

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380101396.9

[51] Int. Cl.

C08L 43/02 (2006.01)

C09D 11/00 (2006.01)

C09D 11/16 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 12 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 100575412C

[22] 申请日 2003.10.9

[21] 申请号 200380101396.9

[30] 优先权

[32] 2002.10.17 [33] EP [31] 02405888.5

[86] 国际申请 PCT/EP2003/011189 2003.10.9

[87] 国际公布 WO2004/035684 英 2004.4.29

[85] 进入国家阶段日期 2005.4.14

[73] 专利权人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 P·布亚德 W·西伯 S·拜里

[56] 参考文献

US5766335A 1998.1.16

CN1267689A 2000.9.27

审查员 鄢来艳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 庞立志

权利要求书 3 页 说明书 27 页

[54] 发明名称

按照喷墨印刷法印刷基材的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种用于喷墨印刷方法的水基墨水组合物，它含有 a) 平均颗粒直径至少 $2\mu\text{m}$ 的金属或非金属的无机片状微粒；b) 一种分散剂；和 c) 一种粘结剂。本发明的墨水组合物能得到具有金属外观的印刷品或具有按照视角改变颜色(“几何条件等色效果”)的印刷品。

1.一种用于喷墨印刷方法的水基墨水组合物，它含有：

A) 0.1 ~ 20 重量%的平均颗粒直径至少 $2\mu\text{m}$ 的金属或非金属的无机片状微粒，

其中片状微粒是含有(a1)和(a2)的颜料：

(a1)一种由透明的或金属性反射材料组成的芯，以及

(a2)至少一个涂层，该涂层由一种或多种硅氧化物组成 SiO_x 层，其中氧与硅的平均摩尔比是 0.03 至 < 0.95 ，

其中，所述颜料的平均直径为 $> 2\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ ，厚度为 20 nm- $1.5\mu\text{m}$ ，

或者其中该片状微粒是涂布 SiO_z 的片状铝粉，其平均直径为 $> 2\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ ，厚度为 30 nm- $0.5\mu\text{m}$ ，其中 $0.95 \leq z \leq 2.0$ ；

B) 0.1 ~ 20 重量%的聚合物酸，其起作分散剂和粘结剂两种作用。

2. 根据权利要求 1 所述的水基墨水组合物，其中该片状微粒是涂布 SiO_z 的片状铝粉，其中 $0.95 \leq z \leq 2.0$ 。

3. 根据权利要求 1 所述的水基墨水组合物，其中颜料具有下述层结构：

(a3) SiO_z ，

(a2)至少一个涂层，该涂层由一种或多种硅氧化物组成，其中氧与硅的平均摩尔比是 0.03 至 < 0.95 ，

(a1)由透明的或金属性反射材料组成的芯以及

(a2)至少一个涂层，该涂层由一种或多种硅氧化物组成，其中氧与硅的平均摩尔比是 0.03 至 < 0.95 ，

(a3) SiO_z ，或

(a4)由任何希望的固体材料组成的涂层，其组成不同于涂层(a3)的组成，

(a3) SiO_z ，

(a2)至少一个涂层，该涂层由一种或多种硅氧化物组成，其中氧与硅的平均摩尔比是 0.03 至 < 0.95 ，

(a1)由透明的或金属性反射材料组成的芯以及

(a2)至少一个涂层，该涂层由一种或多种硅氧化物组成，其中氧与硅的平均摩尔比是 0.03 至 < 0.95 ，

(a3) SiO_z ,

(a4)由任何希望的固体材料组成的涂层,其组成不同于涂层(a3)的组成。

4. 根据权利要求 3 所述的水基墨水组合物,其中有光泽的颜料具有下述层结构:

$\text{SiO}_x/\text{SiO}_z/\text{SiO}_x$ 、 $\text{SiO}_z/\text{SiO}_x/\text{SiO}_z/\text{SiO}_x/\text{SiO}_z$, $\text{SiO}_x/\text{Al}/\text{SiO}_x$ 、 $\text{SiO}_z/\text{SiO}_x/\text{Al}/\text{SiO}_x/\text{SiO}_z$, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_z/\text{SiO}_x/\text{SiO}_z/\text{SiO}_x/\text{SiO}_z/\text{TiO}_2$, 或 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_z/\text{SiO}_x/\text{Al}/\text{SiO}_x/\text{SiO}_z/\text{TiO}_2$, 其中 $0.03 \leq x < 0.95$ 和 $0.95 \leq z \leq 2.0$ 。

5. 根据权利要求 1 所述的水基墨水组合物,其中片状微粒是有光泽的颜料,该颜料含有:

(a) 由一种或多种硅氧化物 SiO_x 组成的芯,其中氧与硅的平均摩尔比是 0.03 至 <0.95 ,

(b) 任选地, SiO_z 层,其中 $0.95 \leq z \leq 2.0$,

(c) 任选地, D^M 层,它的透明度是 50-100%,在这些微粒最大可见光反射的波长处,复折射率 $\tilde{N}=n+ik$ 满足条件 $\sqrt{n^2+k^2} \geq 1.5$,这层由碳、有机化合物、金属、电介质或其混合物组成,并且该层或者是在这个芯的顶表面,或者,如果有 SiO_z 层,则用 SiO_z 层与该芯分开。

6. 根据权利要求 5 所述的水基墨水组合物,其中有光泽颜料具有下述层结构:

(b2) SiO_z 层,

(b1) SiO_x 芯,其中 $0.03 \leq x < 0.95$,

(b2) SiO_z 层,或

(b3) D^M 层,

(b2) SiO_z 层,

(b1) SiO_x 芯,其中 $0.03 \leq x < 0.95$,

(b2) SiO_z 层,

(b3) D^M 层。

7. 根据权利要求 6 所述的水基墨水组合物,其中用于 D^M 层的材料选自金属及其合金,无机或有机颜料或着色剂,石墨,金属氧化物或硫化物及其混合物。

8. 根据权利要求 3、5 和 6 中任一项所述的水基墨水组合物,其中 SiO_z 是 SiO_2 。

9. 根据权利要求4所述的水基墨水组合物, 其中 $1.40 \leq z \leq 2.0$ 。

10. 根据权利要求6所述的水基墨水组合物, 其中 D^M 层是 TiO_2 层。

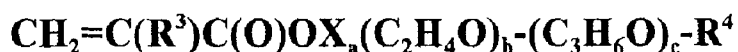
11. 根据权利要求7所述的水基墨水组合物, 其中金属为 Ag、Al、Au、Cu、Co、Cr、Fe、Ge、Mo、Nb、Ni、Si、Ti 或 V, 所述金属氧化物或硫化物为 MoS_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、SiO、 SnO_2 、 GeO_2 、ZnO、 Al_2O_3 、 V_2O_5 、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 $PbTiO_3$ 或 CuO。

12. 一种按照喷墨印刷方法印刷平面基材的方法, 该方法包括使用权利要求1-11中任一项权利要求所述水基墨水组合物印刷这种基材。

按照喷墨印刷法印刷基材的方法

本发明涉及一种按照喷墨印刷方法印刷基材的方法，所述基材例如是纸、塑料薄膜或纺织纤维材料，本发明还涉及按照这种方法使用的墨水组合物。

US-B-6433117 涉及含有共聚物分散剂的水性喷墨墨水，该分散剂含有至少一种具有下述通式的聚合单体：



式中 $a=0$ 或 1 ；当 $a=1$ 时， X 是 $1\sim 9$ 个碳原子的二价烷基、芳基或烷芳基连接基团； b 和 c 独立地选自 $0\sim 100$ ，其条件是 b 和 c 不同时是 0 ； R^3 是 H 或 CH_3 ；而 R^4 优选地是 PO_3H_2 。

DE-A-19727767 涉及辐射固化喷墨墨水，这种墨水含有至少一种细-粒状的有机或无机颜料。提及干涉色颜料作为无机颜料实例。优选地 95% ，特别优选地 99% 颜料的粒度 $\leq 1\mu\text{m}$ 。

尽管有机颜料在对光的不褪色性方面优于染料，但在水基墨水组合物中的分散性与从其中除去非-分散性附聚物方面出现问题。

现在令人惊奇地发现，平均颗粒直径 $> 2\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ ，特别地 $3\sim 15\mu\text{m}$ 金属或非金属的无机片状微粒可以很容易地分散在水基墨水组合物中，这些微粒若已沉降可以例如通过摇动很容易使其分散。

本发明因此涉及一种水基墨水组合物，它含有：

- A) 平均颗粒直径至少 $2\mu\text{m}$ 的金属或非金属的无机片状微粒；
- B) 一种分散剂；和
- C) 一种粘结剂，

本发明还涉及一种按照喷墨印刷方法的印刷基材方法，该方法包括使用上述的水基墨水组合物印刷这种基材。

金属或非金属的无机片状微粒或颜料是效果颜料(effect pigment)，(尤其是金属效果颜料或干涉色颜料)，即除赋予涂布介质颜色外，还赋予附加性能的颜料，例如与角相关的颜色(几何条件等色)、光泽(非表面光泽度)或质地。关于金属效果颜料，在合理取向的颜色微粒附近出现有基本取向的反射光。在干涉色颜料的情况下，赋予颜色的效果是由于光在薄的高折射层中的干涉现象。

采用电子显微镜测定平均颗粒直径。使用(试验)筛分机,例如使用 PRO 型 "Analysette 3" 振动筛分机(Fritsch),该筛分机使用根据 ISO 3310-3 的 $\varnothing 100$ 微精度筛,其筛眼尺寸 $5\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $15\mu\text{m}$ 和 $20\mu\text{m}$,也可以根据本发明调节片状微粒的平均颗粒直径或粒度。为此目的,在该试验筛分机中安装了两个筛,一个在另一个上面,其安装方式使筛眼尺寸按照向下方向降低。这意味着这种材料按照这种排列通过上面筛而落到下一个筛中。因此,许多微粒都留在各个筛中。这些微粒的粒度可用上面筛 ($10\mu\text{m}$ 、 $15\mu\text{m}$ 或 $20\mu\text{m}$, 优选地 $15\mu\text{m}$ 或 $20\mu\text{m}$) 和接受筛 ($5\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 或 $15\mu\text{m}$, 优选地 $5\mu\text{m}$ 或 $10\mu\text{m}$) 的筛眼尺寸表征。

本发明的优选具体实施方案使用一种水基墨水组合物,其中片状金属粉,特别片状银粉和片状铝粉都用作片晶-形微粒。这样一些片状金属粉,特别是片状银粉可以用于生产导电墨水。

术语 " SiO_z ", 其中 $0.95 \leq z \leq 2.0$ " 系指在硅氧化物层平均值附近氧与硅的摩尔比是 0.95-2.0。可以采用 ESCA(化学分析电子显微镜)测定硅氧化物层的组成。

术语 " SiO_x ", 其中 $0.03 \leq x < 0.95$ " 系指在硅氧化物层平均值附近氧与硅的摩尔比是 0.03-0.95。可以采用 ESCA(化学分析电子显微镜)测定硅氧化物层的组成。

根据本发明,术语 "铝" 包括铝和铝合金。例如 G. Wassermann 在《Ullmanns Enzyklopädie der Industriellen Chemie》, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, Band 7, S.281-292 中已描述过铝合金。特别合适的是 WO 00/12634 第 10-12 页描述的耐腐蚀的铝合金,除铝外,它还含有硅、镁、锰、铜、锌、镍、砷、铅、铋、锡、镉、铟、钛、铬和/或铁,其量小于 20 重量%,优选地小于 10 重量%。

优选地采用一种方法(例如参见 WO 00/18978、WO 02/090613、WO 03/90613、US-B-6270840、US-A-4321087)可以得到片状铝粉,该方法包括下述步骤:

- a) 将分离剂蒸汽-沉积到(可移动)载体上,形成分离剂层,
- b) 往该分离剂层上蒸汽沉积铝层,
- c) 使该分离剂层溶解在溶剂中,以及
- d) 从该溶剂中分离片状铝粉。

前面提到的方法可获得片状铝粉, 这些片状铝粉具有高度平面平行性和确定的厚度, 其范围是平均厚度的 $\pm 10\%$, 优选地 $\pm 5\%$ 。

这些片状铝粉的平均直径是至少 $2\mu\text{m}$, 特别地 $> 2\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$, 更特别地 $3\text{-}15\mu\text{m}$, 非常优选地 $5\text{-}15\mu\text{m}$ 。这些片状铝粉厚度一般地是 $10\text{-}150\text{nm}$, 特别地 $10\text{-}100\text{nm}$, 而更特别地 $30\text{-}60\text{nm}$ 。

为了能在水基喷墨组合物中使用这些铝颜料, 这些颜料需要保护防止水的腐蚀。根据 R. Besold, Aluminiumpigmente für wässrige Beschichtungen-Widerspruch oder Wirklichkeit ?, Farbe + Lack 97 (1991)311-314, 人们知道许多稳定铝颜料的方法, 这些方法可以分成两组:

- 颜料表面吸附腐蚀抑制剂

- 磷酸酯: DE-A-3020073、EP-A-170474、EP-A-133644、US-A-4565716、US-A-4808231,

- 磷酸盐和亚磷酸盐:US-A-4565716、US-A-4808231、EP-A-240367,

- 砷酸盐: EP-A-305560、EP-A-104075,

- 铬酸盐:US-A-2904523、US-A-4693754、EP-A-259592,

- 二聚酸:DE-A-3002175, 以及

- 使用连续无机保护层的包囊涂封颜料,

- SiO_2 : US-A-2885366、US-A-3954496,

- Fe_2O_3 :DE-A-3003352,

- TiO_2 :DE-A-3813335,

或使用有机保护层的包囊涂封颜料

- DE-A-3630356、DE-A-3147177、EP-A-477433, 特别地用磷酸改性的树脂: EP-A-170474、CA-A-1273733、AT-A-372696、DE-A-3807588、EP-A-319971。

为了生产无这层(多层)薄膜的铝颜料, 使用溶剂将所有分离剂层中的第一层溶解掉, 从这种基材上剥离这种薄膜, 得到的薄膜碎片, 如果适当, 可在洗涤和过滤后进行粉碎。这些薄膜碎片与颜料胶料可采用超声波或采用有高速搅拌器的机械设备在液体介质中进行研细, 或这些碎片在干燥后有旋转分级机的空气喷射磨机中进行研细。取决于颜料是用液体介质研磨还是干研磨, 得到粒度 $5\text{-}60\mu\text{m}$, 优选地

12-36 μm 的铝颜料游离金属表面,可在研磨步骤中用钝化保护层覆盖,或者接着其步骤之后采用上述其中一种方法进行覆盖(参见 EP-A-826745)。

本发明的另一个优选具体实施方案使用一种水基墨水组合物,其中使用的这些片状微粒是 SiO_2 -, 特别地涂布 SiO_2 -的片状铝粉。

SiO_2 -, 特别地涂布 SiO_2 -的片状铝粉一般是微粒,其平均直径至少 2 μm ,特别地 >2 μm 至 20 μm ,更特别地 3-15 μm ,非常优选地 5-15 μm 。这种颜料的厚度一般是 30 nm-0.5 μm ,特别地 30-500nm,更特别地 40-300 nm,这些微粒有铝芯,它有两个基本平行面,面间距是该芯的最短轴,这些微粒还有涂布到这些平行面上或涂布到整个表面上的 SiO_2 层,任选地还有其它的层。这些其它的层可以贴合到这些平行面上或贴合到整个表面上。这个铝层厚度一般地是 10nm-150nm,特别地 10nm-100nm,更特别地 30-60nm。这个 SiO_2 层厚度一般是 10nm-175nm,特别地 15nm-100 nm,更特别地 15-80nm。

在一个特别优选的具体实施方案中,本发明涉及片状的铝微粒,它包括:

铝层,它有顶表面、底面和至少一个侧面,其铝层厚度 30nm-60nm,特别地 30-50nm;以及在每个顶表面和底面上而不是在至少一个侧面上的 SiO_2 层,其中 $0.95 \leq z \leq 2.0$,特别地 $1.1 \leq z \leq 2.0$,更特别地 $1.4 \leq z \leq 2.0$,非常优选地 $z=2$,其 SiO_2 层厚度 15-80 nm,特别地 10-25 nm。这些片状铝粉的平均直径至少 2 μm ,特别地 >2 μm 至 20 μm ,更特别地 3-15 μm ,而非常优选地 5-15 μm 。

本发明片状铝粉的形状不是唯一的。然而,为了简便起见,这些片状粉末系指具有一个"直径"。片状铝粉具有高度平面平行性和确定的厚度,其范围是平均厚度的 $\pm 30\%$,特别地 $\pm 10\%$ 。片状铝粉的厚度是 60-220nm,特别地 50-100nm。现在,优选的是这些片状粉末直径优选范围 >2 μm 至 20 μm ,更优选范围约 3-15 μm 。因此,本发明的这些片状粉末纵横比是在优选范围约 9-335,更优选范围约 30-300 内。

采用湿-化学法,例如在 DE-A-19501307、US-B-5763086、DE-A-4405492(实施例 1,四乙氧基硅烷)、DE-A-4437752(CVD 法、有机硅化合物气相分解)、DE-C-4414079 (CVD 法、含有氮而不含有任何链烷酸基的硅化合物分解,特别地 3-氨基丙基三乙氧基硅烷分解)、US-

A-2885366(水玻璃溶液)中描述的方法, 将 SiO_2 层贴合到这些片状铝粉上, 这些片状铝粉整个表面覆盖了 SiO_2 层。

优选地, 采用一种方法(例如参见 US-B-6270840、WO 00/18978、WO 02/090613、WO 03/90613)得到用涂布 SiO_z ($0.95 \leq z \leq 2.0$) 的片状铝粉, 该方法包括下述步骤:

- a) 将分离剂蒸汽沉积到(可移动)载体上, 得到分离剂层,
- b) 在该分离剂层上蒸汽沉积 SiO_y 层($0.95 \leq y \leq 1.80$),
- c) 在步骤 b) 中得到的 SiO_y 层上蒸汽沉积铝层,
- d) 在步骤 c) 得到的铝层上蒸汽沉积 SiO_y 层($0.95 \leq y \leq 1.80$, 特别地 $1.00 \leq y \leq 1.80$, 更特别地 $1.10 \leq y \leq 1.50$),
- e) 将该分离剂层溶解在溶剂中, 以及
- f) 从该溶剂分离 SiO_y 涂布的片状铝粉。

前面提到的方法可获得 SiO_y 涂布的片状铝粉, 它们具有高度平面平行性和确定的厚度, 其范围是平均厚度的 $\pm 10\%$, 优选地 $\pm 5\%$ 。

这些薄膜碎片与颜料胶料例如可采用超声波或采用有高速搅拌器的机械设备在液体介质中进行研细, 或这些碎片在干燥后在有旋转分级机的空气喷射磨机中进行研细。取决于颜料是用液体介质研磨还是干研磨, 可在研磨步骤中进行铝颜料游离金属表面钝化处理, 或者接着其步骤之后采用上述其中一种方法进行处理。

本发明优选的其它干涉色颜料可以采用与上述类似的方法制备得到, 这些干涉色颜料具有下述层结构: 半不透明的薄金属层(铬、镍)/电介质层(SiO_2 、 MgF_2 、 Al_2O_3)/反射金属层(铝)/电介质层/半不透明的薄金属层, 特别地铬/ SiO_2 /铝/ SiO_2 /铬和铬/ MgF_2 /铝/ MgF_2 /铬(US-A-5059245);

$\text{TM}'\text{TMTM}'\text{T}$ 或 $\text{TM}'\text{TM}'\text{T}$, 其中 M' 是半透明金属层, 特别地铝或铝-基金属层, T 是低折射率的透明电介质, 而 M 是高折射率的不透明铝或铝-基层, 特别地 $\text{SiO}_2/\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{Al}/\text{SiO}_2$ 和 $\text{SiO}_2/\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{Al}/\text{SiO}_2$ (US-A-3438796)。

本发明还涉及一种水基墨水组合物, 其中使用的颜料是在 EP-B-803549 和 PCT/EP03/09296 中描述的那些颜料。

即在该墨水组合物中使用颜料, 它们含有

(a1) 一种由基本透明的或金属性反射材料组成的芯, 以及

(a2)至少一个涂层,该涂层基本上由一种或多种硅氧化物组成,其中氧与硅的平均摩尔比是 0.03 至 < 0.95。(a2)层也可以表示如下: SiO_x , 其中 $0.03 \leq x < 0.95$, 特别地 $0.05 \leq x \leq 0.50$, 非常特别地 $0.10 \leq x \leq 0.30$ 。

优选使用具有下述层结构的颜料:

(a3) SiO_x , 特别地 SiO_2 ,

(a2) SiO_x , 其中 $0.03 \leq x < 0.95$, 特别地 $0.05 \leq x \leq 0.50$, 非常特别地 $0.10 \leq x \leq 0.30$,

(a1)由基本上透明的或金属性反射材料组成的芯,以及

(a2) SiO_x , 其中 $0.03 \leq x < 0.95$, 特别地 $0.05 \leq x \leq 0.50$, 非常特别地 $0.10 \leq x \leq 0.30$,

(a3) SiO_x , 特别地 SiO_2 ,

或

(a4)由任何希望的固体材料组成的涂层,其组成不同于涂层(a3)的组成,

(a3) SiO_x , 特别地 SiO_2 ,

(a2) SiO_x , 其中 $0.03 \leq x < 0.95$, 特别地 $0.05 \leq x \leq 0.50$, 非常特别地 $0.10 \leq x \leq 0.30$,

(a1)由基本上透明的或金属性反射材料组成的芯以及

(a2) SiO_x , 其中 $0.03 \leq x < 0.95$, 特别地 $0.05 \leq x \leq 0.50$, 非常特别地 $0.10 \leq x \leq 0.30$,

(a3) SiO_x , 特别地 SiO_2 ,

(a4)由任何希望的固体材料组成的涂层,其组成不同于涂层(a3)的组成。

该芯由金属性反射材料组成时,这种材料优选地选自 Ag、Al、Au、Cu、Cr、Ge、Mo、Ni、Si、Ti、Zn 及其合金、石墨、 Fe_2O_3 和 MoS_2 。特别优选的是 Al。

该芯由透明材料组成时,这种材料优选地选自云母、 SiO_2 , 其中 $1.10 \leq y \leq 2.0$, 特别地 $1.40 \leq y \leq 2.0$, SiO_2 和 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 混合物。特别优选的是二氧化硅。

涂层(a4)的材料优选地是具有“高”折射率的电介质,即折射率大于约 1.65,优选地大于约 2.0,非常优选地大于约 2.2,它涂布到整个

硅/硅氧化物基材表面上。这样一种电介质材料实例是硫化锌(ZnS)、氧化锌(ZnO)、氧化锆(ZrO_2)、二氧化钛(TiO_2)、碳、氧化铟(In_2O_3)、氧化锡铟(ITO)、五氧化二钽(Ta_2O_5)、氧化铬(Cr_2O_3)、氧化铈(CeO_2)、氧化钇(Y_2O_3)、氧化铕(Eu_2O_3)、氧化铁,例如铁(II)/铁(III)氧化物(Fe_3O_4)和氧化铁(III) (Fe_2O_3)、氮化铪(HfN)、碳化铪(HfC)、氧化铪(HfO_2)、氧化镧(La_2O_3)、氧化镁(MgO)、氧化钕(Nd_2O_3)、氧化镨(Pr_6O_{11})、氧化钐(Sm_2O_3)、三氧化二锑(Sb_2O_3)、一氧化硅(SiO)、三氧化二硒(Se_2O_3)、氧化锡(SnO_2)、三氧化钨(WO_3)或其组合。这种电介质优选地是金属氧化物,这种金属氧化物可能是单一氧化物或氧化物混合物,它们有或没有吸收性能,例如 TiO_2 、 ZrO_2 、SiO、 SiO_2 、 SnO_2 、 GeO_2 、ZnO、 Al_2O_3 、 V_2O_5 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 Cr_2O_3 、 PbTiO_3 或 CuO,或其混合物,其中 TiO_2 和 ZrO_2 是特别优选的。

在涂层(a4)顶表面,特别地在 TiO_2 层上,涂布低折射率金属氧化物,例如 SiO_2 、 Al_2O_3 、 AlOOH 、 B_2O_3 或其混合物,优选地 SiO_2 上,可能得到一些颜色较浓,也比较透明的颜料(WO 93/08237)。

为了对气候和光稳定的目的,可以采用本身已知的方式涂布附加涂料。

优选地采用湿化学法涂布金属氧化物层,其中可能使用为制备珍珠光泽颜料而研制的湿化学涂布技术;这种技术例如在 DE-A-1467468、DE-A-1959988、DE-A-2009566、DE-A-2214545、DE-A-2215191、DE-A-2244298、DE-A-2313331、DE-A-2522572、DE-A-3137808、DE-A-3137809、DE-A-3151343、DE-A-3151354、DE-A-3151355、DE-A-3211602 和 DE-A-3235017、DE-A-1959988、WO 93/08237 和 WO 98/53001 中,或在其它专利文件和其它出版物已描述过。

为了涂布,这些基质微粒悬浮于水中,并在适合于水解的 pH 条件下加入一种或多种可水解的金属盐,其 pH 选择使得这些金属氧化物和/或金属氧化物水合物直接沉淀在这些微粒上,没有任何二次沉淀的情况发生。通常同时计量加入的碱或强碱使 pH 保持不变。这些颜料相继分离后洗涤,再干燥,如果希望的话,煅烧,其煅烧温度可根据特定的涂料进行优化。如果希望,涂布单一涂料后,可以分离颜料,干燥,如果希望的话,煅烧,然后制成悬浮液,再采用沉淀法涂布另

一层(参见 US-A-6132873)。

在一个特别优选的具体实施方案中, 这种颜料具有下述层结构:
 $\text{SiO}_x/\text{SiO}_z/\text{SiO}_x$ 、 $\text{SiO}_z/\text{SiO}_x/\text{SiO}_z/\text{SiO}_x/\text{SiO}_z$, 特别地
 $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_z/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_x/\text{Al}/\text{SiO}_x$ 、 $\text{SiO}_z/\text{SiO}_x/\text{Al}/\text{SiO}_x/\text{SiO}_z$, 特
 别地 $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{Al}/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_z/\text{SiO}_x/\text{SiO}_z/\text{SiO}_x/\text{SiO}_z/\text{TiO}_2$, 特
 别地 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_z/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 或
 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_z/\text{SiO}_x/\text{Al}/\text{SiO}_x/\text{SiO}_z/\text{TiO}_2$, 特别地
 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{Al}/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, 其中 $0.03 \leq x < 0.95$, 特别地 $0.05 \leq x \leq 0.50$, 和 $0.95 \leq z \leq 2.0$, 特别地 $1.10 \leq z \leq 2.0$ 。

在例如 DE-C-4342574 和 US 6202591 描述的蒸发器中, 在高真空下, 优选地将化学计算量的硅和石英(SiO_2)细粉混合物加热到 1300°C 可以优选地得到 SiO_z 层。该反应产物是一氧化硅气体, 它在真空下直接送到通过载体, 在这里它冷凝成 SiO_y , 其中 $1 \leq y \leq 1.8$, 特别地 $1.1 \leq y \leq 1.5$ 。除在超高真空下外, 在几 10^{-2}Pa 的工业真空下蒸发的 SiO 总是冷凝成 SiO_y , 因为高真空装置因从其表面放出气体而总是含有微量水蒸汽, 其水蒸汽在蒸发温度下与容易反应的 SiO 进行反应。这个 SiO_y 层可以通过氧化性热处理而转化成 SiO_2 层。为此目的而为人们所知的方法都可利用。让空气或其它含氧气体在温度高于 200°C , 优选地高于 400°C , 特别地 $500-1000^\circ\text{C}$ 下, 通过呈松散材料形式或在流化床中的这些平面-平行体几小时。

如果在工业真空几 10^{-2}Pa 下, 则蒸去 Si 而不是蒸去 SiO , 得到了氧含量低于等摩尔的硅氧化物, 即 SiO_x , 其中 $0.03 \leq x < 0.95$, 特别地 $0.05 \leq x \leq 0.5$, 更特别地 $0.1 \leq x \leq 0.3$, 它们对氧化作用具有令人惊奇高的稳定性, 还具有高的折射率, 甚至在薄层中也如此。这些 SiO_x 层有自然的氧化物膜, 其厚度范围约 2 nm 。在氧气存在下从 150°C 加热到 500°C , 优选地从 175°C 加热到 300°C , 出乎意料地生成非常薄的, 例如厚度约 20nm 的表面二氧化硅层, 这是一种生产具有层顺序 $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_z/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$, 其中 $1.0 \leq z \leq 2.0$, 特别地 $1.1 \leq z \leq 2.0$ 的非常方便的方法。如果希望二氧化硅层较厚, 采用蒸汽沉积 SiO_y , 再进行氧化性加热处理就可以如上所述非常方便地生产出它们。

EP-B-803549 和 PCT/EP 03/09296 中描述的本发明使用的颜料一般地是平均直径至少 $2\mu\text{m}$, 特别地 $>2\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$, 更特别地 $3-15\mu\text{m}$

的微粒。这种颜料的厚度一般地是 20nm-1.5 μ m, 优选地 200-500nm, 这些微粒有芯, 优选地 SiO₂ 或铝芯, 有两个基本平行的面, 面间距是该芯的最短轴, 还有涂布到这些平行面上的 SiO_x 层, 以及任选地其它的层。这些其它的层可以贴合到这些平行面上或整个表面上。

根据 EP-B-803549 和 PCT/EP03/09296 描述的方法制备这些颜料。采用常规方法, 例如超声波, 使用高速搅拌器的研磨、空气分离、筛分等, 进行这些颜料的粉碎和分级。

这些 SiO_x 层的厚度一般地是 5-200nm, 优选地 5-100nm。这些 SiO₂ 层的厚度一般地是 1-500 nm, 优选地 100- 350nm。

层(a4), 特别地 TiO₂ 层的厚度一般地是 1-200 nm, 优选地 10-150nm。

在墨水组合物使用 EP-B-803549 和 PCT/EP 03/09296 描述的颜料时, 有可能得到具有金属外观或具有随观察角度而改变颜色("几何条件等色效果")的墨水组合物。

优选地, 这些 SiO_x 层, SiO₂ 层和层(a4)以镜像方式与这种芯、Al 或 SiO₂ 排列在一起, 在每种情况下都有同样的层厚度。在本发明的另外排列方式中, 在支持层两侧可以有具有不同层厚度的金属氧化物。

本发明还涉及一种水基墨水组合物, 其中使用的这些颜料是 PCT/EP 03/02196 描述的那些颜色。即在该组合物中使用了如下组成的颜料, 它含有:

(a)基本上由一种或多种硅氧化物(SiO_x)组成的芯, 其中氧与硅的平均摩尔比是 0.03 至 <0.95,

(b)任选地, SiO_z 层, 其中 $0.95 \leq z \leq 2.0$, 特别地 $1.1 \leq z \leq 2.0$, 更特别地 $1.4 \leq z \leq 2.0$, 特别地 SiO₂ 层,

(c)任选地, D^M 层, 它的透明度是 50-100%, 在这些微粒最大可见光反射波长处, 复折射率 $\tilde{N}=n+ik$ 满足条件 $\sqrt{n^2+k^2} \geq 1.5$, 这层基本上由碳、有机化合物、金属、电介质或其混合物组成, 并且是在这个芯的顶表面或, 如果有 SiO₂ 层, 则用 SiO₂ 层与该芯分开。

在那个具体实施方案中, 本发明涉及一种颜料, 它的微粒平均直径是至少 2 μ m, 特别地 >2 μ m 至 20 μ m, 更特别地 3-15 μ m。这些颜料厚度一般地是 20nm 至 1.5 μ m, 优选地 200-500 nm, 这些微粒有芯 SiO_x, 该芯有两个基本平行面, 面间距是该芯的最短轴, 任选地还有

SiO₂层和/或 D^M层，它们可贴合到这些平行面上或贴合到整个表面上，其中：

-芯 SiO_x 的厚度是 20-350nm, $0.03 \leq x < 0.95$;

-SiO₂层，它贴合到该芯上，其厚度 2nm-500nm; 以及

D^M层，它的透明度是 50-100%，在这些微粒最大可见光反射的波长处，复折射率 $\tilde{N}=n+ik$ 满足条件 $\sqrt{n^2+k^2} > 1.5$ ，这层厚度是 5nm-300nm。

例如采用椭圆偏光法(R. M. A. Azzam & N. M. Bashera, 《椭圆偏光法和偏振光》(Ellipsometry and Polarized Light), North Holland, New Amsterdam 1997)可以测定复折射率 $\tilde{N}$ (《CRC 化学与物理手册》(CRC Handbook of Chemistry and Physics), 第 82 版, 第 12-133 页)。SiO₂ 和/或 D^M 层在它们的化学组成和化学计算量与它们的厚度方面优选地对称地排列在这些芯周围，具有与最大直径平面平行的对称面。除了任选的 SiO₂ 和/或 D^M 层外，也可能有希望的任何其它层。优选地，本发明的组合物含有一些有至少一层 SiO₂ 或 D^M 的微粒，特别地一些有至少一层 SiO₂ 的微粒，特别地还含有一些有一层 SiO₂ 和一层 D^M 的微粒。因此，更特别优选的是有下述层顺序的微粒：

SiO₂/SiO_x/SiO₂，特别地 SiO₂/SiO_x/SiO₂ 和 D^M/SiO₂/SiO_x/SiO₂/D^M，特别地 D^M/SiO₂/SiO_x/SiO₂/D^M。

这种芯中的硅一般地每 100 原子%硅键合 3-95 原子%氧，特别地 5-50 原子%氧，更特别地 10-30 原子%氧。SiO₂ 层厚度至少等于自然氧化物层约 2nm 厚度，优选地是 10-350nm 厚。D^M 层厚度特别地是 20-200nm，更特别地 30-100nm。

在本发明优选的水基墨水组合物中，用于 D^M 层的材料选自金属，例如 Ag、Al、Au、Cu、Co、Cr、Fe、Ge、Mo、Nb、Ni、Si、Ti、V 及其合金，无机或有机颜料或着色剂，石墨和类似于石墨的化合物，金属氧化物或硫化物，例如 MoS₂、TiO₂、ZrO₂、SiO、SnO₂、GeO₂、ZnO、Al₂O₃、V₂O₅、Fe₂O₃、Cr₂O₃、PbTiO₃ 或 CuO 及其混合物。

D^M 层的有用材料包括例如金属，像 Ag、Al、Au、Cu、Co、Cr、Fe、Ge、Mo、Nb、Ni、Si、Ti、V 及其合金，无机或有机颜料或着色剂，石墨和如 EP-A-982 376 中描述的与石墨类似的化合物，金属氧化物，像 MoS₂、TiO₂、ZrO₂、SiO、SnO₂、GeO₂、ZnO、Al₂O₃、

V_2O_5 、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 $PbTiO_3$ 或 CuO 及其混合物。但是， D^M 层也可以例如由许多电介质材料中的任何一种材料组成，根据通常的定义，它们的比电阻系数是至少 $10^{10}\Omega\cdot cm$ ，它们同样是本技术领域的技术人员非常熟知的。 D^M 层的透明度有利地是至少 50 %，相应于反射率至多 50 %。使用一种金属，本技术领域的技术人员应知道如何通过适

当的薄层，例如直到约 3nmAl 或 Au，或直到约 10nmCo 或 Cu 达到这个反射率。在无色或有色电介质的情况下，更大的厚度是可能的。

小于等摩尔氧含量的硅氧化物(SiO_x ，其中 $0.03 \leq x < 0.95$ ，特别地 $0.03 \leq x \leq 0.5$ ，更特别地 $0.1 \leq x \leq 0.3$)对氧化作用具有令人惊奇高的稳定性，还具有高折射率，甚至在薄层时也如此。在 150-500℃，优选地 200-300℃，在氧存在下水解或加热出乎意料地得到非常薄的，例如约 20nm 厚的表面二氧化硅层，这是一种非常方便生产具有层顺序 $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ 结构的方法。如果希望二氧化硅层较厚，类似于 WO 00/43565 的第二个实施例的方法，通过蒸汽沉积一氧化硅，接着热处理可以很方便地生产出其二氧化硅层。这里有利的是，该硅氧化物层是在一氧化硅下面，并且其小于等摩尔氧含量仍未改变。接着可把另外的层贴合到具有层顺序 $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ 的结构上，例如以便得到 $\text{D}^M/\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2/\text{D}^M$ ，它可以特别方便地采用湿化学法将 D^M 层贴合到具有层顺序 $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ 的结构上得到。

对于蒸汽-沉积这种芯，有利地使用不需要高纯度的金属硅。即可以有一些杂质，例如主族 13、14 和 15 元素和/或过渡元素，例如 Fe、Al、Ge、Sn 和/或 Sb。

例如可以类似的方式采用蒸汽沉积方法生产 SiO_2 或 D^M 层，在这种情况下-对于对称结构-开始往芯上蒸汽沉积 D^M 或 SiO_2 层，然后蒸汽沉积其它的 SiO_2 或 D^M 层。希望 SiO_2 或 D^M 层两者时，其方法例如如本文前面所描述的。

根据那个具体实施方案，具有下述层结构的颜料是特别优选的：

- (b2) SiO_2 层，特别地 SiO_2 层，
- (b1) SiO_x 芯，其中 $0.03 \leq x < 0.95$ ，
- (b2) SiO_2 层，特别地 SiO_2 层，或
- (b3) D^M 层，特别地 TiO_2 ，
- (b2) SiO_2 层，特别地 SiO_2 层，
- (b1) SiO_x 芯，其中 $0.03 \leq x < 0.95$ ，
- (b2) SiO_2 层，特别地 SiO_2 层，
- (b3) D^M 层，特别地 TiO_2 。

D^M 层的材料一般选自金属，例如 Ag、Al、Au、Cu、Co、Cr、Fe、Ge、Mo、Nb、Ni、Si、Ti、V 及其合金，无机或有机颜料或着色剂，

石墨,与石墨类似的化合物,金属氧化物,例如 MoS_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SiO 、 SnO_2 、 GeO_2 、 ZnO 、 Al_2O_3 、 V_2O_5 、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 PbTiO_3 或 CuO 及其混合物。 D^{M} 层优选地由 TiO_2 组成。

在高价值的应用中,例如汽车末道漆,例如有可能通过厚 2-250nm(优选地 10-100nm 厚)的 $n_{\text{D}} \leq 1.6$ 无机电介质(例如 SiO_2 、 $\text{SiO}(\text{OH})_2$ 等)附加保护层提高耐候性。

本发明的片状微粒是已知的,或可以采用类似于已知方法进行制备: DE-A-19844357、EP-A-990715、US-B-5135812、US-B-6270840、WO 93/08237、WO 00/18978、WO 01/57287、EP-A-803549、PCT/EP 03/02196 和 PCT/EP 03/09296。

可以使用片状微粒本身,或它们与有机和无机颜料和着色剂结合使用。例如使用具有结构 $\text{SiO}_x(45\text{nm})/\text{SiO}_z(240\text{nm})/\text{SiO}_x(45\text{nm})$ ($x=0.3 \pm 10\%$) ($z=1 \pm 10\%$) 的片状粉末和黑色着色剂,例如 IRGASPERSE®Black R-W(Ciba Spezialitätenchemie AG)生产一种墨水组合物时,然后,如果这种墨水涂布到吸收纸上,则得到具有几何条件等色的极明亮蓝光至红光。

本发明的墨水组合物一般地含有 0.1-20 重量%,优选地 0.2-10 重量%颜料(或着色剂)。

本发明的墨水组合物含有通常的分散剂作物组分(B),例如以芳基磺酸与甲醛的一种或多种缩合产物(B1)为基的水溶性分散剂,或以一种或多种水溶性烷氧基化酚(B2),非-离子分散剂(B3)或聚合物酸(B4)为基的水溶性分散剂。

优选的分散剂(B1)是最高磺酸基团含量 40 重量%的缩合产物。

通过磺化芳族化合物,例如萘本身或含萘混合物,再接着生成的芳基磺酸与甲醛缩合,这样可以得到缩合产物(B1)。

特别地合适的芳基磺酸通常包括 α -和 β -萘-磺酸,其中 α -异构体与 β -异构体的比通常是 20:1 至 1:8,特别地 10:1 至 1:5。

作为加入的羧酸,有适合的芳族羧酸或其衍生物,例如萘羧酸、萘二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、苯甲酸、苯偏三酸、苯基乙酸、苯氧基乙酸、水杨酸、对-羟基苯甲酸、二苯基乙酸、间-羟基苯甲酸、苯四-羧酸和酸酐,例如邻苯二甲酸酐(phthalic anhydride)、苯偏三酸酐、苯-1,2,4,5-四羧酸二酸酐或萘二甲酸酐。

合适的长链脂肪酸特别地是饱和的或烯键不饱和的、直链或支链的脂族单羧酸，它有 8-22，优选地 8-18 个碳原子，是天然的或合成源的，例如高级脂肪酸，像辛酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸或亚麻酸或采用合成方法生产的羧酸，例如 2-乙基己酸、异壬酸或异三癸酸。

一些酸酐混合物、羧酸混合物、羧酸盐混合物也是有意义的，它们都属于考虑之列，还有羧酸和酸酐混合物。

特别优选的是苯甲酸钠、苯基乙酸钠、水杨酸钠、4-羟基苯甲酸钠、对苯二甲酸钠、2-羟基-3-萘-甲酸钠、萘-1-羧酸、邻苯二甲酸酐或苯甲酸。

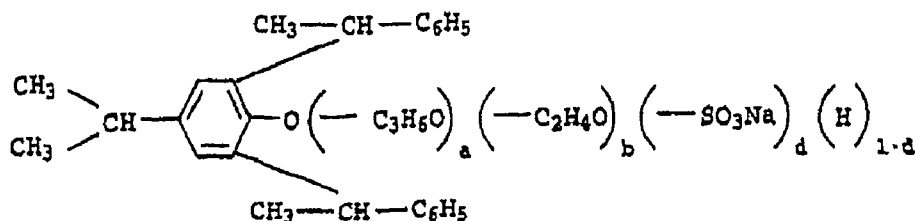
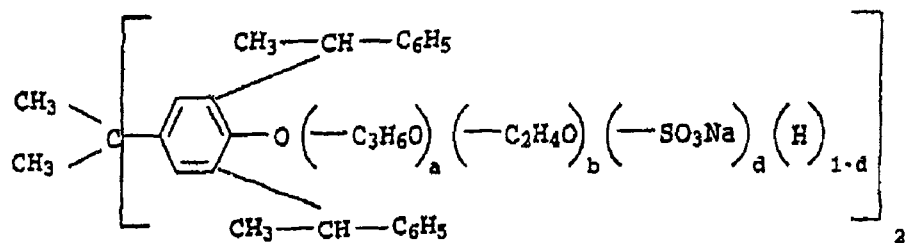
本发明墨水组合物中特别优选的分散剂(B1)含有：

50-97 重量%，特别地 70-95 重量% 芳基磺酸/甲醛缩合产物，

3-50 重量%，特别地 5-30 重量% 芳族或长链脂族羧酸，它们的盐或酸酐或它们的混合物。

分散剂(B1)是已知的，例如在 US-A-5186846 和 DE-A-19727767 中描述过。

作为分散剂(B2)，优选的下式 I 或 II 烷氧基化酚：



式中：

a 是从 0 至平均 125，

b 是平均 37-250，其中 $b > 37$ 时，b:a 的比是至少 1:1，而 d 是

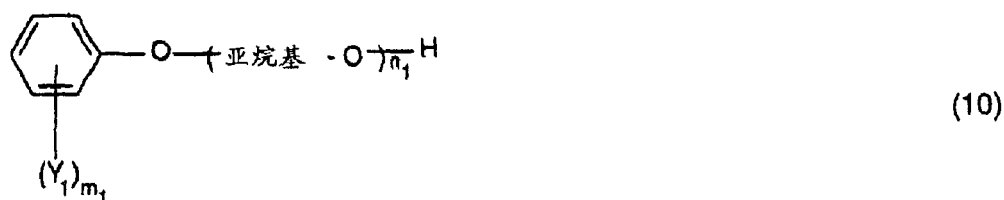
0 或 1,

或它们的混合物。

优选的是其中 a 是从 0 至平均 2.5, b 是平均 37-250 以及 d 是 0 至平均 0.5 的分散剂(B2)。特别优选的是其中 a 是 0 至平均 2.5, b 是平均 50-100 以及 d 是平均 0.5 的分散剂(B2)。

分散剂(B2)已知的, 例如 US-B-4218218 和 DE-A-19727767 中描述的。

合适的非-离子分散剂(B3)特别选自下式环氧烷烃加合物的化合物:



式中 Y_1 是 C_1 - C_{12} 烷基、芳基或芳烷基,

"亚烷基"是亚乙基或亚丙基以及

m_1 是 1-4, n_1 是 4-50,

- 环氧烷烃与饱和或未饱和的一至六-元脂族醇、脂肪酸、脂肪胺、脂肪酰胺、二胺或山梨糖醇酐酯的加合物,

- 环氧烷烃缩合产物(嵌段聚合物),

- 乙烯基吡咯烷酮、乙酸乙烯酯或乙烯醇的聚合产物, 以及

- 乙烯基吡咯烷酮与乙酸乙烯酯和/或乙烯醇的共聚物或三聚物。

优选的环氧烷烃加合物是:

- 1-100mol 环氧烷烃, 例如环氧乙烷和/或环氧丙烷, 与 1mol 有至少 4 碳原子的脂族一元醇、三至六元脂族醇, 或未取代的酚或用烷基、苯基、 α -甲基苯基乙基、苯甲基、 α -甲基苯甲基或用 α,α -二甲基苯甲基取代的酚的环氧烷烃加合物;

- 1-100mol, 优选地 2-80 mol 环氧乙烷, 其中单个环氧乙烷单元可以用取代环氧化物代替, 例如氧化苯乙烯, 和/或环氧丙烷, 与高级饱和或未饱和的有 8-22 个碳原子的一元醇、脂肪酸、脂肪胺、脂肪酰胺的环氧烷烃加合物;

- 环氧烷烃加合物, 优选地环氧乙烷/环氧丙烷与乙二胺的加合

物;

- 有长链酯基团的乙氧基化山梨糖醇酐酯, 例如聚氧乙烯/单月桂酸山梨糖醇酐酯, 它有 4-20 个环氧乙烷单元, 或聚氧乙烯/三油酸山梨糖醇酐酯, 它有 4-20 个环氧乙烷单元。

优选的环氧烷烃缩合产物是环氧乙烷与聚环氧丙烷加合物(所谓的 EO-PO 嵌段聚合物), 和环氧丙烷与聚环氧乙烷加合物(所谓的反 EO-PO 嵌段聚合物)。

特别优选的是环氧乙烷-环氧丙烷嵌段聚合物, 其中聚环氧丙烷基的分子量是 1700-4000, 其中在总分子中环氧乙烷含量是 30-80%, 特别地 60-80%。

本发明特别优选的具体实施方案使用了聚合酸(B4), 它起作分散剂和粘结剂两种作用。这样一些化合物实例如下:

(a)聚丙烯酸及其共聚物("copol"), 例如共聚物(苯乙烯/丙烯酸)、共聚物(丙烯酸乙酯/丙烯酸)、共聚物(乙烯/乙酸乙烯酯/丙烯酸)、共聚物(MMA/HEGAc/丙烯酸)、共聚物(苯乙烯/MMA/丙烯酸)、共聚物(苯乙烯/MMA/PEGAc/丙烯酸);

(b)聚甲基丙烯酸及其共聚物, 例如共聚物(苯乙烯/甲基丙烯酸)、共聚物(丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸)、共聚物(乙烯/乙酸乙烯酯/甲基丙烯酸)、共聚物(MMA/HA/EGAc/甲基丙烯酸)、共聚物(甲基丙烯酸苯甲酯/三甘醇/甲基丙烯酸)、共聚物(苯乙烯/MMA/甲基丙烯酸)、共聚物(苯乙烯/MMA/PEGAc/甲基丙烯酸);

(c)苯乙烯-马来酸共聚物, 苯乙烯-马来酸酐共聚物; 以及

(d)聚乙烯基苯甲酸(PVBA)及其共聚物, 例如共聚物(MMA/HA/乙烯基苯甲酸)、共聚物(MMA/HA/PEGAc/乙烯基苯甲酸)和共聚物(MMA/EA/PEGAc/乙烯基苯甲酸)(参见例如 US-B-6417249)。

从市场上可以获得许多聚合物酸。一些实例包括从 BYK Chemie Co.以商品名 Disperbyk® 110、111、180、181、182、183、184 和 190 以及 BYK 380 和 381 获得的聚合物酸。从 Zeneca Co.以商品名 Neocryl®BT175、BT520、TX-K 14、A6037、XK12、K990 和 BT44 获得其它的聚合物酸。

在那个具体实施方案中, 一种水基墨水组合物含有:

a) 金属或非金属的无机片状微粒,

b) 聚合物酸，特别地 Disperbyk®190，它起作分散剂和粘结剂两种作用。

本发明的墨水组合物一般地含有 0.1-20 重量%，优选地 0.5-10 重量%分散剂(B)。

本发明颜料制剂含有一种粘结剂作为组分(C)，它优选地是采用辐射固化的。根据本发明，这样一些粘结剂是采用高能辐射可固化的粘结剂，即电磁辐射，特别地 220-450nm(UV 辐射)的电磁辐射或电子束。自由基可聚合的和阳离子方法可聚合的粘结剂组分及其混合物是合适的。这样一些粘结剂系统一般地是已知的，例如在涂料、墨水&油漆 UV&EB 配方化学&工艺学，SITA 工艺学，London(1991)，印刷墨水手册，第四版，Van Nostrand Reinhold (国际)，London(1989)；印刷墨水与油漆的 UV & EB 固化配方，SITA 工艺学，London (1984)中和在 the company 纸乙烯醚，The Innovative Challenge，BASF Aktiengesellschaft (1997)中都描述过。

作为合适的粘结剂组分(C)实例可以提到含有丙烯酸酯基团、含有乙烯基和/或含有环氧基团的单体，预聚物和聚合物及其混合物。

含有丙烯酸酯基团的粘结剂组分(C)特别地是丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基预聚物，丙烯酸酯化合物是特别地合适的。

优选的(甲基)丙烯酸酯化合物一般地含有 2-20，特别地 2-10 和更特别地 2-6 可共聚合的、烯键不饱和的双键。(甲基)丙烯酸酯化合物平均分子量(数均分子量)优选地是 15000g/mol，特别地 $\leq 5000\text{g/mol}$ ，更特别地 180-3000g/mol(使用聚苯乙烯作为标准和四氢呋喃作为 1 洗脱剂，采用凝胶渗透层析法测定)。

作为(甲基)丙烯酸酯化合物，可以提到例如(甲基)丙烯酸酯，特别地 丙烯酸多元醇酯，尤其是除含有羟基基团，不含有任何其它官能团或可能含有醚基团外的那些(甲基)丙烯酸酯化合物。这样一些醇实例是二元醇，例如乙二醇、丙二醇，和高级缩合代表性二元醇，例如二甘醇，三甘醇，二丙二醇和三丙二醇，丁二醇、戊二醇、己二醇、新戊二醇；烷氧基化酚化合物，例如乙氧基化和丙氧基化双酚；环己基二甲醇，三元醇和更高级值的醇，例如丙三醇，三羟甲基丙烷、丁烷三醇、三羟甲基乙烷、季戊四醇、双三羟甲基丙烷、二季戊四醇、山梨糖醇、甘露醇和相应的烷氧基化醇，特别地乙氧基化和丙氧基化

醇。

可以提到的其它(甲基)丙烯酸酯化合物是聚酯(甲基)丙烯酸酯,它们是(甲基)丙烯酸聚酯醇酯;它们可以是饱和的或未饱和的。属于考虑之列的聚酯醇例如是可以通过多羧酸,优选地二羧酸与多元醇,优选地二元醇的酯化反应制备的那些聚酯醇。

如 EP-A-279303 中所描述的,使用(甲基)丙烯酸、多羧酸和多元醇,分多个步骤或一个步骤可以制备得到聚酯(甲基)丙烯酸酯。这种丙烯酸酯化合物还可以是环氧或氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。环氧(甲基)丙烯酸酯包括,例如环氧化烯烃或单-、二-或多-缩水甘油基醚,例如双酚 A 二缩水甘油基醚,与(甲基)丙烯酸反应得到的那些环氧(甲基)丙烯酸酯。氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯特别地是羟基烷基(甲基)丙烯酸酯与聚-或二-异氰酸酯的反应产物。还可以提到三聚氰胺丙烯酸酯和硅氧烷丙烯酸酯。

丙烯酸酯化合物还可以是用非离子方法改性(例如有氨基基团)或用离子方法改性(例如有酸基团或铵基团)的,可以含水分散体或乳液形式使用(例如 EP-A-704469, EP-A-12339)。

另外,不溶解丙烯酸酯聚合物可以与所谓的反应性稀释剂混合达到所要求的粘度。

合适的反应性稀释剂包括,例如含有乙烯基的单体,特别地 N-乙烯基化合物,例如 N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺和 N-乙烯基甲酰胺和乙烯基醚,例如乙基、丙基、异丙基、丁基,异丁基、叔丁基、戊基、2-乙基己基、十二烷基、十八烷基和环己基乙烯基醚,乙二醇单-和二-乙烯基醚、二-、三-和四-乙二醇单-和二-乙烯基醚、聚乙二醇二乙烯基醚、乙二醇丁基乙烯基醚、三甘醇甲基乙烯基醚、聚乙二醇甲基乙烯基醚、丁二醇单-和二-乙烯基醚、己二醇单-和二-乙烯基醚、环己基二甲醇单-和二-乙烯基醚、三羟甲基丙烷三乙烯基醚、氨基丙基乙烯基醚、二乙基氨基乙基乙烯基醚和聚四氢呋喃二乙烯基醚、乙烯基酯,例如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯基酯、硬脂酸乙烯基酯和月桂酸乙烯基酯,以及芳族乙烯基化合物,例如乙烯基甲苯、苯乙烯、2-和 4-丁基苯乙烯以及 4-癸基苯乙烯,以及含有丙烯酸酯的单体,例如苯氧基丙烯酸乙酯、丙烯酸叔-丁基环己基酯、二丙烯酸己二酯、二丙烯酸三丙二酯和三丙烯酸三羟甲基丙烷酯。

还可能的是把含有乙烯基基团的化合物直接用作以阳离子方法可聚合的粘结剂组分(C)。

其它合适的粘结剂组分(C)是含有环氧基团的化合物,例如环氧戊烷、环氧己烷、环氧化聚丁二烯、环氧化大豆油、(3',4'-环氧环己基甲基)-3,4-环氧环己烷羧酸酯和缩水甘油基醚,例如丁二醇二缩水甘油基醚、己二醇二缩水甘油基醚、双酚 A 二缩水甘油基醚和季戊四醇二缩水甘油基醚,伴随使用以阳离子方法可聚合的单体,例如未饱和醛和酮,二烯,例如丁二烯,芳族乙烯基化合物,例如苯乙烯, N-取代的乙烯基胺,例如乙烯基吡啶,和环醚,例如四氢呋喃,同样是可能的。

本发明的颜料制剂一般地含有 0.1-20 重量%,优选地 1-15 重量% 粘结剂组分(C)。

特别地当采用 UV 辐射固化这种粘结剂时,本发明颜料制剂还可以含有引发聚合反应的光引发剂(D)。

适合于自由基光聚合方法的光引发剂,即丙烯酸酯与(如果希望)乙烯基化合物的聚合反应,包括例如二苯甲酮和二苯甲酮衍生物,例如 4-苯基二苯甲酮和 4-氯二苯甲酮,苯乙酮衍生物,例如 1-苯甲酰基环己-1-醇、2-羟基-2,2-二甲基苯乙酮和 2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮,安息香和安息香醚,例如甲基、乙基和丁基安息香醚,联苯酰酮缩醇,例如联苯酰二甲基酮缩醇、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙-1-酮、酰基氧化膦,例如 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦和双酰基氧化膦。

适合于阳离子光聚合方法的光引发剂,即乙烯基化合物或含有环氧基团化合物的聚合反应,包括例如芳基二偶氮鎓盐,例如六氟磷酸 4-甲氧基苯二偶氮鎓,四氟硼酸苯二偶氮鎓和四氟砷酸甲苯二偶氮鎓,芳基碘鎓盐,例如六氟砷酸二苯基碘鎓,芳基铈,例如六氟磷酸三苯基铈,六氟磷酸苯-和甲苯-铈和双六氟磷酸双硫化[4-二苯基 sulfonio-苯基],二砷,例如二苯基二砷和苯基 4-甲苯基二砷、二偶氮二砷、亚氨基 triflates、安息香甲苯磺酸酯,异喹啉鎓,例如六氟磷酸 N-乙氧基异喹啉鎓,苯基吡啶鎓,例如六氟磷酸 N-乙氧基-4-苯基吡啶鎓,甲基吡啶鎓,例如六氟磷酸 N-乙氧基-2-甲基吡啶鎓,ferrocenium 盐和 titanocenes。

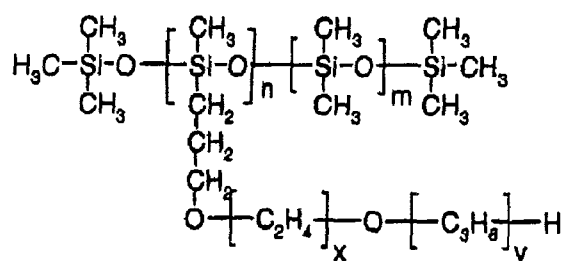
本发明的墨水组合物有光引发剂(D)时,采用 UV 光固化这种粘结剂时其引发剂通常是必不可少的,那么它的含量一般地是 0.1-10 重量%,优选地 0.1-8 重量%。水是本发明墨水组合物的主要组分(E)。它的含量一般地是 35-90 重量%,优选地 45-80 重量%。本发明的墨水组合物可以含有一种具有保水作用的剂(保湿剂)作为附加组分(F),这种剂使得它特别地适合于这种喷墨方法。

有适合作为组分(F)的多元醇,优选地未支化和支化 C_3 - C_8 链烷醇,例如乙二醇,二甘醇,三甘醇、四甘醇、丙二醇、二丙二醇、丙三醇、丁四醇、季戊四醇、戊五醇,例如阿拉伯糖醇、侧金盏花醇和木糖醇,以及己糖醇,例如山梨糖醇、甘露醇和卫矛醇,特别优选的是 C_3 - C_6 链烷醇,尤其是山梨糖醇。也可理解包括低级(二-, 三-和四-)亚烷基二醇的聚亚烷基二醇,同样适合作为组分(F)。优选的是平均分子量 100-1500 的聚亚烷基二醇,特别优选的是平均分子量 ≤ 800 的聚乙二醇。

本发明的优选墨水组合物含有作为组分(F)的一种多元醇和聚亚烷基二醇的组合。其量一般地是以该制剂重量计 0.1-35 重量%,特别地 5-25 重量%。

另外还有一些适合于保持本发明颜料制剂流动性的水溶性溶剂,它们不易蒸发,例如 N-甲基吡咯烷酮、2-吡咯烷酮和丙三醇与季戊四醇乙氧基化产物,它们可以加入量是 0-15 重量%。

本发明的墨水组合物可以含有润湿剂作为另外的组分(G),特别地下式聚合物:



式中 m 、 n 、 x 和 y 每个都是整数,它们表示重复单元数。 x 一般是 8-60,特别地 10-50,而更特别地 12-45。 y 一般是 2-20,特别地 3-18,而非常特别地 5-16。 $x:y$ 比一般是 10: 90-90: 10,特别地 12: 88-80: 20,而更特别地 14: 86-75: 25。 n 一般是 3-60,特别地 4-40,而更

特别地 5-30。m 一般是 10-98, 特别地 15-70, 而更特别地 20-50。n: m 比一般是 2: 98-10: 90, 特别地 3: 97-15: 85, 而更特别地 5: 95-20: 80。x、y、n 和 m 值是使其聚合物的重均分子量为 1200-60 000, 特别地 3000-55 000, 而更特别地 6000-50 000。上式聚合物可从市场上获得, 例如 TEGOPREN® 5883 和 5884(Goldschmidt Chemical Corp. , Hopewell, Va.), 其中环氧乙烷与环氧丙烷的比是约 77: 23(重量), n: m 的比是约 1: 6, 而重均分子量是约 50 000, TEGOPREN® 5851、5863、5852、5857 和 SILLET® L-7210、L-7220、L-7230、L-7002、L-7500、L-7001、L-7200, L-7280 和 L-7087(Witco Corp. , Greenwich, Conn.)。

这种聚合物加入量可以是以墨水组合物重量计 0.2-3 重量%, 特别地 0.3-2 重量%, 更特别地 0.5-1.5 重量%(US-B-6124376)。

应理解到, 本发明的颜料制剂还可以含有辅料, 例如是特别在(水基)喷墨墨水和印刷和涂料工业中通常使用的辅料。例如可以提到防腐剂(例如戊二醛和/或四羟甲基亚乙酰基脲)、抗氧化物、脱气剂/消泡剂、粘度调节剂、流动改进剂、抗沉降剂、光泽改善剂、润滑剂、增粘剂、抗结皮剂、消光剂、乳化剂、稳定剂、疏水剂、光稳定添加剂、手感改善剂和抗静电剂。这样一些物质作为本发明颜料制剂组分的总量一般地是以该制剂重量计 ≤ 1 重量%。

本发明墨水组合物的粘度通常是 1-20mPas, 优选地 2-5 mPas。本发明颜料制剂的表面张力一般地是 20-70mN/m。本发明墨水组合物的 pH 值一般地是 5-11, 优选地 6-8。

本发明的墨水组合物适用于记录系统, 其中墨水从小孔以小滴形式飞向基材, 特别地平面基材, 在其上形成了图像。合适的记录系统包括例如用于打印纸或织物印花的市售喷墨打印机。

本发明的墨水组合物可以印刷在任何类型的基材材料上。作为基材材料可以提到, 例如:

- 含有纤维素的材料, 例如纸、纸板、硬纸板、木材和木质材料, 它们可以采用一些其它方式涂漆或涂涂料,
- 金属材料, 例如铝、铁、铜、银、金、锌或这些金属合金的箔、金属薄板或加工件, 它们可以采用一些其它方式涂漆或涂涂料,
- 硅酸盐材料, 例如玻璃、瓷和陶瓷, 它们同样可以涂涂料,

- 任何种类的聚合物材料，例如聚苯乙烯、聚酰胺、聚酯、聚乙烯、聚丙烯、三聚氰胺树脂、聚丙烯酸酯、聚丙烯腈、聚氨酯、聚碳酸酯、聚氯乙烯和相应的共聚物和嵌段共聚物，

- 纺织材料，例如纤维、纱、捻纱、机织、非机织和人工制成聚酯或改性聚酯织物，混合聚酯、含有纤维素的材料材料，例如棉花、混棉、黄麻、亚麻、大麻和苧麻、纤维胶、木材、丝、聚酰胺、混合聚酰胺、聚丙烯腈、三醋酸酯、醋酸酯、聚碳酸酯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚酯微纤维和玻璃纤维织物，

- 皮革，天然皮革和合成皮革两种者，为光面皮革形式，手套服装软羊革或丝绒革(velour leather)，

- 食品和化妆品。

可以使用本发明墨水印刷的纸实例这里可以提到从市场上获得的喷墨纸、照相纸、蜡光纸、塑料涂覆纸，例如 Epson 喷墨纸、Epson 照相纸、Epson 蜡光纸，Epson 光泽薄膜、HP Special 喷墨纸、Encad 照相亮光纸和 Ilford 照相纸。可以使用本发明墨水印刷的塑料薄膜例如是透明的或朦胧的/不透明的。合适的塑料薄膜例如是 3M 透明度的薄膜。优选的是蜡光纸，例如像 Epson 蜡光纸。

作为纺织纤维材料，属于考虑之列的特别是含氮或含羟基的纤维材料，例如用纤维素、丝、羊毛或合成聚酰胺，特别地丝制成的机织纺织织物。

在喷墨印刷方法的情况下，单滴墨水以可控方式从喷嘴喷到基材上。为此目的主要采用连续喷墨法和按需喷墨法。在连续喷墨法的情况下，连续产生这些液滴，这种印刷操作不要求液滴排到接受器并重复利用。另一方面，在按需喷墨法的情况下，按照要求产生液滴，并用于打印；即，只是打印操作需要时才产生液滴。

例如，可以采用 piezo 喷墨头或通过热能(气泡喷墨)产生液滴。对于本发明的方法，采用 piezo 喷墨头打印是优选的，但比采用连续喷墨法打印也优选。

通过施加热或光能辐射，以通常的方式可以进行随后的粘结剂固化，即固定这种印迹。为此目的，在惰性气体气氛(例如氮气)下，使用电子(电子束固化)或使用高能电磁辐射，优选地使用波长 220-450nm 的高能电磁辐射辐照这种印迹。选择的光强度应该适合于这种固化速

率,以避免着色剂降解。使用的灯输出功率 120-240W/cm,这种固化速率例如可以是直到 100m/min,这取决于引发剂浓度和性质。

本发明墨水组合物作为喷墨墨水的突出之处在于总体有利的应用性能,特别是良好的流动性,得到对光和水高度不褪色的印迹。

含有一些效果颜料的本发明喷墨墨水也可用于在文件上提供可见的不可复制标记,这些标记表示了这些文件为原始文件。"不可复制的"应是指采用通常的复制技术,例如照相复制、扫描和再印刷、彩色复制等时,不能复制特定的性能,并且以基本同样方式赋予同样的性能。例如,如果标记或图像具有反射多个彩色光或具有定向相关的光反射性能,彩色复制时,这种复制标记或图像就不赋予同样的性能。即使使用同样的打印笔和墨水扫描和打印这种图像,复制品中反射光图案将不可避免地与被复制的反射微粒原样图案不同。因此,本发明还涉及一种将一份文件标记作为原始文件的方法,该方法包括:提供一份待标记的有图像文件作为原始文件;将本发明的水基喷墨墨水喷到该文件上。

下面实施例用于说明本发明。除非另外指出,温度是用摄氏度表示,份用重量份表示,百分数是用重量百分数表示。重量份与体积份之间的关系是与千克与升之间的关系是相同的。

实施例

实施例 1

在真空室中,在压力低于约 10^{-2} Pa 与约 900℃下,往金属载体上蒸汽沉积一层约 50nm NaCl。然后,在同样压力下相继蒸汽沉积下述材料: SiO (在 1350-1550℃ Si 与 SiO₂ 的反应产物), Al (在 1400-1500℃) 和 SiO,从而在金属带上产生了具有层结构 SiO/Al/SiO 的薄膜。然后把该分离剂溶于水中,于是一些片状粉末脱离基材。在大气压力下,得到的悬浮液采用过滤方法进行浓缩,再用去离子水漂洗几次,以便除去存在的 Na⁺和 Cl⁻离子。接下的步骤是在加热到 500℃的空气通过的炉中,在 500℃下干燥和加热具有平面平行 SiO/Al/SiO 结构的疏松状材料。加热片晶时, SiO 层转化成 SiO₂ 层。冷却后,进行粉碎和空气筛分分级。得到的 SiO₂ (40nm)/Al(100nm)/SiO₂(40nm)片状粉末再研磨得到平均直径 10μm 的微粒,这是采用电子显微镜测定的。

上述的 SiO₂(40nm)/Al(100nm)/SiO₂(40nm)片状粉末用于制备下面

指出配方的墨水组合物:

组分	量(g)
SiO ₂ (40nm)/Al(100nm)/SiO ₂ (40nm)片状粉末	0.13
Tegopren®5840(Goldschmidt Chemical Corp. Hopewell, Va.)	0.036
Disberbyk® 190(BYK Chemie Co.)	0.709
丙三醇	2.045
水	4.82

这种墨水然后可以简单地采用摇动方法进行分散, 因为 SiO₂/Al/SiO₂ 片状粉末在水基系统中是容易分散的。

应用实施例 1

使用按需喷墨法的喷墨打印机, 在从市场上购买的喷墨纸上打印实施例 1 得到的墨水组合物。这种印刷品具有金属外观。

采用实施例 1 指出的方法, 但使用在下表中列出的片状粉末, 代替 SiO₂(40nm)/Al(100nm)/SiO₂(40nm)片状粉末, 得到的印刷品同样具有金属外观、颜色几何条件等色、高颜色亮度和/或高颜色强度。

片状粉末 No.	组成
A-1	SiO ₂ (40nm)/Al(100nm)/SiO ₂ (40nm)
A-2	Al(100nm)

PCT/EP 03/02196 实施例	片 状 粉 末 No.	组 成
1	B-1	SiO ₂ (约≤20nm)/SiO _x (100nm)/SiO ₂ (约 20 nm) 具有强角色差效果的亮绿色粉末
2	B-2	SiO ₂ (约 20nm)/SiO _x (120nm)/SiO ₂ (约 20nm) 具有强角色差效果的亮橙红色粉末
3	B-3	SiO ₂ (约 20nm)/SiO _x (125nm)/SiO ₂ (约 20nm) 具有强角色差效果的亮红色粉末
4	B-4	SiO ₂ (约 20nm)/SiO _x (130nm)/SiO ₂ (约 20nm) 具有强角色差效果的深红色粉末
5	B-5	SiO ₂ (>25nm)/SiO _x (90nm)/SiO ₂ (>25nm) 具有强角色差效果的亮深红色粉末
6	B-6	TiO ₂ (50nm)/SiO ₂ (25nm)/SiO _x (100nm)/SiO ₂ (25nm)/ TiO ₂ (50nm) 具有强角色差效果的亮蓝绿色粉末
7	B-7	TiO ₂ (50nm)/SiO ₂ (25nm)/SiO _x (50nm)/SiO ₂ (25nm)/ TiO ₂ (50nm) 具有强角色差效果的紫色粉末
8	B-8	TiO ₂ (50nm)/SiO ₂ (50nm)/SiO _x (50nm)/SiO ₂ (50nm)/ TiO ₂ (50nm)具有强角色差效果的蓝色粉末
9	B-9	TiO ₂ (50nm)/SiO ₂ (100nm)/SiO _x (50nm)/SiO ₂ (100nm)/ TiO ₂ (50nm)具有强角色差效果的黄-绿色粉末
10	B-10	TiO ₂ (100nm)/SiO ₂ (100nm)/SiO _x (100nm)/SiO ₂ (100 nm)/TiO ₂ (100nm)具有强角色差效果的红-紫色粉末
11	B-11	TiO ₂ (100nm)/SiO ₂ (50nm)/SiO _x (100nm)/SiO ₂ (50nm)/ TiO ₂ (100nm)具有强角色差效果的橙色粉末
12	B-12	TiO ₂ (100nm)/SiO ₂ (25nm)/SiO _x (100nm)/SiO ₂ (25nm)/ TiO ₂ (100nm)具有强角色差效果的黄色粉末

$x=0.3\pm 10\%$

PCT/EP 03/9296 实施例	片状粉末 No.	组成
1a	C-1	$\text{SiO}_{0.2}(45\text{nm})/\text{SiO}_2(160\text{nm})/\text{SiO}_{0.2}(45\text{nm})$ 具有角色差效果的无光泽橙色粉末
1b	C-2	$\text{SiO}_{0.2}(45\text{nm})/\text{SiO}_2(240\text{nm})/\text{SiO}_{0.2}(45\text{nm})$ 具有角色差效果的无光泽蓝-绿色粉末
1c	C-3	$\text{SiO}_{0.2}(45\text{nm})/\text{SiO}_2(260\text{nm})/\text{SiO}_{0.2}(45\text{nm})$ 具有角色差效果的有光泽蓝-绿色粉末
1d	C-4	$\text{SiO}_{0.2}(45\text{nm})/\text{SiO}_2(280\text{nm})/\text{SiO}_{0.2}(45\text{nm})$ 具有角色差效果的有光泽绿色粉末
1e	C-5	$\text{SiO}_{0.2}(45\text{nm})/\text{SiO}_2(440\text{nm})/\text{SiO}_{0.2}(45\text{nm})$ 具有角色差效果的有光泽黄-绿色粉末

EP-B- 803549 实施例	片状粉末 No.	组成
35	D-1	$\text{SiO}_2(100\text{nm})/\text{SiO}_{0.41}(100\text{nm})/\text{Al}(50\text{nm})/\text{SiO}_{0.41}(100\text{nm})/\text{SiO}_2(100\text{nm})$ 具有金属效果的亮黄色粉末
37	D-2	$\text{SiO}_{0.82}(100\text{nm})/\text{Al}(50\text{nm})/\text{SiO}_{0.82}(100\text{nm})$ 具有金属效果的无光泽橙色粉末

应用实施例 2

有最大片晶直径的结构 $\text{SiO}_x(45\text{nm})/\text{SiO}_y(240\text{nm})\text{SiO}_x(45\text{nm})$ 的片状粉末用于制备具有下面指出配方的墨水组合物:

组分	量[g]
$\text{SiO}_x(45\text{nm})/\text{SiO}_y(240\text{nm})/\text{SiO}_x(45\text{nm})(x=0.3\pm 10\%)(y=1\pm 10\%)$	0.150
Tegopren®5840	0.030
Disperbyk®190	0.543
IRGASPERSE®Black R-W ¹⁾	2.816
水	3.499

1) Ciba SpeziallittenchemieAG 的黑色液体金属配合物染料,

借助超声波水浴分散这种效果颜料约 5 分钟。把墨水涂布到吸收剂纸上, 达到亮光-蓝色着色, 具有至红色的几何条件等色。具有直径 $20\mu\text{m}$ 的最大片晶片状粉末是在研磨后, 使用 PRO 型振动筛分机 "Analysette3" (Fritsch), 使用根据 ISO3310-3 具有筛眼 $5\mu\text{m}$ (底筛)和 $20\mu\text{m}$ (顶筛) $\varnothing 100$ 微-精度筛得到的。这些片状粉末粒级可用顶筛 ($20\mu\text{m}$)和接受筛 ($5\mu\text{m}$)表征。

应用实施例 3

具有平均微粒直径 $3-10\mu\text{m}$ 的结构 $\text{SiO}_2(15\pm 5\text{nm})/\text{Al}(35\pm 5\text{nm})/\text{SiO}_2(15\pm 5\text{nm})$ 片状粉末用于制备具有下面指出配方的墨水组合物:

组分	重量 %
$\text{SiO}_2(15\pm 5\text{nm})/\text{Al}(35\pm 5\text{nm})/\text{SiO}_2(15\pm 5\text{nm})$	1.37
Tegopren®5840	0.77
Disperbyk®190	2.73
2-丙醇	5.69
甜菜碱水合物	3.66
甘油	15.96
DF66®(AirProductsLtd.;硅酮基消泡添加剂)	0.30
2-吡咯烷酮	3.67
水	65.85

使用按需喷墨打印机, 在从市场上获得的喷墨纸上打印得到的墨水组合物。这种印刷品具有金属外观。