



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1926205 B

(45) 授权公告日 2013.08.28

(21) 申请号 200580006582.3

(22) 申请日 2005.03.02

(30) 优先权数据

60/549,607 2004.03.02 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.08.31

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2005/006653 2005.03.02

(87) PCT申请的公布数据

W02005/085371 EN 2005.09.15

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 H·A·埃沃基尔

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 郭广迅 李炳爱

(51) Int. Cl.

C09D 11/00 (2006.01)

B32B 17/10 (2006.01)

(56) 对比文件

US 4680058 A, 1987.07.14, 第3栏30-52行、
权利要求2, 26-28、实施例1-15.

WO 2004/011271 A1, 2004.02.05, 权利要求
1-22、实施例1-6.

US 2003/144375 A1, 2003.07.31, 说明书
0086, 0138, 0139段、表5, 6.

EP 1421139 A, 2002.09.18, 说明书
0064, 0065, 0067段.

审查员 马振鹏

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

装饰性层压安全玻璃

(57) 摘要

本发明是包括带有图像的热塑性中间层的装饰性层压制品, 其中使用喷墨印刷方法将图像印刷到中间层上, 其中图像包括在热塑性中间层表面上的白色颜料。本发明也是在热塑性聚合物上喷墨印刷白色颜料油墨以获得具有良好粘合质量的带有图像的层压材料的方法。

1. 一种喷墨印刷油墨到聚乙烯醇缩丁醛片上的方法,包括提供聚乙烯醇缩丁醛片,该聚乙烯醇缩丁醛片具有粗糙表面图案并且喷墨印刷油墨到聚乙烯醇缩丁醛片的粗糙表面上,其中油墨是在 25℃测量的粘度大于 1.7 到小于 15 厘泊的白色颜料油墨并且白色颜料油墨是包括在载体中 5 份每一百份 (pph)-35pph 白色颜料二氧化钛粒子的非含水分散体,所述二氧化钛粒子为 100nm-400nm,所述载体包括至少一种有机液体和至少一种用于白色颜料的分散剂。

2. 权利要求 1 的方法,其中聚乙烯醇缩丁醛片的粗糙表面具有 Rz 为 30-60 μm 的粗糙表面图案。

3. 权利要求 1-2 任一项的方法,其中载体包括作为有机液体浓度为载体的 5-50wt% 的二丙二醇单甲基醚乙酸酯 (DPMA)。

4. 由权利要求 1-3 任一项的方法制备的带有图像的聚乙烯醇缩丁醛片,其中图像包括由喷墨印刷施加到聚乙烯醇缩丁醛片上的白色颜料粒子。

5. 权利要求 4 的带有图像的聚乙烯醇缩丁醛片,其中图像包括白色区域和其中在片上没有油墨的透明区域,所述白色区域包括由喷墨印刷施加到聚乙烯醇缩丁醛片上的白色颜料粒子。

6. 一种层压材料制品,包括权利要求 4 或 5 的带有图像的聚乙烯醇缩丁醛片。

7. 权利要求 6 的层压材料制品,其中将带有图像的聚乙烯醇缩丁醛片层压到两片玻璃上。

8. 权利要求 6 的层压材料制品,其中层压带有图像的聚乙烯醇缩丁醛片、不带有图像的第二聚乙烯醇缩丁醛片和两片玻璃以形成具有如下顺序的层压材料:玻璃 / 带有图像的聚乙烯醇缩丁醛片 / 第二聚乙烯醇缩丁醛片 / 玻璃;并且其中带有图像的聚乙烯醇缩丁醛片的带图像的表面与第二聚乙烯醇缩丁醛片的表面接触。

装饰性层压安全玻璃

[0001] 交叉参者部分

[0002] 本申请要求 2004 年 3 月 2 日提交的美国临时申请 No. 60/549,607 的权益。

[0003] 发明背景

[0004] 本发明涉及带有由喷墨印刷工艺在中间层上印刷的图像的装饰性层压材料。本发明特别涉及装饰性层压材料,其中将图像印刷到包括聚乙烯醇缩丁醛(PVB)的中间层上。本发明也涉及用于制备本发明的层压材料的油墨配制剂。

[0005] 装饰性层压材料是已知的并由各种方法获得。DE 29706880、US4,968,553、US 5,914,178、EP1129844A1 和 DE 20100717 公开了通过丝网印刷工艺制备装饰性玻璃层压材料。丝网印刷图像到中间层上是制备装饰性层压安全玻璃的非常耗时和昂贵的工艺。制备装饰性玻璃层压材料的方法也描述于 US4,173,672。此专利描述了转印层压方法,其中将在纸上印刷的图像转印到热塑性膜上,并然后在玻璃片之间层压带有转印图像的膜。

[0006] 对于层压安全玻璃“喷墨”技术在 PVB 和聚氨酯上印刷的用途公开于 WO 0218154。喷墨印刷是已知的并且是常规的印刷工艺,其中将油墨小滴通过打印头以高速推进到印刷衬底。由于可以将任何数字图像印刷到衬底上,所述喷墨技术是非常灵活的。

[0007] 然而,使用喷墨印刷工艺直接在 PVB 上印刷的一个缺点在于 PVB 中间层具有粗糙的表面图案(R_z 为 30–60 μm),它在印刷图像中引起差的图像质量。粗糙的表面图案在 PVB 层压工艺中是必须的以获得没有空气泡和由夹带空气的存在在层压工艺期间引起的其它缺陷的层压材料。然而,当喷墨印刷到 PVB 上时,粗糙表面图案可在斑点和分辨率方面影响图像质量。

[0008] 由于油墨用于常规喷墨工艺,遇到采用常规喷墨印刷工艺的其它问题。在常规喷墨印刷工艺中要求低粘度油墨以减轻喷墨打印机的打印头中的高压累积,和随后对头的损害和/或印刷图像中差的质量。喷墨印刷通常由 (a) 按需滴落(DOD)工艺,如压电印刷或热喷墨印刷工艺,或 (b) 连续滴落喷墨印刷进行。也存在使低粘度油墨在喷墨印刷工艺中是必须和优选的其它因素。然而,适于喷墨印刷的常规油墨的使用可导致热塑性中间层上差的图像质量。由于在中间层表面上油墨从高点向低点移动,当将低粘度油墨喷淋到为层压而制备的粗糙表面如 PVB 表面上时,结果是差的图像质量。

[0009] 在层压到另一个衬底之前在中间层上印刷图像的另一个潜在问题在于在中间层和衬底之间的粘合剂结合可由于在中间层表面上的着色剂而显著弱化,这可降低在衬底和中间层之间的“有效”粘合表面积。在此使用的“有效粘合表面”描述其中中间层和衬底彼此直接接触而没有插入着色剂层的表面积。层压材料的粘合力的降低可导致作为安全玻璃,或在希望的应用中性能差的层压材料。

[0010] 当印刷的图像要求白色和透明(即其中没有油墨喷射到衬底上的区域)部分两者时,喷墨印刷到热塑性聚合物中间层上可能仍然遇到进一步的问题。为获得白色在印刷的图像中出现的区域,目前的实践要求印刷着色油墨到白色热塑性片上。在以此方式获得的图像中出现的白色来自片中的添加剂,而不是来自印刷白色颜料到其中在印刷的图像中需要白色的区域上。当要求清楚(透明)区域与白色部分一起在相同的图像中时,这不是实

用的解决方案。

[0011] 喷墨印刷白色颜料不是已知的工艺。更特别地,没有适于喷墨印刷到中间层材料上的白色油墨体系是已知的。各种因素使白色油墨体系对于喷墨印刷是有问题的,但一个问题可能是用于油墨分散体的白色颜料的粒度对于喷墨印刷可能太大。

[0012] 可以在层压之前在用于在热塑性中间层上印刷的方法中具有喷墨印刷白色油墨到热塑性中间层上的方法,使得除其中没有油墨印刷到衬底上的清楚或透明的区域以外,在图像或文本中可以观察到白色区域。

[0013] 可能特别需要具有这样的方法并保持层压材料强度和抗断裂的回弹性,而同时在中间层衬底上产生优质图像。

[0014] 发明概述

[0015] 在一方面,本发明是一种喷墨印刷白色颜料油墨到热塑性聚合物衬底材料上的方法,其中白色颜料油墨是包括在载体中的白色颜料粒子的非含水分散体,所述载体包括至少一种有机液体和至少一种用于白色颜料的分散剂。

[0016] 在另一方面,本发明是适于喷墨印刷到热塑性聚合物衬底材料上的非含水白色颜料油墨分散体,其中白色颜料油墨是包括在载体中的白色颜料粒子的非含水分散体,所述载体包括至少一种有机液体和至少一种用于白色颜料的分散剂。

[0017] 在另一方面,本发明是包括带有图像的中间层衬底的层压材料制品,其中图像包括使用喷墨印刷方法通过印刷白色油墨分散体到衬底的至少一个表面上施加的白色颜料粒子。

[0018] 在另一方面,本发明是一种获得带有图像的层压材料的方法,该层压材料的层压材料粘合强度为至少约 1000psi,该方法包括如下步骤:喷墨印刷非含水白色着色油墨到热塑性中间层的至少一个表面上;和在两片合适层压衬底的透明片之间层压带有图像的中间层,其中白色颜料油墨是包括在载体中的白色颜料粒子的非含水分散体,所述载体包括至少一种有机液体和至少一种用于白色颜料的分散剂。

[0019] 发明详述

[0020] 在一个实施方案中,本发明是一种由喷墨印刷方法印刷图像到热塑性中间层材料上的方法。用于本发明目的合适热塑性中间层材料可以是任何通常已知或市售的热塑性材料,该材料足够柔韧还足够刚硬以通过喷墨打印机。在本发明的实践中用作印刷衬底的合适热塑性材料包括例如聚氨酯(PUR)、聚酯如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚氯乙烯(PVC)、和聚乙烯醇缩丁醛(PVB)、聚烯烃如聚乙烯和/或聚丙烯。优选用于本发明的目的是聚乙烯醇缩丁醛(PVB)。PVB例如从 E. I. DuPont de Nemours&Co. 以商品名 Butacite[®] 购得。

[0021] 本发明的在中间层材料上的喷墨印刷优选使用着色油墨进行。由于它们的色牢度、热稳定性、边缘清晰度、和在印刷衬底上的低扩散性,优选着色油墨。在常规实践中,将颜料悬浮在液体介质中,该介质通常称为“载体”。通常,载体可包括有机液体(有机溶剂)和/或水,它们单独或组合用于分散颜料。适用于本发明实践的颜料可以分散在非含水载体中。在此适用的“非含水”载体不严格是非含水的,这是由于当使用特定的有机溶剂时,作为在此使用的术语,“非含水”载体可包括少部分(不大于 16wt%)的水。各种常规溶剂是已知的并可以单独或与其它合适的溶剂组合使用。有用但较不优选的溶剂包括例

如甲基异丁基酮 (MIBK)、甲乙酮 (MEK)、丁内酯和环己酮。优选的溶剂包括例如丙二醇醚、丙二醇醚乙酸酯如二丙二醇单甲基醚乙酸酯,和乙二醇丁基醚、或任何这些的混合物。在特别优选的实施方案中,二丙二醇单甲基醚乙酸酯 (DPMA) 可用于分散着色油墨。也可以优选是 DPMA 在至多约 50wt% 的浓度下与二醇醚和 / 或其它有机溶剂的混合物。更优选, DPMA 在溶剂混合物中的浓度可以为约 5wt% - 约 50wt%, 和最优选约 15wt% - 约 45wt%。

[0022] 本发明的油墨具有足够低的粘度使得它们可以通过喷墨打印机的打印头喷射,而不必须加热打印头以降低油墨的粘度。在本发明的实践中,在 25℃ 测量的油墨粘度小于约 30 厘泊 (cps)。优选在 25℃ 的油墨粘度小于约 20cps。更优选在 25℃ 的油墨粘度小于约 15cps, 和最优选小于约 12cps。

[0023] 不受理论约束, 申请人相信使用喷墨印刷系统的图像质量问题可能产生,这是由于用于喷墨印刷的油墨体系的粘度比例如用于丝网印刷的油墨的粘度低得多。低粘度油墨可由重力“移动”入粗糙 PVB 表面的凹处。因此,油墨可以在 PVB 表面上的低区域中形成胶泥,并且不均匀粘合到高点。因此,尽管优选低粘度油墨,但粘度应当不太低使得在层压材料中的图像质量差,或在印刷工艺期间变模糊。优选油墨的粘度大于约 1cps。对于 DOD 印刷工艺,在 25℃ 测量的油墨粘度优选大于约 1.5cps, 更优选大于约 1.7, 和最优选大于约 1.8cps。油墨的粘度根据 DuPont 标准测试方法测量。

[0024] 用于本发明实践的优选油墨是提供具有令人满意的如下性能的组合的印刷图像的那些:图像质量、耐光性和耐候性。此外,引入本发明的带有图像的中间层的层压材料应当具有在此所述的粘合性能。由于用于根据本发明实践的印刷的聚合物中间层衬底的性质,和对于安全玻璃中粘合性的要求,合适油墨的选择是没问题的。适用于本发明实践的油墨应当与衬底相容以得到令人满意的结果。

[0025] 传统上,颜料由分散剂如聚合物分散剂或表面活性剂稳定成载体中的分散体。更近来,已开发了所谓的“可自分散”或“自分散”颜料(以下“SDP”),它们适用于本发明实践。SDP 可以在含水载体中分散而不使用传统的分散剂。本发明的颜料粒子可以根据几种方法稳定。颜料粒子可以由例如 W001/94476 中描述的表面处理而变成自分散的,为所有目的在此引入如同完整所列的该文献作为参考,或颜料粒子可以由采用传统方式的分散剂处理稳定,或可以由表面处理和传统处理的一些组合分散颜料。

[0026] 优选,当采用传统分散剂时,分散剂可以是无规或结构化聚合物分散剂。优选的无规聚合物包括丙烯酸类聚合物和苯乙烯-丙烯酸类聚合物。然而,最优选的是包括 AB、BAB 和 ABC 嵌段共聚物、支化聚合物和接枝聚合物的结构化分散剂。一些有用的结构化聚合物公开于 US 5,085,698、EP-A-0556649 和 US 5,231,131 中,为所有目的在此引入如同完整所列的这些文献作为参考。例如可以使用市售分散剂如 Dispersbyk® 2000 和 Dispersbyk® 2001。

[0027] 本发明实践中的重要参数是要印刷图像到其上的粗糙中间层表面的频率。粗糙表面的频率可以使用从表面光度仪数据获得的数据计算。在本发明的实践中,合适的频率大于约 0.60 次循环/mm。优选频率为约 0.60 次循环/mm-约 3 次循环/mm。更优选,频率为约 0.75-约 2.9, 和最优选频率为约 0.85-约 2.5 次循环/mm。在上限以上可能观察不到图像质量的显著改进。在下限以下,图像质量可能差。

[0028] 在另一个实施方案中,本发明是包括本发明的带有图像的热塑性中间层的层压材

料。中间层可以与各种透明衬底如玻璃或聚碳酸酯一起层压。优选,带有图像的中间层片在至少两片玻璃之间层压。中间层的其它层可以布置在带有图像的中间层和玻璃之间,例如在玻璃/"常规PVB"/"印刷的PVB"/玻璃层压材料中,其中印刷的PVB表面与常规PVB中间层表面接触。带有图像的中间层也可以直接层压到玻璃。常规层压技术在获得本发明的层压材料中是有用的和有效的。

[0029] 在任何情况下,本发明的层压材料的粘合强度可以与常规或非装饰性层压材料相比。由压缩剪切测试测量的本发明的层压材料中的粘合力是至少1000psi。优选压缩剪切强度是约1400-约2600psi。更优选,本发明的层压材料的粘合力是约1450psi-约2575psi,且甚至更优选约1740-约2540psi。最优选层压材料的粘合强度为约1800psi-约2520psi。本发明的层压材料可用于其中使用常规(即非装饰性)层压玻璃的任何应用。然而,除作为安全玻璃的通常用途以外,本发明的层压材料可以用作装饰性制品如图画窗、装饰性工作台面、形象艺术、带图像的仓库前窗、带有公司标识的显示器、广告介质、和/或任何其它用途,其中带有图像的透明层压材料可能是所需的。在本发明的实践中,图像可以定义为任何视觉可看清的图案,它可以数字化和喷墨印刷到衬底上,例如绘图、照片、文本、图形设计、颜色图案、符号和/或相似例子。

[0030] 本发明的层压材料可以例如从带有图像的中间层和用于生产安全玻璃或窗户的已知材料如玻璃或聚碳酸酯获得。中间层对其它组件的层压可以使用常规层压技术完成。例如,可以在高温和压力下在可以除去或防止在层压制品中夹带的空气泡的条件下,在两片玻璃之间通过挤压中间层而将带有图像的中间层层压到玻璃。

[0031] 在另一个实施方案中,本发明是带有图像的中间层片,该片根据在此所述的方法印刷上去。本发明的印刷中间层片可以与其它合适的中间层材料如PET、PUR和/或PVB层压以获得堆迭的中间层,该堆迭的中间层反过来又可以与本发明的合适衬底如玻璃或聚碳酸酯层压。

[0032] 在本发明的另一个实施方案中,将第二中间层片放置在主携带图像的层和层压衬底之间,其中第二层可例如携带印刷的图像或是任何实心、半透明的颜色如红色、绿色、蓝色或白色。

[0033] 本发明的白色颜料油墨可以是任何可分散的白色颜料,可以将该颜料碾磨到充分小的粒度以使用常规喷墨印刷设备喷墨印刷。例如,可以使用二氧化钛,条件是将它充分碾磨并然后分散在载体中,它提供用于喷墨印刷的稳定白色颜料油墨。在本发明的优选实施方案中,可以将干燥二氧化钛粉末直接分散入油墨载体而不向油墨体系中加入水。

[0034] 优选将合适数量的白色颜料分散入载体以当在喷墨印刷工艺期间时在衬底表面上提供足够的颜料。如果颜料水平太低,则覆盖的深度不足以覆盖衬底,并且衬底可通过衬底表面上的颜料显示。如果颜料浓度太高,则油墨的粘度可能太高而不能用于喷墨印刷工艺。优选以约1份每一百份(pph)-约40pph的数量分散颜料。更优选采用约5pph-约35pph的数量,甚至更优选采用约10pph-约30pph的数量分散颜料。

[0035] 使用本发明的油墨喷墨印刷的图像可以使用常规喷墨印刷设备,最显著地是用打印头获得。适用于本发明实践的打印头包括例如用于压电印刷、热喷墨印刷和连续滴落印刷的打印头。用于压电印刷工艺的打印头例如购自Epson、Seiko-Epson、Spectra、XAAR和XAAR-Hitachi,并且可适用于本发明的实践。用于热喷墨印刷的打印头例如购自

Hewlett-Packard 和 Canon 并且可适用于本发明的实践。适用于连续滴落印刷的打印头例如购自 Iris 和 Video Jet 并且可适用于本发明的实践。

[0036] 实施例

[0037] 给出如下实施例以举例说明本发明。实施例不拟以任何方式限制本发明的范围。

[0038] 测试方法

[0039] 粘度在 BrookfieldDV-II+ 粘度计上测量。样品使用小样品适配器（保持样品的带夹套容器）和 00 定子处理。水浴用于再循环在 25℃ 下通过小样品适配器的夹套的水。将每个样品在 60rpm 下处理和保持至少 5 分钟以允许样品在 25℃ 下平衡并为定子的旋转提供足够的时间能驱出可能在样品中存在的任何空气泡。用于分析的样品尺寸大约是 18mL。

[0040] 表面粗糙度 Rz 由 10 点平均粗糙度确定，如在 ISO-R468 中所述并以微米表示。表面粗糙度使用 Mahr Federal (Providence, RI) 表面分析仪测量。表面图案频率由表面分析仪数据通过将自动关联函数对表面光度仪数据的距离作图而计算。自动关联数据由快速付里叶转变分析。表面图案的报导频率是中值频率。

[0041] 压缩剪切粘合测试：层压材料粘合力（以压缩剪切强度给出）由压缩剪切测试测定。通过将层压材料锯成六个 2.54cm×2.54cm 的小片而确定压缩剪切强度。将小片在夹具中以 45° 保持并且压缩测试仪器用于在 0.25cm/min 的速率下在小片上施加力。引起玻璃-PVB 粘合的内聚故障的力的数量是层压材料的压缩剪切强度。

[0042] 通用油墨制备方法

[0043] 如下制备 100 克油墨样品：

[0044] 向 250-ml 瓶子中加入溶剂和分散剂，并混合组分直到分散剂在溶剂中完全溶解。将白色颜料缓慢加入到容器中并充分混合。向混合物中加入铅介质（0.8-1.0 密耳）。然后将容器放置在辊炼机上并将辊炼机的速度调节到 200rpm。将油墨辊炼规定的时间。通过使用 1 微米滤纸过滤将油墨与介质分离。然后分析油墨的物理性能。溶剂（油墨载体）缩写如下：二丙二醇甲基醚（DPM）；二丙二醇甲基醚乙酸酯（DPMA）；三丙二醇丙基醚（TPnP）；二丙二醇丙基醚（DPnP）；三丙二醇甲基醚（TPM）。

[0045] 实施例 1-5

[0046] 根据通用方法，使用表 1 中的组分以所示的数量制备油墨。将每个实施例中的混合物辊炼 12 小时。实施例 1 和 3-5 显示良好的可过滤性，而实施例 2 具有差的可过滤性。油墨具有适度到良好的稳定性，并且当测试喷射性时每个都是优异的，即从打印头喷射出的优异能力。

[0047] 实施例 6-13

[0048] 根据通用方法，使用表 1 中的组分以所示的数量制备油墨。将每个实施例中的混合物辊炼 24 小时。实施例 6 和 8-13 显示良好的可过滤性，而实施例 7 具有差的可过滤性。油墨具有适度到良好的稳定性，且每个都具有优异的喷射性。

[0049] 表 1

[0050]

实施例	颜料 (pph)	油墨载体 (pph)	分散剂 (pph)	粘度 (CPS)
-----	-------------	------------	--------------	-------------

1	R700 (25)	DPM (65)	D2001 (10)	7.05
2	R700 (25)	DPM (65)	D2000 (10)	7.88
3	R700 (25)	PPE (16.25) / DPM (48.75)	D2001 (10)	10.30
4	TS-6200	DPM (65)	D2001 (10)	6.83
5	TS-6200	DPM (65)	D2001 (10)	7.00
6	R700 (25)	DPM (73)	D2001 (2)	4.88
7	R700 (25)	DPMA (73)	D2001 (2)	4.53
8	R700 (25)	TPnP (73)	D2001 (2)	9.20
9	R700 (25)	DPnP (73)	D2001 (2)	5.53
10	R700 (25)	DPnP (54.8) / DPMA (18.3)	D2001 (2)	4.52
11	R700 (25)	DPM (58.5) / TPM (6.5)	D2001 (10)	7.35
12	R700 (25)	DPM (58.5) / PPH (6.5)	D2001 (10)	8.22
13	R700 (25)	DPM (65)	D2001 (10)	6.84

[0051] R700 是 TiO_2 , 采用氧化铝处理, 含有 0.3% 三羟甲基丙烷 (TMP), 是市购的。

[0052] TS-6200 是 TiO_2 , 采用氧化铝处理和二氧化硅湿处理, 含有柠檬酸和 TMP, 是市购的。

[0053] D2000 是 Dispersbyk2000。

[0054] D2001 是 Dispersbyk2001。

[0055] 表 2

[0056]

实施例	颜料 (pph)	油墨载体 (pph)	分散剂 (pph)	粘度 (CPS)	粒度 (nm)	油墨稳定性
14	R700 (20) P-25 (5)	DPM (72.8) DPMA (0.0)	D2001 (2.2)	6.7	289.4	Good
15	R700 (20) P-25 (5)	DPM (63.5) DPMA (9.1)	D2001 (2.2)	5.5	276.0	Good

16	R700 (20) P-25 (5)	DPM (54. 6) DPMA (18. 2)	D2001 (2. 2)	5	256. 2	Good
17	R700 (20) P-25 (5)	DPM (45. 5) DPMA (27. 3)	D2001 (2. 2)	4. 8	249. 8	Good
18	R700 (20) P-25 (5)	DPM (36. 4) DPMA (36. 4)	D2001 (2. 2)	4. 8	257. 7	Good
19	R700 (20) P-25 (5)	DPM (18. 2) DPMA (54. 6)	D2001 (2. 2)	EEE	336. 0	Poor
20	R700 (20) P-25 (5)	DPM (9. 1) DPMA (63. 5)	D2001 (2. 2)	EEE	343	Poor
21	R700 (20) P-25 (5)	DPM (0) DPMA (72. 8)	D2001 (2. 2)	EEE	494. 8	Poor

[0057] P-25TiO₂ 是购自 Degussa 的纳米 TiO₂。

[0058] *粘度太高 (> 10cps) 而不能在使用的测试条件下测定。

[0059] 实施例 14 是 0% DPMA 和 100% DPM (溶剂比)

[0060] 实施例 21 是 100% DPMA 和 0% DPM。

[0061] 使用 JV3 打印机将实施例 16 的油墨打印在 PVB 上。将白色油墨单色和与其它颜色组合以两种不同的模式打印。

[0062] 模式 1 : 首先打印白色油墨然后将色料 (CMYK) 在它的顶部打印 (套印)

[0063] 模式 2 : 将白色油墨与其它色料 (CMYK) 同时打印。

[0064] 测量粘合力 (psi) 并将结果总结于表 3。

[0065] 表 3

[0066]

颜色	单色	模式 1	模式 2
白色 (50%覆盖率)	2920		
白色 (100%覆盖率)	2511		
青色	2285	2330	2031
品红色	2375	2024	1881
黄色	2247	2177	2039
黑色	2589	2400	2249

[0067] 表 4- 不同 TiO₂ 粒度的粘度比较

[0068]

实施例	颜料 (pph)	油墨载体 (pph)	分散剂 (pph)	初始粘度 (cPS)	初始粒度 (nm)
22	R700	DPM(54.6) DPMA(18.2)	D2001(2.2)	5.0	256.2
23	R796	DPM(54.6) DPMA(18.2)	D2001(2.2)	4.8	274.8
24	TS6200	DPM(54.6) DPMA(18.2)	D2001(2.2)	5.0	305.3

[0069] 不管表 4 中不同 TiO_2 粒子的初始粘度数据的相似性, R700 由于更小的粒度是优选的。

[0070] 油墨根据通用方法制备并测量 TiO_2 的粘度和粒度。将油墨在第二次测量物理性能之前放入 70℃ 的烘箱中 14 天。结果见表 5。由于 DPMA 小于油墨溶剂含量的 50%, 所以油墨的稳定性良好。

[0071] 表 5- 白色油墨稳定性

[0072]

实施例	颜料 (pph)	油墨载体 (pph)	分散剂 (pph)	初始 粘度 (CPS)	初始 粒度 (nm)	在烘箱 老化之后 的粘度	在烘箱 老化之后 的粒度
22	R700 (35)	DPM(26.2) DPMA(6.2)	D2001 (2.6)	5.71	160	4.9	219.8
23	TS6200 (35)	DPM(56.2) DPMA(6.2)	D2001 (2.6))	5.76	207.7	5.71	254.1
24	R706 (35)	DPM(56.2) DPMA(6.2)	D2001 (2.6)	5.8	208.3	5.78	225.4
25	R700 (35)	DPM(62.4)	D2001 (2.6)	6.26	209.5	6.04	206.0
26	R700 (35)	DPM(56.2) TPnP(6.2)	D2001 (2.6)	6.7	220.1	5.72	210.1
27	TS6200 (35)	DPM(56.2) TPnP(6.2)	D2001 (2.6)	6.6	228.4	6.39	227.7
28	R706 (35)	DPM(56.2) TPnP(6.2)	D2001 (2.6)	6.49	227.6	6.56	218.8

29	R700 (35)	DPM(50.0) DPMA(6.2) TPnP(6.2)	D2001 (2.6)	6.11	212.1	5.96	212.9
----	--------------	-------------------------------------	----------------	------	-------	------	-------

[0073] 实施例 30 和 31 及时比例 C1

[0074] 将实施例 11 的油墨在 100%覆盖率及 50%覆盖率下印刷到 PVB 的片上,并将该片层压到玻璃上。对比例由白色油墨的覆盖率为 0%。测量并在表 6 中提供粘合力。

[0075] 实施例 32 和 33 及时比例 C2

[0076] 将实施例 12 的油墨在 100%覆盖率及 50%覆盖率下印刷到 PVB 的片上,并将该片层压到玻璃上。对比例由白色颜油墨的覆盖率为 0%。测量并在表 6 中提供粘合力。

[0077] 实施例 34 和 35 及对比例 C3

[0078] 将实施例 13 的油墨在 100%覆盖率及 50%覆盖率下印刷到 PVB 的片上,并将该片层压到玻璃上。对比例由白色颜油墨的覆盖率为 0%。测量并在表 6 中提供粘合力。

[0079] 表 6

[0080]

实施例	覆盖率 (%)	粘合力 (psi)
30	100	1440
31	50	2468
C1	0	2355
32	100	1345
33	50	2340
C2	0	2325
34	100	1491
35	50	2354
C3	0	2397