



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101292000 B

(45) 授权公告日 2012. 05. 09

(21) 申请号 200680039206. 9

(22) 申请日 2006. 10. 11

(30) 优先权数据

05109834. 1 2005. 10. 21 EP

60/735, 530 2005. 11. 10 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 04. 21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2006/067260 2006. 10. 11

(87) PCT申请的公布数据

W02007/045579 EN 2007. 04. 26

(73) 专利权人 爱克发印艺公司

地址 比利时莫策尔

(72) 发明人 L·利恩德斯 E·戴姆斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 刘冬 韦欣华

(51) Int. Cl.

G09D 11/10(2006. 01)

B41M 7/00(2006. 01)

B41M 3/14(2006. 01)

(56) 对比文件

WO 0132789 A1, 2001. 05. 10,

EP 1586459 A1, 2005. 10. 19,

EP 1199337 A1, 2002. 04. 24,

审查员 王华

权利要求书 2 页 说明书 19 页

(54) 发明名称

可固化喷墨油墨套装和喷墨印刷方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于喷墨印刷的方法,所述方法依次包括以下步骤:a) 提供受墨体;b) 使用可固化喷墨油墨在所述受墨体上喷射图像;c) 在所述图像上喷射可固化液体的最外层并使其固化;其特征在于所述可固化液体包含为所述可固化液体总重量的 20-99.6%的有机硅改性的或氟化的可聚合化合物,且所述有机硅改性的或氟化的可聚合化合物不存在于所述可固化喷墨油墨中或以小于所述可固化喷墨油墨总重量的 20%的浓度存在于所述可固化喷墨油墨中。本发明还公开了一种可固化喷墨油墨套装,所述套装包含多种可固化喷墨油墨和一种可固化液体,其特征在于所述可固化液体包含为所述可固化液体总重量的 20-99.6%的有机硅改性的或氟化的可聚合化合物,且所述有机硅改性的或氟化的可聚合化合物不存在于所述可固化喷墨油墨中或以小于所述可固化喷墨油墨总重量的 20%的浓度存在于所述可固化喷墨油墨中。

1. 一种用于喷墨印刷的方法,所述方法依次包括以下步骤:

- a) 提供受墨体;
- b) 使用可固化喷墨油墨在所述受墨体上喷射图像;
- c) 在所述图像上喷射可固化液体形成的最外层并使其固化;

其特征在于所述可固化液体包含为所述可固化液体总重量的 20-99.6% 的硅改性的或氟化的可聚合化合物,且所述硅改性的或氟化的可聚合化合物不存在于所述可固化喷墨油墨中或以小于所述可固化喷墨油墨总重量的 20% 的浓度存在于所述可固化喷墨油墨中。

2. 权利要求 1 的用于喷墨印刷的方法,其中所述可固化液体为包含着色剂的可固化喷墨油墨。

3. 权利要求 1 的用于喷墨印刷的方法,其中在步骤 c) 的喷射所述可固化液体形成的最外层并使其固化之前,固化在步骤 b) 中具有可固化喷墨油墨图像的受墨体上的图像。

4. 权利要求 1 的用于喷墨印刷的方法,其中所述硅改性的或氟化的可聚合化合物选自聚硅氧烷改性的(甲基)丙烯酸酯、氟化的(甲基)丙烯酸酯、氟化的乙烯和环氧-官能的硅烷化合物。

5. 权利要求 4 的用于喷墨印刷的方法,其中所述环氧-官能的硅烷化合物选自 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、 β -环氧丙氧基乙基三甲氧基硅烷、 γ -(3,4-环氧环己基)丙基三甲氧基硅烷和 β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷。

6. 权利要求 4 的用于喷墨印刷的方法,其中所述氟化的可聚合化合物选自 α -氟丙烯酸 2,2,2-三氟乙酯(TFEFA)、甲基丙烯酸 2,2,2-三氟乙酯(TFEMA)、 α -氟丙烯酸 2,2,3,3-四氟丙酯(TFPFA)、甲基丙烯酸 2,2,3,3-四氟丙酯(TFPMA)、 α -氟丙烯酸 2,2,3,3,3-五氟丙酯(PFPFA)、甲基丙烯酸 2,2,3,3,3-五氟丙酯(PFPMA)、丙烯酸 1H,1H-全氟-正辛酯、丙烯酸 1H,1H-全氟-正癸酯、甲基丙烯酸 1H,1H-全氟-正辛酯、甲基丙烯酸 1H,1H-全氟-正癸酯、1H,1H,6H,6H-全氟-1,6-己二醇二丙烯酸酯、1H,1H,6H,6H-全氟-1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、 $C_8F_{17}CH_2CH_2OCH_2C_{11}H_23-00C-CH=CH_2$ 和 $C_8F_{17}CH_2CH_2OCH_2CH_2-00C-C(CH_3)=CH_2$ 。

7. 一种可固化喷墨油墨套装,所述套装包含多种可固化喷墨油墨和一种可固化液体,其特征在于所述可固化液体包含为所述可固化液体总重量的 20-99.6% 的硅改性的或氟化的可聚合化合物,且所述硅改性的或氟化的可聚合化合物不存在于所述可固化喷墨油墨中或以小于所述可固化喷墨油墨总重量的 20% 的浓度存在于所述可固化喷墨油墨中。

8. 权利要求 7 的可固化喷墨油墨套装,其中所述可固化液体为包含着色剂的可固化喷墨油墨。

9. 权利要求 7 的可固化喷墨油墨套装,其中所述硅改性的或氟化的可聚合化合物选自聚硅氧烷改性的(甲基)丙烯酸酯、氟化的(甲基)丙烯酸酯、氟化的乙烯和环氧-官能的硅烷化合物。

10. 权利要求 9 的可固化喷墨油墨套装,其中所述环氧-官能的硅烷化合物选自 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、 β -环氧丙氧基乙基三甲氧基硅烷、 γ -(3,4-环氧环己基)丙基三甲氧基硅烷和 β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷。

11. 权利要求 9 的可固化喷墨油墨套装,其中所述氟化的可聚合化合物选自 α -氟丙

烯酸 2,2,2-三氟乙酯 (TFEFA)、甲基丙烯酸 2,2,2-三氟乙酯 (TFEMA)、 α -氟丙烯酸 2,2,3,3-四氟丙酯 (TFPFA)、甲基丙烯酸 2,2,3,3-四氟丙酯 (TFPMA)、 α -氟丙烯酸 2,2,3,3,3-五氟丙酯 (PFPPFA)、甲基丙烯酸 2,2,3,3,3-五氟丙酯 (PFPPMA)、丙烯酸 1H,1H-全氟-正辛酯、丙烯酸 1H,1H-全氟-正癸酯、甲基丙烯酸 1H,1H-全氟-正辛酯、甲基丙烯酸 1H,1H-全氟-正癸酯、1H,1H,6H,6H-全氟-1,6-己二醇二丙烯酸酯、1H,1H,6H,6H-全氟-1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、 $C_8F_{17}CH_2CH_2OCH_2CH_2-OOC-CH=CH_2$ 和 $C_8F_{17}CH_2CH_2OCH_2CH_2-OOC-C(CH_3)=CH_2$ 。

可固化喷墨油墨套装和喷墨印刷方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种适用于制备确保防止改动的身份证明文件 (identification document) 和用于制备确保防止涂鸦的图形展示物 (graphic display) 的喷墨印刷方法。

背景技术

[0002] 身份证明文件在日常生活中用于证明身份、证实年龄、进入安全区域、证明驾驶特权、兑现支票、付款、进入自动取款机 (ATM)、记帐等。飞机乘客在登记、安检和登机前需要出示身份证明文件 (下文中称为“ID 文件”)。由于 ID 文件在现今社会起到重要的作用,因此 ID 文件必需不能被伪造且为防改动的 (tamperproof)。

[0003] 身份证明卡和文件 (例如驾驶证、国家或政府身份证明卡、银行卡、信用卡、受控访问卡和智能卡) 带有与持有者的身份有关的某些信息。这些信息或可变数据的实例包括持有人的姓名、地址、出生日期、签名和照片。ID 卡或文件还可带有不变的数据,即对于众多卡共享的数据,例如发行人 (employer) 的姓名。

[0004] 喷墨印刷非常适用于处理可变数据。还由于喷墨印刷机的紧凑性,喷墨印刷已成为制造 ID 文件的优选的印刷技术之一。可使用喷墨印刷来组配身份卡,例如在 US 2005042396 (DIGIMARC) 中使用含颜料的喷墨油墨来印刷可变数据,但还可使用喷墨印刷来引入安全特征。在 US 6837959 (AGFA) 中,喷墨印刷用于制造包含通过将可紫外固化的涂料 (lacquer) 部分浸入多孔不透明的受墨层来显示的水印的身份证明卡。

[0005] 用于 ID 文件的另一种安全手段为施用难以或不可能从图像接受层的表面上除去的透明或半透明层,从而密封印刷在图像接受层上的数据。可使用如 EP 0189125A (INTERLOCK SICHERHEITSSYSTEME) 和 US 5614289 (KONICA) 所公开的可紫外固化的液体将这些层施用于 ID 文件。

[0006] WO 01/32789 (3M INNOVATIVE PROPERTIES) 公开了一种包含至少一种以下物质的均相混合物的按需固化的可固化油墨组合物:(a) 具有 2 个活性甲硅烷基的化合物,和 (b) 具有至少 3 个活性甲硅烷基的化合物;产生酸的催化剂;和颜料或颜料片。该油墨的固化速度和户外耐候性得到改进,但未提及其用于防止伪造 ID 文件或在广告牌上涂鸦。

[0007] 包含特定的氧杂环丁烷化合物的可光固化的喷墨油墨公开于 US2004050292 (KONISHIROKU) 和 US 2004052967 (KONISHIROKU),但是两个专利均未提到防止伪造 ID 文件或在广告牌上涂鸦的方法。

[0008] 但是,廉价数字印刷体系 (例如喷墨印刷机) 的可得性还导致新的伪造 ID 文件的行为。叠印和叠加标记 (over-labelling) 个人信息 (例如常见的“换照片”方法) 使得偷来的 ID 文件容易并快速地被滥用

[0009] 如今,图像显示物例如购买点广告 (POP) 显示物、广告牌、标识 (banner)、海报和其他户外牌示 (sign) 的表面易被涂鸦,由于读不出商业信息并需要更换图像显示物,损害了所有者的经济利益。

[0010] 一种方法为使用具有由防粘材料制备的一个表面的特定类型的受墨体。US

6626530 (DU PONT) 公开了一种制备带有有用透明的含氟聚合物薄膜保护的图像的制品的方法,该方法包括在含氟聚合物薄膜的内表面涂覆与含氟聚合物薄膜相容的疏水性受墨聚合物组合物层。用于受墨体的含氟聚合物层的其他实例公开于 US 6001482 (REXHAM GRAPHICS)、US 5766398 (REXHAM GRAPHICS)、US5795425 (REXHAM GRAPHICS)、US 5837375 (REXHAM GRAPHICS) 和 US 6165593 (REXHAM GRAPHICS)。

[0011] 另一种方法为在受墨体的表面上施用一种组合物。US6174977 (TOYO INK) 公开了一种包含聚有机硅氧烷部分和含有环氧基、羟基和水解的甲硅烷基的聚合物部分的嵌段共聚物的可冷固化的树脂组合物。优选将该可固化树脂组合物涂覆于透明基板上,以赋予防涂鸦性能或赋予基板材料的表面去乱涂 (de-scribbling) 性能。

[0012] 优异的防涂鸦性能需要大量的聚合物防粘材料,优选具有高分子量的含氟聚合物。用于喷墨印刷的液体需要非常低的粘度,通常低于 30mPa. s,这种粘度下得到的液体中含氟聚合物的浓度不足以得到优异的防涂鸦性能。

[0013] 因此,非常需要使用简单的制造方法和紧凑的装置便能制造确保防止改动的 ID 文件和能保护图像显示物免被涂鸦。

[0014] 发明目标

[0015] 本发明的一个目标为提供一种使用紧凑的装置制造安全 ID 文件的简单的方法。

[0016] 本发明的另一个目标为提供一种用于制备难以伪造的 ID 文件的可固化喷墨油墨套装。

[0017] 本发明的另一个目标为提供一种用于制备防涂鸦图像显示物的可固化喷墨油墨套装。

[0018] 根据下文的说明,本发明的其他目标显而易见。

[0019] 发明概述

[0020] 我们意外地发现,通过在 ID 文件的顶部喷射包含用于形成防粘剂的可聚合化合物的薄的最外层并使之固化制得防改动的 ID 文件,从而所得到的层不改变 ID 文件的外观和感觉,并且所有通过在上面书写、用调色剂印刷或喷射喷墨油墨在最外层上以在图像上增加信息的企图均失败。所得到的最外层不存在对 ID 文件的粘着问题,而实际上表现出对施用于其表面的标签的阻粘性能。

[0021] 我们还发现,采用包含用于形成防粘剂的可聚合化合物的可固化液体的喷墨印刷方法可有利地用于提供海报和其他图像显示物(例如购买点广告显示物),这些印刷品用 UV 固化喷墨印刷制造,具有表现出优异防涂鸦性的薄保护层,而不会有不同的外观和感觉。该不同的外观和感觉例如为明显地感到含氟聚合物薄膜粘附在喷墨印刷的海报上。

[0022] 使用喷墨印刷法可实现本发明的目标,所述方法依次包括以下步骤:

[0023] a) 提供受墨体;

[0024] b) 使用可固化喷墨油墨在所述受墨体上喷射图像;

[0025] c) 在所述图像上喷射可固化液体的最外层并使其固化;

[0026] 其特征在于所述可固化液体包含为所述可固化液体总重量的 20-99.6% 的硅改性的或氟化的可聚合化合物,且所述硅改性的或氟化的可聚合化合物不存在于所述可固化喷墨油墨中或以小于所述可固化喷墨油墨总重量的 20% 的浓度存在于所述可固化喷墨油墨中。

[0027] 还可通过可固化喷墨油墨套装实现本发明的目标,所述套装包含多种可固化喷墨油墨和一种可固化液体,其特征在于所述可固化液体包含为所述可固化液体总重量的20-99.6%的硅改性的或氟化的可聚合化合物,且所述硅改性的或氟化的可聚合化合物不存在于所述可固化喷墨油墨中或以小于所述可固化喷墨油墨总重量的20%的浓度存在于所述可固化喷墨油墨中。

[0028] 根据以下说明本发明的其他优点和实施方案显而易见。

[0029] 发明详述

[0030] 定义

[0031] 本发明所用的术语“防粘剂”是指防止材料本身或与其他材料粘着的物质。

[0032] 本发明所用的术语“身份证明文件”或“ID文件”是指带有关于其署名产品或个人的识别数据的文件。ID文件包括信用卡、银行卡、电话卡、护照、驾驶执照、网络访问卡、雇员徽章、借记卡、安全卡、签证、移民文件、国家ID卡、公民身份卡、社会安全卡、安全徽章、证书、身份卡或文件、投票者登记卡、警察ID卡、出入境卡、法律契约、安全通行证徽章和卡、枪支许可证、技能证书或卡、会员卡和徽章。在整个本专利申请中术语“文件”、“卡”、“徽章”和“文件”可互换使用。

[0033] 本发明所用的术语“图像”是指表现信息的任何形式,例如图片、标记(logo)、照片、条形码等。图像还可包括“安全图案”的某些形式,例如小点、细线或荧光线条。

[0034] 用于本发明术语“UV”为紫外辐射的缩写。

[0035] 本发明所用的术语“紫外辐射”是指波长范围为100-400nm的电磁辐射。

[0036] 本发明所用的术语“光化辐射”是指能引发光化学反应的电磁辐射。

[0037] 本发明所用的术语“Norrish I型引发剂”是指激发后解离,立即产生引发自由基的引发剂。

[0038] 本发明所用的术语“Norrish II型引发剂”是指从成为实际的引发自由基的第二种化合物夺氢或去电子以其激发态形式自由基的引发剂。

[0039] 本发明所用的术语“光酸发生剂”是指当暴露于光化辐射时产生酸或半酸的引发剂。

[0040] 本发明所用的术语“热引发剂”是指当暴露于热量时产生引发物质的引发剂。

[0041] 本发明所用的术语“官能团”是指置换烃分子中的氢原子且其出现赋予该分子特征性能的以单元的形式作用的原子或原子团。

[0042] 术语“多官能”是指多于一个官能团。

[0043] 本发明所用的术语“着色剂”是指染料和颜料。

[0044] 本发明所用的术语“染料”是指在其所应用的介质和周围条件下的溶解度为10mg/l或以上的着色剂。

[0045] 在DIN 55943中定义的术语“颜料”通过引用结合到本文中来,是指在周围条件下实际上不溶于分散介质因此溶解度小于10mg/l的无机或有机的彩色或非彩色着色剂。

[0046] 本发明所用的术语“分散体”是指至少两种物质的均质混合物,其中的一种(称为分散固相或胶体)通过称为分散介质的第二种物质以细微分散的状态均匀分布。

[0047] 本发明所用的术语“聚合物分散剂”是指用于促进一种物质在分散介质中的分散体形成和稳定的物质。

[0048] 用于本发明术语“wt%”为%重量的缩写。

[0049] 术语“烷基”是指对于烷基中的各种数目的碳原子所有可能的变体,即对于 3 个碳原子有:正丙基和异丙基;对于 4 个碳原子有:正丁基、异丁基和叔丁基;对于 5 个碳原子有:正戊基、1,1-二甲基-丙基、2,2-二甲基丙基和 2-甲基-丁基等。

[0050] 受墨体

[0051] 适用于本发明的喷墨印刷方法的受墨体可为任选其上具有图像或部分图像的任何类型的载体。可通过任何已知的成像或印刷技术产生图像。

[0052] 受墨体可由其上不具有任何另外的受墨层的载体组成,且通过技术手段(例如热模式激光记录或可辐射固化的喷墨印刷)在载体上任选施用图像或部分图像。

[0053] 受墨体还可为包含一层或多层受墨层的载体。优选受墨层包含至少一种聚合物连接料(binder)。受墨层还可包含众所周知的常规组分,例如填料、着色剂、用作涂布助剂的表面活性剂、交联剂、增塑剂、用作媒染剂的阳离子物质、光稳定剂、pH 调节剂、抗静电剂、抗微生物剂、润滑剂、增白剂、交联剂和消光剂。

[0054] 优选一层或多层受墨层的干厚为至少 5 μm ,更优选至少 10 μm ,最优选至少 15 μm 。

[0055] 可通过任何常规的涂布技术(例如浸涂、刮涂、挤涂、旋涂、滑斗涂覆(slide hopper coating)和幕涂)在载体上涂布不同的层。

[0056] 受墨体可为透明、半透明或不透明的。

[0057] 在一个优选的实施方案中,受墨体为优选已包含图像的 ID 文件。本发明的喷墨印刷方法还可有利地用于其他类型的安全文件,例如钞票、支票、股票、契约和其他有价纸券。

[0058] 在另一个优选的实施方案中,受墨体为海报或图像显示物。

[0059] 与涂布包含聚合物形式的防粘剂(例如含氟聚合物)的组合物不同,通常用包含为所述可固化液体总重量的 20-99.6%的硅改性的或氟化的可聚合化合物的可固化液体喷墨印刷的层在受墨体上固化后没有粘着问题。但是,在某些受墨体,特别是多孔受墨体上,可出现粘着问题。通过提供包含小于所述可固化液体总重量的 20%的硅改性的或氟化的可聚合化合物的可固化液体的层,或更优选通过提供不含硅改性的或氟化的可聚合化合物或其他聚合物防粘剂的可固化液体的层可解决这些粘着问题。

[0060] 载体

[0061] 受墨体的载体可为透明的,但优选为半透明或不透明的。

[0062] 受墨体的载体可选自纸型和聚合物型载体。纸型包括普通纸、铜版纸、涂塑纸例如聚乙烯涂层纸和聚丙烯涂层纸(单面或双面)。聚合物载体包括纤维素乙酸酯丙酸酯或纤维素乙酸酯丁酸酯、聚酯例如聚对苯二甲酸乙二酯和聚萘二甲酸乙二酯、聚氯乙烯、聚酰胺、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚烯烃、聚(乙烯基缩醛)、聚醚和聚磺酰胺。用于本发明的高品质聚合物载体的其他实例包括不透明的白色聚酯和聚对苯二甲酸乙二酯与聚丙烯的挤出共混物。优选聚酯薄膜载体,特别是聚(对苯二甲酸乙二酯)和二醇改性的聚(对苯二甲酸乙二酯)(=PET-G)。当这种聚酯用作载体材料时,可使用亚层(sublayer)来改进受墨层与载体的粘合。可用于该目的的亚层为影像领域众所周知的,且例如包括偏二氯乙烯的聚合物,例如偏二氯乙烯/丙烯腈/丙烯酸三元聚合物或偏二氯乙烯/甲基丙烯酸酯/衣康酸三元聚合物。还可对纸型和聚合物型载体使用电晕或等离子体进行处理,使受墨层与载

体结合紧密。

[0063] 聚烯烃为用于热层压在底材上的优选的载体,所述底材优选为涂有聚烯烃的底材,例如涂有聚烯烃的纸或卡片纸。

[0064] 受墨体的载体还可由无机材料制得,例如金属氧化物或金属(例如铝和钢)。合适的受墨体的载体还包括卡纸板、木材、复合板、塑料、涂布的塑料、帆布、纺织品、玻璃、植物纤维产物、皮革和陶瓷。

[0065] ID 文件

[0066] 可通过喷墨印刷方法制造确保防止改动的身份证明文件,所述方法依次包括以下步骤:

[0067] a) 提供受墨体;

[0068] b) 在所述受墨体上喷射可固化液体的最外层并固化所述层;

[0069] 其中所述可固化液体包含为所述可固化液体总重量的 20-99.6% 的硅改性的或氟化的可聚合化合物。

[0070] 在印刷包含硅改性的或氟化的可聚合化合物的可固化液体之前,可通过任何合适的成像方法或多种成像方法的组合在受墨体上提供图像。可通过任何冲击印刷技术施用不变的数据,例如胶版印刷、柔性版印刷、凹版印刷、丝网印刷和喷墨印刷。对于可变数据,优选使用非冲击印刷技术,由于另外的安全特征可包含在喷墨油墨中,因此优选喷墨印刷。

[0071] 在一个优选的实施方案中,根据安全图像(security pattern)喷射可固化液体,从而提高伪造的难度。安全图像可包括某些形式的“安全图案”,例如包括可使用荧光油墨、磷光油墨、珠光油墨或其他光学可变的油墨(例如条件配色油墨(matametric ink))产生的小点、细线、全息图、缩影相片和撞网产生的图案(Moire inducing pattern)。

[0072] 在另一个实施方案中,包含防粘剂的最外层同时存在于 ID 文件的前面和后面。当通过透明载体观察(镜象)图像或当非透明的 ID 卡的背面带有签名时,这点特别有用。

[0073] 用于形成防粘剂的可聚合化合物

[0074] 用于本发明的喷墨印刷方法的可固化液体的用于形成防粘剂的可聚合化合物使最外层具有难以润湿的表面。优选该固化表面的表面能小于 $28\text{mJ}/\text{m}^2$ 。优选可固化液体的表面张力小于 $28\text{mN}/\text{m}$,最优选小于 $25\text{mN}/\text{m}$ 。

[0075] 防粘剂必须以聚合物的形式存在于固化的最外层中,否则可通过擦拭和使用强有机溶剂(例如甲苯或氯化的溶剂)容易地除去。在本发明中,低分子量含氟表面活性剂不是合适的防粘剂,除非将其共聚。

[0076] 可使用用于形成防粘剂的单一可聚合化合物或用于形成一种或多种防粘剂的可聚合化合物的混合物,只要得到的最外层具有防粘性能即可。

[0077] 在用于形成防粘剂的可固化液体中的可聚合化合物还可与聚合物防粘剂组合使用,只要可固化液体的粘度不会阻止喷墨印刷即可。

[0078] 优选用于形成防粘剂的可聚合化合物占第二种可固化流体组合物总重量的 20-99.6%,更优选 24-90%,最优选 30-80%。

[0079] 适于用作用于形成防粘剂的可聚合化合物的化合物包括聚硅氧烷改性的(甲基)丙烯酸酯、氟化的(甲基)丙烯酸酯、氟化的乙烯和环氧-官能的硅烷化合物。

[0080] 优选的聚硅氧烷改性的丙烯酸酯包括 Ebecryl™ 350(硅氧烷二丙烯酸酯)和

Ebecryl™ 1360(硅氧烷六丙烯酸酯),购自UCB, Belgium; Actilane™ 800(硅氧烷丙烯酸酯),购自AKZO-NOBEL NV;和CN990™(硅氧烷化的聚氨酯丙烯酸酯低聚物),购自SARTOMER。

[0081] 合适的环氧-硅烷的实例包括 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、 β -环氧丙氧基乙基三甲氧基硅烷、 γ -(3,4-环氧环己基)丙基三甲氧基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷等。最优选的环氧-硅烷化合物为 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷。

[0082] 合适的环氧-硅烷的实例包括(甲基)丙烯酰氧基烷基烷氧基硅烷,例如 γ -(甲基)丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -(甲基)丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷和 γ -(甲基)丙烯酰氧基丙基三异丙氧基硅烷;(甲基)丙烯酰氧基烷基烷氧基硅烷,例如 γ -(甲基)丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷和 γ -(甲基)丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷;乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、芳基三乙氧基硅烷、乙烯基甲基二甲氧基硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷和乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷。

[0083] 氟化的可聚合化合物的实例包括 α -氟丙烯酸 2,2,2-三氟乙酯(TFEFA)、甲基丙烯酸 2,2,2-三氟乙酯(TFEMA)、 α -氟丙烯酸 2,2,3,3-四氟丙酯(TFPFA)、甲基丙烯酸 2,2,3,3-四氟丙酯(TFPMA)、 α -氟丙烯酸 2,2,3,3,3-五氟丙酯(PFPFA)、甲基丙烯酸 2,2,3,3,3-五氟丙酯(PFPMA)、丙烯酸 1H,1H-全氟-正辛酯、丙烯酸 1H,1H-全氟-正癸酯、甲基丙烯酸 1H,1H-全氟-正辛酯、甲基丙烯酸 1H,1H-全氟-正癸酯、1H,1H,6H,6H-全氟-1,6-己二醇二丙烯酸酯、1H,1H,6H,6H-全氟-1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、丙烯酸 2-(N-丁基全氟辛烷磺酰氨基(sulfonamido))乙酯、丙烯酸 2-(N-乙基全氟辛烷磺酰氨基)乙酯、甲基丙烯酸 2-(N-乙基全氟辛烷磺酰氨基)乙酯、 $C_8F_{17}CH_2CH_2OCH_2CH_2-OOC-CH=CH_2$ 和 $C_8F_{17}CH_2CH_2OCH_2CH_2-OOC-C(CH_3)=CH_2$ 。

[0084] 存在于固化的最外层中的防粘剂可选自二甲基硅氧烷丙烯酸酯的共聚物、二甲基硅氧烷丙烯酸酯的共聚物、二甲基硅氧烷改性的聚醚、二甲基硅氧烷改性的聚酯、聚硅氧烷二醇共聚物、聚四氟乙烯、氟化的乙烯的共聚物例如氟化的乙烯/丙烯共聚物和乙烯/四氟乙烯共聚物、全氟(烷基乙烯基醚)和聚偏二氟乙烯(PVDF)。

[0085] 可固化液体

[0086] 用于本发明的喷墨印刷方法的可固化液体包含至少一种可固化化合物。

[0087] 优选用于本发明的喷墨印刷方法的可固化液体还包含引发剂或引发剂体系。

[0088] 用于本发明的喷墨印刷方法的可固化液体可包含聚合反应抑制剂,以抑制在存储过程中通过热或光化辐射聚合。

[0089] 用于本发明的喷墨印刷方法的可固化液体还可包含至少一种表面活性剂。

[0090] 用于本发明的喷墨印刷方法的可固化液体还可包含至少一种溶剂。

[0091] 用于本发明的喷墨印刷方法的可固化液体还可包含至少一种抗微生物剂。

[0092] 所述可固化液体可为包含着色剂的可固化喷墨油墨。

[0093] 在一个实施方案中,所述可固化液体为来自用于在受墨体上喷射图像的可固化彩色喷墨油墨套装的可固化喷墨油墨。优选的可固化彩色喷墨油墨套装包含青色、品红和黄色可固化喷墨油墨。可加入黑色可固化喷墨油墨或其他彩色可固化喷墨油墨(红色、绿色、

蓝色等)。可固化彩色喷墨油墨套装还可为包含至少一种具有大致相同的色调 但不同的色度和亮度的可固化喷墨油墨的组合的多密度 (multi-density) 喷墨油墨套装。

[0094] 在另一个实施方案中,可固化喷墨油墨套装包含至少一种可固化喷墨油墨和包含用于形成防粘剂的可聚合化合物的无色可固化液体。

[0095] 可固化液体还可包含至少一种聚合物分散剂,以获得颜料在喷墨油墨中的稳定的分散体。

[0096] 单体和低聚物

[0097] 任何单体或低聚物可用作用于本发明的喷墨印刷方法的可固化液体中的可固化化合物。

[0098] 还可使用单体、低聚物和 / 或预聚物的组合。所述单体、低聚物和 / 或预聚物可具有不同的官能度,且可使用包括单 -、二 -、三 - 和更高官能度的单体、低聚物和 / 或预聚物的组合的混合物。

[0099] 用于本发明的喷墨印刷方法的可固化化合物可为在 Polymer Handbook (聚合物手册), 第 1+2 卷, 第 4 版, J. BRANDRUP 等编辑, Wiley-Interscience, 1999 中所述的任何单体和 / 或低聚物。

[0100] 单体的合适的实例包括: 丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸 (或其盐)、马来酸酐; (甲基) 丙烯酸烷基 (直链、支链和环烷基) 酯, 例如 (甲基) 丙烯酸甲酯、(甲基) 丙烯酸正丁酯、(甲基) 丙烯酸叔丁酯、(甲基) 丙烯酸环己酯和 (甲基) 丙烯酸 2- 乙基己酯; (甲基) 丙烯酸芳基酯, 例如 (甲基) 丙烯酸苄酯和 (甲基) 丙烯酸苯酯; (甲基) 丙烯酸羟烷基酯, 例如 (甲基) 丙烯酸羟乙酯和 (甲基) 丙烯酸羟丙酯; 含有其他类型的官能团 (例如环氧乙烷、氨基、聚环氧乙烷、磷酸酯 - 取代的) 的 (甲基) 丙烯酸酯, 例如 (甲基) 丙烯酸缩水甘油酯、(甲基) 丙烯酸二甲基氨基乙酯、甲氧基聚乙二醇 (甲基) 丙烯酸酯和三丙二醇 (甲基) 丙烯酸酯磷酸酯; 烯丙基衍生物, 例如烯丙基缩水甘油基醚; 苯乙烯类化合物 (styrenics), 例如苯乙烯、4- 甲基苯乙烯、4- 羟基苯乙烯和 4- 乙酰氧基苯乙烯; (甲基) 丙烯腈; (甲基) 丙烯酰胺 (包括 N- 单和 N, N- 二取代的), 例如 N- 苄基 (甲基) 丙烯酰胺; 顺丁烯二酰亚胺, 例如 N- 苄基顺丁烯二酰亚胺、N- 苄基顺丁烯二酰亚胺和 N- 乙基顺丁烯二酰亚胺; 乙烯基衍生物, 例如乙烯基己内酰胺、乙烯基吡咯烷酮、乙烯基咪唑、乙烯基萘和乙烯基卤化物; 乙烯基醚, 例如乙烯基甲基醚; 和羧酸的乙烯基酯, 例如乙酸乙烯酯和丁酸乙烯酯。

[0101] 优选的单体和低聚物选自 1,6- 己二醇丙烯酸酯、烷氧基化的脂族二丙烯酸酯、烷氧基化的己二醇二丙烯酸酯、烷氧基化的新戊二醇二丙烯酸酯、二甘醇二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、乙氧基化的 (10) 双酚 A 二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、三甘醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、丙烯酸 2-(2- 乙氧基乙氧基) 乙酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯、丙烯酸异癸酯、丙烯酸月桂基酯、丙烯酸四氢糠基酯、丙烯酸十三烷基酯、甲基丙烯酸十三烷基酯、二 (三羟甲基丙烷) 四丙烯酸酯、二季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、乙氧基化 (15) 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、二季戊四醇三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、脂族聚氨酯丙烯酸酯、胺改性的聚醚丙烯酸酯低聚物、芳族聚氨酯丙烯酸酯、环氧丙烯酸酯和聚酯丙烯酸酯低聚物。

[0102] 着色剂

[0103] 用于本发明的喷墨印刷方法的可固化液体可包含着色剂。用于可固化液体的着色剂可为染料、颜料或其组合。可使用有机和 / 或无机颜料。优选颜料用作着色剂。

[0104] 应印刷可固化液体以形成最外层。当使用可固化彩色喷墨油墨套装时, 包含为所述可固化喷墨油墨总重量的 20-99.6% 的硅改性的或氟化的可聚合化合物的可固化喷墨油墨应为用于形成最外层的喷墨油墨, 否则在该喷墨油墨和其他彩色喷墨油墨之间可出现粘附问题。

[0105] 用于可固化液体的着色剂可为白色、黑色、青色、品红、黄色、红色、橙色、紫色、蓝色、绿色、褐色及其混合色等。

[0106] 颜料可选自 HERBST, W 等公开的 Industrial Organic Pigments, Production, Properties, Applications (工业有机颜料、制备、性能、应用), 第 2 版, vch, 1997。

[0107] 特别优选的颜料为 C. I. 颜料黄 1、3、10、12、13、14、17、55、65、73、74、75、83、93、109、120、128、138、139、150、151、154、155、180 和 185。

[0108] 特别优选的颜料为 C. I. 颜料红 17、22、23、41、48:1、48:2、49:1、49:2、52:1、57:1、81:1、81:3、88、112、122、144、146、149、169、170、175、176、184、185、188、202、206、207、210、221、248、251 和 264。

[0109] 特别优选的颜料为 C. I. 颜料紫 1、2、19、23、32、37 和 39。

[0110] 特别优选的颜料为 C. I. 颜料蓝 15:1、15:2、15:3、15:4、16、56、61 和 (桥连的) 铝酞菁颜料。

[0111] 特别优选的颜料为 C. I 颜料橙 5、13、16、34、67、71 和 73。

[0112] 特别优选的颜料为 C. I. 颜料绿 7 和 36。

[0113] 特别优选的颜料为 C. I 颜料褐 6 和 7。

[0114] 特别优选的颜料为 C. I. 颜料白 6。

[0115] 特别优选的颜料为 C. I. 颜料金属 (Pigment Metal) 1、2 和 3。

[0116] 对于可固化黑色喷墨油墨, 合适的颜料材料包括炭黑, 例如 Regal™ 400R、Mogul™ L、Elftex™ 320, 得自 Cabot Co. ; 或 Carbon Black FW18、Special Black™ 250、Special Black™ 350、Special Black™ 550、Printex™ 25、Printex™ 35、Printex™ 55、Printex™ 150T, 得自 DEGUSSA Co. ; 和 C. I. 颜料黑 7 和 C. I 颜料黑 11。

[0117] 可固化液体中的颜料颗粒应足够小, 以允许油墨自由流过喷墨印刷装置, 特别是在喷嘴处。还希望使用小颗粒, 使色强度最大。

[0118] 含颜料的喷墨油墨中的颜料的平均粒径应为 0.005 μm-15 μm。优选颜料的平均粒径为 0.005-5 μm, 更优选为 0.005-1 μm, 特别优选为 0.005-0.3 μm, 最优选为 0.040-0.150 μm。可使用较大的颜料粒径, 只要可达到本发明的目标即可。

[0119] 适用于可固化液体的染料包括直接染料、酸性染料、碱性染料和活性染料。

[0120] 适用于用在本发明的喷墨印刷方法的喷墨油墨的直接染料包括:

[0121] • C. I. 直接黄 1、4、8、11、12、24、26、27、28、33、39、44、50、58、85、86、100、110、120、132、142 和 144 ;

[0122] • C. I. 直接红 1、2、4、9、11、134、17、20、23、24、28、31、33、37、39、44、47、48、51、62、63、75、79、80、81、83、89、90、94、95、99、220、224、227 和 343 ;

[0123] • C. I. 直接蓝 1、2、6、8、15、22、25、71、76、78、80、86、87、90、98、106、108、120、123、

163、165、192、193、194、195、196、199、200、201、202、203、207、236 和 237；

[0124] • C. I. 直接黑 2、3、7、17、19、22、32、38、51、56、62、71、74、75、77、105、108、112、117、154 和 195。

[0125] 适用于用在本发明的喷墨印刷方法的喷墨油墨的酸性染料包括：

[0126] • C. I. 酸性黄 2、3、7、17、19、23、25、20、38、42、49、59、61、72 和 99；

[0127] • C. I. 酸性橙 56 和 64；

[0128] • C. I. 酸性红 1、8、14、18、26、32、37、42、52、57、72、74、80、87、115、119、131、133、134、143、154、186、249、254 和 256；

[0129] • C. I. 酸性紫 11、34 和 75；

[0130] • C. I. 酸性蓝 1、7、9、29、87、126、138、171、175、183、234、236 和 249；

[0131] • C. I. 酸性绿 9、12、19、27 和 41；

[0132] • C. I. 酸性黑 1、2、7、24、26、48、52、58、60、94、107、109、110、119、131 和 155。

[0133] 适用于用在本发明的喷墨印刷方法的喷墨油墨的活性染料包括：

[0134] • C. I. 活性黄 1、2、3、14、15、17、37、42、76、95、168 和 175；

[0135] • C. I. 活性红 2、6、11、21、22、23、24、33、45、111、112、114、180、218、226、228 和 235；

[0136] • C. I. 活性蓝 7、14、15、18、19、21、25、38、49、72、77、176、203、220、230 和 235；

[0137] • C. I. 活性橙 5、12、13、35 和 95；

[0138] • C. I. 活性褐 7、11、33、37 和 46；

[0139] • C. I. 活性绿 8 和 19；

[0140] • C. I. 活性紫 2、4、6、8、21、22 和 25；

[0141] • C. I. 活性黑 5、8、31 和 39。

[0142] 适用于用在本发明的喷墨印刷方法的喷墨油墨的碱性染料包括：

[0143] • C. I. 碱性黄 11、14、21 和 32；

[0144] • C. I. 碱性红 1、2、9、12 和 13；

[0145] • C. I. 碱性紫 3、7 和 14；

[0146] • C. I. 碱性蓝 3、9、24 和 25。

[0147] 染料可能仅在合适的 pH 值范围内表现理想的颜色。因此，优选用于本发明的喷墨印刷方法的喷墨油墨还包含 pH 调节剂。

[0148] 着色剂可为用于引入另外的安全特征的荧光着色剂。荧光着色剂的合适的实例包括 Tinopal™ 类例如 Tinopal™ SFD、Uvitex™ 类例如 Uvitex™ NFW 和 Uvitex™ OB，均得自 CIBA SPECIALTY CHEMICALS(汽巴精化)；Leukophor™ 类，得自 CLARIANT(科莱恩)和 Blancophor™ 类例如 Blancophor™ REU 和 Blancophor™ BSU，得自 BAYER(拜耳)。

[0149] 用于可固化液体的着色剂的量为所述可固化液体总重量的 0.1-20%，优选为 1-10%。

[0150] 聚合物分散剂

[0151] 本发明中的可固化液体还可包含聚合物分散剂，以制得颜料的稳定的分散体。

[0152] 不特别局限可用于本发明的聚合物分散剂，但优选以下树脂：石油型树脂（例如苯乙烯型、丙烯酸型、聚酯、聚氨酯型、苯酚型、缩丁醛型、纤维素型和松香）；和热塑性树脂

(例如氯乙烯、乙酸乙烯酯型)。这些树脂的具体实例包括丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-丙烯酸酯共聚物、缩醛化和未完全皂化的聚乙烯醇以及乙酸乙烯酯共聚物。已知商品树脂有以下商品名: SolspersTM 32000 和 SolspersTM 39000, 得自 AVECIA; EFKATM 4046, 得自 EFKA CHEMICALS BV; DisperbykTM 168, 得自 BYK CHEMIE GMBH(BYK 化学)。

[0153] 优选使用聚合物分散剂, 但有时非聚合物分散剂也是合适的。非聚合物以及某些聚合物分散剂的详细列举公开于 MC CUTCHEON 的 Functional Materials(功能材料), 北美版, Glen Rock, N. J.: Manufacturing Confectioner Publishing Co., 1990, 第 110-129 页。

[0154] 通常引入为所述颜料重量的 2.5% -200%, 更优选 50% -150% 的分散剂。

[0155] 引发剂

[0156] 优选用于本发明的喷墨印刷方法的可固化液体还包含引发剂。引发剂通常引发聚合反应。所述引发剂可为热引发剂, 但优选为光引发剂。比起单体、低聚物和 / 或预聚物, 光引发剂需要较少的能量活化以形成聚合物。适用于可固化液体的光引发剂可为 Norrish I 型引发剂、Norrish II 型引发剂或光酸发生剂。

[0157] 适用于可固化液体的热引发剂包括过氧苯甲酸叔戊酯、4,4-偶氮双(4-氰基戊酸)、1,1'-偶氮双(环己腈)、2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN)、过氧化苯甲酰、2,2-双(叔丁基过氧)丁烷、1,1-双(叔丁基过氧)环己烷、1,1-双(叔丁基过氧)环己烷、2,5-双(叔丁基过氧)-2,5-二甲基己烷、2,5-双(叔丁基过氧)-2,5-二甲基-3-己炔、双(1-(叔丁基过氧)-1-甲基乙基)苯、1,1-双(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、叔丁基过氧化氢、过乙酸叔丁酯、叔丁基过氧化物、过氧苯甲酸叔丁酯、碳酸叔丁基过氧异丙酯、氢过氧化枯烯、过氧化环己酮、过氧化二枯基、过氧化月桂酰、2,4-戊二酮过氧化物、过乙酸和过硫酸钾。

[0158] 光引发剂或光引发剂体系吸收光, 产生引发物质, 例如自由基和阳离子。自由基和阳离子为高能量物质, 诱导单体、低聚物和聚合物聚合以及与多官能的单体和低聚物聚合, 从而还诱导交联。

[0159] 可通过变化波长或强度, 在两步中实现用光化辐射进行照射。在这种情况下, 优选一起使用两种类型的光引发剂。

[0160] 还可使用不同类型的引发剂的组合, 例如光引发剂和热引发剂。

[0161] 优选的 Norrish I 型引发剂选自苯偶姻醚、苯偶酰缩酮、 α, α -二烷氧基苯乙酮、 α -羟基烷基苯酮、 α -氨基烷基苯酮、酰基氧化膦、酰基硫化膦、 α -卤代酮、 α -卤代砜和 α -卤代苯基乙醛酸酯。

[0162] 优选的 Norrish II 型引发剂选自二苯甲酮、噻吨酮、1,2-二酮和蒽醌。优选的共引发剂选自脂族胺、芳族胺和硫醇。叔胺、杂环硫醇和 4-二烷基氨基-苯甲酸为特别优选的共引发剂。

[0163] 合适的光引发剂公开于 CRIVELLO, J. V. 等, 第 III 卷: Photoinitiators for Free Radical Cationic(用于自由基阳离子的光引发剂), 第 2 版, BRADLEY, G. 编辑。London, UK: John Wiley and Sons Ltd, 1998, 第 287-294 页。

[0164] 光引发剂的具体实例可包括但不局限于以下化合物或其组合: 二苯酮和取代的二苯酮、1-羟基环己基苯基酮、噻吨酮例如异丙基噻吨酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮、

2- 苄基 -2- 二甲基氨基 -(4- 吗啉代苄基) 丁 -1- 酮、苯偶酰二甲基缩酮、双 (2,6- 二甲基苯甲酰基) -2,4,4- 三甲基戊基氧化膦、2,4,6- 三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、2- 甲基 -1-[4-(甲硫基) 苄基] -2- 吗啉代丙 -1- 酮、2,2- 二甲氧基 -1,2- 二苄基乙 -1- 酮或 5,7- 二碘 -3- 丁氧基 -6- 荧光酮、氟化二苯基碘 鎓和六氟磷酸三苯基硫 鎓。

[0165] 合适的商品光引发剂包括 Irgacure™ 184、Irgacure™ 500、Irgacure™ 907、Irgacure™ 369、Irgacure™ 1700、Irgacure™ 651、Irgacure™ 819、Irgacure™ 1000、Irgacure™ 1300、Irgacure™ 1870、Darocur™ 1173、Darocur™ 2959、Darocur™ 4265 和 Darocur™ ITX, 得自 CIBA SPECIALTY CHEMICALS ;Lucerin TPO, 得自 BASF AG ;Esacure™ KT046、Esacure™ KIP 150、Esacure™ KT37 和 Esacure™ EDB, 得自 LAMBERTI ;H-Nu™ 470 和 H-Nu™ 470X, 得自 SPECTRA GROUP Ltd. 。

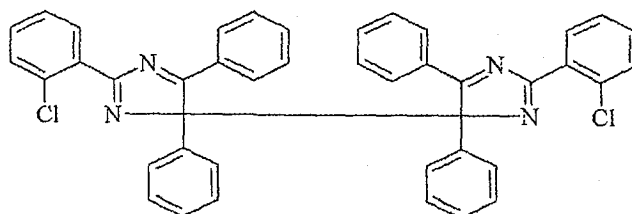
[0166] 合适的阳离子光引发剂包括当暴露于紫外和 / 或可见光时形成足以引发聚合的非质子酸或布朗斯台德酸的化合物。使用的光引发剂可为单一化合物、两种或多种活性化合物的混合物或两种或多种不同的化合物的组合, 即共引发剂。合适的阳离子光引发剂的非限制性的实例有芳基重氮盐、二芳基碘 鎓盐、三芳基硫 鎓盐、三芳基硒 鎓盐等。

[0167] 所述可固化液体可包含含有一种或多种光引发剂和一种或多种将能量转移至光引发剂的敏化剂的光引发剂体系。合适的敏化剂包括可光还原的咕吨、茱、苯并咕吨、苯并噻吨、噻嗪、噻吩、香豆素、焦宁、卟啉、吡啶、偶氮、重氮、花青、部花青、二芳基甲基、三芳基甲基、葱醌、苯二胺、苯并咪唑、荧光染料、喹啉、四唑、萘酚、联苯胺、若丹明、靛蓝和 / 或阴丹士林染料。在每种情况下, 通常敏化剂的量为可固化液体总重量的 0.01-5%, 优选为 0.05-5%。

[0168] 为了进一步提高光敏性, 所述可固化液体可另外包含共引发剂。例如二茂钛和三氯甲基 - 均三嗪的组合、二茂钛和酮肟醚的组合以及吡啶和三氯甲基 - 均三嗪的组合为已知的。通过加入二亚苄基丙酮或氨基酸衍生物可进一步提高灵敏度。在每种情况下, 一种或多种共引发剂的量通常为可固化液体总重量的 0.01-20%, 优选为 0.05-10%。

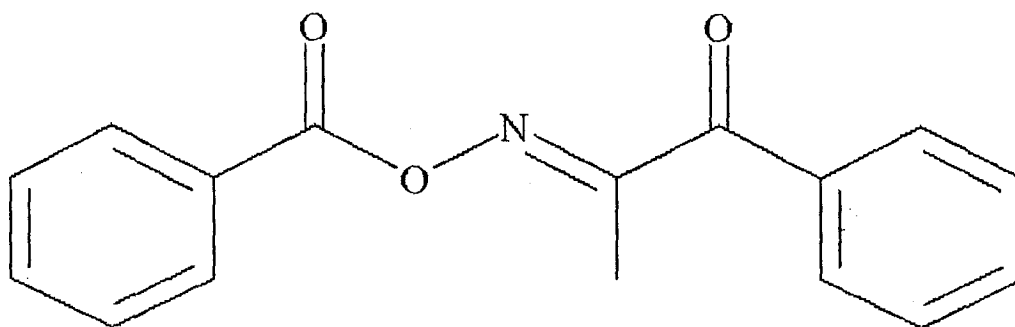
[0169] 优选的引发剂体系为在共引发剂 (例如 2- 巯基苯并 噻唑) 存在下, 相应于以下化学式的 2,2' - 双 (邻氯苄基) -4,4' ,5,5' - 四苯基 -(7Cl,8Cl) 4,4' - 二 -4H- 咪唑:

[0170]



[0171] 另一种类型的优选的引发剂为肟酯。合适的实例具有以下化学式:

[0172]



[0173] 引发剂的量优选为可固化液体总重量的 0.3-50%，更优选为可固化液体总重量的 1-15%。

[0174] 可通过变化波长或强度在两步中实现用光化辐射进行照射。在这种情况下，优选一起使用两种类型的光引发剂。

[0175] 抑制剂

[0176] 合适的聚合反应抑制剂包括苯酚型抗氧化剂、受阻胺光稳定剂、荧光体 (phosphor) 型抗氧化剂、通常用于 (甲基) 丙烯酸酯单体的氢醌单甲基醚, 且还可使用氢醌、叔丁基儿茶酚、连苯三酚。其中, 由于即使当在密闭的不含氧的环境中加热时, 衍生自丙烯酸的在分子中具有双键的苯酚化合物也具有聚合 - 抑制作用, 因此特别优选这类苯酚化合物。合适的商品抑制剂例如有 Sumilizer™ GA-80、Sumilizer™ GM 和 Sumilizer™ GS, Sumitomo Chemical Co. Ltd. 生产; Ciba Irgastab™ UV10, 得自 CIBA Specialty Products; 和 Genorad™ 16, 得自 RAHN。

[0177] 由于过量加入这些聚合抑制剂降低固化灵敏度, 优选在共混前确定能防止聚合的量。聚合反应抑制剂的量通常为可固化液体总重量的 200-20,000ppm。

[0178] 表面活性剂

[0179] 用于本发明的喷墨印刷方法的可固化液体可包含至少一种表面活性剂。所述表面活性剂可为阴离子、阳离子、非离子或两性离子的, 且通常加入的总量小于所述可固化液体总重量的 20%, 特别是总量小于所述可固化液体总重量的 10%。

[0180] 分散介质

[0181] 所述可固化液体包含单体和 / 或低聚物作为分散介质, 但还可由水和 / 或有机溶剂 (例如醇、氟化的溶剂和偶极非质子溶剂) 组成。

[0182] 但是, 优选可固化液体不包含挥发性组分, 但有时可有利地在油墨中掺入极少量的有机溶剂, 以改进在 UV 固化后与受墨体表面的粘合。在这种情况下, 加入的溶剂可为不引起耐溶剂和 VOC 问题的任何量, 并优选各自为所述可固化液体总重量的 0.1-5.0%, 特别优选 0.1-3.0%。

[0183] 合适的有机溶剂包括醇、芳烃、酮、酯、脂族烃、高级脂肪酸、卡必醇、溶纤剂、高级脂肪酸酯。合适的醇包括甲醇、乙醇、丙醇、1-丁醇、1-戊醇、2-丁醇和叔丁醇。合适的芳烃包括甲苯和二甲苯。合适的酮包括甲乙酮、甲基异丁基酮、2,4-戊二酮和六氟丙酮。还可使用乙二醇、乙二醇醚、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺。

[0184] 抗微生物剂

[0185] 适用于本发明的喷墨印刷方法的可固化液体的抗微生物剂包括脱氢乙酸钠、2-苯氧基乙醇、苯甲酸钠、吡硫酮钠-1-氧化物、对羟基苯甲酸乙酯和1,2-苯并异噻唑啉-3-酮及其盐。用于可固化液体的优选的抗微生物剂为 Proxel™ GXL, 得自 ZENECA COLOURS。

[0186] 优选抗微生物剂的加入量各自为可固化液体重量的 0.001-3%, 更优选 0.01-1.00%。

[0187] 其他添加剂

[0188] 除了上述成分以外, 如果需要, 所述可固化液体还可包含以下添加剂以具有所需的性能: 蒸发促进剂、防锈剂、交联剂、作为导电助剂的可溶性电解质、多价螯合剂和螯合剂、引入另外的安全特征的化合物等。

[0189] 引入另外的安全特征的化合物包括荧光化合物、磷光化合物、热变色化合物、虹彩化合物和磁性颗粒。合适的 UV- 荧光和磷光化合物包括 LUMILUX™ 发光颜料, 得自 HONEYWELL; UVITEX™ OB, 得自 CIBA-GEIGY; KEYFLUOR™ 染料和颜料, 得自 KEYSTONE; 和荧光染料, 得自 SYNTHEGEN。

[0190] 印刷方式

[0191] 用于本发明的喷墨印刷方法的可固化液体可通过一个或多个印刷头喷射, 以可控的方式通过喷嘴将小液滴喷射在相对于印刷头移动的受墨体表面上。

[0192] 用于本发明的喷墨印刷体系的优选的印刷头为压电头。压电喷墨印刷基于当施加电压时压电陶瓷传感器的移动。施加电压改变印刷头中压电陶瓷传感器的形状, 产生空隙, 随后用油墨填充该空隙。当再次除去电压时, 陶瓷膨胀为其初始形状, 从印刷头喷射油墨滴。但是, 本发明的喷墨印刷方法不局限于压电喷墨印刷。可使用其他喷墨印刷头, 并包括各种类型, 例如连续型和热、静电和声控按需给墨类型。

[0193] 在高印刷速度下, 液体必须容易从印刷头喷射, 这样对油墨的物理性能有许多限制, 例如在喷射温度(可为 25-110°C)下粘度低, 表面能使得印刷头喷嘴可形成所需的小液滴, 均匀的液体能快速转化为干燥的印刷的区域等。

[0194] 在剪切速率为 100s^{-1} 且喷射温度为 10-55°C 下, 优选用于本发明的喷墨印刷方法的可固化液体的粘度低于 30mPa. s, 更优选低于 15mPa. s, 最优选为 2-10mPa.s。

[0195] 喷墨印刷头通常在与受墨体表面移动方向垂直的方向来回扫掠。通常喷墨印刷头在返回时不印刷。优选双向印刷, 以得到高面积生产量。特别优选以“一次式印刷法”印刷, 可使用页宽喷墨印刷头或覆盖受墨体表面整个宽度的多个交错的喷墨印刷头进行印刷。在一次式印刷法中, 通常喷墨印刷头保持固定, 受墨体表面在喷墨印刷头下传送。

[0196] 固化方式

[0197] 可通过暴露于光化辐射、通过热固化和 / 或通过电子束固化来固化所述可固化液体。辐射固化的优选的方式为紫外辐射。优选通过全部暴露于光化辐射、全部热固化和 / 或通过全部电子束固化进行固化。

[0198] 所述固化装置可设置成与喷墨印刷机的印刷头结合并与之一起行进, 使得可固化液体在喷射后非常短的时间内暴露于固化辐射。

[0199] 这种排列难以提供与印刷头相连并与印刷头一起行进的足够小的辐射源。因此, 可使用静止固定的辐射源, 例如通过挠性辐射传导装置(例如光纤束或内反射挠性管)与辐射源相连的固化 UV 辐射源。

[0200] 或者通过一系列镜子包括在辐射头上的镜子,可由固定的来源向辐射头提供光化辐射。

[0201] 设置成不随印刷头移动的辐射源还可为细长的辐射源,该辐射源横向越过待固化的受墨体表面延伸并与印刷头的路径相邻,因此由印刷头形成的连续的图像行步进式或连续式在辐射源下通过。

[0202] 只要部分发出的光可被光引发剂或光引发剂体系吸收,任何紫外光源可用作辐射源,例如高或低压汞灯、冷阴极管、黑光 (black light)、紫外 LED、紫外激光器和闪光灯。其中,优选的辐射源为发出主要波长为 300-400nm 的较长波长 UV 光的辐射源。具体地讲,由于 UV-A 光源减少光散射并产生更有效的内固化,因此优选 UV-A 光源。

[0203] 如下所述,UV 辐射通常分类为 UV-A、UV-B 和 UV-C:

[0204] • UV-A :400nm-320nm

[0205] • UV-B :320nm-290nm

[0206] • UV-C :290nm-100nm。

[0207] 此外,还可连续或同时使用两种不同波长或亮度的光源来固化图像。例如可选择第一 UV 源使其发出的辐射富含 UV-C,特别是 260nm-200nm 的 UV-C。则第二 UV 源发出的辐射可富含 UV-A,例如掺杂镓的灯或 UV-A 和 UV-B 均高的不同的灯。已发现使用两种 UV 源的优点,例如固化速度快。

[0208] 为了促进固化,通常喷墨印刷机包括一个或多个氧消耗单元。将氧消耗单元置于氮气或其他较惰性气体(例如 CO₂)气氛下,具有可调节的位置和可调节的惰性气体浓度,以在固化环境中降低氧的浓度。残余的氧含量通常保持在低至 200ppm,但通常为 200ppm-1200ppm。

[0209] 可通过使用热头、热针 (stylux)、热印 (stamping)、激光束等成象来进行热固化。如果使用激光束,则优选红外激光与可固化液体中的红外染料组合使用。

实施例

[0210] 材料

[0211] 除非另外说明,否则用于以下实施例的所有物质容易地得自 Aldrich Chemical Co. (Belgium)。用于各实施例的“水”为去离子水。使用以下材料:

[0212] SR506D™ 为丙烯酸异冰片酯,得自 SARTOMER。

[0213] Actilane™ 411 为环状三羟甲基丙烷缩甲醛丙烯酸酯,得自 AKZO-NOBEL。

[0214] Ebecryl™ 11 为聚乙二醇二丙烯酸酯,得自 UCB。

[0215] Ebecryl™ 1039 为无机 (anorganic) 聚氨酯单丙烯酸酯,得自 UCB。

[0216] Irgacure™ 500 为光引发剂,得自 CIBA SPECIALTY CHEMICALS。

[0217] Perenol™ S Konz. 为表面活性剂,得自 COGNIS。

[0218] Mersolat™ H 为仲烷烃磺酸酯的混合物,得自 BAYER (拜耳)。

[0219] VINNAPAS™ EP1 为 (乙烯-乙酸乙烯酯) 共聚物胶乳的 50% 的水分散体,得自 AIR PRODUCTS&CHEM。

[0220] Broxan 为 5% 重量的抗微生物剂 5-溴-5-硝基-1,3-二噁烷的水性溶液 (40/60 的水/乙醇),得自 HENKEL。

- [0221] KieselsoTM 100F 为 30% 的 SiO₂ 的水分散体, 得自 BAYER(拜耳)。
- [0222] SIPERNATTM 570 为二氧化硅, 得自 DEGUSSA Co。
- [0223] CAT-FLOCTM T2 为聚(氯化二烯丙基二甲基铵), 得自 CALGON EUROPE N.V.。
- [0224] POVALTM R-3109 为硅醇改性的聚乙烯醇, 得自 KURARAYCo.。
- [0225] AGFA PET 为 100 μm PET 薄膜, 得自 AGFA-GEVAERT NV, 涂有亚层, 制造方法如下所述, 施用由以下物质组成的溶液: 246ml 基于 88% 重量的偏二氯乙烯、10% 重量的甲基丙烯酸酯和 2% 重量的衣康酸的共聚物的 32% 的胶乳, 48ml KieselsoTM 100F-30 和 10ml 4.85% 重量的 MersolatTM H 的水溶液和 696ml 去矿物质水, 用气刀刮涂至单轴取向的 PET(130m²/1), 在 150°C 下空气干燥, 横向拉伸 (3.6 倍)。
- [0226] StabiloTM OHPen Universal Permanent Pen Blue 为笔尖细度为 0.4mm 的蓝色麦克笔 (marker), 得自 SCHLEIPER Office supplies, Belgium。
- [0227] GuilbertTM Guilmarker 90 为麦克笔, 得自 OFFICE DEPOT, France。
- [0228] Corporate ExpressTM Chisel Tip Highlighter(代号 208 09 68) 为黄色荧光突出显示笔 (highlighter), 得自 CORPORATE EXPRESS。
- [0229] PentelTM Maxiflo White Board Maker(白板麦克笔) (MWL5M) 为麦克笔, 得自 EURO PENTEL S.A., France。
- [0230] 货号为 167155 的 Monti 标签为货号为 167155 的“激光打印、喷墨打印和拷贝 A4- 不干胶标签”, 得自 MONTI NV, Belgium。
- [0231] 测定方法
- [0232] 1. 粘着性
- [0233] 如下测试层与其他层或与载体的粘着性: 在试样上压紧 5cm 的 Scotch MagicTM Tape 810(得自 3M), 随后以适当的力量拉扯。测试结果如下进行评价:
- [0234] - 如果完全未出现样品被胶带剥离的情况, 则评价为好;
- [0235] - 如果出现部分样品被胶带剥离的情况, 则评价为不好。
- [0236] 需要载体上所有的层具有良好的粘着性。
- [0237] 2. 书写和耐擦性测试
- [0238] 该测试检查是否可用各种不同的笔在试样上书写来伪造试样。使用的笔为:
- [0239] 笔 1: GuilbertTM Guilmarker 90
- [0240] 笔 2: Corporate ExpressTM Chisel Tip Highlighter
- [0241] 笔 3: PentelTM Maxiflo White Board Marker
- [0242] 笔 4: StabiloTM OHPen Universal Permanent F Blue。
- [0243] 根据以下标准进行评价。
- [0244] 评判标准:
- [0245] 1. 发现笔迹处的油墨立即且非常强烈地被排斥, 写上的信息可非常容易地被擦掉;
- [0246] 2. 发现笔迹处的油墨近乎立即且强烈地被排斥, 写上的信息可容易被擦掉;
- [0247] 3. 发现笔迹处的油墨几乎立即且强烈地被排斥, 写上的信息可被擦掉, 但不如评判标准 2 容易;
- [0248] 4. 发现笔迹处的油墨较弱地被排斥, 但写上的信息可被擦掉;

[0249] 5. 发现笔迹处的油墨较弱地被排斥,且写上的信息难以擦掉;

[0250] 6. 发现笔迹处的油墨不能或几乎不能被排斥,且写上的信息可几乎不能或不能被擦掉。

[0251] 使用该评判标准评价为 4、5 或 6,则认为伪造 ID 卡是可能的,如果该评判标准评价为 1、2 或 3,则认为可防止伪造。

[0252] 3. 印刷测试

[0253] 通过定制的配备 UPH 印刷头(得自 AGFA)的喷墨印刷机,根据包含标识(logo)的图像喷射 Agorix 可紫外固化的品红喷墨油墨(得自 AGFA)。使用 360×360dpi 分辨率,以 4dpd(液滴/点,droplets per dot)印刷,其中 1dpd 等于 3pL 液滴体积。根据下述评判标准进行评价。

[0254] 评判标准:

[0255] - = 在试样上不能成像;

[0256] + = 在试样上成像。

[0257] 为了防止伪造 ID 文件,应不可能通过喷墨印刷机成像。当不能成像成(即液滴非均匀铺展且不可控地形成大液滴和小液滴)时,在固化后,可容易地从受墨体除去“崩解(falling apart)”的图像。

[0258] 4. 标签测试

[0259] 将货号为 167155 的 Monti 标签施用于试样上。根据下述评判标准进行评价。

[0260] 评判标准:

[0261] - = 标签可容易地被剥离;

[0262] + = 标签与试样充分粘合,难以除去。

[0263] 应不能在 ID 文件中重复标记(over-labeling)个人信息,例如个人照片。由于 ID 文件的防粘性能,如果标签不与 ID 文件粘着,则权力机构在检查 ID 文件可立即发现。

[0264] 实施例 1

[0265] 该实施例说明通过在最外层使用防粘剂可防止书写和覆盖标记 ID 卡。该实施例还说明并不总是直接提供包含防粘剂的层,而是有必要在受墨体上施用可固化液体的第一层。

[0266] 根据表 1 制备三个比较试样 COMP-1 至 COMP-3 和本发明的试样 INV-1。

[0267] 表 1

[0268]

试样	第一可固化液体	第二可固化液体
COMP-1	无	无
COMP-2	有	无
COMP-3	无	有
INV-1	有	有

[0269] 制备比较试样 COMP-1

[0270] 首先根据表 2 将各组分混合,制备分散体 A。

[0271] 表 2

[0272]

组分	量, g
SIPERNAT™ 570	18.70

POVAL™ R-3109	2.70
CAT-FLOC™ T2	1.70
Broxan	0.03
柠檬酸	0.03
水	55.14

[0273] 随后根据表 3 将分散体 A 用于制备受墨体组合物。

[0274] 表 3

[0275]

组分	量, g
分散体 A	78.30
VINNAPAS™ EP1	9.90
CAT-FLOC™ T2	0.40
溴化十六烷基三甲基铵	2.00
水	9.40

[0276] 将这样制备的受墨体组合物以 $100\text{g}/\text{m}^2$ 的覆盖率涂布在透明的带亚层的载体 AGFA PET 上, 随后空气干燥。

[0277] 干燥后, 用 EPSON PHOTO STYLUS™ R800 喷墨印刷机在该受墨层上印上多组以数字方式存储的个人信息, 以传送出比较试样 COMP-1。

[0278] 制备比较试样 COMP-2

[0279] 在比较试样 COMP-1 上覆盖涂布第一可固化液体 LIQ-1, 该 LIQ-1 不含用于形成防粘剂的可聚合化合物且具有表 4 的组成。

[0280] 表 4

[0281]

组分	量, g
SR506D™	124.87
Actilane™ 411	74.33
Ebecryl™ 11	53.51
Ebecryl™ 1039	39.73
Irgacure™ 500	14.87
Perenol™ S Konz	2.70

[0282] 使用含有 $50\ \mu\text{m}$ 绕线棒的 BRAIVE 绕线棒刮涂器将第一可固化液体 LIQ-1 涂布在比较试样 COMP-1 上。在第一可固化液体渗入受墨体后, 受墨体变得完全透明。使用配备 Fusion VPS/I600 灯 (D 形灯泡 $240\text{W}/\text{cm}$) 的 Fusion DRSE-120 传送装置固化已涂布的层, 该传送装置在 UV 灯下以 $33.5\text{cm}/\text{s}$ 的速度在传送上传送比较试样 COMP-2。为了完全固化, 需要通过两次。

[0283] 制备本发明的试样 INV-1

[0284] 在印刷电路行业, 带有电路图案的照相掩模称为底板 (phototools)。3M 公司开发了一种涂布溶液 SCOTCHGARD™ Phototool Protector 应对划痕和磨损, 划痕和磨损对于底板来说是严重的问题。我们发现该不含溶剂的低粘度溶液包含用于形成防粘剂的可聚合化合物 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷, 且可喷射该溶液。该溶液在 25°C 下的粘度为 $11.4\text{mPa}\cdot\text{s}$, 表面张力为 $23.6\text{mN}/\text{m}$ 。

[0285] 通过定制的配备 UPH 印刷头 (得自 AGFA) 的喷墨印刷机, 将 SCOTCHGARD™ Phototool Protector 溶液喷射在比较试样 COMP-2 上。使用 $360\times 360\text{dpi}$ 分辨率, 以

8dpd(液滴/点)印刷,其中1dpd等于3pL液滴体积。

[0286] 使用配备Fusion VPS/I600灯(D形灯管,240W/cm)的Fusion DRSE-120传送装置固化喷射的试样,该传送装置在UV灯下以33.5cm/s的速度在传送带上传送本发明的试样INV-1。

[0287] 制备比较试样COMP-3

[0288] 通过定制的配备UPH印刷头(得自AGFA)的喷墨印刷机,同样将SCOTCHGARD™ Phototool Protector溶液喷射在比较试样COMP-1上。使用360×360dpi分辨率,以8dpd印刷。

[0289] 使用配备Fusion VPS/I600灯(D形灯管,240W/cm)的Fusion DRSE-120传送装置固化喷射的试样,该传送装置在UV灯下以33.5cm/s的速度在传送带上传送比较试样COMP-3。

[0290] 结果和评价

[0291] 对比较试样COMP-1至COMP-3和本发明的试样INV-1测试其粘着性及其伪造可能性。结果示于表5。

[0292] 表5

[0293]

试样	粘合性	书写和耐擦性测试				印刷测试	标签测试
		笔1	笔2	笔3	笔4		
COMP-1	不好	6	6	6	6	+	+
COMP-2	好	6	6	6	6	+	+
COMP-3	不好	6	5	6	6	+	(+)
INV-1	好	1	1	1	1	-	-

[0294] 由表5应清楚地看到,在喷射包含用于形成防粘剂的可聚合化合物的第二可固化液体之前,需要第一可固化液体,以制得防改动的ID文件。比较试样COMP-3中不含第一可固化液体,发现在施用包含用于形成防粘剂的可聚合化合物的可固化液体时,COMP-1的涂布的受墨层不仅变得不透明,而且不再与载体粘着。因此难以评价标签覆盖。

[0295] 由表5还可看出,除了无法书写或标签覆盖以外,还不能在本发明的试样INV-1上印刷可辐射固化的喷墨油墨以在该最外层的面上提供包含伪造信息的新层。

[0296] 使用基于染料的喷墨油墨的EPSON PHOTO STYLUS™ R300喷墨印刷机,而不是使用有色喷墨油墨的EPSON PHOTO STYLUS™ R800喷墨印刷机,可得到相同的结果。

[0297] 实施例2

[0298] 该实施例说明为了制得安全ID文件,在用于形成最外层的实施例1的第二可固化液体中应存在足够的用于形成防粘剂的可聚合化合物。

[0299] SCOTCHGARD™ Phototool Protector溶液包含约60%重量的 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷作为用于形成防粘剂的可聚合化合物,不含着色剂并用六氟锑酸三苯基硫 𬀁作为阳离子光引发剂。根据表6,通过加入单官能的Actilane™ 411单体稀释SCOTCHGARD™ Phototool Protector溶液,且采用与实施例1中制备本发明的试样INV-1相同的方式制备本发明的试样INV-2至INV-4和比较试样COMP-4。

[0300] 表 6

[0301]

试样	SCOTCHGARD™ Phototool Protector 溶液	Actilane™ 411 稀释 单体	用于形成防粘剂的 可聚合化合物的量
INV-1	100%重量	0%重量	>60%重量
INV-2	80%重量	20%重量	>48%重量
INV-3	60%重量	40%重量	>36%重量
INV-4	40%重量	60%重量	>24%重量
COMP-4	20%重量	80%重量	>12%重量

[0302] 结果和评价

[0303] 采用与实施例 1 相同的方式,对比较试样 COMP-2 至 COMP-4 和本发明的试样 INV-1 至 INV-4 测试其粘着性及其伪造可能性。结果示于表 7。

[0304] 表 7

[0305]

试样	用于形成防粘剂的可 聚合化合物的量	粘着性	书写和耐擦性测试				标签测试
			笔 1	笔 2	笔 3	笔 4	
INV-1	>60%重量	好	1	1	1	1	-
INV-2	>48%重量	好	1	2	1	1	-
INV-3	>36%重量	好	2	2	1	2	-
INV-4	>24%重量	好	3	2	2	2	-
COMP-4	>12%重量	好	6	4	4	6	+
COMP-2	0%重量	好	6	6	6	6	+

[0306] 由表 7 清楚地看到,包含 24%重量或以上的用于形成防粘剂的可聚合化合物的第二可固化液体的试样确保防止伪造。

[0307] 使用基于染料的喷墨油墨的EPSON PHOTO STYLUS™ R300喷墨印刷机,而不是使用含有颜料的喷墨油墨的EPSON PHOTO STYLUS™ R800喷墨印刷机,可得到相同的结果。