(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101835854 B
(45)授权公告日 2014.12.17

(21)申请号 200880112380.0
(22)申请日 2008.10.17
(30)优先权数据
07119374.2 2007.10.26 EP
60/982,808 2007.10.26 US
60/986,099 2007.11.07 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2010.04.20
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2008/064018 2008.10.17
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2009/053311 EN 2009.04.30
(73)专利权人 爱克发印艺公司
地址 比利时莫策尔
(72)发明人 G·范迪克 E·范蒂洛 P·布拉克
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 段晓玲 韦欣华
(51)Int.Cl.
B41M 5/00(2006.01)
C09D 11/36(2014.01)
(56)对比文件
CN 1765636 A,2006.05.03, 说明书第5-8页.
CN 1765636 A,2006.05.03, 说明书第5-8页.
EP 1199181 A2,2002.04.24, 权利要求1,6.
CN 1484584 A,2004.03.24, 权利要求1.
CN 1454159 A,2003.11.05, 权利要求15.
审查员 张晓冬

权利要求书1页 说明书20页 附图3页

(54)发明名称

辐射可固化喷墨打印方法

(57)摘要

生产打印的柔性箔和塑料袋的辐射可固化喷墨打印方法,它包括以下步骤:a)提供在40℃和110℃之间具有Tan δ的最大值的幅片状聚合物基材;b)提供具有至少一个页宽打印头或至少一组的交错排列式打印头的单程喷墨打印机,用于输送幅片状记录介质的设备和固化设备;c)将具有表面张力S_{Liq}的非水性辐射可固化喷墨液体喷射到具有表面能S_{sub}的幅片状聚合物基材上,其中S_{Liq}比S_{Sub}小至少4mN/m;和d)在等于或高于Tan δ的最高值的温度和低于聚合物记录介质的熔点的表面温度下固化在基材上的辐射可固化液体;其中Tan δ的最高值是通过以1秒的周期和100μm的幅度使用强迫振动,在3℃/分钟的温度升高速度下由动态力学分析测定的。还公开了单程喷墨打印机。

CN 101835854 B

1. 生产打印的柔性箔和塑料袋的辐射可固化喷墨打印方法，它包括以下步骤：

a) 提供在 40℃和 110℃之间具有 Tan δ 的最大值的幅片状聚合物基材；

b) 提供具有至少一个页宽打印头或至少一组的交错排列式打印头、用于输送幅片状聚合物基材的设备和固化设备的单程喷墨式打印机；

c) 将具有表面张力 S_{Liq} 的非水性辐射可固化喷墨液体喷射到具有表面能 S_{sub} 的幅片状聚合物基材上，其中 S_{Liq} 比 S_{Sub} 小至少 4mN/m；和

d) 在等于或高于 Tan δ 的最大值的温度和低于聚合物基材的熔点的聚合物基材表面温度下固化在基材上的辐射可固化液体；

其中 Tan δ 的最大值是通过以 1 秒的周期和 100μm 的幅度使用强迫振动，在 3℃ / 分钟的温度升高速度下由动态力学分析测定的。

2. 根据权利要求 1 的辐射可固化喷墨打印方法，其中由 UV 固化设备产生的热量用于引起至少 50℃的表面温度。

3. 根据权利要求 1 或 2 的辐射可固化喷墨打印方法，其中表面温度是在 50-100℃范围内。

4. 根据权利要求 1 或 2 的辐射可固化喷墨打印方法，其中辐射可固化喷墨液体是颜料着色的辐射可固化喷墨型油墨。

5. 根据权利要求 4 的辐射可固化喷墨打印方法，其中颜料着色的辐射可固化喷墨型油墨被打印在辐射可固化液体上。

6. 根据权利要求 5 的辐射可固化喷墨打印方法，其中颜料着色的辐射可固化喷墨型油墨的表面张力不会比辐射可固化液体的表面张力小 5mN/m 以上。

7. 根据权利要求 1 或 2 的辐射可固化喷墨打印方法，它包括基材的电晕处理。

8. 根据权利要求 1 或 2 的辐射可固化喷墨打印方法，其中幅片状聚合物基材具有底漆层，其中该底漆层的厚度是低于 5μm。

9. 根据权利要求 1 或 2 的辐射可固化喷墨打印方法，其中幅片状聚合物基材是聚乙烯基材。

10. 根据权利要求 9 的辐射可固化喷墨打印方法，其中幅片状聚合物基材是低密度聚乙烯基材。

辐射可固化喷墨打印方法

技术领域

[0001] 本发明涉及适合于制造塑料袋的材料的辐射可固化喷墨打印法。

背景技术

[0002] 在胶版印刷中，通过使用所需图像的镜像母版 (mirrored master) 作为橡胶或聚合物材料中的 3D 凸版来打印图像的。被测量量的油墨沉积在印刷版或印刷滚筒的表面上。这一打印表面然后接触基材，据此该油墨被转移。通常采用胶版印刷套筒的印刷滚筒因为生产能力的原因而使用。

[0003] 塑料袋多年来通过胶版印刷法打印。例如，US 4529087(MAINEPOLY INC.) 公开了抗静电塑料袋的生产方法，其中包括聚乙烯基材用胶版印刷机的印刷步骤。

[0004] 今天，越来越需求更好图形的和更亮的、更光滑的涂饰 (finishes)，因为印刷袋作为销售工具变得越来越重要。这导致出现更加个性化的印刷袋，进而要求更短时间的打印轮次，因为消费者需要更少数量的袋子。此外，塑料袋的所需形状和尺寸现在也在宽范围中变化，导致具有不同直径的印刷滚筒和胶版印刷套筒的频繁改变。所有这些演变都使得胶版印刷变成了塑料袋的不太经济的印刷方法。

[0005] 在喷墨打印法中，油墨流体的微滴直接喷射到油墨接收表面上，在打印装置和油墨接收者之间没有物理接触。该打印装置以电子方式存储打印数据并控制以图像方式喷射液滴的机构。打印是通过打印头横跨油墨接收者的移动方式或油墨接收者横跨打印头的移动方式或两者来进行的。

[0006] 当将喷墨型油墨喷射到油墨接收者上时，该油墨典型地包括液体载体和一种或多种固体如染料、颜料和聚合物。油墨组合物能够粗略地分成：

[0007] • 水性型，干燥机理包括吸附、穿透和蒸发；

[0008] • 溶剂型，干燥主要地包括蒸发；

[0009] • 油型，干燥包括吸收和穿透；

[0010] • 热熔或相变，其中该油墨在喷射温度下是液体但在室温下是固体和其中干燥被固化替代；和

[0011] • UV 可固化型，其中干燥被聚合反应替代。

[0012] 很显然，前三种类型的油墨组合物更适合于吸收性油墨接收者，而热熔油墨和 UV 可固化型油墨还能够被打印在非吸收型的油墨接收者上。归因于在基材上热熔油墨所带来的热要求，尤其辐射可固化型油墨在喷墨打印应用的工业中变得越来越重要。

[0013] WO 03/044106(DOTRIX) 公开单程 (single pass) 喷墨打印方法，其中辐射可固化油墨在基材上固化，在固化中使与基材表面接近的区域减少氧气。

[0014] EP1652686A1(AGFA) 公开了在基材上喷墨打印辐射可固化图像的打印方法，它包括以下步骤：

[0015] a) 在基材的至少一部分上提供辐射可固化液体层；

[0016] b) 将第一种辐射可固化的喷墨型油墨滴喷射到该辐射可固化液体层上；

[0017] c) 将含有该辐射可固化的喷墨型油墨滴的辐射可固化液体层固化，和

[0018] 其特征在于将第二种辐射可固化的喷墨型油墨滴喷射到步骤 c) 的固化层上以及在于调节该辐射可固化液体层的厚度以控制该辐射可固化图像的分辨率。

[0019] WO99/29788A(XAAR) 公开了在基材上打印的方法，它包括将来自喷墨打印机的打印头中的辐射可固化的喷墨型油墨（滴）导向基材的打印接收表面和在墨滴从打印头行进到基材的过程中和 / 或在沉积到基材上之后，让该油墨曝露于辐射以固化该油墨。

[0020] EP1832633A1(FUJIFILM) 公开了使用喷墨记录用油墨组 (inkset) 的喷墨记录方法，该油墨组包括含有着色剂和可聚合的化合物的至少一种记录用液体和含有至少一种表面活性剂和基本上不含着色剂的油墨展开抑制液体，该方法包括 :通过施加记录用液体和油墨展开抑制液体在记录介质上形成图像 ;和通过对其施加能量来硬化所形成的图像，其中满足全部的下列条件 (A)、(B) 和 (C) :

[0021] (A) 油墨展开抑制液体的表面张力小于在喷墨型记录油墨组中所含的至少一种记录液体的表面张力 ;

[0022] (B) 在油墨展开抑制液体中所含的至少一种的表面活性剂满足下列关系式 : $\gamma^s(0)-\gamma^s(\text{饱和})>1\text{mN/m}$

[0023] 和

[0024] (C) 油墨展开抑制液体的表面张力满足以下关系式 :

[0025] $\gamma^s<(\gamma^s(0)+\gamma^s(\text{饱和})^{max})/2$

[0026] 其中，γ^s 表示该油墨展开抑制液体的表面张力 ; $\gamma^s(0)$ 表示通过从油墨展开抑制液体中扣除全部的表面活性剂所获得的液体的表面张力 ; $\gamma^s(\text{饱和})$ 表示，当在油墨展开抑制液体中所含的表面活性剂当中的一种被添加到通过从该油墨展开抑制液体中扣除全部表面活性剂所获得的液体中直至该液体的表面张力变成饱和为止时，通过从该油墨展开抑制液体中扣除全部表面活性剂所获得的液体的饱和表面张力 ;和 $\gamma^s(\text{饱和})^{max}$ 表示在该油墨展开抑制液体中所含的满足条件 (B) 的全部表面活性剂的 $\gamma^s(\text{饱和})$ 值的最大值。

[0027] US2007182796(KONICA) 公开了水性喷墨型油墨，它包括组分 (A)，组分 (B) 和组分 (C)，其中组分 (A) 的含量是 20-60wt％，组分 (B) 的含量是 10-50wt％，以及二醇、多元醇和甘油的总含量比是基于组分 (A) 的含量的 0-20wt％，和喷墨型油墨的表面张力是 18-27mN/m ;组分 (A) :1,3- 二甲基 -2- 咪唑啉酮或 γ- 丁内酯，组分 (B) :水，和组分 (C) :颜料。

[0028] 据我们所知，虽然也可能已经被建议辐射可固化喷墨打印还没有用于制造塑料袋。有人已经给出了没有采用喷墨打印法制造塑料袋的几个原因，并且这些原因包括与胶版印刷相比的较低的印刷速度、粘合问题、油墨的低柔性，等等。因为喷墨打印能够进行可变数据打印并且在图像尺寸上的实际限制因素不存在，所以它允许获得不同尺寸的个性化打印袋。还希望通过喷墨打印到塑料袋基材如聚乙烯薄膜上获得打印图像，不具有或至少在较低的程度上具有以上问题。

[0029] 本发明的目的

[0030] 本发明的目的是提供制造打印塑料袋的经济和多用途的打印方法。

[0031] 还有一个目的是提供适合于打印在用于制造塑料袋的薄聚乙烯箔上的喷墨式打印机。

[0032] 本发明的这些和其它目的将从下面的叙述变得更清楚。

[0033] 本发明的概述

[0034] 令人吃惊地发现，在聚合物基材的 Tan δ 的最高值左右或高于该最高值的温度下能够实现改进的粘合作用。

[0035] 本发明的目的是用根据权利要求 1 所定义的辐射可固化喷墨打印方法来实现的。

[0036] 本发明的目的也是用执行以上打印方法的单程喷墨型油墨打印机来实现的。

[0037] 本发明的附加优点和实施方案将从下列叙述变得更清楚。

[0038] 附图的简述

[0039] 图 1 是显示在动态力学分析中在聚乙烯基材的储能模量和温度之间的关系的曲线图。

[0040] 图 2 是显示了在动态力学分析中在图 1 的相同聚乙烯基材的损耗模量与温度之间的关系的曲线图。

[0041] 图 3 是显示了在动态力学分析中在图 1 的相同聚乙烯基材的 Tan δ 与温度之间的关系的曲线图。

[0042] 图 4 是显示了在动态力学分析中在图 1 的相同聚乙烯基材的样品长度与温度之间的关系的曲线图。

[0043] 图 5 是显示了图 1 的相同聚乙烯基材由差示扫描量热法获得的在热流量与温度之间的关系的曲线图。

[0044] 本发明的公开

[0045] 定义

[0046] 在本发明中公开的术语“染料”是指着色剂，该着色剂在施加它的介质中和在所采用的环境条件下具有 10mg/l 或更高的溶解度。

[0047] 该术语“颜料”在 DIN 55943（引入这里供参考）中被定义为着色剂，它在所采用的环境条件下实际上不溶于该施加介质中，因此在介质中具有低于 10mg/l 的溶解度。

[0048] 该术语“C.I.”在所公开的本申请中用作颜色指数的缩写。

[0049] 该术语“烷基”指对于烷基中每一种数量的碳原子都可能的全部变型，即对于三个碳原子：正丙基和异丙基；对于四个碳原子：正丁基，异丁基和叔丁基；对于五个碳原子：正戊基，1,1- 二甲基 - 丙基，2,2- 二甲基丙基和 2- 甲基 - 丁基等等。

[0050] 在公开本发明时所使用的术语“光化辐射”指能够引发光化反应的电磁辐射。

[0051] 在公开本发明中使用的术语“紫外线辐射”指在约 100 到约 400 纳米的波长范围中的电磁辐射。

[0052] 动态力学分析

[0053] 动态力学分析 (DMA) 是用于表征聚合物的粘弹性的技术。今天最常常使用的方法采用强迫振动法。强迫振动包括对样品连续施加力。对材料的样品施加振动力，然后测量样品的所致位移。固体是在薄膜张力夹紧几何结构中测试的。在所施加的应变下样品变形。从它能够测定样品的劲度，和能够计算样品模量。该模量被分成储能模量，E’，即在周期中储存的能量的量度，和损耗模量，E”，即损耗的能量的量度。该损耗模量 E”在聚合物的玻璃化转变温度下具有最大值，在该温度下它从玻璃状软化成橡胶（状）态，同时考虑到样品的厚度。Tan δ 等于比率 E”/E’ 或损耗模量除以储能模量。Tan δ 越小，材料越显粘稠。

[0054] 辐射可固化喷墨打印方法

[0055] 根据本发明的生产打印塑料袋的辐射可固化喷墨打印方法包括以下步骤：

[0056] a) 提供在 40℃和 110℃之间具有 Tan δ 的最大值的幅片状 (web-like) 聚合物基材；

[0057] b) 提供具有至少一个页宽打印头或至少一组的交错排列式打印头的单程喷墨打印机，用于输送幅片状记录介质的设备和固化设备；

[0058] c) 将具有表面张力 S_{Liq} 的非水性辐射可固化喷墨液体喷射到具有表面能 S_{sub} 的幅片状聚合物基材上，其中 S_{Liq} 比 S_{Sub} 小至少 4mN/m；和

[0059] d) 在等于或高于 Tan δ 的最高值的温度和低于聚合物记录介质的熔点的表面温度下固化在基材上的辐射可固化液体；

[0060] 其中 Tan δ 的最高值是通过以 1 秒的周期和 100μm 的幅度使用强迫振动，在 3℃ / 分钟的温度升高速度下由动态力学分析测定的。

[0061] 在根据本发明的辐射可固化喷墨打印方法中聚合物基材的表面温度优选是在 50℃至 100℃之间，更优选在 70 和 80℃之间。

[0062] 在优选的实施方案中，根据本发明的辐射可固化喷墨打印方法使用颜料着色的 (pigmented) 辐射可固化喷墨型油墨作为该辐射可固化液体。

[0063] 在根据本发明的辐射可固化喷墨打印方法的另一个实施方案中，颜料着色的辐射可固化喷墨型油墨被打印在该辐射可固化液体上。颜料着色的辐射可固化喷墨型油墨的表面张力不会比辐射可固化液体的表面张力小 5mN/m 以上。

[0064] 在优选的实施方案中，根据本发明的辐射可固化喷墨打印方法包括基材的电晕处理。

[0065] 聚合物基材

[0066] 在 40℃和 110℃之间具有 Tan δ 的最大值的任何聚合物基材适合作为用于本发明的幅片状聚合物基材。然而，塑料购物袋最常常由聚乙烯制成。聚乙烯是用作本发明的幅片状聚合物基材的最优选的聚合物基材。

[0067] 聚乙烯是以各种低和高密度生产的。这些对于制造聚乙烯膜和箔材的领域中的技术人员来说可由它们的缩写获知，如 UHMWPE，HDPE，PEX，MDPE，LLDPE，LDPE 和 VLDPE。后三种是最常常用于制造塑料袋。

[0068] LLDPE 是由在 0.915g/cm^3 和 0.925g/cm^3 之间的密度来定义的并且基本上是线性聚合物，具有较大数量的短分支，通常由乙烯与短链 α - 烯烃（例如 1- 丁烯，1- 己烯和 1- 辛烯）的共聚合反应制得。LLDPE 具有比 LDPE 更高的拉伸强度并且具有比 LDPE 更高的抗冲击和抗穿刺性。

[0069] LDPE 是由在 0.910 和 0.940g/cm^3 之间的密度来定义的。LDPE 具有高度的短链和长链支化，它意指各个链无法同样堆叠成晶体结构。因此它具有不太强烈的分子间作用力，因为瞬时的 - 偶极子诱导的 - 偶极子吸引力是较低的。这会导致更低的拉伸强度和提高的延性。LDPE 是通过自由基聚合法生产的。高度的长链分支使得熔化 LDPE 具有独特的和令人想望的流动性质。

[0070] VLDPE 是由在 0.880g/cm^3 和 0.915g/cm^3 之间的密度来定义的并且基本上是线性聚合物，具有较大数量的短分支，通常由乙烯与短链 α - 烯烃（例如 1- 丁烯，1- 己烯和 1- 辛烯）的共聚合反应制得。VLDPE 最常常使用金属茂催化剂来生产，因为由这些催化剂所显示

出的更多共聚单体引入

[0071] 在本发明中用作幅片状聚合物基材的聚合物基材优选地选自于 LLDPE，LDPE 和 VLDPE。最优选，在本发明中用作幅片状聚合物基材的聚合物基材是 LDPE。

[0072] 聚合物基材的厚度取决于特定的应用。对于塑料袋，优选使用在 30 和 200μm 之间，更优选在 50 和 100μm 和最优选在 60 到 80μm 之间的厚度。

[0073] 有时，底漆 (primer) 被施涂于聚合物基材上以产生特定的效果如光泽性或消光的涂饰效果。只要干燥厚度低于 5μm，优选低于 3μm，这些底漆不会影响到本发明。如果该喷墨打印是以湿对湿 (wet on wet) 方式即没有中间固化来进行，则可以说不使用水性底漆。优选地，用于本发明中的底漆是非水性底漆。

[0074] 该底漆能够预先，例如，作为连续层由涂覆或胶版印刷法施涂。在优选的实施方案中，该底漆是非水性辐射可固化液体。还有可能通过使用相同的单程喷墨式打印机在喷射该喷墨型油墨之前喷射该辐射可固化液体。

[0075] 电晕处理

[0076] 各聚合物基材具有特定的表面能。这一表面能能够通过表面处理来提高。电晕处理是在塑料膜转化工业中的标准表面处理方法，因为它是安全的，经济的，并且输送出高的生产线速度生产量。

[0077] 大部分的塑料如聚乙烯和聚丙二醇具有化学惰性和无孔隙的表面，导致低的表面能。

[0078] 电晕放电设备由高频功率产生器，高压变压器，静止电极，和处理器防护辊 (treater ground roll) 组成。标准的实用电力被转变成更高频率电力，后者然后被提供给该处理器工作站。该处理器工作站将这一电力通过陶瓷或金属电极经过一定的气隙施加到材料的表面上。

[0079] 通常可观察到，当这些基材在生产它们时被处理时，全部的基材提供更好粘结作用的表面。这称作“预处理”。电晕处理的效果随着时间的推移会减少。因此许多表面将在它们被转化以确保与印刷油墨、涂层和粘合剂的粘结时需要第二次“连续冲击 (bump)”处理。

[0080] 在本发明中电晕处理能够不仅应用于未涂底漆的基材，而且可以应用于涂底漆的基材。

[0081] 喷墨式打印机

[0082] 该辐射可固化液体和油墨能够通过一个或多个打印头将油墨的小液滴以控制方式经由喷嘴喷射到油墨接收表面上来喷射，该表面相对于打印头移动。

[0083] 喷墨打印系统的优选的打印头是压电头。压电喷墨打印是以当施加电压时压电陶瓷传感器的移动为基础的。电压的应用改变打印头中的压电陶瓷传感器的形状以产生空隙，后者然后填充油墨。当再次去掉电压时，该陶瓷扩大到它的原始形状，从打印头中喷射出油墨的滴。然而根据本发明的喷墨打印方法不局限于压电喷墨打印。其它喷墨打印头都能够使用并且包括各种类型，如连续型和加热型、静电型和需求声降 (acoustic drop on demand) 型。

[0084] 在高打印速度下，该油墨必须容易地从打印头中喷射出来，这对于油墨的物理性能有许多的限制，例如在喷射温度（它可以是 25℃至 110℃）下的低粘度，表面能使得打印

头喷嘴能够形成所需小液滴，能够快速转化成干燥打印面积的均质油墨，等等。

[0085] 在大部分的喷墨式打印机中，该喷墨打印头在横跨正在移动的油墨接收表面的横向上来回扫描。该固化设备是最常常附着于打印头的两侧上。用这样的方式在高速下打印，该固化设备不会引起基材表面的任何显著的升温。

[0086] 在“单程打印方法”中，该打印是通过使用覆盖油墨接收表面的整个宽度的页宽喷墨打印头或多个交错排列喷墨打印头来完成的。在单程打印方法中喷墨打印头保持固定和油墨接收表面在喷墨打印头之下输送。全部可固化液体和油墨然后通过辐射固化设备在打印区的下游瞬时固化。该辐射固化设备通常需要还产生大量的热量（它常常通过通风或水冷却被除去）的高功率 UV 灯。在本发明中由辐射固化设备产生的热量优选用于提高基材的表面温度。

[0087] 根据本发明的单程喷墨式打印机包括

[0088] a) 用于输送在 40℃和 110℃之间具有 Tan δ 的最大值的幅片状聚合物基材的设备；和

[0089] b) 在固化区域中在基材上方 1cm 处提供在 50℃到 100℃范围内的温度的固化设备。

[0090] 用于输送在 40℃和 100℃之间具有 Tan δ 的最大值的幅片状聚合物基材的设备是在薄的柔性箔材的网幅上进行胶版印刷的印刷机领域中的技术人员所公知的。US 7033077B(TAYLOR) 在其图 11 和 12 中公开了在用于制造密封袋的塑料片材上印刷的胶版印刷机。

[0091] 在本发明中用于提高基材的表面温度的全部热量优选通过固化设备来供给。该基材也能够通过加热鼓来加热，但通常在为了实现在 40℃和 110℃之间具有 Tan δ 的最大值的幅片状聚合物基材的可靠输送上遇到相当大的困难。

[0092] 固化设备

[0093] 根据本发明的可固化液体和油墨是通过让它们曝光于光化辐射来固化的。该可固化液体和油墨包括光引发剂，后者允许优选通过紫外线辐射所进行的辐射固化。

[0094] 在优选的实施方案中使用静态固定的辐射源。所排列的辐射源优选是横向延伸跨越所要固化的油墨接收表面并邻近于打印头的横向通路的长条形辐射源，这样由打印头形成的后续一行行的图像分步或连续地在辐射源之下通过。所发射的辐射线的至少一部分被光引发剂或光引发剂体系吸收。

[0095] 许多光源都有紫外线辐射，其中包括高或低压汞灯，冷阴极管，黑光，紫外线 LED，紫外线激光器，和闪光灯。这些当中，优选的光源是具有 300-400nm 的主波长的较长波长 UV 贡献的辐射源。具体地说，UV-A 光源是优选的，这归因于用它所实现的降低的光散射导致更有效的内部固化。

[0096] UV 辐射通常被分类为 UV-A，UV-B，和 UV-C，如下：

[0097] • UV-A：400nm-320nm

[0098] • UV-B：320nm-290nm

[0099] • UV-C：290nm-100nm。

[0100] 此外，有可能通过接连地或同时地使用不同波长或光照度的两种光源来固化该图像。例如，第一个 UV 光源能够选择为富含 UV-C，尤其在 260nm-200nm 范围内。第二个 UV 光

源则富含 UV-A，例如镓掺杂的灯，或 UV-A 和 UV-B 两者都高的不同的灯。或，例如，第一个 UV 光源能够选择为富含 UV-A，例如铅掺杂的灯，和第二个 UV 光源则富含 UV-C，例如非掺杂灯。两个 UV 光源的使用已经发现具有优点，例如快速的固化速度。

[0101] 然而，在本发明中辐射源优选被选择为能够产生足够的热以便在聚合物基材上提供优选至少 50℃和至多 100℃的表面温度。

[0102] 为促进固化，该喷墨式打印机常常包括一个或多个氧气削弱设备 (oxygen depletion unit)。该氧气缺乏设备以可调节的位置和可调节的惰性气体浓度提供氮气层或其它相对惰性的气体层（例如 CO_2），以便降低在固化环境中的氧气浓度。残留氧气含量通常保持尽可能低至 200ppm，但是通常在 200ppm 至 1200ppm 的范围内。

[0103] 可固化液体和油墨

[0104] 用于根据本发明的辐射可固化打印方法中的可固化液体和油墨优选是 UV 辐射可固化喷墨型液体或油墨。

[0105] 可固化液体和油墨优选包括至少一种光引发剂。

[0106] 该可固化液体和油墨优选是喷墨型油墨组的一部分，该装置包括含有一种或多种着色剂（优选一种或多种彩色颜料）的至少一种油墨。该可固化喷墨型油墨组优选包括至少一种黄色可固化喷墨型油墨 (Y)，至少一种青色可固化喷墨型油墨 (C) 和至少一种品红色可固化喷墨型油墨 (M) 和优选还有至少一种黑色可固化喷墨型油墨 (K)。该可固化 CMYK 喷墨型油墨组还可扩展有额外的油墨如红色，绿色，蓝色，和 / 或橙色以进一步扩大图像的色域 (color gamut)。该 CMYK 油墨组还可通过彩色油墨和 / 或黑色油墨两者的全密度与光密度油墨的结合来扩展，以便通过降低的颗粒度来改进图像质量。

[0107] 该可固化液体或油墨可进一步还含有至少一种抑制剂。

[0108] 该可固化液体或油墨可进一步还含有至少一种表面活性剂。

[0109] 该可固化液体或油墨是非水性的喷墨型液体或油墨。该术语“非水性”指应该不包含水的液体载体。然而有时存在少量，通常低于以油墨的总重量为基础的 5wt％的水。该水不是有意添加进去，而是通过其它组分作为污染物进入到配方中，如极性有机溶剂。高于 5wt％的水量倾向于使得非水性喷墨型油墨不稳定，优选该水含量是低于基于分散介质的总重量的 1wt％和最优选根本不存在水。

[0110] 该可固化液体或油墨优选不含有可蒸发的组分如有机溶剂。但是有时有利的是引入少量的有机溶剂以改进在 UV 固化后对基材表面的粘合性。在这种情况下，该填加的溶剂能够是在不引起抗溶剂性和 VOC 的问题的范围内的任何量，和，各基于可固化油墨的总重量，优选 0.1-10.0wt％，和特别优选 0.1-5.0wt％。

[0111] 颜料着色的可固化油墨优选含有分散剂，更优选聚合物分散剂，来分散该颜料。颜料着色的可固化油墨可以含有分散增效剂以改进油墨的分散质量。优选，至少该品红色油墨含有分散增效剂。分散增效剂的混合物可用于进一步改进分散稳定性。

[0112] 油墨的粘度优选在 30℃下和在 $100s^{-1}$ 的剪切速率下小于 100mPa.s。喷墨型油墨的粘度在 $100s^{-1}$ 的剪切速率下和在 10-70℃之间的喷射温度下优选是小于 30mPa.s，更优选低于 15mPa.s，和最优选在 2-10mPa.s 之间。

[0113] 用于可固化油墨（尤其食品包装应用）中的可聚合的化合物优选是不含有或几乎不含有杂质的，更具体地说无毒性或致癌性杂质的提纯化合物。该杂质通常是在可聚合的

化合物的合成过程中获得的衍生物化合物。然而，有时一些化合物以无害的用量故意地添加到纯可聚合的化合物中，例如聚合抑制剂或稳定剂。

[0114] 光引发剂

[0115] 用于根据本发明的辐射可固化打印方法中的可固化液体和油墨优选含有光引发剂或光引发剂体系，例如一种或多种光引发剂和一种或多种助引发剂。该光引发剂或光引发剂体系吸收光和导致引发物质即自由基的产生，该自由基诱导单体、低聚物和聚合物的聚合反应并且对于多官能单体和低聚物因此也诱导交联。

[0116] 用光化辐射的辐射可以通过改变波长或强度在两个步骤中实现。在此情况下优选一起使用 2 种类型的光引发剂。

[0117] 自由基型光引发剂能够用作 Norrish I 型或 Norrish II 型引发剂。目前，叔胺被掺混到自由基可聚合的辐射可固化配制剂中，这有两个主要原因：

[0118] i) 假如该特殊的胺含有可夺去的 α- 氢，它们通过自由基（该自由基能够参与和触发丙烯酸基团的自由基聚合）的形成来抵抗空气抑制作用。叔胺能够因此与 Norrish I 型光引发剂一起使用来减少空气抑制作用和因此提高固化速度；和

[0119] ii) 它们能够与例如二苯甲酮型的酮类一起用作助引发剂，其中激发的酮基团从该胺中夺去氢，凭此形成自由基，促进丙烯酸基团等的自由基聚合。这是所谓的 Norrish II 型的光聚合。

[0120] 合适的 Norrish I 型光引发剂选自于苯偶姻醚类 (benzoinether)，苯偶酰酮缩醇 (benzil ketal)，α，α- 二烷氧基乙酰苯基酮（α，α-dialkoxyacetophenone)，α- 羟基烷基苯基酮，α- 氨基烷基苯基酮，酰基膦氧化物，酰基膦硫化物，α- 卤代酮类，α- 卤代砜类和乙醛酸苯基酯。

[0121] 合适的 Norrish II 型引发剂选自于二苯甲酮，噻吨酮，1,2- 二酮和蒽醌。

[0122] 适合于在制备扩散阻碍的光引发剂中的该光引发官能团的其它光引发剂已经被公开：CRIVELLO, J.V., et al.; Chemistry &technologyof UV &EB Formulation for Coatings, Inks &Paints. Volume III: Photoinitiators for Free Radical, Cationic &Anionic Photopolymerisation, 2nd edition, John Wiley &Sons Ltd in association with SITA TechnologyLtd, London, UK, 1998edited by Dr. G. Bradley; ISBN 0471978922, page 287-294。

[0123] 光引发剂的特定例子可包括，但不限于，下列化合物或它们的结合：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，苯偶酰二甲基酮缩醇，双 (2,6- 二甲基苯甲酰基)-2,4,4- 三甲基戊基膦氧化物，2,4,6- 三甲基苯甲酰基二苯基膦氧化物，2- 甲基 -1-[4-(甲硫基）苯基]-2- 吗啉基丙 -1- 酮，2,2- 二甲氧基 -1,2- 二苯基乙烷 -1- 酮或 5,7- 二碘 -3- 丁氧基 -6- 荧光酮，二苯基碘鎓氟化物和六氟磷酸三苯基锍盐。

[0124] 合适的商购光引发剂包括从 CIBA SPECIALTY CHEMICALS 获得的 Irgacure™ 184, Irgacure™ 500, Irgacure™ 907, Irgacure™ 369, Irgacure™ 1700, Irgacure™ 651, Irgacure™ 819, Irgacure™ 1000, Irgacure™ 1300, Irgacure™ 1870, Darocur™ 1173, Darocur™ 2959, Darocur™ 4265and Darocur™ ITX，从 BASF AG 获得的 Lucerin TPO，从 LAMBERTI 获得的 Esacure™ KT046, Esacure™ KIP 150, Esacure™KT37 和 Esacure™ EDB，从

SPECTRA GROUP Ltd. 获得的 H-Nu™ 470 和 H-Nu™ 470X。

[0125] 合适的阳离子光引发剂包括在曝露于足以引发聚合反应的紫外线和 / 或可见光时能够形成质子惰性酸或布朗斯特德酸的化合物。所使用的光引发剂可以是单种化合物，两种或多种活性化合物的混合物，或两种或多种不同化合物的结合物，即助引发剂。合适阳离子光引发剂的非限制性例子是芳基重氮盐，二芳基碘鎓盐，三芳基锍盐，三芳基硒盐等等。

[0126] 为了进一步提高光敏性，该可固化喷墨型液体和油墨可以另外含有助引发剂。例如，二茂钛 (titanocene) 和三氯甲基 -s- 三嗪的结合物，二茂钛和酮肟醚的结合物以及吖啶和三氯甲基 -s- 三嗪的结合物是已知的。敏感性的进一步提高能够通过添加二亚苄基丙酮 (dibenzalacetone) 或氨基酸衍生物来实现。助引发剂或助引发剂类的量一般是，在各情况下基于可固化喷墨型油墨的总重量的 0.01-20wt％，优选 0.05-10wt％。

[0127] 助引发剂的合适例子能够分类为 4 组：

[0128] (1) 叔脂肪族胺如甲基二乙醇胺，二甲基乙醇胺，三乙醇胺，三乙胺和 N- 甲基吗啉；

[0129] (2) 芳族胺类如对 - 二甲基氨基苯甲酸戊基酯，4-(二甲基氨基) 苯甲酸 2- 正丁氧基乙基酯，苯甲酸 2-(二甲基氨基) 乙基酯，4-(二甲基氨基) 苯甲酸乙基酯，和 4-(二甲基氨基) 苯甲酸 2- 乙基己基酯；

[0130] (3)(甲基) 丙烯酸酯化胺，如 (甲基) 丙烯酸二烷基氨基烷基酯 (例如，丙烯酸二乙基氨基乙基酯) 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)；和

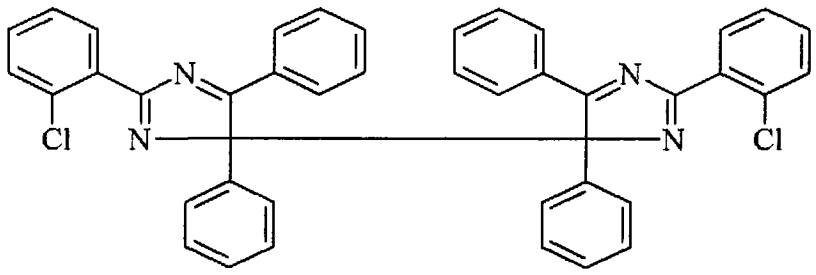
[0131] (4) 酰胺或脲。

[0132] 优选的助引发剂是氨基苯甲酸酯类。

[0133] 该可固化喷墨型液体和油墨可以含有光引发剂体系，该体系含有一种或多种光引发剂和一种或多种的将能量转移至光引发剂的增感剂。合适的增感剂包括光可还原的占吨，芴，苯并占吨，苯并噻吨，噻嗪，噁嗪，香豆素，派若宁，吖啉，吖啶，偶氮，重氮基，花青，部花青，二芳基甲基，三芳基甲基，蒽醌，苯二胺，苯并咪唑，荧光染料，喹啉，四唑，萘酚，联苯胺，若丹明，靛兰和 / 或阴丹士林染料。在各情况下基于可固化颜料喷墨型油墨的总重量，增感剂的量一般是 0.01-15wt％，优选 0.05-5wt％。

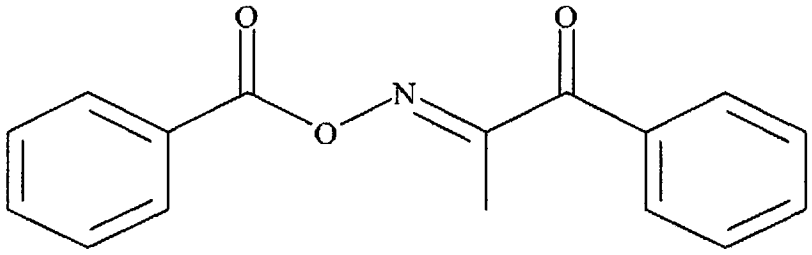
[0134] 优选的引发剂体系是在助引发剂如 2- 巯基苯并噁唑存在下的对应于以下化学式的 2,2’- 双 (邻 - 氯苯基)-4,4’,5,5’- 四苯基 -(7CI,8Cl)4,4’-Bi-4H- 咪唑 (2,2′-bis(o-chlorophenyl)-4,4′,5,5′-tetraphenyl-(7CI,8CI)4,4′-Bi-4H-imidazole)：

[0135]



[0136] 另一个优选类型的引发剂是肟酯。合适的例子具有以下化学式：

[0137]



。

[0138] 引发剂的优选量是可固化液体的总重量的 0.3-50wt％，和更优选是可固化颜料喷墨型油墨的总重量的 1-15wt％。

[0139] 用光化辐射的辐射可以通过改变波长或强度在两个步骤中实现。在此情况下优选一起使用 2 种类型的光引发剂。

[0140] 抑制剂

[0141] 用于根据本发明的辐射可固化打印方法中的可固化液体和油墨可以含有聚合抑制剂。合适的聚合抑制剂包括酚型抗氧化剂，受阻胺光稳定剂，磷光体 (phosphor) 型抗氧化剂，通常用于（甲基）丙烯酸酯单体中的氢醌单甲醚，并且氢醌、叔丁基邻苯二酚、焦培酚、2,6- 二 - 叔丁基 -4- 甲基苯酚也可使用。

[0142] 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；从 Rahn AG 获得的 Genorad™ 16，Genorad™ 18 和 Genorad™ 20；从 Ciba SpecialtyChemicals 获得的 Irgastab™ UV10 和 Irgastab™ UV22，Tinuvin™ 460 和 CGS20；从 Kromachem Ltd 获得的 Floorstab™UV 范围 (UV-1，UV-2，UV-5 和 UV-8)，从 Cytec Surface Specialties 获得的 Additol™ S 范围 (S100，S110，S120 和 S130)。

[0143] 该抑制剂优选是可聚合的抑制剂。

[0144] 因为这些聚合抑制剂的过度添加会降低对固化的敏感性，优选的是在掺混之前测定能够防止聚合反应的量。聚合抑制剂的量优选是低于总的油墨或液体重量的 5wt％，更优选低于 3wt％。

[0145] 表面活性剂

[0146] 用于根据本发明的辐射可固化打印方法中的可固化液体和油墨可以含有表面活性剂。

[0147] 该表面活性剂能够是阴离子，阳离子，非离子，或两性离子型的并且通常以低于 20wt％（基于喷墨型油墨的总重量）的总量和特别以低于 10wt％（基于喷墨型油墨的总重量）的总重量添加。

[0148] 合适的表面活性剂包括氟化表面活性剂，脂肪酸盐，高级醇的酯盐，烷基苯磺酸盐，磺基琥珀酸酯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酯钠盐），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，以及它们的乙炔二醇和环氧乙烷加成物（例如聚氧化乙烯壬基苯基醚，和可从 AIR PRODUCTS&CHEMICALS INC. 获得的 SURFYNOLTM 104，104H，440，465 和 TG)。

[0149] 对于非水性喷墨型油墨，优选的表面活性剂选自氟表面活性剂（如氟代烃）和硅

酮表面活性剂。该硅酮典型地是硅氧烷和能够是烷氧基化的，聚醚改性的，聚醚改性的羟基官能化的，胺改性的，环氧基改性的和其它改性物或它们的结合。优选的硅氧烷类是聚合物的，例如聚二甲基硅氧烷。

[0150] 在辐射可固化喷墨型油墨中，氟化或硅酮化合物可以用作表面活性剂，然而，可交联的表面活性剂将是优选的。因此优选的是使用具有表面活性效果的可共聚单体，例如，聚丙烯酸酯共聚物，硅酮改性丙烯酸酯，硅酮改性甲基丙烯酸酯，丙烯酸酯化硅氧烷，聚醚改性丙烯酸改性硅氧烷，氟化丙烯酸酯，和氟化甲基丙烯酸酯；这些丙烯酸酯能够是单 -，二 -，三 - 或更高官能化的（甲基）丙烯酸酯。

[0151] 表面活性剂已知用于喷墨型油墨中以降低油墨的表面张力和减少在基材上的接触角，即改进油墨对基材的润湿性。另一方面，该可喷射的流体必须符合严厉的性能标准，为的是以高精度、可靠度和在相当长的时间中足够地可喷射。为了实现基材被油墨的润湿作用和高的喷射特性，典型地，油墨的表面张力通过一种或多种表面活性剂的添加而降低。然而，对于可固化喷墨型油墨而言，喷墨型油墨的表面张力不仅由表面活性剂的量和类型决定，而且由油墨组合物中的可聚合的化合物、聚合物分散剂和其它添加剂决定。

[0152] 取决于应用，能够使用具有高、低或中等动态表面张力的表面活性剂。硅酮表面活性剂一般已知具有低的动态表面张力，而氟化表面活性剂已知具有更高的动态表面张力。

[0153] 有用的商购氟化表面活性剂例如是从 DUPONT 获得的 Zonyl™ 范围的氟表面活性剂和从 3M 获得的 Fluorad™ 范围的氟表面活性剂。其它氟化表面活性剂例如已描述在 EP 1412438A(3M) 中。

[0154] 硅酮表面活性剂在可固化喷墨型油墨中常常是优选的，尤其该反应活性硅酮表面活性剂，它能够在固化步骤中与可聚合的化合物一起聚合。

[0155] 有用的商购硅酮表面活性剂常常是聚硅氧烷表面活性剂，尤其聚醚改性聚硅氧烷，优选具有一个或多个丙烯酸酯官能团以便成为可聚合的。

[0156] 有用的商购硅酮表面活性剂的例子是由 BYK CHEMIE GMBH 供应的那些（其中包括 Byk™-302，307，310，331，333，341，345，346，347，348，UV3500，UV3510 和 UV3530），由 TEGO CHEMIE SERVICE 供应的那些（其中包括 Tego Rad™2100，2200N，2250，2300，2500，2600 和 2700），从 CYTEC INDUSTRIES BV 获得的 Ebecryl™350 聚硅氧烷二丙烯酸酯和 Ebecryl™ 1360 聚硅氧烷六丙烯酸酯和从 EFKACHEMICALS B.V. 获得的 Efka™-3000 系列（其中包括 Efka™-3232 和 Efka™-3883）。

[0157] 着色剂

[0158] 用于根据本发明的辐射可固化打印方法中的可固化油墨可以含有着色剂。用于该可固化油墨中的着色剂可以是染料、颜料或它们的结合。可以使用有机和 / 或无机颜料。该着色剂优选是颜料或聚合物染料，最优选颜料。

[0159] 该颜料可以是黑色，白色，青色，品红色，黄色，红色，橙色，紫色，蓝色，绿色，棕色，它们的混合物，等等。该彩色颜料可以选自于由 HERBST，Willy，et al. Industrial Organic Pigments，Production，Properties，Applications. 3rd edition. Wiley-VCH，2004. ISBN3527305769 公开的那些。

[0160] 特别优选的颜料是 C.I. 颜料黄 1，3，10，12，13，14，17，55，65，73，74，75，83，93，97，109，111，120，128，138，139，150，151，154，155，175，180，181，185，194 和 213。

[0161] 特别优选的颜料是C.I. 颜料红17,22,23,41,48:1,48:2,49:1,49:2,52:1,57:1,81:1,81:3,88,112,122,144,146,149,169,170,175,176,184,185,188,202,206,207,210,216,221,248,251,254,255,264,266,270和272。

[0162] 特别优选的颜料是C.I. 颜料紫1,2,19,23,32,37和39。

[0163] 特别优选的颜料是C.I. 颜料蓝15:1,15:2,15:3,15:4,15:6,16,56,61和(桥连)铝酞花青颜料。

[0164] 特别优选的颜料是C.I. 颜料橙5,13,16,34,40,43,59,66,67,69,71和73。

[0165] 特别优选的颜料是C.I. 颜料绿7和36。

[0166] 特别优选的颜料是C.I. 颜料棕6和7.

[0167] 合适的颜料包括以上特殊所优选颜料的混合晶体。混合晶体也被称为固溶体。例如,在一定条件下不同的喹吖啶酮彼此混合形成固溶体,这些固溶体与这些化合物的物理混合物和与该化合物本身非常不同。在固溶体中,组分的分子通常但并不总是进入到这些组分的一种的相同晶格中。所得结晶固体的X射线衍射图是该固体的特征并且能够清楚地与相同比例的相同组分的物理混合物的图案区分开。在该物理混合物中,每一种组分的X射线图能够被区分,并且这些线当中的许多线的消失是固溶体形成的标准中的一个。商购的例子是从CibaSpecialty Chemicals获得的Cinquasia Magenta RT-355-D。

[0168] 炭黑优选作为黑色颜料。合适的黑色颜料包括炭黑如PigmentBlack 7(例如Carbon Black **MA8®**,MITSUBISHI CHEMICAL),从CABOT Co.获得的**Regal®** 400R,**Mogul®** L,**Elftex®** 320,或从DEGUSSA获得的Carbon Black FW18,Special Black 250,Special Black 350,Special Black 550,**Printex®** 25,**Printex®** 35,**Printex®** 55,**Printex®** 90,**Printex®** 150T。合适颜料的附加例子已公开在US 5389133(XEROX)中。

[0169] 还有可能制备颜料的混合物。例如,在一些喷墨型油墨应用中,中性黑色喷墨型油墨是优选的并且能够例如通过将黑色颜料和青色颜料混合到该油墨中来获得。同时颜料可掺混以扩大油墨组的色域。该喷墨应用也可能需要一个或多个斑点颜色。银和金(色)常常是制造产品的所需颜色,通过使它具有专有的外观而独具吸引力。

[0170] 同时非有机颜料可以存在于该油墨中。合适的颜料是C.I. 颜料金属1,2和3。无机颜料的示例性的例子包括氧化钛,硫酸钡,碳酸钙,氧化锌,硫酸铅,氧化铅,锌黄粉,氧化铁红(III),镉红,群青,普鲁士蓝,氧化铬绿,钴绿,琥珀黄,钛黑和合成铁黑。然而,应当注意防止在食品应用中重金属的迁移和抽提。在优选实施方案中不使用含有选自于砷,铅,汞和镉中的重金属的颜料。

[0171] 在喷墨型油墨中的颜料颗粒应该是足够的小以便允许油墨自由流过喷墨打印设备,尤其在喷射嘴中。还希望使用小颗粒以获得最大颜色深度和减慢沉降。

[0172] 数均颜料粒度优选是在0.050和1μm之间,更优选在0.070和0.300μm之间和特别优选在0.080和0.200μm之间。最优选,数均颜料粒度是不大于0.150μm。小于0.050μm的平均粒度因为降低的光牢度而不是所希望的,但主要还是因为非常细小的颜料颗粒或它的单个颜料分子在食品包装应用中仍然会被抽提。

[0173] 颜料颗粒的数均颜料粒度最好用基于动态光散射的原理的Brookhaven仪器Particle Sizer BI90plus来测定。该油墨然后例如用乙酸乙酯稀释到0.002wt%的颜料

浓度。BI90plus 的测量设置值是：在 23℃下 5 个轮次，90° 的角度，635nm 的波长和图形矫正函数。

[0174] 对于白色可固化油墨的情况，优选使用具有大于 1.60，优选大于 2.00，更优选大于 2.50 和最优选大于 2.60 的折射指数的颜料。这些白色颜料可以单独或相结合使用。

[0175] 优选，氧化钛用于折射指数大于 1.60 的颜料。氧化钛以锐钛矿型，金红石型和板钛矿型的晶形存在。这些锐钛矿型具有相对低的密度且容易研磨成细颗粒，而金红石型具有较高的折射指数，显示出高的遮盖能力。这些中的任何一种都可用于本发明中。优选的是最可能利用各自特性和根据用途来进行选择。具有低密度和小粒度的锐钛矿型的使用能够获得优异的分散稳定性、油墨贮存稳定性和喷射能力。至少两种不同的晶形可以相结合使用。锐钛矿型和具有高的着色能力的金红石型的混用能够减少氧化钛的总量，导致油墨有改进的贮存稳定性和喷射特性。

[0176] 对于氧化钛的表面处理，进行水性处理或气相处理，并且通常使用氧化铝－硅石处理剂。可使用未处理的、氧化铝处理过的或氧化铝－硅石处理过的氧化钛。

[0177] 氧化钛或其它白颜料的数均粒径优选是 50 到 500nm，更优选 150 到 400nm，和最优选 200 到 350nm。当平均直径低于 50nm 时不能获得足够的遮盖力，并且当平均直径超过 500nm 时油墨的贮存稳定性和射出适合性倾向于下降。数均粒径的测定最好用 4mW 氦氖激光器通过在 633nm 的波长下的光子相关谱学针对颜料着色的喷墨型油墨的稀释样品来进行。所使用的合适的粒度分析器是从 Goffin-Meyvis 获得的 Malvern™ nano-S。样品能够，例如，通过将一滴的油墨添加到含 1.5mL 乙酸乙酯的比色杯中并混合到获得均匀混合物为止而制备的。所测量的粒度是由 6 个轮次的 20 秒组成的 3 个连续测量值的平均值。

[0178] 通常，颜料被分散剂如聚合物分散剂或表面活性剂稳定在分散介质中。然而，颜料的表面能够经过改性以获得所谓的“可自分散的”或“自分散型”颜料，即在没有分散剂的情况下可分散在分散介质中的颜料。

[0179] 该颜料优选以基于颜料分散体的总重量的 10-40wt％，更优选 15-30wt％的量用于供制备喷墨型油墨用的颜料分散体中。在可固化喷墨型油墨中该颜料优选以基于喷墨型油墨的总重量的 0.1-20wt％，优选 1-10wt％的量存在。

[0180] 分散剂

[0181] 该分散剂优选是聚合物分散剂。典型的聚合物分散剂是两种单体的共聚物，但也可含有三种，四种，五种或甚至更多种单体。聚合物分散剂的性能取决于单体的性质和它们在聚合物中的分布。合适的共聚物分散剂具有下列聚合物组合物：

[0182] • 统计上聚合的单体（例如单体 A 和 B 聚合成 ABBAABAB）；

[0183] • 交替聚合的单体（例如单体 A 和 B 聚合成 ABABABAB）；

[0184] • 梯度（组成递变（tapered））聚合的单体（例如单体 A 和 B 聚合成 AAABAABBABBB）；

[0185] •嵌段共聚物（例如单体 A 和 B 聚合成 AAAAABBBBBB），其中这些嵌段（2，3，4，5 或甚至更多个）中的每一个的嵌段长度对于聚合物分散剂的分散能力是重要的；

[0186] •接枝共聚物（由聚合物骨架与连接于骨架的聚合物侧链组成的接枝共聚物）；和

[0187] • 这些聚合物的混合形式，例如嵌段－梯度共聚物。

[0188] 合适的聚合物分散剂已经在 EP 1790696A(AGFA) 中的关于聚合物分散剂的部分

中列出，被引入这里作为具体的参考。

[0189] 该聚合物分散剂优选具有在 5 和 1000 之间，更优选在 10 和 500 和最优选在 10 和 100 之间的聚合度 DP。

[0190] 该聚合物分散剂优选具有在 500 和 30000 之间，更优选在 1500 和 10000 之间的数均分子量 Mn。

[0191] 该聚合物分散剂优选具有小于 100000，更优选小于 50000 和最优选小于 30000 的重均分子量 Mw。

[0192] 聚合物分散剂优选具有小于 2，更优选小于 1.75 和最优选小于 1.5 的聚合物分散性 PD。

[0193] 聚合物分散剂的商品例子是下列这些：

[0194] • 可从 BYK CHEMIE GMBH 获得的 DISPERBYK™ 分散剂；

[0195] • 可从 NOVEON 获得的 SOLSPERSE™ 分散剂；

[0196] • 可从 DEGUSSA 获得的 TEGO™ DISPERS™ 分散剂；

[0197] • 可从 MÜNZING CHEMIE 获得的 EDAPLAN™ 分散剂；

[0198] • 可从 LYONDELL 获得的 ETHACRYL™ 分散剂；

[0199] • 可从 ISP 获得的 GANEX™ 分散剂；

[0200] • 可从 CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC 获得的 DISPEX™ 和 EFKATM™ 分散剂；

[0201] • 可从 DEUCHEM 获得的 DISPONER™ 分散剂；和

[0202] • 可从 JOHNSON POLYMER 获得的 JONCRYL™ 分散剂。

[0203] 特别优选的聚合物分散剂包括可从 NOVEON 获得的 Solsperse™ 分散剂，可从 CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC 获得的 Efka™ 分散剂和可从 BYK CHEMIE GMBH 获得的 Disperbyk™ 分散剂。

[0204] 用于 UV 可固化的含颜料的分散体中的特别优选的分散剂是可从 NOVEON 获得的 Solsperse™ 32000，35000 和 39000 分散剂。

[0205] 聚合物分散剂优选以基于颜料重量的 2-600wt％，更优选 5-200wt％的量使用。

[0206] 可固化油墨的制备

[0207] 平均粒度和分布是喷墨型油墨的重要特征。该喷墨型油墨可以通过在分散剂存在下的分散介质中沉淀或研磨该颜料来制备。

[0208] 混合装置可以包括压力捏合机，敞开式捏合机，行星混合器，溶解器，和 Dalton 通用混合机。合适的研磨和分散装置是球磨机，珠磨机，胶体磨，高速分散器，双辊，珠粒磨机，漆调理机，和三辊。分散体也可通过使用超声能来制备。

[0209] 许多不同类型的材料可以用作研磨介质，如玻璃，陶瓷，金属，和塑料。在优选的实施方案中，研磨介质能够包括颗粒，优选基本上球形，例如主要由聚合物树脂组成的珠粒或钇稳定化的氧化锆珠粒。

[0210] 在混合、研磨和分散的过程中，各方法是在冷却的情况下进行的以防止热的积聚，并且对于辐射可固化的喷墨型油墨，尽可能在基本上排除光化辐射的光条件下进行。

[0211] 该喷墨型油墨可以含有多于一种的颜料，该喷墨型油墨可以通过使用各颜料的单独分散体来制备，或另外几种颜料可以在制备分散体时被混合和共研磨。

[0212] 该分散方法能够以连续，间歇或半间歇方式进行。

[0213] 磨细物 (mill grind) 的成分的优选量和比率将根据特定的材料和预期的应用而广泛地改变。研磨混合物的含量包括该磨细物和研磨介质。该磨细物包括颜料、聚合物分散剂和液体载体。对于喷墨型油墨，排除研磨介质，该颜料是以 1-50wt％的量存在于磨细物中。颜料与聚合物分散剂的重量比是 20 ： 1 到 1 ： 2。

[0214] 研磨时间能够广泛地改变并且取决于该颜料、所选择的机械设备和停留条件、初始和所希望的最终粒度，等等。在本发明中，制备具有低于 100nm 的平均粒度的颜料分散体。

[0215] 在完成研磨之后，研磨介质通过使用普通的分离技术，如通过过滤、经由网筛来过筛和类似方法与研磨过的粒状产物（干燥形式或液体分散体形式）分离。常常，筛网构造到磨机上，例如对于珠粒磨机。研磨的颜料浓缩物优选通过过滤与研磨介质分离。

[0216] 一般，希望制造浓缩的磨细物形式的喷墨型油墨，它随后被稀释到合适的浓度以用于喷墨打印系统中。这一技术允许从该设备制造更大量的颜料着色的油墨。通过稀释，该喷墨型油墨被调节到为特殊应用所需要的粘度、表面张力、颜色、色调、饱和密度和打印区域覆盖率。

实施例

[0217] 原材料

[0218] LDPE 箔是由 NOTEWORTHY，USA 制造的具有 75μm 的厚度的白色 Noteworthy LDPE 箔的缩写。

[0219] AGORIX Cyan 是从 AGFA GRAPHICS，Belgium 获得的青色非水性自由基辐射可固化喷墨型油墨。

[0220] 测量

[0221] 1. DMA

[0222] 在 3℃ /min 的升温速度下通过使用 DMA2980Dynamic MechnicalAnalyzer（从 TA INSTRUMENTS，USA 商购）进行动态力学分析，在该升温速度下样品每秒以 100μm 的幅度变形。在每一个周期中，测量响应并分解为弹性分量（储能模量 E’）和粘性分量（损耗模量 E”）。在损耗模量和储能模量之间的比率给出了 Tan δ 的值。

[0223] 2. DSC

[0224] 通过使用从 TA INSTRUMENTS，USA 商购的 RCS 冷却装置，用 DSC Q 1000（热通量原理）进行差示扫描量热分析。

[0225] 使用穿孔器从该箔上取样品。将样品投入到从 TA-Instruments 商购的铝制样品夹持器（直径 6.6mm）中，然后用铝盖密封。样品然后在惰性气氛 (50ml/min 氮气流）中以 20℃ / 分钟的速度从 -90℃加热到 150℃。

[0226] 3. 固化程度

[0227] 在用 UV 光固化之后立即对涂层测试固化程度。固化涂层利用 Qtip 进行摩擦。当表面不受损伤时，涂层被认为是完全固化的。当固化涂层的一些被损伤时，该涂层是仅仅部分地固化的。当整个的固化涂层被损伤时，涂层没有固化。

[0228] 4. 粘合试验

[0229] 用胶带测试固化涂层对基材的粘合性。从 TESA AG，Germany 获得的黑色胶带 Tesa

4104/04 被粘合到涂层上，然后立即手工除去胶带。

[0230] 表 1 显示了用于粘合质量的评价尺度。

[0231] 表 1

[0232]

被胶带除去的涂层的%	粘合性
0-10%	优异
10-20%	可接受
＞ 20%	不好

[0233] 5. 表面张力

[0234] 可固化液体和油墨的表面张力是在 60 秒之后在 25℃下用从KRÜSS GmbH, Germany 商购的KRÜSS张力计 K9 来测量。

[0235] 6. 表面能

[0236] 基材的表面能量通过使用从 ARCOTEST, Germany 获得的含有具有 30-44mN/m 的所定义表面张力的流体的一组试验笔来测量。

[0237] 36-38mJ/m^2(＝mN/m) 的表面能测量结果意味着具有 36mN/m 的表面张力的试验笔的红色油墨会导致红色油墨的展开，而具有 38mN/m 的表面张力的试验笔的红色油墨不会导致红色油墨的展开。

[0238] 7. 60° 光泽

[0239] 用可从 Dr. LANGE GmbH, Germany 获得的 REFO 60 在 60° 的角度下测量光泽度。

[0240] 实施例 1

[0241] 本实施例举例说明了，在通常没有被喷墨打印领域中的技术人员所考虑的温度工作区中，辐射可固化喷墨型油墨对典型用于制造塑料袋的基材的粘合性的改进。

[0242] 对于塑料袋基材的 DMA 和 DSC

[0243] 根据以上所述的方法针对 LDPE 箔进行动态力学分析。结果示于图 1 到 4 中。

[0244] 在图 1 中能够看出，在 -80℃下的储能模量是约 1900MPa(劲度约 59500N/m)。通过提高温度，LDPE 箔的机械强度急剧下降到在室温下的约 200MPa(劲度 6500N/m) 和在 100℃下的仅仅约 14MPa。在图 2 中，损耗模量峰是在大约 -22℃，这相应于玻璃化转变温度 (Tg)。在图 3 中 Tan δ 的计算曲线从 -80℃提高到约 51℃温度左右的最大值，然后再次下降直到 100℃为止。在 100℃下能够注意到 Tan δ 的急剧提高，这归因于样品的破裂，这也能够在图 4 中看出，其中样品长度在 110℃急剧下降。这一破裂的原因从图 5 中的 DSC 温谱图清楚地看出，该图表明聚合物基材的熔化温度是在 111℃左右。就在低于 50℃下开始的“熔融侧肩峰 (melting shoulder)”也能够在图 5 中观察到。

[0245] 辐射可固化油墨的粘合

[0246] LDPE 箔通过使用真空抽吸系统被固定在 ELCOMETER, Belgium 的恒温控制的 (thermostatically controllable) 涂覆设备的金属板上。金属板通过使用采用热水浴的循环系统来加热。涂层的表面温度是用手持 IR 温度计 Optex Thermo-Hunter Model

PT-3LF(OPTEX，USA) 测量的。非水性青色辐射可固化喷墨型油墨：具有 22mN/m 的表面张力的 AGORIX Cyan 通过使用 10μm 绕线棒被涂覆在 LDPE 箔上。加热的涂层然后在从 DPL industri A/S(Denmark) 获得的 Fe 掺杂汞 UV 灯 140W/cm(DPL 10041 型）下进行固化。在第一个 15 秒中 UV 灯的开闭器被关闭，因此仅仅少量的杂散 UV 光线照射该涂层，然后打开该开闭器并且涂层在 2 秒中辐射，同时用从 EIT Inc(USA) 获得的 UV Power Puck 测量 UV 功率。该杂散光和两秒 DPL 曝光被测得一共具有 5.82J/cm^2 的剂量和 2.65W/cm^2 的峰强度。在用 UV 光固化之后立即评价涂层的固化程度。

[0247] 设定热水浴，以获得 LDPE 箔的两个表面温度：24℃和 50℃。对比样品 COMP-1 在 24℃下被涂覆并看起来完全固化。对比样品 COMP-2 是按照与对比样品 COMP-1 相同的方式制备的，只是该样品用 Fe 掺杂的汞 UV 灯进行 4 秒 UV 曝光。本发明的样品 INV-1 是在 50℃下涂覆的并且按照与对比样品 COMP-1 相同的方法固化。粘合试验的结果示于表 2 中。

[0248] 表 2

[0249]

样品	表面温度	固化程度	粘合性
COMP-1	24℃	完全固化	好
COMP-2	24℃	完全固化	不好
INV-1	50℃	完全固化	优异

[0250] 可以观察到，只有在 50℃下涂覆的样品 INV-1 显示优异的粘合性，而在 24℃下涂覆的其它样品 COMP-1 和 COMP-2 显示出差的粘合性。给予对比样品 COMP-2 的双 UV 曝光仅仅导致油墨对 LDPE 箔的粘合性的轻度改进。

[0251] LDPE 箔的表面能量被测得为 36-38mJ/m^2。在 50℃的热处理 10 秒之后，测量 LDPE 箔的表面能量并且发现没有改变。

[0252] 实施例 2

[0253] 本实施例举例说明了针对单程喷墨式打印机的实际实施方案。

[0254] 单程喷墨型油墨打印机

[0255] AGFA GRAPHICS 的：Dotrix modular 单程喷墨式打印机经过改进以适应于聚乙烯箔的薄幅片 (web)(75μm) 的输送。这些改进包括张力调节辊 (dancer roll) 的不同定位，展平辊的使用，较低摩擦轴承的使用，...，所有这些改进是在柔性箔的幅片上进行胶版印刷的印刷机领域中的技术人员熟知的。

[0256] 另外该：Dotrix modular 单程喷墨式打印机的固化设备也进行调节。安装具有二色性反射器的开闭器，据此，射向基材上的峰强度被提高。打印机的标准固化灯被较小电功率的更薄汞弧灯替代，因此产生更低的热量以及允许更高的聚焦，从而再次依据该光的剂量获得更高的功率。

[0257] 在打印机的运转过程中监测在刚好位于基材上方的固化区中的温度，并且该温度能够保持在 70 至 80℃的范围。在未调节的：Dotrixmodular 单程喷墨式打印机中，能够记录高达 110℃的温度。

[0258] 施涂底漆的 LDPE 箔

[0259] 胶版印刷应用常常在基材上使用薄的底漆层，优选低于 10μm，以获得某些所需性能，例如有光泽的或消光的涂饰，更好的粘合性，特定的背景颜色，等等。

[0260] 在胶版印刷和丝网印刷中使用的各种商购底漆针对它们在实施例 1 的 LDPE 箔上的粘合质量进行试验。通常水性底漆用于胶版印刷。然而，可以观察到，水性底漆在本发明中不会导致良好的粘合质量。表 3 显示 23 种非水性底漆和它们的商家的一览表。除用于丝网印刷的底漆 PR-11 和 PR-16 外，全部的底漆在胶版印刷应用中用作非水性底漆。

[0261] 表 3

[0262]

底漆	底漆的商品名	商家
PR-1	UVX 00149-405	XSYS
PR-2	Uvalux Matlak U0717	Zeller&Gmelin
PR-3	UV Thermal Transfer Flexo Lacquer UVL287	Phoenix
PR-4	UV Laser Imprintable Lacquer UVL291	Phoenix
PR-5	806934	Siegwerk
PR-6	EXC90052UV Varnish Flexo Glu	Arets Graphics
PR-7	Uvaflex transparantwit Y6-X60002	Zeller&Gmelin
PR-8	UVX 00195-405	XSYS
PR-9	UVX 00194-405	XSYS
PR-10	UVF00081	XSYS
PR-11	Uvoscreen matt varnish UVD00117-408	XSYS
PR-12	Marabu UVLG3	Marabu
PR-13	UVF00010-405	XSYS
PR-14	125I036899	Siegwerk
PR-15	Uvibond UV UV391	Sericol BV
PR-16	Uvoscreen varnish 9501UVD00100-405	XSYS
PR-17	806916	Siegwerk
PR-18	UV vernis LV papier/synth 806904M	Siegwerk

PR-19	Uvalux UV-lak U0720	Zeller&Gmelin
PR-20	UV Flexo varnish GP UVF00021-405	XSYS
PR-21	Excure 90012	Arets Graphics
PR-22	EXC90065UV Varnish Flexo	Arets Graphics
PR-23	EXC90050UV Vanish Flexo	Arets Graphics

[0263] 表 3 的底漆通过使用刮棒涂布机和 4μm 绕线棒被涂覆在 LDPE 箔上。各涂覆样品通过使用装有 Fusion VPS/I600 灯 (H- 灯泡) 的 FusionDRSE-120 输送器在空气之下预固化，该输送器以 20m/min 的速度在运输带上在 UV 灯之下输送样品。全部的施涂过底漆的样品被安放到 LDPE 箔的幅片上，和含有样品的幅片被安放到单程打印机上。在每一个施涂过底漆的样品的一部分上，通过使用非水性青色辐射可固化喷墨型油墨组即从 AGFA GRAPHICS，Belgium 获得的 :AGORIX 打印彩色图像。相同的彩色图像也打印在未涂底漆的 LDPE 上。

[0264] 该底漆和彩色图像发现是完全固化的。随后测试在 LDPE 箔上底漆的粘合质量以及在涂覆过底漆和未涂底漆的 LDPE 箔上的油墨的粘合质量。测量液体底漆的表面张力和固化底漆的在 60° 的光泽。结果示于表 4 中。

[0265] 表 4

[0266]

底漆	底漆的表面张力 (mN/m)	光泽 60°	底漆粘合性	油墨粘合性
无	---	---	---	OK
PR-1	42	---	NOK	---
PR-2	39	---	NOK	---
PR-3	39	---	NOK	---
PR-4	37	---	NOK	---
PR-5	35	---	NOK	---
PR-6	37	---	可接受	---
PR-7	38	80.5	可接受	OK
PR-8	34	94.5	OK	OK

PR-9	29	91.7	OK	OK
PR-10	29	86.5	OK	OK
PR-11	27	45.5	OK	OK
PR-12	26	33.9	OK	OK
PR-13	25	89.1	OK	OK
PR-14	24	82.9	OK	OK
PR-15	24	65.6	OK	OK
PR-16	24	78.3	OK	OK
PR-17	24	91.5	OK	OK
PR-18	24	83.7	OK	OK
PR-19	23	83.1	OK	OK
PR-20	23	86.7	OK	OK
PR-21	23	92.8	OK	OK
PR-22	22	91.5	OK	OK
PR-23	21	93.5	OK	NOK

[0267] 从表 4 中能够看出，通过使用例如底漆 PR-8 和 PR-9 和分别地 PR-11 和 PR-12 能够获得有光泽的涂饰或无光泽的涂饰。在表 4 中的底漆是按照它们的表面张力排序的。能够看出，当底漆的表面张力比 LDPE 箔的表面能量小至少 4mN/m 时，观察到底漆对 LDPE 箔的非常好的粘合性。观察到具有 22mN/m 的平均表面张力的喷墨型油墨对于施涂底漆的基材的良好粘合性，只要该油墨的表面张力等于或小于底漆的表面张力。

[0268] 与不使用底漆或使用其它底漆所打印的彩色图像相比，使用底漆 PR-7 到 PR-10 时观察到彩色图像的优异图像质量。

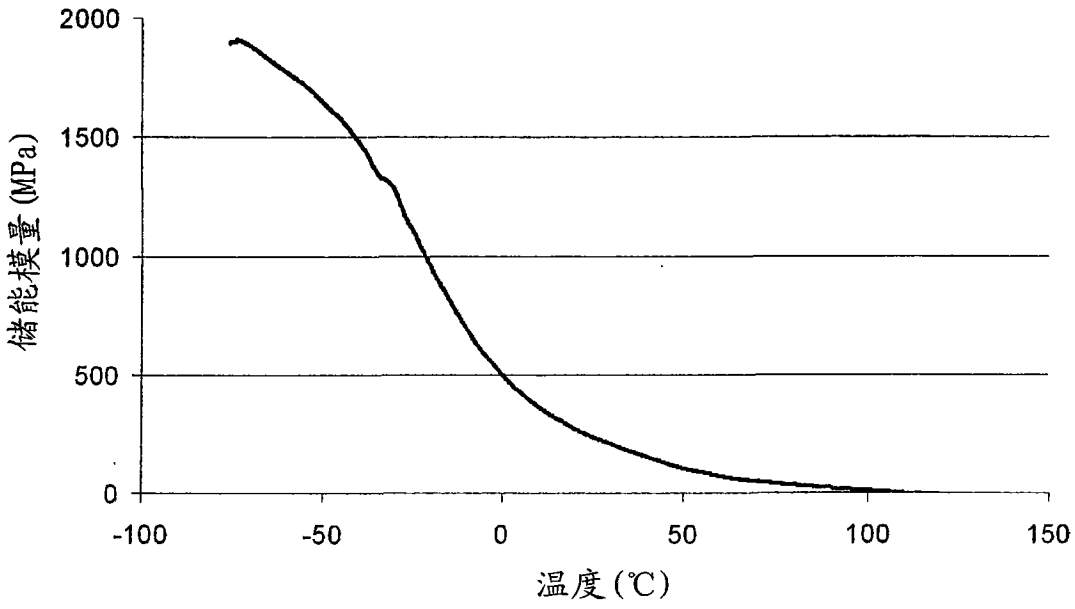

2000
1500
1000
500
0
储能模量(MPa)
-100
-50
0
50
100
150
温度(℃)

图 1

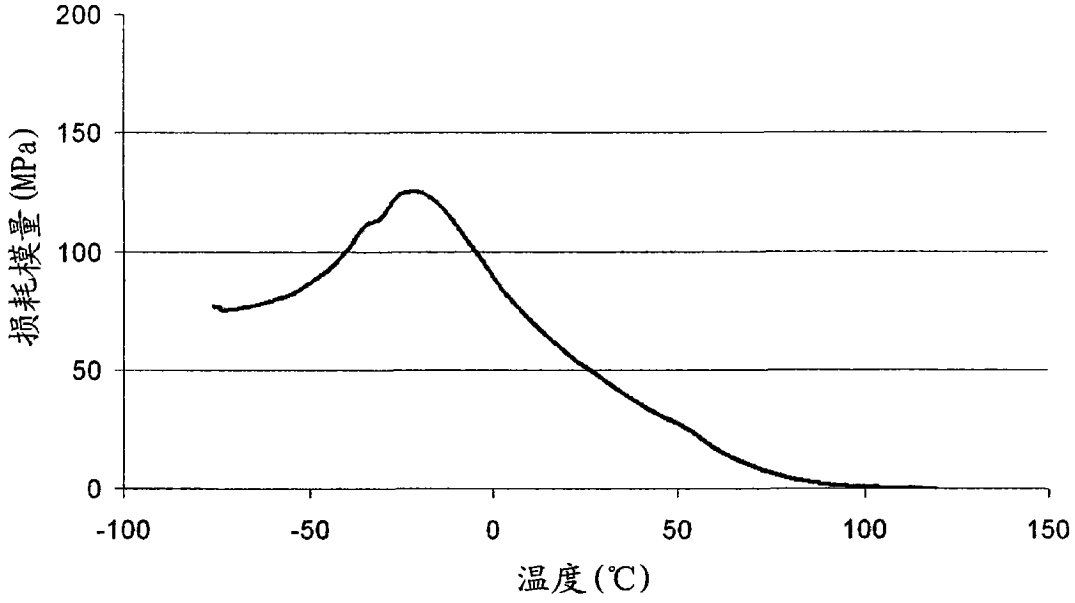

200
150
100
50
0
损耗模量(MPa)
-100
-50
0
50
100
150
温度(℃)

图 2

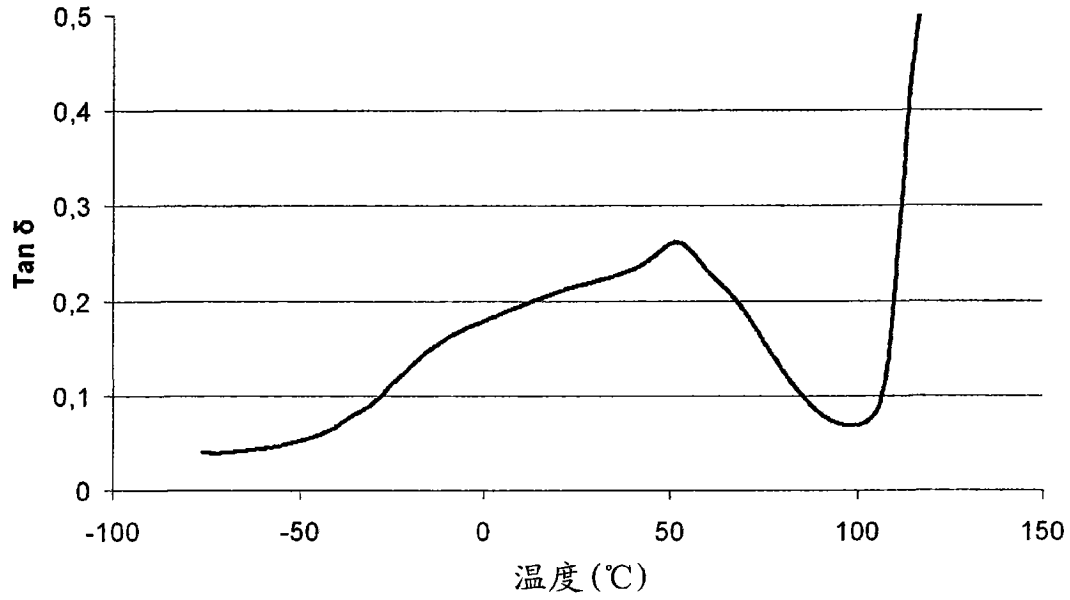

0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
Tan δ
-100
-50
0
50
100
150
温度(℃)

图 3

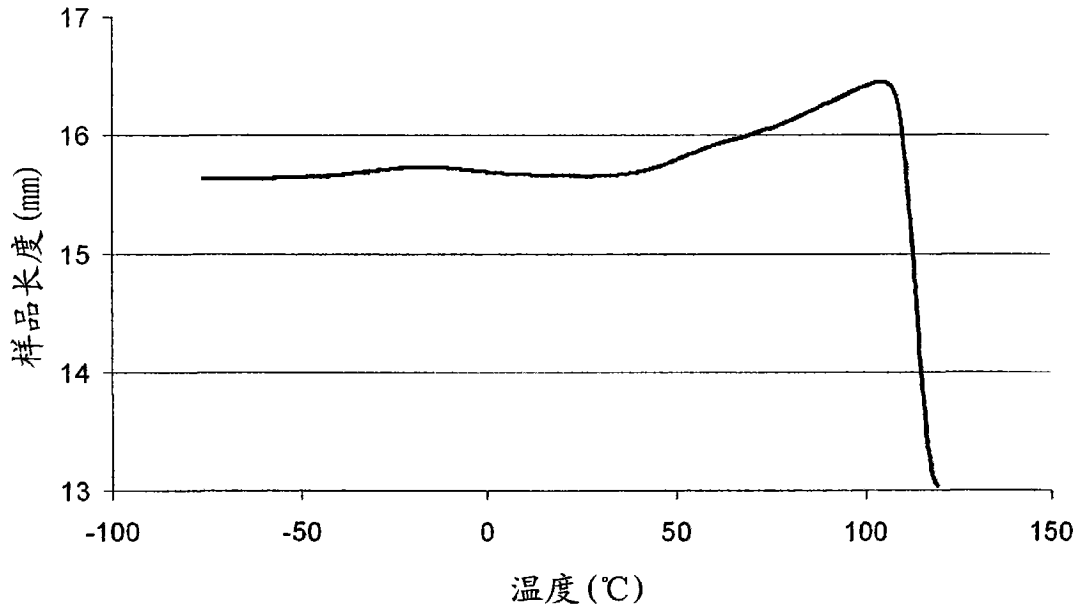

17
16
15
14
13
样品长度(mm)
-100
-50
0
50
100
150
温度(℃)

图 4

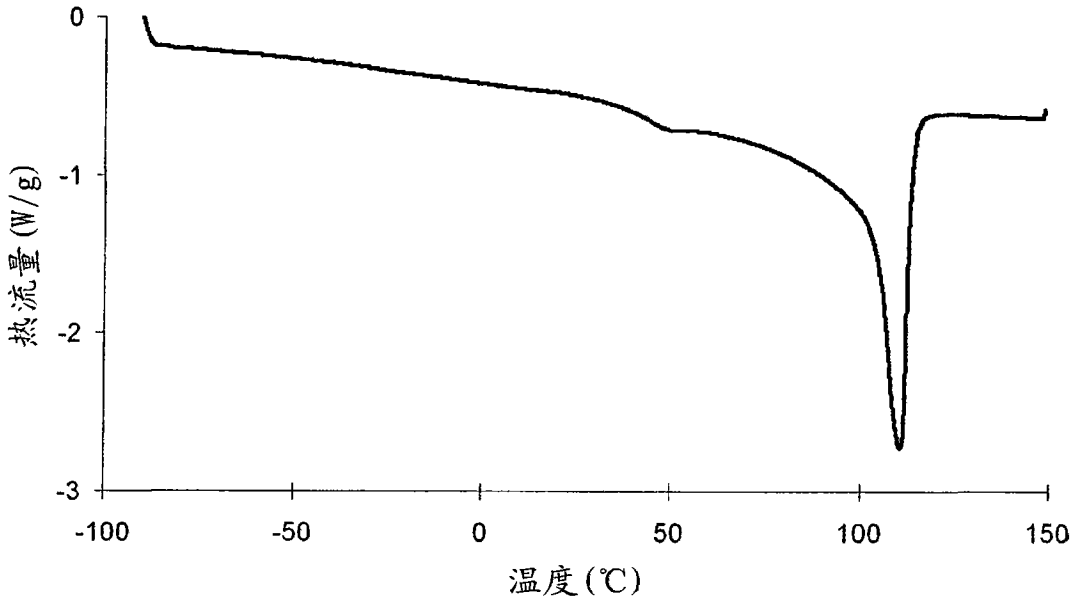


图 5