

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09D 11/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200480038118.8

[43] 公开日 2007年1月17日

[11] 公开号 CN 1898347A

[22] 申请日 2004.10.24

[21] 申请号 200480038118.8

[30] 优先权

[32] 2003.10.24 [33] US [31] 10/692,917

[86] 国际申请 PCT/EP2004/012019 2004.10.24

[87] 国际公布 WO2005/040291 英 2005.5.6

[85] 进入国家阶段日期 2006.6.19

[71] 申请人 录象射流技术公司

地址 美国伊利诺伊州

[72] 发明人 L·朱 F·肖

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 赵苏林

权利要求书2页 说明书12页

[54] 发明名称

不透明喷墨油墨组合物

[57] 摘要

本发明公开喷墨油墨组合物,所述组合物包含一种或多种有机溶剂、酸性树脂、聚胺、不透明颜料和疏水导电剂。本发明的喷墨油墨组合物具备一种或多种下述的优点。喷墨油墨组合物干燥时间短,油墨能够在冷和/或不冷的温度以及潮湿和/或干燥的条件下在玻璃上进行印刷。印刷讯息对基材具有良好的附着力,通过碱洗可以清除印刷讯息。

1. 一种喷墨油墨组合物, 所述组合物包含一种或多种有机溶剂、酸性树脂、聚胺、不透明颜料和疏水导电剂。
- 5 2. 权利要求 1 的喷墨油墨组合物, 其中所述不透明颜料是不透明有机颜料。
3. 权利要求 2 的喷墨油墨组合物, 其中所述不透明有机颜料是不透明黄色有机颜料。
4. 权利要求 3 的喷墨油墨组合物, 其中所述不透明黄色有机颜料
10 是 C. I. 颜料黄 139。
5. 权利要求 1 至 4 中任一项的喷墨油墨组合物, 其中所述一种或多种有机溶剂选自酮、醇、酯、醚、酰胺和它们的任意组合。
6. 权利要求 1 至 4 中任一项的喷墨油墨组合物, 其中一种有机溶剂是甲基乙基酮。
- 15 7. 前述权利要求中任一项的喷墨油墨组合物, 其中所述酸性树脂包含羧基官能团。
8. 权利要求 1 至 6 中任一项的喷墨油墨组合物, 其中所述酸性树脂的酸值是约 50 到约 250 mg KOH/g 树脂。
9. 权利要求 8 的喷墨油墨组合物, 其中所述酸性树脂的酸值是约
20 100 到约 200 mg KOH/g 树脂。
10. 权利要求 8 的喷墨油墨组合物, 其中所述酸性树脂是丙烯酸类树脂。
11. 权利要求 10 的喷墨油墨组合物, 其中所述丙烯酸类树脂是苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和丙烯酸的共聚物。
- 25 12. 前述权利要求中任一项的喷墨油墨组合物, 其中所述聚胺是聚乙烯亚胺。
13. 前述权利要求中任一项的喷墨油墨组合物, 其中所述疏水导电剂包含阳离子和阴离子, 阳离子选自四烷基铵、四芳基铵、四烷基

磷、四芳基磷以及它们的任意组合，阴离子选自六氟磷酸根、四氟硼酸根、四烷基硼酸根、四芳基硼酸根以及它们的任意组合。

14. 权利要求 13 的喷墨油墨组合物，其中所述疏水导电剂选自六氟磷酸四丁基铵、六氟磷酸四丙基铵、六氟磷酸四乙基铵、六氟磷酸四甲基铵、四苯基硼酸四丁基铵、四丁基硼酸四丁基铵、四氟硼酸四丁基铵、四氟硼酸四丙基铵、四氟硼酸四乙基铵、四氟硼酸四甲基铵以及它们的任意组合。

15. 权利要求 14 的喷墨油墨组合物，其中所述疏水导电剂选自六氟磷酸四丁基铵、六氟磷酸四丙基铵、四氟硼酸四丁基铵、四苯基硼酸四丁基铵以及它们的任意组合。

16. 权利要求 15 的喷墨油墨组合物，其中所述疏水导电剂是六氟磷酸四丁基铵。

17. 前述权利要求中任一项的喷墨油墨组合物，所述组合物进一步含有一种或多种保湿剂、共溶剂、共树脂、消泡剂、粘结促进剂、增塑剂、分散剂和表面活性剂。

18. 权利要求 17 的喷墨油墨组合物，其中所述共溶剂是乙醇。

19. 前述权利要求中任一项的喷墨油墨组合物，所述组合物进一步包含水。

20. 权利要求 2 的油墨组合物，其中所述一种或多种有机溶剂的量为油墨组合物重量的约 40%到约 90%，所述酸性树脂的量为油墨组合物重量的约 2%到约 25%，所述聚胺的量为油墨组合物重量的约 0.05%到约 2%，所述不透明有机颜料的量为油墨组合物重量的约 2%到约 15%，所述疏水导电剂的量为油墨组合物重量的约 0.1%到约 5%。

21. 一种在基材上印刷标记的方法，所述方法包括将前述权利要求中任一项的喷墨油墨组合物液滴流导向基材并控制液滴方向以在基材上形成标记。

22. 权利要求 21 的方法，其中所述基材是玻璃。

不透明喷墨油墨组合物

5

发明领域

本发明关于不透明喷墨油墨组合物，该组合物适合于在暗色基材上的印刷，特别是暗色的玻璃基材，例如在印刷之前、之中或之后可能会暴露于冷凝或水的暗色可回收玻璃饮料瓶。当暴露于水和潮湿的条件时，玻璃基材上所印刷的讯息不易受损，可以通过碱洗将讯息清除。

10

发明背景

喷墨印刷是一种熟知的技术，印刷设备和印刷字符沉积于其上的基材之间不需要接触就可以完成印刷。简而言之，喷墨印刷涉及到将墨滴流发射到表面上并控制该流的方向，例如以电子方式，从而使墨滴在该表面上形成所期望的印刷讯息的技术。

15

喷墨印刷或非接触印刷技术特别适合于在具有不规则的形状的基材和表面上印制字符，例如包括通常用于盛装饮料、化妆品、药品、酒品和保健品的玻璃、金属或塑料容器。

20

一般而言，为了能够实用于喷墨印刷的实施过程，喷墨油墨组合物必须满足一定的要求。这些涉及到喷墨油墨组合物的粘度和电阻率，喷墨油墨组合物的各组分的溶解度和相容性，以及喷墨油墨组合物对基材的可润湿性能。进一步地，喷墨油墨组合物必须能迅速干燥和具有防污性，喷墨油墨组合物必须能够通过喷墨嘴或多个喷墨嘴而不发生堵塞，并能够费力最小地迅速清洁机械构件。印刷的讯息必须具有良好的附着力和抗磨擦性。

25

此外，喷墨油墨组合物还必须满足某些其它的要求。许多饮料制造商常常在能够引起容器上湿气冷凝的潮湿条件下，将冰冷饮料装入容器中。在容器表面上的印刷过程中冷凝的湿气会对获得期望

5 的油墨渗透、良好粘结性和印刷讯息的耐磨性造成严重的问题。因此，喷墨油墨组合物应该允许在一定程度的冷凝存在的条件下在这些容器上进行印刷，印刷的讯息不会受冷凝所损害。进一步地，当将容器浸入冰水中冷却或在巴氏灭菌过程中暴露于热水中时，印刷讯息不应该因这样的处理而分解或损坏。而且，例如在世界的不同角落和不同季节仓储和运输期间，瓶子可能会暴露于温暖和潮湿的条件。讯息不应该受热或冷潮湿条件所损害。此外，许多这样的容器由于其价值而回收或赎回并再使用，容器上的讯息应该可以通过碱洗清除。

10 已经建议使用喷墨油墨组合物在玻璃基材上进行印刷。然而，这些油墨组合物都具有一种或多种的缺点。例如，油墨干燥时间过长或者油墨组合物不适合在暗色玻璃基材上印刷，或印刷讯息缺乏对基材的足够附着力、对热或冷水侵害的抵抗力或可碱洗性。

15 前述内容表明需要适合在玻璃基材上印刷的喷墨油墨组合物。从此处提供的对本发明的描述可以显而易见本发明的优点以及附加的独创性特征。

发明概述

20 本发明提供适合在玻璃基材上印刷的喷墨油墨组合物，所述组合物包含一种或多种有机溶剂、一种或多种酸性树脂、一种或多种聚胺、一种或多种不透明颜料和一种或多种疏水导电剂。本发明的喷墨油墨组合物具备下述优点的一项、二项或多项。喷墨油墨组合物是稳定性的，沉降速率低，油墨干燥时间短，能够在冷和/或不冷的温度以及潮湿和/或干燥的条件下在玻璃基材上进行印刷。印刷讯息对基材具有良好的对照度和附着力，如果期望的话，通过碱洗可以清除印刷讯息。印刷讯息能够抵抗冰水浸润和/或巴氏灭菌造成的损害。

25

发明详述

本发明可以在很大的程度上满足前述的要求，在实施方案中，
本发明提供了包含一种或多种有机溶剂、酸性树脂、聚胺、不透明
5 颜料和疏水导电剂的喷墨油墨组合物。本发明提供的不透明喷墨油
墨组合物具有优异的湿态附着力，在进行巴氏灭菌以后在透明玻璃
和暗色玻璃表面均具有极好的对照度，并具有良好的老化稳定性能。
而且，这样的组合物提供了比基于二氧化钛的组合物更低的颜料沉
降速率的优点，使得可能采用标准非染色打印机来打印不透明标记
或讯息。通过碱洗，可以在相对较短的时间段内将采用本发明的喷
10 墨油墨组合物印刷在玻璃瓶的讯息完全清除。

本发明的喷墨油墨组合物适用于连续式的或按需供墨的喷墨打
印机。对于使用连续式喷墨打印机，喷墨油墨组合物通常具有如下
特性：(1)在 25℃下的粘度为约 1.6 到约 7.0 cps；(2)电阻率为约 50
到约 2000 ohm-cm；和(3)音速为约 1100 到约 1700 米/秒。

15 不透明颜料可以是无机颜料，或优选为有机颜料。为提供不透
明性，颜料应该具有能散射可见光的适当的粒度。因此，根据本发
明的实施方案，不透明颜料的粒度为约 0.1 μm 到约 1.0 μm，优选约
0.2 μm 到约 0.5 μm。不透明颜料与粘合剂树脂具有不同的折射率，
粘合剂与颜料的折射率差别越大，颜料的不透明度也越大。本发明
20 的喷墨油墨组合物使用的颜料可以为任何适当的颜色，优选为黄色。
在实施方案中，颜料为不透明有机黄色颜料，例如 C.I. 颜料黄 139。
C.I. 颜料黄 139 是可从 Johnson Matthey, Inc., Jacksonville, FL 市售购
得的 TINTERSOL™ Yellow 139。TINTERSOL Yellow 139 是 C.I. 颜料
黄 139 在醛树脂、醋酸甲氧基丙基酯和表面活性剂中的分散体。根
25 据供应商的文献，TINTERSOL Yellow 139 分散体中还包含专有的树
脂。不透明颜料可以任何合适的量存在，例如为喷墨油墨组合物重
量的约 2%到约 15%，优选约 3%到约 10%，更优选约 4%到约 8%。

本发明的喷墨油墨组合物含有一种或多种有机溶剂。任何合适

的有机溶剂可以用作油墨载体。优选的是，使用具有低沸点的有机溶剂和/或这样的溶剂的混合物作为主要油墨载体。少量的高沸点溶剂可以与(多种)低沸点溶剂组合使用。合适的有机溶剂的实例包括酮类，例如丙酮、甲基乙基酮、二乙基酮、甲基异丁基酮和环己酮；
5 酯类，例如醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸正丙酯、醋酸异丙酯、醋酸正丁酯、醋酸叔丁酯、醋酸戊酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸正丙酯、乳酸异丙酯、乳酸正丁酯和醋酸甲氧基丙基酯；醇类，例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、叔丁醇、正戊醇和正己醇；
10 二醇类，例如乙二醇、丙二醇、甘油和二乙二醇；二醇醚，例如甲氧基丙醇、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、溶纤剂、二乙二醇二甲醚和二乙二醇二乙醚；和酰胺，以及前述两种或多种的混合物。优选有机溶剂包含低级酮、低级醇或它们的混合物。甲乙酮是优选的溶剂。

可以存在任何适当量的有机溶剂或有机溶剂的混合物，包括共
15 溶剂，例如为喷墨油墨组合物重量的约 40%到约 90%，优选约 60%到约 80%，更优选约 65%到约 75%。本发明的喷墨油墨组合物可以任选包含有共溶剂。举例来说，甲基乙基酮可以与共溶剂(例如醋酸甲氧基丙基酯或乙醇)组合使用。

如果使用共溶剂，其使用量少于主溶剂。例如，主溶剂的使用
20 量是共溶剂量的约二倍、三倍、四倍、五倍或更多倍。如果甲基乙基酮为主有机溶剂，可以使用乙醇为共溶剂。根据本发明的实施方案，喷墨油墨组合物包含约 40%到约 60%重量的甲基乙基酮和约 5%到约 20%重量的乙醇，优选约 50%重量的甲基乙基酮和约 10%重量的乙醇。

25 喷墨油墨组合物中还可以包含水，例如去离子水。不打算束缚于任何的理论或机理，可以确信的是水有利于在干燥或低湿的环境条件下的印刷，例如相对湿度为约 50%或更低，例如相对湿度为约 10%到约 42%，或约 20%到约 30%。但是，油墨中水的量最好是很少的，

例如是油墨组合物重量的约 1%到约 20%，优选约 5%到约 15%，更优选约 10%。过量的水倾向于增加油墨的干燥时间并引起油墨的不稳定性。

5 本发明的喷墨油墨组合物包含至少一种酸性树脂。可以使用任何适当的酸性树脂，例如具有羧基、磺酸基或磷酸基、优选具有羧基基团的聚合物。酸性树脂可以有任何适当的酸值，例如酸值是约 50 到约 250mg KOH/g 树脂，优选约 100 到约 200mg KOH/g 树脂。在本发明的某些实施方案中，酸性树脂的酸值是约 120 到约 170mg KOH/g 树脂。酸性树脂可以是在有机溶剂中可溶的或可分散的。酸性树脂的制备方法在现有技术中是已知的，例如通过使用合适的催化剂来聚合单体或单体的混合物。单体的混合物可以仅包含酸性单体或一种或多种酸性单体和一种或多种非酸性(中性)单体。例如，使用如过硫酸铵-过氧化氢或 Fenton's 试剂(硫酸亚铁-过氧化氢)这样的氧化还原催化剂，可以聚合苯乙烯和丙烯酸的混合物。通过控制单体混合物中的单体的相对量可以调整酸性(如羧基)基团的数目。或者，可以从具有酯官能团的树脂生成酸性树脂。

10

15

酸性树脂的实例为丙烯酸类树脂。丙烯酸类树脂可以是均聚物或共聚物。共聚物的实例为苯乙烯丙烯酸共聚物。优选的丙烯酸类树脂为 JONCRYL™ 683，其为苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和丙烯酸的共聚物，可以得自 Johnson Wax, Racine, WI。JONCRYL 683 具有约 160 mg KOH/g 树脂的酸值。另外的酸性树脂的实例可参见美国专利 5,596,027 和 6,221,933，其公开内容通过引用结合到本文中。

20

可以使用任何适当量的酸性树脂，例如适于提供残留酸官能的适当量；例如酸官能团的数量大于聚胺的胺官能团的数量。可以使用的酸性树脂的数量为喷墨油墨组合物重量的约 2%到约 25%，优选约 5%到约 20%，更优选约 7%到约 15%。

25

本发明的喷墨油墨组合物含有聚胺。可以使用任何适当的聚胺。可以相信的是，聚胺的氨基基团与酸性树脂相互作用形成能够抵抗

湿气冷凝的损害和/或抵抗涂污或暴露于冰水时造成的侵害的耐久印刷讯息。不打算束缚于任何的理论或机理，可以确信的是，聚胺与酸性树脂的相互作用可能涉及到了形成共价键、离子键、氢键、范德华相互作用、偶极-偶极相互作用、偶极-诱导偶极相互作用或其任意的组合。离子相互作用的例子是铵盐的形成。每分子聚胺有二个、三个、四个或更多个氨基基团。它可以为小分子，或优选为二聚、三聚或多聚分子。聚胺可以是线形、支化、未交联、交联或三维结构。氨基基团可以是伯、仲、叔或其组合。氨基基团可以是聚合物主链的部分、链末端、侧链基团或其组合。

合适的聚胺为聚亚烷基胺，例如聚乙烯亚胺。聚亚烷基胺可以是改性的聚亚烷基胺，例如烷氧基化、环氧基化或甲硅烷基化聚亚烷基胺。因此，例如可以通过乙氧基化、环氧基化或甲硅烷基化将聚乙烯亚胺进行改性。聚胺的其它例子包括树枝状聚合物和氨基丙烯酸类聚合物，公开于上述所结合的美国专利 5,596,027 和 6,221,933 之中。可以从例如 Aldrich 处市售购得聚乙烯亚胺。聚胺(例如聚乙烯亚胺)可以具有任何适当的分子量，优选低于约 10,000 的重均分子量，更优选约 2000。

可以使用任何适当量的聚胺。通常，聚胺量的选择应当使得胺基团不会占据酸性树脂的所有酸官能团。因此，例如聚胺的量可以是喷墨油墨组合物重量的约 0.01%到约 2%，优选约 0.05%到约 1%，更优选约 0.1%到约 0.5%。

本发明的喷墨油墨组合物包含一种或多种疏水导电剂。疏水导电剂在水中没有溶解度或具有低的溶解度，例如在 25℃下在水中的溶解度为约 0.5%重量或更低，优选在 25℃下的溶解度为约 0.1%重量或更低。可以使用任何适当的疏水导电剂。疏水导电剂的例子包括铵或磷盐，硼酸盐和磷酸盐。优选的是，疏水导电剂包含阳离子和阴离子，阳离子选自四烷基铵、四芳基铵、四烷基磷、四芳基磷以及它们的任意组合，阴离子选自六氟磷酸根、四氟硼酸根、四烷基

硼酸根、四芳基硼酸根以及它们的任意组合。

疏水导电剂的具体实例包括六氟磷酸四丁基铵、六氟磷酸四丙基铵、六氟磷酸四乙基铵、六氟磷酸四甲基铵、四苯基硼酸四丁基铵、四丁基硼酸四丁基铵、四氟硼酸四丁基铵、四氟硼酸四丙基铵、
5 四氟硼酸四乙基铵、四氟硼酸四甲基铵以及它们的任意组合，优选六氟磷酸四丁基铵、六氟磷酸四丙基铵、四氟硼酸四丁基铵、四苯基硼酸四丁基铵以及它们的任意组合，更优选六氟磷酸四丁基铵，
得自 Ozark Fluorine Specialties Inc., Tulsa, Oklahoma。

疏水导电剂在本发明的喷墨油墨组合物中可具有任何适当的
10 量。疏水导电剂的量通常低于喷墨油墨组合物重量的约 5%，例如约 0.1%到约 5%，优选约 0.5%到约 3%，更优选约 1%到约 2%。

本发明的喷墨油墨组合物还可以包含一种、两种、三种或更多
种添加物，例如保湿剂、共树脂(co-resin)、消泡剂、粘结促进剂、增
塑剂、分散剂和/或表面活性剂。

15 本发明的喷墨油墨组合物可以包含保湿剂以防止在打印操作过程中打印头上的油墨干燥以及油墨储存过程中的油墨干燥。保湿剂通常是具有高沸点的亲水性溶剂，优选沸点高于 100°C，更优选约 150°C到约 250°C。可以使用本领域普通技术人员熟知的任何适当的保湿剂。合适的保湿剂的例子包括二醇，例如乙二醇、丙二醇、甘油、
20 二甘油(diglycerin)和二乙二醇；二醇醚，例如乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、丙二醇甲醚、溶纤剂、二乙二醇单乙醚(卡必醇)、二乙二醇二甲醚和二乙二醇二乙醚；二烷基亚砷，例如二甲亚砷，以及其它的溶剂如环丁砷和 N-甲基吡咯烷酮。保湿剂的量可以是油墨组合物重量的约 0.1%到约 10%，优选喷墨油墨组合物重量的约 1%到约 5%。

25 本发明的喷墨油墨组合物可以包含一种或多种共树脂。共树脂可以提供改善的颜料分散力和/或油墨组合物的稳定性。共树脂的实例是醛树脂，如脲醛树脂，或酮树脂。

本发明的喷墨油墨组合物可以包含消泡剂以防止油墨在其制备

过程中以及在打印操作中的发泡。可以使用任何适当的消泡剂，例如聚硅氧烷消泡剂。聚硅氧烷消泡剂的例子是 BYK™ 065，得自 BYK-Chemie, Wallingford, CT。可以存在任何适当量的消泡剂，例如为油墨组合物重量的约 0.01%到约 1%，优选约 0.1%到约 0.5%。

5 本发明的喷墨油墨组合物还可以包含适当的粘结促进剂(例如硅烷)以进一步改善印刷讯息对玻璃基材的粘结性。合适的硅烷的例子是环氧硅烷，如可从 GE Silicones 得到的 WET LINK™ 78，它是 3-环氧丙氧基-丙基甲基-二甲氧基-硅烷。可以存在任何适当量的粘结促进剂，例如油墨组合物重量的约 0.01%到约 3%，优选约 0.1%到约 10 2%，更优选约 0.5%到约 1.5%。

 本发明的喷墨油墨组合物还可以包含增塑剂以进一步提高某些性能，如印刷讯息的耐久性。可以使用任何适当的增塑剂。例如可使用从 Rit-Chem Co.购得的 Rit-Cizer 8，其为 N-乙基甲苯磺酰胺的邻/对混合物。可以存在任何适当量的增塑剂，例如油墨组合物重量的约 0.01%到约 3%，优选约 0.1%到约 2%，更优选约 0.5%到约 1.5%。

 本发明的喷墨油墨组合物还可以包含表面活性剂以最优化油墨的湿润和/或干燥特性。可以使用任何适当的表面活性剂，例如含氟脂族聚合酯和聚亚烷基氧化物改性的聚二甲基硅氧烷。合适的表面活性剂的例子包括 SILWET™ L-7622(为聚氧化乙烯改性的聚二甲基硅氧烷，得自 OSi Specialties, Inc., Danbury, CT)和 FC 430(为含氟脂族聚合酯，得自 3M Co.)。油墨组合物中可以存在任何适当量的表面活性剂，例如油墨组合物重量的约 0.01%到约 2%，优选约 0.05%到约 0.5%。

 本发明的喷墨油墨组合物可以包含分散剂(如聚合物分散剂)以增加颜料稳定性或降低沉降速率。可以使用超分散剂，其为含有对颜料有亲和力的基团的聚合物分散剂。超分散剂的例子是 SOLSPERSE™ 38500，得自 Avecia, Wilmington, DE。超分散剂的其它例子可从文献中得到，例如见于 WO00/63305，该文献通过引用结

合到本文中。可以使用任何适当量的分散剂，例如油墨组合物重量的约0.1%到约5%，优选约0.5%到约2%。

5 根据实施方案，本发明的喷墨油墨组合物含有占喷墨油墨组合物重量的约40%到约90%的一种或多种有机溶剂、占喷墨油墨组合物重量的约2%到约25%的一种或多种酸性树脂、占喷墨油墨组合物重量的约0.05%到约2%的一种或多种聚胺、占喷墨油墨组合物重量的约2%到约15%的一种或多种不透明颜料(例如不透明有机颜料)和占喷墨油墨组合物重量的约0.1%到约5%的一种或多种疏水导电剂。

10 根据另一实施方案，本发明的喷墨油墨组合物含有占喷墨油墨组合物重量的约60%到约80%的一种或多种有机溶剂、占喷墨油墨组合物重量的约5%到约20%的一种或多种酸性树脂、占喷墨油墨组合物重量的约0.1%到约0.5%的一种或多种聚胺、占喷墨油墨组合物重量的约2%到约10%的一种或多种不透明颜料(例如不透明有机颜料)和占喷墨油墨组合物重量的约1%到约2%的一种或多种疏水导电剂。
15

通过组合所需的成分并将它们在适当的混合设备如搅拌器中混合，可以制备本发明的喷墨油墨组合物。可以过滤得到的产物。

20 本发明进一步提供了在基材上打印标记的方法，所述方法包括将本发明的喷墨油墨组合物液滴流导向基材并控制液滴方向以在基材上形成标记。本发明的喷墨油墨组合物可以印刷在多种玻璃瓶上。适当的玻璃瓶的例子包括啤酒瓶，可回收和不可回收的变体。本发明的喷墨油墨组合物可以应用在多种玻璃之上，包括钠钙玻璃、硼硅玻璃、铝硅酸盐玻璃、铅玻璃和硼酸盐玻璃。玻璃容器上可以含有涂层或不涂层。
25

本发明的喷墨油墨组合物具有一种或多种下述的优点。使用本发明的喷墨油墨组合物在玻璃瓶上印刷的讯息通过了在62℃下4周的加速老化测试。玻璃瓶上印刷的讯息可抵抗冷凝造成的损害；当紧接着印刷之后将在相对干燥的大气下(例如71°F与42%RH和72°F

与 30% RH)印刷在玻璃瓶上的讯息暴露于潮湿条件下(例如 95°F 与 95% RH)1 分钟或 5 分钟后, 能够抵抗湿气冷凝的损害。在高湿度和高温暴露之后用拇指重压力摩擦十次时, 不会擦掉讯息。

5 当浸没在冰水中时, 印刷在玻璃瓶上的讯息能够抵抗侵害。例如, 可以允许在 71°F 与 42% RH 和 72°F 与 30% RH 下印刷在玻璃瓶上的讯息在环境条件下放置 16 小时, 浸没在冰水中放置 15 小时。讯息通过了拇指重压力摩擦十次的测试。

10 在巴氏灭菌条件下讯息不会受损。例如, 让在 72°F 与 30% RH 下印刷在玻璃瓶上的讯息搁置 5 分钟, 在 70°C 水中进行 35 分钟的巴氏灭菌, 使之在环境条件下搁置 10 分钟, 浸没于冰水中 15 小时。浸没于冰水之后讯息不能擦掉。巴氏灭菌后印刷讯息在深褐色和深绿色瓶子上产生极好的视觉对比。

15 通过碱洗可以清除讯息。例如, 让印刷在玻璃瓶上的讯息在环境条件下搁置 48 小时的时间。通过在 60°C 下用 3%重量氢氧化钠溶液洗涤或在 60°C 下用含有添加物(例如 Divo Ultra-表面活性剂)的 3%重量氢氧化钠溶液洗涤 30 秒可以完全清除讯息。这是具有优势之处, 因为在碱溶液中可以不需要使用添加物(表面活性剂)而完成讯息清除步骤, 因此可以节约与使用添加物和处理含添加物的废弃碱溶液相关的成本。

20 本发明的喷墨油墨组合物特别适合在玻璃基材上的印刷, 预期其它基材如金属、塑料、卡纸板或纸张也可用喷墨油墨组合物印刷。

下面的实施例进一步举例说明了本发明, 但是当然不能认为以任何方式限制了其范围。

25

实施例

本实施例举例说明本发明的喷墨油墨组合物的实施方案。制剂 1-3 为本发明喷墨油墨组合物的实施方案。

制剂 1

| <u>成分</u> | <u>%重量</u> |
|--|------------|
| 甲基乙基酮(Ashland Chemical) | 50.2 |
| 乙醇 CDA-19 200 Proof (EMCO Chemical) | 10.0 |
| JONCRYL 683 (SC Johnson Wax) | 11.0 |
| 去离子水 | 10.0 |
| 聚乙烯亚胺(Aldrich) | 0.2 |
| WET LINK78 (GE Silicones) | 1.0 |
| SILWET L-7622 (GE Silicones) | 0.1 |
| RIT-CIZER 8 (Rit-Chem) | 1.0 |
| BYK 065(BYK-Chemie USA) | 0.2 |
| 六氟磷酸四丁基铵(Ozark) | 1.3 |
| TINTERSOL Yellow 139 (Johnson Matthey Inc.) | 15.0 |

制剂 2

| <u>成分</u> | <u>%重量</u> |
|--|------------|
| 甲基乙基酮(Ashland Chemical) | 49.2 |
| 乙醇 CDA-19 200 Proof (EMCO Chemical) | 10.0 |
| JONCRYL 683 (SC Johnson Wax) | 11.0 |
| 去离子水 | 10.0 |
| 聚乙烯亚胺(Aldrich) | 0.2 |
| WET LINK78 (GE Silicones) | 1.0 |
| SILWET L-7622 (GE Silicones) | 0.1 |
| RIT-CIZER 8 (Rit-Chem) | 1.0 |
| BYK 065(BYK-Chemie USA) | 0.2 |
| SOLSPERSE 38500 (Avecia) | 1.0 |
| 六氟磷酸四丁基铵(Ozark) | 1.3 |
| TINTERSOL Yellow 139 (Johnson Matthey Inc.) | 15.0 |

制剂 3

| <u>成分</u> | <u>%重量</u> |
|--|------------|
| 甲基乙基酮(Ashland Chemical) | 51.3 |
| 乙醇 CDA-19 200 Proof (EMCO Chemical) | 10.0 |
| JONCRYL 683 (SC Johnson Wax) | 10.0 |
| 去离子水 | 10.0 |
| 聚乙烯亚胺(Aldrich) | 0.2 |
| WET LINK78 (GE Silicones) | 1.0 |
| SILWET L-7622 (GE Silicones) | 0.1 |
| Rit-Cizer 8 (Rit-Chem) | 1.0 |
| BYK 065(BYK-Chemie USA) | 0.2 |
| SOLSPERSE 38500 (Avecia) | 1.0 |
| 六氟磷酸四丁基铵(Ozark) | 1.2 |
| TINTERSOL Yellow 139 (Johnson Matthey Inc.) | 14.0 |

此处引用的所有文献(包括出版物、专利申请和专利)均通过引用结合到本文中，其范围就如同每个文献单独和具体地通过引用结合到本文中。

- 5 除非另有指出或上下文明显矛盾，术语“一个(a)”、“一个(an)”、“该(the)”和本发明叙述的上下文中类似的说法(特别是在下面权利要求中)的运用应该理解为既包括了单数也包括复数。除非另有说明，术语“包含”、“具有”、“包括”和“含有”应该理解为开放的术语(即表示包括但不限于)。除非此处另有指出，列举的数值范围仅
- 10 仅作为个别地表示落在该范围的每个分立的数值的简略方式，每一个分立的数值都结合在说明书中，就如同在此单独引用。除非此处另有指出或上下文明显矛盾，可以按照任何适当的顺序完成此处描述的所有方法。此处使用的任何及所有的实例或示例性的语言(比如
- 15 “例如”)仅仅是为了更好的举例说明本发明，除非另外声明，不造成对本发明范围的限制。说明书中的语言不应理解为表示对于本发明实施具有重要性的任何非权利要求元素。