

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510027125.4

[51] Int. Cl.

C09D 11/10 (2006.01)

B41M 1/12 (2006.01)

[43] 公开日 2006年12月27日

[11] 公开号 CN 1884401A

[22] 申请日 2005.6.24

[21] 申请号 200510027125.4

[71] 申请人 上海华明高技术(集团)有限公司
地址 200231 上海市华泾路1305弄18号

[72] 发明人 杨景辉 李福清 马新胜 陈刚
高玮

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司
代理人 罗大忱

权利要求书2页 说明书9页

[54] 发明名称

紫外光固化印刷油墨

[57] 摘要

本发明公开了一种紫外光固化印刷油墨,尤其是一种通过紫外光固化方式干燥的丝网印刷油墨。与传统的挥发干燥或氧化干燥的印刷油墨相比,紫外光固化印刷油墨不含挥发性有机溶剂(VOC),因此避免了对水和空气的污染,同时改善了油墨的耐久性和柔韧性。采用国家标准 GB/T 1731-93《漆膜柔韧性测定法对油墨的柔韧性》进行测试,所不同的是底板采用的是软质 PVC 薄膜。漆膜耐久性是采用国家标准 GB/T1766-95《色漆和清漆涂层老化的评级方法》, GB/T 1865-97《色漆和清漆人工气候老化和人工辐射暴露(滤过的氙弧辐射)》对本发明的油墨进行检测,结果表明,柔韧性为 1mm,变色 2 级(轻微变色),粉化 0 级(无粉化),开裂 0 级(无开裂)。

1. 一种紫外光固化印刷油墨，其特征在于，组分和重量的百分比含量包括：

环氧丙烯酸酯类化合物	5%~20%
聚氨酯丙烯酸酯类预聚物	10%~40%
纯丙烯酸酯预聚物	2%~20%。
光引发剂	1~10%
光敏剂	0.25~1%
着色剂	1~5%
单官能和/或多官能丙烯酸功能性单体	1~30%
紫外吸收剂	0.5~3%
光稳定剂	0.5~3%。
改性助剂	1~10%
触变剂 5~15nm SiO ₂	0.5~1%
阻聚剂	0.1~1%。

2. 根据权利要求 1 所述的紫外光固化印刷油墨，其特征在于，组分中没有添加挥发性有机溶剂。

3. 根据权利要求 1 所述的紫外光固化印刷油墨，其特征在于，环氧丙烯酸酯类化合物选自胺改性环氧丙烯酸酯，脂肪酸改性环氧丙烯酸酯和改性双酚 A 环氧二丙烯酸酯中的一种或其混合物。

4. 根据权利要求 1 所述的紫外光固化印刷油墨，其特征在于，聚氨酯丙烯酸酯类预聚物选自脂肪族聚氨酯丙烯酸酯类预聚物。

5. 根据权利要求 1 所述的紫外光固化印刷油墨，其特征在于，纯丙烯酸酯预聚物选自丙烯酸酯聚合物。

6. 根据权利要求 1 所述的紫外光固化印刷油墨，其特征在于，着色剂所选用颜料黄 74、颜料黄 110，颜料黄 128，颜料红 122，颜料红 202，颜料蓝 15：3，颜料蓝 15：4，颜料绿 7，颜料紫 19，颜料橙 61、炭黑或钛白粉中的一种或几种。

7. 根据权利要求 1 所述的紫外光固化印刷油墨，其特征在于，单官能丙烯酸功能性单体选自丙烯酸异冰片酯，甲基丙烯酸异冰片酯，丙烯酸羟基环己酯，丙烯酸月桂酯或甲基丙烯酸月桂酯；

多官能丙烯酸功能性单体选自 1, 6-己二醇二丙烯酸酯 (HDDA), 二缩丙二醇二丙烯酸酯 (DPGDA), 三缩丙二醇二丙烯酸酯 (TPGDA), 乙氧化 1, 6-己二醇二丙烯酸酯, 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA) 或乙氧化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。

8. 根据权利要求 1 所述的紫外光固化印刷油墨, 其特征在于, 光引发剂选自 Darocur1173, Irgacure184, Irgacure907, Irgacure369, Irgacure819, Lucirin TPO, Lucirin TPO-L 或 ITX, 光敏剂为 4-二甲氨基苯甲酸乙酯。

9. 根据权利要求 1 所述的紫外光固化印刷油墨, 其特征在于, 紫外吸收剂选自三嗪化合物或苯并三唑化合物; 光稳定剂选自双-(1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶基)-癸二酸酯或双-(1-辛氧基-2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)-癸二酸酯)。

10. 根据权利要求 1 所述的紫外光固化印刷油墨, 其特征在于, 流平剂为含硅氧烷或不含硅氧烷的高分子聚合物, 消泡剂为含硅氧烷或不含硅氧烷的高分子聚合物, 增稠触变剂为 5~15nm 的 SiO_2 , 阻聚剂选自对羟基苯甲醚, 对苯二酚, 叔丁基邻苯二酚或对苯醌。

紫外光固化印刷油墨

技术领域

本发明涉及到一种印刷油墨，尤其涉及一种通过紫外光固化方式干燥的丝网印刷油墨。

背景技术

紫外光固化印刷丝网油墨是通过丝网印刷的方式印到基材上，并通过紫外线固化方式完成固化反应，形成最终的产品。与传统的挥发干燥或氧化干燥的印刷油墨相比，紫外光固化印刷油墨不含挥发性有机溶剂（VOC），因此避免了对水和空气的污染。

紫外光固化油墨不仅具有环保的优点，而且具有固化速度快的特点，可大幅度提高生产效率，适应了现代高速印刷的要求。

丝网印刷是从通过刮墨板挤压方式将油墨从印板孔中转移到承印物上的一种印刷方式。印版基本上是以柔软的丝网和感光性乳胶所构成，印刷工具多为聚氨酯橡胶刮板。丝网印刷不仅可用于平面印刷，而且也可用于曲面印刷，因此在塑料容器，玻璃制品等上面也可进行印刷。丝网印刷作为一种灵活的印刷方式，广泛应用于各种工艺品，陶瓷，木制品、电子、机械等领域。

但是紫外光固化油墨本身也存在一些缺点，如树脂的耐久性较差，高固化速度的同时也带来柔韧性较差等问题。专利 CN1387555A 公开了一种紫外光固化涂料组合物及其制造和应用方法，具有改善的外观和使用性能，但是对耐候性能没有明确的改进方法。专利 CN1092458C 公开了一种不变黄的紫外光固化涂料，该涂料主要用于罩光使用，没有针对颜料的褪色提出明确的解决方法。由于印刷油墨与涂料相比，对着色要求和使用性能要求较大区别，因此这些方法不能完全解决紫外光固化印刷油墨的耐久性问题。

发明内容

本发明需要解决的技术问题是公开一种紫外光固化印刷油墨，以克服现有技术存在的上述缺陷。

本发明的紫外光固化印刷油墨的组分和重量的百分比含量包括：

环氧丙烯酸酯类化合物	5%~20%
聚氨酯丙烯酸酯类预聚物	10%~40%

纯丙烯酸酯预聚物	2%~20%。
光引发剂	1~10%
光敏剂	0.25~1%
着色剂	1~5%
单官能和/或多官能丙烯酸功能性单体	1~30%
紫外吸收剂	0.5~3%
光稳定剂	0.5~3%。
改性助剂	1~10%
触变剂 5~15nm SiO ₂	0.5~1%
阻聚剂	0.1~1%。

在 UV 光固化印刷油墨中，丙烯酸酯预聚物是主要的组成成分，其总含量约为油墨组合物的 20%~60%。常用的丙烯酸酯预聚物为环氧丙烯酸酯。环氧丙烯酸酯类预聚物具有固化速度快，光泽度高等优点，但是存在漆膜柔韧性差，耐久性差等缺点，其含量为 5%~20%。本发明所选用的为胺改性环氧丙烯酸酯，脂肪酸改性环氧丙烯酸酯和改性双酚 A 环氧二丙烯酸酯，优选的改性环氧丙烯酸酯类化合物为长兴化学工业股份有限公司 (Eternal) 生产的牌号为 6215-100 (100%改性环氧丙烯酸酯)，622A-80 (用 20%三丙二醇二丙烯酸酯稀释的脂肪酸改性环氧二丙烯酸酯)，623-100 (100%改性双酚 A 环氧二丙烯酸酯)，623A-80 (用 20%三丙二醇二丙烯酸酯稀释的改性双酚 A 环氧二丙烯酸酯)，6231A-80 (用 20%三丙二醇二丙烯酸酯稀释的改性双酚 A 环氧二丙烯酸酯)，Ucb 公司生产的牌号为 Ebecryl 3701 (改性的双酚 A 环氧丙烯酸酯)，Ebecryl 3702 (脂肪酸改性的环氧丙烯酸酯)，Ebecryl 3703 (胺改性的双酚 A 环氧丙烯酸酯)，Sartomer 公司生产的牌号为 CN 2100 (胺改性的环氧丙烯酸酯)，CN2101 (脂肪酸改性的环氧丙烯酸酯)，可选用其中的一种或其混合物；

由于环氧丙烯酸酯的耐久性较差，为了提高漆膜的耐久性，需加入柔韧性和耐久性都较好的聚氨酯丙烯酸酯类预聚物，其含量为 10%~40%，优选的聚氨酯类预聚物为脂肪族聚氨酯丙烯酸酯类预聚物，可供选择的该类化合物包括长兴化学工业股份有限公司 (Eternal) 生产的牌号为 611A-85 (用 15%三丙二醇二丙烯酸酯稀释的脂肪族聚氨酯二丙烯酸酯)，611B-85 (用 15%1, 6-己二醇二丙烯酸酯稀释的脂肪族聚氨酯二丙烯酸酯)，6132 (以聚酯多元醇为基础的脂肪族聚氨酯丙烯酸酯)，6142H-80 (以 20%乙氧化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯稀释的脂肪族聚氨酯丙烯酸酯)，Ucb 公司生产的牌号为

Ebecryl 230 (高分子量的脂肪族聚氨酯二丙烯酸酯), Ebecryl 270 (脂肪族聚氨酯二丙烯酸酯), Ebecryl 280/15IB (以 15%丙烯酸异冰片酯稀释的脂肪族聚氨酯二丙烯酸酯), Ebecryl 245 (以 25%三丙二醇二丙烯酸酯稀释的脂肪族聚氨酯二丙烯酸酯), Sartomer 公司生产的牌号为 CN 959 (丙烯酸氨基甲酸酯), CN962 (丙烯酸氨基甲酸酯), CN965 (丙烯酸氨基甲酸酯), CN980 (丙烯酸氨基甲酸酯), BASF UA19T (以 35%三丙二醇二丙烯酸酯稀释的脂肪族聚氨酯丙烯酸酯), LR8987 (以 30%1, 6-己二醇二丙烯酸酯稀释的脂肪族聚氨酯丙烯酸酯), 可选用其中的一种或其混合物;

从进一步提高耐久性的角度出发, 本发明提供的紫外光固化印刷油墨组合物还加入了耐久性优良的纯丙烯酸酯预聚物, 所说的纯丙烯酸酯预聚物的化学名称为丙烯酸酯聚合物, 可供选择的该类化合物包括长兴化学工业股份有限公司生产的牌号为 (Eternal) 6530B-40 (以 60%1, 6-己二醇二丙烯酸酯稀释的纯丙烯酸树脂), Ucb 公司 Ebecryl 745 (以 25%三丙二醇二丙烯酸酯和 25%1, 6-己二醇二丙烯酸酯稀释的纯丙烯酸树脂), Ebceryl 754 (以 30%1, 6-己二醇二丙烯酸酯稀释的纯丙烯酸树脂), 璐彩特国际 (Lucite International) 生产的牌号为 Elvacite 4026 (甲基丙烯酸甲酯和三丙二醇二丙烯酸酯的共聚物), Elvacite 4036 (甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸正丁酯的共聚物), 可选用其中的一种或其混合物;

本发明提供的紫外光固化印刷油墨主要适用于丝网印刷, 根据印刷要求可加入一种或多种着色组合物。所选用的着色组合物应具有较高的耐光级别, 其耐光级别应大于等于 6。可供选择的颜料包括颜料黄 74 (本节带号码的颜料名称均为国际颜料索引, Color Index International), 颜料黄 110, 颜料黄 128, 颜料红 122, 颜料红 202, 颜料蓝 15: 3, 颜料蓝 15: 4, 颜料绿 7, 颜料紫 19, 颜料橙 61, 其他颜料还包括炭黑, 钛白粉。所用的着色组合物可以为以上所列原料的一种或几种。

本发明公开的紫外光印刷油墨含有单官能和 (或) 多官能丙烯酸功能性单体, 以调整印刷油墨的黏度, 促进印刷油墨的固化速度, 所选用的丙烯酸功能性单体应具有较好的耐久性和化学稳定性, 单官能丙烯酸功能性单体选自丙烯酸异冰片酯 (IBOA), 甲基丙烯酸异冰片酯, 丙烯酸羟基环己酯, 丙烯酸月桂酯或甲基丙烯酸月桂酯;

多官能丙烯酸功能性单体选自 1, 6-己二醇二丙烯酸酯 (HDDA), 二缩丙二醇二丙烯酸酯 (DPGDA), 三缩丙二醇二丙烯酸酯 (TPGDA), 乙氧化 1, 6-己二醇二丙烯酸酯, 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA) 或乙氧化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯;

为了使本发明所提供的紫外光固化印刷油墨在紫外光照射下能迅速固化, 通常需

要加入一定量的光引发剂和光敏剂。光引发剂选自 Ciba 公司 Darocur1173 (2-甲基-2-羟基-1-苯基-1-丙酮), Irgacure184 (1-羟基环己基苯基甲酮), Irgacure907 (2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-吗啉-1-丙酮), Irgacure369 (2-二甲氨基-1-[4-(4-吗啉)苯基]-2-苯基甲基-1-丁酮), Irgacure819 (双(2, 4, 6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦), BASF 公司 Lucirin TPO (2, 4, 6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦), Lucirin TPO-L (2, 4, 6-三甲基苯甲酰基苯基磷酸乙酯), 第一化学 (First Chemical Corporation) 的 ITX (异丙基硫杂蒽酮) 等;

优选的光敏剂为 4-二甲氨基苯甲酸乙酯 (EDAB)。

为提高印刷油墨的耐久性, 本发明提供的紫外光固化印刷油墨加入了紫外吸收剂和光稳定剂, 紫外吸收剂选自 Ciba 公司的 Tinuvin 400 (三嗪化合物), Tinuvin1130 (苯并三嗪化合物), 光稳定剂选自 Ciba 公司 Tinuvin 292 (双-(1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶基)-癸二酸酯), Tinuvin 123 (双-(1-辛氧基-2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)-癸二酸酯)。

为提高油墨的印刷性能和储存性能, 本发明提供的紫外光固化印刷油墨加入了各种改性助剂, 如流平剂, 消泡剂和稳定剂等。可供选择的消泡剂包括含硅氧烷或不含硅氧烷的高分子聚合物, 优选埃夫卡助剂公司的 EFKA-2722 (以乙酸甲氧基丙酯/烷基苯为溶剂的有机硅和矿物油改性物), 可供选择的流平剂包括含硅氧烷或不含硅氧烷的高分子聚合物, 优选埃夫卡助剂公司的 EFKA-3777 (氟碳改性丙烯酸树脂)。

本发明所提供的紫外光固化印刷油墨组合中加入了调节油墨印刷性能的助剂如触变剂, 优选的增稠触变剂为 5~15nm 的 SiO_2 。

本发明提供的紫外光固化印刷油墨组合中还加入了提供油墨储存稳定性的阻聚剂, 阻聚剂选自对羟基苯甲醚, 对苯二酚, 叔丁基邻苯二酚或对苯醌等化合物;

本发明所提供的紫外光固化印刷油墨, 可采用三辊机研磨的方法来生产, 本发明不具体限定研磨的方式, 物料的加入顺序等。对研磨后的油墨产品, 其细度应小于 5μ , 最好小于 3μ 。

与传统的挥发干燥或氧化干燥的印刷油墨相比, 紫外光固化印刷油墨不含挥发性有机溶剂 (VOC), 因此避免了对水和空气的污染, 同时改善了油墨的耐久性和柔韧性。

采用国家标准 GB/T 1731-93 《漆膜柔韧性测定法对油墨的柔韧性》进行测试, 所不同的是底板采用的是软质 PVC 薄膜。漆膜耐久性是采用国家标准 GB/T 1766-95 《色漆和清漆 涂层老化的评级方法》, GB/T 1865-97 《色漆和清漆 人工气候老化和人工

辐射暴露（滤过的氙弧辐射）对本发明的油墨进行检测，结果表明，柔韧性为 1mm，变色 2 级（轻微变色），粉化 0 级（无粉化），开裂 0 级（无开裂）。

具体实施方式

实施例 1

紫外光固化印刷油墨-红色

成分	化学名称	近似量, 重量 %
Eternal 6215-100	100%改性环氧丙烯酸酯	8
Eternal 611A-85	用 15%三丙二醇二丙烯酸酯稀释的脂肪族聚氨酯二丙烯酸酯	38
Elvacite 4026	甲基丙烯酸甲酯和三丙二醇二丙烯酸酯的共聚物	5
HDDA	1, 6-己二醇二丙烯酸酯	16
IBOA	丙烯酸异冰片酯	7
TPGDA	三缩丙二醇二丙烯酸酯	5
Irgacure 907	2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-吗啉-1-丙酮	5
ITX	异丙基硫杂蒽酮	2
EDAB	4-二甲氨基苯甲酸乙酯	1.5
颜料红 122		3.5
SiO ₂	SiO ₂	1
EFKA-2722	乙酸甲氧基丙酯/烷基苯为溶剂的有机硅和矿物油改性物	0.5
EFKA-3777	氟碳改性丙烯酸树脂	0.5
Tinuvin 400	三嗪化合物	3
Tinuvin 292	双-(1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶基)-癸二酸酯	3
对苯二酚	对苯二酚	1
总计		100

实施例 2

紫外光固化印刷油墨-黄色

成分	化学名称	近似量, 重量 %
Ebecryl 3701	改性的双酚 A 环氧丙烯酸酯	5
Ebecryl 230	高分子量的脂肪族聚氨酯二丙烯酸酯	38
Ebecryl 745	以 25%三丙二醇二丙烯酸酯和 25%1, 6-己二醇二丙烯酸酯稀释的纯丙烯酸树脂	8
HDDA	1, 6-己二醇二丙烯酸酯	13
IBOA	丙烯酸异冰片酯	8
TPGDA	三缩丙二醇二丙烯酸酯	5
Irgacure 907	2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-吗啉-1-丙酮	5
ITX	异丙基硫杂蒽酮	2
EDAB	4-二甲氨基苯甲酸乙酯	1.5
颜料黄 110		6
SiO ₂	SiO ₂	1
EFKA-2722	乙酸甲氧基丙酯/烷基苯为溶剂的有机硅和矿物油改性物	0.5
EFKA-3777	氟碳改性丙烯酸树脂	0.5
Tinuvin 400	三嗪化合物	3
Tinuvin 292	双-(1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶基)-癸二酸酯	3
对苯二酚	对苯二酚	0.5
总计		100

实施例 3

紫外光固化印刷油墨-蓝色

成分	化学名称	近似量, 重量 %
CN2100	胺改性的环氧丙烯酸酯	5
CN962	丙烯酸氨基甲酸酯	34

Elvacite 4036	甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸正丁酯的共聚物	5
HDDA	1, 6-己二醇二丙烯酸酯	20
IBOA	丙烯酸异冰片酯	8
TPGL	三缩丙二醇二丙烯酸酯	5
Irgacure 907	2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-吗啉-1-丙酮	8
ITX	异丙基硫杂蒽酮	3
EDAB	4-二甲氨基苯甲酸乙酯	1.5
颜料蓝 15: 4		5
SiO ₂	SiO ₂	1
EFKA 2722	乙酸甲氧基丙酯/烷基苯为溶剂的有机硅和矿物油改性物	0.5
EFKA 3777	氟碳改性丙烯酸树脂	0.5
Tinuvin 400	三嗪化合物	1.5
Tinuvin 292	双-(1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶基)-癸二酸酯	1.5
对苯二酚	对苯二酚	0.5
总计		100

实施例 4

紫外光固化印刷油墨-黑色

成分	化学名称	近似量, 重量 %
Eterna 623A-80	用 20%三丙二醇二丙烯酸酯稀释的改性双酚 A 环氧二丙烯酸酯	7
LR 8987	以 30%1, 6-己二醇二丙烯酸酯稀释的脂肪族聚氨酯丙烯酸酯	31
Ebecryl 754	以 30%1, 6-己二醇二丙烯酸酯稀释的纯丙烯酸树脂	5
HDDA	1, 6-己二醇二丙烯酸酯	20

IBOA	丙烯酸异冰片酯	8
TPGDA	三缩丙二醇二丙烯酸酯	5
Irgacure369	2-二甲胺基-1-[4-(4-吗啉)苯基]-2-苯基甲基-1-丁酮	4
Irgacure 907	2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-吗啉-1-丙酮	6
ITX	异丙基硫杂蒽酮	3
EDAB	4-二甲氨基苯甲酸乙酯	1.5
炭黑	C	5
SiO ₂	SiO ₂	1
EFKA-2722	乙酸甲氧基丙酯/烷基苯为溶剂的有机硅和矿物油改性物	0.5
EFKA-3777	氟碳改性丙烯酸树脂	0.5
Tinuvin 400	三嗪化合物	1
Tinuvin 292	双-(1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶基)-癸二酸酯	1
对苯二酚	对苯二酚	0.5
总计		100

实施例 5

紫外光固化印刷油墨-白色

成分	化学名称	近似量, 重量 %
Eternal 623A-80	用 20%三丙二醇二丙烯酸酯稀释的改性双酚 A 环氧二丙烯酸酯	4
LR 8987	以 30%1, 6-己二醇二丙烯酸酯稀释的脂肪族聚氨酯丙烯酸酯	23
Ebecryl 754	以 30%1, 6-己二醇二丙烯酸酯稀释的纯丙烯酸树脂	4
HDDA	1, 6-己二醇二丙烯酸酯	10

IBOA	丙烯酸异冰片酯	8
Lucirin TPO	2, 4, 6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化磷	4
Darocur 1173	2-甲基-2-羟基-1-苯基-1-丙酮	8
钛白粉	TiO ₂	36
EFKA-2722	乙酸甲氧基丙酯/烷基苯为溶剂的有机硅和矿物油 改性物	0.5
EFKA-3777	氟碳改性丙烯酸树脂	0.5
Tinuvin 400	三嗪化合物	0.5
Tinuvin 292	双-(1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶基)-癸二酸 酯	1
对苯二酚	对苯二酚	0.5
总计		100

实施例 6

采用国家标准 GB/T 1731-93《漆膜柔韧性测定法对油墨的柔韧性》进行测试，所不同的是底板采用的是软质 PVC 薄膜。漆膜耐久性是采用国家标准 GB/T 1766-95《色漆和清漆 涂层老化的评级方法》，GB/T 1865-97《色漆和清漆 人工气候老化和人工辐射暴露（滤过的氙弧辐射）》准对本发明的油墨进行检测，对实施例 1~5 的油墨进行检测，结果如下：

实施例	1	2	3	4	5
变色	2	2	2	2	1
粉化	0	0	0	0	0
开裂	0	0	0	0	0
柔韧性	1	1	1	1	1.5。