



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 105273501 B

(45) 授权公告日 2020.12.25

(21) 申请号 201510369489.4	C09D 11/328 (2014.01)
(22) 申请日 2015.06.26	C09D 11/14 (2006.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号	C09D 11/102 (2014.01)
申请公布号 CN 105273501 A	C09D 11/103 (2014.01)
(43) 申请公布日 2016.01.27	C09D 11/03 (2014.01)
(30) 优先权数据	C09D 11/52 (2014.01)
1455990 2014.06.26 FR	
(73) 专利权人 马肯依玛士控股公司	(56) 对比文件
地址 法国瓦朗斯堡	CN 104231746 A, 2014.12.24
(72) 发明人 米卡勒·因苏莱尔	CN 101541893 A, 2009.09.23
格雷戈里·吉约-帕特里克	CN 101541893 A, 2009.09.23
(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司	CN 1788057 A, 2006.06.14
11332	CN 103827233 A, 2014.05.28
代理人 巩克栋 杨生平	US 2005113481 A1, 2005.05.26
(51) Int. Cl.	WO 2012120088 A2, 2012.09.13
C09D 11/38 (2014.01)	US 2013044168 A1, 2013.02.21
C09D 11/30 (2014.01)	CN 1629228 A, 2005.06.22
	CN 103403105 A, 2013.11.20
	审查员 郭志强
	权利要求书4页 说明书11页

(54) 发明名称 合物中的使用。

用于通过连续偏转的喷墨技术喷墨印刷特别是用于安全标记的油墨组合物

(57) 摘要

一种用于通过连续偏转的喷墨技术印刷的油墨组合物,其在室温下是液体,包含:a)溶剂,其包含一种或多种有机溶剂化合物和任选地水,优选由它们组成;b)粘合剂,其包含至少一种粘合树脂;c)至少一种所述粘合树脂的增塑剂;d)至少一种属于蒽醌染料家族的染料;e)任选地,至少一种或多种不属于蒽醌染料家族的其他染料和/或颜料。一种使用所述油墨组合物标记基底、支撑物或物体的方法。提供有通过所述油墨组合物的干燥和/或吸附而得到的标记的基底、支撑物或物体。含至少一种粘合树脂的粘合剂、所述粘合树脂的至少一种增塑剂和至少一种属于蒽醌染料家族的染料的组合在室温下为液体的用于通过连续偏转的喷墨技术印刷的油墨组

CN 105273501 B

1. 一种用于通过连续偏转的喷墨技术印刷的油墨组合物,其在室温下是液体,包含:
 - a) 溶剂,其包含一种或多种有机溶剂化合物和任选地水;
 - b) 粘合剂,其包含至少一种粘合树脂;
 - c) 至少一种所述粘合树脂的增塑剂;
 - d) 至少一种属于蒽醌染料家族的染料;
 - e) 至少一种或多种不属于蒽醌染料家族的其他染料和/或颜料,其中所述油墨组合物包含属于蒽醌染料家族的染料,其是第一颜色,和不属于蒽醌染料家族的其他染料和/或颜料,其是不同于第一颜色的第二颜色;
其中所述粘合剂由纤维素树脂组成。
2. 根据权利要求1所述的油墨组合物,其中所述溶剂由一种或多种有机溶剂化合物和任选地水组成。
3. 根据权利要求1所述的油墨组合物,其中所述第一颜色是蓝色,并且所述第二颜色是黑色。
4. 根据权利要求1所述的油墨组合物,其中所述属于蒽醌染料家族的染料是溶剂蓝104染料,且所述其他染料是溶剂黑3染料。
5. 根据权利要求1所述的油墨组合物,其中所述粘合剂由乙酰丁酸纤维素树脂组成。
6. 根据权利要求1所述的油墨组合物,其中所述粘合剂占所述油墨组合物的总重量的0.1wt%至50wt%。
7. 根据权利要求6所述的油墨组合物,其中所述粘合剂占所述油墨组合物的总重量的1wt%至45wt%。
8. 根据权利要求6所述的油墨组合物,其中所述粘合剂占所述油墨组合物的总重量的5wt%至30wt%。
9. 根据权利要求6所述的油墨组合物,其中所述粘合剂占所述油墨组合物的总重量的10wt%至20wt%。
10. 根据权利要求1所述的油墨组合物,其中所述增塑剂选自热塑性聚氨酯,邻苯二甲酸酯,己二酸酯,酯类,甘油,乳酸,油酸,聚丙二醇,脂肪酸的甘油三脂,乙酰丙酸,氨基甲酸酯或氨基甲酸树脂,及其混合物。
11. 根据权利要求10所述的油墨组合物,其中所述酯类是柠檬酸酯。
12. 根据权利要求11所述的油墨组合物,其中所述柠檬酸酯是三烷基柠檬酸酯。
13. 根据权利要求10所述的油墨组合物,其中所述增塑剂选自柠檬酸三丁酯和磷酸烷基酯。
14. 根据权利要求10所述的油墨组合物,其中所述增塑剂选自热塑性聚氨酯,酯类,氨基甲酸酯及其混合物。
15. 根据权利要求1所述的油墨组合物,其中所述增塑剂占所述油墨组合物总重量的至少0.05wt%的量。
16. 根据权利要求15所述的油墨组合物,其中所述增塑剂占所述油墨组合物总重量的0.1wt%至20wt%的量。
17. 根据权利要求1所述的油墨组合物,其中所述属于蒽醌染料家族的染料选自C.I.溶剂蓝36,C.I.溶剂蓝45,C.I.溶剂蓝104,以及它们的混合物。

18. 根据权利要求17所述的油墨组合物,其中所述属于蒽醌家族的染料是C.I.溶剂蓝104。

19. 根据权利要求1所述的油墨组合物,其包含0.01wt%至5wt%的所述至少一种属于蒽醌家族的染料。

20. 根据权利要求19所述的油墨组合物,其包含0.01wt%至2wt%的所述至少一种属于蒽醌家族的染料。

21. 根据权利要求1所述的油墨组合物,其中所述其他染料和/或颜料选自已知名称为“C.I.溶剂染料”和“C.I.颜料”的染料和颜料,颜料蓝60、颜料蓝15、颜料黑7或颜料白6的分散体,荧光染料,和光亮剂。

22. 根据权利要求21所述的油墨组合物,其中所述已知名称为“C.I.溶剂染料”和“C.I.颜料”的染料和颜料选自C.I.溶剂黑3,C.I.溶剂黑29,C.I.溶剂黑27,C.I.溶剂黑7,C.I.溶剂黑28,C.I.溶剂黑35,C.I.溶剂蓝45,C.I.溶剂蓝70和C.I.溶剂红124。

23. 根据权利要求1所述的油墨组合物,其中包含属于蒽醌染料家族的染料的染料和/或颜料的总量为所述油墨组合物总重量的0.05wt%-25wt%。

24. 根据权利要求23所述的油墨组合物,其中包含属于蒽醌染料家族的染料的染料和/或颜料的总量为所述油墨组合物总重量的1wt%-20wt%。

25. 根据权利要求23所述的油墨组合物,其中包含属于蒽醌染料家族的染料的染料和/或颜料的总量为所述油墨组合物总重量的3wt%-10wt%。

26. 根据权利要求1所述的油墨组合物,其包含基于所述油墨组合物的总重量的小于10wt%的水。

27. 根据权利要求26所述的油墨组合物,其包含基于所述油墨组合物的总重量的小于5wt%的水。

28. 根据权利要求26所述的油墨组合物,其包含基于所述油墨组合物的总重量的小于1wt%的水。

29. 根据权利要求26所述的油墨组合物,其包含基于所述油墨组合物的总重量的0wt%的水。

30. 根据权利要求1所述的油墨组合物,其中所述溶剂占所述油墨组合物总重量的至少20wt%。

31. 根据权利要求30所述的油墨组合物,其中所述溶剂占所述油墨组合物总重量的30wt%-90wt%。

32. 根据权利要求30所述的油墨组合物,其中所述溶剂占所述油墨组合物总重量的60wt%-80wt%。

33. 根据权利要求1所述的油墨组合物,其中所述有机溶剂化合物包含基于所述溶剂的总重量的多数重量比例的一种或多种挥发性有机溶剂化合物,和基于所述溶剂总重量的少数重量比例的一种或多种非挥发性有机溶剂化合物。

34. 根据权利要求33所述的油墨组合物,其中所述溶剂由一种或多种挥发性有机溶剂化合物组成。

35. 根据权利要求1所述的油墨组合物,其中所述溶剂基于所述溶剂的总重量包含多数重量量的一种或多种选自具有3-10个碳原子的酮的溶剂化合物。

36. 根据权利要求35所述的油墨组合物,其中所述溶剂由一种或多种选自具有3-10个碳原子的酮的溶剂化合物组成。

37. 根据权利要求35或36所述的油墨组合物,其中具有3-10个碳原子的酮选自丙酮、丁酮、戊酮-2、甲基-3丁酮-2和甲基-4戊酮-2。

38. 根据权利要求35所述的油墨组合物,其除了酮类外进一步包含一种或多种基于所述溶剂总重量的少数总重量的其他溶剂化合物。

39. 根据权利要求38所述的油墨组合物,其除了酮类外进一步包含一种或多种基于所述溶剂总重量的0.1wt%-20wt%的量的其他溶剂化合物。

40. 根据权利要求38所述的油墨组合物,其除了酮类外进一步包含一种或多种基于所述溶剂总重量的5wt%-15wt%的量的其他溶剂化合物。

41. 根据权利要求1所述的油墨组合物,其在20℃下具有高于或等于300 μ S/cm的电导率。

42. 根据权利要求41所述的油墨组合物,其在20℃下具有高于或等于500 μ S/cm的电导率。

43. 根据权利要求1所述的油墨组合物,其进一步包含至少一种导电性盐。

44. 根据权利要求43所述的油墨组合物,其中所述至少一种导电性盐选自不溶于水的导电性盐。

45. 根据权利要求43所述的油墨组合物,其中所述导电性盐以所述油墨组合物总重量的至少0.05wt%的量存在。

46. 根据权利要求45所述的油墨组合物,其中所述导电性盐以所述油墨组合物总重量的0.1wt%-20wt%的量存在。

47. 根据权利要求45所述的油墨组合物,其中所述导电性盐以所述油墨组合物总重量的0.1wt%-10wt%的量存在。

48. 根据权利要求45所述的油墨组合物,其中所述导电性盐以所述油墨组合物总重量的0.1wt%-5wt%的量存在。

49. 根据权利要求1所述的油墨组合物,其进一步包含一种或多种选自防沫剂;化学稳定剂;紫外稳定剂;表面活性剂;抑制由盐引起的腐蚀的试剂;杀细菌剂,杀真菌剂和灭微生物剂;和pH-调节缓冲剂的添加剂。

50. 一种通过偏转的连续喷墨技术在基底、支撑物或物体的表面上通过投射而标记基底、支撑物或物体的方法,其中投射的油墨组合物是根据权利要求1-49任一项所述的油墨组合物。

51. 根据权利要求50所述的方法,其中,在投射所述油墨组合物之前,所述基底、支撑物或物体的表面不经受除简单清洁外的任何表面处理。

52. 提供有通过根据权利要求1-49任一项所述的油墨组合物在基底、支撑物或物体上的干燥和/或吸附而得到的标记的基底、支撑物或物体。

53. 根据权利要求52所述的基底、支撑物或物体,其是由如下材料制得:金属;玻璃;陶瓷;含纤维素的材料;有机聚合物;织物;或任何其他无孔的或多孔的物质;或多种上述材料的复合物。

54. 根据权利要求53所述的基底、支撑物或物体,其中所述金属选自铝和不锈钢。

55. 根据权利要求53所述的基底、支撑物或物体,其中所述含纤维素的材料选自纸,任选地被涂覆的或光滑的纸,硬纸板或木材。

56. 根据权利要求53所述的基底、支撑物或物体,其中所述有机聚合物是热塑性聚合物。

57. 根据权利要求56所述的基底、支撑物或物体,其中所述热塑性聚合物选自PVC, PET, 聚乙烯(PE), 聚丙烯(PP)和聚甲基丙烯酸甲酯PMMA。

58. 根据权利要求53所述的基底、支撑物或物体,其是包装或容器或塞子。

59. 根据权利要求58所述的基底、支撑物或物体,其是瓶子。

60. 根据权利要求58所述的基底、支撑物或物体,其由聚烯烃制得。

61. 根据权利要求60所述的基底、支撑物或物体,其中所述聚烯烃是聚乙烯或聚丙烯。

62. 含至少一种粘合树脂的粘合剂、所述粘合树脂的至少一种增塑剂和至少一种属于蒽醌染料家族的染料组合在室温下为液体的用于通过偏转的连续喷墨技术印刷的根据权利要求1至49中任一项所述的油墨组合物中的使用,用于引起所述至少一种属于蒽醌染料家族的染料迁移至支撑物上,在该支撑物的表面上应用有所述油墨组合物。

63. 含至少一种粘合树脂的粘合剂、所述粘合树脂的至少一种增塑剂和至少一种属于蒽醌染料家族的染料组合在室温下为液体的用于通过偏转的连续喷墨技术印刷的根据权利要求1至49中任一项所述的油墨组合物中的使用,用于制备耐通过使用溶剂溶解清除的标记。

64. 根据权利要求63所述的使用,其中所述溶剂是有机溶剂。

用于通过连续偏转的喷墨技术喷墨印刷特别是用于安全标记的油墨组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种油墨组合物,其性质特别适用于用液体喷射标记或印刷,且最特别地适用于通过偏离的、偏转的连续喷墨的标记。

[0002] 根据本发明的油墨组合物可用于标记各种类型的基底、支撑物和物体。

[0003] 根据本发明的油墨组合物特别适用于标记有机聚合物,特别地是热塑性聚合物(“塑料材料”),例如聚烯烃类例如聚乙烯(PE)类或聚丙烯(PP)类,或进一步的聚(对苯二甲酸乙二醇酯)(PET)的基底、支撑物和物体。根据本发明的油墨组合物特别适用于标记有机聚合物,特别是聚烯烃类,例如聚乙烯或聚丙烯的瓶子、烧瓶或塞子。

[0004] 根据本发明的油墨组合物使得可能得到可被描述为安全标记的标记,即永久保留甚至在通过用溶剂溶解尝试清除这些标记后,例如为了不正当目的,仍保留的标记。也就是说,根据本发明的油墨组合物使得可能得到不可清除的标记。

背景技术

[0005] 喷墨印刷是众所周知的技术,它允许高速下各种物体的印刷、标记或装饰,且在在这些物体和印刷装置间无接触,具有可任意改变的信息,例如条形码、保质期等,即使在非平面的支撑物上。

[0006] 喷墨印刷技术分为两个主要类型,即:被称为“按需喷墨”的技术(或DOD),和被称为“连续喷墨”的技术(CIJ)。

[0007] 我们对后者的技术,更具体地为连续偏离的、偏转的喷墨技术,尤其感兴趣。

[0008] 由偏离的连续喷射进行的投射由在压力下将油墨发送至含压电晶体的腔内,所述油墨以喷射的形式通过孔(喷嘴)从所述腔内逃离组成。

[0009] 所述压电晶体,以确定的频率振动,导致喷墨中的压力扰动,所述喷墨震荡并逐渐分解为球形滴状物或液滴。如果油墨是导电的,沿着被打破的喷射的路径放置的电极使得可能给予这些滴状物静电电荷。由此带电的滴状物在电场中偏转,并允许印刷。未带电的且因此不偏转的滴状物在槽中被回收,其中油墨被吸收,并然后回收至油墨回路。

[0010] 通过喷射进行的该类型油墨投射保证了以大的运行速度在不一定是平面的物体上无接触标记,具有任意改变信息的可能性。

[0011] 该技术特别适用于在生产线上工业产品的标记和识别(保质期、序列号、批号、条形码等)。

[0012] 通过偏离的连续喷射技术能够被投射、印刷的油墨组合物必须满足该技术的固有的一定数量的标准,涉及,尤其是粘度、导电率、在用于清洁的溶剂中的溶解度、成分的相容性、被标记的支撑物的适当的润湿性。

[0013] 用于由偏离的连续喷射技术印刷的油墨组合物必须满足的特别的和重要的标准一方面源自当各信息中印刷符号数目少时油墨消耗低的事实,另一方面源自喷射是连续的且油墨在被投射前被再循环多次的事实。因此,当吸收未偏转的滴状物时,油墨与环境空气

接触,且它可被导致吸收环境水分或与空气中的氧气反应,且它因此被改性。

[0014] 尽管在该情况,在储存和当在印刷机中循环时,油墨必须保持它的基本性质。

[0015] 最后,这些油墨必须快速干燥,能够通过喷嘴而不阻塞喷嘴,具有极好的喷射方向稳定性,且也允许印刷头易于清洁。

[0016] 组成用于偏离的连续喷射型喷墨的现有油墨的成分是有机和矿物产品;这些是着色材料,例如着色剂或颜料,树脂或粘合剂,在或多或少挥发性的溶剂中,或水中,任选地具有导电性盐以及各种添加剂。

[0017] 任选的导电性盐给予油墨静电偏离所需的导电性。在这一点上可参考文件US-A-4,465,800。

[0018] 添加剂包括使颜料分散的分散剂,改变油墨润湿或穿透能力的表面活性剂(US-A-5,395,431),尤其是改变或调节静态或动态表面张力的那些,例如来自 3M[®] 的Fluorad FC 430,抑制由赋予上述导电性的盐类引起的腐蚀的试剂(参见文件EP-A-0 510 752、US-A-5,102,458),或其他保护油墨抗细菌或其他微生物增殖的添加剂:这些是灭微生物剂、杀细菌剂、杀真菌剂和其他试剂,特别有用于含水、pH-调节缓冲剂(参见EP-A-0 735 120)、防沫剂的油墨中。

[0019] 这些着色材料根据它们是否分别溶于或不溶于所使用的溶剂中称为《着色剂或颜料》。

[0020] 天然不溶的颜料,因此是分散的且可能是或可能不是不透明的。它们给予油墨它的颜色、它的不透明性或特别的光学性质,例如荧光性(参见专利或专利申请US-A-4,153,593、US-A-4,756,758、US-A-4,880,465、EP-A-0 289 141、US-A-5,395,432、GB-A-2,298,713)。在某些情况下,所述着色剂自身也给予油墨充足的导电性以使不需要添加导电性盐。已知名称为C.I. 溶剂黑27、29、35和45的着色剂符合该情况。

[0021] 粘合剂或树脂在多数情况下通常是固体或聚合物,且它们的选择取决于它们在选定溶剂中的溶解度和它们与着色剂和其他添加剂的相容性,但也且尤其取决于一旦干燥它们赋予所述油墨膜的性能(参见专利或专利申请US-A-4,834,799、GB-A-2,286,402、US-A-5,594,044、US-A-5,316,575、WO-A-96/23844、WO-A-95/29287)。

[0022] 它们的主要功能是赋予油墨在最大量的支撑物上,或特定的支撑物例如无孔支撑物上的粘附性。它们也可能赋予油墨充足的粘度用于形成来自喷射的滴状物,且它们赋予油墨,更确切地说所得到的标记,必不可少的它的耐物理和/或化学侵害的性能,特别是耐摩擦、耐胶带(« Scotch »[®])剥离性或耐其他普通溶剂例如乙醇的性能。

[0023] 这些油墨的溶剂最常见由含如下物质的混合物组成:一方面,多数量的挥发性且不是很粘性的溶剂,以允许标记非常快的干燥和调整粘度至所需的值,例如2-10mPa.s,和,另一方面,更少量的干燥更缓慢的较大粘性且较小挥发性的溶剂,以在当印刷设备停止阶段过程中避免油墨在喷嘴中干燥(参见,专利或专利申请US-A-4,155,767、WO-A-9214 794、WO-A-9214 795和US-A-4,260,531)。

[0024] 最经常使用的挥发性溶剂是低分子量的醇类、酮类或酯类,如在专利US-A-4,567,213和US-A-5,637,139中所示。在这些溶剂中,可提及的基本由甲醇、乙醇、1-丙醇和2-丙醇、丙酮、甲基乙基酮(“MEK”)、甲基异丁基酮、乙酸乙酯和四氢呋喃组成。

[0025] 特别具有延缓干燥功能的较小挥发性的溶剂是最普通的酮类,例如环己酮,乙二醇醚,其在文件US-A-4,024,096和US-A-4,567,213中提到,醚类和缩醛类,例如呋喃或二氧六环,其在文件US-A-4,155,767中提到,二甲基甲酰胺或二甲亚砜(US-A-4,155,895),内酯(EP-A-0 034 881),N-甲基吡咯烷酮(EP-A-0 735 120),二醇类(WO-A-96 23844),和甚至脂肪烃(US-A-4166044)或进一步的水,单独或与其他上述溶剂组合,在这一点上,可参考文件US-A-4,153,593、GB-A-2,277,094和FR-A-2 460 982。

[0026] 通常,用于由偏离的连续喷射投射的油墨的主要或多数溶剂必须满足一定数量的标准,特别地:

[0027] -它们的挥发性应是充足的,以使油墨在被标记的支撑物上的快速干燥但不过度快,以使其在印刷机中不过快挥发,特别地在印刷机停止期间;

[0028] -它们对于油墨的粘合剂、着色剂或颜料分散体,和对于将被印刷的支撑物的溶解能力,应当允许干燥油墨被赋予良好的粘附性;

[0029] -它们对于人类健康的影响,即它们的毒性、有毒性、刺激性和可燃性,应当减少;

[0030] -它们应该使可选地旨在被摄取的油墨保持无菌;

[0031] -最后,它们应该具有保持赋予油墨导电性的离子种类例如盐类溶解和离解的能力。

[0032] 此外,产品如食品、药物和医用品的可追溯性需要多种、特定的和可变的信息应印刷在这些产品和/或这些产品的包装上。

[0033] 应该保证产品的起源和可追溯性的产品的特定情况造成特别难以解决的问题。的确,标记必须为永久的,且尤其应当耐任何种类的液体以便不被清除。

[0034] 特别地,保存期应当不能够被清除,例如通过用溶剂喷涂,以不被不法分子更改用于不正当目。

[0035] 偏离的连续喷墨技术,是使用CO₂激光标记,其是用于在高速下尤其在弯曲表面上标记可变信息的最适当的技术。

[0036] 对于这样的应用,用于使用偏离的连续喷射印刷的油墨和沉积的标记必须满足特定的要求,尤其是如下要求:

[0037] -当生产速率高时,所述油墨应该非常快速地干燥;

[0038] -所述标记必须耐使用者触摸,例如在包装例如瓶子的内容物被消费的整个期间所述标记应该耐消费者触摸;

[0039] -所述标记应该耐摩擦;

[0040] -所述标记应该是粘附的;和特别且尤其是任何标记应当不能够通过溶剂喷涂被清除。也就是说,得到的标记应当是永久的,即,即使在通过使用溶剂溶解尝试清除后它应当仍保持清晰,或更简单地它应当耐通过用溶剂溶解的清除。

[0041] 因此存在需要用于通过连续偏转的、偏离的喷墨技术印刷的油墨组合物,与已知的油墨组合物相比,其给出尤其具有耐使用增强的溶剂溶解清除的标记,特别是在基底上,例如包装,由有机聚合物尤其是塑料材料形成,且特别是在由聚烯烃类,例如由聚乙烯或聚丙烯形成的基底上。

[0042] 特别地,存在需要这样的用于通过偏离的连续喷射技术印刷的油墨组合物,它赋予标记耐使用溶剂溶解清除,在投射油墨后的短时间内,在印刷后的短时间内。

[0043] 本发明的目标是提供一种特别适用于使用偏离的连续喷射印刷的油墨组合物,它满足尤其是上述显示的全部需求、要求和标准,它没有现有技术的油墨组合物的缺点、限制、缺陷和不利,且它克服了现有技术的油墨组合物的问题。

发明内容

[0044] 根据本发明,由用于通过连续偏离的、偏转的喷墨技术印刷的油墨组合物实现了该目的及进一步其他的,所述油墨组合物在室温下是液体,包含:

[0045] a) 溶剂,其包含一种或多种有机溶剂化合物和任选的水,优选由它们组成;

[0046] b) 粘合剂,其包含至少一种粘合树脂;

[0047] c) 至少一种所述粘合树脂的增塑剂;

[0048] d) 至少一种属于蒽醌染料家族的染料;

[0049] e) 任选地,至少一种或多种不属于蒽醌染料家族的其他染料和/或颜料。

[0050] “室温”通常指5°C-30°C温度,优选10°C-25°C,更优选15°C-24°C,和更好20°C-23°C。清楚理解的是所述油墨在大气压力下是液体。

[0051] 由一套在现有技术中从未描述或建议的特定的特性来定义根据本发明的油墨组合物。

[0052] 根据基本特征,根据本发明的油墨组合物包含在现有技术中从未描述或建议的特定化合物的组合。

[0053] 特别地,根据本发明的油墨组合物包含在现有技术中从未描述或建议的粘合树脂、该粘合树脂的增塑剂和属于蒽醌染料家族的高度特定的染料的组合。

[0054] 根据本发明的油墨组合物尤其满足上述的需求、标准和要求并提供现有技术的油墨组合物的问题的解决方案。

[0055] 根据本发明,令人惊奇地,特别观察到根据本发明的油墨中的粘合树脂、该粘合树脂的增塑剂和属于蒽醌染料家族的高度特定的着色剂的特定组合使可能得到这样的油墨组合物,其中来自蒽醌染料家族的染料,且仅该染料迁移到将被标记的支撑物、基底上,特别地迁移到由有机聚合物构成,尤其是由塑料材料(热塑性聚合物)构成,和优选地由聚烯烃类构成,例如由聚乙烯或聚丙烯构成的支撑物、基底上。

[0056] 该迁移是快速的。的确,它通常在几个小时内,例如小于24小时,以使根据本发明的油墨组合物在投射到支撑物、基底后的短时间内,得到特别耐使用溶剂溶解清除的标记。

[0057] 因此,即使在由溶剂将所述标记的油墨溶解后这些标记保持非常好的清晰,而不像不包含根据本发明的油墨的组分的特定组合的标记(参见实施例)。

[0058] 换句话说,使用根据本发明的油墨组合物得到的标记在溶剂,尤其是有机溶剂的作用下是不可清除的。

[0059] 使用根据本发明的油墨组合物得到的标记的耐性,特别地耐使用溶剂溶解清除性在由有机聚合物构成的支撑物上,尤其在由塑料材料(热塑性聚合物)构成,和特别地由聚烯烃类构成,例如由聚乙烯或聚丙烯构成的支撑物上特别高。

[0060] 也以令人惊奇的方式观察到,在包含易于在支撑物中迁移的蒽醌型染料的根据本发明的油墨组合物中,该蒽醌型的染料不会随着时间无限期地迁移,并因此,赋予标记长时间的耐性,尤其是耐使用溶剂溶解消除性,而该耐性在投射油墨后,在印刷后的短时期内获

得。

[0061] 从已知的油墨组合物不能明显地推理出粘合树脂、该粘合树脂的增塑剂和属于蒽醌染料家族的高度特定的染料的组合可赋予标记这样的耐性,这样的不可清除性。

[0062] 因此,专利申请US-A1-2008/0066239 (US-B2-7,520,926) 描述了用于喷墨印刷的油墨组合物,其包含一种或多种有机溶剂,一种或多种粘合树脂和醌型染料,即不溶于水的蒽醌或蒽醌。

[0063] 该文件,尤其是该文件的实施例的配方,既没有描述也没有建议包含粘合树脂、该粘合树脂的增塑剂和属于蒽醌染料家族的高度特定的染料的组合的油墨组合物。此外,该文件中也没有指示蒽醌染料家族的染料的预料不到的迁移特性,尤其是迁移至由有机聚合物构成的支撑物,特别是由塑料材料(热塑性聚合物)构成的支撑物,而这在根据本发明的油墨组合物中观察到了。

[0064] 最后,该文件中既没有提及也没有建议包含粘合树脂、该粘合树脂的增塑剂和属于蒽醌染料家族的高度特定的染料的组合的油墨组合物可导致高耐性的标记,特别是耐使用溶剂溶解清除的标记。

[0065] 的确,根据本发明的一个基本方面,根据本发明的油墨赋予标记即使在通过使用溶剂溶解后仍保持清晰,该溶解可惊奇地发生在印刷后短时间内,例如印刷后仅几个小时。

[0066] 有利地,所述粘合树脂可选自(甲基)丙烯酸树脂、乙烯基树脂、酮树脂、羟基芳香族树脂、纤维素树脂、苯乙烯系树脂、环氧树脂、聚氨酯树脂、苯乙烯丙烯酸酯树脂、烷氧基硅烷树脂、酯树脂、和后者两种或多种的组合。

[0067] 优选地,所述粘合树脂选自纤维素树脂、聚氨酯树脂、乙烯基树脂和后者两种或多种的组合。

[0068] 纤维素树脂可为乙酰丁酸纤维素树脂。乙酰丁酸纤维素树脂一个例子是购自 Eastman[®] 名称为CAB553.04的树脂。

[0069] 聚氨酯树脂是指来自多元醇与多异氰酸酯的缩聚的树脂。聚氨酯粘合树脂的例子是可购自 Ernisunion[®] 名称为 Surkopak[®] 5311的树脂。

[0070] 乙烯基粘合树脂的例子是可购自 Wacker[®] 名称为Vinnol E1545M[®] 的树脂。

[0071] 有利地,粘合剂占根据本发明的油墨组合物的0.1至50wt%,优选1wt%至45wt%,更优选5wt%至30wt%,更好10wt%至20wt%。

[0072] 更优选地,粘合剂可由纤维素树脂,如乙酰丁酸酯树脂构成,占根据本发明的油墨组合物总重量的0.1至15wt%,优选为1至10wt%。

[0073] 所述增塑剂可其选自本领域技术人员已知的所有增塑剂,所述增塑剂根据使用的含一种或多种粘合树脂的粘合剂进行选择。

[0074] 作为增塑剂可提及的例如,有热塑性聚氨酯,邻苯二甲酸酯,己二酸酯,酯类例如柠檬酸酯如三烷基柠檬酸酯,例如柠檬酸三丁酯,磷酸烷基酯,甘油,乳酸,油酸,聚丙二醇,脂肪酸的甘油三酯,乙酰丙酸,氨基甲酸酯或氨基甲酸树脂,及其混合物。

[0075] 热塑性聚氨酯是指来自多元醇与多异氰酸酯的缩聚的聚氨酯。

[0076] 应当注意的是,热塑性聚氨酯增塑剂当然不同于聚氨基粘合树脂,并且不应当与后者混淆。

[0077] 因此,对于粘合树脂,其玻璃化转变温度 T_g 本身通常比室温(RT)更高,而对于增塑剂它通常比室温更低。

[0078] 对于粘合树脂其分子量一般较高(例如超过10,000道尔顿),而对于增塑剂其分子量一般较低(例如小于10,000道尔顿)。

[0079] 这样的聚氨酯增塑剂的一个例子是可购自 **Ernisunion[®]** 的名称为 **Unithane[®]** 672S65的聚氨酯树脂。

[0080] 这样的增塑氨基甲酸树脂的例子是可购自 **Allnex[®]** 的名称为 **Resamine[®]** HF480的氨基甲酸树脂。

[0081] 优选地,所述增塑剂选自热塑性聚氨酯,酯,氨基甲酸酯,以及它们的混合物。

[0082] 所述增塑剂通常占油墨组合物总重量的至少0.05wt%,优选0.1wt%至20wt%的量。属于蒽醌家族的染料可以选自C.I.溶剂蓝36,C.I.溶剂蓝45,C.I.溶剂蓝104,以及它们的混合物。

[0083] 有利地,属于蒽醌染料家族的染料是C.I.溶剂蓝104。

[0084] 有利地,根据本发明的油墨组合物包含0.01wt%至5wt%,优选0.01wt%至2wt%的所述至少一种属于蒽醌家族的染料。

[0085] 根据本发明的油墨组合物包含非常少量的水,通常小于10wt%,优选小于5wt%,更优选小于1wt%,基于油墨组合物的总重量。

[0086] 根据本发明的油墨组合物甚至可以被认为是基本上不含水(0%的水)。

[0087] 事实上,存在的水仅是在所述油墨的各种组分中被发现为杂质的提供的水。所选的成分的纯度越高,水的含量将越低。

[0088] 在根据本发明的油墨组合物中低的水含量或不含水有利于当所述组合物的粘合剂和其他着色剂不溶于水时油墨膜的形成,由此提升油墨的耐性和粘附性能。

[0089] 在根据本发明的油墨组合物中,所述溶剂通常占所述油墨组合物总重量的至少20wt%,所述溶剂优选占所述油墨组合物总重量的30wt%–90wt%,更优选60wt%–80wt%。

[0090] 所述溶剂包含一种或多种有机溶剂化合物和任选地水,且优选由它们组成,条件是水的量满足上述条件。

[0091] 有利地,所述有机溶剂化合物包含基于所述溶剂的总重量的多数重量比例(所述溶剂总重量的50wt%或更多,或甚至达到所述溶剂总重量的100wt%)的一种或多种挥发性有机溶剂化合物,和基于所述溶剂总重量的少数重量比例的一种或多种非挥发性有机溶剂化合物。

[0092] 优选地,所述溶剂由一种或多种挥发性有机溶剂化合物组成。

[0093] “挥发性有机溶剂化合物”通常指该化合物具有大于0.5规模的蒸发速度,其中乙酸丁酯具有等于1的蒸发速度。

[0094] 所述为溶剂一部分的有机溶剂化合物选自,例如,醇类,特别地低分子量的醇类,例如脂肪族醇类例如乙醇;酮类,优选地低分子量的酮类;烷撑二醇的醚;烷撑二醇的酯和烷撑二醇醚的酯,例如乙酸酯;二甲基甲酰胺;N-甲基吡咯烷酮;缩醛;酯类;线性或环状醚;环状或线性脂肪烃;芳香烃;和碳酸酯,如碳酸丙烯酯,碳酸亚乙酯和二甲基碳酸酯和二乙基碳酸酯;及其混合物。

[0095] 优选地,这些溶剂化合物具有溶解油墨的其他成分,尤其是粘合剂、着色剂、添加剂等的性能。

[0096] 所述醇类将优选地选自1-8个碳原子的线性或支化的脂肪族醇类,例如甲醇、乙醇、丙醇-1、丙醇-2、正丁醇、丁醇-2、叔丁醇等。

[0097] 所述酮类将优选地选自具有3-10个碳原子的酮,例如丙酮、丁酮(甲基乙基酮)、戊酮-2(甲基丙基酮)、甲基-3丁酮-2(甲基异丙基酮)和甲基-4戊酮-2(甲基异丁基酮)。

[0098] 所述烷撑二醇的醚优选选自在烷撑链中含1-10个碳原子的烷撑二醇的的单烷基醚(C₁-C₆烷基)或二烷基醚(C₁-C₆烷基),这些优选是乙二醇或丙二醇的醚,例如甲氧基丙醇。

[0099] 所述烷撑二醇的酯和烷撑二醇醚的酯优选选自具有1-6个碳原子的饱和脂肪族羧酸例如甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸和己酸的后者的酯。

[0100] 可例如提及的可为甲氧基丙基乙酸酯、丁基二甘醇乙酸酯等。

[0101] 所述酯优选地选自低分子量的酯,例如具有1-10个碳原子的醇的甲酸酯、乙酸酯、丙酸酯或丁酸酯。

[0102] 缩醛优选选自低分子质量的缩醛例如二乙氧基甲烷和甲缩醛。

[0103] 所述醚优选选自低分子质量的醚例如二氧戊环或四氢呋喃。

[0104] 本领域的技术人员可从这些溶剂化合物中轻易辨别哪些是挥发性的和哪些是非挥发性的。

[0105] 根据本发明的优选的溶剂包含基于所述溶剂的总重量多数重量的一种或多种溶剂化合物,优选由其组成,所述溶剂化合物选自具有3-10个碳原子的酮类例如丙酮,丁酮(甲基乙基酮或MEK),戊酮-2(甲基丙基酮),甲基-3丁酮-2(甲基异丙基酮),和甲基-4戊酮-2(甲基异丁基酮或MIK)。

[0106] 更优选的溶剂包含基于总重量的多数重量量的MEK溶剂,且优选由MEK组成。

[0107] 该优选的溶剂除了酮(类)外可进一步包含一种或多种基于所述溶剂总重量的少数总重量的其他溶剂化合物,例如基于所述溶剂的总重量,0.1wt%-20wt%的量,优选5wt%-15wt%的量,以优化所述油墨的性质。这些少量的溶剂可选自酯,乙二醇或丙二醇的醚,和缩醛。

[0108] 除了始终存在的属于蒽醌染料家族的染料外,根据本发明的油墨组合物可任选地包含一种或多种不属于蒽醌染料家族的其他染料和/或颜料。

[0109] 这或这些其他染料和/或颜料可选自适用于所寻求用途的本领域技术人员已知的所有染料或颜料;这些颜料或染料中的一些已在上面提及。

[0110] 所述其他染料和其他颜料将通常选自已知名为“C.I.溶剂染料”和“C.I.颜料”的染料和颜料。

[0111] 最常见的颜料和染料的实例,可提及下面的颜料和染料:C.I.溶剂黑3,C.I.溶剂黑7,C.I.溶剂黑29,C.I.溶剂黑27,C.I.溶剂黑28,C.I.溶剂黑35,C.I.溶剂蓝45,C.I.溶剂蓝70,C.I.溶剂红124,颜料蓝60、颜料黑7、颜料白6或颜料蓝15的分散体,或其他荧光染料,和光亮剂。

[0112] 所述颜料还包括漆。

[0113] 有利地,其他染料选自可溶于酮的有机染料。

[0114] 有利地,其他颜料可选自炭黑,氧化钛,和它们的混合物。

[0115] 其他优选的染料是C.I.溶剂黑3。

[0116] 根据本发明的特别优选的实施方案的根据本发明的油墨组合物,后者包含属于蒽醌染料家族的染料,其是第一颜色,例如蓝色,和不属于蒽醌染料家族的其他染料和/或颜料,其是不同于第一颜色的第二颜色,例如黑色。

[0117] 因此,根据本发明的油墨可包含染料溶剂蓝104,作为属于蒽醌染料家族的染料,和染料溶剂黑3,作为其他染料。

[0118] 当该油墨组合物用于标记基底时,它给出通常为第二颜色的标记。如果用溶剂喷射这些标记以便清除它们和用其他的替代它们,例如用于不正当目的,它们将像用根据本发明的油墨组合物产生的所有标记一样不可被清除,它们将始终保持清晰并保持第一颜色,即属于蒽醌染料家族的染料的颜色。例如,初始为黑色的标记在用溶剂喷射后将为蓝色。

[0119] 因此,不仅初始标记始终保持清晰且不被清除,而且标记的颜色的改变还记录欲清除它的不正当尝试。

[0120] 当根据本发明的油墨组合物包含属于蒽醌染料家族的着色剂,其是第一颜色,例如蓝色,和不属于蒽醌染料家族的其他染料和/或颜料,其是不同于第一颜色的第二颜色,例如黑色时,所述粘合剂优选地由纤维素树脂,例如乙酰丁酸纤维素树脂组成,其在将油墨溶解和转移到基底中后赋予标记可辨性方面最好的结果。

[0121] 包含属于蒽醌染料家族的染料的染料和/或颜料的总量通常为油墨组合物总重量的0.05wt%-25wt%,优选1wt%-20wt%,更优选3wt%-10wt%。

[0122] 根据本发明的油墨组合物可此外,任选地包含至少一种导电性盐。

[0123] 的确,由于通过连续偏离的偏转的喷墨可应用根据本发明的油墨组合物,所述油墨组合物应该具有足够的导电率,通常在20℃下高于或等于300 μ S/cm,优选在20℃下高于或等于500 μ S/cm。

[0124] 根据本发明的油墨组合物的导电率可为,例如,在20℃下300-5000 μ S/cm,尤其是在20℃下500-2000 μ S/cm。

[0125] 赋予所述油墨由连续喷墨投射所需要的导电率的产品是可离子化的化合物,例如盐类。有可能染料、颜料或油墨的其他成分自身是盐类并赋予所述油墨足够的导电率,以不需要向其中添加任何导电性盐,严格地说:上面已经提到的以名称“C.I.溶剂黑27、29、35和45”已知的化合物尤其是这种情况。

[0126] 然而,在所述油墨组合物中将通常有必要包括不同于染料、颜料或其他成分的导电性盐。

[0127] 因此,根据本发明的油墨组合物可进一步包含至少一种导电性盐。

[0128] “导电性盐”是指赋予所述油墨组合物导电性的盐。

[0129] 这/这些导电性盐通常选自碱金属的盐、碱土金属的盐、简单铵盐和季铵盐,这些盐可为硝酸盐、硫氰酸盐、甲酸盐、乙酸盐、硫酸盐、丙酸盐、六氟磷酸盐、六氟铋酸盐等的形式。

[0130] 当由所述油墨组合物得到的标记必须防水时,这/这些导电性盐将选自不溶于水(即,通常,在水中的溶解度小于0.5wt%)的那些,例如,具有脂肪链的季铵盐和六氟磷酸盐

或六氟锑酸盐。

[0131] 因此,如果必要的话,在油墨组合物中将通常以所述油墨组合物总重量的至少0.05wt%,优选0.1wt%-20wt%,更优选0.1wt%-10wt%且更好0.1wt%-5wt%的量存在这/这些导电盐以赋予油墨上述导电率。

[0132] 根据本发明的组合物可进一步包含一种或多种添加剂,其特别选自改善这些成分中的一些成分的溶解性、印刷质量、粘附性或者进一步的油墨在不同支撑物上的润湿性的控制的化合物。

[0133] 所述添加剂可例如选自防沫剂;化学稳定剂;紫外稳定剂;表面活性剂,例如,Fluorad[®] FC 430或Byk[®] 333;抑制由盐特别是导电性盐引起的腐蚀的试剂;杀细菌剂,杀真菌剂和灭微生物剂;和pH-调节缓冲剂等。

[0134] 所述添加剂以非常少的剂量使用,通常少于或等于5%且有时低至0.01%,取决于它们是否是防沫剂、稳定剂或表面活性剂。

[0135] 本发明进一步涉及通过偏离的、偏转的连续喷墨技术在基底、支撑物或物体的表面上投射、喷涂油墨组合物而标记基底、支撑物或物体的方法,其中投射、喷涂的油墨组合物是上述的根据本发明的油墨组合物。

[0136] 通常,在投射所述油墨组合物之前,所述基底、支撑物或物体的表面不经受除简单清洁外的任何表面处理。换句话说,所述表面不经受任何活化处理。

[0137] 本发明还涉及提供有通过根据本发明的油墨组合物在基底、支撑物或物体上的干燥和/或吸附而得到的标记的基底、支撑物或物体。

[0138] 该基底可为多孔的无孔的。

[0139] 该基底可由如下材料制备:金属,例如铝,不锈钢;玻璃;陶瓷;含纤维素的材料例如纸,任选地被涂覆的或光滑的,硬纸板或木材;有机聚合物,尤其是热塑性聚合物,优选选自PVC,PET,聚烯烃,例如聚乙烯(PE)和聚丙烯(PP);聚甲基丙烯酸甲酯PMMA,也称为“树脂玻璃”;织物;或任何其他无孔的或多孔的物质,或多种上述材料的复合物。

[0140] 优选的基底是由聚烯烃制备的基底,例如由聚乙烯制备。

[0141] 所述基底,更确切地说提供有标记的基底的表面,可为任何形状,甚至是复杂形状;可特别地为弯曲表面,例如,包装或容器例如瓶子的表面,或塞子的表面。

[0142] 在所有基底上得到具有优异质量和耐性的标记、印刷,即使在具有非常低的孔隙度的基底上,特别地在聚烯烃基底上,例如由聚乙烯或聚丙烯制备,甚至具有复杂形状例如包装或容器例如瓶子;或塞子;特别地由聚烯烃制备,例如由聚乙烯或聚丙烯制备。

[0143] 本发明还涉及在室温下为液体的用于通过偏离的连续喷墨技术印刷的油墨组合物中含至少一种粘合树脂的粘合剂、所述粘合树脂的至少一种增塑剂和至少一种属于蒽醌染料家族的染料的使用,用于引起所述至少一种属于蒽醌染料家族的染料迁移至支撑物,在该支撑物的表面上应用所述油墨组合物。

[0144] 本发明还涉及在室温下为液体的用于通过偏离的连续喷墨技术印刷的油墨组合物中含至少一种粘合树脂的粘合剂、所述粘合树脂的至少一种增塑剂和至少一种属于蒽醌染料家族的染料的使用,以制备耐通过使用溶剂例如有机溶剂溶解清除的标记。

具体实施方式

[0145] 在阅读下面本发明实施方案的描述基础上将更好地理解本发明,所述实施方案作为示例性和非限制性的实施例给出。

[0146] 实施例

[0147] 通过以所指示的比例混合下面表I中提到的产品制备下面的油墨组合物。

[0148] 制备的油墨组合物是根据本发明的油墨组合物(实施例1、2、3的组合物),对比的油墨组合物不符合本发明(对比实施例的组合物)。

[0149] 表I中还给出了所得到的油墨的粘度和导电率。

[0150] 表I

[0151]

成分 (质量百分比)	对比实施例	实施例 1	实施例 2	实施例 3
甲基乙基酮	89.1	78.95	79.45	79.45
纤维素树脂(乙酰丁酸纤维素 CAB553.04)	5.4	3.23	4.5	4.5
聚氨酯树脂 (Unithane [®] 672S65)		12.93		
柠檬酸三丁酯			11.5	
氨基甲酸树脂 (Resamine [®] HF480)				11.5
溶剂黑 3	3.9	3.45	3.2	3.2
溶剂蓝 104	0.5	0.48	0.45	0.45
六氟磷酸四丁基铵				

		1.1	0.96	0.9	0.9
[0152]	粘度(mPa.s)	4.8	4.6	4.3	4.6
	导电率(μ S/cm)	844	840	802	770

[0153] -CAB553.04由 Eastman[®] 制造。

[0154] -Unithane[®] 672S65由 Ernisunion[®] 制造。

[0155] -Resamine[®] HF480由 Allnex[®] 制造。

[0156] 使用 Markem-Imaje[®] 9040印刷机将由此制备的油墨沉积在由聚乙烯制得的烧瓶上,所述印刷机采用偏离的连续喷墨印刷技术。由此在这些烧瓶上得到标记。

[0157] 在干燥4h和24h后,对由聚乙烯制得的烧瓶上的标记喷涂甲基乙基酮以彻底溶解标记。

[0158] 溶解标记后,观察剩余的可辨性。

[0159] 根据本发明的实施例1、2和3显示可辨性并且油墨向支撑物中的迁移远大于不含任何增塑剂的对比实施例中油墨向支撑物中的迁移。