



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103534099 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 30

(21) 申请号 201180070891. 2  
 (22) 申请日 2011. 06. 10  
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日  
 2013. 11. 15  
 (86) PCT国际申请的申请数据  
 PCT/US2011/040056 2011. 06. 10  
 (87) PCT国际申请的公布数据  
 W02012/170036 EN 2012. 12. 13  
 (73) 专利权人 惠普发展公司, 有限合伙企业  
 地址 美国德克萨斯州  
 (72) 发明人 乔治·萨尔基西安  
 弗拉德克·卡斯佩尔奇克 G·A·兰  
 史蒂文·L·韦伯  
 (74) 专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限  
 公司 11018  
 代理人 康泉 王珍仙  
 (51) Int. Cl.  
*B41M 5/52*(2006. 01)  
*B41M 5/00*(2006. 01)  
*C09D 11/32*(2014. 01)

(56) 对比文件  
 EP 2060404 A1, 2009. 05. 20, 权利要求 1、  
 12, 说明书第 0001、0150、0167、0185 段。  
 EP 2060404 A1, 2009. 05. 20, 权利要求 1、  
 12, 说明书第 0001、0150、0167、0185 段。  
 CN 1265625 A, 2000. 09. 06, 权利要求 1-4。  
 JP 特开平 11-105202 A, 1999. 04. 20, 全文。  
 EP 2028016 A2, 2009. 02. 25, 全文。  
 US 2009202813 A1, 2009. 08. 13, 全文。  
 US 2010092673 A1, 2010. 04. 15, 全文。  
 CN 101772422 A, 2010. 07. 07, 全文。

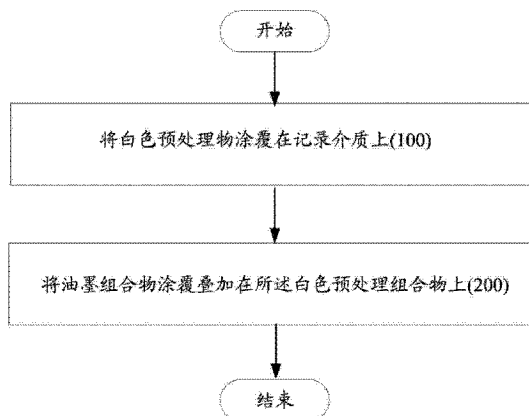
审查员 刘振

权利要求书1页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称  
 白色预处理组合物

(57) 摘要

本申请公开了白色预处理组合物和使用该预处理组合物的印刷方法。所述白色预处理组合物包含液体载剂、多价金属盐、胶乳树脂和至少 8wt% 的二氧化钛颗粒分散体。还公开了含有所述白色预处理组合物以及至少油墨组合物的油墨组, 该油墨组合物包含液体载剂和着色剂。



CN 103534099 B

1. 一种白色预处理组合物, 包含液体载剂、多价金属盐、胶乳树脂和至少 8wt% 的二氧化钛颗粒分散体。

2. 根据权利要求 1 所述的白色预处理组合物, 其中所述组合物具有超过 2000cps 的粘度。

3. 根据权利要求 1 所述的白色预处理组合物, 其中所述组合物具有 3000cps 与 10000cps 之间的粘度。

4. 根据权利要求 1 所述的白色预处理组合物, 其中所述二氧化钛颗粒分散体包含聚醚烷氧基硅烷分散剂。

5. 根据权利要求 1 所述的白色预处理组合物, 其中所述二氧化钛颗粒分散体中的二氧化钛颗粒具有 50nm 至 500nm 之间的平均直径。

6. 根据权利要求 1 所述的白色预处理组合物, 其中所述二氧化钛颗粒分散体的含量表示为所述预处理组合物总重的 2wt% 至 15wt%。

7. 根据权利要求 1 所述的白色预处理组合物, 其中所述多价金属盐选自由氯化钙、硝酸钙、硝酸镁、乙酸镁和乙酸锌组成的组。

8. 根据权利要求 1 所述的白色预处理组合物, 其中所述多价金属盐为氯化钙或硝酸钙。

9. 根据权利要求 1 所述的白色预处理组合物, 其中所述胶乳树脂具有小于 20 的酸值。

10. 根据权利要求 1 所述的白色预处理组合物, 其中所述胶乳树脂为选自由丙烯酸聚合物、乙烯基 - 丙烯酸共聚物和丙烯酸 - 聚氨酯共聚物组成的组中的聚合物或共聚物。

11. 一种油墨组, 包含:

a. 白色预处理组合物, 所述白色预处理组合物含有液体载剂、多价金属盐、胶乳树脂和至少 8wt% 的二氧化钛颗粒分散体;

b. 以及, 至少, 油墨组合物, 所述油墨组合物包含液体载剂和着色剂。

12. 根据权利要求 11 所述的油墨组, 其中所述白色预处理组合物中的所述二氧化钛颗粒分散体包含聚醚烷氧基硅烷分散剂。

13. 一种将图像印刷到记录介质上的方法, 包括:

a. 将白色预处理组合物涂覆到记录介质上, 所述预处理组合物包含液体载剂、多价金属盐、胶乳树脂和至少 8wt% 的二氧化钛颗粒分散体;

b. 将包含液体载剂和着色剂的油墨组合物涂覆叠加在所述白色预处理组合物上。

14. 根据权利要求 13 所述的将图像印刷到记录介质上的方法, 其中使用涂布装置将所述白色预处理组合物涂覆到所述记录介质上, 并且其中将所述油墨组合物经由喷墨喷嘴喷射到所述记录介质上。

15. 根据权利要求 13 所述的将图像印刷到记录介质上的方法, 其中所述记录介质为包装记录基质、标签或标签原料。

## 白色预处理组合物

### 背景技术

[0001] 喷墨技术已经将其应用扩大到除了家用和办公室使用以外的高速、商业和工业印刷。该技术是无压印刷方法,其中电子信号控制并指示可沉积到各种各样的基质上的油墨液滴或油墨流。目前的喷墨印刷技术包括通过热喷、压电式压力或震动促使油墨滴穿过小喷嘴到多种多样的介质的表面。

[0002] 在喷墨印刷方法中,介质和油墨两者在整体图像质量和印刷图像的耐久性方面起重要作用。除了油墨组合物以外,可在油墨组合物被固定在印刷记录介质上之前涂覆预处理组合物。该预处理组合物可显著改善印刷特性和图像的属性。

[0003] 由于家庭和办公室装饰性印刷寻求更多颜色和外观,已经进行了开发以提供具有特定特征并且可被印刷在各种记录基质(例如,包装和标签)上的印刷品以及印刷制品。在以上各种记录介质的使用中,考虑到提供较高质量的印刷图像,通常使用预处理配方。当在所述特定介质上印刷时,特定的彩色油墨(例如白色油墨)对提供良好可见性具有价值。实际上,所述介质可具有透明的和/或彩色的表面。

[0004] 因此,继续对呈现特定性质(例如,特定颜色)并且会有助于各种介质表面的印刷的油墨组合物和/或预处理配方进行研究。

### 发明内容

[0005] 应理解本公开不限于此处公开的具体的工艺和材料。还应理解此处所使用的术语只用于描述具体的实施方式,并非旨在限制。在说明和主张本示例性组合物和方法时,将使用以下术语:除非文中另外明确规定,单数形式“一个/种(a)”、“一个/种(an)”和“所述(the)”包括复数指代对象。因此,例如,提及“一个/种颜料”包括提及一种或多种该材料。浓度、数量和其它数字的数据在本文可以范围形式呈现。应理解该范围形式仅为了方便和简洁而使用,应灵活地解释为不仅包括如范围的界限所明确说明的数值,还包括在该范围内包含的所有单个的数值或子范围,就如同每个数值和子范围被明确地说明一样。例如,大约 1wt% 至约 20wt% 的重量范围应解释为不仅包括明确说明的 1wt% 至约 20wt% 的浓度界限,还包括单个浓度,例如 2wt%、3wt%、4wt%,以及子范围,例如 5wt% 至 15wt%、10wt% 至 20wt% 等。Wt% 在这里是指重量百分比。除非另外说明,所有百分比均为重量百分比。如此处所用,“图像”是指用可见或不可见的油墨组合物沉积到材料或基质上的记号、标记、符号、图形、指示和/或外观。图像的实例可包括字符、单词、数字、字母数字符号、标点、文字、线条、下划线和要点等。

[0006] 在一些实施方式中,本公开涉及白色预处理组合物,所述白色预处理组合物包含液体载剂、多价金属盐、胶乳树脂和至少 8wt% 的二氧化钛颗粒分散体。本文还涉及将图像印刷在记录介质上的方法;所述方法包括将白色预处理组合物涂覆到记录介质上以及将包含液体载剂和着色剂的油墨组合物涂覆到所述记录介质上。所述白色预处理组合物包含液体载剂、多价金属盐、胶乳树脂和至少 8wt% 的二氧化钛颗粒分散体。所述油墨组合物叠印所述白色预处理组合物。记录介质可为包装记录介质或标签。在其它一些实施方式中,本公

开涉及含有白色预处理组合物以及至少油墨组合物的油墨组,所述油墨组合物包含液体载剂和着色剂;所述白色预处理组合物包含液体载剂、多价金属盐、胶乳树脂和至少 8wt% 的二氧化钛颗粒分散体。

[0007] 本文所述的预处理组合物和油墨组能够在施加预处理的记录介质上提供白色背景和 / 或白色图像,以及白色不透明性。当在深色记录介质和 / 或深色包装或标签原料上涂覆时,所述预处理组合物实际上能够提供白色背景。然后,涂覆在所述白色背景上的油墨组合物可因此提供具有改善的印刷质量和耐久性的图像。

[0008] 此外,所述白色预处理组合物和包括它的油墨组系统能够在色彩平面之间控制扩散(bleed)和聚结而不驱散载液的同时,在预处理流体中将油墨着色剂固定在白色颜料之上。可认为,在用油墨组合物在基板上叠印所述预处理组合物后,或者换言之,当油墨和预处理组合物在所述介质的表面接触时,实现了油墨着色剂的有效固定,并且几乎所有所述油墨组合物的着色剂都沉积在所述介质的表面,而非渗透所述介质并沉积在表面以下。因此,除了提供白色不透明的记录介质以外,所述预处理组合物一旦与油墨接触,可能就会使油墨配方的着色剂沉淀出来,并导致图像质量属性(例如光密度、色度和耐久性)的增强。

[0009] 组合使用白色预处理组合物和油墨组合物得到了在各种基质(例如包装介质和标签)上提供高质量和耐久图像印刷品的印刷方法。此外,所述白色预处理组合物为稳定的组合物,不会随时间出现稳定性问题。

#### [0010] 预处理组合物

[0011] 如本文所用,所述白色预处理组合物用作印刷方法中的固定液组合物。所述预处理组合物含有液体载剂和有效量的一种或多种固定剂。固定剂为引发着色剂的溶解度或稳定性的变化并将所述着色剂固定在印刷图像中的位置的组分。在一些实例中,所述白色预处理组合物具有超过约 2000cps 的粘度以便达到期望的流变特性。在其它一些实例中,所述白色预处理组合物具有约 3000cps 至约 10000cps 的粘度。可方便地调节所述粘度,例如,通过适当选择粘结剂树脂、溶剂和其它试剂的数量和分子量而调节。在 25℃ 下,使用布氏粘度计(Brookfield Viscometer)测量所述粘度。所述预处理组合物可具有约 20 达因/cm 至约 40 达因/cm 范围内的表面张力。

[0012] 在一些实施方式中,所述白色预处理组合物包含液体载剂、多价金属盐、胶乳树脂和至少 8wt% 的二氧化钛颗粒分散体。可在多种应用(例如标签和标记、视觉艺术、底漆、内涂层等)中使用所述白色预处理组合物。其中一种用途是提供良好的遮盖力,即,能够有效地掩盖下层颜色。下层颜色或图像的掩盖使下层颜色难以被视觉感知。可将该区域保留为白色或可用第二种颜色叠加印刷该区域。

#### [0013] 二氧化钛颗粒分散体

[0014] 所述白色预处理组合物包含无机氧化物纳米颗粒;所述无机氧化物纳米颗粒为二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )。二氧化钛颗粒可为金红石或锐钛矿晶体形式并且可通过氯化法或硫酸法制备。“The Pigment Handbook”,第 1 卷,第 2 版,John Wiley&Sons, NY(1988) 中详细描述了硫酸法和氯化法。氧化钛的可商购的实例为购自 Degussa(Parsippany N. J.) 的 P-25。在一些实例中,二氧化钛颗粒具有约 50nm 至约 500nm 的平均直径。在其它一些实例中,二氧化钛颗粒具有约 100nm 至约 300nm 的直径,并且在另一些实例中,具有约 200nm 至约 250nm 的直径。二氧化钛颗粒分散体的含量表示为预处理组合物的总重的约 2wt% 至约 15wt% 或

约 6wt% 至约 10wt%。

[0015] 二氧化钛颗粒可为基本上纯的二氧化钛颗粒或可含有其它金属氧化物,例如氧化硅、氧化铝和氧化锆。其它金属氧化物可成为与颜料颗粒相结合,例如,通过与其它金属化合物共氧化或共沉淀钛化合物而结合。如果存在共氧化的或共沉淀的金属,它们基于二氧化钛颜料总重的含量可在约 0.1wt% 至约 10wt% 的范围内,或者,在其它一些实例中,可在约 0.5wt% 至约 5wt% 的范围内。

[0016] 所述二氧化钛颗粒可经由浆料浓缩组合物合并到油墨配方中。浆料组合物中二氧化钛的含量基于总的浆料重可在约 15wt% 至约 80wt% 的范围内。

[0017] 二氧化钛颗粒可用分散剂来分散。适合的分散剂的实例包括但不限于,低和高分子量的水溶性物质,例如磷酸盐和多磷酸盐、羧酸盐(例如油酸)、聚羧酸盐(例如丙烯酸盐和甲基丙烯酸盐)。其它实例包括具有连接于水溶性(亲水)部分(例如水溶性聚醚低聚物链)的烷氧基的可水解的烷氧基硅烷。在一些实例中,所述分散剂为含有亲水性官能团(例如氨基、二氨基、三氨基、脲基、聚醚、巯基、环氧丙醇官能团)的反应性硅烷偶联剂和它们的水解产物。适合作为金属氧化物的分散剂的硅烷偶联剂的实例为(氨基乙基)氨基丙基-三乙氧基硅烷、(氨基乙基)氨基丙基-三甲氧基硅烷、(氨基乙基)氨基丙基-甲基-二甲氧基硅烷、氨基丙基-三乙氧基硅烷、氨基丙基-三甲氧基硅烷、环氧丙醇丙基-三甲氧基硅烷、脲基丙基-三甲氧基硅烷和聚醚-三乙氧基硅烷、聚醚三甲氧基硅烷、氨基丙基-三甲氧基硅烷的水解产物和(氨基乙基)氨基丙基(minopropyl)-三甲氧基硅烷的水解产物。在一些实施方式中,用于分散二氧化钛颗粒的分散剂为聚醚烷氧基硅烷分散剂。

[0018] 适合的聚醚烷氧基硅烷的实例包括  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ;  $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{n'}-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ;  $\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ;  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{n'}-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{n'}-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ;  $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{n'}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ;  $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{n'}-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ;  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{n'}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ;  $\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{n'}-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ;  $\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{n'}-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ ;  $\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{n'}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)$ ;  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{n'}-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ;  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{n'}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$ , 其中  $n'$  是等于 2 或更大的整数。在一些实例中,  $n'$  为 2 至 30 范围内的整数,并且,在其它一些实例中,  $n'$  为 5 至 15 范围内的整数。

[0019] 聚醚烷氧基硅烷分散剂的商业实例包括但不限于由 Momentive Performance Materials 制造的 Silquest<sup>®</sup> A-1230, 和由 Evonik/Degussa 制造的 Dynasylan<sup>®</sup> 4144。

[0020] 二氧化钛颗粒分散体中使用的分散剂的量可在分散的二氧化钛颗粒含量的约 1wt% 至约 300wt% 之间变化。在一些实例中,分散剂含量在分散的二氧化钛颗粒含量的约 2wt% 至约 150wt% 的范围内或在约 5wt% 至约 100wt% 的范围内。

#### [0021] 多价金属盐

[0022] 所述白色预处理组合物包含作为固定剂的多价金属盐。所述多价金属盐组分可为二价或更高价的金属离子和阴离子。所述多价金属盐组分溶于水。所述多价金属盐的含量可表示为白色预处理组合物的总重的约 2wt% 至约 16wt% 或约 6wt% 至约 12wt%。

[0023] 多价金属离子的实例包括二价金属离子,例如  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Ba}^{2+}$ ; 三价金属离子,例如  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$ 。在一些实例中,所述多价金属离子选自由  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  组成的组。在其它一些实例中,所述多价金属离子为  $\text{Ca}^{2+}$ 。阴离子的实例包括  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、

$\text{Br}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 或 $\text{RCOO}^-$ （其中R为H或任何烃链）。所述多价金属盐阴离子可为氯离子（ $\text{Cl}^-$ ）或乙酸根离子（ $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ）。所述多价金属盐可由二价或多价金属离子和硝酸根或羧酸根离子组成。所述羧酸根离子源自具有1至6个碳原子的饱和的脂族一元羧酸或具有7至11个碳原子的碳环一元羧酸。具有1至6个碳原子的饱和的脂族一元羧酸的实例包括甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、异丁酸、戊酸、异戊酸、新戊酸和己酸。所述多价金属盐可选自由氯化钙、硝酸钙、硝酸镁、乙酸镁和乙酸锌组成的组。在一些实例中，所述多价金属盐为氯化钙或硝酸钙（ $\text{CaCl}_2$ 或 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ）。在其它一些实例中，所述多价金属盐为氯化钙（ $\text{CaCl}_2$ ）。

#### [0024] 胶乳树脂

[0025] 在一些实施方式中，所述白色预处理组合物包含胶乳树脂。所述胶乳树脂可为阳离子的、阴离子的或两性的聚合胶乳。所述胶乳树脂以分散于水性基体中的聚合微颗粒的稳定分散体的形式存在于组合物中。所述胶乳树脂的含量可表示为白色预处理组合物的总重的约5wt%至约70wt%或约10wt%至约50wt%。

[0026] 在一些实例中，所述胶乳树脂具有小于20的酸值。在其它一些实例中，所述胶乳树脂具有小于18的酸值。如本文所用，酸值（AN）是指通过用硝酸电导滴定胶乳树脂的潜在的酸官能团（latent acid function）而测量的酸的数值。（可用KOH使样品为强碱性，然后用1%的 $\text{HNO}_3$ 滴定）。同时测量pH和电导率曲线。胶乳树脂可为由选自由以下组成的组中的聚合物和共聚物制成的树脂：丙烯酸聚合物或共聚物、乙酸乙烯酯聚合物或共聚物、聚酯聚合物或共聚物、偏二氯乙烯聚合物或共聚物、丁二烯聚合物或共聚物、苯乙烯-丁二烯聚合物或共聚物和丙烯腈-丁二烯聚合物或共聚物。在一些实例中，所述胶乳树脂为含有乙酸乙烯酯类聚合物、丙烯酸聚合物、苯乙烯聚合物、SBR类聚合物、聚酯类聚合物或氯乙烯类聚合物等颗粒的胶乳组分。在其它一些实例中，所述胶乳树脂为选自由丙烯酸聚合物、乙烯基-丙烯酸共聚物和丙烯酸-聚氨酯共聚物组成的组中的聚合物和共聚物。所述胶乳树脂可具有5,000至500,000的平均分子量（Mw），或150,000至300,000范围内的平均分子量（Mw）。在一些实例中，所述胶乳树脂具有约250,000的平均分子量。

[0027] 在一些实例中，所述胶乳树脂颗粒的平均粒径为约10nm至约1 $\mu\text{m}$ ；在其它一些实例中，约10nm至约500nm，在另一些实例中，约50nm至约250nm。所述胶乳的粒径分布没有具体限制，并且可使用具有宽粒径分布的胶乳或者具有单分散粒径分布的胶乳。还可能组合使用两种或更多种各自具有单分散粒径分布的聚合物细颗粒。

[0028] 树脂胶乳的玻璃化转变温度（Tg）可在约-30°C至约70°C的范围内，或者可在约0°C至约40°C的范围内。在一些实例中，树脂胶乳的玻璃化转变温度低于约30°C。在例如Polymer Handbook, 第三版, 作者J. Brandrup, 编辑E. H. Immergut, Wiley-Interscience, 1989中说明了测量玻璃化转变温度（Tg）参数的途径。

[0029] 本公开的胶乳树脂可具有小于20的酸值以及低于约40°C的玻璃化转变温度。在一些实例中，所述预处理组合物包含具有低于20的酸值、低于约40°C的玻璃化转变温度以及约250,000的分子量的阴离子胶乳树脂。

[0030] 所述胶乳树脂可包括，但绝不限于以Hycar<sup>®</sup>或Vycar<sup>®</sup>（来自Lubrizol Advanced Materials Inc.）、Rhoplex<sup>®</sup>（来自Rohm&Hass Company）、Neocar<sup>®</sup>（来自Dow Chemical Comp）、Aquacer<sup>®</sup>（来自BYC Inc）或Lucidene<sup>®</sup>（来自Rohm&Haas Company）名称出售的胶

乳树脂。

[0031] 液体载剂和添加剂

[0032] 如本文所定义,所述白色预处理组合物包含液体载剂。将术语“液体载剂”定义为包括用于将预处理组合物的组分运送至介质表面的任何液体组合物。所述液体载剂可包含多种不同试剂的混合物,这些试剂包括但不限于表面活性剂、溶剂和共溶剂、缓冲液、杀菌剂、粘度调节剂和水。有机溶剂可为液体载剂的一部分。所述溶剂的用量可表示为所述油墨组合物的约 0.1wt% 至约 30wt%。在一些实例中,所述液体载剂为水性液体载剂。水可补足所述油墨组合物的余量,并且水的含量可表示为所述预处理组合物的约 40wt% 至约 95wt%。除了水以外,可采用各种类型的试剂以优化用于特定应用的组合物的性质。

[0033] 所述白色预处理组合物可包含表面活性剂。表面活性剂可为选自非离子含氟表面活性剂、非离子乙炔二醇表面活性剂、非离子乙氧基化的醇表面活性剂和它们的组合组成的组中的非离子表面活性剂。在一些实例中,所述预处理组合物含有非离子乙氧基化的醇表面活性剂。可使用几种可商购的非离子表面活性剂,其实例包括例如来自 Dow Chemical 制造的 Tergitol<sup>®</sup> 系列(例如 Tergitol<sup>®</sup> 15S30、Tergitol<sup>®</sup> 15S9)的乙氧基化的醇;来自 Air Products and Chemicals 制造的 Surfynol<sup>®</sup> 系列(例如 Surfynol<sup>®</sup> 440 和 Surfynol<sup>®</sup> 465)的表面活性剂;例如来自 E. I. DuPont de Nemours and Company 制造的 Zonyl<sup>®</sup> 系列(例如 Zonyl<sup>®</sup> FS0 和 Zonyl<sup>®</sup> FSN 表面活性剂)的氟化表面活性剂;由 Omnova 制造的氟化 PolyFox<sup>®</sup> 非离子表面活性剂(例如 PF159 非离子表面活性剂);或它们的组合。表面活性剂在所述预处理组合物中的含量可在约 0.1wt% 至约 1.5wt% 的范围内。

[0034] 所述白色预处理组合物可包含增稠剂。增稠剂在本文意味着能够改变组合物的粘度的任何组分,即粘度调节剂。增稠剂的非限制性实例包括聚乙烯醇、聚丙烯酰胺、聚丙烯酸和碱溶性乳剂(例如丙烯酸和苯乙烯马来酸乳剂)。增稠剂的实例还包括碱性-可溶胀的丙烯酸增稠剂,例如 Acrysol<sup>®</sup> Ase-60(可购自 Rohm&Haas)、Acrysol<sup>®</sup> Ase-75、Rheolate<sup>®</sup> 450 和 Rheolate<sup>®</sup> 420 和缔合型增稠剂,例如 Elementis Rheolate<sup>®</sup> 255(可购自 Rheox International Inc)。基于所述预处理组合物的总重,所述增稠剂的含量可在约 0.01wt% 至约 2wt% 的范围内。

[0035] 所述白色预处理组合物可包含消泡剂(或去泡剂)。所述去泡剂可为非离子表面活性剂,例如乙炔二醇类表面活性剂和/或聚醚变性硅氧烷表面活性剂。聚醚变性硅氧烷类表面活性剂的进一步的实例包括 Byk Co. 的 BYK-345<sup>®</sup>、BYK-346<sup>®</sup>、BYK-347<sup>®</sup>、BYK-348<sup>®</sup> 和 UV3530<sup>®</sup>。消泡剂的其它非限制性实例包括 Surfynol<sup>®</sup> DF-659、Surfynol<sup>®</sup> DF-58、Surfynol<sup>®</sup> DF-66(全部来自 Air Products)、Foammaster<sup>®</sup>(来自 Henkel)、BYK<sup>®</sup>-019、BYK<sup>®</sup>-021、BYK<sup>®</sup>-022、BYK<sup>®</sup>-025(全部来自 Byk Co.)。基于所述预处理组合物的总重,所述消泡剂的含量可在约 0.01wt% 至约 2wt% 的范围内。

[0036] 还可将一种或多种添加剂合并到所述预处理组合物的任何实施方式中。如本文所

用,术语“添加剂”是指起到增强组合物的性能、环境效果、美学效果或其它类似性质的作用的流体成分。合适的添加剂的实例包括杀菌剂、多价螯合剂(sequestering agents)、螯合剂、防腐剂、标记染料(例如可见光、紫外光、红外光、荧光等)、染料、光学漂白剂、增亮剂和/或它们的组合。

#### [0037] 印刷方法

[0038] 在一些实施方式中,本公开涉及将图像印刷到记录介质上的方法。所述方法包括将白色预处理组合物涂覆到记录介质上以及将油墨组合物涂覆到所述记录介质上,所述白色预处理组合物包含液体载剂、多价金属盐、胶乳树脂和至少 8wt% 的二氧化钛颗粒分散体。所述油墨组合物包含液体载剂和着色剂。在一些实例中,油墨叠印所述预处理组合物。因此,图像形成方法包括将白色预处理组合物沉积到记录介质上,然后喷射将要与所述预处理组合物反应的油墨组合物。

[0039] 图 1 为说明将图像印刷到记录介质上的方法的流程图,根据本公开的一些实施方式,其中将白色预处理组合物涂覆到记录介质上(100)并且其中将油墨组合物进一步涂覆到所述记录介质上叠加在所述白色预处理组合物上(200)。

[0040] 在一些实例中,印刷图像的方法为喷墨印刷方法。喷墨印刷方法在本文意味着将油墨液滴流喷射到记录介质上以形成期望的印刷图像的方法。所述油墨组合物可经由任何合适的喷墨印刷技术固定在所述记录介质上。该技术的非限制实例包括热学的、声学的和压电式喷墨印刷。在一些实例中,使用喷墨喷嘴和/或热喷墨打印头将所述油墨组合物喷射到所述记录介质上。用于印刷喷墨油墨图像的方法可为高速印刷法。高速在本文意味着能够超过 50 英尺/分钟印刷的方法。作为实例,卷筒纸速度(web speed)可为约 50 英尺/分钟至约 2000 英尺/分钟。所述印刷方法很适于高速工业和商业印刷。所述印刷方法也很适于串联(in-line)和高通量印刷(high-through put printing)应用。在一些实例中,将图像印刷到记录介质上的方法包括使用涂布机或涂布装置将如上定义白色预处理组合物涂覆到记录介质上并且将油墨组合物经由喷墨喷嘴喷射到所述记录介质上,所述油墨组合物包含液体载剂和着色剂。

[0041] 所述涂布机没有具体的限制,并可根据目标用途适当地从已知的涂布机中选择。涂布机的实例包括气刀涂布机、刮刀涂布机、棒式涂布机、刀式涂胶机、挤压涂布机、浸渍涂布机、逆转辊式涂布机、转送辊涂布机、凹版涂布机、滚压涂布机、涂铸机、喷雾涂布机、帘式涂布机和挤涂机。所述方法的详情可参考 Yuji Harasaki 的“Coating Kogaku (Coating Engineering)”。在一些实例中,所述涂布机为转送辊涂布装置。为了将所述预处理组合物以均匀厚度涂覆到所述记录介质上,可使用气刀(air-knife)涂覆,或者可将具有锐角的元件放置在所述元件与所述记录介质之间与预处理组合物的预定量相对应的间隔内。所述预处理组合物的应用还可通过凹版印刷、喷墨法、喷涂法和辊涂法进行。在一些实例中,通过使用辊的涂覆方法涂覆所述预处理组合物。因此,可使用商用辊涂设备将所述预处理组合物辊涂到记录介质上。因此,所述印刷方法可包括,用辊或转移辊涂装置将所述白色预处理组合物涂覆到所述记录介质上。

[0042] 在一些实例中,使用涂布装置将所述白色预处理组合物涂覆到记录介质上,接着通过喷墨喷嘴喷射油墨以记录图像。所述喷墨油墨组合物包含液体载剂和着色剂,其中所述喷墨油墨叠印所述预处理组合物。在所述记录介质上涂覆所述预处理组合物的终点和涂



覆所述油墨组合物的起点之间的时间间隔可在 0.0001 秒与 80 秒之间。在一些实例中,所述时间间隔在 0.0001 秒与 10 秒之间。在其它一些实例中,所述时间间隔小于 5 秒。所述油墨组合物可在刚好涂覆所述预处理组合物之后,所述预处理组合物在记录介质上还湿润的同时,喷射到记录介质上,保证了所述油墨组合物和所述白色预处理组合物的适当混合。

#### [0043] 记录介质

[0044] 所述记录介质或记录基质可为能够对所述白色预处理组合物提供机械支撑并且可被印刷上的任何材料。所述记录介质或基质包括多孔和无孔表面,可采用薄片、卷筒纸或各种形状的三维物体的形式并且可具有任何大小。在一些实例中,所述记录介质可以是柔性膜或刚性基质。所述记录介质可选自纤维素或合成纸(涂覆的或未涂覆的)、纸板、聚合膜(例如塑料薄片如 PET、聚碳酸酯、聚乙烯、聚丙烯)、织物、布料和其它纺织品。所述记录介质可以是由 PET、聚酰亚胺或其它具有足够的机械性能的合适的聚合物膜制成的单一材料的塑料膜。所述记录介质还可为金属箔、刚性和 / 或柔性的玻璃。所述记录介质可为,但绝不限于,树脂涂覆的纸(所谓照相纸(photobase papers))、纸、高射投影仪塑料、涂覆的纸、织物、美术纸(例如水彩纸)、任何种类的塑料膜、塑料手提袋、硬纸箱、包装和纺织品等。

[0045] 在一些实例中,所述记录介质为包装记录基质、标签或标签原料。“包装记录基质”在本文意味着除了常见的未涂覆的纸和涂覆的纸以外应用于所谓软包装的非吸收性的塑料和膜。所述包装记录基质可为包装玻璃器皿(饮料瓶、化妆品容器)或商用玻璃器皿。“标签”在本文定义为附在容器或物品上的一张纸、聚合物、布料、金属或其它材料。“标签原料”在本文意味着可在一面涂上粘合剂并可在另一面印刷的介质基质。标签原料可为多种纸、膜、织物、箔等。在其它一些实例中,所述记录介质为深色包装记录介质或深色标签原料介质。

#### [0046] 油墨组

[0047] 在一些实施方式中,本公开涉及包含白色预处理组合物和至少油墨组合物的油墨组,所述油墨组合物含有液体载剂和着色剂。所述预处理组合物含有液体载剂、多价金属盐、胶乳树脂和至少 8% 的二氧化钛颗粒分散体。术语“油墨组”在本文是指打印机配有用于喷射的所有单个油墨或其它流体。在一些实例中,所述油墨组含有如上所述的白色预处理组合物和一种或多种其它油墨。在其它一些实例中,所述其它油墨为非白色油墨并且含有分散于油墨载剂的其它着色剂。应理解可在所述油墨组中使用任何数目的彩色油墨组合物。可使用任何期望的彩色油墨的组合。例如,所述油墨组合物的每种可具有不同的颜色,或者两种或更多种所述油墨可为相同颜色的不同深浅(即,浅品红色和深品红色油墨)。在一些实例中,可使用四种不同的彩色油墨:黑色油墨、黄色油墨、青色油墨和品红色油墨。在其它一些实例中,所述油墨组包括选自黑色油墨、黄色油墨、青色油墨、品红色油墨、橙色油墨、红色油墨、绿色油墨和 / 或它们的组合中的任何期望数目的油墨。至少一种油墨可被放入单个打印头。可使用包括单打印头、双室打印头和 / 或三室打印头等、和 / 或它们的组合,这样合适的打印头配置的非限制实例。

#### [0048] 油墨组合物

[0049] 在一些实施方式中,所述油墨组合物包含液体载剂和着色剂。所述油墨组合物包含一种或多种使印刷信息具有期望色彩的着色剂。所述油墨组合物还可包含其它组分,例

如表面活性剂、分散剂、粘结剂和 / 或其它添加剂和助剂。在一些实例中,所述油墨组合物为喷墨油墨组合物。如本文所用,“着色剂”包括染料、颜料和 / 或其它可混悬或溶解于油墨载剂中的颗粒。在一些实例中,所述油墨含有作为着色剂的颜料。“颜料”是指在使用其的液体载剂中基本不溶的着色剂颗粒。颜料可用独立的分散剂分散,或者可因具有附着于所述颜料表面的分散剂而自分散。所述“油墨载剂”定义为包括用于将着色剂(包括颜料)运送至基质的任何液体组合物。可使用多种液体载剂组分并且所述液体载剂组分包括例如水或任何其它种类的溶剂。在一些实例中,所述液体载剂为水性液体载剂。这样的液体载剂可进一步包括不同试剂(包括但不限于表面活性剂、溶剂和共溶剂、缓冲液、杀菌剂、粘度调节剂、多价螯合剂、稳定剂和水)的混合物。尽管不是液体本身,所述液体载剂还可运送其它固体,例如聚合物、UV 可固化材料、增塑剂、盐等。在一些实例中,所述着色剂选自黄色着色剂、品红色着色剂、青色着色剂和黑色着色剂,并且所述油墨载剂包括含量在约 1wt% 至约 25wt% 范围内的至少一种溶剂;含量在约 0.1wt% 至约 8wt% 范围内的至少一种表面活性剂;含量在约 0 至约 6wt% 范围内的至少一种聚合物;含量多达约 0.2wt% 的至少一种添加剂;以及水。

#### [0050] 组分和缩写

[0051] - **Lucidene**<sup>®</sup> 645 为可购自 Rohm&Haas Company 的丙烯酸-氨基甲酸乙酯聚合物。

[0052] - **Acrysol RM-8W**<sup>®</sup> 为可购自 Dow Chemical Comp. 的增稠剂。

[0053] - **Proxel**<sup>®</sup> GXL 为可购自 Arch Chemicals Inc. 的杀菌剂。

[0054] - **Chemguard S-550**<sup>®</sup> 为可购自 Chemguard 的含氟表面活性剂。

[0055] - **Byk-018**<sup>®</sup> 为可购自 Byk Co. 的消泡剂。

[0056] - **LEG-1** 为可购自 Liponics 的共溶剂。

[0057] - **Zonyl**<sup>®</sup> F50 为可购自 Dupont Inc. 的表面活性剂。

[0058] - **Cab-O-Jet**<sup>®</sup> 300 为可购自 Cabot Corporation 的自分散颜料。

[0059] - **Joncryl**<sup>®</sup> 586 为可购自 BASF Corp. 的苯乙烯-丙烯酸粘合剂。

[0060] - **Ti-Pure**<sup>®</sup> R900 和 R931 为可购自 DuPont 的 TiO<sub>2</sub> 分散体。

[0061] - **Momentive Silquest**<sup>®</sup> A-1230 为可购自 Momentive Performance Materials 的分散剂。

#### 附图说明

[0062] 附图说明了本方法的实施方式并且是说明书的一部分。图 1 是根据本公开的一些实施方式说明将图像印刷到记录介质上的方法的流程图。

#### 具体实施方式

[0063] 实施例 1- 油墨组合物

[0064] 根据下表 1 制备黑色喷墨油墨组合物。所有百分比都以基于油墨组合物总重的重

量百分比 (wt%) 表示。

	组分	用量(wt %)
[0065]	BP 700 黑色颜料	3.0
	Cab-O-Jet <sup>®</sup> 300	1.0
	Joncryl <sup>®</sup> 586	1.0
	2-吡咯烷酮	10.0
	LEG-1	1.0
	Zonyl <sup>®</sup> FSO	0.1
	Proxel <sup>®</sup> GXL	0.1
	水	余量

[0066] 表 1

[0067] 实施例 2- 预处理组合物

[0068] 根据下表 2 制备预处理组合物 1、2 和 3。所有百分比都以基于预处理组合物总重的重量百分比 (wt%) 表示。在 25℃ 下, 使用布氏粘度计评价粘度 (以 Cps 计)。使用 DuNouy 张力仪评价表面张力 (以达因 /cm 计)。TiO<sub>2</sub> 分散体是基于 Ti-Pure<sup>®</sup> 分散体 R900 和 R931 (R900 为 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂覆的 TiO<sub>2</sub>, 涂覆量为约 10wt% ; R931 为纯 TiO<sub>2</sub>) 的使用。用反应性 PEG- 烷氧基硅烷分散剂 (Momentive Silquest<sup>®</sup> A-1230) 研磨两种材料使平均颗粒尺寸低至约 200nm 至约 250nm 的。

[0069]

组分	预处理组合物 1	预处理组合物 2	预处理组合物 3
----	----------	----------	----------

[0070]

Lucidene 645 <sup>®</sup>	22.5	22.5	22.5
氯化钙	5.5	5.5	5.5
TiO <sub>2</sub> 分散体	6.0	8.0	8.0
Chemguard S550 表面活性剂 <sup>®</sup>	0.1	0.1	0.1
Byk-018 <sup>®</sup>	0.1	0.1	0.1
Acrysol RM-8W <sup>®</sup>	0.3	0.3	0.3
Proxel GXL <sup>®</sup>	0.1	0.1	0.1
水	直至 100%	直至 100%	直至 100%
粘度(cps)	20	2000	3000
表面张力(达因/cm)	23.65	24.43	24.47

[0071] 表 2

[0072] 将白色预处理组合物 1、2 和 3 涂覆到蓝色多孔介质（蓝色贺卡纸，0.20mm 厚）上。在所述介质上通过手绘来涂覆白色预处理组合物。通过涂覆所述预处理组合物产生的涂布范围为约 10gsm 至约 30gsm。对比深色介质背景，进行白度和不透明度的视觉评估。结果在表 3 中说明。

[0073]

视觉评估	预处理组合物 1	预处理组合物 2	预处理组合物 3
白色背景	非常差	良好	极好
不透明度	非常差	一般	极好

[0074] 表 3

[0075] 用工业涂布固定装置使用正向辊涂布在介质上滚压预处理组合物 3。所述介质为具有约 0.28mm 的厚度的棕色包装纸（棕色牛皮纸(Kraft)）。（该棕色纸与用于包装 / 盒子的吸收介质类似，其通过印上油墨或贴上标签被识别）。然后，使用 HP T-200 卷筒纸轮转印刷机，用具有如实施例 1 中说明的配方的黑色油墨印刷图像序列。白色预处理组合物 3 的涂布重量范围为约 6 克 / 平方米 (gsm) 至约 10 克 / 平方米 (gsm)。然后，将具有约 10 克 / 平方米 (gsm) 的黑色油墨的黑色图像印刷在白色预处理组合物的上面。用于印刷工艺的卷筒纸速度为约 100fpm；印刷延迟时间为约 1 秒。所得图像介质出现在白色基质上而无任何扩散效果。视觉评估介质的白度。钙盐的扩散控制也是在视觉上明显的。使用 X-Rite 密度计测量黑色光密度 (KOD)。KOD 值越高，得到的黑色图像越深。印刷图像具有约 1.33GMS 的黑色油墨光密度。

[0076] 实施例 3：预处理组合物的稳定性

[0077] 在 60°C 下一周后测试如实施例 2 的表 2 中说明的预处理组合物 3 的稳定性。预处理组合物 3 保持稳定和不透明。另一方面，含有约 8wt% 的 TiO<sub>2</sub> 分散体和约 5wt% 的钙盐的对比组合物出现了颜料的即刻絮凝。（所述对比组合物为凝胶形式）。

[0078] 提供上述说明仅为说明和描述本公开的示例性实施方式。虽然本文描述了特定的实例方法和组合物，但是本发明涵盖的范围不限于此。相反，本专利包括在字面上或以等同原则正好落入权利要求范围内的所有方法、组合物和制造的产品。

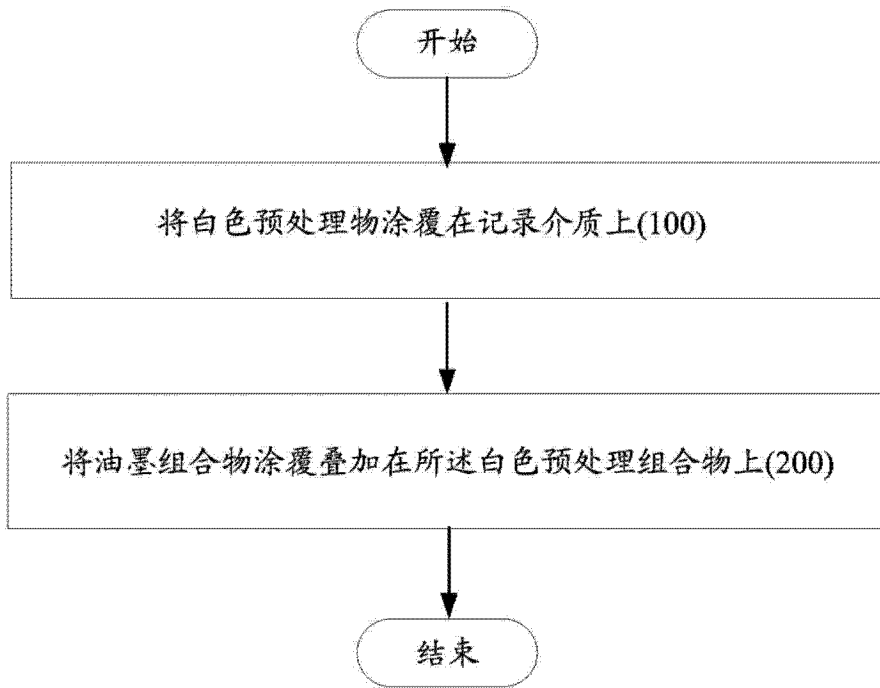


图 1