



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104302714 B

(45)授权公告日 2017.06.13

(21)申请号 201380007985.4

(22)申请日 2013.01.16

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104302714 A

(43)申请公布日 2015.01.21

(30)优先权数据
12153872.2 2012.02.03 EP
61/597846 2012.02.13 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.08.04

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2013/050715 2013.01.16

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/113553 EN 2013.08.08

(73)专利权人 爱克发印艺公司

地址 比利时莫策尔

(72)发明人 J.荣格 R.托夫斯
M.B.格赖恩多泽 R.吉伦

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公
司 72001

代理人 徐晶 杨思捷

(51)Int.Cl.
G09D 11/40(2014.01)

(56)对比文件
CN 1685022 A,2005.10.19,
CN 1579787 A,2005.02.16,
CN 101160361 A,2008.04.09,

审查员 刘琥

权利要求书1页 说明书22页

(54)发明名称

木材颜色的喷墨印刷

(57)摘要

喷墨油墨套装由黑色喷墨油墨、青色喷墨油墨和两种喷墨油墨(A)和(B)组成,其任选补充有白色油墨和/或无色油墨,其中所述喷墨油墨(A)具有70-85的色相角H*和30-80的彩度C*;所述喷墨油墨(B)具有20-40的色相角H*和30-80的彩度C*;且CIE L* a* b*坐标在D50光源下在涂有聚乙烯的白色纸上对于2°观察者角度测定。

1. 喷墨油墨套装, 其由黑色喷墨油墨、青色喷墨油墨和两种喷墨油墨A和B组成, 其任选补充有白色油墨和/或无色油墨, 其中:

所述喷墨油墨A具有70-85的色相角H*和30-80的彩度C*;

所述喷墨油墨B具有20-40的色相角H*和30-80的彩度C*; 且

CIE L* a* b*坐标在D50光源下在涂有聚乙烯的白色纸上对于2°观察者角度测定。

2. 权利要求1的喷墨油墨套装, 其中所述两种喷墨油墨A和B中的至少一种包含至少两种颜料的混合物。

3. 权利要求2的喷墨油墨套装, 其中所述喷墨油墨A包含黄色颜料和橙色颜料的混合物。

4. 权利要求3的喷墨油墨套装, 其中所述喷墨油墨A包含C.I. 颜料橙71和C.I. 颜料黄139的混合物。

5. 权利要求1的喷墨油墨套装, 其中所述喷墨油墨B包含红色颜料和橙色颜料的混合物。

6. 权利要求5的喷墨油墨套装, 其中所述喷墨油墨B包含C.I. 颜料红254、C.I. 颜料红122和C.I. 颜料橙71的混合物。

7. 权利要求6的喷墨油墨套装, 其中所述喷墨油墨B还包含C.I. 颜料紫23和/或C.I. 颜料蓝61。

8. 权利要求1的喷墨油墨套装, 其包含所述白色和/或无色喷墨油墨。

9. 权利要求1的喷墨油墨套装, 其中, 基于所述喷墨油墨的总重量计, 在喷墨油墨A和喷墨油墨B中的颜料浓度各自小于1.0重量%。

10. 权利要求1的喷墨油墨套装, 其中所述油墨为辐射可固化的油墨。

11. 喷墨印刷的彩色图案, 其由权利要求1-10中任一项中定义的喷墨油墨套装组成。

12. 装饰面板, 其包含权利要求11的喷墨印刷的彩色图案, 其选自地板、厨房、家具和墙板。

13. 喷墨印刷方法, 其包括用权利要求1-10中任一项中定义的喷墨油墨套装的黑色喷墨油墨、青色喷墨油墨和两种喷墨油墨A和B喷墨印刷彩色图案的步骤。

14. 生产装饰面板的方法, 其包括权利要求13的喷墨印刷方法。

木材颜色的喷墨印刷

技术领域

[0001] 本发明涉及用于在各种基材和物体上重现木材颜色和图案的工业喷墨印刷方法。

背景技术

[0002] 在喷墨印刷中,将微小油墨流体滴直接喷射到受墨体表面上,在印刷装置与受墨体之间没有物理接触。所述印刷装置以电子方式储存印刷数据且控制某个机构将墨滴按图像方式喷射。印刷通过跨受墨体移动印刷头或反之或此两种方式实现。

[0003] 已经观察到在地板、厨房、家具和墙板的制造中对于使用喷墨油墨印刷的关注度逐渐增加,原因是其灵活性使得短生产过程和个性化产品成为可能。然而,还发现实现诸如橡木和樱桃木的木材颜色的真实重现并不简单。

[0004] 另外,将不同材料或来自不同来源的材料的各种部分组合成一种产品的生产商也面临着条件等色的问题。该现象在两种材料在一定的照明条件下颜色匹配、但在其他照明条件下颜色不匹配时出现。消费者期望相同颜色的例如厨房橱柜的所有部分不管在日光下观察还是在卤素照明下或在氙管照明下观察都匹配。

[0005] 在CIELAB色空间中,颜色使用三个术语L*、a*和b*限定。L*限定颜色的亮度,且其范围为0 (黑色)-100 (白色)。术语a*和b*一起限定色调。术语a*的范围为负数(绿色)-正数(红色)。术语b*的范围为负数(蓝色)-正数(黄色)。诸如色相角H*和彩度C*的其他术语用以进一步描述指定的颜色,其中:

$$[0006] \quad H^* = \tan^{-1} (b^*/a^*) \quad \text{方程式1}$$

$$[0007] \quad C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2} \quad \text{方程式2。}$$

[0008] 在CIELAB色空间中,ΔE*限定“颜色距离”,即在两种颜色诸如初始印刷的图像的颜色和在光褪色后同一图像的颜色之间的差别。ΔE*数值越高,则在这两种颜色之间的差别越大:

$$[0009] \quad \Delta E^* = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2} \quad \text{方程式3。}$$

[0010] CIE 1994色差模型通过包括一些加权系数而提供改善的色差计算。在该新模型下测量的色差由ΔE94表示。

$$[0011] \quad \Delta E_{94}^* = \sqrt{\left(\frac{\Delta L^*}{K_L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C^*}{1 + K_1 C_1^*}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H^*}{1 + K_2 C_1^*}\right)^2},$$

[0012] 方程式4,

[0013] 其中:

$$[0014] \quad \Delta L^* = L_1^* - L_2^*, \quad C_1^* = \sqrt{a_1^{*2} + b_1^{*2}}, \quad C_2^* = \sqrt{a_2^{*2} + b_2^{*2}}$$

$$[0015] \quad \Delta C^* = C_1^* - C_2^*, \quad \Delta a^* = a_1^* - a_2^*, \quad \Delta b^* = b_1^* - b_2^* \text{ 且}$$

$$[0016] \quad \Delta H^* = \sqrt{\Delta E^{*2} - \Delta L^{*2} - \Delta C^{*2}} = \sqrt{\Delta a^{*2} + \Delta b^{*2} - \Delta C^{*2}},$$

[0017] 且其中这些加权因子取决于应用。对于图形艺术品 (graphic art) 应用： $K_L=1$ ， $K_1=0.045$ 且 $K_2=0.014$ 。

[0018] 使用CMYK油墨的“标准”油墨套装不足以解决真实木材颜色重现和条件等色的问题。通常采用的方法是通过用诸如红色油墨、橙色油墨和紫色油墨的其他颜色的油墨扩展油墨套装来增加色域。例如，EP 2173826 A (HP) 公开了表现出增强的色域体积和降低的条件等色的包含红色油墨和品红色油墨的油墨套装。还可通过包含所谓的淡墨和浓墨来得到改善。US 2009033729 (HP) 公开了包含淡品红色油墨和浓品红色油墨以增强色域并降低条件等色的油墨套装。

[0019] EP 1857511 A (AGFA) 公开了包含非水性喷墨油墨的非水性喷墨油墨套装，该非水性喷墨油墨包含二酮基吡咯并吡咯颜料和具有至少250的分子量的至少一种聚亚烷基二醇二烷基醚。虽然该油墨套装用于生产装饰木材层压板，但该申请在条件等色方面没有记载。

[0020] US 2010/116010 A1 (CLARIANT) 公开了水性颜料制剂，其含有 (A) 至少一种有机和/或无机颜料；(B) 式 (I) 或 (II) 的分散剂或式 (I) 和 (II) 的分散剂的混合物；(C) 任选的湿润剂；(D) 任选的其他表面活性剂和/或分散剂；(E) 任选的一种或多种有机溶剂或一种或多种亲水性物质；(F) 任选的通常用于制造水性颜料分散体的其他添加剂；和 (G) 水。然而，该申请在条件等色方面也没有记载。

[0021] US 2003106461 (SEIKO EPSON) 公开了黄色油墨、品红色油墨和青色油墨与包含黄色颜料、品红色颜料和青色颜料的混合物的其他喷墨油墨组合物的组合，从而降低条件等色。

[0022] EP 1239011 A (SEIKO EPSON) 公开了用于降低条件等色的油墨套装，其包含含有 C.I. 颜料黄110的黄色油墨；含有 C.I. 颜料红122和/或 C.I. 颜料红202的品红色油墨；和含有 C.I. 颜料蓝15:3和/或 C.I. 颜料蓝15:4的青色油墨。

[0023] 然而，向油墨套装中加入额外的油墨不仅代表着对于例如必须预见到对于不同油墨的加大储存室的顾客的经济负担，而且使得喷墨印刷机和图像处理软件更加复杂。

[0024] 需要具有不需要复杂的喷墨印刷机和图像处理软件以使用扩展的喷墨油墨套装以便在最少条件等色的情况下真实地重现木材颜色的喷墨印刷方法。

发明内容

[0025] 为了克服上述问题，本发明的优选实施方案已经用如权利要求1限定的喷墨油墨套装实现。

[0026] 本发明的优选实施方案还已经用如下限定的喷墨印刷方法实现。

[0027] 意外地发现，仅由黑色喷墨油墨、青色喷墨油墨和两种特殊喷墨油墨，即具有受限彩度 C^* 的暖黄色油墨 (A) 和红色油墨 (B) 组成的喷墨油墨套装能够强有力地降低条件等色，同时仍然保持色域足够大，以便获得在装饰应用中使用的木材颜色的真实重现。

[0028] 本发明的其他目标将自下文描述中显而易见。

[0029] 发明详述

[0030] 定义

[0031] 术语“辐射可固化的 (喷墨) 油墨”是指 (喷墨) 油墨能够通过UV辐射或通过电子束

固化。

[0032] 术语“烷基”是指对于在烷基例如甲基、乙基中各种数目的碳原子的所有可能的变体,即对于3个碳原子有:正丙基和异丙基;对于4个碳原子有:正丁基、异丁基和叔丁基;对于5个碳原子有:正戊基、1,1-二甲基-丙基、2,2-二甲基丙基和2-甲基-丁基等。

[0033] 除非另作说明,否则被取代或未被取代的烷基优选为C₁-C₆-烷基。

[0034] 除非另作说明,否则被取代或未被取代的烯基优选为C₁-C₆-烯基。

[0035] 除非另作说明,否则被取代或未被取代的炔基优选为C₁-C₆-炔基。

[0036] 除非另作说明,否则被取代或未被取代的芳烷基优选为包含一个、两个、三个或多个C₁-C₆-烷基的苯基或萘基。

[0037] 除非另作说明,否则被取代或未被取代的烷芳基优选为包含苯基或萘基的C₁-C₆-烷基。

[0038] 除非另作说明,否则被取代或未被取代的芳基优选为苯基或萘基。

[0039] 除非另作说明,否则被取代或未被取代的杂芳基优选为被一个、两个或三个氧原子、氮原子、硫原子、硒原子或其组合取代的5或6元环。

[0040] 在例如被取代的烷基中的术语“被取代”是指烷基可被除了通常在这一基团中存在的原子,即碳和氢之外的其他原子取代。例如,被取代的烷基可包含卤素原子或硫醇基。未被取代的烷基仅含有碳和氢原子。

[0041] 除非另作说明,否则被取代的烷基、被取代的烯基、被取代的炔基、被取代的芳烷基、被取代的烷芳基、被取代的芳基和被取代的杂芳基优选被选自以下基团的一个或多个取代基取代:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基和叔丁基、酯、酰胺、醚、硫醚、酮、醛、亚砷、砷、磺酸酯、磺酰胺、-Cl、-Br、-I、-OH、-SH、-CN和-NO₂。

[0042] 喷墨油墨套装

[0043] 根据本发明的喷墨油墨套装由黑色喷墨油墨、青色喷墨油墨和两种喷墨油墨(A)和(B)组成,其任选补充有白色油墨和/或无色油墨,其中

[0044] 所述喷墨油墨(A)具有70-85的色相角H*和30-80的彩度C*;

[0045] 所述喷墨油墨(B)具有20-40的色相角H*和30-80的彩度C*;且

[0046] CIE L* a* b*坐标在D50光源下在涂有聚乙烯的白色纸上对于2°观察者角度测定。

[0047] 在所述喷墨油墨套装的一个优选的实施方案中,所述两种喷墨油墨(A)和(B)中的至少一种包含至少两种颜料的混合物。

[0048] 在所述喷墨油墨套装的一个更优选的实施方案中,所述两种喷墨油墨(A)和(B)包含至少两种颜料的混合物。实际上,已经观察到如果在两种喷墨油墨(A)和(B)中均使用橙色颜料,更优选相同的橙色颜料,最优选相同的颜料C.I. 颜料橙71,则对于木材颜色的真实重现和最小条件等色获得突出的结果。

[0049] 所述喷墨油墨套装的油墨可为溶剂基油墨,但优选为水性或水基油墨,且最优选为辐射可固化的油墨。根据采用本发明的喷墨油墨套装的装饰面板的制造方法,溶剂基油墨趋于具有不想要的效果,如从工程化的木制品中溶解或提取某些组分如MDF或HDF,或减弱其坚固性。这些问题大多通过使用水性或水基油墨解决。辐射可固化的油墨的优势在于,与为了获得高图像品质的水性或水基油墨不同,它们不需要打印在纸上以制造所谓的装饰

纸。随后通常将装饰纸用例如基于三聚氰胺的树脂的树脂浸渍,且与装饰面板一体化中。所述辐射可固化的油墨包含可聚合的化合物且没有或仅有少量的水和/或有机溶剂以允许将其印刷在基本不吸收的表面上。用于固化所述可聚合化合物的辐射过程通常快得多且需要比蒸发基于水和/或有机溶剂的油墨的过程少的能量。使用辐射可固化的油墨的另一优势在于它们可设计成使得固化的油墨层变得与用于支撑装饰层的支撑层或用于保护所述装饰层的磨耗覆盖层相容。

[0050] 在根据本发明的油墨套装的一个优选的实施方案中,所述油墨为辐射可固化的油墨,更优选所述油墨为UV可固化的油墨。

[0051] 根据本发明的喷墨油墨套装可包含一种或多种白色油墨和/或无色油墨,更优选白色喷墨油墨和/或无色喷墨油墨。

[0052] 白色油墨可用于提供用于所述油墨套装的彩色喷墨油墨的白底。白底具有在不使喷墨油墨的色域劣化的情况下掩藏受墨体表面的缺陷和不规则或颜色的优势。例如,黑色受墨体可被给予白色以便获得木材颜色的最佳重现。

[0053] 无色油墨可施用于喷好的油墨以给予木材颜色光泽的外观,例如类似于由亮漆覆盖的实际木材的外观。或者,所述无色油墨也可用于制造亚光外观,例如,类似于漂白木材的外观。

[0054] 可施用无色油墨的另一情形为当希望具有改善的耐磨性时。包含例如三聚氰胺树脂的这种无色油墨常具有对于喷墨印刷来讲太高的粘度,但因此可通过诸如胶版印刷或丝网印刷的其他技术施用。

[0055] 在所述黑色喷墨油墨、所述青色喷墨油墨和所述两种喷墨油墨(A)和(B)中,各自基于所述喷墨油墨的总重量计,所述颜料优选以0.05-20重量%、更优选以0.1-10重量%且更优选以0.2-6重量%存在。在一个优选的实施方案中,基于所述喷墨油墨的总重量计,油墨(A)和(B)的颜料浓度各自小于1.0重量%。

[0056] 所述喷墨油墨的粘度在45℃下且在 $1,000\text{s}^{-1}$ 的剪切速率下优选小于 $20\text{mPa}\cdot\text{s}$,在45℃下且在 $1,000\text{s}^{-1}$ 的剪切速率下更优选为 $2-15\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。在45℃下用得自CAMBRIDGE APPLIED SYSTEMS的“Robotic VISCObot型粘度计”测得的喷墨油墨的粘度对应于在45℃下且在 $1,000\text{s}^{-1}$ 的剪切速率下测得的粘度。

[0057] 所述喷墨油墨的表面张力在25℃下优选为约 16mN/m -约 70mN/m ,在25℃下更优选为约 18mN/m -约 40mN/m 。

[0058] 所述油墨还可进一步含有至少一种表面活性剂,以便在基材上获得良好的散布特性。

[0059] 所述辐射可固化的油墨还可进一步含有至少一种聚合抑制剂,以便改善所述油墨的热稳定性。

[0060] 喷墨油墨(A)

[0061] 所述喷墨油墨(A)优选具有70-85的色相角 H^* 和30-80的彩度 C^* ,更优选75-83的色相角 H^* 和35-55的彩度 C^* 。

[0062] 在一个优选的实施方案中,所述喷墨油墨(A)包括黄色颜料和橙色颜料的混合物,更优选黄色颜料和C.I.颜料橙71的混合物,最优选C.I.颜料黄139和C.I.颜料橙71的混合物。

[0063] 基于所述喷墨油墨的总重量计,在所述喷墨油墨(A)中颜料的总浓度优选小于3重量%,更优选小于2重量%。

[0064] 所述喷墨油墨(A)优选为辐射可固化的喷墨油墨,更优选为UV可固化的喷墨油墨。

[0065] 喷墨油墨(B)

[0066] 所述喷墨油墨(B)优选具有20-40的色相角H*和30-80的彩度C*,优选20-40的色相角H*和30-70的彩度C*,且最优选25-35的色相角H*和35-60的彩度C*。

[0067] 在一个优选的实施方案中,所述喷墨油墨(B)包含至少一种红色颜料和一种橙色颜料的混合物。

[0068] 在一个优选的实施方案中,所述喷墨油墨(B)包含C.I.颜料橙71和选自C.I.颜料紫19、C.I.颜料红122、C.I.颜料红254、C.I.颜料红202和C.I.颜料红57:1的颜料的混合物。

[0069] 在一个更优选的实施方案中,所述喷墨油墨(B)包含C.I.颜料红254、C.I.颜料红122和C.I.颜料橙71的混合物。在一个甚至更优选的实施方案中,所述喷墨油墨(B)还包含C.I.颜料紫23和/或C.I.颜料蓝61。

[0070] 基于所述喷墨油墨的总重量计,在所述喷墨油墨(B)中颜料的总浓度优选小于3重量%,更优选小于2重量%。

[0071] 所述喷墨油墨(B)优选为辐射可固化的喷墨油墨,更优选为UV可固化的喷墨油墨。

[0072] 青色喷墨油墨

[0073] 所述青色喷墨油墨优选为辐射可固化的喷墨油墨,更优选为UV可固化的喷墨油墨。

[0074] 用于所述青色喷墨油墨的该颜料可选自HERBST、Willy等,Industrial Organic Pigments, Production, Properties, Applications(工业有机颜料,生产,性能,应用),第三版,Wiley-VCH, 2004. ISBN 3527305769中公开的那些颜料。

[0075] 特定优选的颜料有C.I.颜料蓝15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、56、61和(桥接)铝酞菁颜料。

[0076] 在最优选的实施方案中,用于所述青色喷墨油墨的颜料选自C.I.颜料蓝15:3和C.I.颜料蓝15:4。这些颜料兼具优异的颜色特性与优异的光照褪色稳定性。

[0077] 所述青色喷墨油墨优选为辐射可固化的喷墨油墨,更优选为UV可固化的喷墨油墨。

[0078] 黑色喷墨油墨

[0079] 所述黑色喷墨油墨优选为辐射可固化的喷墨油墨,更优选为UV可固化的喷墨油墨。

[0080] 碳黑优选作为用于所述黑色喷墨油墨的颜料。合适的黑色颜料材料包括碳黑,诸如颜料黑7(例如,得自MITSUBISHI CHEMICAL的碳黑MA8™);得自CABOT Co.的Regal™ 400R、Mogul™ L、Elftex™ 320或得自DEGUSSA的碳黑FW18、Special Black 250、Special Black 350、Special Black 550、Printex™ 25、Printex™ 35、Printex™ 55、Printex™ 90、Printex™ 150T。合适颜料的另外实例公开在US 5389133(XEROX)中。

[0081] 还可以制得在所述黑色喷墨油墨中的颜料混合物。对于一些应用,优选中性黑色喷墨油墨,且其可例如通过将黑色颜料、青色颜料以及任选的品红色颜料混合成如EP 1593718 A(AGFA)公开的喷墨油墨来获得。

[0082] 白色油墨

[0083] 所述白色喷墨油墨优选为辐射可固化的喷墨油墨,更优选为UV可固化的喷墨油墨。

[0084] 所述白色油墨可含有有机或无机白色颜料。所述白色颜料可由中空粒子组成,但优选所述白色颜料包含无机中空粒子或如在例如EP 1818373 A (FUJIFILM)中公开的无机-有机混合中空粒子中的至少一种。

[0085] 所述白色油墨最优选包含折光指数大于1.60、更优选大于2.00、更优选大于2.50且最优选大于2.60的颜料。合适的颜料由表1给出。所述白色颜料可单独或组合使用。优选将二氧化钛用于所述颜料,折光指数大于1.60。

[0086] 表1

CI款	化学名称	CAS登记号
颜料白 1	碱式碳酸铅	1319-46-6
颜料白 3	硫酸铅	7446-14-2
颜料白 4	氧化锌	1314-13-2
颜料白 5	锌钡白	1345-05-7
颜料白 6	二氧化钛	13463-67-7
颜料白 7	硫化锌	1314-98-3
颜料白 10	碳酸钡	513-77-9
颜料白 11	三氧化锡	1309-64-4
颜料白 12	氧化铬	1314-23-4
颜料白 14	氯氧化铋	7787-59-9
颜料白 17	六硼酸铋	1304-85-4
颜料白 18	碳酸钙	471-34-1
颜料白 19	高岭土	1332-58-7
颜料白 21	碳酸钡	7727-43-7
颜料白 24	氢氧化铝	21645-51-2
颜料白 25	硫酸钙	7778-18-9
颜料白 27	二氧化硅	7631-86-9
颜料白 28	偏硅酸钙	10101-39-0
颜料白 32	磷酸锌粘固粉(cement)	7779-90-0

[0087]

[0088] 二氧化钛以锐钛矿型、金红石型和板钛矿型的晶型存在。锐钛矿型具有相对较低的密度且易于研磨成细粒,而金红石型具有相对较高的折光指数,表现出高覆盖力。这些中的任一种都可在本发明中作为白色颜料使用。具有低密度和小粒度的锐钛矿型的使用可实现优异分散稳定性、油墨储存稳定性和可喷射性。金红石型可降低二氧化钛的总量,产生油墨的改善的储存稳定性和喷射性能。这两种不同晶型也可组合作为白色颜料使用。

[0089] 对于二氧化钛的表面处理,可施用水性处理或气相处理,且优选采用氧化铝-二氧化硅处理剂。可采用未处理的二氧化钛、氧化铝处理过的二氧化钛或氧化铝-二氧化硅处理过的二氧化钛。

[0090] 优选的二氧化钛颜料包括优选以基于所述二氧化钛颜料的总重量计0.1重量%-10重量%且优选0.5重量%-3重量%的量存在的一种或多种金属氧化物表面涂料(诸如,二氧化硅、氧化铝、氧化铝-二氧化硅、硼酸和氧化锆)。这些涂料可提供改善的性质,包括降低二氧化钛的光反应性。所述涂布的二氧化钛的商业实例包括TiPure™ R700和R900(氧化铝-涂布的,自E.I. DuPont de Nemours, Wilmington Del.购得)、RDIS(氧化铝-涂布的,自Kemira Industrial Chemicals, Helsinki, Finland购得)、TiPure™ R796(氧化铝和磷酸盐处理的,得自DuPont)、TiPure™ R706(二氧化硅和氧化铝处理过的,自DuPont, Wilmington Del购得)和Tioxide™ TR52(表面改性的二氧化钛,得自Huntsman Chemical Group)。在一个优选的实施方法中,所述二氧化钛颜料为二氧化硅和氧化铝处理过的二氧化钛颜料。

[0091] 在白色喷墨油墨中的颜料粒子应足够小且分布足够窄以允许油墨经喷墨印刷装置,特别是在喷嘴处自由流动。当所述白色颜料的平均直径超过500nm时,则所述白色油墨的向外喷射适合性会变劣。另一方面,当所述平均直径小于100nm或甚至50nm时,不能获得足够的覆盖力。所述二氧化钛的数均粒径优选为150-500nm,更优选为200-400nm且最优选为230-350nm。

[0092] 数均粒径的测定通过光子相关光谱学在波长633nm下用4mW的HeNe激光器对稀释的加有颜料的喷墨油墨样品较好地进行分析。合适的粒度分析器为自Goffin-Meyvis购得的Malvern™ nano-S。样品可例如通过将一滴油墨加到含有1.5mL乙酸乙酯的样品池中且混合直至获得均质样品来制备。所测得的粒度为由6次20秒运行组成的3次连续测量的平均值。

[0093] 所述白色(喷墨)油墨优选包含以基于所述白色喷墨油墨的总重量计至少5重量%、更优选10重量%且最优选15重量%的量的白色颜料。

[0094] 所述白色油墨优选含有以基于所述喷墨油墨的总重量计优选高于60重量%的量的的一种或多种可聚合化合物。

[0095] 无色油墨

[0096] 根据本发明的喷墨油墨套装可包含无色油墨,优选辐射可固化的无色油墨,更优选UV可固化的无色油墨。

[0097] 所述无色油墨最优选为喷墨油墨,但有时这是不可能的。例如,当需要改善的耐磨性时,则常使用对于喷墨印刷来说具有太高粘度的聚合物。因此优选采用诸如胶版印刷或丝网印刷的其他技术。

[0098] 在所述无色油墨中通常不包含颜料,但对于一些目的,诸如需要亚光外观或为了影响摩擦或胶粘,则可包含颜料。然而,如果存在颜料,则所述无色油墨的层应该基本透明,以使得下面彩色喷墨油墨的彩色图案保持可见。

[0099] 分散介质

[0100] 在所述(喷墨)油墨中使用的分散介质为液体。所述分散介质可由水和/或有机溶剂组成。所述分散介质优选为水。

[0101] 如果所述(喷墨)油墨为辐射可固化的(喷墨)油墨,则水和/或有机溶剂被一种或多种可聚合化合物替代以获得液体分散介质。有时,可有利地加入少量有机溶剂以改善分散剂的溶解。在这种情况下,所加入的溶剂可为在不导致耐溶剂性和VOC问题的范围内的任何量,且优选各自基于可固化油墨的总重量计0.1-10.0重量%、且特别优选0.1-5.0重量%。

[0102] 所述辐射可固化(喷墨)油墨优选不含水。然而,有时可存在少量、通常基于油墨总重量计小于5重量%的水。该水并非有意加入的,而是经由其他组分如极性有机溶剂作为污染物进入组合物中。高于5重量%的水会使非水性液体和油墨不稳定,优选水含量基于辐射可固化油墨的总重量计小于1重量%,且最优选根本不存在水。

[0103] 合适的有机溶剂包括醇、芳族烃、酮、酯、脂族烃、高级脂肪酸、卡必醇(carbitol)、纤维素溶剂和高级脂肪酸酯。合适的醇包括甲醇、乙醇、丙醇和1-丁醇、1-戊醇、2-丁醇、叔丁醇。合适的芳族烃包括甲苯和二甲苯。合适的酮包括甲乙酮、甲基异丁基酮、2,4-戊二酮和六氟乙酮。还可使用二醇、二醇醚、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺。

[0104] 在一个优选的实施方案中,所述有机溶剂包括优选具有至少250的分子量的至少一种聚亚烷基二醇二烷基醚。在一个优选的实施方案中,所述聚亚烷基二醇二烷基醚为聚乙二醇二烷基醚。

[0105] 在一个优选的实施方案中,所述分散介质包括选自聚亚烷基二醇单烷基醚乙酸酯和聚亚烷基二醇单烷基醚的聚亚烷基二醇衍生物。在另一更优选的实施方案中,所述聚亚烷基二醇单烷基醚选自三乙二醇单丁基醚和三丙二醇单甲基醚。

[0106] 可聚合化合物

[0107] 可采用本领域通常已知的任何可聚合化合物且其包括任何单体、低聚物和/或预聚物,只要其允许获得适合喷墨印刷的粘度即可。还可使用单体、低聚物和/或预聚物的组合且它们具有不同的官能度。可使用包括单、二、三和更高官能度单体、低聚物和/或预聚物的组合的混合物。所述喷墨油墨的粘度可通过改变单体和低聚物之间的比率来调节。

[0108] 可采用常规自由基聚合、使用光酸或光碱产生剂的光固化体系或光诱发交替共聚的任何方法。通常,优选自由基聚合和阳离子聚合,且还可采用不需要引发剂的光引发交替共聚。另外,这些体系的组合的混合体系也是有效的。

[0109] 阳离子聚合由于缺乏因氧气引起的聚合抑制作用而在有效性方面优异,然而,特别是在高相对湿度的条件下相当昂贵且缓慢。如果使用阳离子聚合,则优选使用环氧化物以及氧杂环丁烷化合物,以增加聚合速率。自由基聚合为优选的聚合方法且优选将一种或多种丙烯酸酯用作单体和低聚物。

[0110] 特别优选的单体和低聚物为在EP 1911814 A (AGFA GRAPHICS)的[0106]-[0115]中列出的那些。

[0111] 阳离子可固化的化合物的合适实例可在J. V. Crivello的Advances in Polymer Science (聚合物科学进展),62,第1-47页(1984)中见到。

[0112] 所述阳离子可聚合化合物可含有至少一个烯烃、硫醚、缩醛、氧杂硫杂环己烷、硫杂环丁烷、氮杂环丁烷、N-、O-、S-或P-杂环、醛、内酰胺或环状酯基团。

[0113] 阳离子可聚合化合物的实例包括单体和/或低聚物环氧化物、乙烯基醚、苯乙烯、氧杂环丁烷、噁唑啉、乙烯基萘、N-乙烯基杂环化合物、四氢糠基化合物。

[0114] 可在辐射和阳离子可固化组合物中使用的单体和低聚物的优选类别为乙烯基醚丙烯酸酯,诸如在US 6310115 (AGFA)中描述的那些。特别优选的化合物为(甲基)丙烯酸2-(2-乙烯氧基乙氧基)乙酯,最优选所述化合物为丙烯酸2-(2-乙烯氧基乙氧基)乙酯。

[0115] 聚合型分散剂

[0116] 所述颜料优选通过聚合型分散剂分散。

[0117] 合适的聚合型分散剂为两种单体的共聚物,但它们可含有三种、四种、五种或更多种单体。聚合型分散剂的性质取决于单体的性质和其在聚合物中的分布二者。共聚分散剂优选具有以下聚合物组分:

[0118] · 统计学聚合单体(例如,单体A和B聚合成ABBAABAB);

[0119] · 交替聚合单体(例如,单体A和B聚合成ABABABAB);

[0120] · 梯度(递变)聚合单体(例如,单体A和B聚合成AAABAABBABBB);

[0121] · 嵌段共聚物(例如,单体A和B聚合成AAAAABBBBBB),其中各嵌段的嵌段长度(2、3、4、5或更多)对于聚合型分散剂的分散能力是重要的;

[0122] · 接枝共聚物(由具有与骨架连接的聚合侧链的聚合骨架组成的接枝共聚物);和

[0123] · 这些聚合物的混合形式,例如嵌段梯度共聚物。

[0124] 合适的聚合型分散剂列在EP 1911814 A (AGFA GRAPHICS)的关于“分散剂”的段落、更具体地[0064]-[0070]和[0074]-[0077]中。

[0125] 所述聚合型分散剂的数均分子量 M_n 优选为500-30000,更优选为1500-10000。

[0126] 所述聚合型分散剂的重均分子量 M_w 优选小于100,000,更优选小于50,000且最优选小于30,000。

[0127] 所述聚合型分散剂的多分散性PD优选小于2,更优选小于1.75且最优选小于1.5。

[0128] 聚合型分散剂的市售实例有以下物质:

[0129] · DISPERBYK™分散剂,自BYK CHEMIE GMBH购得;

[0130] · SOLSPERSE™分散剂,自NOVEON购得;

[0131] · TEGO™ DISPERS™ 分散剂,得自EVONIK;

[0132] · EDAPLAN™分散剂,得自MÜNZING CHEMIE;

[0133] · ETHACRYL™分散剂,得自LYONDELL;

[0134] · GANEX™分散剂,得自ISP;

[0135] · DISPEX™和EFKA™分散剂,得自CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC;

[0136] · DISPONER™分散剂,得自DEUCHEM;和

[0137] · JONCRYL™分散剂,得自JOHNSON POLYMER。

[0138] 特别优选的聚合型分散剂包括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。所述聚合型分散剂优选以基于所述颜料重量计2-600重量%、更优选为5-200重量%、最优选50-90重量%的量使用。

[0139] 引发剂

[0140] 所述辐射可固化(喷墨)油墨优选还含有引发剂。所述引发剂通常引发聚合反应。所述引发剂可为热引发剂,但优选为光引发剂。所述光引发剂需要的活化能量比单体、低聚物和/或预聚物形成聚合物所需的能量少。适合在可固化喷墨油墨中使用的光引发剂可为Norrish I型引发剂、Norrish II型引发剂或光酸产生剂。

[0141] 在一个优选的实施方案中,所述光引发剂为自由基引发剂。自由基光引发剂为当暴露于光化辐射时通过形成自由基引发单体和低聚物的聚合的化合物。Norrish I型引发剂为在激发后裂解,立即产生引发自由基的引发剂。Norrish II型-引发剂为通过光化辐射

活化且通过从第二化合物夺取氢形成自由基,变成实际引发自由基的光引发剂。该第二化合物被称作聚合协同剂或共引发剂。在本发明中可单独或组合使用I型和II型光引发剂。

[0142] 合适的光引发剂公开在CRIVELLO, J.V.等的VOLUME III:Photoinitiators for Free Radical Cationic (阳离子自由基的光引发剂)第二版,BRADLEY G.编, London, UK: John Wiley and Sons Ltd, 1998. 287-294页中。

[0143] 光引发剂的特定实例可包括但不限于以下化合物或其组合:二苯甲酮和被取代的二苯甲酮、1-羟基环己基苯基酮、噻吨酮如异丙基噻吨酮、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。

[0144] 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,自CIBA SPECIALTY CHEMICALS购得;Lucerin™ TPO,自BASF AG购得;Esacure™ KT046、Esacure™ KIP150、Esacure™ KT37和Esacure™ EDB,自LAMBERTI购得;H-Nu™ 470和H-Nu™ 470X,自SPECTRA GROUP Ltd.购得。

[0145] 出于安全原因,所述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与诸如二苯甲酮的单官能光引发剂相比在油墨的固化层中表现出低得多的活动性的光引发剂。可使用多种方法来降低所述光引发剂的活动性。一种方法是增加所述光引发剂的分子量,从而降低扩散速度,例如聚合型光引发剂。另一方法是增加其反应性,使得其形成聚合网络,例如多官能光引发剂(具有2、3或更多个光引发基团)和可聚合光引发剂。所述扩散受阻光引发剂优选选自非聚合多官能光引发剂、低聚或聚合光引发剂和可聚合光引发剂。认为非聚合二-或多官能光引发剂具有300-900道尔顿的分子量。具有在该范围内的分子量的不可聚合的单官能光引发剂不是扩散受阻的光引发剂。最优选所述扩散受阻光引发剂为可聚合引发剂。

[0146] 合适的扩散受阻光引发剂可含有衍生自选自安息香醚、苯偶姻缩酮、 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 -卤基酮、 α -卤砜和苯基乙醛酸酯的I型Norrish光引发剂的一种或多种光引发官能团。

[0147] 合适的扩散受阻光引发剂可含有衍生自选自二苯甲酮、噻吨酮、1,2-二酮和葱醌的Norrish II型引发剂的一种或多种光引发官能团。

[0148] 合适的扩散受阻光引发剂还有在EP 2065362 A (AGFA)中在关于双官能和多官能引发剂的[0074]和[0075]段中、在关于聚合型光引发剂的[0077]-[0080]段中和在关于可聚合光引发剂的[0081]-[0083]段中公开的那些。

[0149] 其他优选的可聚合光引发剂为在EP 2065362 A (AGFA)和EP 2161264 A (AGFA)中公开的那些。优选的光引发剂量为可固化油墨总重量的0-50重量%,更优选为0.1-20重量%且最优选为0.3-15重量%。

[0150] 为了进一步增加光敏感性,所述辐射可固化油墨可另外含有共引发剂。共引发剂的合适实例可分成三组:

[0151] (1) 脂族叔胺, 诸如甲基二乙醇胺、二甲基乙醇胺、三乙醇胺、三乙胺和N-甲基吗啉;

[0152] (2) 芳族胺, 诸如戊基对二甲基氨基苯甲酸酯、2-正丁氧基乙基-4-(二甲氨基) 苯甲酸酯、2-(二甲氨基) 乙基苯甲酸酯、乙基-4-(二甲氨基) 苯甲酸酯和2-乙基己基-4-(二甲氨基) 苯甲酸酯; 和

[0153] (3) (甲基) 丙烯酸酯化胺, 诸如二烷基氨基(甲基) 丙烯酸烷基酯(例如, 二乙基氨基丙烯酸乙酯) 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)。

[0154] 优选的共引发剂为氨基苯甲酸酯。

[0155] 当在所述辐射可固化油墨中包含一种或多种共引发剂时, 出于安全原因, 优选这些共引发剂受到扩散受阻。

[0156] 扩散受阻的共引发剂优选选自非聚合二-或多官能共引发剂、低聚或聚合共引发剂和可聚合的共引发剂。更优选所述扩散受阻共引发剂选自聚合共引发剂和可聚合共引发剂。最优选所述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。

[0157] 优选的扩散受阻共引发剂为在EP 2053101 A (AGFA) 中在[0088] 和[0097] 段中公开的可聚合共引发剂。

[0158] 优选的扩散受阻共引发剂包括具有树状聚合结构、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) 中公开的那些。

[0159] 所述辐射可固化油墨优选包含所述油墨的总重量的0.1-50重量%的量、更优选以0.5-25重量%的量、最优选以1-10重量%的量的扩散受阻共引发剂。

[0160] 聚合抑制剂

[0161] 所述辐射可固化(喷墨) 油墨可含有聚合抑制剂。合适的聚合抑制剂包括酚型抗氧化剂、受阻胺光稳定剂、荧光体型抗氧化剂、通常用于(甲基) 丙烯酸酯单体中的氢醌单甲基醚, 且也可使用氢醌、叔丁基儿茶酚、焦性没食子酸。

[0162] 合适的市售抑制剂的实例有Sumilizer™ GA-80、Sumilizer™ GM和Sumilizer™ GS, 由Sumitomo Chemical Co. Ltd. 制造; 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范围(UV-1、UV-2、UV-5和UV-8), 得自Kromachem Ltd; Additol™ S范围(S100、S110、S120和S130), 得自Cytec Surface Specialties。

[0163] 由于加入过量的这些聚合抑制剂会降低油墨对固化的敏感性, 因此优选在共混之前确定能够防止聚合的量。聚合抑制剂的量优选低于总(喷墨) 油墨的2重量%。

[0164] 表面活性剂

[0165] 所述(喷墨) 油墨可含有至少一种表面活性剂。所述表面活性剂可为阴离子型、阳离子型、非离子型或两性离子型, 且通常加入总量小于基于所述油墨的总重量计的20%重量, 且特别小于基于所述油墨总重量计的10%重量。

[0166] 合适的表面活性剂包括氟代表表面活性剂、脂肪酸盐、高级醇的酯盐、烷基苯磺酸盐、磺基丁二酸酯盐和高级醇的磷酸酯盐(例如, 十二烷基苯磺酸钠和二辛基磺基丁二酸钠)、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和乙炔二醇及其环氧乙烷加合物(例如, 购自AIR PRODUCTS & CHEMICALS INC. 的聚氧

乙烯壬基苯醚和SURFYNOL™ 104、104H、440、465和TG)。

[0167] 对于非水性(喷墨)油墨,优选的表面活性剂选自氟表面活性剂(诸如,氟代烃)和聚硅氧烷表面活性剂。所述聚硅氧烷典型地为硅氧烷且可为烷氧基化的、聚醚改性的、聚醚改性的羟基官能性、胺改性的、环氧化物改性及其他改性的或其组合。优选的硅氧烷为聚合硅氧烷,例如聚二甲基硅氧烷。

[0168] 在辐射可固化的(喷墨)油墨中,如上文公开的氟代或聚硅氧烷化合物可作为表面活性剂使用,但优选使用可交联的表面活性剂。具有表面活性作用的可聚合单体包括聚硅氧烷改性的丙烯酸酯、聚硅氧烷改性的甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯化硅氧烷、聚醚改性的丙烯酸类改性的硅氧烷、氟代丙烯酸酯和氟代甲基丙烯酸酯。具有表面活性作用的可聚合单体可为单官能、二官能、三官能或更多官能的(甲基)丙烯酸酯或其混合物。

[0169] 润湿剂/渗透剂

[0170] 基于水和/或有机溶剂的所述喷墨油墨优选包含润湿剂和/或渗透剂。

[0171] 合适的润湿剂包括三乙酸甘油酯、N-甲基-2-吡咯烷酮、甘油、尿素、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、丙二醇、丙三醇、丁二醇、戊二醇和己二醇;二醇,包括丙二醇、聚丙二醇、乙二醇、聚乙二醇、二乙二醇、四乙二醇及其混合物和衍生物。优选的润湿剂有三乙二醇单丁基醚、甘油和1,2-己二醇。

[0172] 所述润湿剂优选以制剂的0.1-40重量%、更优选油墨的0.1-10重量%且最优选约4.0-6.0重量%的量加到所述喷墨油墨中。

[0173] 制备颜料分散体和油墨

[0174] 油墨用颜料分散体可通过在存在聚合型分散剂的情况下在分散介质中沉淀或研磨颜料来制备。

[0175] 混合装置可包括加压捏合机、敞开式捏合机、行星式混合机、溶解器和道尔顿通用混合机(Dalton Universal Mixer)。合适的研磨和分散装置有球磨机、珠磨机、胶体磨、高速分散器、双辊机、珠粒研磨机、调油器和三辊机。分散体还可使用超声波能量制备。

[0176] 许多不同类型的材料可作为研磨介质使用,诸如玻璃、陶瓷、金属和塑料。在一个优选的实施方案中,所述研磨介质可包含粒子,优选基本球形的粒子,例如基本上由聚合树脂或钇稳定的锆珠粒组成的珠粒。

[0177] 在混合、研磨和分散的过程中,优选在冷却下进行各过程,以防止热量累积,且对于辐射可固化颜料分散体,尽可能在基本排除光化辐射的光照条件下进行。

[0178] 所述颜料分散体可含有多于一种颜料。这种颜料分散体可对于各种颜料使用单独的分散体来制备,或者可混合多种颜料并在制备分散体的过程中共研磨。

[0179] 分散过程可以连续、间歇或半间歇模式进行。

[0180] 研磨物(mill grind)的各成分的优选量和比率将根据具体材料和预期应用而广泛变化。研磨混合物的内含物包括研磨物和研磨介质。所述研磨物包括颜料、聚合型分散剂和液体载剂。对于喷墨油墨来说,除了研磨介质之外,所述颜料在研磨物中的量通常为1-50%重量。颜料与聚合型分散剂的重量比为20:1到1:2。

[0181] 研磨时间可广泛变化且取决于所述颜料、选择的机械装置和驻留条件、初始粒度和所要最终粒度等。

[0182] 在研磨完成之后,使用常规分离技术(例如,通过过滤、经筛网筛分等)将研磨介质

从已研磨的微粒产物(呈干燥形式或液体分散体形式)中分离。经常将筛网置于研磨机(例如,珠粒研磨机)中。研磨好的颜料浓缩物优选通过过滤从研磨介质中分离。

[0183] 通常需要制备浓研磨物形式的喷墨油墨,随后将其稀释到便于在喷墨印刷体系中使用的适当浓度。这种技术允许由所述设备制备更大量的着色油墨。通过稀释,将喷墨油墨调节到对于具体应用所要的粘度、表面张力、颜色、色调、饱和密度和印刷区域覆盖度。

[0184] 彩色图案和装饰面板

[0185] 使用所述油墨套装的彩色喷墨油墨印刷彩色图案。通过所述喷墨油墨印刷的装饰层具有优选为木材表面的图像的彩色图案、包括印刷特殊木材图案的脉络的木材表面。其可以在纸上印刷以便制造装饰纸。所述纸具有可在装饰面板的制造过程之前将彩色图案脱机印刷到纸上的优势。

[0186] 代替装饰纸,还可将彩色图案印刷在诸如金属或塑料箔片的其他受墨体上,由此制造装饰金属箔片或塑料箔片。对于这些受墨体,优选使用辐射可固化的喷墨油墨进行喷墨印刷。如果所述彩色图案使用辐射可固化的喷墨油墨印刷,则优选将喷墨印刷装置集成到制造方法中,从而消除等待时间和浪费;以其最优选的方式,将喷墨印刷装置并入生产线,诸如所谓的在线喷墨印刷方法。

[0187] 包括喷墨印刷的彩色图案的装饰面板优选选自地板、厨房、家具和墙板。所述装饰面板可包括高压层压板。它们可包括用于支撑所述装饰层的支撑层和/或用于保护所述装饰层的磨耗覆盖层。

[0188] 优选的装饰面板包括MDF和HDF,因为它们不含结节或环且因此更均匀,这允许通过辐射可固化的喷墨油墨直接印刷。高密度纤维板(HDF)(也称作硬板)为工程化的木制品。其类似于颗粒板和中密度纤维板(MDF),但其更致密,更加坚固且更硬,因为其由已经高度压实的分解的木纤维构成。硬板的密度通常为800-1040kg/m³。其与颗粒板的不同之处在于木纤维的粘合不需要其他材料,虽然常加入树脂。硬板以湿法或干法制造。湿法仅留下一个光滑侧,而干法硬纸板两侧都光滑。所述光滑侧用于喷墨印刷。

[0189] MDF的密度通常为600-850kg/m³。MDF为通过常在碎木机中将硬木或软木残留物碎成木纤维,将其与蜡和树脂粘合剂组合且通过施加高温高压形成面板而形成的工程化木制品。其比正常颗粒板更坚固且更加致密。

[0190] 所述面板可与其他材料组合。例如,具有HDF顶部表面的台板可包括作为台板边缘的ABS材料以具有较高抗冲击性。另一实例为具有模仿与其胶粘的真正木材装饰型材的色彩和图案的喷墨印刷彩色图案的门。根据本发明的喷墨油墨套装不仅允许在不同材料之间良好的色彩匹配,而且允许在不同材料之间良好的条件等色。

[0191] 面板的装饰面可模拟卸压面板的视觉效果。为了获得这种效果,这可包括面板相对于两个或更多个诸如压花辊的卸压工具经过。所述卸压工具提供有可使其与移动面板接触的操作表面,其中使所述操作表面结构化或凹凸,因此其带有具有诸如凿痕、锯切割线、磨损痕迹、凿平边缘、等等的卸压标志的阴型抬高。以此方式,例如,老化地板的卸压标志以令人信服的方式转移到新地板面板。

[0192] 喷墨印刷装置

[0193] 根据本发明的油墨套装的喷墨油墨可通过一个或多个印刷头经喷嘴以受控方式喷出小油墨液滴到相对于印刷头移动的受墨体表面上。

[0194] 用于所述喷墨印刷系统的优选印刷头为压电头。压电喷墨印刷基于当对其施加电压时压电陶瓷传感器的移动。施加电压改变印刷头中的压电陶瓷传感器的形状,产生空隙,随后将其用油墨填充。当再次除去电压时,陶瓷膨胀到其初始形状,从印刷头喷出油墨滴。然而,根据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且其包括各种类型,诸如连续型和热的、静电的和声学按需给墨类型。

[0195] 所述喷墨印刷头通常沿横向跨移动的受墨体表面来回扫描。喷墨印刷头常不沿返回方向印刷。为了获得高面积生产量 (areal throughput), 优选双向印刷。

[0196] 另一优选的印刷方法为“单程印刷法”,其可通过使用页宽喷墨印刷头或覆盖受墨体表面的整个宽度的多个交错喷墨印刷头来进行。在单程印刷法中,喷墨印刷头通常保持静止且受墨体表面在喷墨印刷头下传输。

[0197] 固化装置

[0198] 所述喷墨油墨可通过将其暴露于光化辐射,优选紫外辐射来固化。

[0199] 在喷墨印刷中,布置固化设备以及随其行进的喷墨印刷机的印刷头,使得可固化油墨在喷射之后不久暴露于固化辐射。

[0200] 在这种布置中,可能难以提供连接到印刷头并随印刷头行进的足够小的辐射源。因此,可使用借助于诸如光导纤维束或内部反射挠性管的挠性辐射传导设备连接到辐射源的静态固定的辐射源,例如固化紫外光源。

[0201] 或者,所述光化辐射可借助于包括辐射头上的镜子的镜组自辐射头的固定源供应。

[0202] 布置成不随印刷头移动的辐射源也可作为横向延伸跨过欲固化且邻近印刷头的横向路径的受墨体表面的细长辐射源,以使得由印刷头形成的随后成排的图像在辐射源下面逐步或连续地经过。

[0203] 任何紫外光源(只要一部分发射光可被光引发剂或光引发剂体系吸收)都可用作辐射源,例如高或低压汞灯、冷阴极管、暗光、紫外LED、紫外激光器及闪光灯。其中,优选的来源为表现出主波长为300-400nm的相对长波长UV贡献的来源。具体地讲,UV-A光源由于其降低光散射引起更有效的内部固化而被优选。

[0204] 紫外辐射通常如下分类为UV-A、UV-B和UV-C:

[0205] · UV-A: 400nm-320nm

[0206] · UV-B: 320nm-290nm

[0207] · UV-C: 290nm-100nm。

[0208] 此外,可以使用不同波长或照明度的两种光源连续或同时固化图像。例如,第一紫外源可以选择为富含UV-C,特别是260nm-200nm的范围。第二紫外源则可富含UV-A,例如镓掺杂的灯,或UV-A和UV-B两者均强的不同灯。已经发现使用两种UV源的优势例如为快速固化速度和高固化度。

[0209] 为了促进固化,所述喷墨印刷机常包括一个或多个贫氧单元。所述贫氧单元放置氮气或其他相对惰性的气体(例如,CO₂)的覆盖层,覆盖层具有可调节的位置和可调节的惰性气体浓度,从而降低在固化环境中的氧浓度。残留氧含量通常维持低至200ppm,但通常在200ppm-1200ppm范围内。

[0210] 喷墨印刷方法

[0211] 根据本发明的喷墨印刷方法包括使用如上定义的喷墨油墨套装喷墨印刷彩色图案的步骤。

[0212] 在一个优选的实施方案中,所述喷墨印刷方法包括以下步骤:

[0213] 1) 在纸上喷墨印刷彩色图案以制造装饰纸;

[0214] 2) 用树脂浸渍所述装饰纸;

[0215] 3) 用欲用作耐磨涂层的树脂浸渍覆盖纸(overlay paper);和

[0216] 4) 借助于短周期压印机在大部分基于木材的心板上施用所述装饰纸和所述覆盖纸且任选同时在至少所述耐磨涂层上产生突起。在步骤b)和/或c)中使用的树脂是公知的且包括选自三聚氰胺树脂、尿素树脂、丙烯酸酯分散体、丙烯酸酯共聚物分散体和聚酯树脂的树脂或树脂组合,但优选三聚氰胺树脂。在步骤d)中使用的大部分基于木材的心板优选为MDF或HDF。在一个更优选的实施方案中,所述装饰纸和所述覆盖纸借助于短周期压印机施用在大部分基于木材的心板上且同时至少在所述耐磨涂层中产生突起。

[0217] 在另一优选的实施方案中,所述喷墨印刷方法包括以下步骤:

[0218] a) 喷墨印刷彩色图案;和

[0219] b) 在所述印刷的彩色图案上施用透明的耐磨涂层。所述彩色图案可打印在诸如聚合箔片的并非基于木材的支撑体上,或直接打印在基于木材的心板上,但优选所述彩色图案使用辐射可固化的喷墨油墨直接打印在基于木材的心板上。如果所述彩色图案打印在并非基于木材的支撑体上,则所述喷墨印刷方法优选包括将打印的图案和所述耐磨涂层施用在心板上的步骤c)。在一个优选的实施方案中,所述喷墨印刷方法包括优选借助于短周期压印机在至少所述耐磨涂层中提供突起的步骤。

[0220] 从上述喷墨印刷方法中获得的装饰面板至少包括:

[0221] 1) 透明的、优选基于三聚氰胺的耐磨涂层;

[0222] 2) 喷墨印刷的彩色图案;

[0223] 3) 心板、优选MDF或HDF心板;

[0224] 和任选的4) 在上表面处的突起。在一个优选的实施方案中,所述装饰面板包括在所述上表面处的突起。在一个优选的实施方案中,根据EN 13329,所述装饰面板具有AC3分类,更优选AC4分类。

[0225] 在另一优选的实施方案中,所述喷墨印刷方法包括在基本不吸收的受墨体上喷墨印刷彩色图案的步骤。在一个更优选的实施方案中,所述基本不吸收的受墨体为用作家具边带(side band)的聚合基材,诸如ABS。

[0226] 根据本发明的优选的喷墨印刷方法包括:

[0227] · 在未装饰的基材上装饰印刷木材图案以便改善装饰功能,例如与天然木材装饰组合或与其他类型的印刷装饰材料(例如,基于印刷的deco纸的层压板)组合;

[0228] · 印刷家具边带(以及木材面板或层压面板);

[0229] · 在非木材基材(以及天然木材)上印刷木材图案;

[0230] · 在低廉的基材(纤维板……)上印刷木材图案;

[0231] · 在耐用材料(金属、MDF、HDF面板)上印刷木材图案;和

[0232] · 在地板、家具材料、天花板、墙面装饰上,以及在物件(例如照明开关)上印刷木材图案,以具有不受影响的木材装饰效果。

实施例

[0233] 材料

[0234] 除非另作说明,否则在以下实施例中所用的所有材料均容易地自标准来源如 Aldrich Chemical Co. (比利时) 和 Acros (比利时) 购得。

[0235] PB15:4 为用于得自 CLARIANT 的 Hostaperm™ Blue P-BFS—C.I. 颜料蓝 15:4 的缩写。

[0236] PY150 为用于 Chromophthal™ Yellow LA2 的缩写,得自 CIBA SPECIALTY CHEMICALS 的 C.I. 颜料黄 150。

[0237] PR122 为 C.I. 颜料红 122 的缩写,使用得自 CLARIANT 的 Ink Jet Magenta™ E02VP2621。

[0238] P071 为 C.I. 颜料橙 71 的缩写,使用得自 BASF 的 Chromophthal™ Orange DPP。

[0239] PR254 为 C.I. 颜料红 254 的缩写,其使用得自 Ciba Specialty Chemicals 的 Irgazin™ DPP Red BTR。

[0240] PY139 为 Graphotol™ Yellow H2R VP2284,得自 CLARIANT 的 C.I. 颜料黄 139。

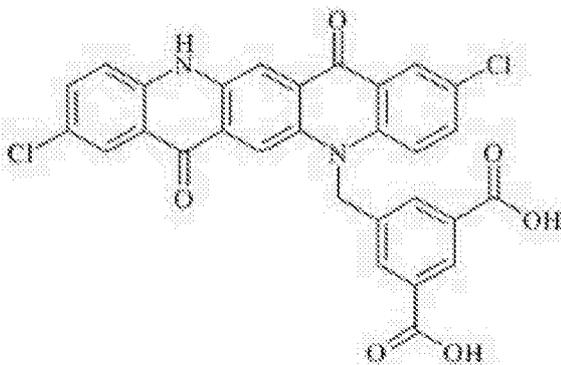
[0241] PMIX 为 Chromophthal™ Jet Magenta 2BC,其为 C.I. 颜料紫 19 和 C.I. 颜料红 202 的混晶,自 CIBA-GEIGY 购得。

[0242] PB7 为 Special Black™ 550 的缩写,其为自 EVONIK DEGUSSA 购得的碳黑。

[0243] S35000 为 SOLSPERSE™ 35000,得自 NOVEON 的聚乙烯亚胺-聚酯超分散体。

[0244] S35000 SOL 为 S35000 在 DPGDA 中的 40% 溶液。

[0245] SYN 为根据式 (A) 的分散协同剂:



[0246]

[0247] 式 (A)

[0248] 且以与在 WO 2007/060254 (AGFA GRAPHICS) 的实施例 1 中关于协同剂 QAD-3 所描述相同的方式合成。

[0249] DPGDA 为得自 SARTOMER 的二丙二醇二丙烯酸酯。

[0250] TMPTA 为自 SARTOMER 作为 Sartomer™ SR351 购得的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。

[0251] ITX 为 Darocur™ ITX,其为得自 CIBA SPECIALTY CHEMICALS 的 2-异丙基噻吨酮和 4-异丙基噻吨酮的异构混合物。

[0252] Irgacure™ 907 为 2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代-丙-1-酮,自 CIBA SPECIALTY CHEMICALS 购得的光引发剂。

[0253] EPD 为自 RAHN AG 作为 GENOCURE™ EPD 得到的 4-二甲基氨基苯甲酸乙酯。

[0254] INHIB为形成具有根据表2的组成的聚合抑制剂的混合物。

表 2

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

[0256] Cupferron™ AL为得自WAKO CHEMICALS LTD.的N-亚硝基苯基羟基胺。

[0257] Byk™-333为自BYK CHEMIE GMBH购得的表面活性剂。

[0258] PGA为通过使用订货号6001764自Mondi Belcoat NV Coating分公司购得的用20g/m²聚乙烯在双面涂布的140g/m²白纸基材。

[0259] ABS为具有以下CIE L* a* b*坐标的自CLEAF SPA (意大利)购得的具有白色涂层的ABS基材:

CIE L* a* b*	值
L*	69.8
a*	8.1
b*	11.0

[0261] 测定方法

[0262] 条件等色指数

[0263] 对于条件等色,考虑两种材料。例如,在deco印刷木材颜色的情况下,第一(即参考)材料将为用凹版印刷(ROTO GRAVURE)技术制造的一块某种天然木材或厨房厨柜门。第二材料将为借助于喷墨印刷可能较好地重现的第一材料。

[0264] 对于从一系列19种光源中选出一组光源计算两种材料的反射光谱:

[0265] · 等能量光源:CIE illuminant E

[0266] · 日光:D50、D55、D65

[0267] · CIE标准照明:A (钨丝)、B (直接日光)、C (遮阴日光)

[0268] · 荧光:CIE F系列F1-F12。

[0269] 光谱起始于380nm且以10nm的步长行进到730nm。计算包括材料的反射光谱以及光源光谱。对于各材料和对于各光源计算对于2°观察者角度的CIE L* a* b*坐标以及C*彩度和H*色相角。

[0270] 对于各光源,计算两种材料,即天然木材材料和印刷材料的 ΔL^* 、 Δa^* 、 Δb^* 、 ΔC^* 、 ΔH^* 差值及颜色距离 ΔE^*_{94} 。这获得对于各天然木材样品和喷墨印刷材料的19组差值。计算这19组差值的简单描述性统计学。

[0271] 将这两种材料的条件等色指数定义为 ΔE^*_{94} 的标准偏差的三倍。条件等色指数越小,当彼此相比较时,同时改变在19种光源的所选组内的光源,将看到在这两种材料之间的色差越小。对于具有最小条件等色的木材颜色的真实重现,条件等色指数将具有不超过1.0的值。

[0272] 制备喷墨油墨

[0273] 制备以下浓缩的颜料分散体且将其用于获得具有根据表9的组成的喷墨油墨：黑色油墨、青色油墨、品红色油墨A和黄色油墨A。

[0274] 制备浓缩的黑色颜料分散体

[0275] 浓缩的黑色颜料分散体通过在20L容器中混合根据表3的组分30分钟来制备。随后将该容器连接到用0.4mm钇稳定的氧化锆珠粒填充了63%的具有1.5L的内部体积的Bachofen DYNOMILL ECM Pilot研磨机。混合物以约2L/min的流速和在研磨机中约13m/s的旋转速度循环经过研磨机历时8小时。在研磨之后，使用滤布将分散体与珠粒分离。随后将分散体排放到20L容器中。

[0276] 表3

组分	质量(g)
PB7	1394
PB15-4	503
PMIX	503
SYN	15
S35000 SOL	6000
INHIB	150
DPGDA	6435

[0277]

[0278] 制备浓缩的青色颜料分散体

[0279] 浓缩的青色颜料分散体通过在20L容器中混合根据表4的组分30分钟来制备。随后将该容器连接到用0.4mm钇稳定的氧化锆珠粒填充了63%的具有1.5L的内部体积的Bachofen DYNOMILL ECM Pilot研磨机。混合物以约2L/min的流速和在研磨机中约13m/s的旋转速度循环经过研磨机历时2小时。在研磨之后，使用滤布将分散体与珠粒分离。随后将分散体排放到10L容器中。

[0280] 表4

组分	质量(g)
PB15-4	1120
S35000 SOL	2800
INHIB	70
DPGDA	3010

[0281]

[0282] 制备浓缩的品红色颜料分散体A

[0283] 浓缩的品红色颜料分散体DIS-M通过在20L容器中混合根据表5的组分30分钟来制备。随后将该容器连接到用0.4mm钇稳定的氧化锆珠粒填充了63%的具有1.5L的内部体积的Bachofen DYNOMILL ECM Pilot研磨机。混合物以约2L/min的流速和在研磨机中约13m/s的旋转速度循环经过研磨机历时2小时。在研磨之后，使用滤布将分散体与珠粒分离。随后将分散体排放到10L容器中。

[0284] 表5

[0285]

组分	质量(g)
PMIX	1120
SYN	17
S35000 SOL	2800
INHIB	70
DPGDA	2993

[0286] 制备浓缩的黄色颜料分散体A

[0287] 浓缩的黄色颜料分散体通过在20L容器中混合根据表6的组分30分钟来制备。随后将该容器连接到用0.4mm钕稳定的氧化锆珠粒填充了63%的具有1.5L的内部体积的Bachofen DYNOMILL ECM Pilot研磨机。混合物以约2L/min的流速和在研磨机中约13m/s的旋转速度循环经过研磨机历时2小时。在研磨之后,使用滤布将分散体与珠粒分离。随后将分散体排放到10L容器中。

[0288] 表6

[0289]

组分	质量(g)
PY150	1120
S35000 SOL	2800
INHIB	70
DPGDA	3010

[0290] 制备以下颜料分散体且用来获得根据表9的喷墨油墨品红色油墨B和黄色油墨B。

[0291] 制备浓缩的品红色颜料分散体B

[0292] 浓缩的品红色颜料分散体通过在20L容器中混合根据表7的组分30分钟来制备。随后将该容器连接到用0.4mm钕稳定的氧化锆珠粒填充了42%的具有1.5L的内部体积的Bachofen DYNOMILL ECM Pilot研磨机。混合物以约1.5L/min的流速和在研磨机中约13m/s的旋转速度循环经过研磨机历时8小时。在研磨之后,使用滤布将分散体与珠粒分离。随后将分散体排放到10L容器中。

[0293] 表7

[0294]

组分	质量(g)
PR122	795
PQ71	735
PR254	720
SYN	150
S35000 SOL	5625
INHIB	150
DPGDA	6825

[0295] 制备浓缩的黄色颜料分散体B

[0296] 浓缩的黄色颜料分散体通过在20L容器中混合根据表8的组分30分钟来制备。随后将该容器连接到用0.4mm钕稳定的氧化锆珠粒填充了42%的具有1.5L的内部体积的Bachofen DYNOMILL ECM Pilot研磨机。混合物以约1.5L/min的流速和在研磨机中约13m/s的旋转速度循环经过研磨机历时8小时。在研磨之后,使用滤布将分散体与珠粒分离。随后

将分散体排放到10L容器中。

[0297] 表8

组分	质量(g)
PY139	1283
PO71	968
SYN	150
S35000 SOL	5625
INHIB	150
DPGDA	6824

[0298]

[0299] 使用上述浓缩的颜料分散体的喷墨油墨的组成由表9给出。

[0300] 表9

组分的重量%	黑色油墨	青色油墨	品红色油墨A	品红色油墨B	黄色油墨A	黄色油墨B
PB7	2.25	---	---	---	---	---
PB15.4	0.81	3.00	---	---	---	---
PMIX	0.81	---	3.40	---	---	---
PR122	---	---	---	0.28	---	---
PO71	---	---	---	0.26	---	0.20
PR254	---	---	---	0.24	---	---
PY150	---	---	---	---	2.70	---
PY139	---	---	---	---	---	0.26
S35000	3.87	3.00	3.40	0.79	2.70	0.46
SYN	0.24	---	0.03	0.01	---	0.003
ITX	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
EPD	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50
Irgacure TM 907	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
Byk TM 333	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
INHIB	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
DPGDA	82.02	84.00	83.15	70.42	84.60	67.077
TMPTA	---	---	---	18.00	---	22.00

[0301]

[0302] 用上述喷墨油墨制备两种油墨套装。第一油墨套装A包含黑色油墨、青色油墨、品红色油墨A和黄色油墨A。第二油墨套装B包含黑色油墨、青色油墨、品红色油墨B和黄色油墨B。

[0303] 将各喷墨油墨用刮棒涂布机以8 μ m的湿厚度涂布在PGA基材上,且随后在Fusion DRSE-120传送机上使用D灯泡以全功率(600mJ/cm²)和20m/min的皮带速度UV固化。

[0304] 所有涂层的反射光谱用Gretag SPM50分光光度计测量。各涂层的CIE L* a* b*坐标以及彩度C*和色相角H*对于2°观察员在D50光源下测定。结果示于表10中。

[0305] 表10

[0306]

油墨油墨	L*	a*	b*	C*	H*
黑色油墨	8.5	1.3	-1.0	1.7	322.6
青色油墨	49.4	-38.8	-53.9	66.4	234.3
品红色油墨A	55.4	76.7	-7.1	77.1	354.7
品红色油墨B	69.1	45.3	21.1	50.0	25.0
黄色油墨A	88.9	-7.3	90.9	91.2	94.6
黄色油墨B	87.4	8.6	45.3	46.1	79.2

[0307] 评价和结果

[0308] 在木料仓库中选择橡木和樱桃木的天然木材样品。将各木材样品的反射光谱用 Gretag SPM50分光光度计在380-730nm的范围内以10nm的步长测量三次。对于各材料和对于光源D50计算对于2°观察者角度的CIE L* a* b*坐标以及C*彩度和H*色相角。结果示于表11中。

[0309] 表11

[0310]

木材样品	测量	L*	a*	b*	C*	H*
橡木	#1	37.1	10.6	19.8	22.5	61.8
	#2	37.1	10.6	19.8	22.4	61.9
	#3	38.2	10.3	20.3	22.8	63.0
樱桃木	#1	45.9	26.9	46.7	53.9	60.0
	#2	47.7	26.3	46.6	53.6	60.6
	#3	48.0	26.6	47.0	54.0	60.5

[0311] 在取这三次测量的平均值之后,使用颜色模拟工具来使木材样品的两组L* a* b*值各自分别与在ABS基材上的油墨套装A的油墨混合物、油墨套装B的油墨混合物尽可能靠近地匹配。油墨套装A的混合物的组成示于表12中且油墨套装B的混合物的组成示于表13中。

[0312] 表12

[0313]

组分的重量%	木材样品	
	橡木	樱桃木
黑色油墨	19.40	---
青色油墨	---	2.35
品红色油墨A	13.20	17.55
黄色油墨A	22.00	38.00
DPGDA	45.40	42.10

[0314] 表13

[0315]

组分的重量%	木材样品	
	橡木	樱桃木
黑色油墨	9.90	1.93
青色油墨	---	---
品红色油墨B	19.75	27.80
黄色油墨B	39.70	66.66
DPGDA	30.65	3.61

[0316] 各混合物用刮棒涂布机以8 μ m的湿厚度在ABS基材上涂布x次(x,参见表14)且随后在x > 1的各涂布之后,在Fusion DRSE-120传送机上使用D灯泡以全功率(600mJ/cm²)和20m/min的皮带速度UV固化。

[0317] 所有涂层的反射光谱用与用于测量天然木材样品相同的Gretag SPM50分光光度计测量。对于各材料和对于光源D50计算对于2°观察者角度的CIE L* a* b*坐标以及C*彩度和H*色相角。结果与天然木材样品的平均值一起示于表14中。

[0318] 表14

[0319]

来源	类型	x	L*	a*	b*	C*	H*
天然木材	橡木	n.a.	37.5	10.8	19.9	22.8	62.2
油墨套装A	橡木	1	37.4	9.8	16.8	19.1	61.7
油墨套装B	橡木	2	35.4	10.4	17.3	20.2	58.9
天然木材	樱桃木	n.a.	47.2	26.6	46.8	53.8	60.4
油墨套装A	樱桃木	2	46.8	22.5	41.0	46.8	61.2
油墨套装B	樱桃木	3	44.9	25.7	39.7	47.3	57.1

[0320] 从表14中可以看出,在光源D50下用油墨套装A和B制成的“仿木材”与天然木材相当匹配。

[0321] 随后对于天然木材样品和相应的油墨套装A和油墨套装B各自的涂布样品分别测定条件等色指数。结果示于表15中。

[0322] 表15

[0323]

木材类型	条件等色指数	
	油墨套装A	油墨套装B
橡木	0.6	0.5
樱桃木	1.5	0.9

[0324] 从表15中,可以看出仅油墨套装B在19个光源之间转换时能够在天然木材样品与它们的相应涂布样品之间表现出最小色差。