



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104583299 B

(45)授权公告日 2019.02.19

(21)申请号 201380045285.4

(73)专利权人 爱克发有限公司

(22)申请日 2013.08.09

地址 比利时莫策尔

(65)同一申请的已公布的文献号

(72)发明人 R.德蒙特 J.洛库费尔

申请公布号 CN 104583299 A

H.范阿尔特

(43)申请公布日 2015.04.29

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(30)优先权数据

代理人 周李军 万雪松

12181848.8 2012.08.27 EP

(51)Int.CI.

61/694787 2012.08.30 US

C08L 23/02(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C09D 9/00(2006.01)

2015.02.27

C09D 4/06(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

C09D 123/02(2006.01)

PCT/EP2013/066714 2013.08.09

(56)对比文件

(87)PCT国际申请的公布数据

CN 1529718 A, 2004.09.15,

W02014/032936 EN 2014.03.06

审查员 陈聪

权利要求书2页 说明书32页

(54)发明名称

辐射固化的印刷品的再循环

(57)摘要

在固化后在25°C下测量的比重小于1.00 g/cm<sup>3</sup>的可自由基固化的液体包括:a)一种或多种光引发剂;b)一种或多种可自由基聚合的单体或低聚物;和c)中空颗粒和/或选自以下的可自由基交联的聚合物:聚乙烯、聚丙烯、聚丁二烯、聚甲基戊烯、聚(乙烯-乙酸乙烯酯)、聚(乙烯-丙烯酸乙酯)和聚(苯乙烯-丁二烯)和它们的共聚物;其中至少所述可自由基交联的聚合物或一种或多种可自由基聚合的单体或低聚物中的至少一种包括一个或多个水解后形成酸基团或其盐的可水解基团;和其中所述可自由基固化的液体含有不大于10重量%的有机溶剂。

1. 在固化后在25°C下测量的比重小于1.00 g/cm<sup>3</sup>的可自由基固化的液体,包括:

- a) 1-20重量%的一种或多种光引发剂;
- b) 10-40重量%的一种或多种可自由基聚合的单体或低聚物;和
- c) 0-40重量%的中空颗粒和/或0-90重量%的可自由基交联的聚合物;

其中如果在可自由基固化的液体中不存在中空颗粒,则可自由基交联的聚合物以至少50重量%的量存在;

其中如果在可自由基固化的液体中不存在可自由基交联的聚合物,则中空颗粒以10-40重量%的量存在;

其中至少所述可自由基交联的聚合物或所述一种或多种可自由基聚合的单体或低聚物中的至少一种包括一个或多个水解后形成酸基团或其盐的可水解基团;

其中所述可自由基交联的聚合物是马来酐化的聚丁二烯;

其中所述可自由基固化的液体含有不大于10重量%的有机溶剂;和

其中所有重量%基于可自由基固化的液体的总重量。

2. 权利要求1的可自由基固化的液体,其中所述可自由基聚合的单体或低聚物包括至少一个选自以下的可自由基聚合的基团:丙烯酸酯基团、甲基丙烯酸酯基团、丙烯酰胺基团、甲基丙烯酰胺基团、苯乙烯基团、马来酸酯基团、富马酸酯基团、衣康酸酯基团、乙烯基醚基团、乙烯基酯基团、烯丙基醚基团和烯丙基酯基团。

3. 权利要求1的可自由基固化的液体,其中所述可自由基固化的液体不含有机溶剂。

4. 权利要求1的可自由基固化的液体,所述液体还包括着色剂。

5. 权利要求4的可自由基固化的液体,其中所述着色剂为折射率大于1.60的白色无机颜料。

6. 权利要求1的可自由基固化的液体,其中所述中空颗粒由玻璃或金属制成。

7. 一种喷墨印刷方法,所述方法包括以下步骤:

a) 向基材施用可自由基固化的液体的层,所述可自由基固化的液体在固化后在25°C下测量的比重小于1.00 g/cm<sup>3</sup>并包括:

- 1-20重量%的一种或多种光引发剂;
- 10-40重量%的一种或多种可自由基聚合的单体或低聚物;和

- 0-40重量%的中空颗粒和/或0-90重量%的选自以下的可自由基交联的聚合物:聚乙烯、聚丙烯、聚丁二烯、聚甲基戊烯、聚(乙烯-乙酸乙烯酯)、聚(乙烯-丙烯酸乙酯)和聚(苯乙烯-丁二烯)及其共聚物;

其中如果在可自由基固化的液体中不存在中空颗粒,则可自由基交联的聚合物以至少50重量%的量存在;

其中如果在可自由基固化的液体中不存在可自由基交联的聚合物,则中空颗粒以10-40重量%的量存在;

其中至少所述可自由基交联的聚合物或所述一种或多种可自由基聚合的单体或低聚物中的至少一种包括一个或多个水解后形成酸基团或其盐的可水解基团;

其中所述可自由基固化的液体含有不大于10重量%的有机溶剂;和

其中所有重量%基于可自由基固化的液体的总重量;

b) 至少部分固化所施用的可自由基固化的液体的层;

c) 在可自由基固化的液体的至少部分固化的层上喷射一种或多种可自由基固化的喷墨油墨；和

d) 使所述一种或多种喷射的可自由基固化的喷墨油墨固化。

8. 权利要求7的喷墨印刷方法，其中可自由基固化的液体和一种或多种可辐射固化的喷墨油墨的固化层组件在固化后在25℃下测量的比重小于1.00 g/cm<sup>3</sup>。

9. 权利要求8的喷墨印刷方法，其中所述一种或多种可自由基固化的喷墨油墨包括聚合或可聚合光引发剂。

10. 权利要求8的喷墨印刷方法，其缺乏可溶于含水碱性溶液中的染料。

11. 权利要求8的喷墨印刷方法，其中所述基材的密度大于1.10 g/cm<sup>3</sup>。

12. 权利要求8的喷墨印刷方法，其中所述基材为纸基材或聚合基材，包括选自以下的聚合物：聚碳酸酯、聚氯乙烯(PVC)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)和聚丙交酯(PLA)、聚酰亚胺。

## 辐射固化的印刷品的再循环

### 技术领域

[0001] 本发明涉及印刷有可辐射固化的油墨(更特别是印刷有可辐射固化的喷墨油墨)的基材的再循环。

### 背景技术

[0002] 由于工业喷墨印刷系统的使用灵活性,例如可变的数据印刷允许在最后时刻在包装上的广告变化,并且由于它们增强的可靠性允许它们结合到生产线中,印刷系统(例如胶印和柔性版印刷)正日益被工业喷墨印刷系统代替用于包装应用。特别优选可辐射固化的喷墨油墨,因为可在非吸收性受墨体(例如玻璃和塑料包装材料)上印刷高品质图像。例如,WO 2008/064248 (PLASTIPAK) 公开了在塑料容器上数字印刷,该容器具有可UV固化的油墨液滴的数字图像的非平面外表面,该油墨液滴的直径在10-200微米变化,并且其中油墨的液滴为200-1200液滴/英寸。

[0003] 目前PET瓶使用热熔体胶使数字印刷的纸和聚丙烯标签粘贴于瓶,如EP 2349730 A (PLASTIPAK) 举例说明的。这不仅导致大的标签库存,而且还导致更复杂的制造过程。

[0004] 与玻璃相比,由于塑料较轻的重量和方便性,越来越多的食品和饮料产品被包装在塑料中。立法需要提高要再循环的包装的量和使废物最小化。关于该方面,通过浮选使PET再循环可看作是成功的事例之一。

[0005] 浮选是用于将轻的漂浮组分(例如盖和标签)与重的下沉组分(例如碾压的PET瓶)分离的有效基于密度的分选方法。与PET薄片一起下沉的非PET组分(像可UV固化的油墨)引起严重的加工无效性,这限制再循环的PET用于例如瓶、膜、片材和纤维的应用。因此,应避免PET与在水中下沉的其它材料类型的组合。

[0006] WO 2012/003186 (PLASTIPAK) 公开了一种可再循环的塑料制品,其包含具有在其上印刷的图像的外表面、包含固化的油墨液滴的图像和含有包括促去除添加剂的组合物的油墨液滴;其中当图像暴露于基于液体的溶液时,所述促去除添加剂引起固化的油墨液滴从制品的外表面分离或释放。建议亲水性单体(像甲氧基聚乙二醇单丙烯酸酯)作为促去除添加剂。然而,WO 2012/003186 (PLASTIPAK) 未描述可如何实现浮沉分离。

[0007] WO 2012/028216 (KHS) 公开了一种用于在容器上数字印刷的方法,通过产生将多色印刷图像形成到中间层或基础层的印刷层,将其施用于容器壁基材的外表面上,其中基材与中间层或基础层之间的粘合强度或粘合速率不同于基础层与印刷层之间的粘合强度或粘合速率,其特征在于,通过选择材料和/或使基础层和印刷层交联,调节不同的粘合强度或粘合速率。虽然未给出化学细节,提议为了在再循环过程期间促进各种材料的分离,至少所用的印刷油墨的密度应小于要再循环的材料的密度。

[0008] 因此,期望具有一种工业喷墨印刷法,其中基材可直接印刷,避免例如标签,并且可随后脱墨和通过浮沉分离再循环。

[0009] 发明概述

[0010] 为了克服上述问题,本发明的优选实施方案提供一种可自由基固化的液体,如权

利要求1所要求保护的。

[0011] 意外地发现,使用特定的可自由基固化的液体组合物不仅能生产印刷有可辐射固化油墨的可脱墨基材而且还能通过浮沉分离回收基材。

[0012] 由下文的描述,本发明的其它目的将变得显而易见。

[0013] 定义

[0014] 术语“烷基”指对于烷基中各碳原子数所有可能的变体,即,甲基;乙基;对于3个碳原子:正丙基和异丙基;对于4个碳原子:正丁基、异丁基和叔丁基;对于5个碳原子:正戊基、1,1-二甲基-丙基、2,2-二甲基丙基和2-甲基-丁基等。

[0015] 除非另外指定,否则取代或未取代的烷基优选为C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基。

[0016] 除非另外指定,否则取代或未取代的烯基优选为C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烯基。

[0017] 除非另外指定,否则取代或未取代的炔基优选为C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-炔基。

[0018] 除非另外指定,否则取代或未取代的芳烷基优选为包括一个、两个、三个或更多个C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基的苯基或萘基。

[0019] 除非另外指定,否则取代或未取代的烷芳基优选为包括苯基或萘基的C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-烷基。

[0020] 除非另外指定,否则取代或未取代的芳基优选为苯基或萘基。

[0021] 除非另外指定,否则取代或未取代的杂芳基优选为被一个、两个或三个氧原子、氮原子、硫原子、硒原子或它们的组合取代的五元或六元环。

[0022] 术语“取代的”,在例如取代的烷基中,指烷基可被通常存在于这样的基团中的原子(即,碳和氢)以外的其它原子取代。例如,取代的烷基可包括卤素原子或硫醇基团。未取代的烷基仅含有碳和氢原子。

[0023] 除非另外指定,否则取代的烷基、取代的烯基、取代的炔基、取代的芳烷基、取代的烷芳基、取代的芳基和取代的杂芳基优选被一个或多个选自以下的组成取代:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基和叔丁基、酯、酰胺、醚、硫醚、酮、醛、亚砜、砜、磺酸酯、磺酰胺、-Cl、-Br、-I、-OH、-SH、-CN和-NO<sub>2</sub>。

[0024] 可自由基固化的液体

[0025] 在本发明的一种优选的实施方案中,在固化后在25℃下测量的比重小于1.00 g/cm<sup>3</sup>的可自由基固化的液体包括:a) 一种或多种光引发剂;b) 一种或多种可自由基聚合的单体或低聚物;和c) 中空颗粒和/或选自以下的可自由基交联的聚合物:聚乙烯、聚丙烯、聚丁二烯、聚甲基戊烯、聚(乙烯-乙酸乙烯酯)、聚(乙烯-丙烯酸乙酯)和聚(苯乙烯-丁二烯)和它们的共聚物;其中至少所述可自由基交联的聚合物或一种或多种可自由基聚合的单体或低聚物中的至少一种包括一个或多个水解后形成酸基团或其盐的可水解基团;和其中所述可自由基固化的液体含有不大于10重量%的有机溶剂。

[0026] 在可自由基固化的液体的一个优选的实施方案中,当在85℃的2% NaOH溶液中水解后,优选在30分钟内,更优选在15分钟内,最优选在8分钟内,一个或多个可水解基团形成酸基团或其盐。这可例如通过在20℃的温度下滴定可自由基交联的聚合物或一种或多种可自由基聚合的单体或低聚物来证实。或者,可实施专业人员公知的化学分析方法,例如GC-MS分析、LC-MS分析、H-NMR和C-NMR。

[0027] 可自由基固化的液体优选用作底漆,并且可在基材上形成透明、半透明或不透明

的固化层。可辐射固化的油墨(优选可辐射固化的喷墨油墨)可随后在可自由基固化的液体的至少部分固化的层上印刷。

[0028] 可自由基固化的液体还可作为清漆层施用,即,在可辐射固化的油墨的层的顶部。底漆和清漆二者的组合也是可能的。在后一种情况下,形成由以下组成的“夹层”组件:可自由基固化的液体的底漆层/一个或多个可辐射固化的油墨层/可自由基固化的液体的清漆层。

[0029] 在下文的公开内容中,有时使用术语“底漆”代替可自由基固化的液体。应清楚的是,底漆和可自由基固化的液体为一种并且相同的液体。使用术语“底漆”仅强调其中可自由基固化的液体施用于基材的优选实施方案。

[0030] 存在于可自由基固化的液体中的中空颗粒和/或可自由基交联的聚合物允许将可自由基固化的液体的至少部分固化的层在固化后在25°C下测量的比重设定至小于1.00 g/cm<sup>3</sup>的值。通过在固化后在25°C下测量的比重小于1.00 g/cm<sup>3</sup>,可自由基固化的液体的固化层在水或碱性含水溶液上漂浮。

[0031] 可自由基固化的液体的至少部分固化的层在固化后在25°C下测量的比重优选小于0.95 g/cm<sup>3</sup>,更优选小于0.90 g/cm<sup>3</sup>,最优选小于0.85 g/cm<sup>3</sup>。

[0032] 通过在可自由基固化的液体的至少部分固化的层上印刷可辐射固化的油墨,形成由以下组成的层组件:可自由基固化的液体的固化层、一个或多个可辐射固化的油墨的层,任选覆盖无色油墨或清漆。如果需要浮选层组件,专业人员可容易调节可自由基固化的液体的至少部分固化的层的厚度和/或提高在可自由基固化的液体中的中空颗粒和/或可自由基交联的聚合物的浓度,使得层组件在固化后在25°C下测量的比重小于1.00 g/cm<sup>3</sup>。

[0033] 术语“部分固化”和“完全固化”指固化的程度,即,转化的官能团的百分数,并且可通过例如RT-FTIR(实时傅里叶变换红外光谱法)测定,其为可固化的制剂领域技术人员公知的方法。部分固化(也称为销钉固化(pin cure))定义为其中在涂布的制剂中至少5%,优选至少10%的官能团转化的固化程度。完全固化定义为其中当提高暴露于辐射(时间和/或剂量)时,转化的官能团的百分数的提高可忽略的固化程度。完全固化相应于在RT-FTIR图(百分数转化相对固化能量或固化时间)中通过水平渐近线定义的最大转化百分数的10%以内,优选5%以内的转化百分数。

[0034] 通过中空颗粒和可自由基交联的聚合物,可特别良好地控制粘度。对于非常低粘的可自由基固化的液体,使用大量的中空颗粒,并且不使用或仅使用少量的可自由基交联的聚合物。对于较高粘度的可自由基固化的液体,中空颗粒可被可自由基交联的聚合物部分或完全替代。粘度还可通过适当选择一种或多种可自由基聚合的单体或低聚物和它们在可自由基固化的液体中的浓度而进一步控制。

[0035] 在可自由基固化的液体中存在可自由基聚合的单体或低聚物确保与在可自由基固化的液体的至少部分固化的底漆层上施用或喷射的可自由基固化的油墨的良好的粘着性。结果是,底漆与油墨之间的粘着性比基材与可自由基固化的底漆之间的粘着性更优。这导致容易除去作为单一实体的底漆层和油墨,即,作为底漆和油墨层组件。

[0036] 此外,发现在可自由基固化的液体中存在可自由基聚合的单体或低聚物便于在可自由基固化的液体中掺入光引发剂。缺乏可自由基聚合的单体或低聚物的可自由基固化的液体不允许稳定掺入光引发剂。或者根本不可能掺入光引发剂,或者如果其可混合至可自

由基固化的液体中，则观察到相分离。

[0037] 在可自由基固化的液体中的可自由基聚合的单体或低聚物优选包括至少一个选自以下的可自由基聚合的基团：丙烯酸酯基团、甲基丙烯酸酯基团、丙烯酰胺基团、甲基丙烯酰胺基团、苯乙烯基团、马来酸酯基团、富马酸酯基团、衣康酸酯基团、乙烯基醚基团、乙烯基酯基团、烯丙基醚基团和烯丙基酯基团。

[0038] 在一个更优选的实施方案中，可自由基固化的液体包括至少一个选自以下的可自由基聚合的基团：丙烯酸酯基团、甲基丙烯酸酯基团和乙烯基醚基团。

[0039] 在一个优选的实施方案中，可自由基固化的液体包括着色剂，优选白色颜料，更优选折射率大于1.60的无机颜料。向可自由基固化的底漆中加入白色颜料的优点在于，与其中白色可辐射固化的喷墨油墨将在基材上喷射用于产生白色背景的情况相比，可自由基固化的底漆的较薄的层可施用于基材，同时保持基材良好的再循环性。

[0040] 在一个优选的实施方案中，以5-50 μm的干厚度，更优选10-30 μm的干厚度施用可自由基固化的液体。

[0041] 可自由基固化的液体的至少部分固化的层的表面积优选等于至大于在基材上印刷的一种或多种可辐射固化的(喷墨)油墨的表面积。

[0042] 在一个优选的实施方案中，可自由基固化的液体含有1-20重量%的一种或多种光引发剂；10-40重量%的一种或多种可自由基聚合的单体或低聚物；0-40重量%的中空颗粒和/或0-90重量%的选自以下的可自由基交联的聚合物：聚乙烯、聚丙烯、聚丁二烯、聚甲基戊烯、聚(乙烯-乙酸乙烯酯)、聚(乙烯-丙烯酸乙酯)和聚(苯乙烯-丁二烯)和它们的共聚物，其中所有重量%基于可自由基固化的液体的总重量。

#### [0043] 可辐射固化的油墨

[0044] 用于本发明的一个实施方案的可辐射固化的油墨优选为可自由基固化的(喷墨)油墨。

[0045] 除了可自由基固化的油墨与可自由基固化液体的至少部分固化的层之间的良好粘着性以外，发现在工业喷墨印刷系统中，由于UV杂散光，可阳离子固化的喷墨油墨造成喷射可靠性的问题。在三维物体(像PET瓶)上UV-固化油墨引起UV光的多反射，包括打击喷墨印刷头的喷嘴板的UV光，并且由于喷嘴中的固化油墨堵塞，导致喷嘴失效。不像其中自由基类具有短得多的寿命的自由基油墨，一旦在喷嘴中通过UV光已产生酸物类，可阳离子固化的油墨持续固化。

[0046] 优选可辐射固化的喷墨油墨为可辐射固化的喷墨油墨套装(set)的部分。优选这样的可固化的油墨套装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)和至少一种品红可固化的油墨(M)，并优选还包含至少一种黑色可固化油墨(K)。还可使用额外的油墨(例如红色油墨、绿色油墨、蓝色油墨和/或橙色油墨)来扩展可固化CMYK喷墨油墨套装，以进一步扩大色域。还可通过全密度喷墨油墨和轻密度喷墨油墨的组合来扩展CMYK油墨套装。通过降低的粒度，深色和浅色油墨和/或黑色和灰色油墨的组合改进图像品质。

[0047] 在一种实施方案中，使用包括白色颜料，更优选折射率大于1.60的无机颜料的可自由基固化的喷墨油墨。向可辐射固化的喷墨油墨中加入白色颜料的优点在于可得到更加鲜艳的彩色图像。通过使用白色可辐射固化的喷墨油墨代替白色可自由基固化的液体底漆，白色背景可以高分辨率成像施用。白色可辐射固化的喷墨油墨可施用于至少部分固化

的底漆层上或彩色可辐射固化的喷墨油墨上。在后一种情况下,通过透明的底漆层和聚合膜(例如透明的PET膜)观察彩色图像。

[0048] 在可辐射固化的油墨中的着色剂可为染料,但是优选颜料。着色的可辐射固化的油墨优选含有分散剂,更优选聚合分散剂,用于分散颜料。着色的可辐射固化的油墨可含有分散协同剂,以改进油墨的分散品质和稳定性。

[0049] 使用颜料代替染料的优点在于降低再循环问题,例如染料倾向于更粘附于纸纤维,导致较低品质的再循环纸。如果基材用作食品的包装材料,则颜料通常不造成迁移问题,相反地,染料可迁移至食品中,导致食品安全性问题或影响感官性质的问题。

[0050] 在一个优选的实施方案中,可辐射固化的喷墨油墨包括一种或多种选自以下的引发剂:非聚合二官能或多官能引发剂、低聚引发剂、聚合引发剂和可聚合引发剂;其中所述可辐射固化的喷墨油墨的可聚合组合物基本上由以下组成:

[0051] 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乙烯基醚基团;

[0052] b) 0-55重量%的一种或多种可聚合化合物B,其选自单官能丙烯酸酯和二官能丙烯酸酯;和

[0053] c) 0-55重量%的一种或多种可聚合化合物C,其选自三官能丙烯酸酯、四官能丙烯酸酯、五官能丙烯酸酯和六官能丙烯酸酯,条件是如果化合物B的重量百分数> 24重量%,则化合物C的重量百分数> 1重量%;且其中A、B和C的所有重量百分数基于可聚合组合物的总重量。

[0054] 喷墨油墨的静态表面张力优选为20-40 mN/m,更优选22-35 mN/m。从第二可辐射固化喷墨油墨的印刷能力的观点,表面张力优选为20 mN/m或更大,从湿润性的观点,优选不大于30 mN/m。

[0055] 优选喷墨油墨还含有至少一种表面活性剂,使得动态表面张力不大于30 mN/m,在50 ms表面老化和在25°C下,通过最大气泡压力张力测定法测量。

[0056] 为了具有良好的喷射能力和快速喷墨印刷,在45°C温度下喷墨油墨的粘度优选小于30 mPa.s,更优选小于15 mPa.s,最优选为1-10 mPa.s,均在1,000 s<sup>-1</sup>剪切速率下。优选的喷射温度为10-70°C,更优选25-50°C,最优选35-45°C。

#### [0057] 光引发剂

[0058] 可辐射固化的喷墨油墨优选还含有引发剂。引发剂通常引发聚合反应。引发剂可为热引发剂,但优选光引发剂。比起单体、低聚物和/或预聚物,光引发剂需要较少的能量活化以形成聚合物。如果自由基喷墨油墨不含引发剂,其可通过电子束固化来固化。

[0059] 在可固化的喷墨油墨或可自由基固化的液体中的光引发剂为自由基引发剂,更尤其是Norrish I型引发剂或Norrish II型引发剂。自由基光引发剂为当暴露于光化辐射时通过形成自由基引发单体和低聚物的聚合的化合物。Norrish I型引发剂为激发后解离,立即产生引发自由基的引发剂。Norrish II型-引发剂为通过光化辐射激活并且形成自由基的光引发剂,其通过从第二化合物夺氢,第二化合物成为实际的引发自由基。该第二化合物称为聚合协同剂或共引发剂。单独地或组合地,I型和II型光引发剂二者可用于本发明。

[0060] 合适的光引发剂公开于CRIVELLO, J.V.等人, Photoinitiators for Free Radical Cationic and Anionic Photopolymerization (用于自由基阳离子和阴离子光

聚合的光引发剂),第2版,BRADLEY,G.编辑,英国伦敦:John Wiley and Sons Ltd,1998,第287-294页。

[0061] 光引发剂的具体实例可包括但不限于以下化合物或它们的组合:二苯甲酮和取代的二苯甲酮、1-羟基环己基苯基酮、噻吨酮例如异丙基噻吨酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮、2-苄基-2-二甲基氨基-(4-吗啉代苯基)丁-1-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、2,4,6-三甲氧基苯甲酰基二苯基氧化膦、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙-1-酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙-1-酮或5,7-二碘-3-丁氧基-6-荧光酮。

[0062] 合适的商品光引发剂包括Irgacure<sup>TM</sup> 184、Irgacure<sup>TM</sup> 500、Irgacure<sup>TM</sup> 369、Irgacure<sup>TM</sup> 1700、Irgacure<sup>TM</sup> 651、Irgacure<sup>TM</sup> 819、Irgacure<sup>TM</sup> 1000、Irgacure<sup>TM</sup> 1300、Irgacure<sup>TM</sup> 1870、Darocur<sup>TM</sup> 1173、Darocur<sup>TM</sup> 2959、Darocur<sup>TM</sup> 4265和Darocur<sup>TM</sup> ITX,可得自CIBA SPECIALTY CHEMICALS;Lucerin<sup>TM</sup> TPO,可得自BASF AG;Esacure<sup>TM</sup> KT046、Esacure<sup>TM</sup> KIP150、Esacure<sup>TM</sup> KT37和Esacure<sup>TM</sup> EDB,可得自LAMBERTI;H-Nu<sup>TM</sup> 470和H-Nu<sup>TM</sup> 470X,可得自SPECTRA GROUP Ltd.。

[0063] 对于低迁移可辐射固化的喷墨油墨或可自由基固化的液体,光引发剂优选为所谓的扩散受阻光引发剂。扩散受阻光引发剂在油墨或可自由基固化的液体的固化层中与单官能光引发剂(比如二苯甲酮)相比呈现低得多的迁移率的光引发剂。几种方法可用于降低光引发剂的迁移率。一种方式为提高光引发剂的分子量,使得扩散速度降低,例如聚合光引发剂。另一种方式为提高其反应性,使其构建成为聚合网络,例如多官能光引发剂(具有2个、3个或更多个光引发基团)和可聚合光引发剂。

[0064] 优选扩散受阻光引发剂选自非聚合多官能光引发剂、低聚或聚合光引发剂和可聚合光引发剂。认为非聚合二官能或多官能光引发剂的分子量为300-900道尔顿。分子量在该范围内的非可聚合单官能光引发剂不是扩散受阻光引发剂。最优先扩散受阻光引发剂为可聚合引发剂或聚合光引发剂。

[0065] 优选的扩散受阻光引发剂含有一个或多个衍生自Norrish I型-光引发剂的光引发官能团,其选自苯偶姻醚、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-卤代砜和苯基乙二醛酸酯。

[0066] 优选的扩散受阻光引发剂含有一个或多个衍生自Norrish II型-引发剂的光引发官能团,其选自二苯甲酮、噻吨酮、1,2-二酮和蒽醌。

[0067] 合适的扩散受阻光引发剂也是在EP 2065362 A (AGFA) 的第[0074]和[0075]段(对于二官能和多官能光引发剂)、第[0077]-[0080]段(对于聚合光引发剂)和第[0081]-[0083]段(对于可聚合光引发剂)中公开的那些。

[0068] 其它优选的可聚合光引发剂为在EP 2161264 A (AGFA) 中所公开的那些。光引发剂的优选的量为可辐射固化的油墨或可自由基固化的液体总重量的0-50重量%,更优选0.1-20重量%,最优先0.3-15重量%。

[0069] 在一个非常优选的实施方案中,可辐射固化的喷墨油墨包括可聚合或聚合噻吨酮光引发剂和基于酰基氧化膦的聚合光引发剂,更优选双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦光引发剂。

[0070] 光引发剂像双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦光引发剂为单官能的,但是

由于它们非常低的毒性水平,被关于物品和材料的瑞士法令SR 817.023.21所允许。

[0071] 为了进一步提高光敏性,可辐射固化的油墨或可自由基固化的液体可另外含有共引发剂。共引发剂的合适的实例可分为3组:1) 脂族叔胺,例如甲基二乙醇胺、二甲基乙醇胺、三乙醇胺、三乙胺和N-甲基吗啉;2) 芳族胺,例如戊基对二甲基氨基苯甲酸酯、2-正丁氧基乙基-4-(二甲基氨基)苯甲酸酯、2-(二甲基氨基)乙基苯甲酸酯、乙基-4-(二甲基氨基)苯甲酸酯和2-乙基己基-4-(二甲基氨基)苯甲酸酯;和(3) (甲基)丙烯酸酯化的胺,例如二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酸酯(例如,二乙基氨基乙基丙烯酸酯)或N-吗啉代烷基-(甲基)丙烯酸酯(例如,N-吗啉代乙基-丙烯酸酯)。

[0072] 优选的共引发剂为氨基苯甲酸酯。

[0073] 当一种或多种共引发剂包括在可辐射固化的喷墨油墨或可自由基固化的液体中时,出于安全原因,优选这些共引发剂为扩散受阻的。

[0074] 扩散受阻共引发剂优选选自非聚合二官能或多官能共引发剂、低聚或聚合共引发剂和可聚合共引发剂。更优选扩散受阻共引发剂选自聚合共引发剂和可聚合共引发剂。最优扩散受阻共引发剂为具有至少一个(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。

[0075] 一些共引发剂(像乙基己基-4-二甲基氨基苯甲酸酯)不是扩散受阻共引发剂,但是由于它们非常低的毒性水平,被关于物品和材料的瑞士法令SR 817.023.21所允许。在一个优选的实施方案中,可辐射固化的喷墨油墨包括乙基己基-4-二甲基氨基苯甲酸酯作为共引发剂。

[0076] 可辐射固化的喷墨油墨优选包括可聚合或聚合叔胺共引发剂。

[0077] 优选的扩散受阻共引发剂为在EP 2053101 A (AGFA) 的第[0088]和[0097]段中公开的可聚合共引发剂。

[0078] 优选的扩散受阻共引发剂包括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为在US 2006014848 (AGFA) 中所公开的那些。

[0079] 优选可辐射固化的喷墨油墨或可自由基固化的液体包括(扩散受阻)共引发剂,其量为喷墨油墨或可自由基固化的液体总重量的0.1-50重量%,更优选其量为0.5-25重量%,最优选其量为1-10重量%。

[0080] 可自由基聚合的单体和低聚物

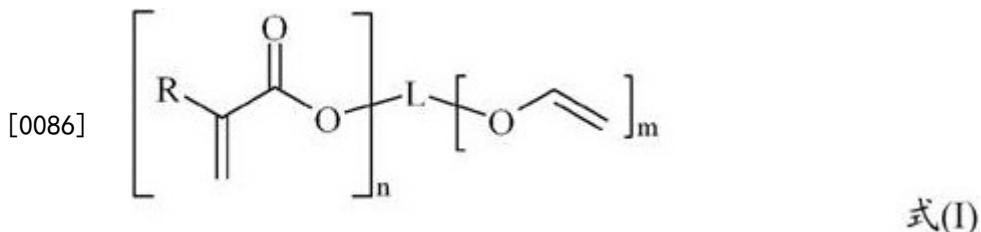
[0081] 相同或不同的可自由基聚合的单体或低聚物可用于可自由基固化的液体和喷墨油墨。

[0082] 还可使用单体、低聚物和/或预聚物的组合,并且它们可具有不同的官能度。可使用包括单、双、三和更高官能度的单体、低聚物和/或预聚物的组合的混合物。可通过改变单体与低聚物之间的比率来调节喷墨油墨和可自由基固化的液体的粘度。特别优选的单体和低聚物为在EP 1911814 A (AGFA) 的[0106]-[0115]中列举的那些。

[0083] 为了实现高印刷速度,使用低粘单体,使得可得到可辐射固化的喷墨油墨和可自由基固化的液体的低粘度。常用的低粘度单体为四氢糠基(甲基)丙烯酸酯。然而,在工业喷墨印刷中,还需要高可靠性,这允许在生产线上加入喷墨印刷系统。

[0084] 可辐射固化的可自由基固化的液体和/或喷墨油墨优选包括乙烯基醚(甲基)丙烯酸酯单体。乙烯基醚丙烯酸酯单体允许制备极低粘度的可辐射固化的组合物。

[0085] 乙烯基醚(甲基)丙烯酸酯单体优选为式(I)表示的单体:



[0087] 其中,

[0088] R表示氢或甲基;

[0089] L表示包含至少一个碳原子的连接基;和

[0090] n和m独立地表示1-5的值。

[0091] 可辐射固化的可自由基固化的液体和/或喷墨油墨优选包括2-(2-乙烯基氧基乙氧基)乙基丙烯酸酯作为乙烯基醚(甲基)丙烯酸酯单体。

[0092] 在一个优选的实施方案中,乙烯基醚(甲基)丙烯酸酯单体以20重量%-90重量%,更优选25重量%-80重量%,最优选30重量%-70重量%的量存在于可自由基固化的液体和/或喷墨油墨中,均基于可自由基固化的液体或喷墨油墨的总重量。

[0093] 发现四氢糠基丙烯酸酯的容器在40°C下保持100小时失去40%的重量。在本发明方法中的印刷头优选在35-45°C的温度下操作。在喷墨印刷机的待机模式期间,从印刷头喷嘴的四氢糠基(甲基)丙烯酸酯的高蒸发导致在印刷头中喷墨油墨的粘度不可接受的提高,随后导致印刷头喷射失效(差的等待时间(latency))。可自由基固化的液体和可辐射固化的喷墨油墨优选使用呈现小蒸发速率的低粘度单体,例如乙烯基醚(甲基)丙烯酸酯。例如,在40°C下保持100小时的2-(2-乙烯基氧基乙氧基)乙基丙烯酸酯(VEEA)仅失去8%的重量。

[0094] 在一个优选的实施方案中,在敞开的立方体容器中,当在40°C下保持100小时时,在45°C和1,000 s<sup>-1</sup>的剪切速率下粘度小于15 mPa.s的可辐射固化喷墨油墨中,单体失去小于15 %的重量。

[0095] VEEA的另一个优点在于,其为具有两个不同的可聚合基团(即,丙烯酸酯基团和醚基团)的双官能单体。这允许更好地控制聚合速率,从而降低可萃取的和可迁移的单体的量。这降低喷墨印刷机操作者的健康风险或允许印刷例如经受严格的安全性规定的食品包装材料。

[0096] 在一个优选的实施方案中,可辐射固化的喷墨油墨或可自由基固化的液体包括单体或低聚物,该单体或低聚物包括至少一个丙烯酸酯基团和至少一个乙烯式不饱和可聚合基团,该乙烯式不饱和可聚合基团选自烯丙基醚基团、烯丙基酯基团、烯丙基碳酸酯基团、乙烯基醚基团、乙烯基酯基团、乙烯基碳酸酯基团、富马酸酯基团和马来酸酯基团。单体和低聚物的优选的实例公开于EP 2053101 A (AGFA)。

[0097] 在一个优选的实施方案中,可辐射固化的喷墨油墨的可聚合组合物基本上由以下组成: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选自乙烯基醚基团、烯丙基醚基团和烯丙基酯基团的第二烯属不饱和可聚合官能团;b) 0-55重量%的一种或多种可聚合化合物B,其选自单官能丙烯酸酯和二官能丙烯酸酯;和c) 0-55重量%的一种或多种可聚合化合物C,其选自三官能丙烯酸酯、四官能丙烯酸酯、五官能丙烯酸酯和六官能丙烯酸酯,条件是如果化合物B的重量百分数> 24重量%,则化合物C

的重量百分数>1重量%；且其中A、B和C的所有重量百分数基于可聚合组合物的总重量；和条件是如果可自由基固化的喷墨油墨不含引发剂，则至少一种可聚合化合物B或C存在于可聚合组合物中。这样的组合物允许在食品包装材料上安全喷墨印刷。

[0098] 用于可辐射固化的喷墨油墨和可自由基固化的液体的单体和低聚物优选为不具有或几乎不具有杂质的纯化的化合物，更特别是不具有致癌、诱变或生殖毒性杂质。杂质通常为在可聚合化合物的合成期间得到的衍生物化合物。然而，有时，一些化合物可以无害量特意加入到纯的可聚合化合物中，例如，聚合抑制剂或稳定剂。

[0099] 可辐射固化的喷墨油墨优选包括60–95重量%的可聚合化合物，更优选70–90重量%的可聚合化合物，基于可辐射固化的喷墨油墨的总重量。清漆可包括最多99重量%的可聚合化合物，基于可辐射固化的清漆的总重量。

[0100] 在一个优选的实施方案中，可自由基固化的液体包括一种或多种可自由基聚合的单体或低聚物，其包括水解后形成酸基团或其盐的可水解基团。通过在一种或多种可自由基聚合的单体或低聚物的化学结构中包括可水解基团而不是酸基团或其盐，还可控制可自由基固化的液体的至少部分固化的层与基材的粘着性。通过使用可水解基团，可自由基固化的液体的至少部分固化的层与基材良好粘附，而在再循环过程中，碱性含水溶液（例如通常用于PET的再循环过程的2% NaOH溶液）使可水解基团水解，这容易导致固化层从基材分离。在这样的可自由基固化的液体中，变得不再需要在可自由基交联的聚合物中包括可水解基团。

[0101] 在一个优选的实施方案中，可自由基聚合的单体或低聚物包括草酸酯基团或环状酸酐基团作为水解后形成酸基团或其盐的可水解基团。与例如酯基团（例如（甲基）丙烯酸酯基团）相反，这些可水解基团允许快速水解。快速水解指在85°C的2% NaOH溶液中，在30分钟内，更优选在15分钟内，最优选在8分钟内形成酸基团或盐。

[0102] 在一个优选的实施方案中，可自由基聚合的单体或低聚物包括草酸酯基团作为水解后形成酸基团或其盐的可水解基团。

[0103] 在一个优选的实施方案中，包括水解后形成酸基团或盐的可水解基团的可自由基聚合的单体或低聚物优选为（甲基）丙烯酸酯，更优选丙烯酸酯。

[0104] 优选的草酸酯单体示于表1，但不限于此。

[0105] 表1

		草酸酯-1
		草酸酯-2
		草酸酯-3
		草酸酯-4
		草酸酯-5
[0106]		草酸酯-6
		草酸酯-7
		草酸酯-8
		草酸酯-9
		草酸酯-10

[0107] 可自由基交联的聚合物

[0108] 可自由基固化的液体优选包括选自以下的可自由基交联的聚合物：聚乙烯、聚丙烯、聚丁二烯、聚甲基戊烯、聚(乙烯-乙酸乙烯酯)、聚(乙烯-丙烯酸乙酯)和聚(苯乙烯-丁

二烯) 和它们的共聚物。

[0109] 在一个更优选的实施方案中, 可自由基交联的聚合物包括水解后形成酸基团或其盐(例如羧酸基团或其盐)的可水解基团。如果使用含水腐蚀性溶液通过浮沉分离实施印刷基材的再循环, 则水解导致从基材加速除去底漆和油墨层组件。由于与在基于静电力分散颜料中观察到的类似的效果, 还可观察到改进的浮选。在水解后形成的酸基团的盐中的阳离子通常来自含水腐蚀性溶液。例如, 如果使用2 % NaOH溶液, 则酸基团的盐为钠盐。对水解后形成的酸基团的盐中的阳离子的性质没有实际的限制。通常出于经济原因, NaOH或KOH的腐蚀性溶液用于再循环过程, 使得得到酸基团的钠盐或钾盐。

[0110] 在本发明的优选实施方案中, 酸基团的盐中的阳离子为优选选自 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Li}^+$ 和 $\text{NH}_4^+$ 的一价阳离子。

[0111] 在一个非常优选的实施方案中, 可自由基交联的聚合物为马来酐化的聚丁二烯。马来酐化的聚丁二烯的优选商品实例包括Lithene™ N4 5000 15MA、Lithene™ N4 B 10 MA和Lithene™ PM 4 7.5MA, 得自SYNTHOMER。马来酐化的聚丁二烯优选平均分子量Mn小于10,000, 优选包括5-20重量%的马来酸酐单元, 基于马来酐化的聚丁二烯的重量。在使用碱性含水溶液的再循环过程期间, 马来酸酐基团水解为马来酸基团或其盐。

[0112] 具有水解后形成酸基团或其盐的可水解基团的另一种优选的可自由基交联的聚合物为具有可水解的硅烷基团的可自由基交联的聚烯烃, 例如WO 2010/130458 A (BOREALIS) 公开的那些。

[0113] 如果在可自由基固化的底漆中不存在中空颗粒, 则可自由基交联的聚合物优选以至少50重量%, 更优选至少60重量%, 最优选至少70重量%的量存在, 基于可自由基固化的底漆的总重量。

[0114] 可自由基交联的聚合物优选平均分子量Mn不大于10,000。

#### [0115] 中空颗粒

[0116] 中空颗粒具有核-壳结构, 其中壳为聚合的、陶瓷的或金属的, 而核填充有气体(通常为空气)。

[0117] 优选的中空颗粒为所谓的空心微珠(cenosphere)。空心微珠为主要由二氧化硅和/或氧化铝制成并且填充有空气或惰性气体的重量轻的惰性中空球体。空心微珠的密度在约0.4-0.8 g/cm<sup>3</sup>变化, 这给予它们大的浮力。

[0118] 在一个优选的实施方案中, 中空颗粒为玻璃微球体, 通常也称为“玻璃泡”。优选的商品玻璃泡包括3M玻璃泡的XLD6000、XLD3000、iM30K、K42HS、S42XHS、IM30K系列, 其密度为0.2-0.6 g/cm<sup>3</sup>, 并且平均颗粒尺寸为30 μm或更低。玻璃为相对便宜但仍非常强的材料。例如, 90%的XLD6000玻璃泡承受得住在6,000 psi下的压碎强度测试。

[0119] 比起聚合的中空颗粒, 优选玻璃泡, 不仅由于它们更大的强度, 而且还由于它们对可强烈降低其浮力的溶剂或一些可聚合化合物像丙烯酸酯的不渗透性。

[0120] 金属中空颗粒(优选铝中空颗粒)通常也是不可渗透的并且相对强。在优选的实施方案中, 它们用于可自由基固化的底漆, 用于得到金属背景颜色。金属中空颗粒可有利地用于印刷品(例如奢侈品包装)的再循环, 其中固体金属颜料另外用于金属背景。用于制备空金属颗粒的方法为专业人员公知的。例如, US 5024695 (ULTRAFINE POWDER TECHNOLOGY) 公开了一种用于制备平均直径为约10微米的金属中空颗粒的方法。

[0121] 在一个优选的实施方案中,中空颗粒的最大粒径不大于固化的底漆层的厚度。如果固化的底漆层的厚度小于中空颗粒的最大粒径,则倾向于观察到数字印刷图像的劣等图像品质。为了改进图像品质,玻璃泡优选在液体条件下通过20  $\mu\text{m}$ ,更优选通过10  $\mu\text{m}$ 过滤器过滤。非常小的玻璃泡倾向于气体与玻璃的比率小,因此具有降低的浮力。为了改进浮力,可除去这些小玻璃气泡,例如,通过在有机溶剂(像例如甲醇)中浮沉分离。可有效除去密度为0.8 g/ $\text{m}^3$ 的小玻璃泡,因为它们下沉至甲醇容器的底部。在通过过滤或蒸发除去溶剂后,在可自由基固化的液体中掺入玻璃泡导致其固化层改进的浮力。

[0122] 在一种实施方案中,将中空颗粒加入到可自由基固化的液体中,其在固化后在25 °C下的比重小于1.00 g/ $\text{cm}^3$ ,包括一种或多种光引发剂;和一种或多种可自由基聚合的单体或低聚物,但是缺乏可自由基交联的聚合物。在该实施方案中,中空颗粒优选以10–50重量%,更优选10–40重量%,最优选15–30重量%的量存在,基于可自由基固化的底漆的总重量。

[0123] 在另一实施方案中,可甚至以小浓度将中空颗粒加入到可自由基固化的液体中,其在固化后在25 °C下测量的比重小于1.00 g/ $\text{cm}^3$ ,包括一种或多种光引发剂;一种或多种可自由基聚合的单体或低聚物,和可自由基交联的聚合物。在该实施方案中,中空颗粒优选以1–40重量%,更优选5–30重量%,最优选10–20重量%的量存在,基于可自由基固化的液体的总重量。

#### [0124] 喷墨印刷方法

[0125] 通过一种喷墨印刷方法实现本发明的优选实施方案,所述方法包括以下步骤:a) 向基材施用本发明的可自由基固化液体的层;b) 至少部分固化所施用的可自由基固化液体的层;c) 在可自由基固化液体的至少部分固化的层上喷射一种或多种可自由基固化的喷墨油墨;和d) 使一种或多种喷射的可自由基固化的喷墨油墨固化。

[0126] 可自由基固化的液体可通过任何合适的涂布方法(例如刮涂和幕涂)或通过印刷方法(像柔性版印刷或阀喷射印刷)施用于基材。

[0127] 在一个优选的实施方案中,阀喷射印刷方法用于施用可自由基固化的液体。对于常规的喷墨印刷头,呈现良好浮力的中空颗粒(例如以上提及的玻璃泡)的尺寸通常大,然而,这样的可自由基固化液体可通过阀喷射根据图案或图像施用。

[0128] 合适的阀喷射印刷头为ChromoJet™ 印刷头,可得自J. Zimmer Maschinenbau GmbH (奥地利)。

[0129] 可自由基固化的液体通常为需要部分固化以在基材上固定的液体。与完全固化的液体相比,通过仅部分固化,可通常观察到液体和喷墨油墨之间改进的粘着性。这导致底漆和油墨的层组件整体漂浮,这便于通过浮选再循环。

[0130] 可在基材上使用不同的类型的层组件。

[0131] 在一个优选的实施方案中,层组件由以下组成:透明的底漆层、一个或多个彩色喷墨油墨的层,任选覆盖无色喷墨油墨或清漆。

[0132] 在另一优选的实施方案中,层组件由以下组成:透明的底漆层、白色喷墨油墨层、一个或多个彩色喷墨油墨的层,任选覆盖无色喷墨油墨或清漆。

[0133] 在又一优选的实施方案中,层组件由以下组成:半透明或不透明的底漆层、一个或多个彩色喷墨油墨的层,任选覆盖无色喷墨油墨或清漆。

[0134] 在又一优选的实施方案中,层组件由以下组成:半透明或不透明的底漆层、白色喷

墨油墨层、一个或多个彩色喷墨油墨的层，任选覆盖无色喷墨油墨或清漆。

[0135] 在又一实施方案中，层组件由以下组成：透明的底漆层、一个或多个彩色喷墨油墨的层和白色喷墨油墨的层。在这种情况下，通过透明的基材观察层组件。

[0136] 可在基材上使用的可自由基固化的液体不预期再循环，但是优选可自由基固化的液体和一种或多种可辐射固化的喷墨油墨的固化层组件的密度小于 $1.00 \text{ g/cm}^3$ ，使得其可通过浮选再循环。在再循环的后一种情况下，基材的密度优选大于 $1.10 \text{ g/cm}^3$ 。

[0137] 尤其是如果基材为纸或纺织品，喷墨油墨优选缺乏可溶于含水碱性溶液的染料。由于这可导致例如纸浆不期望的着色，类似于单一的红色短袜导致整个洗液物变成粉色的情况。

[0138] 着色剂

[0139] 可自由基固化的液体和可辐射固化的(喷墨)油墨可为澄清的可辐射固化的(喷墨)油墨，即，清漆，但优选至少可辐射固化的(喷墨)油墨包括至少一种着色剂，其可为染料，但最优选颜料。下文对于可辐射固化的(喷墨)油墨提及的所有着色剂也可用于可自由基固化的液体。

[0140] 颜料可为黑色、白色、青色、品红、黄色、红色、橙色、紫色、蓝色、绿色、褐色及其混合色等。彩色颜料可选自HERBST,Willy等人的Industrial Organic Pigments, Production, Properties, Applications (工业有机颜料、制备、性能、应用)，第3版，Wiley-VCH,2004,ISBN 3527305769公开的那些。

[0141] 优选的颜料公开于WO 2008/074548 (AGFA) 的第[0128]-[0138]段。

[0142] 优选的颜料包括作为红色或品红颜料的颜料红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,颜料紫3,19,23,29,30,37,50,88,颜料橙13,16,20,36;作为蓝色或青色颜料的颜料蓝1,15,15:1,15:2,15:3,15:4,15:6,16,17-1,22,27,28,29,36,60;作为绿色颜料的颜料绿7,26,36,50;作为黄色颜料的颜料黄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;作为黑色颜料的颜料黑7,28,26;以及作为白色颜料的颜料白6,18和21。

[0143] 还可使用混晶。混晶也称为固溶体。例如，在某些条件下将不同的喹吖啶酮彼此混合以形成固溶体，该固溶体既与化合物的物理混合物相当不同，也与化合物本身相当不同。在固溶体中，各组分的分子进入相同晶格，该晶格通常是(但不总是)组分之一的晶格。所得到的结晶固体的x-射线衍射图是该固体的特性，并且可与相同比例的相同组分的物理混合物的衍射图清楚地区分。在这种物理混合物中，可辨别每一种组分的x-射线图案，这些线中许多线的消失是形成固溶体的标准之一。一种市售可得的实例为Cinquasia<sup>TM</sup> Magenta RT-355-D，得自Ciba Specialty Chemicals。

[0144] 还可使用颜料的混合物。例如，可辐射固化的喷墨油墨包括黑色颜料和至少一种选自蓝色颜料、青色颜料、品红颜料和红色颜料的颜料。发现这样的黑色喷墨油墨在透明的基材上更易读和可扫描。

[0145] 喷墨油墨中的颜料颗粒应足够小，以使得油墨可自由流动通过喷墨印刷装置，特别是在喷射喷嘴处。还期望使用小颗粒以使色强度最大且减慢沉积。

[0146] 数均颜料粒径优选为0.050–1  $\mu\text{m}$ ,更优选0.070–0.300  $\mu\text{m}$ ,特别优选0.080–0.200  $\mu\text{m}$ 。最优选,数均颜料粒径不大于0.200  $\mu\text{m}$ 。由于降低的坚牢度,不太期望小于0.050  $\mu\text{m}$ 的平均粒径,但主要还因为非常小的颜料颗粒或其单个颜料分子仍可迁移至食品包装应用中。基于动态光散射原理,使用Brookhaven Instruments Particle Sizer BI90plus来测定颜料颗粒的平均粒径。使用乙酸乙酯将油墨稀释至颜料浓度为0.002重量%。BI90plus的测量设定为:在23°C下5次运行,观点为90°,波长为635 nm,图片=校正函数。

[0147] 然而,对于白色颜料喷墨油墨,白色颜料的数均颗粒直径优选为50–500 nm,更优选150–400 nm,最优选200–350 nm。当平均直径小于50 nm时,不能得到足够的遮盖力,而当平均直径超过500 nm时,油墨的储存能力和喷出适合性趋向于劣化。数均颗粒直径的测定最好通过光子相关光谱法对着色的喷墨油墨的稀释样品进行,在633 nm波长下使用4mW HeNe激光器。所用的合适的粒径分析仪为Malvern<sup>TM</sup> nano-S,可得自Goffin-Meyvis。可例如如下制备样品:将一滴油墨加入到含有1.5 mL乙酸乙酯的比色管中,混合直至得到均质样品。测得的粒径为由6次20秒运行组成的3个连续测量的平均值。

[0148] 合适的白色颜料在WO 2008/074548 (AGFA) 的[0116]的表2中给出。白色颜料优选为折射率大于1.60的颜料。白色颜料可单独使用或组合使用。优选二氧化钛用作折射率大于1.60的颜料。优选的二氧化钛颜料为在WO 2008/074548 (AGFA) 的[0117]和[0118]中所公开的那些。

[0149] 颜料优选以0.01–15 %存在,更优选0.05–10 %重量,最优选0.1–8 %重量,各自基于颜料分散体的总重量。对于白色颜料分散体,白色颜料优选以颜料分散体的3%–40%重量,更优选5%–35%的量存在。小于3%重量的量不能实现足够的覆盖能力并且通常呈现非常差的储存稳定性和喷出性质。

[0150] 聚合分散剂

[0151] 着色的可辐射固化的喷墨油墨和着色的可自由基固化的液体优选含有分散剂,更优选聚合分散剂,用于分散颜料。着色的可辐射固化的喷墨油墨可含有分散协同剂,以改进油墨的分散品质和稳定性。

[0152] 合适的聚合分散剂为两种单体的共聚物,但可含有三种、四种、五种或甚至更多种单体。聚合分散剂的性质取决于单体的性质及其在聚合物中的分布二者。共聚分散剂优选具有以下聚合物组成:

- [0153] · 无规聚合的单体(例如单体A和B聚合为ABBAABAB) ;
  - [0154] · 交替聚合的单体(例如单体A和B聚合为ABABABAB) ;
  - [0155] · 梯度(递变)聚合的单体(例如单体A和B聚合为AAABAABBABBB) ;
  - [0156] · 嵌段共聚物(例如单体A和B聚合为AAAAABBBBB),其中各嵌段的嵌段长度(2、3、4、5或甚至更多)对于聚合分散剂的分散能力是重要的;
  - [0157] · 接枝共聚物(由带有与骨架相连的聚合侧链的聚合骨架组成的接枝共聚物);和
  - [0158] · 这些聚合物的混合形式,例如嵌段梯度共聚物。
- [0159] 合适的聚合分散剂列于EP 1911814 A (AGFA) 的“分散剂”部分,更具体地在[0064]–[0070]和[0074]–[0077]中。
- [0160] 优选聚合分散剂的数均分子量M<sub>n</sub>为500–30000,更优选为1500–10000。
- [0161] 优选聚合分散剂的重均分子量M<sub>w</sub> 小于100,000,更优选小于50,000,最优选小于

30,000。

[0162] 优选聚合分散剂的多分散性PD小于2,更优选小于1.75,最优选小于1.5。

[0163] 聚合分散剂的商品实例为以下:

[0164] · DISPERBYK<sup>TM</sup>分散剂,可得自BYK CHEMIE GMBH;

[0165] · SOLSPERSE<sup>TM</sup>分散剂,可得自NOVEON;

[0166] · TEGO<sup>TM</sup> DISPERS<sup>TM</sup>分散剂,得自EVONIK;

[0167] · EDAPLAN<sup>TM</sup>分散剂,得自MÜNZING CHEMIE;

[0168] · ETHACRYL<sup>TM</sup>分散剂,得自LYONDELL;

[0169] · GANEX<sup>TM</sup>分散剂,得自ISP;

[0170] · DISPEX<sup>TM</sup>和EFKA<sup>TM</sup>分散剂,得自CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC;

[0171] · DISPONER<sup>TM</sup>分散剂,得自DEUCHEM;和

[0172] · JONCRYL<sup>TM</sup>分散剂,得自JOHNSON POLYMER。

[0173] 特别优选的聚合分散剂包括Solsperse<sup>TM</sup>分散剂(得自NOVEON)、Efka<sup>TM</sup>分散剂(得自CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC)和Disperbyk<sup>TM</sup>分散剂(得自BYK CHEMIE GMBH)。特别优选的分散剂为Solsperse<sup>TM</sup> 32000、35000和39000分散剂,得自NOVEON。优选聚合分散剂的用量为基于所述颜料重量的2-600重量%,更优选5-200%,最优选50-90重量%。

[0174] 聚合抑制剂

[0175] 可自由基固化的液体和(喷墨)油墨可含有聚合抑制剂。合适的聚合抑制剂包括苯酚型抗氧化剂、受阻胺光稳定剂、磷光体型抗氧化剂、常用于(甲基)丙烯酸酯单体的氢醌单甲基醚,且还可使用氢醌、叔丁基儿茶酚、连苯三酚。

[0176] 合适的商品抑制剂例如为Sumilizer<sup>TMTM</sup> GA-80、Sumilizer<sup>TM</sup> GM和Sumilizer<sup>TM</sup> GS,由Sumitomo Chemical Co. Ltd.生产;Genorad<sup>TM</sup> 16、Genorad<sup>TM</sup> 18和Genorad<sup>TM</sup> 20,得自Rahn AG;Irgastab<sup>TM</sup> UV10和Irgastab<sup>TM</sup> UV22、Tinuvin<sup>TM</sup> 460和CGS20,得自Ciba Specialty Chemicals;Floorstab<sup>TM</sup> UV系列(UV-1、UV-2、UV-5和UV-8),得自Kromachem Ltd;Additol<sup>TM</sup> S系列(S100、S110、S120和S130),得自Cytec Surface Specialties。

[0177] 由于过量加入这些聚合抑制剂将降低油墨对固化的灵敏度,优选在共混前确定能防止聚合的量。优选聚合抑制剂的量低于可自由基固化的液体或(喷墨)油墨总重量的2重量%。

[0178] 表面活性剂

[0179] 可自由基固化的液体和可辐射固化的(喷墨)油墨可含有至少一种表面活性剂。表面活性剂可为阴离子、阳离子、非离子或两性离子的,且通常加入的总量小于基于油墨总重量的3重量%,特别是总计小于基于可自由基固化的液体或(喷墨)油墨总重量的1重量%。

[0180] 合适的表面活性剂包括氟化的表面活性剂、脂肪酸盐、高级醇的酯盐、烷基苯磺酸盐、高级醇的磺基琥珀酸酯盐和磷酸酯盐(例如,十二烷基苯磺酸钠和二辛基磺基琥珀酸酯钠)、高级醇的环氧乙烷加合物、烷基酚的环氧乙烷加合物、多元醇脂肪酸酯的环氧乙烷加合物和乙炔二醇及其环氧乙烷加合物(例如,聚氧乙烯壬基苯基醚和SURFYNOL<sup>TM</sup> 104、104H、440、465和TG,可得自AIR PRODUCTS & CHEMICALS INC.)。

[0181] 优选的表面活性剂选自氟代表面活性剂(例如氟化烃)和硅酮表面活性剂。硅酮表面活性剂优选为硅氧烷,且可为烷氧基化、聚醚改性、聚醚改性羟基官能的、胺改性、环氧改

性和其它改性或它们的组合。优选的硅氧烷为聚合的,例如聚二甲基硅氧烷。

[0182] 优选的商品硅酮表面活性剂包括BYK<sup>TM</sup> 333和BYK<sup>TM</sup> UV3510,得自BYK Chemie。

[0183] 在一个优选的实施方案中,表面活性剂为可聚合化合物。

[0184] 优选的可聚合硅酮表面活性剂包括(甲基)丙烯酸酯化的硅酮表面活性剂。最优先(甲基)丙烯酸酯化的硅酮表面活性剂为丙烯酸酯化的硅酮表面活性剂,因为丙烯酸酯比甲基丙烯酸酯更具反应性。

[0185] 在一个优选的实施方案中,(甲基)丙烯酸酯化的硅酮表面活性剂为聚醚改性(甲基)丙烯酸酯化的聚二甲基硅氧烷或聚酯改性(甲基)丙烯酸酯化的聚二甲基硅氧烷。

[0186] 优选的市售可得的(甲基)丙烯酸酯化的硅酮表面活性剂包括:Ebecryl<sup>TM</sup> 350,一种硅酮二丙烯酸酯,得自Cytec;聚醚改性丙烯酸酯化的聚二甲基硅氧烷BYK<sup>TM</sup> UV3500和BYK<sup>TM</sup> UV3530、聚酯改性丙烯酸酯化的聚二甲基硅氧烷BYK<sup>TM</sup> UV3570,均由BYK Chemie制造;Tego<sup>TM</sup> Rad 2100、Tego<sup>TM</sup> Rad 2200N、Tego<sup>TM</sup> Rad 2250N、Tego<sup>TM</sup> Rad 2300、Tego<sup>TM</sup> Rad 2500、Tego<sup>TM</sup> Rad 2600和Tego<sup>TM</sup> Rad 2700、Tego<sup>TM</sup> RC711,得自EVONIK;Silaplane<sup>TM</sup> FM7711、Silaplane<sup>TM</sup> FM7721、Silaplane<sup>TM</sup> FM7731、Silaplane<sup>TM</sup> FM0711、Silaplane<sup>TM</sup> FM0721、Silaplane<sup>TM</sup> FM0725、Silaplane<sup>TM</sup> TM0701、Silaplane<sup>TM</sup> TM0701T,均由Chisso Corporation制造;和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。

#### [0187] 溶剂

[0188] 可自由基固化的液体和可辐射固化的喷墨油墨优选不含可蒸发的组分,例如有机溶剂。但是有时可有利地掺入少量的有机溶剂,以改进在UV-固化后与基材表面的粘着性。在这种情况下,加入的溶剂可为不引起耐溶剂性和VOC问题的范围内的任何量,优选量为0.1-10.0重量%,特别优选0.1-5.0重量%,均基于可自由基固化的液体或可辐射固化的喷墨油墨的总重量。当喷墨印刷机处于待机模式时,由于在喷嘴孔口处有机溶剂的蒸发,大量的有机溶剂可引起喷墨喷嘴失效。在工业环境中,应使由于喷嘴失效导致的印刷终止最小化。

[0189] 在一个优选的实施方案中,可自由基固化的液体含有不大于10重量%的有机溶剂,更优选可自由基固化的液体不含有机溶剂。

#### [0190] 喷墨油墨的制备

[0191] 着色的可辐射固化的喷墨油墨的制备为专业人员公知的。优选的制备方法公开于WO 2011/069943 A (AGFA) 的第[0076]-[0085]段。

#### [0192] 基材

[0193] 可自由基固化的液体和一种或多种可辐射固化的(喷墨)油墨的组件基本上为在基材表面上的非常薄的塑料层,在过去发现其难以“分解”成小块。这仅允许“下循环”,例如使在纸上的印刷品再循环为较低级别纸,例如用于折叠箱的板、波纹纸容器或纤维素绝缘材料。如果纸要“上循环”,例如再循环至同等或更好级别的纸,则需要另外的纸浆清洁和浮选。本发明的可自由基固化的液体和喷墨油墨的组件可容易分解为较小的块,使得通过浮选使纸再循环成为可能。

[0194] 为了允许通过浮选有效再循环,基材的密度优选大于1.10 g/cm<sup>3</sup>,更优选大于1.20 g/cm<sup>3</sup>。

[0195] 密度大于 $1.10 \text{ g/cm}^3$ 的优选的基材包括聚碳酸酯、聚氯乙烯(PVC)、聚酯如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)和聚丙交酯(PLA)和聚酰亚胺。

[0196] 基材还可为纸基材,例如普通纸或涂布树脂的纸,例如涂布聚乙烯或聚丙烯的纸。对纸的类型没有实际的限制,并且其包括新闻用纸、杂志纸、办公室纸、壁纸以及较高克重的纸,通常称为板,例如白色衬里刨花板、波纹板和包装板。

[0197] 基材可为透明、半透明或不透明的。优选的不透明基材包括所谓的合成纸,像Synaps<sup>TM</sup>级,得自Agfa-Gevaert,其为密度为 $1.10 \text{ g/cm}^3$ 或更大的不透明的聚对苯二甲酸乙二醇酯片材。

[0198] 可自由基固化的底漆和一种或多种可辐射固化的喷墨油墨的组件还可在密度大于 $1.10 \text{ g/cm}^3$ 的非聚合基材(像玻璃和金属基材)上使用。

[0199] 对基材的形状没有限制。其可为平面片材,例如纸片材或聚合膜,或者其可为三维物体,像例如塑料咖啡杯。如果要包括食品或药物作为三维物体的内含物,则优选使用扩散受阻光引发剂和经纯化的单体和低聚物。在一个优选的实施方案中,一种或多种可自由基固化的喷墨油墨包括聚合或可聚合光引发剂。

[0200] 三维物体还可为容器,像瓶或罐,用于包括例如油、香波、杀虫剂、灭虫剂、溶剂、油漆稀释剂或其它类型的液体。

#### [0201] 喷墨印刷装置

[0202] 可辐射固化的喷墨油墨可通过一个或多个印刷头喷射,该印刷头以受控的方式通过喷嘴在基材上喷射小液滴,基材相对于印刷头移动。

[0203] 用于喷墨印刷系统的一种优选的印刷头为压电头。压电喷墨印刷基于压电陶瓷换能器(在对其施加电压时)的移动。电压的施加改变印刷头中压电陶瓷换能器的形状,产生空隙,随后用油墨填充该空隙。当再次除去电压时,陶瓷膨胀为其初始形状,从印刷头喷射油墨滴。然而,本发明的喷墨印刷方法不局限于压电喷墨印刷。可使用其它喷墨印刷头,并包括各种类型,例如连续型。

[0204] 通常喷墨印刷头跨过移动的受墨体表面在横向前后扫掠。通常喷墨印刷头在返回途中不印刷。优选双向印刷,以得到高面积产量。另一种优选的印刷方法为经由“单程式印刷法”,其可使用页宽喷墨印刷头或覆盖受墨体表面整个宽度的多个交错的喷墨印刷头进行。在单程式印刷法中,通常喷墨印刷头保持静止,基材表面在喷墨印刷头下传送。

#### [0205] 固化装置

[0206] 本发明的可辐射固化的液体和喷墨油墨可通过将它们暴露于光化辐射,优选通过紫外辐射而固化。

[0207] 在喷墨印刷中,可将固化装置与喷墨印刷机的印刷头组合配置,与之一起行进,使得可固化的液体在已喷射后很快暴露于固化辐射。

[0208] 在这种配置中,可能难以提供与印刷头相连并与印刷头一起行进的足够小的辐射源,例如LED。因此,可采用静态固定辐射源,例如借助柔性辐射传导装置(例如光学纤维束或内反射柔性管)与辐射源连接的固化UV-光的源。

[0209] 或者,通过在辐射头上包括镜的镜配置,可由固定的源向辐射头提供光化辐射。

[0210] 辐射源还可为细长的辐射源,该辐射源横向延伸越过待固化的基材。其可与印刷头的横向路径相邻,因此由印刷头形成的后续的图像行逐步或连续地在辐射源下通过。

[0211] 只要部分所发出的光可被光引发剂或光引发剂系统吸收,任何紫外光源可用作辐射源,例如高压或低压汞灯、冷阴极管、黑光(black light)、紫外LED、紫外激光器和闪光灯。其中,优选的源为发出主要波长为300–400 nm的相对长波长的UV组分的辐射源。具体地讲,优选UV-A光源,因为随之减少的光散射导致更有效的内部固化。

[0212] UV辐射通常分类为如下的UV-A、UV-B和UV-C:

[0213] · UV-A:400 nm–320 nm

[0214] · UV-B:320 nm–290 nm

[0215] · UV-C:290 nm–100 nm。

[0216] 在一个优选的实施方案中,喷墨印刷装置含有一个或多个波长大于360 nm的UV LED,优选一个或多个波长大于380 nm的UV LED,最优选波长为约395 nm的UV LED。

[0217] 此外,还可依次或同时使用两个不同波长或亮度的光源来固化图像。例如第一UV源可选为富含UV-C,特别是260 nm–200 nm的UV-C。则第二UV源可富含UV-A,例如掺杂镓的灯,或UV-A和UV-B两者均高的不同的灯。已发现使用两个UV源具有优点,例如固化速度快和固化程度高。

[0218] 为了促进固化,通常喷墨印刷装置包括一个或多个氧贫化单元。氧贫化单元设置氮气覆层或其它相对惰性气体(例如CO<sub>2</sub>)覆层,具有可调节的位置和可调节的惰性气体浓度,以降低在固化环境中氧的浓度。残余的氧水平通常保持在低至200 ppm,但通常为200 ppm–1200 ppm。

## 实施例

[0219] 材料

[0220] 除非另外说明,否则用于以下实施例的所有材料可容易地得自标准来源,例如Sigma-Aldrich(比利时)和Acros(比利时)。

[0221] TR52为TIOXIDE TR 52<sup>TM</sup>,表面改性二氧化钛,得自HUNTSMAN CHEMICAL GROUP。

[0222] Heliogen<sup>TM</sup> Blue D 7110 F为C.I.颜料蓝15:4颜料,得自CIBA-GEIGY。

[0223] Hostaperm<sup>TM</sup> Blue P-BFS为青色颜料(C.I.颜料蓝15:4),可得自CLARIANT。

[0224] Macrolex<sup>TM</sup> Blue 3R为蓝色蒽醌染料,得自LANXESS。

[0225] DB162为用于聚合分散剂Disperbyk<sup>TM</sup> 162的缩写,可得自BYK CHEMIE GMBH,其中除去2-甲氧基-1-甲基乙基乙酸酯、二甲苯和乙酸正丁酯的溶剂混合物。

[0226] EFKA<sup>TM</sup> 7701为胺值为40 mg KOH/g的丙烯酸丁酯-乙烯基吡啶共聚物,可得自BASF。

[0227] Lithene<sup>TM</sup> PM 4为低粘度(0.8 Pa.s,25°C)、低分子量(Mn=1500)液体聚丁二烯,可得自SYNTHOMER。

[0228] Lithene<sup>TM</sup> AL为低粘度(3 Pa.s,25°C)、低分子量(Mn=1000)液体聚丁二烯,可得自SYNTHOMER。

[0229] Lithene PM4-7.5MA为中等粘度(20–60 Pa.s,25°C)、低分子量(Mn=1,600)液体聚丁二烯,可得自SYNTHOMER。其基于加合7.5份马来酸酐的Lithene PM4。

[0230] Lithene<sup>TM</sup> N4 B 10MA为加合10份马来酸酐的中等粘度(60–90 Pa.s,25°C)、低分子量(Mn=8200)液体聚丁二烯,可得自SYNTHOMER。

[0231] Lithene N4-5000-15MA为中等粘度(120–220 Pa.s,25°C)、窄分子量(Mn=5750)液

体聚丁二烯,可得自SYNTHOMER。其基于Lithene N4-5000并且加合15份马来酸酐。

[0232] RBS<sup>TM</sup>25溶液为碱性液体洗涤剂,可得自Sigma-Aldrich。

[0233] CS-1为如下制备的腐蚀性溶液。将12 g RBS<sup>TM</sup>25溶液与600 g 2% NaOH水溶液混合。加入水,直至溶液达到1,200 g的重量。

[0234] DISP-1为如下制备的青色颜料分散剂:

[0235] 使用DISPERLUX<sup>TM</sup>分配器,将900 g EFKA<sup>TM</sup>7701、900 g Heliogen<sup>TM</sup>BlueD 7110 F和60 g Stabi-1在4,340 g PEA中混合。继续搅拌30分钟。将容器与得自Willy A. Bachofen (瑞士)公司的DYNO<sup>TM</sup>-MILL ECM POLY磨机连接,该磨机用0.4 mm钇稳定的氧化锆珠(“高耐磨氧化锆研磨介质”,得自TOSOH Co.)填充42%。混合物以1.5 l/分钟的流速和约13 m/s的磨机旋转速度在磨机之上循环20分钟的停留时间。在完整的研磨程序期间,将磨机的内含物冷却,以保持温度低于40°C。研磨后,将分散体排放至15升容器中。根据表2所得到的浓缩的颜料分散体DISP-1呈现109 nm的平均粒径和241 mPa.s的粘度。

[0236] 表2

[0237]

组分	重量%
Heliogen <sup>TM</sup> Blue D 7110 F	15.0
EFKA <sup>TM</sup> 7701	15.0
Stabi-1	1.0
PEA	69.0

[0238] DISP-2为具有根据表3的组成的浓缩白色颜料分散体。

[0239] 表3

[0240]

组分的重量%:	DISP-2
TR52	50.0
DB162	10.0
Stabi-1	1.0
VEEA	39.0

[0241] 在配备DISPERLUX<sup>TM</sup>分配器(得自DISPERLUX S.A.R.L., Luxembourg)的60升容器中,通过将3.1 kg VEEA、28.5 kg白色颜料TR52、0.380 kg抑制剂Stabi-1和19.0 kg聚合分散剂DB162在VEEA中的30%溶液混合30分钟,制备浓缩的颜料分散体DISP-2。该混合物随后在得自Willy A. Bachofen (瑞士)公司的DYNO<sup>TM</sup>-MILL KD 6中研磨,该磨机使用0.65mm钇稳定的氧化锆-珠粒。珠磨机用研磨珠填充52%,并且通过使用14.7 m/s的尖端速度,采用再循环模式操作1小时。在操作期间研磨室用水冷却。所得到的浓缩的颜料分散体DISP-2呈现213nm的平均粒径和321 mPa.s的粘度。

[0242] DISP-3为具有根据表4的组成的浓缩的青色颜料分散体。

[0243] 表4

[0244]

组分的重量%	DISP-3
Hostaperm <sup>TM</sup> Blue P-BFS	15.0

DB162	15.0
Stabi-1	1.0
DPGDA	69.0

[0245] 使用DISPERLUX™分配器(得自DISPERLUX S.A.R.L.,Luxembourg),在6 L容器中,通过将500 g聚合分散剂DB162和33 g聚合抑制剂Stabi-1在3870 g DPGDA中混合,制备浓缩的青色颜料DISP-3。将1000 g青色颜料PB15:4加入到溶液中,搅拌30分钟。容器随后与内体积为1.5 L的Bachofen DYNOMILL ECM Pilot磨机连接,该磨机用0.4 mm钇稳定的氧化锆珠(“高耐磨氧化锆研磨介质”,得自TOSOH Co.)填充42%。以约2 L/分钟的流速和约13 m/s的磨机旋转速度将混合物在磨机之上循环2小时18分钟。将1667 g DB162在DPGDA中的30重量%溶液加入到颜料分散体中,在磨机之上循环另外20分钟。在完整的研磨程序期间,将磨机中的内含物冷却至42°C的温度。研磨后,将浓缩的颜料分散体排放至另一个6 L容器中。所得到的浓缩的颜料分散体DISP-呈现103 nm的平均粒径和238 mPa.s的粘度。

[0246] ITX为2-和4-异丙基噻吨酮的异构混合物,作为Darocur™ ITX可得自BASF。

[0247] IC907为2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代-丙-1-酮,一种光引发剂,作为Irgacure™ 907可得自BASF。

[0248] IC819为双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦,一种光引发剂,作为Irgacure™ 819可得自BASF。

[0249] TPO为2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦,一种光引发剂,作为Darocur™ TPO可得自BASF。

[0250] IC127为2-羟基-1-{4-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苯基]-苯基}-2-甲基-丙-1-酮,作为Irgacure™ 127可得自BASF。

[0251] Omnipol™ TX为羧基甲氧基-噻吨酮和聚丁二醇250的二酯,平均MW为790,可得自IGM Resins,Waalwijk,NL。

[0252] Thioxantosol为纯化的Omnipol™ TX在VEEA中的22.5重量%溶液.Omnipol™ TX经过纯化,并且溶解于VEEA中,以确保在终产物中低水平的噻吨酮和催化剂。纯化涉及使用Omnipol™ TX的液体萃取,首先溶解于乙酸乙酯中,随后与碳酸钾的水溶液接触。通过在55°C下,在两相之间萃取约1小时,并且以相分离(分离30分钟)结束,进行纯化步骤。分离后,除去水相。将该程序实施两次。最后,从溶液蒸馏乙酸乙酯,剩余的纯化的Omnipol™ TX以22.5重量%的浓度溶解于VEEA中。

[0253] SPEEDCURE™ 7040为聚合4-二甲基苯甲酸衍生物,由Lambson供应。

[0254] STAB UV10为4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶子基氧基癸二酸酯,作为Irgastab™ UV 10可得自BASF。

[0255] Stabi-1为形成具有根据表5的组成的聚合抑制剂的混合物:

[0256] 表5

[0257]

组分	重量%
DPGDA	82.4
对甲氧基苯酚	4.0
2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚	10.0

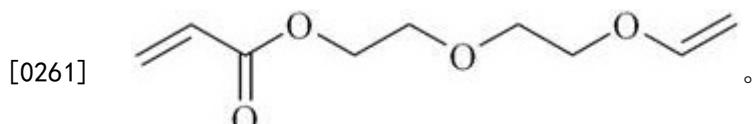
Cupferron™ AL

3.6

[0258] Cupferron™ AL为N-亚硝基苯基羟胺铝,得自WAKO CHEMICALS LTD。

[0259] DPHA为二季戊四醇六丙烯酸酯,作为Miramer™ M600可得自Rahn AG。

[0260] VEEA为2-(乙烯基乙氧基)乙基丙烯酸酯二官能单体,可得自NIPPON SHOKUBAI,日本:



[0262] DPGDA为一缩二丙二醇二丙烯酸酯,作为Laromer™ DPGDA可得自BASF。

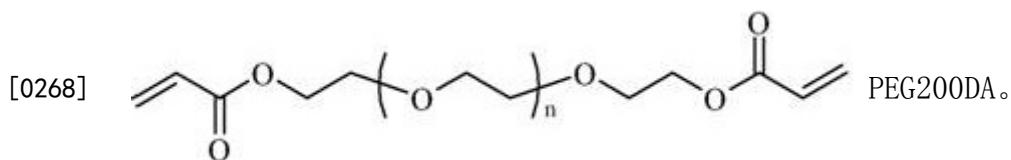
[0263] PEA为2-苯氧基乙基丙烯酸酯,作为Sartomer™ SR339C可得自SARTOMER。

[0264] M170为2-(2-乙氧基)乙基丙烯酸酯(CASRN 7328-17-8),作为Miramer™ 170可得自Rahn AG。

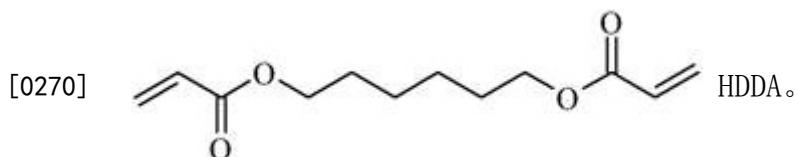
[0265] 4-羟基丁基丙烯酸酯由Nippon Kasei供应。

[0266] PEG400DA为聚乙二醇(MW400)二丙烯酸酯,作为Sartomer™ SR344可得自SARTOMER。

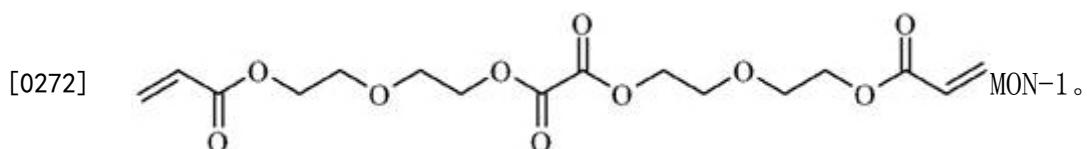
[0267] PEG200DA为聚乙二醇(MW200)二丙烯酸酯,作为Sartomer™ SR259可得自SARTOMER,n=4:



[0269] HDDA为1,6-己二醇二丙烯酸酯,作为Sartomer™ SR238可得自SARTOMER:



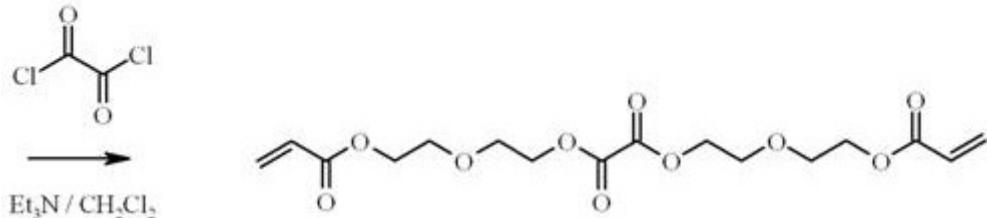
[0271] MON-1为与PEG200DA类似的草酸酯单体:



[0273] 如下完成合成MON-1,即,草酸双-[2-(2-丙烯酰氧基-乙氧基)-乙基]酯:

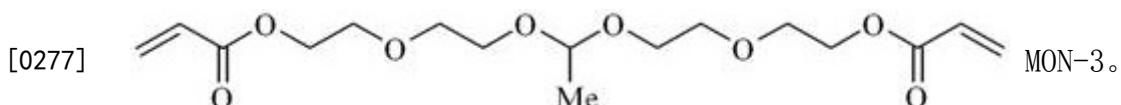


[0274]



[0275] 步骤1:合成2-(2-羟基-乙氧基)-乙基丙烯酸酯:

[0276] 将55.9 g (0.3 mol) 2-(2-乙基丙烯酸酯)溶解于100 ml丙酮中。加入27 g (1.5 mol) 水和0.6 g (6 mmol) 甲磺酸。让反应在室温下继续4小时。反应混合物用500 ml二氯甲烷稀释,用250 ml水萃取。有机级分经 $\text{MgSO}_4$ 干燥,减压蒸发。使用TLC-色谱法分析2-(2-羟基-乙氧基)-乙基丙烯酸酯(Partisil KC18F,由Whatman供应,洗脱液:甲醇/0.5 N NaCl 80/20,  $R_f$ :0.83, 仅痕量的(2-乙基丙烯酸酯),  $R_f$ :0.66, 和式MON-3的化合物,  $R_f$ :0.9)。

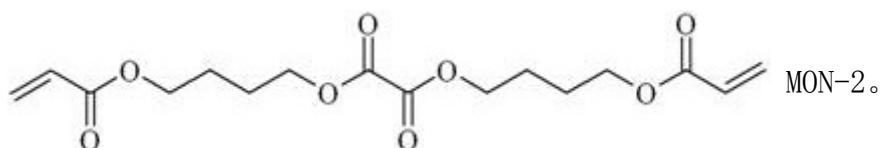


[0278] 2-(2-羟基-乙氧基)-乙基丙烯酸酯不经进一步纯化而使用。

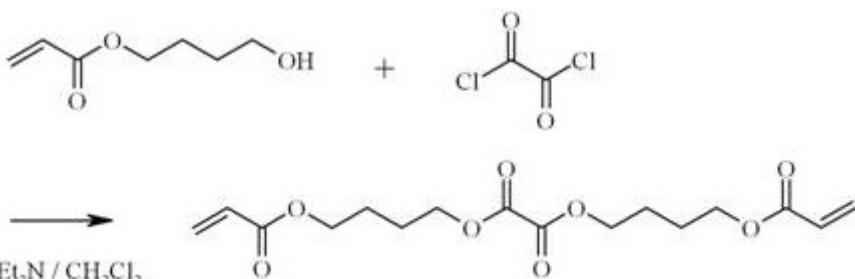
[0279] 步骤2:合成草酸双-[2-(2-丙烯酰氧基-乙氧基)-乙基]酯:

[0280] 将30.4 g (0.19 mol) 2-(2-羟基-乙氧基)-乙基丙烯酸酯、19.8 g (0.196 mol) 三乙胺和1.3 g (5.7 mmol) BHT溶解于140 ml二氯甲烷中。将溶液冷却至-10℃。逐滴加入12.1 g (0.095 mol) 草酰氯在70 ml二氯甲烷中的溶液,同时保持温度在-10℃。让反应在0℃下继续1小时,接着在室温下反应16小时。将反应混合物加入到200 g冰中,混合物用200 ml二氯甲烷萃取。有机级分用200 ml 1N盐酸溶液、200 ml饱和 $\text{NaHCO}_3$ 溶液和200 ml盐水萃取。有机级分经 $\text{MgSO}_4$ 干燥,减压蒸发。使用制备型柱层析法纯化粗产物,使用填充有Kromasil Si 60Å 10 μm的Prochrom LC80柱,二氯甲烷/乙酸乙酯90/10作为洗脱液。分离19.1 g草酸双-[2-(2-丙烯酰氧基-乙氧基)-乙基]酯(收率:54 %)。使用TLC-色谱法(TLC硅胶60 F<sub>254</sub>,由Merck供应,洗脱液:二氯甲烷/乙酸乙酯,83/17,  $R_f$ :0.42)和LC-MS分析化合物,根据以下描述的方法(保留时间:6.6分钟,纯度96.2面积%)。

[0281] MON-2为与HDDA类似的草酸酯单体:



[0282] 如下完成合成MON-2,即,草酸双-(4-丙烯酰氧基-丁基)酯:



[0284] 将51.3 g (0.3 mol) 4-羟基-丁基丙烯酸酯、31.4 g (0.31 mol) 三乙胺和2 g (9 mmol) BHT溶解于200 ml二氯甲烷中。将反应混合物冷却至-10℃。逐滴加入19.0 g (0.15 mol) 草酰氯在100 ml二氯甲烷中的溶液，同时保持温度在-10℃。让反应在0℃下继续1小时，接着在室温下反应16小时。将反应混合物倒入500 g冰中，将混合物搅拌1小时。混合物用200 ml二氯甲烷萃取两次。汇集的有机级分用300 ml 1 N盐酸溶液、300 ml饱和NaHCO<sub>3</sub>溶液和200 ml盐水(两次)萃取。有机级分经MgSO<sub>4</sub>干燥，减压蒸发。使用制备型柱层析法纯化粗产物，使用填充有Kromasil Si 60Å 10 μm的Prochrom LC80柱，二氯甲烷/乙酸乙酯90/10作为洗脱液。分离22 g草酸双-(4-丙烯酰氧基-丁基)酯(收率：43%)。使用TLC色谱法(TLC硅胶60 F<sub>254</sub>，由Merck供应，洗脱液：二氯甲烷/乙酸乙酯96/4，R<sub>f</sub>:0.3)、GC(保留时间：12.2分钟，纯度：99.6面积%)和GC-MS分析化合物，均根据以下描述的方法。

[0285] IM30K Glass bubbles为平均粒径为15 μm并且平均密度为0.63 g/cm<sup>3</sup>的玻璃泡，作为IM 30 K PERFORMANCE ADDITIVES可得自3M。

[0286] BYK<sup>TM</sup> 333为聚醚改性聚二甲基硅氧烷，得自BYK Chemie GmbH。

[0287] EFKA<sup>TM</sup> 7390为氟碳改性聚合物，可得自CIBA-GEIGY。

[0288] PET175为175 μm厚未涂底胶的聚对苯二甲酸乙二醇酯片材，作为Astera<sup>TM</sup>类型U175.332可得自AGFA-GEVAERT NV。

[0289] Paper-1为孔隙率为0.36 Bekk的80 g/m<sup>2</sup>纸基材，作为Fasson<sup>TM</sup> HGW Premium Paper 1S-80可得自AVERY DENNISON。

#### [0290] 定制的喷墨印刷机

[0291] 使用定制的喷墨印刷机，采用Agfa<sup>TM</sup>UPH印刷头，该印刷头具有26 μm喷嘴，并且以17 V的驱动电压和在45℃的喷射温度下喷射8皮升液滴。使用4 W Phoseon 395 nm LED灯实施固化。以24 m/分钟的速度，将基材在印刷头和LED灯下输送。

#### [0292] 测量方法

##### [0293] 1. 粘度

[0294] 使用Brookfield DV-II+粘度计，使用CPE 40轴，在45℃和12转/分钟(RPM)下，测量底漆的粘度。这相当于1,000 s<sup>-1</sup>的剪切速率。

##### [0295] 2. 平均粒径

[0296] 通过光子相关光谱学对油墨的稀释的样品测定在喷墨油墨中颜料颗粒的粒径，在633 nm波长下使用4mW HeNe激光器。所用的粒径分析仪为Malvern<sup>TM</sup> nano-S，可得自Goffin-Meyvis。

[0297] 如下制备样品：将一滴喷墨油墨加入到含有1.5 mL乙酸乙酯的比色管中，混合直至得到均质样品。测得的粒径为由6次20秒运行组成的3个连续测量的平均值。

##### [0298] 3. 在固化后的比重

[0299] 如果满足以下两个标准中的至少一个,则可自由基固化的液体在25°C下测量的固化后比重小于1.00 g/cm<sup>3</sup>:

[0300] 1) 在25°C下,将可自由基固化的液体的固化层浸没在水中。如果固化层在水的表面上漂浮,则可自由基固化的液体在25°C下测量的比重小于1.00 g/cm<sup>3</sup>;和

[0301] 2) 使用得自MICROMETRICS的AccuPyc II 1340气体置换密度分析仪,对可自由基固化的液体的固化层测定固化后的比重。

[0302] 在用棉签刮划不引起可见的破坏时,认为样品固化。

[0303] 为了仅得到可自由基固化的液体的固化层而不得到基材,如在实施例2中举例说明的,可实施在附着于Barlo<sup>TM</sup>XT pMMA的绿色脱离箔上涂布,接着剥离固化层。

[0304] 4. 再循环性

[0305] 使用绕线棒刮涂器和10 μm绕线棒,用可自由基固化的液体涂布十二个A4-尺寸175 μm未涂底胶的PET片材(作为Astera<sup>TM</sup>类型U175.332可得自AGFA-GEVAERT NV)。使用配备Fusion VPS/1600灯(H形灯泡)的Fusion DRSE-120传送装置使所有涂布的样品固化。使用20 m/分钟的带速度并且在灯的完全功率下使涂底漆的PET片材固化。每一个涂底漆的PET片材在灯下通过三次。

[0306] 每一个涂底漆的片材随后用得自Agorix<sup>TM</sup>LM喷墨油墨套装的可UV固化的青色喷墨油墨印刷,并且使用以上公开的定制的喷墨印刷机固化,以递送印刷的PET片材。

[0307] 印刷的PET片材使用剪刀切成主要表面积为约1cm<sup>2</sup>的印刷的PET碎片。采用相同的方式,将未底涂的PET片材切成主要表面积为约1cm<sup>2</sup>的未涂底胶的PET碎片。

[0308] 将100 g印刷的碎片与200 g未涂底胶的PET碎片物理混合,随后在85°C下,加入到配备搅拌器并且含有1,200 g腐蚀性溶液CS-1的容器中。通过盖子将容器封闭,使得85°C温度的水和腐蚀性溶液的蒸发最小化。8分钟后停止搅拌。评价可自由基固化的液体和喷墨油墨的层是漂浮还是下沉至容器的底部。

[0309] 如果在可自由基固化的液体的固化层上没有印刷喷墨油墨,则优选可自由基固化的液体包括着色剂,例如Macrolex<sup>TM</sup> Blue3R,以允许与无色PET碎片良好区分。

[0310] 5. GC分析

[0311] 在Agilent<sup>TM</sup>6890上进行GC分析,使用DB1柱(30×0.25 0.25),氦作为流速为2 ml/分钟的载气,分流比为50:1。使用温度曲线,在40°C下开始2分钟,以15°C/分钟使温度提高至200°C的温度。注射1 μl每一种化合物在二氯甲烷中的1 w/w%溶液。

[0312] 6. GC-MS分析

[0313] 在Trace<sup>TM</sup>Ultra-DSQ上进行GC-MS分析,使用DB-x1b柱(30×0.25 0.25),氦作为流速为1.2 ml/分钟的载气,分流比为50:1。使用温度曲线,在80°C下开始,以15°C/分钟使温度提高至325°C的温度。EI和PCI<sup>(e)</sup>用于记录质谱。注射1 μl每一种化合物在二氯甲烷中的1 w/w%溶液。

[0314] 7. LC-MS分析

[0315] 在Bruker<sup>TM</sup>HG Ultra上进行LC-MS分析,使用Altimax<sup>TM</sup>HP C18 AQ柱(150×3,5μm),以0.35ml/分钟的流速和在40°C下操作。使用梯度洗脱,水作为洗脱液A,乙腈作为洗脱液B。所用的梯度示于表6。

[0316] 表6

[0317]

时间	% B
0	45
6	45
11	100
30	100
31	45
38	45

[0318] ESI电离与combibron检测器组合使用。注射5 μl 2 mg每一种化合物在20 ml乙腈中的溶液。

[0319] 实施例1

[0320] 该实施例说明通过浮沉分离方法,包括本发明的可自由基固化的液体和可辐射固化的喷墨油墨的PET基材的再循环性,其中所述可自由基交联的聚合物为马来酐化的聚丁二烯。

[0321] 制备可自由基固化的液体

[0322] 根据表7和表8制备对比性可自由基固化液体COMP-1至COMP-3和本发明的可自由基固化液体INV-1至INV-6。重量百分数(重量%)基于可自由基固化的液体的总重量。

[0323] 表7

[0324]

组分的重量%:	COMP-1	COMP-2	COMP-3
Lithene <sup>TM</sup> PM 4	70	---	---
Lithene <sup>TM</sup> AL	---	70	---
Lithene <sup>TM</sup> N4 B 10MA	---	---	10
Lithene <sup>TM</sup> N4 5000 15MA	---	---	---
IC819	3	3	3
Macrolex <sup>TM</sup> Blue 3R	---	---	1
VEEA	10	10	10
DPGDA	17	17	76

[0325] 表8

[0326]

组分的重量%:	INV-1	INV-2	INV-3	INV-4	INV-5	INV-6
Lithene <sup>TM</sup> PM 4	---	---	---	---	---	---
Lithene <sup>TM</sup> AL	---	---	---	---	---	---
Lithene <sup>TM</sup> N4 B 10MA	50	60	70	---	---	---
Lithene <sup>TM</sup> N4 5000 15MA	---	---	---	70	80	90
IC819	3	3	3	3	3	3
Macrolex	1	1	1	1	1	1
VEEA	10	10	10	10	10	2,5
DPGDA	36	26	16	16	6	3,5

[0327] 结果和评价

[0328] 使用绕线棒刮涂器和10  $\mu\text{m}$  绕线棒, 在PET175基材上涂布可自由基固化的液体COMP-1至COMP-3和INV-1至INV-6。使用配备Fusion VPS/I600灯(D形灯泡)的Fusion DRSE-120传送装置使所有涂布的样品固化。使用20 m/分钟的带速度并且在灯的完全功率下使样品固化。每一个样品在灯下通过两次。

[0329] 评价在固化后的比重和再循环性。没有油墨的再循环性指仅评价可自由基固化的液体的固化层, 而具有油墨的再循环性指评价可自由基固化的液体和得自Agorix<sup>TM</sup>LM喷墨油墨套装的可UV固化青色喷墨油墨的固化层组件。结果示于表9。

[0330] 表9

固化层	存在可水解基团	在固化后的比重小于 1.00 g/cm <sup>3</sup>	再循环性	
			没有油墨	具有油墨
[0331]	COMP-1	否	是	不可以
	COMP-2	否	是	不可以
	COMP-3	是	否	不可以
	INV-1	是	是	可以
	INV-2	是	是	可以
	INV-3	是	是	可以
	INV-4	是	是	可以
	INV-5	是	是	可以
	INV-6	是	是	可以

[0332] 由表9, 以下应为明显的。首先, 如果不存在可水解基团, 则再循环性测试失败, 因为可自由基固化的液体的固化层不分离。第二, 如果在固化层中存在不足够量的可自由基交联的聚合物, 则再循环性测试失败, 因为由于在固化后的比重不小于1.00 g/cm<sup>3</sup>, 不存在浮选。对包括在COMP-3的固化层上印刷的得自Agorix<sup>TM</sup>LM喷墨油墨套装的青色喷墨油墨不实施再循环性测试, 因为如果使用单独的COMP-3的固化层不能实现浮选, 则通过与喷墨油墨组合不能改进浮选。

[0333] 使用AccuPyc II 1340气体置换密度分析仪, 通过氦测比重术测定得自Agorix<sup>TM</sup>LM喷墨油墨套装的青色喷墨油墨在固化后的比重为1.27 g/cm<sup>3</sup>。因此, 在COMP-3的固化层上的青色喷墨油墨甚至加速自由基固化的液体和青色喷墨油墨的固化层组件的分离碎片的下沉。将这些分离的碎片与密度为约1.35的PET碎片混合, 从而使得再循环性不可能。

[0334] 需要对固化层而不是对液体本身测定比重, 因为已知自由基单体像(甲基)丙烯酸酯在固化后具有显著的收缩, 通常为10-15%, 因此提高比重。例如, 液体形式的得自Agorix<sup>TM</sup>LM喷墨油墨套装的青色喷墨油墨的比重仅为1.10 g/cm<sup>3</sup>, 与之相比, 固化形式的比重为1.27 g/cm<sup>3</sup>, 如以上测定。

[0335] 实施例2

[0336] 该实施例说明通过使用本发明的可自由基固化的液体的浮选, 在可自由基固化的液体中包括玻璃泡作为中空颗粒, 该液体包括光引发剂和可自由基聚合的单体或低聚物, 但是缺乏可自由基交联的聚合物。

[0337] 制备可自由基固化的液体LIQ-A

[0338] 通过将根据表10的组分在搅拌下混合90分钟,制备可自由基固化的液体LIQ-A。重量百分数(重量%)基于可自由基固化的液体的总重量。

[0339] 表10

[0340]

组分	重量%
VEEA	62.58
IM30K玻璃泡	30.00
IC819	3.00
Thioxantosol	2.35
SPEEDCURE™ 7040	2.00
BYK™ 333	0.07

[0341] 评价和结果

[0342] 使用绕线棒刮涂器和10 μm绕线棒,在附着于可得自BARLO PLASTICS GmbH的Barlo™XT pMMA基材的绿色脱离箔上涂布可自由基固化的液体LIQ-A。涂布的液体在带上两次通过而固化,使用两个8W Phoseon 395 nm LED灯,以30 m/分钟的带速度。

[0343] 通过使用可得自Agfa Graphics NV的Agorix™LM喷墨油墨套装的品红喷墨油墨的定制的喷墨印刷机,可自由基固化的液体LIQ-A的固化样品随后在完全覆盖度下印刷。

[0344] 从脱离箔剥离可自由基固化的液体LIQ-A和Agorix™LM的品红喷墨油墨的层组件,并且使用剪刀切成主要表面积为约1cm<sup>2</sup>的碎片。将层组件碎片浸没在80°C的腐蚀性溶液CS-1中,并且立即漂浮至腐蚀性溶液CS-1的表面。

[0345] 采用如上精确相同的方式,涂布和固化可自由基固化的液体LIQ-A,不同之处在于,使用PET175基材代替附着于Barlo™XT pMMA基材的绿色脱离箔。在再循环性测试中,可自由基固化的液体LIQ-A和Agorix™LM喷墨油墨套装的品红喷墨油墨的层组件不能与印刷的PET碎片分离。这显示具有可水解基团的单体或低聚物应存在于可自由基固化的液体LIQ-A中。

[0346] 实施例3

[0347] 该实施例说明具有可水解基团的单体可用于可自由基固化的液体,用于实现与可自由基固化液体的固化层的PET基材分离,所述液体缺乏具有可水解基团的可自由基交联的聚合物。

[0348] 制备可自由基固化的液体

[0349] 此处,青色颜料分散体用于在可自由基固化的液体中包括着色剂。

[0350] 通过将根据表11的组分混合,制备对比性可自由基固化液体COMP-4和COMP-5和本发明的可自由基固化液体INV-7和INV-8。重量百分数(重量%)基于可自由基固化的液体的总重量。

[0351] 表11

[0352]

重量%	COMP-4	COMP-5	INV-7	INV-8
DISP-1	16	16	16	16

ITX	5	5	5	5
IC907	5	5	5	5
IC819	3	3	3	3
TP0	2	2	2	2
Stabi-1	1	1	1	1
PEG200DA	43	43	---	---
HDDA	25	---	---	---
MON-1	---	---	---	43
MON-2	---	---	25	---
M170	---	25	---	25

[0353] 评价和结果

[0354] 使用绕线棒刮涂器和10 μm绕线棒,在PET175基材上涂布可自由基固化的液体COMP-4、COMP-5、INV-7和INV-8。使用配备Fusion VPS/I600灯(D形灯泡)的Fusion DRSE-120传送装置使所有涂布的样品固化。使用20 m/分钟的带速度并且在灯的完全功率下使样品固化。每一个样品在灯下通过两次。

[0355] 将每一个固化的样品浸没在水、有机溶剂和2% NaOH水溶液中,评价分离。结果示于表12。

[0356] 表12

[0357] 浸没在以下物质中	固化层的分离			
	COMP-4	COMP-5	INV-7	INV-8
水	24 小时后不分离	24 小时后不分离	24 小时后不分离	24 小时后不分离
异丙醇	24 小时后不分离	24 小时后不分离	24 小时后不分离	24 小时后不分离
乙醇	立即分离	24 小时后不分离	24 小时后不分离	24 小时后稍微分离
2% NaOH 溶液	4 小时后稍微分离	24 小时后稍微分离	10 分钟后完全分离	80 分钟后完全分离

[0358] 由表12,应清楚的是,仅含有具有可水解基团的单体的本发明的可自由基固化液体允许控制粘着性,其方式使得在碱性含水溶液中容易发生分离,但是在水或有机溶剂中不容易发生分离。

[0359] 在水中固化层不发生分离的事实(即,水坚牢度)是重要的,由于有时印刷瓶的内含物需要保持在冰水中冷却,而印刷品不分离。当印刷瓶的内含物包括有机溶剂时,耐溶剂性是重要的,例如在溶剂油漆中,其中溢出物会分离印刷的安全指示。

[0360] 由于在可自由基固化的液体中不存在中空颗粒或特定的可自由基交联的聚合物,在浸没后,任何分离的固化层下沉至容器的底部。为了实现以上自由基固化的液体的浮选,使得通过浮沉分离再循环变得可能,专业人员可简单地加入一定量的像实施例1中的可自由基交联的聚合物或一定量的实施例2中的玻璃泡。

[0361] 实施例4

[0362] 该实施例说明可自由基固化的液体的固化层的厚度对再循环性的影响。

[0363] 制备可自由基固化的液体LIQ-B和LIQ-C

[0364] 通过将根据表13的组分混合,搅拌90分钟,制备可自由基固化的液体LIQ-B和LIQ-C。重量百分数(重量%)基于可自由基固化的液体的总重量。

[0365] 表13

[0366]

组分的重量%:	LIQ-B	LIQ-C
Lithene <sup>TM</sup> N4 5000 15MA	70.0	90.0
IC819	3.0	3.0
Macrolex <sup>TM</sup> Blue 3R	0.5	0.5
VEEA	10.0	2.5
DPGDA	6.3	1.3
PEG400DA	10.0	2.5
STAB UV10	0.2	0.2

[0367] 制备白色喷墨油墨W-1

[0368] 通过将根据表14的组分混合,搅拌90分钟,制备可自由基固化的白色喷墨油墨W-1。重量百分数(重量%)基于可自由基固化的液体的总重量。

[0369] 表14

[0370]

组分的重量%	W-1
DISP-2	35.00
DPGDA	35.84
VEEA	12.50
Stabi-1	0.65
DPHA	10.00
IC127	3.00
IC819	3.00
BYK <sup>TM</sup> 333	0.01

[0371] 制备青色喷墨油墨C-1

[0372] 通过将根据表15的组分混合,搅拌90分钟,制备可自由基固化的白色喷墨油墨C-1。重量百分数(重量%)基于可自由基固化的液体的总重量。

[0373] 表15

[0374]

组分的重量%	C-1
DISP-3	22.43
DPGDA	33.13
VEEA	7.90
Stabi-1	0.78
Thioxantosol	23.43
SPEEDCURE <sup>TM</sup> 7040	5.00
IC819	3.00

DPHA	4.00
BYK <sup>TM</sup> 333	0.03
EFKA <sup>TM</sup> 7390	0.30

[0375] 评价和结果

[0376] 使用可自由基固化的液体LIQ-B和LIQ-C作为底漆并且任选还作为清漆以及可自由基固化的喷墨油墨W-1和C-1,制备若干固化层组件。

[0377] 使用绕线棒刮涂器和10  $\mu\text{m}$ 或20  $\mu\text{m}$ 绕线棒,在PET175基材上涂布可自由基固化的液体LIQ-B或LIQ-C。使用配备Fusion VPS/1600灯(H形灯泡)的Fusion DRSE-120传送装置使所有涂布的样品固化。使用20 m/分钟的带速度并且在灯的完全功率下使样品固化。每一个样品在灯下通过三次。

[0378] 随后,使用绕线棒刮涂器和10  $\mu\text{m}$ 绕线棒,在每一个固化的样品上涂布可自由基固化的白色喷墨油墨W-1。使用配备Fusion VPS/1600灯(H形灯泡)的Fusion DRSE-120传送装置使所有涂布的样品固化。使用20 m/分钟的带速度并且在灯的完全功率下使样品固化。

[0379] 随后,使用绕线棒刮涂器和10  $\mu\text{m}$ 绕线棒,在每一个固化的样品上涂布可自由基固化的青色喷墨油墨C-1。使用配备Fusion VPS/1600灯(H形灯泡)的Fusion DRSE-120传送装置使所有涂布的样品固化。使用20 m/分钟的带速度并且在灯的完全功率下使样品固化。

[0380] 使用绕线棒刮涂器和10  $\mu\text{m}$ 或20  $\mu\text{m}$ 绕线棒,在PET175基材上涂布可自由基固化的液体LIQ-B或LIQ-C的层(如果存在)。使用配备Fusion VPS/1600灯(H形灯泡)的Fusion DRSE-120传送装置使所有涂布的样品固化。使用20 m/分钟的带速度并且在灯的完全功率下使样品固化。每一个样品在灯下通过三次。

[0381] 这导致以下十个根据表16的固化层组件。指示的厚度D为涂布的湿厚度。

[0382] 表16

编号	在 PET175 基材上的固化层组件					
	底漆		白色油墨	青色油墨	清漆	
	类型	D ( $\mu\text{m}$ )			类型	D ( $\mu\text{m}$ )
[0383]	1	LIQ-B	10	10	10	---
	2	LIQ-C	10	10	10	---
	3	LIQ-B	20	10	10	---
	4	LIQ-C	20	10	10	---
	5	LIQ-C	10	10	10	LIQ-B 10
	6	LIQ-B	10	10	10	LIQ-B 10
	7	LIQ-B	10	10	10	LIQ-C 20
	8	LIQ-C	20	10	10	LIQ-B 10
	9	LIQ-C	20	10	10	LIQ-C 10
	10	LIQ-C	20	10	10	LIQ-C 20

[0384] 评价固化层组件的再循环性。在85 °C的腐蚀性溶液CS-1中,所有固化层组件容易与PET175基材分离。浮选结果取决于固化的可自由基固化液体LIQ-B和/或LIQ-C的量相对固化的白色和青色油墨的量以及在可自由基固化液体中可自由基交联的聚合物的量。再循

环性结果示于表17。

[0385] 表17

[0386]

固化层组件编号	再循环性
1	不可以
2	不可以
3	不可以
4	不可以
5	不可以
6	几乎可以
7	可以
8	可以
9	可以
10	可以

[0387] 在固化后,白色和青色喷墨油墨在固化后的比重分别为 $1.30 \text{ g/cm}^3$ 和 $1.26 \text{ g/cm}^3$ 。虽然固化的底漆层在固化后的比重小于 $1.00 \text{ g/cm}^3$ , $10 \mu\text{m}$ 厚度的固化的底漆层不足以补偿在固化层组件1至4号中 $20 \mu\text{m}$ 厚度的白色和青色油墨。甚至同等厚度的可自由基固化的液体和喷墨油墨固化层也是不够的,由固化层组件5号中可见。由于在可自由基固化的液体LIQ-C中可自由基交联的聚合物的量,得到对固化层组件6号-7号的改进。

[0388] 如果不期望像在5至10号中的“夹层”组件,则应提高底漆的厚度和/或浮力。通过用例如用于实施例2的玻璃泡部分或完全代替在LIQ-B或LIQ-C中的可自由基交联的聚合物,可容易改进浮力。如果在LIQ-B或LIQ-C中的可自由基交联的聚合物被玻璃泡完全代替,则应加入至少一种包括可水解基团的可自由基聚合的单体或低聚物,例如在实施例3中的草酸酯单体,否则固化层组件的分离将成问题,如实施例2所示。

[0389] 与喷墨油墨的表面积覆盖度相比,当然也可使用较大表面积覆盖度的可自由基固化的液体,以改进浮选。然而,这仅当在PET再循环过程中仔细切碎或不切碎成碎片时有用,因为其中可自由基固化的液体和喷墨油墨的表面积覆盖度相等的碎片将引起纯PET碎片的污染。因此,优选通过层的厚度而不是表面积覆盖度来控制浮力。

[0390] 到目前为止,应清楚的是,主要是油墨的量(即,油墨层的厚度和表面积覆盖度)、使用或不使用夹层组件以及底漆层的期望厚度决定确保再循环性所需的可自由基固化液体的组成。鉴于在实施例1-4中给出的细节,这样的可自由基固化的液体的设计将不会对本领域技术人员造成问题。通过存在于液体中的中空颗粒和/或可自由基交联的聚合物的量,可控制可自由基固化的液体在固化后的比重。除了可自由基固化的液体在固化后的比重以外,固化层组件的浮选可受到底漆层的厚度的影响。如果需要较薄的底漆层,则通过进一步提高存在于液体中的中空颗粒和/或可自由基交联的聚合物的量,专业人员可降低可自由基固化的液体在固化后的比重,或者还可引入在固化后在 $25^\circ\text{C}$ 下测量的比重小于 $1.00 \text{ g/cm}^3$ 的薄的清漆层。

[0391] 本领域技术人员可容易控制固化层组件的分离。只要至少可自由基交联的聚合物或一种或多种可自由基聚合的单体或低聚物中的至少一种包括一个或多个水解后形成酸

基团或其盐的可水解基团，则将发生分离。分离速度还取决于用于再循环的外部变量，例如基材的类型、腐蚀性溶液的pH和温度。如果需要较快的分离，则应简单地提高水解后形成酸基团或其盐的可水解基团的数量。如果需要固化层组件与特定的基材改进的干粘着性，则应简单地降低水解后形成酸基团或其盐的可水解基团的数量。通过在一种或多种可自由基聚合的单体或低聚物中或在可自由基交联的聚合物中加入可水解基团，水解的基团保留为固化层组件的一部分。包括具有水解后形成酸基团或其盐的可水解基团的非可聚合的低分子量化合物可能是由于它们在再循环过程中沥滤导致固化层组件不分离或差的分离。

[0392] 实施例5

[0393] 该实施例说明纸基材的再循环性。

[0394] 制备可自由基固化的液体LIQ-C

[0395] 采用与实施例4精确相同的方式，制备相同的可自由基固化的液体LIQ-C。

[0396] 评价和结果

[0397] 使用绕线棒刮涂器和10 μm绕线棒，在13张纸基材Paper-1的A4-尺寸片材上涂布可自由基固化的液体LIQ-C作为底漆。使用配备Fusion VPS/1600灯(H形灯泡)的Fusion DRSE-120传送装置使所有涂布的样品固化。使用20 m/分钟的带速度并且在灯的完全功率下使样品固化。每一个样品在灯下通过三次。

[0398] 使用定制的喷墨印刷机和实施例4的可自由基固化的青色喷墨油墨C-1，以50%的表面覆盖度，在底漆上喷射和固化图像。

[0399] 印刷的纸片材使用剪刀切成主要表面积为约1cm<sup>2</sup>的印刷纸碎片。采用相同的方式，将未涂底漆的和未印刷的片材切成主要表面积为约1cm<sup>2</sup>的纸碎片。

[0400] 将25 g印刷的碎片与50 g未涂底漆的和未印刷的纸碎片物理混合，随后加入到配备搅拌器并且含有400 g 85°C的腐蚀性溶液CS-1的容器中。通过盖子将容器封闭，使得85°C温度的水和腐蚀性溶液的蒸发最小化。8分钟后停止搅拌。

[0401] 2分钟后，看到底漆-油墨层与纸基材分离。纸基材快速转变为高粘的纸浆。搅拌8分钟后，在粘稠的纸浆的上部区域观察到富集卷曲的底漆-油墨层。纸浆具有澄清的白色，指示纸浆不存在蓝色染料污染，即，优良的纸浆品质。

[0402] 试图清楚地分离纸浆和卷曲的底漆-油墨层，混合物用水稀释4次。然而，仅观察到纸浆进一步溶胀。如在实际的纸再循环设备中采用的，认为泵入纸浆底部区域的空气气泡会将卷曲的底漆-油墨层拖至上表面，就像在常规的纸再循环中具有彩色颗粒和碎片那样。作为简单的测试，在室温下，将回收的底漆油墨层浸没在具有腐蚀性溶液CS-1的容器中。底漆油墨层变得容易漂浮至腐蚀性溶液的表面。