



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110564203 B

(45) 授权公告日 2021.12.31

(21) 申请号 201910402364.5

(51) Int.CI.

(22) 申请日 2019.05.15

C09D 11/104 (2014.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 110564203 A

(56) 对比文件

CN 106256858 A, 2016.12.28

(43) 申请公布日 2019.12.13

CN 104918792 A, 2015.09.16

(30) 优先权数据

EP 1347023 A1, 2003.09.24

15/997753 2018.06.05 US

US 2016326390 A1, 2016.11.10

(73) 专利权人 施乐公司

US 2003018100 A1, 2003.01.23

地址 美国康涅狄格州

审查员 公琳洁

(72) 发明人 N·乔普拉 R·C·克拉里奇

B·E·亚伯拉罕 C·摩尔拉格

G·G·塞克里潘特

(74) 专利代理机构 上海胜康律师事务所 31263

代理人 樊英如

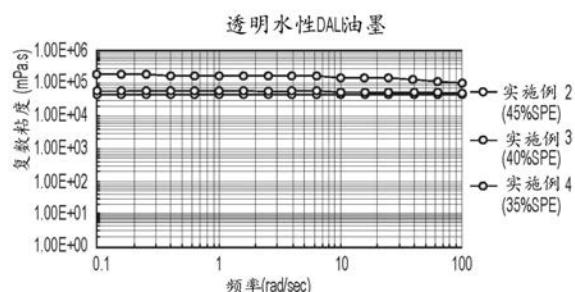
权利要求书3页 说明书18页 附图2页

(54) 发明名称

水性透明油墨组合物

(57) 摘要

一种水性油墨组合物，其包含水；任选的共溶剂；磺化聚酯，其中磺化聚酯的磺化度至少约为3.5mol%；和异戊二烯橡胶。一种数字胶版印刷方法，其包括在油墨吸取温度下将油墨组合物施加到可再成像的成像构件表面上，可再成像的成像构件具有布置于其上的润湿液；形成油墨图像；在油墨转移温度下将油墨图像从成像构件的可再成像表面转移至可印刷基材；其中油墨组合物包含水；任选的共溶剂；磺化聚酯，其磺化度至少约为3.5mol%；和异戊二烯橡胶。一种方法，其包括将磺化度为至少约3.5mol%的磺化聚酯树脂，水，任选的共溶剂和异戊二烯橡胶组合以形成水性油墨组合物，其中油墨组合物基本上是无色的。



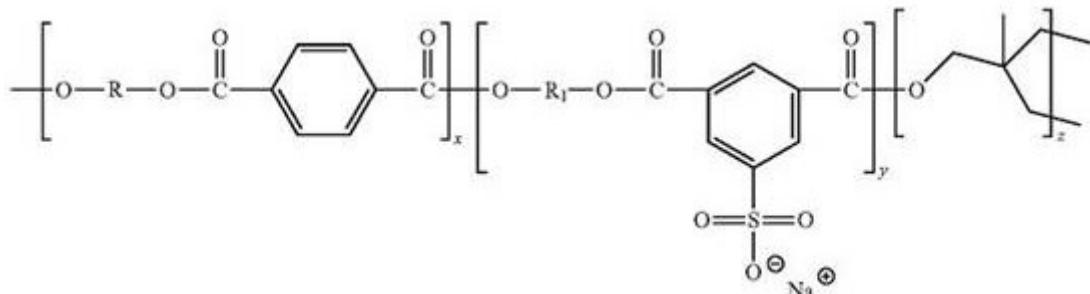
1. 一种水性油墨组合物，其包含：

水；

任选的共溶剂；

磺化聚酯，其中所述磺化聚酯具有至少7.5 mol%的磺化度，其中基于所述油墨组合物的总重量，所述磺化聚酯在所述油墨组合物中以30重量%至50重量%的量存在；

其中所述磺化聚酯具有以下式：



其中R是2至25个碳原子的亚烷基；

其中R₁是2至25个碳原子的亚烷基；

其中x为10至100,000；

其中y为10至100,000，y表示的重复链段为7.5 mol%；

其中z为10至100,000；以及

异戊二烯橡胶，其中基于所述油墨组合物的总重量，所述异戊二烯橡胶在所述油墨组合物中以1.5重量%至6.6重量%的量存在；

其中所述水性油墨组合物在45°C至80°C的油墨吸取温度下具有3,000至90,000厘泊的第一粘度；以及在18°C至30°C的油墨转移温度下具有100,000至2,000,000厘泊的第二粘度；以及

其中所述油墨组合物是无色的或是在印刷时着色的透明油墨。

2. 根据权利要求1所述的水性油墨组合物，其中基于所述油墨组合物的总重量，所述磺化聚酯在所述油墨组合物中以35重量%至45重量%的量存在。

3. 根据权利要求1所述的水性油墨组合物，其中所述油墨组合物不含着色剂。

4. 根据权利要求1所述的水性油墨组合物，其中所述油墨组合物不含可固化单体。

5. 根据权利要求1所述的水性油墨组合物，其中所述异戊二烯橡胶包括顺式聚异戊二烯。

6. 根据权利要求1所述的水性油墨组合物，其中所述异戊二烯橡胶包括共聚物，所述共聚物包含苯乙烯-异戊二烯。

7. 根据权利要求1所述的油墨水性组合物，其中基于所述油墨组合物的总重量，所述异戊二烯橡胶在所述油墨组合物中以1.5重量%至6.5重量%的量存在。

8. 根据权利要求1所述的水性油墨组合物，其中存在所述共溶剂，其选自由以下组成的组：环丁砜、甲基乙基酮、异丙醇、2-吡咯烷酮、聚乙二醇、及其混合物。

9. 根据权利要求1所述的水性油墨组合物，其中所述油墨组合物具有以下特征：在胶版印刷方法中提供从橡皮布向基材基本上100%的转移。

10. 一种数字胶版印刷方法，所述数字胶版印刷方法包括：

在油墨吸取温度下将水性油墨组合物施加到可再成像的成像构件表面上,所述可再成像的成像构件具有布置于其上的润湿液;

形成油墨图像;

在油墨转移温度下将所述油墨图像从所述可再成像的成像构件表面转移至可印刷基材;

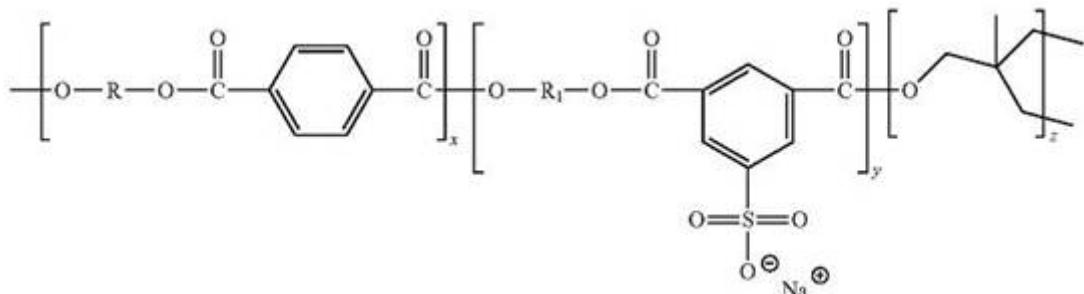
其中所述水性油墨组合物包含:

水;

任选的共溶剂;

磺化聚酯,其中所述磺化聚酯具有至少7.5 mol%的磺化度,其中基于所述油墨组合物的总重量,所述磺化聚酯在所述油墨组合物中以30重量%至50重量%的量存在;

其中所述磺化聚酯具有以下式:



其中R是2至25个碳原子的亚烷基;

其中R₁是2至25个碳原子的亚烷基;

其中x为10至100,000;

其中y为10至100,000,y表示的重复链段为7.5 mol%;

其中z为10至100,000;以及

异戊二烯橡胶,其中基于所述油墨组合物的总重量,所述异戊二烯橡胶在所述油墨组合物中以1.5重量%至6.6重量%的量存在;

其中所述水性油墨组合物在45℃至80℃的油墨吸取温度下具有3,000至90,000厘泊的第一粘度;以及在18℃至30℃的油墨转移温度下具有100,000至2,000,000厘泊的第二粘度;以及

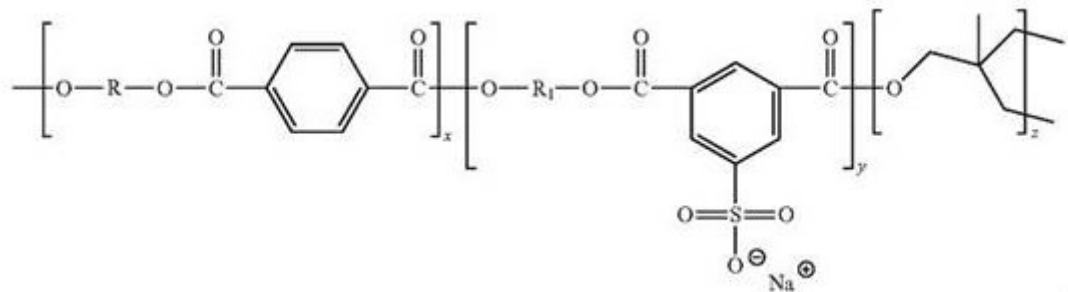
其中所述油墨组合物是无色的或是在印刷时着色的透明油墨。

11. 根据权利要求10所述的数字胶版印刷方法,其中基于所述油墨组合物的总重量,所述磺化聚酯在所述水性油墨组合物中以35重量%至45重量%的量存在。

12. 根据权利要求10所述的数字胶版印刷方法,其中所述油墨组合物不含可固化单体。

13. 一种用于形成水性油墨组合物的方法,其包括:

将磺化聚酯树脂、水、任选的共溶剂和异戊二烯橡胶组合,以形成水性油墨组合物,其中磺化聚酯具有至少7.5 mol%的磺化度,其中基于所述油墨组合物的总重量,所述磺化聚酯在所述油墨组合物中以30重量%至50重量%的量存在,其中所述磺化聚酯具有以下式:



其中R是2至25个碳原子的亚烷基；

其中R₁是2至25个碳原子的亚烷基；

其中x为10至100,000；

其中y为10至100,000,y表示的重复链段为7.5 mol%；

其中z为10至100,000；

其中基于所述油墨组合物的总重量,所述异戊二烯橡胶在所述油墨组合物中以1.5重量%至6.6重量%的量存在;并且其中所述水性油墨组合物无色或在印刷时是着色的透明油墨。

14. 根据权利要求13所述的用于形成水性油墨组合物的方法,其中基于所述油墨组合物的总重量,所述磺化聚酯在所述水性油墨组合物中以35重量%至45重量%的量存在。

水性透明油墨组合物

技术领域

[0001] 本文公开了一种水性油墨组合物，其包含水；任选的共溶剂；磺化聚酯，其中磺化聚酯的磺化度至少约为3.5mol%；和异戊二烯橡胶。

[0002] 还公开了一种数字胶版印刷方法，所述方法包含：在油墨吸取温度下将油墨组合物施加到可再成像的成像构件表面上，可再成像的成像构件具有布置于其上的润湿液；形成油墨图像；在油墨转移温度下将油墨图像从成像构件的可再成像表面转移至可印刷基材；其中油墨组合物包含水；任选的共溶剂；磺化聚酯，其中磺化聚酯的磺化度至少约为3.5mol%；和异戊二烯橡胶。

[0003] 进一步公开了一种方法，包括将磺化聚酯树脂，其中磺化聚酯的磺化度至少约3.5mol%，水，任选的共溶剂和异戊二烯橡胶组合，以形成水性油墨组合物，其中油墨组合物基本上无色。

背景技术

[0004] 典型的平版和胶版印刷技术利用永久性图案化的板材，因此只有在印刷同一图像的许多拷贝时才有用，如杂志、报纸等。已经开发了可变数据平版印刷术或者数字胶版平版印刷术作为使用非图案化的可再成像表面的系统，所述表面最初均匀地涂有一润湿液层。润湿液区域通过曝露于聚焦辐射源（例如激光源）将其除去，以形成腔。从而在非图案化的可再成像表面上形成一个润湿液中的临时图案。涂覆于其上的油墨保留在通过除去润湿液形成的腔中。然后将涂墨的表面与基材（如纸、塑料或金属）接触，油墨从润湿液层中的腔转移至基材。然后可除去润湿液，向可再成像表面施加新的、均匀的一层润湿液，并重复所述方法。

[0005] 数字胶版印刷系统使用胶版类型的油墨，其被特定设计并优化，以便和与油墨接触的材料（包括可再成像表面和润湿溶液）相容，并与印刷方法过程中使用的各种子系统相容，以便能够进行高质量的高速数字印刷。

[0006] 例如，着墨子系统可用来在润湿液层上施加均匀的一层油墨。着墨子系统可使用网纹辊将油墨计量到与可再成像表面接触的一个或多个油墨形成辊上。与该子系统一起使用的油墨应具有的粘度不太高以至于难以被网纹吸取和递送至可再成像表面。但是，太低的粘度、粘性和/或差的粘结力可能会导致油墨缓慢移动出油墨承载器，从而导致不希望的溢出、油墨损失、以及可能的打印机污染。因此，数字胶印油墨应具有某些范围的粘度、粘性以及粘性稳定性，以获得足够且可预测的油墨粘结力，从而能够在各种子系统内部和之间获得良好的转移特性。

[0007] 现已放弃的美国专利申请序列号15/262,809（其通过引用整体并入本文）在其摘要中描述了一种油墨组合物，其可用于数字胶版印刷应用，并且包括着色剂和高粘度增稠剂。油墨被配制为将胶凝剂并入到油墨组中，从而帮助在油墨递送方法的两个不同阶段满足两种不同的粘度或温度对的要求。在平版印刷成像中，大体积油墨首先被转移至网纹辊上，然后转移到成像滚筒橡皮布上。第一次从大体积油墨转移至网纹辊需要油墨具有低粘

度,而从辊转移至成像橡皮布则需要高粘度。添加胶凝剂会在容许的温度范围内增加粘度差别,从而增加所述方法的范围和鲁棒性。

[0008] 美国专利9,822,267(其通过引用整体并入本文)在其摘要中描述了一种油墨组合物,其可用于数字胶版印刷应用,并且包括着色剂和高粘度增稠剂。油墨被配制为含聚酯粘度改性剂,从而帮助在所述方法的两个不同阶段满足两个不同的粘度或温度对的要求。在数字胶版印刷中,大体积油墨首先被转移至网纹辊上,然后从网纹辊转移至成像滚筒橡皮布上。在大体积油墨转移至网纹辊的过程中,所公开的油墨具有低粘度,而在从辊转移至成像橡皮布的过程中,油墨则具有较高的粘度。添加聚酯粘度改性剂会在容许的温度范围内增加粘度差别,因此增加方法的范围和鲁棒性。

[0009] 数字胶版印刷结构需要胶版类型的油墨,其被特别设计和优化,以与不同的子系统(包括油墨递送系统和成像系统)相容,这使得能够进行高质量的高速印刷而没有残留物。

[0010] 数字胶版印刷油墨与常规油墨不同,这是由于它们必须满足平版印刷方法所施加的苛刻的流变学要求,同时与系统组件物质相容并满足子系统组件的功能要求,包括润湿和转移。印刷方法研究表明,通过辊将油墨从着墨单元转移至数字平版印刷成像橡皮布优选较高的粘度,而为了改进向印刷基材的转移则需要甚至更高的粘度。因此,仍然需要先进的数字平版印刷成像油墨具有增加的粘度范围,以便能够在约60°C下良好地从油墨承载器系统转移油墨,并能够在低至约20°C的温度下将油墨从网纹辊很好地递送至氟硅酮橡皮布。

[0011] 之前用于数字胶印印刷应用的油墨组合物需要可固化的单体,具有低粘度,或者需要显著的水分蒸发。

[0012] 美国专利9,644,105(其通过引用整体并入本文)在其摘要中描述了一种油墨组合物或油墨浓缩物,其用于可变数据平版印刷或喷墨印刷,并且包括纳米颗粒聚合物或纳米颗粒聚合物的共混物,其中所述共混物的一种或多种聚合物在低于100°C的温度下可分散于水中;并且固体含量为按总重计大于25%的量。

[0013] 一个示范性的数字胶版印刷结构在图1中示出。如图1所示,示范性的系统100可包括成像构件110。图1所示实施方案中的成像构件110是一个鼓,但是该示范性的描述不应理解为不包括这样的实施方案,在其中成像构件110包括板或带、或者另一种现在已知或者随后开发的构造。可再成像表面110(a)可由各种物质形成,包括,例如,通常称作硅酮的一类物质,包括氟硅酮等。可在安装层上由一个较薄的层形成可再成像表面,对较薄的层的厚度进行选择,以平衡印刷或标记性能、耐久性和可制造性。

[0014] Timothy Stowe等人于2011年4月27日提交的现已放弃的名称为“可变数据光刻系统”的美国专利申请号13/095,714(“714申请”)(其被共同转让,并且其公开内容通过引用整体并入本文)描绘了成像构件110的详情,其包括由在结构安装层上形成的可再成像表面层110(a)构成的成像构件110,所述结构安装层可以是,例如,圆柱形核心或者圆柱形核心上的一个或多个结构层。

[0015] 成像构件110用来在转移压区112处向图像接受介质基材114施加油墨图像。通过压印辊118形成转移压区112,作为图像转移机构160的一部分,在成像构件110的方向上施加压力。图像接受介质基材114包括,但不限于,任何特定的组成或形式,如,例如,纸、塑料、

折叠纸板、牛皮纸、透明基材、金属基材或标记。可使用示范性的系统100在各种各样的图像接受介质基材上产生图像。714申请还解释了可使用的标记(印刷)材质的广泛范围。

[0016] 示范性的系统100包括润湿液系统120,其通常包含一系列辊,其可被看作润湿辊或润湿装置,用来使用润湿液均匀润湿成像构件110的可再成像表面。润湿液系统120的一个目的是将通常具有均匀且受控的厚度的一层润湿液施加到成像构件110的可再成像表面。已知像润版液这样的润湿液可主要包含水,并任选地具有添加的少量异丙醇或乙醇,以减小表面张力,并降低支持随后的激光图案化需要的蒸发能,这会在下文中更详细地进行描述。还可向润版液中添加少量的某些表面活性剂。可替代地,可使用其它合适的润湿液来增强基于油墨的数字光刻系统的性能。示范性的润湿液包括水、Novec 7600 (1,1,1,2,3,3-六氟-4-(1,1,2,3,3,3-六氟丙氧基)戊烷)、以及D4(八甲基环四硅氧烷)。在共同未决的美国专利9,592,699中通过实例的方式公开了其它合适的润湿液,所述专利的公开内容通过引用整体并入本文。

[0017] 一旦润湿液被计量到成像构件110的可再成像表面上,就可以使用可提供反馈的传感器(未示出)测量润湿液的厚度,从而对计量进行控制,该计量为通过润湿液系统120将润湿液计量到成像构件110的可再成像表面上。

[0018] 当润湿液系统120在成像构件110的可再成像表面上提供精确且均匀的量的润湿液之后,可使用光学图案化子系统130通过使用,例如,激光能将润湿液层图像式图案化来选择性地在均匀润湿液层中形成潜像。通常,润湿液不会高效地吸收光能(红外光或可见光)。成像构件110的可再成像表面应理想地吸收从所述表面附近的光学图案化子系统130发射的大部分激光能(可见激光能或不可见激光能,如红外光),以最小化在加热润湿液时耗费的能量,并最小化侧向热扩散以保持高空间分辨能力。可替代地,可向润湿液中添加适当的辐射敏感性组分,以帮助吸收入射辐射激光能。尽管光学图案化子系统130在以上被描述为激光发射器,但应理解,可使用各种不同的系统来传递光能,从而将润湿液图案化。

[0019] 示范性的系统100的光学图案化子系统130采用的图案化方法的工作机理在714申请中参考图5进行了详述。简而言之,由图案化光学子系统130施加图案化光能会选择性地除去润湿液层的多个部分。

[0020] 光学图案化子系统130将润湿液层图案化之后,成像构件110的可再成像表面上的图案化层被呈递至着墨子系统140。着墨器子系统140用于在浸湿流体层和成像构件110的可再成像表面层上涂覆均匀的油墨层。着墨器子系统140可使用网纹辊以将胶版光刻油墨(如本公开的油白色墨组合物)计量到一个或多个与成像构件110的可再成像表面层接触的油墨形成辊上。单独地,着墨器子系统140可包括其它传统元件,如一系列计量辊,以向可再成像表面提供精确的油墨进给速率。着墨子系统140可将油墨沉积到代表可再成像表面的已成像部分的腔,而未格式化的润湿液部分上的油墨则不会粘附到那些部分。

[0021] 可通过许多机制改变留在成像构件110的可再成像层上的油墨的粘结性和粘度。一种这样的机制可涉及使用流变学(复数粘弹性模量)控制子系统150。流变学控制系统150可在可再成像表面上形成部分交联的油墨层,以,例如,增加相对于可再成像表面层的油墨粘结力。固化机理可包括光学固化或光固化、热固化、干燥、或者各种形式的化学固化。可使用冷却来改变流变学,还可通过多种物理冷却机理以及化学冷却。

[0022] 然后使用转移子系统160将油墨从成像构件110的可再成像表面转移至图像接受

介质的基材114。当基材114穿过成像构件110和压印辊118之间的辊隙112时发生转印，使得成像构件110的可再成像表面的空隙内的油墨与基材114物理接触。随着通过流变控制系统150对油墨(如本公开的白色油墨)的粘附性进行改变，油墨的改变的粘附性使得油墨粘附到基材114上并与成像构件110的可再成像表面分离。仔细控制转印辊隙112处的温度和压力条件可允许油墨(如本公开的白色油墨)从成像构件110的可再成像表面转印到基材114上的效率超过95%。虽然一些浸湿流体也可润湿基材114，但是这类浸湿流体的体积可为最小的，并且可快速蒸发或被基材114吸收。

[0023] 在某些胶版平版系统中，应认识到胶版辊(未在图1中示出)可首先接受油墨图像图案，然后根据已知的间接转移方法将油墨图像图案转移至基材。

[0024] 在大部分油墨转移至基材114之后，可从成像构件110的可再成像表面除去任何残留的油墨和/或残留的润湿液，通常无需刮削或磨损该表面。可使用气刀来除去残留的润湿液。但是预期可能会保留一些量的油墨残留。可使用一些形式的清洗子系统170来除去这种留下的油墨残留。714申请描述了这种清洗子系统170的详情，其包括至少第一个与成像构件110的可再成像表面物理接触的清洗构件，如粘性或发粘构件，粘性或发粘构件将残留油墨和任何残留的少量表面活性剂化合物从成像构件110的可再成像表面的润湿液除去。然后可将粘性或发粘构件与光辊接触，残留油墨可从粘性或发粘构件转移至所述光辊，随后用，例如，刮刀将油墨从光辊除去。

[0025] 714申请详述了可帮助清洗成像构件110的可再成像表面的其它机构。但是，不管清洗机构如何，从成像构件110的可再成像表面清洗残留油墨和润湿液可用来防止系统中的重影。一旦被清洗，成像构件110的可再成像表面再次被呈递至润湿液系统120，新鲜润湿液层通过所述润湿液系统供应至成像构件110的可再成像表面，并重复所述方法。

[0026] 尽管目前可使用的油墨组合物可适合其预期目的，但是对于改进的数字胶版印刷油墨、特别是不含可固化单体(例如紫外线(UV)可固化单体)的数字胶版印刷油墨仍存在需求，其中UV油墨组分的迁移风险会限制这种UV油墨对于像食品包装这样的应用的用途。进一步地，对于这样的数字胶版印刷油墨存在需求：其会理想地从网纹递送系统着墨，润湿至橡皮布基材，并从橡皮布转移至印刷基材(例如纸或膜)。还需要一种适用于数字胶印印刷的油墨组合物，其中油墨组合物是光学透明的。颜料可以是常规UV可固化数字胶印油墨的主要组分，其占例如可固化油墨组合物的约15至约20重量%。许多典型的增稠剂本质上是颗粒状的，例如二氧化硅、粘土和其他基于颗粒的填料。许多这些选择不能满足数字胶印油墨组合物的性能要求，例如不能满足所需的着墨和转印性能，并且不允许具有所需透明度的油墨组合物。因此，需要适用于数字胶印油墨应用的透明、无着色的水性油墨组合物，包括用于扩展的印刷方法，例如在有色基材上印刷。

[0027] 此外，可在本公开的实施方案中为本公开选择前述美国专利和专利公开中的每一个的适当组分和过程方面。另外，在整个本申请中，各种出版物、专利、以及发表的专利申请通过区别引用提及。本申请中提及的公开内容、专利、以及公开的专利申请的公开内容通过引用并入本公开中，以便更全面地描述本发明所属领域的状态。

发明内容

[0028] 描述了一种水性油墨组合物，其包含水；任选的共溶剂；磺化聚酯，其中磺化聚酯

的磺化度至少约为3.5mol%；和异戊二烯橡胶。

[0029] 还描述了一种数字胶版印刷方法，所述方法包含：在油墨吸取温度下将油墨组合物施加到可再成像的成像构件表面上，可再成像的成像构件具有布置于其上的润湿液；形成油墨图像；在油墨转移温度下将油墨图像从成像构件的可再成像表面转移至可印刷基材；其中油墨组合物包含水；任选的共溶剂；磺化聚酯，其中磺化聚酯的磺化度至少约为3.5mol%；和异戊二烯橡胶。

[0030] 还描述了一种方法，包括将磺化聚酯树脂，其中磺化聚酯的磺化度至少约3.5mol%，水，任选的共溶剂和异戊二烯橡胶组合，以形成水性油墨组合物，其中油墨组合物基本上无色。

附图说明

[0031] 图1示出了相关技术基于油墨的可变图像数字印刷系统的示意图，根据本公开的油墨组合物可与其一起使用。

[0032] 图2显示了用于制备磺化聚酯乳胶材料的方法的示意图。

[0033] 图3是显示根据本实施方案的油墨组合物的复数粘度(y轴,mPas)相对于频率(x轴,rad/sec)的图。

[0034] 图4是说明根据本实施方案的油墨组合物的胶版印刷结果的图像。

具体实施方式

[0035] 描述了一种特别适用于数字胶印印刷的油墨组合物，其包括水性油墨组合物，其包含水；任选的共溶剂；磺化聚酯，其中磺化聚酯的磺化度至少约为3.5mol%；和异戊二烯橡胶。

[0036] 在各实施方案中，油墨组合物从转移基材100%转移。在各实施方案中，油墨组合物在直接用于水性油墨的数字胶版印刷装置上获得100%的转移，而不需要部分固化油墨。在实施方案中，油墨组合物包括无着色剂的油墨组合物，其包含用于聚合物基质的水可分散的磺基聚酯材料，橡胶弹性体，在实施方案中为聚异戊二烯，其中油墨组合物在没有颜料的情况下可以实现从中心成像圆筒基本上100%的油墨转移。

[0037] 该油墨组合物可用于任何合适的或期望的目的。在各实施方案中，本文的油墨组合物特别适合数字胶版印刷，在各实施方案中，适合印刷标记、包装，特别适合食品级和医疗级的印刷。在实施方案中，本文的油墨适合用作印刷过程中的外涂层或底涂层。本文的数字胶印油墨含有特定的组分组合，在实施方案中为磺化聚酯和橡胶的组合，虽然基本上不含着色剂，但提供了优于现有数字胶印油墨组合物的转印性能。

[0038] 在实施方案中，提供水性透明无色油墨组合物，其含有自分散磺化聚酯颗粒和聚异戊二烯橡胶胶乳液的特定组合，其提供了期望的着墨和释放性能。本文的油墨组合物提供了从网纹递送系统的良好着墨，对橡皮布基材的良好润湿性，以及从橡皮布到印刷基材如纸或薄膜的良好转移。

[0039] 在实施方案中，水性数字胶印油墨组合物包含不含着色剂的油墨，其包括自分散磺化聚酯颗粒和聚异戊二烯橡胶胶乳液，其提供期望的着墨和释放性能，与非水性润版液的相容性，并在油墨递送系统(网纹辊)中发挥作用。所述油墨组合物会良好地从网纹递

送系统着墨，润湿至橡皮布基材，并从橡皮布转移递送至印刷基材。所述油墨组合物转移在数字胶版印刷装置上显示出基本上100%的转移。据信本发明的油墨组合物在直接用于透明水性油墨的数字胶版印刷装置上显示出第一次100%的转移，而不需要固化干燥油墨。

[0040] 在实施方案中，利用透明油墨提供快速、廉价且有效的水基数字胶印方法。

[0041] 如图1所述，高度有利的是：确保着墨均匀性，从油墨承载器系统（或者着墨单元）递送油墨，并且油墨在（在各实施方案中）约45至约80°C（如约50至约70°C，如约55至约65°C，如约60°C）的温度范围内，在对应于约50至约200rad/s（如约100rad/s）的等价角频率的剪切速率下具有较低的粘度。同样高度有利的是：确保油墨从网纹辊向橡皮布高度转移，使得油墨在（在各实施方案中）约18至约35°C（如约18至约30°C，如约25°C）的温度范围内，在对应于约0.5至约2rad/s（如约1rad/s）的等价角频率的剪切速率下具有较高的粘度。

[0042] 在各实施方案中，油墨组合物在约45°C至约80°C的油墨吸取温度下具有约3,000至约90,000厘泊的第一粘度；并且油墨组合物在约18°C至约30°C的油墨转移温度下具有约100,000至约2,000,000厘泊的第二粘度。

[0043] 在各实施方案中，油墨组合物在约45°C至约80°C的油墨吸取温度和约50rad/s至约200rad/s的较高剪切速率下具有约3,000至约90,000厘泊的第一粘度；并且油墨组合物在约18°C至约30°C的油墨转移温度和约0.5rad/s至约2rad/s的较低角频率下具有约100,000至约2,000,000厘泊的第二粘度。

[0044] 为了满足数字胶版印刷要求，期望油墨具有许多物理和化学特性。期望油墨跟与其接触的物质相容，包括印刷板、润版液、以及其它经固化或未经固化的油墨。还期望满足各个子系统的功能要求，包括润湿和转移特性。成像油墨的转移具有挑战性，这是由于油墨理想地具有润湿和转移特性的组合，也就是说，油墨理想地立刻均匀润湿橡皮布物质，并从橡皮布转移至基材。图像层的转移理想地高效，理想地至少高达90%，这是由于清洗子工位仅仅可以除去少量的残留油墨。清洗之后留在橡皮布上的任何油墨可能会导致在随后的印刷品中出现不可接受的重影图像。

[0045] 在各实施方案中，本文的油墨组合物具有以下特征：提供从可再成像成像构件表面面向可印刷基材基本上100%的转移。

[0046] 油墨组合物包括磺化聚酯。在各实施方案中，磺化聚酯具有高磺化度，在各实施方案中，磺化聚酯具有至少约3.5摩尔%、至少约4摩尔%、至少约7摩尔%、或至少约7.5摩尔%的磺化度。

[0047] 在实施方案中，磺化聚酯是高度磺化的钠磺化聚酯在实施方案中，钠磺化聚酯具有至少约3.5mol%、至少约4mol%、至少约7mol%、至少约7.5mol%、至少约10mol%、至少约15mol%、或至少约20mol%的磺化度。在实施方案中，钠磺化聚酯具有至少约3.5mol%到约20mol%、或至少约3.5mol%到约15mol%、或至少约3.5mol%到约10mol%的磺化度。在实施方案中，钠磺化聚酯具有至少约3.5mol%到约7.5mol%的磺化度。在其它实施方案中，钠磺化聚酯具有至少约4mol%到约5.5mol%的磺化度。在某些其它实施方案中，钠磺化聚酯具有至少约7.0mol%到约7.5mol%的磺化度。在某些其它实施方案中，钠磺化聚酯具有至少约7.5mol%到约10mol%的磺化度。

[0048] 如本文所用，mol%是指例如最终树脂中存在的磺化单体的摩尔百分比，并且可以例如计算为（摩尔DMSIP（二甲基-5-磺基间苯二甲酸钠盐）/（总摩尔数）加入少量过量摩尔

乙二醇) × 100%)。

[0049] 在实施方案中,聚合物由总二酸和总二醇的1:1比例制成。配制品中过量的二醇在反应期间被移除(蒸馏)。以下计算实例可以用于确定mol%磺化。

[0050] 钠的%摩尔 = (ISPT的摩尔数) / 2 (ISPT的摩尔数+DMT的摩尔数)

[0051] 表1

[0052]

	Mw	质量	摩尔	%摩尔
DMT	194.19	388	1.998043	
ISPT	296.23	44	0.148533	3.459771
PG	76	302	3.973684	
DEG	106	34	0.320755	
TMP	134	3	0.022388	
			6.463403	

[0053] 其中DMT是对苯二甲酸二甲酯;

[0054] ISPT是5-磺基间苯二甲酸钠;

[0055] PG是聚乙二醇;

[0056] DEG是二乙二醇;并且

[0057] TMP是三羟甲基丙烷。

[0058] 磺化聚酯是一种自耗散聚合物,这意味着它可以分散在水中而无需额外的表面活性剂。

[0059] 可在聚合物在水中进行自组装或分散的过程中同时合成磺化聚酯,如图2所示。参考图2,磺化聚酯在,例如,约90°C的温度下分散于水中,从而提供疏水性树脂核心和亲水性表面磺酸根基团。

[0060] 本文公开的磺化聚酯树脂被选择具有疏水性骨架,同时给出沿链附接的亲水性磺酸根基团。不希望受到理论的束缚,当被置于水中并加热时,疏水性部分可能会互相作用,形成疏水性核心,亲水性磺酸根基团朝向环绕的水,从而使得磺化聚酯自组装为高度有序的球形纳米颗粒而不需要其它试剂,如表面活性剂或分散剂,通常需要其来使胶态分散体稳定。因此更可能涉及两亲性聚酯,其中不溶于水的疏水性骨架和水溶性亲水性磺酸根基团用作高分子表面活性剂。这会在含水介质中产生自缔合、自组装、自分散的纳米颗粒,从而得到胶束状聚集物。

[0061] 在实施方案中,磺化聚酯材料是共聚物,其含有聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和磺化间苯二甲酸酯部分的共混物。在热水中制备的胶体胶乳分散体能够实现适度高的固体百分比。

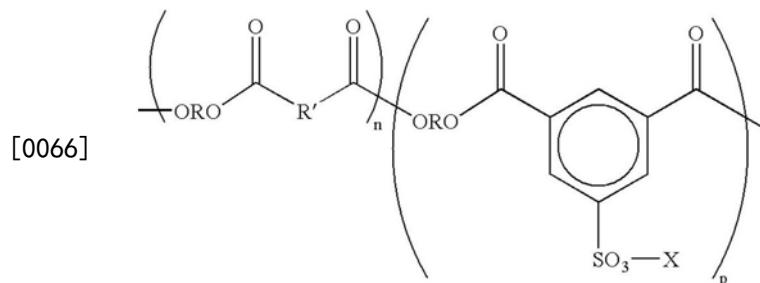
[0062] 在实施方案中,磺化聚酯基质是支化聚合物。在实施方案中,磺化聚酯基质是线性聚合物。支化或线性聚合物的选择尤其可以取决于复合材料产品的下游应用。线性聚合物可以用于产生纤维束或形成强网状结构。支化聚合物可以用于赋予所得复合材料热塑性。

[0063] 线性无定形和支化无定形磺化聚酯树脂两者都是碱磺化聚酯树脂。相应的磺化聚酯树脂中的碱金属可以独立地为锂、钠或钾。在具体实施方案中,相应的磺化聚酯树脂中的碱金属是钠。

[0064] 在实施方案中,磺化聚酯基质选自由以下组成的组:聚(1,2-亚丙基-5-磺基间苯

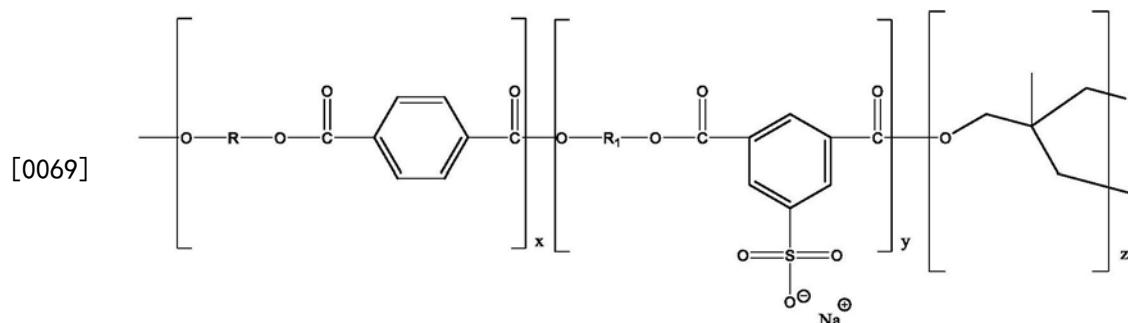
二甲酸酯)、聚(亚戊基-5-磺基间苯二甲酸酯)、聚(二亚乙基-5-磺基间苯二甲酸酯)、共聚-(1,2-亚丙基-5-磺基间苯二甲酸酯)-共聚-(1,2-亚丙基-对苯二甲酸酯)、共聚-(1,2-丙二烯-5-磺基间苯二甲酸酯)-共聚-(1,2-亚丙基-二亚乙基-对苯二甲酸邻苯二甲酸酯)、共聚(亚乙基-亚戊基烯-5-磺基间苯二甲酸酯)-共聚-(亚乙基-亚戊基烯-对苯二甲酸邻苯二甲酸酯)和共聚(丙氧基化双酚A)-共聚-(丙氧基化双酚A-5-磺基间苯二甲酸酯)。因此,在实施方案中,磺化聚酯基质是锂、钾或钠盐,在具体实施方案中,聚合物的钠盐选自由以下组成的组:聚(1,2-亚丙基-5-磺基间苯二甲酸酯)、聚(亚戊基-5-磺基间苯二甲酸酯)、聚(二亚乙基-5-磺基间苯二甲酸酯)、共聚-(1,2-亚丙基-5-磺基间苯二甲酸酯)-共聚-(1,2-亚丙基-对苯二甲酸酯)、共聚-(1,2-丙二烯-5-磺基间苯二甲酸酯)-共聚-(1,2-亚丙基-二亚乙基-对苯二甲酸邻苯二甲酸酯)、共聚(亚乙基-亚戊基烯-5-磺基间苯二甲酸酯)-共聚-(亚乙基-亚戊基烯-对苯二甲酸邻苯二甲酸酯)和共聚(丙氧基化双酚A)-共聚-(丙氧基化双酚A-5-磺基间苯二甲酸酯)。

[0065] 通常,磺化聚酯可以具有以下通式结构,或其中n和p链段分开的无规共聚物。



[0067] 其中R是例如2个到约25个碳原子的亚烷基,如亚乙基、亚丙基、丁基、氧化烯二亚乙基等;R'是例如约6个到约36个碳原子的亚芳基,如亚苄基、双亚苯基、双(烷氧基)双酚等;并且p和n表示随机重复链段的数量,如例如约10个到约100,000个。

[0068] 在各实施方案中,磺化聚酯是具有以下结构的聚酯磺酸钠



[0070] 其中R是例如2个到约25个碳原子的亚烷基,如亚乙基、亚丙基、亚丁基、氧化烯二亚乙基氧等;R₁是例如2到25个碳原子的亚烷基,如亚乙基、亚丙基、亚丁基、氧化烯二亚乙基氧等;或者例如约6个到约36个碳原子的亚芳基,如亚苄基、双亚苯基、双(烷氧基)双酚等。

[0071] 或者,其中在实施方案中,R和R₁各自为例如约2至约10个碳原子的烷烃;和

[0072] x,y和z表示随机重复链段的数目,例如约10至约100,000,其中,在实施方案中,y为约3.5mol%,或大于约3.5mol%,或者至少约为3.5mol%至约20mol%,或至少约3.5mol%至约15mol%,或至少约3.5mol%至约10mol%的树脂;或者,在实施方案中,y为约

7.5mol%，或大于约7.5mol%，或至少约7.5mol%至约20mol%，或至少约3.5mol%至约15mol%，或至少约7.5mol%至约10mol%的树脂；或者

[0073] 其中R是具有约2至约10个碳原子的脂族，并且R₁是具有约2至约10个碳原子的脂族；其中y为约3至约7.5%。超过7.5%通常是水溶性的。

[0074] 实例进一步包括美国专利号7,312,011中公开的那些，其通过引用整体并入本文。基于无定形磺化聚酯碱金属盐的树脂的特定实例包括，但不限于，共聚(对苯二甲酸乙二醇酯)-共聚-(5-磺基-间苯二甲酸乙二醇酯)、共聚(对苯二甲酸丙二醇酯)-共聚(5-磺基-间苯二甲酸丙二醇酯)、共聚(对苯二甲酸二乙二醇酯)-共聚(5-磺基-间苯二甲酸二乙二醇酯)、共聚(对苯二甲酸亚丙基-二乙二醇酯)-共聚(5-磺基-间苯二甲酸亚丙基-二乙二醇酯)、共聚(对苯二甲酸亚丙基-丁二醇酯)-共聚(5-磺基-间苯二甲酸亚丙基-丁二醇酯)、共聚(丙氧基化双酚-A-富马酸酯)-共聚(丙氧基化双酚A-5-磺基-间苯二甲酸酯)、共聚(乙氧基化双酚-A-富马酸酯)-共聚(乙氧基化双酚-A-5-磺基-间苯二甲酸酯)、以及共聚(乙氧基化双酚-A-马来酸酯)-共聚(乙氧基化双酚-A-5-磺基-间苯二甲酸酯)，并且其中碱金属是，例如，钠离子、锂离子或钾离子。基于晶体磺化碱金属聚酯的树脂的实例包括，但不限于，共聚(间苯二甲酰基-5-磺酸碱金属盐)-共聚(己二酸乙二醇酯)、共聚(间苯二甲酰基-5-磺酸碱金属盐)-共聚(己二酸丙二醇酯)、共聚(间苯二甲酰基-5-磺酸碱金属盐)-共聚(己二酸丁二醇酯)、共聚(间苯二甲酰基-5-磺酸碱金属盐)-共聚(己二酸戊二醇酯)、共聚(间苯二甲酰基-5-磺酸碱金属盐)-共聚(己二酸乙二醇酯)、共聚(间苯二甲酰基-5-磺酸碱金属盐)-共聚(己二酸丙二醇酯)、共聚(间苯二甲酰基-5-磺酸碱金属盐)-共聚(己二酸丁二醇酯)、共聚(间苯二甲酰基-5-磺酸碱金属盐)-共聚(己二酸辛二醇酯)、共聚(间苯二甲酰基-5-磺酸碱金属盐)-共聚(己二酸己二醇酯)、共聚(间苯二甲酰基-5-磺酸碱金属盐)-共聚(己二酸戊二醇酯)、共聚(间苯二甲酰基-5-磺酸碱金属盐)-共聚(己二酸辛二醇酯)、共聚(间苯二甲酰基-5-磺酸碱金属盐)-共聚(己二酸己二醇酯)、共聚(间苯二甲酰基-5-磺酸碱金属盐)-共聚(丁二酸乙二醇酯)、共聚(间苯二甲酰基-5-磺酸碱金属盐)-共聚(丁二酸己二醇酯)、共聚(间苯二甲酰基-5-磺酸碱金属盐)-共聚(丁二酸丁二醇酯)、共聚(间苯二甲酰基-5-磺酸碱金属盐)-共聚(癸二酸乙二醇酯)、共聚(间苯二甲酰基-5-磺酸碱金属盐)-共聚(癸二酸丙二醇酯)、共聚(间苯二甲酰基-5-磺酸碱金属盐)-共聚(癸二酸丁二醇酯)、共聚(间苯二甲酰基-5-磺酸碱金属盐)-共聚(癸二酸戊二醇酯)、共聚(间苯二甲酰基-5-磺酸碱金属盐)-共聚(癸二酸辛二醇酯)、共聚(间苯二甲酰基-5-磺酸碱金属盐)-共聚(癸二酸己二醇酯)、共聚(间苯二甲酰基-5-磺酸碱金属盐)-共聚(己二酸乙二醇酯)、共聚(间苯二甲酰基-5-磺酸碱金属盐)-共聚(己二酸丙二醇酯)、共聚(间苯二甲酰基-5-磺酸碱金属盐)-共聚(己二酸丁二醇酯)、共聚(间苯二甲酰基-5-磺酸碱金属盐)-共聚(己二酸戊二醇酯)、共聚(间苯二甲酰基-5-磺酸碱金属盐)共聚(己二酸己二醇酯)、聚(己二酸辛二醇酯)，并且其中碱是金属，如钠、锂或钾。在具体实施方案中，碱金属是钠。

[0075] 线性无定形聚酯树脂通常通过有机二醇与二酸或二酯的缩聚反应制备，其中至少一种是包含在反应中的磺化或磺化双官能单体和缩聚催化剂。对于支化无定形磺化聚酯树脂，可以使用相同的材料，进一步包含交联剂，如多价多元酸或多元醇。

[0076] 选择用于制备无定形聚酯的二酸或二酯的实例包含选自由以下组成的组的二羧酸或二酯：对苯二甲酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、磺化间苯二甲酸、富马酸、马来酸、衣康

酸、琥珀酸、丁二酸酐、十二烷基琥珀酸、十二烷基琥珀酸酐、戊二酸、戊二酸酐、己二酸、庚二酸、辛二酸、偶氮酸、十二烷二酸、对苯二甲酸二甲酯、对苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二乙酯、二甲基琥珀酸二甲酯、富马酸二甲酯、马来酸二甲酯、二甲基戊二酸二甲酯、二甲基己二酸二甲酯和其混合物。选择例如，树脂的约45mol%到约52mol%的有机二酸或二酯。用于产生无定形聚酯的二醇的实例包含三羟甲基丙烷、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、戊二醇、己二醇、2,2-二甲基丙二醇、2,2,3-三甲基己二醇、庚二醇、十二烷二醇、双(羟乙基)-双酚A、双(2-羟丙基)-双酚A、1,4-环己烷二甲醇、1,3-环己烷二甲醇、二甲苯二甲醇、环己二醇、二乙二醇、双(2-羟乙基)氧化物、二丙二醇、二丁和其混合物。所选择的有机二醇的量可以变化，并且更具体地说，例如，为树脂的约45mol%到约52mol%。在实施方案中，磺化聚酯基质包括选自由以下组成的组的多元醇单体单元：三羟甲基丙烷、1,2-丙二醇、二乙二醇和其组合。在实施方案中，磺化聚酯基质包括选自由以下组成的组的多元醇单体单元：三羟甲基丙烷、1,2-丙二醇、二乙二醇和其组合。

[0077] 碱磺化双官能单体实例，其中碱是锂、钠或钾，并且在其中碱是钠的特定实施方案中，包含二甲基-5-磺基-间苯二甲酸酯、二烷基-5-磺基-间苯二甲酸-4-磺基-1,8-萘二甲酸酐、4-磺基对苯二甲酸、4-磺基苯基-3,5-二甲氧基苯、6-磺基-2-萘基-3,5-二甲氧基苯、磺基对苯二甲酸、对苯二甲酸二甲酯、二烷基磺酸-对苯二甲酸酯、磺基-乙二醇、2-磺基-丙二醇、2-磺基-丁二醇、3-磺基-戊二醇、2-磺基-己二醇、3-磺基-2-甲基戊二醇、N,N-双(2-羟基乙基)-2-氨基乙烷磺酸酯、2-磺基-3,3-二甲基戊二醇、磺基对羟基苯甲酸、其混合物等。可以选择有效的双官能单体量，例如，树脂的约0.1重量%到约2重量%。

[0078] 用于在形成文化无定形磺化聚酯中使用的文化剂包含，例如，多价多元酸，如1,2,4-苯-三羧酸、1,2,4-环己烷三甲酸、2,5,7-萘三甲酸、1,2,4-萘三甲酸、1,2,5-己三羧酸、1,3-二羧基-2-甲基-2-亚甲基-羧基丙烷、四(亚甲基-羧基)甲烷、和1,2,7,8-辛烷四羧酸、其酸酐和其低级烷基酯，1个到约6个碳原子；多价多元醇，如山梨糖醇、1,2,3,6-己烷、1,4-山梨糖醇、季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇、蔗糖、1,2,4-丁三醇、1,2,5-戊三醇、甘油、2-甲基丙三醇、2-甲基-1,2,4-丁三醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、1,3,5-三羟甲基苯、其混合物等。所选择的文化剂的量为例如树脂的约0.1摩尔%到约5摩尔%。

[0079] 无定形聚酯的缩聚催化剂实例包含钛酸四烷基酯、二烷基氧化物如二丁基氧化锡、四烷基锡如二丁基锡二月桂酸酯、二烷基锡氧化物氢氧化物如丁基锡氧化物氢氧化物、烷醇铝、烷基锌、二烷基锌、氧化锌、氧化亚锡或其混合物；并且基于用于产生聚酯树脂的起始二酸或二酯，所选择的催化剂的量为例如约0.01摩尔%到约5摩尔%。

[0080] 如本文所用，对“粒度”的提及通常是指D₅₀质量中值直径(MMD)或对数正态分布质量中值直径。MMD被认为是质量平均粒径。

[0081] 在各实施方案中，聚酯具有范围为约5纳米(nm)至约500nm或约10至约200nm、或约20至约100nm的粒度。小于100nm的粒度可用来增强聚合物基质而不会影响涂料的透明性和其它特性。

[0082] 在各实施方案中，聚酯具有约5纳米至约55纳米的粒度。在进一步的实施方案中，聚酯具有约10纳米至约15纳米的粒度。

[0083] 在各实施方案中，提供了各种方法，其包含在水中加热磺化聚酯树脂，从而形成包

含磺化聚酯的复合颗粒的乳液。

[0084] 在各实施方案中,加热在约65°C至约90°C的温度下进行。

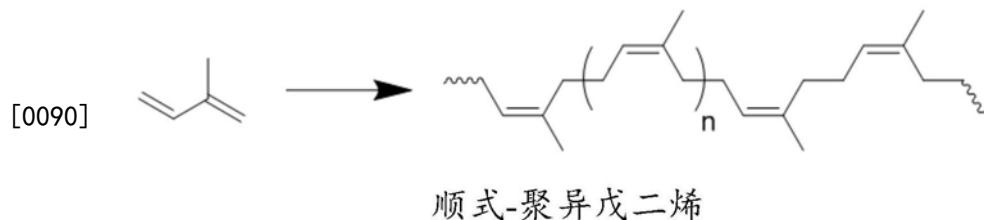
[0085] 在某些实施方案中,本文的方法包含在水中加热磺化聚酯树脂,在各实施方案中,本文的方法包含加热磺化聚酯树脂,其中聚酯磺酸钠具有至少约3.5摩尔%、或至少约7.5摩尔%的磺化度;形成包含磺化聚酯的颗粒的乳液。在实施方案中,方法另外包含将聚酯颗粒与水、任选的共溶剂和异戊二烯橡胶组合以形成水性油墨组合物。

[0086] 在实施方案中,磺化聚酯可以任何合适或期望的量存在于油墨组合物中。在实施方案中,基于油墨组合物的总重量,磺化聚酯在油墨组合物中按重量计以约30%到约50%、或约35%到约45%的量存在。

[0087] 在某些实施方案中,磺化聚酯具有至少约3.5摩尔%或至少约7.5摩尔%的磺化度,并且基于油墨组合物的总重量,该高度磺化聚酯在油墨组合物中的存在量按重量计为约30%至约50%或约35%至约45%。

[0088] 在实施方案中,油墨组合物包含异戊二烯橡胶。可以选择任何合适的或期望的异戊二烯橡胶。异戊二烯橡胶可以橡胶胶乳液的形式提供。

[0089] 在实施方案中,异戊二烯橡胶包含顺式-聚异戊二烯。据信聚异戊二烯的顺式构型为油墨组合物提供了弹性,这赋予油墨增加的内聚力。在实施方案中,异戊二烯橡胶包含下式的顺式-聚异戊二烯



[0091] 其中n为约1,400至约15,000。

[0092] 在实施方案中,其中Mw为100,000至1,000,000,单元Mw为68.12,n为1,467至14,669。

[0093] 在实施方案中,异戊二烯橡胶包括共聚物,所述共聚物包含苯乙烯-丁二烯、苯乙烯-异戊二烯、异戊二烯及其组合中的一种。

[0094] CariflexTM为可从KratonTM公司获得的苯乙烯/丁二烯(SBS)、苯乙烯/异戊二烯(SIS)和异戊二烯橡胶(IR)共聚物的一类的商品名。聚异戊二烯的顺式构型为所述制剂提供弹性,其赋予油墨更大的内聚力。它以水性乳胶乳液形式提供,能够加入水性油墨中。此外,KratonTM聚合物链段产物用作在食品包装应用中的组件并且满足“食品接触物质”的豁免。在实施方案中,该聚异戊二烯可以是CariflexTMIR040SU异戊二烯橡胶分散体,可从KratonTM公司获得。

[0095] 异戊二烯橡胶可以任何合适或期望的量存在于油墨组合物中。在实施方案中,按油墨组合物的总重量计,以约1.5重量%至约6.5重量%或约1.5重量%至约6.6重量%的量将异戊二烯橡胶提供在油墨组合物中。在实施方案中,其中胶乳被提供作为在水中的30重量%的胶乳分散体, $5\% \times 0.30 = 1.5\%$ 和 $20\% \times 0.3 = 6\%$ 。

[0096] 在实施方案中,基于油墨组合物的总重量,异戊二烯橡胶在油墨组合物中的存在量为约1.5至约3重量%。

[0097] 在某些实施方案中,基于油墨组合物的总重量,异戊二烯橡胶在油墨组合物中的存在量为约2至约10重量%或约3至约7重量%或5重量%。

[0098] 油墨可用于任何合适的或期望的印刷应用。本文的油墨可特别用于间接印刷应用,其中油墨会润湿中间接受构件,使得能够在中间接受构件上形成瞬时图像,接着在转移印刷步骤中从中间接受构件释放。在各实施方案中,油墨在中间转移构件上时被部分干燥或完全干燥。

[0099] 本文的油墨组合物特别适合间接印刷系统,也与不同的印刷子系统(包括喷墨子系统和转移子系统)相容,并使得能够进行高质量的高速印刷。在各实施方案中,本文的油墨组合物使得能够在润湿子系统和转移子系统中均表现良好,显示出可接受的可润湿性特征以及可接受的释放特征和转移特征。

[0100] 本文的油墨组合物可仅由水组成,或者可包含水与水溶性的或可与水混溶的组分的混合物,所述水溶性的或可与水混溶的组分被称为共溶剂、湿润剂等(在下文中称为共溶剂),如醇和醇衍生物,包括脂族醇、芳族醇、二醛、乙二醇醚、聚二醇醚、长链醇、脂族伯醇、脂族仲醇、1,2-醇、1,3-醇、1,5-醇、乙二醇烷基醚、丙二醇烷基醚、甲氧基化丙三醇、乙氧基化丙三醇、聚乙二醇烷基醚的更高级同系物等,特定的实例包括乙二醇、丙二醇、二乙二醇、丙三醇、二丙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、三羟甲基丙烷、1,5-戊二醇、2-甲基-1,3,-丙二醇、2-乙基-2-羟甲基-1,3-丙二醇、3-甲氧基丁醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、2,4-庚二醇等;同样合适的是酰胺、醚、脲、取代的脲(如硫脲、亚乙基脲、烷基脲、烷基硫脲、二烷基脲、以及二烷基硫脲)、羧酸及其盐(如2-甲基戊酸、2-乙基-3-丙基丙烯酸、2-乙基-己酸、3-乙氧基丙酸等)、酯、有机硫化物、有机亚砜、砜(如环丁砜)、卡必醇、丁基卡必醇、溶纤剂、醚、三丙二醇单甲基醚、醚衍生物、羟基醚、氨基醇、酮、N-甲基吡咯烷酮、2-吡咯烷酮、环己基吡咯烷酮、酰胺、亚砜、内酯、聚电解质、甲磺酰基乙醇、咪唑、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、甜菜碱、糖(如1-脱氧-D-半乳糖醇、甘露醇、肌醇等)、取代和未取代的甲酰胺、取代和未取代的乙酰胺、以及其它水溶性的或者可与水混溶的物质、及其混合物。在各实施方案中,共溶剂选自由以下组成的组:乙二醇、N-甲基吡咯烷酮、甲氧基化甘油、乙氧基化甘油、及其混合物。

[0101] 当水与水溶性的或者可与水混溶的有机溶剂液体的混合物被选作液体载体时,水与有机共溶剂的比例范围可以是任何合适的或期望的比例,在各实施方案中所述比例为约100:0至约30:70、或约97:3至约40:60、或约95:5至约60:40。液体载体的非水组分通常充当湿润剂或共溶剂,其沸点比水(100°C)更高。所选共溶剂是会与水混合而没有相分离的溶剂;因此选择与水相容的极性共溶剂。油墨载体的有机组分还可用来改变油墨的表面张力,改变油墨粘度,溶解或分散着色剂,并/或影响油墨的干燥特征。在各实施方案中,当在基于溶剂的油墨中时,油墨更容易粘附至纸基材而不是塑料介质。

[0102] 油墨配制物中使用的水溶性的或者可与水混溶的有机物可有助于表面张力、干燥、流平等。在各实施方案中,水超过配制物的50%,在各实施方案中,水构成油墨组合物的约60至约70%。因此,本文的油墨组合物主要是水性的。

[0103] 在某些实施方案中,共溶剂选自由以下组成的组:环丁砜、甲基乙基酮、异丙醇、2-吡咯烷酮、聚乙二醇和其混合物。

[0104] 可以以任何合适或所需的量提供液体媒剂的总量。在实施方案中,基于油墨组合

物的总重量，液体媒剂在油墨组合物中按重量计以约75%到约97%、或约80%到约95%、或约85%到约95%的量存在。

[0105] 在实施方案中，本文的油墨组合物基本上无色。如本文所用，“基本上无色”是指油墨组合物在进行干燥之前和之后基本上或完全透明或澄清。为此，组合物可基本上不含着色剂，在实施方案中，基本上不含染料或颜料。本文的油墨组合物在干燥时不黄变并保持基本上或完全透明和澄清；也就是说，观察到L*a*b*值或k、c、m、y中的任一个的很少或没有可测量的差异。“基本上不黄变”或“基本上或完全透明或澄清”是指UV固化组合物在干燥时改变颜色或色调的量小于约15%、或小于约10%、或小于约5%，例如，约百分之零。

[0106] 在实施方案中，油墨组合物基本上或完全不含着色剂，如颜料、染料或其混合物。

[0107] 在实施方案中，油墨组合物可包含足以提供透明着色油墨的少量着色剂。在这些实施方案中，选择少量适合于赋予所需色调的着色剂，同时保持油墨组合物的透明度，同时不会对油墨粘度、润湿或转印性能产生不利影响。在实施方案中，油墨组合物基本上是无色的或在印刷时是着色的透明油墨。

[0108] 如果包含少量着色剂以提供透明的着色油墨，则着色剂可选自任何合适的或所需的着色剂，包括颜料、染料、染料分散体、颜料分散体、以及它们的混合物和组合。

[0109] 着色剂可以是染料、颜料或其混合物。合适的染料的实例包括阴离子染料、阳离子染料、非离子染料、两性离子染料等。合适的染料的具体实例包括食用染料，例如食用黑1号、食用黑2号、食用红40号、食用蓝1号、食用黄7号等、FD&C染料、酸性黑染料(1、7、9、24、26、48、52、58、60、61、63、92、107、109、118、119、131、140、155、156、172、194号等)、酸性红染料(1、8、32、35、37、52、57、92、115、119、154、249、254、256号等)、酸性蓝染料(1、7、9、25、40、45、62、78、80、92、102、104、113、117、127、158、175、183、193、209号等)、酸性黄染料(3、7、17、19、23、25、29、38、42、49、59、61、72、73、114、128、151号等)、直接黑染料(4、14、17、22、27、38、51、112、117、154、168号等)、直接蓝染料(1、6、8、14、15、25、71、76、78、80、86、90、106、108、123、163、165、199、226号等)、直接红染料(1、2、16、23、24、28、39、62、72、236号等)、直接黄染料(4、11、12、27、28、33、34、39、50、58、86、100、106、107、118、127、132、142、157号等)、活性染料，如活性红染料(4、31、56、180号等)、活性黑染料(31号等)、活性黄染料(37号等)；蒽醌染料、单偶氮染料、双偶氮染料、酞菁衍生物，包括各种酞菁磺酸盐、氮杂(18)环烯、甲月替铜络合物、三苯并二恶嗪等；以及其混合物。

[0110] 合适的颜料的实例包括黑色颜料、白色颜料、青色颜料、品红色颜料、黄色颜料等。此外，颜料可以是有机或无机颗粒。合适的无机颜料包括炭黑。然而，其他无机颜料可能是合适的，例如氧化钛、钴蓝($\text{CoO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$)、铬黄(PbCrO_4)和氧化铁。合适的有机颜料包括，例如，包括重氮颜料和单偶氮颜料的偶氮颜料、多环颜料(例如，酞菁颜料，例如酞菁蓝和酞菁绿)、二萘嵌苯颜料、紫环酮颜料、蒽醌颜料、喹吖啶酮颜料、二恶嗪颜料、硫靛颜料、异吲哚啉酮颜料、皮葱酮颜料和喹酞酮颜料)、不溶性染料螯合物(例如碱性染料型螯合物和酸性染料型螯合物)、硝基颜料、亚硝基颜料、蒽酮颜料如PR168等。酞菁蓝和绿的代表性实例包括铜酞菁蓝、铜酞菁绿及其衍生物(颜料蓝15、颜料绿7和颜料绿36)。喹吖啶酮的代表性实例包括颜料橙48、颜料橙49、颜料红122、颜料红192、颜料红202、颜料红206、颜料红207、颜料红209、颜料紫19和颜料紫42。蒽醌的代表性实例包括颜料红43、颜料红194、颜料红177、颜料红216和颜料红226。二萘嵌苯的代表性实例包括颜料红123、颜料红149、颜料红179、颜

料红190、颜料红189和颜料红224。硫靛的代表性实例包括颜料红86、颜料红87、颜料红88、颜料红181、颜料红198、颜料紫36和颜料紫38。杂环黄的代表性实例包括颜料黄1、颜料黄3、颜料黄12、颜料黄13、颜料黄14、颜料黄17、颜料黄65、颜料黄73、颜料黄74、颜料黄90、颜料黄110、颜料黄117、颜料黄120、颜料黄128、颜料黄138、颜料黄150、颜料黄151、颜料黄155和颜料黄213。这些颜料可从许多来源以粉末或压饼形式商购获得，包括巴斯夫公司、Engelhard Corporation和Sun Chemical Corporation。可以使用的黑色颜料的实例包括碳颜料。碳颜料几乎可以是任何商业上可获得的碳颜料，其提供可接受的光学密度和印刷特性。适用于本系统和方法的碳颜料包括但不限于炭黑、石墨、玻璃碳、木炭及其组合。这种碳颜料可通过各种已知方法（如通道法、接触法、炉法、乙炔法、或热法）制造，并且可从像卡博特公司（Cabot Corporation）、哥伦比亚化学公司（Columbian Chemicals Company）、Evonik公司、以及杜邦公司（E.I.DuPont de Nemours and Company）这样的供应商商购。合适的炭黑颜料非限制性地包括：Cabot颜料，如MONARCH®® 1400、MONARCH® 1300、MONARCH® 1100、MONARCH® 1000、MONARCH® 900、MONARCH® 880、MONARCH® 800、MONARCH® 700、CAB-O-JET® 200、CAB-O-JET 300、REGAL、BLACK PEARLS®、ELFTEX®、MOGUL®、以及VULCAN®颜料；Columbian颜料，如RAVEN® 5000和RAVEN® 3500；Evonik颜料，如Color Black FW 200、FW 2、FW 2V、FW 1、FW18、FW S160、FW S170、Special Black 6、Special Black 5、Special Black 4A、Special Black 4、PRINTEX® U、PRINTEX® 140U、PRINTEX® V、以及PRINTEX® 140V。上述颜料列表包括未改性颜料颗粒、小分子附着颜料颗粒和聚合物分散颜料颗粒。还可以选择其它颜料以及其混合物。期望颜料粒度尽量小，以便使得能够在液体载体中获得颗粒的稳定胶态悬浮液，并在油墨用于热式喷墨打印机或压电式喷墨打印机时防止油墨通道堵塞。

[0111] 所公开的油墨还可含有表面活性剂。合适的表面活性剂的实例包含离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂、两性离子表面活性剂等，以及其混合物。合适的表面活性剂的实例包括烷基聚环氧乙烷、烷基苯基聚环氧乙烷、聚环氧乙烷嵌段共聚物、炔属聚环氧乙烷、聚环氧乙烷（二）酯、聚环氧乙烷胺、质子化聚环氧乙烷胺、质子化聚环氧乙烷酰胺、聚二甲基硅氧烷共聚多元醇、取代的氧化胺等，特定的实例包括：伯胺、仲胺和叔胺盐化合物，如月桂胺、椰胺、硬脂胺、松香胺的盐酸盐、乙酸盐；季铵盐类型的化合物，如月桂基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基氯化铵、苄基三丁基氯化铵、苯扎氯铵等；吡啶盐类型的化合物，例如十六烷基吡啶氯化物、十六烷基溴化吡啶等；非离子表面活性剂，例如聚氧基亚乙基烷基醚、聚氧基亚乙基烷基酯、乙炔醇、乙炔二醇；以及其它表面活性剂，例如2-十七碳烯基-羟乙基咪唑啉、二羟乙基硬脂胺、硬脂二甲基甜菜碱、以及月桂基二羟乙基甜菜碱；氟表面活性剂；诸如此类，及其混合物。非离子表面活性剂的其它实例包括聚丙烯酸、methalose、甲基纤维素、乙基纤维素、丙基纤维素、羟基乙基纤维素、羧基甲基纤维素、聚氧基亚乙基十六烷基醚、聚氧基亚乙基月桂基醚、聚氧基亚乙基辛基醚、聚氧基亚乙基辛基苯基醚、聚氧基亚乙基油烯基醚、聚氧基亚乙基失水山梨醇单月桂酸脂、聚氧基亚乙基十八烷基醚、聚氧基亚乙基壬基苯基醚、二烷基苯氧基聚（亚乙基氧基）乙醇，可作为IGEPAL CA-210TM、IGEPAL CA-520TM、IGEPAL CA-720TM、IGEPAL CO-890TM、IGEPAL CO-

720TM、IGEPAL CO-290TM、IGEPAL CA-210TM、ANTAROX 890TM、以及ANTAROX 897TM从Rhone-Poulenc得到。合适的非离子表面活性剂的其它实例包括聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的嵌段共聚物，包括可作为SYNPERONICTM PE/F商购的那些，如SYNPERONICTM PE/F 108。合适的阴离子表面活性剂的其它实例包含硫酸盐和磺酸盐、十二烷基硫酸钠(SDS)、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基萘磺酸钠、二烷基苯烷基硫酸酯和磺酸酯、酸如可从Sigma-Aldrich获得的亚硝酸、可从Daiichi Kogyo Seiyaku获得的NEOGEN RTM、NEOGEN SCTM、其组合等。合适的阴离子表面活性剂的其它实例包括DOWFAXTM2A1，陶氏化学公司(Dow Chemical Company)的一种烷基二苯醚二磺酸盐，和/或Tayca公司(Tayca Corporation)(日本)的TAYCA POWER BN2060，是支链钠十二烷基苯磺酸盐。通常带正电荷的合适的阳离子表面活性剂的其它实例包括烷基苄基二甲基氯化铵、二烷基苯烷基氯化铵、月桂基三甲基氯化铵、烷基苄基甲基氯化铵、烷基苄基二甲基溴化铵、苯扎氯铵、十六烷基溴化吡啶、C12、C15、C17三甲基溴化铵、聚氧基乙基烷基季胺的卤化物盐、十二烷基苄基三乙基氯化铵、可从Alkari1化学公司(Alkari1 Chemical Company)得到的MIRAPOLTM和ALKAQUATTM、可从花王化学公司(Kao Chemicals)得到的SANIZOLTM(苯扎氯铵)等、及其混合物。可使用任意两种或更多种表面活性剂的混合物。

[0112] 任选的表面活性剂可以以任何所需或有效量存在，在实施方案中，基于油墨组合物的总重量，表面活性剂以按重量计约0.01%到约5%的量存在。应注意，表面活性剂在一些情况下称作分散剂。

[0113] 油墨组合物可进一步包含添加剂。油墨组合物中可包括的任选添加剂包括杀菌剂、杀真菌剂、pH控制剂(如酸或碱、磷酸盐、羧酸盐、亚硫酸盐、胺盐、缓冲溶液等)、螯合剂(如EDTA(乙二胺四乙酸))、粘度改性剂、流平剂等、及其混合物。

[0114] 在实施方案中，本文的方法包括将碘化聚酯树脂，其中碘化聚酯的碘化度至少约3.5mol%，水，任选的共溶剂和异戊二烯橡胶组合，以形成水性油墨组合物，其中油墨组合物基本上无色。在实施方案中，所述方法包括其中所述碘化聚酯具有至少约7.5mol%的碘化度。在实施方案中，所述方法包括其中基于所述油墨组合物的总重量，所述碘化聚酯在所述油墨组合物中以约35重量%至约45重量%的量存在。

[0115] 在各实施方案中，本文的数字胶版印刷方法包括将本公开的油墨组合物施加到可再成像的成像构件表面上，可再成像的成像构件具有布置于其上的润湿液；形成油墨图像；并将油墨图像从成像构件的可再成像表面转移至可印刷基材。在实施方案中，施用油墨组合物包括使用网纹辊递送系统施用油墨组合物。

[0116] 根据本公开的油墨组合物并不局限于用于数字胶版印刷。本文公开的油墨组合物还可用于常规胶版印刷或者混合常规胶版和数字胶版印刷系统。但是，本公开的油墨组合物满足数字胶版印刷系统独特的系统要求。

[0117] 在实施方案中，本文的数字胶版印刷方法包括在油墨吸取温度下将油墨组合物施加到可再成像的成像构件表面上，可再成像的成像构件具有布置于其上的润湿液；形成油墨图像；在油墨转移温度下将油墨图像从成像构件的可再成像表面转移至可印刷基材；其中油墨组合物包含水；任选的共溶剂；碘化聚酯，其中碘化聚酯的碘化度至少约为3.5mol%；和异戊二烯橡胶。在实施方案中，所述方法包括其中所述碘化聚酯具有至少约7.5mol%的碘化度。在实施方案中，所述方法包括其中基于所述油墨组合物的总重量，所述

碘化聚酯在所述油墨组合物中以约35重量%至约45重量%的量存在。在实施方案中，该方法包括其中油墨组合物基本上无色。

[0118] 可使用任何合适的基材、记录纸、或移动式支架、平台、工作台等来沉积本文的油墨组合物，包括普通纸(如XEROX® 4024纸、XEROX® Image Series纸、Courtland 4024DP纸)、方格笔记本纸、证券纸，涂覆二氧化硅的纸(如夏普公司的涂覆二氧化硅的纸、JuJo纸、HAMMERMILL LASERPRINT ® 纸等)、覆盖光泽的纸(如XEROX® Digital Color Gloss、Sappi Warren Papers LUSTROGLOSS® 等)、透明物质、织物、纺织品、塑料、聚合物膜、玻璃、玻璃板、无机基材(如金属和木材)，以及用于独立式物体的移动式支架的情况下可熔基材或可溶基材，如蜡或盐，等等。在某些实施方案中，基材选自由以下组成的组：纸、塑料、折叠纸板、牛皮纸和金属。在具体实施方案中，基材为标签。标签可选自上述类型的基材中的任一种。在各实施方案中，所述基材包含食品包装、药用包装等。在某些实施方案中，本文的油墨组合物形成外涂层、底涂层或其组合。在各实施方案中，所述基材包含三维基材。在各实施方案中，所述基材包含医疗装置(例如导管、体温计、心脏支架、可编程起搏器、其它医疗装置)、菜单、食品包装物质、化妆工具和产品、以及任何其它期望的基材或三维基材。在进一步的实施方案中，所述基材包含可定制的数字印刷ID码、短期可印刷物质三维医疗三维基材、以及任何其它期望的三维基材。

[0119] 提交以下实施例以进一步限定本公开的各种物种。这些实施例仅旨在是说明性的，并不旨在限制本公开的范围。此外，除非另外指示，否则份数和百分比按重量计。

[0120] 实施例1

[0121] 高度碘化的聚酯的合成(7.5重量%碘化度)

[0122] 向配有机械搅拌器、蒸馏装置以及底部排放阀的一个5加仑的Parr反应器中添加对苯二甲酸二甲酯(3.492千克)、间苯二甲酸二甲酯-5-碘酸钠盐(940克)、1,2-丙二醇(2.9千克)、二乙二醇(449克)、以及FASCAT® 4100(7.2克)。在氮气流动(3SCFH)下将该混合物加热至120°C，之后在50rpm(转每分钟)下开始搅拌。然后在接下来的2小时以0.5°C/分钟对该混合物进行加热，直到温度达到180°C，在此过程中在蒸馏接收器中收集甲醇副产物。然后以0.25°C的速率对该混合物进行加热，直到温度达到210°C，在此过程中在蒸馏接收器中收集甲醇和过量的1,2-丙二醇。然后逐步施加真空，直到在1小时的时段内在210°C下达到4.4mm-Hg。然后使用氮气将该混合物再次加压至大气压力，并通过底部排放出口将内容物排到一个容器中。然后让产物过夜冷却至室温，接着使用FitzMill®造粒。产物显示出55.4°C的起始玻璃化转变温度、1,326克/摩尔的数均分子量、2,350克/摩尔的重均分子量、以及135.9°C的软化点。

[0123] 实施例2、3和4

[0124] 配制为数字胶印油墨

[0125] 具有如表1所示组分的实施例2、3、以及4被如下配制为油墨。

[0126] 向250毫升玻璃烧杯中加入碘基聚酯、环丁砜和水。使用顶部P4混合叶片在300rpm下搅拌将混合物加热至90°C。接着，将混合物转移到250毫升的水冷却的不锈钢罐中，用Cowles叶片搅拌，最后逐渐加入Cariflex™胶乳。通过粘度进一步表征所有三种透明油墨组合物。图X显示了实施例2(45% SPE)、3(40% SPE) 和4(35% SPE) 油墨的复数粘度(y轴, mPas)

与频率(x轴, rad/sec)的关系。在聚合物负载量为35-45%固体时,所得透明油墨组合物处于数字胶印油墨的正确粘度范围内。因此,在实施方案中,本文的油墨组合物含有基于油墨组合物总重量的约35至约45重量%的聚合物负载量。

[0127] 表1

实施例	2		3		4	
	重量%	质量 (克)	重量%	质量 (克)	重量%	质量 (克)
[0128]	SPE - 实施例 1	45.0	45	40	50	35
	环丁砜	20	20	20	25	20
	水	30	30	35	43.75	40
	Cariflex™ IR040SU	5	5	5	6.25	5
	总和	100	100	100	125	100
						157.4

[0129] Cariflex™ IR040SU异戊二烯橡胶分散体,可从Kraton™公司获得,其含有水中约63至约65%的固体。

[0130] 在平版印刷装置上测试含有聚异戊二烯的透明油墨

[0131] 在数字胶版印刷测试装置上测试油墨实施例3以及4,以评估在典型的平版印刷条件下从橡皮布转移油墨的效率。在网纹辊中填充油墨,转移至橡皮布,然后将胶版压至涂布纸上,接着在新鲜纸与之前涂墨的橡皮布之间进行第二次和第三次胶印,以监控可保留在橡皮布(‘跟踪板(chase sheet)’)上的残留油墨。还在黑纸上测试油墨以便能够观察透明油墨膜。

[0132] 图4显示了实施例3和4的胶版印刷结果。黑纸转印纸显示直接以0.5米/秒的速度使用的油墨显示100%从橡皮布转移到纸上,没有任何证据表明第一块纸上有残余油墨。应注意到,使用该装置和裸橡皮布对于UV油墨尚未观察到100%完成的转移;这些含水配制物显示出我们的筛选方法尚未观察到的最高转移性能。

[0133] 鲁棒性测试

[0134] 用实施例2、3和4的油墨制备涂布纸上的干燥印刷物并进行鲁棒性测试。

[0135] 印刷品对于胶带测试是鲁棒的,其中使用压力将Scotch™胶带施加到印刷表面并干净地将其除去。

[0136] 印刷品对于水擦洗测试是鲁棒的,其中将棉签浸入水中,并使用压力摩擦印刷表面10次而没有移除任何油墨。

[0137] 在实施方案中,使用具有高7.5%磺化的磺基聚酯,能够实现更高的固体载量和更小的颗粒畴域(50纳米或更小)。这种增加的高磺化水平SPE聚合物的固体含量允许增加聚合物浓度,并且能够产生具有良好转移性质的稠胶印油墨。简单地从水性数字胶印油墨中除去颜料会产生非常水性的油墨,其转印和内聚性差。具有小于3.5%磺化的先前磺化聚酯导致超过一定浓度的溶解度极限和100纳米范围内的颗粒畴域。

[0138] 因此,提供了含有高度磺化(>3.5%磺化)聚酯和聚异戊二烯添加剂的水性透明数

字胶印油墨组合物。该油墨组合物被认为是显示从数字胶印橡皮布完全转移的第一种水性透明油墨组合物。

[0139] 高粘度油墨组合物在未着色的透明油墨组合物中实现。在实施方案中，通过使用磺化聚酯使得高粘度透明油墨组合物成为可能，所述磺化聚酯含有大于3.5%的磺化和聚合物负载量为约35至约45重量%。在实施方案中，水性橡胶乳液与磺基聚酯纳米颗粒在水性油墨组合物中组合，其提供基本上完全转移而不是现有组合物经历的平版印刷油墨的分裂。

[0140] 在实施方案中，数字胶版印刷油墨没有（即不含）可固化单体，例如紫外（UV）可固化单体。该无色水性数字胶印油墨组合物可用于任何合适或期望的印刷应用，特别适用于扩展的市场应用，包括但不限于食品标签、彩色基材、特殊效果如数字光泽、包装等等。

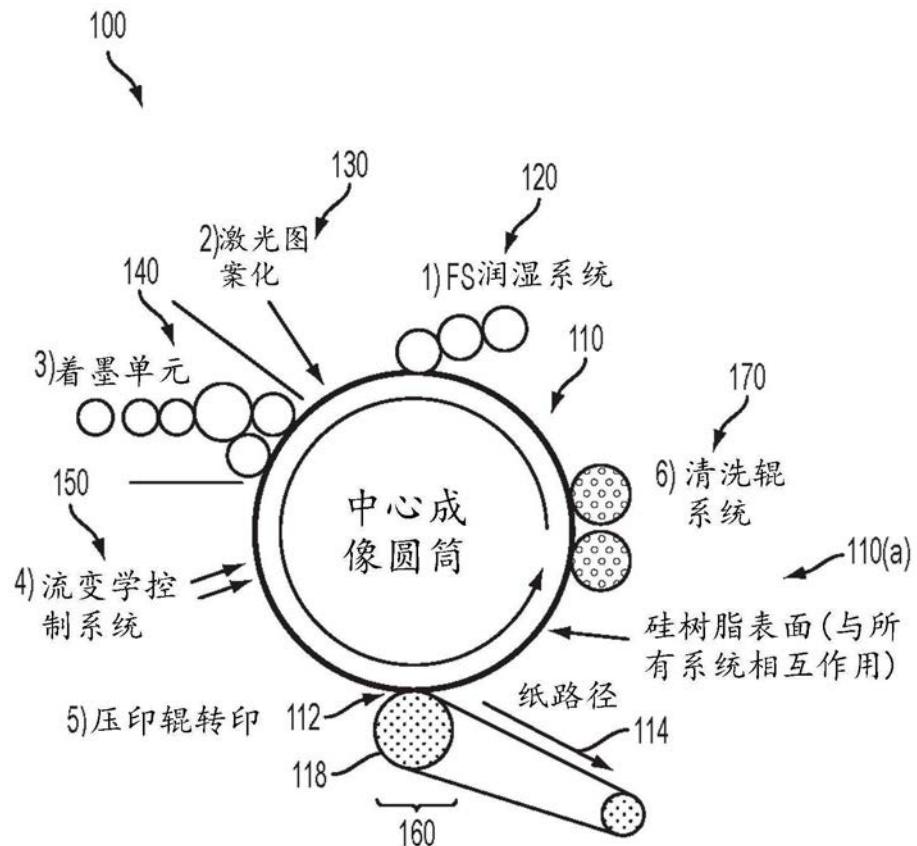


图1

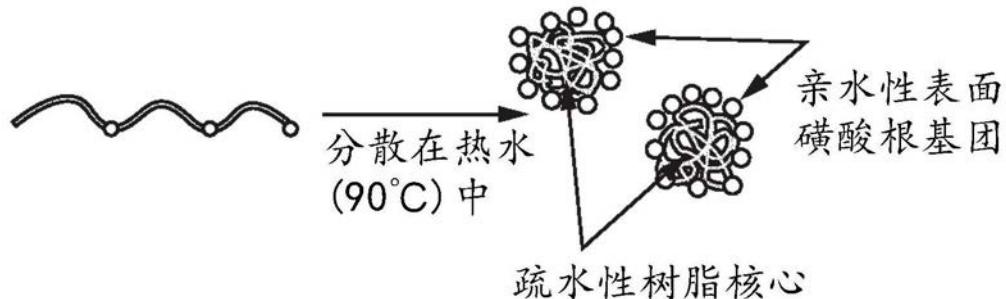


图2

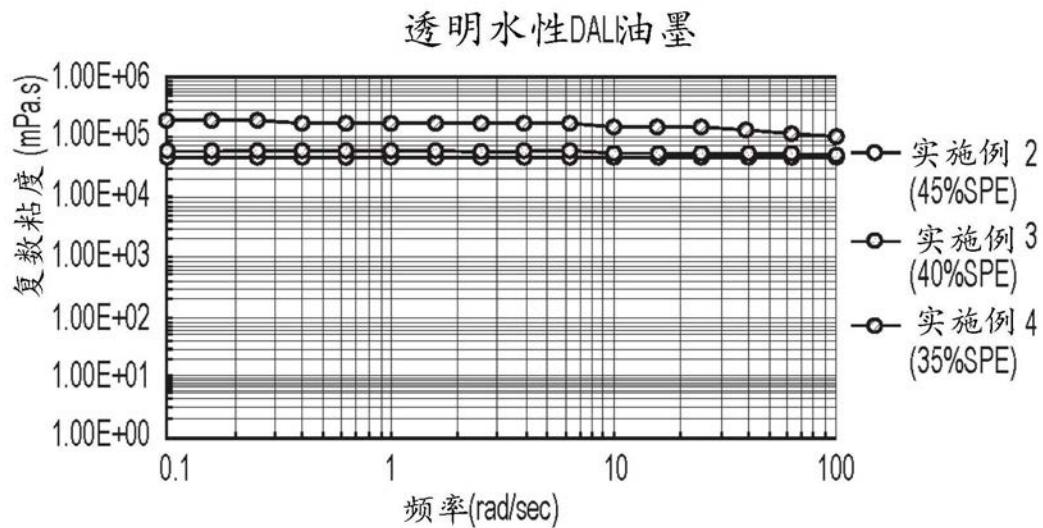


图3

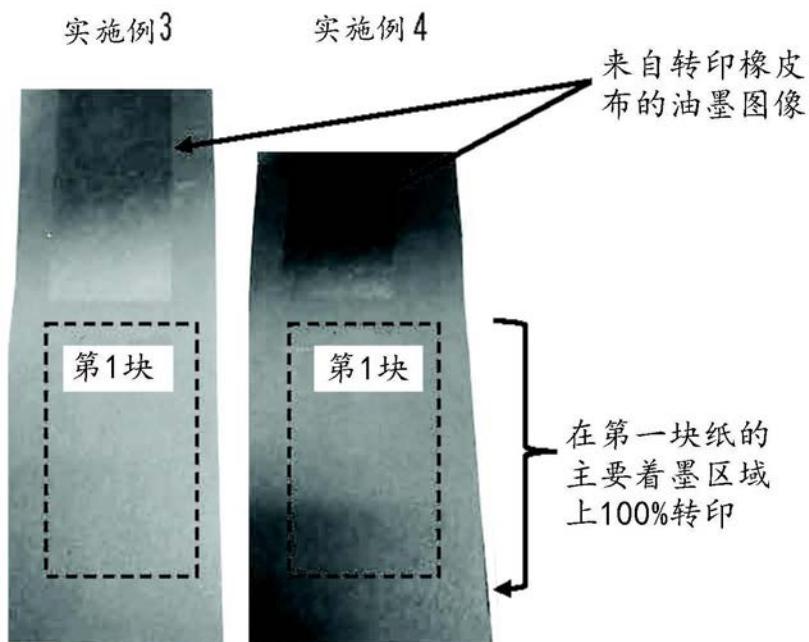


图4