



(10) 申请公布号 CN 118843664 A

(43) 申请公布日 2024.10.25

(21) 申请号 202380025766.2

(22) 申请日 2023.12.06

(30) 优先权数据

22215497.3 2022.12.21 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.05

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2023/084482 2023.12.06

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/132526 EN 2024.06.27

(71) 申请人 日声股份有限公司

地址 德国

(72) 发明人 F·因德雷尔 F·沃尔特

S·齐默尔曼 J·梅耶

H·甘多姆卡

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

专利代理师 张蓉珺 林柏楠

(51) Int.Cl.

G09D 11/03 (2006.01)

G09D 11/101 (2006.01)

G09D 11/037 (2006.01)

B41M 5/382 (2006.01)

G23C 14/04 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

使用非无定形碳同素异形体的粒子的印刷方法

(57) 摘要

本发明涉及一种印刷方法,其中将承印基底布置在具有液体墨水层的墨水载体对面并且区域性照射所述液体墨水层,其中所述液体墨水层包含液体和分散在所述液体中的含碳粒子X,其中所述含碳粒子X作为碳纳米管粒子、石墨粒子和/或选自石墨烯粒子、氧化石墨烯粒子、氧化石墨粒子、富勒烯粒子和石墨嵌入化合物粒子的石墨的结构类似粒子存在。

1. 一种印刷方法,其中将承印基底布置在具有液体墨水层的墨水载体对面并且区域性照射所述液体墨水层,其中所述液体墨水层包含液体和分散在所述液体中的含碳粒子X,其中所述含碳粒子X作为碳纳米管粒子、石墨粒子和/或选自石墨烯粒子、氧化石墨烯粒子、氧化石墨粒子、富勒烯粒子和石墨嵌入化合物粒子的石墨的结构类似粒子存在,其中所述墨水层含有0.02-0.40重量%的分散在所述液体中的所述含碳粒子X。

2. 根据权利要求1所述的印刷方法,其借助墨水印刷装置进行,其中区域性照射所述墨水层以使:

a) 在所述墨水层中形成热凸起,其引起墨滴分割,以使所述墨水印刷装置作为用于从墨水层喷射墨水液滴的无喷嘴液滴喷射器工作,和/或

b) 在所述墨水层中形成热凸起,其中所述凸起接触基底,并且其中通过基底与墨水载体之间的相对运动引起墨水分割。

3. 根据权利要求1或2所述的印刷方法,其中借助激光器,更特别借助开关激光器区域性照射所述墨水层。

4. 根据权利要求1-3之一所述的印刷方法,其中墨水载体和墨水层彼此平行移动。

5. 根据权利要求1-4之一所述的印刷方法,其中基底和墨水载体以至少对应于印刷速度的速度,优选以印刷速度的至少两倍相对于彼此移动。

6. 根据权利要求1-5之一所述的印刷方法,其中所述墨水层含有10-99重量%,优选15-95重量%,更优选50-90重量%的液体。

7. 根据权利要求1-6之一所述的印刷方法,其中分散在所述液体中的所有含碳粒子的至少50重量%作为碳纳米管粒子、石墨粒子和/或石墨烯粒子存在。

8. 根据权利要求1-7之一所述的印刷方法,其中所述液体含有水和/或有机溶剂,或由水和/或有机溶剂组成。

9. 根据权利要求1-8之一所述的印刷方法,其中所述液体墨水含有可自由基聚合的有机溶剂。

10. 根据权利要求1-9中之一所述的印刷方法,其中所述墨水层含有分散和/或溶解在所述液体中的聚合物。

11. 根据权利要求1-10之一所述的印刷方法,其中所述墨水层含有颜料。

12. 根据权利要求1-11之一所述的印刷方法,其中所述墨水层含有小于0.4重量%的炭黑,优选不含炭黑。

13. 根据权利要求1-12之一所述的印刷方法,其中所述墨水层含有0.1-80.0重量%,优选1.0-20.0重量%的直径为3-300微米的非碳粒子(根据DINISO 13220,版本2020,通过激光衍射测量),优选作为颜料粒子存在。

14. 一种印刷组装件,其含有如权利要求1-13之一所述的墨水层。

15. 一种基底,其用权利要求1至13任一项所述的印刷方法印刷。

16. 根据权利要求1-13之一所述的墨水层在根据权利要求1-13之一所述的印刷方法中的用途。

## 使用非无定形碳同素异形体的粒子的印刷方法

[0001] 本发明涉及印刷方法、印刷组装件 (printing assembly)、基底和墨水层 (ink layer) 的用途。

[0002] 从US 6,241,344 B1中已知一种印刷基底的方法,其中将墨滴从涂有墨水的载体抛射到承印基底上。为了转移墨水,在待印刷的基底位置,将能量透过载体引入载体上的墨水中。这造成墨水或墨水中存在的液体的一部分汽化,因此墨水脱离载体。由于汽化的墨水的压力,由此离开的墨滴被抛射到基底上。

[0003] 通过以定向方式引入能量,有可能据此根据待印刷的图案将墨水转移到基底上。例如通过激光引入转移墨水所需的能量。

[0004] 承载施加的墨水的载体是例如循环条带 (circulating ribbon),在印刷区前借助施加装置将墨水施加到其上。激光器位于循环条带的内部,因此激光器在背向墨水的一侧作用于载体。例如通过浸在储墨器中的辊实现将墨水施加到墨水载体上。这种类型的印刷机也从US 5,021,808 A中获知。

[0005] 也根据这一文献的教导,使用施加装置将墨水从储存容器施加到循环条带上,在循环条带内存在激光器,借此在指定位置汽化墨水并相应地抛射到承印基底上。条带在这种情况下由对激光透明的材料制成。为了墨水的定向汽化 (targeted vaporization),有可能用吸收层涂布循环条带,在其中吸收激光并转化成热,因此在暴露于激光的位置将墨水汽化。

[0006] 当使用上述方法以借助激光将液体墨水转移到对面的基底上 (提升印刷技术 (lift printing technologies)) 时,结果通常产生界限不清晰的“点” (undefined “spot”),其具有许多邻近附随物 (neighbouring satellites) (喷溅物 (splashes))。此外,需要大量能量以使墨滴离开墨水带 (ink belt) 上的载墨层 (ink-bearing layer),然后将其在自由飞行中传送到对面的基底上。因此,尤其为了实现可接受地高的印刷速度,必须使用非常强力的激光,因此提高成本并限制可能的应用。

[0007] 还通过US20050212888获知,通过使用小的激光吸收粒子,有可能增进激光诱导印刷法的效率。这是重要的,因为其能够显著提高所述方法的生产率。

[0008] 使用吸收粒子时的一个缺点在于这些粒子经常也吸收可见波长光谱,以造成待印刷的墨水 (液体墨水) 的强度或多或少的变色。

[0009] WO 2019/175056涉及使用墨水印刷装置的 (提升 (lift)) 印刷技术,所述墨水印刷装置作为用于从墨水层喷射墨水液滴的无喷嘴液滴喷射器工作。在这样的方法中,问题可能在于,激光诱导的粒子喷射 (液滴飞行) 可能伴随着许多破坏性附随物 (satellites) 的发射,这使印刷结果的品质变差。但是,WO 2019/145300涉及一种替代性 (提升 (lift)) 印刷机构,据此在墨水层中形成热凸起 (heat bulges),其中所述凸起接触基底,并且其中通过基底与墨水载体之间的相对运动引起墨水分割 (ink splitting)。

[0010] WO 2021047886提出在相应的 (提升 (lift) 技术) 印刷法中使用反射性粒子代替炭黑 (carbon black) (吸收) 粒子。这样的 (适当) 反射性粒子也对激光束具有吸收性质。与典型的炭黑吸收粒子相比,这些反射性 (吸收) 粒子可能对于墨水层传达的色彩印象更中性。

这样的反射性(吸收)粒子通常是金属或金属涂覆的载体材料。但是,这些反射性粒子必须以相对较高的量(通常为用于墨水层的墨水的1-10重量%的量)添加才能生成足够的(激光束)吸收效应。这通常导致墨水透明度的相当大的损失。此外,这样的反射性粒子通常生成金属光泽和/或灰色雾度。这限制了这种类型的印刷技术对于许多应用的适用性,尤其是对于不想要高浊度(和/或光泽度)的那些应用(例如对于透明涂层(clear coats))。

[0011] 本发明所解决的问题因此是提供一种可实现高印刷品质的普遍适用的(提升(lift))印刷技术。

[0012] 通过一种印刷方法实现本发明的目的,其中将承印基底(substrate to be printed)布置在具有液体墨水层的墨水载体对面并且区域性照射所述液体墨水层,其中所述液体墨水层包含液体和分散在所述液体中的含碳粒子X,其中所述含碳粒子X作为碳纳米管粒子、石墨粒子和/或选自石墨烯(graphene)粒子、氧化石墨烯粒子、氧化石墨粒子、富勒烯(fullerene)粒子和石墨嵌入化合物(graphite intercalation compounds)粒子的石墨的结构类似粒子存在,其中所述墨水层含有0.02-0.40重量%的分散在所述液体中的所述含碳粒子X。

[0013] 根据本发明的印刷方法能够根据提升印刷方法(lift printing process)转移墨水。最终,根据本发明提供的吸收粒子确保仍然可以实现高吸收性能而不会引起墨水的任何显著混浊:如此高程度的吸收效率通常不仅意味着能量效率,而且对印刷结果的有吸引力的外观具有直接影响。由于可以避免不理想的雾度,这特别与彩色印刷、光印刷、透明印刷和光面印刷(glossy printing)有关。

[0014] 一个经济上的优点是仅需要小剂量的所述吸收粒子来提升(lift)印刷墨水。

[0015] 这不同于已知的-提升技术所用的-吸收粒子,如炭黑或金属粒子,它们对于墨水层传达的色彩印象也不是基本中性的。

[0016] 根据一个优选实施方案,该印刷方法借助墨水印刷装置进行,其中区域性照射所述墨水层以使:

[0017] a) 在所述墨水层中形成热凸起(heat bulges),其引起墨滴分割(splitting),以使所述墨水印刷装置作为用于从墨水层喷射墨水液滴的无喷嘴液滴喷射器工作,和/或

[0018] b) 在所述墨水层中形成热凸起,其中所述凸起接触基底,并且其中通过基底与墨水载体之间的相对运动引起墨水分割。

[0019] 无喷嘴液滴喷射是指根据相关印刷机构不使用墨水喷嘴。

[0020] 通常,借助激光器,更特别借助开关激光器(switced laser)区域性照射墨水层。

[0021] 优选地,墨水载体和墨水层彼此平行移动(特别是彼此叠置)。

[0022] 通常,基底和墨水载体以至少对应于印刷速度的速度,更优选以印刷速度的至少两倍相对于彼此移动。

[0023] 该墨水层含有0.02-0.40重量%的分散在液体中的含碳粒子X。

[0024] 分散在液体中的含碳粒子X的这种特殊的小(相对定量)范围一方面保证足够的(激光)吸收,而另一方面避免不合意的雾度。此外,高于大约0.4重量%的相应较高重量%值通常导致墨水的不希望的高粘度(为了保持良好的适印性,应该限制增稠效果)。也可能使用粒子X类型的相应混合物;例如碳纳米管粒子、石墨粒子和石墨烯粒子的混合物。

[0025] 通常,减少所用的激光功率(如果可能的话)是有利的(也是高能效的)。

- [0026] 通常,该墨水层含有10-99重量%,优选15-95重量%,更优选50-90重量%的液体。
- [0027] 通常优选的是碳纳米管粒子、石墨粒子和/或选自石墨烯粒子、氧化石墨烯粒子和氧化石墨粒子的石墨的结构类似粒子。
- [0028] 更优选的是碳纳米管粒子、石墨粒子和/或选自石墨烯粒子的石墨的结构类似粒子。
- [0029] 通常,分散在液体中的所有含碳粒子的至少50重量%作为碳纳米管粒子、石墨粒子和/或石墨烯粒子存在。
- [0030] 最优选的是石墨粒子和/或选自石墨烯粒子的石墨的结构类似粒子。
- [0031] 通常,使用具有相对较小尺寸(大约 $<5\mu\text{m}$ )和相对较小尺寸分布的粒子X。
- [0032] 在不需要透明度的情况下,也可以使用具有较宽粒子尺寸分布的较大粒子X。
- [0033] 优选地,该液体含有水和/或有机溶剂,或由水和/或有机溶剂组成。
- [0034] 根据一个具体实施方案,该液体墨水含有可自由基聚合的有机溶剂(反应性稀释剂)。
- [0035] 但是,该墨水层通常含有分散和/或溶解在液体中的聚合物。
- [0036] 通常,该墨水层包含重均(Mw)分子量大于250 000g/mol的可溶性聚合物(作为流变改性剂),其中该可溶性聚合物的重均分子量(Mw)根据DIN 55672-2:2016-3测定(使用N,N-二甲基乙酰胺用作洗脱溶剂)。
- [0037] 这样的可溶性聚合物的比例根据本发明的一个实施方案为总墨水混合物的0.05-2重量%。
- [0038] 根据本发明的一个优选实施方案使用的这样的可溶性聚合物包括纤维素酯、硝酸纤维素、纤维素醚,更特别是羟丙基纤维素,聚氨酯或乙烯基聚合物。特别地,羟丙基纤维素,换言之,其中一些羟基作为醚与羟丙基连接的纤维素醚,看起来特别适合于本发明的效果。
- [0039] 但是,有可能使用常规(有机或无机)粘合剂(binder)-优选常规聚合物粘合剂。
- [0040] 根据一个具体实施方案,该墨水层含有颜料。
- [0041] 根据一个优选实施方案,该墨水层含有小于0.4重量%的炭黑,优选不含炭黑。
- [0042] 通常,该墨水层含有0.1-80.0重量%,优选1.0-20.0重量%的直径为3-300微米的非碳粒子(根据DIN ISO 13220,版本2020,通过激光衍射测量),优选作为颜料粒子存在。
- [0043] 这样的大粒子无法通过常规喷射印刷(喷嘴会堵塞),但可通过根据本发明的提升印刷技术印刷。
- [0044] 本发明进一步涉及含有如上所述的墨水层的印刷组装件。
- [0045] 此外,本发明涉及一种基底,其用上述印刷方法印刷。
- [0046] 另外,本发明涉及如上所述的墨水层在提升印刷方法中的用途。
- [0047] 下面使用实施例进一步解释本发明。
- [0048] 实施的(提升)印刷方法:
- [0049] 使用根据图1的印刷装置。
- [0050] 图1是可用于实施根据本发明的方法的印刷机(1)的一个示例性实施方案的图解视图。
- [0051] 印刷机(印刷装置)(1)包含循环墨带(circulating ink ribbon)作为墨水载体

(4)。

[0052] 通过上墨单元(8)均匀地在其整个面积上为墨带涂布墨水(2)。墨带随后朝箭头方向移动到印刷压区(printing nip)(10)。墨水载体(4)与承印基底(6)相距一定的间隙。间隙宽度优选可调和/或连续调整。这可以借助例如适应性间隔辊(5)实现。

[0053] 在印刷压区(10)中,使用激光扫描器(11)将激光束(3)透过激光可透的墨水载体(4)聚焦到墨水(2)中。借助激光束(3)局部和定向加热部分墨水(2)造成墨水(2)的小区域的爆炸性汽化(explosive vaporization),因此将一部分印刷墨水(2)从墨带转移到对面的基底(6)上。

[0054] 通过间隔辊(5)和偏转辊(7)的控制,墨带随后朝上墨单元(8)的方向向回移动。在上墨单元(8)和墨带之间接触时,补充已消耗的墨水(2)。

[0055] 上墨单元(8)中的过量墨水(2)收集在底部的墨槽(9)中并连续反复添加到印刷操作中。

[0056] 关于图1的附图标记清单

[0057] 1.印刷机(印刷装置)

[0058] 2.墨水

[0059] 3.激光束

[0060] 4.墨水载体

[0061] 5.间隔辊

[0062] 6.基底

[0063] 7.偏转辊

[0064] 8.上墨单元

[0065] 9.墨槽

[0066] 10.印刷压区

[0067] 11.激光扫描器

[0068] 印刷细节和印刷结果:

[0069] 为了评估激光吸收效率,将不同浓度的含碳粒子添加到透明涂料配制剂(0.125-2.000重量%)中,并且根据如上所述的标准LIFT印刷方法用300W的激光功率和2.5m/min的印刷速度将每个样品印刷在透明PET箔上。

[0070] 在下一步骤中,在数字光学显微镜(“Keyence VHX-7000”)下目测评估印刷区域(10x 20cm<sup>2</sup>)的覆盖率。当没有可见的未印刷(非印刷)区域时,激光吸收和因此墨水转移是足够的:这意味着“全覆盖印刷”。

[0071] 在另外的预测测试(模拟试验)中,通过借助绕线K棒(wired K bar)手动涂布机(紧密缠绕,12μm凹槽)将膜施加在透明PET箔上而评估样品的膜透明度,其取决于粒子浓度。以这种方式,有可能确保所有样品具有相同的膜厚度,这是相应实验彼此可比较的条件。

[0072] 基于预测测试的先前结果,进行根据标准LIFT方法(如上所述)的样品印刷试验,除了在铝粒子的情况下,因为在0.500重量%下透明度已经不足。

[0073] K棒测试(Kbartesting)和印刷结果

[0074] 将不同的含碳粒子(和铝粒子)掺入溶剂基透明涂料(分散体)中,并通过K棒施加在透明PET箔上,以在干燥后获得厚度为大约6μm的膜。这模拟根据本发明的相应提升印刷

方法的(基底)结果(结果是可比较的,因为这种方法提供相同的膜厚度)。换言之:通过K棒施加的样品在干燥后的膜厚度与通过LIFT方法获得的印刷输出相当。

[0075] 评估视觉结果:目测评估相应膜的透光性(light transmission)(提供0至6之间的范围),其中0代表透明,6代表不透明。

[0076] 所有施加的分散体通过标准分散程序制备。所得分散体的品质符合市售标准分散体。

分散体的组分	[wt.-%]
<b>Polyvinylbutyrat (PVB), MOWITAL® B 20 H</b>	<b>6.000</b>
<b>3-甲氧基-3-甲基丁醇 (MMB)</b>	<b>90.000 – 94.000</b>
[0077] <b>分散剂 (DISPERBYK® 111, 用于铝的磷酸酯; 和 DISPERBYK®2013, 用于其它粒子的具有季铵化氨基的聚合物)</b>	<b>0.050 – 1.000</b>
<b>粒子 (含碳粒子/或铝)</b>	<b>0.125 – 2.000</b>

[0078] 上表中的重量百分比仅是近似值(因为它们并不总是精确地合计为100);但是,至少显示重量比。

[0079] 所用粒子类型的特殊性质

	石墨烯	石墨	CNT	炭黑	铝
粒子尺寸 $D_{50}$ [ $\mu\text{m}$ ]	5-15	<5.5		<1	10
表面积 [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	400-600	大约15	800-1600	-	-
长度 [ $\mu\text{m}$ ]	大约10	大约5	>5	-	-
直径 [nm]	-	-	1.5	-	-

[0081] 实验中使用的石墨烯粒子通常由8-10个附聚(“挑选出(singled out)”)的层组成(仅用于澄清说明:所述层并非根据化学石墨结构附聚);实验中使用的石墨粒子(根据化学石墨结构附聚的相应层)具有大约 $5\mu\text{m}$ 的边长和大约 $0.5\mu\text{m}$ 的薄片厚度。

[0082] 基于粒子种类和粒子浓度的膜的光学评估

[wt, . %]	石墨烯	石墨	CNT	炭黑	铝
2.000	5	5	-	6	6
	适印	适印	适印	适印	适印
1.000	4	4	-	6	6
	适印	适印	适印	适印	适印
0.500	2	2	3	4	5
	适印	适印	适印	几乎不适印	未测试印刷
0.250	1	1	1	1	4
	适印	适印	适印	不适印	未测试印刷
0.125	0	0	0	0	3
	适印	适印	适印	不适印	未测试印刷

[0084] 0=透明,6=不透明

[0085] 通过如上所述的提升印刷(Lift-Printing)方法适印(或不适印):“适印”代表“全覆盖印刷”;“几乎不适印”是指未实现“全覆盖印刷”。

[0086] 例如,在炭黑的情况下,甚至在低于0.500重量%的浓度下,甚至在较高的激光辐射功率值下,也不可能获得全覆盖印刷。

[0087] 对于石墨烯、石墨和碳纳米管(CNT)粒子,0.250重量%(以及低于0.250重量%)的浓度甚至已经足以获得具有高透明度的全覆盖印刷(“几乎透明的吸收剂”)。

[0088] 上表中所示的结果证明石墨烯、石墨和碳纳米管粒子作为用于LIFT方法的透明(或几乎透明)吸收剂材料的高效率。在使用所述粒子的情况下,根据本发明的印刷甚至可以在低于0.250重量%的粒子浓度下实现。例如,大约0.01重量%的石墨烯粒子浓度甚至可能足以获得全覆盖印刷。但是,在使用如此低的粒子浓度的情况下,需要相应的高激光辐射功率才能实现印刷过程。但是,在许多情况下,应该避免如此高的激光辐射功率(例如,由于节省能量)。

[0089] 非无定形碳粒子(non-amorphous carbon particles)的粒子通常有助于高粘度。特别地,CNT粒子(碳纳米管粒子)有助于高粘度(通常也充当某种增稠剂)。根据进一步的影响参数(如所用液体的粘度),在许多情况下有利的是限制CNT的量以减少增稠效果(具有有限粘度的墨水通常更容易印刷)。

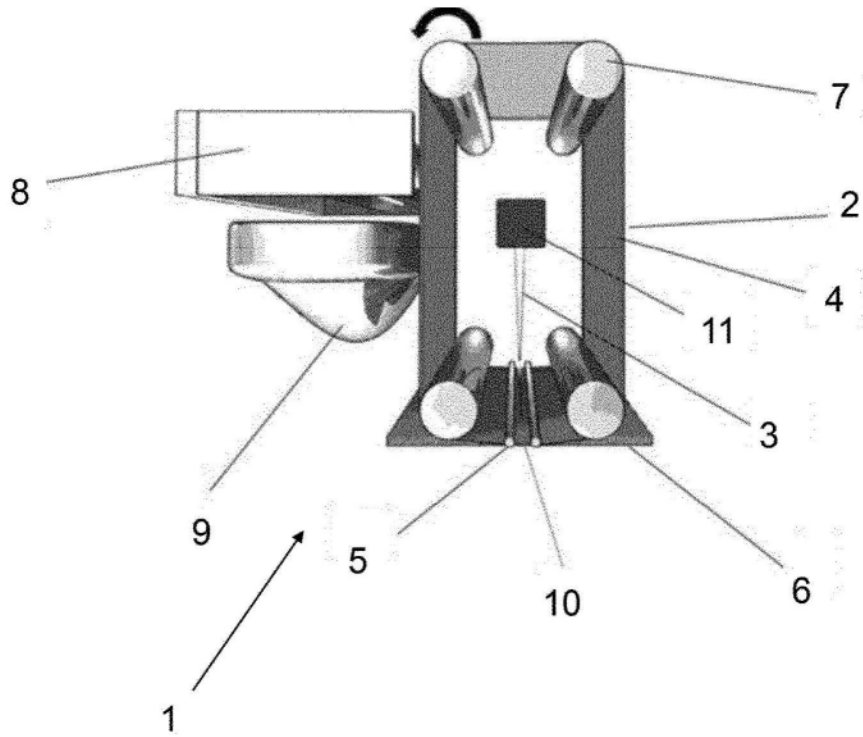


图1