



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 107690454 B

(45)授权公告日 2020.06.12

(21)申请号 201680033165.6

(22)申请日 2016.04.08

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107690454 A

(43)申请公布日 2018.02.13

(30)优先权数据

62/145,741 2015.04.10 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.12.07

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2016/026554 2016.04.08

(87)PCT国际申请的公布数据

WO2016/164662 EN 2016.10.13

(73)专利权人 路博润先进材料公司

地址 美国俄亥俄州

(72)发明人 D·德福特 E·库尔贝克

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 徐国栋 唐秀玲

(51)Int.Cl.

C09B 67/46(2006.01)

C09D 11/322(2014.01)

C09D 11/326(2014.01)

B41M 5/00(2006.01)

C03C 17/25(2006.01)

C04B 41/87(2006.01)

(56)对比文件

WO 2015035107 A1,2015.03.12,

CN 103917609 A,2014.07.09,

CN 103517926 A,2014.01.15,

CN 103045011 A,2013.04.17,

审查员 方熙

权利要求书4页 说明书18页

(54)发明名称

用于装饰性陶瓷市场的改性聚丙烯酸酯分散剂

(57)摘要

本发明提供在非水介质中分散的无机混合金属氧化物颜料组合物,使用具有末端基团和结构 $[\text{CH}(\text{A})-\text{C}(\text{B})(\text{D})]_n-[\text{CR}_2\text{CR}_2]_m-$ 的中心部分的分散剂以将混合金属氧化物颜料分散在介质中。金属氧化物颜料是用于使陶瓷或玻璃制品着色的类型。还描述了使用珠的研磨工艺以将混合金属氧化物粒度减小到所需的范围。还描述了使用通过喷嘴喷射的分散体并随后烧制着色制品而使用混合金属氧化物分散体在陶瓷或玻璃制品上数字印刷图像的方法。

1. 一种颜料分散体组合物,其包含:

a) 20-79重量%的连续相液体有机介质;

b) 20-60重量%的颗粒形式的混合金属氧化物陶瓷颜料,其在升高的温度下烧制后产生其全色强度和色调;

c) 1-20重量%的具有末端基团和结构 $-\text{[CH(A)-C(B)(D)]}_n-\text{[CR}_2\text{CR}_2\text{]}_m-$ 的中心部分的分散剂,

其中重复单元 $-\text{[CH(A)-C(B)(D)]}-$ 和 $-\text{[CR}_2\text{CR}_2\text{]}-$ 是任意的顺序:

n为10-1400;

m为0-140;

n至少比m大10倍;

每个R独立地为H或 C_1-C_{36} 烃基;其是任选含有O、N、F、Cl和Br原子的环状、支化或非支化的烷基,芳基,烷芳基或芳烷基;

A为H或B;

B独立地为E或G或 $-\text{C(=O)}-$,其中当B与包含含有氮原子的X基团的G基团相邻时,B只能是 $-\text{C(=O)}-$,其中所述氮原子与羰基的碳化学键合而形成环状酰亚胺;

D为H或 $-\text{CH}_3$ 或 $-\text{CH}_2\text{B}$,其中当A是H时,D只能是 $-\text{CH}_2\text{B}$;

E是选自 $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{WP(=O)}-(\text{OH})_\epsilon$,其中 ϵ 为1或2,和 $-\text{WS(=O)}_2-\text{OH}$ 的酸基,其中W在每个重复单元中独立地为a1) 骨架碳原子和磷或硫原子之间的直接键,b1) 定义为具有1-7个碳原子的亚烷基连接基团,任选包括醚、酯或酰胺连接基团和/或羟基侧基,或c1) 具有至多7个重复单元的聚(C_{2-4} 环氧烷),任选包括醚、酯或酰胺连接基团;其中一部分酸基是盐的形式,使得至多1重量%的分散剂来自盐的抗衡离子,这些抗衡离子是金属离子,包括钠、锂和钾,或胺,包括铵和三 C_1-C_3 -链烷醇胺;

G是 $\text{CO-X-(C}_y\text{H}_{2y}\text{O)}_t-\text{R}'$;

X为 $-\text{O}-$ 或 $-\text{N(H)}-$ 或 $-\text{N=}$,其中15摩尔%或更多的X必须为 $-\text{N(H)}-$ 或 $-\text{N=}$ 或 $-\text{N(H)}-$ 和 $-\text{N=}$ 的混合物,其中当X与 C(=O) 形式的B基团相邻且B基团与氮形成环状酰亚胺时,X只能是 $-\text{N=}$;

y在每个重复单元中独立地为3或4;

R'是 C_1-C_{36} 烃基,其是环状、支化或非支化的烷基、芳基、烷芳基或芳烷基;

t为6-67;且

基于重复单元中的总B单元,B单元的各类型的摩尔百分数为15%-60%G单元,10-85%E单元,0%-45% $\text{C(=O)}-$ 单元。

2. 根据权利要求1的组合物,其中重复单元 $-\text{[CH(A)-C(B)(D)]}-$ 和 $-\text{[CR}_2\text{CR}_2\text{]}-$ 是无规、嵌段和其混合物;n为10-140;m为0-14;每个R独立地为H或 C_1-C_{18} 烃基,其是任选含有O、N、F、Cl和Br原子的环状、支化或非支化的烷基,芳基,烷芳基或芳烷基;一部分酸基是盐的形式,使得至多0.3重量%的分散剂来自盐的抗衡离子,这些抗衡离子是金属离子,包括钠、锂和钾,或胺,包括铵和三 C_1-C_3 -链烷醇胺;R'是 C_1-C_{18} 烃基,其是环状、支化或非支化的烷基、芳基、烷芳基或芳烷基;t为6-45。

3. 根据权利要求2的组合物,其中每个R独立地为H或 C_1-C_6 烃基,其是任选含有O、N、F、Cl和Br原子的环状、支化或非支化的烷基,芳基,烷芳基或芳烷基;三 C_1-C_3 -链烷醇胺为三乙醇

胺;R'是C₁-C₆烃基,其是环状、支化或非支化的烷基、芳基、烷芳基或芳烷基。

4. 根据权利要求1的组合物,其中连续相液体有机介质具有基于分散体重量小于7重量%的水。

5. 根据权利要求1-4中任一项的组合物,其中颗粒状固体是至少一种混合金属氧化物的陶瓷颜料,其包含两种或更多种选自Al、Mg、Ca、Cd、Co、Cr、Fe、In、Mn、Ni、Pr、Sb、Se、Si、Sn、Ti、V、Zn和Zr的阳离子形式的元素的组合。

6. 根据权利要求5的组合物,其中混合金属氧化物包含两种或更多种Al、Ca、Co、Cr、Fe、Mn、Pr、Sb、Si、Sn、Ti、Zn和Zr的阳离子形式的元素的组合。

7. 一种在连续介质中研磨具有超过2微米的干粉体积平均粒径D₅₀的无机混合金属氧化物颗粒至小于700纳米的D₅₀粒度的方法,所述方法包括:

a) 混合所述连续介质、所述无机混合金属氧化物颗粒和具有末端基团和结构-[CH(A)-C(B)(D)]_n-[CR₂CR₂]_m-的中心部分的分散剂,其中所述无机混合金属氧化物颗粒是混合金属氧化物颜料,其在升高的温度下烧制后产生其着色强度和色调,任选包括玻璃釉料,具有超过2微米的干粉体积平均粒径,

其中重复单元-[CH(A)-C(B)(D)]-和-[CR₂CR₂]-是任意的顺序:

n为10-1400;

m为0-140;

n至少比m大10倍;

每个R独立地为H或C₁-C₃₆烃基,其是任选含有O、N、F、Cl和/或Br原子的环状的、支化或非支化的烷基,芳基,烷芳基或芳烷基;

A是H或B;

B独立地为E或G或-C(=O)-,其中当B与包含含有氮原子的X基团的G基团相邻时,B只能是-C(=O)-,其中所述氮原子与羰基的碳化学键合形成环状酰亚胺;

D是-H或-CH₃或-CH₂B,其中当A是-H时,D只能是-CH₂B;

E是选自-CO₂H,-WP(=O)-(OH)_ε,其中ε为1或2,和-WS(=O)₂-OH的酸基,其中W在每个重复单元中独立地为a1) 骨架碳原子和磷或硫原子之间的直接键,b1) 定义为具有1-7个碳原子的亚烷基连接基团,任选包括醚、酯或酰胺连接基团和/或羟基侧基,或c1) 具有至多7个重复单元的聚(C₂₋₄环氧烷),任选包括醚、酯或酰胺连接基团;其中一部分酸基是盐的形式,使得至多1重量%的分散剂来自盐的抗衡离子,这些抗衡离子是金属离子,包括锂、钠和钾,或胺,包括铵和三C₁-C₃-链烷醇胺;

G是CO-X-(C_yH_{2y}O)_t-R';

X为-O-或-N(H)-或-N=,其中15摩尔%或更多的X必须为-N(H)-或-N=或-N(H)-和-N=的混合物,其中当X与-C(=O)形式的B基团相邻且B基团与氮形成环状酰亚胺时,X只能是-N=;

y在每个重复单元中独立地为3或4;

R'是C₁-C₃₆烃基,其是环状、支化或非支化的烷基、芳基、烷芳基或芳烷基;

t为6-67;且

基于重复单元中的总B单元的摩尔百分数为15%-60%G单元,10-85%E单元,0%-45% C(=O)-单元;

b) 使用珠磨机将用所述分散剂分散在所述连续介质中的所述混合金属氧化物颜料研磨5分钟至60小时形成所述混合金属氧化物在所述连续介质中的分散体;和

c) 确认体积平均粒径 D_{50} 小于700纳米。

8. 根据权利要求7的方法,其中重复单元 $-\text{[CH(A)-C(B)(D)]}_n-$ 和 $-\text{[CR}_2\text{CR}_2\text{]}_m-$ 是无规、嵌段和其混合物; n 为10-140; m 为0-14;每个R独立地为H或 C_1 - C_{18} 烷基,其是任选含有O、N、F、Cl和Br原子的环状、支化或非支化的烷基,芳基,烷芳基或芳烷基;一部分酸基是盐的形式,使得至多0.3重量%的分散剂来自盐的抗衡离子,这些抗衡离子是金属离子,包括钠、锂和钾,或胺,包括铵和三 C_1 - C_3 -链烷醇胺; R' 是 C_1 - C_{18} 烷基,其是环状、支化或非支化的烷基、芳基、烷芳基或芳烷基; t 为6-45。

9. 根据权利要求8的方法,其中每个R独立地为H或 C_1 - C_6 烷基,其是任选含有O、N、F、Cl和Br原子的环状、支化或非支化的烷基,芳基,烷芳基或芳烷基;三 C_1 - C_3 -链烷醇胺为三乙醇胺; R' 是 C_1 - C_6 烷基,其是环状、支化或非支化的烷基、芳基、烷芳基或芳烷基。

10. 根据权利要求7的方法,其中 CR_2CR_2 是含有 $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$ 的分子在其自由基反应成丙烯酸聚合物后的残基。

11. 根据权利要求7的方法,其中所述混合金属氧化物颜料包含两种或更多种选自Al、Mg、Ca、Cd、Co、Cr、Fe、In、Mn、Ni、Pr、Sb、Se、Si、Sn、Ti、V、Zn和Zr的阳离子形式的不同元素的组合。

12. 根据权利要求11的方法,其中所述混合金属氧化物颜料包含两种或更多种选自Al、Ca、Co、Cr、Fe、Mn、Pr、Sb、Si、Sn、Ti、Zn和Zr的阳离子形式的元素的组合。

13. 根据权利要求7的方法,其中连续介质包含基于分散体的重量小于7重量%的水。

14. 根据权利要求11的方法,其中连续介质包含基于分散体的重量小于7重量%的水。

15. 根据权利要求13的方法,其中连续介质包含有机溶剂,其具有基于分散体的重量小于5重量%的水。

16. 根据权利要求14的方法,其中连续介质包含有机溶剂,其具有基于分散体的重量小于5重量%的水。

17. 根据权利要求15或16的方法,其中连续介质包含有机溶剂,其具有基于分散体的重量小于1重量%的水。

18. 一种使用通过喷嘴喷射的油墨在陶瓷制品或玻璃制品基质上数字印刷的方法,其包括:

a) 提供用分散剂分散在连续介质中的混合金属氧化物,分散剂具有末端基团和结构 $-\text{[CH(A)-C(B)(D)]}_n-\text{[CR}_2\text{CR}_2\text{]}_m-$ 的中心部分;

b) 将使用所述分散剂分散在所述连续介质中的所述混合金属氧化物喷射到所述基质上以形成着色数字图像,其中所述基质上的所述着色数字图像在烧制所述陶瓷基质或加热所述玻璃基质以提供回火或退火时形成彩色图像;和

c) 任选在所述数字图像上施加釉;和

d) 在升高的温度下加热所述陶瓷制品或加热所述玻璃制品以退火或回火,其中来自混合金属氧化物的所述图像在加热到其颜色时产生最佳的颜色强度;

其中重复单元 $-\text{[CH(A)-C(B)(D)]}_n-$ 和 $-\text{[CR}_2\text{CR}_2\text{]}_m-$ 是任意的顺序;

n 为10-1400;

m为0-140;

n至少比m大10倍;

每个R独立地为H或C₁-C₃₆烃基,其是任选含有O、N、F、Cl和/或Br原子的环状的、支化或非支化的烷基、芳基、烷芳基或芳烷基;

A是H或B;

B独立地为E或G或-C(=O)-,其中当B与包含含有氮原子的X基团的G基团相邻时,B只能是-C(=O)-,其中所述氮原子与羰基的碳化学键合形成环状酰亚胺;

D是-H或-CH₃或-CH₂B,其中当A是-H时,D只能是-CH₂B;

E是选自-CO₂H,-WP(=O)-(OH)_ε,其中ε为1或2,和-WS(=O)₂-OH的酸基,其中W在每个重复单元中独立地为a1)骨架碳原子和磷或硫原子之间的直接键,b1)定义为具有1-7个碳原子的亚烃基连接基团,任选包括醚,酯或酰胺连接基团和/或羟基侧基,或c1)具有至多7个重复单元的聚(C₂₋₄环氧烷),任选包括醚,酯或酰胺连接基团;其中一部分酸基是盐的形式,使得至多1重量%的分散剂来自盐的抗衡离子,这些抗衡离子是金属离子,包括锂,钠和钾,或胺,包括铵和三C₁-C₃-链烷醇胺;

G是CO-X-(C_yH_{2y}O)_t-R';

X为-O-或-N(H)-或-N=,其中15摩尔%或更多的X必须为-N(H)-或-N=或-N(H)-和-N=的混合物,其中当X与-C(=O)形式的B基团相邻且B基团与氮形成环状酰亚胺时,X只能是-N=;

y在每个重复单元中独立地为3或4;

R'是C₁-C₃₆烃基,其是环状、支化或非支化的烷基、芳基、烷芳基或芳烷基;

t为6-67;

基于重复单元中的总B单元,B单元的各类型的摩尔百分数为15%-60%G单元,10-85%E单元,0%-45%C(=O)-单元。

19. 根据权利要求18的方法,其中重复单元-[CH(A)-C(B)(D)]-和-[CR₂CR₂]-是无规、嵌段和其混合物;n为10-140;m为0-14;每个R独立地为H或C₁-C₁₈烃基,其是任选含有O、N、F、Cl和Br原子的环状、支化或非支化的烷基,芳基,烷芳基或芳烷基;一部分酸基是盐的形式,使得至多0.3重量%的分散剂来自盐的抗衡离子,这些抗衡离子是金属离子,包括钠、锂和钾,或胺,包括铵和三C₁-C₃-链烷醇胺;R'是C₁-C₁₈烃基,其是环状、支化或非支化的烷基、芳基、烷芳基或芳烷基;t为6-45。

20. 根据权利要求19的方法,其中每个R独立地为H或C₁-C₆烃基,其是任选含有O、N、F、Cl和Br原子的环状、支化或非支化的烷基,芳基,烷芳基或芳烷基;三C₁-C₃-链烷醇胺为三乙醇胺;R'是C₁-C₆烃基,其是环状、支化或非支化的烷基、芳基、烷芳基或芳烷基。

21. 根据权利要求18的方法,其中混合金属氧化物颜料,对于陶瓷基质而言在600℃或更高烧制后,或对于玻璃基质而言在400℃或更高烧制后,显示其颜色强度和色调。

22. 根据权利要求18-21中任一项的方法,其中所述混合金属氧化物是至少一种混合金属氧化物的陶瓷颜料,其包含两种或更多种选自Al、Mg、Ca、Cd、Co、Cr、Fe、In、Mn、Ni、Pr、Sb、Se、Si、Sn、Ti、V、Zn和Zr的阳离子形式的元素的组合。

23. 根据权利要求22的方法,其中所述混合金属氧化物包含两种或更多种Al、Ca、Co、Cr、Fe、Mn、Pr、Sb、Si、Sn、Ti、Zn和Zr的阳离子形式的元素的组合。

用于装饰性陶瓷市场的改性聚丙烯酸酯分散剂

技术领域

[0001] 分散剂和分散的混合金属氧化物颜料组合物可用于陶瓷制品和玻璃的着色。分散的颜料是在陶瓷制品或玻璃上的涂层的高温陶瓷烧制期间显示其着色的类型的颜料。分散的颜料期望适合于在数字控制的印刷操作期间通过喷嘴喷射。分散剂是通过聚(环氧烷)的末端羟基或胺基与多酸聚合物的羧酸基团的反应而用聚(环氧烷)侧链官能化的多酸聚合物。

背景技术

[0002] 数千年来,文明社会已经制作了各种陶瓷制品如厨具和服务器皿(serving vessel),水和其他流体容器,瓷砖,砖等。这些通常用在颜料和陶瓷制品的高温烧制过程中呈现出颜色或颜色更强烈的金属氧化物型颜料着色或装饰。认为金属氧化物型着色颜料与有时应用着色颜料或随后应用着色颜料的陶瓷组合物和/或更玻璃状的组合物在高温下在化学上相互作用并相互渗透和显色。更玻璃状的组合物经常为陶瓷制品的外表面提供不渗透或阻隔性能(以保护陶瓷制品免受可能与之接触的环境材料)。

[0003] 对于常规的有机颜料和少量的无机颜料(如 TiO_2 ,二氧化硅和滑石)在聚合物有机粘合剂中,粒度和颗粒均匀性对于实现一致和强烈的着色是非常重要的。用于无机陶瓷着色的无机混合金属氧化物颜料一般不如有机颜料好理解。无机金属氧化物颜料的粒度通常没有被研究和控制到颜料的粒度被控制用于聚合物有机涂料和油墨的程度。

[0004] W02012/107379A1涉及具有聚(氧亚烷基羰基)增溶链的胺分散剂,W02012/116878A1涉及使用具有基于乳酸的均聚物或共聚物的聚乙烯亚胺的分散剂的喷墨打印机的陶瓷油墨。

[0005] W02014/146992涉及通过在分散剂存在下研磨陶瓷无机颜料而制备的喷墨打印机的油墨,其中分散剂为聚乙烯亚胺与12-羟基硬脂酸和 ϵ -己内酯的共聚酯的反应产物。W02015/035107涉及包含用聚醚官能化并与胺类多碱物质反应的聚丙烯酸共聚物的分散剂。

发明内容

[0006] 陶瓷砖(如浴室瓷砖)的着色已经通过丝网印刷和凹版印刷技术进行了多年,并且主要使用水基制剂,传统的静电分散剂对于这些制剂是足够的。有兴趣从旧印刷技术如丝网和凹版印刷转换成陶瓷制品上使用喷墨喷嘴技术的数字印刷,还需要减少无机金属氧化物颜料的粒度并稳定喷墨油墨中无机金属氧化物的胶体颗粒,以避免较稠密的混合金属氧化物颜料的沉降和喷墨喷嘴的堵塞。

[0007] 最近,该行业已经从传统的印刷方式转移,并且正在使用数字印刷。在数字制剂中,使用范围更广的具有不同极性的溶剂系统,从脂族一直到水。这些制剂还需要更复杂的分散剂,以满足使用数字打印机喷射所需的所有要求。虽然用于常规涂料或油墨的许多颜料倾向于是有机的并且具有在连续介质的10或20重量%内的密度,但是混合金属氧化物颜

料的密度可以是连续相的2至4倍,使得这种混合金属氧化物颜料比胶体颗粒更难分散在有机介质中。

[0008] 已经确定了用于混合金属氧化物的分散剂是与羟基或胺封端的聚(环氧烷)反应的多酸聚合物,以产生梳状聚合物分散剂结构,其中梳子的齿衍生自多酸的羧酸基团与聚(环氧烷)的末端羟基或胺基团的酯,酰胺或酰亚胺形成反应。多酸聚合物在骨架中具有约10至约1540个重复单元。梳子的齿存在于多酸的约15至85摩尔%的酸基上。聚(环氧烷)齿理想地具有每个链约6至67个重复单元,并且理想地在末端未接枝到多酸聚合物上的未反应的末端羟基或C₁-C₃₆烷基。聚(环氧烷)的选择通常由具有优选的富聚(环氧丙烷)齿的连续相决定,任选对于极性连续介质具有少量的聚(环氧乙烷),聚(环氧丙烷)或聚(环氧丁烷))齿更适合非极性连续介质。

[0009] 已经发现,上述分散剂表现出优异的分散无机颜料(优选混合金属氧化物颜料)以产生胶体稳定的非水混合金属氧化物分散体的能力和使用喷墨打印机用于瓷砖和玻璃着色的非水性喷墨油墨。因此,根据本发明,提供了包含颗粒状固体;选自脂族烃,中极性酯和/或极性醚或其共混物的连续介质;和具有末端基团和具有以下结构的中心部分的分散剂的组合物

[0010] $-\text{[CH(A)-C(B)(D)]}_n-\text{[CR}_2\text{CR}_2\text{]}_m-$ 式(1)

[0011] 其中重复单元 $-\text{[CH(A)-C(B)(D)]}-$ 和 $-\text{[CR}_2\text{CR}_2\text{]}-$ 可以是任意的顺序,例如无规,嵌段和其混合物:

[0012] n为10-1400(更优选为10-140);

[0013] m为0-140(更优选为0-14,最优选为0);

[0014] n至少比m大10倍;

[0015] 每个R独立地为H或C₁-C₃₆(优选C₁-C₁₈,优选C₁-C₆)烷基,其可以是可任选含有O,N,F,Cl和/或Br原子的环状、支化或非支化烷基,芳基,烷芳基或芳烷基[例如CR₂CR₂是含有R₂C=CR₂的分子在其自由基反应成丙烯酸聚合物后的残基];并且优选[CR₂CR₂]是非酸性单体/重复单元;

[0016] A是H或B;

[0017] B独立地为E或G或-C(=O)-,其中当与包含含有氮原子的X基团的G基团相邻时,B只能是-C(=O)-,其中所述氮原子可以与羰基的碳化学键合形成5元或6元环状酰亚胺;

[0018] D是-H或-CH₃或-CH₂B,其中当A是-H时,D只能是-CH₂B;

[0019] E是选自-CO₂H,-WP(=O)-(OH)_ε(其中ε是1或2),和WS(=O)₂-OH的酸基,其中W在每个重复单元中独立地为a1)骨架碳原子和磷或硫原子之间的直接键,b1)定义为具有1至7个碳原子的亚烷基连接基团,任选地包括醚,酯或酰胺连接基团和/或羟基侧基,或c1)具有至多7个重复单元的聚(C₂₋₄环氧烷),任选地包括醚,酯或酰胺连接基团;其中一部分酸基可以是盐的形式,使得至多1重量%(更优选至多0.3重量%)的分散剂来自于盐的抗衡离子,这些抗衡离子可以是金属离子,包括钠,锂和钾,或胺,包括铵和三C₁-C₃-链烷醇胺(优选三乙醇胺);

[0020] G是CO-X-(C_yH_{2y}O)_t-R';

[0021] X为-O-或-N(H)-或-N=,注意当与-C(=O)-形式的B基相邻且B基与氮形成环状酰亚胺时,X只能是-N=;

[0022] y在每个重复单元中独立地为2、3或4；

[0023] y可以是2,在总分散剂结构中30%或更少的重复单体单元,更理想的22%或更少的单体单元中。

[0024] R'是C₁-C₃₆(优选C₁-C₁₈,优选C₁-C₆)烃基,其可以是环状,支化或非支化的烷基,芳基,烷芳基或芳烷基；

[0025] t为6-67(更优选为6-45)；

[0026] 各种类型B单元基于重复单元中的总B单元的摩尔百分数为15%-60%G单元,10-85%E单元,0%-45%C(=O)-单元；和

[0027] 为了促进合成上述分散剂,G的性质理想地满足以下类别中的至少一项；

[0028] 1) 15摩尔%或更多的X必须为-N(H)-或-N=或-N(H)-和-N=的混合物,或2) 在至少15摩尔%的G基团中至少85摩尔%的任何-(C_yH_{2y}O)_t-链的重复单元中,y为2,而另外85摩尔%或更少的G基团含有不超过6个碳原子的R'基团。

[0029] 发明详述

[0030] 本发明涉及在陶瓷喷墨油墨制剂中使用一类分散剂,含有这种分散剂与颗粒状固体(混合金属氧化物)和有机介质(脂族烃,脂肪酸酯和二醇醚/酯)的分散体,以及包含颗粒状固体、有机介质和分散剂的组合物,以及它们在陶瓷喷墨油墨和研磨料中的用途。许多制剂如油墨,油漆和研磨料都需要有效的分散剂,以将颗粒状固体均匀分布在有机介质中。

[0031] 在一个实施方案中,本发明涉及一种颜料分散体组合物,其包含：

[0032] a) 79-20重量%的连续液体介质,包括脂族烃,中极性酯介质和/或极性醚介质(更理想的是一种或多种脂族烃,中极性酯介质和极性醚介质)；

[0033] b) 20-60重量%的颗粒形式的混合金属氧化物陶瓷颜料,其在高温下烧制后产生其全色强度和色调；

[0034] c) 1-20重量%的具有末端基团和结构-[CH(A)-C(B)(D)]_n-[CR₂CR₂]_m-的中心部分的分散剂，

[0035] 其中重复单元-[CH(A)-C(B)(D)]-和-[CR₂CR₂]-可以是任意的顺序,例如无规,嵌段和其混合物:其中重量百分数是基于介质中混合金属氧化物与分散剂的分散体的重量；

[0036] n为10-1400(更优选为10-140)；

[0037] m为0-140(更优选为0-14,最优选为0)；

[0038] n至少比m大10倍；

[0039] 每个R独立地为H或C₁-C₃₆(优选C₁-C₁₈,优选C₁-C₆)烃基;其可以是任选含有O, N, F, Cl和/或Br原子的环状、支化或非支化的烷基,芳基,烷芳基或芳烷基[例如,CR₂CR₂是含有R₂C=CR₂的分子在其自由基反应成丙烯酸聚合物后的残基]；

[0040] A是H或B；

[0041] B独立地为E或G或-C(=O)-,其中当B与包含含有氮原子的X基团的G基团相邻时,B只能是-C(=O)-,其中所述氮原子可以与羰基的碳化学键合形成5元或6元环状酰亚胺；

[0042] D是-H或-CH₃或-CH₂B,其中当A是-H时,D只能是-CH₂B

[0043] E是选自-CO₂H,-WP(=O)-(OH)_ε(其中ε为1或2)和-WS(=O)₂-OH的酸基,其中W在每个重复单元中独立地为a1) 骨架碳原子和磷或硫原子之间的直接键,b1) 定义为具有1-7个碳原子的亚烷基连接基团,任选包括醚,酯或酰胺连接基团和/或羟基侧基,或C1) 具有至多

7个重复单元的聚(C₂₋₄环氧烷),任选包括醚,酯或酰胺连接基团;其中一部分酸基可以是盐的形式,使得高达1重量%(更优选高达0.3重量%)的分散剂来自盐的抗衡离子,这些抗衡离子可以是金属离子,包括锂,钠和钾,或胺,包括铵和三C₁-C₃-链烷醇胺(优选三乙醇胺);

[0044] 其中所述盐优选不含(优选小于1重量%,更理想地小于0.3重量%,优选小于0.1重量%)胺类多碱物质,例如具有2个或更多个胺基团的多胺,其可以是线性的或支化的,具有140至100,000g/摩尔的分子量;

[0045] G是CO-X-(C_yH_{2y}O)_t-R';

[0046] X为-O-或-N(H)-或-N=,注意当X与C(=O)形式的B基团相邻且B基团与氮形成环状酰亚胺时,X只能是-N=;

[0047] y在每个重复单元中独立地为2、3或4;

[0048] 在总分散剂结构中30%或更少的重复单体单元,更理想的22%或更少的单体单元中,y可以是2;

[0049] R'是C₁-C₃₆烃基(理想地C₁-C₁₈烃基),其可以是环状,支化或非支化的烷基,芳基,烷芳基或芳烷基;

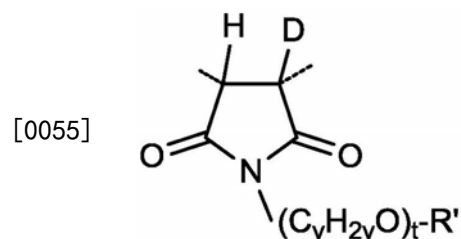
[0050] t为6-67(更优选为6-45);

[0051] 基于重复单元中的总B单元的摩尔百分数为15%-60%G单元,10-85%E单元,0%-45%C(=O)-单元;和

[0052] 为了促进合成上述添加剂,G的性质必须满足以下类别中的至少一项;

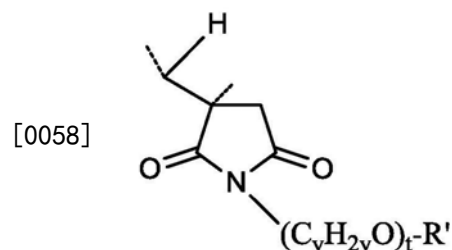
[0053] 1) 15摩尔%或更多的X必须为-N(H)-或-N=或-N(H)-和-N=的混合物,或2) 在至少15摩尔%的G基团中至少85摩尔%的任何-(C_yH_{2y}O)_t-链的重复单元中,y为2,而另外85摩尔%或更少的G基团含有不超过6个碳原子的R'基团。

[0054] 当X是NH时,0-100%的NH可以与相邻的-CO₂H(由A或B定义)反应,得到-N=(如下所示的五元酰亚胺环重复单元):

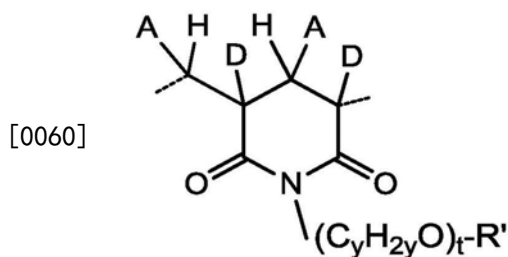


[0056] 和/或与-CH₂-CO₂H(由D定义)反应,得到如下所示的五元酰亚胺:

[0057] 具有以下结构的重复单元



[0059] 和/或当附近的B为-CO₂H且X为-N(H))时,来自多酸的两个相邻的重复单元可形成如下所示的六元酰亚胺环



[0061] 其中A,D,t,y和R'如上定义,短虚线表示多酸分子的其余部分连接到重复单元的位置。

[0062] 在一个实施方案中,本发明涉及在连续介质中研磨具有超过2微米的干粉体积平均粒径 D_{50} 的无机混合金属氧化物颗粒至小于700纳米的 D_{50} 粒度的方法,所述方法包括:

[0063] a) 混合所述连续介质,所述无机混合金属氧化物颗粒,其中所述无机混合金属氧化物颗粒是混合金属氧化物颜料,其在升高的温度下烧制后产生其着色强度和色调;任选包括玻璃釉料,其具有超过2微米的干粉体积平均粒径,和具有末端基团和结构- $[\text{CH}(\text{A})-\text{C}(\text{B})(\text{D})]_n-[\text{CR}_2\text{CR}_2]_m-$ 的中心部分的分散剂,

[0064] 其中重复单元- $[\text{CH}(\text{A})-\text{C}(\text{B})(\text{D})]-$ 和- $[\text{CR}_2\text{CR}_2]-$ 可以是任意的顺序,例如无规,嵌段和其混合物:

[0065] n为10-1400(更优选为10-140);

[0066] m为0-140(更优选为0-14,最优选为0);

[0067] n至少比m大10倍;

[0068] 每个R独立地为H或 C_1-C_{36} (优选 C_1-C_{18} ,优选 C_1-C_6)烷基;其可以是任选含有O,N,F,Cl和/或Br原子的环状的、支化或非支化的烷基,芳基,烷芳基或芳烷基[例如, CR_2CR_2 是含有 $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$ 的分子在其自由基反应成丙烯酸聚合物后的残基];

[0069] A是H或B;

[0070] B独立地为E或G或 $-\text{C}(=\text{O})-$,其中当B与包含含有氮原子的X基团的G基团相邻时,B只能是 $-\text{C}(=\text{O})-$,其中所述氮原子可以与羰基的碳化学键合形成环状酰亚胺;

[0071] D是-H或 $-\text{CH}_3$ 或 $-\text{CH}_2\text{B}$,其中当A是-H时,D只能是 $-\text{CH}_2\text{B}$

[0072] E是选自 $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{WP}(=\text{O})-(\text{OH})_\epsilon$ (其中 ϵ 为1或2)和 $-\text{WS}(=\text{O})_2-\text{OH}$ 的酸基,其中W在每个重复单元中独立地为a1)骨架碳原子和磷或硫原子之间的直接键,b1)定义为具有1-7个碳原子的亚烷基连接基团,任选包括醚,酯或酰胺连接基团和/或羟基侧基,或c1)具有至多7个重复单元的聚(C_{2-4} 环氧烷),任选包括醚,酯或酰胺连接基团;其中一部分酸基可以是盐的形式,使得至多1重量%(更优选至多0.3重量%)的分散剂来自盐的抗衡离子,这些抗衡离子可以是金属离子,包括锂,钠和钾,或胺,包括铵和三 C_1-C_3 -链烷醇胺(优选三乙醇胺);

[0073] G是 $\text{CO}-\text{X}-(\text{C}_y\text{H}_{2y}\text{O})_t-\text{R}'$;

[0074] X为 $-\text{O}-$ 或 $-\text{N}(\text{H})-$ 或 $-\text{N}=\text{}$,注意当X与 $-\text{C}(=\text{O})$ 形式的B基团相邻且B基团与氮形成环状酰亚胺时,X只能是 $-\text{N}=\text{}$;

[0075] y在每个重复单元中独立地为2、3或4;

[0076] 在总分散剂结构中30%或更少的重复单体单元,更理想的22%或更少的单体单元中,y可以是2。

[0077] R'是 C_1-C_{36} 烷基(理想地 C_1-C_{18} ,优选 C_1-C_6)烷基,其可以是环状,支化或非支化的烷

基,芳基,烷芳基或芳烷基;

[0078] t为6-67(更优选为6-45);

[0079] 基于重复单元中的总B单元的摩尔百分数为15%-60%G单元,10-85%E单元,0%-45%C(=O)-单元;和

[0080] 为了促进合成上述添加剂,G的性质必须满足以下类别中的至少一项;

[0081] 1) 15摩尔%或更多的X必须为-N(H)-或-N=或-N(H)-和-N=的混合物,或

[0082] 2) 在至少15摩尔%的G基团中至少85摩尔%的任何-(C_yH_{2y}O)_t-链的重复单元中,y为2,而另外85摩尔%或更少的G基团含有不超过6个碳原子的R'基团。

[0083] b) 使用珠磨机将用所述分散剂分散在所述连续介质中的所述混合金属氧化物颜料研磨5分钟至60小时;和

[0084] c) 确认体积平均粒径D₅₀小于700纳米。

[0085] 在一个实施方案中,本发明涉及使用通过喷嘴喷射的油墨在陶瓷制品或玻璃制品基质上数字印刷的方法;

[0086] a) 提供用分散剂分散在连续介质中的混合金属氧化物,分散剂具有末端基团和结构-[CH(A)-C(B)(D)]_n-[CR₂CR₂]_m-的中心部分;

[0087] b) 使用所述分散剂将分散在所述连续介质中的所述混合金属氧化物喷射到所述基质上以形成着色数字图像(任选在陶瓷表面上的预釉层上),其中所述基质上的着色数字图像在烧制所述陶瓷基质或加热所述玻璃基质以提供回火或退火时,形成彩色图像;和

[0088] c) 任选在所述数字图像上施加釉;和

[0089] d) 在升高的温度下加热所述陶瓷制品或加热所述玻璃制品以退火或回火,其中来自混合金属氧化物的所述图像在加热到其颜色时产生最佳的颜色强度;

[0090] 其中重复单元-[CH(A)-C(B)(D)]-和-[CR₂CR₂]-可以是任意的顺序,例如无规,嵌段和其混合物;

[0091] n为10-1400(更优选为10-140);

[0092] m为0-140(更优选为0-14,最优选为0);

[0093] n至少比m大10倍;

[0094] 每个R独立地为H或C₁-C₃₆(优选C₁-C₁₈,优选C₁-C₆)烷基;其可以是任选含有O,N,F,Cl和/或Br原子的环状的、支化或非支化的烷基,芳基,烷芳基或芳烷基[例如,CR₂CR₂是含有R₂C=CR₂的分子在其自由基反应成丙烯酸聚合物后的残基];

[0095] A是H或B;

[0096] B独立地为E或G或-C(=O)-,其中当B与包含含有氮原子的X基团的G基团相邻时,B只能是-C(=O)-,其中所述氮原子可以与羰基的碳化学键合形成环状酰亚胺;

[0097] D是-H或-CH₃或-CH₂B,其中当A是-H时,D只能是-CH₂B

[0098] E是选自-CO₂H,-WP(=O)-(OH)_ε(其中ε为1或2)和-WS(=O)₂-OH的酸基,其中W在每个重复单元中独立地为a1) 骨架碳原子和磷或硫原子之间的直接键,b1) 定义为具有1-7个碳原子的亚烷基连接基团,任选包括醚,酯或酰胺连接基团和/或羟基侧基,或C1) 具有至多7个重复单元的聚(C₂₋₄环氧烷),任选包括醚,酯或酰胺连接基团;其中一部分酸基可以是盐的形式,使得至多1重量%(更优选至多0.3重量%)的分散剂来自盐的抗衡离子,这些抗衡离子可以是金属离子,包括锂,钠和钾,或胺,包括铵和三C₁-C₃-链烷醇胺(优选三乙醇胺);

[0099] G是 $\text{CO-X-(C}_y\text{H}_{2y}\text{O)}_t\text{-R'}$;

[0100] X为-O-或-N(H)-或-N=,注意当X与-C(=O)形式的B基团相邻且B基团与氮形成环状酰亚胺时,X只能是-N=;

[0101] y在每个重复单元中独立地为2、3或4;

[0102] 在总分散剂结构中30%或更少的重复单体单元,更理想的22%或更少的单体单元中,y可以是2。

[0103] R'是 $\text{C}_1\text{-C}_{36}$ 烃基(理想地 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$,优选 $\text{C}_1\text{-C}_6$)烃基,其可以是环状,支化或非支化的烷基,芳基,烷芳基或芳烷基;

[0104] t为6-67(更优选为6-45);

[0105] 基于重复单元中的总B单元的摩尔百分数为15%-60%G单元,10-85%E单元,0%-45%C(=O)-单元;和

[0106] 为了促进合成上述添加剂,G的性质必须满足以下类别中的至少一项;

[0107] 1) 15摩尔%或更多的X必须为-N(H)-或-N=或-N(H)-和-N=的混合物,或

[0108] 2) 在至少15摩尔%的G基团中至少85摩尔%的任何 $\text{-(C}_y\text{H}_{2y}\text{O)}_t\text{-}$ 链的重复单元中,y为2,而另外85摩尔%或更少的G基团含有不超过6个碳原子的R'基团。

[0109] 应当理解,分散剂通常是如上所述对于各种连续介质,包括从极性至相对非极性烃变化的那些。通常,分散剂的聚合物骨架将用于将分散剂锚定到混合的金属氧化物颗粒。分散剂的G的聚醚链段作为增溶链延伸到连续介质中并且当分散剂用于分散颗粒时提供空间阻隔层。聚醚链与连续相相容性越好,它们越好地充当空间稳定链。G基团的极性必须与制剂中使用的连续相(例如溶剂)的极性相似。如果连续相(例如溶剂)是制剂中的脂族烃,则G理想地包括非极性聚(环氧烷),并且理想地主要包含3或4的y,例如环氧丙烷或环氧丁烷。如果连续相(例如溶剂)是制剂中的二醇醚或酯,则G优选更极性,并且理想地主要包含y为3或4,例如环氧丙烷或环氧丁烷,y为2(如环氧乙烷),在至多30%(重量)的重复单元中。在一个实施方案中,一个G重复单元中的一个聚(环氧烷)可以是富聚环氧乙烷(例如y=2),而另一个G重复单元中的另一个聚(环氧烷)可以是富聚(环氧丙烷)或聚(环氧丁烷)条件是y=2和y=3或4的平均摩尔数符合前一句的限制。

[0110] 定义。为了简化事情,我们将使用“(甲基)”来表示命名分子可以任选包括甲基取代基如(甲基)丙烯酸指甲基丙烯酸和/或丙烯酸,(甲基)丙烯酸甲酯指甲基丙烯酸酯和/或丙烯酸酯。我们使用符号 C(=O)OH 表示任何形式的羧酸,例如酸形式,盐形式,或者如果两个羧酸物理相邻并且可以形成酸酐环,则该酸酐形式。术语-N=指与另外三个非氢原子结合的氮,优选在一个键位置处与聚醚键合且在另外两个键位置处与两个不同的羰基(形成酰亚胺)键合的氮。

[0111] 术语烃基是指可以任选包含常规或指定量的其它杂原子(例如O,N,F,Cl和Br)的单价烃基。术语“亚烃基”是指可以任选包含常规或指定量的其它杂原子的二价烃基。我们使用术语烃基来描述一个氢被除去的烃类基团。本说明书中的烃基是指类似烃,并且可以理想地在该基团中每四个碳原子包含至多一个氧和/或氮,但优选仅为碳原子和氢原子。为了避免疑问,当我们计数羧酸或羰基时,我们将计算二羧酸的酸酐和具有两个羰基的酰亚胺。

[0112] 在聚醚制剂中,我们希望较大的环氧烷单元包含环氧丙烷,环氧丁烷或环氧丙烷

和环氧丁烷的组合,包括线性和支化形式。我们还将使用 $C_yH_{2y}O$,其中 y 主要是3和/或4来表达这个概念。我们认为聚醚可以是无规的或嵌段的,并且不希望它们将聚醚限制在单个嵌段或任何特定重复单元的嵌段。聚(环氧烷)单烷基醚单胺或聚(环氧烷)单烷基醚的聚醚链组成可以根据本发明聚合物是用于极性或非极性介质而变化。当本发明聚合物用于极性介质中时,聚醚可以含有0至30摩尔%,或0至25摩尔%,或0至15摩尔%的环氧乙烷,并且可以含有70至100摩尔%或75至100摩尔%,或85至100摩尔%的环氧丙烷和/或环氧丁烷。当本发明的聚合物用于非极性介质时,聚醚可含有环氧丙烷和/或环氧丁烷。在一个实施方案中,聚(环氧烷)单烷基醚单胺或聚(环氧烷)单烷基醚可以含有(i)聚环氧丙烷均聚物或(ii)聚环氧丁烷均聚物的聚醚链,或(iii)环氧乙烷和环氧丙烷的共聚物的聚醚链。

[0113] 理想地,将混合金属氧化物,分散剂和连续介质的分散体调节至用于喷墨印刷的理想粘度。理想的粘度包括在25°C下在 $30s^{-1}$ 下约1、2或3至约15、20、30或50cps。

[0114] 在一个实施方案中,式1的分散剂的分子量为2000至200,000或300,000g/mol,优选为2000至75,000或100,000g/mol。在一个实施方案中,分散剂包含90、95或98重量%或更多的式中指定重复单元和2、5或10重量%或更少的非指定末端基。末端基团是众所周知的自由基引发剂物质的片段和链转移片段,其在多酸的常规聚合过程中并入聚合物中。分散剂的多酸骨架可以具有几个(但不是很多)来自未知来源或来自聚合期间双官能,三官能或四官能单体的使用的分支点。末端基团的比可以随着多酸组分的分子量而变化,低分子量分散剂具有较高重量百分数的所述末端基团。

[0115] 在一个实施方案中,油墨包含混合金属氧化物在非水介质中的分散体。在另一个实施方案中,油墨是喷墨油墨的形式。

[0116] 在另一个实施方案中,油墨在喷墨打印机墨盒中,墨盒包括含有包含连续介质,分散剂,混合金属氧化物颜料和分散体或油墨的任何任选组分的油墨的室。

[0117] 在一个实施方案中,多酸将主要是聚(甲基)丙烯酸(例如,重复单元的50%是聚合(甲基)丙烯酸的常规重复单元)。在一个实施方案中,多酸包含5至50百分数的来自马来酸或马来酸酐的重复单元。

[0118] 下面将通过非限制性的说明来描述各种优选特征和实施例。

[0119] 当X是-NH-或-N=时,G基团可以衍生自聚(环氧烷)单烷基醚单胺。这种类型的单胺化合物可作为Huntsman公司的**Surfonamine®**或Jeffamine™胺市售。

Surfonamine®胺的具体实例是B-60(环氧丙烷与环氧乙烷的摩尔比为9:1),B-200(环氧丙烷与环氧乙烷的摩尔比为29:6)和B-100(仅含有环氧丙烷)。聚(环氧烷)单烷基醚单胺可以通过使 C_{1-36} 单烷基醇引发剂与仅环氧丙烷或环氧丁烷反应或与其与环氧乙烷的混合物反应形成醇封端的聚合物链,然后将醇封端的聚合物链转化为胺,如多个实施例中所公开的。

[0120] 当X是氧时,G基团可以衍生自聚(环氧烷)单烷基醚。这些单烷基醚可以从各种来源获得,例如Sigma-Aldrich,Croda,BASF和Ineos。

[0121] 多酸可以通过本领域技术人员已知的方法制备,并通过本领域已知的任何方法用聚醚物质官能化。例如,多酸可以通过任何已知的聚合技术或使用本体,溶液,悬浮液或乳液工艺的聚合技术的组合通过聚(甲基)丙烯酸或聚(甲基)丙烯酸/马来酸共聚物的酯化或酰胺化,或(甲基)丙烯酸与(甲基)丙烯酸酯和/或酰胺的聚合或(甲基)丙烯酸与马来酸(或

马来酸酐), (甲基) 丙烯酸酯和/或酰胺和马来酸酯和/或酰胺的聚合而制备。聚合可以包括自由基, 阴离子, 阳离子, 原子转移或基团转移聚合方法或其组合。

[0122] 在一个实施方案中, 上述方法可以由本领域技术人员使用各种共聚物如(甲基) 丙烯酸聚-共聚-马来酸; 丙烯酸-共聚-衣康酸; 丙烯酸-共聚-AMPS酸, 聚衣康酸-共聚-丙烯酸; 聚衣康酸-共聚-丙烯酰胺酸等等代替聚(甲基) 丙烯酸而进行。多种不饱和共聚单体可以并入多酸中。

[0123] 含有磺酸基团的阴离子单烯属不饱和单体(其可以是游离酸形式或盐)的实例包括烯丙基磺酸, 甲代烯丙基磺酸, 苯乙烯磺酸, 乙烯基磺酸, 乙烯基苄基磺酸, 烯丙氧基苯磺酸, 2-丙烯酰氨基-2-甲基乙磺酸, 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸, 2-丙烯酰氨基-2-甲基丁磺酸, 2-甲基丙烯酰胺基-2-甲基乙磺酸, 2-甲基丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸, 2-甲基丙烯酰胺基-2-甲基丁磺酸, 丙烯酰氧甲基磺酸, 2-(丙烯酰基) 氧乙基磺酸, 3-(丙烯酰基) 氧丙基磺酸, 4-(丙烯酰基) 氧丁基磺酸, 甲基丙烯酰氧甲基磺酸, 2-(甲基丙烯酰基) 氧乙基磺酸, 3-(甲基丙烯酰基) 氧丙基磺酸, 4-(甲基丙烯酰基) 氧丁基磺酸和它们的盐。

[0124] 含有磷酸或膦酸基团的阴离子单烯属不饱和单体(其可以是游离酸形式或盐)的实例包括单乙烯基磷酸酯, 单烯丙基磷酸酯, 3-丁烯基膦酸, 单-3-丁烯基磷酸酯, 单(4-乙烯基氧丁基) 磷酸酯, [分子量Mn为150-700的羟烷基(甲基) 丙烯酸酯, 羟烷基(甲基) 丙烯酰胺或其聚烷氧基化物衍生物如(甲基) 丙烯酸2-羟乙酯, (甲基) 丙烯酸羟丙酯和(甲基) 丙烯酸4-羟丁酯, N-羟乙基甲基丙烯酰胺, N-羟乙基甲基丙烯酰胺, 羟基聚(环氧乙烷) (甲基) 丙烯酸酯和聚丙二醇(甲基) 丙烯酸酯] 的磷酸酯, 单(2-羟基-3-乙烯基氧丙基) 磷酸酯, 单(1-膦氧甲基-2-乙烯氧乙基) 磷酸酯, 单(3-烯丙氧基-2-羟丙基) 磷酸酯, 单(2-烯丙氧基-1-膦氧基甲基乙基) 磷酸酯, 它们的盐和/或酯, 特别是含有磷酸和/或膦酸基团的单体的C₁至C₈单烷基, 二烷基和(如果合适的话) 三烷基酯。WO 99/25780A1中公开了其它合适的膦酸单体, 包括乙烯基膦酸, 烯丙基膦酸, 2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷膦酸, α-膦酰基苯乙烯, 2-甲基丙烯酰胺基-2-甲基丙烷膦酸。其它合适的磷官能单体是US4,733,005中公开的1,2-烯属不饱和(羟基) 氧膦基烷基(甲基) 丙烯酸单体, 包括(甲基) 丙烯酸(羟基) 氧膦基甲基酯。一种优选的单体是乙烯基膦酸或其可水解的酯。

[0125] 在一个实施方案中, 多酸组分的重复单元的至多10或5摩尔%(更理想地至多2或至多1摩尔%, 优选0摩尔%) 可以衍生自含有碳-碳双键(例如C(R₂)=CR₂) 且不具有羧基或来自硫或磷的酸的自由基聚合单体, 该重复单元将来自苯乙烯, 乙烯, 丙烯, 丁烯, (甲基) 丙烯酸和C₁₋₁₈醇的(甲基) 丙烯酸酯, 和(甲基) 丙烯酸羟基酯如(甲基) 丙烯酸羟乙酯, (甲基) 丙烯酸羟丁酯, 乙酸乙烯酯, (甲基) 丙烯酰胺, 乙烯基取代的杂环如乙烯基吡咯烷酮, 乙烯基咪唑, 乙烯基呋唑, 2-乙烯基吡啶和4-乙烯基吡啶。当我们说至多10、5、2或1摩尔%的重复单元可以是不同的单体, 我们在描述在使用聚醚物质进行官能化之前的多酸成分。

[0126] 在一个实施方案中, 本发明提供了通过使多酸(通常数均分子量在700至50,000, 或700至28,000之间) 作为水溶液或固体与本文所定义的G-H以聚醚(GH) 与多酸的重量比为4:1至25:1, 更理想地5:1至20:1, 任选在催化剂(通常为酸或碱催化剂) 存在下, 在120至200℃的温度下, 在惰性气氛下反应持续2至72小时, 确保反应中存在的水或反应过程中产生的水被去除而获得或可获得的化合物。

[0127] 在另一个实施方案中, 油墨是由喷墨打印机印刷的类型, 喷墨打印机包括压力,

热,声和静电机制的,以推动来自打印头的油墨。优选地,与这些油墨一起使用的打印机是压力或电声按需(DOD)类型。

[0128] 在另一个实施方案中,油墨印刷在基质上,基质包括陶瓷物体,例如瓦或包括板,碗,碟,杯,装饰陶瓷,屋顶瓦的制品,或玻璃基质,例如玻璃或制品如饮用玻璃,容器,杯子等。

[0129] 另一个实施方案是通过单程内线印刷在基质如瓷砖上的喷墨油墨和通过多程外线DOD打印机印刷在基质如玻璃制品上的喷墨油墨。

[0130] 颗粒固体是用于瓷砖着色的混合金属氧化物。特别的亮点包括将存在于着色的混合金属氧化物无机颜料中的金属污染物分散,以产生更均匀的色相图案,没有由金属杂质引起的线条和条纹,并且提供更亮的色调。

[0131] 本发明涉及一类分散剂在陶瓷喷墨油墨制剂中的用途,涉及含有这种分散剂与颗粒状固体(混合金属氧化物)和连续介质(其可以包含脂族烃,中极性脂肪酸酯或极性二醇醚/酯及其各种共混物)的分散体,以及涉及包含颗粒状固体,连续介质和分散剂的组合物,以及它们在陶瓷喷墨油墨和研磨料中的用途。许多制剂如油墨,油漆和研磨料都需要有效的分散剂来均匀稳定连续介质中的颗粒状固体。

[0132] 通过喷墨油墨使瓷砖着色是快速增长的技术,并且在短研磨时间内在各种连续介质中提供具有700nm以下的D50粒度的混合金属氧化物的稳定的喷墨油墨分散体是有问题的。

[0133] 使用当前应用的分散剂在大大减少的研磨时间内提供含有低粒度混合金属氧化物的稳定喷墨油墨分散体,分散体的更好的过滤性导致增加的研磨料产率并减少废料,更明亮的色调并且发现在混合金属氧化物中金属杂质的分散性更好。

[0134] 根据本发明,提供了一种组合物,其包含颗粒状固体,连续介质(非水)和具有末端基团和结构 $[\text{CH}(\text{A})-\text{C}(\text{B})(\text{D})]_n-[\text{CR}_2\text{CR}_2]_m-$ 的中心部分的分散剂;用作喷墨油墨或喷墨油墨的一部分,使用喷墨打印机使瓷砖着色。

[0135] 颗粒固体可以是混合的金属氧化物或其混合物,其可以含有来自研磨设备或珠粒的磨损的不期望的金属杂质,作为污染物和/或来自研磨过程的杂质存在。

[0136] 连续介质可以是脂族烃,中极性酯,聚二醇醚/酯或其相容的共混物。

[0137] 极性溶剂可以是各种低分子量一元醇或多元醇,二醇,二醇醚,聚二醇,与低分子量单和多羟基化合物缩合的低分子量单和多酸,包括脂肪酸酯等。 C_{15-20} 脂肪酸的脂肪酸酯比低分子量饱和单和多酸的酯倾向于是极性较小的脂肪酸酯。

[0138] 在一个实施方案中,非极性有机液体是含有脂族基团的化合物或其混合物,优选具有6至40个碳原子的烃,具有4至30个碳原子的各种羧酸与具有4至30个碳原子的醇的酯,和具有羟基, C_1-C_5 醚或 C_2-C_5 酯端基的具有1至5个重复单元的 C_2 至 C_4 环氧烷。非极性有机液体包括非卤代脂族烃(例如,含有六个或更多个碳原子的完全和部分饱和的线性和支化脂族烃)和天然非极性有机物(例如植物油,向日葵油,亚麻子油,萜烯和甘油酯)。

[0139] 在一个实施方案中,在陶瓷混合金属氧化物与式(1)分散剂的分散体中使用的优选溶剂包括石油馏出物(各种沸点馏分,包括 C_{16-20} 链烷烃混合物和环烷烃),链烷烃, mineral spirit(一种溶剂油,约150-200℃馏分),辛酸辛酯,硬脂酸2-乙基己酯,椰油酸2-乙基己酯,己二酸二辛酯,月桂酸异丙酯,椰油酸乙基己酯,二辛酸丙二醇酯,单-2-乙基己

酸三甘醇酯,双-2-乙基己酸三甘醇酯,三丙二醇甲基醚,二丙二醇(甲基醚),二丙二醇(正丁基醚),异丙基双酚,如2,2-双(4-羟基-3-异丙基-苯基)丙烷,肉豆蔻酸异丙酯,棕榈酸异丙酯,硬脂酸异丙酯,月桂酸异鲸蜡酯,硬脂酸异鲸蜡酯,棕榈酸乙基己酯,或其混合物。

[0140] 在一个实施方案中,有机液体介质是无水的。如本文所用,基本上不含水的表达是指反应含有最少量的水,例如在正常加工中未除去的污染量或痕量。在一个实施方案中,基于分散体的重量,连续介质的有机液体任选含有小于7,更优选小于5,优选小于1重量%的水。在一个实施方案中,连续介质不含水。

[0141] 本发明的有机液体可以是极性介质或非极性介质。关于有机液体的术语“极性”是指有机液体能够形成中等至强的键,如Crowley等人,在Journal of Paint Technology,第38卷,1966年,在第269页题为“A Three Dimensional Approach to Solubility”的文章中所述。极性有机液体通常具有如上述文章中所定义的5或更高的介电常数。非极性液体通常具有小于5的介电常数。

[0142] 这种中等强度的氢键合液体的许多具体实例在Ibert Mellan(在1968年由Noyes Development Corporation出版)的标题为“Compatibility and Solubility”的书中第39-40页的表2.14给出,并且这些液体都属于本文所用术语极性有机液体的范围。

[0143] 当前分散剂的优点是减少研磨时间,更好地分散任何金属杂质和/或污染物,导致均匀的色相,更明亮的色调,储存期间更好的粒度稳定性,改善的过滤性和增加的分散/油墨产率,降低脱水收缩,减少沉淀和减少相分离。

[0144] 优选的颗粒状固体是用于陶瓷砖和玻璃着色的混合金属氧化物。为了本发明的目的,混合金属氧化物被解释为含有相同或不同氧化态的至少两种不同金属的固体。使用本公开的分散剂的特别改进包括由于特定的混合金属氧化物难以研磨并需要硬陶瓷珠来研磨这些颜料,减少了由研磨设备的磨损导致的金属污染物。本公开的分散剂倾向于缩短满足所需粒度所需的研磨时间。当使用硬质陶瓷珠的珠磨机上的总研磨时间减少时,珠粒和磨机的内部组件的磨损量通常会降低。减少磨损意味着来自磨机内件的金属污染物较少,并且将珠粒引入研磨产品中。虽然金属污染物在大多数颜料粘合剂基涂料中通常颜色较低,但金属污染物可以显著影响用于使陶瓷制品和玻璃着色的在600℃以上烧制的混合金属氧化物中的色调和颜色强度。

[0145] 本公开还提供了在非极性脂族烃,中极性酯介质和/或极性醚介质中研磨具有超过2微米的初始体积平均粒径的金属氧化物颜料至小于700纳米的平均粒度的方法,所述方法包括:

[0146] (a) 混合脂族烃、中极性酯介质和/或极性醚介质、混合金属氧化物颜料和分散剂,混合金属氧化物颜料任选包含玻璃状釉料,具有50%的体积平均粒径超过2微米,分散剂具有末端基团和结构 $-\text{CH}(\text{A})-\text{C}(\text{B})(\text{D})_n-\text{[CR}_2\text{CR}_2\text{]}_m-$ 的中心部分;

[0147] (b) 将用所述分散剂分散的所述混合金属氧化物颜料在所述脂族烃、中极性酯介质和/或极性醚介质中,例如使用珠磨机以0.4至8千瓦特/小时每Kg颗粒的研磨速率研磨5分钟至60小时的研磨时间;和

[0148] (c) 确定50%体积颗粒的平均粒径小于700纳米。在一个实施方案中,颗粒材料可以在研磨过程开始时具有超过2微米的干粉体积平均粒径 D_{50} 。

[0149] 本公开还提供了使用通过喷嘴喷射的油墨对陶瓷制品或玻璃制品进行数字印刷

的方法;通过

[0150] a) 提供用具有末端基团和结构 $[\text{CH}(\text{A})-\text{C}(\text{B})(\text{D})]_n-[\text{CR}_2\text{CR}_2]_m-$ 的中心部分的分散剂在连续介质中分散的混合金属氧化物颜料,并且其中颗粒状固体是混合金属氧化物颜料,其在升高的温度下烧制后产生其颜色强度和色调;

[0151] b) 使用根据数字图像的所述分散剂喷射分散在所述连续介质中的所述混合金属氧化物,以在基质上(任选在陶瓷表面上的预釉层上)形成图案,其在烧制期间在所述陶瓷或玻璃上显示颜色强度;

[0152] c) 任选在所述数字图案上施加釉;和

[0153] d) 在 600°C 以上的温度下烧制所述陶瓷制品,或在 400°C 以上的温度下对所述玻璃制品进行回火或退火,以使所述混合金属氧化物显色。可以使用传统方法如幕涂机或喷涂机来施加预釉层。或者,可以使用喷墨打印机技术来施加预釉层。上述预釉层可以是单个预釉层或多个预釉层。通常施加预釉层以帮助平滑陶瓷基质的表面,并任选将组分添加到陶瓷或釉的表面以优化成品陶瓷制品的性能。预釉层可以包括着色剂。

[0154] 已经发现,某些分散剂显示出优异的分散无机颜料(特别是那些混合金属氧化物)以产生胶体稳定的非水分散体,非水性喷墨油墨分散体和用于使用喷墨打印机使瓷砖或玻璃着色的最终非水性喷墨油墨的能力。因此,根据本发明,提供了一种喷墨油墨组合物,其包含混合金属氧化物颗粒固体,连续介质和具有末端基团和结构 $-\text{CH}(\text{A})-\text{C}(\text{B})(\text{D})]_n-[\text{CR}_2\text{CR}_2]_m-$ 的中心部分的分散剂。

[0155] 工业应用

[0156] 通过油墨喷墨技术使瓷砖着色是迅速增长的应用,因为通过喷墨油墨进行数字印刷的图像的多样性和质量。用于陶瓷制品和瓷砖的较旧印刷方法中的混合金属氧化物的粒度通常太大而不能容易地通过大多数喷墨打印机的喷嘴。在短研磨时间内在各种连续介质中提供具有 700nm 以下的 D_{50} 粒度的混合金属氧化物的胶体稳定的喷墨油墨分散体是有问题的。

[0157] 在一个实施方案中,式1的化合物是用于使陶瓷制品如瓷砖或玻璃着色的类型的混合金属氧化物颜料的分散剂,其中颜料将暴露于 600°C 及以上的烧制使颜料从低强度颜色变成强烈的永久色。

[0158] 存在于组合物中的颗粒状固体可以是任何无机固体材料(例如基本上不溶于有机介质的颜料或釉料形成化合物),并且在高温下烧制后提供所需的颜色。在一个实施方案中,颗粒固体是颜料。在另一个实施方案中,颗粒固体是或包含有助于形成釉料化合物的富含铝或二氧化硅的化合物。

[0159] 在一个实施方案中,本发明的油墨组合物在其中混合金属氧化物颜料喷射到陶瓷制品如瓷砖,屋顶瓦,板,碟,碗等;或玻璃制品如玻璃板,饮用玻璃杯上的应用中提供改进的喷射效率,减少喷嘴堵塞,降低沉降,更容易的过滤性,较不频繁的过滤器堵塞和更一致的喷射,或根据数字图像。在本申请中,使用本公开的分散剂导致低浓度的来自研磨设备和珠/球的金属和金属氧化物磨损污染物。在一个实施方案中,组合物提供较低的颜料粒度,更好的胶体稳定性,来自内部研磨表面和珠粒的较少量夹带金属。

[0160] 用于使陶瓷物体或玻璃着色的优选颜料是颜料黄159(Zr-Si-Pr, 锆石锆黄或锆黄锆石),如BASF **Sicocer®** F黄2200;颜料红232(Zr-Si-Fe 锆石),如BASF **Sicocer®** F

Coral 2300; 颜料红233 (Ca-Sn-Si-Cr, 铬锡粉矽石); 颜料棕33 (Zn-Fe-Cr, 尖晶石), 如BASF **Sicocer®** Brown 2700; 颜料蓝72 (Co-Al-Cr, 钴尖晶石蓝); 颜料蓝28 (Co-Al尖晶石), 如BASF **Sicocer®** Blue 2501; 颜料蓝36 (Co-Al尖晶石), 如BASF **Sicocer®** Cyan 2500; 颜料黑27 (Co-Mn-Fe-Cr尖晶石), 如BASF **Sicocer®** Black 2900; 和颜料白12 (Zr-Si), 例如BASF **Sicocer®** White EDT/AK-4409/2。

[0161] 如果需要, 组合物可以含有其它任选的成分, 例如树脂 (其中这些尚未构成有机介质), 粘合剂, 流化剂, 抗沉降剂, 增塑剂, 表面活性剂, 防沫剂, 流变改性剂, 流平剂, 光泽改性剂和防腐剂。

[0162] 组合物通常含有20至40或60重量%的颗粒固体, 精确量取决于固体的性质以及固体的相对密度和连续介质。例如, 其中固体为无机材料如无机颜料, 填料或增量剂的组合物在一个实施方案中基于组合物的总重量含有20至60重量%的固体。

[0163] 组合物可以通过已知用于制备使在600°C以上烧制的陶瓷制品或在400°C以上退火或回火的玻璃着色的分散体的常规方法制备。因此, 固体, 连续介质和分散剂可以以任何顺序混合, 然后将混合物进行机械处理以将固体颗粒降至适当的尺寸, 例如通过球磨, 珠磨, 砂砾研磨或塑料研磨, 直到形成分散体。预期可以顺序地使用各种粒度和分散设备以最小化总研磨时间和费用, 使得大粒度颜料可以与分散剂一起分散在连续介质中, 初始预混合或预磨, 研磨至所需的粒度范围, 然后转移到珠粒型磨机, 以进一步将粒状颗粒分解成D₅₀ 200-700纳米直径 (体积平均粒度测量)。

[0164] 在连续介质中将体积平均粒径超过2微米的混合金属氧化物颜料研磨至小于700纳米的粒度的方法, 所述方法包括:

[0165] a) 将连续介质, 体积平均粒径超过2微米的混合金属氧化物颜料, 具有末端基团和结构-[CH(A)-C(B)(D)]_n-[CR₂CR₂]_m-的中心部分的分散剂共混;

[0166] b) 将用所述分散剂分散的所述混合金属氧化物颜料在所述连续介质中研磨, 例如使用珠磨机以0.4至8KWatt/小时每千克颗粒的研磨速率或研磨时间为5分钟至60小时, 以及

[0167] c) 确认体积平均粒径D₅₀小于700纳米。

[0168] 在一个实施方案中, 用于研磨混合金属氧化物颜料的珠粒是陶瓷珠而不是金属珠。在使用陶瓷珠的其它实施方案中, 理想的陶瓷珠是二氧化锆, 钇稳定的氧化锆和/或碳化硅。珠粒的直径通常为0.3至0.4mm。这些研磨机通常是水平的珠磨机, 而一家受欢迎的研磨机供应商是Netzsch。研磨通常以实现300nm或更低的D₅₀的体积平均粒径和500nm或更低的D₉₀的中值粒度分布为目标。300nm的D₅₀是其中存在于粒度分布中的50%的颗粒具有大于300nm的直径且50%的颗粒具有300nm以下的直径的值。研磨时间为约5分钟至60小时, 更理想的是约5分钟至48小时。在一个实施方案中, 经上述公开的时间段由研磨机使用的能量范围为0.4至8KWatt/小时每千克生产的颗粒, 以提供在上述公开范围内的D₅₀颗粒。研磨机可以使用一些分类方法从较大颗粒中分离较小颗粒, 然后将不同尺寸的颗粒研磨至不同的程度。在研磨过程中可以加入溶剂以控制粘度, 固体含量等。分散剂可以在研磨过程中依次或连续添加, 因为研磨增加了单位克颜料的表面积, 并将其D₅₀平均粒度从超过2微米降低至小于700、600、500或300纳米。

[0169] 虽然不希望受到理论的束缚,但是假设一些分散剂在研磨过程中更有效地获得新生成的表面,并且稳定了破碎颗粒的新表面以防止聚集成较大的颗粒。一些分散剂更好地锚定到颗粒,并且在高能量混合期间更好地胶体稳定颗粒,以防聚集成较大尺寸的聚集体。

[0170] 本发明组合物特别适用于液体分散体。在一个实施方案中,该分散体组合物包含:

[0171] (a) 20至60份混合金属氧化物颗粒固体;

[0172] (b) 1至20份具有末端基团和 $[\text{CH}(\text{A})-\text{C}(\text{B})(\text{D})]_n-[\text{CR}_2\text{CR}_2]_m$ -结构的中心部分的分散剂;和

[0173] (c) 20至79份连续介质;其中所有份数均为重量份,并且量(a)+(b)+(c)+油墨的任选组分=100。

[0174] 在一个实施方案中,具有末端基团和结构 $[\text{CH}(\text{A})-\text{C}(\text{B})(\text{D})]_n-[\text{CR}_2\text{CR}_2]_m$ -的中心部分的分散剂可用于制备使陶瓷制品着色的自分散或再分散颜料浓缩物。在该实施方案中,可蒸发除去或通过离心除去的连续介质可用于进行研磨,然后可将其上有分散剂的颜料浓缩,储存,运输等,直至需要的分散形式。如果要求组合物包含干形式的具有末端基团和结构 $[\text{CH}(\text{A})-\text{C}(\text{B})(\text{D})]_n-[\text{CR}_2\text{CR}_2]_m$ -的中心部分的分散剂和颗粒固体,则有机液体通常是挥发性的,使得其可以通过简单的分离方法例如蒸发而容易地从颗粒状固体中除去。在一个实施方案中,组合物包含具有规定的低水平的水或不含水的有机液体连续介质。

[0175] 本发明组合物适用于制备研磨料,其中在具有末端基团和结构 $[\text{CH}(\text{A})-\text{C}(\text{B})(\text{D})]_n-[\text{CR}_2\text{CR}_2]_m$ -的中心部分的化合物的存在下在有机液体中研磨颗粒固体。这些研磨料可以精确的比混合,以形成用于具有特定颜色强度和色调的陶瓷制品的着色剂。预计通过喷墨技术应用的着色剂包含至少3种和至多12种不同的颜色,其可以在600°C或更高的温度下烧制后的陶瓷制品上喷墨以形成各种颜色,色调,强度等。

[0176] 通常,研磨料含有基于研磨料总重量为20至60重量%的颗粒固体。在一个实施方案中,颗粒固体不小于研磨料的20重量%或不小于研磨料的25重量%。这样的研磨料可以任选含有在研磨之前或之后加入的粘合剂。

[0177] 研磨料中分散剂的量取决于颗粒固体的量,但通常为研磨料的1至20重量%。

[0178] 由本发明组合物制成的分散体和研磨料特别适合用作用于陶瓷制品的溶剂型油墨的颜料分散体,特别是在600°C或更高温度下烧制以产生颜料颜色特征的喷墨印刷陶瓷物体如墙壁和地砖。

[0179] 本公开还包括使用通过喷嘴喷射的油墨对陶瓷制品或玻璃制品进行数字印刷的方法;

[0180] a) 提供用分散剂分散在连续介质中的混合金属氧化物颜料,分散剂具有末端基团和结构 $[\text{CH}(\text{A})-\text{C}(\text{B})(\text{D})]_n-[\text{CR}_2\text{CR}_2]_m$ -的中心部分;

[0181] b) 根据数字图像喷射分散在所述连续介质中的所述混合金属氧化物和所述分散剂,以形成在烧制期间在所述陶瓷制品或玻璃制品上形成的图像(其中所述陶瓷制品在接收所述数字图像之前任选具有一个或多个预釉层);

[0182] c) 任选地,在所述数字图像上施加釉;和

[0183] d) 在升高的温度下烧制所述陶瓷制品或玻璃制品以使所述混合金属氧化物显色。

[0184] 由本说明书的混合金属氧化物分散体和分散剂制成的涂料或油墨与传统的基于有机粘合剂的涂料和油墨在另外两个细节不同。在优选的实施方案中,本说明书的涂料和

油墨中的粘合剂(如果有的话)基本上(例如 ≥ 90 重量%, ≥ 95 重量%,或 ≥ 99 重量%,基于干燥和热处理的涂料或油墨)是无机材料而不是有机材料。第二个显著的区别是本说明书的分散剂显著挥发或燃烧掉(例如 ≥ 80 重量%, ≥ 90 重量%,或 ≥ 99 重量%的分散剂挥发或燃烧掉,基于热处理前的分散剂的重量)。因此,在有机粘合剂体系中,有机分散剂作为粘合剂和颗粒物质之间的界面保留在最终的油墨或涂料中。在本说明书的油墨和涂料中,分散剂仅存在直到制品的热处理且涂料或油墨熔融并将油墨熔到陶瓷或玻璃基质。在热处理后,分散剂基本上被烧掉或挥发,使得涂料或油墨和颗粒(例如,颜料(混合金属氧化物)或釉料的玻璃质材料)在颗粒和陶瓷或玻璃的无机材料之间的界面处基本上不含任何有机分散剂。

[0185] 陶瓷制品通常是指由粘土和瓷器形成的各种有用和装饰性物品,其由高温处理(例如约400至约1200°C)产生额外的强度,高温处理使无机材料熔化提供额外的机械强度和耐液体性。它们包括但不限于各种尺寸和形状的瓷砖,杯子,罐子,缸,其他储存容器,碗,板,餐具,首饰,砖,地板,天花板和墙砖等。陶瓷制品可以用于住宅内部或外部使用,如建筑施工。

[0186] 玻璃制品包括功能性和装饰性玻璃制品。玻璃与陶瓷不同之处在于,陶瓷通常是半透明的,其中玻璃(除非强烈着色)通常在约0.5mm的厚度上是透明的,使得在正常阳光条件下可以通过玻璃板读取尺寸十类型。为了本说明书的目的,基于制品的整个玻璃部分,玻璃制品通常具有至少50重量%的高浓度二氧化硅(例如SiO₂)。玻璃组合物的实例包括具有59重量%二氧化硅,2重量%Na₂O,25重量%PbO,12重量%K₂O,0.4重量%氧化铝和1.5重量%Zn的氧化铅玻璃;具有约81重量%二氧化硅,12重量%B₂O₃,4.5重量%Na₂O和2重量%Al₂O₃的硼硅酸钠玻璃;具有约72重量%二氧化硅,14.2重量%Na₂O,25重量%MgO,10重量%CaO和0.6重量%Al₂O₃的钠钙硅窗玻璃;和具有95+重量%二氧化硅的熔融石英玻璃。玻璃制品通常可以包括但不限于玻璃板(包括弯曲和非平板),管,小瓶,瓶,烧杯,烧瓶,眼镜,杯子,盘,碗,平底锅,透镜,容器,罐,球体/球等。过去,丝网印刷已被用于装饰一些具有形成无机油墨的混合金属氧化物型颜料的玻璃容器和制品。这些可以用源、内容或商标标识来永久性确定内容。

[0187] 以下实施例提供了本发明的说明。这些实施例是非穷尽性的,并不意图限制本发明的范围。

实施例

[0188] 成分列表

[0189] Carbospense™ K752-聚丙烯酸MW 200063%活性物质在水中,路博润。

[0190] Carbospense™ K732-聚丙烯酸MW 500050%活性物质在水中,路博润。

[0191] 丙烯酸-共聚-马来酸MW 3000 50%活性物质在水中,Sigma Aldrich。

[0192] 聚醚胺A:是MW1650的聚醚胺(衍生自与环氧丙烷反应的C₁₂₋₁₅醇,然后碱催化将所得聚醚醇加成到丙烯腈中,随后氢化得到称为聚醚胺A的胺(85%活性))

[0193] 聚醚醇A:是MW1570的聚醚醇(衍生自与环氧丙烷反应的C₁₂₋₁₅醇),称为聚醚醇A

[0194] 2000mg/mol分子量胺终止的Surfonamine™ B 200,Huntsman,E0/P0为6/29

[0195] 聚乙二醇单甲醚是Aldrich的MW500聚醚醇(衍生自与环氧乙烷反应的甲醇)

[0196] 实施例1:

[0197] 将Carbosperse™ K752 (32.3重量份) 和聚醚胺A (119.15份) 在氮气下用安装在反应容器上的冷凝器加热至80℃保持1小时。然后将冷凝器更换为阱, 并将温度升高至130℃保持4小时。然后将温度升高至160℃保持另外24小时, 得到棕色粘稠液体。

[0198] 实施例2:

[0199] 将Carbosperse K752 (12.8份) 和聚醚胺A (106.24份) 在氮气下用安装在反应容器上的冷凝器加热至80℃保持1小时。然后将冷凝器更换为阱, 并将温度升高至130℃保持5小时。然后将温度升高至160℃保持另外16小时, 得到棕色粘稠液体。

[0200] 实施例3:

[0201] 将Carbosperse K752 (15.02份) 和聚醚胺A (166.23份) 在氮气下用安装在反应容器上的冷凝器加热至80℃保持1小时。然后将冷凝器更换为阱, 并将温度升高至130℃保持5小时。然后将温度升高至160℃保持另外40小时, 得到棕色粘稠液体。

[0202] 实施例4:

[0203] 将Carbosperse K752 (36.9份) 和聚醚胺A (203.91份) 在氮气下用安装在反应容器上的冷凝器加热至80℃保持1小时。然后将冷凝器更换为阱, 并将温度升高至130℃保持5小时。然后将温度升高至160℃保持另外23小时, 得到棕色液体。

[0204] 实施例5:

[0205] 将聚醚胺A (120.22份) 和异丙醇 (13.87份) 在氮气下用安装在反应容器上的冷凝器加热至50℃, 然后将Carbosperse™ K732 (27.41份) 缓慢加入到反应混合物中。将所得混合物搅拌1小时, 然后将温度升高至80℃保持另外1小时。然后将冷凝器更换为阱, 并将温度升高至130℃保持3.5小时。然后将温度升高至160℃保持另外18小时, 得到深红/棕色液体。

[0206] 实施例6:

[0207] 将聚醚胺A (119.94份) 和异丙醇 (18.69份) 在氮气下用安装在反应容器上的冷凝器加热至50℃, 然后将丙烯酸-共聚-马来酸 (35.69份) 缓慢加入至反应混合物中。将所得混合物搅拌1小时, 然后将温度升高至80℃保持另外1小时。然后将冷凝器更换为阱, 并将温度升高至130℃保持3.5小时。然后将温度升高至160℃保持另外18小时, 得到深红/棕色液体。

[0208] 实施例7:

[0209] 将Carbosperse K752 (24.52份) 和聚醚胺A (22.6份)、聚醚醇A (84.27份) 在氮气下用安装在反应容器上的阱加热至120℃保持2小时。然后将温度升高至140℃保持3小时。然后将温度升高至180℃保持另外24小时, 得到棕色液体。

[0210] 实施例8:

[0211] 将Carbosperse K752 (125.5份), 聚醚胺A (669.44份) 和异丙醇 (72份) 在氮气下用安装在反应容器上的冷凝器加热至80℃保持1小时。然后将冷凝器更换为阱, 并将温度升高至130℃保持4.5小时。然后将温度升高至160℃保持另外16.5小时, 得到深棕色液体。

[0212] 实施例9:

[0213] 将Carbosperse K752 (19.12份) 和Surfonamine B-200 (120.46份) 在氮气下用安装在反应容器上的冷凝器加热至80℃并搅拌1小时。然后将冷凝器更换为阱, 并将温度升高至130℃保持4小时。然后将温度升高至150℃保持另外34小时, 得到棕色液体。

[0214] 实施例10:

[0215] 将Carbosperse K752 (70.55份), 聚乙二醇单甲醚MW500 (30.87份) 和聚醚胺A (450.79份) 在氮气下用安装在反应容器上的冷凝器加热至120℃保持1小时。然后将冷凝器更换为阱, 并将温度升高至130℃保持5小时。然后将温度升高至180℃保持另外18小时, 得到棕色粘稠液体。

[0216] 对比研磨试验

[0217] 石油馏分分散体中的颜料Sicocer Yellow 2200

[0218] 通过将分散剂 (27份, 100%活性) 溶于石油馏分 (Exxsol™ D140, Exxon Mobil) (243份) 中而制备分散体。将Sicocer Yellow 2200颜料 (BASF) (180份) 加入到每种混合物中, 并各自使用锯齿叶轮以2000rpm预混30分钟。然后在以下条件下使用Netzsch LAbStar/Mini Mill和“迷你”研磨室 (0.16l) 将该预混物研磨: 70%珠粒装料为0.3-0.4mm YTZ珠粒以3000rpm, 泵速为15rpm, 研磨温度为20-30℃, 持续90分钟。通过取研磨分散体 (0.04份) 样品并在甲苯 (8份) 中稀释并在Nanotracs DLS粒度分析仪上测量粒度而获得粒度。

[0219] 颜料Sicocer Yellow 2200在椰油酸乙基己酯和肉豆蔻酸异丙酯混合物中分散体B

[0220] 通过将分散剂 (36.05份, 100%活性) 溶解在Crodamol OC LQ (Sigma Aldrich) (151.73份) 和肉豆蔻酸异丙酯 (sigma Aldrich) (61.97份) 中而制备分散体。将Sicocer Yellow 2200颜料 (BASF) (200.25份) 加入到每个混合物中, 并各自使用锯齿叶轮以2000rpm预混30分钟。然后在以下条件下使用Netzsch LAbStar/Mini Mill和“迷你”研磨室 (0.16l) 将该预混物研磨: 87.5%珠粒装料为0.3-0.4mm YTZ珠粒以3000rpm, 泵速为15rpm, 研磨温度为20-30℃, 持续90分钟。通过取研磨分散体 (0.04份) 样品并在甲苯 (8份) 中稀释并在Nanotracs DLS粒度分析仪上测量粒度而获得粒度。

[0221] Dowanol TPM分散体C中的颜料Sicocer Yellow 2200

[0222] 通过将分散剂 (24份, 100%活性) 溶解在Dowanol TPM (Dow Chemicals) (216份) 中而制备分散体。将Sicocer Yellow 2200颜料 (BASF) (160.00份) 加入到每个混合物中, 并各自使用锯齿叶轮以2000rpm预混30分钟。然后在以下条件下使用Netzsch LAbStar/Mini Mill和“迷你”研磨室 (0.16l) 将该预混物研磨: 70%珠粒装料为0.3-0.4mm YTZ珠粒以3000rpm, 泵速为15rpm, 研磨温度为20-30℃, 持续90分钟。通过取研磨分散体 (0.04份) 样品并在甲苯 (8份) 中稀释并在Nanotracs DLS粒度分析仪上测量粒度而获得粒度。

[0223] 在石油馏分分散体D中的颜料Sicocer F Pink 10309

[0224] 通过将分散剂 (28.69份, 100%活性) 溶解在Exsol D140 (ExxonMobil) (205.06份) 中而制备分散体。将Sicocer F Pink 10307颜料 (BASF) (191.25份) 加入到各混合物中, 并各自使用锯齿式叶轮以2000rpm预混60分钟。然后在以下条件下使用Netzsch LAbStar/Mini Mill和“迷你”研磨室 (0.16l) 将该预混物研磨: 70%珠粒装料为0.3-0.4mm YTZ珠粒以3000rpm, 泵速为15rpm, 研磨温度为20-30℃, 持续90分钟。通过取研磨分散体 (0.04份) 样品并在甲苯 (8份) 中稀释并在Nanotracs DLS粒度分析仪上测量粒度而获得粒度。

[0225] 表1在Exxsol D140分散体中的颜料Sicocer Yellow 2200

[0226]

试剂	粘度 cps @30s ⁻¹	粘度 cps @30s ⁻¹ (在 40℃下 3 周后)	粒度 nm D ₅₀ /D ₉₀	粒度 nm D ₅₀ /D ₉₀ (在 40℃下 3 周后)
分散剂实施例 1	26	23	304.0/522.0	281.5/431.0
分散剂实施例 2	17.5	16	356.0/558.0	271.1/461.0
分散剂实施例 3	15.5	15	230.8/337.0	261.1/389.0
分散剂实施例 4	18	17.5	275.5/458.0	275.3/458.0
分散剂实施例 5	19	19.5	281.4/394.0	275.2/437.0
分散剂实施例 6	19	15.5	260.3/359.0	245.3/396.0
分散剂实施例 7	18.5	17	264.0/384.0	283.2/411.0
对照(无分散剂)	N/A	N/A	nm	nm

[0227] 对照失败且在研磨中胶凝。

[0228] 表 2 在椰油酸乙基己酯和肉豆蔻酸异丙酯混合物分散体 B 中的颜料 Sicocer Yellow 2200

[0229]

试剂	粘度 cps @30s ⁻¹	粘度 cps @30s ⁻¹ (在 40℃下 3 周后)	粒度 nm D ₅₀ /D ₉₀	粒度 nm D ₅₀ /D ₉₀ (在 40℃下 3 周后)
分散剂实施例 8	26	25	307/493	289/432
分散剂实施例 6	27	25	263/530	305/458
对照(无分散剂)	N/A	N/A	nm	nm

[0230] 对照失败且在研磨中胶凝。

[0231] 表 3 Dowanol TPM 分散体 C 中的颜料 Sicocer Yellow 2200

[0232]

试剂	粘度 cps @30s ⁻¹	粘度 cps @30s ⁻¹ (在 40℃下 3 周后)	粒度 nm D ₅₀ /D ₉₀	粒度 nm D ₅₀ /D ₉₀ (在 40℃下 3 周后)
分散剂实施例 1	36	40	272/415	309/546
分散剂实施例 9	44	40	340/504	331/487
对照 (无分散剂)	N/A	N/A	nm	nm

[0233] 对照失败且在研磨中胶凝。

[0234] 表 4 在 Exxsol D140 分散体 D 中的颜料 Sicocer F Pink 10309

[0235]

试剂	粘度 cps @30s ⁻¹	粘度 cps @30s ⁻¹ (在 40℃下 3 周后)	粒度 nm D ₅₀ /D ₉₀	粒度 nm D ₅₀ /D ₉₀ (在 40℃下 3 周后)
分散剂实施例 10	15	19	293/410	307/466
对照 (无分散剂)	N/A	N/A	nm	nm

[0236] 对照失败且在研磨中胶凝。

[0237] 虽然已经关于其优选实施方案解释了本发明,但是应当理解,在阅读说明书之后,本领域技术人员将对其进行各种修改。因此,应当理解,本文公开的本发明旨在覆盖落入所附权利要求的范围内的这些修改。