



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101541896 B

(45) 授权公告日 2012.09.19

(21) 申请号 200780043171.0

(22) 申请日 2007.11.19

(30) 优先权数据

06124637.7 2006.11.23 EP

60/867,257 2006.11.27 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009.05.21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2007/062501 2007.11.19

(87) PCT申请的公布数据

W02008/061957 EN 2008.05.29

(73) 专利权人 爱克发印艺公司

地址 比利时莫策尔

(72) 发明人 J·洛库菲尔 R·克莱斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
72001

代理人 韦欣华 李平英

(51) Int. Cl.

C09D 11/10 (2006.01)

C09D 4/00 (2006.01)

C08F 2/50 (2006.01)

C08F 2/46 (2006.01)

(56) 对比文件

WO 9731071 A1, 1997.08.28, 说明书实施例  
1-5.

WO 0018750 A2, 2000.04.06, 权利要求  
1-18.

US 6114404 A, 2000.09.05, 说明书实施例  
1-5.

US 6265458 B1, 2000.07.24, 权利要求  
1-17.

US 2004046260 A2, 2004.06.03, 说明书实施  
例 1.

US 20030078313 A1, 2003.04.24, 说明书第  
0023-0035、0045 段.

WO 03029365 A1, 2003.04.10, 说明书第 9 页  
表 1.

US 6479706 B1, 2002.11.12, 说明书第 3 栏  
第 45 行 - 第 6 栏第 24 行, 第 7 栏第 31-44 行.

审查员 李颀

权利要求书 3 页 说明书 27 页

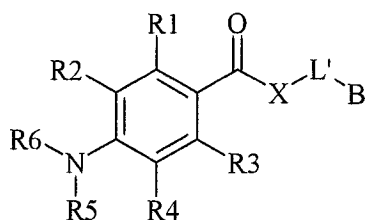
(54) 发明名称

可辐射固化组合物

(57) 摘要

一种可辐射固化组合物,包括可固化化合物、光引发剂和共引发剂,其特征在于所述共引发剂具有式(I)的结构:A-L-B;其中A表示包括芳族叔胺的结构部分;B表示包括至少一种脂族叔胺的结构部分;L表示将结构部分A的芳族胺的氮原子和结构部分B的至少一种脂族胺的氮定位在1-3至1-23位的二价连接基团;条件是至少一种芳族胺和至少一种脂族胺各自具有至少一个α-氢。

1. 可辐射固化组合物,包括可固化化合物、光引发剂和共引发剂,其特征在于所述共引发剂具有根据式 II 的结构,



式 II

其中

B 表示包括至少一种脂族叔胺的结构部分;

L' 表示将芳族胺的氮原子和结构部分 B 的至少一种脂族胺的氮定位在 1-9 至 1-23 位的二价连接基团;

X 表示 O、S 或 NR<sub>11</sub>;

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 和 R<sub>4</sub> 独立地表示氢或取代基;

R<sub>5</sub> 和 R<sub>6</sub> 独立地表示任选取代的烷基、任选取代的烯基、任选取代的炔基、任选取代的杂芳烷基或芳烷基、任选取代的环烷基或任选取代的杂芳基或芳基;

R<sub>11</sub> 表示氢、任选取代的烷基、任选取代的烯基、任选取代的炔基、任选取代的杂芳烷基或芳烷基、任选取代的环烷基或任选取代的杂芳基或芳基;

选自 R<sub>2</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub> 和 R<sub>6</sub> 的任何两个基团可以表示成环的必要原子;

R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 和 R<sub>4</sub> 可以表示成环的必要原子;

R<sub>1</sub> 或 R<sub>3</sub> 可以与 R<sub>11</sub> 一起表示成环的必要原子;

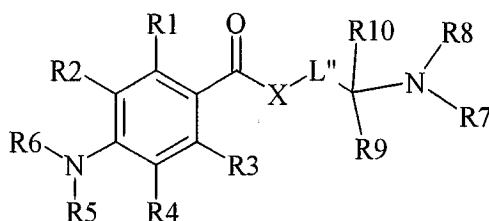
R<sub>11</sub> 可以表示与 L' 的原子成环的必要原子;

R<sub>11</sub> 可以表示与 B 的原子成环的必要原子;

L' 的一个原子可以与 B 的一个原子成环;

条件是至少一种芳族胺和至少两种脂族胺各自具有 α-氢。

2. 根据权利要求 1 的可辐射固化组合物,其中所述共引发剂具有根据式 III 的结构,



式 III

其中

L'' 表示将芳族胺的氮原子和脂族胺的氮定位在 1-10 至 1-23 位的二价连接基团;

R<sub>1</sub> 至 R<sub>6</sub> 具有与式 II 中相同的含义;

R<sub>7</sub> 和 R<sub>8</sub> 独立地表示任选取代的烷基、任选取代的烯基、任选取代的炔基、任选取代的杂芳烷基或芳烷基、或任选取代的环烷基;

X 表示 O、S 或 NR<sub>11</sub>,其中 R<sub>11</sub> 具有与式 II 中相同的含义;

R<sub>9</sub> 和 R<sub>10</sub> 独立地表示氢、任选取代的烷基、任选取代的烯基、任选取代的炔基、任选取

代的杂芳烷基或芳烷基、任选取代的环烷基或任选取代的杂芳基或芳基；

R6 和 R5, R1 和 R2, R3 和 R4 可以表示成环的必要原子；

选自 R7 至 R10 或 R5、R6、R2 和 R4 的两个基团的任何组合可以表示成环的必要原子；

R7 至 R10 的任一个可以表示与 L'' 的原子之一成环的必要原子；

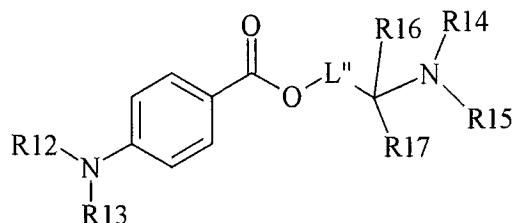
R11 和 R1, R11 和 R3 可以表示成环的必要原子；

R11 可以表示与 L'' 的原子之一成环的必要原子；

R11 和 R7 至 R10 的任一个可以表示成环的必要原子；

条件是芳族和脂族叔胺各自都具有至少一个  $\alpha$ -氢。

3. 根据权利要求 2 的可辐射固化组合物,其中所述共引发剂具有根据式 IV 的结构,



式 IV

其中

L'' 具有与式 III 中相同的含义；

R12、R13、R14 和 R15 独立地表示任选取代的烷基；

R16 和 R17 独立地表示氢或任选取代的烷基；

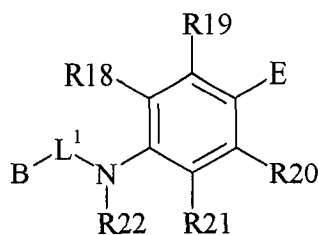
R12 和 R13 可以表示成环的必要原子；

选自 R14 至 R17 的任何两个基团可以表示成环的必要原子；

R14 至 R17 的任一个可以表示与 L'' 的原子成环的必要原子；

条件是芳族和脂族叔胺各自都具有至少一个  $\alpha$ -氢。

4. 根据权利要求 1 的可辐射固化组合物,其中所述共引发剂具有根据式 V 的结构,



式 V

其中

B 表示包括至少一种脂族叔胺的结构部分；

E 表示选自醛、酮、酯和酰胺的吸电子基团；

R18 至 R21 独立地表示氢或取代基；

R22 表示任选取代的烷基、任选取代的烯基、任选取代的炔基、任选取代的杂芳烷基或芳烷基、或任选取代的杂芳基或芳基；

L<sup>1</sup> 表示将芳族胺的氮原子和结构部分 B 的至少一种脂族胺的氮定位在 1-3 至 1-13 位的二价连接基团；

R18 和 R19 可以表示形成 5 至 7 元环的必要原子；

- R21 和 R20 可以表示形成 5 至 7 元环的必要原子；  
R22 与 R18 和 R21 的任一个可以表示形成 5 至 7 元环的必要原子；  
R19 和 R20 的任一个与 E 一起可以表示形成 5 至 7 元环的必要原子；  
R22 与 B 或 L<sup>1</sup> 的原子可以表示形成 5 至 7 元环的必要原子；  
R18、R19 和 R21 的任一个可以表示与 B 的原子成环的必要原子；  
B 的一个原子可以与 L<sup>1</sup> 的一个原子形成 5 至 7 元环；  
条件是至少一种芳族胺和至少一种脂族胺各自具有至少一个  $\alpha$ -氢。

5. 根据权利要求 1 的可辐射固化组合物,其中所述式 II 中的结构部分 B 包括至少两种脂族叔胺。

6. 根据权利要求 1 的可辐射固化组合物,其中所述光引发剂是 I 型光引发剂。

7. 根据权利要求 2 的可辐射固化组合物,其中所述光引发剂是 I 型光引发剂。

8. 根据权利要求 3 的可辐射固化组合物,其中所述光引发剂是 I 型光引发剂。

9. 根据权利要求 5 的可辐射固化组合物,其中所述光引发剂是 I 型光引发剂。

10. 根据权利要求 6 的可辐射固化组合物,其中所述 I 型光引发剂为酰基氧化膦或二酰基氧化膦。

11. 根据权利要求 7 的可辐射固化组合物,其中所述 I 型光引发剂为酰基氧化膦或二酰基氧化膦。

12. 根据权利要求 8 的可辐射固化组合物,其中所述 I 型光引发剂为酰基氧化膦或二酰基氧化膦。

13. 根据权利要求 9 的可辐射固化组合物,其中所述 I 型光引发剂为酰基氧化膦或二酰基氧化膦。

14. 根据权利要求 1 的可辐射固化组合物,其中所述可辐射固化组合物包括 II 型光引发剂。

15. 根据权利要求 5 的可辐射固化组合物,其中所述可辐射固化组合物包括 II 型光引发剂。

16. 根据权利要求 9 的可辐射固化组合物,其中所述可辐射固化组合物包括 II 型光引发剂。

17. 根据权利要求 13 的可辐射固化组合物,其中所述可辐射固化组合物包括 II 型光引发剂。

18. 根据权利要求 1 的可辐射固化组合物,其中所述组合物是涂料组合物。

19. 根据权利要求 18 的可辐射固化组合物,其中所述涂料组合物用作清漆、底漆或大漆。

20. 根据权利要求 1 的可辐射固化组合物,其中所述组合物是可辐射固化喷墨油墨。

21. 根据权利要求 5 的可辐射固化组合物,其中所述组合物是可辐射固化喷墨油墨。

22. 根据权利要求 9 的可辐射固化组合物,其中所述组合物是可辐射固化喷墨油墨。

23. 根据权利要求 13 的可辐射固化组合物,其中所述组合物是可辐射固化喷墨油墨。

24. 根据权利要求 17 的可辐射固化组合物,其中所述组合物是可辐射固化喷墨油墨。

25. 根据权利要求 20 的可辐射固化组合物,其中所述组合物是可 UV 固化喷墨油墨。

## 可辐射固化组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及包括新型共引发剂的可辐射固化组合物。该新的共引发剂可以在可辐射固化组合物,例如清漆、大漆、涂料组合物,以及印刷油墨,例如可辐射固化喷墨油墨中使用。

[0002] 发明背景

[0003] 可辐射固化组合物,例如可辐射固化喷墨油墨,通常包括光引发剂。当所述组合物曝光时,光引发剂引发所述组合物固化,即聚合。

[0004] 自由基光引发剂可以分为 Norrish I 型或 Norrish II 型光引发剂。I 型光引发剂经历光解离产生自由基,而 II 型光引发剂经由抽取过程 (abstraction process),在大多数情况下为氢抽取 (hydrogen-abstraction),产生自由基。当 I 型光引发剂经由单分子键裂反应产生自由基时,II 型光引发剂在所谓共引发剂,也称为聚合协同剂的第二种分子存在下形成自由基。

[0005] 自由基聚合工艺,特别是采用 I 型光引发体系的第一个问题是由于氧气而抑制聚合,即降低固化速率。氧气抑制不仅导致整体固化速率降低,而且可能导致固化不均匀,例如差的表面固化导致发粘表面。

[0006] 胺在本领域已知为 II 型光引发剂的共引发剂并且抑制自由基聚合工艺的氧气抑制。胺在固化体系中的作用已经例如在由 J. P. Fouassier 等人编辑的“Radiation Curing in Polymer Science and Technology, III 卷”,Elsevier Applied Science,1993 年,153-176 页中由 R. S. Davidson 综述。

[0007] 根据 WO 02/46323,4-二甲基氨基苯甲酸乙酯或丙烯酰基胺可以在用于在印刷电路板上印刷的可 UV 固化油墨中用作除氧剂。

[0008] US 3 963 771 和 US 4 045 416 公开了由聚丙烯酸酯,优选二丙烯酸酯,与具有至少一个连接到氮原子的氢的胺反应制备的胺丙烯酸酯。所述胺丙烯酸酯为可辐射固化涂料组合物提供快速固化速率。

[0009] 在 US 5 777 024 和 US 2004/0254293 的可辐射固化涂料组合物中,(a)叔脂族胺,例如乙二醇胺,(b)芳族胺,例如 4-二甲基氨基苯甲酸乙酯,(c)(甲基)丙烯酸化胺和(d)氨基-官能化(甲基)丙烯酸酯树脂或低聚物共混物可以用作共引发剂。

[0010] 根据 WO 06/041289,II 型光引发剂与(a)单体叔胺化合物,(b)低聚物或聚合物叔胺化合物,(c)可聚合氨基丙烯酸酯化合物或(d)聚合氨基丙烯酸酯化合物或其混合物结合用于可辐射固化组合物,所述可辐射固化组合物适合在光纤技术中用作涂层。

[0011] WO 99/03930 公开一种可辐射固化涂料组合物,含有脂族马来酰亚胺作为光活化组分以及叔胺,所述胺向该组合物提供更高的固化速率。叔胺可以为脂族的(例如三乙胺)或芳族的(例如 4-二甲基氨基苯甲酸乙酯)。

[0012] 当未反应的共引发剂残留在固化的组合物中时,可能产生与可辐射固化组合物中存在的例如胺的共引发剂有关的第二个问题。从胺共引发剂转移到 II 型光引发剂的氢很少是定量的。未反应的共引发剂在固化的组合物中保持可移动,并且可能不利地影响固化

的组合物的物理性能或可能从固化的组合物中扩散出来。如果可辐射固化组合物印刷在食品包装上,未反应的共引发剂,也称为“可萃取物”萃取进入食品中可能产生健康风险。

[0013] WO 03/091288 中公开了与 I 型和 / 或 II 型光引发剂结合的新种类的胺共引发剂,所述胺共引发剂为具有总共 10 至约 36 个碳原子的三烷基胺,其中至少一个烷基具有至少 8 个碳原子的链长。根据 WO 03/091288, 当与 II 型光引发剂结合使用时,与例如 N- 甲基 -N, N- 二乙醇胺的常规胺相比,所述胺共引发剂在固化之后提供较少的“可萃取物”。

[0014] WO 99/07746 公开了一种可辐射固化组合物,含有可辐射固化树脂、光引发剂和作为共引发剂的胺,特征在于所述胺为含有至少一个叔氨基的化合物,并且其中叔氨基的至少一个取代基为含有至少一个吸电子基团的脂族链。所述胺化合物优选为包括至少一个叔氨基的支化、高度支化或星形树枝形聚合物。所述共引发剂与 II 型光引发剂结合,提供更高的固化速率和较少的“可萃取物”。

[0015] EP-A 1 616 922 公开了一种可辐射固化组合物,含有可辐射固化树脂、光引发剂和共引发剂,特征在于所述共引发剂包括具有至少一种共引发官能团,例如脂族或芳族胺作为聚合物核上的端基的树枝状聚合物核。根据 EP-A 1 616 922 的可辐射固化组合物的特征在于高固化速率和低“可萃取物”量。

[0016] EP-A 1 147 094 公开了具有低粘度的多官能反应性胺丙烯酸酯,其由多官能(甲基)丙烯酸酯与环状仲胺反应制备。这些胺丙烯酸酯为可辐射固化组合物提供良好的固化速率、更高的热稳定性和较少的“可萃取物”。

[0017] 发明目的

[0018] 本发明的目的是提供一种包括新种类的非常有效的共引发剂的可辐射固化组合物。

[0019] 本发明的另一目的是提供一种包括新种类的非常有效的共引发剂的可辐射固化喷墨油墨。

[0020] 本发明的目的还提供一种可辐射固化组合物,其包括新种类的共引发剂与 Norrish I 型和 / 或 Norrish II 型引发剂的结合,所述组合物具有高固化速率。

[0021] 本发明的另一目的是提供一种包括新种类的共引发剂的可辐射固化组合物,所述组合物在固化之后具有低可萃取物量,为在食品包装上喷墨印刷开放可能性。

[0022] 本发明的这些和其它目的将由以下说明变得显而易见。

## 发明内容

[0023] 脂族和芳族胺是 II 型光引发剂的公知共引发剂。据发现将芳族和至少一种脂族叔胺混入单一分子产生新种类的共引发剂,所述共引发剂与 II 型光引发剂结合为可辐射固化组合物提供高固化速率和低“可萃取物”量。令人惊讶地,所述新种类的共引发剂还与 I 型光引发剂结合为可辐射固化组合物提供高固化速率。

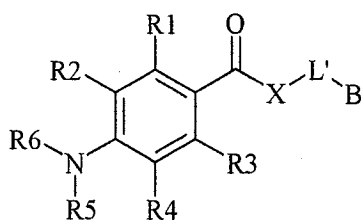
[0024] 本发明的目的由可辐射固化组合物实现,所述可辐射固化组合物包括可固化化合物、光引发剂和共引发剂,特征在于所述共引发剂具有式 I 的结构

[0025] A-L-B

[0026] 式 I

[0027] 其中

- [0028] A 表示包括芳族叔胺的结构部分；
- [0029] B 表示包括至少一种脂族叔胺的结构部分；
- [0030] L 表示将结构部分 A 的芳族胺的氮原子和结构部分 B 的至少一种脂族胺的氮定位在 1-3 至 1-23 位的二价连接基团；
- [0031] 条件是至少一种芳族胺和至少一种脂族胺各自具有至少一个  $\alpha$ -氢。
- [0032] 本发明的优选实施方案在从属权利要求中定义。
- [0033] 发明详述
- [0034] 可辐射固化组合物包括至少三种组分：(i) 可固化化合物，(ii) 光引发剂和 (iii) 共引发剂。所述组合物可以进一步包括一种或多种抑制剂、表面活性剂、色料、分散剂或分散协同剂。可辐射固化组合物优选为可辐射固化喷墨油墨，更优选为可 UV 固化喷墨油墨。
- [0035] 共引发剂
- [0036] 根据本发明的共引发剂，也称为聚合协同剂，具有式 I 的结构
- [0037] A-L-B
- [0038] 式 I
- [0039] 其中
- [0040] A 表示包括芳族叔胺的结构部分；
- [0041] B 表示包括至少一种脂族叔胺的结构部分；
- [0042] L 表示将结构部分 A 的芳族胺的氮原子和结构部分 B 的至少一种脂族胺的氮定位在 1-3 至 1-23 位的二价连接基团；
- [0043] 条件是至少一种芳族胺和至少一种脂族胺各自具有至少一个  $\alpha$ -氢。
- [0044] 芳族叔胺表示其中至少一个取代基为直接连接到胺的 N- 原子的芳基，例如苯基的胺。
- [0045] 脂族胺表示其中所有取代基为直接连接到胺的 N- 原子的脂族基团的胺。
- [0046] 当二价连接基团 L 包括一个原子时，结构部分 A 的芳族胺的氮原子和结构部分 B 的至少一种脂族胺的氮位于 1-3 位置。
- [0047] 二价连接基团 L 包括至少一个碳原子。
- [0048] 式 I 中的二价连接基团 L 将结构部分 A 的芳族胺的氮原子和结构部分 B 的至少一种脂族胺的氮定位在 1-3 至 1-23 位，优选 1-4 至 1-18 位，更优选 1-4 至 1-15 位。
- [0049] 结构部分 A 可以包括一种、两种、三种或更多种芳族胺。
- [0050] 在优选的实施方案中，共引发剂具有式 II 的结构，
- [0051]



- [0052] 式 II
- [0053] 其中
- [0054] B 具有与式 I 中相同的含义；

[0055] L' 表示将芳族胺的氮原子和结构部分 B 的至少一种脂族胺的氮定位在 1-9 至 1-23 位的二价连接基团；

[0056] X 表示 O、S 或 NR<sub>11</sub>；

[0057] R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 和 R<sub>4</sub> 独立地表示氢或取代基；

[0058] R<sub>5</sub> 和 R<sub>6</sub> 独立地表示任选取代的烷基、任选取代的烯基、任选取代的炔基、任选取代的（杂）芳烷基、任选取代的环烷基或任选取代的（杂）芳基；

[0059] R<sub>11</sub> 表示氢、任选取代的烷基、任选取代的烯基、任选取代的炔基、任选取代的（杂）芳烷基、任选取代的环烷基或任选取代的（杂）芳基；

[0060] 选自 R<sub>2</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub> 和 R<sub>6</sub> 的任何两个基团可以表示成环的必要原子；

[0061] R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 和 R<sub>4</sub> 可以表示成环的必要原子；

[0062] R<sub>1</sub> 或 R<sub>3</sub> 可以与 R<sub>11</sub> 一起表示成环的必要原子；

[0063] R<sub>11</sub> 可以表示与 L' 的原子成环的必要原子；

[0064] R<sub>11</sub> 可以表示与 B 的原子成环的必要原子；

[0065] L' 的一个原子可以与 B 的一个原子成环；

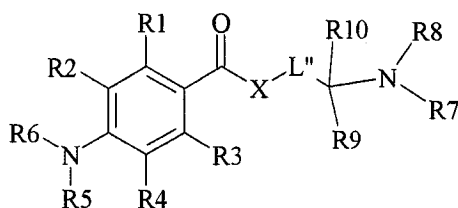
[0066] 条件是至少一种芳族胺和至少两种脂族胺各自具有 α-氢。

[0067] 二价连接基团 L' 包括至少一个碳原子。式 II 中的二价连接基团 L' 将芳族胺的氮原子和结构部分 B 的至少一种脂族胺的氮定位在 1-9 至 1-23 位, 优选 1-9 至 1-18 位, 更优选 1-9 至 1-15 位。

[0068] 在特别优选的实施方案中, 式 I 和 II 的结构部分 B 包括至少两种, 更优选至少三种脂族叔胺。当多于一种脂族叔胺存在于式 I 或 II 中时, 优选多于一种脂族叔胺具有至少一个 α-氢。

[0069] 在另一优选的实施方案中, 共引发剂具有式 III 的结构,

[0070]



[0071] 式 III

[0072] 其中

[0073] L'' 表示将芳族胺的氮原子和脂族胺的氮定位在 1-10 至 1-23 位的二价连接基团；

[0074] R<sub>1</sub> 至 R<sub>6</sub> 具有与式 II 中相同的含义；

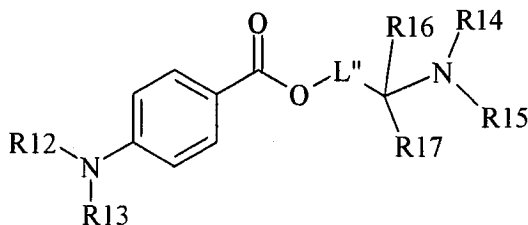
[0075] R<sub>7</sub> 和 R<sub>8</sub> 独立地表示任选取代的烷基、任选取代的烯基、任选取代的炔基、任选取代的（杂）芳烷基或任选取代的环烷基；

[0076] X 表示 O、S 或 NR<sub>11</sub>, 其中 R<sub>11</sub> 具有与式 II 中相同的含义；

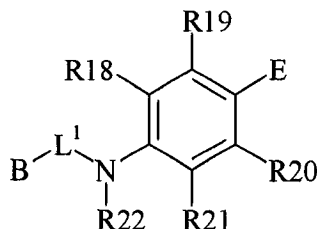
[0077] R<sub>9</sub> 和 R<sub>10</sub> 独立地表示氢、任选取代的烷基、任选取代的烯基、任选取代的炔基、任选取代的（杂）芳烷基、任选取代的环烷基或任选取代的（杂）芳基；



- [0078] R6 和 R5, R1 和 R2, R3 和 R4 可以表示成环的必要原子；
- [0079] 选自 R7 至 R10 或 R5、R6、R2 和 R4 的两个基团的任何组合可以表示成环的必要原子；
- [0080] R7 至 R10 的任一个可以表示与 L'' 的原子之一成环的必要原子；
- [0081] R11 和 R1, R11 和 R3 可以表示成环的必要原子；
- [0082] R11 可以表示与 L'' 的原子之一成环的必要原子；
- [0083] R11 和 R7 至 R10 的任一个可以表示成环的必要原子；
- [0084] 条件是芳族和脂族叔胺各自都具有至少一个  $\alpha$ -氢。
- [0085] 二价连接基团 L'' 包括至少一个碳原子。式 III 中的二价连接基团 L'' 将芳族胺的氮原子和脂族胺的氮定位在 1-10 至 1-23 位, 优选 1-10 至 1-18 位, 更优选 1-10 至 1-15 位。
- [0086] 在另一特别优选的实施方案中, 共引发剂具有式 IV 的结构,
- [0087]

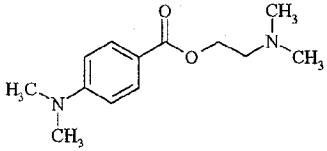
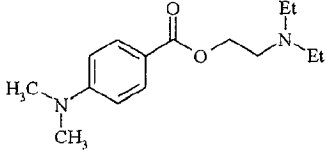
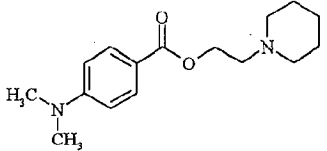
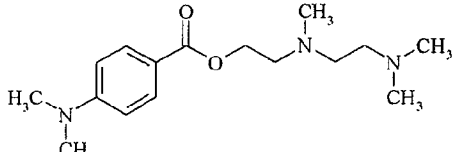
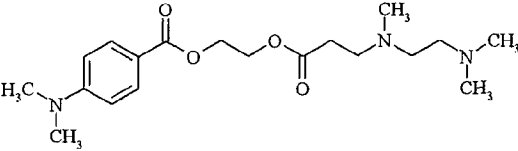
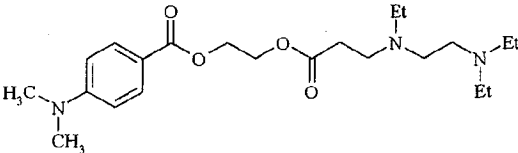
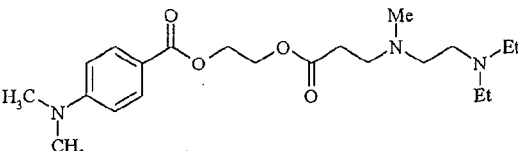
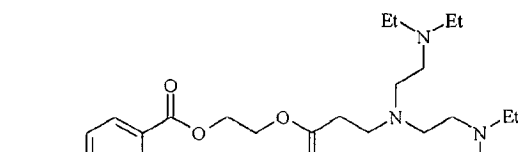


- [0088] 式 IV
- [0089] 其中
- [0090] L'' 具有与式 III 中相同的含义；
- [0091] R12、R13、R14 和 R15 独立地表示任选取代的烷基；
- [0092] R16 和 R17 独立地表示氢或任选取代的烷基；
- [0093] R12 和 R13 可以表示成环的必要原子；
- [0094] 选自 R14 至 R17 的任何两个基团可以表示成环的必要原子；
- [0095] R14 至 R17 的任一个可以表示与 L'' 的原子成环的必要原子；
- [0096] 条件是芳族和脂族叔胺各自都具有至少一个  $\alpha$ -氢。
- [0097] 二价连接基团 L'' 包括至少一个碳原子。式 IV 中的二价连接基团 L'' 将芳族胺的氮原子和脂族胺的氮定位在 1-10 至 1-23 位, 优选 1-10 至 1-18 位, 更优选 1-10 至 1-15 位。
- [0098] 在另一优选的实施方案中, 共引发剂具有式 V 的结构,
- [0099]

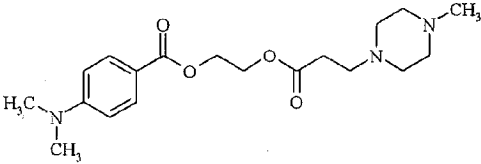
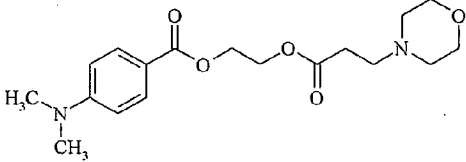
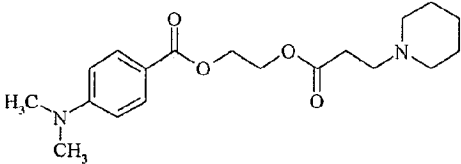
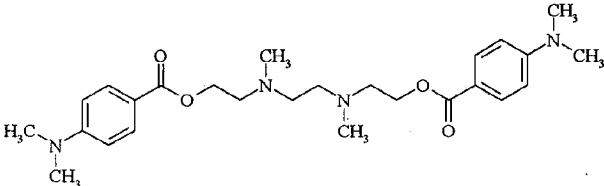
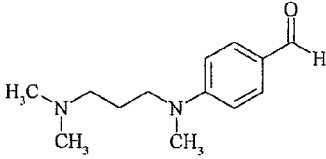
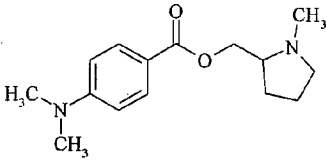
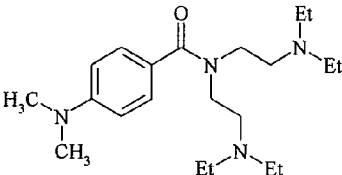


- [0100] 式 V
- [0101] 其中
- [0102] B 表示包括至少一种脂族叔胺的结构部分；

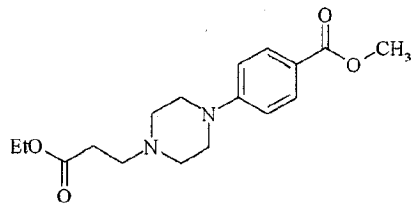
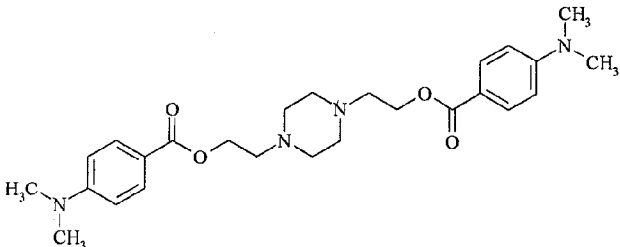
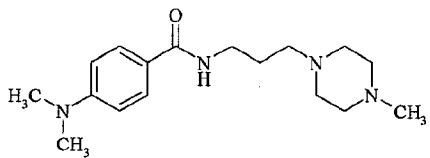
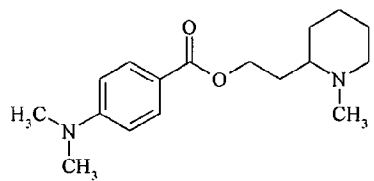
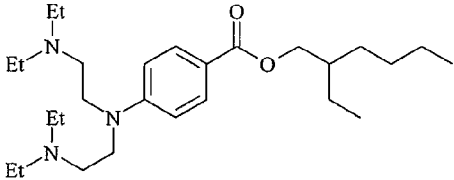
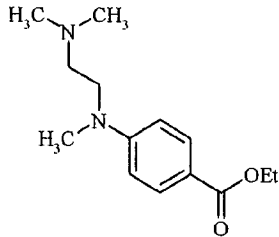
- [0103] E 表示选自醛、酮、酯和酰胺的吸电子基团；
- [0104] R18 至 R21 独立地表示氢或取代基；
- [0105] R22 表示任选取代的烷基、任选取代的烯基、任选取代的炔基、任选取代的（杂）芳烷基或任选取代的（杂）芳基；
- [0106]  $L^1$  表示将芳族胺的氮原子和结构部分 B 的至少一种脂族胺的氮定位在 1-3 至 1-13 位的二价连接基团；
- [0107] R18 和 R19 可以表示形成 5 至 7 元环的必要原子；
- [0108] R21 和 R20 可以表示形成 5 至 7 元环的必要原子；
- [0109] R22 与 R18 和 R21 的任一个可以表示形成 5 至 7 元环的必要原子；
- [0110] R19 和 R20 的任一个与 E 一起可以表示形成 5 至 7 元环的必要原子；
- [0111] R22 与 B 或  $L^1$  的原子可以表示形成 5 至 7 元环的必要原子；
- [0112] R18、R19 和 R21 的任一个可以表示与 B 的原子成环的必要原子；
- [0113] B 的一个原子可以与  $L^1$  的一个原子形成 5 至 7 元环；
- [0114] 条件是至少一种芳族胺和至少一种脂族胺各自具有至少一个  $\alpha$ -氢。
- [0115] 式 V 中的二价连接基团  $L^1$  包括至少一个碳原子。二价连接基团  $L^1$  将芳族胺的氮原子和结构部分 B 的至少一种脂族胺的氮定位在 1-3 至 1-13 位，优选 1-3 至 1-10 位，更优选 1-3 至 1-7 位。
- [0116] 式 II 至 V 中所述烷基表示烷基中各碳原子数的所有变化可能性，例如对于三个碳原子：正丙基和异丙基；对于四个碳原子：正丁基、异丁基和叔丁基；对于五个碳原子：正戊基、1,1-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基和 2-甲基丁基等。优选，式 II、III 中的 R5 和 R6，式 IV 中的 R12 和 R13 表示任选取代的低级烷基。低级烷基表示包括 1 至最多 6 个碳原子的如上定义的烷基（C1 至 C6 烷基）。更优选 R5、R6、R12 和 R13 表示具有少于 4 个碳原子的任选取代的烷基（C1 至 C4 烷基）。最优选 R5、R6、R12 和 R13 表示甲基。
- [0117] 式 II 和 III 中的 R1 至 R4，以及式 V 中的 R18 至 R21 优选表示任选取代的烷基，更优选表示任选取代的低级烷基，最优选表示氢。
- [0118] 式 II、III 和 V 中所述取代基可以为卤素、醚、 $R-CO-NR'$ 、 $RCOO$ 、胺和硫醚，其中 R 表示任选取代的烷基、任选取代的烯基、任选取代的炔基、任选取代的（杂）芳烷基或任选取代的（杂）芳基，并且其中  $R'$  表示烷基、芳烷基、烯基、炔基或芳基。
- [0119] 根据式 I，A-L-B 可以表示低聚物或聚合物的重复单元的一部分或完整重复单元。根据式 I，A-L-B 也可以表示聚合物的端基。优选共引发剂不是聚合物共引发剂。
- [0120] 式 I 至 V 的共引发剂优选具有少于 1000，更优选少于 850，最优选少于 750，甚至更优选少于 650 的分子量。
- [0121] 由包括 A 的重复单元和包括 B 的重复单元组成的共聚物不在本发明范围内。
- [0122] 本发明的共引发剂的一些实例在表 1 中给出。
- [0123] 表 1
- [0124]

	COINI-01
	COINI-02
	COINI-03
	COINI-04
	COINI-05
	COINI-06
	COINI-07
	COINI-08

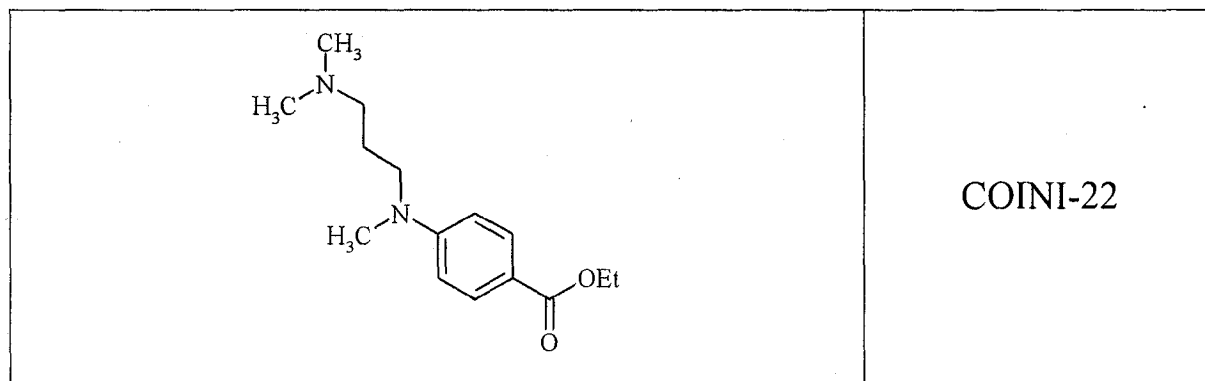
[0125]

	COINI-09
	COINI-10
	COINI-11
	COINI-12
	COINI-13
	COINI-14
	COINI-15

[0126]

	COINI-16
	COINI-17
	COINI-18
	COINI-19
	COINI-20
	COINI-21

[0127]



[0128] 其中 Et = 乙基 ; Me = 甲基。

[0129] 可辐射固化组合物可以包括本发明的两种或多种不同的共引发剂或者可以包括本发明的一种或多种共引发剂以及本领域中已知的一种或多种共引发剂。

[0130] 相对于所述可固化组合物的总重量,可辐射固化组合物中的全部共引发剂量优选为 0.01 至 20wt%,更优选 0.05 至 15wt%,最优选 0.1 至 10wt%。

[0131] 光引发剂

[0132] 本发明的可辐射固化组合物包括一种或多种光引发剂。当所述组合物曝光时,光引发剂通常引发聚合。当吸收所述辐射时,光引发剂产生自由基,由此引起所述组合物的可固化化合物(单体、低聚物或(预)聚物)聚合。当存在多官能单体或低聚物作为可固化化合物时,所述自由基也可以引发交联。

[0133] 光引发剂可以为 Norrish I 型光引发剂、Norrish II 型光引发剂或其组合。

[0134] 优选的 Norrish I 型引发剂选自苯偶姻醚、苯偶酰缩酮、 $\alpha, \alpha$ -二烷氧基乙酰苯、 $\alpha$ -羟基烷基苯基酮、 $\alpha$ -氨基烷基苯基酮、酰基氧化膦、酰基硫化膦、 $\alpha$ -卤代酮、 $\alpha$ -卤代砜和  $\alpha$ -卤代苯基乙醛酸酯。特别优选的是酰基或二酰基氧化膦。

[0135] 优选的 Norrish II 型引发剂选自二苯甲酮、噻吨酮、1,2-二酮和葱醌。

[0136] 合适的 I 型和 II 型光引发剂由 J. V. Crivello 等人在由 G. Bradley 编辑和 John Wiley and Sons Ltd London 于 1998 年出版的 Wiley/SITA Series In Surface Coatings Technology 的 III 卷,276 至 294 页,“Photoinitiators for Free Radical, Cationic & Anionic Photopolymerisation 2nd edition”中公开。

[0137] 光引发剂的具体实例可以包括但不限于以下化合物或其组合:二苯甲酮和取代的二苯甲酮,1-羟基环己基苯基酮,噻吨酮,例如异丙基噻吨酮,2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮,2-苯甲基-2-二甲基氨基-(4-吗啉代苯基)丁-1-酮,苯偶酰二甲基缩酮,二(2,6-二甲基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦,2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦,2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基丙-1-酮,2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙-1-酮或 5,7-二碘代-3-丁氧基-6-荧光酮。

[0138] 合适的商业光引发剂包括购自 CIBA SPECIALTY CHEMICALS 的 Irgacure 184, Irgacure 500, Irgacure 907, Irgacure 369, Irgacure 1700, Irgacure 651, Irgacure 819, Irgacure 1000, Irgacure 1300, Irgacure 1870, Darocur 1173, Darocur 2959, Darocur 4265 和 Darocur ITX,购自 BASF AG 的 Lucerin TPO,购自 LAMBERTI 的 Esacure KT046, Esacure KIP150, Esacure KT37 和 Esacure EDB,购自 SPECTRA GROUP Ltd. 的 H-Nu

470 和 H-Nu 470X。

[0139] 因为当吸收辐射时光引发剂产生自由基,所以通常根据用来固化可固化组合物的辐射类型的作用选择光引发剂。如果两种或多种类型的辐射用来固化可辐射固化组合物,则可以存在两种或多种类型的光引发剂。

[0140] 优选的引发剂量优选为 0.3 至 50wt%,更优选为 1 至 25wt%,最优选为 2 至 15wt%,相对于可辐射固化组合物的总重量。

[0141] 可辐射固化组合物可以包括一种或多种增感剂。当曝光所述组合物时,增感剂可以向一种或多种光引发剂传递能量,导致自由基形成。合适的增感剂包括可光还原的 (photoreducible) 咕吨、芴、苯并咕吨、苯并噻吨、噻嗪、噻吩、香豆素、派若宁、卟啉、吡啶、偶氮、重氮、花青、部花青、二芳基甲基、三芳基甲基、葱醌、苯二胺、苯并咪唑、荧光染料、喹啉、四唑、萘酚、联苯胺、若丹明、靛青和 / 或阴丹士林染料。

[0142] 增感剂的量优选为 0.01 至 15wt%,更优选 0.05 至 5wt%,相对于所述可固化组合物的总重量。

[0143] 可辐射固化组合物

[0144] 本发明的共引发剂可以用于任何可辐射固化组合物,例如清漆、大漆、涂料组合物和印刷油墨。优选本发明的可辐射固化组合物为可辐射固化喷墨油墨,最优选为可 UV 固化喷墨油墨。

[0145] 除了上述光引发剂和共引发剂,可辐射固化喷墨油墨进一步包括可辐射固化化合物和优选至少一种色料,即颜料或染料。可辐射固化喷墨油墨可以进一步包括一种或多种分散剂、分散协同剂、抑制剂、表面活性剂。

[0146]  $100\text{s}^{-1}$  剪切速率和 25 至 70°C 喷射温度下的可固化喷墨油墨的粘度优选低于 35mPa. s,更优选低于 15mPa. s,最优选为 2 至 10mPa. s。

[0147] 可固化颜料喷墨油墨优选不含挥发性组分,但是有时,在所述油墨中引入少量有机溶剂可以有利于改善 UV 固化之后对油墨受体表面的粘合性。在这种情况下,添加的溶剂可以为不产生耐溶剂性和 VOC 问题的任何量,并且优选为 0.1-10.0wt%,更优选 0.1-5.0wt%,相对于可固化颜料喷墨油墨的总重量。

[0148] 可固化化合物

[0149] 可固化化合物通常为单体、低聚物或预聚物或其组合。

[0150] 单体、低聚物和 / 或预聚物包括一个、两个、三个或更多个可聚合基团。可以使用具有不同可聚合基团量的单体、低聚物和 / 或预聚物的混合物。

[0151] 可以通过改变单体和低聚物之间的比率调节可固化组合物的粘度。

[0152] 可以使用本领域中通常已知的任何可聚合化合物。特别优选用作可辐射固化喷墨油墨中的可辐射固化化合物的是单官能和 / 或多官能丙烯酸酯单体、低聚物或预聚物,例如丙烯酸异戊酯、丙烯酸硬脂基酯、丙烯酸月桂基酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸异戊基苯乙酯、丙烯酸异硬脂基酯、丙烯酸 2-乙基己基-二甘醇酯、丙烯酸 2-羟基丁酯、2-丙酰氧基乙基六氢邻苯二甲酸、丙烯酸丁氧基乙酯、丙烯酸乙氧基二甘醇酯、丙烯酸甲氧基二甘醇酯、丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯、丙烯酸甲氧基丙二醇酯、丙烯酸苯氧基乙酯、丙烯酸四氢化糠酯、丙烯酸异冰片基酯、丙烯酸 2-羟乙酯、丙烯酸 2-羟丙酯、丙烯酸 2-羟基-3-苯氧基丙酯、乙氧基醚丙烯酸酯、2-丙酰氧基乙基丁二酸、2-丙酰氧基乙基邻苯二甲酸、

2-丙烯酰氧基乙基-2-羟乙基-邻苯二甲酸、内酯改性的柔性丙烯酸酯、和丙烯酸叔丁基环己酯、二丙烯酸三甘醇酯、二丙烯酸四甘醇酯、二丙烯酸聚乙二醇酯、二丙烯酸二丙二醇酯、二丙烯酸三丙二醇酯、二丙烯酸聚丙二醇酯、二丙烯酸1,4-丁二醇酯、二丙烯酸1,6-己二醇酯、二丙烯酸1,9-壬二醇酯、二丙烯酸新戊二醇酯、二甲醇-三环癸烷二丙烯酸酯、双酚A-EO(环氧乙烷)加成物二丙烯酸酯、双酚A-PO(环氧丙烷)加成物二丙烯酸酯、羟基新戊酸酯二丙烯酸新戊二醇酯、丙氧基化的二丙烯酸新戊二醇酯、烷氧基化的二甲醇三环癸烷二丙烯酸酯和二丙烯酸聚丁二醇酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、EO改性的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三丙烯酸三(丙二醇)酯、己内酯改性的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三丙烯酸季戊四醇酯、四丙烯酸季戊四醇酯、四丙烯酸季戊四醇乙氧基酯、六丙烯酸二季戊四醇酯、二三羟甲基丙烷四丙烯酸酯、三丙烯酸丙三醇丙氧基酯和己内酰胺改性的六丙烯酸二季戊四醇酯,或N-乙基酰胺,例如N-乙基己内酰胺或N-乙基甲酰胺;或丙烯酰胺或取代的丙烯酰胺,例如丙烯酰基吗啉。

[0153] 其它合适的单官能丙烯酸酯包括己内酯丙烯酸酯、环状三羟甲基丙烷缩甲醛丙烯酸酯、乙氧基化壬基苯酚丙烯酸酯、丙烯酸异癸酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸辛癸酯、烷氧基化苯酚丙烯酸酯、丙烯酸十三烷基酯和烷氧基化环己酮二甲醇二丙烯酸酯。

[0154] 其它合适的双官能丙烯酸酯包括烷氧基化环己酮二甲醇二丙烯酸酯、烷氧基化己二醇二丙烯酸酯、二噁烷二醇二丙烯酸酯、二噁烷二醇二丙烯酸酯、环己酮二甲醇二丙烯酸酯、二丙烯酸二甘醇酯和二丙烯酸新戊二醇酯。

[0155] 其它合适的三官能丙烯酸酯包括丙氧基化丙三醇三丙烯酸酯和丙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。

[0156] 其它高级官能化丙烯酸酯包括二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯、甲氧基化二醇丙烯酸酯和丙烯酸酯酯类。

[0157] 此外,对应于上述丙烯酸酯的甲基丙烯酸酯可以和这些丙烯酸酯一起使用。对于甲基丙烯酸酯,甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯、甲氧基三甘醇甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸苯氧基乙酯、甲基丙烯酸环己酯、二甲基丙烯酸四甘醇酯和二甲基丙烯酸聚乙二醇酯是优选的,原因是它们对油墨受体表面的敏感性和粘性较高。

[0158] 此外,喷墨油墨也可以包含可聚合低聚物。这些可聚合低聚物的实例包括环氧丙烯酸酯、脂族尿烷丙烯酸酯、芳族尿烷丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯和直链丙烯酸系低聚物。

[0159] 苯乙烯化合物的合适实例为苯乙烯、对甲基苯乙烯、对甲氧基苯乙烯、 $\beta$ -甲基苯乙烯、对甲基- $\beta$ -甲基苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯和对甲氧基- $\beta$ -甲基苯乙烯。

[0160] 乙烯萘化合物的合适实例为1-乙基萘、 $\alpha$ -甲基-1-乙基萘、 $\beta$ -甲基-1-乙基萘、4-甲基-1-乙基萘和4-甲氧基-1-乙基萘。

[0161] N-乙基杂环化合物的合适实例为N-乙基咪唑、N-乙基吡咯烷酮、N-乙基吡啶、N-乙基吡咯、N-乙基吩噻嗪、N-乙基乙酰苯胺、N-乙基乙基乙酰胺、N-乙基替琥珀酰亚胺、N-乙基邻苯二甲酰亚胺、N-乙基己内酰胺和N-乙基咪唑。

[0162] 具有至少一个乙烯基醚基团的乙烯基醚的实例包括乙基乙烯基醚、正丁基乙烯基醚、异丁基乙烯基醚、十八烷基乙烯基醚、环己基乙烯基醚、丁二醇二乙烯基醚、羟基丁基乙烯基醚、环己烷二甲醇单乙烯基醚、苯基乙烯基醚、对甲基苯基乙烯基醚、对甲氧基苯基乙烯基醚、 $\alpha$ -甲基苯基乙烯基醚、 $\beta$ -甲基-异丁基乙烯基醚和 $\beta$ -氯异丁基乙烯基醚、二甘醇



二乙氧基醚、三甘醇二乙氧基醚、正丙基乙氧基醚、异丙基乙氧基醚、十二烷基乙氧基醚、二乙二醇单乙氧基醚、环己烷二甲醇乙氧基醚、4-(乙氧基氧基)丁基苯甲酸酯、二[4-(乙氧基氧基)丁基]己二酸酯、二[4-(乙氧基氧基)丁基]琥珀酸酯、4-(乙氧基氧基甲基)环己基-甲基苯甲酸酯、二[4-(乙氧基氧基)丁基]间苯二甲酸酯、二[4-(乙氧基-氧基甲基)环己基甲基]戊二酸酯、三[4-(乙氧基氧基)-丁基]偏苯三酸酯、4-(乙氧基氧基)丁基滑石、二[4-(乙氧基氧基)-丁基]己烷二基二氨基甲酸酯、二[4-(乙氧基氧基)甲基]-环己基]甲基]对苯二甲酸酯、二[4-(乙氧基氧基)甲基]环己基]甲基]间苯二甲酸酯、二[4-(乙氧基氧基)丁基](4-甲基-1,3-亚苯基)-二氨基甲酸酯、二[4-乙氧基氧基]丁基](亚甲基二-4,1-亚苯基)二氨基甲酸酯和 3-氨基-1-丙醇乙氧基醚。

[0163] 色料

[0164] 可辐射固化喷墨油墨优选包括至少一种色料。色料可以为染料,但是优选颜料或其组合。颜料也可以为具有至少一个羧酸基团的沉淀染料或其盐。

[0165] 颜料可以为黑色、白色、青色、品红色、黄色、红色、橙色、紫色、蓝色、绿色、棕色、其混合物等。

[0166] 颜料可以选自由 HERBST, Willy 等人“Industrial Organic Pigments, Production, Properties, Applications”, 第三版, Wiley-VCH, 2004 (ISBN3527305769) 公开的那些。

[0167] 特别优选的颜料为 C. I. 颜料黄 1、3、10、12、13、14、17、55、65、73、74、75、83、93、97、109、111、120、128、138、139、150、151、154、155、175、180、181、185、194 和 213。

[0168] 特别优选的颜料为 C. I. 颜料红 17、22、23、41、48:1、48:2、49:1、49:2、52:1、57:1、81:1、81:3、88、112、122、144、146、149、169、170、175、176、184、185、188、202、206、207、210、216、221、248、251、254、264 和 282。

[0169] 特别优选的颜料为 C. I. 颜料紫 1、2、19、23、32、37 和 39。

[0170] 特别优选的颜料为 C. I. 颜料蓝 15:1、15:2、15:3、15:4、16、56、61 和 (桥键) 铝酞菁颜料。

[0171] 特别优选的颜料为 C. I. 颜料橙 5、13、16、34、40、43、59、66、67、69、71 和 73。

[0172] 特别优选的颜料为 C. I. 颜料绿 7 和 36。

[0173] 特别优选的颜料为 C. I. 颜料棕 6 和 7。

[0174] 合适的颜料还包括上述特别优选的颜料的混合晶体。在混合晶体,也称为固态溶液中,组分的分子进入相同的晶格,通常但并非总是组分之一晶格的晶格。所得结晶固体的 X 射线衍射图为该固体的特征并且可以清楚地与相同比例的同组分的物理混合物的图谱区别开。在这种物理混合物中,各个组分的 X 射线图谱可以区分,并且许多这些谱线的消失是固态溶液形成的判据之一。可商购实例为购自 Ciba Specialty Chemicals 的 Cinquasia 品红 RT-355-D,其为 C. I. 颜料紫 19 和 C. I. 颜料红 202 的混合晶体。在一定条件下,不同的喹吡啶酮互相混合形成固态溶液。

[0175] 对于黑色油墨,合适的颜料材料包括炭黑,例如购自 Cabot Co. 的 Regal 400R、Mogul L、Elftex 320,或购自 DEGUSSA Co. 的炭黑 (Carbon Black)FW18、特种黑 (Special Black)250、特种黑 (Special Black)350、特种黑 (Special Black)550、Printex 25、Printex 35、Printex 55、Printex 150T,及 C. I. 颜料黑 7 和 C. I. 颜料黑 11。

[0176] 可以例如通过将炭黑与青色、品红或青色和品红颜料混合入油墨而获得中性的黑色喷墨油墨,如例如未决欧洲专利申请 EP-A 1 593 718 中所述的。

[0177] 喷墨应用还可能需要一种或多种专色油墨 (spot colours), 例如用于包装喷墨印刷或织物喷墨印刷。银和金是喷墨招贴印刷和销售点陈列经常需要的彩色。特别优选的颜料为 C. I. 颜料金属 1、2 和 3。无机颜料的说明性实例包括氧化钛、硫酸钡、碳酸钙、氧化锌、硫酸铅、铅黄、锌黄粉、氧化铁红 (III)、镉红、佛青蓝、普鲁士蓝、氧化铬绿、钴绿、琥珀、钛黑和合成铁黑。二氧化钛是白色油墨的优选颜料。

[0178] 着色的喷墨油墨中的颜料颗粒应充分地小,以允许油墨经由喷墨打印装置,特别是在喷射喷嘴处自由流动。同样希望的是使用小颗粒用于使色强度最大和减慢沉降。

[0179] 着色的喷墨油墨中的颜料的平均粒度应为 0.005 至 15  $\mu\text{m}$ 。优选,平均颜料粒度为 0.005 至 5  $\mu\text{m}$ ,更优选为 0.005 至 1  $\mu\text{m}$ ,特别优选为 0.005 至 0.3  $\mu\text{m}$  和最优选为 0.040 至 0.150  $\mu\text{m}$ 。可以使用较大的颜料粒度,只要能实现本发明的目的。

[0180] 分散剂

[0181] 可辐射固化喷墨油墨可以进一步包括分散剂,以便获得一种或多种颜料在喷墨油墨中的稳定分散。

[0182] 优选的分散剂公开在未公布的 EP-A 06 122 098 (2006 年 10 月 11 日提交),段落 [51] 至 [87] 中。

[0183] 分散协同剂

[0184] 可辐射固化喷墨油墨可以进一步包括分散协同剂。使用分散协同剂用于改善颜料分散体在喷墨油墨中的分散质量和稳定性。分散协同剂的混合物可以用来进一步改善分散稳定性。

[0185] 分散协同剂通常由阴离子部分和阳离子部分组成。分散协同剂的阴离子部分经常显示与彩色颜料的一定分子类似性,分散协同剂的阳离子部分由一种或多种质子和 / 或阳离子组成以抵消分散协同剂阴离子部分的电荷。

[0186] 本发明的可固化品红喷墨油墨优选包含分散协同剂。

[0187] 优选的分散协同剂公开在未公布的 EP-As 05 111 356、05 111 357、05 111 358 和 05 111 360 (全部于 2005 年 11 月 28 日提交) 中。

[0188] 抑制剂

[0189] 可辐射固化组合物也可以包含聚合抑制剂,也称为稳定剂。合适的聚合抑制剂包括酚型抗氧化剂、受阻胺光稳定剂、磷型抗氧化剂、氢醌单甲醚、氢醌、叔丁基邻苯二酚或连苯三酚。

[0190] 合适的商业抑制剂为例如由 Sumitomo Chemical Co.Ltd. 生产的 Sumilizer GA-80、Sumilizer GM 和 Sumilizer GS; 购自 Rahn AG 的 Genorad 16、Genorad 18 和 Genorad 20; 购自 Ciba Specialty Chemicals 的 Irgastab UV10 和 Irgastab UV22、Tinuvin 460 和 CGS20; 购自 Kromachem Ltd 的 Floorstab UV 系列 (UV-1、UV-2、UV-5 和 UV-8), 购自 Cytec Surface Specialties 的 Additol S 系列 (S100、S110、S120 和 S130)。

[0191] 因为过度添加这些聚合抑制剂将降低油墨对固化的敏感性,所以优选的是在共混之前确定能够防止聚合的量。聚合抑制剂的量优选低于 5wt%, 更优选低于 2.5wt%, 相对于喷墨油墨组合物的总重量。

[0192] 表面活性剂

[0193] 可固化颜料喷墨油墨可以进一步包含表面活性剂。一种或多种表面活性剂可以为阴离子、阳离子、非离子或两性离子的，并且通常以相对于全部油墨重量，低于 20wt% 的总量，和特别是相对于全部油墨重量低于 10wt% 的总量添加。

[0194] 可以使用氟化或包括硅氧烷的表面活性剂，优选包括可交联基团，例如硅氧烷改性的丙烯酸酯、硅氧烷改性的甲基丙烯酸酯、丙烯酸化的硅氧烷、聚醚改性的丙烯酸改性的硅氧烷、氟化丙烯酸酯和氟化甲基丙烯酸酯。具有表面活性作用的可聚合单体可以为单、二、三或更高官能的（甲基）丙烯酸酯或其混合物。

[0195] 喷墨油墨的制备

[0196] 可固化喷墨油墨可以通过优选在聚合物分散剂存在下，在分散介质中研磨颜料来制备。

[0197] 混合设备可以包括压力捏合机、开放捏合机、行星混合器、溶解器和道尔顿通用混合器。合适的研磨和分散设备为球磨、珍珠磨、胶体磨、高速分散器、双辊、珠粒磨、调喷机和三重辊。也可以使用超声波能制备分散体。

[0198] 许多不同类型的材料可以用作研磨介质，例如玻璃、陶瓷、金属和塑料。在优选的实施方案中，研磨介质可以包括颗粒，优选基本球形，例如基本由聚合物树脂组成的珠粒或钇稳定化的氧化锆珠粒。

[0199] 在混合、研磨和分散工艺中，各个工艺伴随冷却进行以防止热积累，以及尽可能在其中已经基本排除光化辐射的光条件下进行。

[0200] 可固化颜料喷墨油墨可以包含多于一种颜料，可以使用各个颜料的独立分散体制备喷墨油墨，或可以混合若干颜料并在制备分散体中共研磨。

[0201] 分散工艺可以以连续、间歇或半间歇方式进行。

[0202] 研磨磨 (mill grind) 的各成分的优选量和比率将根据特殊材料和预定应用广泛地变化。研磨混合物的内容物包括研磨磨和研磨介质。研磨磨包括颜料、聚合物分散剂和液体载体。对于喷墨油墨，颜料通常以 1 至 50wt% 存在于研磨磨中，不包括研磨介质。颜料对聚合物分散剂的重量比为 20 : 1 至 1 : 2。

[0203] 研磨时间可以广泛地变化并且取决于颜料、选择的机械装置和停留条件、最初和所需的最终粒度等。在本发明中，可以制备平均粒度低于 150nm 的颜料分散体。

[0204] 完成研磨之后，使用常规分离技术，例如过滤、筛网筛选等将研磨介质与研磨的颗粒产品（干燥或液体分散体形式）分离。经常将筛网嵌入例如球磨机的碾磨中。优选通过过滤将研磨的颜料浓缩物与研磨介质分离。

[0205] 通常，理想的是将喷墨油墨制成浓缩的研磨磨形式，其随后被稀释至适当的浓度用于喷墨印刷系统。这一技术允许从设备制备大量着色油墨。通过稀释将喷墨油墨调节至用于特定应用的所需粘度、表面张力、颜色、色调、饱和度密度和打印区域覆盖度。

[0206] 在制备喷墨油墨中，优选的是进行一个或多个脱气步骤，从油墨中去除空气或气泡。优选通过加热和 / 或减压进行脱气。可以对浓缩的颜料分散体和 / 或最终的喷墨油墨组合物进行一个或多个脱气步骤。

[0207] 印刷装置

[0208] 可以经由喷嘴以受控方式由喷射小墨滴的一个或多个印刷头将可固化喷墨油墨

喷射到相对于一个或多个印刷头移动的油墨受体表面上。

[0209] 喷墨印刷系统的优选印刷头为压电头。压电喷墨印刷基于向其施加电压时压电陶瓷转换器的移动。施加电压改变印刷头中压电陶瓷转换器的形状,产生空隙,所述空隙然后被油墨填充。当再次去除电压时,陶瓷膨胀为其原始形状,将一滴油墨从印刷头喷出。但是本发明的喷墨印刷方法并不局限于压电喷墨印刷。其它喷墨印刷头可以使用并且包括各种类型,例如连续型以及热、静电和声波按需滴落型。

[0210] 在高印刷速率下,油墨必须容易从印刷头喷射,这对油墨的物理性能产生许多限制,例如可以从 25°C 至 110°C 变化的喷射温度下的低粘度,使得印刷头喷嘴可以形成必要的小滴的表面能,能够迅速转化为干燥印刷区域的均匀油墨。

[0211] 喷墨印刷头通常以横向方向来回扫描活动的油墨受体表面。喷墨印刷头通常不在回程印刷。为了获得高区域生产率,双向印刷是优选的。另一种优选的印刷方法为“单程印刷法”,其可以使用覆盖油墨受体表面的整个宽度的页宽喷墨印刷头或多重交错的喷墨印刷头来进行。在单程印刷方法中,喷墨印刷头通常保持固定并且油墨受体表面移动到喷墨印刷头下。

[0212] 固化装置

[0213] 可辐射固化组合物,优选可辐射固化喷墨油墨,可以通过暴露于光化辐射和 / 或电子束固化来加以固化。优选通过整体暴露于光化辐射或整体电子束固化进行固化。

[0214] 固化装置可以与墨喷打印机的印刷头一起排列,与之一起移动,以便喷射之后可固化液体很快暴露于固化辐射。

[0215] 以这样的排列方式,可能难以提供连接到并随印刷头移动的足够小的辐射源。因此,可以使用静电固定辐射源,例如借助于柔性辐射传导性装置连接到辐射源的固化紫外光源,所述柔性辐射传导性装置例如光导纤维束或内部反射柔性管。

[0216] 二者择一地,可以通过布置镜子包括辐射头上方的镜子而由固定源向辐射头提供光化辐射。

[0217] 布置的不与印刷头一起移动的辐射源也可以为横向延伸穿过要固化的油墨受体表面和邻近印刷头横向路径的伸长辐射源,使得随后的由印刷头形成的成排图像逐步地或连续地经过辐射源下方。

[0218] 辐射源优选为紫外线辐射源。紫外线辐射或光线也称为 UV 辐射或 UV 光。只要部分发射光由光引发剂或光引发剂体系吸收,任何紫外光源均可以用作辐射源,例如高或低压水银灯、冷阴极管、黑光、紫外 LED、紫外激光或闪光灯。其中,优选的源为显示具有 300-400nm 主波长的较长波长 UV 作用的源。具体地,UV-A 光源是优选的,原因是光散射降低,随即导致更有效的内部固化。

[0219] 紫外辐射通常分为如下 UV-A、UV-B 和 UV-C :

[0220] UV-A :400nm 至 320nm

[0221] UV-B :320nm 至 290nm

[0222] UV-C :290nm 至 100nm。

[0223] 此外,可能的是连续或同时使用两种不同波长或亮度的光源固化图像。例如,可以选择第一种 UV 源富含 UV-C,特别是 260nm-200nm 范围内的 UV-C。第二种 UV 源于是可以富含 UV-A,例如镓掺杂灯,或 UV-A 和 UV-B 高的不同的灯。已经发现使用两种 UV 源具有多个

优点,例如快速固化速率。

[0224] 为了促进固化,喷墨打印机经常包括一个或多个耗氧单元。耗氧单元产生具有可调节位置和可调节惰性气体浓度的氮气或其它较惰性气体(例如 CO<sub>2</sub>)的覆盖层,以便降低固化环境中的氧浓度。残留氧水平通常保持低到 200ppm,但是通常为 200ppm 至 1200ppm。

## 实施例

### [0225] 材料

[0226] 实施例中使用的所有材料容易购自标准来源,例如 Aldrich Chemical Co.(比利时)和 Acros(比利时),除非另作说明。

[0227] ● Solsperse 39000 为购自 NOVEON 的聚亚乙基亚胺-聚酯分散剂。

[0228] ● Solsperse 32000 为购自 NOVEON 的聚亚乙基亚胺-聚酯分散剂。

[0229] ● Solsperse 5000 为购自 NOVEON 的磺化铜酞菁分散协同剂。

[0230] ● DPGDA 为购自 CYTEC SURFACE SPECIALTIES 的双官能丙烯酸酯单体。

[0231] ● Sartomer SR9003 为购自 SARTOMER 的双官能丙烯酸酯单体。

[0232] ● Craynor CN386 为购自 SARTOMER 的胺改性的丙烯酸酯协同剂。

[0233] ● Darocur TPO 为购自 CIBA SPECIALTY CHEMICALS 的 I 型光引发剂。

[0234] ● Genocure ITX 为购自 RAHN AG 的 II 型光引发剂。

[0235] ● Genocure EPD 为购自 RAHN AG 的胺协同剂。

[0236] ● Genorad 16 为购自 RAHN AG 的可 UV 固化组合物的稳定剂。

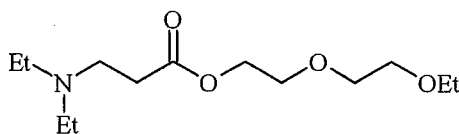
[0237] ● Byk333 为购自 BYK CHEMIE GmbH 的表面活性剂。在实施例中,以 DPGDA 中 1wt% 溶液的形式使用 Byk333。

[0238] ● PB15:3 为购自 SUN CHEMICAL CORPORATION 的青色颜料 Sun Fast Blue 15:3 的缩写。

[0239] ● PB15:4 为购自 CLARIANT 的青色颜料 Hostaperm Blue P-BFS 的缩写。

[0240] ● COMPCOINO-01 为下式的脂族共引发剂

[0241]



COMPCOINI-01

### [0242] 测量方法

[0243] 固化速率、粘度和可萃取量用来评价可 UV 固化喷墨油墨。

[0244] ● 固化速率:取灯的最大输出的百分比作为固化速率的量度,数值越低,固化速率越高。在用 Q- 冲头刻划不产生可见破坏时认为试样完全固化。

[0245] ● 粘度:采用布鲁克菲尔德(Brookfield)DV-II+ 在 25°C 和 3RPM 剪切速率下测量可固化组合物的粘度。

[0246] ● 可萃取物量:从涂布和固化的可固化组合物提取直径 30mm 的试样。将试样放入 50ml 烧杯中并使用超声波用 3ml 乙腈萃取三次。混合乙腈萃取液并将体积调节至 10ml。通过在 50ml 乙腈中溶解 1mg 对比化合物(共引发剂)制备对比试样。在装有 Alltime C18

5  $\mu\text{m}$  预置柱 (7.5 $\times$ 3.2mm) (购自 Alltech) 的 Alltime C185  $\mu\text{m}$  HPLC 柱 (150 $\times$ 3.2mm) 上分析试样。注入 5  $\mu\text{l}$  对比试样和 10  $\mu\text{l}$  萃取试样。经 12 分钟使用从乙腈 / 水 80/20 至 100% 乙腈的梯度洗脱, 并经 1 分钟再次转换至乙腈 / 水 80/20, 随后将柱平衡 7 分钟。取与对比试样相比的全部峰面积作为从固化组合物萃取的共引发剂量的量度。

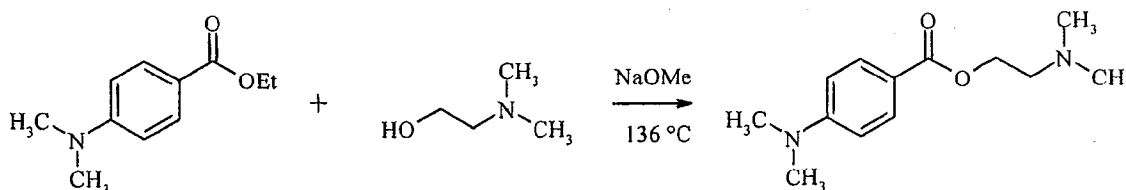
[0247] 实施例 1

[0248] 共引发剂的合成

[0249] COINI-01 的合成

[0250] COINI-01 已经根据反应历程 1 制备。

[0251]



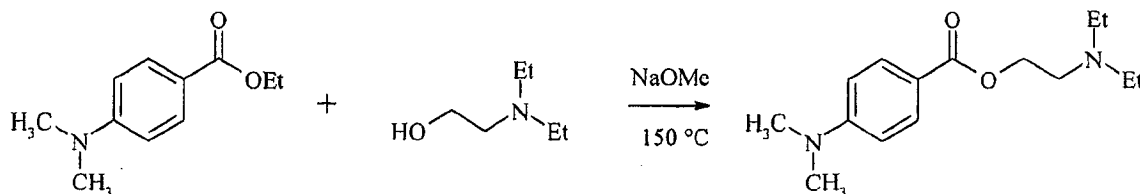
[0252] 反应历程 1

[0253] 将包含 12.0g 的 N,N-二甲氨基乙醇, 8.7g 的 4-二甲氨基苯甲酸乙酯和 0.146g 的甲醇钠 (NaOMe) 在甲醇中的 30wt% 溶液的反应混合物加热至 136 $^{\circ}\text{C}$  并搅拌约 24 小时。同时蒸馏出形成的乙醇。过滤混合物去除形成的沉淀物。用 70ml 甲苯稀释滤液并用 50ml 蒸馏水萃取。分离有机层, 用水洗涤, 经  $\text{MgSO}_4$  干燥。蒸发溶剂之后, 从正己烷重结晶残余物。过滤之后获得 2.9g 浅黄色固体。

[0254] COINI-02 的合成

[0255] COINI-02 已经根据反应历程 2 制备。

[0256]



[0257] 反应历程 2

[0258] 将包含 15.9g 的 N,N-二乙基乙醇胺, 8.7g 的 4-二甲氨基苯甲酸乙酯和 0.146g 的甲醇钠 (NaOMe) 在甲醇中的 30wt% 溶液的反应混合物加热至 150 $^{\circ}\text{C}$  并搅拌约 24 小时。同时蒸馏出形成的乙醇。过滤混合物去除形成的沉淀物。用 70ml 甲苯稀释滤液并用 50ml 蒸馏水萃取。分离有机层, 用水洗涤, 经  $\text{MgSO}_4$  干燥。蒸发溶剂之后, 使用二氯甲烷 / 乙醇 (90/10) 作为洗脱剂在闪蒸柱上提纯产物。获得 1.97g 黄色油。

[0259] COINI-03 的合成

[0260] COINI-03 已经根据反应历程 3 制备。

[0261]



[0273] 表 2 中给出反应历程 5 中用来获得不同共引发剂 (3) 的不同脂族胺 (2)。

[0274] 表 2

[0275]

R1	R2	R3	
Me	Me	Me	COINI-05
Et	Et	Et	COINI-06
Et	Me	Me	COINI-07
Et	Et	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -NEt <sub>2</sub>	COINI-08

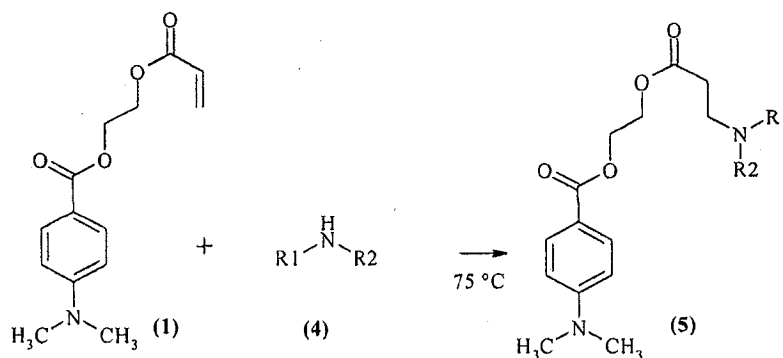
[0276] 其中 Me = 甲基, Et = 乙基

[0277] 将 5.0g 根据 WO 1988/009783 (Biopolymers Limited) 中公开的实施例 2 制备的化合物 (1) 加热至 80°C, 随后滴加 0.025 摩尔胺 (2)。当添加完胺时, 在 80°C 搅拌混合物 1 小时。用 150ml 乙酸乙酯稀释反应混合物并用 50ml 蒸馏水萃取两次。最后经无水硫酸镁干燥有机层。蒸发溶剂之后, 获得黄色油形式的 COINI-05 至 COINI-08 (3)。

[0278] COINI-09 至 COINI-11 的合成

[0279] COINI-09 至 COINI-11 已经根据反应历程 6 制备。

[0280]



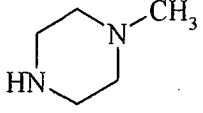
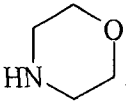
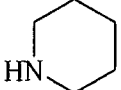
[0281] 反应历程 6

[0282] 表 3 中给出反应历程 6 中用来获得不同共引发剂 (5) 的不同脂族胺 (4)。

[0283] 表 3



[0284]

R1NHR2 (4)	
	COINI-09
	COINI-10
	COINI-11

[0285] 将 20g 化合物 (1) 加热至 75°C, 随后滴加 0.098 摩尔胺 (4)。当添加完胺时, 在 75°C 搅拌混合物 1 小时。

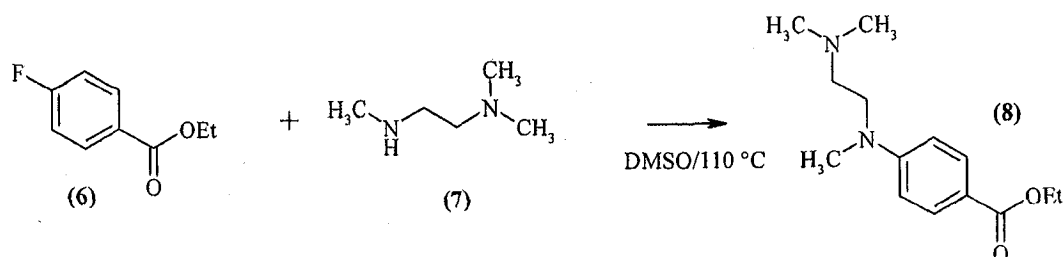
[0286] 对于 COINI-09, 用 150ml 乙酸乙酯稀释反应混合物并用 100ml 蒸馏水萃取两次。有机层经无水硫酸镁干燥。当蒸发溶剂时获得黄色油。在 Kromasil Si 60Å 10 μm 上使用从二氯甲烷至二氯甲烷 / 甲醇 80/20 的梯度洗脱, 在 Prochrom LC80 上由制备柱色谱法提纯粗 COINI-09。

[0287] 对于 COINI-10 和 COINI-11, 用 50ml 丙酮稀释反应混合物。过滤沉淀的固体并在减压下蒸发滤液。在 Kromasil Si 60Å 10 μm 上使用从二氯甲烷至二氯甲烷 / 甲醇 80/20 的梯度洗脱, 在 Prochrom LC80 上由制备柱色谱法提纯粗 COINI-10 和 COINI-11。

[0288] COINI-21 的合成

[0289] COINI-21 已经根据反应历程 7 制备。

[0290]



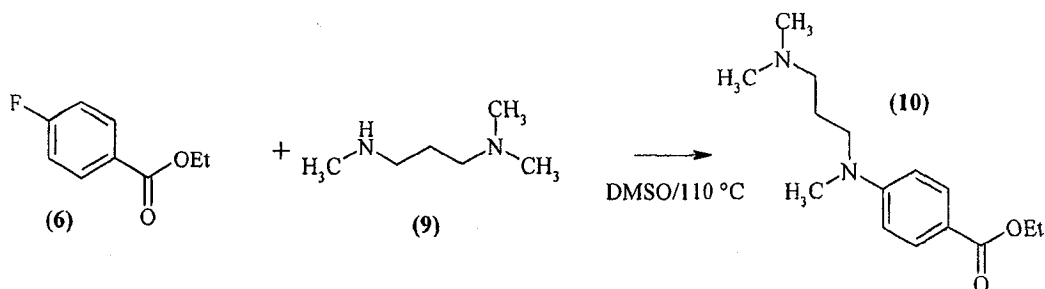
[0291] 反应历程 7

[0292] 将 6.27g 的 4-氟苯甲酸乙酯 (6) 溶于 25ml 二甲亚砜 (DMSO) 中。添加 1143g 的 N, N, N' - 三甲基 - 乙二胺 (7) 并将混合物加热至 110°C 40 小时。添加另外的 8.65g 的 N, N, N' - 三甲基 - 乙二胺并将混合物另外加热 24 小时。使混合物冷却至室温并倒入稀释的  $\text{KHCO}_3$  溶液。用 80ml 乙酸乙酯萃取混合物三遍。用水萃取有机部份三遍并经  $\text{MgSO}_4$  干燥。在减压下蒸发溶剂并通过使用从二氯甲烷 / 甲醇 20/1 至二氯甲烷 / 甲醇 10/1 的梯度洗脱的在正相 (straight phase) 二氧化硅上的制备柱色谱法提纯粗产物。分离 8.19g 的 COINI-21 (8)。

[0293] COINI-22 的合成

[0294] COINI-22 已经根据反应历程 8 制备。

[0295]



[0296] 反应历程 8

[0297] 将 7.15g 的 4-氟苯甲酸乙酯 (6) 溶于 28.5ml 二甲亚砜 DMSO 中。添加 15.53g 的 N, N, N' -三甲基 -丙二胺 (9) 并将混合物加热至 110 °C 50 小时。使混合物冷却至室温并倒入稀释的  $\text{KHCO}_3$  溶液。用 80ml 乙酸乙酯萃取混合物三遍。用水萃取有机部份三遍, 经  $\text{MgSO}_4$  干燥并在减压下蒸发。通过使用从二氯甲烷 20/1 至二氯甲烷 / 甲醇 5/1 的梯度洗脱的在正相二氧化硅上的制备柱色谱法提纯粗产物。分离 8.74g 的 COINI-22 (10)。

[0298] 实施例 2

[0299] 该实施例举例说明包括 I 型光引发剂的本发明喷墨油墨的高固化速率。

[0300] 喷墨油墨 INV-01 至 INV-05 和 COMP-01 至 COMP-03 的制备

[0301] 浓缩的青色分散体 I 的制备

[0302] 通过用溶解器混合颜料、分散剂、分散协同剂和稳定剂, 并用 Eiger 球磨机处理该混合物, 制备浓缩的青色分散体 I。青色分散体 I 的组成在表 4 中给出。

[0303] 表 4

[0304]

wt% :	青色分散体 I
PB15:4	20.0
Solsperse 39000	20.0
Solsperse 5000	0.5
Genorad 16	1.0
DPGDA	58.5

[0305] 可 UV 固化喷墨油墨的制备

[0306] 可 UV 固化喷墨油墨 INV-01 至 INV-05 和 COMP-01 至 COMP-03 的组成在表 5 中给出。通过在室温下在搅拌下向浓缩的青色颜料分散体 I 中添加表 5 的油墨组分制造油墨。重量% (wt%) 基于可辐射固化组合物的总重量。每个试样包括等量的共引发剂 (以摩尔为基准)。

[0307] 表 5

[0308]

wt%:	INV-01	INV-02	INV-03	INV-04	INV-05	COMP-01	COMP-02	COMP-03
DPGDA	29.5	29.0	27.5	27.0	26.0	26.5	31.0	23.0
Sartomer SR9003	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
COINI-03	5.0	-	-	-	-	-	-	-
COINI-04	-	5.5	-	-	-	-	-	-
COINI-06	-	-	7.5	-	-	-	-	-
COINI-07	-	-	-	7.0	-	-	-	-
COINI-08	-	-	-	-	8.5	-	-	-
Craynor CN386	-	-	-	-	-	8.0	-	8.0
Genocure EPD	-	-	-	-	-	-	3.5	3.5
青色分散体 I	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5
Darocur TPO	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
DPGDA 中的 50% Genorad 16	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

[0309] 使用棒涂机和 10  $\mu$  m 线棒将可 UV 固化喷墨油墨组合物 INV-01 至 INV-05 和 COMP-01 至 COMP-03 涂布在无内嵌 (unsubbed) 100  $\mu$  m PET 基材上。将每个涂层在装有 Fusion VPS/I600 灯 (D-灯泡) 的 FusionDRSE-120 传送带上固化, 其使试样在速率为 20m/min 的传送带上在紫外线灯下移动。如上所述确定的固化速率和粘度归纳在表 6 中。

[0310] 表 6

[0311]

可辐射固化组合物	粘度 (mPa. s)	固化速率
INV-01	22	95
INV-02	70	50
INV-03	36	95
INV-04	53	95
INV-05	97	95
COMP-01	25	> 200

COMP-02	22	> 200
COMP-03	25	> 200

[0312] 从表 6 清楚可见,所有本发明的可 UV 固化喷墨油墨组合物 (INV-01 至 INV-05) 显示高固化速率,而即使在 10m/min (= 200%) 下,对比可 UV 固化喷墨油墨组合物 (COMP-01 至 COMP-03) 也没有固化。即使包括两种类型的对比共引发剂的混合物的对比比例 (COMP-03) 在环境气氛下也不固化,清楚说明本发明的共引发剂与 I 型光引发剂结合的高效率。

[0313] 实施例 3

[0314] 该实施例举例说明包括 II 型光引发剂的本发明喷墨油墨的高固化速率和 / 或低粘度。该实施例还举例说明这些本发明的喷墨油墨固化之后,可萃取物的量少。

[0315] 喷墨油墨 INV-06 至 INV-12 和 COMP-04 的制备

[0316] 浓缩的青色分散体 II 的制备

[0317] 通过用溶解器混合颜料、分散剂、分散协同剂,并用 Eiger 球磨机处理该混合物,制备浓缩的青色分散体 II。青色分散体 II 的组成在表 7 中给出。

[0318] 表 7

[0319]

wt% :	青色分散体 II
PB15:3	14.0
Solsperse 32000	14.0
Solsperse 5000	3.5
DPGDA	68.5

[0320] 可 UV 固化喷墨油墨的制备

[0321] 可 UV 固化喷墨油墨 INV-06 至 INV-12 和 COMP-04 的组成在表 8 中给出。通过在室温下在搅拌下向浓缩的青色颜料分散体 II 中添加表 8 的油墨组分制造油墨。重量% (wt%) 基于可辐射固化组合物的总重量。每个试样包括等量的共引发剂 (以摩尔为基准)。

[0322] 表 8

[0323]

wt%:	INV-06	INV-07	INV-08	INV-09	INV-10	INV-11	INV-12	COMP-04
DPGDA	30.7	30.2	29.7	29.7	27.2	27.2	25.7	22.2
Sartomer SR9003	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
COINI-01	5.0	-	-	-	-	-	-	-
COINI-02	-	5.5	-	-	-	-	-	-
COINI-03	-	-	6.0	-	-	-	-	-
COINI-04	-	-	-	6.0	-	-	-	-
COINI-06	-	-	-	-	8.5	-	-	-
COINI-07	-	-	-	-	-	8.5	-	-
COINI-08	-	-	-	-	-	-	10.0	-
Genocure EPD	-	-	-	-	-	-	-	4.0
Craynor CN386	-	-	-	-	-	-	-	9.5
青色分散体 II	14.3	14.3	14.3	14.3	14.3	14.3	14.3	14.3
Genocure ITX	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
DPGDA 中的 50% Genorad 16	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
BYK333	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0

[0324] 使用棒涂机和 10  $\mu\text{m}$  线棒将可 UV 固化喷墨油墨组合物 INV-06 至 INV-12 和 COMP-04 涂布在无内嵌 (unsubbed) 100  $\mu\text{m}$  PET 基材上。将每个涂层在装有 Fusion VPS/I600 灯 (D-灯泡) 的 Fusion DRSE-120 传送带上固化, 其使试样在速率为 20m/min 的传送带上在紫外线灯下移动。固化速率、粘度和可萃取物归纳在表 9 中。

[0325] 表 9

[0326]

可辐射固化组合物	粘度 (mPa. s)	固化速率	可萃取物 ( $\text{mg}/\text{m}^2$ )
INV-06	21	50	10.8
INV-07	23	70	11.3
INV-08	16	50	14.9
INV-09	30	45	7.9
INV-10	22	40	1.5
INV-11	25	40	5.4
INV-12	30	40	< 0.5
COMP-04	23	50	22.2

[0327] 从表 9 清楚可见,与对比例 COMP-04 相比,本发明的可 UV 固化喷墨油墨 (INV-06 至 INV-12) 显示可萃取物的量较少,粘度较低和 / 或固化速率较高。

[0328] 实施例 4

[0329] 该实施例举例说明包括 II 型光引发剂的本发明喷墨油墨的高固化速率。

[0330] 可 UV 固化喷墨油墨的制备

[0331] 可 UV 固化喷墨油墨 INV-13 至 INV-16 及 COMP-05 和 COMP-06 的组成在表 10 中给出。通过在室温下在搅拌下向实施例 3 中所述的浓缩的青色颜料分散体 II 中添加表 10 的油墨组分制造油墨。重量% (wt%) 基于可辐射固化组合物的总重量。

[0332] 表 10

[0333]

wt%:	INV-13	INV-14	INV-15	INV-16	COMP-05	COMP-06
DPGDA	31.5	26.5	31.0	26.0	27.5	18.5
Sartomer SR9003	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
COINI-21	5.0	10.0	-	-	-	-
COINI-22	-	-	5.5	10.5	-	-
COMPCOINI-01	-	-	-	-	5.0	10.5
Genocure EPD	-	-	-	-	4.0	7.5
青色分散体 II	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5
Genocure ITX	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
DPGDA 中的 50% Genorad 16	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
BYK333	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0

[0334] 使用棒涂机和 10  $\mu$ m 线棒将可 UV 固化喷墨油墨组合物 INV-13 至 INV-16 及 COMP-05 和 COMP-06 涂布在无内嵌 (unsubbed) 100  $\mu$ m PET 基材上。将每个涂层在装有 Fusion VPS/I600 灯 (D-灯泡) 的 FusionDRSE-120 传送带上固化,其使试样在速率为 20m/min 的传送带上在紫外线灯下移动。固化速率和粘度归纳在表 11 中。

[0335] 表 11

[0336]

可辐射固化组合物	粘度 (mPas)	固化速率
INV-13	29	65
INV-14	30	40
INV-15	49	55
INV-16	62	40

COMP-05	22	60
COMP-06	22	> 200

[0337] 从表 11 清楚可见,对于本发明的喷墨油墨组合物 (INV-13 至 IN-16),固化速率较少依赖于共引发剂的浓度,与对比喷墨油墨组合物 (COMP-05 和 COMP-06) 相比,后者包括芳族和脂族共引发剂的混合物。