



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105308133 A

(43) 申请公布日 2016. 02. 03

(21) 申请号 201480023120. 1 (51) Int. Cl.
(22) 申请日 2014. 03. 25 *C09D 11/30*(2014. 01)
(30) 优先权数据 *C09D 11/32*(2014. 01)
61/815, 371 2013. 04. 24 US *C09D 11/36*(2014. 01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2015. 10. 23
(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/GB2014/050946 2014. 03. 25
(87) PCT国际申请的公布数据
W02014/174241 EN 2014. 10. 30
(71) 申请人 富士胶片映像着色公司
地址 美国特拉华州
(72) 发明人 C. 奥里亚基
(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公
司 72001
代理人 邵长准 吕彩霞

权利要求书2页 说明书6页

(54) 发明名称

白色墨水

(57) 摘要

一种墨水,其包含:(a)1至25份的表面处理的二氧化钛;(b)8至25份的第一溶剂,其选自乙二醇、二乙二醇、三乙二醇和二丙二醇;(c)2至12份的第二溶剂,其选自2-吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、N-环己基-2-吡咯烷酮和N,N-二甲基乙酰胺;(d)15至45份的丙三醇;(e)0.1至2份的炔属表面活性剂;(f)0.001至2份的1,2-苯并异噻唑啉-3-酮;(g)0至20份的聚合物颗粒;和(h)平衡至100份的水。

1. 墨水,其包含:
 - (a) 1 至 25 份的表面处理的二氧化钛;
 - (b) 8 至 25 份的第一溶剂,其选自乙二醇、二乙二醇、三乙二醇和二丙二醇;
 - (c) 2 至 12 份的第二溶剂,其选自 2-吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、N-环己基-2-吡咯烷酮和 N,N-二甲基乙酰胺;
 - (d) 15 至 45 份的丙三醇;
 - (e) 0.1 至 2 份的炔属表面活性剂;
 - (f) 0.001 至 2 份的 1,2-苯并异噻唑啉-3-酮;
 - (g) 0 至 20 份的聚合物颗粒;和
 - (h) 平衡至 100 份的水。
2. 权利要求 1 的墨水,其中在组分 (a) 中的表面处理的二氧化钛的表面用氧化铝、二氧化硅、硅酮或它们的混合物处理。
3. 权利要求 1 或 2 的墨水,其中在组分 (a) 中的经处理的二氧化钛以 8 至 16 份存在。
4. 前述权利要求任一项的墨水,其中在组分 (b) 中的第一溶剂是二乙二醇。
5. 前述权利要求任一项的墨水,其中在组分 (b) 中的第一溶剂是三乙二醇。
6. 前述权利要求任一项的墨水,其中在组分 (c) 中的第二溶剂是 2-吡咯烷酮。
7. 前述权利要求任一项的墨水,其中在组分 (d) 中的丙三醇以 15 至 40 份存在。
8. 前述权利要求任一项的墨水,其中用作组分 (e) 的炔属二醇表面活性剂是 2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇的环氧乙烷缩合物。
9. 权利要求 1 的墨水,其中所述墨水包含:
 - (a) i 10 至 14 份的表面处理的二氧化钛;
 - (b) i 8 至 16 份的二乙二醇;
 - (c) i 3 至 7 份的 2-吡咯烷酮;
 - (d) i 20 至 40 份的丙三醇;
 - (e) i 0.1 至 1.2 份的 2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇的环氧乙烷缩合物;
 - (f) i 0.001 至 0.1 份的 1,2-苯并异噻唑啉-3-酮;
 - (g) i 平衡至 100 份的水。
10. 权利要求 1 的墨水,其中所述墨水包含:
 - (a) ii 10 至 14 份的表面处理的二氧化钛;
 - (b) ii 8 至 16 份的三乙二醇;
 - (c) ii 3 至 7 份的 2-吡咯烷酮;
 - (d) ii 15 至 45 份的丙三醇;
 - (e) ii 0.1 至 1.2 份的 2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇的环氧乙烷缩合物;
 - (f) ii 0.001 至 2 份的 1,2-苯并异噻唑啉-3-酮;
 - (g) ii 0 至 20 份的聚合物颗粒;和
 - (h) ii 平衡至 100 份的水。
11. 喷墨印刷方法,其中借助喷墨印刷机将根据权利要求 1 至 10 任一项的墨水印刷到基材上。
12. 使用根据权利要求 1 至 10 任一项的墨水借助根据权利要求 8 的喷墨印刷方法印刷

的基材。

13. 喷墨印刷机墨水盒,其包含根据权利要求 1 至 10 任一项的墨水。

白色墨水

[0001] 本发明涉及白色墨水、喷墨印刷方法、喷墨墨水盒和喷墨印刷机。

[0002] 当印刷在透明和有色的基材上时,使用白色墨水提供良好的可视性。在这些表面上的白色印刷在许多最终用途中是所希望的,例如计算机工业(印刷电路板、计算机芯片)、记录工业(磁带,薄膜等)、包装和汽车涂料。白色墨水不仅用于汽车的细节和添加贴花,而且还用于其它发动机交通工具,包括卡车、飞机和火车,以及自行车等。白色墨水也可以用在其它表面上,例如塑料、木材、金属、玻璃、纺织品、聚合物薄膜和皮革,兼具实用性和观赏性的目的。

[0003] 施加白色墨水的优选手段是通过喷墨印刷。

[0004] 喷墨印刷是一种无冲击印刷技术,其中墨滴通过细喷嘴喷射到基材上,而不使所述喷嘴与所述基材接触。基本上有三种类型的喷墨印刷:

i) 连续喷墨印刷使用从喷嘴产生墨滴的连续流的加压墨水源。墨滴被通过热或通过静电手段在从喷嘴标称恒定的距离处被引导。未成功转向的那些液滴经由沟槽再循环至墨水储存器。

ii) 按需滴加的喷墨印刷中,墨水存储在墨盒中,并使用加压致动器(通常是热或压电的)从印刷头喷嘴发射。按需滴加的印刷只产生印刷所需的液滴。

iii) 再循环喷墨印刷中,墨水在印刷头中连续地再循环,并且(如在按需滴加的印刷)仅将印刷所需的液滴抽入到喷嘴。

[0005] 每个这些类型的喷墨印刷提出了独特的挑战。因此,在连续喷墨印刷中,墨水活性溶剂的监测和调节需要满足在飞行时间(喷嘴喷射和沟槽回收之间的时间)时和从放空过程的溶剂蒸发,由此过量空气(当回收未使用的液滴时抽入到储存器)被除去。

[0006] 在按需滴加的印刷中,墨水可以长期保存在墨盒中,直至它会恶化和形成沉淀物,这些沉淀物在使用中会堵塞印刷头中的细喷嘴。这个问题对于颜料墨水尤其严重,因为其中的悬浮颜料会沉降出来。

[0007] 再循环喷墨印刷避免了这些问题。由于墨水被不断地循环,它减少了沉淀形成的机会,并因为墨水仅根据需要排除到喷嘴,也使溶剂蒸发最小化。

[0008] 开发在工业喷墨印刷中使用的印刷机的墨水是特别具有挑战性的。工业喷墨印刷机需要高速地运转。最佳地,用于工业喷墨印刷机的印刷头将具有高密度布置的多个喷嘴以便能够单程印刷。

[0009] 在工业喷墨印刷中,印刷头的面板的润湿可能是一个特别的问题。

[0010] 液体的润湿能力是其表面张力相对于固体表面的表面能的函数。因此,如果液体的分子对于固体表面的分子相比于对于彼此具有更强的吸引力(粘合力比内聚力更强)时,发生表面的润湿。但是,如果在液体中的分子比起对于固体表面的分子更强烈地互相吸引(内聚力比粘合力更强),液体成珠而不润湿表面。在特定的表面上的液体的润湿程度可以通过测量置于表面上的液滴的接触角来确定。当接触角小于 90° 时,液体被认为润湿表面。接触角越小,润湿的程度越高。

[0011] 设计一种不润湿印刷头面板的墨水是具有挑战性的。可以处理印刷头的面板以便

尽量减少润湿。然而,难以处理某些类型的印刷头以得到稳定和持久的疏水性涂覆的非润湿面板。

[0012] 在喷墨印刷中使用白色墨水时存在特别的问题。例如,二氧化钛是一种常见的白色墨水颜料,并且比用于其它颜色墨水的颜料通常三到四倍重。因此,例如二氧化钛的颜料更强烈地倾向于附聚和沉淀,并因此堵塞喷墨系统的喷嘴。

[0013] 因此,开发含有二氧化钛的白色墨水特别具有挑战性。

[0014] 根据本发明的第一方面,提供一种墨水,其包含:

- (a) 1 至 25 份的表面处理的二氧化钛;
- (b) 8 至 25 份的第一溶剂,其选自乙二醇、二乙二醇、三乙二醇和二丙二醇;
- (c) 2 至 12 份的第二溶剂,其选自 2-吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、N-环己基-2-吡咯烷酮和 N,N-二甲基乙酰胺;
- (d) 15 至 45 份的丙三醇;
- (e) 0.1 至 2 份的炔属表面活性剂;
- (f) 0.001 至 2 份的 1,2-苯并异噻唑啉-3-酮;
- (g) 0 至 20 份的聚合物颗粒;和
- (h) 平衡至 100 份的水。

[0015] 除非另外说明,本申请中的所有份数和百分比是基于重量。

[0016] 在一个优选的实施方案中,所述墨水不含聚合物颗粒。

[0017] 在所述表面处理的二氧化钛颜料中存在的二氧化钛可以为金红石或锐钛矿的形式或者这两种形式的混合物。

[0018] 所述二氧化钛颗粒可以具有大约 1 微米或更小的各种不同的平均粒度,这取决于所述墨水的希望的最终用途。

[0019] 所述二氧化钛颜料在颜色上处于白色或本身是白色的。

[0020] 对于要求高隐蔽性或装饰性印刷应用,所述二氧化钛颗粒优选具有小于 1 微米(1000 纳米)的 Z 均平均粒径。优选地,所述颗粒的 Z 均平均粒径为 50 至 950 纳米,更优选 75 至 750 纳米,再更优选 100 至 500 纳米。特别优选地,所述二氧化钛颗粒具有 200 到 300 纳米的 Z 均平均粒径。所述 Z 均平均粒径可使用 Malvern Instruments 公司的 Zetasizer 容易地测量。这种尺寸的二氧化钛颗粒通常称为颜料的二氧化钛。

[0021] 所述二氧化钛优选地通过浆料浓缩物组合物纳入到墨水组合物中。在所述浆料组合物中存在的二氧化钛的量优选为约 20 重量%至约 80 重量%,基于所述浆料总重量。

[0022] 所述二氧化钛颜料可为基本上纯的二氧化钛或者可包含其它金属氧化物。这些其它金属氧化物优选是选自二氧化硅、氧化铝、氧化锆及其混合物的一种或多种。其它金属氧化物例如可以通过与其它金属化合物的共氧化或共沉淀的钛化合物而纳入到所述颜料颗粒。如果所述二氧化钛颜料含有共氧化或共沉淀的金属,它们优选作为所述金属氧化物以 0.1 重量%至 20 重量%,更优选 0.5 重量%至 5 重量%,并且还更优选 0.5 重量%至 1.5 重量%的量存在,基于所述二氧化钛颜料的总重量。

[0023] 在一个优选的实施方案中,所述表面处理的二氧化钛的表面涂覆有无机化合物,其选自二氧化硅、氧化铝、氧化铝-二氧化硅或氧化锆。这种涂层可以以 0.1 重量%至 10 重量%,优选 0.5 重量%至 3 重量%的量存在,基于所述二氧化钛的总重量。

[0024] 所述表面处理的二氧化钛的表面也可以具有一个或多个有机表面涂层。所述有机表面涂层例如选自羧酸、硅烷、硅氧烷和烃蜡以及它们的反应产物。所述有机表面涂层的量通常为 0.01 重量%至 6 重量%，优选 0.1 重量%至 3 重量%，更优选 0.5 重量%至 1.5 重量%，基于所述二氧化钛的总重量。

[0025] 在一个优选的实施方案中，所述表面处理的二氧化钛经处理而具有亲水特性。

[0026] 在一个优选的实施方案中，在组分 (a) 中的表面处理的二氧化钛的表面用氧化铝、二氧化硅、硅酮或它们的混合物处理。

[0027] 在组分 (a) 中的表面处理的二氧化钛优选以 3 至 20 份，更优选 8 至 16 份和尤其 10 至 14 份存在。

[0028] 也可以使用经过各种表面处理的二氧化钛的混合物。

[0029] 所述在组分 (b) 中的第一溶剂优选二乙二醇或三乙二醇。在一个优选的实施方案中，所述第一溶剂是二乙二醇；而在第二个优选的实施方案中，所述第一溶剂是三乙二醇。

[0030] 所述第一溶剂优选以 8 至 16 份和更优选 10 至 14 份存在。

[0031] 在组分 (c) 中的第二溶剂优选 2-吡咯烷酮或 N-甲基-2-吡咯烷酮，所述第二溶剂更优选 2-吡咯烷酮。

[0032] 优选地，组分 (c) 以 3 至 10 份存在。

[0033] 组分 (d) 中的丙三醇以优选 15 至 40 份和更优选 20 至 40 份存在。

[0034] 丙三醇的作用之一在于，有助于控制所述墨水的粘度。所述第一溶剂（组分 (b)）对于粘度控制也是重要的。因此，这两种组分的含量是相关联的。

[0035] 用作组分 (e) 的所述炔属表面活性剂优选 2, 4, 7, 9-四甲基-5-癸炔-4, 7-二醇或 2, 5, 8, 11-四甲基-6-十二炔-5, 8-二醇的环氧乙烷缩合物。例如这样的表面活性剂例如从 Air Products 以 Surfynol® 和 Dynol® 可以获得。

[0036] 组分 (e) 优选在所述组合物中以 0.1 至 1.2 份和尤其 0.2 至 0.8 份和更尤其 0.2 至 0.7 份存在。

[0037] 组分 (f) 1, 2-苯并异噻唑啉-3-酮是一大类碱性稳定的抗菌剂，其不释放甲醛。其从 Lonza 以 Proxel® GXL 作为 20% 的活性溶液可获得。

[0038] 组分 (f) 优选在所述组合物中以 0.001 至 0.1 的量存在。

[0039] 所述墨水可任选地包含聚合物颗粒(组分 (g))。可以使用任何种类的聚合物(或共聚物)颗粒而没有限制。所述聚合物颗粒中的聚合物可以是聚苯乙烯、聚(甲基)丙烯酸、共聚-苯乙烯-(甲基)丙烯酸、聚酯、聚醚、聚氨酯、聚碳酸酯或聚酰胺聚合物，包括它们的接枝和物理共混物。所述聚合物也可以是天然聚合物例如纤维素、蛋白质或蜡。

[0040] 优选地，所述聚合物颗粒的平均粒径不大于 1 微米，更优选 10 至 500 纳米，特别是 100 至 200 纳米，最特别是 30 至 150 纳米。获得聚合物颗粒的粒度的优选方法是光子相关光谱法。

[0041] 如果存在，所述聚合物颗粒可被用于协助所述表面处理的二氧化钛结合至所述基材或改善最终印刷的光泽。聚合物颗粒往往在典型的稀释下对所述墨水的流变性几乎没有影响。

[0042] 特别优选的聚合物颗粒是通过使烯属不饱和单体(尤其是丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯等)聚合而制备的那些。其它常用的聚合物颗粒包括聚酯和聚氨酯。所述聚合物

颗粒往往在水中具有小于 5 重量%的溶解度,更优选小于 1 重量%。

[0043] 已经发现,较大量聚合物颗粒的存在对于喷墨操作性和延迟(latency)有害。因此,在所述墨水中的聚合物颗粒的量不超过 15,更优选不超过 12,尤其是不超过 10 份,更特别是不超过 5 重量份。在某些情况下,所述聚合物颗粒在所述墨水中的量为 0.1 至 15,更优选 1 至 12 份,尤其是 3 至 10 重量份。已经发现,这些量的聚合物颗粒往往改善印刷在基材上的最终墨水的粘附和湿-牢度性能。

[0044] 在某些情况下,所述墨水中优选不存在聚合物颗粒。

[0045] 聚合物颗粒可以通过许多可能的方法制备,包括溶液分散、熔融分散、悬浮液和尤其乳液的聚合方法。

[0046] 所述聚合物颗粒可以通过吸附的表面活性剂和/或通过水分散的基团而胶体状稳定化,这些也是聚合物颗粒结构的一部分。

[0047] 优选地,所述墨水具有 2 至 9 mPa·s,更优选 4 至 7 mPa·s 的粘度,其在 32°C 用 Brookfield 的转子 S00 在 3rpm 下测量。

[0048] 所述墨水的表面张力优选为 15 至 50 dyne/cm,更优选 25 至 45 dyne/cm,其在 25°C 用 KRUSS K-11 表面张力计(Wilhelmy 板方法)测量。

[0049] 优选地,所述墨水组合物已经通过具有小于 10 微米的平均孔径,更优选小于 5 微米,尤其是小于 1 微米的过滤器过滤。

[0050] 优选地,所述墨水的 pH 值为 7 至 9。所述的 pH 可以借助适当的缓冲液来调节。

[0051] 除了上面提到的组分,所述墨水组合物可任选包含一种或多种墨水添加剂。适用于喷墨印刷的墨水的优选添加剂为抗结垢剂、流变改性剂、腐蚀抑制剂和螯合剂。优选地,所有这些添加剂的总量不大于 10 重量份。这些添加剂加入到并包含组分(g)的一部分,所述水加入到所述墨水。

[0052] 在一个优选的实施方案中,所述墨水包含:

- (a) i 10 至 14 份的表面处理的二氧化钛;
- (b) i 8 至 16 份的二乙二醇;
- (c) i 3 至 7 份的 2-吡咯烷酮;
- (d) i 20 至 40 份的丙三醇;
- (e) i 0.1 至 1.2 份的 2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇的环氧乙烷缩合物;
- (f) i 0.001 至 0.1 份的 1,2-苯并异噻唑啉-3-酮;
- (g) i 平衡至 100 份的水。

[0053] 在第二个优选的实施方案中,所述墨水包含:

- (a) ii 10 至 14 份的表面处理的二氧化钛;
- (b) ii 8 至 16 份的三乙二醇;
- (c) ii 3 至 7 份的 2-吡咯烷酮;
- (d) ii 15 至 45 份的丙三醇;
- (e) ii 0.1 至 1.2 份的 2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇的环氧乙烷缩合物;
- (f) ii 0.001 至 2 份的 1,2-苯并异噻唑啉-3-酮;
- (g) ii 0 至 20 份的聚合物颗粒;和
- (h) ii 平衡至 100 份的水。

[0054] 本发明的所述白色墨水特别有利于印刷有色的、透明的和半透明的基材。在这些表面上的白色印刷在许多最终用途中是所希望的,例如计算机工业(印刷电路板、计算机芯片)、记录工业(磁带、薄膜等)、包装和汽车涂料。白色墨水也在其它表面上是有用的,例如塑料、木材、金属、玻璃、纺织品、聚合物薄膜和皮革,兼具实用性和观赏性的目的。

[0055] 本发明的第二方面提供了喷墨印刷方法,其中借助喷墨印刷机将根据本发明的第一方面的墨水印刷到基材上。优选地,所述喷墨印刷机具有印刷头,其以高密度设置有多个喷嘴以能够单程印刷。

[0056] 本发明的第三方面提供了使用在本发明的第一方面描述的墨水借助在本发明的第二方面描述的喷墨印刷方法印刷的基材。该基材是在本发明的第一方面中所描述和优选的。

[0057] 本发明的第四方面提供了一种喷墨印刷机墨水盒(例如,墨盒或更大的墨水罐),其包含如本发明的第一方面所限定的墨水。

[0058] 本发明由所述下面的实施例进一步说明,其中所有份和百分比均以重量计,除非另有说明。

实施例

[0059] 实施例 1

实施例墨水 1 的组成

通过混合除了二氧化钛悬浮液之外的所有组分制备实施例墨水 1。测量 pH 并通过 5% 的氢氧化铵溶液将其调节为 pH 8.0 至 8.3 以得到墨前体混合物。用少量的墨前体混合物稀释二氧化钛悬浮液,然后缓慢地添加到颜料悬浮液。再次测量 pH,如果其降至低于 8.0,则再次调节。通过 1.0 微米的注射过滤器过滤所得到的墨水。

组分	实施例墨水 1 (重量%)
二氧化钛	8
乙二醇	12
Surfynol 465	0.35
丙三醇	28.5
2-吡咯烷酮	5
Proxel GXL	0.02
水	至 100 份

[0060] 实施例墨水的性质

性质	实施例墨水 1
pH	8.5
表面张力 (dyne/cm)	36.4
粘度 (mPa·s)	5.8
密度 (g/cm ³)	1.173
导电性	0.037
粒度 (纳米)	251.3

[0061] 在 25°C 下使用 Kruss K-11 表面张力计 (Wilhelmy 板方法) 测量表面张力。

[0062] 在 32°C 下使用带有 UL 适配器和手套的 Brookfield DV-II 或 DV-II+ 数字粘度计和在 3rpm 的转子 S00 测量粘度。

[0063] 使用比重计测量墨水的密度 (比重)。

[0064] 使用 Orion 导电计测量导电性。

[0065] 使用 Malvern Instruments 公司的 Zetasizer 测量粒度。

[0066] 墨水性能

通过安装在 JetXpert 成像装备上的 Kyocera® KJ4B 印刷头印刷实施例墨水 1。该墨水可靠地通过所有的喷嘴喷出,其只造成极少的面板润湿。这些结果说明,所述墨水会适用于工业的单程喷墨印刷机。

[0067] 实施例墨水 2至 6

如对于实施例墨水 1 所述的,制备实施例墨水 2 至 6。这些墨水的组成如下:

	墨水2	墨水3	墨水4	墨水5	墨水6
三乙二醇	12	12	12	12	12
Surfynol 465	0.35	0.75	0.70	0.57	0.60
丙三醇	28.5	19.0	19.0	22.0	19.5
2-吡咯烷酮 (95%)	5	5	5	5	5
Proxel GXL	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Rovene 6102		4			
Rovene 6112			4		
NeoCryl A2890				4	
NeoRez R551					4
TiO ₂	12	12	12	12	12
至100份的水					

[0068] Surfynol® 465 是 Air Products 公司的乙氧基化的炔属表面活性剂。

[0069] NeoRez® R551 是 Neo Resins 公司的聚氨酯分散液。

[0070] NeoRez® R600 是 Neo Resins 公司的聚氨酯分散液。

[0071] NeoCryl® A2980 是 Neo Resins 公司的丙烯酸分散液。

[0072] Rovene® 6102 是 Mallard Creek Polymers 公司的苯乙烯丙烯酸分散液。Rovene® 6102 的 Tg 为 20°C。

[0073] Rovene® 6112 是 Mallard Creek Polymers 公司的苯乙烯丙烯酸分散液。Rovene® 6112 的 Tg 为 20°C。

[0074] Proxel® GXL 是 Lonza 公司的 1,2- 苯并异噻唑啉 -3- 酮在二丙二醇中的 20% 溶液。

[0075] 表面处理的 TiO₂来自 Kobo Products。

[0076] 实施例墨水 2至 6的性质

如对于实施例墨水 1 所述的,制备实施例墨水 2 至 6。这些墨水的组成如下:

	墨水2	墨水3	墨水4	墨水5	墨水6
pH	8.41	8.40	8.33	8.47	8.35
表面张力 (dyne/cm)	34.40	35.19	35.09	35.64	35.64
粘度 (mPas)	6.38	5.99	5.97	5.91	6.23