



(10) 授权公告号 CN 116568766 B

(45) 授权公告日 2024. 08. 13

(21) 申请号 202180078210.0

(22) 申请日 2021.11.08

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 116568766 A

(43) 申请公布日 2023.08.08

(30) 优先权数据
20208787.0 2020.11.20 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2023.05.19

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2021/080911 2021.11.08

(87) PCT国际申请的公布数据
W02022/106236 EN 2022.05.27

(73) 专利权人 爱克发有限公司
地址 比利时莫策尔

(72) 发明人 J·莱纳茨 N·威廉斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
专利代理师 童春媛 杨思捷

(51) Int.Cl.
C09D 11/322 (2006.01)
C09D 11/40 (2006.01)
C09D 11/326 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 111032798 A, 2020.04.17
GB 2367299 A, 2002.04.03
JP H1036743 A, 1998.02.10

审查员 王莹莹

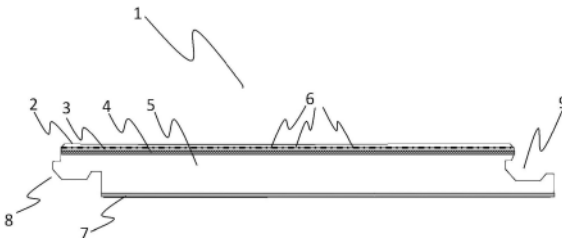
权利要求书1页 说明书24页 附图1页

(54) 发明名称

水性喷墨油墨和喷墨印刷方法

(57) 摘要

水性喷墨油墨,其含有黄色颜料,所述黄色颜料选自C.I. 颜料黄83、C.I. 颜料黄97、C.I. 颜料黄110、C.I. 颜料黄120、C.I. 颜料黄150、C.I. 颜料黄151、C.I. 颜料黄154、C.I. 颜料黄155、C.I. 颜料黄175、C.I. 颜料黄180、C.I. 颜料黄181、C.I. 颜料黄194、C.I. 颜料黄213、C.I. 颜料黄214及其混晶;非离子聚合物分散剂NID;以及阴离子聚合物分散剂ID;其中,阴离子聚合物分散剂ID与非离子聚合物分散剂NID的重量比R为0.1-1.5。



1. 水性喷墨油墨,其含有黄色颜料,所述黄色颜料选自C.I. 颜料黄83、C.I. 颜料黄97、C.I. 颜料黄110、C.I. 颜料黄120、C.I. 颜料黄150、C.I. 颜料黄151、C.I. 颜料黄154、C.I. 颜料黄155、C.I. 颜料黄175、C.I. 颜料黄180、C.I. 颜料黄181、C.I. 颜料黄194、C.I. 颜料黄213、C.I. 颜料黄214及其混晶;非离子聚合物分散剂NID;以及阴离子聚合物分散剂ID;其中,阴离子聚合物分散剂ID与非离子聚合物分散剂NID的重量比R为0.1-1.5;并且其中非离子聚合物分散剂NID为丙烯酸嵌段共聚物。

2. 如权利要求1所述的水性喷墨油墨,其中黄色颜料为C.I. 颜料黄150或其混晶。

3. 如权利要求1所述的水性喷墨油墨,其中阴离子聚合物分散剂ID中的离子基团为羧酸基或其盐。

4. 如权利要求1所述的水性喷墨油墨,其中阴离子聚合物分散剂ID为羧化丙烯酸共聚物或羧化丙烯酸酯-苯乙烯共聚物。

5. 如权利要求1所述的水性喷墨油墨,其中阴离子聚合物分散剂ID与非离子聚合物分散剂NID的比例R为0.3-1.0。

6. 如权利要求1所述的水性喷墨油墨,其中基于喷墨油墨的总重量,黄色颜料的存在量为2.0-5.0 wt%的黄色颜料。

7. 如权利要求1所述的水性喷墨油墨,其中通过动态光散射测量的平均粒度为100-200 nm。

8. 用于制造装饰面板的着色水性喷墨油墨套装,其包含:

a) 含有铜酞菁颜料的青色水性喷墨油墨;

b) 含有红色颜料的红色水性喷墨油墨,所述红色颜料选自C.I. 颜料红122、C.I. 颜料红176、C.I. 颜料红188、C.I. 颜料红207、C.I. 颜料红242、C.I. 颜料红254、C.I. 颜料红272及其混晶;

c) 如权利要求1-7中任一项所述的水性喷墨油墨;以及

d) 含有炭黑颜料的黑色水性喷墨油墨。

9. 如权利要求8所述的着色水性喷墨油墨套装,其中红色颜料为C.I. 颜料红254或其混晶。

10. 用于制造装饰面板的喷墨印刷方法,包括以下步骤:

a) 提供包括一个或多个油墨接收层的纸基材;

b) 用来自如权利要求8-9中任一项所述的着色水性喷墨油墨套装的着色水性喷墨油墨在包括一个或多个油墨接收层的纸基材上喷射有色图像;以及

c) 干燥经喷射的有色图像。

11. 如权利要求10所述的喷墨印刷方法,其中有色图像的喷射以多程模式进行。

12. 用于制造装饰面板的方法,包括如权利要求10所述的喷墨印刷方法;其中具有经喷射且干燥的有色图像的纸基材浸渍有热固性树脂。

13. 如权利要求12所述的制造装饰面板的方法,其中经浸渍的纸基材被热压在芯层和保护层之间,并被切成选自地板面板、厨房面板、家具面板和墙板的装饰面板。

14. 如权利要求12所述的制造装饰面板的方法,其中保护层包括三聚氰胺基热固性树脂。

水性喷墨油墨和喷墨印刷方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于制造装饰面板比如地板面板、厨房面板、家具面板和墙板的黄色水性喷墨油墨及其喷墨印刷。

背景技术

[0002] 传统上,凹版印刷用于制造层压地板面板。对于短的生产运行和个性化产品,喷墨技术现在也已经发现在生产线中有一些实施。

[0003] 对于层压地板面板,发现使用CMYK油墨的“标准”油墨套装不足以解决真实木材颜色再现的问题。通过使用CRYK喷墨油墨套装进行改进,其中红色油墨R代替品红色油墨M。使用这种CRYK油墨套装,已经观察到与其它有色喷墨油墨相比,黄色着色喷墨油墨在产生颜色方面倾向于效率更低,因此在油墨中需要较高浓度的颜料。这不仅导致更昂贵的油墨,而且导致分散稳定性降低并因此导致印刷可靠性降低。后者在工业制造环境中高度重要。

[0004] 改进分散稳定性的最常用方法是设计聚合物分散剂。例如,EP 2684919A (TOYOINK)公开了一种喷墨颜料油墨,其包含选自C.I. 颜料黄74(具有70%或更大的透射率)、C.I. 颜料红269(具有70%或更大的透射率)、C.I. 颜料红122(具有小于70%的透射率)和C.I. 颜料黄150的颜料;选自乙二醇醚和二醇的水溶性溶剂;水;和颜料分散树脂,其为含有单体A、单体B和单体C作为单元组分的共聚物,且单体A为(甲基)丙烯酸烷基酯,单体B为苯乙烯、 α -甲基苯乙烯或(甲基)丙烯酸苄酯,而单体C为(甲基)丙烯酸。

[0005] 文献仍然没有记载关于如何改进黄色喷墨油墨的色强度,更不用说特别用于制造装饰面板。已经公开了用于制造装饰面板的喷墨油墨套装。例如,EP 3447098 A (AGFA)公开了一种用于制造装饰面板的着色水性喷墨油墨套装,其包含:a) 任选含有铜酞菁颜料的青色水性喷墨油墨;b) 含有选自C.I. 颜料红254、C.I. 颜料红122、C.I. 颜料红176及其混晶的红色颜料的红色水性喷墨油墨;c) 含有颜料C.I. 颜料黄150或其混晶的黄色水性喷墨油墨;和d) 含有炭黑颜料的黑色水性喷墨油墨;其中水性喷墨油墨含有表面活性剂。

[0006] 因此,仍然需要显示出良好印刷可靠性和改进的色强度的成本有效的黄色水性喷墨油墨。

发明内容

[0007] 为了克服上述问题,已经用水性喷墨油墨实现了本发明的优选实施方案,所述水性喷墨油墨含有黄色颜料,所述黄色颜料选自C.I. 颜料黄83、C.I. 颜料黄97、C.I. 颜料黄110、C.I. 颜料黄120、C.I. 颜料黄150、C.I. 颜料黄151、C.I. 颜料黄154、C.I. 颜料黄155、C.I. 颜料黄175、C.I. 颜料黄180、C.I. 颜料黄181、C.I. 颜料黄194、C.I. 颜料黄213、C.I. 颜料黄214及其混晶;非离子聚合物分散剂NID;以及阴离子聚合物分散剂ID;其中,阴离子聚合物分散剂ID与非离子聚合物分散剂NID的重量比R为0.1-1.5。

[0008] 令人惊奇地发现,通过使用特定重量比的非离子聚合物分散剂和阴离子聚合物分散剂的组合,可以实现含有特定黄色颜料的水性喷墨油墨的良好分散稳定性和色强度。还

不完全了解在颜料的量保持相同的情况下增加光密度的机制是如何运作的。

[0009] 本发明的另一个目的是提供改进的装饰面板制造方法,其中黄色水性喷墨油墨在有色图像中产生了更高的光密度和色度,而这并没有受到喷墨印刷之后的热固性树脂浸渍和热压步骤的不利影响。

[0010] 本发明进一步的优点和实施方案将由以下描述变得显而易见。

附图说明

[0011] 图1展示了装饰面板(1)的实施方案的横截面,其依次包括保护层(2)、最外部的油墨接收层(3)、内部油墨接收层(4)、具有榫(8)和槽(9)的芯层(5),以及平衡层(7),其中一个或多个油墨接收层包括经喷射并干燥的有色图像(6)。

具体实施方式

[0012] 定义

[0013] 术语“烷基”意指对于烷基中每一数目的碳原子的所有可能的变体,即甲基、乙基,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。除非另外指明,否则取代的或未取代的烷基优选地是 C_1-C_6 -烷基。

[0014] 着色水性喷墨油墨

[0015] 根据本发明的优选实施方案的水性喷墨油墨含有黄色颜料,所述黄色颜料选自C.I.颜料黄83、C.I.颜料黄97、C.I.颜料黄110、C.I.颜料黄120、C.I.颜料黄150、C.I.颜料黄151、C.I.颜料黄154、C.I.颜料黄155、C.I.颜料黄175、C.I.颜料黄180、C.I.颜料黄181、C.I.颜料黄194、C.I.颜料黄213、C.I.颜料黄214及其混晶;非离子聚合物分散剂NID;以及阴离子聚合物分散剂ID;其中,阴离子聚合物分散剂ID与非离子聚合物分散剂NID的重量比R为0.1-1.5,更优选0.2-1.2,最优选0.3-1.0。

[0016] 在水性喷墨油墨的优选实施方案中,黄色颜料是C.I.颜料黄150或其混晶。发现C.I.颜料黄150的颜色特性对于在层压地板面板中使真实木材颜色再现是理想的,同时它对于装饰面板中的有色图像的光褪色也是同类中最好的。

[0017] 所述的水性喷墨油墨优选含有黄色颜料,基于喷墨油墨的总重量,其量为2.0-5.0wt%的黄色颜料。

[0018] 水性喷墨油墨中的颜料通过动态光散射测量的平均粒度为100-200nm。

[0019] 上述着色喷墨油墨优选为着色水性喷墨油墨套装的一部分。

[0020] 用于制造装饰面板的优选的着色水性喷墨油墨套装,包含:a)含有铜酞菁颜料的青色水性喷墨油墨;b)含有红色颜料的红色水性喷墨油墨,所述红色颜料选自C.I.颜料红122、C.I.颜料红176、C.I.颜料红188、C.I.颜料红207、C.I.颜料红242、C.I.颜料红254、C.I.颜料红272及其混晶。c)如上所述的黄色水性喷墨油墨;以及d)含有炭黑颜料的黑色水性喷墨油墨。

[0021] 根据更优选的实施方案的着色水性喷墨油墨套装包含:a)含有铜酞菁颜料的青色水性喷墨油墨;b)含有红色颜料的红色水性喷墨油墨,所述红色颜料选自C.I.颜料红254、C.I.颜料红122、C.I.颜料红176及其混晶;c)含有颜料C.I.颜料黄150或其混晶的黄色水性

喷墨油墨;和d)含有炭黑颜料的黑色水性喷墨油墨;其中水性喷墨油墨优选含有表面活性剂。在甚至更优选的实施方案中,水性喷墨油墨套装由青色、红色、黄色和黑色水性喷墨油墨组成。使用这种喷墨油墨套装的优点主要是经济上的好处。通过只使用特定的四种喷墨油墨CRYK,可以制造和使用更便宜的喷墨印刷设备,且因此也获得更便宜的维护费用,然而仍然实现对木材图案有色图像的优异再现。

[0022] 在着色水性喷墨油墨套装优选的实施方案中,着色水性喷墨油墨在25℃时具有19.0mN.m-37.0mN.m的静态表面张力,以便在装饰纸上良好地铺展。

[0023] 在着色水性喷墨油墨套装优选的实施方案中,着色水性喷墨油墨均具有至少2.0wt%的颜料浓度,重量百分比wt%基于着色水性喷墨油墨的总重量。如果颜料浓度至少为2.0wt%,更优选至少2.2wt%,就可以生产出颜色很深的木质图案,而无需施加过多的喷墨油墨,这可能导致保护层与装饰层的粘附降低。

[0024] 喷墨油墨的施加优选限制在不超过5.0g/m²的干重,更优选不超过4.0g/m²或甚至3.0g/m²。更高的量可导致分层,即粘附问题,因为油墨层充当由热固性树脂交联形成的水蒸气的屏障层。

[0025] 所有水性喷墨油墨中的颜料浓度优选在2.0-5.0wt%,wt%基于油墨的总重量。较高的颜料浓度限制会增加颗粒度。然而,为了改进颗粒度,着色水性喷墨油墨套装可以含有一种或多种浅色喷墨油墨,比如浅黑色喷墨油墨。也可以包括浅青色和浅红色喷墨油墨。优选不包括浅黄色喷墨,因为它对图像品质的负面影响不太大。

[0026] 有色颜料

[0027] 出于装饰面板的耐光性的原因,水性喷墨油墨中的着色剂是有色颜料而不是染料。可以使用有机和/或无机颜料,但优选使用有机颜料,因为它们允许色域最大化。水性喷墨油墨中可以使用单一颜料或颜料的混合物。

[0028] 黄色颜料选自C.I.颜料黄83、C.I.颜料黄97、C.I.颜料黄110、C.I.颜料黄120、C.I.颜料黄150、C.I.颜料黄151、C.I.颜料黄154、C.I.颜料黄155、C.I.颜料黄175、C.I.颜料黄180、C.I.颜料黄181、C.I.颜料黄194、C.I.颜料黄213、C.I.颜料黄214及其混晶。特别优选的是黄色颜料C.I.颜料黄150或混晶,最优选C.I.颜料黄150,因为它表现出优异的耐光性。

[0029] 为了在装饰面板上再现木质图案,利用了含有青色、红色、黄色和黑色的喷墨油墨的喷墨油墨套装。

[0030] 用于制造装饰面板的优选的着色水性喷墨油墨套装包含a)含有铜酞菁颜料的青色水性喷墨油墨;b)含有红色颜料的红色水性喷墨油墨,所述红色颜料选自C.I.颜料红122、C.I.颜料红176、C.I.颜料红188、C.I.颜料红207、C.I.颜料红242、C.I.颜料红254、C.I.颜料红272及其混晶。c)如上所述的黄色水性喷墨油墨;和d)含有炭黑颜料的黑色水性喷墨油墨。上述油墨套装中选择的颜料不仅是再现木材装饰图案的好选择,而且还表现出良好的耐光性。

[0031] 用于红色水性喷墨油墨的特别优选的颜料是C.I.颜料红254和C.I.颜料红122、C.I.颜料红176及其混晶。

[0032] 用于红色油墨的颜料最优选为C.I.颜料红254或其混晶,最优选C.I.颜料红254。

[0033] 用于青色水性喷墨油墨的有色颜料优选包括选自C.I.颜料蓝15:3和C.I.颜料蓝

15:4的青色颜料,更优选C.I.颜料蓝15:3。

[0034] 这些有色颜料可容易地从商业来源获得,比如CLARIANT和SUN CHEMICAL。

[0035] 对于黑色油墨,合适的炭黑颜料是来自Cabot Co.的Regal™ 400R、Mogul™ L、Elftex™ 320,或来自EVONIK的炭黑FW18、Special Black™ 250、Special Black™ 350、Special Black™ 550、Printex™ 25、Printex™ 35、Printex™ 55、Printex™ 90、Printex™ 150T,来自MITSUBISHI CHEMICAL Co.的MA8。

[0036] 还可以使用混晶。混晶也被称为固溶体。例如,在某些条件下,不同的喹吖啶酮彼此混合形成固溶体,该固溶体与化合物的物理混合物以及化合物本身二者都非常不同。在固溶体中,组分的分子进入相同的晶格,通常但并非总是组分之一的晶格。所得结晶固体的x射线衍射是该固体的特征,并且可与相同组分依相同比例的物理混合物的图像清楚地区分。在这种物理混合物中,各组分的x射线图像可以区分,并且这些线中许多的消失是形成固溶体的标准之一。

[0037] 还可以使用颜料的混合物。例如,黑色水性喷墨油墨可包括炭黑颜料和至少一种选自蓝色颜料、青色颜料、品红色颜料和红色颜料的颜料。已经发现,这种黑色喷墨油墨允许对木材颜色更容易和更好的颜色管理,因为它产生更中性的黑色。

[0038] 着色喷墨油墨中的颜料颗粒应当足够小以允许油墨自由流经喷墨印刷设备,尤其是喷射喷嘴处。获得最大的色强度并减缓沉淀也期望使用小颗粒。

[0039] 颜料颗粒的平均粒度是用基于动态光散射原理的分析装置测定的。光稳定性

[0040] 着色喷墨油墨中的颜料的平均粒度应在50nm-300nm。优选地,平均颜料粒度在100-200nm。低于100nm的平均粒度,通常会观察到耐光性的降低。超过200nm的平均粒度,色域通常会减少。色域代表了用一定喷墨油墨套装所能产生的颜色数量。

[0041] 分散剂

[0042] 含有上述黄色颜料的着色喷墨油墨含有非离子聚合物分散剂NID和阴离子聚合物分散剂ID的组合,其中阴离子聚合物分散剂ID与非离子聚合物分散剂NID的重量比R为0.1-1.5,更优选0.2-1.2。

[0043] 对于将颜料分散在其他有色喷墨油墨(青色、红色、黑色)中,没有应用限制,且可以使用单一的聚合分散剂。

[0044] 阴离子聚合物分散剂ID在碱性pH值($\text{pH} > 7.0$)的喷墨油墨中存在时含有离子基团。这些离子基团是带负电的基团,比如解离的磺酸基团和解离的羧酸基团。离子基团最优选是解离的羧酸基团或其盐类,因为这些基团与存在于一个或多个油墨接收层中的阳离子基团迅速相互作用,例如来自多价金属盐。这种相互作用使有色颜料固定在纸基材上,由于使凝聚和油墨渗出最小化,从而改进了图像品质。

[0045] 非离子聚合物分散剂不含或只含很少的离子基团,优选其完全不含离子基团。这种非离子聚合物分散剂可以通过测定酸值来鉴别。酸值被定义为中和1克样品中的游离酸基所需的氢氧化钾的毫克数,且可以通过用标准氢氧化钾溶液直接滴定来测量。非离子聚合物分散剂的酸值应优选不超过40mg KOH/g,优选0mg KOH/g。

[0046] 离子聚合物分散剂优选具有75-250mg KOH/g的酸值,优选超过150mg KOH/g。

[0047] 合适的聚合物分散剂是两种单体的共聚物,但它们可含有三种、四种、五种或甚至更多种单体。聚合物分散剂的性质取决于单体的性质及其在聚合物中的分布二者。共聚物

分散剂优选具有以下聚合物组成:

- [0048] • 统计聚合的单体 (例如单体A和B聚合成ABBAABAB);
- [0049] • 交替聚合的单体 (例如单体A和B聚合成ABABABAB);
- [0050] • 梯度 (递变) 聚合的单体 (例如单体A和B聚合成AAABAABBABBB);
- [0051] • 嵌段共聚物 (例如单体A和B聚合成AAAAABBBBBB), 其中每个嵌段的嵌段长度 (2、3、4、5或甚至更多个) 对聚合物分散剂的分散能力是重要的;
- [0052] • 接枝共聚物 (接枝共聚物由聚合物主链与附接到主链上的聚合物侧链组成); 和
- [0053] • 这些聚合物的混合形式, 例如嵌段梯度共聚物。

[0054] 合适的分散剂是来自BYK CHEMIE的DISPERBYK™分散剂、来自BASF的Dispex™和EFKA™分散剂、来自JOHNSON POLYMERS的JONCRYL™分散剂和来自ZENECA的SOLSPERSE™分散剂。

[0055] 合适的聚合物分散剂也由MC CUTCHEON.Functional Materials, 北美版本.Glen Rock,N.J.:Manufacturing Confectioner Publishing Co.,1990.第110-129页公开。

[0056] 优选的非离子聚合物分散剂 (NID) 包括丙烯酸嵌段共聚物。特别优选的是来自BASF的Dispex™ Ultra PX 4575。

[0057] 优选的阴离子聚合物分散剂 (ID) 包括羧化丙烯共聚物和羧化丙烯酸酯-苯乙烯共聚物。

[0058] 特别优选的羧化丙烯酸共聚物为来自MUNZING的Edaplan™ 482。

[0059] 特别优选的羧化丙烯酸酯-苯乙烯共聚物为来自BASF的Joncryl™ 678。它也可以作为Joncryl™ 8078从BASF获得, 是Joncryl™ 678的32%的固体氨溶液。

[0060] 聚合物分散剂优选具有500-30000、更优选1500-10000的数均分子量Mn。

[0061] 聚合物分散剂优选具有小于100,000、更优选小于50,000且最优选小于30,000的重均分子量Mw。

[0062] 表面活性剂

[0063] 水性喷墨油墨可含有至少一种表面活性剂。表面活性剂可以是阴离子型、阳离子型、非离子型或两性离子型, 并且通常以基于喷墨油墨的总重量计小于1wt%的总量、且特别是以基于喷墨油墨的总重量计小于0.3wt%的总量加入。上述总量以干燥固体表示。

[0064] 适用于水性喷墨油墨的表面活性剂包括脂肪酸盐、高级醇的酯盐、高级醇的烷基苯磺酸盐、磺基琥珀酸酯盐和磷酸酯盐 (例如十二烷基苯磺酸钠和磺基琥珀酸二辛酯钠)、高级醇的环氧乙烷加合物、烷基酚的环氧乙烷加合物、多元醇脂肪酸酯的环氧乙烷加合物, 以及乙炔二醇及其环氧乙烷加合物 (例如聚氧乙烯壬基苯基醚, 以及可从AIR PRODUCTS & CHEMICALS INC. 获得的SURFYNOL™ 104、104H、440、465和TG)。

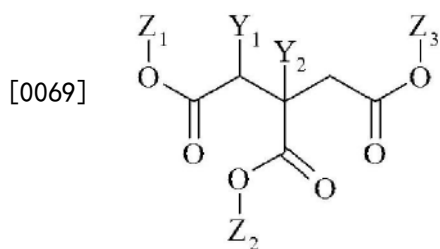
[0065] 优选的表面活性剂选自含氟表面活性剂, 比如氟化的烃。

[0066] 特别优选的市售含氟表面活性剂是来自DU PONT的Capstone™ FS3100。

[0067] 在水性喷墨油墨的优选实施方案中, 表面活性剂是含氟表面活性剂, 更优选烷氧基化含氟表面活性剂、且最优选含有磺酸基团或其盐的烷氧基化含氟表面活性剂。

[0068] 特别优选的是根据式 (I) 的烷氧基化含氟表面活性剂:

M



式(I),

[0070] 其中

[0071] Z_1 、 Z_2 和 Z_3 彼此独立地为结构 $R(O(CR_1R_2)_c-(CR_3R_4)_d)_e$ —的基团、支链烷基或非支链烷基,条件是 Z_1 、 Z_2 和 Z_3 中的至少一个代表结构 $R(O(CR_1R_2)_c-(CR_3R_4)_d)_e$ —的基团;

[0072] 下标c和d彼此独立地为0-10,条件是c和d不同时为0;

[0073] e为0-5;

[0074] R是支链或非支链的含氟烷基;

[0075] R_1 - R_4 彼此独立地为氢、支链烷基或非支链烷基;

[0076] Y_1 是阴离子极性基团,而 Y_2 是氢原子,或反之亦然;和X是阳离子,优选选自 Na^+ 、 Li^+ 、 K^+ 和 NH_4^+ 的阳离子。

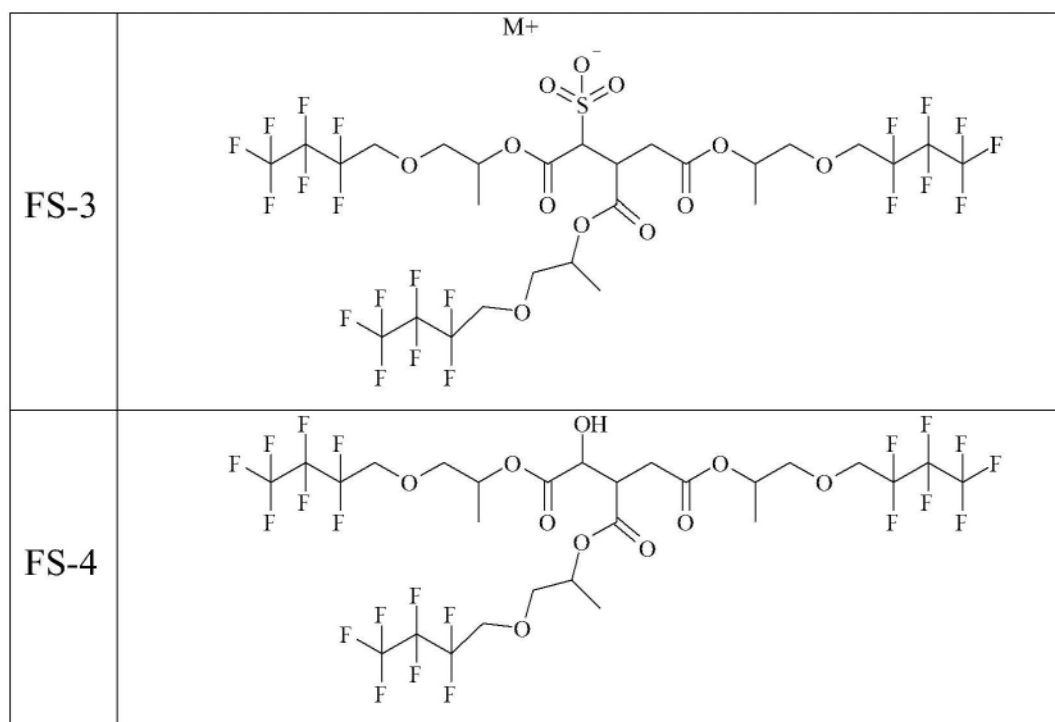
[0077] 在优选的实施方案中, R_1 - R_3 代表氢而 R_4 代表甲基,且更优选阴离子极性基团是磺酸基团或其盐。

[0078] 根据式(I)的烷氧基化含氟表面活性剂的特别优选的实例示于表1。

[0079] 表1

[0080] FS-1	M⁺
FS-2	M⁺

[0081]

[0082] 杀生物剂

[0083] 用于本发明的水性喷墨油墨的合适的杀生物剂包括脱氢醋酸钠、2-苯氧基乙醇、苯甲酸钠、吡啶硫酮-1-氧化钠(sodium pyridinethion-1-oxide)、对羟基苯甲酸乙酯和1,2-苯并异噻唑啉-3-酮及其盐。

[0084] 优选的杀生物剂是可从ARCH UK BIOCIDES获得的Proxel™ GXL、Proxel™ K和Proxel™ Ultra 5和可从COGNIS获得的Bronidox™。

[0085] 特别优选的杀生物剂是1,2-苯并异噻唑啉-3-酮基杀生物剂。

[0086] 杀生物剂优选地以0.001-3.0wt.%,更优选0.01-1.0wt.%的量加入,各自基于着色喷墨油墨的总重量计。

[0087] 湿润剂

[0088] 水性喷墨油墨优选地含有湿润剂。

[0089] 合适的湿润剂包括三醋精、N-甲基-2-吡咯烷酮、2-吡咯烷酮、甘油、脲、硫脲、亚乙基脲、烷基脲、烷基硫脲、二烷基脲和二烷基硫脲、二元醇,包括乙二醇类、丙二醇类、丙三醇类、丁二醇类、戊二醇类和己二醇类。优选的湿润剂是2-吡咯烷酮、甘油和1,2-己二醇,发现后者对于在工业环境中改进喷墨印刷可靠性是最有效的。

[0090] 湿润剂优选地以制剂的0.1-35wt.%,更优选制剂的1-30wt.%,和最优选喷墨油墨的2-25wt.%的量加入到喷墨油墨中。

[0091] pH调节剂

[0092] 水性喷墨油墨可含有至少一种pH调节剂。合适的pH调节剂包括NaOH、KOH、NEt₃、NH₃、HCl、HNO₃、H₂SO₄和(聚)链烷醇胺比如三乙醇胺和2-氨基-2-甲基-1-丙醇。优选的pH调节剂是三乙醇胺、NaOH和H₂SO₄。

[0093] 优选将pH调节至7.5-10.0、更优选8.0-9.0的值;已经观察到后者pH范围产生改进的油墨稳定性。

[0094] 喷墨油墨的制备

[0095] 喷墨油墨可以在聚合物分散剂的存在下,通过在分散介质中沉淀或研磨有色颜料来制备。

[0096] 上述含有非离子型聚合分散剂NID和阴离子型聚合分散剂ID组合的黄色着色喷墨油墨,既可以通过制作含有聚合分散剂NID和ID二者的颜料分散体来制备,也可以其他方式只含它们中的一种,优选非离子型聚合分散剂NID。在后一种情况下,阴离子聚合物分散剂ID然后在油墨制备过程中被添加到颜料分散体中,优选在添加其他油墨成分之前。

[0097] 用于制备颜料分散体的混合装置可包括压力捏合机、开放式捏合机、行星混合机、溶解器,和道尔顿通用混合机。合适的研磨和分散装置是球磨、珍珠磨、胶体磨、高速分散机、双辊机、珠磨、油漆调节器 (paint conditioner) 和三辊机。分散体也可使用超声能量制备。

[0098] 如果喷墨油墨含有多于一种颜料,有色油墨可以对每一种颜料使用分开的分散体制备,或者若干种颜料可以在制备分散体中进行混合和共研磨。

[0099] 分散工艺可以连续、间歇或半间歇模式进行。

[0100] 研磨料成分的优选的量和比率将根据具体材料和预期的应用广泛变化。研磨混合物的内容物包括研磨料和研磨介质。研磨料包含颜料、分散剂和液体载体比如水。对于水性喷墨油墨,颜料通常以1-50wt%存在于研磨料中,不包括研磨介质。颜料与分散剂的重量比优选为20:1-1:2。

[0101] 研磨时间可广泛变化并取决于颜料、选择的机械手段和停留条件、初始和所需最终粒度等。

[0102] 研磨完成后,使用常规的分离技术(比如通过过滤、通过网筛筛分等)将研磨介质与经研磨的颗粒产品(以干燥或液体分散体形式)分离。通常筛构建在研磨机(例如珠磨机)中。经研磨的颜料浓缩物优选通过过滤与研磨介质分离。

[0103] 颜料分散体优选也用1 μ m,优选0.5 μ m的过滤器进行过滤,以去除所谓的“过大颗粒”,即未有效研磨的颜料颗粒,其粒度远大于2 μ m左右。

[0104] 一般来说,需要制备浓缩的研磨料形式的有色油墨,随后将其稀释至用于喷墨印刷系统的适宜浓度。这种技术允许从装置制备更大量的着色油墨。如果在溶剂中制备研磨料,则用水和任选其它的溶剂稀释至适宜的浓度。如果在水中进行,则用另外的水或水混溶性溶剂稀释,以制备所需浓度的研磨料。通过稀释,调节油墨至所需粘度、颜色、色调、饱和密度以及印刷区域覆盖率以用于具体应用。

[0105] 还可以通过使用低分子量聚乙二醇(例如具有200-800的数均分子量)来调节粘度。实例是来自CLARIANT的PEG 200。

[0106] 装饰面板

[0107] 装饰面板优选选自厨房面板、地板面板、家具面板、天花板面板和墙板。

[0108] 通过图1中也具有榫和槽连接的地板面板举例说明,装饰面板优选地包括至少一个芯层、装饰层和保护层。为保护装饰层的有色图案免遭磨损,将保护层施加于装饰层的顶部。平衡层也可施加于芯层的相对侧,以限制或防止装饰面板的可能弯曲。平衡层、芯层、装饰层和保护层组装成装饰面板,优选地以优选的DPL工艺(直接压力层压)的相同压制处理来进行。

[0109] 在装饰面板的优选的实施方案中,将榫和槽轮廓磨到允许各装饰面板彼此滑入的装饰面板的侧面中。在地板面板的情况下,榫和槽连接确保坚固的地板结构并保护地板,防止湿气渗透。

[0110] 在更优选的实施方案中,装饰面板包括特殊形状的榫和槽,这使得它们彼此卡扣(clicked)。其优点是不需要胶水而容易地装配。用于获得良好机械连接所必需的榫和槽的形状是层压地板领域熟知的,也如在EP 2280130 A (FLOORING IND)、WO 2004/053258 (FLOORING IND)、US 2008010937 (VALINGE)和US 6418683 (PERSTORP FLOORING)所示例说明的。

[0111] 榫和槽轮廓对于地板面板和墙板是特别优选的,但在家具面板的情况下,出于家具门和抽屉前板的美学理由,优选不存在这样的榫和槽轮廓。然而,榫和槽轮廓可被用来将家具的其它面板卡扣在一起,如由US 2013071172 (UNILIN) 示例说明的。

[0112] 装饰面板还可包括如由US 8196366 (UNILIN) 公开的吸音层。

[0113] 在优选的实施方案中,装饰面板是抗静电分层面板。使装饰面板抗静电的技术是装饰表面领域熟知的,如由EP 1567334 A (FLOORING IND) 示例说明的。

[0114] 装饰面板的顶面优选地提供有匹配有色图案的凹凸纹,例如在木材印刷品中的木纹、裂纹和核纹(nuts)。实现这样的凹凸纹的压花技术是熟知的并由例如,EP 1290290 A (FLOORING IND)、US 2006144004 (UNILIN)、EP 1711353 A (FLOORING IND)和US 2010192793 (FLOORING IND) 公开。

[0115] 在优选的实施方案中,装饰地板面板制成矩形长条形的形式。其尺寸可以变化很大。优选地板面板具有超过1米的长度和超过0.1米的宽度,例如面板可以是约1.3米长和约0.15米宽。根据特定的实施方案,面板的长度超过2米,而宽度优选为约0.2米或更大。这样的面板的印刷优选地是自由形式的重复。

[0116] 芯层

[0117] 芯层优选地由木基材料,比如碎料板、MDF或HDF(中密度纤维板或高密度纤维板)、定向刨花板(OSB)等制得。还可以利用合成材料板或借助水硬化的板(例如水泥板)。在特别优选的实施方案中,芯层是MDF或HDF板。

[0118] 芯层也可如由WO 2013/050910 (UNILIN) 公开的,至少由多个纸片或其它载体片,用热固性树脂浸渍组装而成。优选的纸片包括通过也称为牛皮纸(Kraft)工艺的化学制浆过程获得的所谓牛皮纸,例如如在US 4952277 (BET PAPERCHEM) 中所描述的。

[0119] 在另一个优选的实施方案中,芯层是一种基本由木质纤维组成的板材料,其通过缩聚胶水粘合,其中缩聚胶水形成5-20%重量的板材料,而木质纤维从回收木材获得至少40%重量。合适的实例由EP 2374588A (UNILIN) 公开。

[0120] 也可使用合成芯层代替木基芯层,比如由US 2013062006 (FLOORING IND) 公开的那些。在优选的实施方案中,芯层包括发泡合成材料,比如发泡聚乙烯或发泡聚氯乙烯。

[0121] 其它优选的芯层及其制造由US 2011311806 (UNILIN) 和US 6773799 (DECORATIVE SURFACES) 公开。

[0122] 芯层的厚度优选地为2-12mm,更优选地为5-10mm。

[0123] 纸基材

[0124] 装饰层以及优选还有保护层和任选的平衡层包括纸作为基材。

[0125] 该纸优选具有小于 $150\text{g}/\text{m}^2$ 的重量,因为更重的纸片难以用热固性树脂浸渍其全部厚度。所述纸层优选具有 $50\text{g}/\text{m}^2$ - $100\text{g}/\text{m}^2$ 的纸重量(即不考虑在其上提供的树脂)。纸的重量不能太高,因为那样充分浸渍纸所需的树脂的量将会太高,并且在压制操作中可靠地进一步处理经印刷的纸变得不太可行。

[0126] 优选地,该纸片具有根据葛尔莱(Gurley)法(DIN 53120)的8-20秒的孔隙率。这种孔隙率允许甚至超过 $150\text{g}/\text{m}^2$ 的重质片材容易地用相对大量的树脂浸渍。

[0127] 具有高孔隙率的合适的纸片及其制造还由US 6709764(ARJO WIGGINS)公开。

[0128] 用于装饰层的纸优选是白纸,并可以包括一种或多种增白剂,比如二氧化钛、碳酸钙等。增白剂的存在有助于掩饰芯层上的颜色差异,其可导致对有色图像造成不期望的颜色影响。

[0129] 或者,用于装饰层的纸优选是本体有色纸,其包括一种或多种有色染料和/或有色颜料。除了掩饰芯层上的颜色差异外,使用有色纸减少了印刷有色图像所需的喷墨油墨的量。例如,浅褐色或灰色的纸可用于印刷木材图案作为有色图像,以便减少所需喷墨油墨的量。

[0130] 在优选的实施方案中,未漂白的牛皮纸用于装饰层中的褐色纸。牛皮纸具有低木质素含量,导致高抗拉强度。优选类型的牛皮纸是具有高孔隙率的 40 - $135\text{g}/\text{m}^2$ 的吸水牛皮纸,并由均匀度良好的干净的低卡伯硬木牛皮纸制成。

[0131] 若保护层包括纸,则使用在树脂浸渍之后变为透明或半透明的纸,从而可以观察装饰层中的有色图像。

[0132] 上述纸还可用于平衡层。

[0133] 油墨接收层

[0134] 在装饰层的纸基材上存在一个或多个油墨接收层以提高图像品质。

[0135] 油墨接收层可以是仅仅基于聚合物的油墨接收层,但优选含有无机颜料和聚合物粘结剂。无机颜料可以是单一类型的无机颜料或多种不同的无机颜料。聚合物粘结剂可以是单一类型的聚合物粘结剂或多种不同的聚合物粘结剂。

[0136] 在优选的实施方案中,油墨接收层具有 $1.0\text{g}/\text{m}^2$ - $10.0\text{g}/\text{m}^2$ 、更优选 $2.0\text{g}/\text{m}^2$ - $6.0\text{g}/\text{m}^2$ 的总干重。

[0137] 在优选的实施方案中,油墨接收层包括选自以下的聚合物粘结剂:羟乙基纤维素;羟丙基纤维素;羟乙基甲基纤维素;羟丙基甲基纤维素;羟丁基甲基纤维素;甲基纤维素;羧甲基纤维素钠;羧甲基羟乙基纤维素钠;水溶性乙基羟乙基纤维素;硫酸纤维素;聚乙烯醇;乙醇共聚物;聚乙酸乙烯酯;聚乙烯醇缩醛;聚乙烯吡咯烷酮;聚丙烯酰胺;丙烯酸/丙烯酸共聚物;聚苯乙烯、苯乙烯共聚物;丙烯酸类或甲基丙烯酸类聚合物;苯乙烯/丙烯酸类共聚物;乙烯-乙酸乙烯酯共聚物;乙烯基甲基醚/马来酸共聚物;聚(2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸);聚(二亚乙基三胺-共-己二酸);聚乙烯吡啶;聚乙烯咪唑;表氯醇改性的聚乙烯亚胺;乙氧基化的聚乙烯亚胺;含有醚键的聚合物例如聚环氧乙烷(PEO)、聚环氧丙烷(PP0)、聚乙二醇(PEG)和聚乙烯醚(PVE);聚氨酯;三聚氰胺树脂;明胶;卡拉胶;葡聚糖;阿拉伯树胶;酪蛋白;果胶;白蛋白;甲壳质;壳聚糖;淀粉;胶原蛋白衍生物;火棉胶和琼脂。

[0138] 在特别优选的实施方案中,油墨接收层包括聚合物粘结剂,优选水溶性聚合物粘结剂(在 25°C 下 $>1\text{g}/\text{L}$ 水),其具有羟基作为亲水性结构单元,例如聚乙烯醇。

[0139] 用于油墨接收层的优选聚合物是聚乙烯醇(PVA)、乙烯醇共聚物或改性聚乙烯醇。改性聚乙烯醇可以是阳离子类型的聚乙烯醇,比如来自Kuraray的阳离子聚乙烯醇级,比如来自Nippon Goshei的POVAL C506、POVAL C118。

[0140] 油墨接收层中的颜料是无机颜料,其可选自中性、阴离子和阳离子颜料类型。有用的颜料包括例如二氧化硅、滑石、粘土、水滑石、高岭土、硅藻土、碳酸钙、碳酸镁、碱式碳酸镁、铝硅酸盐、氢氧化铝、氧化铝(aluminum oxide/alumina)、氧化钛、氧化锌、硫酸钡、硫酸钙、硫化锌、缎光白、水合氧化铝比如勃姆石、氧化锆或混合氧化物。

[0141] 无机颜料优选选自水合氧化铝、氧化铝、氢氧化铝、硅酸铝和硅酸盐。

[0142] 特别优选的无机颜料是二氧化硅颗粒、胶态二氧化硅、氧化铝颗粒和拟薄水铝石,因为它们形成更好的多孔结构。当在本文中使用,颗粒可以是直接按原样使用的初级颗粒,或它们可以形成次级颗粒。优选地,颗粒具有2 μ m或更小,且更优选200nm或更小的平均初级粒径。

[0143] 优选类型的水合氧化铝是结晶勃姆石或 γ -Al(OH)₃。有用的勃姆石类型包括来自Sasol的DISPERAL HP14、DISPERAL 40、DISPAL 23N4-20、DISPAL 14N-25和DISPERAL AL25;以及来自Martinswerk GmbH的MARTOXIN VPP2000-2和GL-3。

[0144] 有用的阳离子氧化铝类型包括 α -Al₂O₃类型,比如可获自Saint-Gobain Ceramics&Plastics, Inc的NORTON E700,以及 γ -Al₂O₃类型,比如来自Degussa的ALUMINUM OXID C。

[0145] 其它有用的无机颜料包括氢氧化铝,比如三羟铝石或 α -Al(OH)₃,比如可获自Sasol的PLURAL BT,和三水铝石或 γ -Al(OH)₃,比如来自Martinswerk GmbH的MARTINAL级和MARTIFIN级、来自JM Huber公司的MICRAL级;来自Showa Denka K.K.的HIGILITE级。

[0146] 另一优选的无机颜料类型是二氧化硅,其可以原样使用、以其阴离子形式使用或在阳离子改性后使用。二氧化硅可以选自不同的类型,比如晶体二氧化硅、无定形二氧化硅、沉淀二氧化硅、蒸气沉积二氧化硅、硅胶、球形和非球形二氧化硅。二氧化硅可以含有极少量的来自Al、Zr、Ti的金属氧化物。有用的类型包括AEROSIL OX50(BET比表面积50 $\pm$ 15m²/g、平均初级粒度40nm、SiO₂含量>99.8%、Al₂O₃含量<0.08%)、AEROSIL MOX170(BET比表面积170g/m²、平均初级粒度15nm、SiO₂含量>98.3%、Al₂O₃含量0.3-1.3%)、AEROSIL MOX80(BET比表面积80 $\pm$ 20g/m²、平均初级粒度30nm、SiO₂含量>98.3%、Al₂O₃含量0.3-1.3%),或其它可获自Degussa-Hüls AG的亲水性AEROSIL级,其可以提供具有小的平均粒度(<500nm)的水性分散体。

[0147] 通常取决于其生产方法,将二氧化硅颗粒分为两种类型:湿法颗粒和干法(气相法或蒸汽沉积)颗粒。

[0148] 在湿法中,活性二氧化硅通过硅酸盐的酸解形成,并且其聚合至合适的程度并絮凝以获得含水二氧化硅。

[0149] 气相法包括两种类型:一种包括卤化硅的高温气相水解以获得无水二氧化硅(火焰水解),而另一种包括硅砂和焦炭在电炉中的热还原蒸发,接着使其在空气中氧化,由此也获得无水二氧化硅(电弧法)。“蒸气沉积二氧化硅”意在指示在气相法中获得的无水二氧化硅颗粒。

[0150] 对于本发明中使用的二氧化硅颗粒,尤其优选蒸气沉积二氧化硅颗粒。就表面硅烷醇基团的密度和其中存在或不存在孔隙而言,蒸气沉积二氧化硅不同于含水二氧化硅,

并且这两种不同类型的二氧化硅具有不同的性质。蒸气沉积二氧化硅适合于形成高孔隙率的三维结构。因为蒸气沉积二氧化硅具有特别大的比表面积,所以其油墨吸收性和保留性高。优选地,气相二氧化硅具有30nm或更小、更优选20nm或更小、甚至更优选10nm或更小、且最优选3至10nm的平均初级粒径。蒸气沉积二氧化硅颗粒容易经由其中的硅烷醇基团处的氢键合而聚集。因此,当它们的平均初级粒度不大于30nm时,二氧化硅颗粒可以形成高孔隙率的结构。

[0151] 在又一优选的实施方案中,所述油墨接收层可以进一步交联。可以使用现有技术中已知的任何合适的交联剂。硼酸特别优选作为用于根据本发明的油墨接收层的交联剂。

[0152] 油墨接收层可以包括其它添加剂,比如着色剂、表面活性剂、杀生物剂、抗静电剂、用于耐磨性的硬质颗粒、弹性体、UV吸收剂、有机溶剂、增塑剂、光稳定剂、pH调节剂、抗静电剂、增白剂、消光剂等。

[0153] 油墨接收层可以由单个层组成或由甚至具有不同组成的两层、三层或更多层组成。

[0154] 与作为纸卷提供的具有一个或多个油墨接收层的即用型纸张不同,油墨接收层也可以仅在喷墨印刷之前通过在未涂布的标准装饰纸上施加底漆来施加。

[0155] 油墨接收层可以通过任何常规涂布技术(比如浸涂、刮刀涂布、挤出涂布、旋涂、滑料斗涂布和幕式涂布)涂布到支撑体上。

[0156] 或者,油墨接收层还可以通过印刷技术(比如柔版印刷、丝网印刷、凹版印刷和喷墨印刷)来施加。

[0157] 热固性树脂

[0158] 热固性树脂优选选自三聚氰胺-甲醛基树脂、脲-甲醛基树脂和酚-甲醛基树脂。

[0159] 其它适用于浸渍纸的树脂列举在EP 2274485 A(HUELSTA)的第[0028]段中。

[0160] 最优选该热固性树脂是三聚氰胺-甲醛基树脂,其在本领域中通常简称为“三聚氰胺(基)树脂”。据观察,这种三聚氰胺基热固性树脂是最透明的,对色强度的影响最小,特别是在保护层中使用。

[0161] 三聚氰胺甲醛树脂优选具有1.4-2的甲醛与三聚氰胺之比。这种三聚氰胺基树脂是在压制操作中暴露于热时缩聚的树脂。缩聚反应产生水作为副产物。特别是这些类型的热固性树脂,即产生水作为副产物的那些是本发明所感兴趣的。产生的水以及压制前在热固性树脂中残留的任何水必须在被捕获并导致硬化层透明度损失前在很大程度上离开硬化树脂层。可用的油墨层可能阻碍蒸气泡扩散至表面,导致粘附问题。

[0162] 纸优选提供有与纸的重量相比相当于40-250%的树脂干重的量的热固性树脂。实验已经显示该范围的施加树脂提供了纸的充分浸渍,这在很大程度上避免了裂开,并在很高程度上稳定了纸的尺寸。

[0163] 纸优选地提供有这样的量热固性树脂,至少纸芯被树脂满足。当以对应于纸重量的至少1.5或至少2倍提供树脂的量时,可达到这样的满足。

[0164] 印刷时在所述纸上提供的树脂优选处于所谓的B阶段。当热固性树脂并未完全交联时存在此B阶段。

[0165] 在所述纸上提供的树脂优选具有低于15重量%、且仍更好为10重量%或更低的相对湿度。

[0166] 为所述纸提供热固性树脂的步骤优选包括在纸上施加水和树脂的混合物。混合物的施加可能包括将纸浸没在混合物浴中和/或喷涂或喷射混合物。树脂优选以剂量方式提供,例如通过使用一个或多个挤压辊和/或刮刀来设置添加到纸层上的树脂的量来提供。

[0167] 用树脂浸渍纸基材的方法在本领域中是公知的,如由WO 2012/126816 (VITS) 和EP966641A (VITS) 所示例。

[0168] 用于浸渍的水和树脂的混合物的干树脂含量取决于树脂的类型。含有酚-甲醛树脂的水溶液优选具有大约30重量%的干树脂含量,而含有三聚氰胺-甲醛树脂的水溶液优选具有大约60重量%的干树脂含量。用这样的溶液进行浸渍的方法公开于例如US 6773799 (DECORATIVE SURFACES)。

[0169] 纸优选由US 4109043 (FORMICA CORP) 和US 4112169 (FORMICA CORP) 已知的混合物进行浸渍,并因此优选(仅次于三聚氰胺甲醛树脂)还包含聚氨酯树脂和/或丙烯酸树脂。

[0170] 包括热固性树脂的混合物可以进一步包括添加剂,比如着色剂、表面活性成分、杀生物剂、抗静电剂、用于耐磨性的硬质颗粒、弹性体、UV吸收剂、有机溶剂、酸、碱等。

[0171] 加入着色剂至含有热固性树脂的混合物中的优点在于,单一类型的白纸可用来制造装饰层,从而减少装饰层压板制造商的纸的库存。使用如上已描述的有色纸来减少印刷木材图案所需的油墨量,在此通过白纸用褐色热固性树脂浸渍而着色来实现。褐色热固性树脂允许更好地控制用于某些木材图案所需的褐色颜色的量。

[0172] 抗静电剂可用于热固性树脂。然而在树脂中优选不存在抗静电剂,如NaCl和KCl、碳颗粒和金属颗粒,因为它们常常具有不期望的副作用,比如较低的耐水性或较低的透明度。其它合适的抗静电剂由EP 1567334 A (FLOORING IND) 公开。

[0173] 优选在保护层中包括用于耐磨性的硬质颗粒。

[0174] 装饰层

[0175] 装饰层包括热固性树脂浸渍的纸和通过喷墨在其上印刷的有色图像。在组装的装饰面板中,有色图像位于树脂浸渍的纸上与面向芯层的一侧相对的一侧上。

[0176] 装饰面板(如地板面板)优选在芯层的一侧上具有装饰层,而在芯层的另一侧上具有平衡层。然而,装饰层可以施加在芯层的两侧上。在用于家具的层压面板的情况下,后者是尤其合意的。在这种情况下,优选还在芯层两侧上存在的两个装饰层上施加保护层。

[0177] 多重有色图像通过在一个或多个油墨接收层上喷射并干燥水性喷墨油墨套装的水性喷墨油墨来获得。

[0178] 对有色图像的内容没有实际限制。有色图像还可以含有比如文本、箭头、徽标等的信息。与凹版印刷相反,喷墨印刷的优点在于这种信息可以以低容量印刷而没有额外的成本。

[0179] 在优选的实施方案中,有色图像是木材重现或石材重现,但其也可以是幻想或创造性图像,比如古代的世界地图或几何图案,或甚至单一颜色,用于制造例如由黑色和黄色地砖组成的地板或单一颜色的家具门。

[0180] 印刷木材有色图像的优点在于可以制造以下地板:其除了橡木、松树和山毛榉之外,还可仿造通常将不可用于房屋装饰的非常昂贵的木材,如黑胡桃木。

[0181] 印刷石材有色图像的优点在于可以制造以下地板:其精确仿造石材地板,但在其

上光脚行走时没有冷的感觉。

[0182] 保护层

[0183] 优选在芯层上松散地或已经连接或粘附于其上地铺设装饰层的同时,例如借助覆盖物,即提供树脂的载体,或液体涂层在印刷后在印刷的有色图像上方施加保护层。

[0184] 在优选的实施方案中,覆盖物的载体是通过热固性树脂浸渍的纸,所述热固性树脂优选在DPL工艺中热压后变为透明或半透明的。

[0185] 在US 2009208646 (DEKOR-KUNSTSTOFFE)中描述了制造这种覆盖物的优选方法。

[0186] 液体涂层优选包括热固性树脂,但也可以是另外类型的液体,比如可UV固化的或可EB固化的清漆。

[0187] 在特别优选的实施方案中,液体涂层包括三聚氰胺树脂和硬质颗粒,如刚玉。

[0188] 保护层优选是最外层,但在另一实施方案中,可以在保护层上涂布热塑性或弹性体表面层,优选为纯热塑性或弹性体材料。在后一种情况下,优选还在芯层的另一侧上施加基于热塑性或弹性体材料的层。

[0189] 在DE 19725829 C (ITT MFG ENTERPRISES)和US 3173804 (RENKL PAIDIWERK)中示例了液体三聚氰胺涂层。

[0190] 液体涂层可以含有硬质颗粒,优选透明硬质颗粒。含有硬质颗粒的用于磨损保护的合适的液体涂层和用于制造这种保护层的方法由US 2011300372 (CT FOR ABRASIVES AND REFRACTORIES)和US 8410209 (CT FOR ABRASIVES AND REFRACTORIES)公开。

[0191] 当它们包含一种或多种来自元素组Li、Na、K、Ca、Mg、Ba、Sr、Zn、Al、Si、Ti、Nb、La、Y、Ce或B的氧化物、氮氧化物或混合氧化物时,保护层的透明度以及颜色可以受硬质颗粒控制。

[0192] 基于液体涂层的总体积计,硬质颗粒和透明固体材料颗粒的总量通常为5体积%-70体积%。硬质颗粒的总量为 1g/m^2 - 100g/m^2 、优选为 2g/m^2 - 50g/m^2 。

[0193] 若保护层包括纸作为热固性树脂的载体片材,则优选将硬质颗粒(比如氧化铝颗粒)混入纸中或纸上。优选的硬质颗粒是陶瓷颗粒或矿物颗粒,其选自氧化铝、碳化硅、氧化硅、氮化硅、碳化钨、碳化硼和二氧化钛,或任何其它金属氧化物、金属碳化物、金属氮化物或金属碳氮化物。最优选的硬质颗粒是刚玉和所谓的塞隆陶瓷。原则上,可以使用各种各样的颗粒。当然,还可以施加上述硬质颗粒的任何混合物。

[0194] 保护层中硬质颗粒的量可以随所需耐磨性变化,优选通过如EN 13329中定义并还公开在W0 2013/050910 A (UNILIN)和US 8410209 (CT FOR ABRASIVES AND REFRACTOR)中的所谓的泰伯测试(Taber test)来确定。

[0195] 具有 $1\mu\text{m}$ - $200\mu\text{m}$ 的平均粒度的硬质颗粒是优选的。在印刷图像上方优选施加 1g/m^2 - 40g/m^2 的量的这种颗粒。低于 20g/m^2 的量可以满足较低的品质。

[0196] 若保护层包括纸,则其优选具有 10g/m^2 - 50g/m^2 之间的纸重。这种纸还常被称为通常用于层压面板的所谓的覆盖物。用于制造这种覆盖物的优选方法由W0 2007/144718 (FLOORING IND)公开。

[0197] 在印刷图像上方提供保护性热固性树脂层的步骤优选包括压制处理。在压制处理中优选施加高于 150°C 、更优选 180°C - 220°C 的温度和大于20巴、更优选35巴-40巴的压力。

[0198] 在非常优选的实施方案中,使用两次压制处理来制造装饰面板,因为这样产生极

高的耐磨性。实际上,在第一压制处理过程中,直接位于耐磨保护层下方的层优选基本或完全固化。由此防止包含在耐磨保护层中的硬质颗粒被从地板面板的顶部区域向下推入有色图像中或有色图像下方,而停留在它们最有效的区域,即基本在有色图像上方。这使得可能达到超过10000次循环的根据如EN 13329中定义的泰伯测试的初始磨损点,其中在具有相同组成的层的一次压制处理中仅达到刚超过4000次循环。显而易见的是,使用如上定义的两压制处理致使可提供的硬质颗粒的更有效的使用。使用至少两次压制处理的另外的优点在于以下事实:若产品被压制两次,则可以采用较少的硬质颗粒来获得与如使用单次压制处理的情况下相类似的磨损率。降低硬质颗粒的量是令人感兴趣的,因为硬质颗粒倾向于降低耐磨保护层的透明度,这是不合意的。还可能采用直径更小的硬质颗粒(例如具有15 μm 或更小,或甚至5 μm 或更小的平均粒径的颗粒)来起作用。

[0199] 平衡层

[0200] 平衡层的主要目的是通过在芯层相对侧上的层来补偿张力,从而获得基本平坦的装饰面板。这种平衡层优选是热固性树脂层,其可以包含一个或多个载体层,比如纸片。

[0201] 如上面对家具面板已经解释的,平衡层可以是任选补充有保护层的装饰层。

[0202] 还可以使用不透明平衡层代替一个或多个透明平衡层,不透明平衡层通过掩饰表面不规则性而赋予装饰面板更吸引人的外观。此外,其可以含有文本或图形信息,比如公司徽标或文本信息。

[0203] 喷墨印刷方法

[0204] 根据本发明优选的实施方案的用于制造装饰面板的喷墨印刷方法,包括以下步骤:a)提供包括一个或多个油墨接收层的纸基材;b)在包括一个或多个油墨接收层的纸基材上,如上所述用来自着色水性喷墨油墨套装的着色水性喷墨油墨喷射有色图像;以及c)干燥喷射的有色图像。

[0205] 纸基材上应用油墨接收层允许实现所需的图像品质,而不需要水性喷墨油墨中的聚合物乳胶粘合剂。聚合物乳胶粘合剂的存在通常会降低保护层对装饰层的粘附。在优选的实施方案中,一个或多个水性着色喷墨油墨中不存在聚合物乳胶粘合剂,优选没有着色水性喷墨油墨含有聚合物乳胶粘合剂。

[0206] 尽管单程喷墨印刷允许实现高生产率,但喷墨印刷方法仍优选以多程模式进行(即使喷墨印刷机的投资成本高)。当喷墨印刷头对有色图像的喷射以2、3、4或更多程进行时,出现故障的喷嘴的存在可以被掩盖到变得看不出喷嘴没有喷射出喷墨油墨的水平。而在单程喷墨印刷过程中,后者通常是立即可见的,因此造成了大量的浪费和经济损失。

[0207] 装饰面板经常使用具有木纹的木材图案作为有色图像。据观察,当喷墨印刷以有色图像中的木纹在与喷墨印刷方向基本对应的方向上延伸的方式进行时,获得改进的图像品质。对于单程喷墨印刷工艺,喷墨印刷方向是纸基材的运输方向。在多程喷墨印刷工艺中,喷墨印刷方向是印刷头的扫描方向。

[0208] 在喷墨印刷方法的优选实施方案中,纸基材包括多个油墨接收层,其中最外部的油墨接收层不含无机颜料或无机颜料的量小于位于纸基材和最外部油墨接收层之间的一个或多个油墨接收层的无机颜料的量。优点在于提高了印刷可靠性。为了快速干燥,油墨接收层含有大量无机颜料(比如微孔二氧化硅),由于纸基材在喷墨印刷机中输送,尤其在其中使用极高速度在印刷头下方输送纸基材的单程喷墨印刷程中,这可产生灰尘问题。通过

具有不含无机颜料或仅含少量无机颜料的最外部的油墨接收层,减轻了这一灰尘问题。

[0209] 在喷墨印刷方法的优选实施方案中,纸基材是有色的纸基材、更优选本体有色的纸基材。使用有色的纸基材减少了形成有色图像所需的喷墨油墨的量。

[0210] 在喷墨印刷方法的优选实施方案中,一个或多个油墨接收层包括选自水合氧化铝、氧化铝、氢氧化铝、硅酸铝和硅酸盐的无机颜料。后者无机颜料允许快速干燥和高图像品质。

[0211] 在喷墨印刷方法的优选实施方案中,一个或多个油墨接收层含有选自聚乙烯醇、乙烯醇共聚物或改性聚乙烯醇的聚合物粘合剂。后者聚合物粘合剂非常亲水,并允许液体快速渗透到水性喷墨油墨中,再次增强干燥和高图像品质。

[0212] 为了具有良好的喷射能力,在32°C的温度下,均为1,000s⁻¹的剪切速率下,一种或多种水性喷墨油墨的粘度优选小于15mPa.s,且最优选为4-8mPa.s。喷射温度在10-70°C,优选20-40°C,且最优选25-38°C。在这些范围内,由于改进了潜在因素(latency),印刷可靠性得到了提高,因为喷墨油墨中的液体成分在印刷头的喷嘴处的蒸发受到了限制。

[0213] 制造装饰面板的方法

[0214] 制造装饰面板的方法包括如上所述喷墨印刷方法。

[0215] 在包括上述喷墨印刷方法的用于制造装饰面板的方法的优选实施方案中,用热固性树脂浸渍具有喷射和干燥的有色图像的纸基材。

[0216] 在包括上述喷墨印刷方法的用于制造装饰面板的方法的优选实施方案中,将浸渍的纸基材在芯层和保护层之间进行热压,并切成选自地板面板、厨房面板、家具面板和墙板的装饰面板。保护层优选包括三聚氰胺基热固性树脂。

[0217] 在用于制造装饰面板的方法的优选实施方案中,装饰面板包括能够在装饰面板之间实现无胶水机械连接的榫和槽。

[0218] 优选地,本发明的喷墨印刷方法是DPL工艺的一部分,其中装饰层被制成待与芯层和保护层,并且优选还与平衡层一起压制的堆叠。当然不排除本发明的方法将形成CPL(紧凑层压)或HPL(高压层压)工艺的一部分,其中,装饰层至少与多个树脂浸渍的芯纸层(例如所谓的牛皮纸)一起热压,其形成在装饰层下方的基材,并且其中在HPL的情况下将获得的经压制并固化的层压层或层压板胶合到另外的基材(比如碎料板或MDF或HDF板)上。

[0219] 在优选的实施方案中,将含有热固性树脂的保护层施加至喷墨印刷的有色图像上,其中热固性树脂可以是有色的热固性树脂,以减少喷墨油墨的印刷量。

[0220] 制造装饰表面的方法优选包括至少在保护层中提供凹凸纹,更优选通过短周期压花印刷机。压花优选在将芯层、装饰层和保护层以及优选一个或多个平衡层压制在一起的同时进行。保护层中的凹凸纹优选对应于有色图像。

[0221] 优选地,凹凸纹包含相对于装饰面板的整体上表面压花大于0.5mm、或甚至大于1mm的深度的部分。压纹可以延伸到装饰层中。

[0222] 装饰面板的平衡层优选是平面的。然而,可以在(多个)平衡层中施加凹凸纹,以改进面板的胶粘和/或改进防滑性和/或改进(即消除)声音的产生或传播。

[0223] 应当清楚的是,使用超过一次压制处理对于制造装饰表面也是有利的。这种技术可用于制造任何面板,所述面板一方面包含基于热固性合成材料(可能是载体片材比如纸,和硬质颗粒)的耐磨保护层,且另一方面包含在耐磨保护层下方基于热固性合成材料的一

个或多个层。下方的层可以包含装饰层,比如提供有热固性树脂的喷墨印刷纸。作为芯层,这种面板可能主要包含密度超过 500kg/m^3 的板材料,比如MDF或HDF板材料。采用多次压制处理制造面板优选采用所谓的DPL面板(直接压力层压)来实施。在后者情况下,在第一压制处理过程中,至少将提供有热固性树脂的装饰层固化并附接到芯材料(优选MDF或HDF板材料)上,由此获得至少装饰层和板材料以及可能的在该板与装饰层相对一侧上的平衡层的整体。在第二压制处理过程中,将耐磨层固化并附接到所获得的整体上。

[0224] 在另一个实施方案中,制造装饰表面的方法使用根据本发明的喷墨印刷方法组合由US 2011008624 (FLOORING IND)公开的方法,其中保护层包含在紫外光或电子束的影响下硬化的物质。

[0225] 喷墨印刷设备

[0226] 一种或多种水性喷墨油墨可通过一个或多个喷射小液滴的印刷头,以受控的方式经喷嘴喷射到基材上,后者相对于印刷头移动。

[0227] 用于喷墨印刷系统的优选的印刷头是压电头。压电喷墨印刷是基于当电压施加于压电陶瓷换能器上时,压电陶瓷换能器的运动。施加的电压改变印刷头中压电陶瓷换能器的形状而创建空隙,然后其被油墨填充。当电压再次去除时,陶瓷膨胀至其原始形状,从印刷头喷射出油墨液滴。然而,根据本发明的喷墨印刷方法不限于压电喷墨印刷。可使用其它喷墨印刷头并包括各种类型,比如连续型。

[0228] 在多程喷墨印刷工艺中,喷墨印刷头以横向方向跨过移动的受墨表面而来回扫描。有时喷墨印刷头不在返程中印刷。双向印刷对获得大面积生产量是优选的。另一个优选的印刷方法是通过“单程印刷工艺”,其可通过使用覆盖受墨表面的整个宽度的页宽喷墨印刷头或多个交错喷墨印刷头进行。在单程印刷工艺中,喷墨印刷头通常保持静止,而基材表面在喷墨印刷头下传送。

[0229] 喷墨印刷设备中可以包括干燥器,用于去除至少部分的水性介质。合适的干燥器包括循环热空气的设备、烘箱和使用空气吸力的设备。

[0230] 优选的干燥设备使用碳红外辐射(CIR)来快速加热纸基材的外部。

[0231] 另一个优选的干燥器是发射近红外辐射的NIR源。NIR辐射能量迅速进入喷墨油墨层的深处,并将水和溶剂从整个层厚度中去除,而传统的红外和热空气能量主要是在表面被吸收,并缓慢地传导到油墨层中,这导致水和溶剂的去除通常比较缓慢。

[0232] 有效的红外辐射源优选具有 $0.8-1.5\mu\text{m}$ 的发射最大值。这样的红外辐射源有时被称为NIR干燥器。

[0233] 在优选的形式中,NIR辐射源是NIR LED的形式,它可以很容易地安装在多程喷墨印刷设备中多个喷墨印刷头的穿梭系统上。

[0234] 实施例

[0235] 材料

[0236] 除非另外指明,否则以下实施例中使用的所有材料都可容易地从标准来源获得,比如Aldrich Chemical Co. (Belgium) 和Acros (Belgium)。当使用时,水是软化水。

[0237] PB15:3是用于Hostaperm™ B4G-KR的缩写,其为来自CLARIANT的C.I. 颜料蓝15:3颜料。

[0238] PR254是C.I. 颜料红254的缩写,为此使用来自Ciba Specialty Chemicals的

Irgazin™ DPP红BTR。

[0239] PY150是用于Fanchon™黄150:B022的缩写,其为来自SUN CHEMICAL的C.I.颜料黄150。

[0240] PBL7是用于Printex™ 90的缩写,其为来自EVONIK的炭黑颜料。

[0241] ID-1是用于Edaplan™ 482的缩写,其为来自MUNZING的丙烯酸类聚合物分散剂,含有约6mol%的长脂肪族链(甲基)丙烯酸酯和羧酸基团。ID-1的酸值为175mg KOH/g。

[0242] ID-2是用于来自BASF的羧化丙烯酸酯-苯乙烯共聚物Joncryl™ 678的缩写。在实施例中,它被用作Joncryl™ 678的32%固体氨溶液,由BASF作为Joncryl™ 8078出售。ID-2的酸值为222mg KOH/g。

[0243] NID-1是一种用于丙烯酸嵌段共聚物分散剂的缩写,以固体表示,可作为Dispex™ Ultra PX 4575(40%水溶液)从BASF获得。NID-1的酸值为32mg KOH/g。

[0244] NID-2是一种用于丙烯酸嵌段共聚物分散剂的缩写,可作为Efka™ PX4701(以前为Efka™ 7701)从BASF获得。NID-2的酸值为40mg KOH/g。

[0245] PEG 200是来自CLARIANT的平均分子量200的聚乙二醇。

[0246] TEA是三乙醇胺。

[0247] Proxel是可从YDS CHEMICALS NV获得的用于Proxel™ K(1,2-苯并异噻唑啉-3-酮的5%水溶液)的缩写。

[0248] IJTP是可作为Technocell™ **IJ-Dekor®** Standard从FELIX SCHOELLER GROUP获得的喷墨装饰纸。

[0249] 测量方法

[0250] 1. 粘度

[0251] 使用Brookfield DV-II+粘度计在32℃下以1,000s⁻¹的剪切速率测量喷墨油墨的粘度。

[0252] 2. 粒度

[0253] 油墨样品用水稀释至颜料浓度为0.002wt%。基于动态光散射原理,用Nicom™ 30亚微米颗粒分析仪测定颜料颗粒的平均粒度。

[0254] 为了获得良好的喷墨特性(喷射和印刷品质),分散颗粒的平均粒度优选低于250nm。

[0255] 3. 油墨稳定性

[0256] 如果在60℃下热处理1周后,平均粒度增加不超过20%,则喷墨油墨被认为是稳定的颜料分散体。

[0257] 如果在60℃下热处理1周后,粘度增加不超过20%,则喷墨油墨被认为是稳定的颜料分散体。

[0258] 4. CIELAB参数

[0259] 用Gretag™ SPM50分光光度计在380直至730nm范围内以10nm步长测量样品的反射光谱。CIE L*a*b*坐标是在2°观察器和D50光源下确定的。色度C*根据以下公式计算:

[0260]
$$C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2}$$

[0261] 喷墨油墨色饱和度的有意义的改进是色度C*增加至少10%。

[0262] 5.光密度(OD)

[0263] 使用Gretag™ SPM50分光光度计测量光密度。

[0264] 喷墨油墨色饱和度的有意义的改进是光密度(Δ %)增加至少15%。

[0265] 实施例1

[0266] 该实施例说明了根据本发明的喷墨油墨的色饱和度和分散稳定性的改进。

[0267] 喷墨油墨的制备

[0268] 浓缩的水性颜料分散体通过使用Disperlux™混合机将根据表2的组合物混合30分钟而制得。

[0269] 表2

组分	浓度(wt%)
PY150	15.00
分散剂N°1	7.50
Proxel	0.02
水	补足至100.00wt%

[0271] 然后,浓缩的水性颜料分散体使用具有0.04mm钹稳定的锆珠YTZ™研磨介质的Dynomill™ KDL(从TOSOH Corp.获得)研磨。用研磨珠填充研磨机至其一半体积并以200mL/min的流速和15m/s的转速研磨分散体3小时。研磨后,使分散体与珠分开。浓缩的水性颜料分散体用作制备喷墨油墨的基础。

[0272] 对比喷墨油墨C-1至C-9和本发明喷墨油墨I-1至I-6通过混合浓缩的水性颜料分散体和如表3和表4所列的量的组分来制备。分散剂N°2的加入以溶液的形式进行,更特别地,ID-1作为50wt%水溶液,ID-2作为32wt%水溶液和NID-2作为30wt%水溶液加入。然后加入水直到总油墨组合物的90wt%。然后通过加入TEA(三乙醇胺)将喷墨油墨的pH调节至8.5,此后剩余的水将油墨组合物补足至100wt%。(rem.是剩余的缩写)。

[0273] 表3

以下的 wt%	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9
------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

[0275]

PY150	3,85	3,85	3,85	3,85	3,85	3,85	3,85	3,85	3,85
NID-1	1,93			1,93	1,93	1,93	1,93	1,93	1,93
ID-1		1,93						4,00	6,00
ID-2			1,93						
NID-2				1,00	2,00	4,00	6,00		
1,2-己二醇	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
甘油	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00
PEG200	13,00	13,00	13,00	13,00	13,00	13,00	13,00	13,00	13,00
Proxel	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
TEA	直到 pH=8.5	直到 pH=8.5	直到 pH=8.5	直到 pH=8.5	直到 pH=8.5	直到 pH=8.5	直到 pH=8.5	直到 pH=8.5	直到 pH=8.5
水	rem.	rem.	rem.	rem.	rem.	rem.	rem.	rem.	rem.
总计	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

[0276] 表4

[0277]

以下的wt%	I-1	I-2	I-3	I-4	I-5	I-6
PY150	3.85	3.85	3.85	3.85	3.85	3.85
NID-1	1.93	1.93	1.93	1.93	1.93	1.93
ID-1	0.20	0.50	0.80			
ID-2				0.20	0.50	0.80
NID-2						
1,2-己二醇	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50
甘油	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
PEG200	13.00	13.00	13.00	13.00	13.00	13.00
Proxel	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
TEA	直到 pH=8.5	直到 pH=8.5	直到 pH=8.5	直到 pH=8.5	直到 pH=8.5	直到 pH=8.5
水	剩余	剩余	剩余	剩余	剩余	剩余
总计	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

[0278] 评估和结果

[0279] 通过将粘度和平均粒度与在60℃下热处理1周后测量的粘度和平均粒度进行比较(Δ %),测试各喷墨油墨的油墨稳定性。

[0280] 用棒式涂布机将各喷墨油墨以6μm的湿层厚度涂布在IJTP纸上。涂布后,将油墨层

在60℃下干燥2分钟。测定每种喷墨油墨的CIELAB参数和光密度(OD)。计算每种油墨的色度C*。根据参考油墨C-1计算光密度的增加($\Delta\%$)。所有结果示于表5。

[0281] 表5

油墨	分散剂		比例 R	粘度		粒度		CIELAB				密度	
	N° 1	N° 2		mPa.s	$\Delta\%$	nm	$\Delta\%$	L*	a*	b*	C*	OD	$\Delta\%$
C-1	NID-1	---	n.a.	4.3	0	167	0	90.0	-3.3	64.0	64.1	0.84	参考
C-2	ID-1	---	n.a.	3.4	234	151	125	87.4	0.5	88.4	88.4	1.44	73
C-3	ID-2	---	n.a.	43.9	絮凝物	201	312	87.0	1.6	90.5	90.5	1.49	78
C-4	NID-1	NID-2	0	4.5	52	159	34	89.9	-3.2	60.6	60.7	0.78	0
C-5	NID-1	NID-2	0	5.1	14	161	11	89.7	-3.1	59.5	59.6	0.76	0
C-6	NID-1	NID-2	0	6.4	0	161	3	89.9	-3.1	58.8	58.9	0.75	0
C-7	NID-1	NID-2	0	8.0	0	165	2	89.8	-2.8	58.8	58.9	0.75	0
C-8	NID-1	ID-1	2.1	6.0	93	159	59	88.0	-1.8	73.9	73.9	1.06	26
C-9	NID-1	ID-1	3.1	7.2	119	161	75	88.9	-2.1	72.5	72.5	1.00	20
I-1	NID-1	ID-1	0.1	3.7	12	162	2	89.8	-3.2	70.8	70.9	0.96	15
I-2	NID-1	ID-1	0.3	3.8	1	158	10	89.4	-2.9	72.8	72.9	1.01	20
I-3	NID-1	ID-1	0.4	4.4	1	163	6	89.7	-3.0	74.3	74.4	1.03	23
I-4	NID-1	ID-2	0.1	4.0	0	160	6	90.2	-3.4	71.9	72.0	0.97	16
I-5	NID-1	ID-2	0.3	4.0	0	167	9	89.1	-2.2	81.1	81.1	1.19	43
I-6	NID-1	ID-2	0.4	4.3	15	166	17	88.8	-1.5	84.4	84.4	1.28	53

[0283] 从表5中,应当清楚的是,仅本发明的喷墨油墨I-1至I-6(阴离子聚合物分散剂ID与非离子聚合物分散剂NID的重量比R为0.2-1.5)表现出良好的分散稳定性和增加的光密度。仅具有一种分散剂的对比喷墨油墨C-1至C-3仅具有良好的分散稳定性或否则仅具有增加的光密度。具有两种非离子分散剂的对比喷墨油墨C-4至C-7没有表现出增加的光密度。

[0284] 实施例2

[0285] 该实施例说明了根据本发明的喷墨油墨用于制造装饰面板的用途。

[0286] 喷墨油墨的制备

[0287] 用PY150和分散剂NID0-1制备浓缩的颜料分散体,如上表2所示。

[0288] 对比喷墨油墨COMP-1和本发明喷墨油墨INV-1和INV-1通过混合浓缩的水性颜料分散体和如表6所列的量的组分来制备。分散剂N°2的加入以溶液的形式进行,更特别地,

ID-1作为50wt %水溶液而ID-2作为32wt %水溶液加入。然后加入水直到总油墨组合物的90wt %。然后通过加入TEA(三乙醇胺)将喷墨油墨的pH调节至8.5,此后剩余的水将油墨组合合物补足至100wt %。对于最佳喷射可靠性,期望在32℃下的粘度为约4.5mPa.s。选择PEG200的量以使喷墨油墨COMP-1、INV-1和INV-2的每一种达到这样的粘度。

[0289] 表6

[0290]	以下的wt%:	COMP-1	INV-1	INV-2
	PY150	3.85	3.85	3.85
	NID-1	1.93	1.93	1.93
	ID-1		2.00	
	ID-2			1.00
[0291]	1,2-己二醇	2.50	2.50	2.50
	甘油	20.00	20.00	20.00
	PEG200	13.00	10.00	11.00
	Proxel	0.20	0.20	0.20
	TEA	直到pH=8.5	直到pH=8.5	直到pH=8.5
	水	剩余	剩余	剩余
	总计	100.00	100.00	100.00

[0292] 评估和结果

[0293] 通过将粘度和平均粒度与在60℃下热处理1周后测量的粘度和平均粒度进行比较(Δ %),测试各喷墨油墨的油墨稳定性。

[0294] 用棒式涂布机将各喷墨油墨以6 μ m的湿层厚度涂布在IJTP纸上。涂布后,将油墨层在60℃下干燥2分钟。测定每种喷墨油墨的CIELAB参数和光密度(OD)。计算每种油墨的色度C*。根据参考油墨C-1计算光密度的增加(Δ %)。所有结果示于表7。

[0295] 表7

油墨	分散剂		比例 R	粘度		粒度		CIELAB				密度	
	N°1	N°2		mPa.s	Δ %	nm	Δ %	L*	a*	b*	C*	OD	Δ %
[0296] COMP-1	NID-1	---	n.a.	4.5	0	172	0	90.7	-3.5	63.9	64.0	0.81	参考
INV-1	NID-1	ID-1	1.0	4.6	0	179	0	89.6	-2.4	76.1	76.1	1.06	31%
INV-2	NID-1	ID-2	0.5	4.4	13	177	10	89.1	-1.9	83.3	83.3	1.25	54%

[0297] 本发明的喷墨油墨INV-1和INV-2都表现出色度C*和光密度的明显增加。选择喷墨油墨INV-1组成CRYK喷墨油墨套装用于制造装饰面板。印刷可靠性在工业环境中是最重要的。

[0298] CRYK喷墨油墨套装的制备

[0299] 浓缩颜料分散体CPK、CPC和CPR的制备

[0300] 浓缩的水性颜料分散体CPK、CPC和CPR以相同的方式通过用Disperlux™混合器将分别含有黑色、青色和红色颜料的根据表8的组成混合30分钟来制备。

[0301] 表8

组分的wt%	CPK (黑色)	CPC (青色)	CPR (红色)
PB7	15.00	---	---
PB15:3	---	15.00	---
PR154	---	---	25.00
ID-1	15.00	15.00	12.50
水	70.00	70.00	62.50

[0303] 然后,各浓缩的水性颜料分散体使用具有0.04mm钇稳定的锆珠YTZ™研磨介质的Dynomill™ KDL (从TOSOH Corp. 获得) 研磨。用研磨珠填充研磨机至其一半体积并以200mL/min的流速和15m/s的转速研磨分散体3小时。研磨后,使分散体与珠分开。所得浓缩的水性颜料分散体CPK、CPC和CPY分别用作制备黑色、青色和红色喷墨油墨的基础。

[0304] 青色、红色和黑色喷墨油墨的制备

[0305] 通过用基于油墨总重量以wt%表示的根据表9的其它油墨成分稀释相应的浓缩颜料分散体,以相同方式制备各喷墨油墨C、R和K。使用组分TEA以获得水性喷墨油墨的所需pH 8.5。加入水补足油墨至100.00wt%。

[0306] 表9

油墨成分的wt%	C	R	K
CPC	14.67	---	---
CPR	---	10.80	---
CPK	---	---	20.00
Proxel	0.20	0.20	0.20
1,2-己二醇	3.00	3.00	3.00
甘油	20.00	20.00	20.00
PEG200	14.00	13.50	12.50
水	60.00	60.00	60.00
三乙胺	至pH	至pH	至pH

	8.5	8.5	8.5
用水补充至	100.00	100.00	100.00

[0309] CRYK喷墨油墨套装通过将黄色喷墨油墨INV-1与喷墨油墨C、R和K组合而形成。

[0310] 装饰面板的制造

[0311] 通过在配备有来自FUJIFILM Dimatix的Samba™ G3L印刷头的定制多程喷墨印刷机中使用CRYK喷墨油墨套装,在32℃的印刷头温度下,在装饰纸IJTP上印刷装饰木材图案获得装饰层。喷射油墨的干重小于1.0g/m²。

[0312] 然后用含有60wt %的三聚氰胺-甲醛基树脂的水溶液浸渍印刷的装饰纸,并干燥至残余湿度为约8g/m²。发现均匀浸渍在工业制造可接受的时间范围内完成。如图1所示制造类似的组件,其中为了耐久性,将制备好的装饰纸插入MDF芯和含有刚玉的三聚氰胺-甲醛树脂浸渍纸的保护层之间。然后在60kg/cm²的压力下在195℃下热压该组件22秒。所获得的地板层压板表现出良好的图像品质和粘附品质。

[0313] 用棒式涂布机将喷墨油墨COMP-1和INV-1以6μm的湿层厚度涂布在IJTP纸上。涂布后,将油墨层在60℃下干燥2分钟。然后以与喷墨印刷图像相同的方式浸渍和热压两个涂布的样品。观察到在树脂浸渍和热压之后仍然存在INV-1相对于COMP-1的改进的色饱和度。

[0314] 附图标记列表

[0315] 表10

[0316]

1	装饰面板
2	保护层
3	最外部的油墨接收层
4	内部油墨接收层

[0317]

5	芯层
6	喷射并干燥的有色图像
7	平衡层
8	榫
9	槽

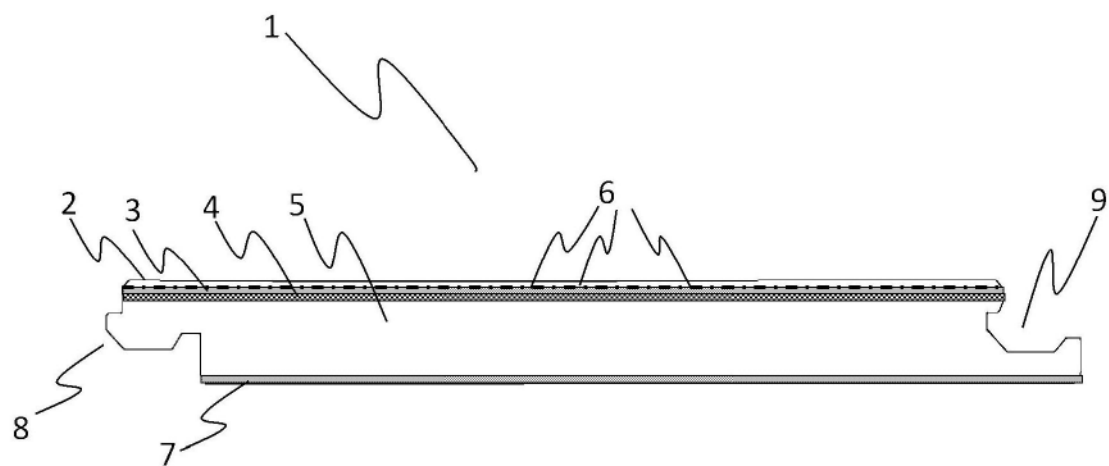


图1