



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201437294 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：103104994

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 02 月 14 日

(51)Int. Cl. : **C09D11/02 (2014.01)**

(30)優先權：2013/02/15 美國 61/765,149

(71)申請人：太陽化學公司 (美國) SUN CHEMICAL CORPORATION (US)
美國

(72)發明人：伊爾斯利 德瑞克 ILLSLEY, DEREK (GB)；蒙科 山繆 MONCUR, SAMUEL (GB)；瓦爾德 達米安 WARD, DAMIAN (GB)；霍爾 史蒂芬 HALL, STEPHEN (GB)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：29 項 圖式數：1 共 27 頁

(54)名稱

低遷移能可固化油墨

LOW MIGRATION ENERGY CURABLE INKS

(57)摘要

本案揭露一種用於印刷食品包裝材料之組合物，諸如著色自由基 UV 可固化噴墨液體組合物，當其在周圍空氣中固化時對食物產生最小污染。此組合物使用具有小於 500amu 之分子量的非聚合物光起始劑，該等光起始劑以低於規定 SML(特定遷移極限)之含量遷移。

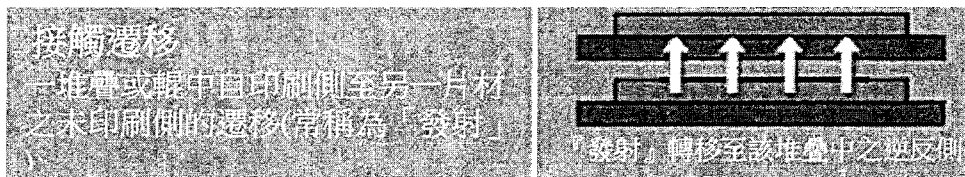


圖 1



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201437294 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：103104994

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 02 月 14 日

(51)Int. Cl. : C09D11/02 (2014.01)

(30)優先權：2013/02/15 美國 61/765,149

(71)申請人：太陽化學公司 (美國) SUN CHEMICAL CORPORATION (US)
美國

(72)發明人：伊爾斯利 德瑞克 ILLSLEY, DEREK (GB)；蒙科 山繆 MONCUR, SAMUEL (GB)；瓦爾德 達米安 WARD, DAMIAN (GB)；霍爾 史蒂芬 HALL, STEPHEN (GB)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：29 項 圖式數：1 共 27 頁

(54)名稱

低遷移能可固化油墨

LOW MIGRATION ENERGY CURABLE INKS

(57)摘要

本案揭露一種用於印刷食品包裝材料之組合物，諸如著色自由基 UV 可固化噴墨液體組合物，當其在周圍空氣中固化時對食物產生最小污染。此組合物使用具有小於 500amu 之分子量的非聚合物光起始劑，該等光起始劑以低於規定 SML(特定遷移極限)之含量遷移。

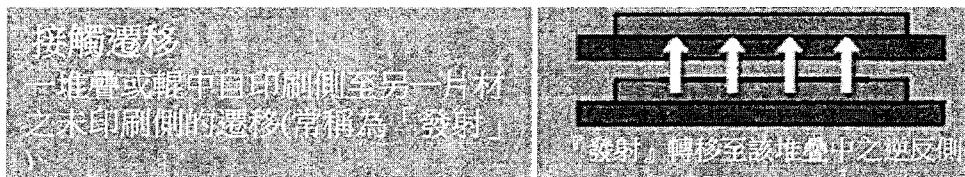


圖 1

發明摘要

※ 申請案號： 103104994

※ 申請日： 103. 2. 14

※IPC 分類：C09D 11/02 (2014.01)

【發明名稱】(中文/英文)

低遷移能可固化油墨

LOW MIGRATION ENERGY CURABLE INKS

【中文】

○ 本案揭露一種用於印刷食品包裝材料之組合物，諸如著色自由基 UV 可固化噴墨液體組合物，當其在周圍空氣中固化時對食物產生最小污染。此組合物使用具有小於 500 amu 之分子量的非聚合物光起始劑，該等光起始劑以低於規定 SML (特定遷移極限)之含量遷移。

【英文】

○ Disclosed is a composition such as a pigmented free radical UV-curable inkjet liquid composition for the printing of food packaging materials, which when cured in ambient air produces minimal contamination of the foodstuff. This composition uses non-polymeric photoinitiators having molecular weights less than 500 amu that migrate at levels below the specified SML (specific migration limit).

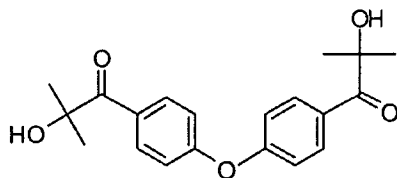
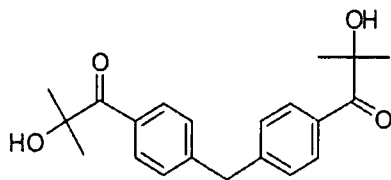
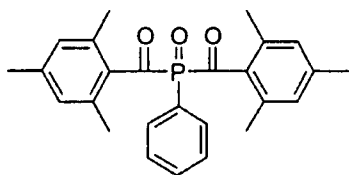
【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

低遷移能可固化油墨

LOW MIGRATION ENERGY CURABLE INKS

【相關申請案之交互參照】

【0001】 本申請案主張 2013 年 2 月 15 日申請的美國臨時專利申請序列號第 61/765,149 號之優先權。所有申請案以全文引用方式納入本文以達所有目的。

【技術領域】

【0002】 本發明係關於低黏度著色噴墨組合物，其在周圍空氣中、於商業上可接受之 UV 劑量下並藉助於具有低於 500 amu 的分子量之低分子量、非聚合物、單官能、雙官能(或三官能)光起始劑而 UV 固化時，能夠遞送低含量之可遷移物。

【先前技術】

【0003】 當將輻射可固化油墨及清漆塗覆於欲用於食物的一級或二級包裝之(非接觸)表面時，則來自包裝的影響該食物的任何污染應屬於如 EUPIA (歐洲印刷油墨協會)所推薦之第 1935/20041 號歐盟(EC)法規之第 3 條所闡述的準則內，該等準則要求與食物接觸的材料及物品「將根據優良製造標準(good manufacturing practices)製造，以便在正常或可預見的使用條件下，該等材料及物品不將其成分大量地轉移至食物，否則可：危害人類健康；或導致食物組成的不可接受之變化；或導致食物之可感官特徵的劣化」。

【0004】 EUPIA 已推薦在生產用於食品包裝之印刷品時遵守此條款之第 3 條，且已經製定用於選擇欲用於印刷油墨的食品包裝原料的詳細準則連同對印刷品進行測試的準則以便保證達成管制要求。詳言之，對本發明之油墨的一個要求在於：當該等油墨在 UV 光作用下固化時，自固化墨膜產生且到達食物之污染物的含量應落在針對任何材料之特定遷移極限以下，此乃針對其中存在針對彼等化合物之特定遷移極限(SML)之情況。在不存在針對特定組分之 SML 的情況下，則應用以下遷移極限：「對於尚未關

注的未經評估之物質而言，10 ppb 之目標遷移極限為最終目標，以使得其與其他食物接觸材料一致。詳言之，以下情況下物質為可接受的：在毒物學資料不充分之狀況下，若物質之特定遷移不超過 10 ppb；在 EFSA4 準則所要求的三次陰性致突變性試驗均可用之狀況下，物質之特定遷移不超過 50 ppb；在有利毒物學資料及/或根據 EFSA 準則所進行之評估之支持下，物質之特定遷移不高於 50 ppb」(摘自 2009 年 9 月 EuPIA 有關塗覆於食品包裝材料及物品之非食物接觸表面的印刷油墨之準則)

【0005】 EUPIA 亦提供有關如何量測自印刷品產生之可遷移物的潛在含量的準則。對於塗覆於包裝之非食物接觸表面(亦即，外表面)的油墨而言，無論是否為一級包裝或二級包裝(標籤及襯套)，來自油墨的污染食物的可遷移物質之最可能路線為熟知的發射遷移(set-off migration)。此為印刷品於其充填食物之前堆疊或交疊之情況。因此，油墨與將要成為包裝之食物接觸表面的表面進行接觸且油墨之可遷移組分可擴散至該表面中。當包裝隨後充填食物時，來自油墨的已擴散至包裝之接觸表面中的污染物可隨後浸出至食物中，從而造成潛在的污染問題。此展示於圖 1 中。

【0006】 因此，塗覆於食物之一級或二級包裝的任何 UV 可固化噴墨流體不應以超過以上詳述之極限的含量導致彼食物之污染。

【0007】 據預測，UV 可固化噴墨將在食品包裝部門、尤其是在窄幅捲筒紙機(narrow web)市場中變得更為普遍，其中該 UV 可固化噴墨將開始替代諸如 UV 柔版印刷之更多傳統印刷方法。此為存在對較短印刷運作之驅使的結果，在該較短印刷運作情況下，UV 柔版印刷及凹版印刷之起動成本變得昂貴(prohibitive)。UV 噴墨可能針對之特定市場為標籤及襯套市場。

【0008】 所確認的描述具有低遷移潛力的輻射可固化噴墨流體的先前技術包括 WO2009/053348，其描述具有低遷移潛力的 UV 可固化流體如何可藉由組合單官能及雙官能丙烯酸酯之特定摻合物(其為一種含有丙烯酸酯及乙烯基醚基團(具體而言『VEEA』；丙烯酸 2-(2-乙烯基氧基乙氧基)乙酯)之可聚合組分)連同具有大於 3 個可聚合基團之可固化材料來形成。其指出亦可使用聚合、可聚合及多官能光起始劑(PI)。然而，該專利公開案未充分描述如何在油墨於空氣下 UV 固化時達成足夠低的可遷移物，且未描述

如何達成用於新型噴墨列印頭的具有足夠低黏度的油墨。

【0009】 WO2009/030658 描述具有低遷移潛力的光起始劑之摻合物，其限制條件為該等組合物含有芳族可聚合第三胺共起始劑。然而，與 WO2009/053348 一樣，該專利未描述如何在著色噴墨流體於空氣中固化時達成來自該著色噴墨流體之可接受的可遷移物含量。

【0010】 通常認為：達成低可遷移 UV 可固化油墨及清漆(例如平版印刷噴墨、柔版印刷噴墨、凹版印刷噴墨)之方法為使用聚合物光起始劑連同低濃度的其他光起始劑之組合，在此組合種，當固化時，聚合的流體(油墨及清漆)具有足夠低濃度的未反應單體及游離光起始劑，其以低於管制要求之含量自印刷包裝遷移至食物中。在歐洲，針對遷移至食物中之大多數單體的極限為小於 10 ppb (1 ppb = 1 μ g/Kg(食物))，除非 SML 適用。在光起始劑之狀況下，假定聚合物類型由於其高分子量而不遷移，儘管通常應用 50 ppb 之 SML(用於材料的 3 次獨立的致突變試驗結果所得之結果)。

【0011】 然而，先前技術並未教示欲用於圖形技藝且依賴利用光起始劑來引起不含有聚合物或高分子量光起始劑的不飽和單體之聚合的任何低遷移 UV 可固化流體。

【0012】 使用(特別是在噴墨調配物中使用)具有小於 500 amu (原子質量單位-使用基於成分原子質量之簡單數學方程式來測定)的理論分子量之光起始劑的重要優點在於：其允許產生低黏度可光聚合流體及尤其是低黏度可光聚合油墨。因此，其可另外允許較高的著色等級，此將在圖形(包裝)應用中為高度有益的，且其另外亦將允許具有相對高黏度的單體、寡聚物及其他組分(例如烷氧基化三官能及更高官能丙烯酸酯、聚胺甲酸酯丙烯酸酯、環氧丙烯酸酯、惰性樹脂等等)併入油墨中來提供額外益處。

【0013】 US8217095 描述 UV 可固化噴墨組合物，其包含可含有雙官能類型的光起始劑之摻合物，該等雙官能類型包括雙磷氧化物類型及雙官能羥基-酮類型。然而，油墨組合物含有顯著量的單官能單體(11% (w/w))，其可能導致高含量的未反應單體及因此高含量的可遷移單體，以及由此而得的以此油墨印刷的食品包裝內所含的任何食物之不可接受的污染。此外，該揭露內容之油墨亦可含有顯著量之單官能光起始劑，其亦傾向於為

未反應的且因此可造成對任何食物之污染。此外，最重要地，該揭露內容之油墨未證實為適合於食品包裝之印刷。的確，根據該揭露內容製備之組合物導致來自固化墨膜的不可接受含量之可遷移組分，從而使得其不適於食品包裝應用。

【0014】 本發明之令人驚訝的發現是：具有可接受的可遷移含量之 UV 可固化油墨可僅僅藉由使用低分子量光起始劑而不藉助於聚合物或可聚合光起始劑來產生。

【0015】 勝過先前技術之優點，尤其在空氣中固化的 UV 可固化噴墨流體之優點顯而易見。本文所述之方法允許著色噴墨產品之調配，該著色噴墨產品在固化時可於其塗覆處產生低於其 SML 之可遷移物質含量，或對每一潛在可遷移組分而言，可產生小於 10 ppb (如模擬食物中之污染含量) 的可遷移物質含量。此外，僅使用低分子量(低遷移潛力)光起始劑允許以用於圖形(包裝)應用之材料的墨噴印刷的可接受著色等級來製備低黏度油墨。存在對適於噴墨產品之較低黏度的驅使，例如，已發現 KJ4A 列印頭(例如 Kyocera)需要具有在 40°C 與 45°C 之間的溫度下約 6.5 mPa.s 之黏度的 UV 可固化噴墨流體。由於大於 2.5% (w/w) 之典型著色含量為單程應用所必需的，所以此對如何調配 UV 可固化噴墨產品帶來大量限制，該等 UV 可固化噴墨產品在可接受壓印速度(大於 20 m/min)下、在空氣中固化時產生具有落在管制要求以下的可遷移組分含量之固化油墨。詳言之，落在 10 ppb 含量以下的可遷移單體含量為高度合乎需要的。此將排除在油墨中使用任何顯著量之低黏度單官能單體；使用低黏度單官能單體為用於其他噴墨技術中來輔助減小黏度之方法，該方法包括 US8217095 之方法。的確，US8217095 未描述可如何獲得此等低黏度油墨，更未描述油墨具有用於食品包裝印刷的所需低遷移潛力。

【0016】 WO2009/053348A1 未描述可如何產生低黏度噴墨產品，該等低黏度噴墨產品在空氣中固化時產生可接受的可遷移含量。的確，當已根據該申請案之一些實例製備油墨時，已發現該等油墨為高黏度的，在空氣中固化時具有不良的固化反應且甚至在以極高固化劑量固化時產生不可接受含量之可遷移物。

【0017】 根據先前技術(WO2009/053348)製備的油墨已展示在空氣的不良固化，且甚至在使用高劑量 UV 光固化時自固化墨膜產生高含量之可遷移物。根據 US8217095 製備的油墨具有不可接受的高黏度且傾向於產生高的及不可接受含量之可遷移單體。此外，US8217095 未充分界定低遷移潛力光起始劑之主要用途。此外，根據該先前技術實例製備的油墨不具有適用於新列印頭(包括來自 Kyocera 之彼等列印頭)的足夠低的黏度。先前技術提及的是：雙官能光起始劑具有低遷移潛力及對黏度之低影響力，但未展示如何使用此等主要類型之光起始劑製備在空氣中固化的有效低遷移率油墨。的確，先前技術(WO2009/053348)中描述的大多數實例係於氮下固化以便排除氧，否則氧將造成對固化之抑制且導致較高含量之可遷移物質。

【0018】 已藉由本發明證實的是，可能藉由僅主要使用雙官能單體及寡聚物來達成低可遷移含量，而 WO2009/053348 需要的是，當單或雙官能(丙烯酸酯)單體之濃度超過可聚合物含量的 24% (w/w)時，則該等單體亦必須含有一定比例之三官能及/或更高官能丙烯酸酯以便傳遞所需效能。使用此類型之較高官能丙烯酸酯的問題在於，其黏度通常比諸如 DPGDA (二丙烯酸酯二丙二醇)之低分子量雙官能丙烯酸酯之黏度高，且將因此趨向於增加所得噴墨流體之黏度。因此，對於當下變得更為普遍之低黏度噴墨應用而言，其使用將會受限。根據本發明製備的噴墨油墨可藉由僅使用雙官能單體而達成可接受的可遷移含量並處於足夠低的黏度下。

【0019】 如上所指出，本發明係關於低黏度著色噴墨組合物，其在周圍空氣中、於商業上可接受之 UV 劑量下並藉助於具有低於 500 amu 的分子量之低分子量、非聚合物、單官能、雙官能(或三官能)光起始劑而 UV 固化時，能夠遞送低含量之可遷移物。先前技術未揭露可單獨利用此等低分子量光起始劑來達成的任何其他 UV 可固化油墨組合物，並且其總是併入所熟知的聚合物光起始劑，其中諸如塞噸酮、二苯甲酮及胺基苯甲酸酯之光起始劑部分在聚合物主鏈上反應。此等聚合物主鏈通常為聚(伸烷基)氧化物，諸如聚(乙二醇)、聚(丙二醇)，或聚碳酸酯二醇，諸如聚(己內酯)。此等聚合物光起始劑在 UV 固化油墨/清漆中擴散受限，進而限制此等光起始劑可自固化薄膜遷移且造成對諸如食物及藥品之敏感包裝產品的污染之

量。

【0020】 本發明之油墨的另一優點在於：相較於 WO2009/053348 中描述之彼等油墨而言，本發明之油墨不需要併入三官能及更高官能丙烯酸酯來自 UV 固化薄膜遞送所需的低可遷移含量。此為能夠遞送低黏度流體之明顯優點，因為較高官能丙烯酸酯趨向於具有比雙官能類型高的黏度。藉由不需要如先前技術所示範使用實質量的較高官能丙烯酸酯，可容易達成具有在 45°C 及更低之溫度下小於 7.5 mPa.s 之黏度的噴墨流體。此外，WO2009/053348 的為包含 VEEA 及 DPGDA 而不具有較高官能單體之可光聚合清漆的比較實例 COMP-1 至 COMP-4 指示：不可達成具有低含量可遷移物(或未固化物質)之固化薄膜。此點已另外明確地在本發明中證明。

【發明內容】

【0021】 本發明提供一種組合物，其包含至少一種光起始劑，其中：

(a)至少 40% (w/w)之總光起始劑含量包含具有小於 500 amu 之分子量的一或多種光起始劑；及

(b)該組合物為自由基 UV 可固化組合物。

【0022】 本發明亦提供一種印刷物品，其包含本發明之油墨組合物。

【0023】 本發明進一步提供一種印刷油墨組合物之方法，其包含將本發明之油墨組合物塗覆於基板。

【0024】 在閱讀如下更全面描述的方法及調配物的細節之後，熟習此項技術者將明白本發明之此等及其他目標、優點及特徵。

【圖式簡單說明】

【0025】 圖 1 展示來自油墨之污染物，其已擴散至包裝之接觸表面中，隨後其可浸出至食物中，從而造成潛在污染問題。

【實施方式】

【0026】 本發明係關於一種組合物，較佳為一種用於印刷食品包裝之著色自由基 UV 可固化噴墨液體組合物，其在周圍空氣中固化時產生最小的食物污染(任何單一油墨組分較佳小於 10 ppb)。該油墨使用具有小於 500 amu 之分子量的非聚合物光起始劑，該等光起始劑以低於規定 SML(特定遷移極限)之含量遷移。該等油墨係藉由使用一或多種雙官能單體來製備，可

視需要向該等雙官能單體添加單、三及更高官能丙烯酸酯。

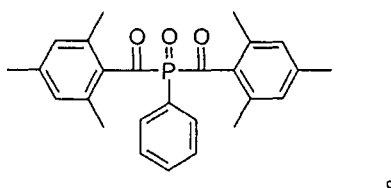
【0027】 較佳地，本發明之組合物中至少 40%、50%、60%、70%、80%、90%或 100% (w/w)之總光起始劑含量包含具有小於 500 amu 之分子量的一或多種光起始劑。

【0028】 此外較佳地，本發明之組合物含有著色劑，該組合物更佳為噴墨油墨。

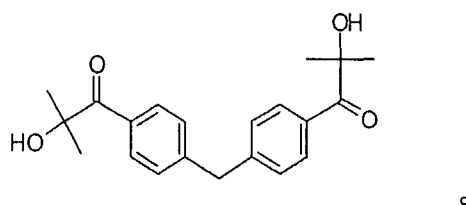
【0029】 本發明旨在解決自由基(UV)可光聚合噴墨組合物的問題，該等組合物在周圍空氣中固化時產生造成包裝產品(尤其食物)之最小污染的墨膜。本發明之油墨能夠以小於 300 mJ/cm² (中壓汞 H 燈泡)，例如小於 250 mJ/cm²、小於 200 mJ/cm² 或小於 150 mJ/cm² 之 UV 劑量來充分良好地固化，以使得當藉由發射食品包裝遷移試驗評估時，個別可遷移單體之含量較佳小於 10 ppb，或小於針對任何油墨組分已確認的特定遷移極限。油墨主要欲用於二級食品包裝市場，亦即標籤及襯套市場，儘管油墨亦可應用於一級包裝之非接觸表面。本發明之油墨亦可用於其他包裝應用，例如藥品包裝。

【0030】 較佳地，用於本發明之組合物的具有小於 500 amu 之分子量的光起始劑係選自由以下組成之群：雙磷氧化物、羥基-酮類及其組合。

【0031】 更佳地，雙磷氧化物光起始劑具有以下化學結構：

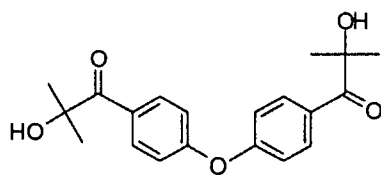


【0032】 此外更佳地，羥基-酮光起始劑為具有以下結構之雙官能類型：



【0033】 此外更佳地，羥基-酮光起始劑為具有以下結構之雙官能類

型：



【0034】 在一較佳實施例中，本發明之油墨包含與雙官能羥基-酮光起始劑之組合的雙官能磷氧化物，即雙(2,4,6-苯基磷氧化物)-苯基磷氧化物以遞送所需的低可遷移物含量。

【0035】 在另一較佳實施例中，總光起始劑濃度至多為總組合物含量的 6%、8%或 10% (w/w)。

【0036】 在另一實施例中，本發明之組合物含有可聚合組分，其包含雙官能單體之摻合物。較佳地，小於 10 重量%之可聚合組分為一或多種單官能丙烯酸酯單體。此外較佳地，可聚合基團係選自由以下組成之群：丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙基醚、烯丙基醚、順丁烯二酸酯、反丁烯二酸酯、乙烯屬、丙烯醯胺、(甲基)丙烯醯胺及可藉由自由基增鏈方法聚合的任何其他反應性基團及其摻合物。

【0037】 在本發明之又一實施例中，本發明之組合物含有可聚合組分，其中大於 50%、75%或 90 重量%之可聚合組分為雙官能單體之摻合物。亦可能使 100%之可聚合組分由雙官能單體之摻合物組成。

【0038】 在另一實施例中，油墨之可聚合組分可含有小於 10%或 5% (w/w)之任何單官能丙烯酸酯單體。

【0039】 本發明之組合物亦可含有丙烯酸化的胺及/或三官能、四官能、五官能及六官能丙烯酸酯之任何摻合物。較佳地，用於本發明之組合物的可聚合基團係在單體或寡聚物中，且包含以下者之任何摻合物：丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙基醚、烯丙基醚、順丁烯二酸酯、反丁烯二酸酯、乙烯屬、丙烯醯胺、(甲基)丙烯醯胺或可藉由自由基增鏈方法聚合的任何其他反應性基團。

【0040】 本發明之組合物亦可含有諸如丙烯酸聚合物之惰性樹脂。

【0041】 本發明之另一態樣為組合物及油墨，其較佳具有在 40-45°C

下小於 7.5 mPa.s 之黏度，並且顏料濃度大於 2.5% (w/w)。此外較佳地，本發明之組合物及油墨具有在 50°C 小於 12.0 mPa.s、在 45°C 下小於 8.0mPa.s、在 45°C 下小於 7.0mPa.s、在 40°C 下小於 8.0mPa.s 及在 40°C 下小於 7.0mPa.s 之黏度。此較佳係藉由主要使用雙官能單體連同具有小於 500 amu 之分子量的光起始劑來達成，該等雙官能單體例如 DPGDA (二丙二醇二丙烯酸酯)、NPG(PO)DA (丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯)、MPDA (3-甲基戊二醇二丙烯酸酯)及 VEEA (丙烯酸 2-(2-乙基氧基乙氧基)乙酯)。此等光起始劑包括 EUPIA (歐洲印刷油墨協會)的用於低遷移 UV 印刷油墨及清漆之光起始劑的適合性清單中所含的或將在未來引入該清單中的彼等光起始劑。尤其有利的光起始劑包括苯基雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)膦氧化物(『Irgacure 819』、Cas.號 162881-26-7)；SML = 3.3mg/Kg)，雙官能羥基酮類型，諸如 Irgacure 127 (Cas.號 474510-57-1；SML = 0.05mg/Kg)及 Escaure KIP160 (Cas.號 71868-15-0)。

【0042】 油墨之固化反應及單體可遷移物之進一步降低可視需要藉由納入適合共起始劑來達成，該等共起始劑諸如丙烯酸化胺(例如 CN3715LM，實例為 Sartomer)及非聚合物胺基苯甲酸酯，諸如 2-乙基己基-4-二甲基胺基苯甲酸酯。低濃度之聚合物光起始劑可納入油墨組合物中，只要其併入不阻止具有可接受的低黏度且油墨中之顏料濃度大於 2.5% (w/w)的油墨之製備即可。所有聚合物光起始劑之濃度應較佳不超過油墨中總光起始劑組合物的 50% (w/w)且更佳不應超過 20% (w/w)。

【0043】 自由基可聚合的低遷移潛力 UV 可固化著色噴墨流體係藉由使用具有小於 500 amu 之分子量的非聚合物光起始劑與單、二、三、四及更高官能單體之任何摻合物組合來形成，以使得在將 4-16 μm 薄膜塗覆於包裝基板且隨後在強度小於 250 mJ/cm² 之 UV 光下固化時，每一個別單體之可遷移物質之含量小於 10 ppb 且低於針對所使用之光起始劑的特定遷移極限，如藉由模擬發射遷移試驗所測定。在另一實施例中，亦描述具有在 40-45°C 下小於 7.5 mPa.s 之黏度的著色 UV 可固化噴墨流體，其中油墨中之顏料濃度大於 2.0% (w/w)且較佳大於 2.5% (w/w)。應注意，更高強度的 UV 光可用於固化本發明之油墨，但這將通常導致較慢的壓印速度及較

高的能量需求。因此，本發明之較佳實施例為在較低 UV 強度(<250 mJ/cm²) 下顯示低可遷移物(<10 ppb)之油墨。

【0044】 在噴墨油墨中使用非聚合物光起始劑之另一及極重要的優點在於：其不如聚合物類型一樣相同程度地影響黏度。對於欲用於需要低黏度流體之列印頭，如來自 Kyocera 之 KJ4A 系列列印頭的油墨而言，此乃尤其有利的，該等 KJ4A 系列列印頭需要具有在 40-45°C 下為 7.0 mPa.s 或更低的黏度的油墨。

【0045】 較佳地，根據本發明製備之油墨亦可經由僅雙官能單體(諸如 DPGDA)之摻合物而達成單體之可接受得低可遷移物含量。就先前技術(WO2009/053348A1)而言，此為驚人之發現，該先前技術另外教示：在用於噴墨應用的油墨/清漆含有超過可聚合組分之 24%的雙官能丙烯酸酯單體之任何摻合物的情況下，則需要併入三官能及更高官能(丙烯酸酯)單體。的確，已發現：當根據本發明僅使用雙官能單體之摻合物來製備油墨時，可能在油墨於周圍空氣中以小於 250 mJ/cm² 之固化劑量固化時達成小於 10 ppb 之總可遷移單體含量，此含量係藉由遷移試驗、按照 EUPIA 所闡述之準則測定。

【0046】 對可使用何種單體及寡聚物無特定限制，只要在併入油墨中時，其允許達成所需的黏度及可遷移極限即可。在諸如丙烯酸月桂酯(SML = 50ppb)及丙烯酸十三酯(未經評估之物質，因此遷移極限= 10ppb)之單官能單體的狀況下，較佳的是，使濃度保持在總油墨組合物之在 10% (w/w)以下且更佳 5% (w/w)以下，以便確保固化墨膜中可由於發射遷移而遷移至食物中的未反應物質之可遷移物含量小於該材料之遷移極限。

【0047】 較佳地，油墨中超過 50 % (w/w)及甚至更佳超過 80% (w/w) 的總光起始劑組合物應由具有小於 500 amu 之分子量的光起始劑形成，且該等光起始劑係出現於如由 EUPIA 闡述的適用於達成低遷移率目的之 UV 可固化油墨的當前及未來核準清單上。較佳的是，此等光起始劑應就光起始劑基團而言為二官能或三官能的。此有助於確保光起始劑在光聚合製程之後變得結合至 UV 固化墨膜中。尤其較佳的光起始劑包括但不限於苯基雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)膦氧化物(『Irgacure 819』、Cas.號 162881-26-7)；

SML = 3.3mg/Kg)，雙官能羥基酮類型，諸如 Irgacure 127 (Cas. 號 474510-57-1；SML = 0.05mg/Kg)及 Escaure KIP160 (Cas. 號 71868-15-0)。明確地，由於具有低遷移潛力之其他非聚合物低分子量光起始劑開始進入市場，所以其可用於根據本發明製備的著色噴墨流體中。

【0048】 本發明之另一益處在於：藉由以前段中描述之類型的光起始劑調配油墨，可達成更有效的固化，因為以重量對重量計(weight-for-weight basis)，相較於聚合物光起始劑而言，更高濃度之光起始劑發色團可併入油墨中。因此，需要用於遞送相同固化度及由此相同的低可遷移物含量之總光起始劑濃度較低(參見表 4)。

【0049】 根據本發明來調配的油墨亦可含有其他組分，其允許該等組分執行其所欲應用。此等其他油墨組分包括但不限於：穩定劑、濕潤助劑、滑動劑、惰性樹脂、消泡劑、填充劑、流變助劑等等。

【0050】 本發明之組合物及油墨可塗覆於包括一級及二級食品包裝之食品包裝的非食物接觸表面。本發明之組合物及油墨可塗覆於塑膠薄膜、紙或紙板基板之表面。塑膠薄膜可為以下任一者：聚酯、聚乙烯、聚丙烯、聚醯胺、聚(乳酸)、纖維素薄膜及其任何經塗佈或預處理之薄膜。塑膠薄膜可為可撓或剛性類型，且可具有小於或大於 100 μm 之厚度。印刷塑膠薄膜可隨後層合至第二或其他塑膠薄膜以形成適合於食品包裝之印刷層合薄膜。印刷紙或紙板基板可隨後層合至第二或其他塑膠薄膜以形成適合於食品包裝之印刷層板。

【0051】 本發明進一步藉由以下給出之實例描述。應注意，即使實例皆為墨噴油墨，但本發明之油墨可經改質以符合其他印刷製程之黏度及流變學要求，該等其他印刷製程例如柔版印刷、凹版印刷、網版印刷、平版印刷、噴射印刷等等。

【0052】 已詳細地描述本發明，包括其較佳實施例。然而，熟習此項技術者應瞭解的是，在考量本揭露內容之後，可對本發明做出落入本發明之範疇及精神內的修改及/或改良。

實例

【0053】 以下實例例示本發明之特定態樣，且不欲在任何方面限制本

發明之範疇並不應按此理解。

油墨製備

【0054】 藉由使用 Silverson 型分散器將顏料分散液與油墨組分混合 20 分鐘來製備所有油墨。隨後，將油墨過濾以移除可存在於油墨中的任何過大粒子。

黏度量測

【0055】 使用配備 100 rpm 之 18 號轉軸的 Brookfield DV-II+ Pro 黏度計來量測油墨黏度。

UV 固化反應

【0056】 藉由使用校準 K 棒(實例為 RK Print)將 8 μm 薄膜(針對黑色油墨)及 12 μm 薄膜(針對其他顏色)塗覆於 Leneta 不透明圖表(2A 模板)來測定油墨之固化反應。隨後使經塗佈圖表通過配備中壓 H 燈泡之熔合 UV 系統 UV-Rig。調整皮帶速度以便如藉由校準的 International Light Technologies ILT 490 廓線皮帶輻射計(覆蓋 UV-A 及 UV-B 範圍)所量測，UV 劑量為約 50 mJ/cm^2 。隨後記錄通過裝置(rig)以達成表面固化及全通固化的次數，從而允許測定達成固化的 UV 劑量含量。表面固化係藉由使棉絨棒輕輕劃過印刷表面來評估，完全固化係以觀察不到表面缺陷之時點來判定。全通固化係藉由用約 5 Kg 的大致向下負荷以 1.5 mm 寬的木合釘拖曳過油墨表面來評估。全通固化係以合釘不能穿透至 Leneta 圖表之下伏表面的時點來判定。

固化油墨以供遷移試驗

【0057】 以針對黑色油墨之 8 μm 或以針對其他顏色之 12 μm 將油墨塗覆於 36 μm Melinex S (聚酯薄膜)。隨後經由先前描述之 UV-rig 以特定 UV 劑量固化油墨。隨後將印刷物堆疊 2 小時，之後執行如下所述之遷移試驗。

評估可遷移物質之含量

【0058】 藉由『發射』遷移試驗測定來自印刷表面之污染物含量。此實驗涉及在 10 噸下將 90 cm^2 之印刷表面封擋至 30 微米之 LDPE (低密度聚(乙烯))片歷時 72 小時之時期。隨後將聚(乙烯)薄膜萃取至含有 0.025% (w/w) MEHQ (穩定劑)的 2 ml 甲醇中歷時 3 小時，之後藉由 GC-MS 分析甲醇溶

液。用分析物(單體、寡聚物、光起始劑及光起始劑分解產物)之已知溶液校準 GC-MS，且根據 EU 包裝模型以 ppb 報道結果，即存在於 1 kg 食物中的可遷移物質之量，其中假定 600 cm² 之基板需要包裝 1 kg 食物。

比較實例 1&2

【0059】 用類似於 WO2009/053348 之實例 INV-55 及 INV-56 的組合物製備噴墨油墨，且根據如上所述之程序評估噴墨油墨。

表 1*-比較實例 1 及 3 調配物及試驗結果。

材料	實例 1 (比較)	實例 2 (比較)	
VEEA	56.6	58.6	
SR399	20.0	20.0	
Irgacure 127	2.5	2.5	
Genopol TX	2.5	-	
Genopol AB1	5.0	-	
Genorad 16	1.0	1.0	
TegoGlide 410	0.4	0.4	
青色分散液 A	12.0	-	
洋紅分散液 A	-	17.5	
總計	100.0	100.0	
試驗結果			
45°C 下之黏度(mPa.s)	11.2	8.07	
50°C 下之黏度(mPa.s)	9.63	7.08	
表面固化(mJ/cm ²)	150-200	>500	
全通固化(mJ/cm ²)	200-250	250	
可遷移物結果(ppb)			
UV 劑量	225 mJ/cm ²	225 mJ/cm ²	675mJ/cm ²
VEEA	142	1010	27
NPG(PO)DA	3.4	-	-
DPGDA	-	360	132

*注意表 1 中

VEEA = 丙烯酸 2-(2-乙基氧基乙氧基)乙酯

SR399 = 二新戊四醇五丙烯酸酯(實例為 Sartomer)

Genopol TX = 聚合塞噸酮(實例為 Rahn)

Genopol AB1 = 聚合胺基苯甲酸酯(實例為 Rahn)

NPG(PO)DA = 丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯

DPGDA = 二丙二醇二丙烯酸酯

青色分散液 A = 一種含有 25.0% (w/w)顏料藍 15:4 之分散液，剩餘物包含分散劑(Efka 7476)、穩定劑及 NPG(PO)DA

洋紅分散液 A = 一種含有 21.0% (w/w)顏料紅 122 之分散液，剩餘物包含分散劑(Solsperse 39000)、穩定劑及 DPGDA

【0060】 表 1 展示：在將基於高 MW 光起始劑(>500 amu)的典型先前技術油墨及塗層調配物製成噴墨油墨時，所得噴墨油墨甚至在相對高程度之 UV 強度下仍不滿足<10 ppb 之可遷移物閾值。

比較實例 3&本發明實例 4

【0061】 根據表 2 中描述之調配物來製備噴墨油墨且根據如上所述之程序來評估。

表 2*-比較噴墨油墨實例 3&本發明噴墨油墨實例 4 之調配物及試驗結果。

材料	實例 3 (比較)	實例 4 (本發明)
DPGDA	14.9	14.9
3-MePDDA	25.0	30.0
VEEA	35.0	35.0
CN3715LM	2.0	2.5
Genopol TX	4.7	-
Omnipol BP	2.0	-
Genopol AB1	1.0	-
Irgacure 819	2.3	3.0
Esacure KIP160	2.5	3.0
Irgacure 127	-	1.0
Genorad 16	1.0	1.0
Ethanox 4703	0.2	0.2
TegoGlide 410	0.4	0.4
黑色分散液 1	9.0	9.0
總計	100.0	100.0
試驗結果		
45°C 下之黏度(mPa.s)	9.78	6.21
50°C 下之黏度(mPa.s)	-	-
表面固化(mJ/cm ²)	100	100
全通固化(mJ/cm ²)	100-150	100-150
可遷移物結果(UV 劑量= 225 mJ/cm ² 下之 ppb)		
DPGDA	0.8	1.6
3-MePDDA	0.9	2.4
VEEA	5.8	5.1
米醛	3.1	1.7
顏料粒度結果(D100)		
	0.4μm	0.4μm

*注意表 2 中

3-MePDDA = 3-甲基戊二醇二丙烯酸酯(SR341, 實例為 Sartomer)

CN3715LM = 丙烯酸化胺(實例為 Sartomer)

Omnipol BP = 聚合二苯甲酮(實例為 IGM 樹脂)

黑色分散液 1 = 一種含有 28% (w/w)之顏料黑 250 的分散液, 剩餘物包含分散劑(Efka 7701)、穩定劑及 DPGDA。

米醛 = Irgacure 819 之光分解副產物

【0062】 表 2 展示：可能主要基於聚合物光起始劑(比較實例 3)來調配油墨，其將通過可遷移物閾值(<10 ppb)但處於不適於許多噴墨列印頭的相對高黏度下。然而，只基於非聚合物低 MW 光起始劑之本發明實例 4 不僅通過可遷移物閾值，而且具有相當低的黏度，使其更適用於噴墨列印頭。此為重要的，因為墨噴印刷行業愈發趨向於低黏度油墨。

本發明實例 5-8

【0063】 根據表 3 中描述之調配物來製備噴墨油墨且根據如上所述之程序來評估。

表 3-本發明噴墨油墨實例 5-8 之調配物及試驗結果。

	實例 5 (本發明)	實例 6 (本發明)	實例 7 (本發明)	實例 8 (本發明)
DPGDA	13.5	15.4	16.9	15.4
3-MePDDA	24.9	25.0	25.0	30.0
VEEA	40.0	35.0	30.0	35.0
CN3715LM	2.0	2.0	2.0	2.0
Irgacure 819	3.0	3.0	3.0	3.0
Esacure KIP160	2.5	3.0	3.0	3.0
Irgacure 127	1.5	1.0	1.0	1.0
Genorad 16	1.0	1.0	1.0	1.0
Ethanox 4703	0.2	0.2	0.2	0.2
TegoGlide 410	0.4	0.4	0.4	0.4
青色分散液 A	11.0	14.0	-	-
洋紅分散液	-	-	17.5	-
黑色分散液 1	-	-	-	9.0
總計	100.0	100.0	100.0	100.0
可遷移組分				
45°C 下之黏度(mPa.s)	5.28	5.88	6.39	6.21
表面固化(mJ/cm ²)	100	100	100	100-150
全通固化(mJ/cm ²)	100	100	100	100-150

NPG(PO)DA	<0.5	2.5	-	-
DPGDA	<0.5	0.9	<0.5	0.8
3-MePDDA	<0.5	0.7	<0.5	1.2
VEEA	0.5	<0.5	<0.5	0.6
米醛	5.9	2.1	7.9	1.5

【0064】 實例 5 展示：只基於非聚合物低遷移率光起始劑之油墨具有低黏度及低含量之可遷移物，同時維持良好固化。實例 5 之低黏度使其尤其適合於許多較新列印頭(例如 Kyocera 4JA)。實例 6 展示：可能用基於非聚合物光起始劑之油墨來製備具有相當高著色含量之油墨(在此狀況下，為具有 3.5% (w/w)顏料之青色油墨)同時維持可接受黏度及低可遷移物。實例 7 及 8 示範具有可接受著色含量且產生低可遷移物含量之洋紅及黑色油墨。本發明實例 5-8 亦展示如何可主要使用雙官能單體來製備具有低含量可遷移物之油墨。

比較實例 9-11 及本發明實例 12-16

【0065】 根據表 4 中描述之調配物來製備噴墨油墨且根據如上所述之程序來評估。

表 4*-含有變化的聚合物及非聚合物光起始劑之摻合物的比較噴墨油墨實例 9-11&本發明噴墨油墨實例 12-16 之調配物及試驗結果。

	實例 9 (比較)	實例 10 (比較)	實例 11 (比較)	實例 12 (本發明)	實例 13 (本發明)	實例 14 (本發明)	實例 15 (本發明)	實例 16 (本發明)
DPGDA	41.9	41.9	41.9	41.9	41.9	43.9	43.9	43.9
VEEA	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0
CN3715LM	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Genopol TX	5.5	3.85	3.3	3.3	2.2	0.825	0.41	0
Omnipol BP	2.5	1.75	1.5	1.5	1.0	0.375	0.19	0
Irgacure 819	0	1.2	1.6	1.6	2.4	2.4	2.7	3.0
Irgacure 127	0	1.2	1.6	1.6	2.4	2.4	2.7	3.0
Genorad 16	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Ethanol 703	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
TegoGlide 410	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
青色分散液 A	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0
總計	100	100	100	100	100	100	100	100
試驗結果								
總光起始劑濃度 % (w/w)	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	6.0	6.0	6.0
非聚合物光起始劑 (MW<500) % (w/w)	0	30	40	50	60	80	90	100
45°C 下之黏度 (mPa.s)	8.35	7.85	7.72	7.53	7.43	6.94	6.73	6.63
表面固化(mJ/cm ²)	400	150-200	150	100	100	100-150	100-150	100-150
全通固化(mJ/cm ²)	400	100-150	100-150	100	100	50-100	50-100	50
可遷移組分 (在 225mJ/cm ² 下固化的 12μm 墨膜) (ppb)								
NPG(PO)DA	845	122	21.9	1.6	1.3	2.4	7.2	1.7

DPGDA	1680	180	22.1	2.5	2.1	2.9	5.4	1.8
VEEA	761	15.9	12.2	0.8	<0.5	<0.5	0.5	<0.5
米醛	0	1.0	1.9	0.9	<0.5	0.5	0.8	<0.7

【0066】 表 4 中的結果展示：來自固化墨膜之可遷移組分的含量顯著下降，因為非聚合物光起始劑之比例增大。實例 9 係基於總光起始劑含量之 100%(w/w)聚合物光起始劑且顯示高含量之可遷移物。實例 10 及 11 係基於 30%及 40%之包含非聚合物光起始劑的總光起始劑含量且顯示較低含量之可遷移物，儘管不低於 10 ppb。實例 12-16 係分別基於 50%、60%、80%、90%及 100%之非聚合物光起始劑，且全部顯示小於 10 ppb 之可遷移物，並且固化速度比實例 9、10 及 11 快。實例 14-16 展示：即使利用油墨中僅為 6.0% (w/w)之光起始劑濃度，仍可能達成小於 10ppb 之可遷移物且在固化墨膜中快速固化，其中大多數光起始劑組分由具有低遷移潛力之非聚合物光起始劑組成。

【0067】 在另一實驗中，根據實例 13 之油墨係於 200 mJ/cm² 下固化。來自此固化墨膜之可遷移組分係分別測定為 2.8 ppb 的 NPG(PO)DA、2.9 ppb 的 DPGDA、0.5 ppb 的 VEEA 及 0.5 ppb 米醛。此證明：足夠低的可遷移物含量可用根據本發明製備之油墨、在降至至少 200 mJ/cm² 之固化劑量下達成，此顯著優於先前技術中揭示的其他 UV 可固化噴墨油墨。

【0068】 本發明之油墨不限於實例中所含的著色劑。適合著色劑包括但不限於有機或無機顏料及染料，以及效應顏料及金屬顏料等等。染料包括但不限於偶氮染料、蒽醌染料、山萘染料、吡嗪染料、其組合及類似物。本發明之油墨亦可不使用著色劑來製得且用於其中不使用著色劑之塗層應用。

【0069】 本文中引用的所有參考文獻係以全文引用之方式納入本文以達所有目的。

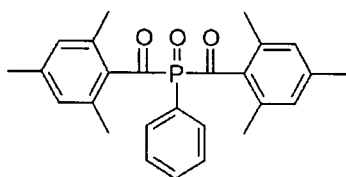
【0070】 雖然本發明已參考其特定實施例來描述，但是熟習此項技術者應理解的是，在不脫離本發明之真實精神及範疇的情況下，可做出各種變化且可以等效物替代。另外，可做出許多修改來以使特定情形、材料、物質組合物、製程、製程步驟適應本發明之目標、精神及範疇。所有此類修改皆欲屬於本發明之範疇內。

【符號說明】

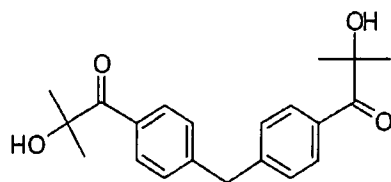
無

申請專利範圍

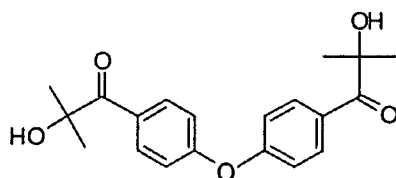
1. 一種包含至少一種光起始劑之組合物，其中：
 - (a)至少 40% (w/w)之總光起始劑含量包含具有小於 500 amu 之分子量的一或多種光起始劑；及
 - (b)該組合物為自由基 UV 可固化組合物。
2. 如申請專利範圍第 1 項之組合物，其中至少 80% (w/w)之該總光起始劑含量包含具有小於 500 amu 之分子量的一或多種光起始劑。
3. 如申請專利範圍第 1 項之組合物，其中 100% (w/w)之該總光起始劑含量包含具有小於 500 amu 之分子量的一或多種光起始劑。
4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之組合物，其進一步包含著色劑。
5. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之組合物，其為油墨。
6. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之組合物，其為噴墨油墨。
7. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之組合物，其在空氣中以至多 300 mJ/cm² 之 UV 劑量固化時，造成由該組合物之未鍵結組分產生的對任何食物之污染，該等未鍵結組分就每一個別組分而言為小於 10 ppb 或就任何組合物組分而言小於已確認的特定遷移極限。
8. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之組合物，其中具有小於 500 amu 之分子量的該光起始劑係選自由以下組成之群：雙膦氧化物、羥基-酮類及其組合。
9. 如申請專利範圍第 8 項之組合物，其中該雙膦氧化物光起始劑具有以下化學結構：



10. 如申請專利範圍第 8 項之組合物，其中該羥基-酮光起始劑為具有以下結構之雙官能類型：



11. 如申請專利範圍第 8 項之組合物，其中該羥基-酮光起始劑為具有以下結構之雙官能類型：



12. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之組合物，其中該總光起始劑濃度至多為該總組合物含量之 10% (w/w)。
13. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之組合物，其中該總光起始劑濃度大於該總組合物含量之 3.0% (w/w)。
14. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之組合物，其含有可聚合組分，其中大於 50 重量%之該等可聚合組分為雙官能單體之摻合物。
15. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之組合物，其含有可聚合組分，其中大於 90 重量%之該等可聚合組分為雙官能單體之摻合物。
16. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之組合物，其含有可聚合組分，其中大於 95 重量%之該等可聚合組分為雙官能單體之摻合物。
17. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之組合物，其含有可聚合組分，其中 100 重量%之該等可聚合組分為雙官能單體之摻合物。
18. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之組合物，其含有可聚合組分，其中小於 10 重量%之該等可聚合組分為一或多種單官能丙烯酸酯單體。
19. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之組合物，其含有具有可聚合基團的單體、寡聚物及/或聚合物，其中該等可聚合基團係選自由以下組成之群：丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯基醚、烯丙基醚、丙基醚、順丁烯二酸酯、反丁烯二酸酯、乙烯屬、丙烯醯胺、(甲基)丙烯醯胺及

可藉由自由基增鏈方法聚合的任何其他反應性基團及其摻合物。

20. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之組合物，其具有在 50°C 下小於 12.0 mPa.s 之黏度。
21. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之組合物，其具有在 45°C 下小於 11.0 mPa.s 之黏度。
22. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之組合物，其具有在 45°C 下小於 7.5 mPa.s 之黏度。
23. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之組合物，其在空氣固化。
24. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之組合物，其係以小於 300 mJ/cm² 之 UV-劑量固化。
25. 一種印刷物品，其包含如申請專利範圍第 1 至 24 項中任一項之組合物。
26. 如申請專利範圍第 25 項之印刷物品，其係用於食品包裝。
27. 如申請專利範圍第 26 項之印刷物品，其中該組合物係塗覆於塑膠薄膜之表面。
28. 如申請專利範圍第 26 項之印刷包裝，其中油墨係塗覆於紙或紙板基板之表面。
29. 一種印刷油墨組合物之方法，其包含將如申請專利範圍第 1 至 24 項中任一項之油墨組合物塗覆於一基板。

圖式

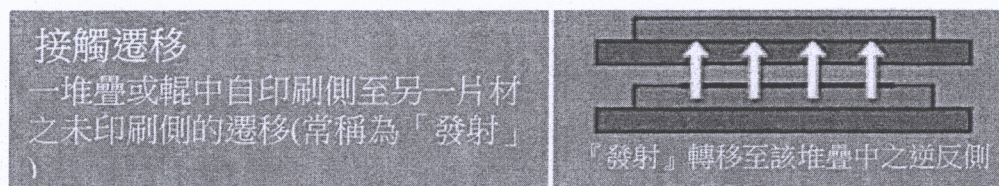


圖 1