



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102656018 A

(43) 申请公布日 2012. 09. 05

(21) 申请号 201080058758. 0

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

(22) 申请日 2010. 12. 20

代理人 林毅斌 杨思捷

(30) 优先权数据

09180074. 8 2009. 12. 21 EP

61/292, 184 2010. 01. 05 US

(51) Int. Cl.

B41M 7/00(2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 06. 21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2010/070180 2010. 12. 20

(87) PCT申请的公布数据

W02011/076703 EN 2011. 06. 30

(71) 申请人 爱克发印艺公司

地址 比利时莫策尔

(72) 发明人 S. 德米特 P. 布拉克

D. 蒂勒曼斯 J. 范加泽

G. 范迪克

权利要求书 1 页 说明书 23 页

(54) 发明名称

单程式喷墨印刷方法

(57) 摘要

单程式喷墨印刷方法,其包括以下步骤:a) 提供含有至少第一和第二辐射可固化的喷墨油墨的辐射可固化的喷墨油墨套装,在 50ms 表面龄和在 25°C 下,通过最大气泡压力张力测量法测量,所述喷墨油墨的动态表面张力不大于 30mN/m;b) 在以至少 35m/ 分钟的印刷速度移动的喷墨受墨体上喷射第一辐射可固化的喷墨油墨;c) 在第一喷墨油墨降落到受墨体上之后 40-500ms 范围内在受墨体上至少部分固化第一喷墨油墨;d) 在至少部分固化的第一喷墨油墨上喷射第二辐射可固化的喷墨油墨;和 e) 在第二喷墨油墨降落到第一喷墨油墨上之后 40-500ms 范围内至少部分固化第二喷墨油墨。还公开了单程式喷墨印刷机。

1. 一种单程式喷墨印刷方法,所述方法包括以下步骤:
 - a) 提供含有至少第一和第二辐射可固化的喷墨油墨的辐射可固化的喷墨油墨套装,在 50 ms 表面龄和在 25°C 下,通过最大气泡压力张力测量法测量,所述喷墨油墨的动态表面张力不大于 30 mN/m;
 - b) 在以至少 35 m/ 分钟的印刷速度移动的喷墨受墨体上喷射第一辐射可固化的喷墨油墨;
 - c) 在第一喷墨油墨降落到受墨体上之后 40-500 ms 范围内在受墨体上至少部分固化第一喷墨油墨;
 - d) 在至少部分固化的第一喷墨油墨上喷射第二辐射可固化的喷墨油墨;和
 - e) 在第二喷墨油墨降落到第一喷墨油墨上之后 40-500 ms 范围内至少部分固化第二喷墨油墨。
2. 权利要求 1 的单程式喷墨印刷方法,其中所述喷墨受墨体为实质上非吸收性喷墨受墨体。
3. 权利要求 1 或 2 的单程式喷墨印刷方法,其中所述受墨体以至少 50 m/ 分钟的印刷速度移动。
4. 权利要求 1-3 中任一项的单程式喷墨印刷方法,其中第一和 / 或第二喷墨油墨在 200 ms 内被至少部分固化。
5. 权利要求 1-4 中任一项的单程式喷墨印刷方法,其中所述第一和 / 或第二喷墨油墨的至少部分固化处理在至少 100 ms 后开始。
6. 权利要求 1-4 中任一项的单程式喷墨印刷方法,其中基于油墨的总重量,第一和 / 或第二喷墨油墨含有至少 0.6 重量 的硅酮表面活性剂。
7. 权利要求 6 的单程式喷墨印刷方法,其中所述硅酮表面活性剂为聚醚改性的聚二甲基硅氧烷表面活性剂。
8. 权利要求 6 或 7 的单程式喷墨印刷方法,其中所述硅酮表面活性剂为可聚合硅酮表面活性剂。
9. 权利要求 8 的单程式喷墨印刷方法,其中所述可聚合硅酮表面活性剂为硅酮改性的(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酸酯化的硅氧烷。
10. 权利要求 1-9 中任一项的单程式喷墨印刷方法,其中第一和第二喷墨油墨的静态表面张力不大于 24 mN/m。
11. 权利要求 1-10 中任一项的单程式喷墨印刷方法,其中所述部分固化的第一和第二喷墨油墨在 2.5 s 内接受最终的固化处理。
12. 一种设备,所述设备设置以进行权利要求 1-11 中任一项的单程式喷墨印刷方法。
13. 权利要求 12 的设备,其中所述部分固化通过 UV LED 进行。
14. 权利要求 12 或 13 的设备,其中所述最终的固化处理通过电子束或通过汞蒸气灯进行。
15. 部分固化改善使用喷墨油墨通过单程式喷墨印刷机印刷的喷墨图像的图像品质的用途,在 50 ms 表面龄和在 25°C 下,通过最大气泡压力张力测量法测量,所述喷墨油墨的动态表面张力不大于 30 mN/m。

单程式喷墨印刷方法

技术领域

[0001] 本发明涉及呈现高图像品质的高速单程式 (single pass) 喷墨印刷方法。

背景技术

[0002] 在喷墨印刷中,将油墨流体的细微液滴直接喷射在受墨体表面上,而印刷装置与受墨体之间无物理接触。印刷装置电储存印刷数据,并控制喷射液滴成图像的机构。通过将印刷头横过受墨体移动或反过来或二者完成印刷。

[0003] 在单程式印刷法中,通常喷墨印刷头覆盖受墨体的整个宽度并因此可保持静止,而受墨体表面在喷墨印刷头下传送。如果可得到良好的图像品质,这使得可在各种各样的受墨体上实现高速印刷。

[0004] 喷墨油墨的组成取决于所用的喷墨印刷方法和待印刷的受墨体的性质。比起例如基于水或溶剂的喷墨油墨,UV 可固化的油墨更适于非吸收性受墨体。然而,发现 UV 可固化的油墨在实质上非吸收性受墨体上的性质和相互作用,相比基于水或溶剂的油墨在吸收性受墨体上的行为和相互作用,要相当复杂。特别是,油墨在受墨体上的良好和受控铺展存在问题。

[0005] EP 1199181 A (TOYO INK) 公开了一种用于在合成树脂基材的表面上喷墨印刷的方法,所述方法包括以下步骤:

1. 对表面进行表面处理,以给表面提供 $65-72 \text{ mJ/m}^2$ 的比表面自由能,
2. 提供表面张力为 $25-40 \text{ mN/m}$ 的活化能量束可固化的油墨,
3. 使用喷墨印刷装置排放油墨到具有比表面自由能的表面上,从而在表面上形成所述油墨的已印刷的部分,和
4. 在已印刷的部分上投射活化能量束。

[0006] EP 1199181 A (TOYO INK) 的方法看起来教导了受墨体表面的表面能量应大于油墨的表面能量。但是在实施例,虽然四种未经处理的合成的树脂基材 (ABS、PBT、PE 和 PS) 的表面能量高于四种不同的油墨的表面能量,但是未观察到良好的“图像品质”,即,油墨的良好铺展。在实施例,用于提高受墨体的表面自由能的表面处理为电晕处理和等离子体处理。由于这种表面处理的寿命相当有限,最好在喷墨印刷机中合并表面处理设备,这使得印刷机更复杂和昂贵。

[0007] EP 2053104 A (AGFA GRAPHICS) 公开了一种使用单程式喷墨印刷机用于生产印刷的塑料袋的辐射可固化的喷墨印刷方法,其中涂底漆的 (primed) 聚合基材的表面能量 S_{sub} 比非水性辐射可固化的喷墨液体的表面张力 S_{Liq} 小至少 4 mN/m 。

[0008] 总的来说,用于表征喷墨油墨的表面张力为其“静态”表面张力。然而,喷墨印刷为动态过程,其中在测定为数十毫秒的时间规模上表面张力显著变化。表面活性分子以不同的速度扩散至新形成的表面和在其上自身取向。取决于分子的类型和周围介质,它们以不同的速率降低表面张力。这种新形成的表面不仅包括离开印刷头的喷嘴的油墨液滴的表面,而且还包括降落在受墨体上的油墨液滴的表面。最大气泡压力张力测量法是在低至毫

秒的短时间范围内允许测量表面活性剂溶液的动态表面张力的唯一的技术。传统的环式或板式张力计不能测量这些快速变化。

[0009] EP 1645605 A (TETENAL) 公开了一种辐射可硬化的喷墨油墨,其中在第一秒内的动态表面张力必须下降至少 4 mN/m,以改进在各种各样的基材上的粘着。根据第 [0026] 段,通过最大气泡压力张力测量法测量油墨的动态表面张力,10 ms 表面龄的为 37 mN/m,1000 ms 表面龄的为 30 mN/m。

[0010] UV 可固化的喷墨油墨在受墨体上的铺展可通过部分固化或“销固化 (pin curing)”处理进一步控制,其中油墨液滴被“销住”,即,固定化并且不再发生进一步铺展。例如,WO 2004/002746 (INCA) 公开了一种使用可固化的油墨以多程印刷基材区域的喷墨印刷方法,所述方法包括在区域上沉积第一程的油墨;使在第一程中沉积的油墨部分固化;在区域上沉积第二程的油墨;和在区域上完全固化油墨。

[0011] WO 03/074619 (DOTRIX/SERICOL) 公开了单程式喷墨印刷方法,所述方法包括以下步骤:向基材施用第一油墨滴,随后向第一油墨滴上施用第二油墨滴,而没有第一油墨滴的中间固化,其中第一和第二油墨滴具有不同的粘度、表面张力或固化速度。在实施例中,公开了使用高速单程式喷墨印刷机通过“湿罩湿印刷”方法在 PVC 基材上印刷 UV 可固化的油墨,其中第一/随后的油墨滴不固化,即,在施用下一种油墨滴之前不经辐照。采用这种方式,由于在基材上合并的油墨滴的油墨体积增加,可实现油墨铺展提高。然而,虽然可采用这种方式提高油墨的铺展,在受墨体上的相邻液滴趋向于聚结和渗移到彼此中,特别是在具有小的表面能量的非吸收性受墨体上。

[0012] 当印刷速度提高时,例如在单程式喷墨印刷中,观察到光泽均匀性问题。EP 1930169 A (AGFA GRAPHICS) 公开了一种 UV 可固化喷墨印刷方法,其使用第一组印刷程,在该期间发生部分固化,接着是第二组印刷程,在该期间不发生部分固化,以改进光泽均匀性。

[0013] 因此,期望能通过单程式喷墨印刷印刷喷墨图像,特别是在具有小的表面能量的非吸收性受墨体上,其呈现充分的油墨铺展而无需表面处理(例如电晕),同时不呈现聚结、渗移和光泽均匀性的问题。

[0014] 发明概述

已经令人惊讶地公开了:通过控制油墨的动态表面张力,结合在液滴降落到受墨体上之后非常短的时间内至少部分固化处理,得到了单程式喷墨印刷的图像,其呈现优良的图像品质而无需表面处理例如电晕,即使在具有小的表面能量的非吸收性受墨体上。

[0015] 为了克服上述问题,本发明的优选的实施方案提供了权利要求 1 所限定的单程式喷墨印刷方法。

[0016] 由以下描述,本发明的进一步优点和实施方案将变得显而易见。

[0017] 定义

术语“辐射可固化的油墨”是指油墨通过 UV 辐射或通过电子束可固化。

[0018] 术语“实质上非吸收性喷墨受墨体”是指满足以下两个标准中至少之一的任何喷墨受墨体:

- 1) 油墨渗透至喷墨受墨体中的深度不大于 2 μm ;
- 2) 喷射在喷墨受墨体的表面上的 100 pL 的液滴中不大于 20% 在 5 秒内消失在喷墨受

墨体中。如果存在一个或多个涂布的层,干厚度应小于 5 μm 。本领域技术人员可使用标准分析方法来确定受墨体是否落入实质上非吸收性受墨体的上述标准的任一或二者。例如,在受墨体表面上喷射油墨后,可取一片受墨体,并且通过透射电子显微镜检验,以确定油墨的渗透深度是否大于 2 μm 。关于合适的分析方法的进一步信息可在以下文章中找到:DESIE, G, 等人, Influence of Substrate Properties in Drop on Demand Printing(基材性质对按需给墨印刷的影响)。Proceedings of Imaging Science and Technology's 18th International Conference on Non Impact Printing(图像科学与技术进展,第18届非击打式印刷国际会议),2002,第 360-365 页。

[0019] 术语“烷基”是指对于烷基中各碳原子数所有可能的变体,即对于 3 个碳原子:正丙基和异丙基;对于 4 个碳原子:正丁基、异丁基和叔丁基;对于 5 个碳原子:正戊基、1,1-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基和 2-甲基丁基等。

[0020] 单程式喷墨印刷方法

本发明的单程式喷墨印刷方法包括以下步骤:

a) 提供含有至少第一和第二辐射可固化的喷墨油墨的辐射可固化的喷墨油墨套装,在 50 ms 表面龄和在 25 $^{\circ}\text{C}$ 下,通过最大气泡压力张力测量法测量,所述喷墨油墨的动态表面张力不大于 30 mN/m;

b) 在以至少 35 m/分钟的印刷速度移动的喷墨受墨体上喷射第一辐射可固化的喷墨油墨;

c) 在第一喷墨油墨降落到受墨体上之后 40-500 ms 范围内在受墨体上至少部分固化第一喷墨油墨;

d) 在至少部分固化的第一喷墨油墨上喷射第二辐射可固化的喷墨油墨;和

e) 在第二喷墨油墨降落到第一喷墨油墨上之后 40-500 ms 范围内至少部分固化第二喷墨油墨。

[0021] 在单程式喷墨印刷方法的一个优选的实施方案中,喷墨受墨体为实质上非吸收性喷墨受墨体。

[0022] 在单程式喷墨印刷方法的一个优选的实施方案中,受墨体以至少 50 m/分钟的印刷速度移动。

[0023] 在单程式喷墨印刷方法的一个优选的实施方案中,第一和/或第二喷墨油墨在 40-420 ms 范围内,更优选在 50-200 ms 范围内被至少部分固化。

[0024] 在单程式喷墨印刷方法的一个优选的实施方案中,第一和/或第二喷墨油墨的至少部分固化处理在至少 100 ms 后开始。

[0025] 在单程式喷墨印刷方法的一个优选的实施方案中,部分固化的第一和第二喷墨油墨在 2.5 s 内,更优选在 2.0 s 内接受最终的固化处理。

[0026] 在单程式喷墨印刷方法的一个优选的实施方案中,受墨体表面的比表面自由能不大于 30 mJ/m²。

[0027] 喷墨印刷机

本发明的合适的单程式喷墨印刷机为设置为进行上述单程式喷墨印刷方法的设备。

[0028] 单程式喷墨印刷机的概念和结构为本领域技术人员众所周知。这种单程式喷墨印刷机的一个实例为 Dotrix Modular, 得自 Agfa Graphics。用于在受墨体上印刷 UV 可固化

的油墨的单程式喷墨印刷机通常含有一个或多个喷墨印刷头、用于在印刷头下面传送受墨体的装置、一些固化装置 (UV 或电子束) 和电子设备以控制印刷程序。

[0029] 单程式喷墨印刷机优选至少能印刷青色 (C)、品红 (M)、黄色 (Y) 和黑色 (K) 喷墨油墨。在一个优选的实施方案中,还可使用额外的油墨,例如红色油墨、绿色油墨、蓝色油墨、橙色油墨和 / 或紫色油墨,来扩展在单程式喷墨印刷机中使用的 CMYK 喷墨油墨套装,以进一步扩大图像的色域。还可通过组合彩色油墨和 / 或黑色油墨二者的全密度和轻密度 (light density) 油墨来扩展 CMYK 油墨套装,通过降低的粒度改进图像品质。

[0030] 喷墨印刷头

辐射可固化的油墨可由一个或多个以受控的方式通过喷嘴喷射油墨的小液滴的印刷头喷射在受墨表面上,所述受墨表面相对于印刷头移动。

[0031] 用于喷墨印刷系统的一种优选的印刷头为压电头。压电喷墨印刷基于压电陶瓷换能器在对其施加电压时的移动。电压的施加改变印刷头中压电陶瓷换能器的形状,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、静电和声学按需给墨类型。

[0032] 在高印刷速度下,油墨必须容易从印刷头喷射,这对油墨的物理性质有许多限制,例如,在喷射温度 (可从 25°C 到 110°C 变化) 下的低粘度、使得印刷头喷嘴可形成所需的小液滴的表面能、能快速转化为干燥的印刷区域的均质油墨等。

[0033] 在所谓的多程喷墨印刷机中,喷墨印刷头跨移动的受墨体表面在横向上前后扫掠,但是在“单程式印刷法”中,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完成印刷。在单程式印刷法中,喷墨印刷头优选保持静止,而受墨体表面在喷墨印刷头下传送。然后所有可固化的油墨必须在印刷区域的下游通过辐射固化装置来固化。

[0034] 通过避免印刷头的横向扫掠,可得到高印刷速度。在本发明的单程式喷墨印刷方法中,印刷速度至少为 35 m/分钟,更优选至少 50 m/分钟。本发明的单程式喷墨印刷方法的分辨率应优选为至少 180 dpi,更优选至少 300 dpi。在本发明的单程式喷墨印刷方法中使用的受墨体优选宽度为至少 240 mm,更优选受墨体的宽度为至少 300 mm,特别优选至少 500 mm。

[0035] 固化装置

本发明的合适的单程式喷墨印刷机含有所需的固化装置,用于提供部分和最终的固化处理。辐射可固化的油墨可通过将它们暴露于光化辐射而固化。这些可固化的油墨优选包含光引发剂,使得可辐射固化,优选通过紫外辐射。

[0036] 在优选的实施方案中,采用静态固定辐射源。排列的辐射源优选跨待固化的受墨体表面横向延伸并位于喷墨印刷头下游的伸长的辐射源。

[0037] 许多光源存在于 UV 辐射中,包括高压或低压汞灯、冷阴极管、黑光 (black light)、紫外 LED、紫外激光器和闪光灯。其中,优选的源为发出主要波长为 300-400 nm 的相对长的波长的 UV 组分的辐射源。具体地讲,由于 UV-A 光源光散射少并产生更有效的内部固化,因此优选 UV-A 光源。

[0038] UV 辐射通常分类为如下的 UV-A、UV-B 和 UV-C :

- UV-A :400 nm-320 nm
- UV-B :320 nm-290 nm
- UV-C :290 nm-100 nm。

[0039] 此外,还可使用波长或亮度不同的两种不同的光源来固化图像。例如,可选择用于部分固化的第一 UV 源使其富含 UV-A,例如掺杂铅的灯,而用于最终固化的 UV 源则可富含 UV-C,例如非掺杂的灯。

[0040] 在设置为进行本发明的单程式喷墨印刷方法的设备的一个优选的实施方案中,辐射可固化的喷墨油墨通过电子束或通过汞灯接受最终的固化处理。

[0041] 在设置为进行本发明的单程式喷墨印刷方法的设备的一个优选的实施方案中,部分固化通过 UV LED 进行。

[0042] 在本发明中,部分固化用于增强使用喷墨油墨通过单程式喷墨印刷机印刷的喷墨图像的图像品质,在 50 ms 表面龄和在 25°C 下,通过最大气泡压力张力测量法测量,所述喷墨油墨的动态表面张力不大于 30 mN/m。

[0043] 术语“部分固化”和“完全固化”是指固化程度,即,转化的官能团的百分比,并且可通过例如 RT-FTIR (实时傅里叶变换红外光谱法)确定,该法为可固化的制剂领域技术人员众所周知的方法。部分固化定义为其中在涂布的制剂中至少 5%、优选 10% 的官能团被转化的固化程度。完全固化定义为其中当提高暴露于辐射(时间和/或剂量)时转化的官能团的百分比的提高可忽略不计的固化程度。完全固化相应于在 RT-FTIR 曲线图(百分比转化率相对于固化能量或固化时间)中离由水平渐近线定义的最大转化百分数的 10%、优选 5% 内的转化百分比。

[0044] 为了促进固化,喷墨印刷机优选包括一个或多个氧贫化单元。优选的氧贫化单元放置氮气或其他较惰性气体(例如 CO₂)的覆层,具有可调节的位置和可调节的惰性气体浓度,以降低在固化环境中氧的浓度。残余的氧水平通常保持低至 200 ppm,但通常为 200 ppm-1200 ppm。

[0045] 喷墨油墨

在本发明的单程式喷墨印刷方法中使用的辐射可固化的油墨优选为 UV 辐射可固化的喷墨油墨。可固化的油墨优选含有至少一种光引发剂。

[0046] 在用于单程式喷墨印刷方法的辐射可固化的喷墨油墨套装中,优选在 50 ms 表面龄和在 25°C 下,通过最大气泡压力张力测量法测量,所有油墨的动态表面张力不大于 30 mN/m。

[0047] 辐射可固化的喷墨油墨优选含有一种或多种着色剂,更优选一种或多种彩色颜料。可固化的喷墨油墨套装优选包含至少一种黄色可固化的喷墨油墨(Y)、至少一种青色可固化的喷墨油墨(C)和至少一种品红可固化的喷墨油墨(M),并且还优选至少一种黑色可固化的喷墨油墨(K)。还可使用额外的油墨(例如红色油墨、绿色油墨、蓝色油墨、橙色油墨和/或紫色油墨)来扩展可固化的 CMYK 喷墨油墨套装,以进一步扩大图像的色域。还可通过组合彩色油墨和/或黑色油墨二者的全密度和轻密度油墨来扩展 CMYK 油墨套装,通过降低的粒度改进图像品质。

[0048] 辐射可固化的喷墨油墨优选还含有至少一种表面活性剂,使得在 50 ms 表面龄和在 25°C 下,通过最大气泡压力张力测量法测量,喷墨油墨的动态表面张力不大于 30 mN/m。

[0049] 辐射可固化的喷墨油墨为非水性喷墨油墨。术语“非水性”是指应不含水的液体载体。然而,有时基于所述油墨的总重量,可存在少量的水,通常小于5重量%。该水不是特意加入的,而是通过其它组分(例如极性有机溶剂)作为污染物带进制剂中。大于5重量%的较高量的水趋向于使得非水性喷墨油墨不稳定,优选基于分散介质的总重量,水含量小于1重量%,最优选根本不存在水。

[0050] 辐射可固化的喷墨油墨优选不含可蒸发的组分,例如有机溶剂。但是有时,可有利地结合少量有机溶剂,以在UV-固化后改进对基材表面的粘着。在这种情况下,加入的溶剂可为不引起耐溶剂性和VOC问题范围的任何量,并优选0.1-10.0重量%,特别优选0.1-5.0重量%,各自基于可固化的油墨的总重量。

[0051] 着色的辐射可固化的喷墨油墨优选含有分散剂,更优选聚合分散剂,用于分散颜料。着色的可固化的油墨可含有分散协同剂,以改进油墨的分散品质。优选,至少品红油墨含有分散协同剂。可使用分散协同剂的混合物来进一步改进分散稳定性。

[0052] 在30°C和100 s⁻¹剪切速率下,辐射可固化的喷墨油墨的粘度优选小于100 mPa·s。在100 s⁻¹剪切速率和10-70°C喷射温度下,在喷射温度下喷墨油墨的粘度优选小于30 mPa·s,更优选小于15 mPa·s,最优选为2-10 mPa·s。

[0053] 辐射可固化的喷墨油墨还可进一步含有至少一种抑制剂。

[0054] 表面活性剂

已知表面活性剂在喷墨油墨中用于降低油墨的表面张力和降低在基材上的接触角,即,改进基材由油墨的润湿。另一方面,喷墨油墨必须满足严格的性能标准,以便以高精度、可靠性并且在延长的时间段期间足够可喷射。为了实现基材由油墨的润湿和高喷射性能两者,通常,通过加入一种或多种表面活性剂来降低油墨的表面张力。然而,在可固化的喷墨油墨的情况下,喷墨油墨的表面张力不仅通过表面活性剂的量和类型来确定,而且还通过可聚合化合物、聚合分散剂和油墨组合物中的其它添加剂来确定。

[0055] 在本发明的单程式喷墨印刷方法中使用的辐射可固化的油墨优选动态表面张力不大于30 mN/m,并且还优选静态表面张力不大于24 mN/m,更优选静态表面张力不大于22 mN/m。

[0056] 由于使用硅酮表面活性剂比用氟化表面活性剂可更容易和更好地控制低动态表面张力,在本发明的单程式喷墨印刷方法中使用的辐射可固化的油墨优选含有硅酮表面活性剂。

[0057] 表面活性剂可为阴离子、阳离子、非离子或两性离子的,且通常加入的总量基于辐射可固化的油墨总重量小于10重量%,特别是总计基于辐射可固化的油墨总重量小于5重量%。

[0058] 在一个优选的实施方案中,在本发明的单程式喷墨印刷方法中使用的辐射可固化的油墨含有基于所述油墨的总重量至少0.6重量%的硅酮表面活性剂,更优选基于所述油墨的总重量至少1.0重量%的硅酮表面活性剂。

[0059] 硅酮表面活性剂通常为硅氧烷,并且可被烷氧基化、聚醚改性、聚醚改性羟基官能、胺改性、环氧改性和其它变体或它们的组合。优选的硅氧烷为聚合的,例如聚二甲基硅氧烷。

[0060] 在本发明的单程式喷墨印刷方法中使用的辐射可固化的油墨优选含有聚醚改性

的聚二甲基硅氧烷表面活性剂。

[0061] 在本发明的单程式喷墨印刷方法中使用的辐射可固化的油墨中,氟化或硅酮化合物可用作表面活性剂,然而,优选可交联的表面活性剂,特别是对于食品包装应用。因此,优选使用可聚合表面活性剂,即,具有表面-活性作用的可共聚单体,例如,硅酮改性的丙烯酸酯、硅酮改性的甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯化的硅氧烷、聚醚改性的丙烯酸改性的硅氧烷、氟化丙烯酸酯和氟化甲基丙烯酸酯;这些丙烯酸酯可为单-、二-、三-或更高官能的(甲基)丙烯酸酯。

[0062] 在本发明的单程式喷墨印刷方法中使用的辐射可固化的油墨优选含有可聚合硅酮表面活性剂。

[0063] 在本发明的单程式喷墨印刷方法的一个优选的实施方案中,可聚合硅酮表面活性剂为硅酮改性的(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酸酯化的硅氧烷。

[0064] 合适的市售硅酮表面活性剂的实例为由 BYK CHEMIE GMBH 供应的那些(包括 Byk(TM)-302、307、310、331、333、341、345、346、347、348、UV3500、UV3510 和 UV3530)、由 TEGO CHEMIE SERVICE 供应的那些(包括 Tego Rad(TM) 2100、2200N、2250、2300、2500、2600 和 2700)、Ebecryl(TM) 1360(得自 CYTEC INDUSTRIES BV 的聚硅氧烷(polysilixone)六丙烯酸酯)和得自 EFKA CHEMICALS B. V. 的 Efka(TM)-3000 系列(包括 Efka(TM)-3232 和 Efka(TM)-3883)。

[0065] 单体和低聚物

在辐射可固化的颜料分散体和油墨中所用的单体和低聚物,特别是对于食品包装应用,优选为没有或几乎没有杂质的纯化的化合物,更特别地为没有毒性或致癌性杂质。杂质通常为在可聚合化合物的合成期间得到的衍生化合物。然而,有时,一些化合物可以无害量特意加入到纯的可聚合化合物中,例如,聚合抑制剂或稳定剂。

[0066] 能自由基聚合的任何单体或低聚物可用作可聚合化合物。还可使用单体、低聚物和/或预聚物的组合。单体、低聚物和/或预聚物可具有不同程度的官能度,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。可通过变化单体与低聚物之间的比率来调节辐射可固化的组合物和油墨的粘度。

[0067] 特别优选的单体和低聚物为在 EP 1911814 A (AGFA GRAPHICS) 的第 [0106] 至 [0115] 中所列的那些,该专利作为具体引用结合到本文中。

[0068] 优选的一类单体和低聚物为乙烯基醚丙烯酸酯,比如在 US 6310115 (AGFA) 中所述的那些,该专利通过引用结合到本文中。特别优选的化合物为(甲基)丙烯酸 2-(2-乙烯基氧基乙氧基)乙酯,最优选的化合物为丙烯酸 2-(2-乙烯基氧基乙氧基)乙酯。

[0069] 着色剂

用于辐射可固化的油墨中的着色剂可为染料、颜料或其组合。可使用有机和/或无机颜料。着色剂优选为颜料或聚合染料,最优选颜料。

[0070] 颜料可为黑色、白色、青色、品红、黄色、红色、橙色、紫色、蓝色、绿色、褐色、其混合物等。彩色颜料可选自 HERBST, Willy 等人, Industrial Organic Pigments, Production, Properties, Applications (工业有机颜料,制备、性能、应用),第 3 版, Wiley-VCH, 2004, ISBN 3527305769 公开的那些。

[0071] 合适的颜料公开于 WO 2008/074548 (AGFA GRAPHICS) 的第 [0128] 至 [0138] 段。

[0072] 还可使用混晶。混晶也称为固溶体。例如,在某些条件下将不同的喹吡啶酮彼此混合以形成固溶体,该固溶体既与化合物的物理混合物相当不同,也与化合物本身相当不同。在固溶体中,各组分的分子进入同一晶格,该晶格通常但不总是组分之一的晶格。所得到的结晶固体的 x-射线衍射图案是该固体的表征,并且可与相同比例的相同组分的物理混合物的衍射图案清楚地区分。在这种物理混合物中,可辨别每一种组分的 x-射线图案,这些线中许多线的消失是形成固溶体的标准之一。一种市售可得的实例为 Cinquasia™ Magenta RT-355-D, 得自 Ciba Specialty Chemicals。

[0073] 颜料的混合物也可用于颜料分散体。对于一些喷墨应用,优选中性黑色喷墨油墨,并且可例如通过将黑色颜料和青色颜料混合至油墨中而得到。喷墨应用还可需要一种或多种专色 (spot colour), 例如用于包装喷墨印刷或纺织品喷墨印刷。银色和金色通常为喷墨海报印刷和销售点展示所需的颜色。

[0074] 非有机颜料可用于颜料分散体。特别优选的颜料为 C. I. 颜料金属 1、2 和 3。无机颜料的示例性实例包括红氧化铁 (III)、镉红、群青蓝、普鲁士蓝、氧化铬绿、钴绿、琥珀色、钛黑和合成氧化铁黑。

[0075] 喷墨油墨中的颜料颗粒应足够小,以使得油墨可自由流动通过喷墨印刷装置,特别是在喷射喷嘴处。还期望使用小颗粒以使色强度最大和减慢沉降。

[0076] 数均颜料粒径优选为 0.050–1 μm , 更优选 0.070–0.300 μm , 特别优选 0.080–0.200 μm 。最优选地,数均颜料粒径不大于 0.150 μm 。不太期望小于 0.050 μm 的平均粒径,是由于降低的耐光性,但主要还是由于非常小的颜料颗粒或其单个的颜料分子在食品包装应用中仍可能被提取。基于动态光散射原理,使用 Brookhaven Instruments Particle Sizer BI90plus 来测定颜料颗粒的平均粒径。使用乙酸乙酯将油墨稀释至颜料浓度为 0.002 重量%。BI90plus 的测量设定值为:5 次运行,23°C,角度 90°,波长 635 nm,并且制图学 = 校正函数 (correction function)。

[0077] 然而,对于白色颜料分散体,白色颜料的数均颗粒直径优选为 50–500 nm,更优选 150–400 nm,最优选 200–350 nm。当平均直径小于 50 nm 时,不能得到足够的遮盖力,而当平均直径超过 500 nm 时,油墨的储存能力和喷出适合性趋向于劣化。数均颗粒直径的测定最好通过光子相关光谱学,在 633 nm 波长下使用 4mW HeNe 激光器,在着色的喷墨油墨的稀释样品上进行。所用的合适的粒径分析仪为 Malvern™ nano-S, 得自 Goffin-Meyvis。可例如如下制备样品:将一滴油墨加入到含有 1.5 mL 乙酸乙酯的比色杯中,混合直至得到均质样品。测得的粒径为 6 次 20 秒运行组成的 3 个连续测量的平均值。

[0078] 合适的白色颜料在 WO 2008/074548 (AGFA GRAPHICS) 的 [0116] 中的表 2 给出。白色颜料优选为折射率大于 1.60 的颜料。白色颜料可单独使用或组合使用。优选二氧化钛用作折射率大于 1.60 的颜料。合适的二氧化钛颜料为在 WO 2008/074548 (AGFA GRAPHICS) 的 [0117] 和 [0118] 中所公开的那些。

[0079] 颜料存在的范围为 0.01–15 重量%,更优选 0.05–10 重量%,最优选 0.1–5 重量%,各自基于颜料分散体的总重量。对于白色颜料分散体,白色颜料优选以颜料分散体重量计的 3%–30% 的量存在,更优选 5%–25%。小于 3 重量% 的量不能实现足够的覆盖力,并且通常呈现非常差的储存稳定性和喷射性质。

[0080] 聚合分散剂

典型的聚合分散剂为两种单体的共聚物,但可包含三种、四种、五种或甚至更多种单体。聚合分散剂的性质取决于单体的性质及其在聚合物中的分布。优选共聚分散剂具有以下聚合物组成:

- 统计聚合的单体(例如单体 A 和 B 聚合为 ABBAABAB);
- 交替聚合的单体(例如单体 A 和 B 聚合为 ABABABAB);
- 梯度(递变)聚合的单体(例如单体 A 和 B 聚合为 AAABAABBABBB);
- 嵌段共聚物(例如单体 A 和 B 聚合为 AAAAABBBBB),其中各嵌段的嵌段长度(2、3、4、5 或甚至更多)对于聚合分散剂的分散能力是重要的;
- 接枝共聚物(由带有与骨架相连的聚合侧链的聚合骨架组成的接枝共聚物);和
- 这些聚合物的混合形式,例如嵌段梯度共聚物。

[0081] 合适的聚合分散剂列于 EP 1911814 A (AGFA GRAPHICS) 的“分散剂”部分,更具体地在 [0064] 至 [0070] 和 [0074] 至 [0077] 中,该专利作为具体引用结合到本文中。

[0082] 优选聚合分散剂的数均分子量 M_n 为 500-30000,更优选为 1500-10000。

[0083] 优选聚合分散剂的重均分子量 M_w 小于 100000,更优选小于 50000,最优选小于 30000。

[0084] 优选聚合分散剂的多分散性 PD 小于 2,更优选小于 1.75,最优选小于 1.5。

[0085] 聚合分散剂的商品实例为以下物质:

- DISPERBYK™ 分散剂,可得自 BYK CHEMIE GMBH;
- SOLSPERSE™ 分散剂,可得自 NOVEON;
- TEGO™ DISPERS™ 分散剂,得自 EVONIK;
- EDAPLAN™ 分散剂,得自 MÜNZING CHEMIE;
- ETHACRYL™ 分散剂,得自 LYONDELL;
- GANEX™ 分散剂,得自 ISP;
- DISPEX™ 和 EFKA™ 分散剂,得自 CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC;
- DISPONER™ 分散剂,得自 DEUCHEM;和
- JONCRYL™ 分散剂,得自 JOHNSON POLYMER。

[0086] 特别优选的聚合分散剂包括 Solsperser™ 分散剂(得自 NOVEON)、Efka™ 分散剂(得自 CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC) 和 Disperbyk™ 分散剂(得自 BYK CHEMIE GMBH)。特别优选的分散剂为 Solsperser™ 32000、35000 和 39000 分散剂,得自 NOVEON。

[0087] 优选聚合分散剂的用量为基于所述颜料重量的 2-600 重量%,更优选为 5-200 重量%,最优选为 50-90 重量%。

[0088] 分散协同剂

分散协同剂通常由阴离子部分和阳离子部分组成。分散协同剂的阴离子部分呈现与彩色颜料有一定的分子相似性,分散协同剂的阳离子部分由一个或多个质子和/或阳离子组成,以补偿分散协同剂的阴离子部分的电荷。

[0089] 优选协同剂的加入量小于聚合分散剂的量。聚合分散剂/分散协同剂的比率取决于颜料,且应根据实验确定。通常选择聚合分散剂的重量%/分散协同剂的重量%的比率为 2:1-100:1,优选为 2:1-20:1。

[0090] 市售可得的合适的分散协同剂包括 Solsperser™ 5000 和 Solsperser™ 22000,得自

NOVEON。

[0091] 对所用品红油墨特别优选的颜料为二酮基吡咯并吡咯颜料或喹吡啶酮颜料。合适的分散协同剂包括在 EP 1790698 A (AGFA GRAPHICS)、EP 1790696 A (AGFA GRAPHICS)、WO 2007/060255 (AGFA GRAPHICS) 和 EP 1790695 A (AGFA GRAPHICS) 中所公开的那些。

[0092] 在分散 C. I. 颜料蓝 15:3 中, 优选使用碘化的 Cu- 酞菁分散协同剂, 例如 Solsperser™ 5000, 得自 NOVEON。适用于黄色喷墨油墨的分散协同剂包括在 EP 1790697 A (AGFA GRAPHICS) 中所公开的那些。

[0093] 光引发剂

光引发剂优选为自由基引发剂。自由基光引发剂为当暴露于光化辐射时通过形成自由基而引发单体和低聚物聚合的化合物。

[0094] 可区分两种类型的自由基光引发剂并且用于本发明的颜料分散体或油墨。Norrish I 型引发剂为在激发后分裂立即得到引发自由基的引发剂。Norrish II 型引发剂为通过光化辐射活化并通过从第二化合物夺氢而形成自由基的光引发剂, 该第二化合物成为实际的引发自由基。该第二化合物称为聚合协同剂或共引发剂。单独或组合, I 型和 II 型光引发剂均可用于本发明。

[0095] 合适的光引发剂公开于 CRIVELLO, J. V., 等人, 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, 伦敦, 英国: John Wiley and Sons Ltd, 1998, 第 287-294 页。

[0096] 光引发剂的具体实例可包括但不限于以下化合物或它们的组合: 二苯甲酮和取代的二苯甲酮、1-羟基环己基苯基酮、噻吨酮比如异丙基噻吨酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮、2-苄基-2-二甲基氨基-(4-吗啉代苯基)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)苯基]-2-吗啉代丙-1-酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙-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鎓。

[0097] 合适的市售光引发剂包括 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, 可得自 CIBA SPECIALTY CHEMICALS; Lucerin™ TPO, 可得自 BASF AG; Esacure™ KT046、Esacure™ KIP 150、Esacure™ KT37 和 Esacure™ EDB, 可得自 LAMBERTI; H-Nu™ 470 和 H-Nu™ 470X, 可得自 SPECTRA GROUP Ltd.。

[0098] 合适的阳离子光引发剂包括当暴露于足以引发聚合的紫外和/或可见光时形成非质子酸或布朗斯台德酸的化合物。所用的光引发剂可为单一化合物, 可为两种或更多种活性化合物的混合物或两种或更多种不同化合物的组合, 即, 共引发剂。合适的阳离子光引发剂的非限制性实例为芳基重氮盐、二芳基碘鎓盐、三芳基鎓盐、三芳基硒盐等。

[0099] 然而, 出于安全原因, 特别是对于食品包装应用, 光引发剂优选为所谓的扩散受阻光引发剂。扩散受阻光引发剂为在可固化的液体或油墨的固化的层中与单官能光引发剂(比如二苯甲酮)相比呈现低得多的移动性的光引发剂。几种方法可用于降低光引发剂的移动性。一种方式为提高光引发剂的分子量, 使得扩散速度降低, 例如二官能光引发剂或聚合光引发剂。另一种方式为提高其反应性, 使其构建成为聚合网络, 例如多官能光引发剂和

可聚合光引发剂。优选扩散受阻光引发剂选自非聚合二官能或多官能光引发剂、低聚或聚合光引发剂和可聚合光引发剂。认为非聚合二官能或多官能光引发剂的分子量在 300-900 道尔顿之间。分子量在该范围内的非可聚合单官能光引发剂不是扩散受阻光引发剂。最优选扩散受阻光引发剂为可聚合引发剂。

[0100] 合适的扩散受阻光引发剂可含有一种或多种衍生自 Norrish I 型 - 光引发剂的光引发官能团, 所述 Norrish I 型光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 -卤代砜和苯基乙醛酸酯。

[0101] 合适的扩散受阻光引发剂可含有一种或多种衍生自 Norrish II 型引发剂的光引发官能团, 所述 Norrish II 型引发剂选自二苯甲酮、噻吨酮、1,2-二酮和蒽醌。

[0102] 合适的扩散受阻光引发剂也是在 EP 2053101 A (AGFA GRAPHICS) 中所公开的那些, 对于二官能和多官能光引发剂在第 [0074] 和 [0075] 段, 对于聚合光引发剂在第 [0077] 至 [0080] 段, 对于可聚合光引发剂在第 [0081] 至 [0083] 段。

[0103] 光引发剂的优选的量为可固化的颜料分散体或油墨总重量的 0-50 重量%, 更优选 0.1-20 重量%, 最优选 0.3-15 重量%。

[0104] 为了进一步提高光敏性, 辐射可固化的油墨可另外含有共引发剂。共引发剂的合适的实例可分为 4 类:

- (1) 脂族叔胺, 比如甲基二乙醇胺、二甲基乙醇胺、三乙醇胺、三乙胺和 N-甲基吗啉;
- (2) 芳族胺, 比如对二甲基氨基苯甲酸戊酯、2-正丁氧基乙基-4-(二甲基氨基)苯甲酸酯、2-(二甲基氨基)乙基苯甲酸酯、乙基-4-(二甲基氨基)苯甲酸酯和 2-乙基己基-4-(二甲基氨基)苯甲酸酯; 和
- (3) (甲基)丙烯酸酯化的胺, 比如二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酸酯(例如, 二乙基氨基乙基丙烯酸酯)或 N-吗啉代烷基-(甲基)丙烯酸酯(例如, N-吗啉代乙基-丙烯酸酯)。

[0105] 优选的共引发剂为氨基苯甲酸酯。

[0106] 出于安全原因, 特别是对于食品包装应用, 当一种或多种共引发剂包含在辐射可固化的油墨中时, 优选这些共引发剂是扩散受阻的。

[0107] 优选扩散受阻共引发剂选自非聚合二官能或多官能共引发剂、低聚或聚合共引发剂和可聚合共引发剂。更优选扩散受阻共引发剂选自聚合共引发剂和可聚合共引发剂。最优选扩散受阻共引发剂为具有至少一个(甲基)丙烯酸酯基, 更优选具有至少一个丙烯酸酯基的可聚合共引发剂。

[0108] 优选的扩散受阻共引发剂为在 EP 2053101 A (AGFA GRAPHICS) 的第 [0088] 和 [0097] 段中所公开的可聚合共引发剂。

[0109] 优选的扩散受阻共引发剂包括具有树枝状聚合结构, 更优选超支化聚合结构的聚合共引发剂。优选的超支化聚合共引发剂为在 US 2006014848 (AGFA) 中所公开的那些, 该专利作为具体引用结合到本文中。

[0110] 辐射可固化的油墨优选包含扩散受阻共引发剂, 其量为油墨总重量的 0.1-50 重量%, 更优选其量为 0.5-25 重量%, 最优选其量为 1-10 重量%。

[0111] 聚合抑制剂

辐射可固化的喷墨油墨可含有聚合抑制剂。合适的聚合抑制剂包括苯酚型抗氧化剂、受阻胺光稳定剂、磷光体 (phosphor) 型抗氧化剂、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。

[0112] 合适的市售抑制剂例如有 Sumilizer™ GA-80、Sumilizer™ GM 和 Sumilizer™ GS, 由 Sumitomo Chemical Co. Ltd. 生产; Genorad™ 16、Genorad™ 18 和 Genorad™ 20, 得自 Rahn AG; Irgastab™ UV10 和 Irgastab™ UV22、Tinuvin™ 460 和 CGS20, 得自 Ciba Specialty Chemicals; Floorstab™ UV 系列 (UV-1、UV-2、UV-5 和 UV-8), 得自 Kromachem Ltd; Additol™ S 系列 (S100、S110、S120 和 S130), 得自 Cytec Surface Specialties。

[0113] 由于过量加入这些聚合抑制剂将降低油墨对固化的灵敏度, 优选在共混前确定能防止聚合的量。优选聚合抑制剂的量低于总的喷墨油墨的 2 重量 %。

[0114] 颜料分散体和油墨的制备

可通过在分散剂存在下, 在分散介质中沉淀或研磨颜料来制备颜料分散体。

[0115] 混合设备可包括加压捏合机、开放式捏合机、行星式混合机、溶解器和 Dalton Universal Mixer (Dalton 万能混合机)。合适的研磨和分散设备为球磨机、珠磨机、胶体磨、高速分散器、双辊机、砂磨机、涂漆调节器 (paint conditioner) 和三辊机。还可使用超声能制备分散体。

[0116] 许多不同类型的材料可用作研磨介质, 比如玻璃、陶瓷、金属和塑料。在一个优选的实施方案中, 研磨介质可包括颗粒, 优选基本为球形形状, 例如基本由聚合树脂或钕稳定的锆珠组成的珠粒。

[0117] 在混合、研磨和分散过程中, 在冷却下进行每一过程, 以防止热量累积, 并且对于辐射可固化的颜料分散体, 尽可能在实质上排除光化辐射的光条件下进行。

[0118] 颜料分散体可包含多于一种颜料, 可使用每一种颜料单独的分散体来制备颜料分散体或油墨, 或者在分散体制备中可将几种颜料混合并共同研磨。

[0119] 可按连续、间歇或半间歇模式进行分散过程。

[0120] 取决于具体的材料和预期的应用, 研磨物 (mill grind) 成分的优选的量和比率可宽泛地变化。研磨混合物的内含物包括研磨物和研磨介质。研磨物包括颜料、聚合分散剂和液体载体。对于喷墨油墨, 除研磨介质以外, 颜料通常以 1-50 重量 % 存在于研磨物中。颜料 / 聚合分散剂的重量比为 20:1-1:2。

[0121] 研磨时间可宽泛地变化并取决于颜料、所选的机械装置和停留条件、初始和所需的最终粒径等。在本发明中, 可制备平均粒径小于 100 nm 的颜料分散体。

[0122] 在研磨完成后, 使用常规的分离技术, 例如通过过滤、通过筛目筛分等, 将研磨介质与已研磨的粒状产物 (为干燥或液体分散体形式) 分离。通常将筛构建到磨机中例如用于砂磨机。优选通过过滤将已研磨的颜料浓缩物与研磨介质分离。

[0123] 通常期望制备浓缩的研磨物形式的喷墨油墨, 随后将其稀释至用于喷墨印刷系统的适当的浓度。该技术允许从设备制备较大量的着色的油墨。通过稀释, 将喷墨油墨调节至用于具体应用期望的粘度、表面张力、颜色、色调、饱和密度和印刷区域覆盖度。

实施例

[0124] 测量方法

1. 渗移

当两种颜色重叠时,发生油墨的颜色间渗移,并产生不需要的颜色混合。通过如下评价渗移:在另一种颜色的大的印刷区域中,印刷一种颜色的 100 μm 线,例如在大的黄色区域中印刷黑色线。根据在表 1 中描述的标准进行评价。

[0125] 表 1

标准	观察
++	无渗移
+	几乎无通过显微镜可见的渗移
-	通过显微镜可见的渗移
--	能被裸眼看到的一些渗移
---	能被裸眼看到的渗移

2. 聚结

喷墨受墨体必须容易被喷墨油墨润湿,使得不存在“和泥 (puddling)”,即,相邻的油墨-液滴聚结以在喷墨受墨体的表面上形成大的液滴。根据在表 2 中所述的标准进行视觉评价。

[0126] 表 2

标准	观察
++	无聚结
+	几乎无聚结
-	聚结
--	几乎完全聚结
---	完全聚结

3. 光泽

印刷 10×10 cm 红色、绿色和蓝色正方形小块。喷墨油墨的铺展和固化的差别导致光泽非均质性,其通过裸眼可见。根据在表 3 中所述的标准进行视觉评价。

[0127] 表 3

标准	观察
++	无光泽非均质性可见
+	几乎无光泽非均质性可见
-	小的光泽非均质性可见
--	大的光泽非均质性可见
---	非常大的光泽非均质性可见

4. 动态表面张力

使用可得自 KRÜSS 的气泡压力张力计 BP2 测定动态表面张力 (DST)。在 25°C 温度下,将喷墨油墨放置在张力计的恒温容器中。将毛细管半径为 0.221 mm 的硅烷化的玻璃毛细管在油墨中浸没至 10 mm 深度。使用 Labdesk 软件和使用空气作为产生气泡的气体,测量表面张力作为表面龄的函数。

[0128] 5. 静态表面张力

使用得自 KRÜSS GmbH,德国的 KRÜSS 张力计 K9,在 25°C 下,在 60 秒后测量可固化的液体和油墨的静态表面张力。

[0129] 6. 表面能量

使用可得自 ARCOTEST,德国的一组测试笔测定基材的表面能量,所述测试笔含有 30-44 mN/m 的限定的表面张力的流体。

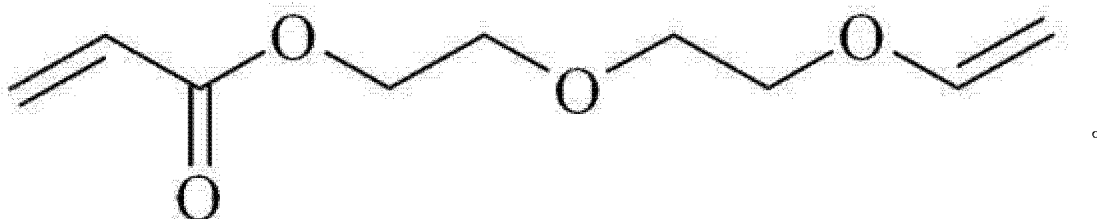
[0130] 36-38 mJ/m^2 (=mN/m) 的表面能量测量结果是指:具有 36 mN/m 的表面张力的测试

笔的红色油墨导致红色油墨铺展,而具有 38 mN/m 的表面张力的测试笔的红色油墨不导致红色油墨铺展。

[0131] 材料

除非另外说明,否则用于以下实施例的所有材料容易地得自 Aldrich Chemical Co. (比利时) 和 Acros Organics (比利时)。在实施例中所用的“水”为软化水。

[0132] VEEA 为丙烯酸 2-(乙氧基乙氧基) 乙基酯,二官能单体,可得自 NIPPON SHOKUBAI, 日本:

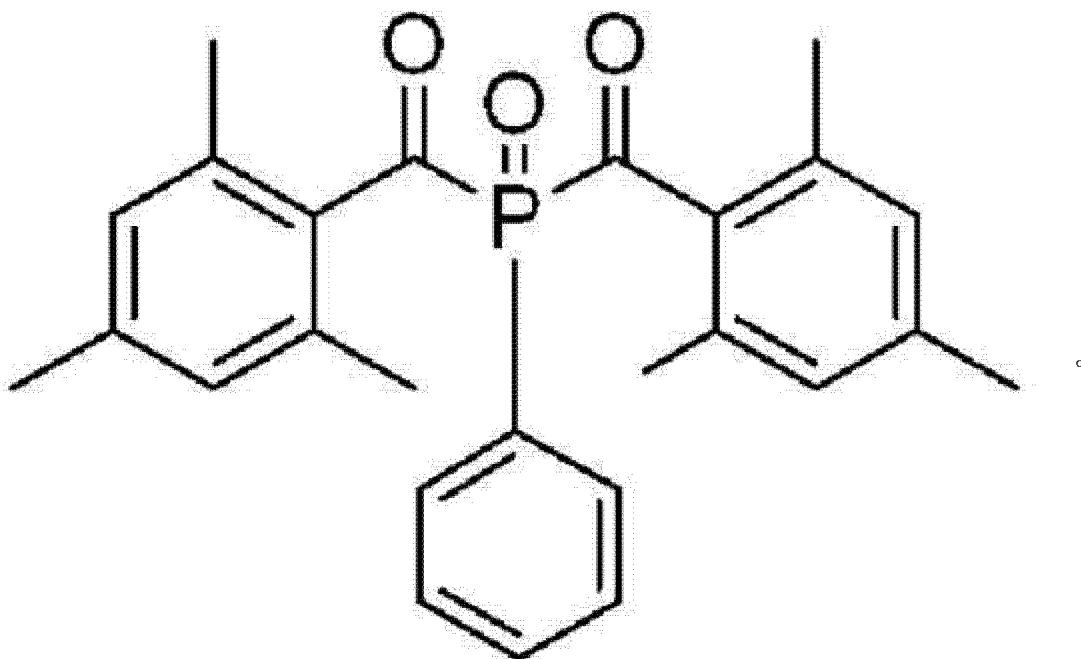


[0133] DPGDA 为二丙二醇二丙烯酸酯,得自 SARTOMER。

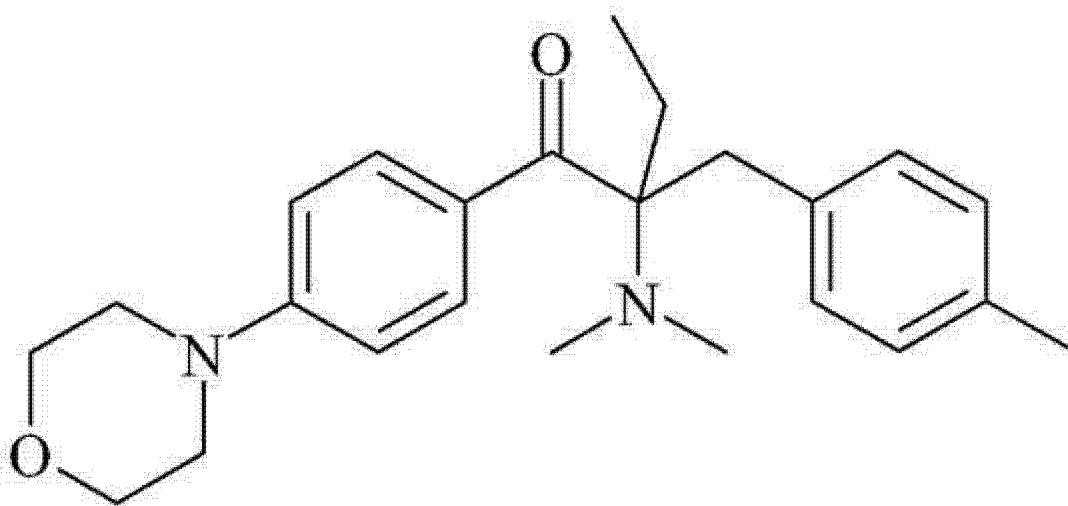
[0134] M600 为二季戊四醇六丙烯酸酯,为 Miramer™ M600 的缩写,可得自 RAHN AG。

[0135] ITX 为 Darocur™ ITX,为 2- 和 4- 异丙基噻吨酮的同分异构混合物,得自 CIBA SPECIALTY CHEMICALS。

[0136] Irgacure™ 819 为光引发剂,可得自 CIBA SPECIALTY,具有以下化学结构:



[0137] Irgacure™ 379 为光引发剂,可得自 CIBA SPECIALTY,具有以下化学结构:



[0138] Irgacure™ 907 为 2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代-丙-1-酮,光引发剂,可得自 CIBA SPECIALTY CHEMICALS。

[0139] PB15:4 为用于 Hostaperm™ Blue P-BFS 的缩写,是 C. I. 颜料蓝 15:4 颜料,得自 CLARIANT。

[0140] PY150 为用于 Chromophtal™ Yellow LA2 的缩写,是 C. I. 颜料黄 150,得自 CIBA SPECIALTY CHEMICALS。

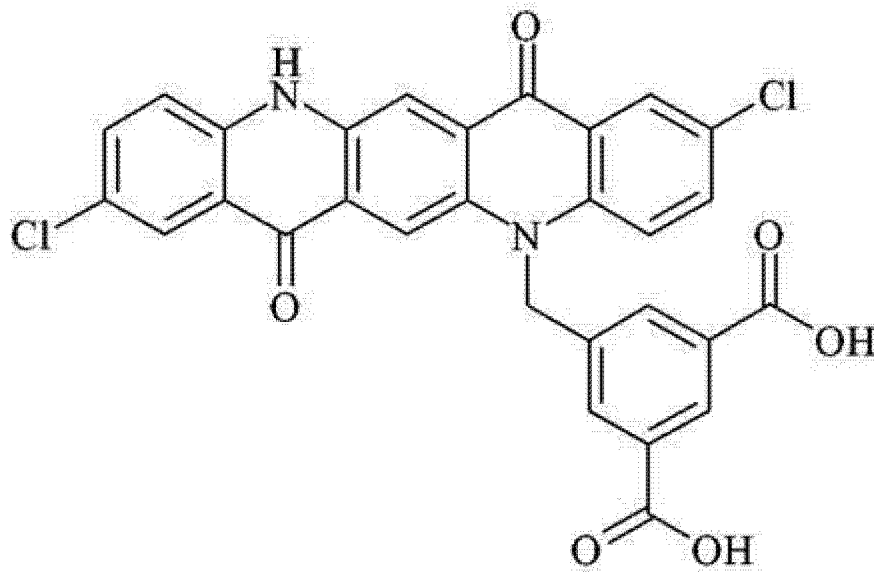
[0141] PV19/PR202 为 Cromophtal™ Jet Magenta 2BC,其为 C. I. 颜料紫 19 和 C. I. 颜料红 122 的混晶,可得自 CIBA-GEIGY。

[0142] PB7 为用于 Special Black™ 550 的缩写,其为炭黑,可得自 EVONIK DEGUSSA。

[0143] SOLSPERSE™ 35000 为聚乙烯亚胺-聚酯超分散剂,得自 NOVEON。

[0144] S35000 为 SOLSPERSE™ 35000 在 DPGDA 中的 35 溶液。

[0145] SYN 为式 (A) 的分散协同剂:



式

(A),

并且采用与在 WO 2007/060254 (AGFA GRAPHICS) 的实施例 1 中对于协同剂 QAD-3 所述相同的方式合成。

[0146] BYK™ UV3510 为聚醚改性的聚二甲基硅氧烷润湿剂, 可得自 BYK CHEMIE GMBH。

[0147] INHIB 为形成具有表 4 的组成的聚合抑制剂的混合物。

[0148] 表 4

组分	重量 %
DPGDA	82.4
对甲氧基苯酚	4.0
2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚	10.0
Cupferron™AL	3.6

Cupferron™ AL 为铝 N-亚硝基苯基羟基胺, 得自 WAKO CHEMICALS LTD。

[0149] HIFI 为实质上非吸收性聚酯膜, 可作为 HiFi™ PMX749 得自 HiFi Industrial Film (UK), 其表面能量为 37 mJ/m²。

[0150] IG 为漂白的卡纸板, 可作为 Invercote™ G (180 g/m²) 得自 Iggesund Paperboard AB (瑞典), 其表面能量为 45 mJ/m²。

[0151] 喷墨印刷机

使用定制的单程式喷墨印刷机, 其具有底架, 所述底架上安装有线性电动机。线性电动机的拖运器与基材台连接。通过真空抽吸系统将受墨体在基材台上固定就位。在垂直于线性电动机的方向, 在底架上构建桥。与桥连接, 安装用于四个喷墨印刷头 (KJ4A 型, 得自 Kyocera) 的笼。该笼配备所需的机械调节装置来对齐印刷头, 使得它们能, 在位于它们下面采用单程式移动的基材台上, 一个接一个地印刷相同的表面。

[0152] 通过特定的程序和单独的电子电路控制线性电动机和喷墨印刷头。由于线性电动机的编码器脉冲也馈送至控制喷墨印刷头的电子电路, 线性电动机和喷墨印刷头之间的同

步化是可能的。喷墨印刷头的发射脉冲与线性电动机的编码器脉冲同步供应,因此,采用这种方式,使基材台的移动与喷墨印刷头同步。驱动印刷头的软件可将任何 CMYK 编码的图像转译成用于印刷头的控制信号。

[0153] UV 固化装置包括五个汞蒸气灯。这些灯与两个固定轨道可移动地连接。紧接着四个喷墨印刷头之一之后,将四个掺杂铅的汞蒸气灯各自放置,用于预固化。在基材台已通过四个喷墨印刷头和它们的掺杂铅的汞蒸气灯之后,将第五个未掺杂的汞蒸气灯安置在两个固定轨道的末端,以提供最终固化。根据 UV 光的引导和输出功率,所有的这些灯单个可调节。通过将掺杂铅的汞蒸气灯放置接近或进一步远离印刷头,喷射后的固化时间可相应地降低或提高。

[0154] 每一个印刷头具有其自身的油墨供应。主要线路为封闭回路,其中借助泵提供循环。该线路由安装在紧邻喷墨印刷头的高位槽开始,至脱气膜,随后通过过滤器和泵返回高位槽。膜对油墨不透过,但是可透空气。通过在膜的一侧上施加强压力,将空气从位于膜的另一侧上的油墨中抽出。

[0155] 高位槽的功能有三重。高位槽含有一定量的永久脱气的油墨,可将其递送至喷墨印刷头。第二,在高位槽中施加小的负压,以防止油墨从印刷头泄漏和在喷墨喷嘴中形成弯液面。第三个功能是借助高位槽中的浮子可监测线路中的油墨水平。

[0156] 此外,两个短的通道与封闭的回路连接:一个是输入通道,一个是输出通道。基于来自高位槽中的浮子的信号,来自油墨储存容器的一定量的油墨通过输入通道进入封闭的线路,刚好在脱气膜之前。短的输出通道从高位槽伸展到喷墨印刷头,在此处油墨被消耗,即,喷射在受墨体上。

[0157] 喷墨油墨

用于 CMYK 喷墨油墨套装的浓缩的颜料分散体的制备均采用类似的方式来制备。

[0158] 浓缩的青色颜料分散体 DIS-C 的制备

浓缩的青色颜料分散体 DIS-C 通过在 20 L 容器中将根据表 5 的组分混合 30 分钟而制备。随后将容器连接至内体积为 1.5 L 并且 63% 填充 0.4 mm 钕稳定的氧化锆珠粒的 Bachofen DYNOMILL ECM 导向磨铣机。将混合物以约 2 L/ 分钟的流速在磨铣机上循环 2 小时,并且磨铣机中的旋转速度为约 13 m/s。研磨后,使用滤布将分散体与珠粒分离。随后将分散体排放至 10 L 容器中。

[0159] 表 5

组分	量(以 g 计)
PB15:4	1400
S35000	4000
INHIB	70
DPGDA	1530

浓缩的品红颜料分散体 DIS-M 的制备

浓缩的品红颜料分散体 DIS-M 通过在 20 L 容器中将根据表 6 的组分混合 30 分钟而制备。随后将容器连接至内体积为 1.5 L 并且 63% 填充 0.4 mm 钕稳定的氧化锆珠粒的 Bachofen DYNOMILL ECM 导向磨铣机。将混合物以约 2 L/ 分钟的流速在磨铣机上循环 2 小时,并且磨铣机中的旋转速度为约 13 m/s。研磨后,使用滤布将分散体与珠粒分离。随后将分散体排放至 10 L 容器中。

[0160] 表 6

组分	量(以 g 计)
PV19/PR202	1050
SYN	15
S35000	3000
INHIB	70
DPGDA	2865

浓缩的黄色颜料分散体 DIS-Y 的制备

浓缩的黄色颜料分散体 DIS-Y 通过在 20 L 容器中将根据表 7 的组分混合 30 分钟而制备。随后将容器连接至内体积为 1.5 L 并且 63% 填充 0.4 mm 钇稳定的氧化锆珠粒的 Bachofen DYNOMILL ECM 导向磨铣机。将混合物以约 2 L/ 分钟的流速在磨铣机上循环 2 小时, 并且磨铣机中的旋转速度为约 13 m/s。研磨后, 使用滤布将分散体与珠粒分离。随后将分散体排放至 10 L 容器中。

[0161] 表 7

组分	量(以 g 计)
PY150	1050
S35000	3000
INHIB	70
DPGDA	2880

浓缩的黑色颜料分散体 DIS-K 的制备

浓缩的黑色颜料分散体 DIS-K 通过在 20 L 容器中将根据表 8 的组分混合 30 分钟而制备。随后将容器连接至内体积为 1.5 L 并且 63% 填充 0.4 mm 钇稳定的氧化锆珠粒的 Bachofen DYNOMILL ECM 导向磨铣机。将混合物以约 2 L/ 分钟的流速在磨铣机上循环 2 小时, 并且磨铣机中的旋转速度为约 13 m/s。研磨后, 使用滤布将分散体与珠粒分离。随后将分散体排放至 10 L 容器中。

[0162] 表 8

组分	量(以 g 计)
PB7	1050
S35000	3000
INHIB	70
DPGDA	2880

喷墨油墨套装 Set-1 至 Set-4 的制备

所有的喷墨油墨采用相同的方式制备。例如, 青色喷墨油墨 C-1 通过将浓缩的青色颜料分散体 DIS-C 与单体、光引发剂、表面活性剂、……组合而制备, 以得到在表 9 中对于喷墨油墨 C-1 给出的组成。

[0163] 在表 9 的喷墨油墨套装 Set-1 中, 所有的喷墨油墨的静态表面张力为 22 mN/m, 动态表面张力为 40 mN/m。

[0164] 表 9

重量	C-1	M-1	Y-1	K-1
VEEA	62.34	63.45	63.59	62.34
DPGDA	12.56	14.60	11.31	12.56
M600	6.00	1.80	6.60	6.00
ITX	2.00	2.00	2.00	2.00
Irgacure™819	3.00	3.00	3.00	3.00
Irgacure™907	5.00	5.00	5.00	5.00

Irgacure™379	2.00	2.00	2.00	2.00
PB15:4	3.00	---	---	0.80
PV19/PR202	---	3.50	---	---
PY150	---	---	2.70	---
PB7	---	---	---	2.20
SYN	---	0.05	---	---
S35000	3.00	3.50	2.70	3.00
INHIB	1.00	1.00	1.00	1.00
BYK™UV3510	0.10	0.10	0.10	0.10

在表 10 的喷墨油墨套装 Set-2 中,所有的喷墨油墨的静态表面张力为 22 mN/m,动态表面张力为 31 mN/m。

[0165] 表 10

重量	C-2	M-2	Y-2	K-2
VEEA	62.14	63.25	63.39	62.14
DPGDA	12.56	14.60	11.31	12.56
M600	6.00	1.80	6.60	6.00
ITX	2.00	2.00	2.00	2.00
Irgacure™819	3.00	3.00	3.00	3.00
Irgacure™907	5.00	5.00	5.00	5.00
Irgacure™379	2.00	2.00	2.00	2.00
PB15:4	3.00	---	---	0.80
PV19/PR202	---	3.50	---	---
PY150	---	---	2.70	---
PB7	---	---	---	2.20
SYN	---	0.05	---	---
S35000	3.00	3.50	2.70	3.00
INHIB	1.00	1.00	1.00	1.00
BYK™UV3510	0.30	0.30	0.30	0.30

在表 11 的喷墨油墨套装 Set-3 中,所有的喷墨油墨的静态表面张力为 22 mN/m,动态表面张力为 30 mN/m。

[0166] 表 11

重量	C-3	M-3	Y-3	K-3
VEEA	61.84	62.95	63.09	61.84
DPGDA	12.56	14.60	11.31	12.56
M600	6.00	1.80	6.60	6.00
ITX	2.00	2.00	2.00	2.00
Irgacure™819	3.00	3.00	3.00	3.00
Irgacure™907	5.00	5.00	5.00	5.00
Irgacure™379	2.00	2.00	2.00	2.00
PB15:4	3.00	---	---	0.80
PV19/PR202	---	3.50	---	---
PY150	---	---	2.70	---
PB7	---	---	---	2.20
SYN	---	0.05	---	---
S35000	3.00	3.50	2.70	3.00
INHIB	1.00	1.00	1.00	1.00
BYK™UV3510	0.60	0.60	0.60	0.60

在表 12 的喷墨油墨套装 Set-4 中,所有的喷墨油墨的静态表面张力为 22 mN/m,动态表面张力为 28 mN/m。

[0167] 表 12

重量	C-4	M-4	Y-4	K-4
VEEA	61.44	62.55	62.69	61.44
DPGDA	12.56	14.60	11.31	12.56
M600	6.00	1.80	6.60	6.00
ITX	2.00	2.00	2.00	2.00
Irgacure™819	3.00	3.00	3.00	3.00
Irgacure™907	5.00	5.00	5.00	5.00
Irgacure™379	2.00	2.00	2.00	2.00
PB15:4	3.00	---	---	0.80
PV19/PR202	---	3.50	---	---
PY150	---	---	2.70	---
PB7	---	---	---	2.20
SYN	---	0.05	---	---
S35000	3.00	3.50	2.70	3.00
INHIB	1.00	1.00	1.00	1.00
BYK™UV3510	1.00	1.00	1.00	1.00

结果和评价

使用定制的单程式喷墨印刷机,以 35 m/分钟和 50 m/分钟的印刷速度,在实质上非吸收性喷墨受墨体 HIFI 上,采用“黑色 - 青色 - 品红 - 黄色”的印刷顺序,印刷喷墨油墨套装 Set-1 至 Set-4。如果喷墨油墨在降落到受墨体上之后部分 UV 固化,在部分固化之前的时间延迟示于表 13。所有的喷墨油墨接受最终固化,对于 50 m/分钟和 35 m/分钟的各自的印刷速度,各自在喷射第一喷墨油墨之后 1728 ms 和 2469 ms 进行最终固化。对所有的印刷的样品评价渗移、聚结和光泽,结果示于表 13。

[0168] 表 13

印刷的样品	油墨套装	印刷速度 (m/分钟)	部分 UV 固化 (ms)	渗移	聚结	光泽
COMP-1	Set-1	50	无	---	--	--
COMP-2			138	-	-	++
COMP-3			414	--	--	++
COMP-4			690	--	--	-
COMP-5			966	--	--	--
COMP-6		35	无	---	---	--
COMP-7			197	--	-	++
COMP-8			591	--	--	++
COMP-9			986	--	--	-
COMP-10			1380	--	--	--
COMP-11	Set-2	50	无	-	--	--
COMP-12			138	-	-	++
COMP-13			414	-	+	+
COMP-14			690	-	-	-
COMP-15			966	-	-	--
COMP-16		35	无	-	--	--
COMP-17			197	+	-	++
COMP-18			591	-	-	++
COMP-19			986	-	-	+
COMP-20			1380	-	-	--
COMP-21	Set-3	50	无	-	-	--
INV-1			138	+	+	++
INV-2			414	+	+	++
COMP-22			690	-	-	+
COMP-23			966	+	-	--
COMP-24		35	无	-	-	--
INV-3			197	+	+	++
COMP-25			591	++	+	++
COMP-26			986	++	-	+
COMP-27	1380	-	-	--		
COMP-28	Set-4	50	无	-	-	--
INV-4			138	++	+	++

INV-5			414	+	+	++
COMP-29			690	++	+	++
COMP-30			966	+	-	--
COMP-31		35	无	-	-	--
INV-6			197	++	+	++
COMP-32			591	+	-	++
COMP-33			986	-	-	+
COMP-34			1380	+	-	--

由表 13 应清楚的是,仅油墨套装 Set-3 和 Set-4,其中所有的辐射可固化的喷墨油墨的动态表面张力不大于 30 mN/m,能在 50-500 ms 的用于部分 UV 固化的特定时帧中生产呈现优异的图像品质的印刷的样品。

[0169] 重复相同的印刷实验,只是实质上非吸收性喷墨受墨体 HIFI 被吸收性喷墨受墨体 IG 代替。对所有的印刷的样品再次评价渗移、聚结和光泽,结果示于表 14。

[0170] 表 14

印刷的样品	油墨套装	印刷速度 (m/分钟)	部分 UV 固化 (ms)	渗移	聚结	光泽
COMP-35	Set-1	50	无	--	---	--
COMP-36			138	--	-	++
COMP-37			414	--	--	++
COMP-38			690	--	--	-
COMP-39			966	--	-	--
COMP-40		35	无	--	---	--
COMP-41			197	--	-	++
COMP-42			591	--	--	++
COMP-43			986	--	---	-
COMP-44			1380	--	---	--
COMP-45	Set-2	50	无	--	--	--
COMP-46			138	++	+	++
COMP-47			414	-	-	+
COMP-48			690	--	--	-
COMP-49			966	--	--	--

COMP-50		35	无	--	--	--
COMP-51			197	++	+	++
COMP-52			591	-	-	++
COMP-53			986	-	-	+
COMP-54			1380	--	--	--
COMP-55	Set-3	50	无	--	-	--
INV-7			138	++	+	++
INV-8			414	++	+	++
COMP-56			690	++	+	+
COMP-57			966	-	--	--
COMP-58		35	无	--	-	--
INV-9			197	++	+	++
COMP-59			591	++	+	++
COMP-60			986	+	+	+
COMP-61			1380	-	--	--
COMP-62	Set-4	50	无	--	++	--
INV-10			138	++	++	++
INV-11			414	++	+	+
COMP-63			690	-	-	++
COMP-64			966	-	-	--
COMP-65		35	无	--	+	--
INV-12			197	++	++	++
COMP-66			591	+	++	++
COMP-67			986	++	-	+
COMP-68			1380	-	-	--

由表 14 应清楚的是, 同样仅油墨套装 Set-3 和 Set-4 能生产呈现优异的图像品质的印刷的样品。但是使用吸收性喷墨受墨体 IG 更宽容, 使得甚至在 50-500 ms 的用于部分 UV 固化的特定时帧以外或使用具有高于 30 mN/m 的动态表面张力的油墨时, 得到一些良好的结果。