌段共聚物的量与第二嵌段共聚物的量的比率。

[0082] 在一些变型中,至少一种嵌段共聚物110可包括三种或更多种嵌段共聚物。以与两种嵌段共聚物相同的方式,每种嵌段共聚物的相对比率可以确定墨水溶液的颜色和其他性能。多种嵌段共聚物110的混合物可用于产生任何范围的颜色,其具有不同的反射率、色度、不透明度和亮度。

[0083] 在一个变型中,系统可包括多种光子晶体形成的墨水溶液,其中每种墨水溶液包括至少一种嵌段共聚物110。在该变型中,每种墨水溶液(基于其相应的嵌段共聚物混合物)可对应于特定的颜色。然后通过加色法,(例如,通过将不同浓度的不同墨水溶液打印在彼此之上)来混合或叠加产生不同的颜色。例如,系统可包括对应于第一颜色(例如,红色)的第一墨水溶液、对应于第二颜色(例如,绿色)的第二墨水溶液和对应于第三颜色(例如,蓝色)的第三墨水溶液。如图1所示,通过将不同浓度的三种墨水溶液层叠,可以获得RGB色域中的颜色。以类似的方式,可以获得任何一般的加色色域。

[0084] 墨水溶液可以包括溶剂120。溶剂用于帮助保持其他墨水溶液组分的溶解度。在许多变型中,该系统可附加地包括多种溶剂120,即助溶剂,其中溶剂/助溶剂可以为墨水溶液提供额外所期望的性能。取决于实施方式,可以使用多种溶剂来提供实施所需要的所期望的性能。例如:溶剂120能够改变溶液的涂料性能,提供与打印机兼容的较慢或较快干燥的范围,优化喷墨的打印/喷射,帮助改变墨水溶液粘度,和/或改变打印介质上的墨水溶液干燥速率。取决于实施方式,溶剂120本身可以是反应性组分。也就是说,在一些变型中,溶剂120可以包括反应性组分,例如:丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体或低聚物,或环氧单体或低聚物,或其中的任何组合。在一个变型中,溶剂120包括反应性单体或低聚物。可选的,溶剂可以包括其他反应性组分。反应性组分溶剂120对于UV可固化墨水组合物的使用可能是必要的。溶剂120可以包括水或对本领域技术人员而言任何适合的常规有机溶剂,并且可以用作墨水溶液配方中的有机溶剂或助溶剂。术语“有机溶剂”是本领域技术人员已知的,特别来自1999年3月11日的理事会指令1999/13/EC。这种有机溶剂的实例包括杂环、脂肪族、或芳香族烃或它们的部分氟化变体,例如4-氯三氟甲苯;一元醇或多元醇,特别是甲醇和/或乙醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-丙氧基-2-丙醇、苯甲醇、乳酸丁酯;醚;酯,例如乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯;酮,例如丙酮、环己酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、异佛尔酮;和酰胺,例如N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺;甲苯;二甲苯;丁醇;乙基乙二醇和丁基乙二醇以及它们的乙酸酯;乙基乙二醇和丁基乙二醇以及它们的乙醚酯;丁基乙二醇;二甘醇二甲醚;或它们的混合物。

[0085] 在一些变型中,系统可以包括至少一种溶胀剂。至少一种溶胀剂可包括墨水组合物的至多70%。至少一种溶胀剂可用于调节溶液粘度(例如,将粘度调节2-4个数量级)和/

或改变涂料颜色。在一些变型中,溶胀剂可以包括线性聚合物。线性聚合物溶胀剂的实例可以包括:任选取代的脂肪族聚酯、聚(氨基酸)、共聚(醚-酯)、聚亚烷基草酸酯、聚酰胺、聚(亚氨基碳酸酯)、聚原酸酯、聚氧酯(polyoxaester)、聚氨基酯(polyamidoester)、含胺基的聚氧酯、聚(酸酐)、聚磷腈(polyphosphazenes)、聚硅氧烷、聚乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚(四氟乙烯)、聚碳酸酯、聚丙烯、聚乳酸(PLA)、聚乙醇酸(PGA)、聚己内酯(PCL)、聚(丙交酯-乙交酯)共聚物(PLGA)、聚二噁烷酮(PDO)、三亚甲基碳酸酯(TMC)、聚乙二醇(PEG)、聚氨基酯、聚丙烯腈、聚苯胺、聚乙烯基咪唑、聚氯乙烯、聚氟乙烯、聚乙烯基咪唑、聚乙烯醇、聚苯乙烯和聚(乙烯基苯酚)、脂肪族聚酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚苯乙烯、氯磺化聚烯烃(chlorosulphonated poly-olefins),及它们的共聚物。附加地或可替代地,上述的嵌段或非线性聚合物结构可用作溶胀剂(例如星形、树枝状、环状)。

[0086] 在一些变型中,溶胀剂可以包括具有能够自交联或与其它分子或化合物交联的改性的上述聚合物。

[0087] 在一些变型中,系统可以包括至少一种辅助接着剂组分(也称为填料)。辅助接着剂可以提供多种功能。辅助接着剂的功能可以包括降低溶液粘度、提高溶液粘度、改善作为涂料的墨水溶液的机械性能、改善涂料耐久性、降低涂料的玻璃化转变温度、提高涂料的玻璃化转变温度、改善在温度循环的情况下的涂料性能、提供涂料的防水性、提供涂料的抗湿性、改善墨水溶液在衬底上的润湿性、改善涂料在衬底上的粘附性、通过改善色度来改善涂料的光学性能、通过降低雾度来改善涂料的光学性能。一般来说,辅助接着剂可以包括任何不是刷状嵌段共聚物或溶胀聚合物的非挥发性材料。辅助接着剂可以是反应性的或非反应性的。在实施反应性辅助接着剂的变型中,辅助接着剂可以提供交联、粘附或其他“结合”性能。取决于实施方式,辅助接着剂可能包括组合物中的少数或多数比例。辅助接着剂可以包括聚合物树脂,该聚合物树脂包括聚苯乙烯、聚酯、聚烯烃、聚乙烯醚、聚醚、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酰胺、聚甲基丙烯酰胺、聚氨酯、聚硅氧烷、聚酰胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚氯乙烯、三聚氰胺树脂、酚醛树脂、尿素树脂、醇酸树脂、环氧树脂、聚醚酮、聚苯硫醚、聚乙烯醇,和/或它们的共聚物,和/或它们的丙烯酸酯/甲基丙烯酸酯官能化变体,和/或它们的环氧官能化变体。辅助接着剂可以包括纤维素酯树脂或蔗糖酯化合物。辅助接着剂140可包括溶液的至多70%。在一些变型中,辅助接着剂可以包括醋酸丁酸纤维素树脂。在一些变型中,辅助接着剂包括乙酸异丁酸蔗糖酯(SAIB-100)。在一些变型中,辅助接着剂包括苯甲酸蔗糖酯。

[0088] 在一些变型中,墨水溶液可以包括一种或多种稳定剂。稳定剂用于提高墨水溶液的稳定性,即提高溶液寿命和/或溶液溶解度。稳定剂也可以用于提高涂料稳定性。稳定剂类型的实例包括:紫外线吸收剂(如苯并三唑)、受阻胺光稳定剂(HALS)、抗氧化剂和硫增效剂。

[0089] 在一些变型中,可以引入交联官能团。取决于变型,交联官能团可以与辅助接着剂和/或溶胀剂结合。在一些变型中,合适的交联官能团可以包含一个或多个烯基双键。它们可以是高分子量(低聚)或低分子量(单体)的。具有双键的单体的实例是烷基或羟烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯或丙烯酸2-羟乙酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸四氢化糠酯、甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸乙酯。具有两个或多个双键的单体的实例是乙二醇二丙烯酸酯、丙二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二

丙烯酸酯、己二醇二丙烯酸酯或双酚A二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯或四丙烯酸酯、二乙烯基苯、琥珀酸二乙烯酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、磷酸三烯丙酯、异氰尿酸三烯丙酯或三(2-丙烯酰乙基)异氰尿酸酯。高分子量(低聚)聚不饱和化合物的实例是丙烯酸化的环氧树脂、聚氨酯、聚醚和聚酯,它们被丙烯酸化或含有乙烯基醚或环氧基团。不饱和低聚物的其他实例是不饱和聚酯树脂,其主要由马来酸、邻苯二甲酸和一种或多种二醇制备,分子量为约500Da至3000Da。在一些变型中,合适的交联官能团可以包含一个或多个环氧单元。优选地,该组分是脂肪环族环氧化合物,和/或它可以是缩水甘油醚化合物。脂肪环族环氧化合物可以是含环烷烃氧化物的化合物,该化合物是通过氧化剂去环氧化含环烷烃的化合物而获得的。含环烷烃氧化物的化合物的环烷烃可以是环己烯或环戊烯。缩水甘油醚化合物可以是二缩水甘油或聚缩水甘油;由脂肪族多元醇或其烯化氧加合物与环氧氯丙烷反应得到的醚。多元醇的实例包括亚烷基二醇,例如乙二醇、丙二醇和1,6-己二醇。在一些变型中,合适的交联官能团可以含有氧杂环丁烷或多元醇。在一些变型中,合适的交联官能团可以包含一种或多种乙烯基醚化合物。实例包括二乙烯基醚或三乙烯基醚化合物,例如乙二醇二乙烯基醚、二甘醇二乙烯基醚、三甘醇二乙烯基醚、丙二醇二乙烯基醚、二丙二醇二乙烯基醚、丁二醇二乙烯基醚、己二醇二乙烯基醚、环己烷二甲醇二乙烯基醚和三羟甲基丙烷三乙烯基醚。

[0090] 墨水溶液可以包含一种或多种光引发剂。磷氧化物是众所周知的用于含烯不饱和化合物的光聚合的光引发剂。磷氧化物化合物的市售产品的实例包括IRGACURE 819(BASF SE)和DAROCUR TPO(BASF SE)。α-羟基酮化合物也是潜在的光引发剂。α-羟基酮化合物的市售产品的实例包括ESACURE KIP 150(来自DKSH Management有限公司)、IRGACURE 127(BASF SE)、IRGACURE 2959(BASF SE)和IRGACURE 184(BASF SE)。

[0091] 墨水溶液还可以包括光敏剂。这种光敏剂被适当地设置为吸收来自光源的辐射,并便于将能量转移到光引发剂。光敏剂可以包括蒽、芘、咪唑、噻吩、吩噻吩或噻吨基团。

[0092] 在一些变型中,该组合物可以进一步包括衬底,其中可打印的光子晶体墨水溶液应用于衬底。也就是说,该组合物可以包括可打印的光子晶体墨水溶液,其包括至少一种嵌段聚合物、至少一种溶剂、和至少一种辅助接着剂;和衬底。可打印的光子晶体墨水溶液在衬底上形成结构色膜。取决于实施方式,如上所述,可打印的光子晶体墨水溶液可以包括额外的助溶剂、溶胀剂以及油漆、墨水和涂料添加剂。衬底可以包括任何适当的表面或多孔材料,通过应用可打印的光子晶体墨水溶液,能够在衬底上或通过衬底(对于多孔材料)形成着色的膜表面。取决于实施方式,衬底可以包括有机或无机材料。衬底的实例包括:皮肤、有机组织、有机织物、合成纤维、木材、金属、水泥、塑料、石头、石膏、墙壁和膜皮。

[0093] 如上所述,系统可具有许多墨水组合物的变型。在本文中,提出了多个用于喷墨打印的示例墨水组合物系统。除了上面提到的墨水溶液组分,为了成功的喷墨打印,优选地,还必须达到一定的流变条件。如图2的基准墨水溶液实施例所示,粘度优选地随着振荡频率的增加而均匀或减小(黑色曲线),弹性模量和粘性模量随着频率的增加而增加,其中弹性模量持续低于粘性模量(红色曲线)。相比之下,用于喷墨打印的另一种不成功的流变学,如图3所示,在较高的打印频率下,弹性模量相较于粘性模量占主导地位。此外,成功的墨水溶液还要求适当的喷墨条件(例如,温度和喷墨频率)。如图4所示,显示了几次失败的喷墨液滴形成尝试。

[0094] 在喷墨墨水溶液的第一变型中,如图5所示,溶液包括至少一种嵌段共聚物、至少一种溶胀剂和溶剂。至少一种溶胀剂包括聚乳酸(PLA)和聚苯乙烯(PS),并且溶剂包括4-氯三氟甲苯。至少一种嵌段共聚物可以是任何嵌段共聚物和/或嵌段共聚物的组合(例如,打印成所期望的颜色的嵌段共聚物的组合)。

[0095] 在一个实施例(A1)中,至少一种嵌段共聚物浓度为约5%-10%,PLA浓度为约1.0%-7.5%,PS浓度为约1.0%-7.5%,4-氯三氟甲苯包括溶液的约82%-92%。

[0096] 在第二实施例(A2)中,至少一种嵌段共聚物浓度为约5%-10%,PLA浓度为约2.5%-7.5%,PS浓度为约2.5%-7.5%,4-氯三氟甲苯包括溶液的约79.5%-89.5%。

[0097] 在第三实施例(A3)中,至少一种嵌段共聚物浓度为约5%-10%,PLA浓度为约2.5%-7.5%,PS浓度为约2.5%-7.5%,4-氯三氟甲苯包括溶液的约79%-89%。

[0098] 在第四实施例(A4)中,至少一种嵌段共聚物浓度为约5%-10%,PLA浓度为约1.0%-7.5%,PS浓度为约1.0%-7.5%,4-氯三氟甲苯包括溶液的约80%-90%。

[0099] 如图6所示,第一变型的这四个实施例(即A1、A2、A3和A4)满足下列标准:随频率的函数,粘度均匀或递减,以及弹性模量和粘性模量递增。此外,粘性模量持续大于弹性模量。

[0100] 在喷墨墨水溶液的第二变型中,如图7所示,溶液包括至少一种嵌段共聚物、至少一种溶胀剂、至少一种辅助接着剂和溶剂。至少一种溶胀剂包括聚乳酸(PLA)和聚苯乙烯(PS)。至少一种辅助接着剂包括SAIB-100。溶剂包括4-氯三氟甲苯。至少一种嵌段共聚物可以是任何嵌段共聚物和/或嵌段共聚物的组合(例如,打印成所期望的颜色的刷状嵌段共聚物的组合)。

[0101] 在第二变型的一个实施例(B1)中,至少一种嵌段共聚物浓度为约5%-10%,PLA浓度为约2.5%-7.5%,PS浓度为约2.5%-7.5%,SAIB-100为约1%-5%,4-氯三氟甲苯溶剂包括溶液的约75%-85%。

[0102] 在第二变型的第二实施例(B2)中,溶液进一步包括乙酸丁酯助溶剂。在第二实施例中,至少一种嵌段共聚物浓度为约2.5%-7.5%,PLA浓度为约1%-5%,PS浓度为约1%-5%,SAIB-100为约1%-5%,乙酸丁酯助溶剂为溶液的约35%-45%,以及4-氯三氟甲苯溶剂为溶液的约45%-55%。

[0103] 在第二变型的第三实施例(B4)中,除了乙酸丁酯助溶剂和4-氯三氟甲苯溶剂之外,溶液还包括乙二醇二乙酸酯助溶剂。在第三实施例中,至少一种嵌段共聚物浓度为约2.5%-7.5%,PLA浓度为约1%-5%,PS浓度为约1%-5%,SAIB-100为约1%-5%,乙酸丁酯助溶剂为溶液的约10%-20%,EDGA助溶剂为溶液的约15%-25%,4-氯三氟甲苯溶剂为溶液的约45%-55%。

[0104] 在第二变型的第四实施例(D3)中,至少一种嵌段共聚物浓度为约2.5%-7.5%,PLA浓度为约1%-5%,PS浓度为约1%-5%,SAIB-100为约1%-5%,乙酸丁酯共溶剂为溶液的约2.1%-12.5%,EDGA助溶剂为溶液的约30.7%-40.7%,4-氯三氟甲苯溶剂为溶液的约42.5%-52.5%。

[0105] 如图8所示,对于第二变型的第三实施例,B4满足成功墨水喷射的标准。如图9所示,可以用B4墨水溶液实现成功喷射,其中,喷射在25C打印上进行,喷射频率为2kHz。如图10所示,对于第二变型的第四实施例,也可以用D3墨水溶液实现成功喷射,其中,喷射以22V的驱动电压和4.1m/s的下降速度进行。图11显示了使用D3墨水溶液和适当的打印参数的打

印样品。

[0106] 在喷墨溶液的第三变型中,如图12所示,溶液包括至少一种嵌段共聚物、至少一种溶胀剂、至少一种辅助接着剂和至少一种溶剂。至少一种溶胀剂包括聚乳酸(PLA)和聚苯乙烯(PS)。至少一种辅助接着剂包括SAIB-100或苯甲酸蔗糖酯。至少一种溶剂包括3-乙氧基丙酸乙酯和乙二醇二乙酸酯。

[0107] 在第三变型的一个实施例(E1)中,至少一种嵌段共聚物(BBCP4)浓度为约2.5%-7.5%,PLA浓度为约1%-4%,PS浓度为约1%-4%,SAIB-100为约1%-4%,3-乙氧基丙酸乙酯助溶剂为溶液的约60%-85%,乙二醇二乙酸酯助溶剂为溶液的约5%-10%。

[0108] 在第三变型的第二实施例(E2)中,至少一种嵌段共聚物(BBCP5)浓度为约2.5%-7.5%,PLA浓度为约1%-4%,PS浓度为约1%-4%,SAIB-100为约1%-4%,3-乙氧基丙酸乙酯助溶剂为溶液的约60%-85%,乙二醇二乙酸酯助溶剂为溶液的约5%-10%。

[0109] 在第三变型的第三实施例(E3)中,至少一种嵌段共聚物(BBCP4)浓度为约2.5%-7.5%,PLA浓度为约1%-4%,PS浓度为约1%-4%,苯甲酸蔗糖酯为约1%-4%,3-乙氧基丙酸乙酯助溶剂为溶液的约60%-85%,乙二醇二乙酸酯助溶剂为溶液的约5%-10%。

[0110] 在第三变型的第四实施例(E4)中,至少一种嵌段共聚物(BBCP6)浓度为约2.5%-7.5%,PLA浓度为约1%-4%,PS浓度为约1%-4%,苯甲酸蔗糖酯为约1%-4%,3-乙氧基丙酸乙酯助溶剂为溶液的约60%-85%,乙二醇二乙酸酯助溶剂为溶液的约5%-10%。

[0111] 在自由基固化丝网打印溶液的变型(F1)中,如图13所示,溶液包括至少一种嵌段共聚物、至少一种反应性辅助接着剂、至少一种反应性溶剂和至少一种光引发剂。至少一种嵌段共聚物包括BBCP5。反应性溶剂包括丙烯酸四氢化糠酯。反应性辅助接着剂包括脂肪族三丙烯酸酯低聚物,Sartomer CN133。光引发剂是二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦。

[0112] 在阳离子固化丝网打印溶液的变型(G1)中,如图14所示,溶液包括至少一种嵌段共聚物、至少一种溶剂、至少一种反应性辅助接着剂、至少一种添加剂、至少一种光引发剂和至少一种光敏剂。至少一种嵌段共聚物为BBCP5。溶剂为乙酸丁酯。至少一种反应性辅助接着剂为双官能脂肪环族环氧化物,Lambson UviCure S105。至少一种添加剂为单官能氧杂环丁烷,Lambson UviCure S140。至少一种光引发剂为碘鎓六氟磷酸盐族的阳离子光引发剂,Lambson SpeedCure 938。至少一种光敏剂为噻吨酮,Lambson SpeedCure CPTX。

[0113] 如前所述,墨水溶液中包括的至少一种嵌段共聚物可以是实施方式特异性的,并且可以根据所期望的而变化。本文介绍了几种刷状嵌段共聚物样品,它们可以单独使用、一起使用或作为至少一种嵌段共聚物的不同混合物的一部分使用。刷状嵌段共聚物实施例的数均分子量(Mn)可以在400kDa至4000kDa的范围内,更优选地在500kDa至3000kDa的范围内,甚至更优选地在600kDa至2500kDa的范围内。刷状嵌段共聚物第一实施例(BBCP1)可以具有1072kDa的Mn和1890kDa的重均分子量(Mw),其多分散性指数(PDI)为1.126。刷状嵌段共聚物第二实施例(BBCP2)可以具有799.4kDa的数均分子量(Mn)和850.9kDa的重均分子量(Mw),其多分散性指数(PDI)为1.064。刷状嵌段共聚物第三实施例(BBCP3)可以具有1072kDa的数均分子量(Mn)和1180kDa的重均分子量(Mw),其多分散性指数(PDI)为1.101。刷状嵌段共聚物第四实施例(BBCP4)可以具有541.0kDa的数均分子量(Mn)和585.1kDa的重均分子量(Mw),其多分散性指数(PDI)为1.082。刷状嵌段共聚物第五实施例(BBCP5)可以具有2088kDa的数均分子量(Mn)和2236kDa的重均分子量(Mw),其多分散性指数(PDI)为

1.071。刷状嵌段共聚物第六实施例(BBCP6)可以具有1287kDa的数均分子量(Mn)和1396kDa的重均分子量(Mw),其多分散性指数(PDI)为1.085。含有BBCP的配方优选地形成波长范围为200nm至1600nm的反射涂料。根据实施方式所期望的,这些刷状嵌段共聚物样品可以作为先前描述的墨水溶液实施例的一部分并入。刷状嵌段共聚物样品可以作为单一刷状嵌段共聚物并入墨水溶液,也可以作为两种或两种以上刷状嵌段共聚物的混合物并入墨水溶液,其中刷状嵌段共聚物之间的比率可以设置墨水溶液颜色。这些样品实施例的实施方式如图5、6、12、13、和14所示。例如,在A1的实施方式中,至少一种嵌段共聚物包括BBCP1。在A2的实施方式的一个实施例中,至少一种嵌段共聚物包括BBCP1。在A3的实施方式的一个实施例中,至少一种嵌段共聚物包括BBCP2。在A4的实施方式的一个实施例中,至少一种嵌段共聚物包括所需比率的BBCP1和BBCP2。

[0114] 例如,在B1的实施方式的一个实施例中,至少一种嵌段共聚物包括BBCP3。在B2的实施方式的一个实施例中,至少一种嵌段共聚物包括BBCP3。在B4的实施方式的一个实施例中,至少一种嵌段共聚物包括BBCP3。在D3的实施方式的一个实施例中,至少一种嵌段共聚物包括BBCP3。在E1的实施方式的一个实施例中,至少一种嵌段共聚物包括BBCP4。在E2的实施方式的一个实施例中,至少一种嵌段共聚物包括BBCP5。在E4的实施方式的一个实施例中,至少一种嵌段共聚物包括BBCP6。图15给出了每种配方的光学样品,其中每个样品使用喷墨打印产生,每个样品以二进制打印模式在1kHz频率下打印60次。

[0115] 在F1的实施方式的一个实施例中,至少一种嵌段共聚物包括BBCP5。在G1的实施方式的一个实施例中,至少一种嵌段共聚物也包括BBCP5。图16给出了每种配方的光学样品,其中每种样品使用丝网打印产生。

[0116] 打印系统

[0117] 如图17所示,用于结构墨水的打印系统包括:墨水储液器系统210,沉积系统120,和装载机械130。该墨水储液器系统210包括至少第一墨水储液器,其中每个墨水储液器包含结构墨水溶液,并且第一墨水储液器包含第一结构色溶液,其中第一结构色溶液包括第一不同的嵌段共聚物,或者嵌段共聚物的第一不同的共混物。该沉积系统120能够将打印溶液沉积到衬底上,从而产生光子晶体沉积。该装载机械130被连接到墨水储液器系统和沉积系统,其在接收到打印命令后,通过将适当量的适当结构色溶液装载到沉积机械中来构建打印溶液。该系统能够实现结构色打印。也就是说,该系统存储、制备并且打印结构色设计到衬底上。

[0118] 打印系统可以结合并利用任何结构色可打印的墨水溶液,或任何结构色可打印的墨水溶液和另一种类型的颜色溶液(例如,颜料或染料)的组合,但可以特别适用于与本文所述的墨水组合物一起使用。此外,该系统可以是任何当前可用的打印系统和/或打印方法的一部分,其中这个打印系统提供了使用结构墨水以打印的组件。虽然本文将重点关注该打印系统结合墨水喷墨打印,该系统一般可用于任何适当的用于打印的系统和方法。可以与该系统结合的其他打印技术/系统的实例包括:喷墨打印、胶印、柔版打印、丝网打印、轮转凹版打印等。

[0119] 在打印系统的一些变型中,包括的打印机组件是喷墨打印机组件。包括的打印机组件的实例是:喷墨井、喷墨打印头、预混合流体系统和/或加热元件。

[0120] 如本文所用,衬底是指适合接受打印溶液的任何对象、材料和/或表面。其中打印

溶液被“打印”到衬底上之后,打印溶液干燥成膜,该膜包括周期性光子晶体结构。取决于打印类型、所期望的衬底和所期望的实施方式,系统组件可包括变化以改善在衬底上的打印。适当的衬底可能取决于具体的结构色溶液配方。可能的衬底的实例包括:纸张、金属、木材、织物(有机或合成)、石头、塑料、生物衬底(例如人类皮肤)。

[0121] 系统可以包括墨水储液器系统110。墨水储液器系统110用于存储结构色溶液,并保持溶液易于使用。墨水储液器系统110包括至少第一墨水储液器(也称为第一墨水储液器),其中第一墨水储液器存储第一结构色溶液。

[0122] 单个墨水储液器系统可能适合于仅进行单色打印的实施方式。对于使用多色打印的变型,可以使用两个墨水储液器。系统可能具有任意数量的墨水储液器,其中每个墨水储液器包含一种不同的结构色溶液。也就是说,通常,对于N个储液器系统,第一墨水储液器包含第一结构色溶液,第二墨水储液器包含第二结构色溶液,可以包括额外的墨水储液器,使得第N个墨水储液器包含第N种结构色溶液。

[0123] 例如,对于2个储液器的系统,第一储液器可以包含第一结构色溶液(例如,红色),第二储液器可以包含第二结构色溶液(例如,蓝色)。对于3个储液器的系统的实施例,第一储液器可以包含第一结构色溶液(例如,红色),第二储液器可以包含第二结构色溶液(例如,绿色),并且第三储液器可以包含第三结构色溶液(例如,蓝色)。对于4个储液器的系统的实施例,第一储液器可以包含第一结构色溶液(例如,红色),第二储液器可以包含第二结构色溶液(例如,绿色),第三储液器可以包含第三结构色溶液(例如,蓝色),以及第四储液器可以包含第四非结构色溶液(例如,黑色染料或颜料)。

[0124] 在一些喷墨实施方式中,储液器系统110可以包括喷墨井,其中墨水储液器是喷墨井。喷墨井可用于存储墨水溶液。在一些变型中,喷墨井可以包括多井,即具有多个储存室的井。多井的每个井可以存储不同的墨水溶液。不同的墨水溶液可以混合以形成不同颜色的溶液。多井还可实现不同墨水溶液的混合。在墨水溶液用作预混合打印机实施方式的一部分的变型中,打印机组件可以包括流体系统或其他合适的墨水混合机械,使得打印机组件能够在打印之前(例如,在将混合的墨水喷射出喷墨打印头之前)混合不同浓度的不同墨水溶液以产生颜色光谱。在打印后混合的实施方式中(例如,对于加色或混合加色/减色的实施方式,其中多层不同的墨水溶液颜色层叠在彼此之上),多井能够存储墨水溶液并且(例如,通过喷墨打印头)最终分散墨水溶液。

[0125] 储液器系统还可包括组件或性能,以帮助维持和稳定结构色溶液。可以作为储液器系统的一部分或在每个墨水储液器内包括的组件的实例包括:加热元件(例如,用于加热储存以改善粘度)和混合元件(例如,防止结构色溶液分离、沉降等)。

[0126] 系统可以包括沉积系统220。沉积系统220用于将打印溶液“打印”到衬底上。取决于实施方式,当打印溶液被沉积到衬底上时,沉积系统220可以设置打印的速度、厚度和设计。

[0127] 取决于实施方式,沉积系统220可一次性在衬底上打印完整的设计(项目,颜色等)。可选地,沉积系统可以多次“经”过衬底,其中每次经过可以包括不同的颜色,即不同的颜色经过(pass)。

[0128] 在一些喷墨变型中,沉积系统220可以包括喷墨打印头。喷墨打印头可用于使墨水溶液分散在衬底上。喷墨打印头可以是任何期望的类型。喷墨打印头的实例包括:MEMS打印

头、压电打印头、热喷墨打印头、连续喷墨打印头和/或任何其他期望的类型的打印头。作为墨水溶液分散的一部分，喷墨打印头可以实现特定的喷墨发射频率、墨水溶液的液滴尺寸和喷嘴密度。在一些变型中，喷墨打印头可以额外具有可调的驱动电压（例如，MEMS打印头）。通过沉积系统，可以通过改变打印频率和打印波形来修改墨水性能。在包括压电打印头的变型中，可以通过改变电压来修改波形。

[0129] 该系统可以包括装载机械230。装载机械可以连接到墨水储液器系统210和沉积系统220。装载机械用于从结构色溶液中制备（用于打印的）打印溶液。对于单色的实施方式，装载机械230可以直接将第一结构色溶液传送到沉积系统220。对于多色的实施方式，装载机械230可以选择每个结构色的时间和量以传输到沉积系统220。这对于打印前着色的实施方式来说尤其如此。在一些变型中，装载机械230可以与沉积系统220一起运行。也就是说，装载机械230可以在打印系统运行期间连续“装载”沉积系统220。

[0130] 在打印前设置颜色的变型中（即打印前着色）；装载机械可以包括混合装置。混合装置用于将不同的结构色溶液组合成单个打印溶液。也就是说，为了所期望的打印颜色和所期望的打印量（以及潜在的其他打印性能，例如粘度），装载机械获得所有所需结构色溶液的正确比率，并将它们沉积到混合装置中，其中它们被充分均质化成单个打印溶液。

[0131] 在一个实施例中，混合装置包含机械混合器/搅拌器。在另一个实施例中，混合装置包含磁力混合器。混合装置可以使用的混合方法的实例包括：高剪切混合、超声处理、离心和行星式混合。

[0132] 在一些变型中，混合装置可以包括预混合流体系统。预混合流体系统可以包括在打印之前控制墨水储液器元件的混合的电路。在一些变型中，预混合流体系统可以额外包括额外井/储液器，用于在打印之前储存混合的墨水溶液。

[0133] 在一些变型中，混合装置可能会产生打印前颜色供以后使用。在这些变型中，装载机械230可以从墨水储液器中获取结构色墨水溶液，在混合装置中产生新颜色的结构色墨水，然后将该新颜色的结构色墨水发送到墨水储液器，其中该墨水储液器可以是或不是空的。例如，打印系统可包括3个储液器的系统，其中第一墨水储液器包含红色结构色溶液，第二墨水储液器包含蓝色结构色溶液，第三个墨水储液器是空的。在这种变型中，装载机械可以采取适当比例的红色结构色溶液和蓝色结构色溶液，以制成绿色结构色溶液，然后将该绿色结构色溶液泵入第三墨水储液器。在打印系统正常操作期间，随着绿色结构色溶液的耗尽，装载机械可进一步制造额外的绿色结构色溶液，以补充第三墨水储液器，而红色和蓝色结构墨水溶液可以从外部填充。

[0134] 装载机械230还可以实现打印后颜色设计的生产。在某些变型中，打印系统可以具有打印后着色模式，其中颜色设计可以在衬底上构建，而不是在打印之前。在这些变型中，装载机械230可以一次一个地确定和泵送结构色溶液到沉积机械220。沉积机械220在衬底上打印了一次后，装载机械230可以将不同的结构色溶液泵入沉积机械，以实现在衬底上后续打印次。

[0135] 取决于实施方式，多次打印后颜色设计可以是加色着色或混合（即，加色/减色）着色，其中根据这个因素，系统组件可以不同地运行。装载机械230可以确定结构色溶液的“最佳”排序，以实现所期望的打印亮度。此外，沉积机械230可以在次与次之间暂停，以使得每次打印在添加后续打印次之前干燥。在加色的变型中，沉积机械230可以优选地不包括暂

停,以实现在衬底上混合结构色溶液。

[0136] 在许多变型中,打印系统可以包括,或连接到处理器,以实现颜色计算。也就是说,打印系统可以充分利用处理器能力来确定产生打印和/或产生特定颜色所需的结构色溶液的适当的量。这种处理可以考虑加色和减色所需的差异。

[0137] 在一些变型中,打印系统可包括用于后处理的组件。在一个实施例中,打印系统包括加热或UV固化元件。加热或UV固化元件可用于加热打印溶液或引发墨水的反应。这对于喷墨的实施方式可能特别有用。加热或UV固化元件可以与喷墨打印头一起运行,其中加热元件加热喷墨溶液以分散墨水溶液。加热元件可以用于保持有益的溶液性能以进行有效喷射。

[0138] 方法

[0139] 如图18所示,一种使用结构色墨水溶液打印的方法包括:获得墨水溶液S110;装载墨水溶液S120;以及用墨水溶液打印一次或多次S130。获得墨水溶液可以包括根据适当的打印条件调整墨水溶液,从而设置墨水溶液基色,设置墨水溶液粘度,以及设置墨水溶液干燥时间。装载墨水溶液S120可以包括混合墨水溶液。用墨水溶液打印一次或多次S130可以包括:打印所期望的设计并且实施干燥时间延迟。在一些变型中,该方法可以包括(例如一个打印头)打印多次以沉积附加层,或者可以包括使用多个打印头来沉积附加层。在一些变型中,该方法可以包括后处理步骤,即后处理印刷品S140。后处理印刷品S140可以在每个连续的层之后实施,或者在所有层已经沉积之后实施。

[0140] 该方法用于使用嵌段聚合物光子晶体形成的墨水溶液,在期望的目标对象(即,衬底)上打印结构色设计。该方法能够实现多色打印的多种实施。也就是说,该方法可以实现待实施的颜色预混合和/或颜色层叠。使用预混合颜色包括在打印期望的颜色之前,预混合所期望的颜色。层叠颜色可以包括打印多次颜色层,以获得所期望的颜色。优选地,该方法可以利用如上所述的结构色墨水溶液系统来实施,但是通常可以用于任何光子晶体形成的墨水基的打印溶液,其包括在可见光谱之外的目标波长(紫外和近红外)。

[0141] 通过充分利用结构色基的墨水溶液,该方法可以提供:加色步骤和/或混合(加色/减色)着色步骤,其中一种类型的着色或着色方法的组合可用于对衬底着色。该方法可以用先前产生的着色来实施。例如,该方法可以利用先前存在的一组减色(例如,传统的CMYK墨水)(例如,使用光子晶体形成墨水)来实现加色打印变型。也就是说,该方法可以使结构着色法能够与颜料或染料着色法相结合地实施。该方法着色法可以(例如,通过预混合)与颜料或染料着色法同时实施,或者可以(例如,通过在染料或颜料着色层之上或之下层叠光子晶体形成墨水溶液)在之后实施。

[0142] 该方法可适用于与能够将溶液应用于衬底的任何打印设备一起使用。该方法可特别适用于打印机(例如,喷墨打印机)。例如,对于喷墨打印机实施方式,装载墨水溶液S120可以进一步包括加热墨水溶液;但是通常可以与任何类型的打印方法一起使用,根据打印方法对实施步骤进行微小的改变。作为喷墨实施方式的一部分,该方法可用于打印频率高达80kHz-100kHz的连续喷墨(CIJ),也可用于打印频率高达10kHz-50kHz、喷墨速度高达4m/s-10m/s的按需喷墨(DOD),其中该方法可用于压电DOD、MEMS打印和任何其他类型的喷墨打印。此外,该方法可以以非喷墨形式来实施,例如:丝网打印、轮转丝网打印、柔版打印、轮转凹版打印和胶印打印。

[0143] 作为任何打印实施方式的一部分,该方法可用于预混合颜色打印和/或打印后颜色混合。对于预混合的打印,在将溶液应用到衬底之前,可以混合打印所期望的颜色,使得通过单次打印,直接打印所期望的颜色。在包括预混合颜色打印的变型中,装载墨水溶液S120可以进一步包括混合墨水溶液到适当的颜色。在一些预混合颜色打印的变型中,获得墨水溶液S120可以包括获得多个墨水溶液,然后其中装载墨水溶液S120将包括混合该多个墨水溶液。

[0144] 对于打印后颜色混合,可以通过在衬底上混合/层叠颜色来获得所期望的颜色(即,在打印之后获得所期望的颜色)。也就是说,墨水溶液是用固定的一组颜色打印的,所期望的颜色是通过打印多次来实现的。因此层叠墨水溶液颜色,直到达到所期望的颜色。打印后颜色混合可以包括加色(例如,RGB)、减色(例如,CMYK)、或者一些加色和减色的混合组合。对于打印后颜色混合实施方式,用墨水溶液打印一次或多次S130可以被多次调用(即,打印多次),以实现所期望的设计、亮度和颜色厚度/不透明度与所期望的颜色。对于加色打印后颜色混合,可以实现/允许多种光子晶体形成的墨水在衬底上混合,以获得所期望的颜色。对于混合加色/减色打印后颜色混合,可以实现/允许多种光子晶体形成的墨水和颜料墨水在衬底上混合,以获得所期望的颜色。在每次打印之间可以有干燥时间,以使得墨水溶液在彼此之上干燥,从而提供所期望的混合加色/减色着色。

[0145] 取决于打印实施方式的类型和颜色,获得墨水溶液S110可以包括获得多个墨水溶液(例如,不同的反射波长)。在这种方式中,获得墨水溶液S110可以额外地包括设置墨水溶液基色。设置墨水溶液基色可以用于实现不同类型的着色(例如,加色和/或混合加色/减色打印),并且设置打印实施方式的参数。例如,对于加色打印的实施方式,获得三种:红色、蓝色和绿色基色墨水溶液,可以将打印色域的限制设置为RGB色域。获得墨水溶液S110可以类似地包括设置针对可见光谱之外的反射波长(例如,紫外或红外)的基本墨水溶液。

[0146] 对于预混合实施例,获得墨水溶液S110可以包括获得将形成反射期望波长范围的光子晶体的墨水溶液。在一个全可见光谱范围的实施方式中,获得墨水溶液S110可以包括获得对应于在大约400nm波长具有反射的光子晶体的墨水溶液和对应于在大约750nm波长具有反射的光子晶体的第二墨水溶液。在一个紫外光谱范围的实施方式中,获得墨水溶液S110可以包括获得对应于在大约200nm到400nm的波长范围内具有反射的光子晶体的墨水溶液。在一个近红外范围的实施方式中,获得墨水溶液S110可以包括获得对应于在大约750nm到2000nm的波长范围内具有反射的光子晶体的墨水溶液。

[0147] 在一些打印机实施方式中,获得墨水溶液S110可以包括在打印机系统中接收至少一个墨水储液器。这可以对应于填充或设置打印机系统的墨水储液器。取决于打印机的系统,墨水溶液的颜色、厚度和一般组成可以取决于实施方式。

[0148] 模块S120包括装载墨水溶液,其用于准备打印用的一种或多种墨水溶液。装载墨水溶液S120可能因打印实施方式而异。例如,对于喷墨打印,装载墨水溶液S120可以包括加热墨水溶液。对于预混合颜色的实施方式,装载墨水溶液S120可以包括将墨水溶液混合成期望的颜色。在多次打印的实施方式中,装载墨水溶液S120可以在每次打印之间被调用(例如,将新颜色从墨水储液器装载到打印头)。

[0149] 作为喷墨实施方式的一部分,装载墨水溶液S120可以包括加热墨水溶液。加热墨水溶液可以用于改变墨水溶液的打印性能。加热墨水溶液可以特定于喷墨头,使得墨水不

会堵塞喷墨头,并且通过喷射墨水溶液所释放的液滴具有期望的体积和速度。

[0150] 作为打印前颜色实施方式的一部分,装载墨水溶液S120可以包括混合墨水溶液。也就是说,为了期望的打印前颜色,装载墨水溶液S120可以包括:确定用于产生期望的打印颜色的基色组合及它们各自的比率,然后以该适当的比率组合并混合墨水溶液。混合墨水溶液可能因系统实施方式有所不同。在许多变型中,混合墨水溶液可以使用系统的已经实施的混合组件来混合。由于当前常见的打印机技术不包含打印前颜色,因此可能需要引入额外的组件来混合墨水溶液。可以使用任何常用的混合技术。可用于混合墨水溶液的混合技术的实例包括:机械混合、磁力混合、高剪切混合、超声处理、离心混合或行星式混合。

[0151] 模块S130包括用墨水溶液打印一次或多次,其用于在目标材料(衬底)上打印期望的图案。在一些变型中(例如,在包含单一颜色的打印前颜色混合的变型中),用墨水溶液打印一次或多次S130可包括仅打印一次,其中用所期望的颜色直接打印所期望的图案。对于其他实施方式,用墨水溶液打印一次或多次可以被多次调用,例如:引入不同的颜色用于打印,为打印后着色产生新的颜色,和/或产生需要多次打印的复杂设计。

[0152] 在一些变型中(例如,打印后颜色混合),用墨水溶液打印一次或多次S130,可以被多次调用。在这些变型中,一种或多种颜色可被打印一次。取决于实施方式,然后可以使墨水溶液在打印额外次之前干燥。

[0153] 附加地或可替代地,该方法可包括打印后加色。对于加色打印后着色,用墨水溶液打印一次或多次S130可打印单一颜色或同时打印多种颜色。额外的打印次可沉积不同颜色的墨水溶液,以实现所期望的打印后颜色。作为与减色打印后着色的区别,在墨水溶液干燥之前打印额外次,从而在衬底上产生具有所期望的打印后颜色的单层膜。在一些变型中,可以引入“混合”技术以更好地混合在衬底上沉积的墨水溶液。可以引入的打印后混合技术的实例包括:通过磁场或电刺激诱导混合、加热墨水溶液或超声处理。

[0154] 在喷墨打印的变型中,用墨水溶液打印一次或多次S130可包括设置打印速度。设置打印速度可以包括设置墨水溶液喷射速度和设置打印头移动速度。喷射速度和移动速度可以取决于具体的喷墨实施方式和墨水溶液混合物。优选地,选择喷射速度使得释放的墨水溶液的液滴具有适当的体积和速度。打印速度还可以包括允许多种颜色层叠的干燥时间(例如,在加色混合期间)。

[0155] 在一些变型中,该方法可以包括后处理印刷品S140。后处理印刷品S140可以用于在打印之后修改印刷品。取决于实施方式,后处理印刷品S140可以发生在:打印单次之后;在每次打印、一些次打印或所有次打印之后;在所有打印完成后,或其任何变型。后处理可以包括干燥印刷品、混合多次打印、稳定印刷品、交联印刷品、或者以某种其他方式增强或改变印刷品。在一些变型中,后处理印刷品可包括在印刷品上打印保护性罩光油、透明涂层或一些其他表面材料。

[0156] 在一些变型中,后处理印刷品S140可包括环境干燥或(例如,通过应用红外灯/热灯或UV灯)主动干燥印刷品。主动干燥印刷品可以快速干燥墨水溶液,以实现高效的多次打印或实现其他类型后处理的高效实施。对于多次打印实施方式,主动干燥印刷品可以在每次打印后部分或完全干燥墨水溶液。

[0157] 在一些变型中,后处理印刷品S140可以包括混合多次打印(例如,用于加色打印后着色)。这种混合可以通过对多次打印进行搅拌(例如,超声处理)或机械混合来合并。优选

地,多次打印的混合在打印一次或多次S130之后直接进行,以防止多次打印在组合成单一颜色之前干燥。

[0158] 在另一变型中,后处理印刷品S140包括稳定印刷品。稳定印刷品可能有助于更好地保护印刷品免受环境和其他外部因素的影响。稳定印刷品可以包括应用保护涂料(例如,应用透明树脂)。在一些实施方式中,稳定印刷品可以实现墨水溶液的层叠,使得颜色不会混合。在一些实施方式中,稳定印刷品可能涉及诱导印刷品内的化学转化。

[0159] 在一些变型中,该方法可额外地能够修改步骤以实现特定的操作模式。可能实施的操作模式的实例包括:打印质量操作模式(例如,高分辨率打印模式与墨水节省模式)、速度操作模式(例如,高吞吐量速度与较慢的高质量打印)和颜色操作模式(例如,彩色打印与黑/白打印,或灰度打印)。

[0160] 如上所述,该方法可以充分利用结构墨水溶液的性能,通过加色或混合加色/减色着色来构建颜色设计。加色可以在打印到衬底上之前或之后并入,混合加色/减色着色可以在打印之后通过层叠颜色来并入。该方法还可以结合:打印前加色、打印后加色和打印后混合加色/减色着色的任意组合。

[0161] 例如,系统可能包括初始获得两种墨水溶液。通过打印前加色,这两种墨水溶液可能会组合形成红色、绿色和蓝色的墨水溶液。然后打印这些颜色,并且在使用红色、绿色和蓝色的墨水溶液的RGB色域中,使用打印后着色来产生设计。

[0162] 该方法可以是高度的实施方式特异的,并且可以包括取决于所实施的打印系统和所期望的着色方法的许多变型。在一个变型中,用于结构墨水的打印方法可以包括:在打印机系统中接收至少一个储液器的光子晶体形成的墨水,其中光子晶体墨水包括溶液,该溶液在打印到衬底上之后,干燥成指定颜色的光子晶体膜;装载墨水溶液,从而制备光子晶体形成的墨水以用于打印;和打印墨水溶液,从而沉积第一层光子晶体膜。取决于实施方式,该方法还可以包括后处理光子晶体膜。在一个变型中,后处理光子晶体膜包括在该光子晶体膜上添加保护性透明涂层或罩光油。在另一变型中,后处理光子晶体膜包括主动干燥该光子晶体膜。

[0163] 该方法可特别适用于打印前加色混合。在这些变型中,用于结构墨水的打印方法可以包括:在打印机系统中接收至少一个储液器的光子晶体形成的墨水,其中该至少一个储液器的光子晶体形成的墨水包括至少两个储液器的光子晶体形成的墨水;装载墨水溶液,包括混合该至少两个存储器的光子晶体形成的墨水,以获得打印前期望的颜色的墨水溶液,并制备所期望的颜色的墨水溶液以用于打印;打印该墨水溶液,从而沉积对应于打印前所期望的颜色的第一层光子晶体膜;以及后处理该光子晶体膜。

[0164] 取决于打印前加色混合的实施方式,该方法可以引入使用至少两个储液器的着色。在打印前加色的双墨水实施例中,至少两个储液器的光子晶体墨水对应两个储液器的光子晶体墨水:第一光子晶体墨水和第二光子晶体墨水。混合这两个储液器的光子晶体墨水包括:通过第一光子晶体墨水和第二光子晶体墨水的比率,设置打印前期望的颜色。

[0165] 该方法还允许使用更传统的三色加色(例如,RGB色域)进行打印前着色。例如,在三个储液器着色中,至少两个储液器的光子晶体墨水包括三个储液器的光子晶体墨水:第一光子晶体墨水(例如,对应于红色墨水)、第二光子晶体墨水(例如,对应于绿色墨水)和第三光子晶体墨水(例如,对应于蓝色墨水)。混合三个储液器的光子晶体墨水包括:通过第一

光子晶体墨水、第二光子晶体墨水和第三光子晶体墨水的比率,来设置打印前期望的颜色。

[0166] 该方法还允许其自身被结合以用于打印后着色。在打印后着色变型中,用于结构墨水的打印方法可以包括:在打印机系统中接收至少一个储液器的光子晶体形成的墨水,其中该至少一个储液器的光子晶体形成的墨水包括至少两个储液器的光子晶体形成的墨水;装载墨水溶液,其包括一次装载一种光子晶体形成的墨水;打印墨水溶液,其包括用不同的光子墨水溶液在衬底上打印多次;以及后处理该光子晶体膜。

[0167] 作为加色打印后颜色的实施例,在衬底上打印多次包括混合打印的墨水溶液,使得干燥之后,仅确定的打印后颜色的单层膜沉积在衬底上。作为用于打印后着色的“传统”RGB实施方式的部分,至少两个储液器的光子晶体墨水包括三个储液器的光子晶体墨水:对应红色墨水的第一光子晶体墨水,对应绿色墨水的第二光子晶体墨水,以及对应蓝色墨水的第三光子晶体墨水。打印墨水溶液包括:打印计算量的第一光子晶体墨水,打印计算量的第二光子晶体墨水,打印计算量的第三光子晶体墨水,以及混合光子晶体墨水。

[0168] 该方法还可以允许其自身被结合以用于混合加色/减色打印。对于混合加色/减色打印后着色,在多次打印的情况下,用墨水溶液打印一次,可以包括在每次打印时用不同的光子墨水溶液或不同的减色墨水溶液打印。然后光子晶体膜的后处理可以包括干燥光子晶体膜和/或干燥减色墨水膜,使得完成之后,对应于确定的打印后颜色的多层膜沉积在衬底上。

[0169] 此外,在一些变型中,至少两个储液器的光子晶体墨水包括四个储液器的光子晶体墨水:对应红色墨水的第一光子晶体墨水、对应绿色墨水的第二光子晶体墨水、对应蓝色墨水的第三光子晶体墨水和第四减色墨水溶液(例如,黑色/其他颜色颜料或染料)。在该变型中,打印墨水溶液可以包括:打印计算量的第一光子晶体墨水,打印计算量的第二光子晶体墨水,打印计算量的第三光子晶体墨水,打印计算量的第四减色墨水。后处理光子晶体薄膜包括:干燥第一光子晶体墨水层、干燥第二光子晶体墨水层、干燥第三光子晶体墨水层、干燥减色墨水层。在可选的变型中,所结合的减色墨水溶液可以包括整个减色色域(例如,CMYK色域)。

[0170] 如本文所用,第一、第二、第三等用于表征和区分各种元素、组分、区域、层和/或部分。这些元素、组分、区域、层和/或部分不应受这些术语的限制。数字术语的使用可用于将一个元素、组分、区域、层和/或部分与另一个元素、组分、区域、层和/或部分区分开来。除非上下文明确指出,否则使用这些数字术语并不意味着序列或顺序。在不脱离本文的实施方式和变型的教导的情况下,这种数字参考可以互换使用。

[0171] 如本领域技术人员将从前面的详细描述以及附图和权利要求中认识到的,可以对本发明的实施方式进行修改和改变,而不脱离所附权利要求中限定的本发明的范围。

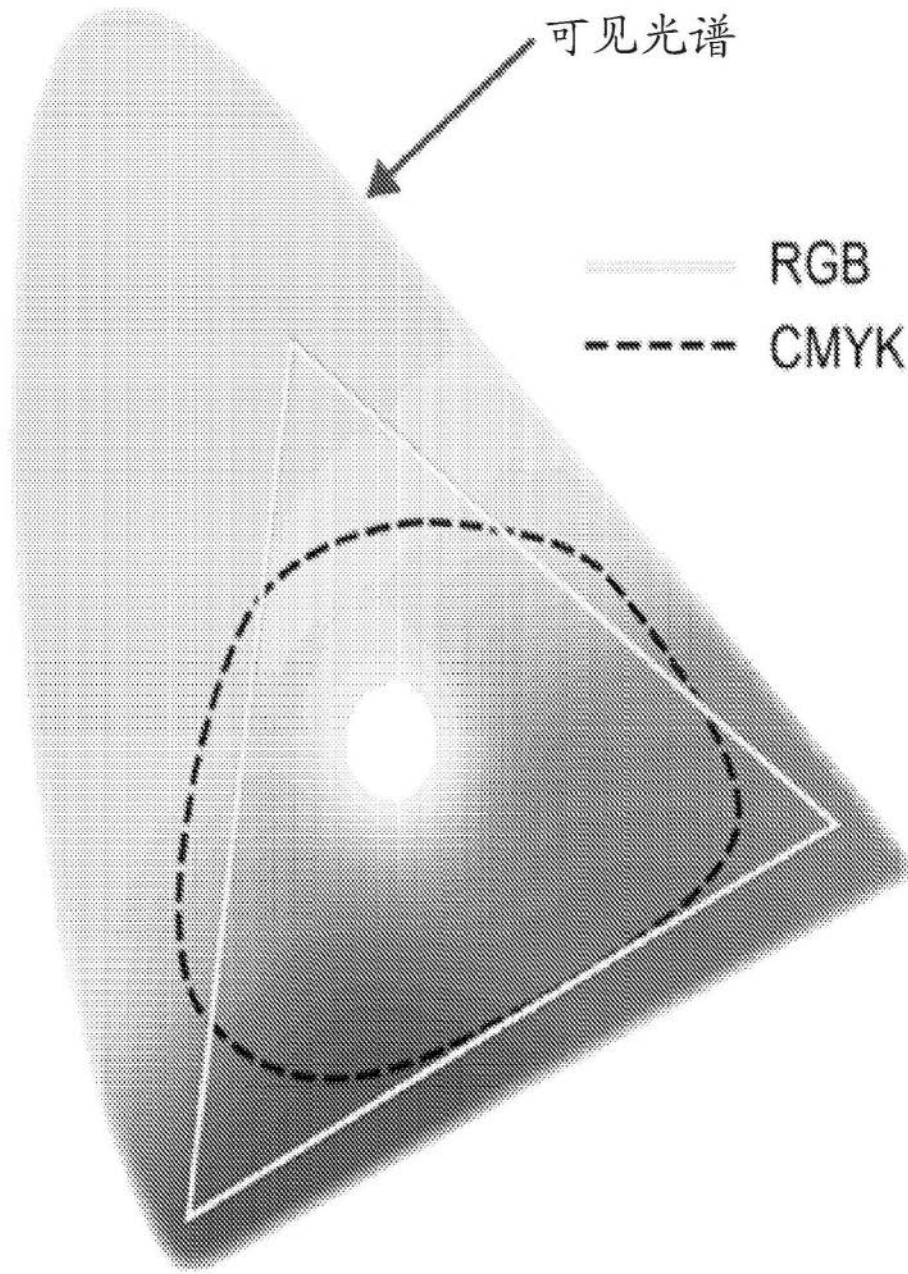


图1

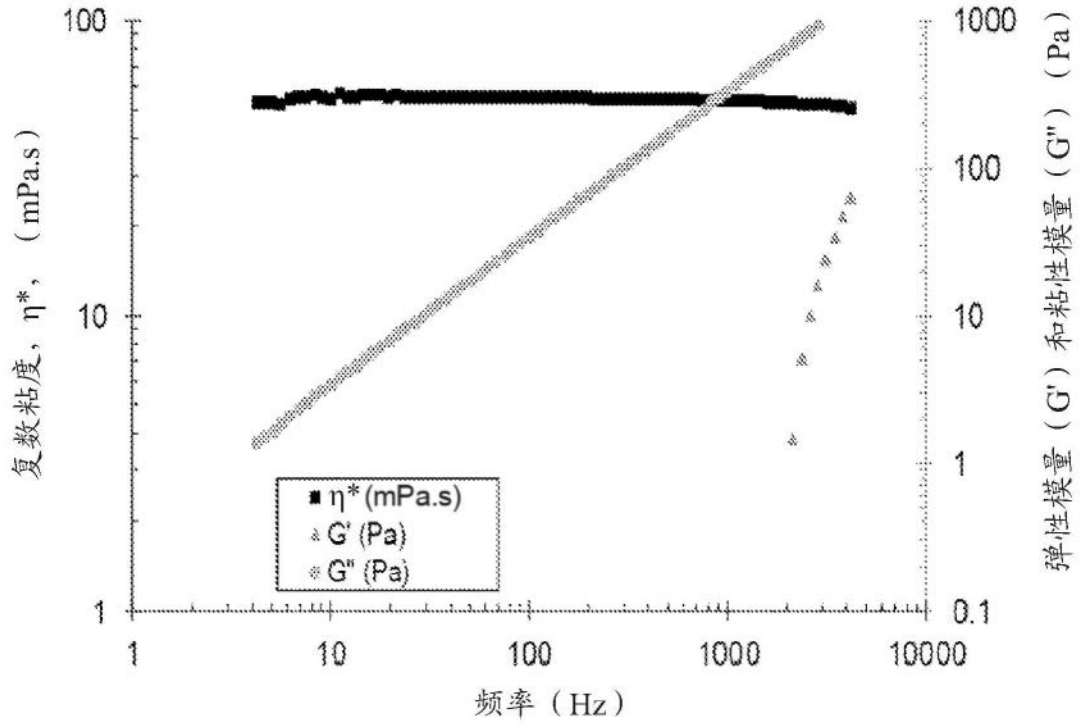


图2

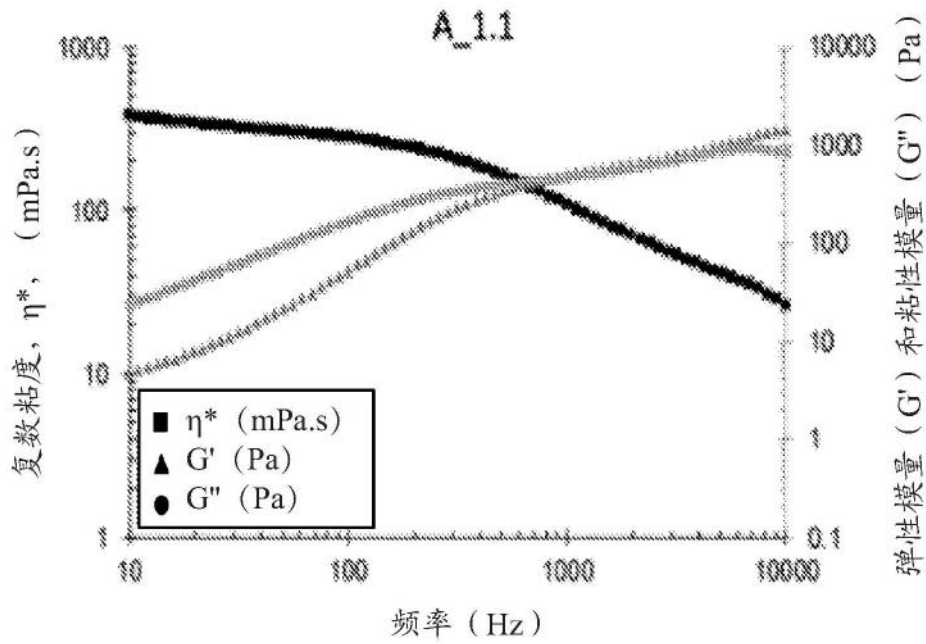


图3

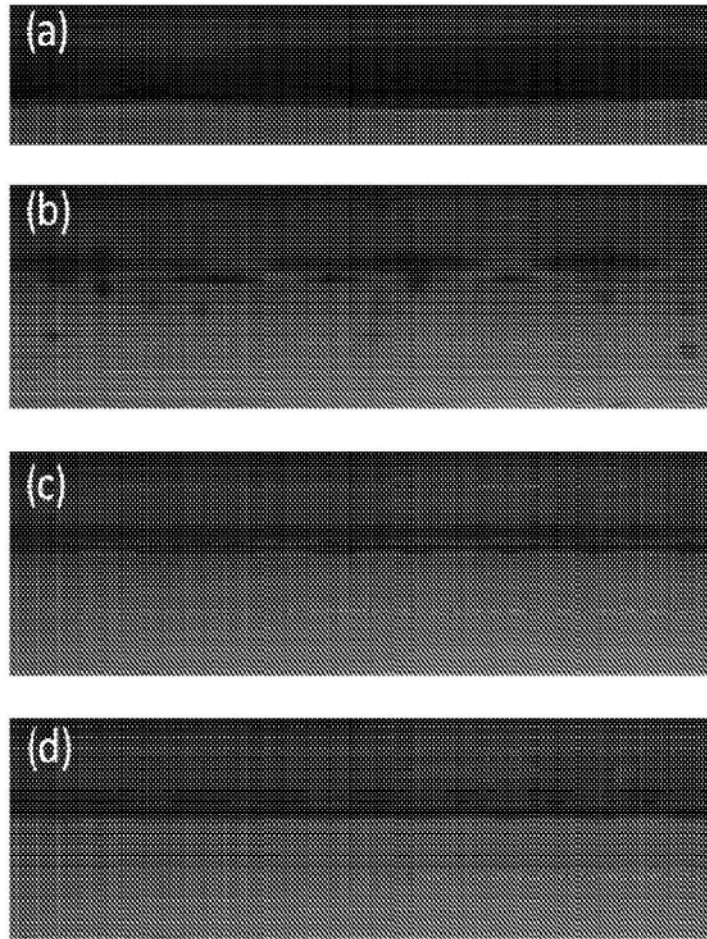


图4

A_1

BBCP 1 (g)	溶胀PLA (g)	溶胀PS (g)	4- 氯三氟甲苯溶剂 (mL)
0.50	0.083	0.083	4.30

A_2

BBCP 1 (g)	溶胀PLA (g)	溶胀PS (g)	4- 氯三氟甲苯溶剂 (mL)
0.38	0.19	0.19	4.13

A_3

BBCP 2 (g)	溶胀PLA (g)	溶胀PS (g)	4- 氯三氟甲苯溶剂 (mL)
0.40	0.20	0.20	3.64

A_4

BBCP 1 + BBCP 2 (g)	溶胀PLA (g)	溶胀PS (g)	4- 氯三氟甲苯溶剂 (mL)
0.60	0.10	0.10	4.65

图5

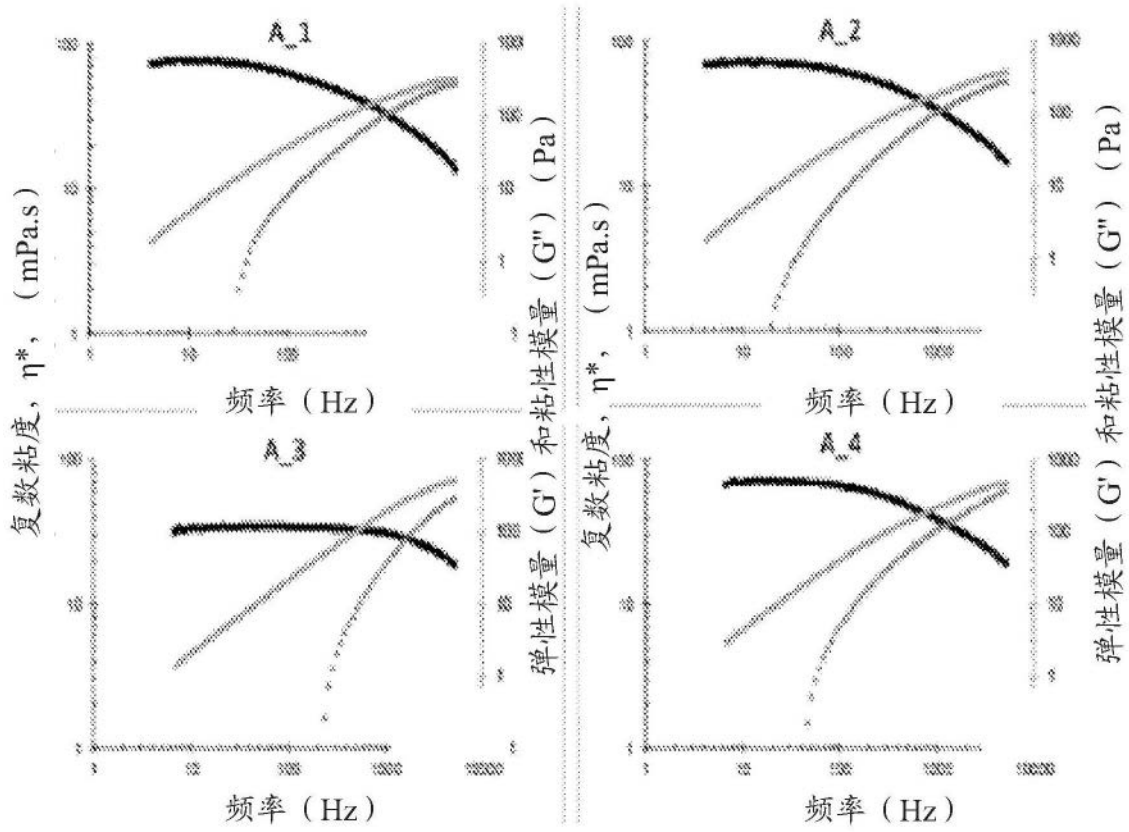


图6

B_1

BBCP 3 (g)	溶胀PLA (g)	溶胀PS (g)	SAIB (g)	4- 氯三氟甲苯溶剂 (mL)
102.00	51.00	51.00	36.00	869.00

B_2

BBCP 3 (g)	溶胀PLA (g)	溶胀PS (g)	SAIB (g)	4- 氯三氟甲苯 溶剂 (mL)	乙酸丁酯 溶剂 (g)
11.00	5.50	5.50	3.30	124.70	100.00

B_4

BBCP 3 (g)	溶胀PLA (g)	溶胀PS (g)	SAIB (g)	4- 氯三氟甲苯 溶剂 (mL)	乙酸丁酯 溶剂 (g)	EDGA 溶剂 (g)
11.00	5.50	5.50	3.30	124.70	34.60	46.10

D_3

BBCP 3 (g)	溶胀PLA (g)	溶胀PS (g)	SAIB (g)	4- 氯三氟甲苯 溶剂 (mL)	乙酸丁酯 溶剂 (g)	EDGA 溶剂 (g)
5.86	2.94	2.94	1.76	66.50	10.00	50.00

图7

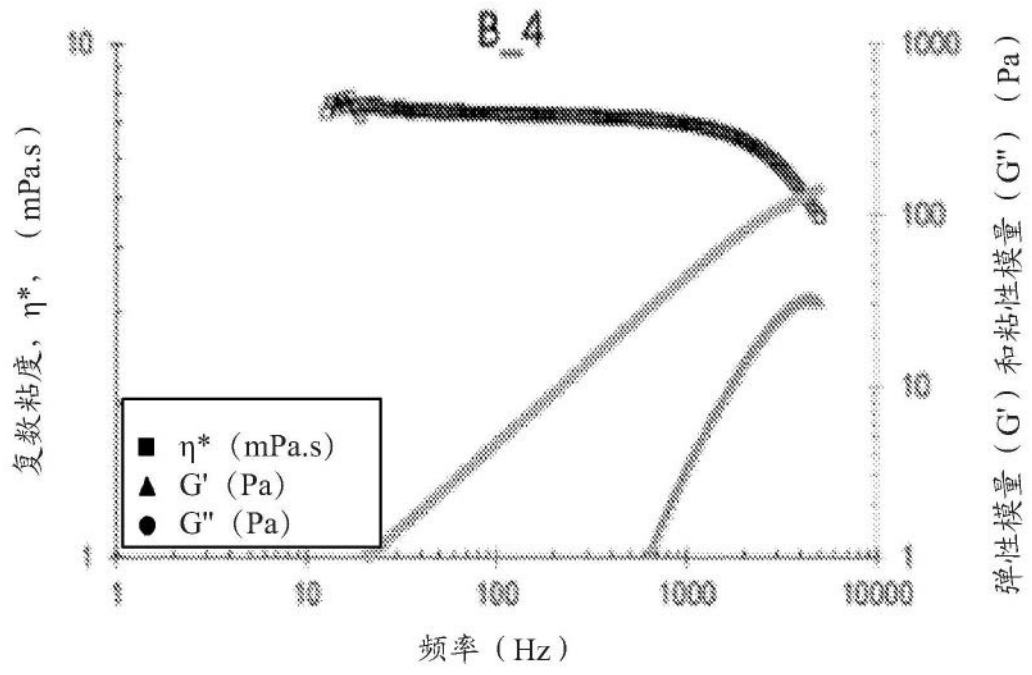


图8

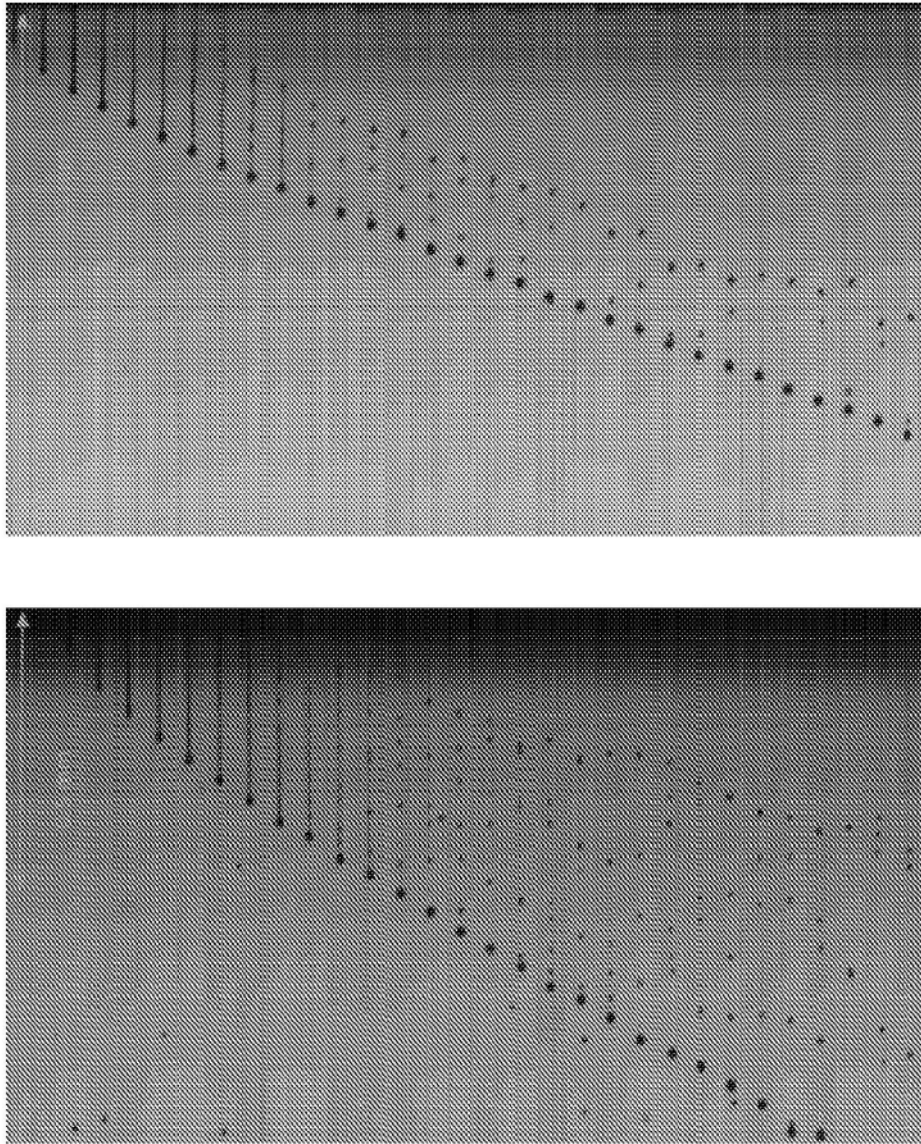


图9

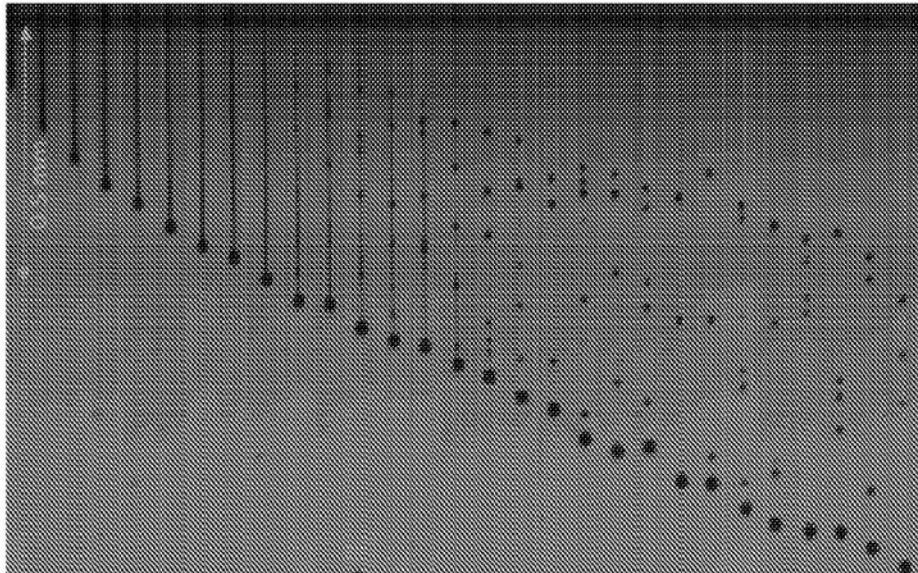


图10

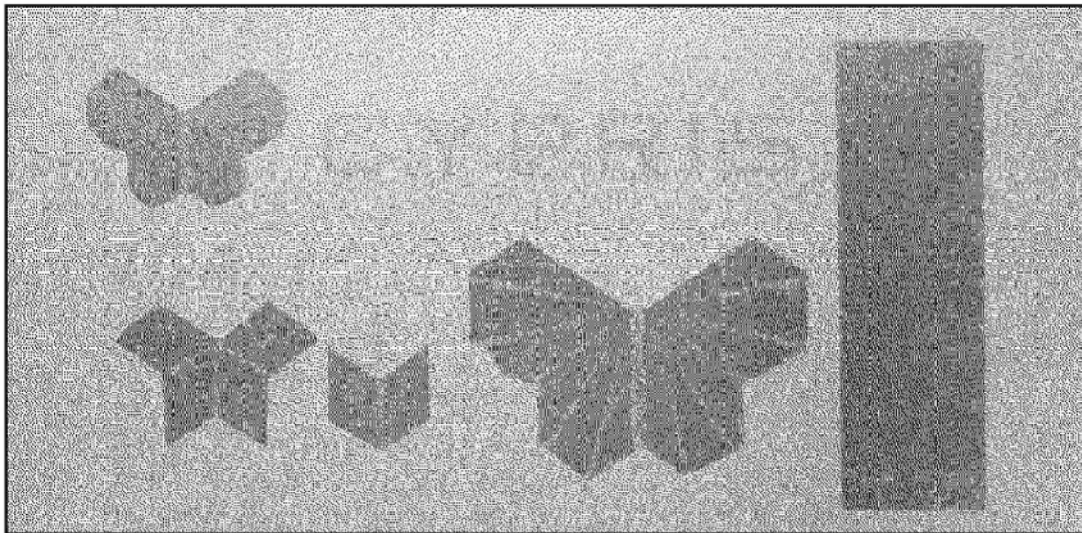


图11

E_1

BBCP 4 (%)	溶胀PLA (%)	溶胀PS (%)	3-乙氧基丙酸乙酯 (%)	乙二醇二乙酸酯 (%)	SAIB-100 (%)
4.90	2.46	2.46	79.42	8.82	1.96

E_2

BBCP 5 (%)	溶胀PLA (%)	溶胀PS (%)	3-乙氧基丙酸乙酯 (%)	乙二醇二乙酸酯 (%)	SAIB-100 (%)
3.45	1.73	1.73	82.54	9.17	1.38

E_3

BBCP 4 (%)	溶胀PLA (%)	溶胀PS (%)	3-乙氧基丙酸乙酯 (%)	乙二醇二乙酸酯 (%)	蔗糖苯甲酸酯 (%)
4.44	2.44	2.44	79.92	8.88	1.88

E_4

BBCP 6 (%)	溶胀PLA (%)	溶胀PS (%)	3-乙氧基丙酸乙酯 (%)	乙二醇二乙酸酯 (%)	蔗糖苯甲酸酯 (%)
6.81	3.41	3.41	75.29	8.37	2.71

图12

F_1

BBCP 5 (%)	丙烯酸四氢化糠酯 (%)	Sartomer CN133 (%)	二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)膦氧化物 (%)
17.36	76.47	5.25	0.92

图13

G₁

BBCP 5 (%)	乙酸正丁酯 (%)	Lambson S105 (%)	Lambson S140 (%)	Lambson SpeedCure 938 (%)	Lambson SpeedCure CPTX
18.02	54.05	17.77	3.67	4.33	2.16

图14

配方	L*	a*	b*
E1	26.62	2.63	-7.84
E2	38.83	14.90	18.52
E3	28.33	5.13	-13.22
E4	47.86	-17.00	-27.36

图15

配方	L*	a*	b*
F1	39.48	-7.66	-1.36
G1	40.23	-12.17	6.20

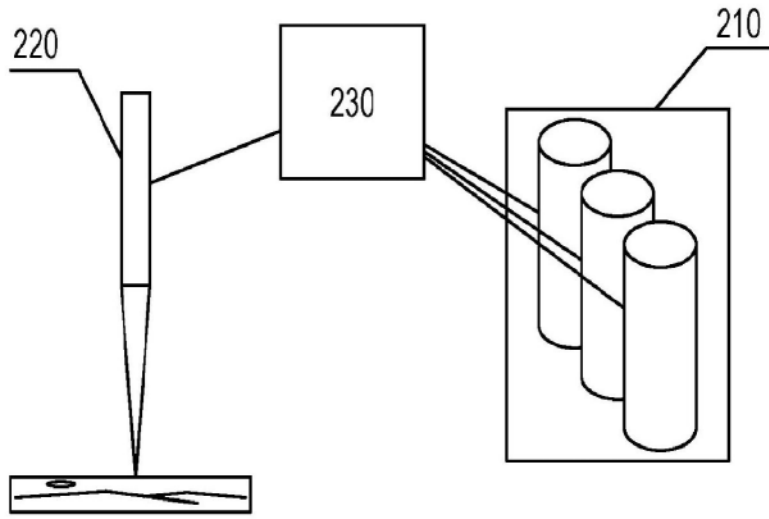


图17

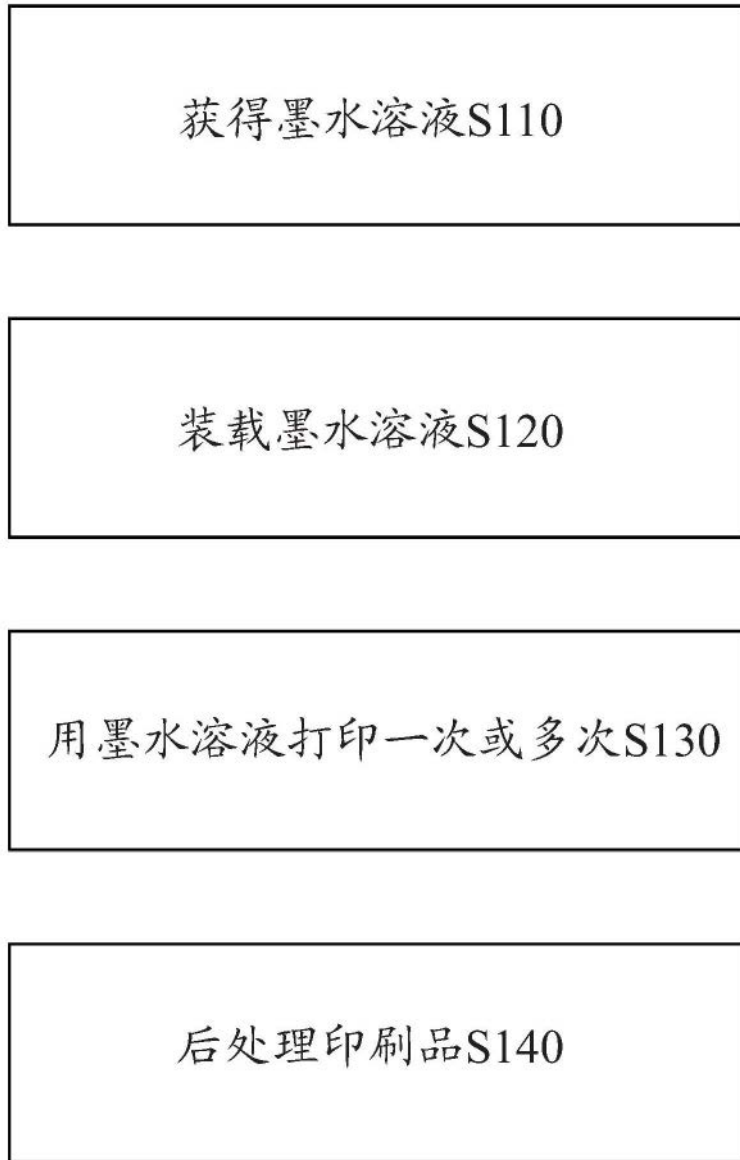


图18