



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101448906 B

(45) 授权公告日 2011.09.21

(21) 申请号 200780017959.4

(22) 申请日 2007.04.17

(30) 优先权数据

06114221.2 2006.05.19 EP

60/809,756 2006.05.31 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.11.17

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2007/053729 2007.04.17

(87) PCT申请的公布数据

W02007/134921 EN 2007.11.29

(73) 专利权人 爱克发印艺公司

地址 比利时莫策尔

(72) 发明人 S·威南茨 I·胡格马滕斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 刘冬 范赤

(51) Int. Cl.

C09D 11/00(2006.01)

(56) 对比文件

EP 0763378 A2, 1997.03.19, 说明书第 3 页
第 39 行至第 10 页第 55 行.

US 20030073759 A1, 2003.04.17, 说明书第
[0012]-[0057] 段.

WO 2005007761 A1, 2005.01.27, 说明书第 1
页第 25 行至第 8 页第 2 行.

CN 1184095 A, 1998.06.10, 说明书第 1 页第
20 行至第 12 页第 25 行.

CN 1585806 A, 2005.02.23, 说明书第 1 页第
32 行至第 8 页第 16 行.

审查员 周为

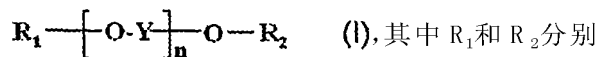
权利要求书 2 页 说明书 28 页

(54) 发明名称

稳定的非水性喷墨油墨

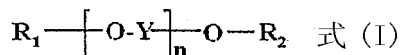
(57) 摘要

一种非水性喷墨油墨包含颜料和至少两种由
式(I)表示的聚亚烷基二醇二烷基醚的混合物:



独立选自具有 1 至 4 个碳原子的烷基; Y 表示亚乙
基或亚丙基; 其中 n 对于第一聚亚烷基二醇二烷
基醚为选自 4 至 20 的整数; 并且 n 对于第二聚亚
烷基二醇二烷基醚为选自 5 至 20 的整数。本发明
还公开一种制备非水性喷墨油墨的方法。

1. 一种非水性喷墨油墨,所述非水性喷墨油墨包含颜料和至少两种由式(I)表示的聚亚烷基二醇二烷基醚的混合物:



其中,

R_1 和 R_2 分别独立选自具有 1 至 4 个碳原子的烷基;

Y 表示亚乙基或亚丙基;

其中 n 对于第一聚亚烷基二醇二烷基醚为选自 4 至 20 的整数;并且 n 对于第二聚亚烷基二醇二烷基醚为选自 5 至 20 的整数。

2. 权利要求 1 的非水性喷墨油墨,其中所述混合物包含根据式(I)的整数 n 选自 4 至 20 的第三聚亚烷基二醇二烷基醚。

3. 权利要求 2 的非水性喷墨油墨,其中所述第三聚亚烷基二醇二烷基醚具有选自 6 至 20 的整数 n。

4. 权利要求 1 的非水性喷墨油墨,其中所述聚亚烷基二醇二烷基醚为聚乙二醇二烷基醚。

5. 权利要求 1 的非水性喷墨油墨,其中 R_1 和 R_2 表示甲基和 / 或乙基。

6. 权利要求 1 的非水性喷墨油墨,其中所述由式(I)表示的聚亚烷基二醇二烷基醚的混合物包含至少一种其中整数 n 等于 6 的聚亚烷基二醇二烷基醚。

7. 权利要求 1 的非水性喷墨油墨,所述非水性喷墨油墨包含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。

8. 权利要求 7 的非水性喷墨油墨,其中所述聚亚烷基二醇单烷基醚乙酸酯选自二丙二醇单甲基醚乙酸酯和二乙二醇单丁基醚乙酸酯。

9. 权利要求 7 的非水性喷墨油墨,其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。

10. 权利要求 7 的非水性喷墨油墨,其中所述油墨的液体组分由一种或多种所述聚亚烷基二醇衍生物和聚亚烷基二醇二烷基醚的混合物组成。

11. 权利要求 1 的非水性喷墨油墨,所述非水性喷墨油墨包含分散协合剂。

12. 权利要求 1 的非水性喷墨油墨,其中所述油墨具有基于油墨总重量 6-15% 重量的颜料浓度。

13. 权利要求 1 的非水性喷墨油墨,其中所述非水性喷墨油墨为可辐射固化的喷墨油墨。

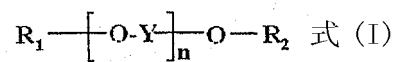
14. 一种喷墨油墨套装,所述喷墨油墨套装包含至少两种权利要求 1 的非水性喷墨油墨。

15. 权利要求 14 的喷墨油墨套装,所述喷墨油墨套装包含含有二酮吡咯并吡咯颜料的非水性喷墨油墨。

16. 权利要求 15 的喷墨油墨套装,其中所述二酮吡咯并吡咯颜料为 C. I. 颜料红 254。

17. 一种制备非水性喷墨油墨的方法,所述方法包括以下步骤:

a) 通过混合颜料和包含至少两种由式(I)表示的聚亚烷基二醇二烷基醚的溶剂混合物,制备颜料分散体;



其中,

R_1 和 R_2 分别独立选自具有 1 至 4 个碳原子的烷基;

Y 表示亚乙基或亚丙基;

n 为选自 4 至 20 的整数;

n 对于所述至少两种聚亚烷基二醇二烷基醚为不同的整数;和

b) 用非水性溶剂稀释步骤 a) 的颜料分散体,以得到基于喷墨油墨总重量 0.1-20% 重量的颜料浓度。

稳定的非水性喷墨油墨

技术领域

[0001] 本发明涉及改善分散体稳定性并且适合通过单次喷墨印刷制造装饰性层压材料的非水性喷墨油墨。

背景技术

[0002] 颜料分散体通常用分散剂制备。分散剂为一种促进分散介质中颜料颗粒的分散体形成和稳定的物质。分散剂通常为具有阴离子、阳离子或非离子结构的表面活性物质。存在分散剂显著降低所需的分散能。由于相互间的吸引力,在分散操作后已分散的颜料颗粒易再附聚。使用分散剂还阻止颜料颗粒的这种再附聚趋势。

[0003] 当用于喷墨油墨时,分散剂必须满足特别高的要求。不充分的分散表现为液体体系粘度增加、失去亮度和/或色调偏移。此外,特别好的颜料颗粒的分散体需要确保颜料颗粒不受阻碍地通过通常直径 10 至 50 微米的印刷头的喷嘴。此外,在印刷机的备用阶段必须避免颜料颗粒附聚以及这种现象相关的印刷机喷嘴堵塞。

[0004] 聚合物分散剂在分子的一部分中包含吸附在待分散的颜料上的所谓的锚接基团(anchor group),并且在分子的空间间隔部分中,聚合物分散剂的聚合物链与分散介质相容,从而使颜料颗粒在分散介质中稳定化。一般的聚合物分散剂包括接枝共聚物和嵌段共聚物分散剂。

[0005] 在水性喷墨油墨中,聚合物分散剂一般包含对颜料表面具有高亲和力的疏水锚接基团和用于使颜料在水性分散介质中稳定的亲水聚合物链。

[0006] 对于非水性喷墨油墨,如溶剂基、油基和可辐射固化的喷墨油墨,用亚微米颗粒制备优良的热稳定分散体要难得多。在颜料具有非极性表面时它们尤其难以分散。

[0007] 这些分散问题已导致需要设计其中锚接基团为颜料衍生物的很特殊的聚合物分散剂。例如,EP 0763378A(TOYO INK)公开了一种包含非水类型颜料分散剂和颜料的颜料组合物,所述分散剂的一部分对颜料具有高亲和性,且仅在至少一种聚合物的一个末端或两个末端具有选自有机染料、蒽醌和吡啶酮的至少一类,所述聚合物选自线形聚氨酯聚合物和线形丙烯酸类聚合物。

[0008] 在非水性分散介质中分散具有非极性表面的颜料的另一种方法是通过加入被称为分散协合剂的化合物使所述表面变成更极性表面。分散协合剂为促进在颜料表面上吸附聚合物分散剂的化合物。有人建议协合剂应具有由一个或多个磺酸基团或其铵盐取代的颜料结构。

[0009] US 4461647(ICI)公开一种颜料在有机液体中的分散体,分散体包含一种水不溶性非对称双偶氮化合物,所述化合物包含中心二价基团,且不含通过偶氮基团连接到两个单价端基的酸性和其他离子性取代基,其特征在于一个端基(也就是第一端基)不含酸性和其他离子性取代基,另一个端基(也就是第二端基)携带单一取代的铵-酸盐基团。

[0010] 虽然这些分散协合剂对某些颜料作用优良,但很多其他颜料可能不在非水性介质中分散成可接受品质。例如二酮吡咯并吡咯颜料的情况,对此非常难以获得稳定的非水性

颜料分散体,尤其是稳定的非水性喷墨油墨。

[0011] US 20040122130 (CHANG 等人) 公开一种包含颜料红 254 的光固化颜料类型喷墨油墨组合物,但油墨需要存在水和反应性表面活性剂。

[0012] 分散体品质和稳定性也可能受分散介质的组成影响,然而,这也影响在油墨接收表面上喷射的喷墨微滴的性质。

[0013] 现已公开很多类型溶剂和溶剂的具体组合。EP 1528086A (SEIKO EPSON) 公开一种油基喷墨油墨,所述喷墨油墨包含至少 50% 的内酯类型溶剂和聚氧化亚乙基二醇二烷基醚的混合溶剂。发明人发现,单次喷墨印刷尤其需要进一步改善分散体稳定性和喷墨性质,如潜伏时间。对于某些喷墨应用,制备没有毒性溶剂(如内酯)的油墨也合乎需要。

[0014] 为了得到一致的图像品质,喷墨油墨需要高分散体稳定性能够应对在将油墨运输至消费者的过程中的高温(超过 65°C)、在高温喷墨和在使用过程中喷墨油墨的分散介质变化。例如,由于在夏季或者在印刷机长时间(=潜伏时间)不喷墨并且喷墨印刷头例如周末被墨填充时喷嘴处溶剂蒸发和湿润剂、渗透剂及其他添加剂的浓度提高,可能发生分散介质的这些变化。

[0015] 发明公开

[0016] 技术问题

[0017] 喷墨印刷提供制备装饰性层压材料的高度灵活性,但需要高印刷速度获得可接受的生产率。如果喷墨印刷方法可靠,使得在印刷工作期间不需要维护,利用单次喷墨印刷就可能实现。因此,需要具有很高分散体品质和稳定性并且展示最小潜伏时间问题的喷墨油墨。水性喷墨油墨一般显示潜伏时间问题,因为水具有较高挥发性。二酮吡咯并吡咯颜料在非喷墨印刷油墨(例如凹版印刷油墨)中优选在一种装饰纸上印刷图象,用于仿造木制地板的装饰层压材料的制造过程。这些颜料已在水性喷墨油墨而在非水性喷墨油墨中分散成可接受的分散体品质和稳定性。

[0018] 本发明的目的为能够制备表现高分散体品质和稳定性同时表现最小潜伏时间问题的喷墨油墨。

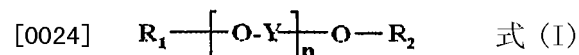
[0019] 本发明的另一个目的为提供用于制造具有暖木色外观的装饰性层压材料的喷墨油墨套装。

[0020] 根据下文的说明,本发明的其他目的显而易见。

[0021] 技术解决方案

[0022] 现在已意外地发现,可将一种可靠非水性单次喷墨印刷步骤结合到装饰性层压材料的制造过程,该制造过程能够在使用包含聚亚烷基二醇二烷基醚的特定混合物的非水性有色喷墨油墨时提供具有暖木色的装饰性层压材料。

[0023] 本发明的目的已用一种非水性喷墨油墨达到,所述非水性喷墨油墨包含颜料和至少两种由式 (I) 表示的聚亚烷基二醇二烷基醚的混合物:



[0025] 其中,

[0026] R_1 和 R_2 分别独立选自具有 1 至 4 个碳原子的烷基;

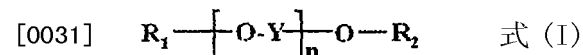
[0027] Y 表示亚乙基或亚丙基;

[0028] 其中 n 对于第一聚亚烷基二醇二烷基醚为选自 4 至 20 的整数;并且 n 对于第二聚

亚烷基二醇为选自 5 至 20 的整数。

[0029] 本发明的目的也已用一种制备非水性喷墨油墨的方法达到,所述方法包括以下步骤:

[0030] a) 通过混合颜料和包含至少两种由式 (I) 表示的聚亚烷基二醇二烷基醚的溶剂混合物,制备一种颜料分散体:



[0032] 其中,

[0033] R_1 和 R_2 分别独立选自具有 1 至 4 个碳原子的烷基;

[0034] Y 表示亚乙基或亚丙基;

[0035] n 为选自 4 至 20 的整数;

[0036] n 对于所述至少两种聚亚烷基二醇二烷基醚为不同的整数;和

[0037] b) 用非水性溶剂稀释步骤 a) 的颜料分散体,以得到基于喷墨油墨总重量 0.1-20% 重量的颜料浓度。

[0038] 有益效果

[0039] 所述非水性喷墨油墨显示极佳的潜伏时间,因此不需要为印刷头加盖。

[0040] 已发现,不仅二酮吡咯并吡咯颜料能够分散成极佳品质和稳定性,而且宽范围的其他颜料也能够非水性喷墨油墨中分散,展现高分散体品质和稳定性。

[0041] 所述非水性喷墨油墨不需要为了在装饰性原纸上印刷高品质图像而存在表面活性剂。

[0042] 定义

[0043] 用于本发明的术语“着色剂”是指染料和颜料。

[0044] 用于本发明的术语“染料”是指在其所应用的介质和相关周围条件下的溶解度为 10mg/1 或更高的着色剂。

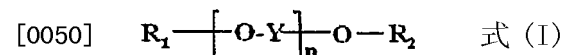
[0045] 在 DIN 55943 中定义的术语“颜料”通过引用结合到本文中,是指在相关周围条件下实际上不溶于应用介质因此溶解度小于 10mg/L 的着色剂。

[0046] 用于本申请的术语“C. I.”为染料索引的缩写。

[0047] 术语“烷基”是指对于烷基中的各种数目的碳原子所有可能的变体,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。

[0048] 非水性喷墨油墨

[0049] 本发明的非水性喷墨油墨包含颜料和至少两种由式 (I) 表示的聚亚烷基二醇二烷基醚的混合物:



[0051] 其中,

[0052] R_1 和 R_2 分别独立选自具有 1 至 4 个碳原子的烷基;

[0053] Y 表示亚乙基或亚丙基;

[0054] 其中 n 对于第一聚亚烷基二醇二烷基醚为选自 4 至 20 的整数;并且 n 对于第二聚亚烷基二醇为选自 5 至 20 的整数。

[0055] 在另一个实施方案中,非水性喷墨油墨包含根据式(I)的第三聚亚烷基二醇二烷基醚,其中整数n选自4至20,更优选整数n选自6至20。

[0056] 根据式(I)的聚亚烷基二醇二烷基醚的烷基R₁和R₂优选表示甲基和/或乙基。最优选烷基R₁和R₂均为甲基。

[0057] 在一个优选的实施方案中,本发明的非水性喷墨油墨的聚亚烷基二醇二烷基醚为聚乙二醇二烷基醚。

[0058] 在另一个优选的实施方案中,由式(I)表示的聚亚烷基二醇二烷基醚的混合物包含至少一种其中整数n等于6的聚亚烷基二醇二烷基醚。

[0059] 适用于本发明颜料分散体的聚亚烷基二醇二烷基醚的混合物包括分子量至少200的聚乙二醇二甲基醚的混合物,如购自CLARIANT的Polyglycol DME 200™、Polyglycol DME 250™和Polyglycol DME 500™。用于非水性喷墨油墨的聚亚烷基二醇二烷基醚优选具有200-800的平均分子量,更优选没有大于800分子量的聚亚烷基二醇二烷基醚存在。聚亚烷基二醇二烷基醚的混合物优选在室温为均匀液体混合物。

[0060] 在另一个优选的实施方案中,在非水性喷墨油墨中存在4或更多种聚亚烷基二醇二烷基醚(更优选聚乙二醇二烷基醚)的混合物。

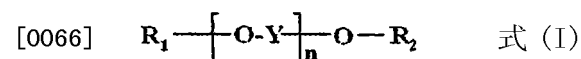
[0061] 非水性喷墨油墨一般在二步骤方法中制备,首先使颜料和分散剂在一种或多种“分散溶剂”中分散,以得到浓的颜料分散体,然后用一种或多种“油墨溶剂”和其他组分稀释所述颜料分散体,以得到适用于特定应用的所需粘度、表面张力、颜色、色调、饱和密度和印刷区域覆盖率。

[0062] 在一个实施方案中,分散溶剂可以为随后作为油墨溶剂包含的本发明聚亚烷基二醇二烷基醚混合物以外的其他有机溶剂。

[0063] 在优选的实施方案中,分散溶剂包括本发明的聚亚烷基二醇二烷基醚的混合物,而用作油墨溶剂的一种或多种有机溶剂可以为其他有机溶剂,但可包含聚亚烷基二醇二烷基醚。

[0064] 最优选所用的制备非水性喷墨油墨的方法包括以下步骤:

[0065] a) 通过混合颜料和至少两种由式(I)表示的聚亚烷基二醇二烷基醚的混合物,制备一种颜料分散体:



[0067] 其中,

[0068] R₁和R₂分别独立选自具有1至4个碳原子的烷基;

[0069] Y表示亚乙基或亚丙基;

[0070] n为选自4至20的整数;

[0071] n对于所述至少两种聚亚烷基二醇二烷基醚为不同的整数;和

[0072] b) 用非水性溶剂稀释步骤a)的颜料分散体,以得到基于喷墨油墨总重量0.1-20%重量的颜料浓度。

[0073] 聚亚烷基二醇二烷基醚的混合物优选以非水性喷墨油墨总重量的4%重量-98%重量,更优选15%重量-95%重量,最优选25%重量-90%重量的浓度存在于非水性喷墨油墨中。

[0074] 本发明的非水性喷墨油墨还可包含至少一种表面活性剂。

[0075] 由于湿润剂能减慢油墨的蒸发速率,本发明的非水性喷墨油墨可包含至少一种湿润剂以防止堵塞喷嘴。

[0076] 优选本发明的非水性喷墨油墨为有机溶剂基,但也可可为可固化的有色喷墨油墨。可固化有色喷墨油墨优选可辐射固化。有色喷墨油墨的粘度优选在 30°C 小于 100mPa. s。在剪切速率为 100s⁻¹ 和喷墨温度为 10-70°C 下,优选有色喷墨油墨的粘度小于 30mPa. s,更优选小于 15mPa. s,最优选为 2-10mPa. s。

[0077] 可固化有色喷墨油墨可包含具有不同官能度的单体、低聚物和 / 或预聚物作为分散介质。可使用包括单 -、二 -、三 - 和 / 或更高官能度的单体、低聚物或预聚物的组合的混合物。称为用于引发聚合反应的引发剂的催化剂可包含在可固化的有色喷墨油墨中。所述引发剂可以为热引发剂,但优选为光引发剂。比起单体、低聚物和 / 或预聚物,光引发剂需要较少的能量活化,以形成聚合物。适用于可固化的颜料分散体的光引发剂可为 Norrish I 型引发剂、Norrish II 型引发剂或光酸发生剂。

[0078] 为了产生彩色图像,在喷墨油墨套装中使用非水性喷墨油墨。优选喷墨油墨套装包含至少两种本发明的非水性喷墨油墨。在一个优选的实施方案中,喷墨油墨套装包含至少青色油墨、品红油墨、黄色油墨和黑色油墨。CMYK 油墨套装也可用其他油墨扩展,如红色、绿色、蓝色和 / 或橙色,以增大图像的色域。CMYK 油墨套装也可由彩色油墨和 / 或黑色油墨两者的全密度和低密度油墨的组合扩展,以通过降低的粒性改善图像品质。

[0079] 在一个优选的实施方案中,喷墨油墨套装包含 C. I. 颜料红 254 作为颜料的非水性喷墨油墨。

[0080] 颜料分散体的制备

[0081] 可优选在聚合物分散剂存在下,通过将颜料在分散介质中研磨来制备本发明的非水性喷墨油墨。

[0082] 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 Dalton Universal 混合机。合适的研磨和分散装置为球磨、珠磨、胶体磨、高速分散器、双辊、珠磨机、调油器和三辊。还可使用超声能制备分散体。

[0083] 许多不同类型的物质可用作研磨介质,例如玻璃、陶瓷、金属和塑料。在一个优选的实施方案中,研磨介质可包括颗粒,优选基本为球形,例如基本由聚合物树脂或钕稳定的氧化锆珠组成的珠粒。

[0084] 在混合、研磨和分散过程中,在冷却下进行每一过程,以防止热量累积,且对于可辐射固化的喷墨油墨,尽可能在基本排除光化辐射的光条件下进行。

[0085] 本发明的非水性喷墨油墨可包含多于一种颜料,可使用用于每一种颜料的单独的分散体来制备非水性喷墨油墨,或者可在制备分散体时将几种颜料混合并且一起研磨。

[0086] 可以连续、间歇或半间歇模式进行分散过程。

[0087] 根据具体的材料和预期的应用,研磨物 (mill grind) 的各成分的优选的量和比率可在宽范围内变化。研磨混合物的内含物包括研磨物和研磨介质。研磨物包括颜料、聚合物分散剂和液体载体。对于喷墨油墨,除研磨介质以外,颜料通常以 1-50% 重量存在于研磨物中。颜料与聚合物分散剂的重量比为 20:1-1:2。

[0088] 研磨时间可在宽范围内变化并取决于颜料、所选的机械方式和停留条件、初始和所需的最终粒径等。在本发明中,可制备平均粒径小于 150nm 的颜料分散体。

[0089] 在研磨完成后,使用常规的分选技术(例如过滤、通过筛目筛分等)将研磨介质从已研磨的粒状产物(为干燥的或液体分散体形式)中分离。通常将筛置于研磨机例如珠磨机中。优选通过过滤从研磨介质中分离已研磨的颜料浓缩物。

[0090] 通常希望制备浓研磨物形式的喷墨油墨,随后稀释至用于喷墨印刷体系的适当的浓度。该技术使得所述设备能制备更大量的有色油墨。通过稀释,将喷墨油墨调节至用于具体应用所需的粘度、表面张力、颜色、色调、饱和密度和印刷区域覆盖率。

[0091] 在制备喷墨油墨中,为了从油墨除去空气或气泡,优选在这一或那一时间进行一个或多个脱气步骤。优选通过加热和/或减压进行脱气。可对浓的颜料分散体和/或最终喷墨油墨组合物进行脱气步骤。

[0092] 颜料

[0093] 用于本发明的非水性喷墨油墨的颜料可为黑色、白色、青色、品红、黄色、红色、橙色、紫色、蓝色、绿色、褐色、其混合物等。

[0094] 所述有色颜料可选自 HERBST, Willey 等的 Industrial Organic Pigments, Production, Properties, Applications(工业有机颜料、制备、性能、应用),第3版, Wiley-VCH, 2004, ISBN 3527305769 所公开的那些颜料。

[0095] 特别优选的颜料为 C. I. 颜料黄 1、3、10、12、13、14、17、55、65、73、74、75、83、93、97、109、111、120、128、138、139、150、151、154、155、180、185 和 213。

[0096] 特别优选的颜料为 C. I. 颜料黄 120、151、154、175、180、181 和 194。

[0097] 最优选的黄色颜料为 C. I. 颜料黄 120、139、150 和 155。

[0098] 特别优选的颜料为 C. I. 颜料红 17、22、23、41、48:1、48:2、49:1、49:2、52:1、57:1、81:1、81:3、88、112、122、144、146、149、169、170、175、176、184、185、188、202、206、207、210、216、221、248、251、254、255、264、270 和 272。为了制造装饰性层压材料,最优选的颜料为 C. I. 颜料红 254 和 C. I. 颜料红 266。关于其他非水性喷墨应用,最优选的颜料为 C. I. 颜料红 122 和 C. I. 颜料紫 19。

[0099] 特别优选的颜料为 C. I. 颜料紫 1、2、19、23、32、37 和 39。

[0100] 特别优选的颜料为 C. I. 颜料蓝 15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、56、61 和(桥连的)铝酞菁颜料。

[0101] 特别优选的颜料为 C. I. 颜料橙 5、13、16、34、40、43、59、66、67、69、71 和 73。

[0102] 特别优选的颜料为 C. I. 颜料绿 7 和 36。

[0103] 特别优选的颜料为 C. I. 颜料褐 6 和 7。

[0104] 适合的颜料包括以上特别优选的颜料的混晶。市售实例为 Cinquasia Magenta RT-355-D, 购自 Ciba Specialty Chemicals。

[0105] 炭黑优选为非水性黑色喷墨油墨的颜料,因为其总显示暖微褐黑色调。

[0106] 适合的黑色颜料包括炭黑,如颜料黑 7(例如, Carbon Black MA8[®], 购自 MITSUBISHI CHEMICAL)、Regal[®] 400R、Mogul[®] L、Elftex[®] 320(购自 CABOT Co.) 或 Carbon Black FW18、Special Black 250、Special Black 350、Special Black 550、Printex[®] 25、Printex[®] 35、Printex[®] 55、Printex[®] 90、Printex[®] 150T(购自 DEGussa)。适合颜料的其他实例公开于 US 5389133(XEROX)。

[0107] 也可制备颜料在一种颜料分散体或非水性喷墨油墨中的混合物。对于制造装饰层

压材料以外的其他应用,一般优选中性黑色喷墨油墨,并且可例如通过将黑色颜料和青色颜料混入油墨来获得。喷墨应用也可能需要一种或多种专色,例如,对于包装喷墨印刷或纺织品喷墨印刷。银和金通常为喷墨招贴画印刷和销售点展示所需的颜色。

[0108] 也可根据本发明有利地使非有机颜料分散。特别优选的颜料为 C. I. 颜料金属 1、2 和 3。无机颜料的说明实例包括氧化钛、硫酸钡、碳酸钙、氧化锌、硫酸铅、铅黄、锌黄、氧化铁红 (III)、镉红、群青蓝、普鲁士蓝、氧化铬绿、钴绿、琥珀、钛黑和合成氧化铁黑。

[0109] 通常,颜料在分散介质中通过分散剂稳定化,如聚合物分散剂或表面活性剂。然而,可使颜料的表面改性,以得到所谓的“可自分散”或“自分散”颜料,即无需分散剂在分散介质中可分散的颜料。

[0110] 非水性喷墨油墨中的颜料颗粒应足够小,使得油墨能自由流过喷墨印刷装置,特别是在喷嘴处能自由流过。还希望使用色强度最大且减慢沉积的小颗粒。

[0111] 有色喷墨油墨中的颜料的平均粒径应为 0.005-15 μm 。平均颜料粒径优选为 0.005-5 μm ,更优选为 0.005-1 μm ,特别优选为 0.005-0.3 μm ,最优选为 0.040-0.150 μm 。可使用较大的颜料粒径,只要能达到本发明目的即可。

[0112] 用于制备喷墨油墨的非水性颜料分散体所用的颜料的量为所述颜料分散体总重量的 10-40%重量,优选 20-30%重量。在喷墨油墨中,颜料的量优选为所述喷墨油墨总重量的 0.1-20%重量,优选 1-10%重量。

[0113] 分散剂

[0114] 本发明的非水性喷墨油墨包含至少两种组分:(i) 颜料和 (ii) 液体分散介质。如果颜料不是可自分散颜料,则非水性喷墨油墨优选包含聚合物分散剂。

[0115] 一般聚合物分散剂为两种单体但可包含三、四、五或甚至更多种单体的共聚物。聚合物分散剂的性质取决于单体的性质及其在聚合物中的分布。适用于本发明颜料分散体的共聚物分散剂可具有以下聚合物组成:

[0116] • 无规聚合单体(例如单体 A 和 B 聚合成 ABBAABAB);

[0117] • 交替聚合单体(例如单体 A 和 B 聚合成 ABABABAB);

[0118] • 梯度(递变)聚合单体(例如单体 A 和 B 聚合成 AAABAABBABBB);

[0119] • 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)对聚合物分散剂的分散能力重要;

[0120] • 接枝共聚物(接枝共聚物由聚合物骨架与连接到骨架的侧链组成);及

[0121] • 这些聚合物的混合形式,例如嵌段梯度共聚物。

[0122] 适用于本发明颜料分散体的聚合物分散剂可具有不同聚合物结构,包括线形、梳形/支化、星形和树枝状(包括树枝状大分子和高支化聚合物)。对聚合物结构的一般回顾由 ODIAN, George, Principles Of Polymerization, 4th edition, Wiley-Interscience, 2004, p. 1-18 作出。

[0123] 梳型/支化聚合物具有沿着聚合物主链从不同中心支化点(至少 3 个支化点)伸出的连接单体分子的侧链。

[0124] 星形聚合物为其中三个或更多个相似或不同线形均聚物或共聚物一起连接到单一核的支化聚合物。

[0125] 树枝状聚合物包括树枝状大分子和高支化聚合物种类。在树枝状大分子中,使用

的所有支化点具有明显单分散结构（多步合成），而高支化聚合物具有导致用聚合物生长进一步支化的多个支化点和多官能分支（一步聚合方法）。

[0126] 适用于本发明颜料分散体的聚合物分散剂可通过加成或缩合类型聚合反应制备。聚合方法包括 ODIAN, George, Principles Of Polymerization, 4th edition, Wiley-Interscience, 2004, p. 39-606 所述的那些方法。

[0127] 适用于制备本发明颜料分散体所用的聚合物分散剂的加成聚合方法包括自由基聚合 (FRP) 和控制聚合技术。适合的控制自由基聚合方法包括：

[0128] • RAFT : 可逆加成 - 断裂链转移；

[0129] • ATRP : 原子转移自由基聚合；

[0130] • MADIX : 利用转移活性黄原酸盐的可逆加成 - 断裂链转移方法；

[0131] • 催化链转移（使用钴络合物）；

[0132] • 硝基氧（例如，TEMPO）介导的聚合反应；

[0133] 其他适合的控制聚合方法包括：

[0134] • GTP : 基团转移聚合；

[0135] • 活性阳离子（开环）聚合反应；

[0136] • 阴离子配位插入开环聚合反应；和

[0137] • 活性阴离子（开环）聚合反应。

[0138] 可逆加成 - 断裂转移 (RAFT) : 控制聚合通过生长聚合物自由基和静止聚合物链之间的快速链转移进行。对不同聚合物几何结构的分散剂的 RAFT 合成的回顾文章在 QUINN J. F. 等人的 Facile Synthesis of comb, star, and graft copolymers via reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, Vol. 40, 2956-2966, 2002 中给出。

[0139] 基团转移聚合 (GTP) : 用于合成 AB 嵌段共聚物的 GTP 方法由 SPINELLI, Harry J, GTP and its use in water based pigment dispersants and emulsion stabilisers, Proc. of 20th Int. Conf. Org. Coat. Sci. Technol., New Platz, N. Y., State Univ. N. Y., Inst. Mater. Sci. p. 511-518 公开。

[0140] 树枝状聚合物的合成描述于文献中。树枝状大分子的合成描述于 NEWCOME, G. R. 等的 Dendritic Molecules: Concepts, Synthesis, Perspectives, VCH: WEINHEIM, 2001 中。高分支聚合描述于 BURCHARD, W., Solution properties of branched macromolecules, Advances in Polymer Science, 1999, vol. 143, no. II, p. 113-194。高分支物质可由多官能缩聚获得，如 FLORY, P. J., Molecular size distribution in three-dimensional polymers. VI. Branched polymer containing A-R-Bf-1-type units, Journal of the American Chemical Society, 1952, vol. 74, p. 2718-1723 所公开。

[0141] 活性阳离子聚合例如用于合成聚乙烯基醚，如 W02005/012444 (CANON) 和 US 20050197424 (CANON) 所公开。阴离子配位开环聚合反应例如用于合成基于内酯的聚酯。活性阴离子开环聚合反应例如用于合成聚氧化乙烯大分子单体。

[0142] 自由基聚合 (FRP) 通过一种链机理进行，这种聚合基本由包括自由基的四种不同类型的反应组成：(1) 从非自由基物质产生自由基（引发），(2) 自由基加到取代的烯烃（增长），(3) 原子转移和原子提取反应（链转移并通过歧化终止）和 (4) 自由基 - 自由基重组

反应（由组合终止）。

[0143] 具有数种以上聚合物组成的聚合物分散剂公开于 US6022908 (HEWLETT-PACKARD COMPANY)、US 5302197 (DU PONT) 和 US 6528557 (XEROX CORPORATION)。

[0144] 适合的无规共聚物分散剂公开于 US 5648405 (DU PONT)、US 6245832 (FUJI XEROX), US 6262207 (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY)、US 20050004262 (KAO CORPORATION) 和 US 6852777B1 (KAO CORPORATION)。

[0145] 适合的交替共聚物分散剂描述于 US 20030017271 (AKZONOBEL N. V.)。

[0146] 适合的嵌段共聚物分散剂已描述于多个专利,尤其是含疏水和亲水嵌段的嵌段共聚物分散剂。例如,US 5859113 (DU PONT) 公开 AB 嵌段共聚物,US 6413306 (DU PONT) 公开 ABC 嵌段共聚物。

[0147] 适合的接枝共聚物分散剂描述于 CA 2157361 (DUPONT) (疏水聚合物骨架和亲水侧链);其他接枝共聚物分散剂公开于 US 6652634 (LEXMARK)、US 6521715 (DU PONT) 和 US2004102541 (LEXMARK)。

[0148] 适合的支化共聚物分散剂描述于 US 6005023 (DU PONT)、US 6031019 (KAO CORPORATION)、US 6127453 (EASTMANKODAK)。

[0149] 适合的树枝状共聚物分散剂描述于例如 US 6518370 (3MINNOVATIVE PROPERTIES COMPANY)、US 6258896 (3MINNOVATIVE PROPERTIES COMPANY)、WO 2000063305 (GEMGRAVURE CORPOPATION)、US 6649138 (QUANTUM DOTCORPORATION)、US 2002256230 (BASF)、EP 1351759 (EFKAADDITIVES)、EP 1295919 (EASTMAN KODAK)。

[0150] 适用于喷墨油墨的聚合物分散剂的设计公开于 SPINELLI, Harry J., Polymeric Dispersants in Ink Jet technology, Advanced Materials, 1998, Vol. 10, no. 15, p. 1215-1218。

[0151] 用于制备聚合物分散剂的单体和 / 或低聚物可为在 PolymerHandbook (聚合物手册), 第 1+2 卷, 第 4 版, J. BRANDRUP 等编辑, Wiley-Interscience, 1999 中所述的任何单体和 / 或低聚物。

[0152] 用作颜料分散剂的聚合物包括天然聚合物,其具体实例包括:蛋白质,如胶质、明胶、酪蛋白和清蛋白;天然橡胶,如阿拉伯胶和黄芪胶;葡糖苷,如皂草苷;藻酸和藻酸衍生物,如丙二醇藻酸酯;和纤维素衍生物,如甲基纤维素、羧甲基纤维素和乙基羟甲基纤维素;羊毛和丝以及合成聚合物。

[0153] 适用于合成聚合物分散剂的单体的实例包括:丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸(或其盐)、马来酸酐、(甲基)丙烯酸烷基酯(线形、支化和环烷基),例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸环己酯和(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯;(甲基)丙烯酸芳基酯,例如(甲基)丙烯酸苄酯和(甲基)丙烯酸苯酯;(甲基)丙烯酸羟烷基酯,例如(甲基)丙烯酸羟乙酯和(甲基)丙烯酸羟丙酯;含有其他类型官能团(例如环氧乙烷、氨基、氟、聚环氧乙烷、磷酸酯取代的)的(甲基)丙烯酸酯,例如(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、丙烯酸三氟乙酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯和三丙二醇(甲基)丙烯酸酯磷酸酯;烯丙基衍生物,例如烯丙基缩水甘油基(glycidil)醚;苯乙烯类化合物(styrenics),例如苯乙烯、4-甲基苯乙烯、4-羟基苯乙烯、4-乙酰基苯乙烯和苯乙烯磺酸;(甲基)丙烯腈;(甲基)丙烯酰胺(包括 N-单

和 N,N-二取代的),例如 N-苄基(甲基)丙烯酸酰胺;顺丁烯二酰亚胺,例如 N-苄基顺丁烯二酰亚胺;乙烯基衍生物,例如乙烯醇、乙烯基己内酰胺、乙烯基吡咯烷酮、乙烯基咪唑、乙烯基萘和乙烯基卤化物;乙烯基醚,例如乙烯基甲基醚;和羧酸的乙烯基酯,例如乙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯和苯甲酸乙烯酯。一般缩合类型聚合物包括聚氨酯、聚酰胺、聚碳酸酯、聚酯、聚脲、聚亚胺、聚酰亚胺、聚酮、聚醚、聚硅氧烷、苯酚-甲醛、脲-甲醛、蜜胺-甲醛、聚硫化物、聚缩醛或其组合。

[0154] 适合的共聚物分散剂为丙烯酸/丙烯腈共聚物、乙酸乙烯酯/丙烯酸酯共聚物、丙烯酸/丙烯酸酯共聚物、苯乙烯/丙烯酸共聚物、苯乙烯/甲基丙烯酸共聚物、苯乙烯/甲基丙烯酸/丙烯酸酯共聚物、苯乙烯/ α -甲基苯乙烯/丙烯酸共聚物、苯乙烯/ α -甲基苯乙烯/丙烯酸/丙烯酸酯共聚物、苯乙烯/马来酸共聚物、苯乙烯/马来酸酐共聚物、乙烯基萘/丙烯酸共聚物、乙烯基萘/马来酸共聚物、乙酸乙烯酯/乙烯共聚物、乙酸乙烯酯/脂肪酸/乙烯共聚物、乙酸乙烯酯/马来酸酯共聚物、乙酸乙烯酯/巴豆酸共聚物、乙酸乙烯酯/丙烯酸共聚物。

[0155] 共聚物分散剂的适合化学组成还包括:

[0156] • 为聚(乙烯亚胺)与羧酸封端的聚酯(由加成聚合制备)的缩合过程的产物的共聚物;和

[0157] • 为多官能异氰酸酯与单取代含活性 H 的化合物(如聚酯)、与含两个活性氢的化合物(如聚醚)作为交联剂反应的产物并且残余异氰酸酯与含活性氢和含 N 环的化合物转化成氨基甲酸酯或脲的共聚物。

[0158] 适合的聚合物分散剂详细列于 MC CUTCHEON, Functional Materials, North American Edition, Glen Rock, N. J. :Manufacturing Confectioner Publishing Co., 1990, p. 110-129。

[0159] 适合的颜料稳定剂也公开于 DE 19636382(BAYER)、US5720802(XEROX)、US 5713993(DU PONT)、PCT/GB95/02501、US5085689(BASF) 和 US 2303376(FUJITSU ISOTEC)。

[0160] 颜料分散体可包含一种聚合物分散剂或两种或多种聚合物分散剂的混合物,以进一步改善分散体稳定性。有时也可用表面活性剂作为颜料分散剂,因此聚合物分散剂也可与表面活性剂组合。

[0161] 聚合物分散剂可以为非离子、阴离子或阳离子性质;也可使用离子分散剂的盐。

[0162] 优选聚合物分散剂的聚合度 DP 为 5-1000,更优选为 10-500,最优选为 10-100。

[0163] 优选聚合物分散剂的数均分子量 M_n 为 500-30000,更优选为 1500-10000。

[0164] 优选聚合物分散剂的平均分子量 M_w 小于 100000,更优选小于 50000,最优选小于 30000。

[0165] 优选聚合物分散剂的聚合物分散度 PD 小于 2,更优选小于 1.75,最优选小于 1.5。

[0166] 聚合物分散剂的市售实例为下列物质:

[0167] • DISPERBYK™ 分散剂,购自 BYK CHEMIE GMBH;

[0168] • SOLSPERSE™ 分散剂,购自 NOVEON;

[0169] • TEGO™ DISPERS™ 分散剂,购自 DEGUS SA;

[0170] • EDAPLAN™ 分散剂,购自 M_öNZING CHEMIE;

[0171] • ETHACRYL™ 分散剂,购自 LYONDELL;

[0172] • GANEX™ 分散剂, 购自 ISP ;

[0173] • DISPEX™ 和 EFKA™ 分散剂, 购自 CIBA SPECIALTYCHEMICALS INC ;

[0174] • DISPONER™ 分散剂, 购自 DEUCHEM ; 和

[0175] • JONCRYL™ 分散剂, 购自 JOHNSON POLYMER。

[0176] 用于非水性喷墨油墨的特别优选的分散剂包括购自 NOVEON 的 Solsperser™ 分散剂、购自 CIBA SPECIALTY CHEMICALSINC 的 Efka™ 分散剂和购自 BYK CHEMIE GMBH 的 Disperbyk™ 分散剂。

[0177] 用于溶剂基颜料分散体的特别优选的分散剂为购自 NOVEON 的 Solsperser™ 32000 和 39000。

[0178] 用于油基颜料分散体的特别优选的分散剂为购自 NOVEON 的 Solsperser™ 11000、11200、13940、16000、17000 和 19000。

[0179] 用于紫外可固化颜料分散体的特别优选的分散剂为购自 NOVEON 的 Solsperser™ 32000 和 39000。

[0180] 用于颜料分散体的聚合物分散剂的量优选为所述颜料重量的 2-600% 重量, 更优选为 5-200% 重量。

[0181] 分散协合剂

[0182] 本发明的非水性喷墨油墨可包含至少一种分散协合剂。可用分散协合剂的混合物进一步提高分散体稳定性。

[0183] 分散协合剂通常由阴离子部分和阳离子部分组成。分散协合剂的阴离子部分展现与有色颜料的一定分子相似性, 并且分散协合剂的阳离子部分由一个或多个质子和 / 或阳离子组成以补偿分散协合剂的阴离子部分的电荷。

[0184] 协合剂优选以小于聚合物分散剂的量加入。聚合物分散剂 / 分散协合剂的比率取决于所用颜料, 并且应试验确定。聚合物分散剂 % 重量 / 分散协合剂 % 重量的比率一般选择在 2:1-100:1, 优选 2:1-20:1。

[0185] 适用的市售分散协合剂包括购自 NOVEON 的 Solsperser™5000 和 Solsperser™ 22000。

[0186] 用于制造装饰性层压材料的喷墨油墨套装所用的品红油墨的特别优选的颜料为二酮吡咯并吡咯颜料。为了获得极佳的分散体稳定性和品质, 在品红油墨中使用分散协合剂是必要的。分散协合剂优选用于二酮吡咯并吡咯颜料, 如待审的欧洲专利申请 EP05111360 公开的那些颜料。在使 C. I. 颜料蓝 15 分散时, 优选使用磺化的 Cu- 酞菁分散协合剂, 如购自 NOVEON 的 Solsperser™ 5000。在一个优选的实施方法中, 非水性品红和青色喷墨油墨包含不同的分散协合剂。

[0187] 适用于黄色非水性喷墨油墨的分散协合剂包括在待审的欧洲专利申请 EP05111357 中公开的那些协合剂。

[0188] 分散介质

[0189] 用于本发明的有色喷墨油墨的分散介质为非水性液体。然而有时可存在少量水, 一般基于分散介质总重量小于 10% 重量。水并非有意加入, 而是作为污染物通过其他组分 (例如极性有机溶剂) 进入制剂中。基于分散介质总重量比 10% 重量水更高量的水趋于使非水性喷墨油墨不稳定, 优选水含量基于分散介质总重量小于 1% 重量, 最优选根本无水存

在。

[0190] 在一个实施方案中,分散介质由至少两种式 (I) 的聚亚烷基二醇二烷基醚的混合物组成。

[0191] 在另一个实施方案中,分散介质用至少一种其他有机溶剂稀释。合适的有机溶剂包括醇、酮、酯、醚、二醇和聚二醇及其衍生物、内酯、含 N 溶剂如酰胺、饱和烃和不饱和烃。优选使用一种或多种这些溶剂的混合物。

[0192] 在一个优选的实施方案中,分散介质用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稀释。

[0193] 在更优选的实施方案中,聚亚烷基二醇单烷基醚乙酸酯选自二丙二醇单甲基醚乙酸酯和二乙二醇单丁基醚乙酸酯。

[0194] 在另一个更优选的实施方案中,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。

[0195] 在另一个优选的实施方案中,非水性喷墨油墨具有由一种或多种聚亚烷基二醇衍生物和聚亚烷基二醇二烷基醚的混合物组成的油墨的液体组分。

[0196] 用于稀释分散介质的适合醇的实例包括甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、庚醇、辛醇、环己醇、苄醇、苯乙醇、苯丙醇、糠醇、茴香醇和氟代醇。

[0197] 适合酮的实例包括丙酮、甲基乙基酮、甲基正丙基酮、甲基异丙基酮、甲基正丁基酮、甲基异丁基酮、甲基正戊基酮、甲基异戊基酮、二乙基酮、乙基正丙基酮、乙基异丙基酮、乙基正丁基酮、乙基异丁基酮、二正丙基酮、二异丁基酮、环己酮、甲基环己酮和异佛尔酮、2,4-戊二酮及六氟丙酮。

[0198] 适合酯的实例包括乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、乙酸己酯、乙酸辛酯、乙酸苄酯、乙酸苯氧基乙酯、乙酸乙基苯基酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丙酯、乳酸丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸苄酯、碳酸亚乙酯、碳酸 1,2-亚丙酯、乙酸戊酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸丁酯、月桂酸丁酯、肉豆蔻酸异丙酯、棕榈酸异丙酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、丙二酸二乙酯、丙二酸二丙酯、琥珀酸二乙酯、琥珀酸二丁酯、戊二酸二乙酯、己二酸二乙酯、己二酸二丁酯和癸二酸二乙酯。

[0199] 适合醚的实例包括丁基苯基醚、苄基乙基醚、己醚、乙醚、丙醚、四氢呋喃和二氧杂环己烷。

[0200] 适合二醇和聚二醇的实例包括乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇和三丙二醇。

[0201] 适合二醇和聚二醇衍生物的实例包括醚,如亚烷基二醇单烷基醚和聚亚烷基二醇单烷基醚;和酯,如亚烷基二醇单烷基酯、聚亚烷基二醇单烷基酯和聚亚烷基二醇二烷基酯。混合的醚/酯化合物也适用。

[0202] 适合亚烷基二醇单烷基醚的实例包括乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单丙醚、乙二醇单丁醚、乙二醇单己醚、乙二醇单 2-乙基己醚、乙二醇单苯醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、丙二醇单正丙醚、丙二醇单正丁醚、丙二醇单异丁醚、丙二醇单叔丁醚和丙二醇单苯醚。

[0203] 适合亚烷基二醇二烷基醚的实例包括乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇甲乙

醚、乙二醇二丁醚、丙二醇二甲醚、丙二醇二乙醚和丙二醇二丁醚。

[0204] 适合聚亚烷基二醇单烷基醚的实例包括二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单正丙醚、二乙二醇单正丁醚、二乙二醇单己醚、三乙二醇单甲醚、三乙二醇单乙醚、三乙二醇单丁醚、二丙二醇单甲醚、二丙二醇单乙醚、二丙二醇正丙醚、二丙二醇单正丁醚、二丙二醇单叔丁醚、三丙二醇单甲醚、三丙二醇单乙醚、三丙二醇单正丙醚和三丙二醇单正丁醚。

[0205] 适合聚亚烷基二醇二烷基醚的实例包括二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、三乙二醇二乙醚、二乙二醇甲乙醚、三乙二醇甲乙醚、二丙二醇二甲醚、二丙二醇二乙醚、二丙二醇二正丙醚、二丙二醇二叔丁醚、三丙二醇二甲醚和三丙二醇二乙醚。

[0206] 适合二醇酯的实例包括乙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、乙二醇单丙醚乙酸酯、乙二醇单丁醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯、二乙二醇单丁醚乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、二丙二醇单甲醚乙酸酯和丙二醇单甲醚丙酸酯。

[0207] 市售的适合二醇醚溶剂包括购自 UNION CARBIDE 的 Cellosolve™ 溶剂和 Carbitol™ 溶剂、购自 EASTMAN 的 Ektasolve™ 溶剂、购自 DOW 的 Dowanol™ 溶剂、购自 SHELL CHEMICAL 的 Oxitoll™ 溶剂、Dioxitoll™ 溶剂、Proxitoll™ 溶剂和 Diproxitoll™ 溶剂以及购自 LYONDELL 的 Arcosolv™ 溶剂。

[0208] 内酯为具有由酯键形成的环结构的化合物，并且可以为 γ -内酯（5-元环结构）、 δ -内酯（6-元环结构）或 ϵ -内酯（7-元环结构）类型。内酯的适合实例包括 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、 γ -己内酯、 γ -庚内酯、 γ -辛内酯、 γ -壬内酯、 γ -癸内酯、 γ -十一内酯、 δ -戊内酯、 δ -己内酯、 δ -庚内酯、 δ -辛内酯、 δ -壬内酯、 δ -癸内酯、 δ -十一内酯和 ϵ -己内酯。

[0209] 含 N 有机溶剂的适合实例包括 2-吡咯烷酮、N-甲基-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、乙腈和 N,N-二甲基十二烷酰胺。

[0210] 适合烃的实例包括，饱和烃，如正己烷、异己烷、正壬烷、异壬烷、十二烷和异十二烷；不饱和烃，如 1-己烯、1-庚烯和 1-辛烯；饱和环烃，如环己烷、环庚烷、环辛烷、环癸烷和萘烷；不饱和环烃，如环己烯、环庚烯、环辛烯、1,1,3,5,7-环辛四烯和环十二碳烯；及芳族烃，如苯、甲苯和二甲苯。

[0211] 在另一个实施方案中，分散介质包括单独或与有机溶剂组合的油类型液体。

[0212] 合适的有机溶剂包括醇、酮、酯、醚、二醇和聚二醇及其衍生物、内酯、含 N 溶剂如酰胺、高级脂肪酸酯和以上对溶剂基分散介质所述的一种或多种溶剂的混合物。

[0213] 极性溶剂的量优选低于油的量。有机溶剂优选具有高沸点，优选高于 200 °C。适合组合的实例公开于 EP 0808347 (XAARTECHNOLOGY LTD) (尤其用于油基醇) 和 EP 1157070 (VIDEOJETTECHNOLOGIES INC) (用于油和挥发性有机溶剂组合)。

[0214] 适用的油包括饱和烃和不饱和烃、芳族油、石蜡油、萃取的石蜡油、环烷油、萃取的环烷油、加氢处理的轻油或重油、植物油、白油、石脑油、卤素取代的烃、聚硅氧烷及其衍生物和混合物。

[0215] 烃可选自直链或支链脂族烃、脂环烃和芳烃。烃的实例为饱和烃，如正己烷、异己烷、正壬烷、异壬烷、十二烷和异十二烷；不饱和烃，如 1-己烯、1-庚烯和 1-辛烯；饱和环烃，如环己烷、环庚烷、环辛烷、环癸烷和萘烷；不饱和环烃，如环己烯、环庚烯、环辛烯、1,1,

3,5,7-环辛四烯和环十二碳烯;及芳族烃,如苯、甲苯、二甲苯、萘、菲、蒽及其衍生物。在文献中经常使用术语“石蜡油”。适合的石蜡油可以为正链烷类型(辛烷和更高级烷烃)、异链烷类型(异辛烷和更高级异烷烃)和环烷类型(环辛烷和更高级环烷烃)及石蜡油的混合物。经常使用的术语“液体石蜡”是指主要包含正链烷、异链烷和单环烷这三种组分的混合物,此混合物通过硫酸清洗等方法由相对挥发性润滑油馏分高度精炼获得,如US 6730153(SAKATA INX CORP.)所述。适合的烃也被描述为去芳化石油馏分。

[0216] 卤化烃的适合实例包括二氯甲烷、氯仿、四氯甲烷和甲基氯仿。卤素取代的烃的其他适合实例包括全氟烷烃、基于氟的惰性液体和氟碘化物。

[0217] 硅氧烷油的适合实例包括二烷基聚硅氧烷(例如,己烷甲基二硅氧烷、四甲基二硅氧烷、八甲基三硅氧烷、己烷甲基三硅氧烷、七甲基三硅氧烷、十甲基四硅氧烷、三氟丙基七甲基三硅氧烷、二乙基四甲基二硅氧烷)、环状二烷基聚硅氧烷(例如六甲基环三硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、四甲基环四硅氧烷、四(三氟丙基)四甲基环四硅氧烷)和甲基苯基硅油。

[0218] 白油是用于白色矿物油的术语,这种油为由饱和脂族和脂环族非极性烃组成的高度精炼的矿物油。白油疏水、无色、无味、无臭,并且不随时间改变颜色。

[0219] 植物油包括半干性油,如豆油、棉籽油、葵花油、菜籽油、芥子油、芝麻油和玉米油;非干性油,如橄榄油、花生油和山茶油;及干性油,如亚麻籽油和红花油,其中这些植物油可单独或作为混合物使用。

[0220] 其他适合油的实例包括石油、非干性油和半干性油。

[0221] 适合的市售油包括脂族烃类型,如 Isopar™ 系列(异链烷)和 Varsol/Naphtha 系列(购自 EXXON CHEMICAL)、Soltrol™ 系列和烃(购自 CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL)和 Shellsol™ 系列(购自 SHELL CHEMICALS)。

[0222] 适合的市售正链烷包括购自 EXXON MOBIL CHEMICAL 的 Norpar™ 系列。

[0223] 适合的市售环烷烃包括购自 EXXON MOBIL CHEMICAL 的 Nappar™ 系列。

[0224] 适合的市售去芳化石油馏分包括购自 EXXON MOBILCHEMICAL 的 Exxsol™ D 类型。

[0225] 适合的市售氟取代的烃包括购自 DAIKIN INDUSTRIES LTD, Chemical Division 的氟碳化合物。

[0226] 适合的市售硅氧烷油包括购自 SHIN-ETSU CHEMICAL, Silicone Division 的硅氧烷液。

[0227] 适合的市售白油包括购自 CROMPTON CORPORATION 的 Witco™ 白油。

[0228] 如果非水性喷墨油墨为可固化的颜料分散体,则分散介质包含一种或多种单体和/或低聚物以获得液体分散介质。有机溶剂的含量优选小于所述有色喷墨油墨总重量的 20% 重量。

[0229] 优选的有机溶剂包括醇、芳烃、酮、酯、脂族烃、高级脂肪酸、卡必醇、溶纤剂、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-戊二酮和六氟丙酮。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。

[0230] 合适的单体和低聚物可见于 Polymer Handbook(聚合物手册),第 1+2 卷,第 4 版, J. BRANDRUP 等编辑, Wiley-Interscience, 1999。

[0231] 适用于可固化的有色喷墨油墨的单体的实例有：丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸（或其盐）、马来酸酐；（甲基）丙烯酸烷基酯（直链、支链和环烷基），例如（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸正丁酯、（甲基）丙烯酸叔丁酯、（甲基）丙烯酸环己酯和（甲基）丙烯酸 2-乙基己酯；（甲基）丙烯酸芳基酯，例如（甲基）丙烯酸苄酯和（甲基）丙烯酸苯酯；（甲基）丙烯酸羟烷基酯，例如（甲基）丙烯酸羟乙酯和（甲基）丙烯酸羟丙酯；含有其他类型的官能团（例如环氧乙烷、氨基、氟、聚环氧乙烷、磷酸酯-取代的）的（甲基）丙烯酸酯，例如（甲基）丙烯酸缩水甘油酯、（甲基）丙烯酸二甲基氨基乙酯、丙烯酸三氟乙酯、甲氧基聚乙二醇（甲基）丙烯酸酯和三丙二醇（甲基）丙烯酸酯磷酸酯；烯丙基衍生物，例如烯丙基缩水甘油基醚；苯乙烯类化合物，例如苯乙烯、4-甲基苯乙烯、4-羟基苯乙烯和 4-乙酰氧基苯乙烯；（甲基）丙烯腈；（甲基）丙烯酰胺（包括 N-单和 N,N-二取代的），例如 N-苄基（甲基）丙烯酰胺；顺丁烯二酰亚胺，例如 N-苄基顺丁烯二酰亚胺、N-苄基顺丁烯二酰亚胺和 N-乙基顺丁烯二酰亚胺；乙烯基衍生物，例如乙烯基己内酰胺、乙烯基吡咯烷酮、乙烯基咪唑、乙烯基萘和乙烯基卤化物；乙烯基醚，例如乙烯基甲基醚；和羧酸的乙烯基酯，例如乙酸乙烯酯和丁酸乙烯酯。

[0232] 还可使用单体、低聚物和 / 或预聚物的组合。所述单体、低聚物和 / 或预聚物可具有不同的官能度，且可使用包括单 -、二 -、三 - 和更高官能度的单体、低聚物和 / 或预聚物的组合的混合物。

[0233] 粘合剂

[0234] 非水性喷墨油墨组合物可包含粘合剂树脂。然而，为了制造装饰性层压材料，优选没有粘合剂存在，因为其负面影响在喷墨印刷后用浸渍树脂浸渍的品质和速度。

[0235] 粘合剂作为粘度控制剂，也相对于底材提供固定能力，例如聚氯乙烯底材。选择的粘合剂必须在溶剂中具有优良溶解性。

[0236] 粘合剂树脂的适合实例包括丙烯酸类树脂、改性的丙烯酸类树脂、苯乙烯丙烯酸类树脂、丙烯酸类共聚物、丙烯酸酯树脂、醛类树脂、松香、松香酯、改性的松香和改性的松香树脂、乙酰基聚合物、缩醛树脂如聚乙烯醇缩丁醛、酮树脂、酚醛树脂和改性的酚醛树脂、马来酸树脂和改性的马来酸树脂、萜烯树脂、聚酯树脂、聚酰胺树脂、聚氨酯树脂、环氧树脂、乙烯基树脂、氯乙烯 - 乙酸乙烯酯共聚物树脂、纤维素类型树脂如硝化纤维素、乙酰丙酸纤维素和乙酸丁酸纤维素及乙烯基甲苯 - α - 甲基苯乙烯共聚物树脂。这些粘合剂可单独或混合使用。粘合剂优选为成膜热塑性树脂。

[0237] 喷墨油墨中粘合剂树脂的量为所述喷墨油墨总重量的 0.1-30% 重量，更优选为 0.3-10% 重量，最优选为 0.5-5% 重量。

[0238] 表面活性剂

[0239] 装饰纸具有开放表面，以便其能够快速均匀地被蜜胺 - 甲醛树脂、脲 - 甲醛树脂、苯酚 - 甲醛树脂及其他浸渍树脂渗透。本发明的非水性喷墨油墨不需要为了在装饰性原纸上印刷高品质图像存在表面活性剂。然而，如果油墨接收体由涂以油墨接收层的装饰性原纸组成，则优选非水性喷墨油墨包含至少一种控制油墨接收体上油墨滴点大小的表面活性剂。

[0240] 所述表面活性剂可为阴离子、阳离子、非离子或两性离子的，且通常加入的总量小于所述有色喷墨油墨总重量的 20% 重量，特别是总量小于所述有色喷墨油墨总重量的

10%重量。

[0241] 适用于有色喷墨油墨的表面活性剂包括氟化的表面活性剂、脂肪酸盐、高级醇的酯盐、烷基苯磺酸盐、磺基琥珀酸酯盐和高级醇的磷酸酯盐（例如十二烷基苯磺酸钠和磺基琥珀酸二辛酯钠）、高级醇的环氧乙烷加成物、烷基酚的环氧乙烷加成物、多元醇脂肪酸酯的环氧乙烷加成物和乙炔二醇 (acetylene glycol) 及其环氧乙烷加成物（例如聚氧乙烯壬基苯基醚和 SURFYNOL™104、104H、440、465 和 TG, 得自 AIR PRODUCTS & CHEMICALS INC.）。

[0242] 湿润剂 / 渗透剂

[0243] 合适的湿润剂包括三醋精、N-甲基-2-吡咯烷酮、甘油、脲、硫脲、亚乙基脲、烷基脲、烷基硫脲、二烷基脲和二烷基硫脲、二醇包括乙二醇、丙二醇、丙三醇、丁二醇和己二醇；各种二醇，包括丙二醇、聚丙二醇、乙二醇、聚乙二醇、二甘醇、四甘醇及其混合物和衍生物。优选的湿润剂为三甘醇单丁基醚、甘油和 1,2-己二醇。其他优选的湿润剂包括环己烷、2-吡咯烷酮、碳酸亚乙酯、碳酸 1,2-亚丙酯和 γ -丁内酯。优选加至非水性喷墨油墨的湿润剂的量为非水性喷墨油墨总重量的 0.1-40%重量，更优选为 0.1-10%重量，最优选为约 4.0-6.0%重量。

[0244] 实施例

[0245] 材料

[0246] 除非另外说明，否则用于实施例的所有物质容易地购自标准来源，例如 Aldrich Chemical Co. (Belgium) 和 Acros (Belgium)。

[0247] PB15 为 C. I. 颜料蓝 15 的缩写，其中使用 Hostaperm BlueB4G-KR™，得自 CLARIANT。

[0248] PY150 为 C. I. 颜料黄 150 的缩写，其中使用 Pigment YellowE4GN-GT，购自 BAYER。

[0249] PY150B 为 C. I. 颜料黄 150 的缩写，其中使用 ChromophthalYellow™ LA2，购自 Ciba Specialty Chemicals。

[0250] PR254 为 C. I. 颜料红 254 的缩写，其中使用 Irgazin™ DPP RedBTR，购自 Ciba Specialty Chemicals。

[0251] PB7 为 C. I. 颜料黑 7 的缩写，其中使用 Special Black™550，购自 DEGUSSA。

[0252] SOLSPERSE™ 39000 为超分散剂，购自 NOVEON。

[0253] SOLSPERSE™ 5000 为分散协合剂，购自 NOVEON。

[0254] DEGDEE 为二乙二醇二乙醚，购自 ACROS。

[0255] PEGDME250 为聚乙二醇二甲醚，平均分子量 250，购自 CLARIANT，以商品名 Polyglycol DME250 售出。

[0256] PEGDME500 为聚乙二醇二甲醚，平均分子量 500，购自 CLARIANT，以商品名 Polyglycol DME500 售出。

[0257] DPGMMEA 为二丙二醇单甲醚乙酸酯，购自 DOW。

[0258] TEGMBE 为三乙二醇单丁醚，购自 WAKO CHEMICALS。

[0259] DEGMBEA 为二乙二醇单丁醚，购自 Eastman Kodak。

[0260] PGMPHE 为丙二醇单苯醚，购自 DOW。

[0261] TPGMME 为三丙二醇单甲醚，购自 ALDRICH。

[0262] 测定方法

[0263] 1. 平均粒径

[0264] 平均粒径根据动态光散射原理用 Brookhaven Instruments Particle Sizer BI90plus 测定。将油墨或分散体用乙酸乙酯稀释至颜料浓度为 0.002% 重量。BI90plus 的测定设置为, 在 23°C 5 次执行, 90° 角, 635nm 波长, 图形 = 校正函数。

[0265] 2. 颜料分散体稳定性

[0266] 通过比较分散体或油墨中颜料的平均粒径与在 83°C 密封容器加热处理 7 天的相同油墨的颜料的平均粒径, 测定颜料分散体稳定性。用基于原始平均粒径的 % 生长作为参数评估颜料分散体稳定性。% 生长值越小, 颜料分散体越稳定。% 生长值优选小于 40%, 更优选小于 25%, 最优选小于 10%。为了防止堵塞喷嘴, 平均粒径也应低于 200nm, 优选低于 150nm。

[0267] 3. 粘度

[0268] 喷墨油墨的粘度用 Brookfield DV-II+ 粘度计在 25°C 和 15RPM 剪切速率测定。

[0269] 4. 表面张力

[0270] 喷墨油墨的表面张力用 KR₂SS 张力计 K9 在 25°C 在 60 秒后测定。

[0271] 5. 光密度

[0272] 单色印刷片的光密度用 Gretag SPM50 测定。

[0273] 6. Cielab 值

[0274] 印刷的样品用经校准的分光光度计 (Gretag SPM50) 测定, 以确定 CIE (国际照明委员会) 规定的色差指示方法的 L*a*b* 色系坐标。在此情况下, 在以下条件进行测定: 光源 D50, 不提供光源滤器, 绝对白色作为参比白色, 可见度角 2°。

[0275] 7. 潜伏时间

[0276] 通过在开始和空闲时间后对 Agfa:Dotrix 印刷机进行喷墨油墨喷嘴检查, 确定潜伏时间。在空闲时间期间, 印刷头在没有任何维护且不对印刷头加盖下处于静止。潜伏时间为直到在空闲时间后所有喷嘴在喷嘴检查中操作良好的时间间隔。

[0277] 实施例 1

[0278] 本实施例说明, 与使用单一聚亚烷基二醇二烷基醚比较, 使用特定聚亚烷基二醇二烷基醚的混合物改善颜料分散体品质和稳定性。

[0279] 制备和评估喷墨油墨

[0280] 采用相同的方式制备所有的喷墨油墨, 制得表 1 和表 2 所述的组合物, 不同之处在于改变研磨混合物中分散协合剂的浓度和溶剂 (“分散溶剂”) 的类型。研磨混合物中分散溶剂的浓度按分散协合剂的量的函数补偿。

[0281] 通过向分散溶剂加入颜料 PB15:4、聚合物分散剂 Solsperse™ 39000 和分散协合剂 Solsperse™ 5000, 制备具有 15% 重量颜料和 15% 重量分散剂的研磨混合物。随后, 用直径 0.4mm 的钇稳定的氧化锆珠 (“高耐磨氧化锆研磨介质”, 得自 TOSO Co.) 以 50% 体积填充, 通过 NETZSCH™ LABSTAR1 在冷却下研磨所述研磨混合物, 停留时间为 45 分钟。

[0282] 然后, 通过在室温搅拌下将 65 重量份溶剂 (“油墨溶剂”) 加入到 35 重量份研磨混合物, 根据表 1 和表 2 制备本发明的非水性喷墨油墨 INV-1 至 INV-7 和比较非水性喷墨油墨 COMP-1 至 COMP-3。

[0283] 表 1

[0284]

化合物%重量:	INV-1	COMP-1	INV-2	COMP-2	INV-3	COMP-3
PB15	5.250	5.250	5.250	5.250	5.250	5.250
Solsperse™ 39000	5.250	5.250	5.250	5.250	5.250	5.250
Solsperse™ 5000	0.350	0.350	0.175	0.175	0.088	0.088
分散溶剂						
DEGDEE	24.150	24.150	24.325	24.325	24.412	24.412
PEGDME 250	---	---	---	---	---	---
油墨溶剂						
DEGDEE	---	65.000	---	65.000	---	65.000
PEGDME 250	65.000	---	65.000	---	65.000	---

[0285] 表 2

[0286]

化合物%重量:	INV-4	INV-5	INV-6	INV-7
PB15	5.250	5.250	5.250	5.250
Solsperse™ 39000	5.250	5.250	5.250	5.250
Solsperse™ 5000	0.175	0.175	0.088	0.088
分散溶剂				
DEGDEE	---	---	---	---
PEGDME 250	24.325	24.325	24.412	24.412
油墨溶剂				
DEGDEE	---	65.000	---	65.000
PEGDME 250	65.000	---	65.000	---

[0287] 通过比较在油墨制备后测定的平均粒径与在 83°C 加热处理 7 天后对油墨测定的平均粒径, 评估分散体稳定性。结果在表 3 中给出。

[0288] 表 3

[0289]

非水性喷墨油墨	平均粒径		
	在油墨制备后	在 83°C 7 天后	% 生长
INV-1	126nm	142nm	12%
COMP-1	120nm	142nm	17%
INV-2	125nm	157nm	24%
COMP-2	126nm	167nm	28%
INV-3	137nm	169nm	20%
COMP-3	147nm	193nm	31%
INV-4	109nm	104nm	0%
INV-5	107nm	104nm	0%
INV-6	109nm	109nm	0%
INV-7	104nm	102nm	0%

[0290] 从表 3 明显看出,用聚乙二醇二甲醚的混合物 (PEGDME250) 代替单一的二乙二醇二乙醚 (DEGDEE) 提供更稳定的非水性喷墨油墨。本发明的喷墨油墨 INV-4 至 INV-7 显示,用 PEGDME250 作为分散溶剂得到优良品质和稳定性的喷墨油墨。

[0291] 实施例 2

[0292] 本实施例说明,与单一聚亚烷基二醇二烷基醚用于分散溶剂比较,特定聚亚烷基二醇二烷基醚的混合物在研磨混合物中作为分散溶剂允许更宽选择油墨溶剂。

[0293] 制备和评估喷墨油墨

[0294] 采用相同的方式制备所有的喷墨油墨,制得表 4 和表 5 所述的组合物,不同之处在于改变研磨混合物中分散协合剂的浓度和溶剂 (“分散溶剂”) 的类型。

[0295] 通过向分散溶剂加入颜料 PY150 和聚合物分散剂 SolspersTM 39000,制备具有 15%重量颜料和 15%重量分散剂的研磨混合物。随后,用直径 0.4mm 的钕稳定的氧化锆珠 (“高耐磨氧化锆研磨介质”,得自 TOSOH Co.) 以 50%体积填充,通过 NETZSCHTMLABSTAR1 在冷却下研磨所述研磨混合物,停留时间为 45 分钟。

[0296] 然后,通过在室温搅拌下将 65 重量份溶剂 (“油墨溶剂”) 加入到 35 重量份研磨混合物,根据表 4 和表 5 制备本发明的非水性喷墨油墨 INV-8 至 INV-13 和比较非水性喷墨油墨 COMP-4 至 COMP-9。在用水稀释所述研磨混合物制备比较非水性喷墨油墨 COMP-9 时,得到沉淀且不均匀的浆料。

[0297] 表 4

[0298]

化合物%重量:	COMP-4	COMP-5	COMP-6	COMP-7	COMP-8	INV-8
PY150	5.25	5.25	5.25	5.25	5.25	5.25
Solsperse™ 39000	5.25	5.25	5.25	5.25	5.25	5.25
分散溶剂						
DEGDEE	24.50	24.50	24.50	24.50	24.50	---
PEGDME250	---	---	---	---	---	24.50
油墨溶剂						
DEGDEE	65.00	---	---	---	---	65.00
DPGMMEA	---	65.00	---	---	---	---
TEGMBE	---	---	65.00	---	---	---
PGMPhe	---	---	---	65.00	---	---
TPGMME	---	---	---	---	65.00	---
PEGDME250	---	---	---	---	---	---
水	---	---	---	---	---	---

[0299] 表 5

[0300]

化合物%重量:	INV-9	INV-10	INV-11	INV-12	INV-13	COMP-9
PY150	5.25	5.25	5.25	5.25	5.25	5.25
Solsperse™ 39000	5.25	5.25	5.25	5.25	5.25	5.25
分散溶剂						
DEGDEE	---	---	---	---	---	---
PEGDME250	24.50	24.50	24.50	24.50	24.50	24.50
油墨溶剂						
DEGDEE	---	---	---	---	---	---
DPGMMEA	---	65.00	---	---	---	---
TEGMBE	---	---	65.00	---	---	---
PGMPhe	---	---	---	65.00	---	---
TPGMME	---	---	---	---	65.00	---
PEGDME250	65.00	---	---	---	---	---
水	---	---	---	---	---	65.00

[0301] 通过比较在油墨制备后测定的平均粒径与在 83℃ 加热处理 7 天后对油墨测定的平均粒径, 评估分散体稳定性。结果在表 6 中给出。

[0302] 表 6

[0303]

非水性喷墨油墨	平均粒径		
	制备后	在 83℃ 7 天后	%生长
COMP-4	127nm	1247nm	882%
COMP-5	124nm	788nm	535%
COMP-6	111nm	613nm	452%
COMP-7	104nm	170nm	63%
COMP-8	122nm	213nm	74%
INV-8	96nm	95nm	0%
INV-9	95nm	111nm	17%
INV-10	93nm	92nm	0%
INV-11	94nm	126nm	34%
INV-12	95nm	105nm	10%
INV-13	91nm	108nm	19%

[0304] 在表 6 中可以看到,用聚乙二醇二甲醚的混合物 (PEGDME250) 作为分散溶剂的本发明喷墨油墨 INV-8 至 INV-13 在平均粒径方面比具有 DEGDEE 作为分散溶剂的比较非水性喷墨油墨 COMP-4 至 COMP-8 稳定得多。因此,可用较宽选择的油墨溶剂调节油墨的粘度和喷墨性能。另外,本发明的喷墨油墨 INV-8 至 INV-13 的平均颜料粒径比较非水性喷墨油墨 COMP-4 至 COMP-8 小,这对防止喷嘴阻塞和色强度有利。

[0305] 实施例 3

[0306] 本实施例说明 CMYK 非水性喷墨油墨套装适用于制造具有暖木色外观的装饰性层压材料。

[0307] 制备和评估喷墨油墨

[0308] 采用相同的方式制备所有的非水性喷墨油墨,制得表 7 所述的组合物。如果存在分散协合剂,则研磨混合物中分散溶剂的浓度按分散协合剂的量的函数补偿。

[0309] 通过向分散溶剂加入颜料、聚合物分散剂 Solspense™39000 和任选的分散协合剂,制备具有 15% 重量颜料和 15% 重量分散剂的研磨混合物。随后,用直径 0.4mm 的钕稳定的氧化锆珠 (“高耐磨氧化锆研磨介质”,得自 TOSOH Co.) 以 50% 体积填充,通过 NETZSCH™ LABSTAR1 在冷却下研磨所述研磨混合物,停留时间为 45 分钟。

[0310] 然后,通过在室温搅拌下将 60 重量份 DEGMBEA 和 5 重量份 PEGDME500 加入到 35 重量份研磨混合物,制备青色、品红和黄色非水性喷墨油墨。通过在室温搅拌下将 57 重量份 DEGMBEA 和 10 重量份 PEGDME500 加入到 33 重量份研磨混合物,制备黑色非水性喷墨油墨。

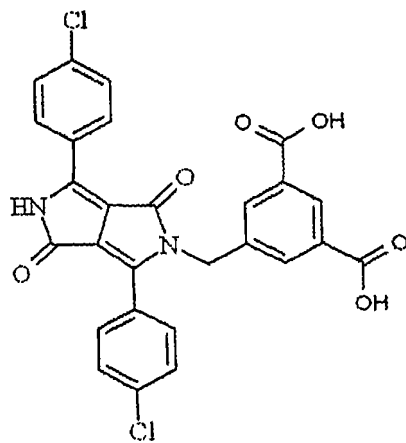
[0311] 表 7

[0312]

在油墨中的%重量	非水性 CMYK 喷墨油墨套装			
	青色油墨	品红油墨	黄色油墨	黑色油墨
PB15	5.25	---	---	---
PR254	---	5.25	---	---
PY150	---	---	5.25	---
PB7	---	---	---	5.00
Solsperse™ 39000	5.25	5.25	5.25	5.00
Solsperse™ 5000	0.35	---	---	---
SYN-1	---	0.35	---	---
分散溶剂				
PEGDME 500	24.15	24.15	24.50	23.30
油墨溶剂				
DEGMBEA	60.00	60.00	60.00	56.70
PEGDME 500	5.00	5.00	5.00	10.00

[0313] 用分散协合剂 SYN-1 制备品红喷墨油墨。分散协合剂 SYN-1 的适用合成方法可发现于待审的欧洲专利申请 EP05111360 中。

[0314]



SYN-1

[0315] 表 8 显示, 根据表 7 的非水性喷墨油墨套装显示极佳的油墨特性和分散体稳定性, 使其成为单次喷墨印刷机 DOTRIX™ (购自 AGFA) 的适用喷墨油墨套装。

[0316] 表 8

[0317]

	青色油墨	品红油墨	黄色油墨	黑色油墨
油墨特性				
粘度(mPas)(25℃)	10.2	10.5	11.3	10.1
表面张力(mN/m)(25℃)	31.25	31.25	31.25	31.25
油墨的分散体稳定性				
在制备后的平均粒径	108nm	125nm	155nm	96nm
在 83℃ 7 天后的平均粒径	107nm	123nm	155nm	97nm
%生长, 平均粒径	0%	0%	0%	1%
制备后粘度(mPas)	10.2	10.5	11.3	10.1
在 83℃ 7 天后粘度(mPas)	10.2	10.6	10.7	10.0
%粘度变化	0%	1%	-5%	-1%

[0318] 极佳的颜料分散体稳定性不仅由加热处理所有 4 种油墨后平均粒径保持不变证明,而且由稳定粘度证明。粘度极大变化一般产生喷墨问题和 / 或喷墨品质变坏,因为喷墨印刷头产生油墨微滴受油墨粘度极大影响。

[0319] 在用配备有 Toshiba TEC CB1 印刷头的 Agfa:Dotrix™ 单次喷墨印刷机喷墨前,使 CMYK 油墨套装的各油墨脱气。这些压电按需喷墨印刷头能够以最少 6 皮升 / 点至最多 42 皮升 / 点在一个点内喷射多滴 (8 级)。所用标准频率为 4.8KHz / 点 (7 滴),驱动电压为 22 伏 (喷射孔直径 = 26 微米)。在 300dpi 的不同油墨印刷次序为青色,然后为品红、黄色和黑色。

[0320] 对一种具有 100-200 秒 Bekk 平滑度且包含 32-40% 二氧化钛颜料的 80g/m² 未涂覆白色装饰原纸和用油墨接收层涂覆的两种类似装饰原纸进行一系列印刷试验。

[0321] 对 80g/m² 的未涂覆装饰纸进行第一印刷试验。光密度和 L*a*b* 值的结果在表 9 中给出。

[0322] 表 9

[0323]

在未涂覆纸上印刷的油墨	光密度	L*	a*	b*
无	0.09	96.3	0.3	3.8
C	0.70	67.6	-22.0	-32.9
M	0.64	68.6	47.4	13.2
Y	0.60	91.5	-4.4	49.3
K	0.61	57.0	-0.7	-0.4
Y+M	0.55	71.4	39.7	20.0
C+Y	0.61	69.9	-33.2	1.3
C+M	0.62	60.7	-3.6	-16.2
C+M+K	0.49	64.7	-9.5	-1.8

[0324] 对购自 ARJOWIGGINS 的涂覆装饰纸 ARJOJET 进行第二印刷试验。光密度和 L*a*b* 值的结果在表 10 中给出。

[0325] 表 10

[0326]

在涂覆纸上印刷的油墨	光密度	L*	a*	b*
无	0.08	97.0	0.8	3.9
C	0.94	57.5	-19.9	-43.4
M	0.93	61.1	60.8	29.0
Y	0.87	90.4	-3.5	68.0
K	0.95	40.1	0.3	0.3
Y+M	0.97	60.0	60.0	39.0
C+Y	1.04	53.0	-43.1	-3.3
C+M	1.03	40.7	-2.5	-19.0
C+M+Y	1.03	42.9	-10.8	-13.6

[0327] 对购自 Technocell Dekor 的适于喷墨的涂覆装饰纸进行第三印刷试验。光密度和 $L^*a^*b^*$ 值的结果在表 11 中给出。

[0328] 表 11

[0329]

在涂覆纸上印刷的油墨	光密度	L*	a*	b*
无	0.07	98.5	0.2	4.6
C	0.85	58.0	-16.1	-40.0
M	0.86	61.7	58.0	26.9
Y	0.87	90.8	-1.4	69.6
K	0.80	46.7	0.1	0.8
Y+M	1.20	59.0	59.2	48.7
C+Y	1.04	51.2	-34.9	14.1
C+M	1.06	35.3	9.2	-13.6
C+M+Y	1.11	33.8	-0.7	-2.2

[0330] 表 9、表 10 和表 11 中的结果显示得到高光密度。在涂覆的装饰纸上印刷时,得到最高光密度。 $L^*a^*b^*$ 值显示对油墨套装得到所需宽范围色域值。

[0331] 用购自 AGFA 的单次喷墨印刷机 DOTRIX™ 在购自 ARJOWIGGINS 的传统装饰原纸底材 ARJOJET 上印刷仿木图形和商业标识。装饰纸用蜜胺甲醛树脂浸渍,并结合到装饰性层压材料上。用装饰性层压材料制造的地板具有所需木的暖色。

[0332] 通过在 Dotrix 印刷机中测定此油墨套装的潜伏时间,进一步测试该油墨套装的喷墨性能。经实验发现,所有 4 种油墨具有至少 116 小时的潜伏时间,可将此认为是溶剂基喷墨油墨的很长潜伏时间。

[0333] 实施例 4

[0334] 本实施例说明,以小于实施例 2 的比较非水性喷墨油墨 COMP-9 的量向本发明油墨加入水的影响。

[0335] 制备和评估喷墨油墨

[0336] 采用与实施例 2 所述相同的方式制备本实施例的喷墨油墨。

[0337] 根据表 12 制备水量增加的一系列黄色油墨。

[0338] 表 12

[0339]

化合物%重量	黄色 1	黄色 2	黄色 3	黄色 4
PY150	5.25	5.25	5.25	5.25
Solsperse™ 39000	5.25	5.25	5.25	5.25
分散溶剂				
PEGDME 500	24.5	24.5	24.5	24.5
油墨溶剂				
DEGMBEA	64.0	62.0	60.0	55.0
水	1.0	3.0	5.0	10.0

[0340] 根据表 13 制备水量增加的一系列青色油墨。

[0341] 表 13

[0342]

化合物%重量	青色 1	青色 2	青色 3	青色 4
PB15	5.25	5.25	5.25	5.25
Solsperse™ 39000	5.25	5.25	5.25	5.25
Solsperse™ 5000	0.35	0.35	0.35	0.35
分散溶剂				
PEGDME 500	24.15	24.15	24.15	24.15
油墨溶剂				
DEGMBEA	64.0	62.0	60.0	55.0
水	1.0	3.0	5.0	10.0

[0343] 根据表 14 制备水量增加的一系列黑色油墨。

[0344] 表 14

[0345]

化合物%重量	黑色 1	黑色 2	黑色 3	黑色 4
PB7	5.00	5.00	5.00	5.00
Solsperse™ 39000	5.00	5.00	5.00	5.00
分散溶剂				
PEGDME 500	23.30	23.30	23.30	23.30
油墨溶剂				
DEGMBEA	60.70	58.70	56.70	51.70
PEGDME 500	5.0	5.0	5.0	5.0
水	1.0	3.0	5.0	10.0

[0346] 由对制备后粘度和在 83℃ 加热处理 1 星期后粘度的影响评估这些油墨中水量的影响。结果在表 15 中给出。

[0347] 表 15

[0348]

喷墨油墨	制备后粘度 (mPas)	在 83°C 1 星期后粘度 (mPas)	喷墨能力
黄色 1	10.7	10.2	OK
黄色 2	11.5	11.9	OK
黄色 3	87.2	29.5	不可喷墨
黄色 4	90.3	170.1	不可喷墨
青色 1	11.2	10.3	OK
青色 2	11.7	11.5	OK
青色 3	14.0	15.5	变坏
青色 4	16.8	17.7	变坏
黑色 1	10.6	10.7	OK
黑色 2	11.2	11.5	OK
黑色 3	12.1	12.7	OK
黑色 4	11.6	16.6	变坏

[0349] 表 15 中的结果显示,在本发明的非水性喷墨油墨中可存在一些水。使这些油墨中水的量增加得到更高且较差稳定的油墨粘度。在一定水量,油墨的粘度对于用相同喷墨条件喷墨而言太高。水的容许量取决于具体油墨。通常,如油墨黑色 4 所示,可容许基于油墨不多于 10%重量的水,但可以更低,如对黄色油墨所见(3%重量)。

[0350] 实施例 5

[0351] 本实施例说明,具有高颜料浓度的本发明喷墨油墨显示与 1 至 6%重量较低颜料浓度的一般喷墨油墨相同的优良分散体稳定性。过去为改善干燥特性和印刷速度已研究了具有高颜料浓度的喷墨油墨,但总是得到不良的分散体稳定性。

[0352] 制备和评估喷墨油墨

[0353] 采用与实施例 2 所述相同的方式制备本实施例的喷墨油墨。

[0354] 根据表 16 制备具有较高颜料填充量的一系列黄色油墨。

[0355] 表 16

[0356]

化合物%重量	黄色 5	黄色 6	黄色 7
PY150	5.25	7.88	10.50
Solsperse™ 39000	5.25	7.88	10.50
分散溶剂			
PEGDME 500	24.50	36.74	49.00
油墨溶剂			
DEGMBEA	65.00	47.50	30.00

[0357] 根据表 17 制备具有较高颜料填充量的一系列青色油墨。

[0358] 表 17

[0359]

化合物%重量	青色 5	青色 6	青色 7
PB15	5.25	7.88	10.50
Solsperse™ 39000	5.25	7.88	10.50
Solsperse™ 5000	0.35	0.525	0.70
分散溶剂			
PEGDME 500	24.15	36.215	48.30
油墨溶剂			
DEGMBEA	65.0	47.5	30.0

[0360] 根据表 18 制备具有较高颜料填充量的一系列黑色油墨。

[0361] 表 18

[0362]

化合物%重量	黑色 5	黑色 6	黑色 7
PB7	5.00	7.50	10.00
Solsperse™ 39000	5.00	7.50	10.00
分散溶剂			
PEGDME 500	23.30	35.0	46.6
油墨溶剂			
DEGMBEA	61.7	45.0	28.4
PEGDME 500	5.0	5.0	5.0

[0363] 通过测量在 83°C 加热处理 7 天之前和之后的平均粒径, 评估这些喷墨油墨的颜料分散体稳定性。结果在表 19 中给出。

[0364] 表 19

[0365]

非水性喷墨油墨	平均粒径		
	制备后	在 83°C 7 天后	% 生长
黄色 5	99nm	90nm	0%
黄色 6	96nm	99nm	3%
黄色 7	97nm	101nm	4%
青色 5	112nm	112nm	0%
青色 6	111nm	111nm	0%
青色 7	112nm	110nm	0%
黑色 5	90nm	89nm	0%
黑色 6	92nm	91nm	0%
黑色 7	89nm	90nm	1%

[0366] 可从表 19 看到, 甚至对于占全部油墨高于 10% 重量颜料浓度的油墨, 在加热处理

后的平均粒径也几乎保持不变。这些高浓溶剂喷墨油墨的优点是,可使减少量的需要吸收和 / 或蒸发的溶剂喷到底材上。