



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103666112 B

(45) 授权公告日 2016.01.06

(21) 申请号 201310638849.7

(22) 申请日 2013.12.02

(73) 专利权人 佛山市东鹏陶瓷有限公司

地址 528031 广东省佛山市禅城区江湾三路
8号二层佛山市东鹏陶瓷有限公司

专利权人 广东东鹏控股股份有限公司
丰城市东鹏陶瓷有限公司
广东东鹏陶瓷股份有限公司

(72) 发明人 周燕 丘云灵

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332

代理人 巩克栋

(51) Int. Cl.

C09D 11/38(2014.01)

C04B 41/85(2006.01)

(56) 对比文件

CN 101351344 A, 2009.01.21, 说明书第1页

第1段,第2页第2段至第4页第11行,实施例1.
CN 1236754 A, 1999.12.01, 说明书第1-2
页.

CN 1289741 A, 2001.04.04, 全文.

CN 1303831 A, 2001.07.18, 全文.

WO 2007048201 A1, 2007.05.03, 全文.

审查员 吴冲

权利要求书2页 说明书7页

(54) 发明名称

陶瓷喷墨打印用色釉混合型夜光墨水及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种陶瓷喷墨打印用色釉混合型夜光墨水及其制备方法,属于陶瓷砖装饰技术。本发明提供的陶瓷喷墨打印用色釉混合型夜光墨水,其中包括的组分按质量百分比为:色料:28%~35%;釉粉:10%~15%;长余辉发光材料:2%~5%;碳酸镁:1%~5%;二甘醇:45%~55%;分散剂:1~3%;结合剂:0.5%~2%;表面活性剂:0.5%~2%。使用此种墨水在陶瓷砖坯上喷墨打印后形成的喷墨印花层后可直接烧成,而且所形成的印花层具有夜光效果,可以适用于指示、标记之用,更为安全,也能替代楼梯指示灯,可节约能源,而且还能呈现更为丰富的展示效果。

1. 一种陶瓷喷墨打印用色釉混合型夜光墨水,其中包括的各种组分按质量百分比为:色料:28%~35%;釉粉:10%~15%;长余辉发光材料:2%~5%;碳酸镁:1%~5%;二甘醇:45%~55%;分散剂:1~3%;结合剂:0.5%~2%;表面活性剂:0.5%~2%;所述的色料为镨黄、红棕、桔黄、钴蓝、尖晶石系黑色颜料中的一种或多种组合;所述釉粉的化学组分质量百分比为:二氧化硅:45%~50%;氧化铝18%~22%,三氧化二铁: $\leq 0.2\%$;二氧化钛: $\leq 0.3\%$;氧化钙8%~12%;氧化镁4%~5%;氧化钾:1%~3%;氧化钠:3%~5%;氧化钡:2%~4%;氧化锌:1%~2%;氧化锆:1%~2%;烧失量: $\leq 1\%$;水: $\leq 0.5\%$ 。

2. 如权利要求1所述的一种陶瓷喷墨打印用色釉混合型夜光墨水,其特征在于,所述长余辉发光材料为: $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu, Dy}$; $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu, Nd}$; $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu, Dy}$; $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu, Dy}$; $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu, Dy}$; $\text{MgSiO}_3:\text{Mn, Eu, Dy}$; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu, Gd}$; $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu, Gd}$; $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu, Gd}$ 中的一种或多种组合。

3. 如权利要求1所述的一种陶瓷喷墨打印用色釉混合型夜光墨水,其特征在于,所述墨水的pH值介于7~8之间。

4. 如权利要求1所述的一种陶瓷喷墨打印用色釉混合型夜光墨水,其特征在于,所述墨水中的固含量 $\geq 50\%$ 。

5. 一种如权利要求1所述的一种陶瓷喷墨打印用色釉混合型夜光墨水的制备方法:其包括如下步骤:

步骤1) 色料、长余辉发光材料、釉粉的干料混合;按色料:长余辉发光材料:釉粉的质量比为28~35:2~5:10~15称取,然后倒入快速搅拌机中混合均匀;

步骤2) 气流粉碎;采用高速气流粉碎机对步骤1)混合均匀的色料、长余辉发光材料、釉粉混合料进行打粉,得到粒径达 $10\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 的超细粉;

步骤3) 配料与一级球磨;按质量比为:40~55:1~5:45~60称取步骤2)得到的超细粉、碳酸镁、二甘醇,然后倒入以氧化铝为球衬和球子的球磨机中球磨,球磨时间12~24小时,得到颗粒直径为 $1\sim 10\mu\text{m}$ 的混合浆料;

步骤4) 配料与二级球磨;按质量比为86~120:1~3:0.5~2:0.5~2的比例称取步骤3)得到的混合浆料、分散剂、结合剂、表面活性剂,倒入双行星式高速球磨机进行研磨,研磨时间4~10小时,得到墨水半成品;

步骤5) 恒温真空过滤;将步骤4)得到的墨水半成品在 $80\sim 100^\circ\text{C}$ 的恒温搅拌缸中,然后进行抽真空、高速振动、使用孔径 $\leq 10\mu\text{m}$ 滤网过滤,得到墨水成品;

步骤1)中所述的色料为经 $700\sim 850^\circ\text{C}$ 温度下煅烧、颗粒度达325目标分析筛筛余 $\leq 0.05\%$ 、水份 $\leq 0.5\%$ 的粉状镨黄、红棕、桔黄、钴蓝、尖晶石系黑色颜料中的一种或多种组合;

步骤1)中所述的釉料为选用化学组分质量比为二氧化硅45~50:氧化铝18~22:三氧化二铁0~0.2:二氧化钛0~0.3:氧化钙8~12:氧化镁4~5:氧化钾1~3:氧化钠3~5:氧化钡2~4:氧化锌1~2:氧化锆1~2的原料经 $700\sim 850^\circ\text{C}$ 煅烧,煅烧时间1~3小时,得到烧失量 $\leq 1\%$ 、水份 $\leq 0.5\%$ 的熟料。

6. 一种如权利要求5所述的陶瓷喷墨打印用色釉混合型夜光墨水的制备方法,其特征在于,步骤3)中所使用的球磨机性能要求如下:球子采用等静压成型工艺、直径 $10\text{mm}\sim 35\text{mm}$;球衬、球子的化学成份质量百分比为:三氧化二铝 $\geq 95\%$,二氧化硅2%~5%,三氧化

二铁 $\leq 0.1\%$,球衬、球子的体密度 ≥ 3.7 克/立方厘米,球衬、球子的一个球磨周期磨耗 $\leq 0.1\%$,莫氏硬度 ≥ 9.5 。

7.一种如权利要求5所述的陶瓷喷墨打印用色釉混合型夜光墨水的制备方法,其特征在于,步骤4)中所使用的双行星式高速球磨机中球磨罐和球子的材质为氧化锆。

陶瓷喷墨打印用色釉混合型夜光墨水及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种陶瓷砖装饰技术,具体为一种陶瓷喷墨打印用墨水,更具体地,涉及一种陶瓷喷墨打印用色釉混合型夜光墨水及其制备方法。

背景技术

[0002] 喷墨打印技术是 20 世纪 70 年代末开发成功的一种非接触式的数字印刷技术。它将墨水通过打印头上的喷嘴喷射到各种介质表面上,实现了非接触、高速度、低噪音的单色或彩色的文字或图像印刷。21 世纪初,美国费罗公司开发出适合在陶瓷上进行喷墨打印的油性油墨,在我国相应的专利申请号为 00818261.2。以此开始了喷墨打印技术在建筑陶瓷生产领域的广泛应用。作为一种全新的陶瓷装饰理念,陶瓷装饰用彩色打印技术可以充分利用丰富的计算机资料,把数字技术引入到传统的建筑陶瓷产品中,使陶瓷装饰紧跟时代步伐,体现时尚特色,满足人们个性化的要求,把陶瓷装饰技术推向一个崭新阶段。

[0003] 喷墨打印技术与陶瓷砖生产的传统装饰手段相比具有如下优点:(1) 节能减排,产品摆脱了批量生产中需要制片、筛网、刻板等中间工序,缩短转产周期,大幅提高生产效率,也降低了转产过程中的损耗;(2) 打印过程完全由计算机控制,生产过程中可以进行复杂的图案装饰,而且图案的精度和可重复性提高,可以大大提高装饰过程的机械化程度和生产效率,也可以完成小批量甚至单件产品的定制;(3) 非接触式,可以在凹凸面上印刷,使得一些异形产品的装饰变得容易,极大丰富装饰效果。

[0004] 但是喷墨印花工艺属于一种表面装饰技术,即在瓷砖表面通过喷墨打印机打印形成预设图案,目前公开的墨水配方中的主要成分为着色剂/色料和溶剂,以及使着色剂/色料在溶剂中均匀分散的分散剂等添加剂。喷墨打印形成的印花层多不耐磨,即使是高温烧结后,在瓷砖表面的印花层也较容易磨损,因此多需要施一层透明保护釉来保护印花层。这使得喷墨印花系列陶瓷墙地砖的生产成本和生产周期都很高。

[0005] 长余辉发光材料俗称夜光粉,其电子结构中有不饱和能级,在光照条件下,吸收光子能量,使电子发生能级跃迁,而在较暗的环境中,电子吸收的能量会释放出来,产生荧光效果。目前,长余辉发光材料在陶瓷制品的应用中多为加入釉中,制成夜光釉。夜光釉可以作为指示标引作用,例如楼梯间的指示位,房间开关的指示位等,而且也能让制品呈现丰富的效果。但对于目前陶瓷喷墨打印用墨水不适合添加长余辉发光材料制成夜光墨水,而且使用长余辉发光材料制成的夜光釉透明度较低,也不适合作为喷墨印花层的保护层。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提出一种陶瓷喷墨打印用色釉混合型夜光墨水及其制备方法,使用本发明提供的陶瓷喷墨打印用色釉混合型夜光墨水生产陶瓷墙地砖产品时,喷墨印花后直接高温烧成即可,无需喷墨印花后再施透明保护釉后再高温烧成,墨水中的釉料成分在烧成时会熔融,使得墨水中的发色组分均匀的分散在其中,进而使得喷墨印花层特别耐磨,通过加入长余辉发光材料,在烧成时,长余辉发光材料熔融在釉料形成固溶体,获得具

有夜光效果的喷墨印花层。

[0007] 为达此目的,本发明采用以下技术方案:一种陶瓷喷墨打印用色釉混合型夜光墨水,其中包括的各种组分按质量百分比为:色料:28%~35%;釉粉:10%~15%;长余辉发光材料:2%~5%;碳酸镁:1%~5%;二甘醇:45%~55%;分散剂:1~3%;结合剂:0.5%~2%;表面活性剂:0.5%~2%。

[0008] 优选地,在上述喷墨打印用色釉混合型夜光墨水中,所述长余辉发光材料为如下的铝酸盐基长余辉发光材料: $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu, Dy}$; $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu, Nd}$; $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu, Dy}$ 中的一种或多种组合。

[0009] 优选地,在上述喷墨打印用色釉混合型夜光墨水中,所述长余辉发光材料为如下的硅酸盐基长余辉发光材料: $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu, Dy}$; $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu, Dy}$; $\text{MgSiO}_3:\text{Mn, Eu, Dy}$ 中的一种或多种组合。

[0010] 优选地,在上述喷墨打印用色釉混合型夜光墨水中,所述长余辉发光材料为如下的磷酸盐长余辉发光材料: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu, Gd}$; $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu, Gd}$; $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu, Gd}$ 中的一种或多种组合。

[0011] 为了使墨水可以适用于高温烧成,优选地,在上述一种陶瓷喷墨打印用色釉混合型夜光中所述的色料为镨黄、红棕、桔黄、钴蓝、尖晶石系黑色颜料中的一种或多种组合。

[0012] 为了使烧结后,使用本发明提供的墨水形成的印花层具有较好的质感,优选地,在上述一种陶瓷喷墨打印用色釉混合型夜光中所述的釉粉的化学组分质量百分比为:二氧化硅:45%~50%;氧化铝 18%~22%, 三氧化二铁: $\leq 0.2\%$;二氧化钛: $\leq 0.3\%$;氧化钙 8%~12%;氧化镁 4%~5%;氧化钾:1%~3%;氧化钠:3%~5%;氧化钡:2%~4%;氧化锌:1%~2%;氧化锆:1%~2%;烧失量: $\leq 1\%$;水: $\leq 0.5\%$ 。

[0013] 上述一种陶瓷喷墨打印用色釉混合型夜光墨水呈弱碱性;其PH介于7~8之间时对喷头的腐蚀性最小。

[0014] 当上述一种陶瓷喷墨打印用色釉混合型夜光墨水中固含量 $\geq 50\%$ 时,具有特别好的发色效果。

[0015] 本发明还提供一种上述一种陶瓷喷墨打印用色釉混合型夜光墨水的制备方法:其包括如下步骤:

[0016] 步骤1)色料、长余辉发光材料、釉粉的干料混合;按色料:长余辉发光材料:釉粉的质量比为 28~35:2~5:10~15 称取,然后倒入快速搅拌机中混合均匀。

[0017] 步骤2)气流粉碎;采用高速气流粉碎机对步骤1)混合均匀的色料、长余辉发光材料、釉粉混合料进行打粉,得到粒径达 $10\ \mu\text{m}$ ~ $50\ \mu\text{m}$ 的超细粉。

[0018] 步骤3)配料与一级球磨;按质量比为:40~55:1~5:45~60 称取步骤2)得到的超细粉、碳酸镁、二甘醇,然后倒入以氧化铝为球衬和球子的球磨机中球磨,球磨时间 12~24 小时,得到颗粒直径为 $1\ \mu\text{m}$ ~ $10\ \mu\text{m}$ 的混合浆料。

[0019] 步骤4)配料与二级球磨;按质量比为 86~120:1~3:0.5~2:0.5~2 的比例称取步骤3)得到的混合浆料、分散剂、结合剂、表面活性剂,倒入双行星式高速球磨机进行研磨,研磨时间 4~10 小时,得到墨水半成品。

[0020] 步骤5)恒温真空过滤;将步骤4)得到的墨水半成品在 $80\sim 100^\circ\text{C}$ 的恒温搅拌缸中,然后进行抽真空、高速振动、使用孔径 $\leq 10\ \mu\text{m}$ 滤网过滤,得到墨水成品。

[0021] 优选地,在上述一种陶瓷喷墨打印用色釉混合型夜光的制备方法中,步骤1)中所述的色料为经700~850℃温度下煅烧、颗粒度达325目标分析筛筛余 $\leq 0.05\%$ 、水份 $\leq 0.5\%$ 的粉状镉黄、红棕、桔黄、钴蓝、尖晶石系黑色颜料中的一种或多种组合。

[0022] 优选地,在上述一种陶瓷喷墨打印用色釉混合型夜光的制备方法中,步骤1)中所述的釉料为选用化学组分质量比为二氧化硅45~50:氧化铝18~22:三氧化二铁0~0.2:二氧化钛0~0.3:氧化钙8~12:氧化镁4~5:氧化钾1~3:氧化钠3~5:氧化钡2~4:氧化锌1~2:氧化锆1~2的原料经700~850℃煅烧,煅烧时间1~3小时,得到烧失量 $\leq 1\%$ 、水份 $\leq 0.5\%$ 的熟料。

[0023] 为了避免引入杂质,获得较好的研磨效果,以稳定墨水质量,在一种陶瓷喷墨打印用色釉混合型夜光的制备方法中,步骤3)中所使用的球磨机性能要求如下:球子采用等静压成型工艺、直径10~35mm;球衬、球子的化学成份质量百分比为:三氧化二铝 $\geq 95\%$,二氧化硅2%~5%,三氧化二铁 $\leq 0.1\%$,球衬、球子的体密度 ≥ 3.7 克/立方厘米,球衬、球子的一个球磨周期磨耗 $\leq 0.1\%$,莫氏硬度 ≥ 9.5 。

[0024] 为了避免引入杂质,获得较好的研磨效果,以稳定墨水质量,在一种陶瓷喷墨打印用色釉混合型夜光的制备方法中,步骤4)中所使用的双行星式高速球磨机中球磨罐和球子的材质为氧化锆。

[0025] 同现有技术相比本发明提供的方案具有如下优势:

[0026] 1、墨水加工工艺简单,实用性强,经喷墨机喷墨打印后,不需要在印花层上再施以一层墨水保护釉。通过窑炉烧成,色釉混合型墨水烧结后,自身可形成一层紧密的耐磨的印花层,这大大简化了喷墨打印装饰的生产工艺,并降低生产成本、提高生产效率。

[0027] 2、使用此种墨水在陶瓷砖坯上喷墨打印后形成的喷墨印花层具有夜光效果,可以适用于指示、标记之用,更为安全,也能替代楼梯指示灯,可节约能源,而且还能呈现更为丰富的展示效果。

[0028] 3、色釉混合型墨水配方中引入碳酸镁,起到增强墨水的悬浮稳定性、抗结块性作用外,因其呈碱性,在加工过程中,与墨水中的酸性色料发生酸碱中和反应,并使墨水呈弱碱性,较现有技术做出的酸性墨水相比,更利于喷墨机打印头的保护(酸性会腐蚀昂贵的打印喷头),延长喷头的使用寿命,节约成本。

[0029] 4、色釉混合型墨水固体含量高,颗粒度较小,发色效果优于现有墨水。

[0030] 5、色釉混合型墨水采用的溶剂为二甘醇(沸点为245℃),不存在溶剂挥发的问题,对人类和环境较为安全。

具体实施方式

[0031] 下面通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。

[0032] 实施例1-10

[0033] 实施例1-10所提供的陶瓷喷墨打印用色釉混合型夜光的组分配方如下表1。

[0034] 表1

[0035]

序号	色料 (wt%)	长余辉发 光材料 (wt%)	釉粉 (wt%)	碳酸镁 (wt%)	二甘醇 (wt%)	分散剂 (wt%)	结合剂 (wt%)	表面活性 剂 (wt%)
1	28	2	15	1	47	3	2	2
2	32	3	12	2	47	2	1	1
3	29	4	10	5	45	3	2	2
4	28	2	10	3	55	1	0.5	0.5
5	35	5	15	5	45	2	1	2
6	28	2	15	1	47	3	2	2
7	32	3	12	2	47	2	1	1
8	29	4	10	5	45	3	2	2
9	28	2	10	3	55	1	0.5	0.5
10	35	5	15	5	45	2	1	2

[0036] 实施例 1 中选用的色料为镨黄,长余辉发光材料选择为铝酸盐基长余辉发光材料 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu, Dy}$ (绿色荧光),所制备的墨水呈色为黄色,在环境由明转暗后,荧光持续时间 ≥ 4 小时。在此实施例中釉粉的化学组分质量百分比为:二氧化硅:45%~50%;氧化铝 18%~22%,三氧化二铁: $\leq 0.2\%$;二氧化钛: $\leq 0.3\%$;氧化钙 8%~12%;氧化镁 4%~5%;氧化钾:1%~3%;氧化钠:3%~5%;氧化钡:2%~4%;氧化锌:1%~2%;氧化锆:1%~2%;烧失量: $\leq 1\%$;水: $\leq 0.5\%$ 。通过以上化学组分质量百分比,本领域技术人员通过赛格尔式及陶瓷生产常用矿物或熔块类原料的化学分析结果来计算配方用量,因此这里仅给出了釉粉的化学组分要求,对于不同产地的原料或不同化学组分的熔块,本领域技术人员可以灵活搭配选择。这里所给出一个具体的釉粉配料配方:钠长石 35%,钾长石 7%,氧化铝 6%,石灰石 10,高岭土 10,烧滑石 10%,碳酸钡 5%,硅灰石 7%,透明熔块 5%,硅酸锆 5%。但需要说明,以上配方不构成对本发明的任何限制。

[0037] 本实施例 1 的墨水制备工艺如下:

[0038] 本发明还提供一种上述一种陶瓷喷墨打印用色釉混合型夜光的制备方法:其包括如下步骤:

[0039] 步骤 1) 色料、长余辉发光材料 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu, Dy}$ (绿色荧光) 和釉粉的干料混合;按色料:长余辉发光材料 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu, Dy}$ (绿色荧光):釉粉的质量比为 28:2:15 称取,然后倒入快速搅拌机中混合均匀。

[0040] 步骤 2) 气流粉碎;采用高速气流粉碎机对步骤 1) 混合均匀的色料、长余辉发光材料、釉粉混合料进行打粉,得到粒径达 $10\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ 的超细粉。

[0041] 这里说明一下气流粉碎的工作原理:气流粉碎机与旋风分离器、除尘器、引风机组成一整套粉碎系统。压缩空气经过滤干燥后,通过拉瓦尔喷嘴高速喷射入粉碎腔,在多股高压气流的交汇点处物料被反复碰撞、磨擦、剪切而粉碎,粉碎后的物料在风机抽力作用下随上升气流运动至分级区,在高速旋转的分级涡轮产生的强大离心力作用下,使粗细物料分离,符合粒度要求的细颗粒通过分级轮进入旋风分离器和除尘器收集,粗颗粒下降至粉碎区继续粉碎。以上气流粉碎设备为公知设备,可以在市面购买获得。

[0042] 步骤 3) 配料与一级球磨;按质量比为:45:1:47 称取步骤 2) 得到的超细粉、碳酸镁、二甘醇,然后倒入以氧化铝为球衬和球子的球磨机中球磨,球磨时间 12~24 小时,得到颗粒直径为 $1\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ 的混合浆料。

[0043] 为了避免引入杂质,获得较好的研磨效果,以稳定墨水质量,在本实施例中,步骤3)中所使用的球磨机性能要求如下:球子采用等静压成型工艺、直径10~35mm;球衬、球子的化学成份质量百分比为:三氧化二铝 $\geq 95\%$,二氧化硅2%~5%,三氧化二铁 $\leq 0.1\%$,球衬、球子的体密度 ≥ 3.7 克/立方厘米,球衬、球子的一个球磨周期磨耗 $\leq 0.1\%$,莫氏硬度 ≥ 9.5 。

[0044] 步骤4)配料与二级球磨;按质量比为93:3:2:2的比例称取步骤3)得到的混合浆料、分散剂、结合剂、表面活性剂,倒入双行星式高速球磨机进行研磨,研磨时间4~10小时,得到墨水半成品。

[0045] 分散剂主要是一些水溶性和油溶性高分子类、苯甲酸及其衍生物、聚丙烯酸及其共聚物等。

[0046] 结合剂是保障打印的陶瓷坯体或色料具有一定的强度,便于生产操作,稳定墨水的流动性,通常树脂能起到结合剂和分散剂的双重作用。树脂分为天然树脂与聚合型的合成树脂,配方中的结合剂采用聚合型树脂如:聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯以及聚苯乙烯中一种。

[0047] 表面活性剂是控制墨水工厂的表面张力在适合的范围内。如羧酸、磺酸、硫酸、氨基或胺基及其盐。

[0048] 双行星式球磨机的工作原理是:在一(公转)的大转盘上安装有在(自转)的两个大行星轴,作单行星式运转。同时又在两个大行星轴上安装有两个小转盘在(公转)两个小转盘上安装有四个球磨罐保护座(放球磨罐用)在(自转),作双行星式运转。球磨罐在这种高速运转的情况下,球磨罐内的研磨球在惯性力的作用下对物料形成了很大高频冲击力、直线碰撞力、磨擦力、对物料进行快速细磨,混合与分散样品。其为公知设备,可以通过市面上购买获得。

[0049] 为了避免引入杂质,获得较好的研磨效果,以稳定墨水质量,在本实施例1中,步骤4)中所使用的双行星式高速球磨机中球磨罐和球子的材质为氧化锆。

[0050] 步骤5)恒温真空过滤;将步骤4)得到的墨水半成品在80~100℃的恒温搅拌缸中,然后进行抽真空、高速振动、使用孔径 $\leq 10\mu\text{m}$ 滤网过滤,得到墨水成品。

[0051] 当然,为了使用方便,在本实施例1中,待步骤5)恒温真空过滤后的墨水冷却至室温后再进行装瓶包装,即可输送至陶瓷喷墨打印生产线上使用。

[0052] 实施例2

[0053] 配方参见表1中所给出的各组分质量比。在本实施例中,所使用的色料为钴蓝和尖晶石系黑色颜料按质量比为1:2混匀制得,两者比例在实际使用中可以根据需要调配的墨水颜色进行搭配用量,而且在必要时也可加入其它颜料,例如:镉黄、红棕、桔黄等。长余辉发光材料选择为铝酸盐基长余辉发光材料“ $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu, Nd}$ ”(蓝色荧光)和“ $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu, Dy}$ ”(蓝色荧光)按质量比为1:3混匀制得。

[0054] 在本实施例中,制备方法与实施例1基本相同,所不同的是,本实施例中使用的色料的原料预先进行煅烧加工后再使用。具体为:将钴蓝和尖晶石系黑色颜料在700~850℃温度下煅烧,并达到颗粒度达325目标分析筛筛余 $\leq 0.05\%$ 、水份 $\leq 0.5\%$ 后才能作为色料的原料。

[0055] 如此制备的墨水发色较实施例1的工艺更为稳定。因为制备色料的原料经煅烧

后,其中的杂质含量较少,而且矿物组成也更为均一。

[0056] 使用此墨水喷墨打印形成的喷墨印花层在环境由明转暗后会呈现蓝色荧光,荧光持续时间 ≥ 2 小时。

[0057] 实施例 3

[0058] 在本实施例中,色料为红棕和桔黄按质量为 1:3 混合均匀制得,而且色料原料也经过如实施例 2 的煅烧处理。长余辉发光材料选择为硅酸盐基长余辉发光材料“ $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu, Dy}$ ”(蓝色荧光)。

[0059] 在本实施例中,制备釉粉的原料也需要进行煅烧后使用。具体为将制备釉粉的原料在高温硅碳棒电炉里煅烧,煅烧温度 $700 \sim 850^\circ\text{C}$,煅烧时间 $1 \sim 3$ 小时。这样就能得到烧失量 $\leq 1\%$ 、水份 $\leq 0.5\%$ 的熟料。使用煅烧后的熟料作为釉粉原料可以稳定墨水性能,这是因为不煅烧的矿物原料其中具有较多的有机物,烧失量较高,使用烧失量较高的原料作为釉粉原料会使得墨水形成的印花层在烧成后可能有较多针孔缺陷,造成印花层毛糙,影响外观质量。

[0060] 实施例 4 和实施例 5 的制备工艺与实施例 3 基本相同,不同之处在于所制备色料的原料分别为红棕和桔黄,所使用的长余辉发光材料分别为“ $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu, Dy}$ ”(绿色荧光)和“ $\text{MgSiO}_3:\text{Mn, Eu, Dy}$ ”(红色荧光)。

[0061] 实施例 4 所制备的墨水喷墨打印形成的喷墨印花层在环境由明转暗后会呈现蓝色荧光,荧光持续时间 ≥ 2 小时。

[0062] 实施例 5 所制备的墨水喷墨打印形成的喷墨印花层在环境由明转暗后会呈现蓝色荧光,荧光持续时间仅为 1 小时左右。

[0063] 实施例 6 与实施例 1 基本相同,所不同之处在于,所选用的长余辉发光材料为磷酸盐长余辉发光材料 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}$ (绿色荧光),此种发光材料余辉时间更长,而且更为稳定。

[0064] 实施例 7 与实施例 2 基本相同,所不同之处在于,所选用的长余辉发光材料为磷酸盐长余辉发光材料“ $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}$ ”和“ $\text{Gd};\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu, Gd}$ ”按照质量比为 1:1 混合后使用。

[0065] 实施例 8 与实施例 3 基本相同,所不同之处在于长余辉发光材料的选择,在本实施例中长余辉发光材料选择为铝酸盐基长余辉发光材料“ $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu, Dy}$ ”、“ $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu, Nd}$ ”、“ $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu, Dy}$ ”按照质量比为 1:1:1 混合使用。也能有相应效果,不过印花层质感较差。

[0066] 实施例 9 与实施例 10 与实施例与实施例 4 和实施例 5 基本相同,所不同之处在于于长余辉发光材料的选择。实施例 9 中选择为硅酸盐基长余辉发光材料“ $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu, Dy}$ ”、“ $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu, Dy}$ ”、“ $\text{MgSiO}_3:\text{Mn, Eu, Dy}$ ”三者按质量比为 1:1:1 混合使用;实施例 10 为磷酸盐长余辉发光材料“ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu, Gd}$ ”、“ $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu, Gd}$ ”、“ $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu, Gd}$ ”按质量比为 1:2:1 混合使用。

[0067] 另外需要说明,长余辉发光材料不限于以上提到的铝酸盐基、磷酸盐基、硅酸盐基,其它的长余辉发光材料也适用,例如: $\text{Cd}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16}:\text{Mn}$; $\text{MgSnO}_4:\text{Mn}$; $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:\text{Cr}$ 等;而且以上实施例中给出的多种长余辉发光材料的比例也是示例性的,本领域技术人员可以根据实际需要选择长余辉发光材料的种类、多种的搭配比例,而且也不限于相同盐基的混合。

[0068] 测定实施例 1-10 墨水的 PH 值,介于 $7 \sim 8$ 之间,呈弱碱性;而且墨水中不溶物粒径 $\leq 10 \mu\text{m}$,所以表面没有大的棱角,具有优良的稳定性和流变性,不会磨损、堵塞和腐蚀喷

头,延长喷头的使用寿命,节约成本。

[0069] 以上结合具体实施例描述了本发明的技术原理。这些描述只是为了解释本发明的原理,而不能以任何方式解释为对本发明保护范围的限制。基于此处的解释,本领域的技术人员不需要付出创造性的劳动即可联想到本发明的其它具体实施方式,这些方式都将落入本发明的保护范围之内。