

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區)	申請專利，申請日期：	案號：	， ☐ 有 ☐ 無主張優先權
1.美國	1997年5月23日	08/862,304	☒ 有 ☐ 無主張優先權
2.美國	1997年6月3日	08/868,409	☒ 有 ☐ 無主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本申請案係同在申請美國專利申請案號 Rev 97-2 (1997年5月23日提出申請，名稱爲"Method and Compositions For Decorating GLass"，發明人 Melvin Edwin Kamen 及 Ming Hu，尚無美國專利申請案編號)之部份接續申請案。

技術領域

本發明係有關於以輻射可硬化油墨裝飾玻璃質物件。特定言之，本發明係有關於以輻射可硬化油墨裝飾玻璃質物件如玻璃；這些油墨，爲了便利回收，在暴露於鹼一段特定時間後，即可化學式自玻璃脫除。

發明背景

商用陶瓷和玻璃器具常常用絹網印刷，凸版印刷或任何其他直接應用技術在基質表面上印刷有色油墨之圖案加以裝飾。然後在高溫下烘烤玻璃以使圖案或標記黏住玻璃表面。此一方法，有時稱爲外加陶瓷標記法(Applied Ceramic Labeling, ACL)，具有某些缺點。油墨組合物常含有重金屬及揮發性有機溶劑(VOC's)，VOC's和重金屬，從環境的觀而言，都是不好的。其次，ACL需用高溫烤爐來進行烘烤步驟，這會造成大量的能源使用以及工作人員因該方法使用高溫而有受傷增高之情勢。而且，高溫烤爐是昂貴又笨重的設備，需占用工廠相當大的地板面積。

以玻璃及陶瓷器具裝飾用之紫外線(UV)輻射可硬化有機著色油墨裝飾玻璃一事已爲本技藝所知。有機油墨一般都可藉暴露於輻射，如紫外線輻射而硬化，因此免除使用高溫烘烤之需要。此外，UV可硬化有機油墨可調製成幾乎

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(2)

不含 VOC's 或其他非含水溶劑。有機溶劑對玻璃一般都有極優的黏附力。

在許多國家中，飲料如啤酒和蘇打水規定必須裝在可回收玻璃瓶內出售。飲料用完後，玻璃瓶即被飲料裝填工廠回收。然後將彼等洗淨，消毒，再裝填，再貼標籤，然後再出售。移印紙及紙標籤最常用來裝飾可回收飲料瓶。兩種標籤都有許多缺點。例如，紙標籤和移印紙都很貴。此外，彼等都髒髒的，且在暴露於水或其他物質時會輕易脫落。此外，移印紙所用之許多黏著劑在進行洗瓶過程時都會變成很沾黏，而使機器，排水管等等被黏住。

需要有一種裝飾可回收飲料瓶並提供優異裝飾效果之方法。此外，此方法在與紙標籤和移印紙比較時，成本上必須能競爭。同時，所施加之裝飾標記必須在兩裝填間輕易可自玻璃脫除。

發明概述

本發明係有關於一種裝飾玻璃質物件之方法，包含下列步驟：

a) 將輻射可硬化油墨組合物以預定圖案施加於玻璃質物件上，該油墨(i)在硬化時可黏住玻璃質物件，及(ii)在暴露於鹼時可自玻璃質物件脫除。

b) 使玻璃質物件上之油墨藉由暴露於使其可硬代之輻射而硬化，藉以使油墨黏住玻璃質物件。

本發明也有關於一種自裝飾含有游離酸基之輻射硬化油墨組合物之玻璃質物件脫除裝飾標記之方法，該油墨組合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(3)

物(i)在硬化時可黏住玻璃質物件，及(ii)在暴露於鹼時可自玻璃質物件脫除。其法係使玻璃質物件與含有 2-20 重量%鹼之含水鹼溶液接觸一段約 1 至 120 分鐘之時間。

本發明係有關於一種油墨組合物，包含占總組合物重量之：

- 5-95%之酸官能單體或低聚物，
- 5-95%之不含游離酸基之單體或低聚物，
- 5-95%之顏料。

詳細說明

此處所提及的百分比全部以重量計，除非另有註明。

本發明方法所用之輻射可硬化組合物必須在硬化時能黏住玻璃質物件，其較佳為玻璃。特定言之，油墨組合物必須能充分黏附於玻璃以允許其用作為飲料或其他消耗物所用之商用容器。同時，聚合油墨組合物在裝飾之玻璃暴露於鹼時必須自玻璃輕易脫除或除去。玻璃容器先裝填；然後再用輻射可硬化油墨組合物裝飾。容器中之飲料用罄後，容器即回送至裝填工廠。裝飾標記即在暴露於鹼時自玻璃脫除。然後將容器洗淨，消毒，重新裝填，重新裝飾，及再送貨。

一般而言，可脫除油墨組合物係自具有至少一個游離酸基之輻射可硬化單體及/或低聚物製成。"游離酸"一詞意指可和鹼反應之酸基。此等酸基之實例有羧酸基，磷酸基，磺酸基及類似物。酸基較佳為羧酸基。所得聚合之塗層含有游離酸基，其在暴露於鹼時會與鹼反應形成鹽。結果，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(4)

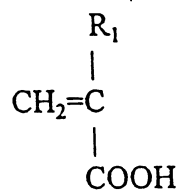
裝飾標記可更容易自玻璃除去。應注意的是，爲了使輻射可硬化之玻璃塗層被認爲"高性能"，裝飾標記必須能忍受暴露於濃鹼水溶液 2 至 4 小時。相反的，本發明之輻射可硬化油墨組合物在暴露於含水鹼不到 2 個小時；在約 1 至 120 分鐘，較佳約 1 至 60 分鐘，更佳約 5 至 30 分鐘之後，就必須自玻璃完全除去。

油墨組合物

酸官能單體及/或低聚物

本發明方法所用油墨組合物含有約 5-95%，較佳約 10-85%，更佳約 15-75%之具有至少一個游離酸基之單體，低聚物，或低分子量均聚-或共聚物。有眾多的此等物質都很適合，設若彼等具有至少一個游離酸基，如羧酸基，磺酸基或磷酸基。"具有至少一個游離酸基"一語意指單體單元具有至少一個游離酸基，或低聚物含有至少一個單體單元而該單元含有一個游離酸基，或若爲均聚-或共聚物，則其至少一個單體單元含有至少一個游離酸基。油墨組合物較佳含有單體或低聚物，特別是具有至少一個游離酸基之乙烯系不飽和單體或低聚物。較佳單體或低聚物之實例包括具有羧酸官能基者，如：

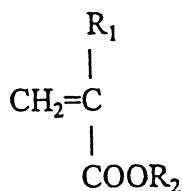
I



五、發明說明(5)

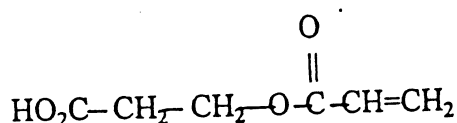
其中 R_1 為 H, C_{1-30} 直鏈或支鏈, 取代或未取代, 飽和或不飽和烷基、芳基、芳烷基、吡咯烷酮、或取代或未取代芳族、脂環族或雙環族, 其中取代基為 C_{1-30} 直鏈或支鏈烷基或鹵素。

II



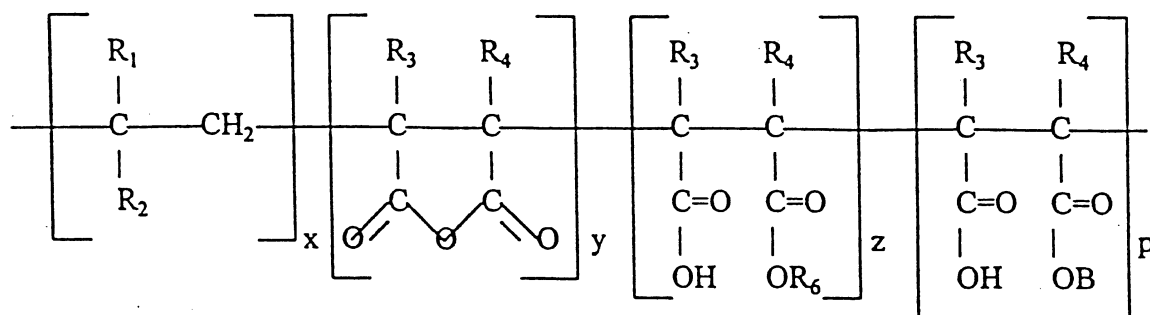
其中 R_1 定義如上, 及 R_2 為 $X-COOH$, 其中 X 為 C_{1-30} 直鏈或支鏈烷基, 芳基, 芳烷基或 $-(CH_2CH_2-O)_n-Y-COOH$ 或 $-(CH_2CH_2CH_2-O)_n-Y-COOH$, 其中 Y 為 C_{1-10} 直鏈或支鏈烷基及 n 為 1-10,000。

單體或低聚物較佳為化學式 II 者, 其中 R_1 為 H 或 CH_3 及 R_2 為 $X-COOH$, 其中 X 為 C_{1-10} 直鏈或支鏈烷基, 更佳為乙基。 R_2 更佳為其他-羧乙基, 例如丙烯酸其他-羧基乙酯中者, 其由 UCB Radcure 公司以 B-CEA 商品名出售。 B-CEA 為反應性單體, 含有丙烯酸及羧酸官能性, 主要為丙烯酸二聚物, 且特定言之, 為約 40 重量%丙烯酸 B-羧乙酯, 約 40 重量%丙烯酸高碳同系物及約 20 重量%丙烯酸之混合物。此混合物之丙烯酸 B-羧乙酯具有下列化學式:



五、發明說明(6)

此外，羧酸官能基低聚物，如芳族酸甲基丙烯酸半酯及芳族酸丙烯酸半酯，也是用於本發明方法之適當酸官能低聚物。此等低聚物之實例為含酸酐之共聚物之部份酯，如美國專利第 4,722,947 號所揭示者，其併於此以供參考。這些共聚物相當於以下化學式：



其中 R_1 及 R_2 各自獨立為氫， C_{1-20} 烷基、芳基，烷芳基，環烷基或鹵素； R_3 ， R_4 及 R_5 (見上) 各有獨立為氫， C_{1-20} 烷基或芳基；及 R_6 為相同或不同且為烷基芳烷基或含有約 1 至 20 個碳原子之烷基取代芳烷基，或其氧烷基化衍生物；及下標字 x ， y ， z 及 p 各為整數，以致 x ， y ， z 與 p 之和可自約 3 至 20；及 x ， p 與 y 各等於 1 或大於 1，且 z 可為 0；及 B 為 $-OAOCOCR CH_2$ ，其中 A 為含有約 1 至 20 碳原子之直鏈或支鏈二價烯烴，或如 R_6 所述其氧烷基化衍生物。

含酸酐共聚物之特佳芳族部分酯為 Sartomer 公司以 Sarbox 商標名出售者，如 SB-400，SB-500 及 SB-600。特佳者為在 2 氧基化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯中之芳族酸甲基

五、發明說明(7)

丙烯酸半酯，其由 Sartomer 公司以商標名 Sarbox SB500E50 出售。

其他適當羧酸官能單體包括丙烯酸，雙丙烯醯胺醋酸，4,4-雙(4-羥基苯基)戊酸，3-丁烯-1,2,3-三羧酸，丙烯酸2-羧乙酯，衣康酸，甲基丙烯酸，4-乙烯苯甲酸，及這些物質之混合物。

含磺酸基單體之實例包括2-丙烯醯胺-2-甲基-1-丙烷磺酸；2-甲基-2-丙烯-1-磺酸，2-丙烯-1-磺酸，4-苯乙烯磺酸，甲基丙烯酸2-磺乙酯，3-磺丙基二甲基-3-甲基丙烯醯胺丙基銨內鹽，甲基丙烯酸3-磺丙酯，乙烯磺酸等等。

含磷酸官能基單體之實例包括雙(2-甲基丙烯氧乙基)磷酸酯，磷酸單丙烯氧乙酯等等。

額外可聚合反應物

此外，油墨組合物可含有約5-95%，較佳約10-85%，更佳約15-75%之其他可合反應物，如不含游離酸基之單體，低聚物或低分子量均聚-或共聚物，三聚物或接枝或嵌段共聚物。適當單體之實例包括環氧化物，環脂族環氧化物，氯乙烯，苯乙烯，丙烯酸乙酯，醋酸乙烯酯，雙官能丙烯酸單體如丙烯酸羥烷酯或甲基丙烯酸羥烷酯，丁烯乙酯，乙烯甲醚，甲基丙烯酸甲酯，丙烯酸異冰片酯，丙烯腈或其混合物。適當聚合物包括上述單體上低聚物，均聚-或共聚物，三聚物，接枝共聚物，設若彼等具有分子量小於約50,000，否則將很難進行聚合作用，亦即，硬化。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(8)

較佳為丙烯酸酯均聚物，或丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯共聚物，較佳為丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯共聚物。此等丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯共聚物之實例包括環氧丙烯酸酯，丙二醇與二羧酸之共聚物，氨基甲酸酯丙烯酸酯及類似物。組合物較佳含有一種或多種自氨基甲酸酯丙烯酸酯共聚物，三丙二醇丙烯酸酯，環氧丙烯酸酯及其混合物所組成之族群中所選出之可聚合反應物。

本發明之輻射可硬化組合物較佳含有約 5-95 重量% 不含酸官能基之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯單體，或均聚物或共聚物。

顏料

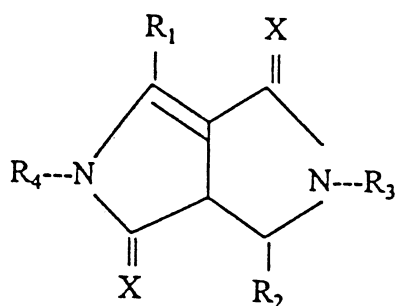
本發明所用組合物較佳含有總組合物之 5-95 重量%，較佳 5-50 重量%，更佳 8-35 重量% 之顏料。許多顏料都適合，包括有機及無機顏料。此等顏料之實例已例示於美國專利第 5,178,952 號，此專利併於此以供參考。無機顏料包括增充顏料如重晶石，硫酸鋇，碳酸鈣，滑石，黏土，氧化鋁，二氧化鈦，白碳，鋅白，硫化鋅，鋅鋁白，群青，普魯士藍，鈷，氧化鉻，綠吡啶鉻綠黃，橙及紅，鎘，鉻，氧化鐵，碳黑，金屬顏料，鋁粉，銅粉，鉻酸鋅，鉻酸鋁，鋅粉，銅等等。適當有機顏料之實例包括偶氮顏料，吡啶酮，異吡啶酮，還原顏料，沉澱色料，酞青顏料等等。賦予油墨組合物白色之較佳顏料為二氧化鈦。較佳紅及黃色顏料為異吡啶酮及吡咯並吡咯，如美國專利第 4,415,685，4,579,949，4,791,204、4,666,455，5,074,918，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(9)

4,783,540, 4,914,211, 4,585,878號以及美國專利5,571,359號(Kamen, et, al)所揭示，這些專利均併於此以供參考。這些吡咯並吡咯一般具以下化學式：



其中 R_1 及 R_2 各自獨立為烷基，芳烷基，芳基，取代或未取代異環或雜環芳族基， R_3 及 R_4 各自獨立為H，取代或未取代烷基，烷氧羰基，芳醯基(例如苯甲醯基)，芳烷基(例如苄基)芳基(例如苯基)，烷醯基， C_{5-6} 環烷基，烯基，炔基，氨基甲醯基，烷基氨基甲醯基，芳基氨基甲醯基或烷氧羰基；及X為O或S。較佳者為其中 R_1 及 R_2 各自獨立為苯基或萘基， R_3 及 R_4 為氫及X為O之化合物。作為紅色顏料特佳者為吡咯並3,4-(吡咯-1,4-二酮，2,5-二氫-3,6-二-4-氯苯，其具CAS編號84632-65-5且以普通名C.I.顏料紅254稱之。此一顏料市面上可自Ciba-Geigy顏料部門(Newport, DE)購得，商品名為Irgazin DPP紅80。以商標名Irgazin出售之其他Ciba-Geigy紅色顏料也適合。

適當異吲哚啉酮如美國專利3,884,955, 3,867,404, 4,978,768, 4,400,507, 3,897,439及4,262,120及5,194,088號所列表，這些專利全部併於此以供參考。較佳異吲2哚啉

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(10)

酮為四氯氰基苯甲酸烷酯，特別是苯甲酸，2,3,4,5-四氯-6-氰-甲基酯，其會與2-甲基-1,3-苯二胺及甲氧化鈉反應。此一顏料組合物之普通名稱為C.I.顏料黃109，市面上可自Ciba-Geigy顏料部門(Newport, DE)購得，商標名為Irgazin黃2GLTE。Ciba-Geigy所製造的Irgazin黃系列的其他顏料也適合。

特別適合的為Ciba-Geigy以商標名Irgazin藍X-3367，或Whittaker, Clark及Daniels以群青(Ultramarine)藍5009上市之藍色顏料。

脫泡劑

本發明所用油墨組合物也較佳含有0.01-10%之脫泡劑，較佳為含聚醚之脫泡劑，其會使油墨順利施塗於玻璃基質上不起泡或無不均勻之情形。有多種脫泡劑都適合，但較佳者為BYK化學公司以BYK商標名出售之脫泡劑。此等脫泡劑之實例有美國專利5,187,201號所列示之烷基乙烯醚，該專利併於此以供參考。其他脫泡劑之實例包括聚醚，如BYK-052，BYK-053及BYK-033。BYK-052及053為聚醚，如聚乙二或聚丙二醇醚，而特別是聚乙烯醚。也適當的為BYK-354，其為聚丙烯酸酯溶液，及BYK-022，其為疏水性固形物與滅泡聚矽氧烷在聚乙二醇中之混合物。聚醚脫泡劑較佳為烷氧基化烷基酚，更特別是石油蒸餾物與乙氧基化烷基酚之混合物，如BYK-化學公司以商標名BYK-033出售者。

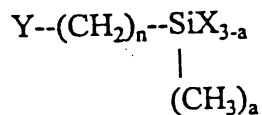
黏附促進劑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (11)

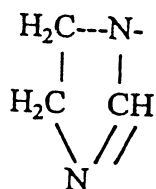
本發明所用油墨組合物也較佳含有約0.01-25%，較佳約0.05-15%，更佳約0.1-5%之矽烷附促進劑，其將增進硬化樹脂黏附於玻璃表面。矽烷之實例為矽烷酯，乙烯矽烷，甲基丙烯氧基矽烷，環氧矽烷，硫矽烷，氨基矽烷或異氰酸基矽烷。適當矽烷包括具下化學式之有機官能矽烷：



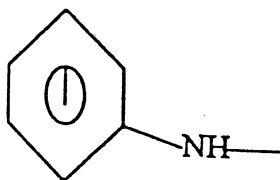
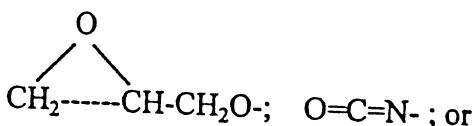
其中 $n = 0 - 3$

$a = 0 - 2$

$\text{Y} = \text{NH}_2, \text{CH}_2=\text{CH}, \text{CH}_2=\text{C}-\text{COO}-, \text{CH}_3-\text{NH}-, \text{NH}_2-\text{CO}-\text{NH}-, \text{HS}-, \text{Cl}-, \text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}-,$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{CH}_3$



, or



X 各自獨立為 $\text{CH}_3, \text{Cl}, \text{OCOCH}_3, \text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3, (\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OCH}_3$ 或 $-\text{OR}$ ，其中 R 為 C_{1-20} 直鏈或支鏈烷基，較佳為甲基或乙基。

五、發明說明(12)

具有此化學式之矽烷市面上可自 Huls 美國公司 (Piscataway, N.I) 或 Osi Specialities 公司購得商標 Dynasylan 者。其他有機官能矽烷，如美國專利 5,221,560 號(併於此以供參考)所揭示者也適合。此種有機矽烷有丙烯氧基官能矽烷包括 3-甲基丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷，3-丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷，2-甲基丙烯氧基乙基三甲氧基矽烷，2-丙烯氧基乙基甲氧基矽烷，3-甲基丙烯氧基丙基三乙氧基矽烷，3-丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷，3-丙烯氧基丙基三乙氧基矽烷，2-甲基丙烯氧基乙基三乙氧基矽烷，2-甲基丙烯氧基乙基三乙氧基矽烷，2-丙烯氧基乙基三乙氧基矽烷等等。適當縮水甘油氧基矽烷包括 3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷，2-縮水甘油氧基乙基三甲氧基矽烷，3-縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷，2-縮水甘油氧基乙基三乙氧基矽烷，3-縮水甘油氧基丙基三甲基矽烷等等。用於本發明組合物者較佳為丙烯氧基官能矽烷，異氰酸基矽烷及氨基矽烷。較佳丙烯氧基官能矽烷為 3-甲基丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷，其以商標名 DYNASYLAN MEMO 由 Huls 美國公司出售。較佳氨基矽烷為由 Huls 美國公司以商標名 DYNASYLAN TRIAMO 出售者。較佳異氰酸基矽烷為由 Osi Specialities 公司以商標名 A-1310 出售者。在本發明之較佳油墨組合物中，較佳有三種矽烷之混合物，每一種一般為 0.01-2 重量%。

界面活性劑

油墨組合物也較佳含有 0.01-20，較佳 0.5-10，更佳 1-5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (13)

重量%之經氟化之界面活性劑。"經氟化之界面活性劑"一詞意指含氟化合物，其具有至少一個親脂基或部份及至少一個親水基或部份。特定言之，氟碳或氟矽酮界面活性劑是最佳者。適當界面活性劑包括美國專利4,961,976號(併於此以供參考)所列示者，較佳者為氟碳界面活性劑，如3M公司以Flurad商標出售者。這些氟化學界面活性劑包括氟化之烷基酯，氟化之烷基聚氧乙烯乙醇及類似物。特佳者為非離子性氟化之烷基烷氧化物，例如，3M公司以商標FC-171出售者。較佳者為氟化之C₁₋₃₀烷基乙氧化物及丙氧化物。

光引發劑

油墨組合物較佳含有光引發劑，其在單體暴露於單體可硬化之輻射時會催化單體之聚合作用。一般有二種光引發劑：自由基及陽離子性。自由基引發劑更普遍用於乙烯不飽和單體及低聚物，而陽離子引發劑則用於環氧化物或乙烯醚官能樹脂。本發明所用組合物較佳含有自由基引發劑。適當自由基引發劑包括碳基化合物如酮類，乙醯苯，苯醯苯及其衍生物。此等物質之實例包括，例如，甲基乙基酮，苯醯苯，苄基二甲基縮酮，1-羥基環己基苯基酮，二乙氧基乙醯苯，2-甲基-1-(甲硫基苯基)-2-(4-嗎啉基)-1-丙酮，2-苄基-2-N,N-二甲氨基-1,4(4-嗎啉苯基)-1-丁酮，2,2-二甲氧基-2-苯基乙醯苯，2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉丙-1-酮，2-羥基-2-甲基-1-苯基-丙-1-酮，4-(2-羥基乙氧基)苯基-(-2-羥基-2-甲基丙基)酮，及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (14)

雙(2,6-二甲氧基苯醌基)-2-4-4-三甲基戊基膦化氧與2-羥基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮之組合物。較佳者為25%雙(2,6-二甲氧基苯醌基)-2-4-4-三甲基戊基膦化氧與75%2-羥基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮之組合物，其由Ciba-Geigy以商標名Irgacure 1700出售。

本發明之組合物中可使用小量之陽離子可硬化單體或低聚物，例如少於油墨組合物重量之約10%，較佳少於約5%。然而，陽離子硬化之組合物一般具有高黏住力，以致若本發明組合物中使用相當大量，則油墨在暴露於鹼時不會自玻璃脫除。若本發明之組合物中使用陽離子可硬化單體或低聚物，則宜使用陽離子光引發劑。"陽離子光引發劑"一詞意指一種分子或成分，其在激發時會進行光化學轉變，而有效產生能引發陽離子聚合作用之物種。若本發明之油墨組合物係藉UV或光化輻射而非電子束來硬化，則需添加陽離子光引發劑，其在樹脂暴露於樹脂敏感之輻射時會催化樹脂之交聯。另一方面，若本發明之油墨組合物係以電子束硬化，則可能要免除陽離子光引發劑。各種陽離子光引發劑都適合。離子性陽離子光引發劑如鎔鹽或有機金屬鹽，以及非離子性陽離子光引發劑如有機的酞烷，惰性磺酸及類似物都適合。較佳者為光敏鎔鹽，特別是美國專4,058,401，4,138,255，4,161,478，4,175,972號所揭示之鎔鹽，這些專利全部併於此以供參考。三芳基鎔鹽最佳，特別是Union Carbide公司以商標名Cyracure UVI 6990及6974出售之三芳基鎔鹽。也適合的有Ciba-Geigy以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (15)

Irgacure商標名出售之二茂鐵鹽，特別是Irgacure 261。磺醯氧基酮及甲矽烷基苄基醚也是很好的陽離子光引發劑。陽離子硬化機制之詳細分析已揭示於"Photosensitized Epoxides as a Basis For Light Curable Coatings"(William R. Watt著，American Chemical Society Symposium, Ser. 114, Epoxy Resin Chemistry, Chapter 2, 1979)及"Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks, and Paints"第三卷名稱爲"Photoinitiators for Free Radical and Cationic Polymerization" (K. K. Dietliker 著，第332-374頁，1991)中，兩者皆併於此以供參考。光敏翁鹽係在陽離子硬化時作爲光引發劑，特別是美國專利4,058,401，4,138,255，4,161,478，4,175,972號所揭示之鎘鹽，這些專利均併於此以供參考。三芳基鎘鹽最佳，特別是Union Carbide公司以商標名Cyracure UV1 6990及6974出售之三芳基鎘鹽。光引發劑之一般存在量爲總組合物之約0.1-15%，較佳約0.5-12%，更佳約0.5-10重量%。

本發明所用較佳油墨組合物包含：

5-95%含有至少一個游離酸基之乙烯不飽和單體或低聚物，

5-95%顏料，及

5-95%無酸基之單體或低聚物。

油墨組合物更佳爲另外含有自以下族群中所選出之成分：約0.1-25%之矽烷黏附促進劑，約0.01-10%之聚醚脫泡劑，約0.01-20%之氟化之界面活性劑及約0.1-1%之光引發

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (16)

劑。

裝飾方法

"陶瓷"或"玻璃質物件"一詞，當依照本發明使用時，應指玻璃，陶瓷，瓷磚及類似之玻璃質物質。根據本發明方法可裝飾或印刷之物件可為任何形狀或形式，如容器，平板、瓷磚，小塑像或類似物。在本發明之較佳具體例中，該物件係玻璃或陶瓷製成，且為容器，如化粧品或飲料容器。

油墨組合物係使用多種印刷方法包括絹網印刷，凸版印刷，凹版印刷，手繪及類似法施加於欲裝飾之物件。油墨旋加之後，即使用習用UV光源以UV或光化輻射照射基質或物件。"UV"一詞意指紫外光，其一般具有波長為4至400，較佳325至400毫微米。"光化"一詞意指具有波長為200至600毫微米之輻射。可使用電子束代替UV光源。若使用UV輸送機，則其裝置應能使基質通過輻射光束適當的時間以使油墨組合物完全硬化而使其黏附於基質上。若有需要，基質可移動通過輸送機一次或多次以獲得所要硬化。適當時間端視油墨配方而異，但硬化一般是在幾分之一秒至30分鐘範圍之時間內完成。較佳為，經裝飾之基質或物件自輸送機取出之時，油墨應完全硬化且熔入基質表面。在有些情形，可能必須使剛絹印之玻璃容器在基質上之施加油墨UV硬化之前先經歷稍高之溫度，或額外之後-UV加熱硬化以最後使基質上油墨聚合。經裝飾之基質較佳經歷溫度90至200°C，較佳100-200°C之後UV硬化加熱0.5至30

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(17)

分鐘。

油墨組合物極適合在自動化系統上使用，如同在申請中之申請案編號432,485(1995年5月1日Kamen等人提出申請)，名稱爲"Apparatus and Method For Screen Printing Radiation Curable Compositions"所揭示之多色印刷裝置，或和美國專利5,562,951號所揭示之方法使用；兩者均併於此以供參考。

在本發明之另一具體例中，可製造無顏料之油墨組合物並根據上述方法以預定圖案印刷可玻璃基質上。例如，基質，如容器，可藉絹網印刷未著色油墨組合物於基質上並以適當輻射硬化而裝飾預定圖案。然後用壓機將一層熱打印箔片壓在基質上；壓機加熱至足以使熱打印箔片黏附於印刷油墨圖案而非無油墨之玻璃區域之溫度。熱打印箔片一般爲屬合片，由載體物質(常爲聚酯或可釋離之類似物質)，介於載體與後續裝飾性塗層間之釋離膜所構成；後續裝飾性塗層通常爲有色或鍍金屬塗層，最常爲鋁或有色鋁。箔片可含有其他視情況可用之層，如介於鍍金屬層與載體物質間之一或多層保護層，熱熔融黏著劑層等等。更明確言之，熱打印箔片可定義爲多層網狀物，由背膜載體，釋除塗層，一或多層保護性預塗層，一或多層有色塗層及熱熔融黏著劑層(依此順序)構成。然後將熱打印箔片壓在容器上，以熱熔融黏著劑層壓在基質上。壓機一可爲標準熱打印壓機或手握壓機一係加熱至足以使熱打印箔片之熱熔融黏著劑層黏附於基質經油墨裝飾之部份之溫度。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(18)

一般而言，此一溫度範圍自約250至400°F。高於此一範圍之溫度可能會破壞熱打印箔片。加熱會使熱打印箔片之黏著劑面變成黏著式黏附於油墨圖案而非基質之無油墨區域。壓機移開時，一部份之箔片層合片即黏附於油墨裝飾部份而非玻璃之無油墨區域。特定言之，黏附於基質上油墨圖案的是熱打印箔片之熱熔融黏著劑層，有色塗層，及保護性頂塗層(依此順序)。釋除塗層部份可或可不黏附於保護性頂塗層，因為釋除塗層之設計是在加熱時熔融而引起聚酯載體背層自保護性頂塗層釋除且可能殘留一些殘餘物。所得熱打印基質具有金屬金、銀或有色外觀，視熱打印箔片之顏色而定。

在本發明之又一具體例中，可提供經裝飾之基質，其在基質上之有色油墨全部或一部份為經熱打印者時，具有二種色調效果。在此例中係將著色油墨組合物依預是圖案施加於基質上，並使其暴露於可使其硬化之輻射一段足以實現完全硬化之時間而硬化。熱打印箔片係如上述施加於整個油墨圖案或僅一部份(亦即完全或部份對合)。若熱打印箔片以部分對合施加，或施加於著色油墨圖案之一部份，則會達成一種悅目的二種色調效果。許多時候，使用有色油墨將整個圖案印刷在基質上，然後在所要圖案部份熱打印，總比施加透明無色油墨再熱打印，然後第二次依所要圖案印刷有色油墨，來得更經濟。

本發明之油墨組合物對玻璃提供充分之黏附力，且具足夠之耐擦痕及磨傷性而使經裝飾之物件適用於商業飲料及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(19)

化粧品瓶。

脫除方法

本發明之油墨組合物在玻璃暴露於鹼時可自玻璃移除。特定言之，聚合之油墨組合物中存在的游離酸基可與鹼之羥基反應形成鹽，而輕易自玻璃脫除或移除。

含水鹼性溶液包含約1-20%，較佳約1-25%，更佳約2-12重量%鹼。適當鹼物質包金屬氫氧化物(例如，鹼金屬及鹼土金屬氫氧化物)如氫氧化鈉，氫氧化鉀，氫氧化鈣及類似物。

經硬化之油墨組合物應在暴露於鹼溶液約1至120，較佳約1-60，更佳約1-30分鐘後自玻璃移除。玻璃基質一般係浸沒於含水鹼溶液中適當時間，之後油墨組合物即自玻璃表面移除。

玻璃容器較佳暴露於溫度60至100°C，更佳70至95°C，最佳72至90°C之鹼性水溶液。

在本發明之最佳具體例中，油墨組合物係在玻璃暴露於溫度70至100°C之4%(大約)氫氧化鈉水溶液1-15分鐘後自玻璃容器除去。

本發明之裝飾方法及組合物用在可回收飲料市場所用之玻璃容器最優。依本發明施加之裝飾性標記在容器之可用商業壽命保留在玻璃上，而在暴露於鹼性水溶液後卻可輕易除去。這使消除了紙標籤及移印紙之需要，結果成本發明顯節省。同時，標記更美觀悅目，類似於ACL所達成之美觀。因此，飲料及化粧品製造商都能提供具備類似

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (20)

ACL美觀之玻璃容器，而標記能在玻璃容器回送至裝填時暴露於鹼性水溶液後輕易移除。

本發明將就以下實例進一步加以說明，這些實例之提出係僅供例證之用。

實例 1

如下製備白色油墨組合物：

	克數	重量%
五丙烯酸二季戊四醇酯 ¹	25.0	24.8
環氧丙烯酸酯+丙烯酸三丙二醇酯 ²	27.0	26.8
芳族酸甲基丙烯酸1/2酯在乙氧基		
化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯中 ³	5.0	5.0
丙烯酸具他羧乙酯 ⁴	10.0	9.9
芳族氨基甲酸酯丙烯酸酯和聚丙烯酸		
化多元醇稀釋劑 ⁵	10.0	9.9
二氧化鈦(顏料)	17.0	16.9
Irgacure 1700 ⁶	3.0	3.0
玳瑁-異氰酸基丙基三乙氧基矽烷 ⁷	0.5	0.5
3-甲基丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷 ⁸	0.5	0.5
三甲氧基甲矽基二乙三胺 ⁹	0.5	0.5
氟化之烷基烷氧化物 ¹⁰	0.5	0.5
BYK-033 ¹¹	1.0	1.0
Modaflow ¹²	0.8	0.8

¹ SR 399, Sartomer公司(其他可聚合反應物)

² CN104, Sartomer公司(其他可聚合反應物)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (21)

- ³SB500E50, Sartomer公司 (具游離酸基之可聚合反應物)
- ⁴B-CEA, UCB Radure公司 (具游離酸基之可聚合反應物)
- ⁵EB-220, UCB Radure公司 (其他可聚合反應物)
- ⁶Ciba-Geigy公司。25重量%雙(2,6-二甲氧基苯醌基)-2,4,4-三甲基戊基膦化氧與75重量%2-羥基-2-甲基-1-苯基-丙-1-酮之混合物。(光引發劑)
- ⁷A-1310, Osi Specialities公司 (黏附促進劑)
- ⁸DYNASYLAN MEMO, Huls美國公司 (黏附促進劑)
- ⁹DYNASYLAN TRIAMO, Huls美國公司 (黏附促進劑)
- ¹⁰FC-171, 3M公司 (界面活性劑)
- ¹¹BYK-033, BYK化學公司。92重量%石油蒸餾物與5重量%乙氧基化烷基酚之混合物 (脫泡劑)
- ¹²Modaflow, Monsanto公司。丙烯酸乙酯與丙烯酸2-乙基己酯 (脫泡劑)

將各原料加在一起並澈底混合以製造油墨組合物。

實例2

如下製造藍色油墨組合物：

	克數	重量%
五丙烯酸二季戊四醇酯 ¹	25.0	23.9
環氧丙烯酸酯+丙烯酸三丙二醇酯 ²	27.0	25.8
芳族酸甲基丙烯酸1/2酯在乙氧基化		
三羥甲基丙烷三丙烯酸酯中 ³	5.0	4.8
丙烯酸具他羧乙酯 ⁴	10.0	9.6
芳族氨基甲酸酯丙烯酸酯與聚丙烯酸		
酸化多元醇稀釋劑 ⁵	10.0	9.6

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(22)

群青(Ultramarine)藍色5009 ¹³	20.0	19.1
Irgazin藍色X-3367 ¹⁴	1.0	0.9
Irgacure 1700 ⁶	3.0	2.9
珈瑪-異氰酸基丙基三乙氧基矽烷 ⁷	0.5	0.5
3-甲基丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷 ⁸	0.5	0.5
三甲氧基甲矽基丙基二乙三胺 ⁹	0.5	0.5
氟化之烷基烷氧化物 ¹⁰	0.5	0.5
BYK-033 ¹¹	1.0	1.0
Modaflow ¹²	0.5	0.4

¹ SR 399, Sartomer公司(其他可聚合反應物)

² CN104, Sartomer公司(其他可聚合反應物)

³ SB500E50, Sartomer公司(具游離酸基之可聚合反應物)

⁴ B-CEA, UCB Radcure公司(具游離酸基之可聚合反應物)

⁵ EB-220, UCB Radcure公司(其他可聚合反應物)

⁶ Ciba-Geigy公司。25重量%雙(2,6-二甲氧基苯醌基)-2,4-,4-三甲基戊基膦化氧與75重量%2-羥基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮之混合物。(光引發劑)

⁷ A-1310, Osi Specialities公司(黏附促進劑)

⁸ DYNASYLAN MEMO, Huls美國公司(黏附促進劑)

⁹ DYNASYLAN TRIAMO, Huls美國公司(黏附促進劑)

¹⁰ FC-171, 3M公司(界面活性劑)

¹¹ BYK-033, BYK化學公司。92重量%石油蒸餾物及5重量%乙氧基化烷基酚之混合物(脫泡劑)

¹² Modaflow, Monsanto公司。丙烯酸乙酯與丙烯酸2-乙基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(23)

己酯共聚物(脫泡劑)

¹³Wittaker, Clark & Daniels(顏料)

¹⁴Ciba顏料部門

將各原料加在一起並澈底混合以製造油墨組合物。

實例3

如下製造白色油墨組合物：

	克數	重量%
芳族酸甲基丙烯酸半酯在乙氧基化 三羥甲基丙烷三丙烯酸酯中 ¹	25.0	24.5
丙烯酸酯具他羧乙酯 ²	35.0	34.2
單官能丙烯酸酯樹脂 ³	15.0	14.7
環氧丙烯酸酯+丙烯酸三丙二醇酯 ⁴	5.0	4.9
氧化鈦	15.0	14.7
Irgacure 1700 ⁵	3.0	2.9
BYK-033 ⁶	1.0	1.0
3-甲基丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷 ⁷	0.6	0.6
珈瑪-異氰酸基丙基三乙氧基矽烷 ⁸	0.6	0.6
甲基二乙醇胺	2.0	1.9

¹SB500E50, Sartomer公司(具游離酸基之可聚合反應物)

²B-CEA, UCB Radure公司(具游離酸基之可聚合反應物)

³含側鏈羧基官能基之芳族低聚物, Henkel公司(具游離酸基之可聚合反應物)

⁴CN104, Sartomer公司(其他可聚合反應物)

⁵Ciba-Geigy公司。25重量%雙(2,6-二甲氧基苯醌基)-
2,4-4-三甲基戊基磷化氧與75重量%2-羥基-2-甲基-苯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(24)

基-丙-1-酮之混合物。(光引發劑)

⁶BYK-化學公司。92重量%石油蒸餾物與5重量%乙氧基化
烷基酚之混合物(脫泡劑)

⁷DYNASYLAN MEMO, Huls美國公司(黏附促進劑)

⁸A-1310, Osi Specialities公司(黏附促進劑)

將各原料加在一起並徹底混合。

實例4

如下製造群青(Ultramarine)藍色組合物：

	克數	重量%
芳族酸甲基丙烯酸1/2酯在乙氧基化 三羥甲基丙烷三丙烯酸酯 ¹	25.0	24.2
丙烯酸具他羧基乙酯 ²	30.0	29.1
單官能丙烯酸酯樹脂 ³	15.0	14.5
環氧丙烯酸酯+丙烯酸三丙二醇酯 ⁴	5.0	4.8
Irgazin藍色X-3367 ⁵	1.0	1.0
群青(Ultramarine)藍色5009 ⁶	20.0	19.4
Irgacure 1700 ⁷	3.0	2.9
BYK-033 ⁸	1.0	1.0
3-甲基丙烯酸氧基丙基三甲氧基矽烷 ⁹	0.6	0.6
珈瑪-異氰酸基丙基三乙氧基矽烷 ¹⁰	0.6	0.6
甲基二乙醇胺	2.0	1.9

¹SB500E50, Sartomer公司(具游離酸基之可聚合反應物)

²B-CEA, UCB Radure公司(具游離酸基之可聚合反應物)

³含側鏈羧基官能基之芳族低聚物, Henkel公司(具游離酸
基之可聚合反應物)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (25)

⁴CN 104, Sartomer公司(其他可聚合反應物)

⁵Ciba顏料部門(顏料)

⁶Whittaker, Clark & Daniels(顏料)

⁷Ciba-Geigy公司。25重量%雙(2,6-二甲氧基苯醌基)-2,4-,4-三甲基戊基膦化氧與75重量%2-羥基-2-甲基-1-苯基-丙-1-酮之混合物。(光引發劑)

⁸BYK-化學公司。92重量%石油蒸餾物與5重量%乙氧基化烷基酚之混合物(脫泡劑)

⁹DYNASYLAN MEMO, Huls美國公司(黏附促進劑)

¹⁰A-1310, Osi Specialities公司(黏附促進劑)

將各原料加在一起並澈底混合。

實例5

如下製造白色油墨組合物：

	克數	重量%
芳族酸甲基丙烯酸1/2酯在乙氧基化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯 ¹	25.0	22.8
環氧丙烯酸酯+丙烯酸三丙二醇酯 ²	10.0	9.1
丙烯酸具他羧乙酯 ³	30.0	27.3
單官能丙烯酸酯樹脂 ⁴	15.0	13.7
聚四氟乙烯 ⁵	1.0	0.9
二氧化鈦	17.0	15.5
Irgacure 1700 ⁶	3.0	2.7
BYK-033 ⁷	1.5	1.4
3-甲基丙烯酸氧基丙基三甲氧基烷 ⁸	0.6	0.5
珈瑪-異氰酸基丙基三乙三胺 ⁹	0.6	0.5

五、發明說明(26)

單二乙醇胺	3.0	2.8
-------	-----	-----

苯醌苯	3.0	2.8
-----	-----	-----

¹SB500E50, Sartomer公司(具游離酸基之可聚合反應物)²CN 104, Sartomer公司(其他可聚合反應物)³B-CEA, UCB Radure公司(具游離酸基之可聚合反應物)⁴含側鏈羧基官能基之芳族低聚物, Henkel公司(具游離酸基之可聚合反應物)⁵SST-4, Shamrock科技公司(稠化劑)⁶Ciba-Geigy公司。25重量%雙(2,6-二甲氧基苯醌基)-2,4-4-三甲基戊基磷化氧與75重量%2-羥基-2-甲基-1-苯基-丙-1-酮之混合物。(光引發劑)⁷BYK-化學公司。92重量%石油蒸餾物與5重量%乙氧基化烷基酚之混合物⁸DYNASYLAN MEMO, Huls美國公司(黏附促進劑)⁹A-1310, Osi Specialities公司(黏附促進劑)

組合物係將各原料加在一起並將彼等澈底混合而製成。

實例6

根據以下配方製造藍色油墨組合物：

	克數	重量%
芳族酸甲基丙烯酸1/2酯在乙氧基化三羥甲基丙烯酸三丙烯酸酯中 ¹	25.0	24.7
環氧丙烯酸酯+丙烯酸三丙二醇酯 ²	10.0	9.9
丙烯酸具他羧基乙酯 ³	25.0	24.7
單官能丙烯酸酯樹脂 ⁴	15.0	14.8
群青(Ultramarine)藍色5009 ⁵	15.0	14.8

五、發明說明 (27)

Irgazin 藍色 X-3367 ⁶	1.5	1.5
聚四氟乙烯 ⁷	1.0	1.0
Irgacure 1700 ⁸	3.0	3.0
苯醌苯	3.0	3.0
BYK-033 ⁹	1.5	1.4
3-甲基丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷 ¹⁰	0.6	0.5
珈瑪-異氰酸根丙基三乙氧基矽烷 ¹¹	0.6	0.5

¹ SB500E50, Sartomer 公司 (具游離酸基之可聚合反應物)

² CN 104, Sartomer 公司 (其他可聚合反應物)

³ B-CEA, UCB Radure 公司 (具游離酸基之可聚合反應物)

⁴ 含側鏈羧基官能基之芳族低聚物, Henkel 公司 (具游離酸基之可聚合反應物)

⁵ Whittaker, Clark & Daniels (顏料)

⁶ Ciba 顏料部門 (顏料)

⁷ SST-4, Shamrock 科技公司 (稠化劑)

⁸ Ciba-Geigy 公司。25 重量% 雙(2,6-二甲氧基苯醌基)-2,4-,4-三甲基戊基磷化氧與75重量%2-羥基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮之混合物。(光引發劑)

⁹ BYK-化學公司。92 重量% 石油蒸餾物與5重量%乙氧基化烷基酚之混合物(脫泡劑)

¹⁰ DYNASYLAN MEMO, Huls 美國公司 (黏附促進劑)

¹¹ A-1310, Osi Specialities 公司 (黏附促進劑)

將各原料加在一起並澈底混合。

實例 7

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(28)

使用 Autoroll M-25 半自動絹網印刷機以 230 目絹網將實例 2 之白色油墨組合物絹網印刷施塗於含酒精飲料瓶上。瓶上油墨係藉暴露於來自具 9 mm D 燈泡之 P600 電力供應之 UV 光而硬化。硬化速度低於每瓶 1 秒。然後，將實例 2 之藍色油墨絹印於瓶上，部份和硬化之白色油墨對合。油墨在暴露於 UV 光源後硬化。然後，使瓶接受溫度 100°C 30 分鐘之後熱硬化。標記黏牢於瓶上並具亮麗真實顏色。

實例 8

將根據實例 7 裝飾之成品瓶子浸入含有 4% 氫氧化鈉，溫度 72°C 之水浴中。4 分鐘之後，硬化之油墨自瓶子完全除去。

雖然本發明已就較佳具體例加以說明，但本發明之範圍無意受所陳述型態所限制，相反地，將涵蓋諸如可包括於隨附申請專利範圍所界定本發明精神與範圍內之替代，修正及相當者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

四、中文發明摘要 (發明之名稱：裝飾玻璃之方法與組合物)

一種裝飾玻璃質物件，特別是玻璃基質之方法，包含：將輻射可硬化油墨組合物以預定圖案施加於玻璃上，該油墨組合物(i)可在硬化時黏住玻璃及(ii)暴露於鹼時可自玻璃脫除；及使玻璃上的油墨藉由暴露於可使其硬化之輻射而硬化，藉以使油墨黏住玻璃；及相關組合物；以及一種使裝飾標記在暴露於鹼時脫離之方法，及相關組合物。

英文發明摘要 (發明之名稱：METHOD AND COMPOSITIONS FOR DECORATING GLASS)

A method for decorating a vitreous article, in particular, a glass substrate, comprising applying to the glass in a predetermined design a radiation curable ink composition which is (i) operable when cured to bond to glass, and (ii) strippable from the glass upon exposure to alkali, and curing the ink on the glass by exposing it to the radiation by which it is curable, thereby bonding the ink to the glass; and related compositions; as well as a method for stripping the decorative indicia from glass upon exposure to alkali, and the related compositions.

89.6.29

公告本

53282

申請日期	87.5.28
案 號	87107974
類 別	C08D 1/10, C08F 2/46

中文說明書修正頁(89年6月)

A4

C4

589353

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	裝飾玻璃之方法與組合物
	英 文	METHOD AND COMPOSITIONS FOR DECORATING GLASS
二、發明 人 創作	姓 名	1.梅芬 卡曼 2.敏 胡
	國 籍	1.美國 2.中國大陸
	住、居所	1.美國紐澤西州高地市波特蘭路160號 2.美國紐澤西州匹斯卡特維市凱斯威巷406號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商迪可專利公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國紐澤西州艾迪生市27號公路2121號
	代 表 人 名 姓	安德魯·史克勞斯曼

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝

訂

線

公告本

第08407974號專利申請案

中文申請專利範圍替換本(93年4月)

A8
B8
C8
D8734/9 修正
補充

六、申請專利範圍

1. 一種裝飾玻璃質物件之方法，包含下列步驟：

(a) 將輻射可硬化油墨組合物以預定圖案施加於玻璃質物件；該油墨組合物包含游離酸基，且(i)在硬化時可黏住玻璃質物件，及(ii)在暴露於鹼時可自玻璃質物件脫除，隨後

b) 將玻璃物件上之油墨暴露於使其可使油墨硬代之輻射下使其硬化，之後

c) 將經裝飾玻璃質物件於約90至200°C溫度加熱0.5至30分鐘，以使油墨黏住玻璃質物件。

2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中鹼為鹼性水溶液。
3. 根據申請專利範圍第2項之方法，其中鹼性水溶液包含2至10重量%鹼。
4. 根據申請專利範圍第3項之方法，其中鹼性溶液為氫氧化鈉或氫氧化鉀之水溶液。
5. 根據申請專利範圍第4項之方法，其中鹼性溶液含有4重量%之氫氧化鈉。
6. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中油墨組合物在暴露於含有2至20重量%鹼，溫度60至100°C之鹼性水溶液1至60分鐘後可自玻璃質物件脫除。
7. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中油墨組合物包含具有至少一個游離酸基之單體或低聚物。
8. 根據申請專利範圍第7項之方法，其中酸基為羧酸基，磷酸基或磺酸基。
9. 根據申請專利範圍第7項之方法，其中單體或低聚物為乙

六、申請專利範圍

烯系不飽和單體或低聚物。

10. 根據申請專利範圍第9項之方法，其中乙烯系不飽和單體或低聚物為丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

11. 根據申請專利範圍第10項之方法，其中酸基為羧酸基。

12. 根據申請專利範圍第11項之方法，其中單體或低聚物含有重複氧化烯單元。

13. 根據申請專利範圍第11項之方法，其中單體或低聚物為芳族酸酐。

14. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中油墨組合物包含占有總組合物：

約5-95重量%之具有至少一個游離酸基之乙烯系不飽和單體或低聚物，

約5-95重量%顏料。

15. 根據申請專利範圍第14項之方法，其中油墨組合物進一步包含約0.5-25%之矽烷黏附促進劑。

16. 根據申請專利範圍第14項之方法，其中油墨組合物進一步包含約0.01-10%之聚醚脫泡劑。

17. 根據申請專利範圍第14項之方法，其中油墨組合物進一步包含一種氟化之界面活性劑。

18. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中油墨在暴露於光化輻射時可硬化。

19. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中油墨在暴露於紫外線輻射時可硬化。

20. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中玻璃質物件為玻

六、申請專利範圍

璃。

21. 一種自玻璃基質脫除裝飾性標記之方法，該玻璃基質係以含有游離酸基之輻射硬化油墨組合物裝飾，該油墨組合物為(i)於輻射硬化和暴露經裝飾玻璃質物件於約90至200°C溫度加熱0.5至30分鐘後，可黏住玻璃，及(ii)在暴露於鹼時可自玻璃脫除；該方法包含使具有裝飾性標記於其上之玻璃基質與含有約2-20重量%鹼之水性鹼溶液接觸1至60分鐘之時間。
22. 根據申請專利範圍第21項之方法，其中具有裝飾性標記於其上之玻璃基質係與鹼性水溶液在溫度約60至100°C下接觸。
23. 根據申請專利範圍第21項之方法，其中經輻射硬化之油墨組合物為具有至少一個游離酸基之乙烯系不飽和單體或低聚物聚合所形成之聚合聚合物。
24. 根據申請專利範圍第23項之方法，其中乙烯不飽和單體或低聚物為丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。
25. 根據申請專利範圍第23項之方法，其中酸基為羧酸基，磺酸基或磷酸基。
26. 根據申請專利範圍第25項之方法，其中酸基為羧酸基。