

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(10) 国际公布号

WO 2019/179460 A1

(43) 国际公布日

2019 年 9 月 26 日 (26.09.2019)

(51) 国际专利分类号:

C09D 11/101 (2014.01)

RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

(21) 国际申请号:

PCT/CN2019/078860

本国际公布:

(22) 国际申请日: 2019 年 3 月 20 日 (20.03.2019)

— 包括国际检索报告 (条约第 21 条 (3))。

(25) 申请语言:

中文

(26) 公布语言:

中文

(30) 优先权:

201810227961.4 2018 年 3 月 20 日 (20.03.2018) CN

201810227986.4 2018 年 3 月 20 日 (20.03.2018) CN

201810227962.9 2018 年 3 月 20 日 (20.03.2018) CN

(71) 申请人: 常州格林感光新材料有限公司 (CHANGZHOU GREEN PHOTSENSITIVE MATERIALS CO., LTD.) [CN/CN]; 中国江苏省常州市新北区魏安路 119 号 -2 幢, Jiangsu 213000 (CN)。

(72) 发明人: 钱彬(QIAN, Bin); 中国江苏省常州市新北区魏安路 119 号 -2 幢, Jiangsu 213000 (CN)。

(74) 代理人: 北京康信知识产权代理有限公司 (KANGXIN PARTNERS, P.C.); 中国北京市海淀区知春路甲 48 号盈都大厦 A 座 16 层, Beijing 100098 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,

(54) Title: RADIATION-CURABLE GRAVURE INK

(54) 发明名称: 辐射固化凹印油墨

(57) Abstract: A radiation-curable gravure ink, comprising: cationically polymerizable compounds comprising a hydroxyl-containing oxetane compound and an alicyclic epoxy compound; a cationic photoinitiator; a pigment; and filler.

(57) 摘要: 一种辐射固化凹印油墨, 包含: 阳离子聚合性化合物, 其包含含羟基的氧杂环丁烷类化合物和脂环式环氧化合物; 阳离子型光引发剂; 颜料; 填料。



WO 2019/179460 A1

辐射固化凹印油墨

技术领域

本发明涉及辐射固化技术领域，具体涉及一种辐射固化凹印油墨及其应用。

背景技术

随着人们生活水平的不断提高，环保、节能已成为当前印刷包装行业的总体发展趋势。凹印油墨也叫凹印液态油墨，是一种有颜色的胶体分散体系，可用适当的印刷方式将其涂布在基材上，使其呈现文字图案及各种色彩。凹版印刷油墨作为其中的一项重要技术分支，被要求满足无毒、无害、不燃不爆、低 VOC 排放等性能指标，国家亦出台了相应的行业标准《环境标志产品技术要求凹印油墨和柔印油墨》。在这种形势下，水性油墨被开发以用于替代溶剂型油墨，然而水性凹印油墨存在自身缺陷，最突出地表现在能耗高、生产效率低、油墨附着牢度差、印刷时容易出现反粘合迁移等。

近年来，陆续出现关于 UV 固化凹印油墨的报道。例如，中钞油墨有限公司在公开号为 CN101486857B 的中国专利中公开了一种自由基固化的凹印油墨，但该油墨存在厚膜干燥不完全、印品固化后线条收缩严重的缺陷。公开号为 CN105368145A 的中国专利申请公开了一种阳离子固化的凹印油墨，与上述自由基固化油墨相比，这种油墨附着性好、耐磨性优异，但是存在固化速度慢、预聚物和活性稀释剂种类少、价格偏高等问题；中钞油墨有限公司还在专利号为 ZL201510267026.7 的中国专利中公开了一种自由基-阳离子-氧化结膜三重固化的凹印油墨，该油墨可以充分发挥自由基、阳离子和氧化结膜三种固化方式的优点，但是这种混拼方式存在组分间相容性不好、耐性差、固化速度慢（只有 50m/min）、生产效率低等问题。对凹版印刷技术而言，印刷速度一般需高于 150m/min，且包装产品对油墨的基材附着牢度、印刷适性、固化效率等方面也存在较高要求。而现阶段尚无辐射固化型（如 UV 固化）凹印油墨能同时满足这些要求，导致该项技术并没有得到实际规模化使用。目前，市场对粘度低、固化速度快、不含挥发性溶剂、且产品附着和耐磨性能都很优异的新型辐射固化凹印油墨组合物有很大需求。

凹印油墨大多是挥发性溶剂型油墨，由颜料、固体树脂、挥发性溶剂、填料和添加剂组成。随着人们环保和节能意识的加强，水性油墨、光固油墨、电子束油墨等相对“绿色”油墨逐渐发展起来，并逐步取代溶剂油墨而得到应用。例如申请号为 200580017917.1、201510267026.7、201510994588.1 的中国专利申请，公开号为 US2009/0136759A 的美国专利申请，均公开了不含挥发性溶剂的能量固化型凹印油墨。然而，这些现有技术的关注点大多集中在雕刻版滚筒上油墨是否易于擦拭、印品外观、附着牢度、耐磨性、耐候性等方面，对如何提高油墨储存稳定性、提高生产效率少有涉及，也缺乏有效解决手段。

发明内容

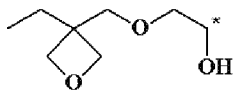
本发明的主要目的在于提供一种辐射固化凹印油墨及其应用，以解决现有技术中的凹印油墨粘度高、固化速度慢的问题。

为了实现上述目的，根据本发明的一个方面，提供了一种辐射固化凹印油墨，包含下列组分：阳离子聚合性化合物，包含氧杂环丁烷类化合物和环氧类化合物；阳离子型光引发剂；颜料。

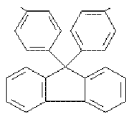
进一步地，上述辐射固化凹印油墨，包含下列组分：阳离子聚合性化合物，包含含羟基的氧杂环丁烷类化合物和脂环式环氧化合物；阳离子型光引发剂；颜料；填料。

进一步地，上述含羟基的氧杂环丁烷类化合物选自至少一个封端基团是氧杂环丁烷基团且含羟基的取代或未被取代的烷烃和烯烃，氧杂环丁烷端基上的 H 可任选地被 C₁-C₄ 的烷基所取代。

进一步地，上述含羟基的氧杂环丁烷类化合物是具有至少一个封端基团



的烷烃或烯烃，任选地，非封端基团中的 -CH₂- 可各自独立地被 -O-、-COO-、



-OCO-、-SO₂-、1,4-亚苯基或 所取代，条件是两个 O 不直接相连。

进一步地，上述脂环式环氧化合物是具有环氧环己基的环氧化合物。

进一步地，上述含羟基的氧杂环丁烷类化合物和脂环式环氧化合物的质量比为 2-5:1，优选 2-4:1。

进一步地，上述阳离子聚合性化合物在辐射固化凹印油墨中的质量比为 40-90%，优选 45-80%，进一步优选 60-70%，优选以质量百分比计，阳离子型光引发剂在凹印油墨中的含量为 1-25%，优选 3-20%，更优选 5-15%，进一步优选 10-12%。

进一步地，上述辐射固化凹印油墨还包括自由基聚合性化合物和自由基型光引发剂。

进一步地，上述自由基聚合性化合物选自丙烯酸酯类单体化合物或甲基丙烯酸酯类单体化合物。

进一步地，上述阳离子聚合性化合物在辐射固化凹印油墨中的质量比为 30-80%，优选 40-70%，进一步优选 40-60%，优选自由基聚合性化合物在辐射固化凹印油墨中的质量比为 10-50%，优选为 15-30%，进一步优选为 20-30%。

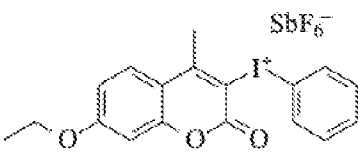
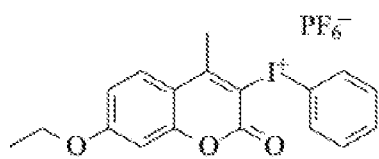
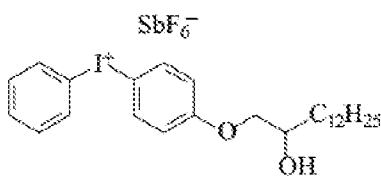
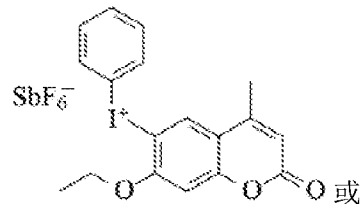
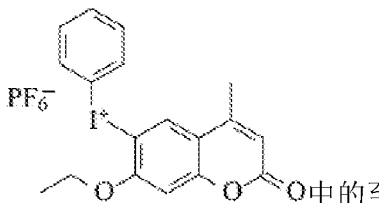
进一步地，上述阳离子型光引发剂选自碘鎓盐、硫鎓盐、芳基茂铁盐中的一种或两种以上的组合。

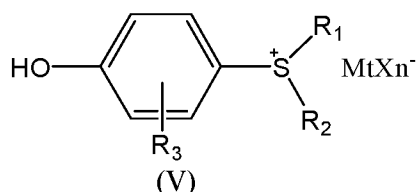
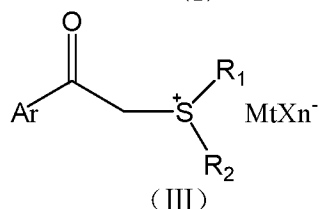
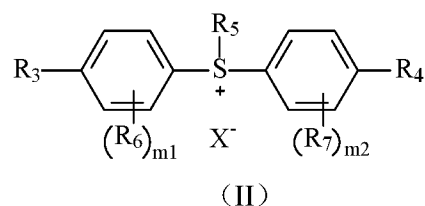
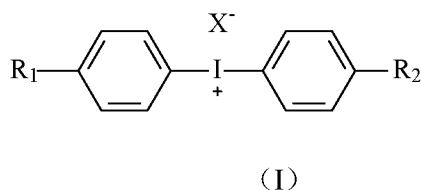
进一步地，以质量百分比计，上述阳离子型光引发剂在凹印油墨中的含量为 1-20%，优选为 3-10%。

进一步地，以质量百分比计，上述自由基型光引发剂在凹印油墨中的含量为 1-20%，优选为 3-10%。

进一步地，上述自由基聚合性化合物选自具有（甲基）丙烯酰基、（甲基）丙烯酰氧基、（甲基）丙烯酰氨基、乙烯基芳基、乙烯基醚基、乙烯氧基羰基等自由基聚合性基团的化合物中的至少一种。

进一步地，上述自由基型光引发剂选自苯偶姻类、苯乙酮类、 α -羟基酮类、 α -氨基酮类、酰基磷氧化物、二苯甲酮类、硫杂蒽酮类、蒽醌类、脞酯类光引发剂中的一种或多种。

进一步地，上述阳离子型光引发剂选自 、
、
、
 或
 中的至少一种；或选自具有如下式 (I)、(II)、(III) 和/或(V)所示结构的任一种或多种化合物：



其中， R_1 和 R_2 各自独立地代表氢、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 的直链或支链烷基、 $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ 的环烷基烷基或烷基环烷基，且这些基团中的非环- CH_2 -可任选地被-O-、-S-或 1,4-亚苯基所取代； R_3 和 R_4 各自独立地代表氢、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 的直链或支链烷基、 $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ 的环烷基烷基或烷基环烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 的取代或未取代的芳基，且这些基团中的非环- CH_2 -可任选地被-O-、-S-或 1,4-亚苯基所取代； R_5 代表 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 的取代或未取代芳基、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 的取代或未取代的烷基芳基、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 的直链或支链烷基、 $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ 的环烷基烷基或烷基环烷基、取代或未被取代的苯硫基苯基，且这些基团中的非环- CH_2 -可任选地被羰基、-O-、-S-或 1,4-亚苯基所取代； R_6 和 R_7 各自独立地代表烷基、羟基、烷氧基、烷基羰基、芳基羰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、芳硫基羰基、酰氧基、芳硫基、芳基、杂环烷基、芳氧基、烷基亚磺酰基、芳基亚磺酰基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、羟基（聚）亚烷基氧基、可取代的氨基、氰基、硝基、或卤原子， m_1 、 m_2 分别表示 R_6 和 R_7 的个数，表示 0-4 的整数； X^- 各自独立地代表 M^- 、 ClO_4^- 、 CN^- 、 HSO_4^- 、 NO_3^- 、 CF_3COO^- 、 $(\text{BM}_4)^-$ 、 $(\text{SbM}_6)^-$ 、 $(\text{AsM}_6)^-$ 、 $(\text{PM}_6)^-$ 、 $\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4^-$ 、磺酸根离子、 $\text{B}(\text{C}_6\text{M}_5)_4^-$ 或 $[(\text{Rf})_b\text{PF}_{6-b}]^-$ ，其中， M 为卤素， Rf 表示 $\geq 80\%$ 的氢原子被氟原子取代的烷基， b 表示 1~5 的整数，且 b 个 Rf 基团相同或互不相同； MtXn^- 为非亲核性阴离子，优选选自 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 FSO_3^- 、 PF_6^- 、 ASF_6^- 、 SbF_6^- 、 CF_3SO_3^- 和 $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}^-$ 中的任意一种。

进一步地，上述填料选自纳米碳酸钙、二氧化硅中的一种或两种的混合物。

进一步地，上述辐射固化凹印油墨还包括改性颜料、自由基聚合性化合物和自由基型光引发剂，优选改性颜料包括颜料及包覆在颜料表面的无机氧化物纳米粒子；改性颜料的 DBP 吸油量为 150-250 ml/100g，粒径为 0.01-1 μm ，pH 值为 4.5-10。

进一步地，上述无机氧化物选自二氧化硅、二氧化钛、氧化铁、氧化铝中的至少一种。

进一步地，上述改性颜料的 DBP 吸油量为 200-250ml/100g，优选为 215-235 ml/100g，粒径为 0.1-0.8 μm ，优选为 0.45~0.65 μm 。

进一步地，上述改性颜料的 pH 值为 5-9，优选为 5.5~8。

进一步地，上述颜料是有机颜料或无机颜料，优选有机颜料选自偶氮染料、硫靛蓝染料、阴丹酮染料、异阴丹酮染料、蒽蒽酮染料、蒽醌染料、异蒽酮紫染料、三苯并二恶嗪染料、喹吡二酮染料和酞菁染料中的任意一种，优选无机颜料选自碳黑、二氧化钛、二氧化硅、氧化铝、氧化铁和硫化物中的任意一种。

进一步地，上述环氧类化合物为脂环式环氧化合物，优选脂环式环氧化合物是具有环氧环己基的环氧化合物。

进一步地，上述辐射固化凹印油墨中还包含增感剂，优选为蒽类增感剂。

进一步地，辐射光源的主波长在 250-450nm 的区域范围内。

根据本发明的另一方面，提供了上述任一种的辐射固化凹印油墨在凹版印刷中的应用。

进一步地，上述应用为凹版印刷纸张、塑料和薄膜。

应用本发明的技术方案，由于本申请的辐射固化凹印油墨的阳离子聚合性化合物采用了含氧杂环丁烷类化合物和环氧类化合物进行配合，使得辐射固化凹印油墨的粘度降低、固化速度加快。

具体实施方式

需要说明的是，在不冲突的情况下，本申请中的实施例及实施例中的特征可以相互组合。下面将结合实施例来详细说明本发明。

为了解决上述现有技术中的凹印油墨粘度高、固化速度慢的问题，本申请提供了一种辐射固化凹印油墨，该辐射固化凹印油墨包含下列组分阳离子聚合性化合物、阳离子型光引发剂和颜料，阳离子聚合性化合物包含氧杂环丁烷类化合物和环氧类化合物。由于本申请的辐射固化凹印油墨的阳离子聚合性化合物采用了含氧杂环丁烷类化合物和环氧类化合物进行配合，使得辐射固化凹印油墨的粘度降低、固化速度加快。

在本申请第一个典型的实施方式中，针对现有技术的不足和领域发展需求，本发明提供了一种粘度低、固化速度快、附着力优异、印品外观良好、无气味的辐射固化凹印油墨。该凹印油墨采用阳离子固化体系，将具有低粘度、高反应活性的特定种类氧杂环丁烷类化合物与脂环式环氧化合物配合使用，可以有效地获得以上性能。

具体而言，本发明的辐射固化凹印油墨，包含下列组分：阳离子聚合性化合物，包含含羟基的氧杂环丁烷类化合物和脂环式环氧化合物；阳离子型光引发剂；颜料；填料（可选的）。

在本申请第二个典型的实施方式中，针对现有技术的不足和领域发展需求，本发明的目的在于提供一种不含挥发性溶剂、低粘度、固化速度快、固化后涂层综合性能优异的辐射固化凹印油墨组合物。该组合物采用阳离子-自由基混杂固化体系，通过选择合适的预聚单体，可充分发挥自由基固化速度快、阳离子固化没有氧阻聚的特点，有效提高了干燥速度和干燥后的物理性能，且固化后气味低，印刷品外观好。

具体而言，本发明的辐射固化凹印油墨组合物，包含下列组分：阳离子聚合性化合物，包含含羟基的氧杂环丁烷类化合物和脂环式环氧化合物；自由基聚合性化合物，选自（甲基）丙烯酸酯类单体化合物；阳离子型光引发剂；自由基型光引发剂；颜料；填料（可选的）。

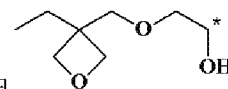
以下将对各组分进行更加详细的说明。

<阳离子聚合性化合物>

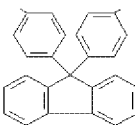
作为组分阳离子聚合性化合物，含羟基的氧杂环丁烷类化合物和脂环式环氧化合物是必要组分，两者的组合使用为凹印油墨带来所需的反应活性和应用性能。

本文中所说的“含羟基的氧杂环丁烷类化合物”具有有机化学领域中通常理解的含义，即含有至少一个羟基和至少一个氧杂环丁烷基团的化合物。

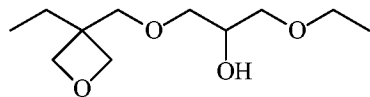
对含羟基的氧杂环丁烷类化合物的具体类别没有特别严格的限定，但是出于对凹印油墨的附着牢度、固化速度、粘度等性质的考虑，优选自至少一个封端基团是氧杂环丁烷基团且含羟基的取代或未被取代的烷烃和烯烃，氧杂环丁烷端基上的 H 可任选地被 C₁-C₄ 的烷基所取代。



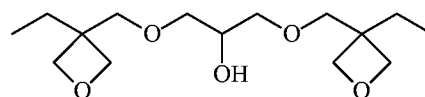
更优选地，所述含羟基的氧杂环丁烷类化合物是具有至少一个封端基团的烷烃或烯烃（其中的*表示连接位点），任选地，非封端基团中的-CH₂-可各自独立地被-O-、

-COO-、-OCO-、-SO₂-、1,4-亚苯基或  所取代，条件是两个 O 不直接相连。

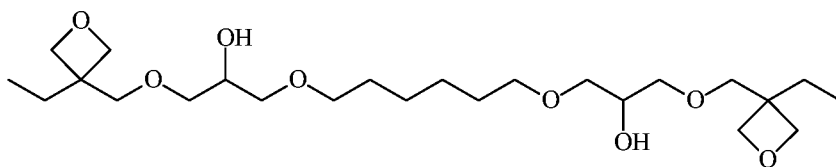
示例性地，含羟基的氧杂环丁烷类化合物可优选自具有如下结构的化合物：



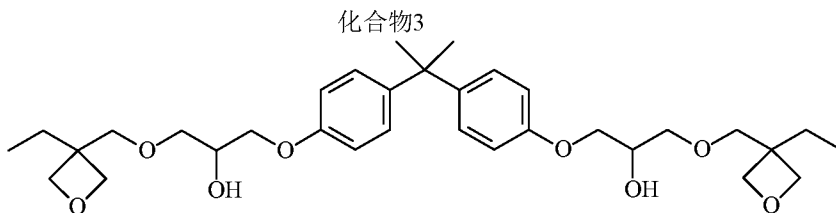
化合物1



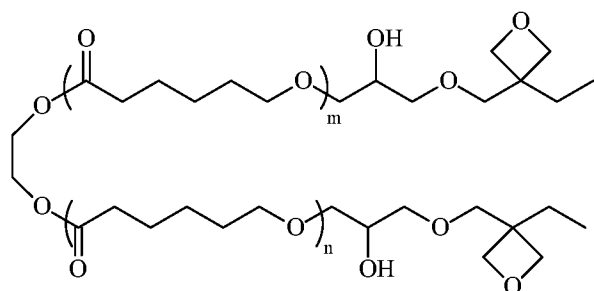
化合物2



化合物3

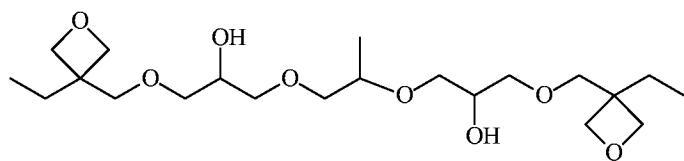


化合物4

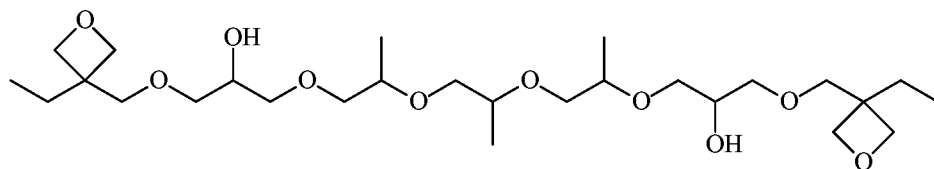


$$m+n=7$$

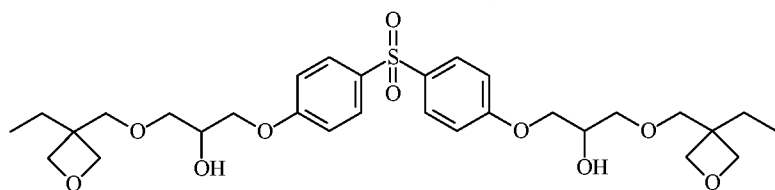
化合物5



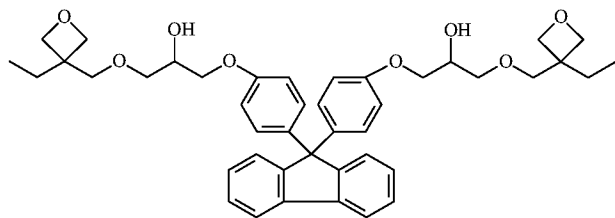
化合物6



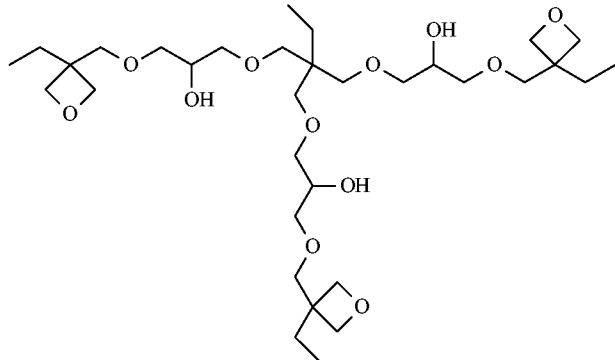
化合物7



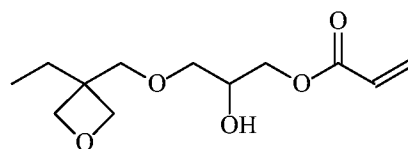
化合物8



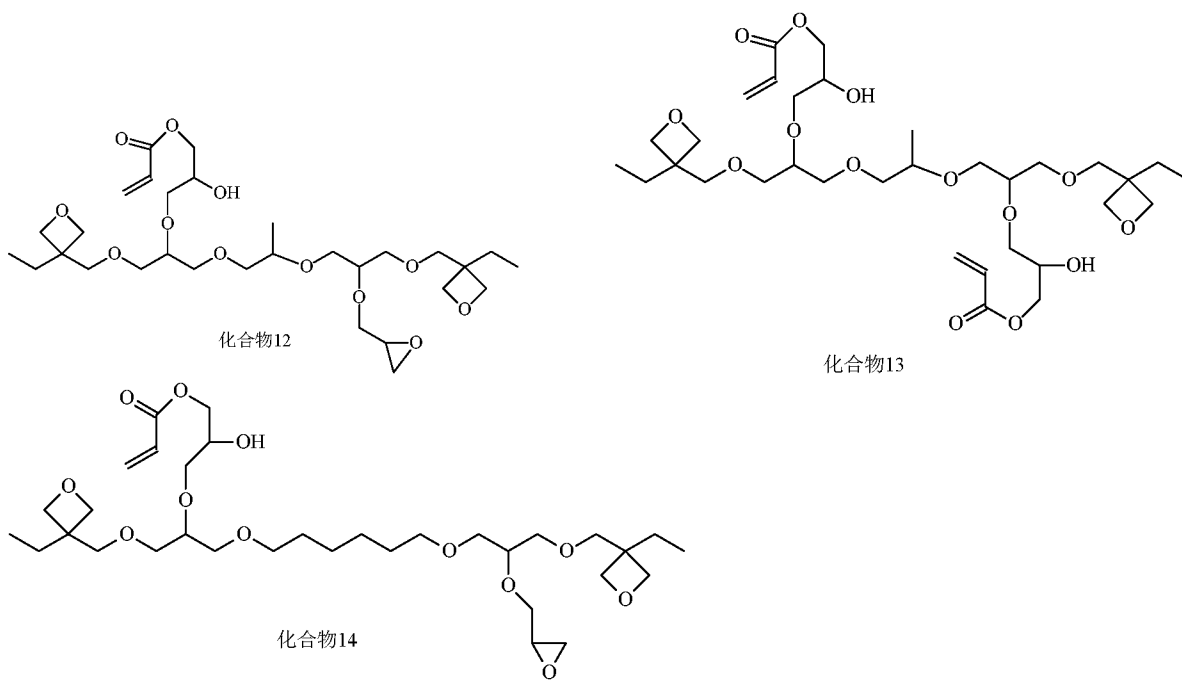
化合物9



化合物10



化合物11



本文中所说的“脂环式环氧化合物”是指具有脂环式环氧基的化合物。从进一步提高固化速度的方面考虑，可考虑使用分子中具有 2 个以上脂环式环氧基的多官能脂环式环氧化合物，或者是分子中具有 1 个脂环式环氧基、且具有乙烯基等不饱和双键基团的脂环式环氧化合物。

作为本发明凹印油墨中适用的脂环式环氧化合物，优选是具有环氧环己基的环氧化合物，如 3,4-环氧环己基甲基-3',4'-环氧环己基羧酸酯、 ϵ -己内酯改性-3,4-环氧环己基甲基-3',4'-环氧环己基羧酸酯、双((3,4-环氧环己基)甲基)己二酸酯、环氧环己烷、2-(3,4-环氧环己烷)乙基三甲氧基硅烷、3,4-环氧环己基甲基甲基丙烯酸酯、3,4-环氧环己基甲基丙烯酸酯、1,2-环氧-4-乙烯基环己烷、3,4-环氧环己烷羧酸酯、3,4-环氧环己基甲基 3,4-环氧环己基甲酸酯和己内酯的聚合产物、3,4-环氧环己基甲基 3,4-环氧环己基甲酸酯和己内酯的聚合产物、4-甲基-1,2-环氧环己烷、2,2-二(3,3'-环氧环己基)丙烷、2-(3,4-环氧环己烷)乙基三甲氧基硅烷。

在组分阳离子聚合性化合物中，含羟基的氧杂环丁烷类化合物和脂环式环氧化合物的质量比为 2-5:1，优选 2-4:1。

除了上述含羟基的氧杂环丁烷类化合物和脂环式环氧化合物之外，任选地，组分阳离子聚合性化合物中还可含有其它类别的阳离子聚合性化合物，包括（但不限于此）：具有不同于上述两种必要组分结构的氧杂环丁烷类化合物和环氧化合物，以及乙烯基醚类化合物。在不影响本发明目的的前提下，通过适量使用这些其它类别的阳离子聚合性化合物，可以优化凹印油墨的成本，并进一步调控凹印油墨的整体应用性能。它们在组分阳离子聚合性化合物中的总含量（质量百分比）不宜超过 40%，优选不超过 20%，更优选不超过 10%。

作为其它类别的氧杂环丁烷类化合物，可以是单官能化合物，也可以是多官能化合物。单官能实例包括（但不限于此）：3-甲基-3-羟基甲基氧杂环丁烷、3-乙基-3-羟基甲基氧杂环丁烷、3-乙基-3-(己氧基甲基)氧杂环丁烷、3-乙基-3-(2-乙基己氧基甲基)氧杂环丁烷、3-乙基-3-[(苯氧基)甲基]氧杂环丁烷、3-乙基-3-(氯甲基)氧杂环丁烷、异丁氧基甲基(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚、异冰片基氧基乙基(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚、异冰片基(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚、2-乙基己基(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚、乙基二甘醇(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚等。多官能实例包括（但不限于此）：双[1-乙基(3-氧杂环丁烷基)]甲醚、3,3'-双(氯甲基)氧杂环丁烷、3,7-双(3-氧杂环丁烷基)-5-氧杂-壬烷、1,2-双[(3-乙基-3-氧杂环丁烷基

甲氧基)甲基]乙烷、1,3-双[(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲氧基)甲基]丙烷、乙二醇双(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚、三环癸烷二基二亚甲基(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚、三羟甲基丙烷三(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚、1,4-双[(3-乙基-3-氧杂环丁基甲氧基)甲基]苯、1,4-双(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲氧基)丁烷、1,6-双(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲氧基)己烷、季戊四醇三(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚、季戊四醇四(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚、聚乙二醇双(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚、二季戊四醇六(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚、二季戊四醇五(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚、二季戊四醇四(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚等。此外，申请号为201610548580.7、201610550205.6、201710706339.7和201710622973.2的中国专利申请中公开的那些氧杂环丁烷类化合物（在此将其全文引入以作为参考）也可用于组合物中。

作为其它类别的环氧化合物，可以是氢化环氧化合物、芳香族环氧化合物和/或脂肪族环氧化合物。

作为上述氢化环氧化合物，优选为具有直接或间接键合在饱和脂肪族环状烃骨架上的缩水甘油醚基的化合物，多官能缩水甘油醚化合物为合适的。这样的氢化环氧化合物优选为芳香族环氧化合物的完全或部分氢化物，更优选为芳香族缩水甘油醚化合物的氢化物，进一步优选为芳香族多官能缩水甘油醚化合物的氢化物。具体地，可选自氢化双酚A型环氧化合物、氢化双酚S型环氧化合物、氢化双酚F型环氧化合物等。

上述芳香族环氧化合物为在分子中具有芳香环和环氧基的化合物。作为芳香族环氧化合物，可以是具有双酚骨架、茛骨架、联苯骨架、萘环、蒽环等芳香环共轭系的环氧化合物等。其中，为了实现更高的折射率，优选具有双酚骨架和/或茛骨架的化合物，更优选具有茛骨架的化合物，由此可更为显著地提高折射率，并且还可进一步提高脱模性。另外，优选芳香族环氧化合物中的环氧基为缩水甘油基的化合物，更优选该环氧基为缩水甘油醚基的化合物（即，芳香族缩水甘油醚化合物）。另外，使用芳香族环氧化合物的溴化物也可实现更高折射率，因而是合适的，但由于阿贝值会稍有提高，因而优选根据用途酌情使用。

作为上述芳香族环氧化合物，优选的实例包括双酚A型环氧化合物、双酚F型环氧化合物、茛系环氧化合物、具有溴取代基的芳香族环氧化合物等。

作为上述芳香族缩水甘油醚化合物，可以是Epi-bis型缩水甘油醚型环氧树脂、高分子量Epi-bis型缩水甘油醚型环氧树脂、酚醛清漆、芳烷基型缩水甘油醚型环氧树脂等。

Epi-bis型缩水甘油醚型环氧树脂可以通过双酚A、双酚F、双酚S、茛双酚等双酚类与环氧卤丙烷的缩合反应而得到的树脂。

高分子量Epi-bis型缩水甘油醚型环氧树脂，可以由上述Epi-bis型缩水甘油醚型环氧树脂进一步与上述双酚A、双酚F、双酚S、茛双酚等双酚类发生加成反应而得到的树脂。

作为上述芳香族缩水甘油醚化合物，优选的实例包括（但不限于此）：由日本环氧树脂社生产的828EL、1003、1007等双酚A型化合物，由OSAKAGAS CHEMICALS生产的ONCOATEX-1020、ONCOATEX-1010、OGSOLEG-210、OGSOLPG等茛系化合物等。

上述脂肪族环氧化合物为具有脂肪族环氧基的化合物，如脂肪族缩水甘油醚型环氧树脂。脂肪族缩水甘油醚型环氧树脂的优选实例包括（但不限于此）通过多羟基化合物与环氧卤丙烷的缩合反应而得到的树脂，所述多羟基化合物可选自乙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、聚乙二醇、丙二醇、一缩二丙二醇、三丙二醇、四丙二醇、聚丙二醇、甘油、双甘油、四甘油、聚甘油、三羟甲基丙烷及其多聚体、季戊四醇及其多聚体、单/多糖类（如葡萄糖、果糖、乳糖、麦芽糖等），等等。其中，在中心骨架具有丙二醇骨架、亚烷基骨架、氧化烯烃骨架的脂肪族缩水甘油醚型环氧树脂是更为合适的。

上述乙烯基醚类化合物的实例包括（但不限于此）：苯基乙烯基醚等芳基乙烯基醚；正丁基乙烯基醚、正辛基乙烯基醚等烷基乙烯基醚；环己基乙烯基醚等环烷基乙烯基醚；2-羟乙

基乙烯基醚、二乙二醇单乙烯基醚、2-羟丁基乙烯基醚等含羟基乙烯基醚；氢醌二乙烯基醚、1,4-丁二醇二乙烯基醚、环己烷二乙烯基醚、环己烷二甲醇二乙烯基醚、乙二醇二乙烯基醚、二乙二醇二乙烯基醚、三乙二醇二乙烯基醚等多官能乙烯基醚等。

除上述以外，所述其它类别的阳离子聚合性化合物也可以使用在分子内具有不同种类的阳离子聚合性基团的化合物。例如，作为在分子内同时具有环氧基（例如脂环环氧基）和乙烯基醚基的实例，可使用日本特开 2009-242242 号公报中记载的那些化合物；作为在分子内同时具有氧杂环丁烷基和乙烯基醚基的实例，可使用日本特开 2008-266308 号公报中记载的那些化合物。

组分阳离子聚合性化合物在凹印油墨中的含量可根据基材种类和性能需要进行适量调整。在第一个典型的实施方式中，适宜地，组分阳离子聚合性化合物在本发明的辐射固化凹印油墨中的质量比为 40-90%，优选 45-80%，进一步优选 60-70%。在第二个典型的实施方式中，适宜地，组分阳离子聚合性化合物在本发明的辐射固化凹印油墨组合物中的质量比为 30-80%，优选 40-70%，进一步优选 40-60%。

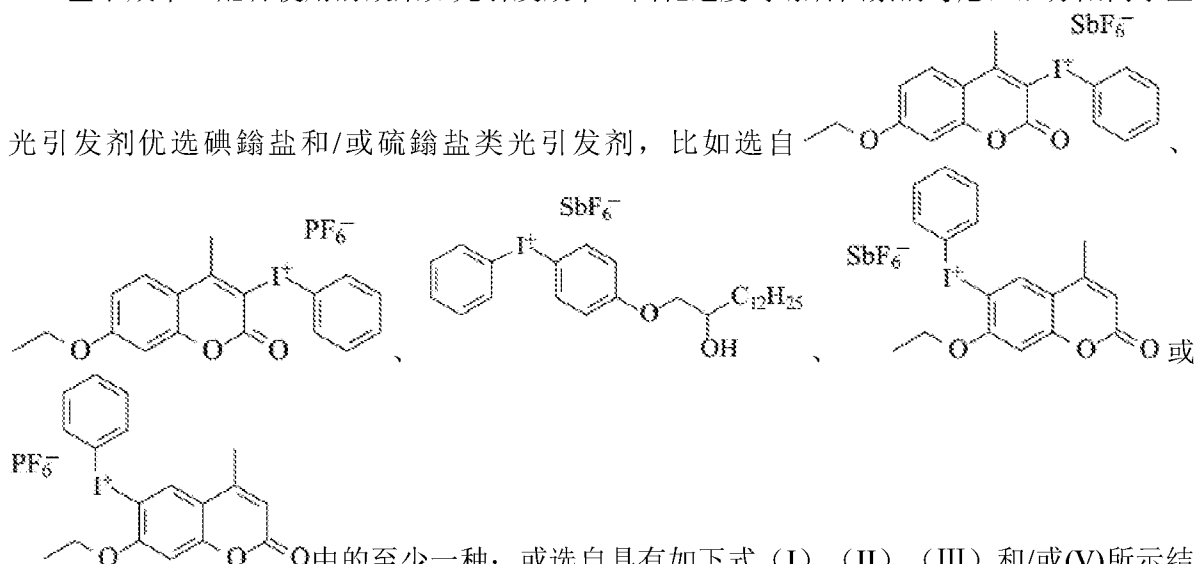
<阳离子型光引发剂>

在确定组分阳离子聚合性化合物之后,选择适用的阳离子型光引发剂对本领域技术人员而言是相对容易的。一般来说,可尝试使用现有氧杂环丁烷类和/或环氧类阳离子光固化体系中的那些已有光引发剂。

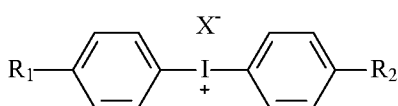
本发明的凹印油墨中，优选地，组分阳离子型光引发剂选自碘鎓盐、硫鎓盐、芳基茂铁盐中的一种或两种以上的组合。

基于成本、配合使用的效果如光引发效率、固化速度等综合因素的考虑,组分阳离子型

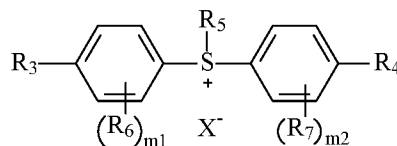
光引发剂优选碘鎓盐和/或硫鎓盐类光引发剂, 比如选自



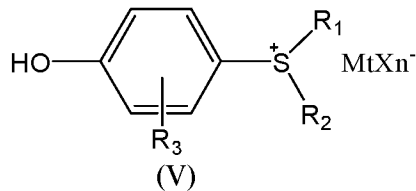
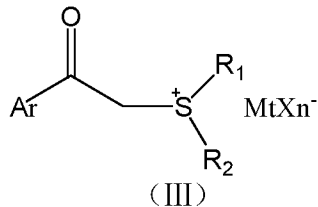

 中的至少一种；或选自具有如下式 (I)、(II)、(III) 和/或(V)所示结构的任一种或多种化合物：



(I)



(II)



其中, R_1 和 R_2 各自独立地代表氢、 C_1 - C_{20} 的直链或支链烷基、 C_4 - C_{20} 的环烷基烷基或烷基环烷基, 且这些基团中的非环- CH_2 -可任选地被-O-、-S-或 1,4-亚苯基所取代;

R_3 和 R_4 各自独立地代表氢、 C_1 - C_{20} 的直链或支链烷基、 C_4 - C_{20} 的环烷基烷基或烷基环烷基、 C_6 - C_{20} 的取代或未取代的芳基, 且这些基团中的非环- CH_2 -可任选地被-O-、-S-或 1,4-亚苯基所取代;

R_5 代表 C_6 - C_{20} 的取代或未取代芳基、 C_6 - C_{20} 的取代或未取代的烷基芳基、 C_1 - C_{20} 的直链或支链烷基、 C_4 - C_{20} 的环烷基烷基或烷基环烷基、取代或未被取代的苯硫基苯基, 且这些基团中的非环- CH_2 -可任选地被羰基、-O-、-S-或 1,4-亚苯基所取代;

R_6 和 R_7 各自独立地代表烷基、羟基、烷氧基、烷基羰基、芳基羰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、芳硫基羰基、酰氧基、芳硫基、芳基、杂环烷基、芳氧基、烷基亚磺酰基、芳基亚磺酰基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、羟基(聚)亚烷基氧基、可取代的氨基、氰基、硝基、或卤原子, m_1 、 m_2 分别表示 R_6 和 R_7 的个数, 表示 0-4 的整数。

X 各自独立地代表 M^- 、 ClO_4^- 、 CN^- 、 HSO_4^- 、 NO_3^- 、 CF_3COO^- 、 $(BM_4)^-$ 、 $(SbM_6)^-$ 、 $(AsM_6)^-$ 、 $(PM_6)^-$ 、 $Al[OC(CF_3)_3]_4^-$ 、磺酸根离子、 $B(C_6M_5)_4^-$ 或 $[(Rf)_bPF_{6-b}]^-$, 其中, M 为卤素, Rf 表示 $\geq 80\%$ 的氢原子被氟原子取代的烷基, b 表示 1~5 的整数, 且 b 个 Rf 基团相同或互不相同; $MtXn^-$ 为非亲核性阴离子, 优选选自 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 FSO_3^- 、 PF_6^- 、 ASF_6^- 、 SbF_6^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $(C_6H_5)_4B^-$ 中的任意一种。

作为优选结构, 式 (I) 和 (II) 所示结构的化合物中:

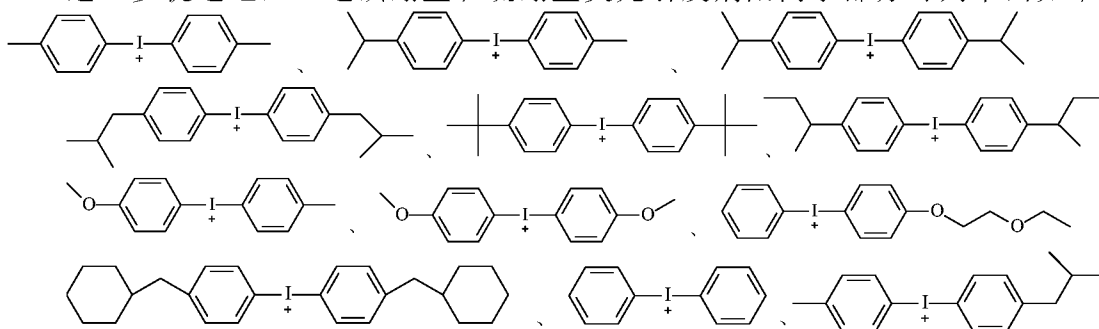
R_1 和 R_2 各自独立地代表氢、 C_1 - C_{12} 的直链或支链烷基、 C_4 - C_{10} 的环烷基烷基或烷基环烷基, 且这些基团中的非环- CH_2 -可任选地被-O-所取代;

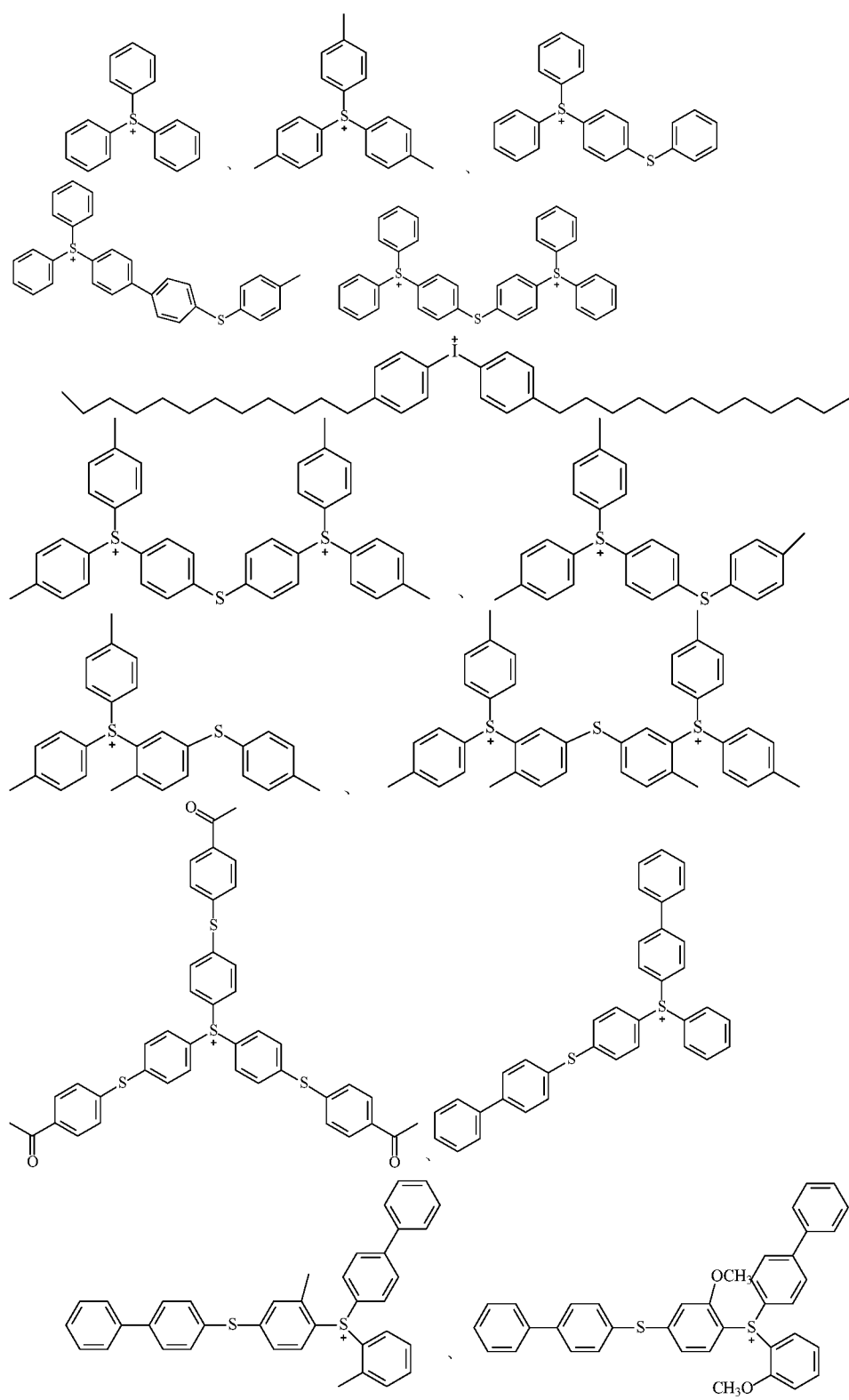
R_3 和 R_4 各自独立地代表氢、 C_1 - C_{10} 的直链或支链烷基、 C_4 - C_{10} 的环烷基烷基或烷基环烷基、 C_6 - C_{12} 的取代或未取代芳基, 且这些基团中的非环- CH_2 -可任选地被-O-、-S-或 1,4-亚苯基所取代;

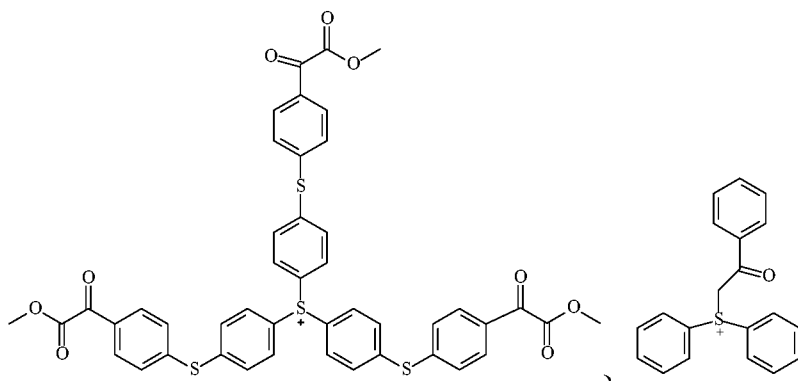
R_5 代表 C_6 - C_{10} 的取代或未取代芳基、 C_6 - C_{10} 的取代或未取代的烷基芳基、取代或未被取代的苯硫基苯基, 且这些基团中的非环- CH_2 -可任选地被羰基、-O-、-S-或 1,4-亚苯基所取代;

R_6 和 R_7 表示 C_1 - C_{10} 的直链或支链烷基、 C_1 - C_{10} 的直链或支链烷氧基、 C_1 - C_{10} 的烷基羰基及卤素。

进一步优选地, 上述碘鎓盐和硫鎓盐类光引发剂阳离子部分可列举出如下结构:







进一步优选地，上述碘鎓盐和硫鎓盐类光引发剂阴离子部分可列举出： Cl^- 、 Br^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 BF_4^- 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{PF}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{CF}_2)_3\text{PF}_3^-$ 、 $[(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2]_2\text{PF}_4^-$ 、 $[(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2]_3\text{PF}_3^-$ 、 $[(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2]_2\text{PF}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2]_3\text{PF}_3^-$ 。

此外，同类结构的市售阳离子型光引发剂也可用于本发明的组分，可列举出（但不限于此）：商品名为 PAG20001、PAG20002、PAG30201、PAG30101 的产品（由常州强力电子新材料股份有限公司生产），由德国 BASF 公司生产的 Irgacure250 等。

在第一个典型的实施方式中，以质量百分比计，组分阳离子型光引发剂在本发明的凹印油墨中的含量为 1-25%，优选 3-20%，更优选 5-15%，进一步优选 10-12%。在第二个典型的实施方式中，以质量百分比计，组分阳离子型光引发剂在本发明的凹印油墨组合物中的含量为 1-20%，优选为 3-10%。

<自由基聚合性化合物>

常见种类的自由基聚合性化合物对辐射固化领域的技术人员而言是容易获知的。在本发明的凹印油墨组合物中，作为组分自由基聚合性化合物选自（甲基）丙烯酸酯类单体化合物。

作为实例，可列举出（但不限于此）：（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸正丁酯、（甲基）丙烯酸异丁酯、（甲基）丙烯酸叔丁酯、（甲基）丙烯酸异戊酯、（甲基）丙烯酸环己酯、（甲基）丙烯酸正己酯、（甲基）丙烯酸-2-乙基己酯、（甲基）丙烯酸异癸酯、（甲基）丙烯酸正十二烷基酯、（甲基）丙烯酸异十四烷基酯、（甲基）丙烯酸正十八烷基酯、（甲基）丙烯酸正丁氧基乙酯、丁氧基二乙二醇（甲基）丙烯酸酯、甲氧基三乙二醇（甲基）丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇（甲基）丙烯酸酯、（甲基）丙烯酸四氢糠酯、（甲基）丙烯酸苄酯、（甲基）丙烯酸苯氧基乙酯、（甲基）丙烯酸异冰片酯、（甲基）丙烯酸 2-羟基乙酯、（甲基）丙烯酸 2-羟基丙酯、（甲基）丙烯酸 2-羟基丁酯、（甲基）丙烯酸二甲基氨基乙酯、（甲基）丙烯酸二乙基氨基乙酯、2-甲基丙烯酸酰氧基乙基-2-羟基丙基苯二甲酸酯、（甲基）丙烯酸缩水甘油酯、2-甲基-2-丙烯酸-2-(膦酰基氧基) 乙酯、乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、二乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、三乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、三丙二醇二（甲基）丙烯酸酯、1,4-丁二醇二（甲基）丙烯酸酯、新戊二醇二（甲基）丙烯酸酯、1,6-己二醇二（甲基）丙烯酸酯、1,9-壬二醇二（甲基）丙烯酸酯、1,10-癸二醇二（甲基）丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、甘油二（甲基）丙烯酸酯、2-羟基 3-丙烯酰氧基丙基（甲基）丙烯酸酯、二羟甲基三环癸烷二（甲基）丙烯酸酯、（甲基）丙烯酸三氟乙酯、（甲基）丙烯酸全氟辛基乙酯、 γ -（甲基）丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、异氰酸 2-（甲基）丙烯酰氧基乙酯、异氰酸 1,1-双(丙烯酰氧基) 乙酯、异氰酸 2-(2-甲基丙烯酰氧基乙氧基) 乙酯等。

在第二个典型的实施方式中，上述组分自由基聚合性化合物在本发明的辐射固化凹印油墨组合物中的质量比为 10-50%，优选为 15-30%，进一步优选为 20-30%。

<自由基型光引发剂>

在确定组分自由基聚合性化合物之后，选择适用的自由基型光引发剂对本领域技术人员而言是相对容易的。一般来说，可尝试使用现有（甲基）丙烯酸酯类自由基光固化体系中的那些已有光引发剂，例如可选自苯偶姻类、苯乙酮类、 α -羟基酮类、 α -氨基酮类、酰基磷氧化物、二苯甲酮类、硫杂蒽酮类、蒽醌类、酞酯类光引发剂中的一种或多种。

实例包括（但不限于此）：商品名为 Irgacure 651、Irgacure 184、Irgacure 907、Irgacure 369、Irgacure 500、Irgacure 1000、Irgacure 819、Irgacure 1700、Irgacure 261、Irgacure 784、Irgacure 1173、Irgacure 2959、Irgacure 4265、Irgacure 4263 的产品（由巴斯夫公司生产）；商品名为 SR1130、SR1137、SR1136、SR1135、SR1010、SR1011、SR1012、SR1125 的产品（由沙多玛公司生产）等。

在第二个典型的实施方式中，以质量百分比计，组分自由基型光引发剂在本发明的凹印油墨组合物中的含量为 1-20%，优选为 3-10%。

<颜料>

凹印油墨中通常包含一种或多种颜料作为着色剂。颜料可以是无机颜料或有机颜料，且可为任何颜色，包括但不限于黑色、蓝色、棕色、青色、绿色、白色、紫色、品红、红色、橙色和黄色，以及他们混合物的专色。

适用的有机颜料可以是二萘嵌苯、酞菁染料（例如酞菁绿、酞菁蓝）、菁颜料（Cy3、Cy5 和 Cy7）、萘酞菁颜料、亚硝基颜料、偶氮颜料、重氮颜料、重氮缩合颜料、碱性染料颜料、碱性蓝颜料、蓝靛颜料、根皮红颜料、奎吡啶酮颜料、异吲哚啉酮颜料、二噁嗪颜料、咔唑二噁嗪紫颜料、茜素色淀颜料、邻苯二甲酰胺颜料、胭脂红色淀颜料、四氯异吲哚啉酮颜料、紫环酮颜料、蒽醌颜料和喹啉酮颜料等，以及以上两种或更多种的混合物或以上的衍生物。

适用的无机颜料包括，例如金属氧化物（例如二氧化钛、导电性二氧化钛）、铁氧化物（例如红色氧化铁、黄色氧化铁、黑色氧化铁和透明氧化铁）、铝氧化物、硅氧化物、碳黑颜料、金属硫化物、金属氯化物等，以及它们的两种或更多种的混合物。

在本发明第一个典型的实施方式的凹印油墨中以及第二个典型的实施方式的凹印油墨组合物中，以质量百分比计，组分颜料的含量为 2-20%，优选 5-15%。

在本发明的第三个典型的实施方式中，针对现有技术的不足和技术发展需求，本发明的目的主要在于提供一种含有改性颜料的辐射固化凹印油墨组合物。该油墨组合物采用阳离子-自由基混杂固化体系，且含有特定的改性颜料，不含任何挥发性有机溶剂，粘度低，储存稳定性佳，具有优异的固化速度，且固化后的印品外观良好，附着力和耐磨性优异，无气味。

具体而言，本发明的辐射固化凹印油墨组合物，包含：改性颜料，阳离子聚合性化合物，自由基聚合性化合物，阳离子型光引发剂，和自由基型光引发剂。

以下将对各组分进行更加具体的说明。

<改性颜料>

颜料是凹印油墨中的重要组分，它以极小的颗粒分散在油墨成膜物中，主要起着色和遮盖的作用。由于油墨中颜料加入量较大，它对油墨的储存稳定性、粘度、固化速度及印刷性能有较大影响。

本发明第三个典型的实施方式中组分改性颜料，包括颜料及包覆在颜料表面的无机氧化物纳米粒子；该改性颜料的 DBP 吸油量为 150-250 ml/100g，粒径为 0.01-1 μm ，pH 值为 4.5-10。

发明人惊喜地发现，对颜料表面进行无机氧化物纳米粒子包覆处理可有效防止颜料凝聚。改性后的颜料能够大大改善其亲油性和可润湿性，并能促进油墨分散体系的稳定性。所述氧化物选自二氧化硅、二氧化钛、氧化铁、氧化铝中的至少一种。所述颜料可以是有机颜料和无机颜料。合适的有机颜料包括：偶氮（包括双偶氮和缩合的偶氮）、硫靛蓝、阴丹酮、异阴丹酮、蒽蒽蒽酮、蒽醌、异蒽醌紫、三苯并二恶嗪、喹吡二酮和酞菁染料系列。优选的有机

颜料是酞菁染料（尤其是铜酞菁颜料）、偶氮颜料、阴丹酮、蒽蒽酮和喹吡二酮。合适的无机颜料包括：碳黑、二氧化钛、二氧化硅、氧化铝、氧化铁和硫化物。

发明人在实验中发现，改性颜料吸油量的高低和粒径的大小对印刷图案的色调和印品外观有直接影响。参照 GB/T5211.15-1988 标准进行测量，改性颜料的 DBP 吸油量以 150-250ml/100g 为宜，优选 200-250ml/100g，进一步优选为 215-235 ml/100g。改性颜料合适的粒径范围是 0.01-1 μ m，优选 0.1-0.8 μ m，进一步，优选为 0.45~0.65 μ m。

本领域现有的凹印油墨通常不会对内含颜料的 pH 值加以限制。但本发明研究人员发现，当所用颜料的 pH $\leq$ 4 时，油墨在储罐中容易出现凝胶现象，存储时间会缩短；而当颜料的 pH $\geq$ 10 时，油墨固化速度明显延长。因此，发明人经过多次实验和反复验证确定了合适的 PH 范围，所述改性颜料的 pH 值为 4.5-10，优选 5-9，进一步优选为 5.5~8。

颜料自身性质、表面状态、加工条件、表面处理剂等因素对颜料的 pH 值均有影响。本发明中改性颜料的 pH 值是通过参照国标 GB/T1717-1986 将其分散于蒸馏水中，测量所得溶液的 pH 值来确定。具体测量方法包括：在玻璃容器中，用蒸馏水制备 10% (m/m) 颜料悬浮液，用塞子塞住容器，激烈震荡 1min，然后静置 5min，移去塞子，测定悬浮液的 pH，准确到 0.1 单位。

在上述第三个典型实施方式中的辐射固化凹印油墨组合中，以质量百分比计，改性颜料的含量为 2-20%，优选 5-15%。

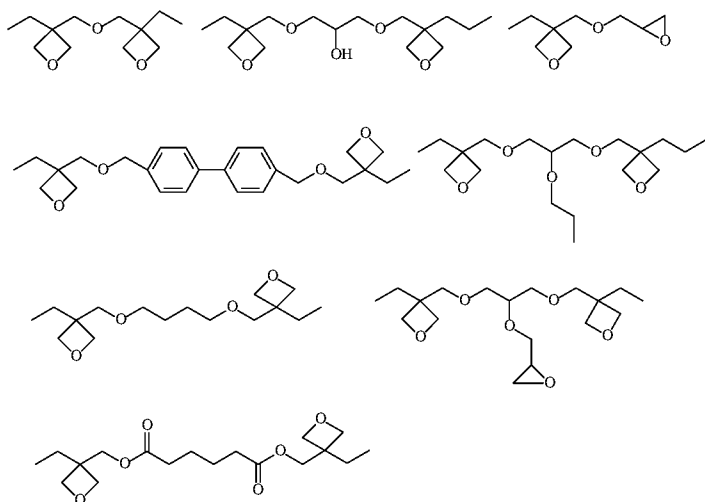
<阳离子聚合性化合物>

辐射固化领域常见的阳离子聚合性化合物包括氧杂环丁烷类化合物、环氧类化合物及乙烯基醚类化合物。

本发明的凹印油墨组合中，选用氧杂环丁烷类化合物作为阳离子聚合性化合物对获得更好的固化速度是有利的。同时，基于印品外观、基材附着性等物理特性考虑，优选由氧杂环丁烷类化合物与环氧类化合物配合使用。

适用的氧杂环丁烷类化合物，可以是单官能化合物，也可以是多官能化合物。单官能实例包括（但不限于此）：3-甲基-3-羟基甲基氧杂环丁烷、3-乙基-3-羟基甲基氧杂环丁烷、3-乙基-3-(己氧基甲基)氧杂环丁烷、3-乙基-3-(2-乙基己氧基甲基)氧杂环丁烷、3-乙基-3-[(苯氧基)甲基]氧杂环丁烷、3-乙基-3-(氯甲基)氧杂环丁烷、异丁氧基甲基(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚、异冰片基氧基乙基(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚、异冰片基(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚、2-乙基己基(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚、乙基二甘醇(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚等。多官能实例包括（但不限于此）：双[1-乙基(3-氧杂环丁烷基)]甲醚、3,3-双(氯甲基)氧杂环丁烷、3,7-双(3-氧杂环丁烷基)-5-氧杂-壬烷、1,2-双[(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲氧基)甲基]乙烷、1,3-双[(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲氧基)甲基]丙烷、乙二醇双(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚、三环癸烷二基二亚甲基(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚、三羟甲基丙烷三(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚、1,4-双[(3-乙基-3-氧杂环丁基甲氧基)甲基]苯、1,4-双(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲氧基)丁烷、1,6-双(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲氧基)己烷、季戊四醇三(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚、季戊四醇四(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚、聚乙二醇双(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚、二季戊四醇六(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚、二季戊四醇五(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚、二季戊四醇四(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚等。此外，申请号为 201610548580.7、201610550205.6、201710706339.7 和 201710622973.2 的中国专利申请中公开的那些氧杂环丁烷类化合物（在此将其全文引入以作为参考）也可用于组合中。

从整体应用性能考虑，进一步优选地，氧杂环丁烷类化合物选自以下化合物中的至少一种。



作为适用的环氧类化合物，可以是脂环式环氧化合物、氢化环氧化合物、芳香族环氧化合物、脂肪族环氧化合物中的至少一种，优选是脂环式环氧化合物。

本文中所说的“脂环式环氧化合物”是指具有脂环式环氧基的化合物。从进一步提高固化速度的方面考虑，可考虑使用分子中具有 2 个以上脂环式环氧基的多官能脂环式环氧化合物，或者是分子中具有 1 个脂环式环氧基、且具有乙烯基等不饱和双键基团的脂环式环氧化合物。

作为本发明凹印油墨中适用的脂环式环氧化合物，优选是具有环氧环己基的环氧化合物，如 3,4-环氧环己基甲基-3',4'-环氧环己基羧酸酯、 ϵ -己内酯改性-3,4-环氧环己基甲基-3',4'-环氧环己基羧酸酯、双((3,4-环氧环己基)甲基)己二酸酯、环氧环己烷、2-(3,4-环氧环己烷)乙基三甲氧基硅烷、3,4-环氧环己基甲基甲基丙烯酸酯、3,4-环氧环己基甲基丙烯酸酯、1,2-环氧-4-乙烯基环己烷、4-乙烯基-1-环己烯二环氧化物、双环壬二烯二环氧化物、3,4-环氧环己烷羧酸酯、3,4-环氧环己基甲基-3',4'-环氧环己基甲酸酯和己内酯的聚合产物、4-甲基-1,2-环氧环己烷、2,2-二(3,3'-环氧环己基)丙烷、2-(3,4-环氧环己烷)乙基三甲氧基硅烷等。

作为上述氢化环氧化合物，优选为具有直接或间接键合在饱和脂肪族环状烃骨架上的缩水甘油醚基的化合物，多官能缩水甘油醚化合物为合适的。这样的氢化环氧化合物优选为芳香族环氧化合物的完全或部分氢化物，更优选为芳香族缩水甘油醚化合物的氢化物，进一步优选为芳香族多官能缩水甘油醚化合物的氢化物。具体地，可选自氢化双酚 A 型环氧化合物、氢化双酚 S 型环氧化合物、氢化双酚 F 型环氧化合物等。更优选氢化双酚 A 型环氧化合物、氢化双酚 F 型环氧化合物。

上述芳香族环氧化合物为在分子中具有芳香环和环氧基的化合物。作为芳香族环氧化合物，可以是具有双酚骨架、茛骨架、联苯骨架、萘环、蒽环等芳香环共轭系的环氧化合物等。其中，为了实现更高的折射率，优选具有双酚骨架和/或茛骨架的化合物，更优选具有茛骨架的化合物，由此可更为显著地提高折射率，并且还可进一步提高脱模性。另外，优选芳香族环氧化合物中的环氧基为缩水甘油基的化合物，更优选该环氧基为缩水甘油醚基的化合物（即，芳香族缩水甘油醚化合物）。另外，使用芳香族环氧化合物的溴化物也可实现更高折射率，因而是合适的，但由于阿贝值会稍有提高，因而优选根据用途酌情使用。

作为上述芳香族环氧化合物，优选的实例包括双酚 A 型环氧化合物、双酚 F 型环氧化合物、茛系环氧化合物、具有溴取代基的芳香族环氧化合物等。其中，更优选是双酚 A 型环氧化合物和茛系环氧化合物。

作为上述芳香族缩水甘油醚化合物，可以是 Epi-bis 型缩水甘油醚型环氧树脂、高分子量 Epi-bis 型缩水甘油醚型环氧树脂、酚醛清漆、芳烷基型缩水甘油醚型环氧树脂等。

Epi-bis 型缩水甘油醚型环氧树脂可以通过双酚 A、双酚 F、双酚 S、茛双酚等双酚类与环氧卤丙烷的缩合反应而得到的树脂。

高分子量 Epi-bis 型缩水甘油醚型环氧树脂, 可以由上述 Epi-bis 型缩水甘油醚型环氧树脂进一步与上述双酚 A、双酚 F、双酚 S、茛双酚等双酚类发生加成反应而得到的树脂。

作为上述芳香族缩水甘油醚化合物, 优选的实例包括 (但不限于此): 由日本环氧树脂社生产的 828EL、1003、1007 等双酚 A 型化合物, 由 OSAKAGAS CHEMICALS 生产的 ONCOATEX-1020、ONCOATEX-1010、OGSOLEG-210、OGSOLPG 等茛系化合物等。其中, 特别优选 OGSOLEG-210。

上述脂肪族环氧化合物为具有脂肪族环氧基的化合物, 如脂肪族缩水甘油醚型环氧树脂。脂肪族缩水甘油醚型环氧树脂的优选实例包括 (但不限于此) 通过多羟基化合物与环氧卤丙烷的缩合反应而得到的树脂, 所述多羟基化合物可选自乙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、聚乙二醇、丙二醇、一缩二丙二醇、三丙二醇、四丙二醇、聚丙二醇、甘油、双甘油、四甘油、聚甘油、三羟甲基丙烷及其多聚体、季戊四醇及其多聚体、单/多糖类 (如葡萄糖、果糖、乳糖、麦芽糖等), 等等。其中, 在中心骨架具有丙二醇骨架、亚烷基骨架、氧化烯烃骨架的脂肪族缩水甘油醚型环氧树脂是更为合适的。

上述乙烯基醚类化合物的实例包括 (但不限于此): 苯基乙烯基醚等芳基乙烯基醚; 正丁基乙烯基醚、正辛基乙烯基醚等烷基乙烯基醚; 环己基乙烯基醚等环烷基乙烯基醚; 2-羟乙基乙烯基醚、二乙二醇单乙烯基醚、2-羟丁基乙烯基醚等含羟基乙烯基醚; 氢醌二乙烯基醚、1,4-丁二醇二乙烯基醚、环己烷二乙烯基醚、环己烷二甲醇二乙烯基醚、乙二醇二乙烯基醚、二乙二醇二乙烯基醚、三乙二醇二乙烯基醚等多官能乙烯基醚等。

除上述以外, 分子内具有不同种类的阳离子聚合性基团的化合物也可以作为阳离子聚合性化合物使用。例如, 作为在分子内同时具有环氧基 (例如脂环环氧基) 和乙烯基醚基的实例, 可使用日本特开 2009-242242 号公报中记载的那些化合物; 作为在分子内同时具有氧杂环丁烷基和乙烯基醚基的实例, 可使用日本特开 2008-266308 号公报中记载的那些化合物。

组分阳离子聚合性化合物在凹印油墨中的含量可根据基材种类和性能需要进行适量调整, 以 30-80 质量%为宜, 优选 40-70%。其中, 氧杂环丁烷类化合物和环氧类化合物的质量比优选是 2-5:1, 更优选是 2-4:1。

<自由基聚合性化合物>

作为组分自由基聚合性化合物并没有特别的限制, 只要可进行自由基聚合的化合物即可。例如, 可列举出 (但不限于此): 具有 (甲基) 丙烯酰基、(甲基) 丙烯酰氧基、(甲基) 丙烯酰氨基、乙烯基芳基、乙烯基醚基、乙烯氧基羰基等自由基聚合性基团的化合物。

作为 (甲基) 丙烯酰基化合物的例子, 包括: 1-丁烯-3-酮, 1-戊烯-3-酮, 1-己烯-3-酮, 4-苯基-1-丁烯-3-酮, 5-苯基-1-戊烯-3-酮等, 以及它们的衍生物等。

作为 (甲基) 丙烯酰氧基化合物的例子, 包括: (甲基) 丙烯酸甲酯, (甲基) 丙烯酸乙酯, (甲基) 丙烯酸正丁酯, (甲基) 丙烯酸异丁酯, 甲基丙烯酸叔丁酯, (甲基) 丙烯酸-2-乙基己酯, (甲基) 丙烯酸异癸酯, (甲基) 丙烯酸正十二烷基酯, (甲基) 丙烯酸正十八烷基酯, (甲基) 丙烯酸正丁氧基乙酯, 丁氧基二乙二醇 (甲基) 丙烯酸酯, 甲氧基三乙二醇 (甲基) 丙烯酸酯, 甲氧基聚乙二醇 (甲基) 丙烯酸酯, (甲基) 丙烯酸环己酯, (甲基) 丙烯酸正己酯, (甲基) 丙烯酸四氢糠酯, (甲基) 丙烯酸苄酯, (甲基) 丙烯酸苯氧基乙酯, (甲基) 丙烯酸异冰片酯, (甲基) 丙烯酸 2-羟基乙酯, (甲基) 丙烯酸 2-羟基丙酯, (甲基) 丙烯酸 2-羟基丁酯, (甲基) 丙烯酸二甲基氨基乙酯, (甲基) 丙烯酸二乙基氨基乙酯, 甲基丙烯酸, 2-甲基丙烯酰氧基乙基琥珀酸, 2-甲基丙烯酰氧基乙基六氢苯二甲酸, 2-甲基丙烯酰氧基乙基-2-羟基丙基苯二甲酸酯, (甲基) 丙烯酸缩水甘油酯, 2-甲基-2- 丙烯酸-2-(膦酰基氧基) 乙酯,

乙二醇二(甲基)丙烯酸酯, 二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯, 三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯, 1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯, 新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯, 1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯, 1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯, 1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯, 甘油二(甲基)丙烯酸酯, 2-羟基 3-丙烯酰氧基丙基(甲基)丙烯酸酯, 二羟甲基三环癸烷二(甲基)丙烯酸酯, (甲基)丙烯酸三氟乙酯, (甲基)丙烯酸全氟辛基乙酯, (甲基)丙烯酸异戊酯, (甲基)丙烯酸异十四烷基酯, γ -(甲基)丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷, 异氰酸 2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯, 异氰酸 1,1-双(丙烯酰氧基)乙酯, 异氰酸 2-(2-甲基丙烯酰氧基乙氧基)乙酯, 乙氧基三甲氧基硅烷, 乙氧基三乙氧基硅烷, 3-(甲基)丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷等, 以及它们的衍生物等。

作为(甲基)丙烯酰氨基化合物的例子, 包括: 丙烯酸吗啉-4-基, 丙烯酰吗啉, N,N-二甲基丙烯酰胺, N,N-二乙基丙烯酰胺, N-甲基丙烯酰胺, N-乙基丙烯酰胺, N-丙基丙烯酰胺, N-异丙基丙烯酰胺, N-丁基丙烯酰胺, N-正丁氧基甲基丙烯酰胺, N-己基丙烯酰胺, N-辛基丙烯酰胺等, 以及它们的衍生物等。

作为乙烯基芳基、乙烯基醚基化合物的例子, 可举出上述(B)阳离子聚合性化合物中列举的那些相同例子。

作为乙烯氧基羰基的化合物, 包括: 甲酸异丙烯酯, 乙酸异丙烯酯, 丙酸异丙烯酯, 丁酸异丙烯酯, 异丁酸异丙烯酯, 己酸异丙烯酯, 戊酸异丙烯酯, 异戊酸异丙烯酯, 乳酸异丙烯酯, 乙酸乙烯酯, 丙酸乙烯酯, 丁酸乙烯酯, 己酸乙烯酯, 辛酸乙烯酯, 月桂酸乙烯酯, 肉豆蔻酸乙烯酯, 棕榈酸乙烯酯, 硬脂酸乙烯酯, 环己烷羧酸乙烯酯, 三甲基乙酸乙烯酯, 辛酸乙烯酯, 单氯乙酸乙烯酯, 己二酸二乙烯酯, 甲基丙烯酸乙烯酯, 巴豆酸乙烯酯, 山梨酸乙烯酯, 苯甲酸乙烯酯, 肉桂酸乙烯酯等, 以及它们的衍生物。

组分自由基聚合性化合物在第三个典型实施方式的辐射固化凹印油墨组合物中的质量比为 10-50%, 优选为 15-30%。

第三个典型实施方式的阳离子型光引发剂和自由基型光引发剂可以采用前述的阳离子型光引发剂和自由基型光引发剂, 在此不再赘述。以质量百分比计, 阳离子型光引发剂在第三个典型实施方式的凹印油墨组合物中的含量为 1-20%, 优选为 3-10%; 以质量百分比计, 组分自由基型光引发剂在第三个典型实施方式的凹印油墨组合物中的含量为 1-20%, 优选为 3-10%。

<填料>

组分填料的种类并没有特别的限定, 可使用凹印油墨中常规使用的那些种类。代表性地, 填料可选自纳米碳酸钙、二氧化硅中的一种或两种的混合物。

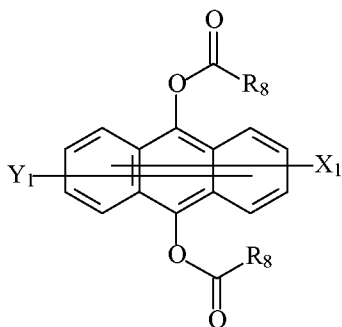
在本发明的第一种典型的实施方式中, 以质量百分比计, 组分填料在凹印油墨中的含量为 0-30%, 优选 0-20%。在本发明的第二种典型的实施方式中, 以质量百分比计, 组分填料在凹印油墨组合物中的含量为 0-20%, 优选 0-10%。在本发明的第三种典型的实施方式中, 以质量百分比计, 组分填料在凹印油墨组合物中的含量为 0-20%, 优选 0-10%。

<其它可选组分>

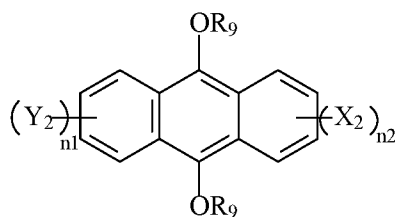
除了上述组分外, 根据产品应用环境需要, 本发明的凹印油墨还可选择性地添加本领域中常用的有机和/或无机助剂, 包括(但不限于此)流平剂、分散剂、固化剂、表面活性剂、消泡剂、储存增强剂等, 这对本领域技术人员而言是容易确定的。以质量百分比计, 助剂总含量为 0-5%, 优选 0-3%。

此外, 以提升凹印油墨感光度为目的, 体系中还可加入增感剂。尤其当辐射光源为 LED 时, 倾向于在凹印油墨中添加增感剂。增感剂的种类可以是吡啶啉类化合物、吡啶类化合物、

蒽类化合物、香豆素类化合物、叔胺类化合物等。作为蒽类增感剂化合物，特别优选具有如下式 (III) 和/或 (IV) 所示结构的化合物：



(III)

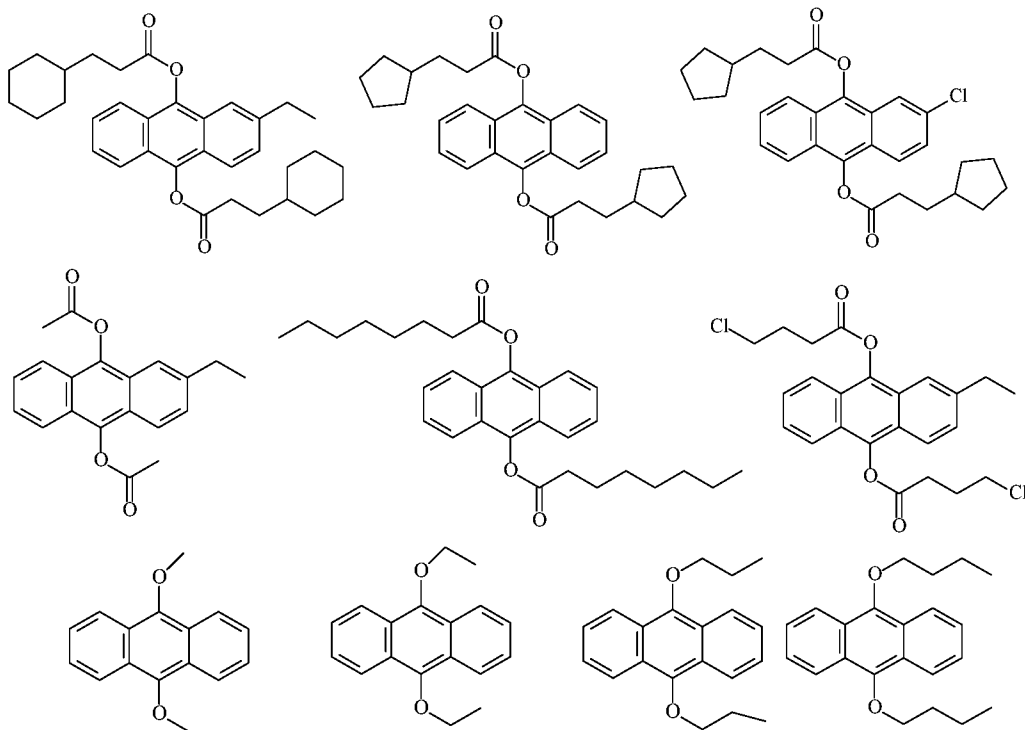


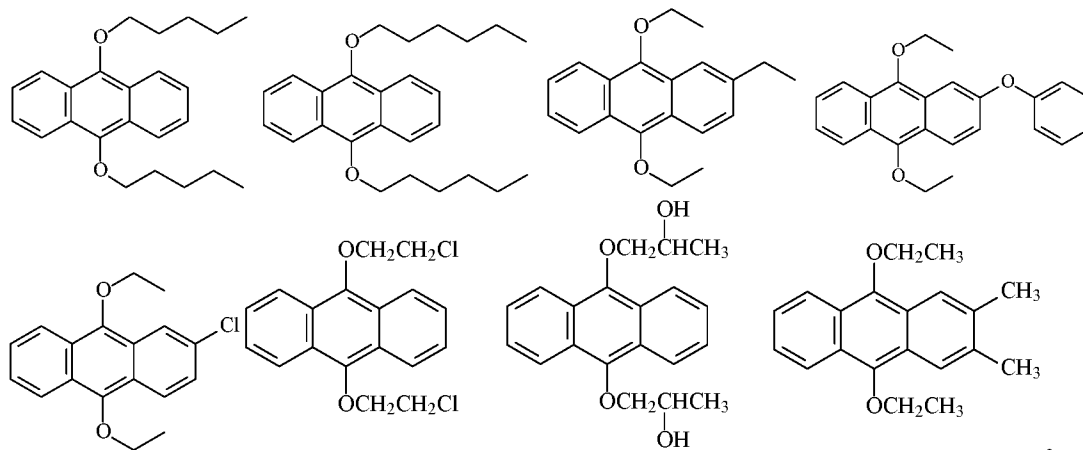
(IV)

在通式 (III) 中， R_8 表示 C_1-C_{12} 的烷基、 C_1-C_{12} 的芳基、 C_1-C_8 的烷氧基或芳氧基、 C_3-C_{12} 的环烷基、 C_4-C_{12} 的烷基环烷基或环烷基烷基，其中这些基团中的一个或多个氢可被卤素、羟基所取代； X_1 和 Y_1 彼此独立地表示氢、烷基、烷氧基、卤原子、硝基、磺酸基、羟基、胺基。

在通式 (IV) 中， R_9 表示 C_1-C_{12} 的烷基、 C_1-C_{12} 的芳基、 C_1-C_8 的烷氧基或芳氧基、 C_3-C_{12} 的环烷基、 C_4-C_{12} 的烷基环烷基或环烷基烷基，其中这些基团中的一个或多个氢可被卤素、羟基所取代； n_1 和 n_2 彼此独立地表示 0-4 的整数， X_2 和 Y_2 可以相同或者不同，彼此独立地表示氢、烷基、烷氧基、卤原子、硝基、磺酸基、羟基、胺基， n_1 和 n_2 表示 2 以上时， X_2 和 Y_2 可彼此相同或不同。

示例性地，蒽类化合物可以是下列所示化合物中的一种或多种组合：





增感剂在凹印油墨中的质量百分比含量可以是 0-5%，优选 0-2%。

在紫外线、可见光、红外线、电子束、激光等能量辐射下，本发明的凹印油墨发生聚合反应，从而实现快速干燥。作为赋予能量的光源，优选主波长在 250-450nm 的区域内，实例包括超高压汞灯、高压汞灯、中压汞灯、汞氙灯、金属卤化物灯、大功率金属卤化物灯、氙灯、脉冲发光氙灯、氙灯、LED 灯、荧光灯、Nd-YAG3 倍波激光、He-Cd 激光、氮激光、Xe-Cl 准分子激光、Xe-F 准分子激光、半导体激发固体激光等各种光源。

将各组分配料混匀即可得到本发明的辐射固化凹印油墨，具体制备过程可参照辐射固化组合物领域中的那些常规方法。典型地，制备过程包括：在恒温恒湿和避免辐射光源的条件下，配料，预分散，研磨，过滤（经规定尺寸的滤网过滤，得到具有所需粒径的产物），如果颜料需要改性，在配料之前先进行颜料改性处理。

本发明第一个典型的实施方式的辐射固化凹印油墨不使用任何挥发性有机溶剂，粘度低，流动性好，在印刷机上印刷适性和转移性佳，能够实现高速印刷，且适用于多种基材，特别是纸张、塑料、薄膜等承载物表面。该油墨固化速度快，固化后的涂层附着牢度好，印品外观良好，无气味，具有很强的市场竞争力。

本发明第二个典型的实施方式的辐射固化凹印油墨组合物不使用任何挥发性有机溶剂，粘度低，流动性好，在印刷机上印刷适性和转移性佳，能够实现高速印刷，且适用于多种基材，特别是纸张、塑料、薄膜等承载物表面。该油墨固化速度快，固化后的涂层附着牢度好，耐磨性能优异，印品外观良好，无气味，具有很强的市场竞争力。

本发明第三个典型的实施方式的辐射固化凹印油墨组合物储存稳定性好，粘度低，在印刷机上印刷适性好，转移性好，固化速度快，能够高速印刷，适用于多种基材，特别适用于纸张、塑料、薄膜等承载物表面，固化后的涂层附着牢度强，耐磨性能优异，且印品外观良好，无气味，具有很强的市场竞争力。

以下将结合具体实施例对本发明作进一步详细说明，但不应将其理解为对本发明保护范围的限制。

对应前述第一个典型的实施方式的技术方案，实施例如下。

1、辐射固化凹印油墨的配制

按照表 1 中实施例 1-11 所示配方，将原料在黄光灯条件下使用高速搅拌机匀速搅拌 1 小时，然后采用磨砂机进行研磨，后经过 1 μ m 粒径的滤网过滤，得到辐射固化凹印油墨。

如无特别说明，各实施例中所述数量均为重量份数，其中的组分 A 为阳离子聚合性化合物，组分 B 为阳离子型光引发剂，组分 C 为颜料，组分 D 为填料。

表 1

组分		实施例										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
A	A1-1	40				30				20		
	A1-2		40	20							20	
	A1-3			25				20				30
	A1-4				45		20		30			
	A1-5					20						
	A1-6						30					
	A1-7							35				
	A1-8								25			30
	A2-1	15		17		20		25		20		
	A2-2		15		15		20		30		25	30
B	B-1	12		10		10				15	20	
	B-2		15				10		8	10		3
	B-3				12			8				
C	红色颜料	10	12							20		
	蓝色颜料			10	10							5
	黄色颜料					8	8				20	
	黑色颜料							5	5			
D	填料	20	15	15	15	10	10	5		11	15	
其它组分	增感剂-1	1	1			1		1				1
	增感剂-2			1	1					2		
	增感剂-3						1		1			
	流平剂	1	1	1	1	0.5	0.5	0.5	0.5	1		0.5
	阻聚剂	1	1	1	1	0.5	0.5	0.5	0.5	1		0.5
合计		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

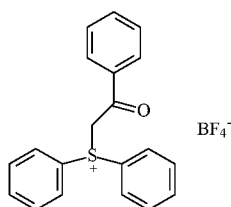
表 1 中，各组分的具体含义如下：

A1-1: 前述的化合物 1; A1-2: 前述的化合物 2; A1-3: 前述的化合物 3; A1-4: 前述的化合物 4; A1-5: 前述的化合物 5; A1-6: 前述的化合物 6; A1-7: 前述的化合物 9; A1-8: 前述的化合物 10;

A2-1: 3,4-环氧环己基甲基-3',4'-环氧环己基甲酸酯, 江苏泰特尔新材料科技有限公司;
A2-2: 双((3,4-环氧环己基)甲基)己二酸酯, 江苏泰特尔新材料科技有限公司;

B-1: 双(4-(二苯基硫)苯基)硫醚-双六氟磷酸盐与 4-(苯硫基)苯基二苯基硫六氟磷酸盐的混合盐, 常州强力电子新材料股份有限公司;

B-2: 4,4'-二甲苯基碘六氟磷酸盐, 常州强力电子新材料股份有限公司;



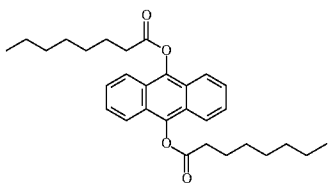
B-3:

红色颜料: Irgalite 2BP, BASF; 蓝色颜料: Heliogen K7090, BASF;

黄色颜料: Palitol K0961HD, BASF; 黑色颜料: 碳黑 MA-11, 日本三菱化学;

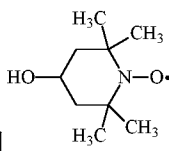
填料: 二氧化硅 A-200, 德国赢创德固赛特种化学有限公司;

增感剂-1: 9,10-二丁基蒽醚; 增感剂-2: 2-乙基蒽-9,10-二乙酯;



增感剂-3:

流平剂: BYK 333, 德国赢创德固赛特种化学有限公司;



阻聚剂: 受阻硝酰稳定剂

2、油墨性能测试和评价

使用松德无溶剂凹版印刷机(型号: A380)进行印刷, 机器上增设波长为 395nm 的 LED 灯作为辐射光源。参照 QBT 1046-2012 凹版塑料薄膜表印油墨行业标准, 对实施例 1-11 的样品进行性能测试和评价。

(1) 油墨粘度测试

对无溶剂凹印油墨来说, 粘度高低直接影响油墨的转移性能从而影响印品的外观。通过在松德无溶剂凹版印刷机(型号: A380)上机试验发现, 油墨粘度在 10-20s 是特别合适的。

参照 GB/T 13217.4-2008 凹印油墨粘度测试标准, 对实施例 1-11 的油墨粘度进行测试, 单位为 s。

(2) 油墨干燥速度测试

通过 A380 凹版印刷机将待测油墨转印到 PET 薄膜上, 厚度约 10μm。采用波长为 395nm 的 LED 光源照射, 强度为 15 w/cm²。参照漆膜干燥时间测试标准 GB/T 1728-1979 中指触法来评价表面固化情况, 即用手指轻触涂层, 以表面滑爽、不粘手、按压无指纹确认表面干燥。

干燥速度以达到表面干燥效果的最大线速度来表示, 单位 m/min。

(3) 油墨的储存稳定性测试

参照 GB-T 6753.3-1986 油墨贮存稳定性试验方法，对待测油墨的储存稳定性进行测定。具体方法是：将油墨放置于 50℃烘箱，7 天后对油墨的粘度进行测定。评价等级如下：

- ：粘度增加比例在 5%以下；◎：粘度增加比例大于 5%，并小于 10%；
- ：粘度增加比例大于 10%。评价结果汇总于表 2。

表 2

性能测试	实施例										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
粘度	17	18	15	14	15	13	14	12	15	14	14
干燥速度	260	280	245	260	255	270	240	255	255	245	250
储存稳定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

从上表的测试结果可以看到，采用本发明配方的实施例 1-11 的凹印油墨粘度低，储存稳定性好，辐射固化速度均达到 240m/min 以上，明显超过现有技术不超过 200m/min 的固化速度，生产效率大大提高。

3、涂层性能测试和评价

在确保凹印油墨可以完全固化干燥的最慢线速度（240m/min）条件下，将实施例 1-11 的凹印油墨印刷在 PET 薄膜基材上，厚度约为 10μm，放置 24h 后，对固化涂层的物理性能进行测试和评价，包括附着牢度、印品外观和气味残留。

(1) 附着牢度测试

按照 GB/T 13217.7-91 凹版油墨检测标准进行，具体方法如下：在 25±1℃、湿度 65%±5% 条件下，将符合标准 GB 7707 的胶带粘贴在油墨印刷面，在胶带压滚机上往返滚压 3 次。放置 5min，将试样夹在 A 盘上，露头的胶带固定在 B 盘上，然后开机，A 盘以速度 0.6-1.0m/s 旋转揭开胶带，用宽 20mm 的半透明毫米格纸覆盖在被揭部分。分别数出油墨层所占的格数和被揭去的油墨层所占的格数，按下式计算： $A(\%) = [A1/(A1+A2)] \times 100\%$ ；式中，A 表示油墨附着牢度，A1 表示油墨层的格数，A2 表示被揭去的油墨层的格数。A≥90 被理解为符合性能指标。

(2) 印品外观测试

按照 GB/T 7707-2008 凹版装潢印刷品标准进行测试，具体方法如下：将印品放在符合 CY/T 3 所规定的观样光源下，通过目测进行鉴定。印品整洁，无明显油墨污渍、拖尾、残缺、刀丝，边缘光洁，墨色均匀，无明显水纹状，无明显变形和残缺，即认为是合格的。

(3) 气味残留测试

将固化后的产品立即放入密封袋中，在室温下密封放置 24 小时，然后打开袋口用人工嗅觉进行判断。评价等级如下：

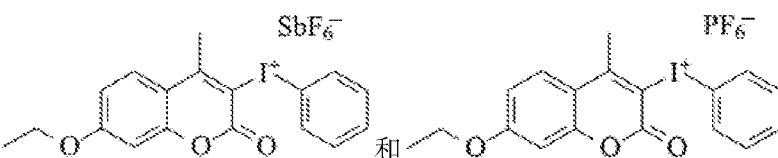
- ：无明显气味；×：刺激性气味。评价结果汇总于表 3。

表 3

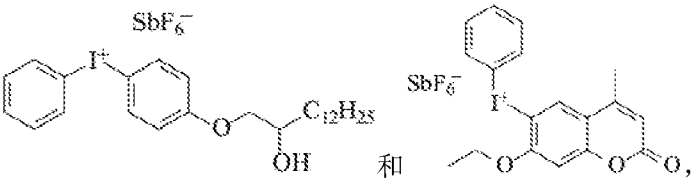
性能测试	实施例										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
附着牢度 A%	92	94	95	95	98	97	96	96	94	90	92
外观	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
气味	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

由表 3 的评价结果可以看出，本发明的凹印油墨固化后，涂层附着性良好，印品图案整洁，边缘光滑，墨色均匀，产品无明显气味。

另外，将上述实施例 1 和实施例 2 配方中的引发剂分别替换为



，在相同的制备和测试条件下，可得到相同的技术效果；将上述实施例 5 和实施例 6 配方中的引发剂分别替换为



，在相同的制备和测试条件下，可得到相同的技术效果。

4、性能进一步测试和评价

将本发明的辐射固化凹印油墨分别应用于纸张和塑料基材，对其应用性能作进一步验证。

(1) 纸张基材

参照 GB/T 26461-2011 纸张凹印油墨评价标准中对基材及测试方法的要求，对本发明辐射固化凹印油墨应用于纸张基材的性能进行评价。

按表 4 中配方制备油墨组合物，通过松德无溶剂凹版印刷机（型号：A380）将油墨印刷在符合 GB/T 10335.1 印刷胶版纸上，印刷速度为 240m/min，采用高压汞灯（RW-UV.70201）进行辐射固化，辐射能量约 200mj/cm²，得到厚度约为 10μm 的印刷图案，然后参照前文中的评价方法对附着牢度、印品外观及气味性进行评价。测试结果汇于表 4 中。

表 4

配方	化合物 7	A2-1	B-1	黑色颜料	填料	流平剂	阻聚剂
	50	20	10	10	8	1	1
测试项目	测试结果						

附着牢度 A%	95
外观	合格
气味	○

(2) 塑料薄膜基材

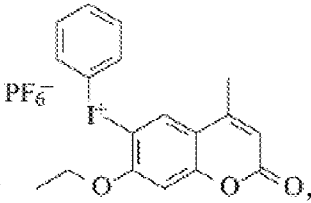
参照 GB/T 1046-2012 凹版塑料薄膜表印油墨评价标准中对基材及测试方法的要求，对本发明辐射固化凹印油墨应用于不同种类的塑料薄膜基材的性能分别进行评价。

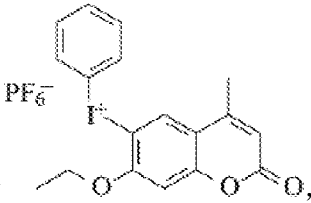
按表 5 中配方制备油墨组合物，通过松德无溶剂凹版印刷机（型号：A380）将油墨分别印刷在 PET、PVC、PP 及 PE 基材上，印刷速度为 240m/min，采用高压汞灯（RW-UV.70201）进行辐射固化，辐射能量约 200mj/cm²，得到厚度约为 10μm 的印刷图案，然后参照前文中的评价方法对附着牢度、印品外观及气味性进行评价。测试结果汇于表 5 中。

表 5

配方	化合物 10	A2-2	B-3	黑色颜料	填料	阻聚剂	流平剂
	50	25	10	8	5	1	1
测试项目	测试结果						
基材	PET	PVC		PP	PE		
附着牢度 A%	97	95		92	93		
外观	合格	合格		合格	合格		
气味	○	○		○	○		

从表 4 和表 5 的测试结果看，本发明的辐射固化凹印油墨能够适用于不同基材表面，且均具有优良的应用性能。



另外，将上述表 5 配方中的引发剂替换为 ，在相同的制备和测试条件下，可得到相同的技术效果。

对应前述第二个典型的实施方式的技术方案，实施例如下。

1、辐射固化凹印油墨组合物的配制

按照表 6 中实施例 12-26 所示配方，将原料在黄光灯实验室内使用高速搅拌机匀速搅拌 1 小时，然后采用磨砂机进行研磨，后经过 1μm 粒径的滤网过滤，得到辐射固化凹印油墨组合物。

如无特别说明，各实施例中所述数量均为重量份数。其中的组分 A 为阳离子聚合性化合物，组分 B 为自由基聚合性化合物，组分 C 为阳离子型光引发剂，组分 D 为自由基型光引发剂，组分 E 为颜料，组分 F 为填料

表 6

组分		实施例														
		12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
A	A1-1	32										15				
	A1-2		20										40			
	A1-3			25										40		
	A1-4		10		35								20		15	35
	A1-5			10		36								20		
	A1-6						36									
	A1-7							40								
	A1-8								40							
	A1-9									45						
	A1-10										45					
	A2-1	12		10		9		15		15		15		20		
	A2-2		10		10		9		15		15		10		15	10
B	B-1	30		20		25		20		15		50		10		
	B-2		30		20		25		20		15		20		15	20
C	C-1	8		5		5		5				10		1	20	
	C-2		8				5		5		6		3			
	C-3				5					6						8
D	D-1	8		5		5		5		6		3		5	20	10
	D-2		8		5		5		5		6		5			
E	红色 颜料							8	8			3		2		
	蓝色 颜料					8	8						1		10	10
	黄色 颜料			12	12											

	黑色 颜料	8	8							5	5					
F	填料		4	10	10	9	9	5	5	5	5	3	1	2	4	5
其它 组分	增感 剂	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1			1	1
	流平 剂	0.5	0.5	1	1	1	1	0.5	0.5	1	1					1
	阻聚 剂	0.5	0.5	1	1	1	1	0.5	0.5	1	1					
合计		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

表 6 中, 各组分的具体含义如下:

A1-1: 前述的化合物 1; A1-2: 前述的化合物 2; A1-3: 前述的化合物 3; A1-4: 前述的化合物 4; A1-5: 前述的化合物 5; A1-6: 前述的化合物 6; A1-7: 前述的化合物 7; A1-8: 前述的化合物 8; A1-9: 前述的化合物 9; A1-10: 前述的化合物 10;

A2-1: 3,4-环氧环己基甲基-3',4'-环氧环己基甲酸酯, 江苏泰特尔新材料科技有限公司;

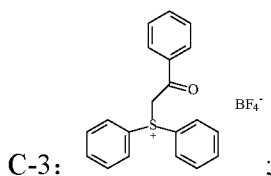
A2-2: 双((3,4-环氧环己基)甲基)己二酸酯, 江苏泰特尔新材料科技有限公司;

B-1: 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯, 沙多玛公司;

B-2: 三丙二醇二丙烯酸酯, 沙多玛公司;

C-1: 双(4-(二苯基铈)苯基)硫醚-双六氟磷酸盐与 4-(苯硫基)苯基二苯基硫六氟磷酸盐的混合盐, 常州强力电子新材料股份有限公司;

C-2: 4,4'-二甲苯基碘六氟磷酸盐, 常州强力电子新材料股份有限公司;



D-1: 1-羟基环己基苯基甲酮, 德国 BASF 公司;

D-2: 2-甲基-1-[4-(甲基硫代)苯基]-2-(4-吗啉基)-1-丙酮, 德国 BASF 公司;

红色颜料: Irgalite 2BP, BASF;

蓝色颜料: Heliogen K7090, BASF;

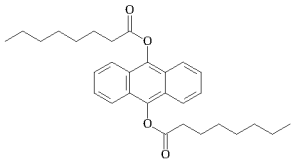
黄色颜料: Paliotol K0961HD, BASF;

黑色颜料: 碳黑 MA-11, 日本三菱化学;

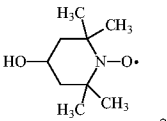
填料: 二氧化硅 A-200, 德国赢创德固赛特种化学有限公司;

增感剂-1: 9,10-二丁基蒽醚;

增感剂-2: 2-乙基蒽-9,10-二乙酯;



增感剂-3：
流平剂：BYK 333，德国赢创德固赛特种化学有限公司；



阻聚剂：受阻硝酰稳定剂

2、油墨性能测试和评价

测试和评价方法同前述的第一个典型实施方式所采用的测试和评价方法。
评价结果汇总于表 7。

表 7

性能测试	实施例														
	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
粘度	14	13	15	15	15	14	17	16	18	16	15	14	13	16	18
干燥速度	320	315	285	280	280	270	295	295	285	270	280	270	270	280	280
储存稳定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

从上表的测试结果可以看到，采用本发明配方的实施例 12-26 的凹印油墨组合物粘度低，储存稳定性好，辐射固化速度均达到 270 m/min 以上，明显超过现有技术不超过 200m/min 的固化速度，生产效率大大提高。

3、涂层性能测试和评价

测试和评价方法同前述的第一个典型实施方式所采用的测试和评价方法，其中，耐磨性测试如下：

按照《GB/T1768-2006 色漆和清漆耐磨性的测定旋转橡胶砂轮法》进行测定。具体实施方法如下：

在 23±2℃、50±5%相对湿度下，将 500g 砝码加重在橡胶砂轮上，然后用固定在磨耗试验仪上的橡胶砂轮摩擦漆膜，通过 500 次摩擦循环后漆膜的质量损耗大小来表示漆膜的耐磨性，单位 g/500 r 。

磨损质量低于 0.030g/500 r 被认为是性能非常好的产品。

评价结果汇总于表 8。

表 8

性	实施例
---	-----

能 测 试	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
附 着 牢 度 A %	94	96	97	97	98	95	96	97	98	99	95	94	94	95	95
耐 磨 性	0.02 2	0.02 2	0.02 0	0.02 6	0.01 6	0.02 2	0.02 4	0.02 5	0.02 3	0.02 2	0.02 4	0.02 6	0.02 6	0.02 6	0.02 4
外 观	合 格	合 格	合 格	合 格	合 格	合 格	合 格	合 格	合 格	合 格	合 格	合 格	合 格	合 格	合 格
气 味	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

由表 8 的评价结果可以看出, 本发明的凹印油墨固化后, 涂层附着性良好, 耐磨性优异, 印品图案整洁, 边缘光滑, 墨色均匀, 产品无明显气味。

4、性能进一步测试和评价

将本发明的辐射固化凹印油墨组合物分别应用于纸张和塑料基材, 对其应用性能作进一步验证。

(1) 纸张基材

参照 GB/T 26461-2011 纸张凹印油墨评价标准中对基材及测试方法的要求, 对本发明辐射固化凹印油墨组合物应用于纸张基材的性能进行评价。

按表 9 中配方制备油墨组合物, 通过松德无溶剂凹版印刷机 (型号: A380) 将油墨印刷在符合 GB/T 10335.1 印刷胶版纸上, 印刷速度为 270m/min, 采用高压汞灯 (RW-UV.70201) 进行辐射固化, 辐射能量约 200mj/cm², 得到厚度约为 10μm 的印刷图案, 然后参照前文中的评价方法对附着牢度、耐磨性、印品外观及气味性进行评价。

测试结果汇于表 9 中。

表 9

配方	A1-3	A2-1	B-1	C-1	D-1	黑色颜料	填料	流平剂	阻聚剂
	30	15	30	5	5	8	6	0.5	0.5
测试项目	测试结果								

附着牢度 A%	97
耐磨性	0.021
外观	合格
气味	○

(2) 塑料薄膜基材

参照 GB/T 1046-2012 凹版塑料薄膜表印油墨评价标准中对基材及测试方法的要求, 对本发明辐射固化凹印油墨组合物应用于不同种类的塑料薄膜基材的性能分别进行评价。

按表 10 中配方制备油墨组合物, 通过松德无溶剂凹版印刷机(型号: A380)将油墨分别印刷在 PET、PVC、PP 及 PE 基材上, 印刷速度为 270m/min, 采用高压汞灯(RW-UV.70201)进行辐射固化, 辐射能量约 200mj/cm², 得到厚度约为 10μm 的印刷图案, 然后参照前文中的评价方法对附着牢度、耐磨性、印品外观及气味性进行评价。

测试结果汇于表 10 中。

表 10

从表 9 和表 10 的测试结果看, 本发明的辐射固化凹印油墨组合物能够适用于不同基材表

配方	A1-4	A2-1	B-2	C-1	D-1	黑色颜料	填料	流平剂	阻聚剂
	35	10	25	5	5	8	10	1	1
测试项目	测试结果								
基材	PET		PVC		PP		PE		
附着牢度 A%	98		98		94		95		
耐磨性	0.023		0.020		0.025		0.025		
外观	合格		合格		合格		合格		
气味	○		○		○		○		

面, 且均具有优良的应用性能。

对应前述第三个典型的实施方式的技术方案, 实施例如下。

1、改性颜料的制备

(1) 无机改性颜料

将炭黑 a-1 (三菱化学株式会社制, MA100) 在 60-70℃下干燥 3h 后, 在研钵中研磨至平均粒径至 0.3μm 左右。随后, 称取 100g 炭黑加入 1L 烧瓶中, 并加入 800ml 去离子水, 搅拌并超声分散成均匀的悬浮液。

将混悬液在恒温水浴锅中加热并稳定在 65℃左右, 调 pH 值至 9。

称取 11.8g Na₂SiO₃·9H₂O 溶于 110ml 水中配成溶液, 缓慢滴加到烧瓶中, 匀速搅拌, 并同时滴加 10%的盐酸调节 pH 值至 4-9 范围内。滴加完毕后, 恒温搅拌 30min。

反应完成后悬浮液经过滤、去离子水洗涤，在 105℃下干燥 20min，经 TEM 检测确定得到二氧化硅包覆的黑色改性颜料 A-1。

经测定，改性颜料 A-1 的 DBP 吸油量值为 220ml/100g，平均粒径为 0.46μm（TEM 测定），pH 值为 8。

参照 A-1 的制备方法，将炭黑 a-1 替换成其它种类的无机颜料进行同样的氧化物包覆改性处理，得到相应的改性颜料。如下表所示：

表 11

选用颜料	改性颜料	DBP 吸油量 ml/100g	粒径 μm	pH 值
钛白粉 R706 (a-2)	A-2	215	0.55	7.2

(2) 有机改性颜料

取 150g 质量分数为 20%的氯化钙溶液、40g 无水乙醇和 20g 质量分数为 10%的盐酸溶液，混合后以 350r/min 搅拌 30min，再加入 30g 纳米二氧化硅，超声分散 30min 后得到分散液，向分散液中通入二氧化碳气体至无沉淀产生，静置 8-10h 后过滤得到滤渣，用去离子水洗涤滤渣 3-5 次后转入干燥箱中，在 105-110℃下干燥至恒重，得到吸墨底材。

取 10g 吸墨底材和 20g C.I.颜料蓝 61 (a-3)，加入到 400g 质量分数为 5%的碳酸钠溶液中，在 45℃恒温水浴下，以 350r/min 搅拌 24h，得到负载液。

向负载液中加入 100g 钛酸四丁酯、1-2g 硅烷偶联剂 KH-560、和 200ml 去离子水，混合均匀后在 90℃恒温水浴中以 350 r/min 搅拌 5h，得到二氧化钛包覆有机颜料混合液。

将包覆型有机颜料混合液置于水热反应釜中，在 110℃下保温反应 5h，冷却至室温后过滤得到滤饼，用去离子水洗涤滤饼 2 次转入干燥烘箱中，在 105℃下干燥至恒重，再将干燥产物装入研磨机中研磨，得到有机改性颜料 A-3。经 TEM 检测确定该有机改性颜料 A-3 为核壳包覆结构。

经测定，改性颜料 A-3 的 DBP 吸油量值为 225ml/100g，平均粒径为 0.56μm，pH 值为 5.5。

参照 A-3 的制备方法，将 a-3 替换成其它种类的有机颜料进行同样的氧化物包覆改性处理，得到相应的改性颜料。如下表所示：

表 12

选用颜料	改性颜料	DBP 吸油量 ml/100g	粒径 μm	pH 值
立索尔宝红 A68 C.I.PR57:1 (a-4)	A-4	230	0.48	7.5
耐晒黄 G (a-5)	A-5	233	0.61	6.0

2、辐射固化凹印油墨的配制

按照表 13 中所示配方，将原料在黄光灯条件下使用高速搅拌机匀速搅拌 1 小时，然后采用磨砂机进行研磨，后经过 1μm 粒径的滤网过滤，得到辐射固化凹印油墨组合物。

如无特别说明，各实施例所述数量均为质量份数。表中组分 A 是指改性颜料，组分 B 是指阳离子聚合性化合物；组分 C 是指自由基聚合性化合物；组分 D 是指阳离子型光引发剂，组分 E 是指自由基型光引发剂，组分 F 是指填料。

表 13

组分	A	B	C	D	E	F	其它组分
----	---	---	---	---	---	---	------

及质 量份		B1	B2					增感剂	流平剂	阻聚剂
	12	35	10	20	5	5	10	1	1	1
实施例 27	A-1	B1-1	B2-1	C-1	D-1	E-1	F-1	G1-1	G2	G3
实施例 28	A-2	B1-1	B2-1	C-1	D-1	E-2	F-1	G1-2		
实施例 29	A-3	B1-2	B2-1	C-1	D-2	E-3	F-2	G1-3		
实施例 30	A-4	B1-1	B2-1	C-1	D-2	E-2	F-2	G1-1		
实施例 31	A-5	B1-1	B2-1	C-1	D-3	E-3	F-3	G1-2		
实施例 32	A-1	B1-2	B2-1	C-1	D-3	E-3	F-3	G1-2		
实施例 33	A-1	B1-3	B2-1	C-2	D-4	E-2	F-1	G1-1		
实施例 34	A-2	B1-2	B2-1	C-2	D-4	E-1	F-1	G1-1		
实施例 35	A-2	B1-3	B2-2	C-1	D-1	E-2	F-2	G1-2		
实施例 36	A-3	B1-3	B2-1	C-2	D-2	E-3	F-2	G1-2		
实施例 37	A-4	B1-4	B2-2	C-1	D-3	E-2	F-3	G1-3		

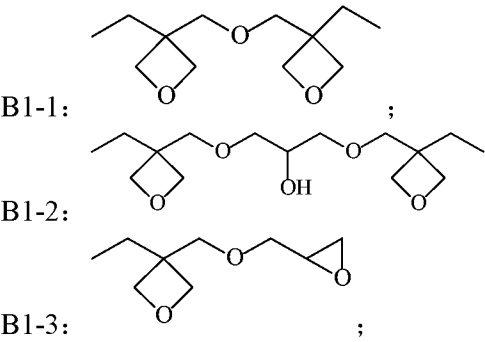
实施例 38	A-5	B1-5	B2-3	C-1	D-4	E-2	F-3	G1-3		
实施例 39	a-1	B1-1	B2-1	C-1	D-1	E-1	F-1	G1-1		
实施例 40	a-2	B1-2	B2-1	C-1	D-2	E-2	F-2	G1-2		
实施例 41	a-3	B1-3	B2-1	C-2	D-3	E-3	F-2	G1-1		
实施例 42	a-4	B1-5	B2-2	C-2	D-1	E-1	F-3	G1-3		

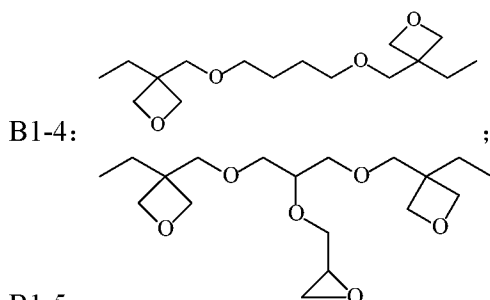
表 14

组分及质量份	改性颜料	阳离子聚合性化合物		阳离子型光引发剂 C	填料 D	其它组分		
		氧杂环丁烷类化合物 B1	环氧类化合物 B2			增感剂	流平剂	阻聚剂
	10	50	20	12	5	1	1	1
对比例 1	a-1	B1-1	B2-1	D-1	F-1	G1-1	G2	G3
对比例 2	a-2	B1-2	B2-1	D-2	F-2	G1-1		
对比例 3	a-3	B1-1(70)	-	D-1	F-1	G1-1		

表 13 和 14 中，各组分具体含义如下：

改性颜料：如“1、改性颜料的制备”中所示的含义；





B1-5:

B2-1: 3,4-环氧环己基甲基-3',4'-环氧环己基甲酸酯, 江苏泰特尔新材料科技有限公司;

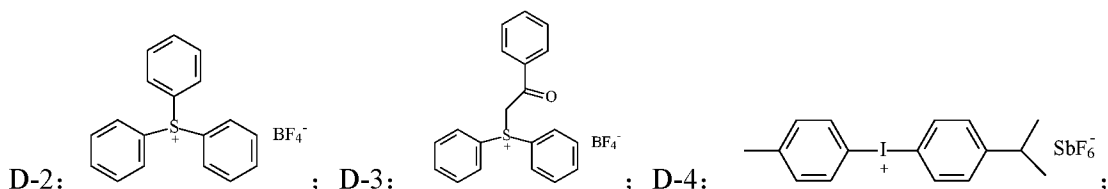
B2-2: 双((3,4-环氧环己基)甲基)己二酸酯, 江苏泰特尔新材料科技有限公司;

B2-3: 4-乙烯基-1-环己烯二环氧化物:

C-1: 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯, 沙多玛;

C-2: 三丙二醇二丙烯酸酯, 沙多玛;

D-1: 双(4-(二苯基硫)苯基)硫醚-双六氟磷酸盐与 4-(苯硫基)苯基二苯基硫六氟磷酸盐:



E-1: 2-甲基-1-[4-(甲基硫代)苯基]-2-(4-吗啉基)-1-丙酮, 德国 BASF 公司;

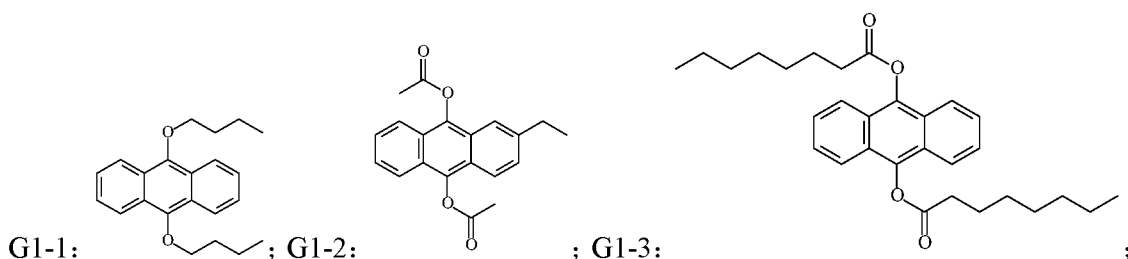
E-2: 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮, 德国 BASF 公司;

E-3: 1-羟基环己基苯基甲酮, 德国 BASF 公司;

F-1: 二氧化硅 A-200, 德国赢创德固赛特种化学有限公司;

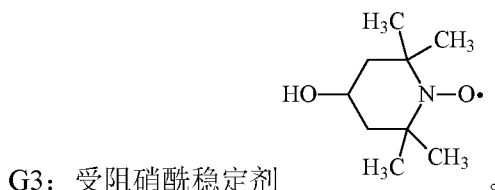
F-2: 钛白粉 R706, 美国杜邦;

F-3: 碳酸钙 SW-01, 日本宝理株式会社;



G1-1: ; G1-2: ; G1-3:

G2: BYK 333, 德国赢创德固赛特种化学有限公司;



G3: 受阻硝酰稳定剂

3、凹印油墨性能测试和评价

使用松德无溶剂凹版印刷机（型号：A380）进行印刷，机器上增设波长为 395nm 的 LED 灯作为辐射光源。参照 QBT 1046-2012 凹版塑料薄膜表印油墨行业标准，对实施例和对比例的样品进行性能测试和评价。

油墨粘度测试同上，储存稳定性测试同上，固化干燥速度测试同上述的油墨干燥速度测试

4、印品性能测试和评价

在确保凹印油墨可以完全固化干燥的最慢线速度条件下（实施例：230m/min；对比例：160m/min），将凹印油墨印刷在 PET 薄膜基材上，厚度约为 10 μ m，放置 24h 后，对印品即固化涂层的物理性能进行测试和评价，包括附着牢度、耐磨性和印品外观。

（1）附着牢度测试同上

（2）耐磨性测试

按照《GB/T1768-2006 色漆和清漆耐磨性的测定旋转橡胶砂轮法》进行测定。具体实施方法如下：

在 23 $\pm$ 2℃、50 $\pm$ 5%相对湿度下，将 500g 砝码加重在橡胶砂轮上，然后用固定在磨耗试验仪上的橡胶砂轮摩擦漆膜，通过 500 次摩擦循环后漆膜的质量损耗大小来表示漆膜的耐磨性，单位 g/500 r。

磨损质量低于 0.030g/500 r 被认为是性能非常好的产品。

（3）印品外观测试同上

评价结果汇总于表 15。

表 15

	粘度	储存稳定性	固化干燥速度	附着牢度	耐磨性	印品外观
实施例 27	14	○	235	95	0.018	合格
实施例 28	15	○	255	96	0.016	合格
实施例 29	14	○	250	94	0.015	合格
实施例 30	13	○	260	95	0.018	合格
实施例 31	18	○	255	96	0.016	合格
实施例 32	15	○	265	97	0.020	合格
实施例 33	14	○	275	95	0.017	合格

实施例 34	15	○	270	95	0.022	合格
实施例 35	16	○	275	94	0.021	合格
实施例 36	15	○	260	94	0.018	合格
实施例 37	16	○	255	95	0.021	合格
实施例 38	17	○	265	96	0.023	合格
实施例 39	23	◎	170	92	0.029	不合格
实施例 40	24	◎	195	91	0.031	不合格
实施例 41	22	◎	180	90	0.034	合格
实施例 42	25	●	205	89	0.045	不合格
对比例 1	29	◎	135	92	0.051	不合格
对比例 2	27	◎	145	90	0.052	不合格
对比例 3	35	◎	121	90	0.063	不合格

由表 15 的评价结果可以看出,本发明的辐射固化凹印油墨组合物粘度低,储存稳定性高,且具有明显提升的固化速度。固化后的涂层耐磨和附着性能非常优异,印品图案整洁,边缘光滑,墨色均匀,体现出了极好的应用性能。

5、性能进一步测试和评价

将本发明的辐射固化凹印油墨组合物分别应用于纸张和塑料薄膜基材，对其应用性能作进一步验证。

(1) 纸张基材

参照 GB/T 26461-2011 纸张凹印油墨评价标准中对基材及测试方法的要求，对本发明辐射固化凹印油墨应用于纸张基材的性能进行评价。

按表 16 中配方制备凹印油墨组合物，通过松德无溶剂凹版印刷机（型号：A380）将油墨印刷在符合 GB/T 10335.1 印刷胶版纸上，采用高压汞灯（RW-UV.70201）进行辐射固化，线功率为 80W/cm，得到厚度约为 10μm 的印刷图案。

参照前文中的评价方法，对油墨组合物的粘度、储存稳定性和固化干燥速度，以及涂层附着牢度、耐磨性和印品外观进行评价。

测试结果汇于表 16 中。

表 16

组分及质量份	A-4	B1-2	B2-1	C-1	D-1	E-1	G2	G3
	8	40	15	25	6	4	1	1
测试项目	测试结果							
粘度	14							
储存稳定性	○							
固化干燥速度	255							
附着牢度	95							
耐磨性	0.021							
印品外观	合格							

(2) 塑料薄膜基材

参照 QB/T 1046-2012 凹版塑料薄膜表印油墨评价标准中对基材及测试方法的要求，对本发明辐射固化凹印油墨应用于不同种类的塑料薄膜基材的性能分别进行评价。

按表 17 中配方制备凹印油墨组合物。通过松德无溶剂凹版印刷机（型号：A380）将油墨分别印刷在 PET、PVC、PP 及 PE 基材上，以波长为 395nm 的 LED 灯作为辐射光源，光源强度为 15 w/cm2，得到厚度约为 10μm 的印刷图案。

参照前文中的评价方法，对油墨组合物的粘度、储存稳定性和固化干燥速度，以及在不同塑料薄膜基材上的涂层附着牢度、耐磨性和印品外观进行评价。

测试结果汇于表 17 中。

表 17

组分及质量份	A-5	B1-1	B2-1	C-2	D-2	E-2	G1-1	G2	G3
	10	45	15	15	6	6	1	1	1
测试项目	测试结果								
粘度	16								
储存稳定性	○								
固化干燥速度	245								
基材	PET		PVC		PP		PE		
附着牢度	97		96		93		95		
耐磨性	0.023		0.020		0.022		0.021		
印品外观	合格		合格		合格		合格		

从表 16 和表 17 的测试结果看，本发明的含有改性颜料的辐射固化凹印油墨组合物能够应用于不同基材表面，且均具有优良的性能。

以上所述仅为本发明的优选实施例而已，并不用于限制本发明，对于本领域的技术人员来说，本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

权 利 要 求 书

1. 一种辐射固化凹印油墨，其特征在于，包含下列组分：

阳离子聚合性化合物，包含氧杂环丁烷类化合物和环氧类化合物；

阳离子型光引发剂；

颜料。

2. 根据权利要求 1 所述的辐射固化凹印油墨，其特征在于：所述辐射固化凹印油墨，包含下列组分：

所述阳离子聚合性化合物，包含含羟基的所述氧杂环丁烷类化合物和脂环式环氧化合物；

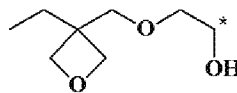
所述阳离子型光引发剂；

所述颜料；

填料。

3. 根据权利要求 2 所述的辐射固化凹印油墨，其特征在于：所述含羟基的氧杂环丁烷类化合物选自至少一个封端基团是氧杂环丁烷基团且含羟基的取代或未被取代的烷烃和烯烃，氧杂环丁烷基团上的 H 可任选地被 C₁-C₄ 的烷基所取代。

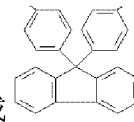
4. 根据权利要求 2 或 3 所述的辐射固化凹印油墨，其特征在于：所述含羟基的氧杂环丁烷



类化合物是具有至少一个封端基团

的烷烃或烯烃，任选地，非封端基

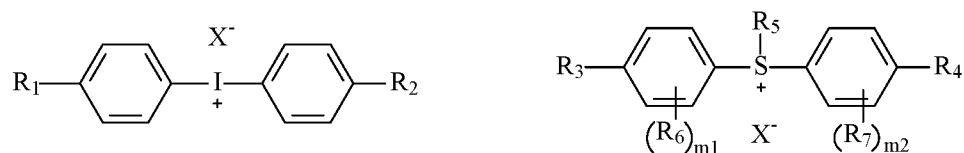
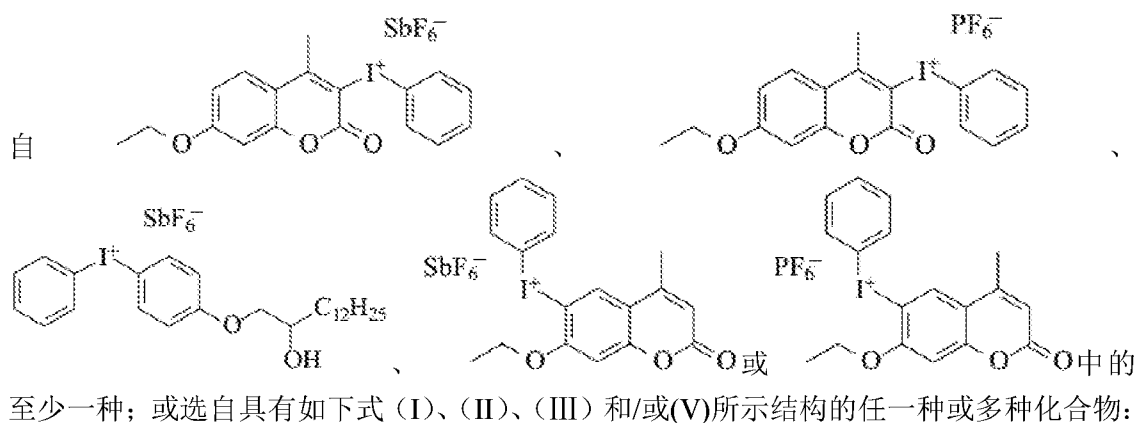
团中的-CH₂-可各自独立地被-O-、-COO-、-OCO-、-SO₂-、1,4-亚苯基或

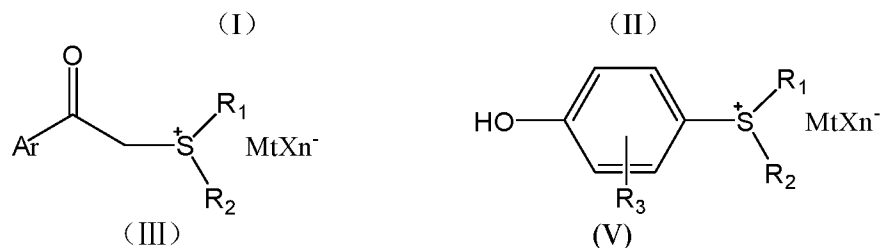


所取代，条件是两个 O 不直接相连。

5. 根据权利要求 2 所述的辐射固化凹印油墨，其特征在于：所述脂环式环氧化合物是具有环氧环己基的环氧化合物。
6. 根据权利要求 2 所述的辐射固化凹印油墨，其特征在于：含羟基的氧杂环丁烷类化合物和脂环式环氧化合物的质量比为 2-5:1，优选 2-4:1。
7. 根据权利要求 2 所述的辐射固化凹印油墨，其特征在于：所述阳离子聚合性化合物在辐射固化凹印油墨中的质量比为 40-90%，优选 45-80%，进一步优选 60-70%，优选以质量百分比计，所述阳离子型光引发剂在凹印油墨中的含量为 1-25%，优选 3-20%，更优选 5-15%，进一步优选 10-12%。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的辐射固化凹印油墨, 其特征在于: 所述辐射固化凹印油墨还包括自由基聚合性化合物和自由基型光引发剂。
9. 根据权利要求 8 所述的辐射固化凹印油墨, 其特征在于: 所述自由基聚合性化合物选自丙烯酸酯类单体化合物或甲基丙烯酸酯类单体化合物。
10. 根据权利要求 9 所述的辐射固化凹印油墨, 其特征在于: 所述阳离子聚合性化合物在辐射固化凹印油墨中的质量比为 30-80%, 优选 40-70%, 进一步优选 40-60%, 优选所述自由基聚合性化合物在辐射固化凹印油墨中的质量比为 10-50%, 优选为 15-30%, 进一步优选为 20-30%。
11. 根据权利要求 2、8 或 9 所述的辐射固化凹印油墨, 其特征在于: 所述阳离子型光引发剂选自碘鎓盐、硫鎓盐、芳基茂铁盐中的一种或两种以上的组合。
12. 根据权利要求 11 所述的辐射固化凹印油墨, 其特征在于: 以质量百分比计, 所述阳离子型光引发剂在凹印油墨中的含量为 1-20%, 优选为 3-10%。
13. 根据权利要求 9 所述的辐射固化凹印油墨, 其特征在于: 以质量百分比计, 所述自由基型光引发剂在凹印油墨中的含量为 1-20%, 优选为 3-10%。
14. 根据权利要求 8 所述的辐射固化凹印油墨, 其特征在于: 所述自由基聚合性化合物选自具有(甲基)丙烯酰基、(甲基)丙烯酰氧基、(甲基)丙烯酰氨基、乙烯基芳基、乙烯基醚基、乙烯氧基羰基等自由基聚合性基团的化合物中的至少一种。
15. 根据权利要求 8 所述的辐射固化凹印油墨, 其特征在于: 所述自由基型光引发剂选自苯偶姻类、苯乙酮类、 α -羟基酮类、 α -氨基酮类、酰基磷氧化物、二苯甲酮类、硫杂蒽酮类、蒽醌类、脞酯类光引发剂中的一种或多种。
16. 根据权利要求 2 或 11 所述的辐射固化凹印油墨, 其特征在于: 所述阳离子型光引发剂选自





其中, R_1 和 R_2 各自独立地代表氢、 C_1 - C_{20} 的直链或支链烷基、 C_4 - C_{20} 的环烷基烷基或烷基环烷基, 且这些基团中的非环- CH_2 -可任选地被-O-、-S-或 1,4-亚苯基所取代;

R_3 和 R_4 各自独立地代表氢、 C_1 - C_{20} 的直链或支链烷基、 C_4 - C_{20} 的环烷基烷基或烷基环烷基、 C_6 - C_{20} 的取代或未取代的芳基, 且这些基团中的非环- CH_2 -可任选地被-O-、-S-或 1,4-亚苯基所取代;

R_5 代表 C_6 - C_{20} 的取代或未取代芳基、 C_6 - C_{20} 的取代或未取代的烷基芳基、 C_1 - C_{20} 的直链或支链烷基、 C_4 - C_{20} 的环烷基烷基或烷基环烷基、取代或未被取代的苯硫基苯基, 且这些基团中的非环- CH_2 -可任选地被羰基、-O-、-S-或 1,4-亚苯基所取代;

R_6 和 R_7 各自独立地代表烷基、羟基、烷氧基、烷基羰基、芳基羰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、芳硫基羰基、酰氧基、芳硫基、芳基、杂环烷基、芳氧基、烷基亚磺酰基、芳基亚磺酰基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、羟基(聚)亚烷基氧基、可取代的氨基、氰基、硝基、或卤原子, m_1 、 m_2 分别表示 R_6 和 R_7 的个数, 表示 0-4 的整数;

X^- 各自独立地代表 M^- 、 ClO_4^- 、 CN^- 、 HSO_4^- 、 NO_3^- 、 CF_3COO^- 、 $(BM_4)^-$ 、 $(SbM_6)^-$ 、 $(AsM_6)^-$ 、 $(PM_6)^-$ 、 $Al[OC(CF_3)_3]_4^-$ 、磺酸根离子、 $B(C_6M_5)_4^-$ 或 $[(Rf)_bPF_{6-b}]^-$, 其中, M 为卤素, Rf 表示 $\geq 80\%$ 的氢原子被氟原子取代的烷基, b 表示 1~5 的整数, 且 b 个 Rf 基团相同或互不相同;

$MtXn^-$ 为非亲核性阴离子, 优选选自 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 FSO_3^- 、 PF_6^- 、 ASF_6^- 、 SbF_6^- 、 $CF_3SO_3^-$ 和 $(C_6H_5)_4B^-$ 中的任意一种。

17. 根据权利要求 2 所述的辐射固化凹印油墨, 其特征在于: 所述填料选自纳米碳酸钙、二氧化硅中的一种或两种的混合物。
18. 根据权利要求 1 所述的辐射固化凹印油墨, 其特征在于: 所述辐射固化凹印油墨还包括改性颜料、自由基聚合性化合物和自由基型光引发剂, 优选所述改性颜料包括颜料及包覆在颜料表面的无机氧化物纳米粒子; 所述改性颜料的 DBP 吸油量为 150-250 ml/100g, 粒径为 0.01-1 μm , pH 值为 4.5-10。
19. 根据权利要求 18 所述的辐射固化凹印油墨, 其特征在于, 所述无机氧化物选自二氧化硅、二氧化钛、氧化铁、氧化铝中的至少一种。
20. 根据权利要求 18 所述的辐射固化凹印油墨, 其特征在于, 所述改性颜料的 DBP 吸油量为 200-250ml/100g, 优选为 215-235 ml/100g, 粒径为 0.1-0.8 μm , 优选为 0.45~0.65 μm 。

21. 根据权利要求 18 所述的辐射固化凹印油墨，其特征在于，所述改性颜料的 pH 值为 5-9，优选为 5.5~8。
22. 根据权利要求 18 至 21 中任一项所述的辐射固化凹印油墨，其特征在于，所述颜料是有机颜料或无机颜料，优选所述有机颜料选自偶氮染料、硫靛蓝染料、阴丹酮染料、异阴丹酮染料、蒽蒽酮染料、蒽醌染料、异蒽酮紫染料、三苯并二恶嗪染料、喹吡二酮染料和酞菁染料中的任意一种，优选所述无机颜料选自碳黑、二氧化钛、二氧化硅、氧化铝、氧化铁和硫化物中的任意一种。
23. 根据权利要求 18 至 21 中任一项所述的辐射固化凹印油墨，其特征在于，所述环氧类化合物为脂环式环氧化合物，优选所述脂环式环氧化合物是具有环氧环己基的环氧化合物。
24. 根据权利要求 1 所述的辐射固化凹印油墨，其特征在于：所述辐射固化凹印油墨中还包含增感剂，优选为蒽类增感剂。
25. 根据权利要求 1 所述的辐射固化凹印油墨，其特征在于：辐射光源的主波长在 250-450nm 的区域范围内。
26. 权利要求 1-25 中任一项所述的辐射固化凹印油墨在凹版印刷中的应用。
27. 根据权利要求 26 所述的应用，其特征在于，所述应用为凹版印刷纸张、塑料和薄膜。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/078860

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 11/101(2014.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNTXT; CNABS; VEN; 读秀; DUXIU: 阳离子, 环氧, 杂环, 氧化硅, 氧化钛, 氧化铁, 氧化铝, 纳米, 吸油, 包覆, 包裹, 包绕, 围绕, cation, epoxy, heterocycle, SiO, TiO, Fe₂O, Al₂O, nano, dbp, coated**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 107300831 A (CHANGZHOU TRONLY NEW ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD. ET AL.) 27 October 2017 (2017-10-27) claims 1-19, and description, paragraphs [0002], [0016], and [0097]	1-17, 24-27
Y	CN 107300831 A (CHANGZHOU TRONLY NEW ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD. ET AL.) 27 October 2017 (2017-10-27) claims 1-19, and description, paragraphs [0002], [0016], and [0097]	18-23, 26, 27
X	CN 107300832 A (CHANGZHOU TRONLY ADVANCED ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD. ET AL.) 27 October 2017 (2017-10-27) claims 1-20, and description, paragraphs [0002], [0014], and [0091]	1-17, 24-27
Y	CN 107300832 A (CHANGZHOU TRONLY ADVANCED ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD. ET AL.) 27 October 2017 (2017-10-27) claims 1-20, and description, paragraphs [0002], [0014], and [0091]	18-23, 26, 27
X	CN 107001826 A (LG CHEM, LTD.) 01 August 2017 (2017-08-01) claims 1-22, and description, paragraphs [0019], [0032], [0026], and [0038]	1-17, 24-27
Y	CN 107001826 A (LG CHEM, LTD.) 01 August 2017 (2017-08-01) claims 1-22, and description, paragraphs [0019], [0032], [0026], and [0038]	18-23, 26, 27



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 May 2019

Date of mailing of the international search report

22 May 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

State Intellectual Property Office of the P. R. China (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/078860

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2017019026 A1 (NANOPHASE TECH CORP.) 02 February 2017 (2017-02-02) claim 1, and description, paragraph [01]	18-23, 26, 27

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/078860

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	107300831	A	27 October 2017	None			
CN	107300832	A	27 October 2017	None			
CN	107001826	A	01 August 2017	CN	106488959	A	08 March 2017
				US	2017218212	A1	03 August 2017
				KR	101818306	B1	12 January 2018
				KR	20160037121	A	05 April 2016
				CN	107001825	A	01 August 2017
				KR	20160037126	A	05 April 2016
				CN	106536644	A	22 March 2017
				US	2017283634	A1	05 October 2017
				US	2017298241	A1	19 October 2017
				KR	20160037124	A	05 April 2016
				US	2017198157	A1	13 July 2017
				US	2017283633	A1	05 October 2017
				US	2017275480	A1	28 September 2017
				KR	101816353	B1	09 January 2018
				KR	20160037122	A	05 April 2016
				KR	101782216	B1	26 September 2017
				US	10227498	B2	12 March 2019
				CN	107001824	A	01 August 2017
				KR	101782217	B1	26 September 2017
				KR	20160037125	A	05 April 2016
				CN	107004384	A	01 August 2017
				KR	20160037123	A	05 April 2016
WO	2017019026	A1	02 February 2017	MX	2018000970	A	28 September 2018
				KR	20180039091	A	17 April 2018
				EP	3369785	A1	05 September 2018
				CN	108137941	A	08 June 2018
				EP	3237548	A1	01 November 2017
				AU	2015403463	A1	08 March 2018
				BR	112018001710	A2	18 September 2018
				CA	2995196	A1	02 February 2017
				EP	3237548	B1	04 July 2018
				ES	2688042	T3	30 October 2018

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/078860

A. 主题的分类 C09D 11/101(2014.01) i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																							
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C09D 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNTXT; CNABS; VEN; 读秀: 阳离子, 环氧, 杂环, 氧化硅, 氧化钛, 氧化铁, 氧化铝, 纳米, 吸油, 包覆, 包裹, 包绕, 围绕, cation, epoxy, heterocycle, SiO, TiO, Fe2O, Al2O, nano, dbp, coated																							
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 107300831 A (常州强力电子新材料股份有限公司等) 2017年 10月 27日 (2017 - 10 - 27) 权利要求1-19、说明书第[0002]、[0016]、[0097]段</td> <td>1-17、24-27</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 107300831 A (常州强力电子新材料股份有限公司等) 2017年 10月 27日 (2017 - 10 - 27) 权利要求1-19、说明书第[0002]、[0016]、[0097]段</td> <td>18-23、26、27</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 107300832 A (常州强力先端电子材料有限公司等) 2017年 10月 27日 (2017 - 10 - 27) 权利要求1-20、说明书第[0002]、[0014]、[0091]段</td> <td>1-17、24-27</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 107300832 A (常州强力先端电子材料有限公司等) 2017年 10月 27日 (2017 - 10 - 27) 权利要求1-20、说明书第[0002]、[0014]、[0091]段</td> <td>18-23、26、27</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 107001826 A (株式会社LG化学) 2017年 8月 1日 (2017 - 08 - 01) 权利要求1-22、说明书第[0019]、[0032]、[0026]、[0038]段</td> <td>1-17、24-27</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 107001826 A (株式会社LG化学) 2017年 8月 1日 (2017 - 08 - 01) 权利要求1-22、说明书第[0019]、[0032]、[0026]、[0038]段</td> <td>18-23、26、27</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	CN 107300831 A (常州强力电子新材料股份有限公司等) 2017年 10月 27日 (2017 - 10 - 27) 权利要求1-19、说明书第[0002]、[0016]、[0097]段	1-17、24-27	Y	CN 107300831 A (常州强力电子新材料股份有限公司等) 2017年 10月 27日 (2017 - 10 - 27) 权利要求1-19、说明书第[0002]、[0016]、[0097]段	18-23、26、27	X	CN 107300832 A (常州强力先端电子材料有限公司等) 2017年 10月 27日 (2017 - 10 - 27) 权利要求1-20、说明书第[0002]、[0014]、[0091]段	1-17、24-27	Y	CN 107300832 A (常州强力先端电子材料有限公司等) 2017年 10月 27日 (2017 - 10 - 27) 权利要求1-20、说明书第[0002]、[0014]、[0091]段	18-23、26、27	X	CN 107001826 A (株式会社LG化学) 2017年 8月 1日 (2017 - 08 - 01) 权利要求1-22、说明书第[0019]、[0032]、[0026]、[0038]段	1-17、24-27	Y	CN 107001826 A (株式会社LG化学) 2017年 8月 1日 (2017 - 08 - 01) 权利要求1-22、说明书第[0019]、[0032]、[0026]、[0038]段	18-23、26、27
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
X	CN 107300831 A (常州强力电子新材料股份有限公司等) 2017年 10月 27日 (2017 - 10 - 27) 权利要求1-19、说明书第[0002]、[0016]、[0097]段	1-17、24-27																					
Y	CN 107300831 A (常州强力电子新材料股份有限公司等) 2017年 10月 27日 (2017 - 10 - 27) 权利要求1-19、说明书第[0002]、[0016]、[0097]段	18-23、26、27																					
X	CN 107300832 A (常州强力先端电子材料有限公司等) 2017年 10月 27日 (2017 - 10 - 27) 权利要求1-20、说明书第[0002]、[0014]、[0091]段	1-17、24-27																					
Y	CN 107300832 A (常州强力先端电子材料有限公司等) 2017年 10月 27日 (2017 - 10 - 27) 权利要求1-20、说明书第[0002]、[0014]、[0091]段	18-23、26、27																					
X	CN 107001826 A (株式会社LG化学) 2017年 8月 1日 (2017 - 08 - 01) 权利要求1-22、说明书第[0019]、[0032]、[0026]、[0038]段	1-17、24-27																					
Y	CN 107001826 A (株式会社LG化学) 2017年 8月 1日 (2017 - 08 - 01) 权利要求1-22、说明书第[0019]、[0032]、[0026]、[0038]段	18-23、26、27																					
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																							
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																							
国际检索实际完成的日期 2019年 5月 13日		国际检索报告邮寄日期 2019年 5月 22日																					
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		受权官员 王华 电话号码 86-(010)-62084927																					

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/078860

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
Y	W0 2017019026 A1 (NANOPHASE TECH CORP) 2017年 2月 2日 (2017 - 02 - 02) 权利要求1、说明书第[01]段	18-23、26、27

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/078860

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	107300831	A	2017年 10月 27日	无			
CN	107300832	A	2017年 10月 27日	无			
CN	107001826	A	2017年 8月 1日	CN	106488959	A	2017年 3月 8日
				US	2017218212	A1	2017年 8月 3日
				KR	101818306	B1	2018年 1月 12日
				KR	20160037121	A	2016年 4月 5日
				CN	107001825	A	2017年 8月 1日
				KR	20160037126	A	2016年 4月 5日
				CN	106536644	A	2017年 3月 22日
				US	2017283634	A1	2017年 10月 5日
				US	2017298241	A1	2017年 10月 19日
				KR	20160037124	A	2016年 4月 5日
				US	2017198157	A1	2017年 7月 13日
				US	2017283633	A1	2017年 10月 5日
				US	2017275480	A1	2017年 9月 28日
				KR	101816353	B1	2018年 1月 9日
				KR	20160037122	A	2016年 4月 5日
				KR	101782216	B1	2017年 9月 26日
				US	10227498	B2	2019年 3月 12日
				CN	107001824	A	2017年 8月 1日
				KR	101782217	B1	2017年 9月 26日
				KR	20160037125	A	2016年 4月 5日
				CN	107004384	A	2017年 8月 1日
				KR	20160037123	A	2016年 4月 5日
WO	2017019026	A1	2017年 2月 2日	MX	2018000970	A	2018年 9月 28日
				KR	20180039091	A	2018年 4月 17日
				EP	3369785	A1	2018年 9月 5日
				CN	108137941	A	2018年 6月 8日
				EP	3237548	A1	2017年 11月 1日
				AU	2015403463	A1	2018年 3月 8日
				BR	112018001710	A2	2018年 9月 18日
				CA	2995196	A1	2017年 2月 2日
				EP	3237548	B1	2018年 7月 4日
				ES	2688042	T3	2018年 10月 30日