



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104334359 A

(43) 申请公布日 2015. 02. 04

(21) 申请号 201380029674. 8

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 06. 03

B41M 5/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

B41M 7/00 (2006. 01)

12170916. 6 2012. 06. 06 EP

C09D 11/30 (2014. 01)

61/657029 2012. 06. 08 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 12. 05

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/061377 2013. 06. 03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/182517 EN 2013. 12. 12

(71) 申请人 爱克发印艺公司

地址 比利时莫策尔

(72) 发明人 R. 德蒙特 I. 蒂斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 周春梅 傅永霄

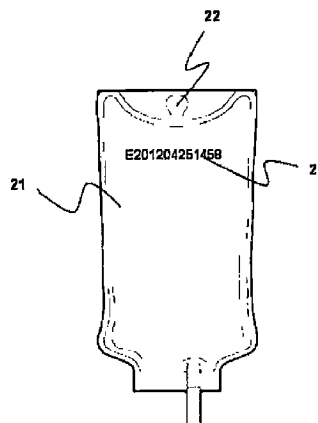
权利要求书2页 说明书25页 附图2页

(54) 发明名称

辐射可固化喷墨油墨以及工业喷墨印刷方法

(57) 摘要

根据本发明的喷墨印刷方法,依次包括如下步骤:a)将辐射可固化喷墨油墨喷射在包装的外侧表面上,所述包装包含用于人或动物消费或施用的物质;b)使包装的外表面上的辐射可固化喷墨油墨固化;及c)采用热处理来处理辐射可固化喷墨油墨及包含物质的包装,以杀死存在于包装的内侧表面上的微生物;其中,所述辐射可固化喷墨油墨包含基于辐射可固化喷墨油墨总重量的至少5重量%的(甲基)丙烯酸酯化硅酮表面活性剂。



1. 根据本发明的喷墨印刷方法,依次包括如下步骤:

a) 将辐射可固化喷墨油墨喷射在包装的外侧表面上,所述包装包含用于人或动物消费或施用的物质;

b) 使所述包装的外表面上的所述辐射可固化喷墨油墨固化;以及

c) 采用热处理来处理所述辐射可固化喷墨油墨和包含物质的所述包装,以杀死存在于包装的内侧表面上的微生物;

其中,所述辐射可固化喷墨油墨包含基于所述辐射可固化喷墨油墨总重量的至少 5 重量%的(甲基)丙烯酸酯化硅酮表面活性剂。

2. 根据权利要求 1 所述的喷墨印刷方法,其中,所述辐射可固化喷墨油墨在 25°C 及 $1,000\text{s}^{-1}$ 的剪切率下的粘度小于 $30\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的喷墨印刷方法,其中,所述包装的外表面是聚合物表面,所述聚合物表面含有选自聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚乙烯、聚丙烯及其共聚物构成的群组的聚合物。

4. 根据权利要求 3 所述的喷墨印刷方法,其中,电晕处理或等离子体处理在喷射步骤 a) 之前被应用于所述聚合物表面。

5. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的喷墨印刷方法,其中,所述辐射可固化喷墨油墨通过 UV 辐射被固化。

6. 根据权利要求 5 所述的喷墨印刷方法,其中,所述 UV 辐射通过一个或更多个发光二极管或激光器发射。

7. 根据权利要求 1 至 6 中任一项所述的喷墨印刷方法,其中,所述热处理为湿热灭菌。

8. 根据权利要求 1 至 7 中任一项所述的喷墨印刷方法,其中,所述辐射可固化喷墨油墨包含乙烯基醚丙烯酸酯。

9. 根据权利要求 1 至 8 中任一项所述的喷墨印刷方法,其中,所述辐射可固化喷墨油墨包含黑色色素以及选自蓝色色素、青色色素、品红色色素和红色色素构成的群组的至少一种色素。

10. 根据权利要求 1 至 9 中任一项所述的喷墨印刷方法,其中,所述物质是液体或者液体和固体的混合物。

11. 一种在 25°C 及 $1,000\text{s}^{-1}$ 的剪切率下具有小于 $30\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的粘度的辐射可固化喷墨油墨,包含:

可聚合的或聚合的噻吨酮光引发剂;以及

基于所述辐射可固化喷墨油墨总重量的 5 至 8 重量%的(甲基)丙烯酸酯化硅酮表面活性剂。

12. 根据权利要求 11 所述的辐射可固化喷墨油墨,进一步包含酰基氧化膦基聚合光引发剂。

13. 根据权利要求 11 或 12 所述的辐射可固化喷墨油墨,其中,所述辐射可固化喷墨油墨包含乙烯基醚丙烯酸酯。

14. 根据权利要求 11 至 13 中任一项所述的辐射可固化喷墨油墨,其中,所述辐射可固化喷墨油墨包含可聚合的或聚合的叔胺共引发剂。

15. 辐射可固化喷墨油墨中的(甲基)丙烯酸酯化硅酮表面活性剂在确保包装的可追

溯性中的用途,所述包装包含用于人或动物消费或者用于人或动物施用的物质。

辐射可固化喷墨油墨以及工业喷墨印刷方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于食品和药品化合物及液体的包装材料上的辐射可固化喷墨油墨以及利用其的工业喷墨印刷方法。

背景技术

[0002] 在工业喷墨系统中,存在一种兼顾印刷速度快及图像质量高的稳定需求。设计用于加快印刷速度的新式印刷头只能采用粘度非常低的喷墨油墨进行操作。用于获得这种粘度非常低的油墨喷墨油墨的合适单体已经例如在 EP 997508 A (AGFA)中进行了描述,其公开了含有乙烯基醚和丙烯酸酯官能团的辐射可固化单体。

[0003] 对于包装应用而言,如橡皮版印刷(offset)和苯胺印刷(flexography)的印刷系统正逐渐被工业喷墨印刷系统取代,原因在于其在使用中的灵活性,例如,可变数据印刷,以及其增强的可靠性,从而允许其引进到生产线中。辐射可固化喷墨油墨是特别优选的,因为高质量的图像能够被印刷在非吸收性受墨体(ink-receiver)上,如例如聚烯烃基基材,比如聚乙烯或聚丙烯薄膜,其经常被用作包装材料。虽然能够获得较高的图像质量,但是辐射可固化喷墨油墨经常表现出粘附至这些聚烯烃基基材上的问题。

[0004] 通过调整油墨组成,例如通过使用特定的有机溶剂、可聚合化合物等能够影响粘附力。US 6814791 (DOMINO PRINTING SCIENCES)公开了采用包含乙酸甲酯的喷墨油墨在聚丙烯和聚乙烯基材上印刷的喷墨印刷方法。使用精心挑选的溶剂能够导致受墨体表面的部分溶胀或溶解,这将带来更好的粘附力;然而,这也能够造成印刷头中喷嘴堵塞的问题,原因在于有机溶剂的蒸发。不单是有机溶剂,单体也能够被用于基材的部分溶胀或溶解。例如,EP 2195396 A (SUN CHEMICAL)公开了四氢糠基丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯和N-乙烯基己内酰胺适合于PVC基材的溶胀。

[0005] 粘附力问题也与辐射固化后油墨层的收缩相关。在这个方面,与自由基可聚合油墨相比,包含氧杂环丁烷、环氧化物和乙烯基醚化合物的阳离子油墨已被认为是优越的。EP 1705229 A (FUJI)公开了表现出良好的粘附力及储存稳定性的阳离子可聚合喷墨油墨。在自由基喷墨油墨中,大量单官能团可聚合化合物被认为是有利于粘附力的。EP 1668084 A (SUN CHEMICAL)和US 7104642 (KONICA)二者解决了粘附力并且公开了包含以重量计的用量为65%或以上的单官能团单体的辐射可固化喷墨油墨。

[0006] 改善粘附力的另一种方法是或者通过预处理如火焰、等离子体或电晕处理,或者通过应用合适的表面层,所谓的引物(primer),来调整受墨体的表面化学。

[0007] 电晕放电处理和等离子体处理增加了用于处理基材的设备的成本、复杂性及维护。基材可能包含可能干扰基材处理的重要杂质或不规则物,并因此无法实现油墨的均匀扩散和粘附。GB 2110598 A (NICC)举例阐述了用于喷墨印刷的电晕放电处理。

[0008] 在喷射喷墨油墨之前,引物能够以数种方式加以应用。引物的表面层通常在喷射喷墨油墨之前被涂覆并干燥或者固化,正如,例如,EP 1671805 A (AGFA)和US 2003021961 (3M)的喷墨印刷过程中,但是其也能够保持湿润的、未固化的表面层,正如WO 00/30856

(XAAR) 中。

[0009] 光致泛黄(photoyellowing)是一种固化后可见的变色效应,原因在于光引发剂的分解。这能够从包含大量噻吨酮型光引发剂的青色和白色辐射可固化油墨中很好地观察到,其在印刷和固化之后分别导致呈浅绿色的青色和呈浅黄色的白色。

[0010] 食品或药品包装上的喷墨油墨固化层中的可迁移物(migrateable)残留可能存在健康风险,因此其应当被保持为绝对最低水平,即在适用法律如有关物品和材料的瑞士条例 SR 817.023.21 的限制之内。

[0011] UV 可固化油墨通常包含着色剂、单体、光引发剂和聚合增效剂。从固化的油墨层中减少光引发体系的可迁移物和可提取物(extractable)的已知手段是使用扩散阻碍化合物(diffusion hindered compound),如聚合的(polymeric)或可聚合的(polymerizable)光引发剂和共引发剂,而不是常见的低分子量化合物。例如,US 2006014852 (AGFA)公开了包含光反应性聚合物的辐射可固化喷墨油墨,所述光反应性聚合物包含树枝状聚合物核芯和作为末端基团的引发及共引发官能团。树枝状聚合结构允许获得少量可迁移物和可提取物,而同时使油墨粘度的提高最小化。在可固化喷墨油墨中使用的着色剂能够是染料,但通常是颜色色素,其连同附接至色素表面的聚合分散剂通常是非常难以提取的。特定的单体和组合物能够被制备用于在固化喷墨油墨层之后使可迁移物和可提取物最小化,正如 EP 2053103 A (AGFA) 中举例阐述。

[0012] 添加剂比如表面活性剂和聚合抑制剂以较小的浓度被使用,因此超过迁移界限的风险更低,但是其也能够被设计为对于可迁移的和可提取的化合物具有最小的贡献。例如,EP 2053101 A(AGFA)公开了几种喷墨油墨,其具有基于油墨总重量的浓度为 0.03 重量%的丙烯酸酯化硅酮表面活性剂。此外,WO 2004/031308 A (GARLITO)和 EP 2412768 A (FUJI)公开了包含少量硅酮基表面活性剂的辐射可固化喷墨油墨。

[0013] 除了所有上述限制条件以外,线中(in-line)喷墨印刷工艺可能也不得不处理特定的工艺步骤,如例如用于除去已经存在于包装中的食品或药品液体中的微生物的蒸汽灭菌。业已查明,现有技术中的 UV 可固化喷墨油墨能够在蒸汽灭菌之后从用于静脉内(IV)治疗的聚丙烯袋上被简单地擦去。喷墨印刷能够在蒸汽灭菌之后进行,但这将导致生产线的额外复杂性,因为每个 IV 袋随后必须采用唯一的标识号码来作为标签,并且在 IV 袋上印刷这个唯一的号码之后,该标签随后必须被除去。这种唯一的标识号码在许多国家的法律中是必需的,用于确保药品液体或食品的可追溯性。

[0014] 因此,亟需一种在热处理比如灭菌之前能够被引进到用于食品和药品的生产线中的工业喷墨印刷工艺。

发明内容

[0015] 为了克服上述问题,本发明的优选实施方案已经采用如权利要求 1 所限定的喷墨印刷方法加以实现。

[0016] 本发明的优选实施方案也已经采用如下所限定的喷墨油墨加以实现。

[0017] 令人惊奇地发现,当大量的丙烯酸酯化硅酮表面活性剂存在于辐射可固化喷墨油墨中时,蒸汽灭菌能够在喷墨印刷的聚烯烃包装上进行,而这并不是广告中作为粘附力促进剂宣传的化合物的情形。

[0018] 辐射可固化喷墨油墨中的(甲基)丙烯酸酯化硅酮表面活性剂能够有利地用于确保包含用于人或动物消费或者用于人或动物施用的物质的包装的可追溯性。

[0019] 通过下文中的描述,本发明的进一步的目的是将会变得显而易见。

附图说明

[0020] 图 1 显示出现有技术中 IV 袋 11 的前视图,其具有附接至孔 12 的临时标签 13。

[0021] 图 2 显示出 IV 袋 21 的前视图,其中示踪号码 23 被印刷在具有孔 22 的 IV 袋 21 的外表面上。

具体实施方式

[0022] 定义

术语“烷基”是指烷基基团中可能含有任意数目碳原子的所有变体,即甲基、乙基,对于三个碳原子而言:正丙基和异丙基;对于四个碳原子而言:正丁基、异丁基和叔丁基;对于五个碳原子而言:正戊基、1,1-二甲基-丙基、2,2-二甲基-丙基和 2-甲基-丁基等。

[0023] 除非另有规定,取代的或未取代的烷基基团优选 C₁ 至 C₆-烷基基团。

[0024] 除非另有规定,取代的或未取代的烯基基团优选 C₁ 至 C₆-烯基基团。

[0025] 除非另有规定,取代的或未取代的炔基基团优选 C₁ 至 C₆-炔基基团。

[0026] 除非另有规定,取代的或未取代的芳烷基基团优选是包含一个、两个、三个或更多个 C₁ 至 C₆-烷基基团的苯基基团或萘基基团。

[0027] 除非另有规定,取代的或未取代的烷芳基基团优选是包含苯基基团或萘基基团的 C₁ 至 C₆-烷基基团。

[0028] 除非另有规定,取代的或未取代的芳基基团优选苯基基团或萘基基团。

[0029] 除非另有规定,取代的或未取代的杂芳基基团优选是由一个、两个或三个氧原子、氮原子、硫原子、硒原子或其组合取代的五元或六元环。

[0030] 例如取代的烷基基团中的术语“取代的”是指所述烷基基团可以由不同于通常存在于这个基团中的原子,即碳和氢,的其它原子取代。例如,取代的烷基基团可以包含卤素原子或巯基基团。未取代的烷基基团仅包含碳和氢原子。

[0031] 除非另有规定,取代的烷基基团、取代的烯基基团、取代的炔基基团、取代的芳烷基基团,取代的烷芳基基团、取代的芳基和取代的杂芳基基团优选由选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基和叔丁基、酯基、酰胺基、醚基、硫醚基、酮基、醛基、亚砷基、砷基、磺酸酯基、磺酰胺基、-Cl、-Br、-I、-OH、-SH、-CN 和 -NO₂ 构成的群组的一个或多个取代基取代。

[0032] 喷墨印刷方法

根据本发明的喷墨印刷方法包括以下步骤:a)将辐射可固化喷墨油墨喷射在聚合物表面上,其中所述聚合物表面的聚合物选自聚烯烃、聚酯及其共聚物构成的群组;及 b)使聚合物表面上的辐射可固化喷墨油墨固化;其中所述辐射可固化喷墨油墨包含基于辐射可固化喷墨油墨总重量的至少 5 重量%的(甲基)丙烯酸酯化硅酮表面活性剂;且

其中所述辐射可固化喷墨油墨的粘度在 25°C 及 1,000 s⁻¹ 的剪切率下小于 30 mPa·s。

[0033] 聚合物表面优选包装材料的外侧表面,更优选包含用于人或动物消费或施用的物

质的包装材料。这种包装材料通常被切割、折叠及粘贴成包装。

[0034] 在一个优选的实施方案中,聚合物表面是包含用于人或动物消费或施用的物质的包装的外侧表面。

[0035] 在一个特别优选的实施方案中,根据本发明的喷墨印刷方法依次包括如下步骤:
a) 将辐射可固化喷墨油墨喷射在包含用于人或动物消费或施用的物质的包装的外侧表面上; b) 使包装的外表面上的辐射可固化喷墨油墨固化; 及 c) 采用热处理来处理辐射可固化喷墨油墨及包含物质的包装以杀死存在于包装的内侧表面上的微生物, 其中所述辐射可固化喷墨油墨包含基于辐射可固化喷墨油墨总重量的至少 5 重量% 的(甲基)丙烯酸酯化硅酮表面活性剂。

[0036] 根据本发明的喷墨印刷方法优选使用聚合物表面, 其中聚合物选自自由聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚乙烯、聚丙烯及其共聚物构成的群组, 因为当包含至少 5 重量% 的(甲基)丙烯酸酯化硅酮表面活性剂的辐射可固化喷墨油墨被喷射在其上时, 能够观察到粘附力的明显改善。当电晕处理或等离子体处理在喷射步骤 a) 之前被应用于聚合物表面时, 通常观察到粘附力的进一步改善。

[0037] 电晕放电和等离子体处理是印刷领域技术人员公知的, 用于改善聚合物膜的可湿性或表面能, 以使其与粘合剂或印刷油墨更相容。大气压等离子体处理优于化学等离子体处理, 并且必然优于火焰等离子体处理, 因为后者需要更高的温度, 其中采用火焰等离子体处理的许多包装材料受到损坏。

[0038] 辐射可固化喷墨油墨可能通过一个或更多个印刷头被喷射, 所述印刷头以受控方式通过喷嘴将油墨小液滴喷射在聚合物表面上, 所述聚合物表面相对于印刷头进行移动。优选的用于喷墨印刷系统的印刷头是压电头。压电喷墨印刷基于当将电压应用于其上时压电陶瓷换能器的移动。电压的应用改变了印刷头中压电陶瓷换能器的形状, 产生了空隙, 该空隙随后被油墨填充。当电压再次被去除时, 陶瓷膨胀至其初始形状, 从印刷头中喷射油墨的液滴。然而, 根据本发明的喷墨印刷方法不限于压电喷墨印刷。其他喷墨印刷头能够被使用并且包括各种类型, 如连续型以及按要求的热型、静电型和声音型。

[0039] 喷墨印刷头通常在跨越移动聚合物表面的横向方向上往返扫描。然而, 在一个优选的实施方案中, 根据本发明的喷墨印刷方法通过所谓的单程印刷方法来进行。这能够通过使用宽页喷墨印刷头或多交错喷墨印刷头来进行, 所述宽页喷墨印刷头或多交错喷墨印刷头覆盖受墨聚合物表面的整个宽度。在单程印刷过程中, 喷墨印刷头通常保持静止, 而受墨聚合物表面在所述喷墨印刷头下被运送。

[0040] 辐射可固化喷墨油墨可以通过光化辐射被固化, 所述光化辐射优选选自自由 UV 辐射、红外辐射、电子束及其组合构成的群组。如果辐射可固化喷墨油墨中不存在引发剂的话, 那么所述辐射可固化喷墨油墨优选通过电子束固化法被固化。如果辐射可固化喷墨油墨中存在光引发剂或光引发体系的话, 所述辐射可固化喷墨油墨优选通过 UV 辐射被固化。

[0041] 固化装置可以被布置为与喷墨印刷机的印刷头组合, 与其并行以便辐射可固化喷墨油墨在被喷射之后不久就暴露于固化辐射中。

[0042] 只要一部分发射光能够被光引发剂或光引发剂体系所吸收, 任何紫外光源都可能被用作辐射源, 如, 高压或低压汞灯、冷阴极管、黑光灯、紫外 LED、紫外激光及闪光灯。其中, 优选源是表现出具有 300-400nm 主波长的相对长的波长 UV 成分(UV-contribution) 的源

其。具体地,UV-A 光源是优选的,原因在于随其散射的弱光导致更高效的内部固化。

[0043] UV 辐射通常被划分为如下所示的 UV-A、UV-B 和 UV-C :

- UV-A :400nm 至 320nm
- UV-B :320nm 至 290nm
- UV-C :290nm 至 100nm。

[0044] 能够使用具有相同波长或照明度的两个或更多个光源,但是也可能,连续地或同时地,使用具有不同波长或照明度的两个或更多个光源来固化图像。例如,第一 UV- 源能够被选择为富含 UV-C,特别是在 260nm-200nm 的范围内。然后,第二 UV- 源能够富含 UV-A,例如掺镓灯,或是富含 UV-A 和 UV-B 二者的不同灯。两种 UV- 源的使用已被发现具有优势,例如固化速度快。

[0045] 在一个特别优选的实施方案中,聚合物表面上的辐射可固化喷墨油墨通过 UV 辐射被固化,更优选通过凭借一个或更多个发光二极管(UV-LED)或激光器发射的 UV 辐射被固化。

[0046] 为了促进固化,喷墨印刷机可以包括一个或更多个氧消耗单元(oxygen depletion unit)。氧消耗单元放置氮或其它相对惰性的气体比如 CO₂ 的覆盖层(blanket),采用可调节的位置和可调节的惰性气体浓度,以减少固化环境中的氧浓度。残留氧水平经常被维持在低至 200ppm,但是通常在 200ppm 至 1200ppm 的范围内。

[0047] 通过使用热头(thermal head)、热针(heat stylus)、烫印(hot stamping)、激光束等能够以图像方式进行热固化。如果使用激光束的话,那么优选使用红外激光与可固化油墨中的红外吸收剂组合。

[0048] 当采用电子束时,上述电子束的曝光量优选被控制在 0.1-20Mrad 的范围内。不小于 0.1Mrad 的曝光量不会导致可固化喷墨油墨的充分固化。大于 20Mrad 的曝光量是非优选的,因为要避免载体的劣化,特别是纸张和某些类型的塑料。优选的电子束曝光系统是扫描系统、帘束系统和宽束系统。电子束曝光期间适当的加速电压是 100-300kV。与紫外辐射曝光相比,使用电子束曝光系统的最重要的优点在于:对于在包装材料上印刷而言,能够使用缺乏引发剂的可固化油墨。因此,不会出现毒性问题,原因在于引发剂的提取。

[0049] 可注射药品和静脉内溶液的制备需要较高的无菌保证水平(SAL)。此外,在食品加工中,为了食品安全,通常需要消除微生物生命。优选的技术通常是某种热处理,任选地与化学品或辐射组合。

[0050] 灭菌是指消除或杀死所有形式的微生物生命的任何过程,所述微生物生命包括存在于表面上,包含于流体、药品或化合物中的传染性试剂如真菌、细菌、病毒和孢子形式。

[0051] 在根据本发明的喷墨印刷方法中,热处理优选湿热灭菌(moist heat sterilization)。与使用干热相比,水分在灭菌中的存在显著加速了热渗透。广泛使用的热灭菌方法是使用加热至 121-134℃ 的水蒸汽的高压釜。为了实现无菌,通常需要在 121℃ 下至少 15 分钟或者在 134℃ 下 3 分钟的保持时间。湿热灭菌中的水分优选水蒸汽,因为其它溶剂可能存在健康风险。

[0052] 超高温处理(UHT)是通过在超过 135℃ 的温度(这是杀死牛奶中的孢子所需的温度)下,将食品在极短的时间内(1-2 秒左右)加热的食品灭菌。最常见的 UHT 产品是牛奶,但是该处理也用于果汁、冰淇淋、豆奶、酸奶、酒、汤和炖菜。

[0053] 上述温度条件导致：在经历如此严苛的热处理之后，常见的 UV 可固化喷墨油墨能够从基材比如用于 IV 袋的聚丙烯上被擦去。

[0054] 包装和物质

静脉内治疗是液体物质直接注入静脉并且被用于，例如，校正电解质失衡或者递送药品。这些液体物质通常被如图 1 所示的聚丙烯袋 11 所包含。临时标签 13 在 IV 袋的生产过程中被附接至孔 12，用于示踪产品的所有活动及生产过程中的步骤。一个关键的原因（这是一个决定性点）在于如下情况：在产品中出现污染或错误问题，并且召回是必需的。食品加工中也需要类似的追溯性，特别是肉类加工和生鲜产品加工。

[0055] 术语可追溯性是指通过（例如）用于产品的所有运动和生产过程中的步骤的条形码和识别号码的记录。

[0056] 在如图 1 所示的 IV 袋的传统产品中，临时标签 13 在热处理之后被除去并且临时标签上的相应号码或条形码被印刷在 IV 袋上。除了使生产过程更加复杂和昂贵以外，也可能出现错误，其中标签的号码被印刷在错误的 IV 袋上。通过在热处理之前的一个非常早的阶段将示踪号码 23 印刷在 IV 袋 21 上，使错误最小化并使生产过程简化。孔 22，用于将 IV 袋悬挂在输液架上，也不会生产中通过安装和拆卸临时标签而受到损坏。

[0057] 在一个实施方案中，采用已经存在于包装中的用于人类或动物消费或施用的物质进行喷墨印刷。

[0058] 对于物质的类型，没有实际限制。优选液体、固体或其混合物，但是可能包括气体比如空气、氧气或 CO₂。物质能够被人或动物消费，如食物，但是其也能够被施用于人或动物，例如通过出于医学原因的肌肉内或静脉内注射。

[0059] 辐射可固化喷墨油墨非常好地粘附至其中聚合物选自自由聚烯烃和聚酯构成的群组的聚合物表面，并且特别好地粘附至其中聚合物选自自由聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚乙烯、聚丙烯及其共聚物构成的群组的聚合物表面，但是其也非常好地粘附在不太关键的基材比如聚氯乙烯和聚酰胺上。对于其中聚合物选自自由聚乙烯、聚丙烯及其共聚物构成的群组的聚合物表面而言，已经观察到粘附力质量的改善，特别是在水蒸气灭菌之后。

[0060] 辐射可固化喷墨油墨

辐射可固化喷墨油墨优选为自由基可固化喷墨油墨。

[0061] 优选的用于根据本发明的喷墨印刷方法的辐射可固化喷墨油墨包含可聚合的或聚合的噻吨酮光引发剂；及基于辐射可固化喷墨油墨总重量的至少 5 重量%的（甲基）丙烯酸酯化硅酮表面活性剂。在一个更优选的实施方案中，辐射可固化喷墨油墨进一步包含酰基氧化膦基聚合光引发剂。酰基氧化膦基聚合光引发剂优选双（2, 4, 6-三甲基苯甲酰）-苯基氧化膦光引发剂。

[0062] 静脉内袋通常由透明聚烯烃制成。在这种透明包装材料上使用的辐射可固化喷墨油墨优选黑色油墨。业已观察到，当辐射可固化喷墨油墨中包含黑色色素及青色、品红色和/或红色色素时，透明包装材料上的文本的可读性以及条形码的可扫描性得以增强。

[0063] 在一个优选的喷墨印刷方法实施方案中，辐射可固化喷墨油墨包含乙烯基醚丙烯酸酯。

[0064] 在一个优选的喷墨印刷方法实施方案中，辐射可固化喷墨油墨包含可聚合的或聚合的叔胺共引发剂。

[0065] 辐射可固化喷墨油墨的表面张力优选从 20 至 30mN/m,更优选从 22 至 28 mN/m。从第二种辐射可固化喷墨油墨的可印刷性观点出发,优选 20mN/m 或以上,并且从可湿性的观点出发,优选不大于 30mN/m。

[0066] 为了具有良好的喷射能力,喷墨油墨在喷射温度下的粘度优选小于 30mPa. s,更优选小于 15mPa. s,并且最优选在 $1,000s^{-1}$ 的剪切率和介于 10 和 70°C 之间的喷射温度下介于 1 和 10 mPa. s 之间。

[0067] 辐射可固化喷墨油墨的粘度小于 30mPa. s,优选小于 28mPa. s,并且最优选在 25°C 和 $1,000s^{-1}$ 的剪切率下介于 1 和 25mPa. s 之间。

[0068] (甲基)丙烯酸酯化硅酮表面活性剂

表面活性剂,取决于其化学和物理性能,通常能够以基于喷墨油墨总重量的小于 2 重量%的较少的量被使用。对于硅酮型表面活性剂而言,这一点尤为正确,因为其在降低喷墨油墨的表面张力方面非常有效。

[0069] 在本发明中,(甲基)丙烯酸酯化硅酮表面活性剂以基于辐射可固化喷墨油墨总重量的至少 5 重量%的用量被使用。

[0070] 在一个更优选的实施方案中,(甲基)丙烯酸酯化硅酮表面活性剂在基于辐射可固化喷墨油墨总重量的 5 重量%至 20 重量%,更优选 6 重量%至 18 重量%,并且最优选 8 重量%至 16 重量%的范围内被使用。在小于 5 重量%的用量中,(甲基)丙烯酸酯化硅酮表面活性剂仅作为确保喷墨油墨的良好扩散性的表面活性剂发挥作用,而并不改善粘附力。在 2.0 重量%或以上的用量中,第二种喷墨油墨在第一种喷墨油墨上的粘附力成为问题。

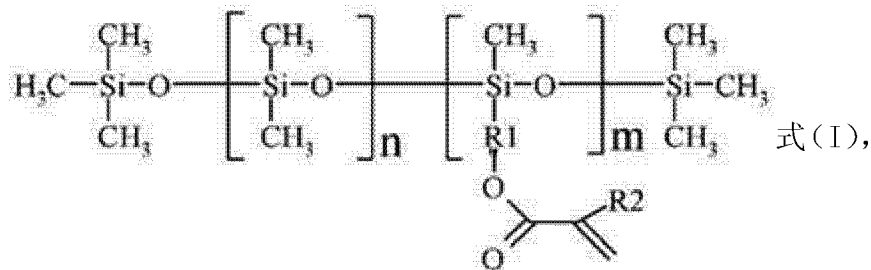
[0071] 同样至关重要是,硅酮表面活性剂是具有充足反应性的可聚合化合物。因此,可聚合硅酮表面活性剂是(甲基)丙烯酸酯化硅酮表面活性剂。最优选地,(甲基)丙烯酸酯化硅酮表面活性剂是丙烯酸酯化硅酮表面活性剂,因为丙烯酸酯比甲基丙烯酸酯的反应性更强。

[0072] (甲基)丙烯酸酯化硅酮表面活性剂可以是烷氧基化的、聚酯改性的、聚醚改性的、聚醚改性的羟基官能化的、胺改性的、环氧改性的和其他改性或其组合。

[0073] 在一个优选的实施方案中,(甲基)丙烯酸酯化硅酮表面活性剂是聚醚改性的(甲基)丙烯酸酯化硅酮表面活性剂,更优选聚醚改性的丙烯酸酯化硅酮表面活性剂。

[0074] 在一个优选的实施方案中,(甲基)丙烯酸酯化硅酮表面活性剂是聚醚改性的丙烯酸酯化聚二甲基硅氧烷或聚酯改性的丙烯酸酯化聚二甲基硅氧烷。

[0075] 优选的(甲基)丙烯酸酯化硅酮表面活性剂由式(I)化合物代表:



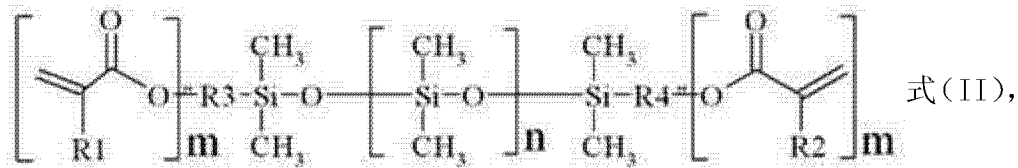
其中

n 和 m 代表从 3 至 300 的范围内独立选择的整数;

R1 代表烷基基团、乙氧基基团、聚乙氧基基团、丙氧基基团或聚丙氧基基团;且

R2 代表甲基或氢,最优选氢。在一个优选的实施方案中,R1 表示丙基基团。

[0076] 另一种优选的(甲基)丙烯酸酯化硅酮表面活性剂由式(II)化合物代表:

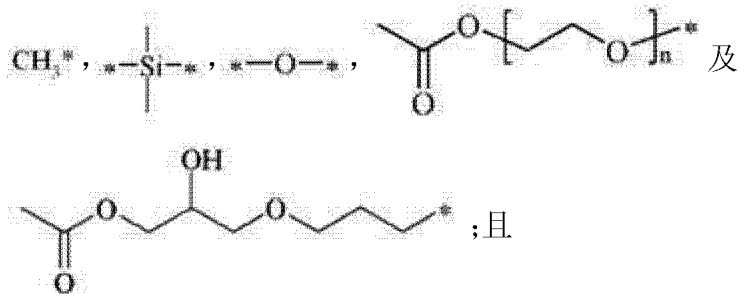


其中

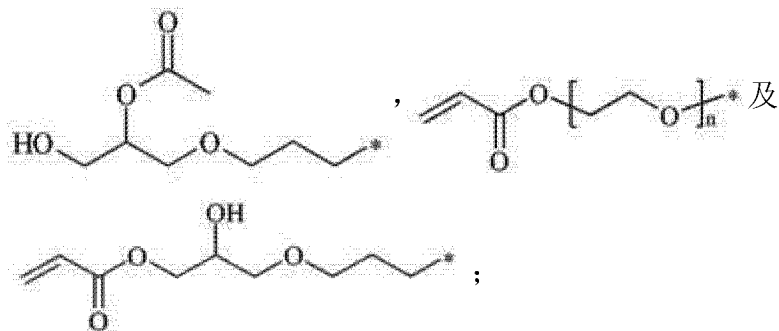
n 和 m 代表从 3 至 300 的范围内独立选择的整数;

R1 和 R2 为甲基或氢,最优选氢;且 R4 代表烷基基团、环氧乙烷基基团、聚环氧乙烷基基团、丙氧基基团或 2-羟基丙氧基丙基基团,聚环氧丙烷基基团。

[0077] 另一种优选的丙烯酸酯化硅酮表面活性剂由包括选自下方的多个基团的化合物代表:



至少一种基团选自:



其中 * 表示两个基团能够在此被共价键合。

[0078] (甲基)丙烯酸酯化硅酮表面活性剂中(甲基)丙烯酸酯基团的含量优选基于(甲基)丙烯酸酯化硅酮表面活性剂总重量的 1 至 30 重量%。

[0079] 在一个实施方案中,(甲基)丙烯酸酯化硅酮表面活性剂包含仅仅 1 个或者 2 至 10 个(甲基)丙烯酸酯基团。

[0080] (甲基)丙烯酸酯化硅酮表面活性剂可能含有一个或更多个氟取代的烃基团,但是优选不包含任何氟基团。

[0081] (甲基)丙烯酸酯化硅酮表面活性剂的分子量优选不大于 25,000,更优选不大于 10,000,并且最优选不大于 6,000。

[0082] 优选的商购可得的(甲基)丙烯酸酯化硅酮表面活性剂包括:Ebecryl™ 350,来自 Cytec 的硅酮二丙烯酸酯;聚醚改性的丙烯酸酯化聚二甲基硅氧烷 BYK™ UV3500 和 BYK™

UV3530, 聚酯改性的丙烯酸酯化聚二甲基硅氧烷 BYK™ UV3570, 均由 BYK Chemie 制造; 来自于 EVONIK 的 Tego™ Rad 2100、Tego™ Rad 2200N、Tego™ Rad 2250N、Tego™ Rad 2300、Tego™ Rad 2500、Tego™ Rad 2600 和 Tego™ Rad 2700、Tego™ RC711; Silaplane™ FM7711、Silaplane™ FM7721、Silaplane™ FM7731、Silaplane™ FM0711、Silaplane™ FM0721、Silaplane™ FM0725、Silaplane™ TM0701、Silaplane™ TM0701T, 均由 Chisso Corporation 制造; 及 DMS-R05、DMS-R11、DMS-R18、DMS-R22、DMS-R31、DMS-U21、DBE-U22、SIB1400、RMS-044、RMS-033、RMS-083、UMS-182、UMS-992、UCS-052、RTT-1011 和 UTT-1012, 均由 Gelest Inc. 制造。

[0083] (甲基)丙烯酸酯化硅酮表面活性剂优选具有在 25℃ 下不大于 3000mPa. s 的粘度, 更优选不大于 2,000mPa. s 的粘度, 并且最优选全部在 25℃ 及 1000s⁻¹ 的剪切率下测量的介于 100 和 1000 mPa. s 之间的粘度。(甲基)丙烯酸酯化硅酮表面活性剂的过高的粘度将会使辐射可固化喷墨油墨的粘度增加至印刷速度不得不被降低的水平。

[0084] 其他表面活性剂

除了(甲基)丙烯酸酯化硅酮表面活性剂以外, 辐射可固化喷墨油墨可能含有至少一种其他类型的表面活性剂。表面活性剂能够是阴离子型的、阳离子型的、非离子型的或两性离子型的, 并且通常以基于油墨总重量的小于 2 重量% 的总量并且特别是以基于油墨总重量的小于 1 重量% 的总量被添加。

[0085] 合适的表面活性剂包含氟化表面活性剂、脂肪酸盐、高级醇的酯盐、烷基苯磺酸盐、磺基琥珀酸盐和高级醇的磷酸酯盐(例如, 十二烷基苯磺酸钠和二辛基磺基琥珀酸盐)、高级醇的环氧乙烷加成物、烷基酚的环氧乙烷加成物、多元醇脂肪酸酯的环氧乙烷加成物和乙炔二醇及其环氧乙烷加成物(例如, 聚氧乙烯壬基苯基醚和从 AIR PRODUCTS & CHEMICALS INC. 获得的 SURFYNOL™ 104、104H、440、465 和 TG)。

[0086] 优选的表面活性剂选自氟表面活性剂(如氟化烃)和硅酮表面活性剂。硅酮表面活性剂优选硅氧烷并且能够是烷氧基化的、聚醚改性的、聚醚改性的羟基官能化的、胺改性的、环氧改性的和其他改性或其组合。优选的硅氧烷是聚合的, 例如聚二甲基硅氧烷。

[0087] 优选的商品化硅酮表面活性剂包括来自于 BYK Chemie 的 BYK™ 333 和 BYK™ UV3510。

[0088] 可聚合化合物

用于根据本发明的喷墨印刷方法的辐射可固化喷墨油墨优选包含自由基可聚合化合物。单体、寡聚物和 / 或预聚物(prepolymer) 的组合也可以被使用, 并且它们可能具有不同程度的官能度。包含单-、二-、三- 及更高官能度的单体、寡聚物和 / 或预聚物的组合的混合物也可以被使用。通过改变单体和寡聚物之间的比率能够调整喷墨油墨的粘度。特别优选的单体和寡聚物是 EP 1911814 A (AGFA) 的 [0106] 至 [0115] 段中所列举者。

[0089] 为了实现较高的印刷速度, 使用低粘性的单体以便能够获得用于辐射可固化喷墨油墨的低粘度。流行的低粘度单体是四氢糠基(甲基)丙烯酸酯。然而, 在工业喷墨印刷中, 也需要高可靠性, 其允许喷墨印刷系统引进到生产线中。

[0090] 业已发现, 在 40℃ 下保持 100 小时的一容器的四氢糠基丙烯酸酯失去其重量的 40%。印刷头通常在约 40 至 45℃ 的温度下操作。在待机模式期间来自于印刷头喷嘴的四氢糠基(甲基)丙烯酸酯从喷墨印刷机中的高度蒸发导致印刷头中喷墨油墨粘度的不可接受

的增加并且随后导致印刷头的喷射故障(不良延迟)。在一个优选的实施方案中,辐射可固化喷墨油墨不包含四氢糠基(甲基)丙烯酸酯。

[0091] 辐射可固化喷墨油墨优选使用表现出较小的蒸发率的低粘度单体。例如,在 40°C 下保持 100 小时的 2-(2-乙氧基乙氧基)乙基丙烯酸酯(VEEA)仅仅失去其重量的 8%。

[0092] 在一个优选的实施方案中,当在开放的立方体容器中于 40°C 下保持 100 小时时,辐射可固化喷墨油墨中的单体失去其小于 15% 的重量,所述单体具有在 25°C 及 $1,000\text{s}^{-1}$ 的剪切率下小于 15mPa·s 的粘度。

[0093] VEEA 的另一个优点在于:它是具有两个不同的可聚合基团(即丙烯酸酯基团和醚基团)的双官能团单体。这允许更好地控制聚合速率,从而减少可提取性和可迁移性单体的量。

[0094] 在一个优选的实施方案中,辐射可固化喷墨油墨包含单体,所述单体包含至少一个丙烯酸酯基团和至少一个烯式不饱和可聚合基团,所述烯式不饱和可聚合基团选自烯丙基醚、烯丙基酯、烯丙基碳酸酯、乙烯基醚、乙烯基酯、乙烯基碳酸酯、富马酸酯及马来酸酯构成的群组。EP 2053101 A (AGFA) 中公开了合适的实例。

[0095] 在一个优选的实施方案中,辐射可固化喷墨油墨的可聚合组合基本上由以下成分构成:a) 25-100 重量%的一种或多种可聚合化合物 A,其具有至少一个丙烯酸酯基团和至少一个第二烯式不饱和可聚合官能团,所述第二烯式不饱和可聚合官能团选自乙烯基醚基团、烯丙基醚基团及烯丙基酯基团构成的群组;b) 0-55 重量%的一种或多种可聚合化合物 B,其选自单官能团丙烯酸酯和双官能团丙烯酸酯构成的群组;及 c) 0-55 重量%的一种或多种可聚合化合物 C,其选自三官能团丙烯酸酯、四官能团丙烯酸酯、五官能团丙烯酸酯及六官能团丙烯酸酯构成的群组,前提条件是,如果化合物 B 的重量百分比 >24 重量%的话,那么化合物 C 的重量百分比 >1 重量%;并且其中 A、B 及 C 的所有重量百分比均基于可聚合组合物的总重量;并且前提条件是,如果自由基可固化喷墨油墨不包含引发剂的话,那么可聚合组合中存在至少一个可聚合化合物 B 或 C。

[0096] 辐射可固化喷墨油墨优选包含乙烯基醚丙烯酸酯。优选类别的单体和寡聚物是乙烯基醚丙烯酸酯如 EP 0997508 A (AGFA) 中所描述者。特别优选的单体是 2-(2-乙氧基乙氧基)乙基(甲基)丙烯酸酯,最优选地,单体是 2-(2-乙氧基乙氧基)乙基丙烯酸酯。

[0097] 在辐射可固化喷墨油墨中使用的单体和寡聚物优选纯化的化合物,其不具有或几乎不具有杂质,更特别地,其不具有致癌性、致突变性或生殖毒性杂质。杂质通常是在可聚合化合物的合成期间获得的衍生化合物。然而,有时候可能以无害的用量特意加入一些化合物以纯化可聚合化合物,例如聚合抑制剂或稳定剂。

[0098] 辐射可固化喷墨油墨优选包含基于辐射可固化喷墨油墨总重量的 60 至 95 重量%的可聚合化合物,更优选 70 至 90 重量%的可聚合化合物。

[0099] 光引发剂和共引发剂

辐射可固化喷墨油墨还优选含有引发剂。引发剂通常引发聚合反应。引发剂能够是热引发剂,但优选光引发剂。光引发剂需要比单体、寡聚物和/或预聚物更少的能量来活化以形成聚合物。

[0100] 可固化喷墨油墨中的光引发剂优选自由基引发剂,更具体地是 Norrish I 型引发

剂或 Norrish II 型引发剂。自由基光引发剂是化学化合物,当暴露于通过形成自由基的光化辐射时,所述化学化合物引发单体和寡聚物的聚合。Norrish I 型引发剂是一种引发剂,其在激发之后裂解,立即产生引发基。Norrish II 型引发剂是一种光引发剂,其通过光化辐射被激活并且通过来自于第二化合物的夺氢来形成自由基,所述第二化合物成为实际意义上的引发自由基。该第二化合物被称为聚合增效剂或共引发剂。I 型和 II 型光引发剂二者能够单独地或组合地被使用于本发明中。

[0101] 合适的光引发剂被公开于 CRIVELLO, J. V. 等人的 VOLUME III: Photoinitiators for Free Radical Cationic(第二版,由 BRADLEY, G. 编辑。英国伦敦: John Wiley and Sons Ltd, 1998. p. 287-294) 中。

[0102] 光引发剂的特定实例可以包括,但不限于,下列化合物或其组合:二苯甲酮和取代的二苯甲酮、1-羟基环己基苯基酮、噻吨酮如异丙基噻吨酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮、2-苄基-2-二甲基氨基-(4-吗啉基苯基)-1-丁酮、苯偶酰二甲基缩酮、双(2,6-二甲基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基-1-丙酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基-1-乙酮或 5,7-二碘代-3-丁氧基-6-荧光酮。

[0103] 合适的商购光引发剂包括可从 CIBA SPECIALTY CHEMICALS 获得的 Irgacure™ 184、Irgacure™ 500、Irgacure™ 369、Irgacure™ 1700、Irgacure™ 651、Irgacure™ 819、Irgacure™ 1000、Irgacure™ 1300 Irgacure™ 1870、Darocur™ 1173、Darocur™ 2959、Darocur™ 4265 和 Darocur™ ITX, 可从 BASF AG 获得的 Lucerin™ TPO, 可从 LAMBERTI 获得的 Esacure™ KT046、Esacure™ KIP150、Esacure™ KT37 和 Esacure™ EDB, 可从 SPECTRA GROUP Ltd. 获得的 H-Nu™ 470 和 H-Nu™ 470X。

[0104] 对于低迁移辐射可固化喷墨油墨而言,光引发剂优选所谓的扩散阻碍光引发剂。扩散阻碍光引发剂是一种光引发剂,其比单官能团光引发剂如二苯甲酮显示出低得多的在油墨固化层中的流动性。几种方法能够用于降低光引发剂的流动性。一种方法是增加光引发剂的分子量,以便降低扩散速度,例如聚合光引发剂。另一种方法是增加其反应性,以便其被构建到聚合网络中,例如(具有 2 个、3 个或更多个光引发基团的)多官能团光引发剂和可聚合光引发剂。

[0105] 扩散阻碍引发剂优选自由非聚合多官能团光引发剂、寡聚或多聚光引发剂及可聚合光引发剂构成的群组。非聚合二-或多官能团光引发剂被认为具有介于 300 和 900 道尔顿之间的分子量。具有在该范围内的分子量的非聚合单官能团光引发剂不是扩散阻碍光引发剂。最优选地,扩散阻碍光引发剂是可聚合引发剂或聚合光引发剂。

[0106] 优选的扩散阻碍光引发剂含有衍生自 Norrish I 型光引发剂的一种或多种光引发官能团,所述 Norrish I 型光引发剂选自苯偶姻醚、苯偶酰缩酮、 α , α -二烷氧基苯乙酮、 α -羟基烷基苯酮、 α -氨基烷基苯酮、酰基氧化膦、酰基硫化膦、 α -卤代酮、 α -卤代砜和苯基乙醛酸酯构成的群组。

[0107] 优选的扩散阻碍光引发剂含有衍生自 Norrish II 型引发剂的一种或多种光引发官能团,所述 Norrish II 型引发剂选自二苯甲酮、噻吨酮、1,2-二酮和葱醌构成的群组。

[0108] 合适的扩散阻碍光引发剂也是 EP 2065362 A (AGFA)中针对二官能团和多官能团光引发剂的段落 [0074] 和 [0075], 针对聚合光引发剂的段落 [0077] 至 [0080] 及针对可聚

合光引发剂的段落 [0081] 至 [0083] 中所公开者。

[0109] 其它优选的可聚合光引发剂是 EP 2161264 A (AGFA)中所公开者。光引发剂的优选量是可固化油墨总重量的 0-50 重量 %,更优选 0.1-20 重量 %,最优选 0.3-15 重量 %。

[0110] 在一个非常优选的实施方案中,辐射可固化喷墨油墨包含可聚合的或聚合的噻吨酮光引发剂和酰基氧化膦基聚合光引发剂,更优选双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦光引发剂。

[0111] 光引发剂比如双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦光引发剂是单官能团的,但是合乎关于物品和材料的瑞士条例 SR 817.023.21,原因在于其非常低的毒性水平。

[0112] 为了进一步增加光敏性,辐射可固化油墨可能额外含有共引发剂。合适的共引发剂实例能够被分类为三组:1)脂肪叔胺如甲基二乙醇胺、二甲基乙醇胺、三乙醇胺、三乙胺和 N-甲基吗啉;(2)芳香胺如对二甲氨基苯甲酸戊酯、2-正丁氧基乙基-4-(二甲氨基)苯甲酸酯、2-(二甲氨基)乙基苯甲酸酯、乙基-4-(二甲氨基)苯甲酸酯和 2-乙基己基-4-(二甲氨基)苯甲酸酯;及(3)(甲基)丙烯酸酯化胺如二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酸酯(例如,二乙基氨基乙基丙烯酸酯)或 N-吗啉基烷基-(甲基)丙烯酸酯(例如,N-吗啉基乙基-丙烯酸酯)。优选的共引发剂是氨基苯甲酸酯。

[0113] 当一种或多种共引发剂被包含在辐射可固化油墨中时,出于安全原因,优选这些共引发剂是扩散阻碍的。

[0114] 扩散阻碍共引发剂优选选自由非聚合二-或多官能团共引发剂,寡聚或多聚共引发剂及可聚合共引发剂构成的群组。更优选地,所述扩散阻碍共引发剂选自由聚合共引发剂和可聚合共引发剂构成的群组。最优选地,扩散阻碍共引发剂是具有至少一个(甲基)丙烯酸酯基团,更优选具有至少一个丙烯酸酯基团的可聚合共引发剂。

[0115] 辐射可固化喷墨油墨优选包含可聚合的或聚合的叔胺共引发剂。

[0116] 优选的扩散阻碍共引发剂是在段落 [0088] 和 [0097] 中的 EP 2053101 A (AGFA)所公开的可聚合共引发剂。

[0117] 优选的扩散阻碍共引发剂包含具有树枝状聚合结构,更优选超支化聚合结构的聚合共引发剂。优选的超支化聚合共引发剂是 US 2006014848 (AGFA)中所公开者。

[0118] 辐射可固化喷墨油墨优选包含喷墨油墨总重量的 0.1 至 50 重量 % 的用量,更优选 0.5 至 25 重量 % 的用量,最优选 1 至 10 重量 % 的用量的扩散阻碍共引发剂。

[0119] 聚合抑制剂

辐射可固化喷墨油墨可能含有聚合抑制剂。合适的聚合抑制剂包括(甲基)丙烯酸酯单体中常用的酚型抗氧化剂、阻碍胺光稳定剂、磷型抗氧化剂、氢醌单甲基醚,并且也可能使用氢醌、叔丁基邻苯二酚、邻苯三酚。

[0120] 合适的商购抑制剂是,例如,由 Sumitomo Chemical Co. Ltd. 生产的 Sumilizer™ GA-80、Sumilizer™ GM 和 Sumilizer™ GS;来自于 Rahn AG 的 Genorad™ 16、Genorad™ 18 和 Genorad™ 20;来自于 Ciba Specialty Chemicals 的 Irgastab™ UV10 和 Irgastab™ UV22、Tinuvin™ 460 和 CGS20;来自于 Kromachem Ltd. 的 Floorstab™ UV 系列(UV-1、UV-2、UV-5 和 UV-8),来自于 Cytec Surface Specialties 的 Additol™ S 系列(S100、S110、S120 和 S130)。

[0121] 由于过量加入这些聚合抑制剂将降低油墨的固化敏感性,因此优选在共混之前就

确定能够防止聚合的用量。聚合抑制剂的用量优选小于总(喷墨)油墨的 2 重量 %。

[0122] 着色剂

辐射可固化喷墨油墨能够是透明的辐射可固化喷墨油墨,但优选其包含至少一种着色剂。着色剂优选染料或色素,最优选色素。

[0123] 色素可以是黑色、白色、青色、品红色、黄色、红色、橙色、紫色、蓝色、绿色、棕色、其混合物等。彩色色素可以选自 HERBST, Willy 等人的 Industrial Organic Pigments, Production, Properties, Applications (第三版, Wiley-VCH, 2004. ISBN 3527305769) 中所公开者。

[0124] 优选的色素是 WO 2008/074548 (AGFA) 的段落 [0128] 至 [0138] 中所公开者。

[0125] 优选的色素包括:作为红色或品红色色素,色素红 3、5、19、22、31、38、43、48:1、48:2、48:3、48:4、48:5、49:1、53:1、57:1、57:2、58:4、63:1、81、81:1、81:2、81:3、81:4、88、104、108、112、122、123、144、146、149、166、168、169、170、177、178、179、184、185、208、216、226、257,色素紫 3、19、23、29、30、37、50、88,色素橙 13、16、20、36,作为蓝色或青色色素,色素蓝 1、15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、17-1、22、27、28、29、36、60,作为绿色色素,色素绿 7、26、36、50,作为黄色色素,色素黄 1、3、12、13、14、17、34、35、37、55、74、81、83、93、94、95、97、108、109、110、137、138、139、153、154、155、157、166、167、168、180、185、193,作为黑色色素,色素黑 7、28、26,作为白色色素,色素白 6、18 和 21。

[0126] 此外,可能使用混合晶体。混合晶体也被称为固体溶液。例如,在特定条件下,不同的喹吡啶酮相互混合以形成固体溶液,其与化合物的物理混合物及化合物本身存在很大不同。在固体溶液中,组分的分子进入相同的晶格,通常,但不总是,所述组分之一。所得结晶固体的 X 射线衍射图样具有该固体的特征并且能够明显地区别于相同组分的相同比例的物理混合物的图样。在这种物理混合物中,每一种组分的 X 射线图样能够被区分开来,并且这些线中的许多条线的消失是固体溶液形成的标准之一。商购可得的实例是来自于 Ciba Specialty Chemicals 的 Cinquasia™ Magenta RT-355-D。

[0127] 此外,可能使用色素的混合物。例如,辐射可固化喷墨油墨包含黑色色素和至少一种选自由蓝色色素、青色色素、品红色色素和红色色素构成的群组的色素。业已发现,这种黑色喷墨油墨在透明聚丙烯输液袋上具有更好的可读性和可扫描性。

[0128] 喷墨油墨中的色素颗粒应该足够小以允许油墨自由流通喷墨印刷设备,特别是喷嘴处。同样令人合意的是使用针对最大色强度的小颗粒并减慢沉淀。

[0129] 数均色素粒度优选介于 0.050 和 1 μm 之间,更优选介于 0.070 和 0.300 μm 之间,并且特别优选介于 0.080 和 0.200 μm 之间。最优选地,数均色素粒度不大于 0.150 μm 。对于降低的色牢度而言,小于 0.050 μm 的平均粒度是不令人合意的,但主要还是因为非常小的色素颗粒或其个别的色素分子可能仍然迁移至食品包装应用中。采用基于动态光散射原理的 Brookhaven Instruments Particle Sizer BI90plus 测定色素颗粒的平均粒度。采用乙酸乙酯将油墨稀释至 0.002 重量 % 的色素浓度。BI90plus 的测量设置为:23°C 下运行 5 次,90° 角,波长 635nm,且图形 = 校正函数。

[0130] 然而,对于白色色素喷墨油墨而言,白色色素的数均粒径优选从 50 至 500nm,更优选从 150 至 400nm,并且最优选从 200 至 350nm。当平均直径小于 50nm 时,不能获得足够的遮盖力,并且当平均直径超过 500nm 时,油墨的存储能力和喷射适宜性趋于退化。数均粒径

的测定最好通过采用 4mW 氩氦激光的于 633nm 波长处的质子相关光谱在有色喷墨油墨的稀释样品上进行。所使用的合适的粒度分析仪是从 Goffin-Meyvis 获得的 Malvern™ nano-S。样品能够,例如,通过向含有 1.5mL 乙酸乙酯的比色皿中加入一滴油墨并混合直至获得均匀的样品来制备。所测量的粒度是 3 次连续测量的平均值,所述测量由 20 秒的 6 次运行构成。

[0131] 合适的白色色素由 WO 2008/074548(AGFA)的段落 [0116] 中的表 2 所提供。白色色素优选具有大于 1.60 的折射率的色素。可以单独或组合使用白色色素。优选地,二氧化钛被用作具有大于 1.60 的折射率的色素。优选的二氧化钛色素是 WO 2008/074548(AGFA)的段落 [0117] 和 [0118] 中所公开者。

[0132] 色素优选存在于 0.01 至 15% 的范围内,更优选 0.05 至 10 重量 % 的范围内,并且最优选 0.1 至 8 重量 % 的范围内,各自基于色素分散体的总重量。对于白色色素分散体而言,白色色素优选以按色素分散体重量计的 3% 至 40% 的用量存在,并且更优选 5% 至 35%。小于 3 重量 % 的用量不能实现足够的覆盖力并且通常显示出非常差的储存稳定性和喷射性能。

[0133] 辐射可固化喷墨油墨可能是喷墨墨盒(inkjet ink set)的一部分。喷墨墨盒优选包含至少一种黄色可固化油墨(Y)、至少一种青色可固化油墨(C)和至少一种品红色可固化油墨(M),并且优选还包含至少一种黑色可固化油墨(K)。可固化 CMYK 墨盒也可能采用额外的油墨如红色、绿色、蓝色和 / 或橙色加以扩充以进一步扩大图像的色域。CMYK 墨盒也可能通过全密度(full density)喷墨油墨与轻密度(light density)喷墨油墨的组合加以扩充。深色和浅色油墨和 / 或黑色和灰色油墨的组合通过降低的颗粒度提高了图像质量。

[0134] 聚合分散剂

辐射可固化喷墨油墨优选包含用于分散色素的分散剂,更优选聚合分散剂。着色的辐射可固化喷墨油墨可能包含分散增效剂以提高油墨的分散质量和稳定性。分散增效剂的混合物可能被用于进一步提高分散稳定性。

[0135] 合适的聚合分散剂是两种单体的共聚物,但是其可能包含三种、四种、五种乃至多种单体。聚合分散剂的属性既取决于单体的性质又取决于单体在聚合物中的分布。共聚分散剂优选具有如下聚合物组成:

- 统计聚合单体(例如单体 A 和 B 聚合为 ABBAABAB);
- 交替聚合单体(例如单体 A 和 B 聚合成 ABABABAB);
- 梯度(渐变)聚合单体(例如单体 A 和 B 聚合成 AAABAABBABBB);
- 嵌段共聚物(例如单体 A 和 B 聚合成 AAAAAABBBBBB),其中每一个嵌段的嵌段长度(2 个、3 个、4 个、5 个乃至更多个)对于聚合分散剂的分散能力而言是重要的;
- 接枝共聚物(由聚合物主链与附接至主链的聚合侧链构成的接枝共聚物);及
- 这些聚合物的混合形式,例如嵌段状梯度共聚物。

[0136] 适合的聚合分散剂在 EP 1911814 A (AGFA)的“分散剂”部分,更具体地是段落 [0064] 至 [0070] 及 [0074] 至 [0077] 中列举。

[0137] 聚合分散剂优选具有介于 500 和 30000 之间,更优选介于 1500 和 10000 之间的数均分子量 M_n 。

[0138] 聚合分散剂优选具有小于 100,000,更优选小于 50,000 并且最优选小于 30,000 的

重均分子量 M_w 。

[0139] 聚合分散剂优选具有小于 2, 更优选小于 1.75 并且最优选小于 1.5 的多分散性 PD。

[0140] 聚合分散剂的商购实例如下：

- 从 BYK CHEMIE GMBH 获得的 DISPERBYK™ 分散剂；
- 从 NOVEON 获得的 SOLSPERSE™ 分散剂；
- 来自于 EVONIK 的 TEGO™ DISPERS™ 分散剂；
- 来自于 MÜNZING CHEMIE 的 EDAPLAN™ 分散剂；
- 来自于 LYONDELL 的 ETHACRYL™ 分散剂；
- 来自于 ISP 的 GANEX™ 分散剂；
- 来自于 CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC 的 DISPEX™ 和 EFKA™ 分散剂；
- 来自于 DEUCHEM 的 DISPONER™ 分散剂；及
- 来自于 JOHNSON POLYMER 的 JONCRYL™ 分散剂。

[0141] 特别优选的聚合分散剂包括来自于 NOVEON 的 Solsperser™ 分散剂、来自于 CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC 的 Efka™ 分散剂和来自于 BYK CHEMIE GMBH 的 Disperbyk™ 分散剂。特别优选的分散剂是来自于 NOVEON 的 Solsperser™ 32000、35000 和 39000 分散剂。聚合分散剂优选以基于色素重量的 2 至 600 重量%，更优选 5 至 200 重量%，最优选 50 至 90 重量% 的用量被使用。

[0142] 喷墨油墨的制备

在分散剂的存在下, 通过沉淀或研磨分散介质中的色素可以制备色素分散体。

[0143] 混合装置可能包括加压捏合机(kneader)、敞口式捏合机、行星式混合器(planetary mixer)、溶解器和道尔顿通用混合器。合适的研磨和分散装置是球磨机、珍珠磨机(pearl mill)、胶体磨机(colloid mill)、高速分散器、双辊机(double rollers)、珠粒磨机(bead mill)、调油器(paint conditioner)和三辊机(triple rollers)。使用超声能也可能制备分散体。

[0144] 许多不同类型的材料可能被用作研磨介质(milling media), 如玻璃、陶瓷、金属和塑料。在一个优选的实施方案中, 碾磨介质(grinding media)能够包含颗粒, 优选基本上为球形, 例如基本上由聚合树脂或钇稳定氧化锆珠粒组成的珠粒。

[0145] 在混合、研磨和分散过程中, 在冷却下进行每一个过程以防止热量累积, 并且尽可能在基本排除光化辐射的光条件下进行。

[0146] 色素分散体可能包含多于一种色素, 色素分散体或油墨可能使用针对每一种色素的单独分散体来制备, 或者替代地, 几种色素可能被混合并共研磨以制备分散体。

[0147] 分散过程能够以连续、间歇或半间歇模式来进行。

[0148] 取决于特定的材料和预期的应用, 研磨物(mill grind)成分的优选用量和比率将宽泛地变化。研磨混合物的内含物包含研磨物和研磨介质。研磨物包含色素、聚合分散剂和液体载体。对于喷墨油墨而言, 将研磨介质排除在外, 色素通常以 1 至 50 重量% 存在于研磨物中。色素与聚合分散剂的重量比为 20:1 至 1:2。

[0149] 研磨时间能够宽泛地变化并且取决于色素、选用的机械设备和停留条件、初始和所需的最终粒径等。在本发明中, 可以制备具有小于 100nm 的平均粒径的色素分散体。

[0150] 在研磨完成之后,使用常规分离技术,如通过过滤、穿过筛网的筛分等,将研磨介质从(以干燥的或液体的分散体形式存在的)已研磨的粒状产物中分离。通常筛网被构建到研磨机中,例如珠粒磨机。优选通过过滤将已研磨的色素浓缩物从研磨介质中分离。

[0151] 通常,令人合意的是制备浓缩研磨物形式的喷墨油墨,其随后被稀释至适合用于喷墨印刷系统的浓度。该技术允许从设备中制备出更大量的色素油墨。对于特定的应用而言,通过稀释将喷墨油墨调节至所需的粘度、表面张力、颜色、色调、饱和密度和印刷区域覆盖率。

实施例

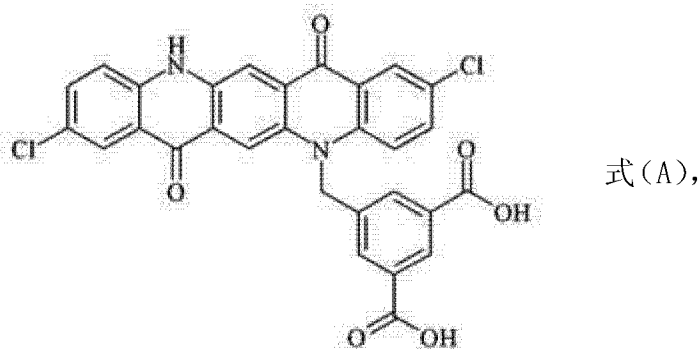
[0152] 材料除非另有规定,在下列实施例中使用的所有材料可以很容易地获自标准来源如 Aldrich Chemical Co. (比利时) 和 Acros (比利时)。所使用的水为去离子水。

[0153] Special Black™ 550 是从 EVONIK (DEGUSSA) 获得的炭黑色素。

[0154] Sun Fast™ Blue 15:4 是来自于 SUN CHEMICAL 的 C. I. Pigment Blue 15:4 色素。

[0155] Cromophthal™ Jet Magenta 2BC 是从 CIBA 获得的 C. I. Pigment Red 202 和 C. I. Pigment Violet 19 的 10/90 混合晶体。

[0156] QAD 是根据式(A)的分散增效剂:



并且以与 WO 2007/060254 (AGFA GRAPHICS) 的实施例 1 中所描述者相同的方式被合成作为增效剂 QAD-3。

[0157] DB162 是用于从 BYK CHEMIE GMBH 获得的聚合分散剂 Disperbyk™ 162 的简称,其中 2-甲氧基-1-甲基乙基乙酸酯、二甲苯和正丁基乙酸酯的溶剂混合物被除去。

[0158] IC819 是作为来自于 BASF 的 Irgacure™ 819 获得的双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦光引发剂。

[0159] STAB UV10 是作为来自于 BASF 的 Irgastab™UV10 获得的 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶基氧基癸二酸酯。

[0160] Omnipol™ TX 是羧基甲氧基噻吨酮和聚丁二醇 250 的二酯,平均 MW 为 790 并且获得自 IGM Resins, Waalwijk, NL。

[0161] ThioxantosoI 是纯化的 Omnipol™ TX 在 VEEA 中的 22.5 重量%的溶液。Omnipol™ TX 被纯化并溶解于 VEEA 中以确保最终产品中低水平的噻吨酮和催化剂。纯化涉及使用 Omnipol™ TX 的液体提取,首先将 Omnipol™ TX 溶解于乙酸乙酯中,然后使其与碳酸钾在水中的溶液接触。该纯化步骤通过使介于两相之间的提取于 55℃ 下保持约 1 小时来完成,并

且采用相分离终止(30分钟以便分离)。分离后除去水相。该过程进行两次。最后将乙酸乙酯从溶液中蒸馏并且将剩余的纯化的 Omnipol™ TX 溶解于 VEEA 中至 22.5 重量 % 的浓度。

[0162] Genorad™ 16 是来自于 RAHN AG 的聚合抑制剂。

[0163] Cupferron™ AL 是来自于 WAKO CHEMICALS LTD. 的 N-亚硝基苯基羟胺铝。

[0164] SPEEDCURE™ 7040 是由 Lambson 提供的聚合 4-二甲基苯甲酸衍生物。

[0165] VEEA 是从日本 NIPPON SHOKUBAI 获得的 2-(乙烯基乙氧基)乙基丙烯酸酯。

[0166] DPGDA 是来自于 SARTOMER 的二丙二醇二丙烯酸酯。

[0167] Tego™ Rad 2100 是从 EVONIK 获得的丙烯酸酯化聚二甲基硅氧烷-环氧丙醇硅氧烷表面活性剂。

[0168] BYK™ 333 是来自于 BYK Chemie GmbH 的聚醚改性聚二甲基硅氧烷。

[0169] BYK™ UV3500 是从 BYK Chemie GmbH 获得的聚醚改性丙烯酸酯化聚二甲基硅氧烷表面活性剂。

[0170] BYK™ UV3510 是从 BYK Chemie GmbH 获得的聚醚改性聚二甲基硅氧烷表面活性剂。

[0171] Rokracure™ VP4889 是从 Robert Kraemer GmbH 获得的改性聚氨酯树脂粘附促进剂。

[0172] Rokracure™ VP4864 是从 Robert Kraemer GmbH 获得的改性聚氨酯树脂粘附促进剂。

[0173] Ebecryl™ Leo 10553 是作为粘附促进剂广告发布并且从 CYTEC 获得的胺改性聚醚丙烯酸酯。

[0174] SR455LM 是来自于 SARTOMER 的高纯度烷氧基化三官能团丙烯酸酯。

[0175] SR415 是作为粘附促进剂广告发布并且作为来自于 SARTOMER 的 Sartomer™ SR415 获得的乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。

[0176] M286 是作为粘附促进剂广告发布并且作为来自于 MIWON 的 Miramer™ M286 获得的聚乙二醇二丙烯酸酯。

[0177] Rokracure™ 6000 是从 Robert Kraemer GmbH 获得的改性聚氨酯树脂粘附促进剂在 HDDA 中的 75% 的溶液。

[0178] CN UVP210 是从 SARTOMER 获得的低粘度聚酯丙烯酸酯粘附促进剂。

[0179] Ebecryl™ 113 是作为粘附促进剂广告发布并且从 CYTEC 获得的脂肪单丙烯酸酯。

[0180] PP-1 是作为来自于 Antalis 的 Biprint™ 650 gr - 3.5mm 获得的波状聚丙烯基材。

[0181] PP-2 是来自于 Vink NV 的 1mm 厚不透明聚丙烯基材。

[0182] APET 是作为来自于 I. P. B NV (比利时)的 Veralite™ 100 获得的聚对苯二甲酸乙二醇酯基材。

[0183] 测量方法

1. 表面张力

60 秒后,采用来自于德国 KRÜSS GmbH 的 KRÜSS 张力计 K9 于 25°C 测定辐射可固化油墨的静态表面张力。

[0184] 2. 硬币测试粘附力

采用 45° 角的较轻压力,将一枚 50 欧分硬币按压在印刷或涂覆的喷墨油墨上,并使其

在接触所述印刷或涂覆的喷墨油墨的同时移动。在该定性试验中，“行”是指通过移动所述硬币没有或几乎没有除去油墨，而“不行”是指通过移动所述硬币完全或以相当的量除去印刷或涂覆的喷墨油墨。

[0185] 3. 胶带测试粘附力

将 Tesatape™ 4104 PVC 胶带的的一个 5cm 长条按压到印刷喷墨油墨上。采用拇指将胶带按压四次，然后猛地拉起将其除去。然后根据表 1 中描述的评价值评价粘附力。

[0186] 表 1

评价值	观察现象
0	未被除去，粘附力完美。
1	只有非常少部分喷墨油墨涂层脱落，几乎完美的粘附力。
2	通过胶带除去较少部分喷墨油墨涂层，良好的粘附力。
3	通过胶带除去较多部分喷墨油墨涂层，差的粘附力。
4	通过胶带除去大部分喷墨油墨涂层，非常差的粘附力。
5	通过胶带从基材上完全除去喷墨油墨，无粘附力。

[0187] 4. 划格法(Cross-cut)测试粘附力

通过根据 ISO2409:1992(E). 涂料国际标准(Paints. *International standard.*) 1992-08-15 的划格法, 使用来自于 BRAIVE INSTRUMENTS 的在划格(cut)之间具有 1mm 间距的 Braive No. 1536 Cross Cut Tester 并且使用 600 克的重量, 结合 Tesatape™ 4104 PVC 胶带来评价粘附力。

[0188] 根据表 2 中描述的评价值进行评价。

[0189] 表 2

评价值	观察现象
0	划格的边缘是完全平滑的,没有格状正方形脱落(=粘附力完美)。
1	划格交点处有少量涂层裂片脱落。不大于 5% 的划格区域受到影响。
2	涂层已经沿着划格边缘和 / 或在划格交点处开裂。大于 5%,但是明显不大于 15% 的划格区域受到影响。
3	涂层已经沿着划格的边缘部分或完全开裂为较大的带状物,和 / 或其已经在正方形的不同部分上部分或完全开裂。明显大于 15%,但是明显不大于 35% 的划格区域受到影响。
4	涂层已经沿着划格的边缘开裂为较大的带状物,和 / 或有些正方形已经部分或完全脱落。明显大于 35%,但是明显不大于 65% 的划格区域受到影响。
5	不能划分为类别 4 的任何程度的开裂。

[0190] 5. 粘度

使用 Haake™ Rotovisco 在 $1,000s^{-1}$ 的剪切率下于 25℃ 测量粘度。

[0191] 实施例 1

本实施例阐明了硅酮表面活性剂是非常有效的用于降低表面张力的表面活性剂并且非(甲基)丙烯酸酯化硅酮表面活性剂不能够提高粘附力质量。

[0192] 色素分散体 K 的制备

制备 DB162 在 VEEA 中的 30 重量 % 的溶液。加入 1 重量 % 的 Genorad™ 16。将 1.103kg Special Black™ 550 和 0.397kg Sun Fast™ Blue 15:4 加入到 1.95kg VEEA、2.5kg 的 DB162 溶液和 50g Genorad™ 16 的混合物中,同时采用(来自于卢森堡的 DISPERLUX S. A. R. L.) DISPERLUX™ 分散器搅拌。继续搅拌 30 分钟。将容器连接至来自于 Willy A. Bachofen 公司(瑞士)的 DYN0™-MILL ECM 导向研磨机,预装 1.5kg 2-(2'-乙氧基氧基乙氧基)乙基丙烯酸酯并采用 0.4mm 钨稳定氧化锆珠(来自于 TOSOH Co. 的“高耐磨氧化锆研

磨介质”)填充至 42%。使混合物以 1.5 l/min 的流速和约 13m/s 的研磨机旋转速度在研磨机中循环 3 小时 55 分钟。在研磨过程中,加入额外的 2.5kg 的 DB162 溶液。在整个研磨过程中,将研磨机中的内容物冷却,以保持温度低于 40℃。研磨后,将分散体排放到 15L 容器中。所得的根据表 3 的浓缩色素分散体 Dispersion K 表现出 97nm 的平均粒度和 85mPa. s 的粘度。

[0193] 表 3

成分	重量%
SpecialBlack™550	11
SunFast™Blue15:4	4
DB162	15
Genorad™16	1
VEEA	69

[0194] 色素分散体 M 的制备

制备 DB162 在 VEEA 中的 30 重量%的溶液。加入 1 重量%的 Genorad™ 16。将 1.50kg Cromophtal™ Jet Magenta 2BC 加入到 1.87kg VEEA、2.5kg 的 DB162 溶液、0.08kg 和 50g Genorad™ 16 的混合物中,同时采用 DISPERLUX™ 分散器(来自于卢森堡的 DISPERLUX S. A. R. L.)搅拌。继续搅拌 30 分钟。将容器连接至来自于 Willy A. Bachofen 公司(瑞士)的 DYNOMILL™ ECM 导向研磨机,预装 1.5kg 2-(2'-乙氧基氧基乙氧基)乙基丙烯酸酯并采用 0.4mm 钕稳定氧化锆珠(来自于 TOSOH Co. 的“高耐磨氧化锆研磨介质”)填充至 42%。使混合物以 1.5 l/min 的流速和约 13m/s 的研磨机旋转速度在研磨机中循环 5 小时 52 分钟。在研磨过程中,加入额外的 2.5kg 的 DB162 溶液。在整个研磨过程中,将研磨机中的内容物冷却,以保持温度低于 40℃。研磨后,将分散体排放到 15L 容器中。所得的根据表 4 的浓缩色素分散体 Dispersion M 表现出 100nm 的平均粒度和 171 mPa. s 的粘度。

[0195] 表 4

成分	重量%
Cromophtal™JetMagenta2BC	15.0
QAD	0.8
DB162	15.0
Genorad™16	1.0
VEEA	68.2

[0196] 喷墨油墨的制备

通过将根据表 5 的成分混合 90 分钟,全部以相同的方式制备喷墨油墨 Ink-1 至 Ink-24。对于每一种喷墨油墨而言,SurfMix 的组成示于表 6 中。在加入 SurfMix 之后,测量每一种喷墨油墨 Ink-1 至 Ink-24 的表面张力。

[0197] 表 5

成分	重量%
DispersionK	19.42
DispersionM	4.89
STABUV10	0.20
Thioxantosol	22.12
SPEEDCURE™7040	5.00
IC819	3.00
VEEA	35.00
SurfMix	10.37

[0198] 表 6

喷墨 油墨	SurfMix 的组成					表面张力 (mN/m)
	VEEA	Tego TM Rad 2100	BYK TM 333	BYK TM UV3500	BYK TM UV3510	
Ink-1	10.37	---	---	---	---	34.5
Ink-2	0.37	10.00	---	---	---	23.9
Ink-3	0.34	10.00	0.03	---	---	22.8
Ink-4	10.27	---	0.10	---	---	23.1
Ink-5	10.07	---	0.30	---	---	22.6
Ink-6	9.87	---	0.50	---	---	22.5
Ink-7	9.37	---	1.00	---	---	22.3
Ink-8	8.37	---	2.00	---	---	22.5
Ink-9	5.37	---	5.00	---	---	22.1
Ink-10	0.37	---	10.00	---	---	22.4
Ink-11	10.27	---	---	0.10	---	22.9
Ink-12	10.07	---	---	0.30	---	22.3
Ink-13	9.87	---	---	0.50	---	21.7
Ink-14	9.37	---	---	1.00	---	21.2
Ink-15	8.37	---	---	2.00	---	21.4
Ink-16	5.37	---	---	5.00	---	21.5
Ink-17	0.37	---	---	10.00	---	21.8
Ink-18	10.27	---	---	---	0.10	22.5
Ink-19	10.07	---	---	---	0.30	22.0
Ink-20	9.87	---	---	---	0.50	22.1
Ink-21	9.37	---	---	---	1.00	22.1
Ink-22	8.37	---	---	---	2.00	21.9
Ink-23	5.37	---	---	---	5.00	21.5
Ink-24	0.37	---	---	---	10.00	21.7

[0199] 表 5 中所有辐射可固化喷墨油墨都具有在 25 °C 和 1,000s⁻¹ 的剪切率下小于 30mPa·s 的粘度。

[0200] 通过使用棒状涂覆器(bar coater)和 10 μm 有线棒(wired bar)将表 5 的辐射可固化喷墨油墨涂覆在 PP-1 基材上来测试喷墨油墨的 UV LED 固化性。已涂覆的样品被安装在皮带上,所述皮带以 30m/min 的速度在 Phoseon 8W 395nm LED 下运送样品,并且所述样品与 LED 之间距离 4.5mm。

[0201] 业已观察到,喷墨油墨 Ink-2 至 Ink-8 和 Ink-11 至 Ink-21 可以在 30m/min 的 3 次经过(pass)中完全固化。还不清楚为什么缺乏硅酮表面活性剂的 Ink-1 需要 8W UV LED 下的 5 次经过以及含有大量非可聚合硅酮表面活性剂的油墨需要 8W UV LED 下的 6 至 8 次经过。

[0202] 从表 6 能够看出,少量的约 0.3 至 0.5 重量%的硅酮表面活性剂就足以显著地减少 UV 可固化喷墨油墨的表面张力。没有动机来加入 0.50 重量%以上的硅酮表面活性剂,因为表面张力保持恒定。

[0203] 评价与结果

以相同的方式将全部辐射可固化喷墨油墨涂覆并固化。使用棒状涂覆器和 10 μm 有线

棒将辐射可固化喷墨油墨涂覆在 PP-1 基材上。使用 Fusion DRSE-120 输送机将已涂覆的样品完全固化,所述输送机装配有 Fusion VPS/I600 灯(D-灯泡),于 UV 灯下将所述样品在速度为 20m/min 的传送带上输送。通过硬币试验检查粘附力质量。

[0204] 在第二次运行中,除了将喷墨油墨涂覆并固化于在涂覆之前已经接受过等离子体处理的 PP-1 基材上以外,以相同的方式测试相同的辐射可固化喷墨油墨的粘附力质量。

[0205] 通过将基材手动通过大气压等离子体来进行等离子体处理。该器件由来自于 Plasmatreat 公司的 FG 3001 发生器和 RP 1004 等离子体旋转喷射器构成。

[0206] 将每一种喷墨油墨的硬币测试结果与被涂覆在尚未接受过等离子体处理的基材上的相同喷墨油墨的粘附力质量进行比较,以查看是否能够观察到粘附力的任何进一步改善。结果示于表 7 中。

[0207] 表 7

喷墨油墨	硅酮表面活性剂		粘附力质量	
	丙烯酸酯化	未丙烯酸酯化	硬币测试	等离子体处理改善
Ink-1	---	---	不行	否
Ink-2	10.00	---	行	是
Ink-3	10.00	0.03	行	否
Ink-9	---	5.00	不行	否
Ink-10	---	10.00	不行	否
Ink-14	1.00	---	不行	否
Ink-15	2.00	---	不行	否
Ink-16	5.00	---	行	否
Ink-17	10.00	---	行	是
Ink-23	---	5.00	不行	否
Ink-24	---	10.00	不行	否

[0208] 从表 7 中应当清楚地看出,只有喷墨油墨中存在足够的丙烯酸酯化硅酮表面活性剂才能观察到良好的粘附力质量。非丙烯酸酯化硅酮表面活性剂能够保证即使在等离子体处理的聚丙烯基材上良好的粘附力。

[0209] 将喷墨油墨 Ink-1、Ink-2、Ink-3、Ink-16 和 Ink-17 喷墨印刷在吹塑成型的 250mL 聚丙烯 IV 袋上,所述 IV 袋填充有 0.9% NaCl 在蒸馏水中的 pH 5.5 的等渗溶液,采用上述用于 PP-1 基材的等离子体处理对其进行处理。将已印刷的 IV 袋在高压釜中于 121°C 蒸汽灭菌 15 分钟。含有至少 5 重量 % 的丙烯酸酯化硅酮表面活性剂的喷墨油墨 Ink-2、Ink-3、Ink-16 和 Ink-17 全部通过了针对粘附力质量的硬币测试,然而喷墨油墨 Ink-1 未通过。

[0210] 实施例 2

本实施例阐明了作为用于 UV 可固化油墨的粘附促进剂广告发布的化合物未能改善粘附力,特别是在使用热处理的情况下。

[0211] 喷墨油墨的制备

以与实施例 1 中相同的方式制备色素分散体 Dispersion K 和 Dispersion M。通过将根据表 8 的成分混合 90 分钟,以相同的方式制备全部的对比喷墨油墨 Comp-1 至 Comp-9 及本发明的喷墨油墨 Inv-1 至 Inv-11。每一种喷墨油墨中 Tego™ Rad 2100 的用量以及粘附促进剂的用量和类型示于表 9 中。本发明的喷墨油墨 Inv-1 含有额外 5 重量 % 的 VEEA。

[0212] 表 8

成分	重量%
DispersionK	19.42
DispersionM	4.89
STABUV10	0.20
Thioxantosol	22.12
SPEEDCURE™7040	5.00
IC819	3.00
VEEA	35.34
Byk™333	0.03
Tego™Rad2100	参见表 9
粘附促进剂	参见表 9

[0213] 表 9

喷墨油墨	丙烯酸酯化硅酮表面活性剂		粘附促进剂	
	重量%	Tego™ Rad 2100	重量%	类型
Inv-1	5	---	---	---
Inv-2	10	---	---	---
Comp-1	---	---	10	Rokracure™ VP4889
Inv-3	5	---	5	Rokracure™ VP4889
Comp-2	---	---	10	Rokracure™ VP 4864
Inv-4	5	---	5	Rokracure™ VP 4864
Comp-3	---	---	10	Ebecryl™ Leo 10553
Inv-5	5	---	5	Ebecryl™ Leo 10553
Comp-4	---	---	10	SR455LM
Inv-6	5	---	5	SR455LM
Comp-5	---	---	10	SR415
Inv-7	5	---	5	SR415
Comp-6	---	---	10	M286
Inv-8	5	---	5	M286
Comp-7	---	---	10	Rokracure™ 6000
Inv-9	5	---	5	Rokracure™ 6000
Comp-8	---	---	10	CN UVP210
Inv-10	5	---	5	CN UVP210
Comp-9	---	---	10	Ebecryl™ 113
Inv-11	5	---	5	Ebecryl™ 113

[0214] 表 9 中所有的对比喷墨油墨 Comp-1 至 Comp-9 及本发明的喷墨油墨 Inv-1 至 Inv-11 均具有介于 22 和 25mN.m 之间的表面张力和在 25℃ 及 1,000s⁻¹ 的剪切率下小于 30mPa.s 的粘度。

[0215] 除了在距离 LED 4.5mm 处使用 Phoseon 12W 395nm LED 以外, 以与实施例 1 中相同的方法测试对比喷墨油墨 Comp-1 至 Comp-9 及本发明的喷墨油墨 Inv-1 至 Inv-11。业已发现, 对比喷墨油墨 Comp-1 至 Comp-9 及本发明的喷墨油墨 Inv-1 至 Inv-11 在 30m/min 的 2 次经过中完全固化。

[0216] 将对比喷墨油墨 Comp-1 至 Comp-9 及本发明的喷墨油墨 Inv-1 至 Inv-11 喷墨印刷在等离子体处理的吹塑成型的 250mL 聚丙烯 IV 袋上, 所述 IV 袋填充有 0.9% NaCl 在蒸馏水中的等渗溶液, 并且在将所述 IV 袋在高压釜中于 121℃ 蒸汽灭菌 15 分钟之后采用胶带测试法测试上述喷墨油墨的粘附力。胶带测试粘附力的结果示于表 10 中。

[0217] 表 10

喷墨油墨	胶带测试粘附力
Inv-1	0
Inv-2	0
Comp-1	5
Inv-3	0
Comp-2	5
Inv-4	0
Comp-3	4
Inv-5	0
Comp-4	3
Inv-6	0
Comp-5	1
Inv-7	0
Comp-6	2
Inv-8	0
Comp-7	3
Inv-9	0
Comp-8	3
Inv-10	0
Comp-9	2
Inv-11	0

[0218] 从表 10 中应当清楚地看出,没有任何粘附促进剂能够改善粘附力质量。然而,如果用丙烯酸酯化硅酮表面活性剂代替一半的粘附促进剂的话,观察到完美的粘附力质量。

[0219] 按照与上述相同的方式,测试三种(或者未经处理的或者等离子体处理的)聚丙烯基材上含有 10 重量%的丙烯酸酯化硅酮表面活性剂或 10 重量%的粘附促进剂的喷墨油墨的粘附力质量。胶带粘附力测试的结果示于表 11 中。

[0220] 表 11

喷墨油墨	未处理的 PP-1	等离子体处理的 PP-1	等离子体处理的 PP-2
Inv-2	0	0	0
Comp-1	5	5	4
Comp-2	5	4	4
Comp-3	4	3	1
Comp-4	4	3	2
Comp-5	4	2	1
Comp-6	3	3	1
Comp-7	4	5	4
Comp-8	4	1	2
Comp-9	4	2	1

[0221] 表 10 表明仅有喷墨油墨 Inv-1 显示出在所有三种测试聚丙烯基材上优异的粘附力质量。

[0222] 此外,除了不经过等离子体处理以外,按照与上述用于聚丙烯基材者相同的方式,在聚对苯二甲酸乙二醇酯基材 APET 上测试喷墨油墨 Inv-2。胶带粘附力测试导致评价“0”,即完美的粘附力。

[0223] 实施例 3

在(例如)实施例 1 和 2 中使用的输液袋上印刷时,非常重要是没有或者可接受水平的来自于喷墨油墨的可迁移物被等渗溶液收集。该实施例阐明了根据本发明的辐射可固化喷墨油墨能够被制备,这仍然在适用法律如关于物品和材料的瑞士条例 SR 817.023.21 的

限制内。

[0224] 喷墨油墨的制备

采用等渗氯化钠溶液(0.9%, pH5.5)填充吹塑成型的 250mL 聚丙烯 IV 袋。首先使用大气压等离子体对填充袋进行离子体处理(Plasmacreat),其次使用 Konica Minolta 512 M 压电印刷头,采用油墨组合物 INK-3,以 24m/min 下 3dpd 的方式进行印刷,并且使用两个 8W Phoseon 395nm LED 灯,以 30m/min 的速度固化油墨。然后在高压釜中将已印刷的袋灭菌 20 分钟。所述袋上油墨的用量覆盖表面的 16%。

[0225] 用 HPLC-UV 和 / 或 LC-MS-(MS)进行迁移化合物的分析。没有分析 DB162、BYK™333 和色素,因为它们不易于迁移,这归因于其尺寸大小。表 12 给出了用于每一个化合物的分析和检测方法。

[0226] 表 12

化合物	分析方法	检测波长或 m/z
VEEA	HPLC-UV	204 nm
Genorad™ 16	HPLC-UV	220-280-290 nm
STAB UV10	HPLC-UV	240 nm
SPEEDCURE™ 7040	LCMS	m/z 600-900
Quinasyn	HPLC-UV	312 nm
Omnipol™ TX	HPLC-UV	254 nm
	LCMS	m/z 600-800
IC819	HPLC-UV	234 nm
Tego™ Rad 2100	LCMSMS	m/z 600-900
DB162	无	聚合物
BYK™ 333	无	聚合物
Special Black™ 550	无	色素
Chromphal™ Jet Magenta	无	色素
Sun Fast™ Blue 15:4	无	色素

[0227] 评价与结果

HPLC-UV 法

将 100 μ l 样品注入 HPLC 中用于不同油墨化合物的定量,无需任何进一步的稀释和 / 或浓缩步骤(除了 Cupferron™ A1, Genorad™ 16 中的化合物:通过在 6mL C18 柱上进行的因子(factor)10 富集)。

[0228] 色谱法使用由 Alltech 提供的 Altima™ C18 5 μ m 柱(150×3.2mm)。在 40℃ 的温度下使用 0.5ml/min 的流速。

[0229] 用于所有样品的 HPLC 法具有所应用的梯度,所述梯度具有如表 13 中所提供的最终运行 =38 分钟,其中洗脱剂 A 是水且洗脱剂 B 是乙腈。使用 UV- 二极管阵列检测法(DAD)进行检测。

[0230] 表 13

时间(分钟)	% 洗脱剂 A	% 洗脱剂 B
0	55	45
6	55	45
11	0	100 (线性梯度)
30	0	100
31	55	45
38	55	45

[0231] 通过使来自于具有 10ppb 的每一种油墨化合物的未印刷且热处理过的袋中的相同等渗氯化钠溶液形成尖峰来评估不同油墨化合物的迁移量。对于任何非 CMR 化合物的特定迁移而言,10ppb 被认为是安全的阈值,无论毒理学数据的可获得性。每一种化合物的迁移量被表示为每千克等渗溶液的毫克数(ppb)。从总表面区域迁移至 250mL 溶液的用量(以 μg 表示)被重新计算为 1kg。

[0232] LC-MS 方法

无需任何稀释,将 25 μl 样品注射到 HPLC 柱上。使用 ESI-MS 检测法检测油墨成分。

[0233] 色谱法使用由 Alltech 提供的 Altima™ C18 5 μm 柱(150×3.0mm)。在 40°C 的温度下使用 0.35ml/min 的流速。

[0234] 用于所有样品的 HPLC 法具有所应用的梯度,所述梯度具有如表 13 中所提供的最终运行 =38 分钟,其中洗脱剂 A 是水且洗脱剂 B 是乙腈。

[0235] 在等渗溶液中发现的表示为 ppb 的特定迁移结果示于表 14 中。数值“<10”是指化合物不能够被检测到,并且如果无论如何其都会存在的话,其将低于 10ppb。

[0236] 表 14

化合物	ppb (毫克 / 升水)
VEEA	1
Genorad™16	<10
Irgastab™UV10	<10
Speedcure™7040	<10
QAD	<10
Omnipol™TX	0-5
Irgacure™819	<10
Tego™Rad2100	<10
DB162	聚合物
BYK™333	聚合物
SpecialBlack™550	色素
Chromphal™JetMagenta	色素
SunFast™Blue15:4	色素

[0237] 从表 14 中清楚地看出,所有的化合物保持低于 10ppb 的阈值。应当注意的是,一些化合物具有比 10ppb 的阈值更高的可允许的特定迁移限制,如例如关于材料和制品的瑞士条例 SR 817.023.21 所描述。

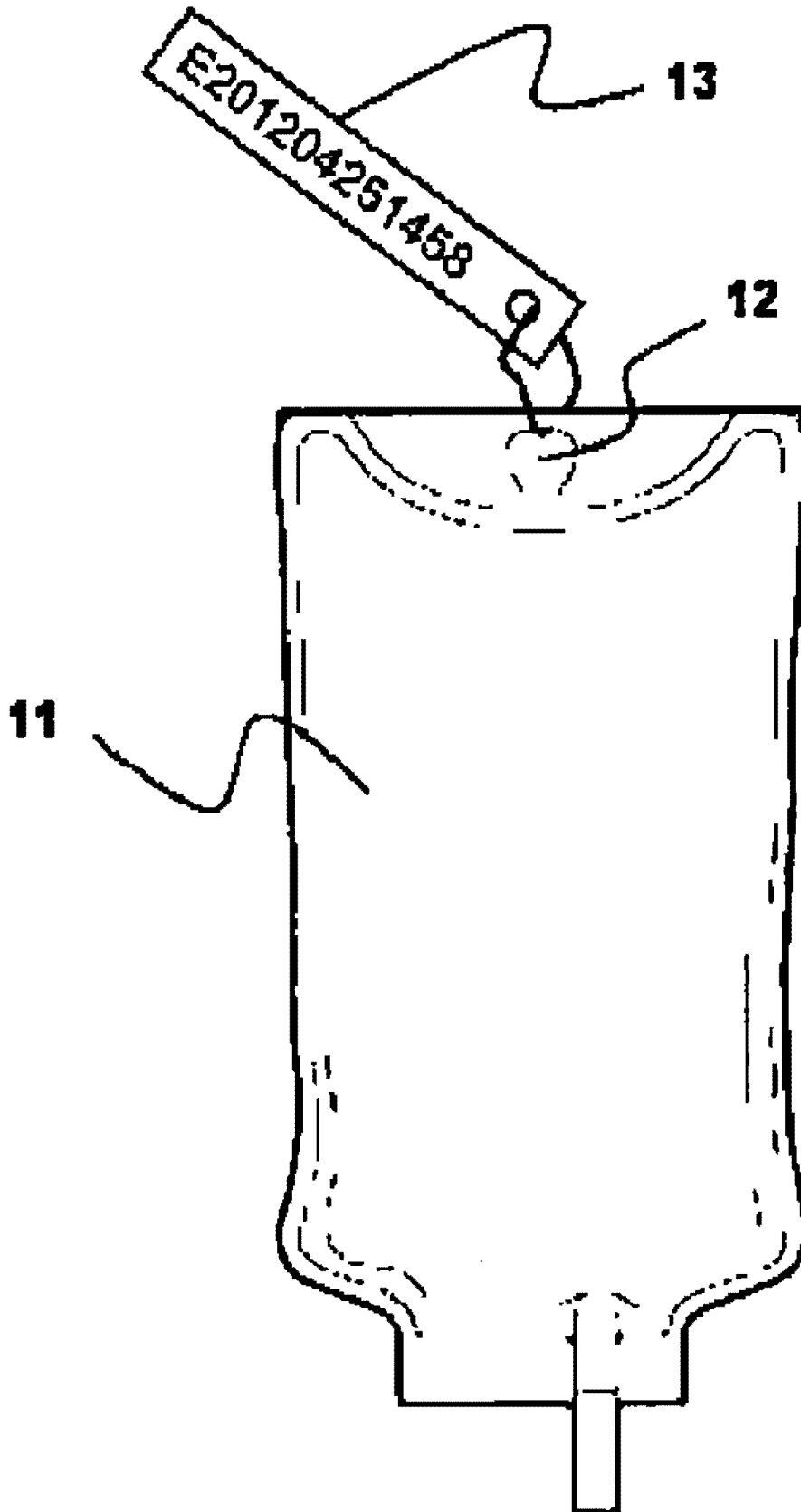


图 1 (现有技术)

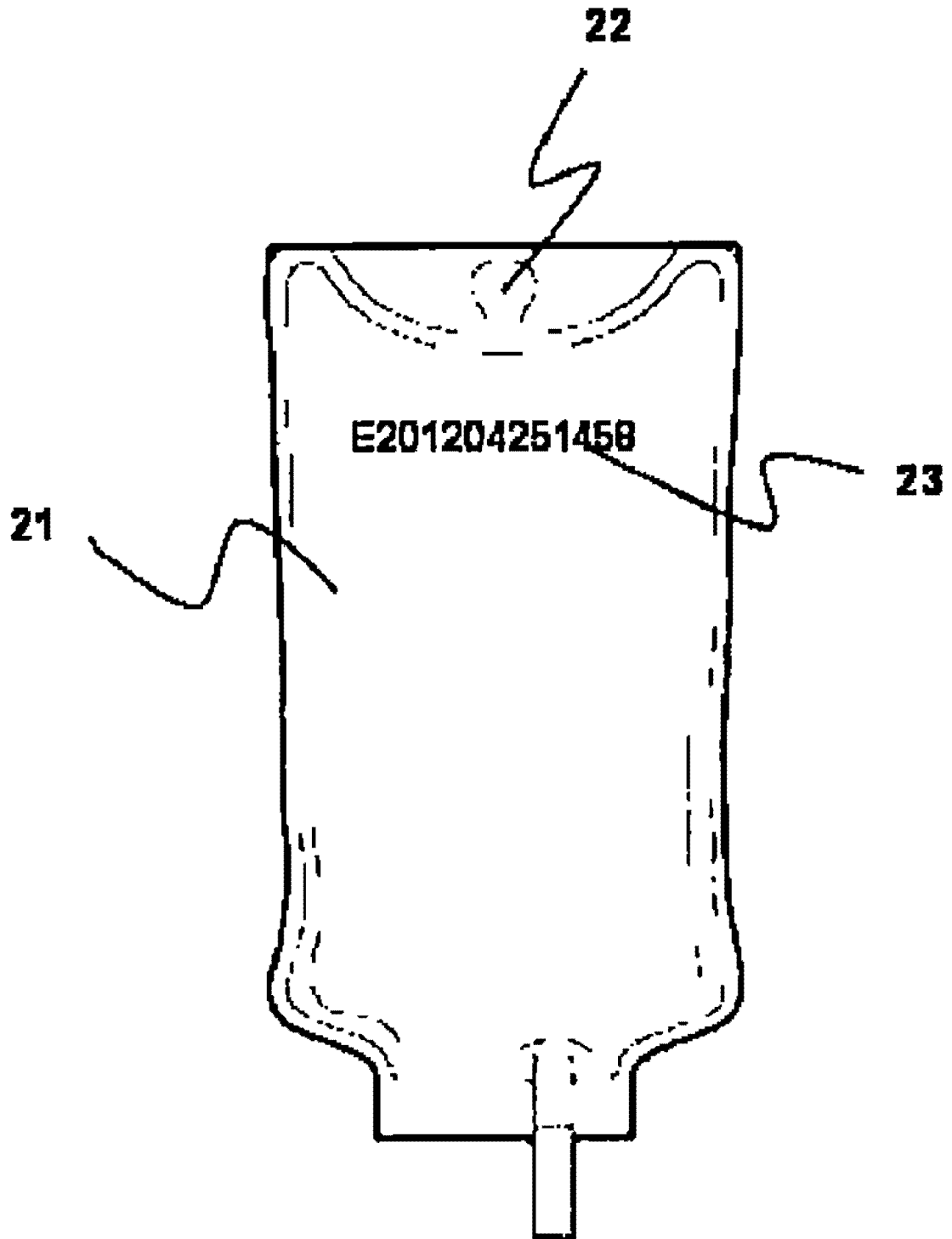


图 2