



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102986068 A

(43) 申请公布日 2013. 03. 20

(21) 申请号 201180031470. 9

B41J 29/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2011. 07. 19

B41M 5/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C09D 11/00 (2006. 01)

1057846 2010. 09. 29 FR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 12. 25

(86) PCT申请的申请数据

PCT/FR2011/051719 2011. 07. 19

(87) PCT申请的公布数据

W02012/042133 FR 2012. 04. 05

(71) 申请人 原子能与替代能源委员会

地址 法国巴黎

(72) 发明人 雷米·文森特 安-加艾勒·默西埃

克里斯廷·纳约泽

(74) 专利代理机构 北京安信方达知识产权代理

有限公司 11262

代理人 高瑜 郑霞

(51) Int. Cl.

H01M 4/88 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

冷冻喷墨设备和实现这样的设备的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种喷墨印刷方法,根据该方法,油墨在低于 15°C 且高于或等于 -20°C 的温度下被喷射。相应的设备包括温度调节系统,其选自下列项:油墨储存器冷却系统;喷嘴冷却系统,有利地使用原位珀尔帖效应来冷却;和有利地在被控制的温度和湿度水平下的用来接纳印刷设备或仅仅喷嘴的人工气候室。

1. 一种喷墨印刷方法,所喷射的油墨根据所述喷墨印刷方法是在低于 15°C 且有利地高于或等于 -20°C 的温度处。

2. 如权利要求 1 所述的喷墨印刷方法,特征在于,所喷射的油墨的温度低于或等于 10°C,有利地严格地低于 10°C。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的喷墨印刷方法,特征在于,所述油墨不包含湿润剂,且特别是不包含乙二醇、甘油或丙二醇。

4. 如前述权利要求中的任一项所述的喷墨印刷方法,特征在于,所述油墨包含至少 95% 的溶剂质量。

5. 如前述权利要求中的任一项所述的喷墨印刷方法,特征在于,它被实现来用于燃料电池中的催化层的印刷。

6. 如权利要求 5 所述的喷墨印刷方法,特征在于,所述油墨包含:

- 催化剂,有利地, Pt/C;

- 离聚物;

- 溶剂系统,其有利地能够在范围在 50 和 80°C 之间的温度处蒸发。

7. 如权利要求 6 所述的喷墨印刷方法,特征在于,所述溶剂系统是水 / 乙醇混合物,有利地,具有 50/50 或 25/75 质量比。

8. 如前述权利要求中的任一项所述的喷墨印刷方法,特征在于,它在人工气候室内,有利地,在被控制的温度和湿度时发生。

9. 一种能够实现根据权利要求 1 到 8 中的任一项的方法的喷墨设备,包括温度调节系统,所述温度调节系统能够在低于 15°C 或甚至低于或等于 10°C 或甚至严格地低于 10°C 且有利地高于或等于 -20°C 的温度时喷射油墨。

10. 如权利要求 9 所述的喷墨设备,特征在于,所述温度调节系统选自下列项:

- 用于冷却油墨储存器的系统;

- 用于冷却喷嘴的系统,有利地使用原位珀尔帖效应来冷却;

- 用来接纳印刷设备或仅仅喷嘴的、有利地在被控制的温度和湿度下的人工气候室。

11. 如权利要求 9 或 10 所述的喷墨设备,特征在于,所述喷嘴覆盖有避免冷凝的疏水产品。

冷冻喷墨设备和实现这样的设备的方法

发明领域

[0001] 本发明提供能够执行喷墨印刷而没有喷嘴阻塞的方法和设备,包括通过使用无湿润剂的油墨。更具体地,本发明提供了在比周围温度低的温度时喷射油墨。

[0002] 有利地,本发明在电子设备的领域中得到应用,例如以形成 PEMFC 型电池(聚合物电解质膜燃料电池)中的催化层。

[0003] 背景

[0004] 喷墨技术的一般原理是借助于计算机投射和引导小的油墨滴。喷墨可以以范围从 25kHz(在需要时滴下)到 1MHz(连续喷墨)的频率可再现地分配具有范围在 25 和 125 微米之间的直径的球形滴(从 8 微微升到 1 纳升)。

[0005] 喷墨技术的数字性质具有优于常规技术例如丝网印刷、苯胺印刷和平板印刷的很多优点。在没有蒙片和网屏的情况下,借助于存储数据的 CAD 软件来印刷支撑物。

[0006] 在喷墨过程中使用的油墨由至少一种湿润剂形成,用于避免使油墨在喷嘴的出口处干燥,并因此用于防止其阻塞。由于高沸腾温度和良好的亲水性,乙二醇、甘油和丙二醇通常在油墨制剂中用作湿润剂。

[0007] 提供能够使用紫外线处理的新湿润剂例如聚亚烷基二醇丙烯酸盐和聚醚丙烯酸盐的文献 US 6846851,给出在没有湿润剂的情况下使喷嘴阻塞的配方的例子。

[0008] 类似地,文献 US 2005/0187312 报告了在油墨中的太低比率的湿润剂在喷嘴中产生太高的蒸发率,因而导致其阻塞。

[0009] 因此对于本领域的技术人员很清楚地证实,预定用于喷墨方法的油墨需要湿润剂的存在。此外,在油墨中的湿润剂的存在通常不是干扰的,特别是在标准应用例如图形技术中。

[0010] 喷墨方法还在燃料电池和质子交换膜(PEM)电解的领域中得到应用。在这样的背景下,所使用的油墨包括催化剂例如铂,其由于物理吸附而对污染特别敏感。换句话说,在这样的油墨中,具有高沸点的产品的引入——正如湿润剂这样——通常通过除了由物理吸附的污染以外的另一机制不利地影响电池性能。事实上,在干燥期间和在形成活性层时,这样的产品不完全蒸发,并停留在活性层的孔隙中。该孔隙度的降低因此降低了气体朝着催化剂位置扩散的能力。

[0011] 预定用于这样的应用的油墨由此看来必须使用尽可能少的添加剂来配制,且如果可能则不使用湿润剂来配制。

[0012] 因此,Chisaka 和 Daiguji(M. Chisaka 和 H. Daiguji, Effect of glycerol on micro/nano structures of catalyst layers in polymer electrolyte membrane fuel cells, Electrochim. Acta 51(2006), 第 4828-4833 页)证明,在油墨中太高比率的甘油不利地影响电池性能。为了克服这个问题,它提出通过蒸汽提取来从活性层蒸发残余甘油。

[0013] 类似地, Y. -G. Yoon 等人(Y. -G. Yoon, G. -G. Park, T. -H. Yang, J. -N. Han, W. -Y. Lee, C. -S. Kim, Effect of pore structure of catalyst layer in a PEMFC on its

performance, Int. J. Hydrogen Energy 28(2003) 第 657-662 页) 说明了在催化剂油墨的制剂中引入 27 和 60% 的乙二醇之后燃料电池的性能的降低。

[0014] 如已经提到的, 尽可能降低湿润剂比率或甚至排除它以借助于喷墨方法形成燃料电池电极, 看来是必要的。

[0015] 然而到目前为止, 所提供的唯一的技术解决方案是保持油墨中的湿润剂的存在并在层被印刷之后移除它。

[0016] 因此, 显然需要找到能够避免特别是在喷墨设备喷嘴中的油墨阻塞(如果可能, 通过从油墨制剂中消除湿润剂的存在)的技术解决方案。

[0017] 发明概述

[0018] 本发明基于能够在比周围温度低的温度喷射油墨并因此避免溶剂的蒸发和喷墨设备喷嘴的阻塞的温度调节系统的实现。

[0019] 实际上, 本发明包括安装用于冷却喷墨设备的系统, 其允许范围在 -20°C 和 20°C 之间的温度下的操作。

[0020] 应注意, 在现有技术中, 已经描述了具有喷嘴冷却系统的喷墨系统, 然而用于不同的目的。因此, 且作为例子, 文献 US 6648443 提供了用于调节喷墨喷嘴的温度的系统。该系统包括加热构件, 例如电阻器和能够通过加热或冷却喷嘴来调节温度的一个或多个珀尔帖效应。该系统具有例如通过在太高的加热之后冷却喷嘴来提供更好的喷嘴温度调节的优点以及因此提高喷射的可再现性的优点。它还能够降低在使用之后的喷嘴温度。

[0021] 然而在现有技术中, 从未提到在低于周围温度的温度操作喷墨喷嘴的可能性。事实上, 在低温时的未经准备的操作由于油墨的不够的粘性和表面张力而产生喷射问题。相反, 本领域技术人员往往增加油墨温度(并因此将它加热)以具有更好的喷射能力。

[0022] 本发明因此与本领域的技术人员的多种偏见相抵触, 特别是在油墨制剂中湿润剂的必不可少的存在以及高温时(至少在周围温度时)油墨的喷射。

[0023] 因此, 并根据第一方面, 本发明涉及喷墨印刷方法, 所喷射的油墨根据该方法是在低于或等于 20°C 、有利地范围在 -20°C 和 20°C 之间、且仍然更有利地范围在 -20°C 和 10°C 之间的温度处。

[0024] 更具体地, 对于所喷射的油墨的温度的下限有利地高于或等于 -20°C 。

[0025] 在另一限度处, 优选地, 所喷射的油墨的温度是:

[0026] - 严格地低于 15°C , 或甚至

[0027] - 低于或等于 10°C , 或甚至

[0028] - 严格地低于 10°C 。

[0029] 换句话说, 虽然现有技术提倡在至少等于周围温度(通常被认为范围在 25 和 30°C 之间, 且可能一直到低至 15°C) 的温度且有利地在至少 50°C 印刷, 但本发明提供了低于周围温度的操作温度。

[0030] 正在讨论的温度是所喷射的油墨的温度, 而不是具有穿过其运输的油墨的设备或具有存储在其中的油墨的设备(例如, 储存器)被维持的可能温度。

[0031] 在本发明的背景下且因为待解决的技术问题是喷嘴被油墨阻塞, 操作温度被认为是油墨喷射时的油墨的温度。根据所使用的设备, 油墨温度可被调节到所主张的值, 特别是借助于在油墨储存器和/或喷嘴水平处的温度控制。

[0032] 此外,根据本发明的方法特征在于在这样的操作温度处,可能使用不包含湿润剂的油墨。

[0033] 在本发明的背景,即,用于喷墨印刷的油墨的制剂中,湿润剂被定义为避免在喷嘴的出口处的油墨的干燥并能够防止其阻塞的化合物。这样的化合物特征特别在于其强的亲水性,和优选地高沸腾温度。根据本发明的优选类别的化合物是多元醇(或二醇)族,且更具体地是乙二醇、甘油和/或丙二醇。

[0034] 根据优选实施方式,本发明因此特征在于组合湿润剂的排除和在 -20°C 和 20°C 之间的、有利地 $< 15^{\circ}\text{C}$ 、或甚至 $\leq 10^{\circ}\text{C}$ 或甚至 $< 10^{\circ}\text{C}$ 的温度范围中的操作。该操作模式从对使用仅包含能够在标准燃料电池操作温度($50-80^{\circ}\text{C}$)蒸发的溶剂的油墨的需要产生,以避免催化剂的任何残余污染或电极孔隙的阻塞。

[0035] 最低的 -20°C 温度部分地通过油墨制剂和熔点来设定,某些溶剂例如乙醇的比率的增加能够降低这个熔点。

[0036] 油墨温度的降低可引起其特性的改变,例如其粘性的增加或其表面张力的改变,使其在该方法中使用变得更难。于是可通过对油墨的组成或对实际喷墨设备进行一些修改来克服这些困难:

[0037] - 通过增加油墨中的干燥提取物。换句话说,溶剂相对于活性元素的比例增加了。因此,且有利地,溶剂合计至少90%,以及甚至95%或甚至99%的油墨质量。互补地,干燥提取物有利地合计少于10%、仍然更有利地少于5%、或甚至少于1%的成分质量;

[0038] - 通过修改溶剂的比率,例如通过增加该比率或通过引入具有较低熔点的溶剂;

[0039] - 通过设置作用于喷嘴上的压电参数。

[0040] 如已经提到的,根据本发明的方法对于燃料电池催化层的印刷特别有利,因为其性能被湿润剂的残余存在所影响。因此,在这个特定的情况下,油墨具有下面的组成:

[0041] - 催化剂,有利地,Pt/C;

[0042] - 离聚物;

[0043] - 溶剂系统,有利地,水/乙醇混合物,仍然更有利地,具有50/50或25/75质量比。应注意,如已经提到的,为了改变油墨溶化温度,可改变该质量比,特别是增加乙醇比或引入另一溶剂。

[0044] 优选地,存在于溶剂系统中的所有溶剂在通常范围在 50 和 80°C 之间的燃料电池的操作温度下蒸发。

[0045] 然而,该方法可得到其它应用,特别是需要非常准确地控制存在于干燥层中的产品的应用,例如印刷电子设备、电池、有效印刷(为了安全)。

[0046] 根据另一方面,本发明涉及能够实现上述方法的设备。

[0047] 喷墨设备一般由下列装置形成:

[0048] - 油墨储存器;

[0049] - 能够喷射油墨滴的一个或多个喷嘴;

[0050] - 用于从储存器给喷嘴供料的系统。

[0051] 根据本发明的喷墨设备特征还在于它包括温度调节系统,其能够在低于或等于 20°C 、有利地 $< 15^{\circ}\text{C}$ 、或甚至 $\leq 10^{\circ}\text{C}$ 或甚至 $< 10^{\circ}\text{C}$ 但有利地 $\geq -20^{\circ}\text{C}$ 的温度下喷射油墨。

[0052] 这样的温度调节系统可采用几种形式。它可以是:

[0053] - 用于冷却油墨储存器的系统 ;和 / 或

[0054] - 用于冷却喷嘴的系统,有利地使用原位珀尔帖效应来冷却 ;和 / 或

[0055] - 有利地在被控制的温度和湿度下的、用来接纳印刷设备或仅仅喷嘴的人工气候室。

[0056] 作为结果,所主张的方法有利地在被控制的温度和湿度下在人工气候室内发生。

[0057] 此外,在低于周围空气的露点的温度下喷墨喷嘴的使用可在喷嘴产生冷凝(以水或冰的形式)并改变油墨喷射。因此,在调节室内的喷嘴的安装或对这些喷嘴使用高疏水材料例如聚四氟乙烯(Teflon[®])的表面处理是能够避免这样的冷凝的解决方案。

[0058] 根据另一实施方式,所主张的设备的喷墨喷嘴因此覆盖有避免冷凝的疏水产品,例如聚四氟乙烯(PFTE),更广泛公知的是商标Teflon[®]下的聚四氟乙烯。

[0059] 附图的简要说明

[0060] 本发明可被实现的方式和因而产生的优点将从仅作为例子给出的下面的非限制性实施方式中结合附图 1 而更好地显现,图 1 示出根据本发明的喷墨设备。

[0061] 本发明的实施方式

[0062] 关于 PEMFC 型燃料电池电极的催化层的印刷进一步说明了本发明。必要的活性元素因此一方面是催化剂,有利地是碳铂(Pt/C),而另一方面是Nafion[®]型离聚物。此外,油墨在二元 50/50 水 / 乙醇溶剂系统中被配制。

[0063] 1/ 所使用的喷墨设备:

[0064] 图 1 示出根据本发明所使用的设备。

[0065] 储存器(1)将油墨输送到喷嘴(2),喷嘴(2)将油墨逐滴喷射到支撑物(4)上。储存器(1)可例如通过流体的流动而被冷冻,使油墨能够充分冷却以能够在正确的温度被喷射。也可使用直接附到喷嘴(2)的珀尔帖效应来在油墨喷射时冷却油墨。更通常地,也可设想该系统在冷冻室(3)中使用。当然,这些不同的冷却装置可组合。

[0066] 2/ 不同受试油墨的组成

[0067] 测试了不同的油墨。它们的组成在下面的表中给出:

[0068]

组成(以 g)	A	B	C
Pt/C 催化剂	1	1	1
离聚物	1.13	1.13	1.13
水	6.3	6.8	13.6
乙醇	6.3	6.8	13.6
乙二醇	1	0	0

[0069] 2-1 在高于周围温度的温度下的油墨喷射

[0070] 在上面的表中公开的油墨 A 非常好地适合于具有大约 50°C 的喷射温度的标准喷墨系统。在相同的标准操作条件(T = 50°C)下,由于缺乏任何湿润剂(乙二醇)而本质上

不同于组成 A 的油墨 B 倾向于很快使喷墨设备喷嘴阻塞。

[0071] 油墨 A 和 B 的比较表明湿润剂的肯定的或必不可少的存在,如已经在现有技术中报告的。事实上,在标准喷墨操作条件中,也就是说,在高于周围温度的有利于良好的油墨喷射能力的温度下,这样的湿润剂避免喷嘴阻塞。

[0072] 2-2 在低于周围温度的温度下的油墨喷射

[0073] 然后借助于图 1 所示的根据本发明的设备来喷射油墨 A 和 B。该设备具有低于周围温度的大约 3°C 的操作温度。

[0074] 在这样的操作条件下,由于温度降低而增加的粘性,油墨 A 和 B 当然引起喷射困难。较大的张力因此对它们的喷射是必需的。然而,油墨且特别是油墨 B 不再倾向于使喷嘴阻塞。

[0075] 根据本发明的设备和方法因此能够使用所谓的常规油墨,并值得注意地,能够排除湿润剂的存在。

[0076] 油墨 C 的制剂相应于油墨 B 的制剂,其中溶剂数量被加倍。因此,待印刷的活性元素,恰巧是催化剂和离聚物(本身被稀释到 22%),被稀释。

[0077] - 组成 B 的干燥提取物 = 8.5% ;

[0078] - 组成 C 的干燥提取物 = 4.25%。

[0079] - 组成 C 不再有组成 A 和 B 所遇到的喷射缺点,且此外不引起喷嘴阻塞问题。

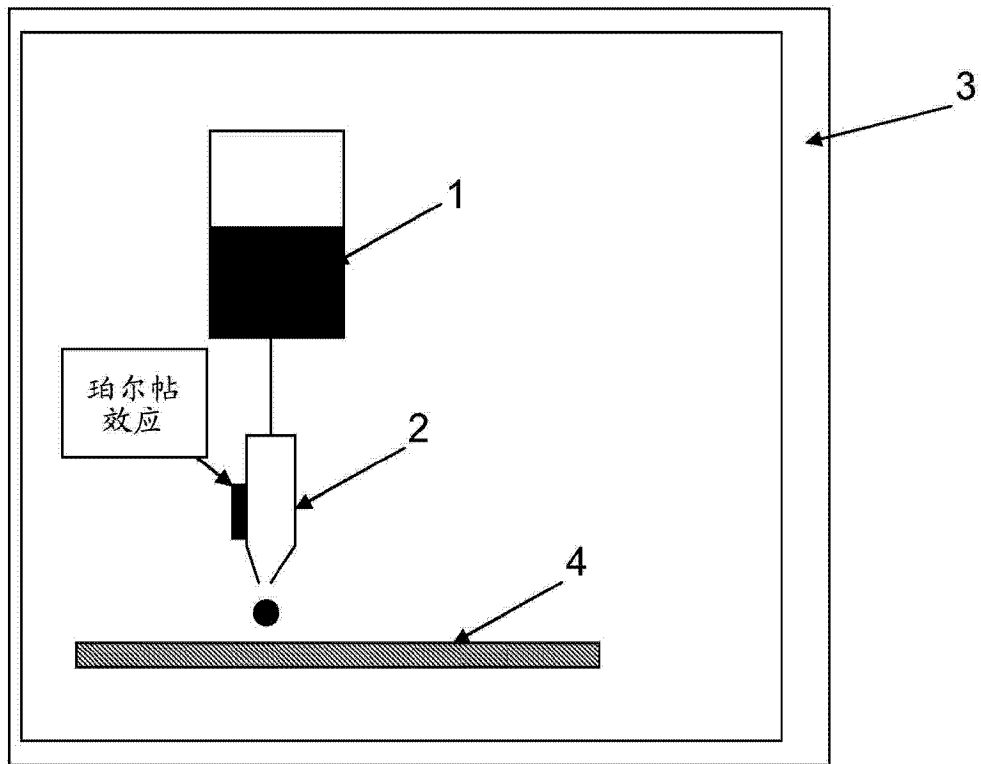


图 1