



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109575681 A

(43)申请公布日 2019.04.05

(21)申请号 201811332330.5

(22)申请日 2018.11.09

(71)申请人 何国雄

地址 510275 广东省广州市海珠区新港西路135号

(72)发明人 何国雄 伍雪芬

(74)专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限公司 44102

代理人 陈卫

(51) Int. Cl.

C09D 11/104(2014.01)

C09D 11/101(2014.01)

权利要求书1页 说明书8页

(54)发明名称

一种水性自由基-阳离子混杂光固化油墨及其应用

(57)摘要

本发明公开了一种水性自由基-阳离子混杂光固化油墨及其应用,该光固化油墨包括以下重量百分比的组分:含氧杂环的水性有机硅改性聚酯低聚物55~75%、水溶性自由基光引发剂3~8%、阳离子光引发剂1~3%、水性色浆5~22%、消泡剂0.3~1.5%、润湿分散剂0.5~3%、流平剂0.1~1%、醇类溶剂8~15%、余量为水。本发明所述油墨无毒、无刺激性,固化速度快,存在后固化过程,墨膜浸水无变化,耐水性佳,硬度达2H以上,对PP、PET等塑料基材附着力强高达100%,完全适用于印刷塑料基材中。

1. 一种水性自由基-阳离子混杂光固化油墨,其特征在于,包括以下重量百分比的组分:含氧杂环的水性有机硅改性聚酯低聚物55~75%、水溶性自由基光引发剂3~8%、阳离子光引发剂1~3%、水性色浆5~22%、消泡剂0.3~1.5%、润湿分散剂0.5~3%、流平剂0.1~1%、醇类溶剂8~15%、余量为水;

所述含氧杂环的水性有机硅改性聚酯低聚物由如下重量份数的组分组成:饱和二元酸29~46份、多元醇18~23份、端羧基磺酸盐5~9份、带双键的二元酸6~12份、3,3-双羟甲基-1-氧杂环丁烷8~15份、催化剂0.05~0.2份、端羟基聚硅氧烷8~20份、水65~100份。

2. 如权利要求1所述光固化油墨,其特征在于,所述含氧杂环的水性有机硅改性聚酯低聚物的酸值为16.0~48.5 mg KOH/g。

3. 如权利要求1所述光固化油墨,其特征在于,所述饱和二元酸为对苯二甲酸、间苯二甲酸、六氢化邻苯二甲酸、己二酸中的一种或几种。

4. 如权利要求1所述光固化油墨,其特征在于,所述端羧基磺酸盐为间苯二甲酸-5-磺酸钠或甲基丁二酸-5-磺酸钠。

5. 如权利要求1所述光固化油墨,其特征在于,所述带双键的二元酸为双键与羧基处于共轭状态的带双键的二元酸。

6. 如权利要求5所述光固化油墨,其特征在于,所述带双键的二元酸为衣康酸、中康酸、柠康酸、戊烯二酸中的一种或几种。

7. 如权利要求1所述光固化油墨,其特征在于,所述多元醇为乙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷中的一种或几种。

8. 如权利要求1所述光固化油墨,其特征在于,所述含氧杂环的水性有机硅改性聚酯低聚物的制备方法包括以下步骤:

将饱和二元酸、多元醇、端羧基磺酸盐、带双键的二元酸、3,3-双羟甲基-1-氧杂环丁烷和催化剂混合,于200~220℃反应,再加入端羟基聚硅氧烷反应至酸值不再发生变化,降温至100℃以下,加水,搅拌得到所述改性聚酯低聚物。

9. 一种如权利要求1~8任一项所述光固化油墨在印刷塑料基材中的应用。

10. 如权利要求9所述应用,其特征在于,所述塑料基材为PP或PET。

## 一种水性自由基-阳离子混杂光固化油墨及其应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及化工技术领域,具体涉及一种水性自由基-阳离子混杂光固化油墨及其应用。

### 背景技术

[0002] 与传统UV油墨相比,水性UV油墨以水为溶剂,无需借助活性稀释剂来调节黏度,不仅解决了活性稀释剂对人体的刺激性和毒性,还解决了传统UV油墨不能兼顾硬度和柔韧性的问题。但是水性UV油墨在光固化前,大多需要对湿膜干燥除水,这将导致能耗增加,生产时间延长。制备高固含低粘度的水性树脂用作油墨连接料,可减少油墨中水分含量,从而加快干燥速度,减少能耗。

[0003] UV光固化有自由基固化和阳离子固化两种机理,前者应用较广泛,但因存在氧阻聚效应、固化体积收缩大、附着力差等问题,其使用受到一定限制。而阳离子光固化无氧阻聚,固化体积收缩小,基材附着力强,后固化强,可弥补自由基固化的缺陷,适用于厚膜和色漆的光固化,已成为光固化领域的研究热点之一。CN106188548A公开了一种含氧杂环丁烷结构的有机硅阳离子光固化树脂,该发明利用氧杂环丁烷与二异氰酸酯反应制备一端为含氧杂环丁烷结构,另一端为异氰酸酯结构的聚氨酯半加成物,再利用有机硅氧烷改性聚氨酯。该树脂可用于制备阳离子光固化油墨,但其固化基团只能引入到分子链的端基,无法在提高分子量的同时提高UV固化基团的含量,不能解决硬度和柔韧性间的矛盾,且该树脂无亲水基团,不能用于水性UV油墨;另外,单纯的阳离子固化速度慢,适用引发剂种类较少,价格高。

[0004] 自由基-阳离子混杂光固化体系结合了自由基固化和阳离子固化两者的优点,取长补短。但是自由基光固化所用低聚物为具有不饱和双键的树脂,而阳离子光固化所用低聚物是具有环氧基或乙烯基醚基团的树脂,将两种不同固化机理的树脂混合制备油墨,由于自由基和阳离子光固化的固化速度不同步,容易出现固化膜外观、硬度和附着力不佳。混杂型光敏树脂是克服上述缺陷的重要研究方向,目前已有相关的专利报道,例如现有技术公开了一种含氧杂环丁烷官能团和(甲基)丙烯酰氧基官能团的混杂型光敏树脂,该树脂以双键封端,侧链带氧杂环丁烷,可实现自由基-阳离子混杂光固化。但是,目前研究的自由基-阳离子混杂光固化体系主要为溶剂型或无溶剂体系。

[0005] 因此,提供一种水性自由基-阳离子混杂光固化油墨具有重要意义。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的是克服上述现有技术中的不足,提供一种水性自由基-阳离子混杂光固化油墨。该光固化油墨无毒、无刺激性,固化速度快,存在后固化过程,对PP、PET等塑料基材附着力强,墨膜耐水性佳,硬度好。

[0007] 本发明的另一目的是提供一种水性自由基-阳离子混杂光固化油墨的应用。

[0008] 本发明上述目的通过以下技术方案实现:

[0009] 一种水性自由基-阳离子混杂光固化油墨,包括以下重量百分比的组分:含氧杂环的水性有机硅改性聚酯低聚物55~75%、水溶性自由基光引发剂3~8%、阳离子光引发剂1~3%、水性色浆5~22%、消泡剂0.3~1.5%、润湿分散剂0.5~3%、流平剂0.1~1%、醇类溶剂8~15%、余量为水;

[0010] 所述含氧杂环的水性有机硅改性聚酯低聚物由如下重量份数的组分组成:饱和二元酸29~46份、多元醇18~23份、端羧基磺酸盐5~9份、带双键的二元酸6~12份、3,3-双羟甲基-1-氧杂环丁烷8~15份、催化剂0.05~0.2份、端羟基聚硅氧烷8~20份、水65~100份。

[0011] 带双键的二元酸和3,3-双羟甲基-1-氧杂环丁烷可分别通过羧基和羟基的缩合反应引入聚酯低聚物分子链中,从而引入可自由基固化的双键和可阳离子光固化的氧杂环。双键和氧杂环在分子链上无规分布,与封端型的相比,其分子量和UV固化基团含量可同时提高而不受限制。

[0012] 本发明通过引入亲水的端羧基磺酸盐实现了低聚物的水性化,以水代替传统UV油墨的活性稀释剂来调节油墨黏度,绿色环保,无刺激性。由于低聚物分子量较小,可制备成高固含量低粘度的水性连接料,减少油墨水分含量,能够加快前期干燥速度。

[0013] 由于自由基光固化速度较快,而阳离子光固化较慢,双键反应固化后,氧杂环的固化反应受到限制。通过与端羟基聚硅氧烷缩聚反应,在低聚物分子链中引入柔性硅氧烷链段,使链段易旋转,有利于后续阳离子光固化的进行。另外,硅氧烷亲水性差,且在成膜过程中倾向于向膜表面富集,从而提高了墨膜耐水性。

[0014] 本发明所述催化剂为钛酸四异丁酯、对甲苯磺酸、醋酸锑中的一种或几种。

[0015] 所述水溶性自由基光引发剂包括Quantacure BTC、Quantacure BPQ、QuantacureABP、Quantacure QTX、Darocur 2959、Irgacure 819DW、Esacure ONE、Esacure KTO 46中的一种或几种。

[0016] 所述阳离子光引发剂包括二芳基碘鎓盐、三芳基硫鎓盐中的一种或多种的混合物。

[0017] 本发明所述水性自由基-阳离子混杂光固化油墨的制备方法,包括以下步骤:将阳离子光引发剂溶解于醇类溶剂,依次加入水、水溶性自由基光引发剂、消泡剂、润湿分散剂、流平剂,搅匀,加入含氧杂环的水性有机硅改性聚酯低聚物和水性色浆,搅拌分散即可。

[0018] 优选地,所述含氧杂环的水性有机硅改性聚酯低聚物的酸值为16.0~48.5mg KOH/g。本发明通过羧基过量来封端聚酯低聚物,羧基过量时,低聚物的端基都为羧基,羧基与羧基间不反应,所以反应终止。低聚物的平均分子量=(低聚物的质量/低聚物的摩尔数),由于每个低聚物分子的端基都是羧基,因此,羧基过量越多,合成低聚物的酸值越高,分子量越小,反之越大。当酸值低于16.0mg KOH/g时,低聚物分子量太大,黏度上升,需要加入更多的水降低油墨黏度,导致油墨固含量下降,干燥时间变长;当酸值高于48.5mgKOH/g时,低聚物分子量太小,所制备水性油墨经烘烤后墨膜仍较粘,送入光固化前容易沾灰,影响墨膜外观,且墨膜附着力变差。

[0019] 优选地,所述饱和二元酸为对苯二甲酸、间苯二甲酸、六氢化邻苯二甲酸、己二酸中的一种或几种。

[0020] 优选地,所述端羧基磺酸盐为间苯二甲酸-5-磺酸钠或甲基丁二酸-5-磺酸钠。

[0021] 优选地,所述带双键的二元酸为双键与羧基处于共轭状态的带双键的二元酸。

[0022] 优选地,所述带双键的二元酸为衣康酸、中康酸、柠康酸、戊烯二酸中的一种或几种。

[0023] 最优选地,所述带双键的二元酸为衣康酸。

[0024] 优选地,所述多元醇为乙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷中的一种或几种。

[0025] 优选地,所述含氧杂环的水性有机硅改性聚酯低聚物的制备方法包括以下步骤:将饱和二元酸、多元醇、端羧基磺酸盐、带双键的二元酸、3,3-双羟甲基-1-氧杂环丁烷和催化剂混合,于200~220℃反应,再加入端羟基聚硅氧烷反应至酸值不再发生变化,降温至100℃以下,加水,搅拌得到所述改性聚酯低聚物。

[0026] 上述任一项所述光固化油墨在印刷塑料基材中的应用也在本发明的保护范围之内,本发明所述水性自由基-阳离子混杂光固化油墨印刷塑料基材样品后,经红外、热风或微波烘干,再用紫外灯辐射可以固化成膜,墨膜耐水性佳,硬度好。本方法所述光固化油墨无毒、无刺激性,固化速度快,存在后固化过程,完全能够应用于印刷塑料基材中。

[0027] 优选地,所述塑料基材为PP或PET。本发明所述光固化油墨对PP附着力均大于85%,对PET附着力均大于90%,且存在后固化,放置24h后,油墨对PP、PET的附着力高达100%,浸水无变化,耐水性好,对印刷PP、PET塑料基材具有很好的应用效果。

[0028] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:

[0029] 本发明提供了一种水性自由基-阳离子混杂光固化油墨,该光固化油墨通过带双键的二元酸和3,3-双羟甲基-1-氧杂环丁烷在分子链上引入可自由基固化的双键和可阳离子光固化的氧杂环,并通过亲水的端羧基磺酸盐实现低聚物的水性化,进一步引入端羟基聚硅氧烷提升墨膜的耐水性。本发明所述油墨无毒、无刺激性,固化速度快,存在后固化过程,墨膜浸水无变化,耐水性佳,硬度达2H以上,对PP、PET等塑料基材附着力强高达100%,完全适用于印刷塑料基材中。

### 具体实施方式

[0030] 为了更清楚、完整的描述本发明的技术方案,以下通过具体实施例进一步详细说明本发明,应当理解,此处所描述的具体实施例仅用于解释本发明,并不用于限定本发明,可以在本发明权利限定的范围内进行各种改变。

[0031] 实施例1~4

[0032] 一种水性自由基-阳离子混杂光固化油墨,包括如表1所示重量百分比的组分。

[0033] 其制备方法具体步骤为:

[0034] 将阳离子光引发剂溶解于醇类溶剂,依次加入水、水溶性自由基光引发剂、消泡剂、润湿分散剂、流平剂,搅匀,再加入含氧杂环的水性有机硅改性聚酯低聚物和水性色浆,搅拌分散即可;

[0035] 其中实施例1所述水溶性自由基光引发剂为Quantacure QTX和Irgacure 819DW的混合物,其重量份数分别为1.8份和1.2份;所述阳离子光引发剂为4,4'-二甲基二苯基碘鎓六氟磷酸盐,所述水性浆料为科迪R4254水性红色浆;所述消泡剂为TEGO Foamex 830;所述润湿分散剂为TEGO Disperse 745w;所述流平剂为TEGO Glide 110;所述醇类溶剂为甲醇;

[0036] 实施例2所述水溶性自由基光引发剂为Irgacure 819DW和Esacure KTO 46的混合

物,其重量份数分别为1.5份和6.5份;所述阳离子光引发剂为4,4'-二乙酰胺基苯基碘六氟磷酸盐,所述水性浆料为上海彩生8401水性白色浆;所述消泡剂为BYK-012;所述润湿分散剂为BYK-156;所述流平剂为TEGO Glide 410;所述醇类溶剂为乙醇;

[0037] 实施例3所述水溶性自由基光引发剂为Esacure ONE;所述阳离子光引发剂为三苯基硫六氟磷酸盐,所述水性浆料为江苏世名TSE BH水性蓝色浆;所述消泡剂为FomStar ST 2438;所述润湿分散剂为Dispex Ultra PX 4275;所述流平剂为TEGO Glide 410;所述醇类溶剂为乙醇;

[0038] 实施例4所述水溶性自由基光引发剂为Esacure KTO 46和Quantacure QTX的混合物,其重量份数分别为3份和3份;所述阳离子光引发剂为三苯基硫六氟磷酸盐,所述水性浆料为科迪Y2003水性黄色浆;所述消泡剂为TEGO Foamex 830;所述润湿分散剂为TEGO Disperse 750w;所述流平剂为BYK-333;所述醇类溶剂为乙醇。

[0039] 表1

[0040]

项目	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
含氧杂环的水性有机硅 改性聚酯低聚物	60	55	75	58
水溶性自由基光引发剂	3	8	5	6
阳离子光引发剂	3	2.5	2.5	1
水性色浆	8	22	5	15
消泡剂	0.3	0.5	0.8	1.5
润湿分散剂	1.5	3	0.6	2.5
流平剂	0.5	1	0.1	0.6
醇类溶剂	15	8	11	10

[0041]

水	8.7	0	0	5.4
---	-----	---	---	-----

[0042] 其中,实施例1~4所述含氧杂环的水性有机硅改性聚酯低聚物,由表2所示重量份数的原料组成。

[0043] 其制备方法具体步骤为:

[0044] 将饱和二元酸、多元醇、间苯二甲酸-5-磺酸钠、衣康酸、3,3-双羟甲基-1-氧杂环丁烷和催化剂混合,于200~220℃反应至理论酸值(实施例1~4分别为41.6、39.4、29.7、72.2;对比例1~3分别为92.8、25.1、26.0),再加入端羟基聚硅氧烷反应至酸值不再发生变化,降温至100℃以下,加水,搅拌制备得到。

[0045] 表2

[0046]

	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	对比 例 1	对比 例 2	对比 例 3
己二酸	41	-	-	-	-	-	41
间苯二甲酸	-	29	38.2	-	-	38	-
六氢化邻苯二甲酸	-	-	-	46	46.5	-	-
1,4-丁二醇	-	-	18	19.5	19	18.2	-
新戊二醇	19.8	-	-	-	-	-	21
1,6-己二醇	-	23	-	-	-	-	-
三羟甲基丙烷	-	-	-	3.1	3.1	-	-
间苯二甲酸-5-磺酸 钠	6.2	7.5	9	5	5	9	6.2
衣康酸	6	12	7.5	10.4	10.4	7.5	6
3,3-双羟甲基-1-氧	15	8.5	11.7	8	8	11.7	15

	杂环丁烷						
	a,w-二羟基聚二甲 基硅氧烷(羟基含量 1.7%)	-	20	15.6	-	-	15.6
[0047]	a,w-二羟基聚二甲 基硅氧烷(羟基含量 3.4%)	12	-	-	8	8	-
	钛酸四异丁酯	0.08	0.10	0.20	-	-	0.20
	醋酸铈	-	-	-	0.05	0.05	-
	水	80	70	100	65	65	100
	最终酸值/(mg KOH/g)	23.2	20.4	16.3	48.5	67.5	12.5

[0048] 对比例1

[0049] 一种水性自由基-阳离子混杂光固化油墨,与实施例4基本相同,其区别在于,所述含氧杂环的水性有机硅改性聚酯低聚物的酸值和重量份数的原料组成如表2所示。

[0050] 对比例2

[0051] 一种水性自由基-阳离子混杂光固化油墨,与实施例3基本相同,其区别在于,所述含氧杂环的水性有机硅改性聚酯低聚物的酸值和重量份数的原料组成如表2所示。

[0052] 对比例3

[0053] 一种水性自由基-阳离子混杂光固化油墨,与实施例1基本相同,其区别在于,所述含氧杂环的水性有机硅改性聚酯低聚物由表2所示重量份数的原料组成。

[0054] 性能测试结果

[0055] 将实施例和对比例所述水性油墨分别刮印于PP、PET片材,印样于80℃鼓风烘干后,用紫外灯辐射固化5s。分别测试油墨光固化后以及光固化并放置24h后的墨膜性能,其中,油墨黏度:按照GB/T 13217.4-2008测定;

[0056] 墨膜硬度:油墨固化成膜后,按GB/T 6739-2006测定;

[0057] 墨膜耐水性:按GB/T1733-93浸水实验法检验,观察墨膜浸水24h后变化情况;

[0058] 墨膜附着力:按GB/T13217.7-2009检验,观察油墨在PP、PET承印物上的附着牢度。

[0059] 性能测试结果如表3所示。

[0060] 表3

[0061]

测试项目		实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	对比 例 1	对比 例 2	对比 例 3
黏度/s (察恩 4#杯, 25℃)		17	16	28	20	15	55	15
光固化	硬度	2H	2H	2H	3H	2H	2H	2 H
	耐水性	失光、 起皱	失光、 起皱	失光、 起皱	失光、 起皱	失光、 脱落	失光、 脱落	失光、 脱落
	PP 附着 力/%	≥85	≥85	≥85	≥90	≥70	≥75	≥80
	PET 附着 力/%	≥95	≥90	≥95	≥95	≥75	≥90	≥95
光固化	硬度	3H	2H	2H	3H	3H	2H	2H

[0062]	并放置 24h	耐水性	无变化	无变化	无变化	无变化	失光、起皱	开裂处轻微脱落	失光、脱落
		PP 附着力/%	100	100	100	100	≥85	≥90	≥90
		PET 附着力/%	100	100	100	100	≥85	100	100

[0063] 由表3可见,实施例1~4所制得的水性自由基-阳离子混杂光固化油墨经UV固化后,硬度达2H以上,对PP附着力均大于85%,对PET附着力均大于90%,但耐水性较差,浸水后出现失光、起皱现象。但油墨存在后固化,放置24h后,油墨对PP、PET的附着力均达100%,浸水无变化,耐水性好。

[0064] 由对比例1可见,当合成低聚物酸值较高时,制备的油墨固化后附着力和耐水性都较差。由对比例2可见,当合成低聚物酸值较低时,所制备油墨的黏度高,刮样流平不好,成膜相对较厚,UV固化不彻底,边缘轻微开裂,导致墨膜附着力和耐水性都较差,刮样放置24h后性能有所提高,通过加水可降低油墨黏度,但油墨固含量下降,干燥时间变长。由对比例3可见,不添加羟基硅氧烷时,成膜的耐水性较差,且由于链段柔软性降低,不利于光固化基团反应固化,导致附着力有所下降。

[0065] 显然,本发明的上述实施例仅是为清楚地说明本发明所作的举例,而并非是对本发明的实施方式的限定。本领域技术人员应当理解,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动,这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明权利要求的保护范围之内。