



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110041757 A

(43)申请公布日 2019.07.23

(21)申请号 201910131935.6

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2013.08.29

C09D 11/30(2014.01)

(30)优先权数据

C09D 11/101(2014.01)

12182588.9 2012.08.31 EP

(62)分案原申请数据

201380045693.X 2013.08.29

(71)申请人 惠普赛天使公司

地址 以色列内坦亚

(72)发明人 O.布兰德斯泰恩 N.里斯特辛

M.卡里茨 A.特鲁布尼科夫

E.科亨

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
72001

代理人 马蔚钧 杨骥

权利要求书2页 说明书12页

(54)发明名称

可光固化的墨水组合物

(57)摘要

本发明涉及可光固化的墨水组合物。可光固化的墨水组合物,其包含可UV固化的聚氨酯分散体,水,光引发剂,着色剂和疏水性可辐射固化的单体。还在此公开了用于形成印刷制品的方法和使用所述可光固化的墨水组合物的喷墨印刷系统。

1. 可光固化的墨水组合物,其包含着色剂,水,光引发剂,可UV固化的聚氨酯分散体和疏水性可辐射固化的单体,其中所述疏水性可辐射固化的单体是疏水性单官能的可辐射固化的单体,所述可UV固化的聚氨酯分散体和所述疏水性可辐射固化的单体形成在墨水组合物中的非水相,其为墨水组合物的总重量的约20 wt %-约50 wt %。

2. 权利要求1的可光固化的墨水组合物,其中所述可UV固化的聚氨酯分散体以表示为组合物的总重量的约1wt%-约25wt%的量存在。

3. 权利要求1的可光固化的墨水组合物,其中所述可UV固化的聚氨酯分散体是水分散性的(甲基)丙烯酸酯化的聚氨酯。

4. 权利要求1的可光固化的墨水组合物,其中所述疏水性可辐射固化的单体是丙烯酸酯单体或乙烯基单体。

5. 权利要求1的可光固化的墨水组合物,其中所述疏水性可辐射固化的单体是乙烯基己内酰胺。

6. 权利要求1的可光固化的墨水组合物,其中所述组合物含有墨水组合物总重量的约10-约90 wt %的水。

7. 权利要求1的可光固化的墨水组合物,其中所述组合物还含有水溶性或水混溶性的有机溶剂。

8. 权利要求1的可光固化的墨水组合物,其中所述组合物还含有选自表面活性剂,分散剂,UV稳定剂,消泡剂,流变改性剂和生物灭杀剂中的一种或多种添加剂。

9. 用于形成印刷制品的方法,其包括:

a) 提供可光固化的墨水组合物,所述可光固化的墨水组合物含有水,着色剂,光引发剂,可UV固化的聚氨酯分散体和疏水性可辐射固化的单体,其中所述疏水性可辐射固化的单体是疏水性单官能的可辐射固化的单体,所述可UV固化的聚氨酯分散体和所述疏水性可辐射固化的单体形成在墨水组合物中的非水相,其为墨水组合物的总重量的约20 wt %-约50 wt %;

b) 提供媒介片基;

c) 将所述可光固化的墨水组合物的液滴的物流射出至媒介片基上;

d) 一旦将所述墨水组合物印刷在媒介片基上,就向墨水组合物施加光能量,所述光能量具有适合于固化所述可光固化的墨水组合物的频率和能量水平。

10. 权利要求9的用于形成印刷制品的方法,其中经由压电印刷头来完成将墨水组合物的液滴的物流射出至媒介片基上。

11. 喷墨印刷系统,其包含:

a) 媒介片基;

b) 至少一种可光固化的墨水组合物,所述可光固化的墨水组合物包含着色剂,水,光引发剂,可UV固化的聚氨酯分散体和疏水性可辐射固化的单体,其中所述疏水性可辐射固化的单体是疏水性单官能的可辐射固化的单体,所述可UV固化的聚氨酯分散体和所述疏水性可辐射固化的单体形成在墨水组合物中的非水相,其为墨水组合物的总重量的约20 wt %-约50 wt %;

c) 配置为当一旦将所述墨水组合物印刷在片基上,就向所述墨水组合物施加光能量的光能量源,所述光能量具有适合于固化所述可光固化的墨水组合物的频率和能量水平。

12. 权利要求11的喷墨印刷系统,其中所述光能量源是UV光源。

13. 用于制备可光固化的墨水组合物的方法,其包括:

a) 以组合方式提供着色剂,水,光引发剂,可UV固化的聚氨酯分散体和疏水性可辐射固化的单体,其中所述疏水性可辐射固化的单体是疏水性单官能的可辐射固化的单体,所述可UV固化的聚氨酯分散体和所述疏水性可辐射固化的单体形成在墨水组合物中的非水相,其为墨水组合物的总重量的约20 wt %-约50 wt %;

b) 对组合进行处理,使得墨水组合物在其中的处理条件下变得基本上均匀;

c) 且使组合经受过滤。

## 可光固化的墨水组合物

[0001] 本申请为一项发明专利申请的分案申请,其母案的申请日为2013年08月29日、申请号为201380045693.X、发明名称为“可光固化的墨水组合物”。

### 背景技术

[0002] 除了家庭和办公使用以外,喷墨技术已经将其应用扩展到了高速、商业和工业印刷,这是由于其生产经济的,高质量的,多色的印刷物的能力。该技术是无压的印刷方法,其中电子信号控制和引导可沉积在多种片基上的墨水的液滴或物流。在此类技术中使用的墨水可为液体分散体,溶液,或乳液,且可包括油基墨水,非水溶剂基墨水,水基墨水和固体墨水。当前的喷墨印刷技术涉及通过热喷出,压电压力或振荡来迫使墨水滴穿过小喷嘴至媒介的表面上。然后将沉积的墨水滴干燥,例如使用热或强制空气,或使其在环境条件下干燥。

[0003] 最近,通过辐射将墨水固化,且特别是紫外(UV)固化,已经变得普遍。在这些情况下,使用特殊的墨水且通过暴露于辐射源来固化图像。对此类可辐射固化(或可光固化)墨水以及固化过程的使用迅速地成为已建立的传统干燥过程的替代方案。

[0004] 喷墨印刷工业使用不同类型的记录流体,例如油基墨水,溶剂基(非水)墨水,水基墨水,和固体墨水(在制剂中将其熔化以用于分配)。溶剂基墨水是快速干燥的,且因此广泛地用于工业印刷。当将含有粘合剂和其他成分的溶剂基墨水喷射至片基上时,溶剂(一种或多种)部分地或完全地从墨水中蒸发,在经印刷的片基上以干燥膜的形式留下粘合剂和其他成分(例如颜料颗粒)。在干燥过程之中,通常为挥发性有机化合物(VOC)的溶剂释放出蒸气,且因此可污染环境。对于较高的印刷速度或对于宽幅图像来说,其中大量的墨水沉积到片基上,污染问题变得更加严峻。

[0005] 由于该问题和其他问题,有关制备环境友好的墨水的努力已经促使了在水基墨水方向的一些研究。然而,可辐射固化(或可光固化)的水基墨水组合物明显地被限制在可获得的选择之中,这是由于它们特有的特征。因此,继续进行对开发可辐射固化的水基墨水组合物的探究,当印刷时所述墨水组合物表现出特定的和优良的印刷特性例如,举例来说,喷射特性以及改进的粘附性。

### [0006] 详细说明

在公开和描述本公开的特定实施方式之前,将理解的是本公开不受限于在此公开的特定的过程 and 材料。还将理解的是在此使用的术语仅是用于描述特定的实施方式且不旨在是限制性的,因为保护范围将由权利要求及其等同内容限定。在描述和请求保护组合物和方法中,将使用下面的术语:单数形式的“a”,“an”,和“the”包括复数的指代对象,除非文中另外清楚地指示。因此,例如,提到“颜料”包括提到一种或多种此类材料。浓度,量,和其他数字数据在此可以范围的格式存在。将理解的是这种范围的格式仅是为了方便和简洁所使用,且应被灵活地解释,以不仅包括明确列举的作为对范围的界限的数值,而且还包括涵盖在该范围内的全部的个体数值或子范围,如同每个数值和子范围被明确地列举。例如,应将约1wt%至约20wt%的重量范围解释为不仅包括明确列举的1wt%至约20wt%的浓度界限,而且

还包括个体浓度例如2wt%, 3wt%, 4wt%, 和子范围例如5wt%-15wt%, 10wt%-20wt%等。除非另外说明, 所有的百分比均以重量计(wt%)。

[0007] 本公开涉及可光固化的墨水组合物, 其含有着色剂, 水, 光引发剂, 可UV固化的聚氨酯和疏水性可辐射固化的单体。

[0008] 还公开了用于使用所述水基可光固化的墨水组合物来形成印刷制品的方法以及喷墨印刷系统, 所述喷墨印刷系统包括所述墨水组合物。本公开还涉及用于制备可光固化的墨水组合物的方法, 所述可光固化的墨水组合物含有可UV固化的聚氨酯分散体, 水, 光引发剂, 着色剂和疏水性可辐射固化的单体。

[0009] 如在此描述的可光固化的墨水组合物可被印刷在广泛选择的片基中, 所述片基包括未经处理的塑料(柔性的以及刚性的), 多孔片基例如纸, 卡片纸板(cardboard), 泡沫板以及织物, 且所述墨水组合物在所述各种片基上具有良好的粘附性。可光固化墨水组合物具有良好的粘度, 其实现了良好的印刷性能, 且实现了配制适用于喷墨应用的墨水的能力。本公开的可光固化墨水组合物因此实现了高印刷速度且非常地适合在数码喷墨印刷中使用。

[0010] 当被印刷在片基上且被固化时, 所述墨水组合物对非极性表面具有改进的粘附性。组合物还拥有良好的耐刮伤性和耐候性。其可支持高固化速度且具有实现良好喷射特性的粘度。因此, 水基可光固化的墨水组合物能带来可靠的喷射, 快速的干燥和固化, 印刷在各种媒介片基上的能力, 同时具有优良的图像品质和粘附性。

[0011] 墨水组合物是可光固化的(或可UV固化的或可辐射固化的)墨水组合物。所述组合物是可喷射的墨水组合物, 因此意味着可用喷墨印刷装置来使用墨水。在本公开文中的术语“固化”指通过暴露于光化学辐射, 例如光辐射(例如紫外(UV)辐射), 将液体, 例如墨水, 转化为固体的过程。在未固化的状态, 墨水组合物具有低粘度且易于喷射。然而, 通过暴露于固化能量(例如紫外(UV)光, 电子束能量, 和/或类似能量)的合适的源, 形成了交联的聚合物网络。通常将此类墨水组合物称作“可能量固化的”墨水, 以将它们与“溶剂基”墨水区分开。

[0012] 墨水组合物是水基可光固化的墨水组合物, 因此意味着其含有一定量的作为溶剂的水。在墨水组合物中的水量取决于, 例如墨水组合物的其他组分的量。在墨水组合物中的水量包括加入水的量, 加上墨水组合物的悬浮液和其他组分中的水量。在一些实施例中, 在墨水组合物中的水量为墨水组合物总重量的约10-约90 wt %, 在一些其他实施例中, 为墨水组合物总重量的约20-约80 wt %; 且在又一些其他实施例中, 为约30-约70 wt %。

[0013] 在一些实施例中, 墨水组合物的粘度在25℃下为不大于约70 cps(厘泊); 不大于约50 cps, 或不大于约30 cps。在一些其他实施例中, 墨水组合物在约20℃-约55℃的喷射温度下的粘度为约2 cps-约20 cps。墨水组合物在25℃下的静态表面张力可为不大于约40 达因/cm或为约20 cps-约40 达因/cm。

[0014] 可UV固化的聚氨酯分散体

根据本公开的墨水组合物包含可UV固化的聚氨酯分散体, 即UV-PUD。作为聚氨酯分散体, 其在此的意思为分散在液体载体中的聚氨酯颗粒。不关联于任何理论, 据信此类可UV固化的聚氨酯分散体向墨水施加于其上的媒介提供了改进的墨水膜特性。此类通过对UV-PUD的干燥和交联形成的膜是有光泽的, 以及硬且有弹性的。

[0015] 在一些实施例中,聚氨酯分散体(PUD)是聚氨酯聚合物颗粒在水中的稳定的分散体,所述聚氨酯聚合物颗粒的尺寸为约20-约200 nm。聚氨酯分散体的Mw可为约1,000-100,000,或为约5,000-约50,000。在一些实施例中聚氨酯聚合物颗粒可以表现为墨水组合物总重量的约1wt%-约25wt%,或约5wt%-约20wt%的量存在。

[0016] 聚氨酯聚合物颗粒可具有带有支化的内核结构的核-壳结构,其中所述核包含约0.1wt%-约1wt%的量的胺交联剂,且其中所述壳包含约0.5wt%-约2wt%的量的多元醇交联剂。

[0017] 可通过可为环二异氰酸酯的支化的二异氰酸酯来提供支化的内核结构。还可通过支化的二醇或环二醇来提供支化的内核结构。聚氨酯颗粒可进一步含有经聚合的单体,所述经聚合的单体包括多元醇,支化的二异氰酸酯,以及酸多元醇(acid polyol)。聚氨酯聚合物颗粒可包括硬段(包括二异氰酸酯)和软段且还可包括增链剂。增链剂可为能够与二异氰酸酯聚合的任何化合物,使得增链剂存在于聚氨酯的硬段中。

[0018] 聚氨酯聚合物颗粒包括各种聚合在聚氨酯颗粒的硬段内的可以二醇形式存在的多元醇。在一些实施例中,多元醇可为选自以下的二醇:环二醇;1,3-环己烷二甲醇;1,4-环己烷二甲醇;脂族聚碳酸酯二醇;聚醚二醇;聚乙二醇;聚丙二醇;聚丁二醇;聚环氧乙烷聚合物;聚环氧丙烷聚合物;聚四氢呋喃聚合物;具有源自多羟基化合物的端羟基基团的它们的共聚物,所述多羟基化合物包括二醇;和其组合。在一个方面,二醇可为环二醇。在另一个方面,二醇可为脂族环二醇。在还一个方面,二醇可为1,4-环己烷二甲醇。二异氰酸酯可选自:脂环族二异氰酸酯,双(4-异氰酸酯基环己基)甲烷(bis(4-isocyanatocyclohexyl)methane),二苯甲烷二异氰酸酯(methylene diphenyl diisocyanate),1,6-己二异氰酸酯,对-四甲基二甲苯二异氰酸酯,间-四甲基二甲苯二异氰酸酯,3,3'-二甲基-4,4'-联苯二异氰酸酯(bitolylene diisocyanate),甲苯二异氰酸酯,亚甲基-双(4-环己基)二异氰酸酯,对苯二异氰酸酯,异佛尔酮二异氰酸酯,1,5-萘二异氰酸酯,和其混合物。在一个方面,二异氰酸酯可为脂环族二异氰酸酯。酸多元醇可具有 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n(\text{CR}_1\text{R}_2)_m(\text{CH}_2)_p\text{-OH}$ 结构,其中 $\text{R}_1$ 和 $\text{R}_2$ 独立地为H,羟基,烷基基团,或酸基团; $n$ 为0-20; $p$ 为0-20;且 $m$ 为1-20;其中 $\text{R}_1$ 和 $\text{R}_2$ 中至少一个为酸基团。

[0019] 聚氨酯聚合物颗粒可具有各种浓度的多元醇(在硬段和软段两者中),酸多元醇,和二异氰酸酯。二异氰酸酯可以约10wt%-约70wt%存在于聚氨酯颗粒中。酸多元醇可以约1 wt %-约40 wt %存在于聚氨酯颗粒中。更为详细地,二醇可以约1 wt %-约3 wt %存在。

[0020] 在一些实施例中,UV-PUD是水分散性的丙烯酸官能的聚氨酯分散体。在一些其他实施例中,UV-PUD是水分散性的(甲基)丙烯酸酯化的聚氨酯分散体。由水分散性的(甲基)丙烯酸酯化的聚氨酯在此表达的意思为当与水混合时可形成小颗粒分散在水中的两相系统的聚合物。

[0021] 此类聚氨酯分散体可获自如下化合物的反应:至少一种多异氰酸酯化合物;任选地,至少一种多元醇;至少一种亲水化合物,所述亲水化合物含有至少一个能够与异氰酸酯基团反应的活性基团且其能够直接或在与中和剂反应以提供盐之后给出可分散于含水介质中的聚氨酯,以及至少一种(甲基)丙烯酸酯化的化合物,所述(甲基)丙烯酸酯化的化合物含有至少一个能够与异氰酸酯基团反应的活性基团。

[0022] 水分散性的(甲基)丙烯酸酯化的聚氨酯可为,水分散性的树脂,例如,举例来说,

可获自Cytec名称为Ucecoat®6558,Ucecoat®6559,Ebecryl®2002 和Ebecryl®2003的商品化化合物。当以适当溶解度比率与水混合时(例如,举例来说溶液含有至多10wt%的水和90wt%的聚合物),此类水分散性的树脂可在水中形成溶液。

[0023] 在一些实施方式中,可UV固化的聚氨酯分散体(UV-PUD)是水分散性的(甲基)丙烯酸酯化的聚氨酯,其由NeoResins (Avecia)以NeoRad® R441的商品名称销售。UV-PUD的其他代表性的但非限制性的例子包括:Ucecoat®7710,Ucecoat®7655 (可获自Cytec),Neorad®R440,Neorad®R441,Neorad®R447,Neorad®R448 (可获自DSM NeoResins),Bayhydrol®UV VP LS 2348 (可获自Bayer),Lux®430,Lux®399,Lux®484 (可获自Alberdingk Boley),Laromer®LR8949,Laromer®LR8983,Laromer®PE22WN,Laromer®PE55WN,Laromer®UA9060 (可获自BASF)。

#### [0024] 疏水性可辐射固化的单体

在此描述的可光固化的墨水组合物可包含一种或多种疏水性可辐射固化的单体。遵照所需的性能标准,可将任何具有足够的水解稳定性的疏水性可辐射固化的单体或其组合结合到在此描述的墨水组合物中。因此,墨水组合物在各方面中不受限于疏水性可辐射固化的单体的特定种类,只要满足任何这样的性能条件。

[0025] 疏水性可辐射固化的单体就可辐射固化的基团而言可为单-,二-,三-,四-或另外为多官能的。在一些实施例中,可UV固化的聚氨酯分散体和疏水性单体在墨水组合物中形成非水相,其可表现为墨水组合物总重量的约20wt%-约50wt%。

[0026] 疏水性可辐射固化的单体可作为用于光引发剂的溶剂,作为粘度改性剂,当被固化时作为粘合剂,和/或作为交联剂来起作用。待结合入墨水的此类疏水性可辐射固化的单体的量可在宽范围内变化,取决于产物组合物的预期用途。疏水性单体可在基于墨水组合物的总重量的约1wt %-约15wt %的水平下存在。在一些实施例中,疏水性单体以表现为基于墨水组合物的总重量的约3wt%-约8wt%的量存在。可在墨水组合物中将疏水性单体乳化。

[0027] 在一些实施例中,疏水性可辐射固化的单体是疏水性单官能的可辐射固化的单体。在一些其他实施例中,疏水性可辐射固化的单体是丙烯酸酯单体或乙烯型单体。

[0028] 单官能的疏水性可辐射固化的单体可为丙烯酸酯单体。所述丙烯酸酯单体可选自:丙烯酸2-苯氧基乙酯,丙烯酸异佛尔基酯(isophoryl acrylate),丙烯酸异癸酯,丙烯酸十三烷基酯,丙烯酸月桂酯,丙烯酸-2-(2-乙氧基-乙氧基)乙酯,丙烯酸四氢糠基酯,丙烯酸异冰片基酯,丙氧基化丙烯酸酯,甲基丙烯酸四氢糠基酯,甲基丙烯酸2-苯氧基乙酯,甲基丙烯酸异冰片基酯,以及其两种或更多种的组合。单官能的疏水性可辐射固化的单体可为乙烯型单体。乙烯型单体可选自:乙烯基己内酰胺,乙烯醚和其任意的组合。在一些实施例中,在此使用的疏水性可辐射固化的单体是不要求贴有Xi或任何其他危险符号标签的单体,像例如可获自Sartomer 的商品名为SR339C的丙烯酸2-苯氧基乙酯。

[0029] 在一些实施方式中,疏水性可辐射固化的单体选自:乙烯基己内酰胺,二丙烯酸己二醇酯,三丙烯酸三羟甲基丙酯,以及丙氧基化二丙烯酸新戊二醇酯。在一些其他一些实施方式中,疏水性可辐射固化的单体是乙烯基己内酰胺。

[0030] 疏水性可辐射固化的单体可为疏水性多官能可辐射固化的单体。此类较高官能的可辐射固化的单体的例子包括二丙烯酸己二醇酯,乙氧基化双酚A二丙烯酸酯,三丙烯酸三羟甲基丙酯,三(2-羟乙基)异氰脲酸三丙烯酸酯,这些的组合,以及类似物。在一些实施例

中,在此使用的多官能的可辐射固化的单体是不要求贴有Xi或任何其他危险符号标签的单体,像可获自Sartomer的商品名为SR 9003的丙氧基化二丙烯酸新戊二醇酯。

#### [0031] 光引发剂

在此描述的可光固化的墨水组合物包含光引发剂。光引发剂,或UV引发剂,是在将墨水组合物施加到墨水-接收材料或片基之后,当暴露于所需的UV光波长时引发反应以固化正如在此描述的墨水组合物的试剂。在一些实施例中,光引发剂是自由基光引发剂。光引发剂可为单个化合物或者两种或更多种化合物的混合物。其在墨水组合物中可以足够用来固化施加的墨水组合物的量存在。在一些实施例中,光引发剂以表现为基于墨水组合物总重量的以重量计约0.01-约10 wt %, 或约1-约5 wt %的量存在。

[0032] 光引发剂可为水溶性的或水分散性的光引发剂,且可被结合至墨水组合物水相中。在一些实施例中,光引发剂是疏水性光引发剂且被结合至疏水性的可辐射固化的单体中。疏水性单体可在合成过程中结合至UV-PUD中和/或通过乳化结合至墨水。在一些其他实施例中,将光引发剂溶解在疏水性的可辐射固化的单体内。光引发剂可为少数光引发剂的组合,其在不同的波长下吸收。

[0033] 以说明且非限制的方式,自由基光引发剂的例子包括:1-羟基-环己基苯甲酮,二苯甲酮,2,4,6-三甲基二苯甲酮,4-甲基二苯甲酮,二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦,苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦,2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮,苄基二甲基缩酮,2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基-1-丙酮,或上述两种或更多种的组合。还可使用胺增效剂,例如,举例来说,乙基-4-二甲氨基苯甲酸酯,2-乙基己基-4-(二甲氨基)苯甲酸酯。

[0034] 可光固化的墨水组合物可包含UV稳定剂,即可帮助消除自由基的试剂。以说明且非限制的方式,UV稳定剂的例子包括:奎宁甲基化物(quinine methide)(来自BASF Corporation的Irgastab®UV 22)和Genorad®16(Rahn USA Corporation)和其组合。

[0035] 在一些实施例中,光敏剂可以基于墨水组合物总重量的约0.01-约10 wt %,或约1-约5 wt %的量与光引发剂一起使用。光敏剂吸收能量并然后将其传送给另一个分子,一般为光引发剂。通常加入光敏剂以转变系统的光吸收性质。光敏剂的合适的例子包括但不限于噻吨酮,2-异丙基噻吨酮和4-异丙基噻吨酮。

#### [0036] 着色剂

在此描述的可光固化的墨水组合物可包含颜料或染料作为着色剂。在一些实施方式中,墨水组合物包含一种或多种颜料作为着色剂。不可溶的颜料着色剂可帮助达到更好的图像性能。例如,颜料可为自分散的颜料,聚合物涂覆的颜料,或普通颜料例如研磨颜料。可使用单独的分散试剂以实现颜料在墨水组合物中适当的悬浮。颗粒颜料可为无机的或有机的。颜料可具有任何颜色,包括但不限于黑色,蓝色,棕色,青色,绿色,白色,紫色,品红色,红色,橙色和黄色,以及来自其混合的专色(spot color)。

[0037] 以说明且非限制的方式,可存在于可光固化的墨水组合物中的有机颜料的例子包括,花,酞菁颜料(例如酞菁绿(phthalocyanine green),酞菁蓝(phthalocyanine blue)),花青颜料(Cy3, Cy5, 和Cy7),萘酞菁颜料(naphthalocyanine pigment),亚硝基颜料(nitroso pigment),单-偶氮颜料,二-偶氮颜料,二-偶氮浓缩颜料,碱性染料颜料(basic dye pigment),碱性蓝颜料(alkali blue pigment),蓝色色淀颜料,根皮红颜料(phloxin pigment),喹吖啶酮



颜料,异吡啶酮颜料,二-噁嗪颜料,吡啶二-噁嗪紫颜料,茜素色淀颜料(alizarine lake pigment),苯二甲酰氧基胺颜料(phthaloxy amine pigment),胭脂红色淀颜料,四氯异吡啶酮颜料,茚酮颜料(perinone pigment),硫靛颜料,蒽醌颜料和喹酞酮颜料(quinophthalone pigment),以及上述两种或更多种的混合物和上述的衍生物。可存在于墨水组合物中的无机颜料包括,例如金属氧化物(例如二氧化钛,导电二氧化钛,氧化铁(例如红色氧化铁,黄色氧化铁,黑色氧化铁和透明氧化铁),氧化铝,氧化硅),炭黑颜料(例如,炉黑),金属硫化物,金属氯化物,以及其两种或更多种的混合物。

[0038] 以说明且非限制的方式,可采用的颜料着色剂的例子包括:具有如下黄色颜料颜色指数的黄色颜料:PY 83,PY 151,PY 150,PY 155,PY 139,PY120,PY180,PY 129和PY 154,PY213。可使用由具有PR 202,PR 254,PR 122,PR149,PR185,PR255,PR146的颜色指数的红色颜料,和具有PV 19,PV 23,PV37和PV 29的颜色指数的紫色颜料构成的品红色颜料。还可使用具有PB 15:3,PB 15:4,PB15:2和PB15:1的颜色指数的蓝色颜料以及具有PBL Black 7的颜色指数的黑色颜料。还可使用无机颜料,例如TiO<sub>2</sub>类型的白色颜料。还可采用具有P046,P064,P034的颜色指数的橙色颜料以及具有PG7的颜色指数的绿色颜料。

[0039] 颜料组分可为分散性的颜料,例如,举例来说,商品名称为Paliotol<sup>®</sup>,Heliogen<sup>®</sup>,Chromophthal<sup>®</sup>,Irgalite<sup>®</sup>,Cinquasia<sup>®</sup> (可获自BASF),Hostaperm<sup>®</sup>,Novoperm<sup>®</sup> (可获自Clariant),Sunfast<sup>®</sup>,Quindo<sup>®</sup> (可获自SunChemical),Special Black (可获自Degussa),Kronos<sup>®</sup> (可获自Kronos),Kemira<sup>®</sup> (可获自Kemira Pigments)的可用颜料。

[0040] 在可光固化的墨水组合物中的颜料的量取决于若干因素,例如,颜料的性质,墨水组合物的用途的性质,用于墨水的喷射机构的性质,以及任何添加剂的性质,以此为例。墨水组合物可含有至多20wt%的颜料。在一些实施例中,可光固化的墨水组合物中的颜料的量为约0.1-约20 wt %,或约1-约15 wt %,或约5-约10 wt %。

#### [0041] 溶剂

在此描述的可光固化的墨水组合物可含有有机溶剂。有机溶剂可为可溶的(水溶性的)或在水中可混溶的(水混溶性的)。可在研磨颜料浓缩物的同时将此水溶性的可溶的或水混溶性的溶剂添加到墨水组合物以优化颜料分散,颜色显色,和稳定性。在墨水组合物中有机溶剂的量取决于若干因素,例如,举例来说,膜形成过程的优化,喷射可靠性,以及保持墨水组合物的低VOC含量。

[0042] 当存在时,在墨水组合物中有机溶剂的量为墨水组合物总重量的约0.1 wt %-约5 wt %。有机溶剂的性质是取决于例如有机溶剂的蒸发特质或挥发性。可采用单一的有机溶剂,或可使用两种或更多种有机溶剂的组合。在一些实施例中,有机溶剂是具有碳原子和杂原子的极性有机溶剂。例如,有机溶剂可具有约2-约50个碳原子,或约10-约30个碳原子。杂原子可以为例如一个或多个醇基团,醚基团,酮基团,醛基团,胺基团,以及酰胺基团的形式。例如,有机溶剂的沸点可为约170℃-约250℃,或约190℃-约220℃。

[0043] 以说明且非限制的方式,有机溶剂可为:醇;多羟基醇;乙二醇衍生物例如,举例来说醚或酯;胺;酰胺;以及其他有机溶剂例如,举例来说,二甲亚砜,环丁砜,2-吡咯烷酮,2-噁唑烷酮,1,3-二甲基-2-咪唑啉酮(1,3-dimethyl-2-imidizolidinone)。可以其两种或更多种的组合来使用上述的有机溶剂。在一些实施例中,有机溶剂是二醇,二醇醚,醇,杂环酮,或上述的两种或更多种的组合。例如,以说明且非限制的方式,特定的有机溶剂的一些

例子包括,二醇醚溶剂,例如三-丙二醇单甲醚(Dowanol®TPM),二丙二醇醚(Dowanol®DPG),二丙二醇二甲醚(Proglyde®DMM)(全部可获自 Dow Chemical Company, Midland MI)。

#### [0044] 其他组分和添加剂

在可光固化的墨水组合物中可存在其他组分和添加剂以改进墨水的特性和性能。所述添加剂包括但不限于,一种或多种表面活性剂,分散剂,流变改性剂,生物杀灭剂(biocide),防泡剂,和UV稳定剂。在一些实施例中,本公开的可光固化的墨水组合物进一步含有一种或多种选自表面活性剂,分散剂,UV稳定剂,消泡剂,流变改性剂和生物杀灭剂的添加剂。在墨水组合物中添加剂的总量以重量计为,例如约0.1-约1wt %,或为约0.2-约0.5wt %。

[0045] 表面活性剂包括,例如那些商业上可获得的商标名称为如下的表面活性剂:WET®和GLIDE®(来自Evonik Tego Chemie GmbH, Essen, 德国);BYK®(来自BYK Chemie GmbH, Wesel, 德国);Dynax®(来自Dynax Corp. Pound Ridge NY);3M Novec®(来自3M Energy and Advanced Materials, St. Paul MN);以及Zonyl® F50(来自DuPont de Nemours Company, Wilmington DE)。

[0046] 防泡剂的例子为那些商业上可获得的商标名称为如下的防泡剂:Foamex®和 Twin®(来自Evonik Tego Chemie Service GmbH);BYK®(来自BYK Chemie GmbH);以及Surfynol®(来自Air Products and Chemicals, Inc.)。

[0047] 分散剂的例子包括具有对颜料亲和性的基团的高分子量共聚物。分散剂的具体例子包括那些商业上可获自BYK Chemie GmbH商标名称为BYK®的分散剂。

[0048] 流变改性剂的例子包括那些商业上可获得的商标名称为如下的流变改性剂:Acrysol®(来自Rohm & Haas);Borchigel®(来自OMG Borchers GmbH, Langenfeld, 德国);BYK®(来自BYK Chemie GmbH);以及DSX®(来自Cognis GmbH, Monheim am Rhein, 德国)。

#### [0049] 用于形成印刷制品的方法和印刷系统

在一些实施例中,用于形成印刷制品的方法包括:提供可光固化的墨水组合物,所述可光固化的墨水组合物含有可UV固化的聚氨酯分散体,水,光引发剂,着色剂和疏水性可辐射固化的单体;提供媒介片基;将所述可光固化的墨水组合物的液滴的物流射出(或喷射)到媒介片基上;并且一旦将所述墨水组合物印刷在媒介片基上,就向墨水组合物施加光能量,所述光能量具有适合于固化可光固化的墨水组合物的频率和能量水平。

[0050] 在一些实施例中,经由喷墨印刷技术来完成将墨水组合物的液滴的物流的射出到媒介片基上。可经由任何合适的印刷技术来将墨水组合物建立在材料上,此类技术包括热,声学,连续和压电喷墨印刷。在喷墨印刷装置中,通过在喷墨印刷装置或喷墨印刷机的印刷头中从多个喷嘴,或孔口喷出墨水液滴,以受控的方式将液体墨水滴施加至墨水接收片基,或媒介片基。在按需喷射(drop-on-demand)系统中,通过经由例如,按照数码数据信号控制的压电装置,声学装置,或热处理来产生的压力,从孔口将墨水的液滴直接喷出至墨水接收片基,或媒介片基表面上的位置。对于喷墨印刷,在将墨水组合物喷出至片基的表面之前,可将墨水组合物加热或冷却至适当的分配温度。在一些实施例中,经由压电印刷头来完成将墨水组合物的液滴的物流射出到媒介片基上。

[0051] 对于喷墨印刷,在将墨水组合物喷出至片基的表面之前,将墨水组合物加热或冷

却至适当的分配温度。墨水组合物的特定的温度和粘度取决于,例如用于实施墨水喷射印刷的特定的方法和设备。关于墨水组合物的粘度和温度的考虑涉及例如液滴尺寸和液滴喷出速率的影响。在一些实施例中,将温度保持相对恒定,其意味着控制温度变化使得存在例如不大于 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ ,或 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ ,或 $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ ,或 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 的变化。例如,用适当的温度传感器来实现温度控制。

[0052] 考虑到蒸发墨水的水含量,在喷射墨水组合物之后可将本印刷的或喷射的墨水以在片基上预先确定的图案干燥。以说明且非限制的方式,可通过热空气,电加热器或光照射(例如IR灯),或此类干燥方法的组合来实行干燥阶段。为了实现目标性能水平,在片基允许的最高温度下干燥墨水是可取的,其实现了良好的图像品质,而不会造成片基变形。应当考虑各种塑料片基材料在升高的温度下趋向于弯曲和变形的事实来选择用于干燥的温度。因此,在干燥时不应超出片基的变形温度。在干燥过程中的温度的例子例如为约 $40^{\circ}\text{C}$  -约 $150^{\circ}\text{C}$ ,或约 $50^{\circ}\text{C}$ -约 $80^{\circ}\text{C}$ 。根据在此的原理的墨水组合物实现了在塑料材料上印刷,同时在相对低的温度,例如约 $40^{\circ}\text{C}$ -约 $70^{\circ}\text{C}$ ,或约 $50^{\circ}\text{C}$ -约 $60^{\circ}\text{C}$ 下干燥,且同时达到了快速干燥时间和良好的图像品质。

[0053] 在一些实施方式中,通过向墨水组合物施加光能量来将印刷的或喷射的墨水组合物固化,所述光能量具有适合于固化墨水组合物的频率和能量水平。在这种固化步骤中,可使用汞灯或类似的灯以充分地将墨水组合物固化和交联至媒介片基。为了施加光能量,可使媒介片基上的可光固化的墨水组合物经受合适的光源,以用于按照在此描述的原理固化墨水组合物。如上面描述的,可使用紫外(UV)辐射以固化墨水组合物。例如,固化辐射可为通过UV灯,蓝色激光,UV激光,或紫外LEDs辐射来进行的UV辐射。可通过以连续模式操作的紫外辐射源来提供固化辐射。还可通过以闪光模式或脉冲模式操作的紫外源来提供固化辐射。在一些实施例中,通过使用例如宽弧汞灯来固化墨水组合物以充分地固化和交联墨水。

[0054] 按照在此描述的原理,可光固化的墨水组合物作为用于喷墨印刷机的墨水组合物得到使用。在一些实施例中,采用喷墨技术和设备,可将可光固化的墨水组合物分配至宽范围的片基表面。根据本方法,合适的喷墨印刷机是配置为进行印刷和墨水固化过程的器具。印刷机可为单遍喷墨印刷机(single pass inkjet printer)或多遍喷墨印刷机(multi-pass inkjet printer)。印刷机可包含可操作的温度稳定模块以确保对墨水喷射温度范围的保持。

[0055] 在一些实施例中,将可光固化的墨水组合物施加到预处理的媒介片基上。可在喷射图像之前的预处理阶段将墨水接收物层施加到某些片基上以获得需求的图像品质。例如,可通过用压电印刷头来施加墨水接收物层来在预处理阶段数码地施加墨水接收层,或可通过类似方法例如喷枪或辊涂器(roller coater)来在预处理阶段施加墨水接收层。墨水接收物层可充当用于分配至片基表面的墨水组合物的固定物(fixer),其某种程度上防止墨水液滴在片基上的移动,其中所述移动可导致对图像品质的消极影响。

[0056] 正如所提到的,将可光固化的墨水组合物喷射到媒介片基上。媒介片基可为平面的,其为光滑的或粗糙的,或具有适合于采用所述媒介片基所用于的特定目的的任何其他形状。媒介片基的厚度可为约 $0.1\text{ mm}$ -约 $10\text{ mm}$ 或为约 $1\text{ mm}$ -约 $5\text{ mm}$ 。例如,媒介片基可为多孔的或无孔的,刚性的,半刚性的,或柔性的。以说明且非限制的方式,平面的媒介片基可为例如膜,印版,板材,或片材的形式。

[0057] 媒介片基的例子包括但不限于,塑料片基(例如聚对苯二甲酸乙二醇酯,聚乙烯,聚苯乙烯,聚丙烯,聚碳酸酯,以及丙烯酸类),纸,层压有塑料(例如聚乙烯,聚丙烯,或聚苯乙烯)的纸,卡片纸板,纸板,泡沫板,和织物。媒介还可为刚性PVC(聚氯乙烯刚性片基)或PETG(乙二醇改性的聚对苯二甲酸乙二醇酯)。在一些实施例中,媒介片基是无孔的且具有低表面张力。非限制性的例子包括塑料,PVC,条幅纸(banner paper),和聚丙烯,以及合成纸,例如Yupo®合成纸。条幅纸被特别配置为用于印刷条幅,其具有光滑的表面,且经常被设计为用于彩色印刷。术语“无孔”包括可具有相对差的对水的渗透性,吸收和/或吸附的表面。乙烯基和其他塑料片材或膜,金属,经涂覆的胶印媒介,玻璃,和其他类似片基被认为是无孔的。在一些实施方式中,媒介片基可为塑料片基。在一些其他实施方式中,媒介片基是刚性塑料片基。在一些实施例中,媒介片基是聚丙烯,聚氯乙烯(PVC),丙烯酸类或聚碳酸酯片基。在一些其他实施例中,媒介片基是聚氯乙烯(PVC)或聚碳酸酯片基。媒介片基可为非溶胀性的和/或为非极性的。由非溶胀性在此表达的意思为墨水的任何组分不造成片基表面溶胀,且在墨水和片基之间没有化学键形成。由非极性在此表达的意思为片基表面是电荷中性的,因此实现与其粘附是困难的。

[0058] 在一些实施方式中,本公开涉及喷墨印刷系统,所述喷墨印刷系统包含媒介片基;至少一种含有可UV固化的聚氨酯分散体,水,光引发剂,着色剂和疏水性可辐射固化的单体的可光固化的墨水组合物;以及配置为一旦将墨水组合物印刷在片基上,就向所述墨水组合物施加光能量的光能量源,所述光能量具有适合于固化可光固化的墨水组合物的频率和能量水平。在一些实施例中,光能量源是UV光源,其具有适合于固化墨水组合物的频率和能量水平。

[0059] 在一些其他实施方式中,本公开涉及用于制备上面提到的可光固化的墨水组合物的方法。所述方法包括以组合方式提供含有可UV固化的聚氨酯分散体(UV-PUD),水,光引发剂,着色剂和疏水性可辐射固化的单体的可光固化的墨水组合物;使组合经受墨水组合物变得基本上均匀且具有适合于喷射的粘度和表面张力的条件;并使组合经受过滤。在一些实施例中,用于使墨水组合物成为基本上均匀的分散体的条件包括,例如,搅动例如,举例来说,混合,搅拌,摇动,均化,声波处理,超声处理,微流化,珠磨,和共混中的一种或多种,以此为例,或上述的组合。在一些实施例中,在上面的程序过程中的温度可为例如约10℃-约40℃,或约20℃-约30℃。在一些实施例中,温度为环境温度。短语“基本上均匀”的意思为不存在可见的相分离且通过压延(draw down)施加的墨水组合物带来均匀的膜而不存在可见的缺陷,例如失润(de-wetting),成簇,或气泡,以此为例。可将墨水组合物过滤以去除可阻止可靠喷射的大颗粒。以说明且非限制的方式,可使用例如膜过滤,表面过滤,深层过滤(depth filtration),筛滤,以及助滤剂中的一种或多种来进行过滤。

## 实施例

### [0060] 1- 成分列表

成分名称	供应商	成分类型
Neorad® R441 [脂族丙烯酸酯化氨基甲酸酯分散体]	DSM	UV-PUD
Irgacure® 819 [双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基-氧化磷]	BASF	光引发剂
Irgacure® 2959 [(2-羟基乙氧基)苯基-2-羟基-2-甲基-1-丙烷]	BASF	光引发剂
Omnirad® ITX [2-异丙基噻吨酮]	IGM	光引发剂
N-乙烯基己内酰胺	BASF	疏水性单体
SR285® [丙烯酸四氢糠基酯]	Sartomer	疏水性单体
Hostafine® Blue B2G	Clariant	颜料制剂
Byk 348®	Byk Chemie	表面活性剂

表(a)。

#### [0061] 2-测试程序

用于测试粘度的程序：使用HAAKE RS-600流变仪(Thermo Electron, Newington NH)和TCP/P Peltier受控单元(Thermo Electron)来测定墨水组合物的粘度。在25℃的温度下测量粘度且在4000 1/sec的剪切速率下记录结果。

[0062] 用于测试固化速度的程序：使用具有Light Hammer 6 UV固化系统(Fusion UV systems Inc., Gaithersburg MD)的LC6B台式传送机(bench top conveyer)来测定墨水组合物样品的固化速度。使用K Control Coater (RK Print Coat Instruments Ltd, Litlington, UK)以12微米(μm)的厚度通过压延的方式来将墨水样品施加至片基。在约50℃的温度下在热空气流下干燥样品1分钟。在干燥后，在各种传送机速度下在UV灯下照射墨水一次。使用装有Gradco/Hoffman切割器的S.A.M Hoffman测试仪来测试固化的墨水膜。(Hoffman仪器的“刀片”由形成为圆柱形状的经硬化的工具钢制成，圆柱的轴由装载有滑动砝码(sliding weight)的横梁保持在45度。横梁经由铰链布置与小的四轮推车相连。推车上足够的向下的力将砝码抬起，其赋予切割器对测试样本的与在横梁上的砝码的位置成比例的力。然后将推车拉过测试样品并观察“刀片”的效果(如果存在))。在至多250克的负载的较低的范围内使用Hoffman测试仪。测试的目的是测定可与测试仪一起使用而不会在LC6B传送机的给出的固化速度下刮伤样本的最大重量。在一定的传送机速度下的固化程度是与最大重量直接成比例的。支撑的重量越大，结果就越好。

[0063] 粘附性测试程序：根据ASTM 3359 “胶带法测试粘附性(Measuring Adhesion by Tape Test)”来进行粘附性测试。通过百格刀(cross hatch cutter)，例如Elcometer® 1542 百格粘附性测试仪(Elcometer Inc., Rochester Hills, MI)来切割经印刷的样品。在切割区域上方放置粘附性的胶带(3M Scotch® 胶带 250)并使其平滑。然后迅速地一次去除胶带并检查切割区域。根据对墨水从片基的去除来报道结果。提供在0-5范围内的分数(5分说明优异的粘附性能，且0分说明非常差的粘附性能)。

#### [0064] 3- 墨水组合物配制剂

制备不同的水基可光固化的墨水组合物。墨水配制剂# 1是按照本公开的实施方式。墨水配制剂# 2为对比墨水组合物。在下面的表(b)中阐明了全部的墨水配置剂。全部的百分

比表达为总的组合物的wt%。

[0065] 通过混合两个不同的部分来制备墨水配制剂#1:部分A(疏水相)和部分B(水相)。部分A含有N-乙烯基己内酰胺,SR285,Irgacure®819和Omnirad® ITX。用Dispermat® 混合器(可获自Byk)将部分A的组分混合约30分钟直到达到了均匀的溶液。部分B含有Neorad® R441和水。然后通过Dispermat®混合器将部分A混合至部分B中,持续约1小时直到达到均匀的分散体,在其之后添加颜料制剂和表面活性剂并另外混合15分钟。之后通过1.2微米的绝对膜过滤器来将墨水过滤。使用Haake®RS-600流变仪(Thermo Electron, Newington NH)来测量墨水粘度,所述粘度在20℃下为约3 cps。如由Lauda®张力计(LAUDA Brinkmann LP, Delran NJ)测量的墨水表面张力在室温下为约30 达因(dyne)/cm。

[0066] 墨水配置剂#2是对比墨水配方,其不含疏水性单体。在Dispermat® 混合器中将Neorad®R441, Irgacure 2959和水混合1小时直到达到了均匀的溶液,在其之后添加颜料制剂和表面活性剂并另外混合15分钟。之后通过1.2微米的绝对膜过滤器来将墨水过滤。使用Haake®RS-600流变仪来测量墨水粘度,所述粘度在20℃下为约2.5 cps。如通过LAUDA®张力计测量的墨水表面张力在室温下为约30 dyne/cm。

成分名称	墨水# 1	墨水# 2
水	46.3%	53.05%
Neorad® R441	42.5%	42.5%
N-乙烯基己内酰胺	3.45%	-
SR285®	3.45%	-
Irgacure® 819	0.45%	-
Irgacure® 2959	-	0.75%
Omnirad® ITX	0.15%	-
Hostafine® blue B2G	3.4%	3.4%
Byk®348	0.3%	0.3%

表(b)

#### [0067] 墨水组合物性能

**固化速度性能:**根据上面描述的程序在0.5 m/s和1 m/s的传送机速度下,在刚性PVC和聚碳酸酯片基片材(可获自PALRAM Industries Ltd)上来测试墨水配制剂#1和#2的固化速度。在下面的表(c)中阐明了结果。

[0068] **粘附性能:**根据上面描述的程序,在0.5 m/s和1 m/s的传送机速度下,在PVC和聚碳酸酯片材上测试墨水配制剂#1和#2的粘附性。墨水配置剂#1通过了在PVC上的测试而没有任何的去除,且在0.5 m/s和1 m/s的传送机速度下为5的最高分数。墨水配置剂#1通过了在聚碳酸酯上的测试,具有最小量的去除且在1 m/s下为4分,且在0.5 m/s下没有任何的去除并为5分的最高分数。墨水配置剂#2未通过PVC上的测试,具有大于65%的去除,在1 m/s的传送机速度下为0分且在0.5 m/s的传送机速度下为2分。墨水配置剂#2未通过聚碳酸酯上的测试,具有大于65%的去除,在1 m/s和0.5 m/s下为0分。在下面的表(c)中总结了详细的结果。

测量和性能	墨水# 1	墨水# 2
在 20℃ 下的墨水粘度 (cps)	3	2.5
在 20℃ 下的墨水表面张力 (dyne/cm)	30	30
固化速度最大支撑重量		
- PVC 在 0.5 m/s & 1 m/s 传送机速度	250 克	100 克
- 聚碳酸酯 在 0.5 m/s 传送机速度	250 克	75 克
- 聚碳酸酯 在 1 m/s 传送机速度	180 克	50 克
粘附性分数		
- 在 PVC 上 在 0.5 m/s 传送机速度	5	2
- 在 PVC 上 在 1 m/s 传送机速度	5	0
- 聚碳酸酯 在 0.5 m/s 传送机速度	5	0
- 聚碳酸酯 在 1 m/s 传送机速度	4	0

表 (c)

[0069] 这些结果证明了根据本公开的墨水配置剂具有改进的机械膜特性(粘附性能)和优异的固化速度特性。这些结果还证明了根据本公开的墨水配置剂改进了对未经处理的塑料的墨水粘附性。事实上,含有疏水性单体和UV-PUD的墨水配置剂#1与含有等量的UV-PUD但不含任何疏水性单体的墨水配制剂#2相比显示了更优秀的固化和粘附特性。