



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105518084 B

(45)授权公告日 2017.12.15

(21)申请号 201480051023.3

(22)申请日 2014.09.16

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105518084 A

(43)申请公布日 2016.04.20

(30)优先权数据

13184521.6 2013.09.16 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.03.16

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2014/069689 2014.09.16

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/036613 EN 2015.03.19

(73)专利权人 爱克发印艺公司

地址 比利时莫策尔

(72)发明人 J.洛库菲尔 R.德蒙德特

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 徐晶 石克虎

(51)Int.Cl.

C09D 11/101(2006.01)

C09D 11/30(2006.01)

(56)对比文件

EP 2604663 A1, 2013.06.19, 说明书第51-79、81-82、126、157-158、162-182段、第188段表11、196-200段.

审查员 邢亚晶

权利要求书3页 说明书39页

(54)发明名称

用于食品包装的可辐射固化组合物

(57)摘要

喷墨印刷方法包括以下步骤:(1)在基材上喷射在25°C和90s⁻¹的剪切速率下具有不超过50mPa.s的粘度的多种可辐射固化喷墨油墨的墨点,所述多种可辐射固化喷墨油墨包含:a)基于可辐射固化喷墨油墨的总重量计以不超过4.0重量%的浓度存在的至少一种不可聚合、非聚合的双酰基氧化膦;b)至少一种包含至少一个乙烯醚基团和至少一个选自丙烯酸酯基团和甲基丙烯酸酯基团的可聚合基团的单体;和c)至少一种可聚合或聚合型噻吨酮,条件是,如果所述至少一种可聚合或聚合型噻吨酮不含叔胺基团,则所述可辐射固化组合物还包含至少一种选自4-二甲氨基苯甲酸乙基己酯、含有叔胺的可聚合共引发剂和含有叔胺的聚合共引发剂的叔胺共引发剂;和(2)使用一个或多个UV LED完全固化喷射的墨点。

1. 喷墨印刷方法,其包括以下步骤:

(1) 在基材上喷射在 25°C 和 90s^{-1} 的剪切速率下具有不超过 $50\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的粘度的多种可辐射固化喷墨油墨的墨点,所述多种可辐射固化喷墨油墨包含:

a) 基于可辐射固化喷墨油墨的总重量计以不超过4.0重量%的浓度存在的至少一种不可聚合、非聚合的双酰基氧化膦;

b) 至少一种包含至少一个乙烯基醚基团和至少一个选自丙烯酸酯基团和甲基丙烯酸酯基团的可聚合基团的单体;和

c) 至少一种可聚合或聚合型噻吨酮,条件是,如果所述至少一种可聚合或聚合型噻吨酮不含叔胺基团,则所述可辐射固化组合物还包含至少一种选自4-二甲基氨基苯甲酸乙基己酯、含有叔胺的可聚合共引发剂和含有叔胺的聚合共引发剂的叔胺共引发剂;和

(2) 使用一个或多个UV LED完全固化喷射的墨点。

2. 根据权利要求1所述的喷墨印刷方法,其中所述基材为未涂底漆的基材。

3. 根据权利要求1所述的喷墨印刷方法,其中所述多种可辐射固化喷墨油墨至少包含青色可辐射固化喷墨油墨、品红色可辐射固化喷墨油墨、黄色可辐射固化喷墨油墨和黑色可辐射固化喷墨油墨。

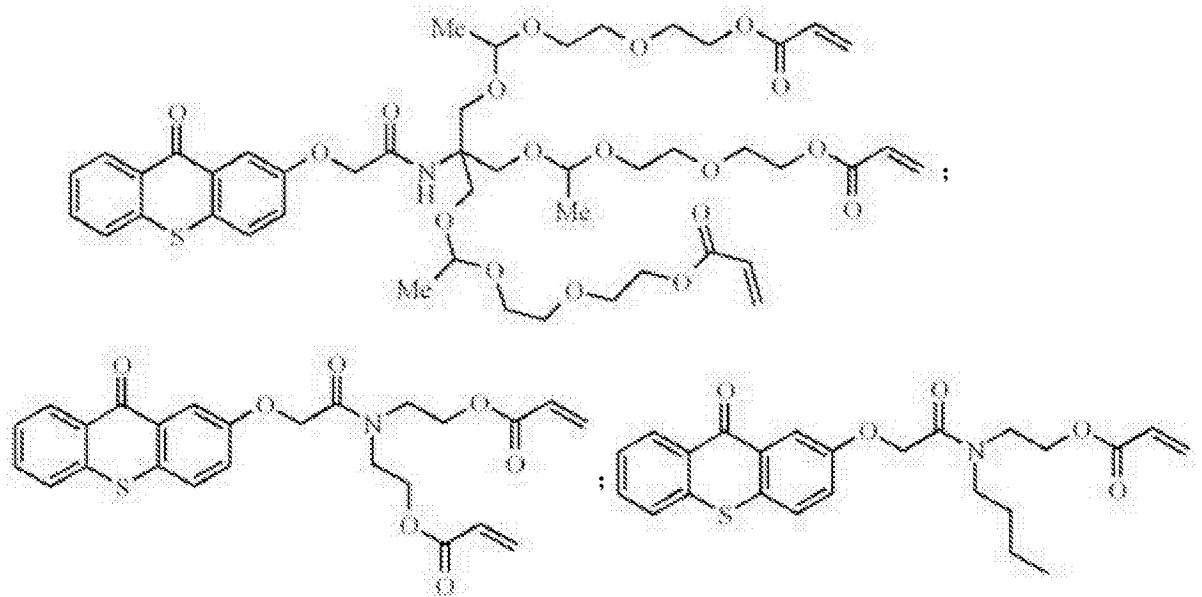
4. 根据权利要求1所述的喷墨印刷方法,其中所述基材选自聚乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯、聚氯乙烯、聚酯、聚酰亚胺和树脂涂覆的纸。

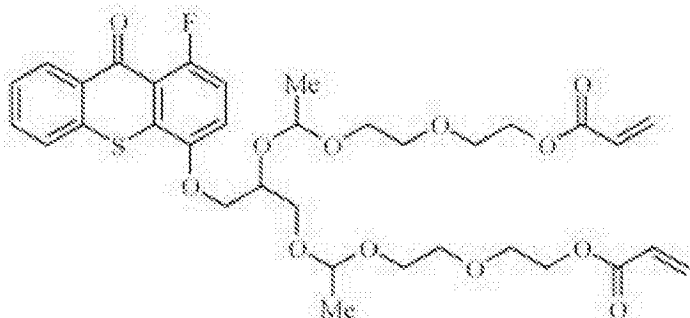
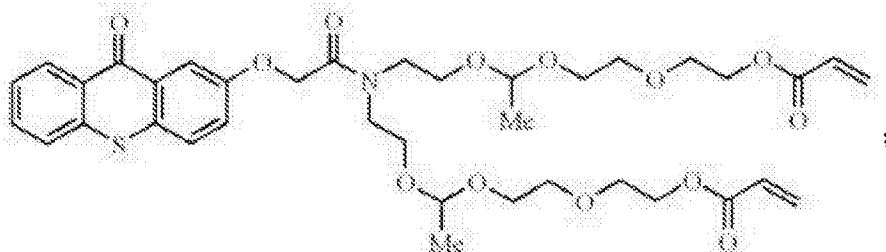
5. 根据权利要求1所述的喷墨印刷方法,其中所述至少一种可聚合或聚合型噻吨酮以基于可辐射固化喷墨油墨的总重量计至少2重量%的量存在。

6. 根据权利要求1所述的喷墨印刷方法,其中所述至少一种不可聚合、非聚合的双酰基氧化膦选自双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦和双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)(2,4,4-三甲基戊基)氧化膦。

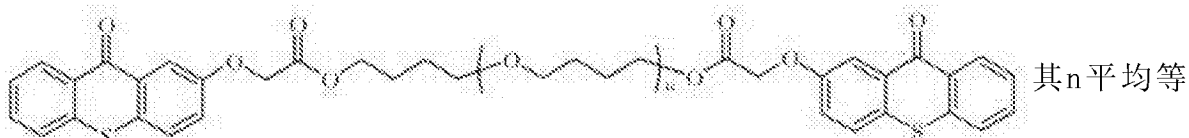
7. 根据权利要求1所述的喷墨印刷方法,其中所述至少一种含有叔胺的可聚合或聚合的共引发剂包含一个或多个4-二烷基氨基苯甲酸酯基团。

8. 根据权利要求1所述的喷墨印刷方法,其中所述至少一种可聚合或聚合型噻吨酮选自:



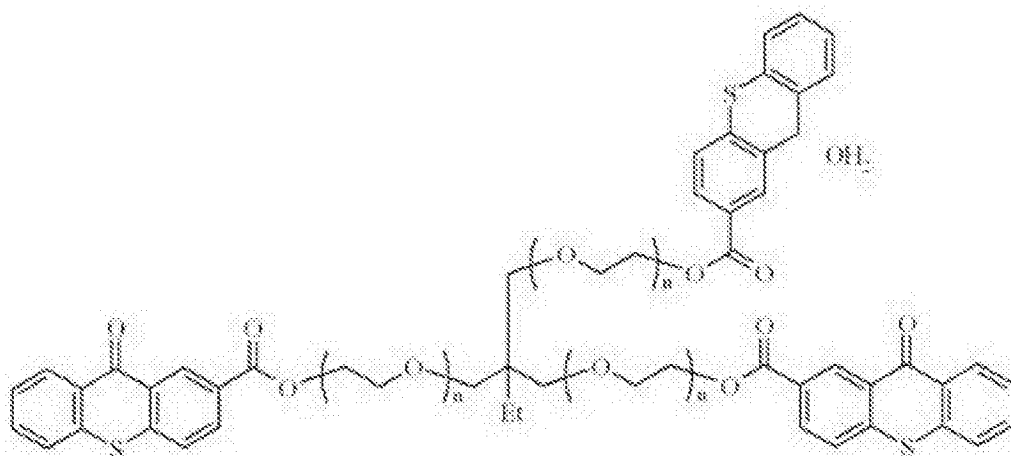


;N-烯丙基噻吨酮-3,4-二甲酰亚胺;



其n平均等

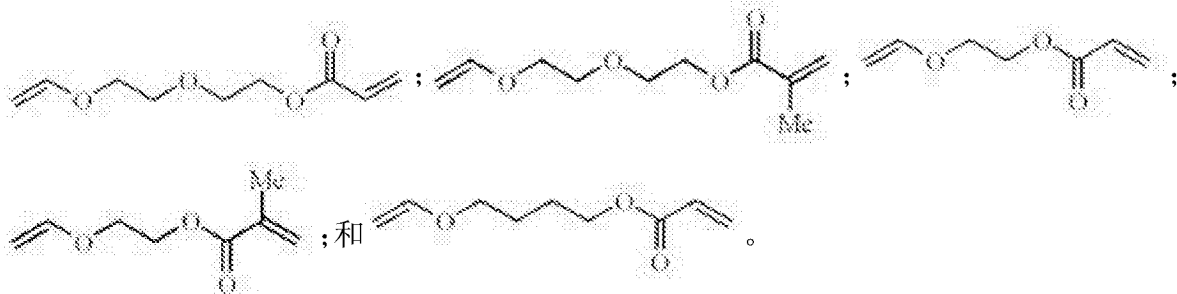
于2-4;和



,其分子量

Mw小于1,000。

9. 根据权利要求1所述的喷墨印刷方法,其中包含至少一个乙烯基醚基团和至少一个选自丙烯酸酯基团和甲基丙烯酸酯基团的可聚合基团的所述至少一种单体选自:



10. 根据权利要求1所述的喷墨印刷方法,其中所述可辐射固化喷墨油墨包含至少一种选自N-乙烯基己内酰胺、丙烯酸苯氧基乙酯、二丙二醇二丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷

三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯和环状三羟甲基丙烷缩甲醛丙烯酸酯的单体。

11. 根据权利要求1所述的喷墨印刷方法, 其中所述多种可辐射固化喷墨油墨包含基本由以下物质组成的可聚合组合物:

- a) 25-100重量%的丙烯酸2-(2-乙烯基氧基乙氧基)乙酯;
- b) 0-55重量%的一种或多种选自单官能丙烯酸酯和双官能丙烯酸酯的可聚合化合物A; 和
- c) 0-55重量%的一种或多种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的可聚合化合物B, 条件是, 如果化合物A的重量百分数大于24重量%, 则化合物B的重量百分数大于1重量%; 且其中A和B的所有重量百分数都基于可聚合组合物的总重量计。

12. 根据权利要求1所述的喷墨印刷方法, 其中所述基材为包装。

13. 根据权利要求12所述的喷墨印刷方法, 其中所述包装为食品包装。

14. 根据权利要求1所述的喷墨印刷方法, 其中所述基材选自聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯和聚丙交酯。

15. 喷墨印刷装置, 其包括:

(1) 在25°C和90s⁻¹的剪切速率下具有不超过50mPa·s的粘度的多种可辐射固化喷墨油墨, 所述多种可辐射固化喷墨油墨包含:

- a) 基于可辐射固化喷墨油墨的总重量计以不超过4.0重量%的浓度存在的至少一种不可聚合、非聚合的双酰基氧化膦;
- b) 至少一种包含至少一个乙烯基醚基团和至少一个选自丙烯酸酯基团和甲基丙烯酸酯基团的可聚合基团的单体; 和
- c) 至少一种可聚合或聚合型噻吨酮, 条件是如果所述至少一种可聚合或聚合型噻吨酮不含叔胺基团, 则所述可辐射固化组合物还包含至少一种选自4-二甲基氨基苯甲酸乙基己酯、含有叔胺的可聚合共引发剂和含有叔胺的聚合共引发剂的叔胺共引发剂; 和

(2) 一个或多个UV LED, 以便完全固化所述多种可辐射固化喷墨油墨的喷射的墨点。

16. 根据权利要求15所述的喷墨印刷装置, 其中所述一个或多个UV LED包括在大于380nm的波长下发射的UV LED。

用于食品包装的可辐射固化组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及用于包装印刷、更具体地用于高速数字食品包装印刷的可辐射固化组合物。

背景技术

[0002] 例如胶印和柔版印刷的印刷系统对于包装应用日益被工业喷墨印刷系统而替代，这归因于工业喷墨印刷系统在使用中的灵活性，例如可变数据印刷允许在包装的最后一分钟广告改变；且归因于其增强的可靠性，这允许将其并入生产线中。特别优选可辐射固化喷墨油墨，因为高质量的图像可印刷在例如塑料包装材料的不吸收受墨体上。

[0003] 喷墨印刷在食品包装上的高可靠性不仅由于在工业环境中的生产率原因而需要，而且由于食品安全性原因而需要。欧洲印刷油墨协会 (EuPIA) 提供关于食品包装印刷油墨的GMP准则。在欧洲，现今大部分的注意力集中到瑞士法规 (Swiss legislation) (“Ordinance on Materials and Articles in Contact with Food”, SR 817.023.21)，其公布了化合物的肯定列表。美国食品药品监督管理局 (FDA) 遵循不迁移原理且因此除了直接食品接触之外没有对油墨施加特定的准则。油墨化合物的容许迁移和/或反印 (set-off) 水平的关键数字为 $10\mu\text{g}/6\text{dm}^2$ (6dm^2 为用于1kg食品的包装材料的典型表面积) /油墨化合物。 $10\mu\text{g}/1\text{kg}$ 食品的该比率也描述为10ppb并且是在大多数法规中对于油墨化合物的容许迁移极限的经验法则，但通过足够的毒理学数据证实，该极限可更高。

[0004] 初级食品包装应用的适合的可UV固化的喷墨油墨 (常称为低迁移 (LM) 油墨) 由EP 2053101 A (AGFA)、EP 2199273 A (AGFA) 和EP 2161290 A (AGFA) 举例说明。

[0005] 然而，并不存在这样的低迁移可UV固化的喷墨油墨。用于在主要包装的外面印刷的油墨制剂仅可贡献安全的食品包装。并且，包装材料和印刷方法的所有条件都将通过迁移试验来监测。例如，从前在包装材料中的邻苯二甲酸酯增塑剂吸引了许多注意力，并且更多最新报道提到玉米片被来自包含在再循环纸和纸板中的印刷油墨的矿物油所污染。

[0006] 从工程的观点来看，与传统汞紫外灯相比较，在生产线上结合LED固化明显更加方便，并且降低总能量消耗。固化可紫外固化喷墨油墨从宽谱的高功率汞紫外灯进化到在较小紫外光输出下在窄频带下发射的UV LED实现了对于印刷可靠性和食品安全性甚至更关键的低迁移可紫外固化喷墨印刷包装解决方案。UV LED的较小紫外光输出可通过在固化期间使用氮气层部分地补偿。然而，在生产线上，通过使用氮气层实现惰性化使得生产线的设计复杂到在生产线上实施数字印刷到不再经济可行的程度。

[0007] 另外，不当的储存和运输条件也可使可紫外固化LM喷墨油墨的性能降级。不仅可消极地影响有色颜料在油墨中的分散稳定性，而且可降低固化速度，同时增加可迁移性。

[0008] 因此，仍然需要改进的可辐射固化喷墨油墨，其可在高可靠性下印刷，其可通过UV LED固化且在改变冷冻温度和高温的运输条件的情况下不会受损。

[0009] 发明概述

[0010] 为了解决上述问题，已经用权利要求1所限定的喷墨印刷方法实现了本发明的优

选实施方案。

[0011] 意外地发现可使用不可聚合、非聚合的双酰基氧化膦来提供具有高LED敏感性的用于工业食品包装印刷的可辐射固化组合物,而不需要惰性化,同时还达到了瑞士条例法规的食品安全要求。通过将不可聚合、非聚合的双酰基氧化膦的浓度控制到上限,使改变储存和运输条件对可辐射固化组合物的性能的影响减至最小。该优势仅可使用可聚合或聚合型噻吨酮、含有叔胺的特定共引发剂和乙烯基醚(甲基)丙烯酸酯单体的特定组合实现。

[0012] 根据本发明的可辐射固化组合物优选用于在食品包装上喷墨印刷图像,更优选用于其中图像通过一个或多个UV LED至少部分地固化的喷墨印刷。

[0013] 本发明的其他目的将自下文描述中显而易见。

[0014] 定义

[0015] 术语“烷基”意指对于烷基(即,甲基、乙基)中每个碳原子数可能的所有变体,即,对于3个碳原子:正丙基和异丙基;用于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。

[0016] 除非另作说明,否则被取代或未被取代的烷基优选为C₁-C₆-烷基。

[0017] 除非另作说明,否则被取代或未被取代的烯基优选为C₁-C₆-烯基。

[0018] 除非另作说明,否则被取代或未被取代的炔基优选为C₁-C₆-炔基。

[0019] 除非另作说明,否则被取代或未被取代的芳烷基优选为包含一个、两个、三个或更多个C₁-C₆-烷基的苯基或萘基。

[0020] 除非另作说明,否则被取代或未被取代的烷芳基优选为包括苯基或萘基的C₇-C₂₀-烷基。

[0021] 除非另作说明,否则被取代或未被取代的芳基优选为苯基或萘基。

[0022] 除非另作说明,否则被取代或未被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、硒原子或其组合取代的5或6元环。

[0023] 在例如被取代的烷基中的术语“被取代的”意指该烷基可被除在这一基团中通常存在的原子(即,碳和氢)外的其他原子取代。例如,被取代的烷基可包含卤素原子或硫醇基。未被取代的烷基仅含有碳和氢原子。

[0024] 除非另作说明,否则被取代的烷基、被取代的烯基、被取代的炔基、被取代的芳烷基、被取代的烷芳基、被取代的芳基和被取代的杂芳基优选被选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基和叔丁基、酯基、酰胺基、醚基、硫醚基、酮基、醛基、亚砷基、砷基、磺酸酯基、磺酰胺基、-Cl、-Br、-I、-OH、-SH、-CN和-NO₂的一种或多种成分取代。

[0025] 术语“图像”包括文字、数字、图形、标识(logo)、照片、条形码、QR码等。图像可以一种或多种颜色限定。

[0026] 喷墨印刷方法

[0027] 根据本发明的喷墨印刷方法包括以下步骤:(1) 在基材上喷射多种可辐射固化喷墨油墨的墨点,所述可辐射固化喷墨油墨包含a) 至少一种不可聚合、非聚合的双酰基氧化膦;b) 至少一种包含至少一个乙烯基醚基团和至少一个选自丙烯酸酯基团和甲基丙烯酸酯基团的可聚合基团的单体;和c) 至少一种可聚合或聚合型噻吨酮,条件是如果所述至少一种可聚合或聚合型噻吨酮不含叔胺基团,则所述可辐射固化组合物还包含至少一种选自4-二甲基氨基苯甲酸乙基己酯、含有叔胺的可聚合共引发剂和含有叔胺的聚合共引发剂的

叔胺共引发剂;其中所述双酰基氧化膦以基于上文定义的可辐射固化组合物的总重量计不超过4重量%的浓度存在;和(2) 使用一个或多个UV LED完全固化喷射的墨点。

[0028] 可辐射固化组合物

[0029] 根据本发明的可辐射固化组合物在25℃和90s⁻¹的剪切速率下具有不超过50mPa.s的粘度且含有:a) 基于可辐射固化组合物的总重量计以不超过4.0重量%的浓度存在的至少一种不可聚合、非聚合的双酰基氧化膦;

[0030] b) 至少一种包含至少一个乙烯基醚基团和至少一个选自丙烯酸酯基团和甲基丙烯酸酯基团的可聚合基团的单体;和

[0031] c) 至少一种可聚合或聚合型噻吨酮,条件是,如果所述至少一种可聚合或聚合型噻吨酮不含叔胺基团,则所述可辐射固化组合物还包含至少一种选自4-二甲基氨基苯甲酸乙基己酯、含有叔胺的可聚合共引发剂和含有叔胺的聚合共引发剂的叔胺共引发剂。

[0032] 所述可辐射固化组合物优选可通过UV辐射固化。

[0033] 所述可辐射固化组合物优选可通过喷墨印刷装置、更优选通过采用UV固化而不是电子束固化的喷墨印刷装置喷射。

[0034] 所述可辐射固化组合物可为杂化的可紫外固化组合物,即可通过阳离子和自由基聚合固化,但优选所述可辐射固化组合物为自由基可紫外固化组合物。发现,在工业喷墨印刷系统中,阳离子可固化喷墨油墨由于紫外漫射光而造成喷射可靠性的问题。击中喷墨印刷头的喷嘴板的紫外漫射光由于固化油墨堵塞在喷嘴中而导致喷嘴故障。与其中自由基物质具有短得多的寿命的自由基可固化油墨不同,一旦由于紫外光而在喷嘴中产生酸物质,阳离子可固化油墨继续固化。

[0035] 所述至少一种不可聚合、非聚合的双酰基氧化膦优选选自双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦和双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)(2,4,4-三甲基戊基)氧化膦。

[0036] 合适的双(酰基)氧化膦光引发剂还由WO 2012/012067 (DSM)公开。

[0037] 所述至少一种不可聚合、非聚合的双酰基氧化膦必须以基于可辐射固化组合物的总重量计不超过4.0重量%的浓度、优选以基于可辐射固化组合物的总重量计1.0-3.5重量%的量存在。小于1.0重量%的量消极地影响由UV LED产生的固化速度。在暴露于变化的储存和运输条件时,大于4.0重量%的量导致可辐射固化组合物的不一致性能。

[0038] 所述可辐射固化组合物可含有着色剂,在这种情况下,所述可辐射固化组合物被称为可紫外固化的喷墨油墨。所述着色剂优选为有色颜料。

[0039] 在一个优选的实施方案中,所述可辐射固化组合物成为喷墨油墨套组的一部分。其可为无色的且作为清漆(例如,在包装上的顶层)和/或底漆(底层,例如可迁移物的阻挡层)使用。所述底漆也可具有掩盖在包装中的缺陷并增强在其上印刷的颜色的亮度的白色。所述清漆也可具有白色,因为其可随后在包装材料的背面印刷中使用。在这种情况下,透明基材变成包装的外层且印品受基材保护。在印品和食品之间的接触通过在层压过程中将内部箔片胶粘到油墨层而避免。所述可辐射固化组合物优选为可辐射固化的喷墨油墨。更优选喷墨油墨套组的所有可辐射固化喷墨油墨都具有符合本发明的组成。

[0040] 所述可辐射固化的喷墨油墨优选含有用于分散有色颜料的分散剂,更优选聚合分散剂。所述可辐射固化喷墨油墨还可含有分散增效剂,以改进油墨的分散质量和稳定性。可使用分散增效剂的混合物以进一步改进分散稳定性。

[0041] 所述可辐射固化可喷射的组合物或喷墨油墨的表面张力优选在25℃下为20-50mN/m,更优选在25℃下为22-35mN/m。从第二可辐射固化喷墨油墨的适印性的观点来看,其优选为20mN/m或更大,且从润湿性的观点来看,其优选不超过35mN/m。

[0042] 为了具有良好的喷射能力,在喷射温度下,在90s⁻¹的剪切速率和10-70℃的喷射温度下,可辐射固化可喷射的组合物或喷墨油墨的粘度优选小于30mPa.s,更优选小于15mPa.s且最优选为4-13mPa.s。

[0043] 在25℃下且在90s⁻¹的剪切速率下,可辐射固化组合物或喷墨油墨的粘度优选小于35mPa.s,优选小于28mPa.s且最优选为2-25mPa.s。

[0044] 所述可辐射固化组合物或喷墨油墨还可进一步含有至少一种改进组合物或喷墨油墨的热稳定性的抑制剂。

[0045] 所述可辐射固化组合物或喷墨油墨还可进一步含有至少一种用于在基材上获得良好铺展特性的表面活性剂。

[0046] 所述可辐射固化组合物或喷墨油墨优选包含基于可辐射固化组合物或喷墨油墨的总重量计60-98重量%的可聚合化合物,更优选70-90重量%的可聚合化合物。

[0047] 喷墨油墨套组

[0048] 在一个优选的实施方案中,根据本发明的可辐射固化组合物或喷墨油墨是可辐射固化喷墨油墨套组的一部分,更优选是包含多种根据本发明的喷墨油墨的可辐射固化喷墨油墨套组的一部分。所述可辐射固化喷墨油墨套组优选至少包含青色可辐射固化喷墨油墨、品红色可辐射固化喷墨油墨、黄色可辐射固化喷墨油墨和黑色可辐射固化喷墨油墨。

[0049] 所述可固化CMYK喷墨油墨套组还可使用额外的油墨,例如红色油墨、绿色油墨、蓝色油墨和/或橙色油墨扩展以进一步扩大图像的色域。所述可辐射固化喷墨油墨套组还可通过组合全密度喷墨油墨与低密度喷墨油墨而扩展。深色和浅色油墨和/或黑色和灰色油墨的组合通过降低的颗粒度改进图像质量。

[0050] 所述可固化油墨套组还可包含一种或多种斑色,优选一种或多种掺入色(corporate colour),例如红色的CocaCola™。

[0051] 所述可固化喷墨油墨套组还可包含清漆。所述可固化喷墨油墨组优选还包含白色喷墨油墨。

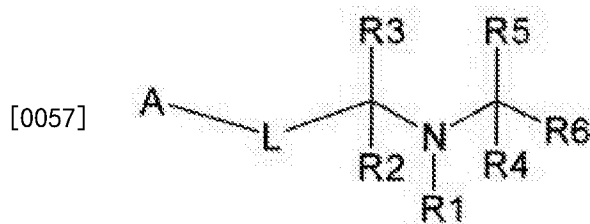
[0052] 所述可辐射固化喷墨油墨套组优选为可自由基固化的喷墨油墨套组。

[0053] 可聚合和聚合型噻吨酮光引发剂

[0054] 所述可辐射固化组合物含有优选以2-20重量%、更优选3-17重量%且最优选5-15重量%的量的至少一种可聚合或聚合型噻吨酮,其中重量百分数(重量%)基于可辐射固化组合物的总重量计。

[0055] 所述可辐射固化组合物优选含有至少一种在其化学结构中具有叔胺基团的可聚合或聚合型噻吨酮。所述叔胺基团因此可充当所述至少一种可聚合或聚合型噻吨酮的另一分子的共引发剂分子。如果在所述至少一种可聚合或聚合型噻吨酮中叔胺基团的位置是精心选择的,则不仅可以分子间共引发,而且可以分子内共引发。

[0056] 含有叔胺基团的优选的可聚合的噻吨酮光引发剂由根据式(TN-1)的化合物表示:



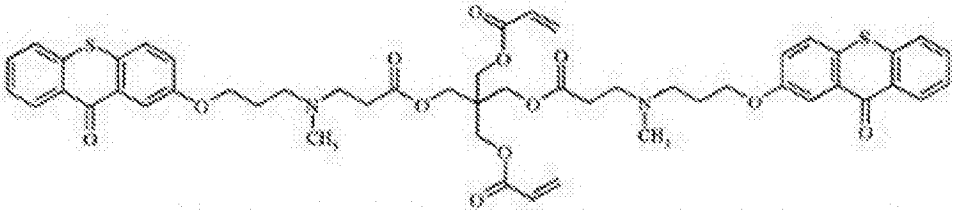
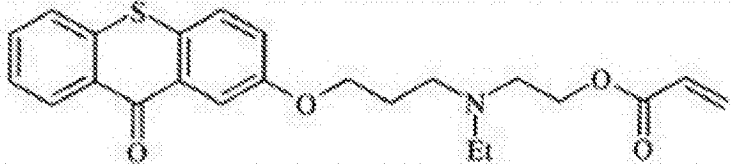
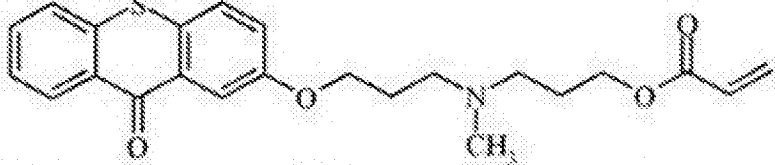
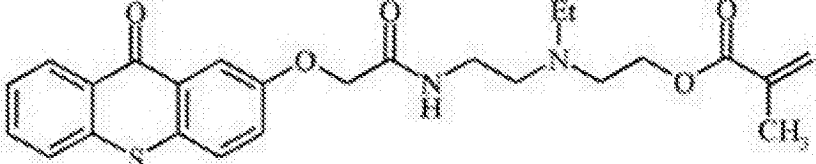
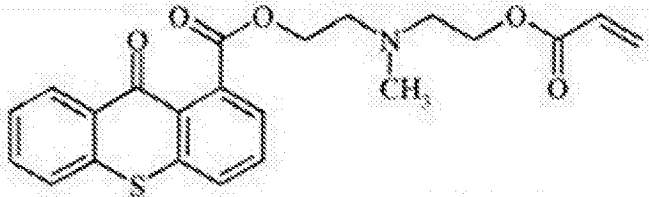
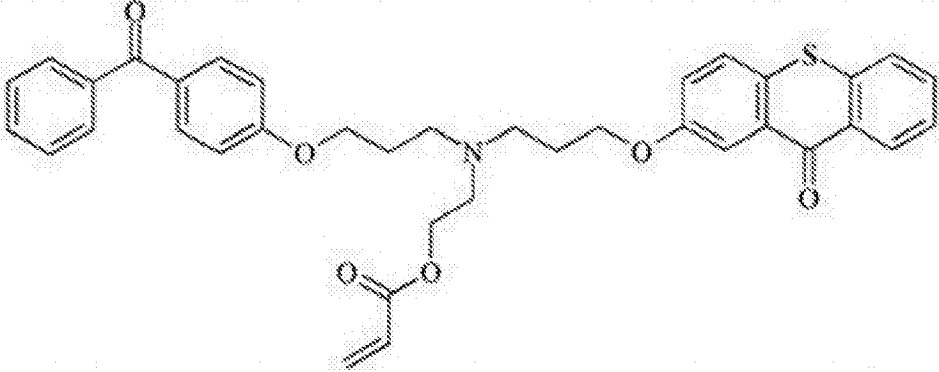
[0058] 式 (TN-1)

[0059] 其中：A代表噻吨酮基团；L代表将噻吨酮引发基团A和CR₂R₃-基团定位于1-5至1-8位置的含有1-15个碳原子的二价连接基团，其中位置1定义为与L共价连接的A的芳族或脂族环中的第一个原子，且位置5-8定义为与L共价连接的CR₂R₃-基团的碳原子，条件是L不含胺；R₁代表选自烷基、烯基、炔基、芳烷基、烷芳基、芳基和杂芳基的任选被取代的基团；R₂-R₆各自独立地代表氢或选自烷基、烯基、炔基、芳烷基、烷芳基、芳基和杂芳基的任选被取代的基团，条件是R₂-R₆中的至少一个代表氢；选自R₁-R₆和L的任意两个或三个基团可代表形成5-8元环的必要原子；且条件是L、R₁-R₆和A中的至少一个被选自丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基、丙烯酰胺基、甲基丙烯酰胺基、苯乙烯基、乙烯基醚基、烯丙醚基、烯丙酯基、乙烯基酯基、琥珀酸酯基、马来酸酯基和马来酰亚胺基的至少一个烯属不饱和可聚合基团取代。

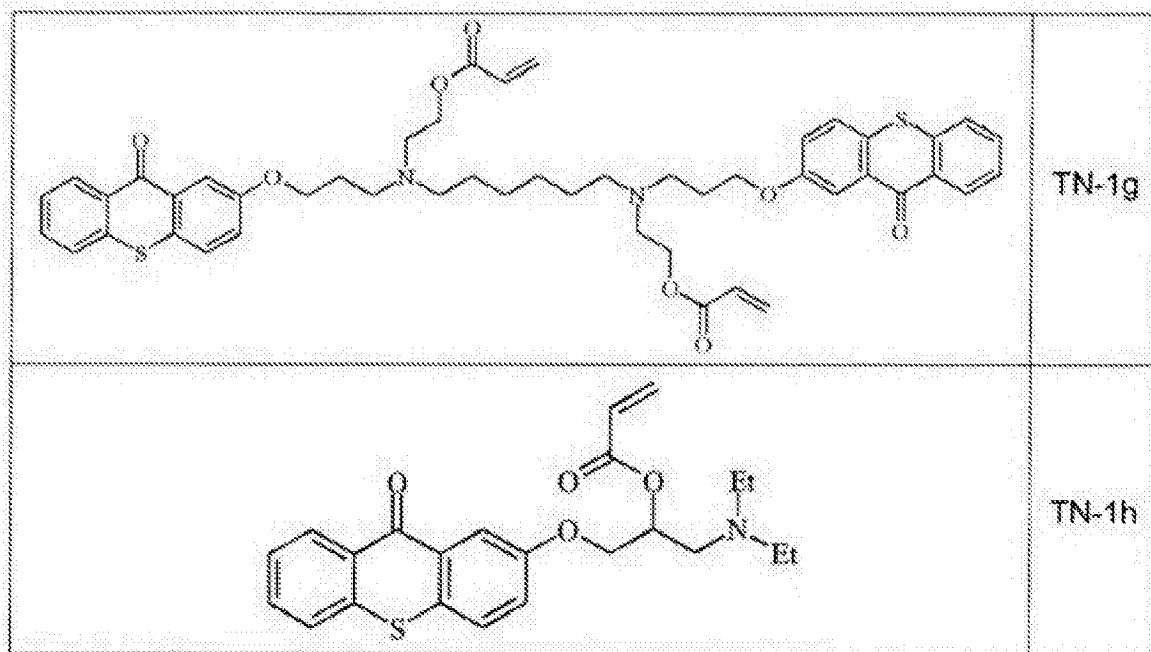
[0060] 含有叔胺基团的可聚合的噻吨酮光引发剂的优选实例在下表1中给出，但并不限于此。

[0061] 表1

[0062]

	TN-1a
	TN-1b
	TN-1c
	TN-1d
	TN-1e
	TN-1f

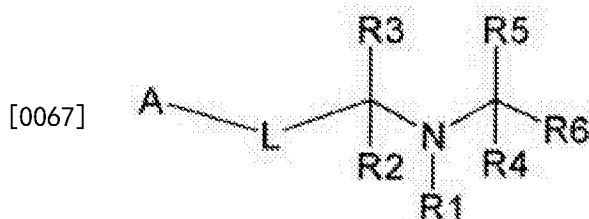
[0063]



[0064] 含有叔胺基团的优选的聚合型噻吨酮光引发剂由根据式 (TN-2) 的化合物表示:

[0065] $\left[X \right]_n Q$ 式 (TN-2),

[0066] 其中X代表根据式 (TXA) 的结构部分:



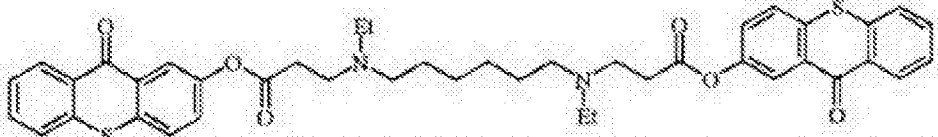
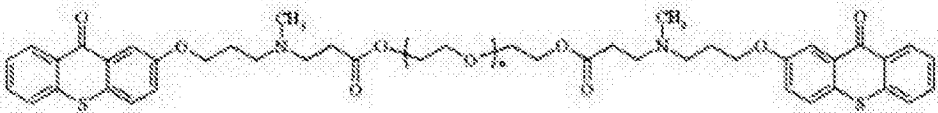
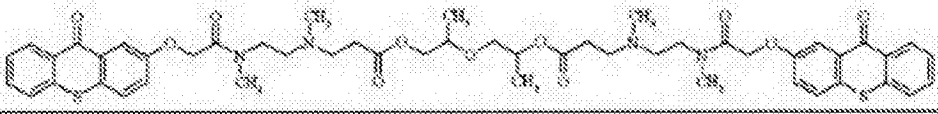
[0068] 式 (TXA),

[0069] 其中:A代表噻吨酮基团;L代表将噻吨酮引发基团A和CR₂R₃-基团定位于1-5至1-8位置的含有1-15个碳原子的二价连接基团,其中位置1定义为与L共价连接的A的芳族或脂族环中的第一个原子,且位置5-9定义为与L共价连接的CR₂R₃-基团的碳原子,条件是L不含胺;R₁代表选自烷基、烯基、炔基、芳烷基、烷芳基、芳基和杂芳基的任选被取代的基团;R₂-R₆各自独立地代表氢或选自烷基、烯基、炔基、芳烷基、烷芳基、芳基和杂芳基的任选被取代的基团,条件是R₂-R₆中的至少一个代表氢;选自R₁-R₆和L的任意两个或三个基团可代表形成5-8元环的必要原子;且条件是L未被(甲基)丙烯酸酯基团取代且R₁-R₆中无一被烯属不饱和的可聚合基团取代;Q代表具有至多10000的数均分子量的n价连接基团;Q经由到选自R₁-R₆、L和A的基团的直键连接到部分X的每一个;且n代表2-8的整数。

[0070] 含有叔胺基团的聚合型噻吨酮光引发剂的优选实例在下表2中给出,但并不限于此。

[0071] 表2

[0072]

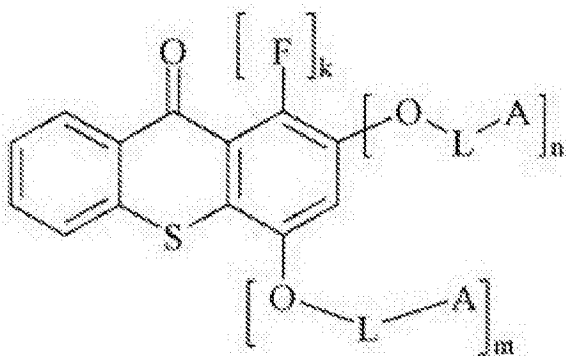
	TN-2a
 n = 12 平均	TN-2b
	TN-2c
 n = 4 平均	TN-2d

[0073]

	TN-2e
n = 12 平均	TN-2f
	TN-2g
n = 4 平均	TN-2h

[0074] 所述可辐射固化组合物优选为可聚合的噻吨酮,更优选具有根据式(I)的结构的可聚合的噻吨酮:

[0075]



[0076] 式(I),

[0077] 其中:

[0078] k为具有0或1的值的整数;

[0079] n和m代表具有0或1的值的整数,条件是n和m中的至少一个应当具有1的值;

[0080] L代表经醚键偶合A到噻吨酮环的二价连接基团;且

[0081] A代表包含1-6个可自由基聚合的烯属不饱和键的结构部分。

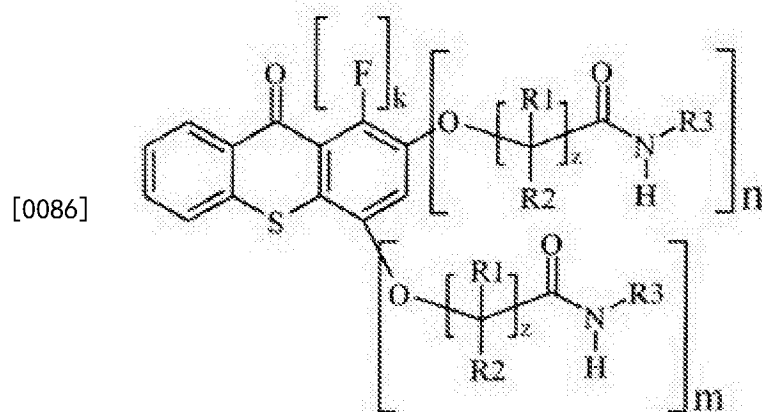
[0082] L优选含有1-10个碳原子,更优选为2-6个碳原子,且L最优选选自被取代或未被取代的亚烷基;被取代或未被取代的亚烯基;被取代或未被取代的亚炔基;优选含有1-4个选

自环氧乙烷、环氧丙烷和环氧丁烷基团的单元的含醚连接基团；含酰胺连接基团；和含酯连接基团。

[0083] 在式(I)的可聚合的噻吨酮中的可自由基聚合的烯属不饱和键优选选自丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基、苯乙烯基、丙烯酰基酰胺基、甲基丙烯酰基酰胺基、马来酸酯基、富马酸酯基、衣康酸酯基、乙烯基醚基、烯丙基醚基、乙烯基酯基和烯丙基酯基。在一个更优选的实施方案中,所述1-6个可自由基聚合烯属不饱和键中的至少一个代表丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基,出于食品安全的原因,最优选丙烯酸酯。

[0084] 式(I)的可聚合的噻吨酮优选包含2、3或4个可自由基聚合的烯属不饱和键。特别是在丙烯酸酯基团的情况下,在固化层的最初玻璃化过程中,可产生太高数目的可自由基聚合的烯属不饱和键。多于一个可自由基聚合烯属不饱和键使可迁移物的量减至最小。

[0085] 在可聚合的噻吨酮的一个更优选的实施方案中,可聚合的噻吨酮由式(II)表示:



[0087] (式II)

[0088] 其中:

[0089] k为具有0或1的值的整数;

[0090] n和m代表具有0或1的值的整数,条件是n和m中的至少一个应当具有1的值;

[0091] R¹和R²独立地选自氢、被取代或未被取代的烷基、被取代或未被取代的烯基、被取代或未被取代的炔基、被取代或未被取代的芳烷基、被取代或未被取代的烷芳基和被取代或未被取代的芳基或杂芳基;

[0092] z代表1或2;

[0093] R³代表包含选自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、苯乙烯基、马来酸酯、富马酸酯、衣康酸酯、乙烯基醚、乙烯基酯、烯丙基醚和烯丙基酯的至少一个可自由基聚合基团的部分。

[0094] 在一个优选的实施方案中,R³代表包含1-6个丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基的部分,最优选丙烯酸酯基。出于使食品安全性最大化的原因,最优选R³代表包含2、3或4个丙烯酸酯基的部分。

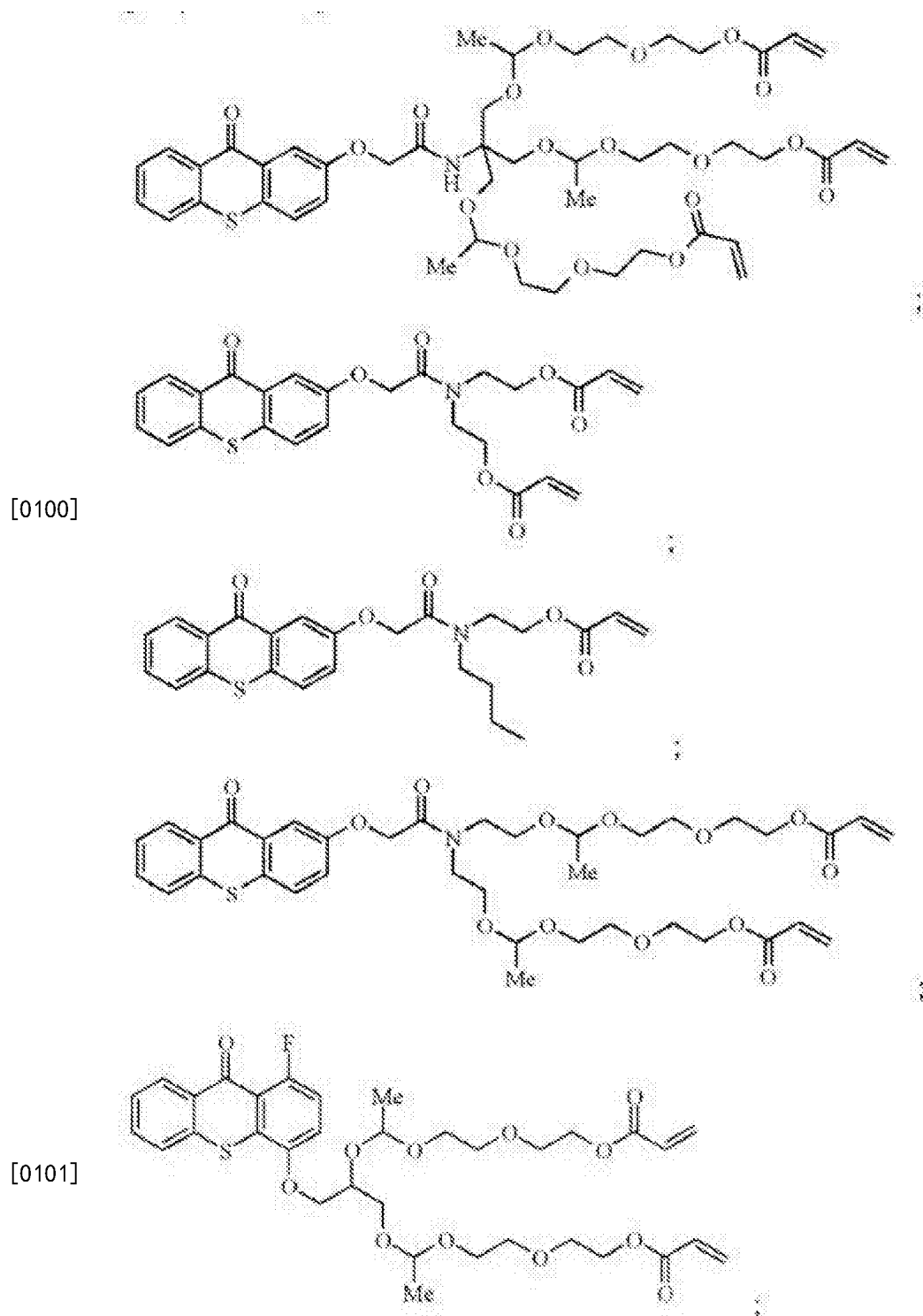
[0095] 在根据式(I)或(II)的可聚合的噻吨酮的一个优选的实施方案中,整数k和m具有1的值,而整数n具有0的值。

[0096] 在根据式(I)或(II)的可聚合的噻吨酮的另一优选的实施方案中,整数k和m具有0的值,而整数n具有1的值。

[0097] 在根据式(I)或(II)的可聚合的噻吨酮中的取代基R¹和R²优选都代表氢。

[0098] 其他优选的可聚合的噻吨酮公开在EP 2161264 A (AGFA)的[0021]-[0031]段和表1、WO 2010/069758 (AGFA)的[0029]-[0052]段和表1及WO 2012/052288 (AGFA)的[0021]-[0031]段和表1中。

[0099] 特别优选的可聚合的噻吨酮选自：



[0102] 和

[0103] N-烯丙基噻吨酮-3,4-二甲酰亚胺。

[0104] 如果可辐射固化组合物不含至少一种可聚合的噻吨酮,则其含有至少一种聚合型

噻吨酮。可聚合的噻吨酮和聚合型噻吨酮的组合也可有利地用于可辐射固化组合物中,例如将粘度调节到所要值。

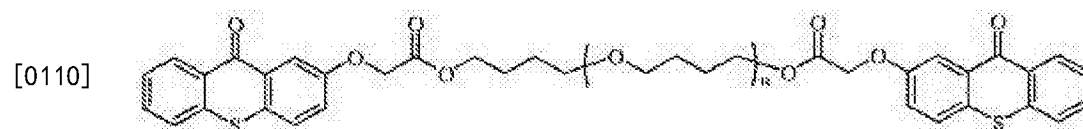
[0105] 为了得到极低粘度的可辐射固化组合物,极低粘度对于可辐射固化喷墨油墨特别有利,聚合型噻吨酮包含具有至少一个引发官能团作为端基的树状聚合物核。优选的实例为在EP 1616921 A (AGFA)的[0064]–[0080]段中公开的聚合型噻吨酮。

[0106] 在一个更优选的实施方案中,所述聚合型噻吨酮包含具有至少一个引发官能团和至少一个共引发官能团的树状聚合物核。优选的实例为在EP 1616899 A (AGFA)的[0061]–[0104]段中公开的聚合型噻吨酮。

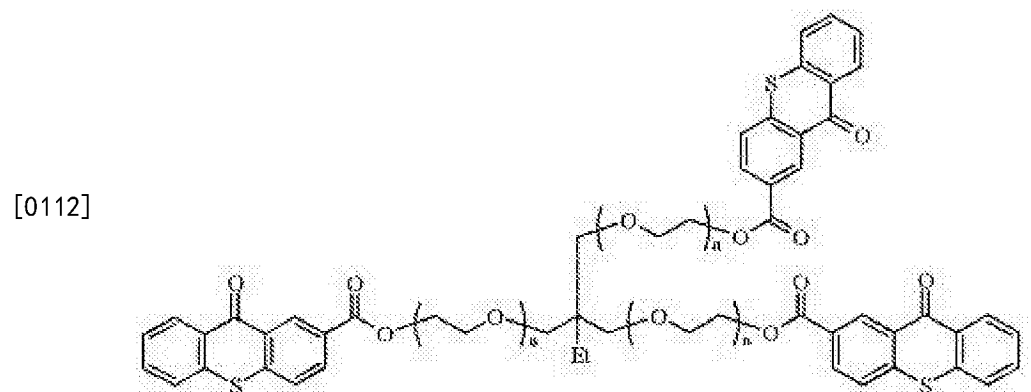
[0107] 在本发明的可辐射固化组合物的聚合型噻吨酮中使用的树状聚合核优选为超支化聚合物核。

[0108] 可使用线性聚合型噻吨酮且可将其用于将可辐射固化组合物调节到更高的粘度。

[0109] 特别优选的可聚合的噻吨酮选自:



[0111] 其n平均等于2-4;和



[0113] 其分子量Mw小于1,000。上述化合物的合适市售聚合型噻吨酮分别地作为Omnipol™ TX (CASRN515139-51-2) (其中n平均等于3)自IGM Resins得到;作为Genopol™ TX-1 (CASRN 1256447-30-9) (Mw = 820)自RAHN得到。

[0114] 其他优选的聚合型噻吨酮公开在WO 2009/060235 (LAMBSON)的第2-5页和实施例中和在WO 2010/124950 (SIEGWERK)的第1页的最后一段到第20页的第一段中。

[0115] 合适的聚合引发剂近来由Hrdlovic P. (Polymer News, 30 (6), 179-182 (2005)和Polymer News, 30 (8), 248-250 (2005))和Corrales T. (Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 159 (2003), 103-114)综述。另外合适的聚合型光引发剂可在CRIVELLO, J.V.等;Chemistry & technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints. 第III卷:自由基、阳离子和阴离子光聚合的光引发剂(Photoinitiators for Free Radical, Cationic & Anionic Photopolymerisation),第2版,John Wiley & Sons Ltd,与SITA Technology Ltd, London, UK联合,1998,Dr. G. Bradley编;ISBN 0471 978922,第208-224页中见到。

[0116] 叔胺共引发剂

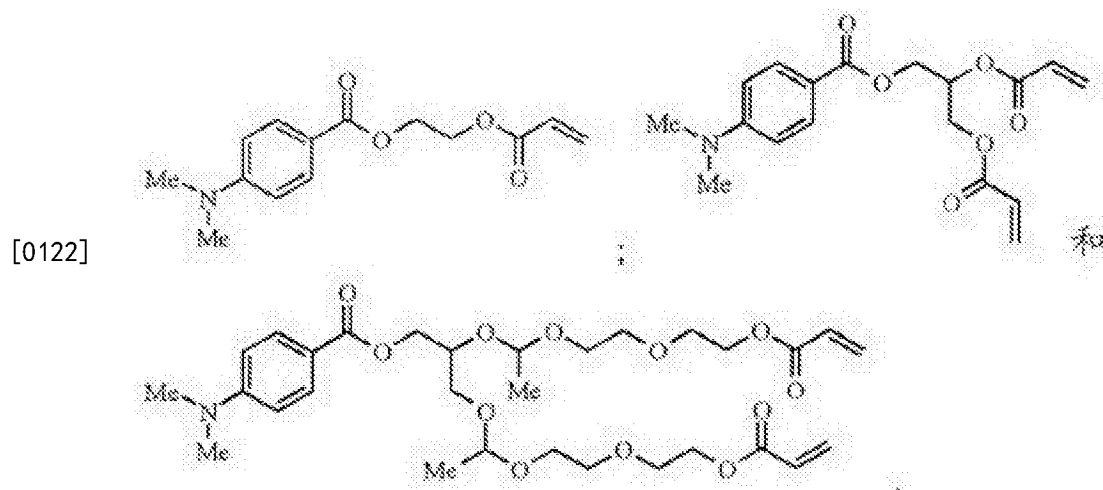
[0117] 如果所述至少一种可聚合或聚合型噻吨酮不含叔胺基团,则所述可辐射固化组合物还包含至少一种选自4-二甲基氨基苯甲酸乙基己酯、含有叔胺的可聚合共引发剂和含有叔胺的聚合共引发剂的叔胺共引发剂。

[0118] 含有叔胺的可聚合共引发剂与含有叔胺的聚合共引发剂的组合可有利地用于调节可辐射固化组合物的粘度。

[0119] 4-二甲基氨基苯甲酸乙基己酯(EHA)优选以0.5重量%-5.0重量%的量、更优选以1.0-4.0重量%且最优选3重量%或更低的量存在于可辐射固化组合物中,其中所有重量%都基于可辐射固化组合物的总重量计。

[0120] 所述至少一种叔胺共引发剂也可含有叔胺的可聚合共引发剂,更优选为含有一个或多个4-二烷基氨基苯甲酸酯基的可聚合共引发剂,最优选为含有一个或多个4-二甲基氨基苯甲酸酯基的可聚合共引发剂。所述至少一种含有叔胺的可聚合共引发剂的其他优选的叔胺基团包括脂族叔胺基团和哌嗪基团。

[0121] 在一个特别优选的实施方案中,所述含有叔胺的可聚合共引发剂选自:



[0123] 根据本发明的可辐射固化组合物优选含有以1.0-10.0重量%、更优选2.0-7.0重量%且最优选3.0-5.0重量%的量的含有叔胺的可聚合共引发剂,其中所有重量%都基于可辐射固化组合物的总重量计。

[0124] 所述至少一种叔胺共引发剂也可含有叔胺的聚合共引发剂,更优选为含有一个或多个4-二烷基氨基苯甲酸酯基的聚合共引发剂,最优选为含有一个或多个4-二甲基氨基苯甲酸酯基的聚合共引发剂。所述至少一种含有叔胺的聚合共引发剂的其他优选的叔胺基团包括脂族叔胺基团和哌嗪基团。

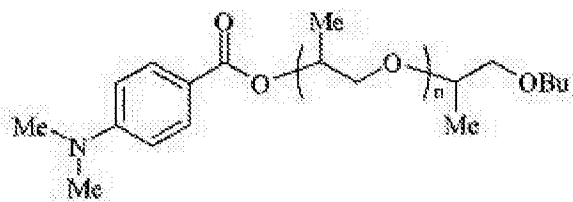
[0125] 在一个优选的实施方案中,所述至少一种含有叔胺的聚合共引发剂为基于聚醚的聚合物。特别优选的聚合共引发剂为衍生自乙氧基化三羟甲基丙烷、丙氧基化三羟甲基丙烷、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、乙氧基化新戊二醇、丙氧基化新戊二醇、环氧乙烷环氧丙烷共聚物、乙氧基化甘油、丙氧基化甘油、乙氧基化季戊四醇、丙氧基化季戊四醇和聚四氢呋喃的衍生物。

[0126] 在另一优选的实施方案中,所述至少一种含有叔胺的聚合共引发剂具有不超过1500、更优选不超过1000且最优选不超过750的数均分子量。

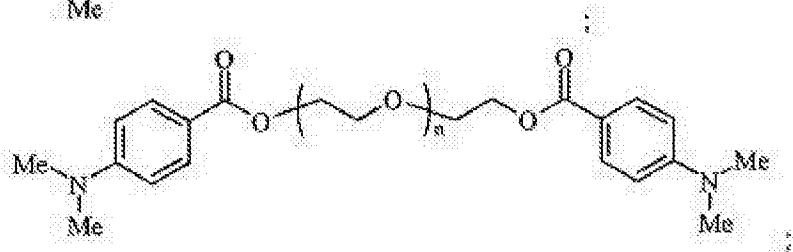
[0127] 在另一优选的实施方案中,根据本发明的可辐射固化组合物含有1.0-25.0重量%、

更优选2.0-10.0重量%且最优选3.0-7.0重量%,其中所有重量%都基于可辐射固化组合物的总重量计。

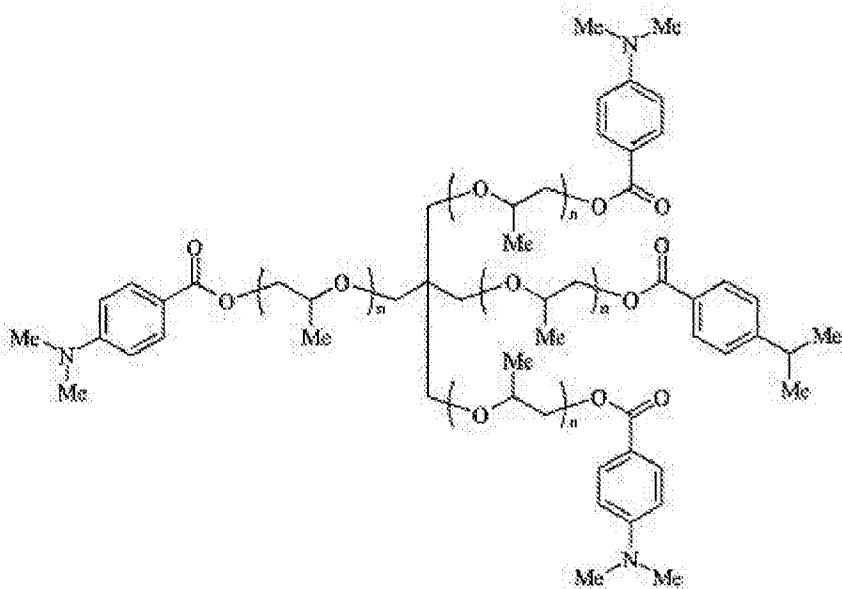
[0128] 在一个特别优选的实施方案中,所述含有叔胺的聚合共引发剂选自:



[0129]

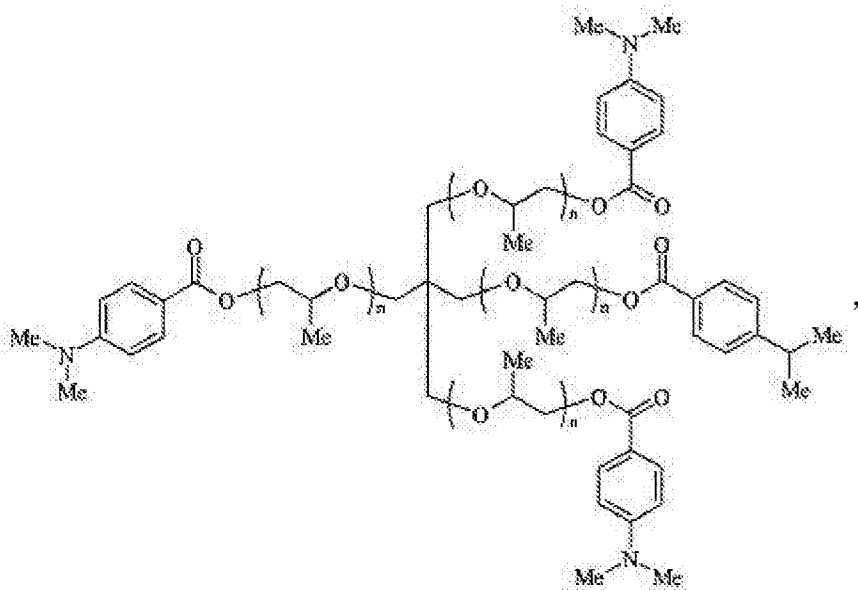


[0130]



[0131] 和

[0132]



[0133] 其中所述化合物具有不超过1500的数均分子量或其中n为1-4的整数。合适的含有叔胺的相应聚合共引发剂作为Omnipol™ ASA (CASRN71512-90-8)自IGM Resins购得,作为Genopol™ AB-1和AB-2 (CASRN 1215019-68-3)自RAHN购得,且作为Speedcure™ 7040 (CASRN 1182751-31-0)自LAMBSON购得。

[0134] 优选的含有叔胺的聚合共引发剂为具有树状聚合结构、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)中公开的那些。

[0135] 其他光引发剂和共引发剂

[0136] 除了所述至少一种不可聚合、非聚合的双酰基氧化膦和所述至少一种可聚合或聚合型噻吨酮之外,所述可辐射固化组合物或喷墨油墨可含有一种或多种其他的光引发剂和/或共引发剂。

[0137] 对于初次食品包装应用,这一种或多种其他光引发剂优选选自可聚合的光引发剂、聚合型光引发剂和多官能光引发剂。多官能光引发剂为具有两个或更多个光引发基团如两个二苯甲酮基团和一个噻吨酮基团的光引发剂。在一个更优选的实施方案中,所述一种或多种其他光引发剂为可聚合的光引发剂。这种光引发剂产生比聚合型光引发剂小的粘度,同时仍然使食品包装应用中的健康危险最小化。

[0138] 在可自由基辐射固化喷墨油墨中的光引发剂为自由基引发剂,更具体地为Norrish I型引发剂或Norrish II型引发剂。自由基光引发剂为在暴露于光化辐射时通过自由基形成引发单体聚合的化合物。Norrish I型引发剂为在激发后分解,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活化且通过从第二化合物夺取氢形成自由基的光引发剂,该第二化合物变成实际引发自由基。该第二化合物被称作聚合增效剂或共引发剂。在本发明中可单独或组合地使用I型光引发剂和II型光引发剂。所述可自由基辐射固化的喷墨油墨优选不含阳离子光引发剂。

[0139] 对于食品包装应用,可聚合光引发剂可与其他类型的非聚合或不可聚合的光引发剂在喷墨油墨中以不会导致例如由向食品的迁移引起的健康危险的浓度水平下联用。

[0140] 合适的光引发剂公开在CRIVELLO, J.V.等,Photoinitiators for Free Radical Cationic & Anionic Photopolymerization. 第2版,BRADLEY, G.编, London, UK: John Wiley and Sons Ltd, 1998.第287-294页中。

[0141] 光引发剂的具体实例可包括但不限于以下化合物或其组合:二苯甲酮和被取代的二苯甲酮、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。

[0142] 合适的市售光引发剂包括Irgacure™ 184、Irgacure™ 500、Irgacure™ 369、Irgacure™ 1700、Irgacure™ 651、Irgacure™ 1000、Irgacure™ 1300、Irgacure™ 1870、Darocur™ 1173、Darocur™ 2959、Darocur™ 4265和Darocur™ ITX,自BASF AG购得;Lucerin™ TPO,自BASF AG购得;Esacure™ KT046、Esacure™ KIP150、Esacure™ KT37和Esacure™ EDB,自LAMBERTI购得;H-Nu™ 470和H-Nu™ 470X,自SPECTRA GROUP Ltd购得。

[0143] 对于低迁移可辐射固化的组合物或喷墨油墨,所述光引发剂优选由所谓的扩散受阻光引发剂组成。扩散受阻光引发剂为与例如二苯甲酮的单官能光引发剂相比在可辐射固化喷墨油墨的固化层中表现出低得多的移动性的光引发剂。可使用几种方法来降低光引发剂的移动性。一种方法是增加光引发剂的分子量,从而降低扩散速度,例如聚合的光引发剂。另一方法是增加其反应性,从而将其建成聚合网络,例如多官能光引发剂(具有2、3或更多个光引发基团)和可聚合光引发剂。

[0144] 所述扩散受阻光引发剂优选选自非聚合的多官能光引发剂、低聚或聚合的光引发剂和可聚合光引发剂。认为非聚合的二-或多官能光引发剂具有300-900道尔顿的分子量。具有在该范围内的分子量的不可聚合的单官能光引发剂不是扩散受阻光引发剂。

[0145] 最优选在可辐射固化的喷墨油墨中的光引发剂由一种或多种扩散受阻光引发剂、优选一种或多种可聚合或聚合的光引发剂且更优选可聚合光引发剂组成。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,所述Norrish I型光引发剂选自安息香醚、苯偶姻缩酮、 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 -卤基酮、 α -卤砜和乙醛酸苯酯。

[0146] 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,所述Norrish II型引发剂选自二苯甲酮、1,2-二酮和蒽醌。

[0147] 合适的扩散受阻光引发剂还为在EP 2065362 A (AGFA)和EP 2161264 A (AGFA)中公开的那些。

[0148] 在光引发体系中,光引发剂之一也可充当增强另一光引发剂的反应性的敏化剂。优选的敏化剂为可聚合敏化剂,例如在EP 2053095 A (FUJIFILM)中公开的那些。

[0149] 为了进一步增加光敏性,可自由基辐射固化组合物或喷墨油墨还可不含不可聚合、非聚合的共引发剂。这些共引发剂的合适实例可分成三组: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,例如对二甲基氨基苯甲酸戊酯、4-(二甲氨基)苯甲酸2-正丁氧基乙酯、苯甲酸2-(二甲氨基)乙酯、4-(二甲氨基)苯甲酸乙酯和4-(二甲氨基)苯甲酸2-乙基己酯;和(3) (甲基)丙烯酸酯化胺,例如(甲基)丙烯酸二烷基氨基烷酯(例如,丙烯酸二乙基氨基乙酯)或(甲基)丙烯酸N-吗啉代烷基酯(例如,丙烯酸N-吗啉代乙基酯)。优选的共引发剂为氨基苯甲酸酯。当这些共引发剂中的一种或多种包含在可辐射固化喷墨油墨中,对于食品包装应用而言,使用不会导致例如由向食品的迁移引起的健康危险的量。

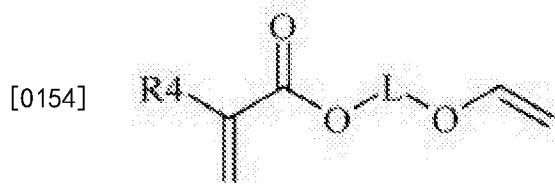
[0150] 所述可自由基辐射固化的组合物或喷墨油墨优选包含以基于可自由基辐射固化组合物或喷墨油墨的总重量计0.1-10.0重量%的量,更优选以0.5-5.0重量%的量,最优选以1.0-3.0重量%的量的另一共引发剂。

[0151] 所述可辐射固化组合物优选不含选自以下各物的光引发剂:2-羟基-2-甲基苯丙酮、二苯甲酮、2-甲基二苯甲酮、4-甲基二苯甲酮、2,4,6-三甲基二苯甲酮、1-羟基环己基苯基酮、2,2-二甲氧基2-苯基乙酰苯、2-甲基4'-(甲硫基)2-吗啉代苯丙酮、4-异丙基9H-噻吨-9-酮、2-异丙基9H-噻吨-9-酮和2,4-二乙基9H-噻吨-9-酮。这种可辐射固化组合物没有可疑的毒性。

[0152] 含有乙烯基醚基团和(甲基)丙烯酸酯基团的单体

[0153] 所述可辐射固化组合物含有至少一种包含至少一个乙烯基醚基团和至少一个选

自丙烯酸酯基团和甲基丙烯酸酯基团的可聚合基团的单体,其中该单体优选由式(III)表示:



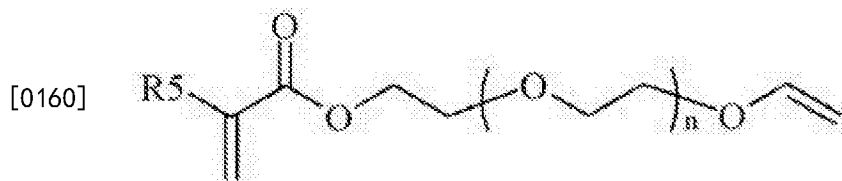
[0155] (式III),

[0156] 其中:

[0157] R⁴代表氢或甲基;

[0158] L代表选自被取代或未被取代的亚烷基、被取代或未被取代的亚烯基、被取代或未被取代的亚炔基、被取代或未被取代的亚环烷基和含醚的亚烷基的二价连接基团。

[0159] 在另一优选的实施方案中,包含至少一个选自丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的可聚合基团和至少一个乙烯基醚的单体由式(IV)表示:



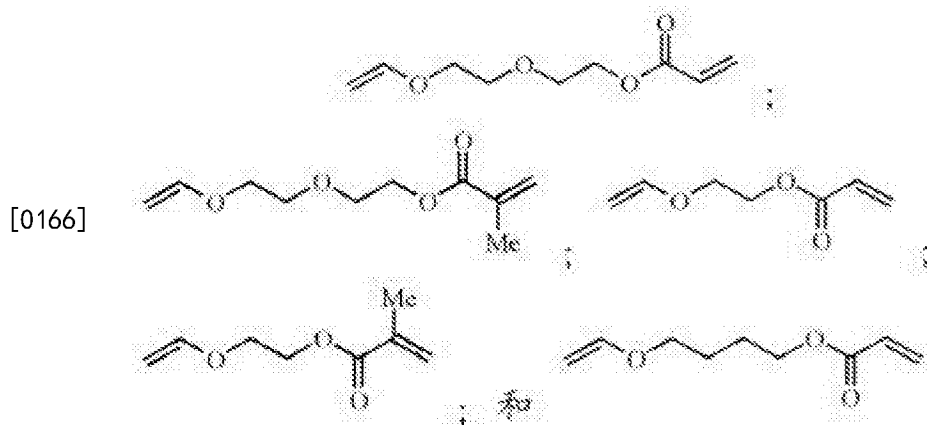
[0161] 式(IV),

[0162] 其中:

[0163] R⁵代表氢或甲基;且

[0164] n代表0-4的整数。在最优选的实施方案中,R⁴和R⁵代表氢。

[0165] 包含至少一个乙烯基醚基团和至少一个(甲基)丙烯酸酯基团的所述至少一种单体优选选自:



[0167] 在可辐射固化组物的最优选实施方案中,包含至少一个乙烯基醚基团和至少一个选自丙烯酸酯基团和甲基丙烯酸酯基团的可聚合基团的所述至少一种单体为丙烯酸2-(2-乙烯基氧基乙氧基)乙酯。

[0168] 其他合适的乙烯基醚(甲基)丙烯酸酯为在US 6767980 (NIPPON SHOKUBAI)的第3栏和第4栏中公开的那些。

[0169] 可使用乙烯基醚丙烯酸酯的单一化合物或混合物。

[0170] 根据本发明的可辐射固化组合物含有至少10重量%、更优选至少20重量%且最优选至少25重量%的根据式(III)或(IV)的单体,其中所有重量%都基于可辐射固化组合物的总重量计。

[0171] 在可辐射固化组合物的一个特别优选的实施方案中,其包含基本上由以下各物组成的可聚合组合物:a) 25-100重量%的根据式(III)或(IV)的单体、优选丙烯酸2-(2-乙烯基氧基乙氧基)乙酯;b) 0-55重量%的一种或多种选自单官能丙烯酸酯和双官能丙烯酸酯的可聚合化合物A;和c) 0-55重量%的一种或多种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的可聚合化合物B,条件是,如果化合物A的重量百分数大于24重量%,则化合物B的重量百分数大于1重量%;且其中A和B的所有重量百分数都基于可聚合组合物的总重量计。

[0172] 其他单体和低聚物

[0173] 除了包含至少一个乙烯基醚基团和至少一个选自丙烯酸酯基团和甲基丙烯酸酯基团的可聚合基团的所述至少一种单体外,根据本发明的可辐射固化组合物或喷墨油墨可包含一种或多种其他单体和/或低聚物。

[0174] 能够自由基聚合的任何单体和低聚物都可用于所述可辐射固化组合物或喷墨油墨中。所述单体和/或低聚物可具有不同的可聚合官能度,且可使用包括单、二、三和更高可聚合官能度单体的组合的混合物。可辐射固化喷墨油墨的粘度可通过改变在单体之间的比率来调节。

[0175] 特别用于食品包装应用的单体和低聚物优选为没有或几乎没有杂质、更特别是没有毒性或致癌杂质的纯化的化合物。这些杂质通常为在可聚合化合物的合成期间获得的衍生化合物。纯化方法为生产单体和低聚物的领域的技术人员所熟知。然而,有时,可将一些化合物有意地以无害量加到纯的可聚合化合物中,例如聚合抑制剂或稳定剂。

[0176] 特别优选的单体和低聚物为在EP 1911814 A (AGFA)中[0106]-[0115]段中列出的那些。

[0177] 在一个优选的实施方案中,所述可辐射固化组合物或喷墨油墨包含至少一种选自N-乙烯基己内酰胺、丙烯酸苯氧基乙酯、二丙二醇二丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯和环状三羟甲基丙烷缩甲醛丙烯酸酯的单体。

[0178] 为了实现高印刷速度,优选使用低粘度单体,使得可获得低粘度的可自由基辐射固化喷墨油墨。然而,在工业喷墨印刷中,还需要高可靠性,这允许将喷墨印刷系统结合到生产线中。在一个优选的实施方案中,低粘度的单体在保持敞口立方容器中40℃下100小时时时损失其重量的不到15%。

[0179] 着色剂

[0180] 所述可辐射固化喷墨油墨可含有着色剂。在可固化油墨中使用的着色剂可为染料、颜料或其组合。可使用有机和/或无机颜料。

[0181] 所述着色剂优选为颜料或聚合染料,最优选为有色颜料。在食品包装应用中,低分子量染料(例如,小于1000道尔顿)仍然可迁移到食品中或由食品提取,造成不希望有食品着色,或甚至在消费固体或液体食品后产生更糟的过敏性反应。

[0182] 所述颜料可为黑色、白色、青色、品红色、黄色、红色、橙色、紫色、蓝色、绿色、褐色、其混合色等。该有色颜料可选自HERBST、Willy等,Industrial Organic Pigments,

Production, Properties, Applications (工业有机颜料及其生产、性质和应用). 第三版, Wiley-VCH, 2004. ISBN 3527305769中公开的那些颜料。

[0183] 特别优选的颜料为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。

[0184] 特别优选的颜料为C.I. 颜料红17、22、23、41、48:1、48:2、49:1、49:2、52:1、57:1、88、112、122、144、146、149、170、175、176、184、185、188、202、206、207、210、216、221、248、251、254、255、264、266、270和272。

[0185] 特别优选的颜料为C.I. 颜料紫19、23、32和37。

[0186] 特别优选的颜料有C.I. 颜料蓝15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、56、61和(桥接) 铝酞菁颜料。

[0187] 特别优选的颜料为C.I. 颜料橙5、13、16、34、40、43、59、66、67、69、71和73。

[0188] 特别优选的颜料为C.I. 颜料绿7和36。

[0189] 特别优选的颜料为C.I. 颜料棕6和7。

[0190] 合适的颜料包括上述特别优选的颜料的混晶。混晶也称作固溶体。例如, 在特定条件下, 不同的喹吡啶酮彼此混合以形成固溶体, 其与化合物的物理混合物和化合物本身均大不相同。在固溶体中, 组分的分子通常但不总是进入与所述组分之一相同的晶格中。所得结晶固体的X射线衍射图为该固体所特有并且可明确地区分于相同组分以相同比例的物理混合物的图案。在这样的物理混合物中, 所述组分中的每一种的X射线图均可区分, 并且这些线中许多线的消失为固溶体形成的标准之一。市售的实例为得自BASF AG的Cinquasia Magenta RT-355-D。

[0191] 碳黑优选作为黑色颜料。合适的黑色颜料包括碳黑, 例如颜料黑7, 例如, Carbon Black MA8[®], 得自MITSUBISHI CHEMICAL; Regal[®] 400R, Mogul[®] L, Elftex[®] 320, 得自CABOT Co.; 或Carbon Black FW18, Special Black 250, Special Black 350, Special Black 550, Printex[®] 25, Printex[®] 35, Printex[®] 55, Printex[®] 90, Printex[®] 150T, 得自DEGUSSA。在一个优选的实施方案中, 所使用的碳黑颜料为使用如在由欧洲理事会在1989年9月13日公布的Resolution AP (89) 1的第III章节第5段中所述的方法具有小于0.15%的甲苯提取分数的颜料。

[0192] 还可以制造颜料的混合物。例如, 在一些喷墨油墨应用中, 优选中性黑色喷墨油墨, 且其可例如通过将黑色颜料和青色颜料混入油墨中获得。也可组合颜料以扩展油墨套组的色域。喷墨应用还可需要一种或多种斑色。银色和金色常为通过提供给产品专有外观而使产品更具吸引力的所要颜色。

[0193] 非有机颜料也可存在于所述油墨中。合适的颜料有C.I. 颜料金属1、2和3。无机颜料的说明性实例包括氧化钛、硫酸钡、碳酸钙、氧化锌、硫酸铅、铅黄、锌黄、氧化铁红(III)、镉红、群青(ultramarine blue)、普鲁士蓝(Prussian blue)、氧化铬绿、钴绿、琥珀黄、钛黑和合成铁黑。然而, 应该小心防止重金属在食品应用中迁移和提取。在优选的实施方案中, 不使用含有选自砷、铅、汞和镉的重金属的颜料。在一个更优选的实施方案中, 除了氧化钛和碳酸钙之外, 在喷墨油墨中不使用无机颜料。

[0194] 在喷墨油墨中的颜料粒子应足够小以允许油墨经由喷墨印刷装置, 特别是在喷嘴处自由流动。对于最大色强度且为了减慢沉降, 使用小粒子也是合乎需要的。

[0195] 数均颜料粒度优选为0.050-1 μm ,更优选为0.070-0.300 μm 且特别优选为0.080-0.200 μm 。最优选数均颜料粒度不大于0.150 μm 。小于0.050 μm 的平均粒度因减小的光牢固性而不太合乎需要,但主要还是因为太小的颜料粒子或其单个颜料分子在食品包装应用中仍然可被提取。

[0196] 颜料粒子的数均颜料粒度基于动力学光散射原理用Brookhaven Instruments Particle Sizer BI90plus很好地确定。油墨随后例如用乙酸乙酯稀释到0.002重量%的颜料浓度。BI90plus的测量设置为:在23 $^{\circ}\text{C}$ 下运行5次,90 $^{\circ}$ 角,波长为635nm以及图表算法 = 校正函数。

[0197] 在白色可辐射固化油墨的情况下,优选使用具有大于1.60、优选大于2.00、更优选大于2.50且最优选大于2.60的折光指数的颜料。这些白色颜料可单独或组合地采用。

[0198] 优选将二氧化钛用作折光指数大于1.60的颜料。氧化钛以锐钛矿型、金红石型和板钛矿型的结晶形式存在。锐钛矿型具有相对较低的密度且易于研磨成细粒,而金红石型具有相对较高的折光指数,表现出高覆盖力。这些中的任一种可在本发明中使用。优选最大可能地使用特性且根据其用途选择。具有低密度和小粒度的锐钛矿型的使用可实现优异的分散稳定性、油墨储存稳定性和可喷射性。可组合使用至少两种不同的晶型。组合使用表现出高着色力的锐钛矿型和金红石型可降低氧化钛的总量,产生油墨改进的储存稳定性和喷射性能。

[0199] 对于氧化钛的表面处理,应用水性处理或气相处理,且通常采用氧化铝-氧化硅处理剂。可采用未处理的氧化钛、氧化铝处理过的氧化钛或氧化铝-氧化硅处理过的氧化钛。

[0200] 氧化钛或其他白色颜料的数均粒径优选为50-500nm,更优选为150-400nm且最优选为200-350nm。当平均直径小于50nm时,不能获得足够的遮盖力,并且当平均直径超过500nm时,油墨的储存能力和喷射适合性会降低。数均粒径的测定通过光子相关光谱法在波长633nm下用4mW HeNe激光器对稀释的着色喷墨油墨样品很好地进行。所使用的合适粒度分析器为自Goffin-Meyvis购得的MalvernTM nano-S。样品可例如通过将一滴油墨加到含有1.5mL乙酸乙酯的比色皿中并混合,直至得到均质样品来制备。测量的粒度为由6次20秒运行组成的3次连续测量的平均值。

[0201] 一般来说,颜料通过例如聚合物分散剂或表面活性剂的分散剂在分散介质中稳定。然而,颜料的表面可被改性以得到所谓的“可自分散”或“自分散”颜料,即可在没有分散剂的情况下在分散介质中分散的颜料。

[0202] 所述颜料优选在用于制备喷墨油墨的颜料分散体中以基于颜料分散体的总重量计10-40重量%,更优选15-30重量%的量使用。在可固化喷墨油墨中,颜料优选以基于喷墨油墨的总重量计0.1-20重量%、优选1-10重量%的量存在。

[0203] 聚合分散剂

[0204] 典型的聚合分散剂为两种单体的共聚物,但可含有三种、四种、五种或更多种单体。聚合分散剂的性质取决于单体的性质和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分:

[0205] · 统计学聚合的单体(例如,聚合成ABBAABAB的单体A和B);

[0206] · 交替聚合的单体(例如,聚合成ABABABAB的单体A和B);

[0207] · 梯度(梯状)聚合的单体(例如,聚合成AAABAABBABBB的单体A和B);

[0208] · 嵌段共聚物(例如,聚合成AAAAABBBBBB的单体A和B),其中各嵌段(2、3、4、5或甚至更大)的嵌段长度对聚合分散剂的分散能力是重要的;

[0209] · 接枝共聚物(接枝共聚物由聚合主链和与主链连接的聚合侧链组成);和

[0210] · 这些聚合物的混合形式,例如嵌段梯度共聚物。

[0211] 合适的聚合分散剂在EP 1911814 A (AGFA GRAPHICS)的“分散剂”章节中列出,更具体地在[0064]-[0070]和[0074]-[0077]段中列出,其作为特定的参考文献结合到本文中。

[0212] 所述聚合分散剂具有优选500-30000、更优选1500-10000的数均分子量Mn。

[0213] 所述聚合分散剂优选具有小于100,000、更优选小于50,000且最优选小于30,000的重量平均分子量Mw。

[0214] 所述聚合分散剂优选具有小于2、更优选小于1.75且最优选小于1.5的多分散度PD。

[0215] 聚合分散剂的市售实例有以下物质:

[0216] · DISPERBYK™ 分散剂,自BYK CHEMIE GMBH购得;

[0217] · SOLSPERSE™ 分散剂,自LUBRIZOL购得;

[0218] · TEGO™ DISPERS™ 分散剂,得自EVONIK;

[0219] · EDAPLAN™ 分散剂,得自MUNZING CHEMIE;

[0220] · ETHACRYL™ 分散剂,得自LYON DELL;

[0221] · GANEX™ 分散剂,得自ISP;

[0222] · DISPEX™ 和EFKA™ 分散剂,得自BASF;

[0223] · DISPONER™ 分散剂,得自DEUCHEM。

[0224] 特别优选的聚合分散剂包括得自LUBRIZOL的Solisperse™ 分散剂;得自BASF的Efka™ 分散剂;和得自BYK CHEMIE GMBH的Disperbyk™ 分散剂。特别优选的分散剂为得自LUBRIZOL的Solisperse™ 32000、35000和39000分散剂。

[0225] 基于颜料的重量计算,所述聚合分散剂优选以2-600重量%、更优选5-200重量%、最优选50-90重量%的量使用。

[0226] 分散增效剂

[0227] 分散增效剂通常由阴离子部分和阳离子部分组成。所述分散增效剂的阴离子部分表现出与有色颜料的一定的分子相似性,而所述分散增效剂的阳离子部分由一个或多个质子和/或阳离子组成,以中和所述分散增效剂的阴离子部分的电荷。

[0228] 所述分散增效剂优选以比所述一种或多种聚合分散剂小的量加入。聚合物分散剂/分散增效剂的比率取决于颜料且应通过实验确定。通常选择聚合分散剂的重量%/分散增效剂的重量%的比率为2:1-100:1,优选为2:1-20:1。

[0229] 市售的合适分散增效剂包括得自LUBRIZOL的Solisperse™ 5000和Solisperse™ 22000。

[0230] 所使用的品红色油墨的特别优选的颜料为二酮基吡咯并吡咯颜料或喹吡啶酮颜料。合适的分散增效剂包括在EP 1790698 A (AGFA GRAPHICS)、EP 1790696 A (AGFA GRAPHICS)、WO 2007/060255 (AGFA GRAPHICS)和EP 1790695 A (AGFA GRAPHICS)中公开的那些。

[0231] 在分散C.I.颜料蓝15:3中,优选使用磺化的Cu-酞菁分散增效剂,例如得自NOVEON的Solspers[™] 5000。黄色喷墨油墨的合适分散增效剂包括在EP 1790697 A (AGFA GRAPHICS)中公开的那些。

[0232] 聚合抑制剂

[0233] 所述可辐射固化喷墨油墨可含有聚合抑制剂。合适的聚合抑制剂包括通常用于(甲基)丙烯酸酯单体的酚型抗氧化剂、受阻胺光稳定剂、磷光体型抗氧化剂、氢醌单甲基醚,并且也可使用氢醌、叔丁基儿茶酚、连苯三酚。

[0234] 合适的市售抑制剂的实例有Sumilizer[™] GA-80、Sumilizer[™] GM和Sumilizer[™] GS,由Sumitomo Chemical Co. Ltd.制造;Genorad[™] 16、Genorad[™] 18和Genorad[™] 20,得自Rahn AG;Irgastab[™] UV10和Irgastab[™] UV22、Tinuvin[™] 460和CGS20,得自BASF;Floorstab[™] UV范围(UV-1、UV-2、UV-5和UV-8),得自Kromachem Ltd;Additol[™] S系列(S100、S110、S120和S130),得自Cytec Surface Specialties。

[0235] 由于过量加入这些聚合抑制剂将降低油墨对固化的敏感性,优选在掺合之前确定能够防止聚合的量。聚合抑制剂的量优选低于总(喷墨)油墨的2重量%。

[0236] 在一个优选的实施方案中,所述聚合抑制剂为优选含有一个或多个丙烯酸酯基团以实现良好反应性的可聚合抑制剂。

[0237] 表面活性剂

[0238] 所述可辐射固化组合物或喷墨油墨可含有至少一种表面活性剂。所述表面活性剂可为阴离子型、阳离子型、非离子型或两性离子型,且基于油墨的总重量计算,优选加入总量小于3%重量,并且特别地基于可自由基固化的喷墨油墨的总重量计算,总计小于1重量%。

[0239] 优选的表面活性剂选自氟表面活性剂(例如,氟代烃)和聚硅氧烷表面活性剂。所述聚硅氧烷表面活性剂优选为硅氧烷且可为烷氧基化的、聚酯改性的、聚醚改性的羟基官能性、胺改性的、环氧化物改性的硅氧烷及其他改性或其组合。优选的硅氧烷为聚合硅氧烷,例如聚二甲基硅氧烷。

[0240] 优选的商业聚硅氧烷表面活性剂包括得自BYK Chemie的BYK[™] 333和BYK[™] UV3510。

[0241] 在一个优选的实施方案中,所述表面活性剂为可聚合的化合物。

[0242] 优选的可聚合聚硅氧烷表面活性剂包括(甲基)丙烯酸酯化聚硅氧烷表面活性剂。最优选所述(甲基)丙烯酸酯化聚硅氧烷表面活性剂为丙烯酸酯化聚硅氧烷表面活性剂,因为与甲基丙烯酸酯相比,丙烯酸酯更具反应性。

[0243] 在一个优选的实施方案中,所述(甲基)丙烯酸酯化聚硅氧烷表面活性剂为聚醚改性的(甲基)丙烯酸酯化聚二甲基硅氧烷或聚酯改性的(甲基)丙烯酸酯化聚二甲基硅氧烷。

[0244] 优选的市售(甲基)丙烯酸酯化聚硅氧烷表面活性剂包括:Ebecryl[™] 350,得自Cytec的聚硅氧烷二丙烯酸酯;聚醚改性的丙烯酸酯化聚二甲基硅氧烷BYK[™] UV3500和BYK[™] UV3530、聚酯改性的丙烯酸酯化聚二甲基硅氧烷BYK[™] UV3570,全部由BYK Chemie生产;Tego[™] Rad 2100、Tego[™] Rad 2200N、Tego[™] Rad 2250N、Tego[™] Rad 2300、Tego[™] Rad 2500、Tego[™] Rad 2600和Tego[™] Rad 2700、Tego[™] RC711,得自EVONIK;Silaplane[™] FM7711、Silaplane[™] FM7721、Silaplane[™] FM7731、Silaplane[™] FM0711、Silaplane[™] FM0721、Silaplane[™] FM0725、Silaplane[™] TM0701、Silaplane[™] TM0701T,全部由Chisso

Corporation生产;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,全部由Gelest, Inc.生产。

[0245] 制备可辐射固化组合物和喷墨油墨

[0246] 制备根据本发明的可辐射固化组合物的方法优选通过混合以下各物进行:a) 至少一种不可聚合、非聚合的双酰基氧化膦;b) 至少一种包含至少一个乙烯基醚基团和至少一个选自丙烯酸酯基团和甲基丙烯酸酯基团的可聚合基团的单体;和c) 至少一种可聚合或聚合型噻吨酮,条件是,如果所述至少一种可聚合或聚合型噻吨酮不含叔胺基团,则所述可辐射固化组合物还包含至少一种选自4-二甲基氨基苯甲酸乙基己酯、含有叔胺的可聚合共引发剂和含有叔胺的聚合共引发剂的叔胺共引发剂。

[0247] 着色的辐射固化喷墨油墨的制备为本领域技术人员所熟知。优选的制备方法公开在WO 2011/069943 (AGFA)的[0076]-[0085]段中。

[0248] 喷墨印刷装置

[0249] 所述可辐射固化的组合物或喷墨油墨可通过以控制方式经喷嘴喷射小液滴到基材上的一个或多个印刷头喷射,所述基材相对于一个或多个印刷头移动。

[0250] 喷墨印刷系统的优选印刷头为压电头。压电喷墨印刷以在对其施加电压时压电陶瓷转换器的移动为基础。施加电压改变在印刷头中压电陶瓷转换器的形状,产生孔隙,随后将该孔隙用油墨填充。当再次除去电压时,陶瓷膨胀到其原始形状,从印刷头喷射出一滴油墨。然而,根据本发明的喷墨印刷方法不局限于压电喷墨印刷。可使用其他喷墨印刷头,并且包括各种类型,例如连续型。

[0251] 所述喷墨印刷头通常跨移动的受墨体表面沿横向来回扫描。喷墨印刷头在回程常常不印刷。为了获得高面积通量,优选双向印刷,也称作多程印刷。另一优选的印刷方法为通过“单程印刷过程”印刷,其可通过使用页宽喷墨印刷头或覆盖受墨体表面的整个宽度的多个交错的喷墨印刷头来进行。在单程印刷过程中,喷墨印刷头通常保持固定且基材表面在喷墨印刷头下传送。

[0252] 固化装置

[0253] 根据本发明的可辐射固化组合物或喷墨油墨可通过暴露于光化辐射、优选紫外辐射来固化。

[0254] 在喷墨印刷中,可将固化工具布置成与喷墨印刷机的印刷头组合、随之行进以使在喷射后很快便施加固化辐射。这样的快速固化有时称为“销钉固化(pin curing)”且用于通过控制点尺寸来增强图像质量。优选所述固化工具由一个或多个UV LED组成。在所述配置中,可能难以提供小到足以与印刷头连接并随之行进的其他类型的固化工具。因此,可采用静态固定辐射源,例如固化UV光源,通过柔性辐射传导工具(例如,光导纤维束或内反射柔性管)与辐射源连接。或者,可通过布置镜子(包括在印刷头上的镜子)来从固定的源向辐射头供给光化辐射。

[0255] 任何紫外光源(只要部分发射光可被光引发剂或光引发剂体系所吸收)都可用作辐射源。其中,优选的来源为表现出主波长为300-400nm的相对长波长UV贡献的来源。具体地讲,UV-A光源由于其降低的光散射引起更有效的内部固化而优选。

[0256] 紫外辐射通常如下分类为UV-A、UV-B和UV-C:

[0257] · UV-A: 400nm-320nm

[0258] · UV-B: 320nm-290nm

[0259] · UV-C: 290nm-100nm。

[0260] 在一个优选的实施方案中,所述喷墨印刷装置包括一个或多个具有大于360nm的波长的UV LED、优选一个或多个具有大于380nm的波长的UV LED且最优选具有约395nm的波长的UV LED。

[0261] 此外,可以连续或同时使用不同波长或亮度的两种光源来固化图像。例如,第一紫外源可以选择为富含UV-C,特别是在260nm-200nm范围内的UV-C。已经发现使用两种UV源的优势例如为快速固化速度和高固化度。

[0262] 为了促进固化,喷墨印刷装置常包括一个或多个耗氧单元。这些耗氧单元配置氮气或其他相对惰性的气体(例如,CO₂)的覆盖层,其具有可调节的位置和可调节的惰性气体浓度,从而降低在固化环境中的氧浓度。残留氧含量通常维持低至200ppm,但通常在200ppm-1200ppm范围内。

[0263] 基材和包装

[0264] 对于基材的类型没有客观限制。这些基材可具有适合印刷的陶瓷、金属、木材、纸张或聚合物表面。所述基材也可例如通过白色底漆或油墨涂底漆。然而,本发明的可辐射固化组合物和喷墨的优势可特别有利地用在用于食品包装或医药的基材上。认为食品包装还包括用于液体和饮料如牛奶、水、可乐、啤酒、植物油等的包装。

[0265] 本发明有利地用于提供食品包装,特别是“初次”食品包装。初次食品包装为最先包封产品并容纳其的材料。这通常为最小的分销或使用单元且是与内含物直接接触的包装。当然,出于食品安全性的原因,可辐射固化组合物和喷墨油墨也可用于二次或三次包装。二次包装在初次包装外面,或许用以将初次包装组合在一起。对于散货装卸、仓库储存和轮船运输使用三次包装。最常见形式的三次包装为紧密地填充到容器中的托盘化组合装载。

[0266] 基材可为多孔的,作为例如织物、纸张和卡纸板基材,或基本不吸收的基材,例如具有聚对苯二甲酸乙二醇酯表面的塑料基材。

[0267] 优选的基板包括聚乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯、聚氯乙烯、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)及聚酰亚胺的表面。

[0268] 所述基板还可为纸基材,例如普通纸或树脂涂覆的纸,例如聚乙烯或聚丙烯涂覆的纸。对于纸的类型没有客观限制,并且其包括新闻纸、杂志纸、办公用纸、壁纸以及较高克数的纸,通常称为纸板,例如白色衬里的粗纸板、瓦楞纸板和包装纸板。

[0269] 所述基材可为透明、半透明或不透明的。优选的不透明基材包括所谓的合成纸,如得自Agfa-Gevaert的Synaps™级,其为具有1.10g/cm³或更高的密度的不透明的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄板。

[0270] 对于基材的形状没有限制。其可为平薄板,例如纸薄板或聚合薄膜,或者其可为三维物体,例如塑料咖啡杯。所述三维物体也可容纳例如油、洗发香波、杀虫剂、杀虫剂、溶剂、油漆稀释剂或其他类型的液体的容器,如瓶子或汽油罐(jerry-can)。

[0271] 在一个优选的实施方案中,所述基材为包装,更优选为食品包装,例如巧克力块的包装纸。

实施例

[0272] 材料

[0273] 除非另作说明,否则在以下实施例中使用的所有材料均容易地自标准来源如Aldrich Chemical Co. (比利时)和Acros (比利时)购得。所使用的水为去离子水。

[0274] PB15:4为C.I. 颜料蓝15:4颜料,对此使用得自SUN CHEMICAL的Sun Fast™ Blue 15:4。

[0275] PV19为C.I. 颜料紫19颜料,对此使用得自SUN CHEMICAL的Sun Quindo™ Red 19。

[0276] PR57为C.I. 颜料红57.1颜料,对此使用得自SUN CHEMICAL的Symlyer™ Brilliant Carmine 6B350SD。

[0277] PY150为C.I. 颜料黄150颜料,对此使用得自BASF的Cromophtal™ yellow LA2。

[0278] SB550为碳黑颜料,对此使用得自EVONIK (DEGUSSA)的Special Black™ 550。

[0279] DB162为自BYK CHEMIE GMBH购得的聚合分散剂Disperbyk™ 162的缩写,自其除去乙酸2-甲氧基-1-甲基乙基酯、二甲苯和乙酸正丁酯的溶剂混合物。所述聚合分散剂为具有13mg KOH/g的胺值、约4,425的Mn和约6,270的Mw的基于己内酯和甲苯二异氰酸酯的聚酯-聚氨酯分散剂。

[0280] IC819为双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦,作为Irgacure™ 819自BASF购得。

[0281] BHT为得自ALDRICH CHEMICAL CO.的2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(CASRN128-37-0)的缩写。

[0282] STAB UV10为作为Irgastab™ UV 10自BASF购得的4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶氧基癸二酸酯。

[0283] EHA为作为Genocure™ EHA自RAHN购得的4-二甲基氨基苯甲酸2-乙基己酯。

[0284] INHIB为形成具有根据表3的组成的聚合抑制剂的混合物。

[0285] 表3

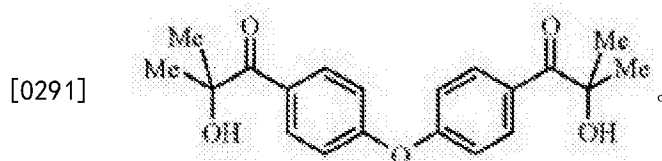
组分	重量%
VEEA	82.4
对甲氧基苯酚	4.0
BHT	10.0
Cupferron™ AL	3.6

[0287] Cupferron™ AL为得自WAKO CHEMICALS LTD.的N-亚硝基苯基羟基胺。

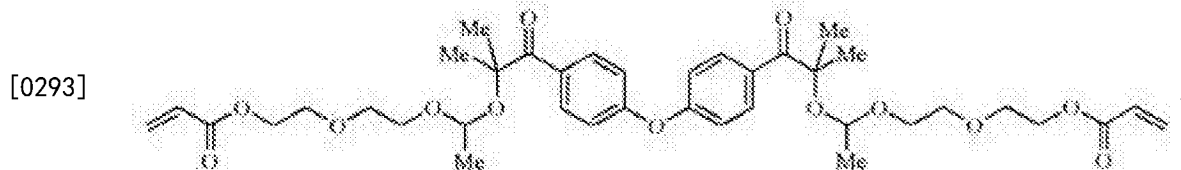
[0288] VEEA为自NIPPON SHOKUBAI, Japan购得的双官能单体丙烯酸2-(2-乙烯基氧基乙氧基)乙酯。

[0289] DPGDA为得自SARTOMER的二丙二醇二丙烯酸酯。

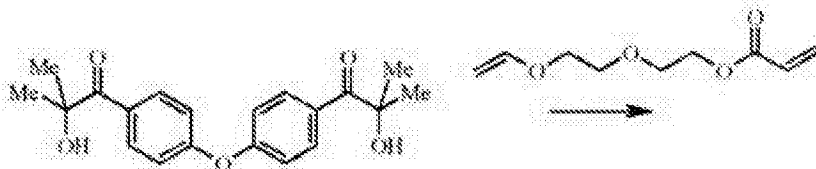
[0290] Esacure™ KIP160为自LAMBERTI购得且具有以下化学结构的双官能α-羟基酮:

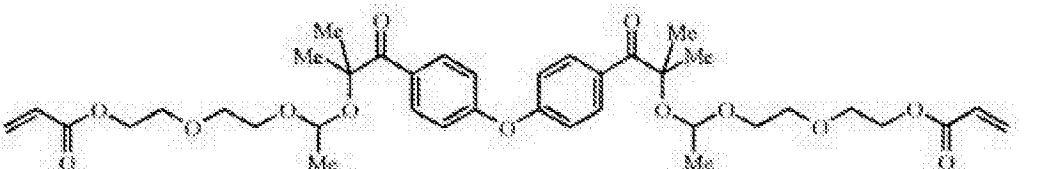


[0292] KIPVEEA为具有以下化学结构的可聚合的Norrish I型引发剂:



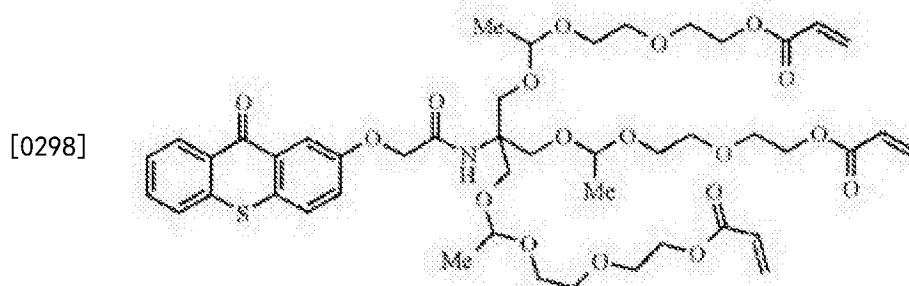
[0294] 并且其通过以下制备:



[0295] 

[0296] 将119.75g (0.350mol) Esacure™ KIP160、380.10g VEEA和1.54g BHT的混合物加热到85℃。加入9.99g聚甲苯磺酸(乙烯基吡啶鎓)并将反应在85℃下继续10小时。让反应混合物冷却到室温并通过过滤除去催化剂。溶液在比较油墨套组和本发明油墨套组两者中按原样使用。通过溶液的¹H-NMR分析确定浓度。引发剂浓度为51.6重量%。

[0297] AXANTH为根据式 (AX-1) 的可聚合的噻吨酮:

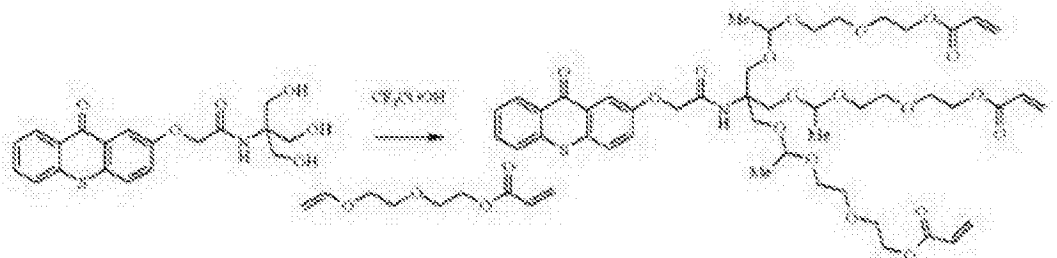


[0299] 式 (AX-1)。

[0300] 该光引发剂如下合成:



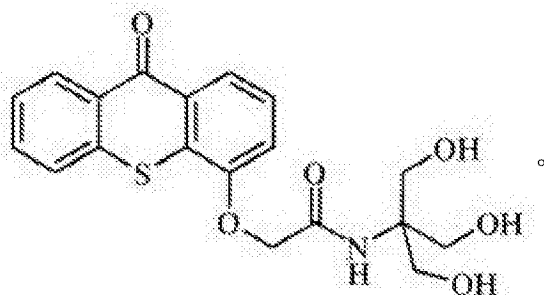
[0301]



[0302] 步骤1:Omnipol™ TX的氨解

[0303] 将395g由IGM供给的Omnipol™ TX溶解于1850ml二甲亚砜中。将反应混合物加热到60℃且加入363g (3mol) 三(羟甲基)氨基甲烷和415g (3mol) 碳酸钾。使反应在60℃下继续2小时。让反应混合物冷却到室温。沉淀的盐通过过滤除去且将反应混合物加到1500ml水和250ml丙酮的混合物中。从介质中沉淀出来的中间体噻吨酮通过过滤分离并干燥。将粗噻吨酮用1500ml丙酮处理,通过过滤分离并干燥。分离出260g噻吨酮(TLC-分析:RP-C18 (Partisil™ KC18F,由Whatman供给),洗脱剂:MeOH/0.5M NaCl, $R_f = 0.55$)。TLC分析显示存在少量的同分异构结构($R_f = 0.60$)。以下结构指定给异构体:

[0304]



[0305] 将中间体作为主要异构体和次要异构体的混合物进一步使用。

[0306] 步骤2:加到VEEA中:

[0307] 将22g (58mmol) 酰胺基-三羟基-噻吨酮加到227.8g (1.224mol) VEEA中。加入0.13g (86μl, 1.16mmol) 三氟乙酸和0.25g (1.16mmol) BHT并将混合物加热到77℃。使反应在77℃下继续16小时。让反应物冷却到室温并加入20g活化的Lewatit M600 MB。将混合物在室温下搅拌4小时。通过过滤除去离子交换剂。AX-1作为在VEEA中的溶液使用。(TLC-分析:RP-C18 (Partisil™ KC18F,由Whatman供给),洗脱剂:MeOH/0.5M NaCl 80/20, $R_f = 0.18$)。基于¹H-NMR分析,溶液含有19重量% AX-1。

[0308] UV3510为Byk™ UV3510,由BYK Chemie GmbH供给的聚醚改性的聚二甲基硅氧烷。

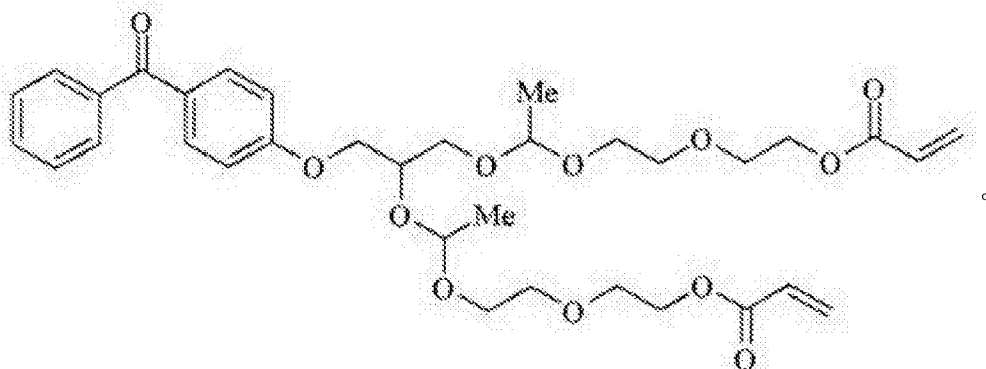
[0309] BYK™ 333为得自BYK Chemie GmbH的聚醚改性的聚二甲基硅氧烷。

[0310] PET100为作为P100C PLAIN/ABAS自AGFA-GEVAERT购得的在背侧具有具有防净电性质的抗粘连层的100μm无胶层PET基材。

[0311] SR295为作为Sartomer™ 295自SARTOMER购得的季戊四醇四丙烯酸酯。

[0312] BP-1 V125420为根据下式的可聚合二苯甲酮在VEEA中的30重量%溶液:

[0313]

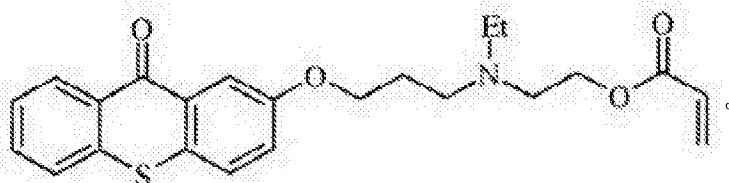


[0314] BP-1根据WO 2010/069758 (AGFA) 制备,参见INI-7的合成。

[0315] Omnipol[™] BP为自IGM Resins购得的聚合二苯甲酮。[0316] Genopol[™] AB-1为自RAHN购得的聚合叔胺。

[0317] TN-1b为根据下式的含叔胺的可聚合的噻吨酮:

[0318]

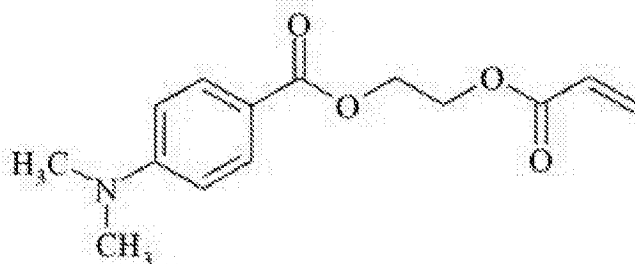


[0319] TN-1b根据WO 2009/147057 (AGFA) 制备,参见INI-12的合成。

[0320] EPD为在商品名称Genocure[™] EPD下自RAHN AG购得的4-二甲基氨基苯甲酸乙酯。

[0321] EPDPOL为具有以下结构的可聚合共引发剂:

[0322]



[0323] 且如在EP 2033949 A (AGFA) 的实施例1中所公开来制备。

[0324] 测量方法

[0325] 1. 粘度

[0326] 喷墨油墨的粘度使用Brookfield DV-II+粘度计在25℃下使用CPE 40锭子在12转/每分钟(RPM)下测量。这对应于90s⁻¹的剪切速率。

[0327] 根据在表4中描述的标准进行评价。

[0328] 表4

[0329]

评价	标准
好	≤ 50mPa.s
不好	> 50mPa.s

[0330] 2. 表面张力

[0331] 可辐射固化油墨的静态表面张力用得自KRÜSS GmbH, Germany的KRÜSS张力计K9在25℃下在60秒之后测量。

[0332] 3. 平均粒度

[0333] 在颜料分散体中颜料粒子的粒度通过光子相关光谱法在633nm波长下用4mW HeNe激光器对颜料分散体的稀释样品测定。所使用的粒度分析器为自Goffin-Meyvis购得的Malvern™ nano-S。

[0334] 通过向含有1.5mL乙酸乙酯的比色皿中加入一滴颜料分散体并混合直至获得均质样品来制备样品。测量的粒度为由6次20秒运行组成的3个连续测量结果的平均值。

[0335] 3. LED固化速度

[0336] 可辐射固化组合物使用刮棒涂布机和10μm线棒涂覆在PET100基材上。将涂覆的样品安装在皮带上,在具有395nm的输出波长的Phoseon™ Fire Line 125 LED固化装置下以30m/min的速度使用4W输出以距LED 4.5mm的距离运输样品。固化速度基于在使用Q-尖时的可见损坏来评价,产生0(根本没有可见损坏)到不超过5(完全擦掉涂层)的分数。

[0337] 根据在表5中描述的标准进行评价。

[0338] 表5

评价	标准
好	0 和 1 的分数
不好	3-5 的分数

[0340] 4. 可迁移物

[0341] 在分析之前,将数片样品堆叠并在45℃下在其上具有60kg的重物的情况下储存10天,以模拟在卷对卷印刷或印刷品堆叠时可遇到的从印刷侧到食品侧的反印。使用在堆叠中间的样品来分析。将符合EN 1186-1的提取室(B型室)用于迁移实验。从印刷样品剪下15cm直径的两个圆片。将这两个圆片安装在提取室中,使未涂覆侧与提取溶剂接触。关闭提取室并使之充满作为食品模拟物的异辛烷。将这些室在20℃下储存2天。用0.2μm过滤器过滤提取物并用HPLC分析以定量不同油墨组分。

[0342] 色谱方法使用由Grace供应的Alltech Alltima™ C18 5μm管柱(150 x 3.2mm)。在40℃的温度下使用0.5mL/min的流速。使用不同HPLC梯度运行以避免由峰堆叠引起的油墨组分的检测量的误差。所使用的梯度条件和溶剂汇总于表4-表8中。对于丙烯酸酯在204nm下且在不同油墨化合物的相应比吸收最大值下使用二极管阵列检测。

[0343] 注入15μL提取物并使用参比样品测定不同油墨组分的浓度。对于参比溶液使用相同的注射体积。根据油墨化合物,将1-10mg的这些参比物溶解于50mL CH₃CN中并将其稀释。校准线设定为5食品ppb至高达100食品ppb。如果校准示出线性性质,则使用10食品ppb的一点校准。

[0344] 表6

[0345]

溶剂类型	溶剂
A	H ₂ O
B	CH ₃ CN
C	蒸馏水 + 0.02M KH ₂ PO ₄ pH = 2.5
D	40/60 H ₂ O/CH ₃ CN + 0.02M KH ₂ PO ₄
E	40/60 H ₂ O/CH ₃ CN
F	10/90 H ₂ O/CH ₃ CN
G	CH ₃ OH

[0346] 表7

[0347]

时间(分钟)	%A	%B
0	55	45
6	55	45
11	0	100
30	0	100
31	55	45
38	55	45

[0348] 表8

[0349]

时间(分钟)	%A	%B
0	55	45
6	55	45
30	0	100
49	0	100
50	55	45
57	55	45

[0350] 表9

[0351]

时间(分钟)	%C	%D	%E	%F
0	70	30	0	0
6	70	30	0	0
11	0	100	0	0
20	0	100	0	0
21	0	0	100	0
24	0	0	100	0
25	0	0	0	100
30	0	0	0	100
31	70	30	0	0
38	70	30	0	0

[0352] 表10

[0353]

时间(分钟)	%A	%G
0	40	60
6	40	60
30	0	100
40	0	100
41	40	60
49	40	60

[0354] 根据在表11中描述的标准进行评价。

[0355] 表11

[0356]

评价	标准
好	低于在瑞士条例 817.023.21 的附件 6 中列出的迁移阈值
不好	高于在瑞士条例 817.023.21 的附件 6 中列出的迁移阈值

[0357] 5. 运输稳定性

[0358] 使用刮棒涂布机和10 μ m线棒将可辐射固化组合物的两个样品涂覆在具有用于密封的5 μ m苯乙烯-丁二烯-苯乙烯涂层的50 μ m厚PET薄膜上。涂覆的样品使用装备有Fusion VPS/1600灯(D-灯泡)的Fusion DRSE-120传送机固化。

[0359] 在涂覆和固化之前,首先将可辐射固化组合物之一在60 $^{\circ}$ C下储存7天且随后在8 $^{\circ}$ C下储存7天。该储存为在运输期间可出现的温度的模拟。对于两个样品,比较LED固化速度和可迁移物的性质。

[0360] 根据在表12中描述的标准进行评价。

[0361] 表12

[0362]

评价	标准
好	性质方面没有差别或少许差别
不好	性质差别较大

[0363] 6. 气味

[0364] 使用刮棒涂布机和10 μ m线棒将可辐射固化组合物涂覆在PET100基材上。将涂覆的样品安装在皮带上,在具有395nm的输出波长的Phoseon[™] Fire Line 125 LED固化装置下以30m/min的速度使用12W输出以距LED 4.5mm的距离运输样品两次。将4.5cm x 7cm的样品切成约1cm²的片并保持在室温下的密闭玻璃瓶中2小时。在18小时之后打开瓶子且4人小组根据在表13中描述的标准评价气味。

[0365] 表13

[0366]

评价	标准
0	无味
1	几乎无味
2	微弱气味
3	明显可辨别的气味
4	强烈气味

[0367] 平均值用由4人组给出的评价得到。

[0368] 实施例1

[0369] 该实施例说明具有根据本发明的可辐射固化组合物的低迁移CMYK喷墨油墨套组。

[0370] 制备可辐射固化喷墨油墨

[0371] 首先制备颜料浓分散体CPC-1、CPM-1、CPM-2、CPY-1和CPK-1。

[0372] 制备青色颜料浓分散体CPC-1

[0373] 制备DB162在VEEA中的30重量%溶液。将7.5kg PB15:4加到16kg VEEA、25kg DB162溶液和50g STAB UV10的混合物中,同时用DISPERLUX™分配器搅拌。连续搅拌30分钟。将容器连接到得自Willy A. Bachofen公司 (Switzerland) 的Dynomill™ KD6研磨机中,研磨机用1.5kg VEEA预装载并用0.4mm钨稳定的氧化锆珠粒(得自TOSOH Co.的“高度耐磨的氧化锆研磨介质”)填充到52%。混合物以约1.5l/min的流速和约16m/s的研磨机旋转速度循环经过研磨机历时22.5分钟的停留时间。在研磨之后,将分散体排出并经1μm Whatman™过滤器过滤。根据表14的所得颜料浓分散体CPC-1表现出88nm的平均粒度和使用Haake™ Rotovisco在10s⁻¹的剪切速率下在25℃下测量的77mPa.s的粘度。

[0374] 表14

组分	重量%
PB15:4	15.0
DB162	15.0
STAB UV10	0.1
VEEA	69.9

[0376] 制备品红色颜料浓分散体CPM-1

[0377] 制备DB162在VEEA中的30重量%溶液。将12kg PV19加到26.5kg VEEA、40kg DB162溶液和800g INHIB的混合物中,同时用DISPERLUX™分配器(得自DISPERLUX S.A.R.L., Luxembourg)搅拌。连续搅拌30分钟。将容器连接到得自Willy A. Bachofen公司 (Switzerland) 的DYNOMILL™ ECM Pilot研磨机中,研磨机用VEEA预装载并用0.4mm钨稳定的氧化锆珠粒(得自TOSOH Co.的“高度耐磨的氧化锆研磨介质”)填充到42%。混合物以约8l/min的流速和约15m/s的研磨机旋转速度循环经过研磨机历时35分钟的停留时间。在彻底研磨程序期间,将在研磨机中的内含物冷却以保持温度低于40℃。在研磨之后,将分散体排出并经1μm Whatman™过滤器过滤。根据表15的所得颜料浓分散体CPM-1表现出139nm的平均粒度和使用Haake™ Rotovisco在10s⁻¹的剪切速率下在25℃下测量的77mPa.s的粘度。

[0378] 表15

组分	重量%
PV19	15.0
DB162	15.0
INHIB	1.0
VEEA	69.0

[0380] 制备品红色颜料浓分散体CPM-2

[0381] 制备DB162在VEEA中的30重量%溶液。将12kg PR57加到26.5kg VEEA、40kg DB162溶液和800g INHIB的混合物中,同时用DISPERLUX™分配器(得自DISPERLUX S.A.R.L.,

Luxembourg) 搅拌。连续搅拌30分钟。将容器连接到得自Willy A. Bachofen公司 (Switzerland) 的DYNOMILL ECM Pilot研磨机中, 研磨机用VEEA预装载并用0.4mm钨稳定的氧化锆珠粒 (得自TOSOH Co. 的“高度耐磨的氧化锆研磨介质”) 填充到42%。混合物以约8l/min的流速和约15m/s的研磨机旋转速度循环经过研磨机历时35分钟的停留时间。在彻底研磨程序期间, 将在研磨机中的内含物冷却以保持温度低于40℃。在研磨之后, 将分散体排出并经1μm Whatman™ 过滤器过滤。根据表16的所得颜料浓分散体CPM-2表现出116nm的平均粒度和使用Haake™ Rotovisco在10s⁻¹的剪切速率下在25℃下测量的171mPa.s的粘度。

[0382] 表16

组分	重量%
PR57	15.0
DB162	15.0
INHIB	1.0
VEEA	69.0

[0383]

[0384] 制备黄色颜料浓分散体CPY-1

[0385] 制备DB162在VEEA中的30重量%溶液。将7.5kg PY150加到16kg VEEA、25kg DB162溶液和500g INHIB的混合物中, 同时用DISPERLUX™ 分配器 (得自DISPERLUX S.A.R.L., Luxembourg) 搅拌。连续搅拌30分钟。将容器连接到得自Willy A. Bachofen公司 (Switzerland) 的DYNOMILL ECM Pilot研磨机中, 研磨机用VEEA预装载并用0.4mm钨稳定的氧化锆珠粒 (得自TOSOH Co. 的“高度耐磨的氧化锆研磨介质”) 填充到42%。混合物以约8ml/min的流速和约15m/s的研磨机旋转速度循环经过研磨机历时25分钟的停留时间。在彻底研磨程序期间, 将在研磨机中的内含物冷却以保持温度低于40℃。在研磨之后, 将分散体排出并经1μm Whatman™ 过滤器过滤。根据表17的所得颜料浓分散体CPY-1表现出156nm的平均粒度和使用Haake™ Rotovisco在10s⁻¹的剪切速率下在25℃下测量的168mPa.s的粘度。

[0386] 表17

组分	重量%
PY150	15.0
DB162	15.0
INHIB	1.0
VEEA	69.0

[0387]

[0388] 制备黑色颜料浓分散体CPK-1

[0389] 制备DB162在VEEA中的30重量%溶液。加入1重量% INHIB。将1.103kg SB550和0.397kg PB15:4加到1.95kg VEEA、2.5kg DB162溶液和50g INHIB的混合物中, 同时用DISPERLUX™ 分配器 (得自DISPERLUX S.A.R.L., Luxembourg) 搅拌。连续搅拌30分钟。将容器连接到得自Willy A. Bachofen公司 (Switzerland) 的DYNOMILL ECM Pilot研磨机中, 研磨机用1.5kg丙烯酸2-(2'-乙氧基氧基乙氧基) 乙酯预装载并用0.4mm钨稳定的氧化锆珠粒 (得自TOSOH Co. 的“高度耐磨的氧化锆研磨介质”) 填充到42%。混合物以约1.5l/min的流速和约13m/s的研磨机旋转速度循环经过研磨机历时3小时55分钟。在研磨程序期间, 加入另外的2.5kg DB162溶液。在彻底研磨程序期间, 将在研磨机中的内含物冷却以保持温

度低于40℃。在研磨之后,将分散体排出并经1μm Whatman™ 过滤器过滤。根据表18的所得颜料浓分散体CPK-1表现出105nm的平均粒度和使用Haake™ Rotovisco在10s⁻¹的剪切速率下在25℃下测量的87mPa.s的粘度。

[0390] 表18

组分	重量%
SB550	11
PB154	4
DBI62	15
INHIB	1
VEEA	69

[0392] 将上文制备的颜料浓分散体CPC-1、CPM-1、CPM-2、CPY-1和CPK-1与油墨组分根据表19组合以制备可辐射固化喷墨油墨INV-C、INV-M、INV-Y和INV-K。各种油墨组分的重量百分数(重量%)基于喷墨油墨的总重量计。

[0393] 表19

重量%	INK-C	INK-M	INK-Y	INK-K
CPC-1	16.0	---	---	---
CPM-1	---	15.3	---	2.7
CPM-2	---	3.1	---	---
CPY-1	---	---	18.0	---
CPK-1	---	---	---	14.2
VEEA	58.1	55.7	56.1	57.2
KIPVEEA	9.8	9.8	9.8	9.8
AXANTH	10.6	10.6	10.6	10.6
IC819	2.5	2.5	2.5	2.5
EHA	1.0	1.0	1.0	1.0
BHT	1.0	1.0	1.0	---
STAB UV10	---	---	---	1.0
UV3510	1.0	1.0	1.0	1.0
粘度(mPa.s)	5.6	5.9	5.9	5.8
平均粒度(nm)	113	160	169	119

[0395] 使用表19的CMYK喷墨油墨套组的油墨用得自Kyocera的具有KJ4A型印刷头的构造的喷墨印刷机在具有用于密封的5μm苯乙烯-丁二烯-苯乙烯涂层的50μm厚的PET薄膜上印刷彩色图像印品1-4。所述彩色图像为由具有4×4mm的方块的镶嵌图案组成的迁移试验图像。这些方块的三分之一为“黑色”,三分之一为“灰色”且剩余方块为“绿色”。在划开之后镶嵌图案的各个方块的油墨装载量由表20给出。

[0396] 表20

[0397]

方块	mL 油墨/m ²				
	INK-C	INK-M	INK-Y	INK-K	总计
黑色方块	---	---	---	6.19	6.19
灰色方块	2.02	2.02	2.02	0.34	6.40
绿色方块	6.19	---	6.19	2.00	14.38

[0398] “黑色”方块代表6.19mL/m²的油墨装载量。总平均油墨装载量为8.99mL/m²。

[0399] 喷墨印刷使用一种或多种固化系统如在表22中所示进行。

[0400] 用在395nm下发射的集成技术UV LED进行销钉固化处理在3mm的距离下且以50m/min的速度进行。UV LED直接安置在用于各喷墨油墨的印刷头之后。销钉固化处理的接收剂量使用EIT Powerpuck™ II系列#16506测量。接收剂量示于表21中。

[0401] 表21

处理	剂量(mJ/cm ²)
销钉固化 INK-C	11
销钉固化 INK-M	9
销钉固化 INK-Y	11
销钉固化 INK-K	12

[0403] DPL的固化系统(Danish Process Light)装备有掺杂铁的汞蒸气D-灯泡(α-固化AC5548灯泡)且通过在掺杂铁的汞蒸气D-灯泡下面的皮带上以50m/min移动印品两轮且以20m/min移动印品2轮来使用。

[0404] Fusion固化通过使印品在装备有Fusion VPS/1600灯(D-灯泡)的Fusion DRSE-120传送机下以20m/min的皮带速度且在灯的全功率下穿过两次来进行。

[0405] 在DPL固化和/或Fusion固化处理下由印品接收的剂量使用EIT Powerpuck™ 系列#8651测量。

[0406] 表22

印品	销钉固化	DPL 固化	Fusion 固化	印品接收的总剂量
印品 1	否	是	是	3196mJ/cm ²
印品 2	是	是	是	3239mJ/cm ²
印品 3	否	是	否	801mJ/cm ²
印品 4	是	是	否	844mJ/cm ²

[0408] 在分析之前,将数片样品堆叠并在45℃下在顶上具有60kg重物的情况下储存10天,以模拟在卷对卷印刷或印刷品堆叠时可遇到的从印刷侧到食品侧的反印。使用在堆叠中间的样品来分析。随后对于可迁移物来评价固化印品:印品1-印品4。

[0409] 在有色颜料浓分散剂中使用的成份没有一种可检测到。与有色颜料浓分散体混合的其他油墨组分的检测量示于表23中。食品极限基于迁移阈值且列在瑞士条例817.023.21的附件6中。

[0410] 表23

[0411]

油墨组分	食品极限	检测到的 ppb			
		印品 1	印品 2	印品 3	印品 4
VEEA	< 10ppb	0	0	9	0
KIPVEEA	< 10ppb	0	0	0	0
AXANTH	< 10ppb	0	0	0	0
IC819	< 3.3ppb	0	0	12	106
EHA	< 5ppb	28	103	750	862
BHT	< 3ppb	68	371	881	1341
STAB UV10	< 10ppb	0	0	0	0

[0412] 根据表23,显而易见用CMYK喷墨油墨套组制成的所有印品都满足低迁移油墨所需要的食品迁移极限。

[0413] 实施例2

[0414] 该实施例说明油墨组合物的变化的影响。

[0415] 制备可辐射固化喷墨油墨

[0416] 颜料浓分散体CPC-2以与实施例1的颜料浓分散体CPC-2完全相同的方式制造,不同之处在于单体VEEA被DPGDA替代。颜料浓分散体CPC-2表现出100nm的平均粒度和使用Haake™ Rotovisco在 10s^{-1} 的剪切速率下在25℃下测量的250mPa.s的粘度。

[0417] 将颜料浓分散体CPC-1和CPC-2与油墨组分根据表24和表25组合,以制备本发明的可辐射固化喷墨油墨INV-1至INV-6和比较性可辐射固化喷墨油墨COMP-1至COMP-6。各种油墨组分的重量百分数(重量%)基于喷墨油墨的总重量计。

[0418] 表24

[0419]

重量%	INV-1	INV-2	INV-3	INV-4	INV-5	INV-6
CPC-1	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00
CPC-2	---	---	---	---	---	---
IC819	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
TPO	---	---	---	---	---	---
AXANTH	25.00	25.00	---	---	25.00	---
TN-1b	---	---	---	---	---	15.50
Omnipol TM TX	---	---	5.00	5.00	---	---
BP-1	---	---	---	---	---	---
Omnipol TM BP	---	---	---	---	---	---
Genopol TM AB-1	3.00	---	3.00	---	---	---
EHA	---	---	---	---	3.00	---
EPDPOL	---	3.00	---	3.00	---	---
EPD	---	---	---	---	---	---
VEEA	37.97	37.97	57.97	37.97	37.97	50.47
DPGDA	---	---	---	---	---	---
SR295	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00
BYK TM 333	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
INHIB	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

[0420] 表25

[0421]

重量%	COMP-1	COMP-2	COMP-3	COMP-4	COMP-5	COMP-6
CPC-1	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00	---
CPC-2	---	---	---	---	---	23.00
IC819	5.00	---	3.00	3.00	3.00	3.00
TPO	---	3.00	---	---	---	---
AXANTH	25.00	25.00	---	---	25.00	---
TN-1b	---	---	---	---	---	---
Omnipol TM TX	---	---	---	---	---	5.00
BP-1	---	---	12.50	---	---	---
Omnipol TM BP	---	---	---	5.00	---	---
Genopol TM AB-1	3.00	3.00	3.00	3.00	---	3.00
EHA	---	---	---	---	---	---
EPDPOL	---	---	---	---	---	---
EPD	---	---	---	---	3.00	---
VEEA	35.97	37.97	50.47	57.97	37.97	---
DPGDA	---	---	---	---	---	57.97
SR295	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00
BYK TM 333	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
INHIB	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

[0422] 评价和结果

[0423] 本发明的可辐射固化喷墨油墨INV-1至INV-6和比较性可辐射固化喷墨油墨COMP-1至COMP-6在25℃下全都表现出小于35mN/m的表面张力。

[0424] 本发明的可辐射固化喷墨油墨INV-1至INV-6和比较性可辐射固化喷墨油墨COMP-1至COMP-6使用刮棒涂布机和10μm线棒涂覆在具有用于密封的5μm苯乙烯-丁二烯-苯乙烯涂层的50μm厚的PET薄膜上。对于迁移分析,所有涂覆的样品都使用装备有Fusion VPS/1600灯(D-灯泡)的Fusion DRSE-120传送机固化。样品在该灯下以20m/min的皮带速度且在灯的全功率下通过一次。

[0425] 评价涂覆的样品的气味、在25℃和45℃下的粘度、LED固化速度、可迁移物和运输稳定性。在迁移分析之前,将数片样品堆叠并在45℃下在顶上具有60kg重物的情况下储存10天,以模拟在卷对卷印刷或印刷品堆叠时可遇到的从印刷侧到食品侧的反印。使用在堆叠中间的样品来分析。结果示于表26中。

[0426] 表26

喷墨油墨	气味	粘度		固化速度	可迁移物	迁移物定性
		25℃	45℃			
INV-1	1.4	好	7.9mPa.s	好	好	好
INV-2	1.8	好	6.9mPa.s	好	好	好
INV-3	1.4	好	9.5mPa.s	好	好	好
INV-4	1.1	好	6.1mPa.s	好	好	好
INV-5	1.8	好	7.2mPa.s	好	好	好
INV-6	2.3	好	6.6mPa.s	好	好	好
COMP-1	1.6	好	8.5mPa.s	好	好	不好
COMP-2	1.4	好	7.9 mPa.s	好	不好	好
COMP-3	3.0	好	7.9mPa.s	不好	不好	好
COMP-4	1.4	好	6.3mPa.s	不好	不好	好
COMP-5	2.4	好	7.1mPa.s	好	不好	好
COMP-6	2.5	好	12.5mPa.s	好	不好	好

[0428] 根据表26,显而易见本发明的可辐射固化喷墨油墨INV-1至INV-6表现出用UV LED实现的良好固化速度,同时仍然符合对于可迁移物的食品安全要求。并且,本发明的可辐射固化喷墨油墨INV-1至INV-6的性能在高温和低温下没有变化,这与比较性可辐射固化喷墨油墨COMP-1不同。本发明可辐射固化喷墨油墨INV-1至INV-6在LED固化之后表现出可接受的气味,其中可辐射固化喷墨油墨INV-6显示在喷墨油墨中优选存在单独的叔胺共引发剂。