(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2017 年 12 月 21 日 (21.12.2017)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2017/215111 A1

(51) 国际专利分类号:
C09D 11/30 (2014.01) *C03C 12/00* (2006.01)
C09D 11/38 (2014.01) *C03C 6/04* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2016/095624

(22) 国际申请日: 2016 年 8 月 17 日 (17.08.2016)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201610430805.9 2016年6月16日 (16.06.2016) CN

(71) 申请人: 江苏大学 (JIANGSU UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省镇江市学府路 301 号, Jiangsu 212013 (CN)。

(72) 发明人: 许晓静 (XU, Xiaojing); 中国江苏省镇江市学府路301号, Jiangsu 212013 (CN)。 丁清 (DING, Qing); 中国江苏省镇江市学府路301号, Jiangsu 212013 (CN)。 朱金鑫 (ZHU, Jinxin); 中国江苏省镇江市学府路301号, Jiangsu 212013 (CN)。 庞伟 (PANG, Wei); 中国江苏省镇江市学府路301号, Jiangsu 212013 (CN)。 吉顺青 (JI, Shunqing); 中国江苏省镇江市学府路301号, Jiangsu 212013 (CN)。 叶书兵 (YE, Shubing); 中国江苏省镇江市学府路301号, Jiangsu 212013 (CN)。 刘庆辉 (LIU, Qinghui); 中国江苏省镇江市学府路301号, Jiangsu 212013 (CN)。 杨帆 (YANG, Fan); 中国江苏省镇江市学府路301号, Jiangsu 212013 (CN)。 王浩 (WANG, Hao); 中国江苏省镇江市学府路301号, Jiangsu 212013 (CN)。

(74) 代理人: 北京德崇智捷知识产权代理有限公司 (JW IP LAW FIRM); 中国北京市朝阳区酒仙桥路14号A5楼7层701, Beijing 100015 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:
— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

(54) **Title:** BISMUTH-SILICON-BORON TYPE LOW-MELTING-POINT INK FOR GLASS SURFACE SPRAY PAINTING AND PRINTING AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) **发明名称**: 玻璃表面喷绘打印用铋硅硼系低熔点油墨及其制备方法

(57) **Abstract:** Provided is a bismuth-silicon-boron type low-melting-point ink for glass surface spray painting and printing. The ink is formed by mixing a low-melting-point glass powder suspension and an inorganic pigment suspension. The ingredients of the glass powder are bismuth oxide, amorphous silica, boric acid, lithium nitrate, alumina and zirconium oxide; the boric acid therein can be replaced with boron oxide; and the particle sizes of the components of the solid phase in the two suspensions are controlled through setting ball milling parameters in order to adapt to the requirements of a high-precision glass spray painting and printing.

(57) **摘要**: 玻璃表面喷绘打印用铋硅硼系低熔点油墨，油墨由低熔点玻璃粉悬浮液与无机颜料悬浮液混合而成，玻璃粉的成分为氧化铋、非晶态二氧化硅、硼酸、硝酸锂、氧化铝和氧化锆，其中的硼酸可用氧化硼替代，通过球磨参数的设定控制两种悬浮液中的固相组份粒径，以适应高精度玻璃喷绘打印的需要。

WO 2017/215111 A1

玻璃表面喷绘打印用铋硅硼系低熔点油墨及其制备方法

技术领域

本发明属于高温玻璃油墨技术领域，特别涉及六种颜色玻璃表面喷绘打印用铋硅硼系低熔点油墨及其制备方法。

背景技术

玻璃油墨是指可在玻璃上进行印刷并能牢固附着的油墨，按照加工温度进行分类，玻璃油墨可分为：高温玻璃油墨、玻璃烤花油墨、低温玻璃油墨和普通玻璃油墨，其中的高温玻璃油墨，也称高温钢化玻璃油墨，烧结温度在650-850℃，经过高温烧结后，油墨与玻璃牢固熔结在一起，色泽鲜艳，不宜褪色、掉色。广泛用于建筑玻璃幕墙、汽车玻璃、玻璃地面砖等领域。

玻璃数码喷绘打印，即是使用数码喷绘打印机在计算机软件的支持下，将预先设定好的图片喷墨打印到玻璃表面，随后再进行烘干和烧结的过程。随着科技的进步，玻璃表面数码喷绘打印正在朝着大幅面、高精度、耐腐蚀的方向发展。为此，相关公司已经研制出多款高性能喷头。这些喷头的喷口直径低至微米级甚至纳米级，为高精度打印出更加清晰炫丽的图片提供了保障。同时，高精度的喷头也对喷绘打印使用的玻璃油墨提出了更高的要求。为适应高精度玻璃数码喷绘打印的需要，玻璃油墨中固相组份的粒径必须在 2μm 以下，最好小于 500nm。专利号为 CN104893405A 的中国专利，公开了一种高温玻璃油墨制备方法，其中的玻璃粉通过 SiO_2、B_2O_3、BaO、TiO_2、Na_2O 等原料熔融后水淬、干燥、粉碎至粒径 200~400 目，即 38~75μm，远无法满足高精度玻璃数码喷绘打印的需要。现在被广泛使用的 Sol-gel 法玻璃油墨固相组份最大粒径最小可小于 1.5μm，但该方法存在制造成本高、污染大、粒径不易控制、工艺过程不稳定等问题。

发明内容

本发明的目的在于提供一种玻璃表面喷绘打印用铋硅硼系低熔点油墨及其制备方法。

本发明的技术方案之一是:

一种玻璃表面喷绘打印用铋硅硼系低熔点油墨，其特征在于：它由低熔点玻璃粉悬浮液与无机颜料悬浮液混合而成；所述低熔点玻璃粉悬浮液与无机颜料悬浮液的体积比为 3~5:1。

所述低熔点玻璃粉悬浮液中的固相组份玻璃粉有两种配方。

配方一的主要成份为氧化铋（Bi_2O_3）、非晶态二氧化硅（SiO_2）、硼酸（H_3BO_3）、硝酸锂（$LiNO_3$）、氧化铝（Al_2O_3）和氧化锆（ZrO_2），其中氧化铋（Bi_2O_3）的质量百分比为 27~32%，非晶态二氧化硅（SiO_2）的质量百分比为 8~11%，硼酸（H_3BO_3）的质量百分比为 21~30%，硝酸锂（$LiNO_3$）的质量百分比为 29~33%，氧化铝（Al_2O_3）的质量百分比为 2~3%，氧化锆（ZrO_2）的质量百分比为 0.5~2%，各组份之和为 100%。

配方二的主要成份为氧化铋（Bi_2O_3）、非晶态二氧化硅（SiO_2）、氧化硼（B_2O_3）、硝酸锂（$LiNO_3$）、氧化铝（Al_2O_3）和氧化锆（ZrO_2），其中氧化铋（Bi_2O_3）的质量百分比为 34.9~43.3%，非晶态二氧化硅（SiO_2）的质量百分比为 12.2~14.5%，氧化硼（B_2O_3）的质量百分比为 8~13.7%，硝酸锂（$LiNO_3$）的质量百分比为 29.3~37%，氧化铝（Al_2O_3）的质量百分比为 2.7~3.4%，氧化锆（ZrO_2）的质量百分比为 1.2~1.5%，各组份之和为 100%。

所述玻璃粉粒径为 1~5μm。

按配方一制备所得玻璃粉最大粒径可通过加溶剂球磨的方式减小至 100nm 以下，按配方二制备所得玻璃粉最大粒径可通过加溶剂球磨的方式减小至 1μm 以下。

所述无机颜料悬浮液共有六种颜色，其固相组份为六种工业色料，其中白色色料为氧化钛（TiO_2），红色色料为氧化铁（Fe_2O_3），黄色色料为钛铬黄，绿色色料为钴绿，蓝色色料为钴蓝($CoAl_2O_4$)，黑色色料为铜铬黑；所述六种工业色料的最大粒径均需小于 2 微米，且其最大粒径可通过加溶剂球磨的方式减小至 100nm 以下。

所述低熔点玻璃粉悬浮液与无机颜料悬浮液，其液相组份（溶剂）的成份与各成份质量百分比相同，均由 68~78%的主溶剂，14~20%的分散剂，7~11% 的表面活性剂和 0.1~1%的光稳定剂组成，各组份之和为 100%；所述的主溶剂为 1，2-丙二醇二甲醚，乙二醇单乙醚，环己酮中的一种或任意几种的混合物；所述的分散剂包含二乙二醇丁醚与丙烯酸树脂，其中二乙二醇丁醚与丙烯酸树脂的质量比为 15:1，并且丙烯酸树脂的平均分子量为 5000~8000；所述的表面活性剂为 1，2-丙二醇二乙酸酯；所述的光稳定剂为癸二酸双(1,2,2,6,6-戊甲基-4-哌啶基)酯(HS-508)；所述的低熔点玻璃粉悬浮液与无机颜料悬浮液中固相组份与液相组份的质量比均为 1:3。

本发明的技术方案之二是：

一种玻璃表面喷绘打印用铋硅硼系低熔点油墨的制备方法，其特征是它包括以下步骤:

（1）制备低熔点玻璃粉悬浮液：首先按照所述配方一或配方二制备低熔点玻璃粉，然后配制低熔点玻璃粉悬浮液中的溶剂，最后按低熔点玻璃粉与溶剂质量比1:3，球料比 5~8:1，转速 400~600r/min，称量低熔点玻璃粉与溶剂倒入球磨罐中，使用行星球磨机球磨 12~48h，得低熔点玻璃粉悬浮液。

（2）制备无机颜料悬浮液：首先配制无机颜料悬浮液中的溶剂，然后按照色料与溶剂质量比 1:3，球料比 5~8:1，转速 400~600r/min，称量某种颜色色料与溶剂倒入球磨罐中，使用行星球磨机球磨 12~48h，得无机颜料悬浮液。

（3）低熔点玻璃粉悬浮液与无机颜料悬浮液混合：按照低熔点玻璃粉悬浮液与无机颜料悬浮液体积比 3~5:1，量取步骤（1）和（2）制备所得低熔点玻璃粉悬浮液与无机颜料悬浮液倒入烧杯中，使用电动恒速搅拌器，设定转速 100r/min，搅拌 30min。

（4）对步骤（3）制备所得油墨使用激光粒度仪进行粒径检测，若粒径不符合要求，则延长球磨时间或使用过滤设备进行过滤。

本发明的创新性主要在于通过球磨的方式将玻璃粉悬浮液、颜料悬浮液中的固相组份与液相组份进行混合，同时可以通过球磨参数的设定控制两种悬浮液中的固相组份粒径；此外，本发明的创新性还包括六种无机颜料的成份及两种悬浮液中液相组份的成份及各成份质量百分比。

本发明的有益效果是：

（1）本发明提供的玻璃表面喷绘打印用铋硅硼系低熔点油墨，由低熔点玻璃粉悬浮液与无机颜料悬浮液配制而成，且低熔点玻璃粉悬浮液与无机颜料悬浮液中的固相组份最大粒径最小可小于 100nm，可以更好的适应高精度玻璃喷绘打印的需要。

（2）本发明提供的玻璃表面喷绘打印用铋硅硼系低熔点油墨，相较于一般的高温玻璃油墨烧结温度更低，大量熔化开始温度为 600~650℃。

（3）本发明提供的玻璃表面喷绘打印用铋硅硼系低熔点油墨，烧结之后与玻璃的结合力强，且不会褪色、掉色。

（4）本发明提供的玻璃表面喷绘打印用铋硅硼系低熔点油墨，制造工艺安

全、简单、稳定，适合工业化大批量生产。

（5）本发明提供的玻璃表面喷绘打印用铋硅硼系低熔点油墨，制备所需原料均为常见工业原料，且原料价格便宜，产品制造成本远低于同类产品。

（6）本发明提供的玻璃表面喷绘打印用铋硅硼系低熔点油墨，由低熔点玻璃粉悬浮液与无机颜料悬浮液配制而成，低熔点玻璃粉悬浮液与无机颜料悬浮液比例可调，可以通过比例的改变调节颜色深浅，可以更好地配合计算机软件调色，获得更好的打印效果。

附图说明

图 1 是实施例一制备所得一种玻璃表面喷绘打印用铋硅硼系低熔点绿色油墨热分析（DSC）结果图。

图 2 是实施例一制备所得一种玻璃表面喷绘打印用铋硅硼系低熔点绿色油墨激光粒度检测图。

图 3 是实施例一制备所得低熔点玻璃粉悬浮液激光粒度检测图。

图 4 是实施例一制备所得无机绿色颜料悬浮液激光粒度检测图。

图 5 是实施例二制备所得低熔点玻璃粉悬浮液激光粒度检测图。

图 6 是实施例二制备所得无机红色颜料悬浮液激光粒度检测图。

图 7 是实施例二制备所得无机红色颜料悬浮液烘干后固相组份扫描电镜（SEM）图。

图 8 是实施例三制备所得一种玻璃表面喷绘打印用铋硅硼系低熔点白色油墨热分析（DSC）结果图。

图 9 是实施例三制备所得无机白色颜料悬浮液激光粒度检测图。

图 10 是实施例四制备所得一种玻璃表面喷绘打印用铋硅硼系低熔点黄色油墨激光粒度检测图。

图 11 是实施例四制备所得无机黄色颜料悬浮液激光粒度检测图。

图 12 是实施例五制备所得一种玻璃表面喷绘打印用铋硅硼系低熔点蓝色油墨激光粒度检测图。

图 13 是实施例五制备所得无机蓝色颜料悬浮液激光粒度检测图。

图 14 是实施例六制备所得一种玻璃表面喷绘打印用铋硅硼系低熔点黑色油墨激光粒度检测图。

图 15 是实施例六制备所得无机黑色颜料悬浮液激光粒度检测图。

具体实施方式

下面结合实施例和对应附图对本发明作进一步阐述。

实施例一

一种玻璃表面喷绘打印用铋硅硼系低熔点绿色油墨，其制备过程为:

（1）制备低熔点玻璃粉悬浮液：首先根据质量百分比氧化铋(α-型Bi_2O_3)28.3%、非晶态氧化硅（SiO_2）9.6%，硼酸(H_3BO_3) 29.8%、硝酸锂($LiNO_3$) 29.1%、氧化铝(Al_2O_3) 2.2%、氧化锆(ZrO_2) 1%，称量氧化铋(α-型 Bi_2O_3)70.75g、非晶态氧化硅（SiO_2）24g、硼酸(H_3BO_3)74.5g、硝酸锂($LiNO_3$)72.75g、氧化铝(Al_2O_3)5.5g、氧化锆(ZrO_2)2.5g，制备低熔点玻璃粉 250g；然后按份质量百分比1，2-丙二醇二甲醚 50%、乙二醇单乙醚 10%，环己酮 15%、二乙二醇丁醚 15%、丙烯酸树脂 1%、1，2-丙二醇二乙酸酯 8.5%、癸二酸双(1,2,2,6,6-戊甲基-4-哌啶基)酯(HS-508)0.5%，称量 1，2-丙二醇二甲醚 375g、乙二醇单乙醚 75g，环己酮 112.5g、二乙二醇丁醚 112.5g、丙烯酸树脂 7.5g、1，2-丙二醇二乙酸酯 63.75g、癸二酸双(1,2,2,6,6-戊甲基-4-哌啶基)酯(HS-508)3.75g，配制 750g 低熔点玻璃粉悬浮液中的溶剂；最后按低熔点玻璃粉与溶剂质量比 1:3，球料比 5~8:1，转速 400~600r/min，称量上述低熔点玻璃粉与溶剂倒入球磨罐中，使用行星球磨机球磨 48h，得低熔点玻璃粉悬浮液。

（2）制备无机颜料悬浮液：无机颜料悬浮液与低熔点玻璃粉悬浮液中的溶剂完全相同，所以制备时首先按照步骤（1）中溶剂各组份质量百分比配制 150g 无机绿色颜料悬浮液中的溶剂，然后按照色料与溶剂质量比 1:3，球料比 5~8:1，转速 400~600r/min，称量 50g 钴绿与 150g 溶剂倒入球磨罐中，使用行星球磨机球磨 48h，得无机绿色颜料悬浮液。

（3）低熔点玻璃粉悬浮液与无机颜料悬浮液混合：按照低熔点玻璃粉悬浮液与无机颜料悬浮液体积比 5:1，量取步骤（1）和（2）制备所得低熔点玻璃粉悬浮液与无机绿色颜料悬浮液倒入烧杯中，使用电动恒速搅拌器，设定转速 100r/min，搅拌 30min，得到约 1 升玻璃表面喷绘打印用铋硅硼系低熔点绿色油墨。

（4）对步骤（3）制备所得油墨使用激光粒度仪进行粒径检测，若粒径不符合要求，则延长球磨时间或使用过滤设备进行过滤。

本实施例获得的玻璃表面喷绘打印用铋硅硼系低熔点绿色油墨，其热分析

（DSC）结果图如图 1 所示，其大量熔化开始温度约为 620℃。

图 2 所示为该绿色油墨的激光粒度检测图，可以看出油墨中固相组份粒径全部小于 1.1μm ；图 3 所示为本实施例制备所得低熔点玻璃粉悬浮液激光粒度检测图，可以看出低熔点玻璃粉悬浮液中的固相组份粒径全部小于 1.1μm；图 4 所示为本实施例制备所得无机绿色颜料悬浮液激光粒度检测图，可以看出无机绿色颜料悬浮液中的固相组份粒径全部小于 500nm。

实施例二

一种玻璃表面喷绘打印用铋硅硼系低熔点红色油墨，其制备过程为:

（1）制备低熔点玻璃粉悬浮液：首先根据质量百分比氧化铋(α-型 Bi_2O_3) 36%、非晶态氧化硅（SiO_2）12.2%，氧化硼(B_2O_3) 10.7%、硝酸锂($LiNO_3$) 37%、氧化铝(Al_2O_3) 2.8%、氧化锆(ZrO_2) 1.3%，称量氧化铋(α-型 Bi_2O_3)90g、非晶态氧化硅（SiO_2）30.5g、氧化硼(B_2O_3)26.75g、硝酸锂($LiNO_3$)92.5g、氧化铝(Al_2O_3)7g、氧化锆(ZrO_2)3.25g，制备低熔点玻璃粉 250g；然后按份质量百分比 1，2-丙二醇二甲醚 50%、乙二醇单乙醚 10%，环己酮 15%、二乙二醇丁醚 15%、丙烯酸树脂 1%、1，2-丙二醇二乙酸酯 8.5%、癸二酸双(1,2,2,6,6-戊甲基-4-哌啶基)酯(HS-508)0.5%，称量 1，2-丙二醇二甲醚 375g、乙二醇单乙醚 75g，环己酮 112.5g、二乙二醇丁醚 112.5g、丙烯酸树脂 7.5g、1，2-丙二醇二乙酸酯 63.75g、癸二酸双(1,2,2,6,6-戊甲基-4-哌啶基)酯(HS-508)3.75g，配制 750g 低熔点玻璃粉悬浮液中的溶剂；最后按低熔点玻璃粉与溶剂质量比 1:3，球料比 5~8:1，转速 400~600r/min，称量上述低熔点玻璃粉与溶剂倒入球磨罐中，使用行星球磨机球磨 48h，得纳米级低熔点玻璃粉悬浮液。

（2）制备无机颜料悬浮液：无机颜料悬浮液与低熔点玻璃粉悬浮液中的溶剂完全相同，所以制备时首先按照步骤（1）中溶剂各组份质量百分比配制 150g 无机红色颜料悬浮液中的溶剂，然后按照色料与溶剂质量比 1:3，球料比 5~8:1，转速 400~600r/min，称量 50g 氧化铁（Fe_2O_3）与 150g 溶剂倒入球磨罐中，使用行星球磨机球磨 48h，得纳米级无机红色颜料悬浮液。

（3）低熔点玻璃粉悬浮液与无机颜料悬浮液混合：按照低熔点玻璃粉悬浮液与无机颜料悬浮液体积比 5:1，量取步骤（1）和（2）制备所得纳米级低熔点玻璃粉悬浮液与纳米级无机红色颜料悬浮液倒入烧杯中，使用电动恒速搅拌器，设定转速 100r/min，搅拌 30min，得到约 1 升玻璃表面喷绘打印用铋硅硼系低熔点红

色油墨。

（4）对步骤（3）制备所得油墨使用激光粒度仪进行粒径检测，若粒径不符合要求，则延长球磨时间或使用过滤设备进行过滤。

本实施例获得的玻璃表面喷绘打印用铋硅硼系低熔点红色油墨，其热分析（DSC）结果图与图 1 相似。

图 5 所示为本实施例制备所得低熔点玻璃粉悬浮液激光粒度检测图，可以看出低熔点玻璃粉悬浮液中固相组份的粒径全部小于 110nm。

图 6 所示为本实施例制备所得无机红色颜料悬浮液激光粒度检测图，可以看出未团聚的无机绿色颜料中的固相组份粒径基本小于 100nm。

图 7 所示为本实施例制备所得无机红色颜料悬浮液烘干后固相组份扫描电镜（SEM）图，可以看出无机红色颜料中的固相组份粒径基本小于 100nm，可以印证图 6 中粒径检测结果偏大部分为颗粒团聚，在使用前可利用超声波打散。

实施例三

一种玻璃表面喷绘打印用铋硅硼系低熔点白色油墨，其制备过程为:

（1）制备低熔点玻璃粉悬浮液：制备过程与实施例一步骤（1）完全相同。

（2）制备无机颜料悬浮液：无机颜料悬浮液与低熔点玻璃粉悬浮液中的溶剂完全相同，所以制备时首先按照步骤（1）中溶剂各组份质量百分比配制 150g 无机白色颜料悬浮液中的溶剂，然后按照色料与溶剂质量比 1:3，球料比 5~8:1，转速 400~600r/min，称量 50g 氧化钛（TiO_2）与 150g 溶剂倒入球磨罐中，使用行星球磨机球磨 48h，得无机白色颜料悬浮液。

（3）低熔点玻璃粉悬浮液与无机颜料悬浮液混合：按照低熔点玻璃粉悬浮液与无机颜料悬浮液体积比 5:1，量取步骤（1）和（2）制备所得低熔点玻璃粉悬浮液与无机白色颜料悬浮液倒入烧杯中，使用电动恒速搅拌器，设定转速 100r/min，搅拌 30min，得到约 1 升玻璃表面喷绘打印用铋硅硼系低熔点白色油墨；

（4）对步骤（3）制备所得油墨使用激光粒度仪进行粒径检测，若粒径不符合要求，则延长球磨时间或使用过滤设备进行过滤。

本实施例获得的玻璃表面喷绘打印用铋硅硼系低熔点白色油墨，其热分析（DSC）结果图如图 8 所示，其大量熔化开始温度约为 650℃。

本实施例制备所得无机白色颜料悬浮液激光粒度检测图如图 9 所示，可以看出未团聚的白色颜料悬浮液中的固相组份粒径全部小于 110nm，团聚颗粒粒径也

基本小于 2μm，团聚颗粒可利用超声波打散。

实施例四

一种玻璃表面喷绘打印用铋硅硼系低熔点黄色油墨，其制备过程为:

（1）制备低熔点玻璃粉悬浮液：制备过程与实施例一步骤（1）完全相同。

（2）制备无机颜料悬浮液：无机颜料悬浮液与低熔点玻璃粉悬浮液中的溶剂完全相同，所以制备时首先按照步骤（1）中溶剂各组份质量百分比配制 150g 无机黄色颜料悬浮液中的溶剂，然后按照色料与溶剂质量比 1:3，球料比 5~8:1，转速 400~600r/min，称量 50g 钛铬黄与 150g 溶剂倒入球磨罐中，使用行星球磨机球磨 48h，得无机黄色颜料悬浮液。

（3）低熔点玻璃粉悬浮液与无机颜料悬浮液混合：按照低熔点玻璃粉悬浮液与无机颜料悬浮液体积比 5:1，量取步骤（1）和（2）制备所得低熔点玻璃粉悬浮液与无机黄色颜料悬浮液倒入烧杯中，使用电动恒速搅拌器，设定转速 100r/min，搅拌 30min，得到约 1 升玻璃表面喷绘打印用铋硅硼系低熔点黄色油墨。

（4）对步骤（3）制备所得油墨使用激光粒度仪进行粒径检测，若粒径不符合要求，则延长球磨时间或使用过滤设备进行过滤。

本实施例获得的玻璃表面喷绘打印用铋硅硼系低熔点黄色油墨，其激光粒度检测图如图 10 所示，可以看出该油墨中固相组份粒径全部小于 600nm。

本实施例制备所得无机黄色颜料悬浮液激光粒度检测图如图 11 所示，可以看出未团聚的黄色颜料悬浮液中的固相组份粒径全部小于 110nm，团聚颗粒粒径也基本小于 1μm，团聚颗粒可利用超声波打散；本实施例制备所得黄色油墨热分析（DSC）结果图与图 1 相似。

实施例五

一种玻璃表面喷绘打印用铋硅硼系低熔点蓝色油墨，其制备过程为:

（1）制备低熔点玻璃粉悬浮液：制备过程与实施例一步骤（1）完全相同。

（2）制备无机颜料悬浮液：无机颜料悬浮液与低熔点玻璃粉悬浮液中的溶剂完全相同，所以制备时首先按照步骤（1）中溶剂各组份质量百分比配制 150g 无机蓝色颜料悬浮液中的溶剂，然后按照色料与溶剂质量比 1:3，球料比 5~8:1，转速 400~600r/min，称量 50g 钴蓝($CoAl_2O_4$)与 150g 溶剂倒入球磨罐中，使用行星球磨机球磨 48h，得无机蓝色颜料悬浮液。

（3）低熔点玻璃粉悬浮液与无机颜料悬浮液混合：按照低熔点玻璃粉悬浮液与

无机颜料悬浮液体积比 5:1，量取步骤（1）和（2）制备所得低熔点玻璃粉悬浮液与无机蓝色颜料悬浮液倒入烧杯中，使用电动恒速搅拌器，设定转速 100r/min，搅拌 30min，得到约 1 升玻璃表面喷绘打印用铋硅硼系低熔点蓝色油墨。

（4）对步骤（3）制备所得油墨使用激光粒度仪进行粒径检测，若粒径不符合要求，则延长球磨时间或使用过滤设备进行过滤。

本实施例获得的玻璃表面喷绘打印用铋硅硼系低熔点蓝色油墨，其激光粒度检测图如图 12 所示，可以看出该油墨中固相组份粒径全部小于 700nm。

本实施例制备所得无机蓝色颜料悬浮液激光粒度检测图如图 13 所示，可以看出蓝色颜料悬浮液中的固相组份粒径全部小于 300nm。

本实施例制备所得蓝色油墨热分析（DSC）结果图与图 1 相似。

实施例六

一种玻璃表面喷绘打印用铋硅硼系低熔点黑色油墨，其制备过程为：

（1）制备低熔点玻璃粉悬浮液：制备过程与实施例一步骤（1）完全相同。

（2）制备无机颜料悬浮液：无机颜料悬浮液与低熔点玻璃粉悬浮液中的溶剂完全相同，所以制备时首先按照步骤（1）中溶剂各组份质量百分比配制 150g 无机黑色颜料悬浮液中的溶剂，然后按照色料与溶剂质量比 1:3，球料比 5~8:1，转速 400~600r/min，称量 50g($CoAl_2O_4$)与 150g 溶剂倒入球磨罐中，使用行星球磨机球磨 48h，得无机黑色颜料悬浮液。

（3）低熔点玻璃粉悬浮液与无机颜料悬浮液混合：按照低熔点玻璃粉悬浮液与无机颜料悬浮液体积比 5:1，量取步骤（1）和（2）制备所得低熔点玻璃粉悬浮液与无机黑色颜料悬浮液倒入烧杯中，使用电动恒速搅拌器，设定转速 100r/min，搅拌 30min，得到约 1 升玻璃表面喷绘打印用铋硅硼系低熔点黑色油墨。

（4）对步骤（3）制备所得油墨使用激光粒度仪进行粒径检测，若粒径不符合要求，则延长球磨时间或使用过滤设备进行过滤。

本实施例获得的玻璃表面喷绘打印用铋硅硼系低熔点黑色油墨，其激光粒度检测图如图 14 所示，可以看出该油墨中未团聚的固相组份粒径全部小于 700nm，团聚的固相组份可在使用前利用超声波进行打散。

本实施例制备所得无机黑色颜料悬浮液激光粒度检测图如图 15 所示，可以看出未团聚的黑色颜料悬浮液中的固相组份粒径全部小于 1μm，团聚颗粒可利用超声波打散。

本实施例制备所得黑色油墨热分析（DSC）结果图与图 1 相似。

实施例七。

本实施例将实施例一制备所得一种玻璃表面喷绘打印用铋硅硼系低熔点绿色油墨烧结到玻璃上，具体的步骤为：

（1）将实施例一制备所得绿色油墨均匀地涂画在玻璃表面，所用玻璃为普通的浮法玻璃。

（2）使用电吹风将涂画在玻璃上的油墨进行吹干，使油墨液相组份挥发。

（3）油墨吹干后，将玻璃放入到 700℃的马弗炉中，烧结 3~4 分钟，取出。冷却后的烧结效果为油墨中的玻璃粉包裹着无机颜料与玻璃融为一体，结合能力强，且由于本发明使用的颜料均为稳定的无机颜料，故烧结后不易褪色、变色。

实施例八。

本实施例将实施例二制备所得一种玻璃表面喷绘打印用铋硅硼系低熔点红色油墨烧结到玻璃上，具体的步骤为：

（1）将实施例二制备所得红色油墨均匀地涂画在玻璃表面，所用玻璃为普通的浮法玻璃。

（2）使用电吹风将涂画在玻璃上的油墨进行吹干，使油墨液相组份挥发。

（3）油墨吹干后，将玻璃放入到 700℃的马弗炉中，烧结 3~4 分钟，取出。冷却后的烧结效果为烧结后油墨中的玻璃粉包裹着无机颜料与玻璃融为一体，结合能力强。且由于本发明使用的颜料均为稳定的无机颜料，故烧结后不易褪色、变色。

权 利 要 求 书

1、玻璃表面喷绘打印用铋硅硼系低熔点油墨，由低熔点玻璃粉悬浮液与无机颜料悬浮液混合而成；其特征在于：所述低熔点玻璃粉悬浮液中的固相组份玻璃粉有两种配方；

配方一的成份为氧化铋、非晶态二氧化硅、硼酸、硝酸锂、氧化铝和氧化锆，其中氧化铋的质量百分比为 27~32%，非晶态二氧化硅的质量百分比为 8~11%，硼酸的质量百分比为 21~30%，硝酸锂的质量百分比为 29~33%，氧化铝的质量百分比为 2~3%，氧化锆的质量百分比为 0.5~2%，各组份之和为 100%；

配方二的成份为氧化铋、非晶态二氧化硅、氧化硼、硝酸锂、氧化铝和氧化锆，其中氧化铋的质量百分比为 34.9~43.3%，非晶态二氧化硅的质量百分比为 12.2~14.5%，氧化硼的质量百分比为 8~13.7%，硝酸锂的质量百分比为 29.3~37%，氧化铝的质量百分比为 2.7~3.4%，氧化锆的质量百分比为 1.2~1.5%，各组份之和为 100%；

所述玻璃粉粒径为 1~5μm；

所述无机颜料悬浮液共有六种颜色，其固相组份为六种工业色料，其中白色色料为氧化钛，红色色料为氧化铁，黄色色料为钛铬黄，绿色色料为钴绿，蓝色色料为钴蓝，黑色色料为铜铬黑；

所述六种工业色料的最大粒径均需小于 2 微米。

2、如权利要求 1 所述的玻璃表面喷绘打印用铋硅硼系低熔点油墨，其特征在于：所述低熔点玻璃粉悬浮液与无机颜料悬浮液，其液相组份的成份与各成份质量百分比相同，均由 68~78%的主溶剂，14~20%的分散剂，7~11% 的表面活性剂和 0.1~1%的光稳定剂组成，各组份之和为 100%；所述的主溶剂为 1，2-丙二醇二甲醚，乙二醇单乙醚，环己酮中的一种或任意几种的混合物；所述的分散剂包含二乙二醇丁醚与丙烯酸树脂，其中二乙二醇丁醚与丙烯酸树脂的质量比为 15:1，并且丙烯酸树脂的平均分子量为 5000~8000；所述的表面活性剂为 1，2-丙二醇二乙酸酯；所述的光稳定剂为癸二酸双(1,2,2,6,6-戊甲基-4-哌啶基)酯(HS-508)；所述的低熔点玻璃粉悬浮液与无机颜料悬浮液中固相组份与液相组份的质量比均为 1:3。

3、如权利要求 1 所述的玻璃表面喷绘打印用铋硅硼系低熔点油墨，其特征在于：按配方一制备所得玻璃粉最大粒径可通过加溶剂球磨的方式减小至 100nm

以下，按配方二制备所得玻璃粉最大粒径可通过加溶剂球磨的方式减小至 1μm 以下。

4、如权利要求 1 所述的玻璃表面喷绘打印用铋硅硼系低熔点油墨，其特征在于：所述无机颜料固相组份的最大粒径可通过加溶剂球磨的方式减小至 100nm 以下。

5、如权利要求 1 所述的玻璃表面喷绘打印用铋硅硼系低熔点油墨，其特征在于：所述低熔点玻璃粉悬浮液与无机颜料悬浮液的体积比为 3~5:1。

6、如权利要求 1 所述的玻璃表面喷绘打印用铋硅硼系低熔点油墨的制备方法，其特征在于步骤如下：

（1）制备低熔点玻璃粉悬浮液：首先按照所述配方一或配方二制备低熔点玻璃粉，然后配制低熔点玻璃粉悬浮液中的溶剂，最后按低熔点玻璃粉与溶剂质量比 1:3，称量低熔点玻璃粉与溶剂倒入球磨罐中，使用行星球磨机球磨得到低熔点玻璃粉悬浮液；

（2）制备无机颜料悬浮液：首先配制无机颜料悬浮液中的溶剂，然后按照色料与溶剂质量比 1:3，称量六种工业色料中的一种与溶剂倒入球磨罐中，使用行星球磨机球磨得到无机颜料悬浮液；

（3）低熔点玻璃粉悬浮液与无机颜料悬浮液混合：按照低熔点玻璃粉悬浮液与无机颜料悬浮液体积比 3~5:1，量取步骤（1）和（2）制备所得低熔点玻璃粉悬浮液与无机颜料悬浮液倒入烧杯中搅拌混合均匀；

（4）对步骤（3）制备所得油墨使用激光粒度仪进行粒径检测，若粒径不符合要求，则延长球磨时间或使用过滤设备进行过滤。

7、如权利要求 6 所述的玻璃表面喷绘打印用铋硅硼系低熔点油墨的制备方法，其特征在于，步骤（1）中的球磨工艺参数为：球料比 5~8:1，转速 400~600r/min，球磨时间为 12~48h。

8、如权利要求 6 所述的玻璃表面喷绘打印用铋硅硼系低熔点油墨的制备方法，其特征在于，步骤（2）中的球磨工艺参数为：球料比 5~8:1，转速 400~600r/min，球磨时间为 12~48h。

9、如权利要求 6 所述的玻璃表面喷绘打印用铋硅硼系低熔点油墨的制备方法，其特征在于，步骤（3）中，搅拌使用电动恒速搅拌器，设定转速 100r/min，搅拌 30min。

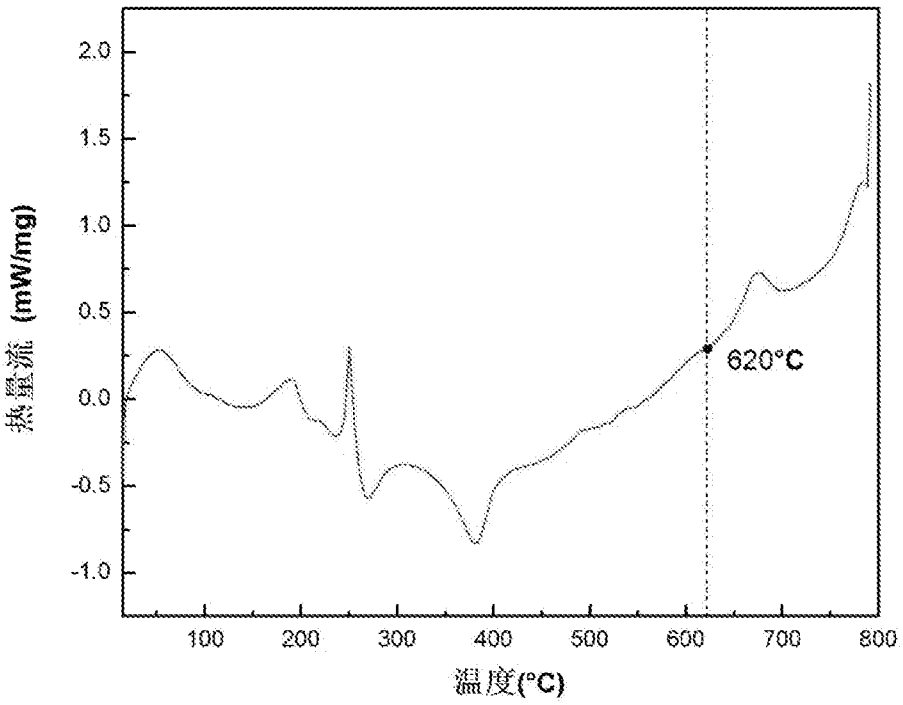

2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
-0.5
-1.0
热量流 (mW/mg)
620°C
100
200
300
400
500
600
700
800
温度(°C)

图 1

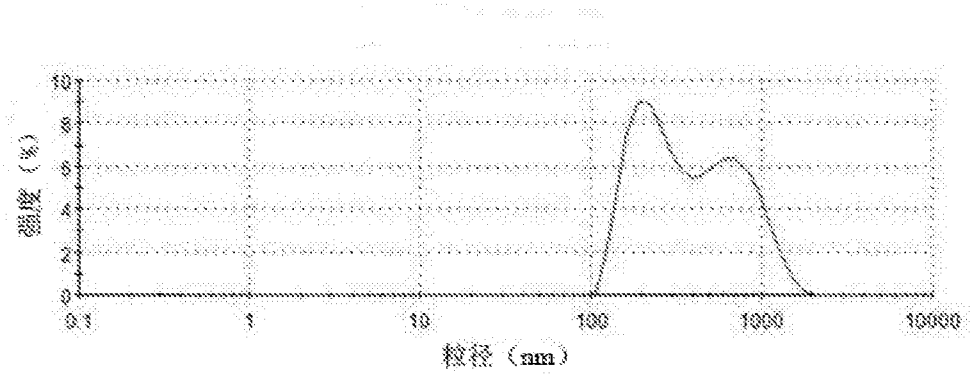

10
8
6
4
2
0
强度（%）
0.1
1
10
100
1000
10000
粒径（nm）

图 2

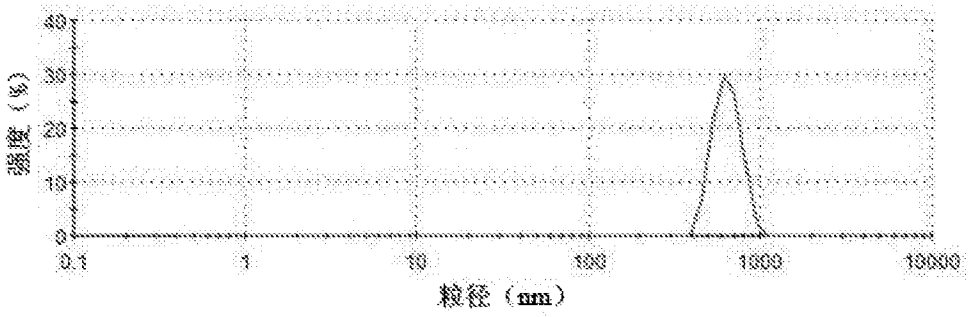

强度（%）
40
30
20
10
0
0.1
1
10
100
1000
10000
粒径（nm）

图 3

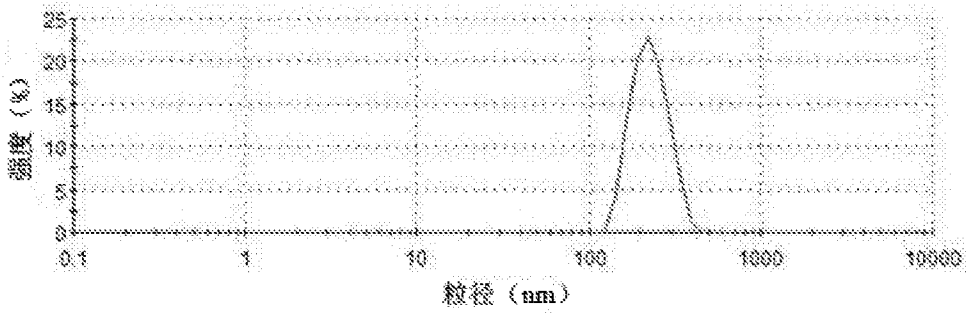

强度（%）
25
20
15
10
5
0
0.1
1
10
100
1000
10000
粒径（nm）

图 4

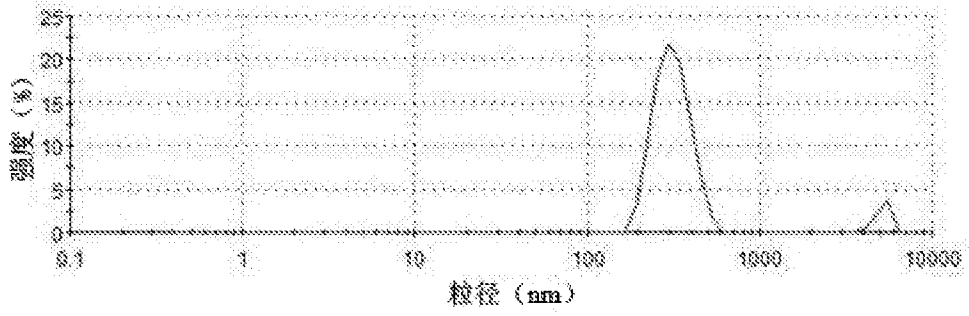

强度（%）
25
20
15
10
5
0
0.1
1
10
100
1000
10000
粒径（nm）

图 5

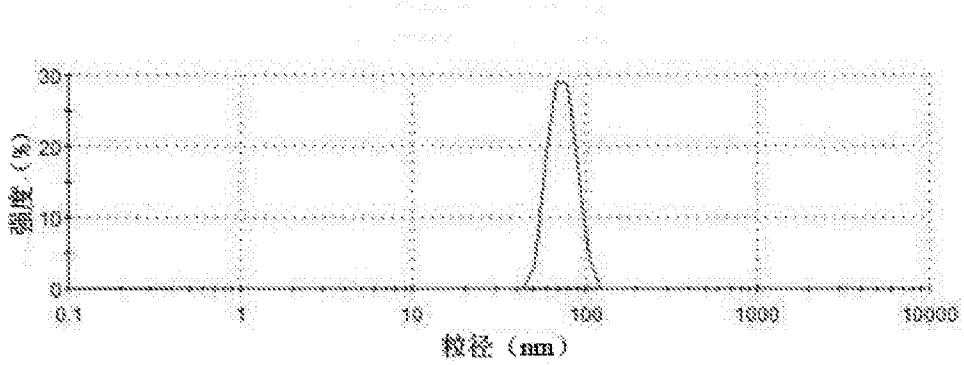


图 6

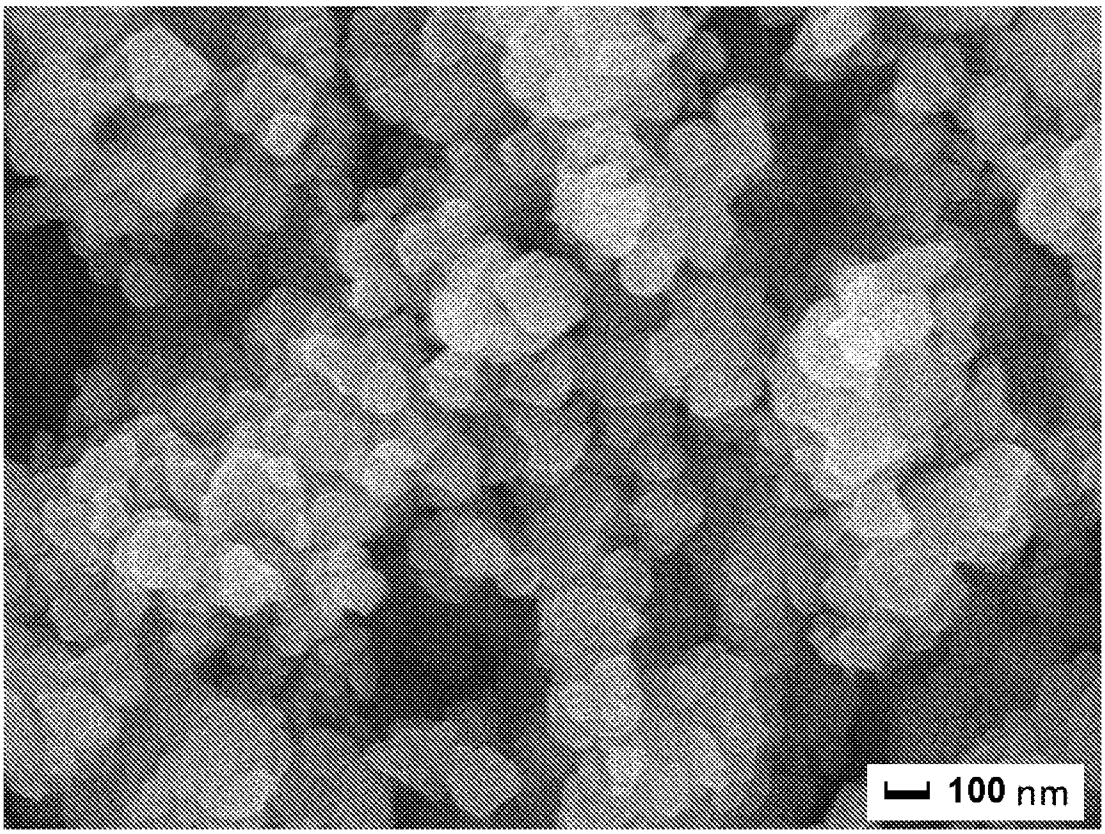


图 7

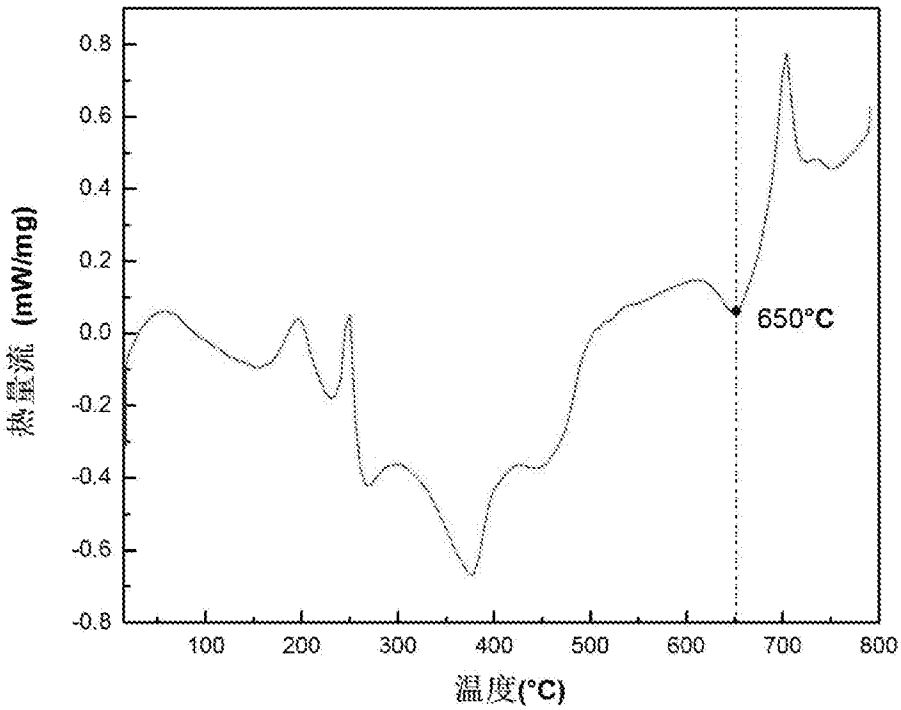

0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
-0.2
-0.4
-0.6
-0.8
热量流 (mW/mg)
650°C
100
200
300
400
500
600
700
800
温度(°C)

图 8

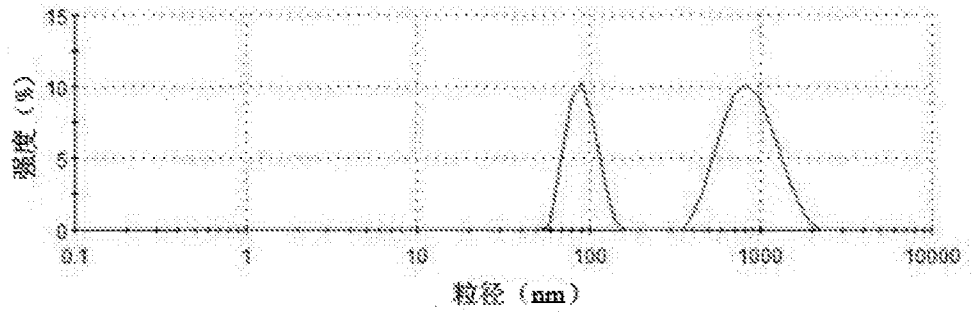

15
10
5
0
强度（%）
0.1
1
10
100
1000
10000
粒径（nm）

图 9

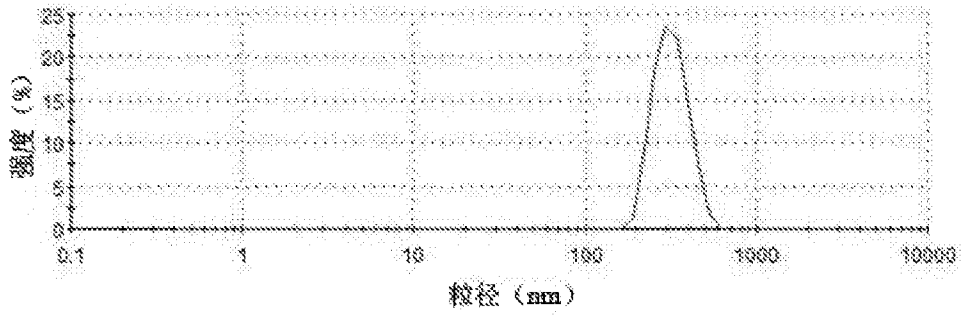

强度（%）
25
20
15
10
5
0
0.1
1
10
100
1000
10000
粒径（nm）

图 10

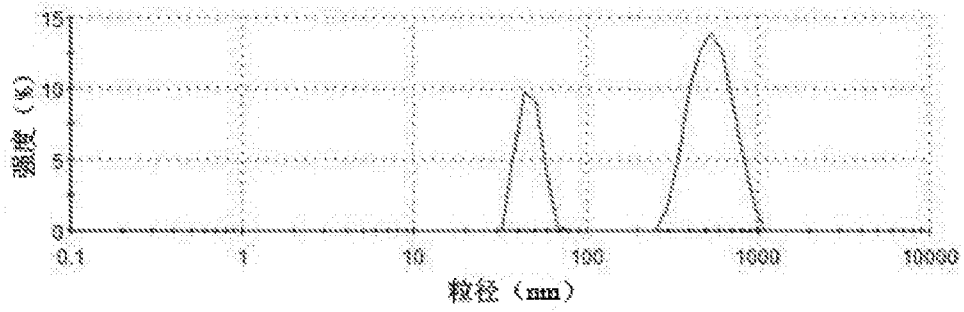

强度（%）
15
10
5
0
0.1
1
10
100
1000
10000
粒径（nm）

图 11

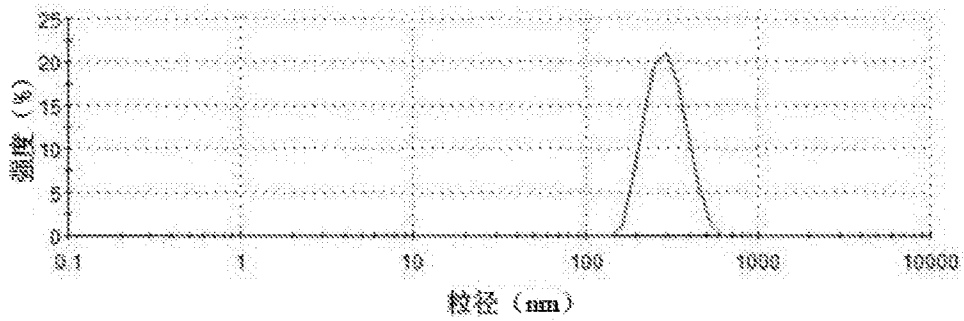

强度（%）
25
20
15
10
5
0
0.1
1
10
100
1000
10000
粒径（nm）

图 12

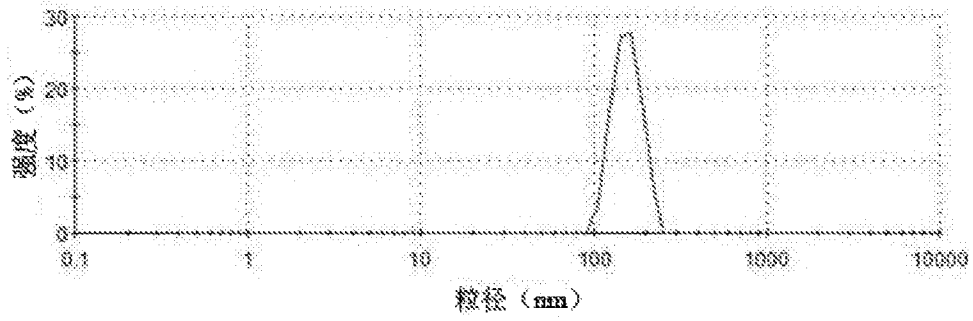

30
20
10
0
强度（%）
0.1
1
10
100
1000
10000
粒径（nm）

图 13

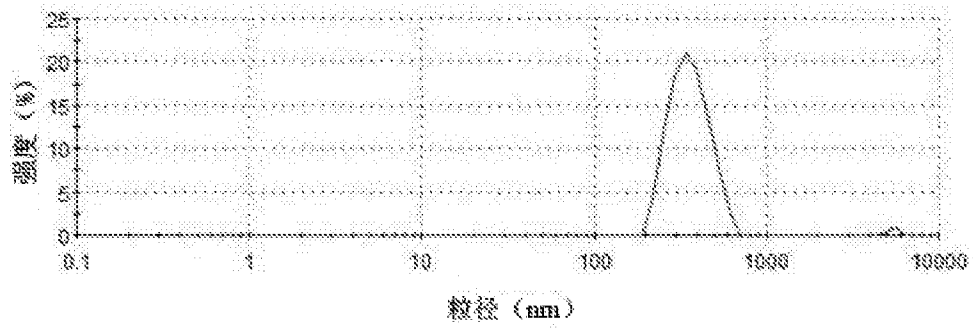

25
20
15
10
5
0
强度（%）
0.1
1
10
100
1000
10000
粒径（nm）

图 14

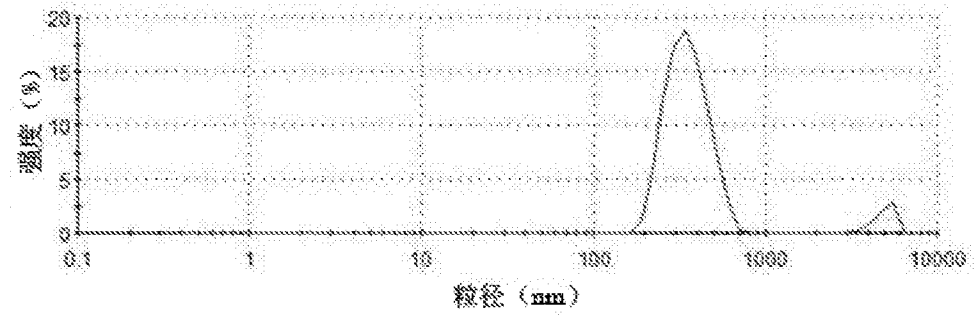

20
15
10
5
0
强度（%）
0.1
1
10
100
1000
10000
粒径（nm）

图 15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2016/095624

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 11/30 (2014.01) i; C09D 11/38 (2014.01) i; C03C 12/00 (2006.01) i; C03C 6/04 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D 11; C03C 12; C03C 6

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT; DWPI; CNKI: spray paint, ink jet, acrylic resin, ink, jet, print, spray, bismuth, silicon, boron, glass, suspension, dispersion, pigment, solvent, acrylic

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2008210122 A1 (DIP TECH LTD. et al.), 04 September 2008 (04.09.2008), description, paragraphs [0019]-[0084]	1-9
Y	CN 105062199 A (JIANGSU FANHUA GLASS CO., LTD.), 18 November 2015 (18.11.2015), description, paragraphs [0007]-[0014]	1-9
A	CN 105111822 A (JIANGSU FANHUA GLASS CO., LTD.), 02 December 2015 (02.12.2015), the whole document	1-9
A	CN 105062198 A (JIANGSU UNIVERSITY), 18 November 2015 (18.11.2015), the whole document	1-9
A	CN 105153809 A (DONGGUAN CITY BETTERLY MATERAILS CO., LTD.), 16 December 2015 (16.12.2015), the whole document	1-9
A	CN 104861779 A (TANG, Zhenhua), 26 August 2015 (26.08.2015), the whole document	1-9
A	CN 104403419 A (SHAHE RESEARCH INSTITUTE OF GLASS TECHNOLOGY, HEBEI), 11 March 2015 (11.03.2015), the whole document	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 March 2017 (13.03.2017)	**20 March 2017 (20.03.2017)**
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer **YU, Jia** Telephone No.: (86-10) **62084941**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2016/095624

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 103911024 A (INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE), 09 July 2014 (09.07.2014), the whole document	1-9
A	CN 105482552 A (WUHAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 13 April 2016 (13.04.2016), the whole document	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2016/095624

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
US 2008210122 A1	04 September 2008	ES 2345985 T3	07 October 2010
		EP 2233539 B1	28 May 2014
		EP 1658342 A1	24 May 2006
		US 7803221 B2	28 September 2010
		ES 2493065 T3	11 September 2014
		WO 2005019360 A1	03 March 2005
		EP 2233539 A1	29 September 2010
		EP 1658342 B1	12 May 2010
		IL 173769 A	29 February 2012
		AT 453513 T	15 January 2010
		DE 602004027146 D1	24 June 2010
CN 105062199 A	18 November 2015	None	
CN 105111822 A	02 December 2015	None	
CN 105062198 A	18 November 2015	None	
CN 105153809 A	16 December 2015	CN 105153809 B	03 August 2016
CN 104861779 A	26 August 2015	None	
CN 104403419 A	11 March 2015	None	
CN 103911024 A	09 July 2014	CN 103911024 B	20 April 2016
		TW 201425486 A	01 July 2014
		TW I461491 B	21 November 2014
CN 105482552 A	13 April 2016	None	

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2016/095624

A. 主题的分类

C09D 11/30(2014.01)i; C09D 11/38(2014.01)i; C03C 12/00(2006.01)i; C03C 6/04(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C09D11; C03C12; C03C6

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用）)

CNPAT;DWPI;CNKI:油墨, 喷绘, 喷墨, 铋, 硅, 硼, 玻璃, 悬浮液,分散液, 颜料, 溶剂, 丙烯酸树脂, ink, jet, print, spray, bismuth, silicon, boron, glass, suspension, dispersion, pigment, solvent, acrylic

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
Y	US 2008210122 A1 (DIP TECH LTD 等) 2008年 9月 4日 (2008-09-04) 说明书[0019]-[0084]段	1-9
Y	CN 105062199 A (江苏繁华玻璃股份有限公司) 2015年 11月 18日 (2015-11-18) 说明书[0007]-[0014]段	1-9
A	CN 105111822 A (江苏繁华玻璃股份有限公司) 2015年 12月 2日 (2015-12-02) 全文	1-9
A	CN 105062198 A (江苏大学) 2015年 11月 18日 (2015-11-18) 全文	1-9
A	CN 105153809 A (东莞市贝特利新材料有限公司) 2015年 12月 16日 (2015-12-16) 全文	1-9
A	CN 104861779 A (汤振华) 2015年 8月 26日 (2015-08-26) 全文	1-9
A	CN 104403419 A (河北省沙河玻璃技术研究院) 2015年 3月 11日 (2015-03-11) 全文	1-9

☑ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

"T" 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

"X" 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

"Y" 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

"&" 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2017年 3月 13日	2017年 3月 20日

ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	于佳
传真号 (86-10)62019451	电话号码 (86-10)62084941

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2016/095624

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 103911024 A (财团法人工业技术研究院) 2014年 7月 9日 (2014 - 07 - 09) 全文	1-9
A	CN 105482552 A (武汉理工大学) 2016年 4月 13日 (2016 - 04 - 13) 全文	1-9

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2016/095624

检索报告引用的专利文件			公布日（年/月/日）	同族专利			公布日（年/月/日）
US	2008210122	A1	2008年 9月 4日	ES	2345985	T3	2010年 10月 7日
				EP	2233539	B1	2014年 5月 28日
				EP	1658342	A1	2006年 5月 24日
				US	7803221	B2	2010年 9月 28日
				ES	2493065	T3	2014年 9月 11日
				WO	2005019360	A1	2005年 3月 3日
				EP	2233539	A1	2010年 9月 29日
				EP	1658342	B1	2010年 5月 12日
				IL	173769	A	2012年 2月 29日
				AT	453513	T	2010年 1月 15日
				DE	602004027146	D1	2010年 6月 24日
CN	105062199	A	2015年 11月 18日		无		
CN	105111822	A	2015年 12月 2日		无		
CN	105062198	A	2015年 11月 18日		无		
CN	105153809	A	2015年 12月 16日	CN	105153809	B	2016年 8月 3日
CN	104861779	A	2015年 8月 26日		无		
CN	104403419	A	2015年 3月 11日		无		
CN	103911024	A	2014年 7月 9日	CN	103911024	B	2016年 4月 20日
				TW	201425486	A	2014年 7月 1日
				TW	I461491	B	2014年 11月 21日
CN	105482552	A	2016年 4月 13日		无		