



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104411783 B

(45)授权公告日 2018.10.23

(21)申请号 201380031876.6

(22)申请日 2013.06.24

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104411783 A

(43)申请公布日 2015.03.11

(30)优先权数据
1255925 2012.06.22 FR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.12.17

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/FR2013/051471 2013.06.24

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/190251 FR 2013.12.27

(73)专利权人 SEB公司

地址 法国埃库利

(72)发明人 劳伦特·卡莉耶
史黛芬妮·勒布里

(74)专利代理机构 北京市万慧达律师事务所
11111

代理人 李春晖 段晓玲

(51)Int.Cl.
C09D 11/30(2014.01)
C09D 17/00(2006.01)

(56)对比文件
US 2010/0227948 A1, 2010.09.09, 说明书
第27, 37, 41, 47-48段.

审查员 朱佳

权利要求书3页 说明书17页

(54)发明名称

用于喷墨使用的热稳定颗粒墨水

(57)摘要

本发明涉及一种用于喷墨使用的热稳定颗粒组合物,优选有色且包含占所述组合物总重量10wt%至95wt%的水,和90wt%至5wt%的至少一种颗粒形式的氟化热稳定粘合剂,其至少一种特征为尺寸小于800nm。

1. 一种用于喷墨使用的热稳定颗粒组合物,其由以下组分构成:

●占所述组合物总重量10wt%至95wt%的水,

●占所述组合物总重量90wt%至5wt%的至少一种氟化热稳定粘合剂,其中所述粘合剂是颗粒形式,其至少一种特征为尺寸小于800nm,

●至少一种热稳定颜料,且

●占所述组合物总重量至少1wt%的至少一种蒸发抑制化合物,所述化合物蒸汽压低于大气压下温度在介于5℃和50℃之间时水的蒸汽压,所述化合物以至少部分水溶形式存在;

其中所述组合物在暴露于至少为250℃温度时,使印刷结果的特性不会显现任何的变化;

其中组合物的各组分以百分比计的含量总和为100%。

2. 根据权利要求1所述的组合物,所述至少一种热稳定颜料以一定量地存在,使所述氟化热稳定粘合剂和所述热稳定颜料占所述组合物总重量90wt%至5wt%,其中所述热稳定颜料也是颗粒形式,其至少一种特征为尺寸小于800nm。

3. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中,所述组合物包含的氟化热稳定粘合剂的颗粒和如有需要的热稳定颜料的颗粒的至少一种特征为尺寸小于400nm。

4. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述蒸发抑制化合物选自包含以下组分的群组:表面活性剂、润湿剂、消泡剂和水溶性或部分水溶性溶剂。

5. 根据权利要求1或4所述的组合物,包含至少两种蒸发抑制化合物。

6. 根据权利要求5所述的组合物,其中所述蒸发抑制化合物包含至少:

○两种不同的表面活性剂,或

○表面活性剂和溶剂,或

○表面活性剂和润湿剂,或

○润湿剂和溶剂,或

○两种溶剂。

7. 根据权利要求6所述的组合物,其中所述两种蒸发抑制化合物的重量百分比之和为相对于所述组合物总重量大于5wt%。

8. 根据权利要求7所述的组合物,其中第一化合物相对于第二化合物的重量比介于0.001和1000之间。

9. 根据权利要求1至2中任一权利要求所述的组合物,其中所述热稳定颜料选自:炭黑、矿物颜料和有机颜料、热变色半导体颜料和其混合物。

10. 根据权利要求1至2中任一权利要求所述的组合物,其中所述氟化热稳定粘合剂为选自以下的氟碳化树脂:聚四氟乙烯(PTFE)、四氟乙烯/全氟丙基乙烯基醚共聚物和PFA、以及四氟乙烯/六氟丙烯共聚物(FEP)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、TFE/PMVE共聚物、TFE/PMVE/FAVE三元共聚物、ETFE、聚三氟氯乙烯(PCTFE)、其相关共聚物和其混合物。

11. 一种用于喷墨使用的热稳定颗粒组合物,其由以下组分构成:

●占所述组合物总重量10wt%至95wt%的水,

●占所述组合物总重量90wt%至5wt%的至少一种氟化热稳定粘合剂,其中所述粘合剂是颗粒形式,其至少一种特征为尺寸小于800nm,

- 至少一种溶剂和/或润湿剂,且

- 占所述组合物总重量至少1wt%的至少一种蒸发抑制化合物,所述化合物蒸汽压低于大气压下温度在介于5℃和50℃之间时水的蒸汽压,所述化合物以至少部分水溶形式存在;

其中所述组合物在暴露于至少为250℃温度时,使印刷结果的特性不会显现任何的变化;

其中组合物的各组分以百分比计的含量总和为100%。

12.一种用于喷墨使用的热稳定颗粒组合物,其由以下组分构成:

- 占所述组合物总重量10wt%至95wt%的水,

- 占所述组合物总重量90wt%至5wt%的至少一种氟化热稳定粘合剂,其中所述粘合剂是颗粒形式,其至少一种特征为尺寸小于800nm,

- 至少一种热稳定颜料,且

- 占所述组合物总重量至少1wt%的至少一种蒸发抑制化合物,所述化合物蒸汽压低于大气压下温度在介于5℃和50℃之间时水的蒸汽压,所述化合物以至少部分水溶形式存在;

以及

- 至少一个第二非氟化热稳定粘合剂;

其中所述组合物在暴露于至少为250℃温度时,使印刷结果的特性不会显现任何的变化;

其中组合物的各组分以百分比计的含量总和为100%。

13.根据权利要求12所述的组合物,其中所述非氟化热稳定粘合剂选自聚苯硫醚(PPS)、聚醚砜(PES)、聚醚醚酮(PEEK)、聚醚酮(PEK)、聚酰胺-酰亚胺(PAI)和聚酰亚胺。

14.一种用于喷墨使用的热稳定颗粒组合物,其由以下组分构成:

- 占所述组合物总重量10wt%至95wt%的水,

- 占所述组合物总重量90wt%至5wt%的至少一种氟化热稳定粘合剂,其中所述粘合剂是颗粒形式,其至少一种特征为尺寸小于800nm,

- 至少一种热稳定颜料,且

- 占所述组合物总重量至少1wt%的至少一种蒸发抑制化合物,所述化合物蒸汽压低于大气压下温度在介于5℃和50℃之间时水的蒸汽压,所述化合物以至少部分水溶形式存在;

其中所述的组合物进一步包括以下添加剂:

固定剂和/或渗透剂;

杀生物剂;

缓冲剂;和

防腐剂或消泡剂;

其中所述组合物在暴露于至少为250℃温度时,使印刷结果的特性不会显现任何的变化;其中组合物的各组分以百分比计的含量总和为100%。

15.根据权利要求14所述的组合物,其中杀生物剂为杀真菌剂。

16.根据权利要求1所述的用于喷墨使用的颗粒组合物的用途,其用于在其制造或使用

期间经受高温的基底。

17. 根据权利要求16所述的用途,其中所述温度高于110℃。

18. 根据权利要求17所述的用途,其中所述温度高于或等于250℃。

用于喷墨使用的热稳定颗粒墨水

技术领域

[0001] 本发明总体涉及用于喷墨使用的热稳定颗粒组合物或墨水的配方,其能用于任何类型的基底,但特别是用于在其制造或使用期间经受高温(尤其温度大于或等于250℃)的基底。

[0002] 尽管预期的领域主要为厨具物品,本发明还与所有其他类意图高温成型和/或经受高温的物品相关,例如熨斗底或拉直器的平板,油炸锅或面包机的碗或搅拌机的碗。

[0003] 就本发明意义而言,用于喷墨使用的热稳定颗粒墨水(或组合物)理解为表示能够被喷墨印刷装置喷射的水性组合物且包含至少一种热稳定氟化粘合剂。

[0004] 如果所述组合物不包含任何热稳定颜料,所述墨水是透明的并形成清漆,这类墨水被用在当,例如,人们想要获得层叠或立体效果时。

[0005] 如果组合物除热稳定氟化粘合剂外,还包含至少一种热稳定颜料,则其真正构成通常意义上讲的该墨水。在本发明中,热稳定颗粒组合物,在暴露于至少为110℃温度和尤其是至少为250℃温度时,使印刷结果的颜色或特性不会显现任何明显的、非期望的或不受控的变化。

[0006] 就本发明意义而言,粘合剂理解为表示最初存在于墨水中且经干燥、聚结或热处理能够形成膜的具有高分子量(大于1000Da)的化合物。

[0007] 热稳定粘合剂理解为表示包括至少在250℃的温度,一旦所述膜形成,粘合剂温度稳定且不会显现任何变化(如链断裂)。

[0008] 就本发明意义而言,热稳定颜料理解为一种不溶性颜料物质或颗粒,所述不溶性颜料物质或颗粒具有良好的热稳定性,或者换句话说具有根据温度而稳定的理化性质。

[0009] 在本发明中,热稳定颜料还包括热变色颜料,其根据温度的稳定性表现在能够响应于温度显示相同色彩对比度,即使在预先暴露于比其颜色变化温度高的温度后也是如此。

背景技术

[0010] 现有技术已知几种装饰厨具物品的技术。具体而言,本领域技术人员已知使用丝网印刷术或移印技术以将图案应用于平面达到装饰目的。这些技术允许通过丝网印刷术或移印应用图案后,对所述物品进行成型操作。

[0011] 如果使用丝网印刷术(或移印)来应用多色图案,则有必要依照色彩的数量,依次进行多次丝网印刷术(或移印)操作:每个颜色需要一轮丝网印刷(或移印)且显然每次印刷后在印刷下一层墨水前必须进行干燥操作。这种技术仅当在大量基底上应用相同的图像或图案时是有利的。对于在少量物品上进行印刷,多色丝网印刷(或移印)是非常昂贵且不利的。因为对每个底色都需要单独的网版(或雕版)。而且,制造和清洁丝网印刷网版费用高,制备网版花费时间长,这些需要完美的生产规划。另外,改变色彩,即使是在相同图形里,都需要彻底的清洁,缩短了生产时间(应用雕版也是这样)。再者,丝网印刷技术和移印都产生大量的中间产品和零部件的库存(尤其是墨水、网版和半成品盖等)。

[0012] 现有技术还已知采用染料升华印刷技术以获得经装饰的厨具物品。基本上,升华是固体未经液态直接转化为气态或汽态。根据染料升华印刷技术,最初印在基底(纸或塑料膜)上的图案被压制在要装饰的物品表面上,随后整体直接赋予150℃和210℃之间的温度。标准的染料升华印刷仅用于扁平物品,因为将基底压制在非扁平物品上会造成起皱并因而出现印刷缺陷。但是,所引文献EP 0451067和EP 544603公开了对染料升华印刷法的改进并实现了装饰任意形状物品的所有表面。但是这种改进使染料升华印刷法变得非常复杂难以使用,且生产量不多。

[0013] 现有技术还已知使用喷墨印刷技术,其包括将墨水液滴从小开口喷射到基底上精确确定的位置上,以产生图像。喷墨印刷是唯一一个非接触印刷技术。

[0014] 两种喷墨印刷技术的区别在于:第一种称作“连续喷墨(CIJ)”,和第二种称作“按需喷墨(DOD)”

[0015] 连续喷墨(CIJ)印刷技术基于受控的喷射液体片段。干扰引起具有受控尺寸的液滴的喷射以确定的速度中断。这些通过将速度与喷墨中断同步化获得。到达印刷基底的墨滴通过静电方式选择(液滴带电并随后在电场作用下发生偏转)。

[0016] 与之不同的是,按需喷墨(DOD)印刷技术是基于不同的物理过程:墨水在容器中,在喷嘴处形成弯月面,直到施加在流体体积上的压力超过表面张力才允许液滴喷射。这种技术选择,是当今的主流,其基于四种喷射技术:压电式、热(或气泡式喷射)、阀喷射和热熔式。压电式喷射技术是当前最先进的方式,其功能根据以下原理:

[0017] ●印刷装置的墨水容器与压电晶体接触,压电晶体适合于将电兴奋(以脉冲的形式)转化为机械力;

[0018] ●电激励导致容器壁变形,转而导致超压;

[0019] ●这种超压引起液滴喷出。

[0020] 喷墨印刷技术有其内在的优势,伴随计算机工具的发展和印刷质量和速度的提升,这些都促进了它的成功。

[0021] 从方法的角度讲,这种技术(喷墨印刷)允许限制待处理的墨水配方的数量(四色柯式印刷需要四种,高保真六色印刷需要六种),其在配方和储存上有着不可否认的优点。而且,喷墨印刷是与基底无接触的印刷技术:没有图像载体(网版、雕版或染料升华的预印基底)使其可能省略使用其他印刷技术所需的准备工作,也就是说制备网版、雕版和可能的基底(纸或塑料膜)。而且,印刷数据的动态管理,更具体地随各印刷对象变化,允许物品个性化和小批量产品不会产生难以承受的费用。不会浪费墨水,因为耗材减至恰好所需且由于印刷头小,设备损耗也很小。最后,喷墨印刷允许生产中序列即时改变且具可追溯性。总而言之,与相同产量的丝网印刷和移印这一系列设备相比,喷墨印刷设备占据的空间更小。

[0022] 从产品的角度讲,喷墨印刷使生产具有多种颜色和复杂图案(照片、纹理、石色、木纹或大理石效果等)的高清晰度设计图成为可能。这种技术通过喷头与自动机械相结合,实现了在基底上浮雕印刷。

[0023] 从应用的角度讲(从在其上使用喷墨印刷而施加墨水的基底的性质的意义上说),除办公室工作和文档个性化(按需个性定制)以外,喷墨印刷有多种应用:大画幅或超大画幅海报、纺织品上印刷、陶瓷上印刷、标签、地址、食品上印刷、活性成分沉积、生物材料沉积、导电墨水印刷等。

[0024] 在喷墨印刷技术的各种应用中,一种应用涉及物品装饰,所述物品的生产过程需要在非常高的温度下烘烤,例如瓷砖。

[0025] 在此领域中,生产技术如烧结或粉末融合需要将物品置于至少300℃的温度下,且可能高达1300℃和更高温度。因此,采用喷墨技术印刷图案,不可能使用在纸上或织物上印花所采用的标准墨水,因为后者是水性的(含水的)墨水包含不耐高温的有机颜料化合物。用于烘烤周期或使用周期的高温导致不仅特定的有机颜料而且这些组分的粘合剂都会发生氧化。

发明内容

[0026] 因此,本发明解决了通过喷墨印刷在生产或使用过程中经受高于110℃温度的物品(例如厨具用品)上功能性或装饰性层的生产的问题。

[0027] 因此,本发明的目标是一种用于热稳定喷墨使用的颗粒组合物,其包含:

[0028] • 占所述组合物总重量10wt%至95wt%的水,和

[0029] • 占所述组合物总重量90wt%至5wt%的至少一种颗粒形式的氟化热稳定粘合剂,其至少一个特征为尺寸小于800nm。

具体实施方式

[0030] 在本发明中,颗粒的特征尺寸理解为表示颗粒特征直径尺寸(特别是球形粒子的直径),还有它们的粒径分布,例如用特征尺寸“D50”或“D99”表示。

[0031] 在本发明中,“D50”一词理解为表示50%颗粒具有的最大尺寸(粒径分布中值)。

[0032] 在本发明中,“D99”一词理解为表示99%颗粒具有的最大尺寸。

[0033] 本发明的颗粒组合物中的热稳定粘合剂保证了水性墨水层具有所需表面特性和耐久性且在一定情况下无需保护性层。

[0034] 有利的,本发明的热稳定颗粒组合物还可以包括至少一种热稳定颜料,所述至少一种热稳定颜料量以一定量地存在,使所述氟化热稳定粘合剂和所述热稳定颜料占所述组合物总重量90wt%至5wt%,其中所述热稳定颜料也是颗粒形式,至少一个特征为尺寸小于800nm。

[0035] 粘合剂颗粒和颜料颗粒(如有需要)的特征尺寸小于800nm,以使消除或至少限制堵塞和损坏印刷头喷嘴的风险。

[0036] 可以用在本发明热稳定颗粒组合物中的氟化热稳定粘合剂,可特别为:聚四氟乙烯(PTFE)、四氟乙烯/全氟丙基乙烯基醚共聚物(PFA)和四氟乙烯/六氟丙烯共聚物(FEP)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、MVA(TFE/PMVE共聚物)、TFE/PMVE/FAVE三元共聚物、ETFE、聚三氟氯乙烯(PCTFE)、其相关共聚物和其混合物。

[0037] 可以用在本发明热稳定颗粒组合物中的颜料,可特别为:炭黑、热稳定颜料(如 CoAl_2O_4 、三价铁氧化物、铬和铈的钛酸盐、硅铝酸盐、钛镍黄、二氧化钛、基于多种金属氧化物的尖晶石结构的无机颜料、氧化铁或氧化钛包覆的高闪云母、氧化铁包覆的高闪铝、二萘嵌苯红)、热变色半导体颜料(例如半导体金属氧化物如 Fe_2O_3 、 Bi_2O_3 、 BiVO_4 等)及其混合物。

[0038] 这些颜料具有卓越的耐热性,无论是炭黑或金属氧化物或有机分子,如二萘嵌苯红都特别是温度稳定的。

[0039] 最后,所用颜料可以由尺寸为5至200nm的纳米级无机粒子制成,因为它们尺寸非常小,所以其在墨水配方中不必然有色。但它们在干燥后通过重新凝结形成更大的整体而显色,所述更大的整体通常具有大于350nm的尺寸,并由此颜色可见。这种解决办法特别有用,因为它保证了喷嘴无障碍运行且在相同部位磨损更小。

[0040] 有利的,本发明组合中包含的热稳定粘合剂颗粒如有需要和热稳定颜料可具有小于400nm的特征尺寸。

[0041] 具有上述尺寸的所用颗粒的价值在于能够使用小口喷嘴,合乎理想的粒径/喷嘴口直径的比例为约1:00。这样能够限制液滴的体积。通过印刷这显示为更加精确的轮廓和更好的底。另一个优点体现在生产平调(均一颜色)时,因为它限制了墨水消耗。

[0042] 本发明的热稳定颗粒组合(或水性墨水)适于用在DOD喷墨印刷设备上,因为除粒径适于印刷设备的喷嘴外,其还具有以下理化性质和流变特性:

[0043] ——在喷射温度下粘度介于2和25mPa.s之间,

[0044] ——表面张力(伽马)介于22和40mN/m之间,

[0045] 液体的粘度和表面张力是实现控制形成具有均一尺寸和形状液滴的参数。

[0046] 而且为了不改变整个印刷系统的组成材料(具体为印刷头和流体系统),本发明组合物的pH值必须尽可能接近中性。

[0047] 有利地,本发明组合进一步包括至少占所述组合总重量1wt%的至少一种蒸发抑制化合物,所述化合物的蒸汽压小于大气压下温度在介于5℃和50℃之间时水的蒸汽压,所述化合物以至少部分水溶的形式存在。

[0048] 本发明中,蒸发抑制化合物理解为表示减少/延迟本发明组合物蒸发的化合物。

[0049] 的确,在两次喷射之间水性墨水在喷嘴形成了弯月面不必干燥。有鉴于此,本发明的水性组合物优选具有小于水的蒸汽压的蒸汽压;组合物蒸发的比水慢才可能保证喷嘴湿润。

[0050] 由于本发明水性组合物加入了蒸发抑制化合物,值得注意的是,在喷嘴尖端保留一滴在其干燥期间逐渐浓缩化合物的本发明组合物有助于下一滴再润湿壁面,因此有助于滴列的再现性和印刷质量。

[0051] 为了从一定数量的化合物中选择蒸发抑制化合物,这些化合物的蒸发曲线有时不尽知晓,需要利用这些化合物的沸点数据。

[0052] 的确,沸点大于135℃的化合物通常能够获得可以用于本发明热稳定颗粒组合物的蒸发抑制剂流体。

[0053] 在可以用于本发明范围内的化合物中,可列举为:表面活性剂、润湿剂、消泡剂和水溶性或部分水溶性溶剂。这些化合物实现了调节墨水的理化性质并调节印刷头喷射的稳定性,基底的润湿和膜形成等。

[0054] 在本发明中,表面活性剂理解为表示分散剂(尤其用于稳定化颜料)、润湿剂、乳化剂和起泡剂。

[0055] 可用于本发明热稳定性颗粒组合物的水溶性或部分水溶性溶剂具体列举为:乙醇、乙二醇、烷基乙二醇、磷酸烷基酯、酸和它们的衍生物,氨基醇和非质子极性溶剂。

[0056] 在本发明中,润湿剂理解为表示在水中溶解或部分溶解(分别为可溶或部分可溶)的化合物,由此增加印刷头中墨水的保水性。

[0057] 可以用于本发明的热稳定颗粒组合物中的润湿剂具体列举为：糖、钠、镁、锌和钙的羧酸盐（优选碳链包含超过12个碳原子）和尿素。

[0058] 某些化合物（例如乙二醇）具有润湿剂和溶剂的双重作用。

[0059] 有利地，本发明的组合物包含至少两种蒸发抑制化合物。

[0060] 两种蒸发抑制化合物的结合能显著提高墨水的质量或表现。例如，选定一种蒸发抑制化合物加强颜料分散体或热稳定粘合剂的稳定性，另一种蒸发抑制化合物促进基底上的润湿和铺展。

[0061] 这两种蒸发抑制化合物优选由以下组成：

[0062] ○两种不同的表面活性剂，或

[0063] ○表面活性剂和溶剂，或

[0064] ○表面活性剂和润湿剂，或

[0065] ○润湿剂和溶剂，或

[0066] ○两种溶剂。

[0067] 在此情况下（本发明组合物中的至少两种蒸发抑制化合物），两种蒸发抑制化合物的重量百分比总数大于组合物总重量的5wt%，且优选大于10wt%。

[0068] 尽管观察到这些化合物的抑制效果始于占组合物总重量的5wt%（就本发明水性组合物的蒸发而言），该效果随上述百分比增加而增强。这意味着印刷头喷嘴开放的时间变长，因此有利于工业利用。

[0069] 第一化合物对第二化合物的重量比优选介于0.001和1000之间，且更优选介于0.01和100之间。

[0070] 最后，除一个或多个热稳定粘合剂如有需要和颜料或蒸发抑制化合物等之外，本发明组合物可进一步包括以下添加剂：

[0071] ○固定剂和/或渗透剂（尤其为将墨水固定在印刷基底上），

[0072] ○杀菌剂和/或杀真菌剂（尤其为抑制细菌和/或真菌的生长），

[0073] ○缓冲剂（调节pH值），

[0074] ○和防腐剂、消泡剂等。

[0075] 在本发明水性组合物中没有蒸发抑制化合物时，仍然可能用印刷头喷射组合物，但不能在无人为干预（具体为清洁喷嘴）的情况下长时间使用。

[0076] 有利的，本发明的含氟化热稳定粘合剂的颗粒组合物可以不含颜料并包含至少一种之前定义的溶剂。

[0077] 这种实施例实现获得了连续膜。

[0078] 有利地，本发明的颗粒组合物可以不含颜料且包含至少一种之前定义的润湿剂。

[0079] 这种实施例确保本发明组合物在基底上的铺展。

[0080] 通常，无论实施例如何预期，本发明的组合物可进一步包含至少一种第二非氟化热稳定粘合剂。

[0081] 用于本发明热稳定颗粒组合物的非氟化热稳定粘合剂具体列举为：聚苯硫醚（PPS）、聚醚砜（PES）、聚醚醚酮（PEEK）、聚醚酮（PEK）、聚酰胺-酰亚胺（PAI）和聚酰亚胺。

[0082] 通过以下实施例更具体地说明本发明。

[0083] 如无其他说明，这些实施例中的百分比和份数以重量百分比表示。

[0084] 实施例

[0085] 通过 (DOD) 喷墨工作的装饰装置

[0086] 使用的印刷设备包括DOD型设备,其包含商品名为ARDEJE HA5的市售印刷头,其包含喷嘴、腔室和墨水回路。

[0087] 产品

[0088] 用于喷墨使用的热稳定颗粒组合物:

[0089] ——载体:水;

[0090] ——溶剂:

[0091] ——乙二醇;

[0092] ——丙二醇;

[0093] ——乙醇;

[0094] ——润湿剂:丙三醇;

[0095] ——颜料:

[0096] ——Shepherd铝-钴蓝颜料(商品名10C595);

[0097] ——Shepherd铬和锑的钛酸盐黄颜料(商品名Y193);

[0098] ——Bayferrox市售的氧化铁红颜料(商品名110M);

[0099] ——BASF市售的商品名为 **Paliogen®** Red K 3911的二萘嵌苯红颜料;

[0100] ——Cabot提供的具有修饰表面的炭黑,20%水溶液;

[0101] ——表面活性剂(分散剂):

[0102] ——LUBRIZOL市售的商品名为 **SOLSPERSE®** 的高分子量超分散聚合物;

[0103] ——50wt% **DISPERBYK®-190** 和50% **DISPERBYK®-180** 的混合物,两个分散剂均为BYK市售;

[0104] ——EVONIK市售的商品名为 **TEGO®** 的非离子表面活性剂脂肪酸衍生物;

[0105] ——表面活性剂(润湿剂):

[0106] ——非离子表面活性剂:Clariant市售的商品名为 **GENAPOL®** 的聚乙二醇异十三醇酯;

[0107] ——消泡剂:

[0108] ——Evonik市售的有添加剂的矿物油;

[0109] ——热稳定粘合剂:

[0110] ——氟化热稳定粘合剂:

[0111] ■Dyneon市售的商品名为TF 5035Z的含58%固形物的PTFE分散体;

[0112] ■Dyneon市售的商品名为FEP 6300GZ的含55%固形物的FEP分散体;

[0113] ——非氟化热稳定粘合剂:

[0114] ■Solvay市售的商品名为Torlon AI30聚酰胺-酰亚胺树脂。

[0115] 测试

[0116] 用于喷墨使用的热稳定颗粒组合物的喷射性评价

[0117] 墨水组合物的理化性质参数如pH值,粘度和表面张力是保证随时间推移墨水组合物仍均一和稳定喷射的必要但不充分条件。确实,流体在喷射(剪切力和接通频率)时经受

的力不能由标准分析设备模拟。

[0118] 因此,还必须证实配方的喷射性(即通过具有足够喷射且具有时间稳定性的速度而形成具有均一尺寸和形状的滴)。

[0119] 在本发明中,喷射性理解为表示测试组合物符合以下标准:

[0120] 1.液滴从印刷喷嘴中喷射的可能性;

[0121] 2.喷射液滴的列有规则;

[0122] 3.液滴不变形:缺尾(拉长形滴)和卫星峰(从与喷嘴面正交角度以外的角度喷射的干扰液滴);

[0123] 4.喷嘴开放时间大于15秒,这种开放时间对应于喷嘴保持没有墨水蒸发残留物的时间。

[0124] 测试组合物的喷射性通过ARDEJE市售的名为HA5的印刷装置,在频率1.7kHz和控制温度25℃或35℃下操作进行评价。

[0125] 进行频闪观察和记录,以实现滴形状和滴列随时间变化规律的可视化。

[0126] 流变学曲线测定/粘度测量粘度是用Malvern公司的Gemini流变计测定的。在目标温度下使用移动锥/盘(直径55mm,2%斜率)测定墨水喷射。根据瞬间粘度平均值来计算粘度,该瞬间粘度平均值被取得用于大于5s⁻¹的速度梯度。

[0127] 实例1:本发明的有色水性墨水EA1,其包含氟化热稳定粘合剂和包含蒸发抑制化合物。

[0128] 通过搅拌制备不包含氟化热稳定粘合剂的有色初始组合物CP1,所述组合物的各组分及其各自量以占组合物总重量的重量百分比wt%表示如下:

[0129] 有色初始组合物CP1:

[0130]

乙二醇	: 24.3%
-----	---------

聚乙二醇异十三醇酯	: 6.1%
-----------	--------

超分散剂聚合物混合物	: 0.9%
------------	--------

蒸馏水	: 47.2%
-----	---------

丙三醇	: 12.2%
-----	---------

[0131]

消泡剂	: 0.3%
-----	--------

10C595 蓝颜料	: 9%
------------	------

总计	: 100%
----	--------

[0132] 在水性组合物CP1中,溶解的10C595蓝颜料具有以下粒径分布:

[0133] ——D50=930nm,和

[0134] ——D99=3360nm。

[0135] 如之前所定义的,“D50”表示粒径分布中值,同样如之前定义的“D99”在本发明的中表示99%颗粒具有的最大尺寸。

[0136] 水性组合物CP1中颜料的粒径分布以当前状态不适合用于喷墨使用。有鉴于此,有

色组合物CP1在填充有氧化锆珠的卧式销棒粉碎机中被研磨。

[0137] 研磨两个小时后,得到没有热稳定粘合剂的第二有色组合物CP1',蓝色颜料得到以下粒径分布:

[0138] ——D50=170nm,和

[0139] ——D99=415nm。

[0140] 第二有色组合物CP1'中固形物百分比为9%。

[0141] 在研磨步骤后,向纳米级颜料分散体CP1'中加入以下比例的PTFE分散体(重量份),以形成水性墨水组合物EA1:

[0142]	水性墨水组合物 EA1	比例 (重量份)
	CPI' 颜料分散体 (9% 固形物)	100
	PTFE 分散体 (60% 固形物)	7.5

[0143] 加入PTFE不会引起颜料聚集。水性墨水组合物EA1的流变学曲线是牛顿曲线。在25℃下测得的粘度为20mPa.s。

[0144] 在25℃下用ARDEJE HA5印刷设备以1.7kHz的频率确定墨水EA1的喷射性。得到以下特性:

[0145] ——滴的速度为4.5m/s,

[0146] ——喷嘴的开放时间大于1分钟,

[0147] ——值得注意的是滴列分离良好且前线以均一形式前进;

[0148] ——还值得注意的是喷嘴的尖端在印刷结束后仍保持清洁,清楚地表明喷嘴能够长时间无污染运行。

[0149] 由于具有丙三醇,在基底上的滴的印记均一且无晕轮。

[0150] 在暴露于至少为110℃温度和尤其是至少为250℃温度以后,印刷结果的颜色或特性没有显现任何明显的、非期望的或不受控的变化。

[0151] 实例2:本发明的无色水性墨水EA2,其包含氟化热稳定粘合剂和包含至少一种蒸发抑制化合物。

[0152] 制备包含氟化热稳定粘合剂的无色水性墨水组合物EA2,所述组合物的各组分及其各自量以占组合物总重量的重量百分比wt%表示如下:

[0153] 无色水性组合物EA2:

[0154]

聚乙二醇异十三醇酯	: 4.1%
PTFE 分散体	: 17.2%
蒸馏水	: 73.7%
丙三醇	: 5%
总计	: 100%

[0155] 水性组合物EA2制备如下:

[0156] ——轻轻搅拌,将水加入PTFE分散体以形成稀释的PTFE分散体;

[0157] ——随后向稀释的PTFE分散体中依次加入表面活性剂和丙三醇;

[0158] ——得到稳定地分散体,过滤所述分散体,例如经0.8 μ m孔和0.45 μ m孔的醋酸纤维素注射型过滤器的死端过滤。加入丙三醇和表面活性剂不会改变分散体中不同物质的粒径。

[0159] 在25℃下测定的水性墨水EA2的粘度为2.8mPa.s, WILHELMY圆盘式张力计测定的液体表面张力为28.3mN/m,且为牛顿曲线。

[0160] 在25℃的温度下用ARDEJE HA5印刷设备以1.7kHz的频率操作确定墨水EA2的喷射性。得到以下特性:

[0161] ——液滴的速度为4m/s,

[0162] ——喷嘴的开放时间为1分钟,

[0163] ——值得注意的是液滴列分离良好且前线以均一形式前进;

[0164] ——还值得注意的是喷嘴的尖端在印刷结束后仍保持清洁,清楚地表明喷嘴能够长时间无污染运行。

[0165] 由于具有丙三醇,在基底上的液滴的印记均一旦无晕轮。

[0166] 在暴露于至少为110℃温度和尤其是至少为250℃温度以后,印刷结果的颜色或特性没有显现任何明显的、非期望的或不受控的变化。

[0167] 实例3:本发明的无色水性墨水EA3,其包含氟化热稳定粘合剂和包含蒸发抑制化合物。

[0168] 制备包含氟化热稳定粘合剂的无色水性墨水组合物EA3,所述组合物的各组分及其各自量以占组合物总重量的重量百分比wt%表示如下:

[0169] 无色水性墨水组合物EA3:

[0170]

聚乙二醇异十三醇酯	: 4.1%
PTFE 分散体 (58% DM)	: 17.2%
蒸馏水	: 48.7%
丙三醇	: 30.0%
总计	: 100%

[0171] 水性组合物EA3制备如下:

- [0172] ——轻轻搅拌,将水加入PTFE分散体以形成稀释的PTFE分散体;
- [0173] ——随后向稀释的PTFE分散体中依次加入表面活性剂和丙三醇;
- [0174] ——得到稳定的分散体,过滤所述分散体,例如经0.8 μ m孔和0.45 μ m孔的醋酸纤维素注射型过滤器的死端过滤。加入丙三醇和表面活性剂不会改变分散体中不同物质的粒径。
- [0175] 在35℃下测定的水性墨水EA3的粘度为3.6mPa.s,WILHELMY圆盘式张力计测定的液体表面张力为30.3mN/m。
- [0176] 在35℃下用ARDEJE HA5印刷设备以1.7kHz的频率操作确定墨水EA3的喷射性。得到以下特性:
- [0177] ——滴的速度为4.5m/s,
- [0178] ——喷嘴的开放时间为2分钟,
- [0179] ——值得注意的是滴列分离良好且前线以均一形式前进;
- [0180] ——还值得注意的是喷嘴的尖端在印刷结束后仍保持清洁,清楚地表明喷嘴能够长时间无污染运行。
- [0181] 在暴露于至少为110℃温度下和尤其是至少为250℃温度下以后,印刷结果的颜色或特性没有显现任何明显的、非期望的或不受控的变化。
- [0182] 实例4:本发明的无色水性墨水EA4,其包含氟化热稳定粘合剂。
- [0183] 制备包含氟化热稳定粘合剂的无色水性墨水组合物EA4,所述组合物的各组分及其各自量以占组合物总重量的重量百分比wt%表示如下:
- [0184] 无色水性墨水组合物EA4:
- [0185]
- | | |
|------------------|---------|
| 聚乙二醇异十三醇酯 | : 5% |
| FEP 分散体 (55% DM) | : 10.0% |
| 蒸馏水 | : 80% |
| 丙三醇 | : 5.0% |
| 总计 | : 100% |
- [0186] 水性组合物EA4制备如下:
- [0187] ——轻轻搅拌,将水加入FEP分散体以形成稀释的FEP分散体;
- [0188] ——随后向稀释的FEP分散体中依次加入表面活性剂和丙三醇;
- [0189] ——得到稳定的分散体,过滤所述分散体,例如经0.8 μ m孔和0.45 μ m孔的醋酸纤维素注射型过滤器的死端过滤。加入丙三醇和表面活性剂不会改变分散体中不同物质的粒径。
- [0190] 在25℃下测定的水性墨水EA4的粘度为20mPa.s。
- [0191] 在25℃下用ARDEJE HA5印刷设备以1.7kHz的频率操作确定墨水EA4的喷射性。得到以下特性:
- [0192] ——液滴的速度为4.5m/s,
- [0193] ——喷嘴的开放时间为2分钟,
- [0194] ——值得注意的是液滴列分离良好且前线以均一形式前进;

[0195] ——还值得注意的是喷嘴的尖端在印刷结束后仍保持清洁,清楚地表明喷嘴能够长时间无污染运行。

[0196] 在暴露于至少为110℃温度和尤其是至少为250℃温度以后,印刷结果的颜色或特性没有显现任何明显的、非期望的或不受控的变化。

[0197] 实例5:本发明的有色水性墨水EA5,包含氟化热稳定粘合剂和非氟化热稳定粘合剂和蒸发抑制化合物。

[0198] 制备不包含氟化热稳定粘合剂和非氟化热稳定粘合剂的有色初始组合物CP5,所述组合物的各组分及其各自量以占组合物总重量的重量百分比wt%表示如下:

[0199] 有色初始组合物CP5:

[0200]

乙二醇	: 24.3%
聚乙二醇异十三醇酯	: 7%
蒸馏水	: 11.2%
丙三醇	: 12.2%
消泡剂	: 0.3%
20% 卡波特炭黑	: 45.0%
总计	: 100%

[0201] 在水性组合物CP5中,溶解的黑颜料具有以下粒径分布:

[0202] ——D50=140nm,和

[0203] ——D99=335nm。

[0204] 当前状态的颜料适于喷墨使用。

[0205] 向颜料分散体 (CP5) 中加入以下比例 (重量份) 的PTFE分散体和水相PAI,以形成水性墨水组合物EA5:

[0206]	水性墨水组合物 EA5	比例 (重量份)
	CP5 颜料分散体	100
[0207]	(9% 固形物)	
	PTFE 分散体 (58% 固形物)	7.5
	含聚酰胺-酰亚胺水相 (10% 固形物)	4.5

[0208] PTFE和PAI的加入不会引起颜料聚集。水性墨水组合物EA5的流变学曲线是牛顿曲线,且在25℃下粘度为21mPa.s。

[0209] 在25℃下用ARDEJE HA5印刷设备以1.7kHz的频率操作确定墨水EA5的喷射性。得到以下特性：

[0210] ——液滴的速度为4.5m/s，

[0211] ——喷嘴的开放时间为2分钟，

[0212] ——值得注意的是液滴列分离良好且前线以均一形式前进；

[0213] ——还值得注意的是喷嘴的尖端在印刷结束后仍保持清洁，清楚地表明喷嘴能够长时间无污染运行。

[0214] 由于具有丙三醇，在基底上的滴的印记均一旦无晕轮。

[0215] 在暴露于至少为110℃温度和尤其是至少为250℃温度以后，印刷结果的颜色或特性没有显现任何明显的、非期望的或不受控的变化。

[0216] 对比例1：有色水性墨水EC1，其不包含氟化热稳定粘合剂且包含蒸汽压大于水的溶剂。

[0217] 制备不包含氟化热稳定粘合剂的有色初始组合物EC1，其中使用例如乙醇的溶剂，该溶剂在5℃至50℃温度和大气压下的蒸汽压大于水。

[0218] 所述组合物的各组分及其各自量以占组合物总重量的重量百分比wt%表示如下：

[0219] 有色初始组合物EC1：

[0220]

蒸馏水	: 50.0%
乙醇	: 25.0%
20% 卡博特炭黑	: 25.0%
总计	: 100%

[0221] 在水性组合物EC1中，溶解的炭黑颜料具有以下粒径分布：

[0222] ——D50=140nm，和

[0223] ——D99=335nm。

[0224] 在该状态的颜料与喷墨打印兼容。

[0225] 水性墨水组合物EC1的流变学曲线是牛顿曲线且粘度为4.5mPa.s。

[0226] 在25℃下用ARDEJE HA5印刷设备以1.7kHz的频率操作确定墨水EC1的喷射性。得到以下特性：

[0227] ——液滴的速度为4.5m/s，

[0228] ——喷嘴的开放时间为5秒，

[0229] ——值得注意的是喷嘴的尖端立即变干，清楚地表明喷嘴不能够长时间无污染运行。

[0230] 对比例2：含非热稳定丙烯酸粘合剂的颗粒墨水

[0231] 制备含非热稳定丙烯酸粘合剂(苯甲基丙烯酸/甲基丙烯酸共聚物)的无色水性墨水组合物，所述组合物的各组分及其各自量以占组合物总重量的重量百分比wt%表示如下：

[0232] 无色水性组合物：

[0233]

聚乙二醇异十三醇酯	: 5%
苯甲基丙烯酸/甲基丙烯酸共聚物 (55% DM)	: 10.0%
蒸馏水	: 80%
丙三醇	: 5.0%
总计	: 100%

[0234] 水性组合物制备如下:

[0235] ——向苯甲基丙烯酸/甲基丙烯酸共聚物分散体中依次加入表面活性剂和丙三醇;

[0236] ——得到稳定的分散体,过滤所述分散体,例如经0.8 μ m孔和0.45 μ m孔的醋酸纤维素注射型过滤器的死端过滤。加入丙三醇和表面活性剂不会改变分散体中不同物质的粒径。

[0237] 在25℃下测定的水性墨水的粘度为22mPa.s。

[0238] 在25℃下用ARDEJE HA5印刷设备以1.7kHz的频率操作确定墨水的喷射性。得到以下特性:

[0239] ——液滴的速度为4.6m/s,

[0240] ——喷嘴的开放时间为2分钟,

[0241] ——值得注意的是液滴列分离良好且前线以均一形式前进;

[0242] ——还值得注意的是喷嘴的尖端在印刷结束后仍保持清洁,清楚地表明喷嘴能够长时间无污染运行。

[0243] 在经受250℃温度后,印刷结果的性质显示显著变化。由于丙烯酸共聚物降解,在暴露于所述温度后印刷层显示显著的黄色。

[0244] 对比例3:含非热稳定聚氨酯粘合剂的颗粒墨水

[0245] 制备含非热稳定聚氨酯粘合剂的无色水性墨水组合物,所述组合物的各组分及其各自量以占组合物总重量的重量百分比wt%表示如下:

[0246] 无色水性组合物EA4:

[0247]

聚乙二醇异十三醇酯	: 5%
聚氨酯树脂水性分散体	: 10.0%
蒸馏水	: 80%
丙三醇	: 5.0%
总计	: 100%

[0248] 水性组合物制备如下:

[0249] ——向聚氨酯树脂分散体中依次加入表面活性剂和丙三醇;

[0250] ——得到稳定的分散体,过滤所述分散体,例如经0.8 μ m孔和0.45 μ m孔的醋酸纤维素注射型过滤器的死端过滤。加入丙三醇和表面活性剂不会改变分散体中不同物质的粒

径。

[0251] 在25℃下测定的水性墨水的粘度为23mPa.s。

[0252] 在25℃下用ARDEJE HA5印刷设备以1.7kHz的频率操作确定墨水的喷射性。得到以下特性：

[0253] ——液滴的速度为4.6m/s，

[0254] ——喷嘴的开放时间为2分钟，

[0255] ——值得注意的是液滴列分离良好且前线以均一形式前进；

[0256] ——还值得注意的是喷嘴的尖端在印刷结束后仍保持清洁，清楚地表明喷嘴能够长时间无污染运行。

[0257] 在经受250℃温度后，印刷结果的性质显示显著变化。由于聚氨酯树脂降解，在暴露于所述温度后印刷层显示显著的黄色。

[0258] 对比例4：包含非热稳定丙烯酸粘合剂和含蒸发抑制化合物的有色水性墨水。

[0259] 通过搅拌来制备包含丙烯酸粘合剂的初始有色组合物，所述组合物的各组分及其各自量以占组合物总重量的重量百分比wt%表示如下：

[0260] 初始有色组合物：

[0261]

乙二醇	: 24.3%
-----	---------

聚乙二醇异十三醇酯	: 6.1%
-----------	--------

超分散剂聚合物混合物	: 0.9%
------------	--------

蒸馏水	: 47.2%
-----	---------

丙三醇	: 12.2%
-----	---------

消泡剂	: 0.3%
-----	--------

10C595 蓝颜料	: 9%
------------	------

总计	: 100%
----	--------

[0262] 在水性组合物中，溶解的10C595蓝颜料具有以下粒径分布：

[0263] ——D50=930nm，和

[0264] ——D99=3360nm。

[0265] 如之前所定义的，“D50”表示粒径分布中值，同样如之前定义的，“D99”在本发明中表示99%颗粒具有的最大尺寸。

[0266] 水性组合物中颜料的粒径分布以当前状态不适于喷墨使用。有鉴于此，有色组合物在填充有氧化锆珠的卧式销棒粉碎机中被研磨。

[0267] 研磨两个小时后，得到没有热稳定粘合剂的第二有色组合物，蓝色颜料得到以下粒径分布：

[0268] ——D50=170nm，和

[0269] ——D99=415nm。

[0270] 第二组合物中固形物百分比为9%。

[0271] 在研磨步骤后，向纳米级颜料分散体中加入以下比例的丙烯酸共聚物分散体（重

量份),以形成水性墨水组合物:

[0272]	水性墨水组合物	比例 (重量份)
	颜料分散体 (9% 固形物)	100
	苯甲基丙烯酸/甲基丙烯酸共聚物分散体 (60% 固形物)	7.5

[0273] 水性墨水组合物的流变学曲线是牛顿曲线。在25℃下测得的粘度为20mPa.s。

[0274] 在25℃下用ARDEJE HA5印刷设备以1.7kHz的频率操作确定墨水的喷射性。得到以下特性:

[0275] ——液滴的速度为4.5m/s,

[0276] ——喷嘴的开放时间大于1分钟,

[0277] ——值得注意的是液滴列分离良好且前线以均一形式前进;

[0278] ——还值得注意的是喷嘴的尖端在印刷结束后仍保持清洁,清楚地表明喷嘴能够长时间无污染运行。

[0279] 在经受250℃温度后,印刷结果的性质显示显著变化。由于丙烯酸共聚物降解,在暴露于所述温度后印刷层显示显著的黄色。

[0280] 对比例5:包含非热稳定丙烯酸粘合剂、热稳定氟化颗粒分散体和含蒸发抑制化合物的有色水性墨水

[0281] 通过丙烯酸聚合物基底而连接的PTFE颗粒的使用已知用于为打印之后所包含的组合物带来润滑和耐磨损特性。

[0282] 通过搅拌来制备包含丙烯酸粘合剂的初始有色组合物,所述组合物的各组分及其各自量以占组合物总重量的重量百分比wt%表示如下:

[0283] 初始有色组合物:

[0284]

乙二醇	: 24.3%
聚乙二醇异十三醇酯	: 6.1%
超分散剂聚合物混合物	: 0.9%
蒸馏水	: 47.2%
丙三醇	: 12.2%
消泡剂	: 0.3%
10C595 蓝颜料	: 9%
总计	: 100%

[0285] 在水性组合物中,溶解的10C595蓝颜料具有以下粒径分布:

[0286] ——D50=930nm,和

[0287] ——D99=3360nm。

[0288] 如之前所定义的,“D50”表示粒径分布中值,同样如之前定义的“D99”在本发明中表示99%颗粒具有的最大尺寸。

[0289] 水性组合物中颜料的粒径分布以当前状态不适用于喷墨使用。有鉴于此,有色组合物在填充有氧化锆珠的卧式销棒粉碎机中被研磨。

[0290] 研磨两个小时后,得到没有热稳定粘合剂的第二有色组合物,蓝色颜料得到以下粒径分布:

[0291] ——D50=170nm,和

[0292] ——D99=415nm。

[0293] 第二组合物中固形物百分比为9%。

[0294] 在研磨步骤后,向纳米级颜料分散体中加入以下比例的PTFE颗粒分散体和丙烯酸共聚物分散体(重量份),以形成水性墨水组合物:

[0295]	水性墨水组合物	比例 (重量份)
	颜料分散体	100
[0296]	(9% 固形物)	
	苯甲基丙烯酸/甲基丙烯酸共聚物分散体 (60% 固形物)	5
	PTFE 颗粒分散体 (58% 固形物)	5

[0297] 水性墨水组合物的流变学曲线是牛顿曲线。在25℃下测得的粘度为20mPa.s。

[0298] 在25℃下用ARDEJE HA5印刷设备以1.7kHz的频率操作确定墨水的喷射性。得到以下特性:

[0299] ——液滴的速度为4.5m/s,

[0300] ——喷嘴的开放时间大于1分钟,

[0301] ——值得注意的是液滴列分离良好且前线以均一形式前进;

[0302] ——还值得注意的是喷嘴的尖端在印刷结束后仍保持清洁,清楚地表明喷嘴能够长时间无污染运行。

[0303] 在经受高温后,印刷结果显示其特性有显著变化。

[0304] 在250℃,由于丙烯酸共聚物降解,印刷层显示明显的黄色。在这种情况下,膜质量欠佳,基底上没有凝聚颜料和PTFE颗粒。

[0305] 在350℃温度,所述温度高于PTFE颗粒的熔融温度,由于丙烯酸聚合物降解阻止氟

化物质形成膜,因而膜质量欠佳。

[0306] 在所有实例中,温度引发的丙烯酸褐变导致印刷底污损。