



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I460216 B

(45) 公告日：中華民國 103 (2014) 年 11 月 11 日

(21) 申請案號：098115766

(22) 申請日：中華民國 98 (2009) 年 05 月 13 日

(51) Int. Cl. : C08J7/04 (2006.01)

C09D11/10 (2014.01)

C08L69/00 (2006.01)

C08J3/28 (2006.01)

B41M3/00 (2006.01)

(30) 優先權：2008/05/14 德國

10 2008 023 499.0

(71) 申請人：拜耳材料科學股份有限公司 (德國) BAYER MATERIALSCIENCE AG (DE)
德國(72) 發明人：君哲 羅蘭 KUENZEL, ROLAND (DE)；梅爾 克勞斯 MEYER, KLAUS (DE)；
金哲 諾貝特 KINZEL, NORBERT (DE)；薛佛 沃夫岡 SCHAEFER, WOLFGANG (DE)；
浩克 馬丁 HAUCK, MARTIN (DE)

(74) 代理人：林秋琴；何愛文

(56) 參考文獻：

CN 1120567A

US 4902578

US 2006/0052477A1

審查人員：林佳慧

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 0 頁

(54) 名稱

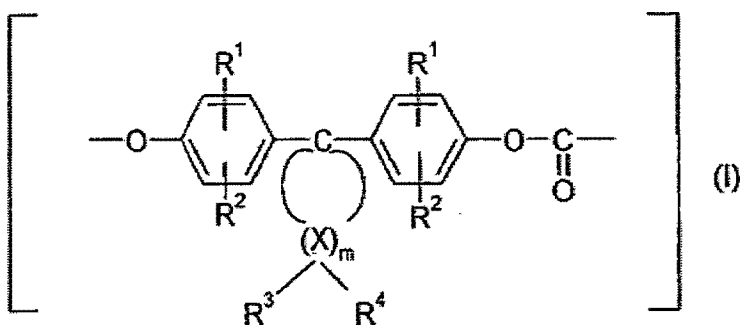
以輻射固化之印刷墨或印刷清漆塗覆之層合物或模製物

LAMINATE AND MOULDING COATED WITH RADIATION-CURING PRINTING INK OR
PRINTING VARNISH

(57) 摘要

本發明有關一種印刷墨或印刷清漆，其含有非輻射固化(較佳係芳香族)聚碳酸酯，特別作為黏結劑及提供黏著的成分。根據本發明，其提供聚碳酸酯係與輻射固化單體並存，特別是溶解於此等單體。

The invention relates to a printing ink or printing varnish containing non-radiation-curing, preferably aromatic, polycarbonate, particularly as binder and adhesion-providing component. According to the invention, it is provided that the polycarbonate is present with radiation-curing monomers, and in particular is dissolved in these.



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：981.15766 C8J 7/4 (2006.01)

※申請日：98.5.13 ※IPC分類：C8D 1/0 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文) C8L 6/0 (2006.01)

以輻射固化之印刷墨或印刷清漆塗覆之層合物或模製物

LAMINATE AND MOULDING COATED WITH

RADIATION-CURING PRINTING INK OR PRINTING

VARNISH

C8J 7/8 (2006.01)

G4M 7/0 (2006.01)

二、中文發明摘要：

本發明有關一種印刷墨或印刷清漆，其含有非輻射固化(較佳係芳香族)聚碳酸酯，特別作為黏結劑及提供黏著的成分。根據本發明，其提供聚碳酸酯係與輻射固化單體並存，特別是溶解於此等單體。

三、英文發明摘要：

The invention relates to a printing ink or printing varnish containing non-radiation-curing, preferably aromatic, polycarbonate, particularly as binder and adhesion-providing component. According to the invention, it is provided that the polycarbonate is present with radiation-curing monomers, and in particular is dissolved in these.

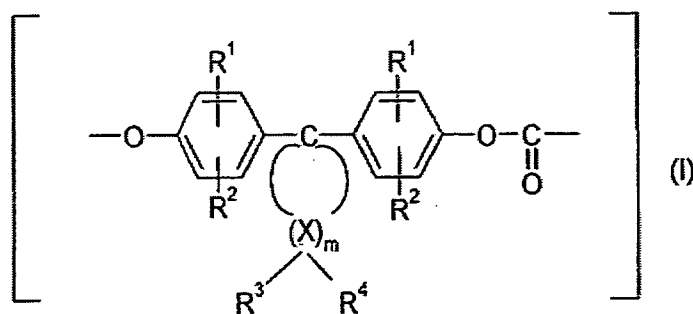
四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種以輻射固化印刷墨或印刷清漆塗覆之層合物及一種使用該印刷清漆或該印刷墨製造該層合物之方法。本發明亦有關一種含有該層合物之回填 (back-filled) 模製物以及一種製造該模製物之方法。

【先前技術】

從先前技藝，已知以固體樹脂（特別是聚碳酸酯）為主之印刷墨典型地係被溶解於無鹵素溶劑中。此類型的一種印刷墨（被認為是一般個案）係敘述於 EP 0 688 839 B1，鑒於該處所述的聚碳酸酯，其被併入本申請案作為屬於本發明的黏結劑之可能具體實例。

然而，就從先前技藝已知之含溶劑的印刷墨傾向於在網版中藉由蒸發溶劑而乾燥（特別是在經過某些停歇時間而未印刷之後）而言，此類從先前技藝已知的印刷墨為不利者。此導致網版阻塞且需要額外潔淨。在最不適宜之個案中，由於此結果網版變得無法使用。此從先前技藝已知技術之另一弱勢在於印刷墨之乾燥必須藉由乾燥隧道或烘箱中的熱空氣發生；此導致製程處理因乾燥所需之時間而被延長，因而其無法如所欲而最佳化。再者，用於熱乾燥之 IR 乾燥器引起增加之空間及能量需求，並導致增加成本。

亦從先前技藝已知者為輻射固化樹脂，其係以亦為 UV 固化之反應性單體提供。關聯的 GB 2 370 279 A 敘述一種

在化學結構中具聚碳酸酯成分之輻射固化聚胺甲酸酯丙烯酸酯，然而其於可加工性展現弱勢。特別是印刷於聚碳酸酯基材上時，在所謂背向射出（back-injection）過程中，亦即使用該印刷墨印刷之聚碳酸酯薄膜被接著以熱塑性聚合物再次背向射出於印刷側上之加工技術中，出現不良黏著問題。因為該墨在三明治狀態中係介於聚碳酸酯薄膜與射出模製材料間，所以在每日使用中沒有發生薄膜磨損。然而，此先前技藝之進一步弱勢為印刷影像對成形鑄模之黏著性及印刷影像之高壓與溫度敏感性，其當背向射出時依序導致不利之沖刷(washout)及因而不良印刷影像。

本發明目的因此為以印刷墨創造一種層合物或一種製造層合物之方法，其中印刷墨及/或印刷清漆對於基材之黏著性為改良且最佳化。特別是，排除使用揮發性溶劑的需求，故在印刷過程期間於網版中避免非所欲的乾燥與藉由溶劑進行之必要的後稀化（post-thinning），並因而減少了加工時間。結果，可印刷更纖細之細部且因而可達到更高印刷品質。在背向射出之進一步加工步驟中，亦可避免對印刷影像不利之沖刷或損傷。

【發明內容】

根據本發明目的之達成係藉由一種層合物，包括：

- a) 至少一種熱塑性聚合物之基材，較佳係至少一種熱塑性聚合物之薄膜，
- b) 印刷墨或印刷清漆之單層或多層墨薄膜及/或清漆薄

膜，含有：

- 至少一種以配對雙取代的二羥二苯基環烷為主之非輻射固化芳香族聚碳酸酯作為黏結劑，及
- 至少一種選自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯基醚及具乙烯系雙鍵的含氮化合物組群之輻射固化單體作為溶劑，

其特徵在於該黏結劑係被溶解於該溶劑中且在固化後該溶劑係以化學交聯形式被結合於該印刷墨或印刷清漆中。本發明之有利發展係敘述於附屬項中。

在根據本發明的有利方式中，其首先令人驚訝地發現各種輻射固化單體首先能夠將熱塑性聚碳酸酯樹脂帶入穩定溶液中且因此以該溶液藉由 UV 固化係適用於薄膜成形。此於是根據本發明被有利地利用，以致所得印刷墨及/或印刷清漆在網版印刷製程期間不會於網版中乾燥，且再者不需要於乾燥後進行不利的後稀化及/或潔淨網版。固化典型地較佳係藉由 UV 輻射、LED 固化或視情況以電子束固化發生，以典型固化時間顯著地少於 1 秒，其導致液體印刷墨及/或印刷清漆非常迅速完全的固化。在完全固化後，印刷物可在無任何額外溫度輸入（如藉由乾燥隧道）下進一步直接加工。此使得以此方式執行之印刷用加工時間顯著地更短及增加生產力。藉由避免任何沖刷或類似者以及藉由對薄膜基材之最好黏著性，其亦有利於可印刷精細細部，並因而更寬廣之應用領域潛在地變成得以網版印刷方法來達到。

在本發明上下文中，術語「UV 固化」或「輻射固化」亦將被理解為「交聯」，其意指墨薄膜之完全固化係經由自由基鏈聚合作用發生。先前技藝中迄今習知使用的溶劑與根據本發明所用之可固化單體（使用作為聚碳酸酯樹脂之溶解媒質）之差異在於，根據慣例了解在墨之乾燥期間溶劑被釋放入空氣，而可固化單體則是被結合於墨薄膜中或維持結合於墨薄膜中。結果，避免了經由 VOCs（揮發性有機化合物）之環境污染，其可在乾燥以溶劑為主的系統而移除溶劑期間出現。同時，顯著更小型化之 UV 固化設備在印刷室中需要顯著更小空間。與用於乾燥以溶劑為主的系統之乾燥隧道相較，UV 固化之進一步優勢在於更低能量消耗。

在此上下文中，術語「非輻射固化」亦意指特別是不存在反應性雙鍵。

如同所有印刷墨及/或印刷清漆，除了根據本發明含有之黏結劑外，輻射固化印刷墨可含有許多不同成分，且必須自然地適應於各別之應用及欲印刷之基材。其他成分包含如顏料、填料及輔助物質，其一般僅需要非常小量但時常適宜於沒問題（problem-free）加工。

熱塑性、非 UV 固化聚碳酸酯樹脂與典型地非揮發性（或於最佳之低揮發性）之單體之組合，係確保墨被堅固地固定於基材（如聚合物薄膜），且因此所完成的印刷物適宜地禁得起來自磨損、熱及機械彎曲之應力以及在印刷薄膜之背向射出期間常出現之條件。由於印刷墨個別成分

之非揮發性，不需要後稀化或類似者作為加工期間之額外製程步驟(如來自先前技藝之無鹵素溶劑係必要的)。

亦有利為根據本發明所用聚碳酸酯係高度抗熱且非常可撓，以致其等理想地適合射出模製操作或類似者。

從前述 EP 0 688 839 B1 已知之來自 Bayer Material Science AG 之聚碳酸酯係特別適合於本發明之實際實施，但脫離已知先前技藝，在本發明上下文中此等呈 UV 固化或輻射固化單體或可固化單體的混合物存在於溶液中。

墨薄膜可為單層或多層。在多層的墨薄膜情況下，數種相同或不同墨薄膜可塗敷其中一層於另一層頂部。多層墨薄膜可能是較佳的。

本發明亦提供一種製造根據本發明之層合物之方法，其特徵在於基材（特別是熱塑性聚合物之薄膜）係以墨薄膜及/或清漆薄膜藉由印刷（特別是網版印刷）塗覆，然後藉由輻射固化予以固化。

在根據本發明方法之較佳具體實例中，基材可在以墨薄膜及/或清漆薄膜塗覆前形成，或層合物可在以墨薄膜及/或清漆薄膜塗覆基材後形成。在以墨薄膜及/或清漆薄膜塗覆基材後形成層合物情況下，層合物令人驚訝地顯示在形成後於墨薄膜中無破裂及對鑄模無黏著性。

根據本發明之層合物較佳具有基材與墨或清漆薄膜之總厚度為 0.05 至 4 mm，特佳為 0.1 mm 至 2 mm，最特佳為 0.2 至 2 mm。然而，根據本發明亦有可能層合物具總厚度為高至 20 mm，較佳係高至 19 mm。

本發明較佳具體實例在於以根據本發明印刷墨印刷之基材（根據本發明之層合物）係藉由回填（如藉由背向射出）用（熱塑性）聚合物加工形成模製物於印刷側上之方式製造層合物—以下稱為模製物。以此方式，具有最理想防護磨損之印刷物體（其印刷影像亦為最佳化）可以上述方式製造。

因此，本發明亦提供一種回填模製物，其特徵在於根據本發明之層合物係於印有印刷墨或印刷清漆之側上以至少一種熱塑性聚合物回填一或多次，用於回填之熱塑性聚合物具有 200°C 或以上之溫度。

根據本發明之層合物可以一或多層之至少一種熱塑性聚合物回填。

針對此類型模製物或其製得物體之進一步示範揭示，原則上根據 EP 0 691 201 B1 程序作成參考，特別是就層結構、所用基材及其他熱塑性聚合物而言（未限定於此）。

因此，根據本發明模製物之示範結構係藉由敘述於 EP 0 691 201 B1 中之範例來說明（未限定於此等）且可含有：

1. 較佳係 0.02 mm 至 0.8 mm 厚之單-或多-層熱塑性聚合物薄膜，
2. 較佳具厚度為 3 至 50 mm 之單-或多-層墨薄膜，
3. 視情況至少一種於室溫為無膠黏性之聚胺甲酸酯層，
4. 較佳具厚度為 0.1 mm 至 19 mm 之回填熱塑性聚合物層，其依序由一或多種聚合物層所組成。

熱塑性聚合物層 (4) 可藉由已知方法 (參看 DE-OS 27 55 088) 回填層 1+2 或 1+2+3 而塗敷於此。

該模製物層 1+2+4 及視情況 3 可藉由下述獲得：將熱塑性聚合物薄膜以至少一種墨薄膜及視情況以至少一種聚胺甲酸酯層藉由網版印刷塗覆，然後或於塗敷聚胺甲酸酯層前形成其等，最後以已知方式用熱塑性聚合物層回填。具聚胺甲酸酯鍵結之複合薄膜原則上已知 (DE-OS 25 17 032 及 DE-AS 30 10 143)。藉由背向射出而以熱塑性聚合物回填熱塑性聚合物薄膜亦為已知 (DE-OS 27 55 088)，如以中間墨薄膜背向射出熱塑性薄膜 (DE-OS 35 28 812)。

從 EP 0 691 201 B1，熟習技藝人士係已知該模製物之適合基材及熱塑性聚合物。

本發明的本質優勢在於，聚碳酸酯被溶解於 UV 固化單體中之所用印刷墨允許墨之簡單輻射固化 (較佳係 UV 固化)、墨對欲印刷之基材更好的黏著性、塗覆基材之可成形性而未損害墨薄膜、及以欲完成的熱塑性聚合物回填該塗覆基材而未沖刷或破壞墨薄膜。

墨之玻璃轉移溫度 (特別是在墨中使用作為黏結劑的聚碳酸酯之玻璃轉移溫度) 可低於或高於基材之玻璃轉移溫度。然而，對於使用作為黏結劑的聚碳酸酯之玻璃轉移溫度而言，其可有利地高於基材之玻璃轉移溫度。玻璃轉移溫度係根據 ISO 11357 決定。

回填模製物係根據本發明以至少一種熱塑性聚合物在 200°C 或更高溫度於印有印刷墨或印刷清漆之側上藉由回

填根據本發明之層合物一或多次而製造。

回填可如藉由背向射出模製 (back-injection moulding)、背向壓縮模製 (back-compression moulding) 或泡沫背底 (foam backing) 而發生。此等回填方法原則上對於熟習技藝人士而言為已知且已敘述於文獻中 (參見如 DE-OS 27 55 088 或來自 Bayer MaterialScience AG (先前為 Bayer AG) 的 Application Technology Information sheets ATI 7010 與 ATI 7007 中, 其為公眾可得且發表於如期刊「Kunststoffe」, issue 9/99)。

在最特佳具體實例中, 根據本發明之層合物係以聚胺甲酸酯層藉由印刷 (特別是網版印刷) 塗覆於印有印刷墨或印刷清漆之側上, 然後以至少一種熱塑性聚合物回填。

本發明其他優勢、特點及細節可從下列敘述取得, 包含其所揭示之結構式、配方、程序及參數。在本發明上下文中, 此等被認為以任何組合揭示作為屬於本發明。為了避免重複, 關於物質揭示之特徵亦被認為與方法相關且為可要求者 (claimable)。類似者, 關於方法揭示之特徵亦被認為與物質相關且為可要求者。

印刷方法可為例如網版印刷、輪轉網版印刷、移印、平板印刷、快乾印刷 (flexographic printing)、凹板印刷或噴墨印刷方法。較佳係網版印刷方法。

墨之固化較佳以波長範圍 200 至 450 nm 之 UV 光進行, 其足以達到印刷墨或印刷清漆之完全固化。或者, 墨或清漆亦可藉由使用電子束在未使用光引發劑下予以固

化。因此，以下於本文中，當使用術語「UV 固化」，藉由其他輻射（如電子束）之固化應解讀為此作為另一選擇。此外，輻射 UV 光範圍或接近 UV 光範圍之幾乎為單色光之 LED 單元，可被用於乾燥 UV 固化墨。

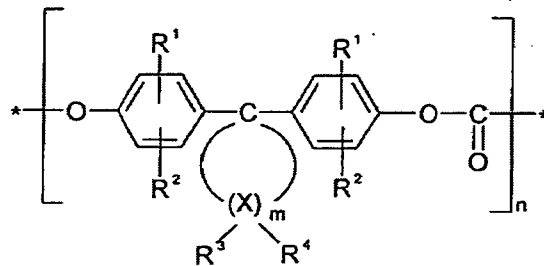
全部範圍之顏色可被印刷。當藉由網版印刷予以印刷時，較佳使用 100-40 至 180-27（較佳係 140-34 或 150-31）網版印刷纖維，其造成墨薄膜厚度為 5 至 12/ μm 。取決於印刷任務及印刷機器，發生固化係使用實質上聚焦之具 80 至 400 W/cm（較佳係 120 至 200 W/cm）之市售中壓汞燈或摻雜燈。曝光時間係連結至印刷率，因為印刷及照射裝置係連結一起。印刷薄膜之習知印刷率為 1 至 50 prints/min。

需要不會於高溫射出模製熔化且同時堅固黏著於基材並可撓之黏結劑（如用以藉由薄膜嵌入模製而對於射出模製物之抗磨損修飾）。此等需求藉由特別抗高溫聚碳酸酯達到。

因此，較佳係使用抗高溫、可撓印刷墨或清漆，其中：

- A) 至少一種以配對雙取代的二羥二苯基環烷為主之非輻射固化芳香族聚碳酸酯作為黏結劑，及
- B) 至少一種選自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯基醚及具乙烯系雙鍵的含氮化合物組群之輻射固化單體作為溶劑，其特徵在於該黏結劑係被溶解於該溶劑中且在固化後該溶劑係以化學交聯形式被結合於印刷墨或印刷清漆中。

適合之聚碳酸酯較佳係具 M_w (重量平均分子量) 至少 10,000 (較佳係 20,000 至 300,000) 之高分子量、熱塑性、芳香族聚碳酸酯，其含有雙官能化碳酸酯結構單元式 (I)，



(I)

其中

R^1 及 R^2 互相獨立表示氫、鹵素 (較佳係氯或溴)、 C_1-C_8 烷基、 C_5-C_6 環烷基、 C_6-C_{10} 芳基 (較佳係苯基)、及 C_7-C_{12} 芳烷基 (較佳係苯基- C_1-C_4 -烷基，特別是苄基)，

m 表示 4 至 7 之整數，較佳係 4 或 5，

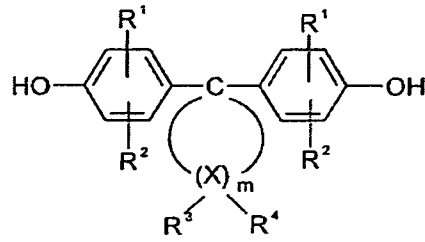
R^3 及 R^4 針對每個 X 可個別地選擇且互相獨立地表示氫或 C_1-C_6 烷基，

X 表示碳，且

n 表示 30 或更大之整數，特佳為 50 至 900 之整數，最特佳為 60 至 250 之整數，

惟在至少一個 X 原子上， R^3 及 R^4 同時表示烷基。

聚碳酸酯用之起始物為式 (Ia) 之二羥二苯基環烷，



(Ia)

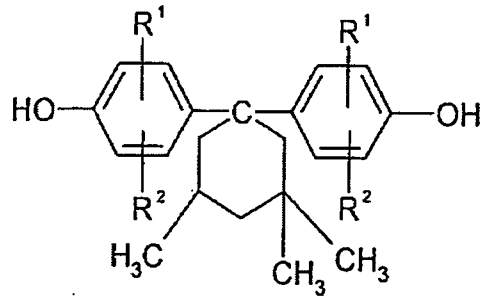
其中

X、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、m 及 n 具有式 (I) 給予之意義。

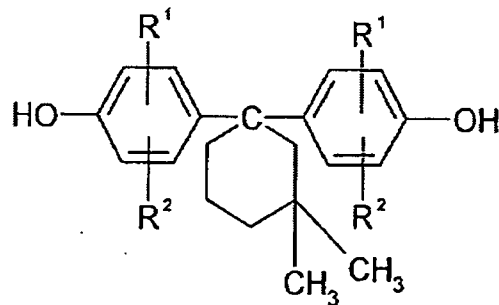
較佳者， R^3 及 R^4 在一至兩個 X 原子上同時為烷基，特別是僅在一個 X 原子上。

較佳烷基為甲基；對二苯基取代的 C 原子 (C-1) 為 α 位置之 X 原子較佳係非二烷基取代者，而對 C-1 為 β 位置之烷基二取代是較佳的。

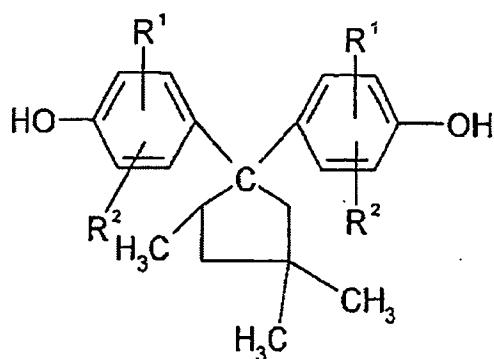
較佳係二羥二苯基環烷於環脂族基 (式 (Ia) 中 m=4 或 5) 中具 5 及 6 環 C 原子，如式 (Ib) 至 (Id) 之二酚，



(Ib)



(Ic)



(Id)

其中 1,1-雙(4-羥苯基)-3,3,5-三甲基環己烷 (R^1 及 R^2 等於 H 之式 (Ib)) 為特別佳。聚碳酸酯可根據德國專利申請案號 P 3 832 396.6 或 EP-A 0 359 953 從式 (Ia) 之二酚製造。

有可能使用一種式 (Ia) 之二酚以形成同元聚碳酸酯或數種式 (Ia) 之二酚以形成共聚碳酸酯。

此外，式 (Ia) 之二酚亦可與其他二酚呈混合物使用，如與式 (Ie) 者，



以製造高分子量、熱塑性、芳香族聚碳酸酯。

適合的其他式 (Ie) 之二酚為 Z 為具 6 至 30 個 C 原子之芳香族基者，其可含有一或多個芳香族環，可被取代，且可含有異於式 (Ia) 的脂族基或環脂族基或雜原子作為橋式交聯。

式 (Ie) 之二酚實例為：氫醌、間苯二酚、二羥聯苯、雙-(羥苯基)烷、雙(羥苯基)環烷、雙(羥苯基)硫化物、雙(羥苯基)醚、雙(羥苯基)酮、雙(羥苯基)砜、雙(羥苯基)亞砜、 α, α' -雙(羥苯基)二異丙基苯及其環-烷化與環-鹵化之化

合物。

此等及其他適合之二酚係敘述如於 US-A 3 028 365、2 999 835、3 148 172、3 275 601、2 991 273、3 271 367、3 062 781、2 970 131 及 2 999 846，於 DE-A 1 570 703、2 063 050、2 063 052、2 211 956，Fr-A 1 561 518 及於專題著作「H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, 紐約 1964」。

較佳的其他二酚為如：4,4'-二羥聯苯、2,2-雙(4-羥苯基)丙烷、2,4-雙(4-羥苯基)-2-甲基丁烷、1,1-雙(4-羥苯基)-環己烷、 α, α -雙(4-羥苯基)-對-二異丙基苯、2,2-雙(3-甲基-4-羥苯基)丙烷、2,2-雙(3-氯-4-羥苯基)丙烷、雙-(3,5-二甲基-4-羥苯基)甲烷、2,2-雙(3,5-二甲基-4-羥苯基)丙烷、雙(3,5-二甲基-4-羥苯基)砒、2,4-雙(3,5-二甲基-4-羥苯基)-2-甲基丁烷、1,1-雙(3,5-二甲基-4-羥苯基)環己烷、 α, α -雙(3,5-二甲基-4-羥苯基)-對-二異丙基苯、2,2-雙(3,5-二氯-4-羥苯基)丙烷及 2,2-雙(3,5-二溴-4-羥苯基)丙烷。

特佳之式 (Ie) 之二酚為如：2,2-雙(4-羥苯基)丙烷、2,2-雙(3,5-二甲基-4-羥苯基)丙烷、2,2-雙(3,5-二氯-4-羥苯基)丙烷、2,2-雙(3,5-二溴-4-羥苯基)丙烷及 1,1-雙(4-羥苯基)環己烷。

特別是，2,2-雙(4-羥苯基)丙烷為較佳。其他二酚可個別或呈混合物使用。

式 (Ia) 之二酚與視情況亦使用的其他式 (Ie) 之二酚之莫耳比率應介於 100 莫耳% (Ia) 對 0 莫耳% (Ie) 與 2

莫耳% (Ia) 對 98 莫耳% (Ie) 之間，較佳介於 100 莫耳% (Ia) 對 0 莫耳% (Ie) 與 10 莫耳% (Ia) 對 90 莫耳% (Ie) 之間，特別是介於 100 莫耳% (Ia) 對 0 莫耳% (Ie) 與 30 莫耳% (Ia) 對 70 莫耳% (Ie) 之間。

由式 (Ia) 之二酚所得的高分子量聚碳酸酯 (視情況與其他二酚組合) 可藉由已知聚碳酸酯製造方法製造。此個案中各種二酚可隨機或呈嵌段互相連接。

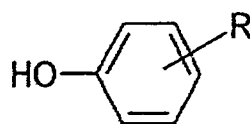
根據本發明聚碳酸酯可以本身已知的方式分枝。若想要分枝，用已知方式藉由併入小量 (較佳量介於 0.05 至 2.0 莫耳%，以所用二酚為基準計) 三官能化或超過三官能化合物之縮合而可達成，特別是具三個或超過三個酚系羥基者。具三個或超過三個酚系羥基之適合的分枝劑為：

1,3,5-苯三酚、4,6-二甲基-2,4,6-三-(4-羥苯基)庚烯-2、4,6-二甲基-2,4,6-三-(4-羥苯基)庚烷、1,3,5-三-(4-羥苯基)苯、1,1,1-三-(4-羥苯基)乙烷、三-(4-羥苯基)苯基甲烷、2,2-雙-[4,4-雙(4-羥苯基)環己基]丙烷、2,4-雙(4-羥苯基異丙基)酚、2,6-雙(2-羥基-5-甲基苄基)-4-甲基酚、2-(4-羥苯基)-2-(2,4-二羥苯基)-丙烷、六-[4-(4-羥苯基異丙基)苯基]-鄰-酞酸酯、四-(4-羥苯基)甲烷、四-[4-(4-羥苯基異丙基)苯氧基]甲烷及 1,4-雙-[(4',4''-二羥三苯基)甲基]苯。

若干其他三官能化合物為 2,4-二羥苄酸、均苯三甲酸、三聚氯化氰及 3,3-雙(3-甲基-4-羥苯基)-2-氧-2,3-二氫吡啶。

單官能化合物係以習知濃度使用作為調節聚碳酸酯

分子量之本身已知之鏈終止劑。適合之化合物為如酚、第三丁基酚或其他烷基取代的酚。為了調節分子量，小量的式 (If) 之酚為特別適合者



(If)

其中

R 表示分枝 C₈ 及/或 C₉ 烷基。

烷基 R 中 CH₃ 質子比例較佳介於 47 至 89% 間，CH 及 CH₂ 質子比例介於 53 至 11% 間；R 相對於 OH 基亦較佳係鄰-及/或對-位置，且鄰位分率之上限特佳為 20%。鏈終止劑一般使用量為 0.5 至 10，較佳係 1.5 至 8 莫耳%，以所用二酚為基準計。

聚碳酸酯較佳可藉由界面聚縮合方法（參見 H. Schnell 「Chemistry and Physics of Polycarbonates」，Polymer Reviews, vol. IX, page 33ff., Interscience Publ. 1964）以本身已知方式製造。

在此方法中，式 (Ia) 之二酚係被溶解於鹼性水相中。為了與其他二酚製造共聚碳酸酯，使用式 (Ia) 之二酚與其他二酚(如式 (Ie)) 之混合物。為了調節分子量，可添加如式 (If) 之鏈終止劑。然後，在惰性有機相(較佳係溶解聚碳酸酯者)存在之情況下，藉由界面聚縮合方法而進行與光氣之反應。反應溫度介於 0°C 至 40°C 間。

視情況亦使用之分枝劑（較佳係 0.05 至 2.0 莫耳%）

可與二酚先存在於鹼性水相中或可在光氣法前以溶液添加於有機溶劑中。除了式 (Ia) 之二酚與視情況其他式 (Ie) 之二酚外，亦有可能併入其等單-及/或雙-氯碳酸酯，此等係以溶液添加於有機溶劑中。鏈終止劑與分枝劑之數量於是係取決於根據式 (Ia) 與視情況式 (Ie) 之二酚鹽基之莫耳量；當併入氯碳酸酯時，光氣用量可以已知方式相應地減少。

鏈終止劑與視情況分枝劑及氯碳酸酯用之適合溶劑為如二氯甲烷及氯苯，特別是二氯甲烷與氯苯之混合物。所用鏈終止劑與分枝劑可視情況被溶解於相同溶劑中。

二氯甲烷、氯苯及二氯甲烷與氯苯之混合物係例如使用作為界面聚縮合作用之有機相。

NaOH 溶液係例如使用作為鹼性水相。藉由界面聚縮合方法製造聚碳酸酯可以習知方式藉由觸媒例如三級胺（特別是三級脂族胺，如三丁基胺或三乙基胺）催化；觸媒可以 0.05 至 10 莫耳%之用量使用，以所用二酚之莫耳為基準計。觸媒可在開始光氣法前或甚至光氣法後添加。

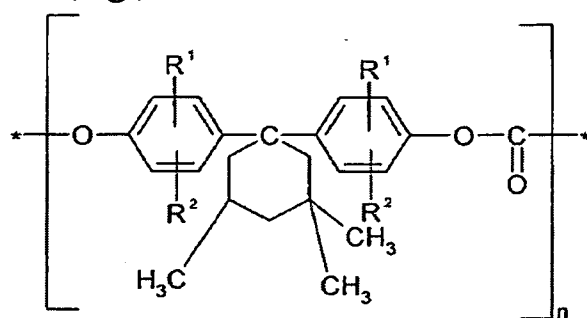
聚碳酸酯可藉由均相中已知方法（所謂「吡啶方法」）且藉由熔融轉酯化方法使用例如碳酸二苯酯替代光氣製造。

聚碳酸酯較佳具有分子量 M_w （重量平均，藉由凝膠滲透層析術在先前校準後決定）至少為 10,000，特佳為 20,000 至 300,000，特別是 20,000 至 80,000。其等可為直線或分枝，其等為以式 (Ia) 之二酚為主之同元聚碳酸酯或共聚碳

酸酯。

藉由併入式 (Ia) 之二酚，已創造具高抗熱性之新穎聚碳酸酯，其於其他方面亦具有良好性質輪廓。此特別正確於以式 (Ia) 之二酚為主之聚碳酸酯（其中 m 為 4 或 5），最特別於以二酚 (Ib) 為主之聚碳酸酯（其中 R^1 及 R^2 互相獨立地具有式 (Ia) 給予之意義且特佳為氫）。

特佳聚碳酸酯因此為結構單元式 (I) $m=4$ 或 5 者，最特別為單元式 (Ig) 者



(Ig)

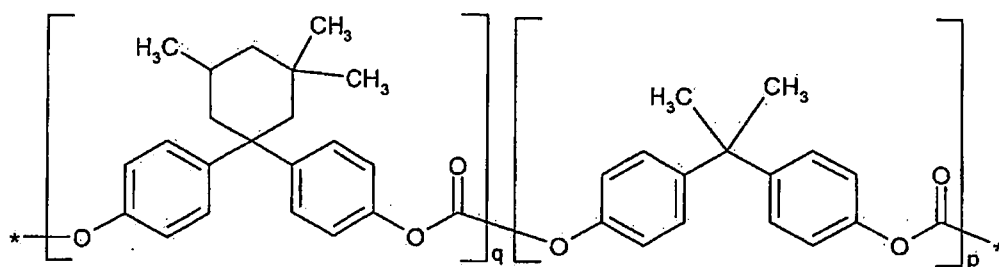
其中 R^1 、 R^2 及 n 具有式 (I) 給予之意義，但特佳為氫。

此等以式 (Ib) 之二酚為主之聚碳酸酯（其中特別是 R^1 及 R^2 為氫）除了其等高抗熱性外，擁有良好 UV 穩定性及未預期於熔融中良好流動性質，及於下述單體中顯示非常好的溶解度。

此外，藉由具所欲之其他二酚之組合物，特別是具式 (Ie) 者，聚碳酸酯性質可適宜地多樣化。在此等共聚碳酸酯中，式 (Ia) 之二酚係以量 100 莫耳% 至 2 莫耳% 被含於聚碳酸酯中，較佳以量 100 莫耳% 至 10 莫耳%，特別以量 100 莫耳% 至 30 莫耳%，以聚碳酸酯中 100 莫耳% 二酚單

元之總量為基準計。

特佳之聚碳酸酯為式 (I-h) 之共聚碳酸酯，其中共聚單體可以交替的嵌段或隨機排列於共聚物中， $p+q=n$ 且 q 與 p 之比率互相表現為由先前對於式 (Ie) 及 (Ia) 之敘述中所提及之莫耳%數據反映。



(I-h)

為了製造以墨或清漆薄膜塗覆基材用之印刷墨或印刷清漆，所用共聚碳酸酯係被溶解於一或多種可交聯之 UV 固化單體中，其係如以丙烯酸酯基或適合於聚合作用之乙烯系不飽和基為主。此等單體較佳係單官能化丙烯酸酯。然而，亦可使用二-、三-或多官能化丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

使用此等 UV 固化或輻射固化單體以溶解聚碳酸酯，但係根據相較於 EP 0 688 839 B1 中所用及所了解溶劑之不同原則。習知觀念之溶劑（如 EP 0 688 839 B1 中所用）專門用於溶解聚碳酸酯。由於隨後墨之乾燥，溶劑將傾向儘可能完全地蒸發，亦即幾乎 100%，因而不具有成膜性質。然而，在本發明中，使用亦傾向溶解聚碳酸酯之可交聯單體，但其等係餘留於墨中（最佳甚至呈 100% 程度），以致其

等對固化墨的性質具有重要影響及對薄膜性質具有決定性影響。輻射固化單體之揮發性應較佳少於 5%，最佳係少於 1%。

下列為可使用之可交聯單體實例（未限定於此）：（甲基）丙烯酸異苧酯（IBO（M）A）、（甲基）丙烯酸 2-苯基乙酯（PE（M）A）、乙氧基化的 2-苯基乙氧基丙烯酸酯、甲氧基化的聚乙二醇單（甲基）丙烯酸酯、烷氧基化的（甲基）丙烯酸四氫糠酯、烷氧基化的丙烯酸月桂酯、烷氧基化的丙烯酸苯酯、（甲基）丙烯酸硬脂酯、（甲基）丙烯酸月桂酯、（甲基）丙烯酸異癸酯、丙烯酸異辛酯、丙烯酸辛酯、（甲基）丙烯酸十三酯、己內酯丙烯酸酯、乙氧基化或烷氧基化的壬酚（甲基）丙烯酸酯、環狀三羥甲基丙烷縮甲醛丙烯酸酯、甲基丙烯酸環氧丙酯、丙二醇單甲基丙烯酸酯、丙烯酸 2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯（EOEOEA）、甲基丙烯酸甲酯（MMA）、丙氧基化的甲基丙烯酸烯丙酯、乙氧基化的甲基丙烯酸羥乙酯、甲基丙烯酸乙氧基三甘酯、1,6-己烷二醇二（甲基）丙烯酸酯（HDD（M）A）、烷氧基化的己烷二醇二丙烯酸酯、烷氧基化的環己烷二甲醇二（甲基）丙烯酸酯、1,3-丁二醇二（甲基）丙烯酸酯、1,4-丁二醇二（甲基）丙烯酸酯、二乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、聚乙二醇（200）二丙烯酸酯、聚乙二醇（400）二（甲基）丙烯酸酯、聚乙二醇（600）二（甲基）丙烯酸酯、乙氧基化的雙酚 A 二（甲基）丙烯酸酯、四乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、三乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、乙二

醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯 (DPGDA)、烷氧基化的新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化的三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化的甘油三丙烯酸酯 (GPTA)、二新戊四醇六丙烯酸酯 (DPHA)、三丙二醇二丙烯酸酯 (TPGDA)、二新戊四醇五丙烯酸酯 (DiPEPA)、新戊四醇三丙烯酸酯 (PETIA)、(乙氧基化的)新戊四醇四丙烯酸酯、二三甲基丙烷四丙烯酸酯、三甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPEOTA)、三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯 (TCDDMDA)、二新戊四醇五丙烯酸酯、低分子量單官能化胺甲酸酯丙烯酸酯、低分子量環氧丙烯酸酯、甲基丙烯酸羥丙酯 (HPMA)。

從以上列表中最特佳為(甲基)丙烯酸 2-苯基乙酯 (PE(M)A)、乙氧基化的 2-苯基乙氧基丙烯酸酯、甲基丙烯酸四氫糠酯、丙烯酸 2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯 (EOEOEA)、甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 及 1,6-己烷二醇二丙烯酸酯 (HDDA)。

再者，可使用各種乙烯基醚作為可交聯單體，例如(未限定於此)二乙二醇二乙烯基醚 (DVE-2) 或三乙二醇二乙烯基醚 (DVE-3)。

具乙烯系不飽和鍵之化合物實例(未限定於此)為 N-乙烯基吡咯酮 (NVP)、N-乙烯基己內醯胺、N-乙烯基甲醯胺 (NVF) 或丙烯醯基嗎啉 (ACMO)。對於已知健康理由而言，應盡可能地避免使用 N-乙烯基吡咯酮 (NVP)。

一般而言，將一或多種額外 UV 固化或輻射固化單體添加於印刷墨或清漆用之黏結劑。此等亦固化之 UV 固化單體可為上述與共聚碳酸酯溶液有關之 UV 固化單體。UV 固化單體之總量一般為 1 至 99 重量%，較佳係 25 至 85 重量%，特別是 50 至 85 重量%。

交聯單體之方法如藉由 UV 固化、LED 固化或電子束固化而發生。此等從文獻中已知且於各種其他應用中為習知技藝狀態，例如於光學儲存媒體之印刷。

輻射固化方法可藉由本發明及其所述優勢而與模內 (in-mould) 技術方法組合，特別是嵌入模製技術。

較佳者，揮發性有機溶劑未添加於印刷墨或印刷清漆。然而，在例外個案中，可添加揮發性溶劑以便印刷墨或印刷清漆對特別應用最佳化。亦有可能經由添加添加劑而將少量溶劑帶入墨中，因為許多市場可得之活性物質係被溶解於溶劑或以溶劑稀釋。在印刷墨或印刷清漆中，應使用不超過 10% (較佳不超過 5%) 揮發性有機溶劑。然而，特別佳者，避免使用揮發性有機溶劑。

再者，印刷墨或印刷清漆除了所用聚碳酸酯外可含有另外樹脂。

樹脂可選自廣泛多樣化樹脂。實例如下 (未限定於此)：環氧樹脂、聚酯樹脂、纖維素樹脂、甲基丙烯酸甲酯共聚物 (如來自 Rohm & Haas Deutschland GmbH, In der Krön 4, D 60489 Frankfurt 之 Paraloid B-48N、Paraloid B60、Paraloid B-82；來自 Neoresins Lurgiallee 6-8, D-60439

Frankfurt/Main之Neocryl B-810)、甲基丙烯酸乙酯(如來自Rohm & Haas之Paraloid B 72)、甲基丙烯酸丁酯共聚物(如來自Röhm GmbH & Co KG, Kirschenallee之Degalan LP 65/12、Degalan LP 68/04)、液體環氧樹脂(如來自UPPC AG, Schemmerbergerstr. 39, D-88487 Mietingen之Polypox E 064; 來自Bakelite AG之Rütapox resin 0164; 來自Vantico之Araldit GY 250)、不飽和聚酯樹脂(如來自Degussa Chemiepark Mari, Paul-Baumann-Str.1, 45764 Mari之Haftharz LTH)、飽和聚酯樹脂(如來自Degussa之Dynapol L 912、Dynapol L 952)。此等額外樹脂可以量0至50重量%乾燥重量存在, 以墨或清漆之總質量為基準計, 較佳係0至20重量%, 特佳為0至5重量%, 以便最佳化某些性質, 例如黏著性。然而, 就此等與使用作為主要樹脂的聚碳酸酯化學區分之額外鈍性或惰性樹脂之欲添加量而言, 應記住其等通常於背向射出期間強化墨之沖刷之傾向。

墨或清漆較佳含有至少一種光引發劑, 一般為兩種及可能為三種或多種光引發劑, 以便以UV光引發墨之表面固化及深度固化(交聯)。具最低可能移動及揮發傾向之光引發劑為較佳, 以便避免負面現象如從射出材料使墨剝離。此外, 所用光引發劑應顯示最低可能變黃傾向, 以致成分顏色不被改質及/或偽造。

其等可選自習知用於UV固化印刷墨及清漆等之光引發劑。例如(未限定於此), 1-羥環己基苯乙酮(來自Ciba Spezialitätenchemie AG, Klybeckstrasse 141, Postfach,

CH-4002 Basle之Irgacure[®] 184)、2-甲基-1-[4-(甲基苯硫基)-2-嗎啉代丙]-1-酮(來自Ciba之Irgacure[®] 907)、2-羥-1-[4-(2-羥乙氧基)苯基]-2-甲基-1-丙酮(來自Ciba之Irgacure[®] 2959)、 α -二甲氧基- α -苯基苯乙酮(來自Ciba之Irgacure[®] 651)、2-苄基-2-二甲胺基-1-(4-嗎啉代苯基)丁-1-酮(來自Ciba之Irgacure[®] 369)、雙(2,4,6-三甲基苄醯基)苯基膦氧化物(來自Ciba之Irgacure[®] 819)、2-羥-2-甲基-1-苯基-1-丙酮(來自Ciba之Darocur[®] 1173)、異丙基噻噸酮(來自Lambson之ITX)、2-氯噻噸酮(來自Lambson之CTX)、二苯基酮、2,4,6-三甲基苯二苯基膦氧化物(來自BASF之TPO)、次膦酸乙基-2,4,6-三甲基苄醯基苯酯(來自BASF之TPO-L)及甲基苄醯甲酸酯(來自Lambson之MBF)。

欲添加之量係強烈地取決於所用印刷方法選擇及光引發劑類型。

光引發劑之總量通常為1至20重量%，較佳係2至10重量%，特佳為3至7重量%，以印刷墨或印刷清漆之總質量為基準計。

此外，亦有可能使用共引發劑，例如胺類(如來自BASF Aktiengesellschaft, Carl-Bosch-Straße 38, 67056 Ludwigshafen之MDEA)或經胺改質的丙烯酸酯類(如來自Surface Specialities UCB之Ebecryl P115、Ebecryl 7100；來自Akzo Nobel Resins bv., Verkaufsbüro Deutschland, Industriestr. 8. 46446 Emmerich之Actilane 705、Actilane

715、Actilane 755；來自BASF之Laromer PO 94 F、Laromer LR 8869；來自Cray Valley之Craynor 503、Craynor 550；來自Cognis之Photomer 4775F），以量0.5至20重量%，以印刷墨或印刷清漆之總質量為基準計，取決於所用印刷方法及光引發劑類型。

較佳使用雙(2,4,6-三甲基苄醯基)苯基膦氧化物（來自Ciba之Irgacure[®] 819）、2-羥-2-甲基-1-苯基-1-丙酮（來自Ciba之Darocur[®] 1173）及三甲基苯二苯基膦氧化物（來自BASF之TPO）。

增稠劑亦可含於印刷墨或清漆中且亦可選自在印刷墨及/或印刷清漆中用於此目的之習知材料。此等包含例如（未限定於此）熱解二氧化矽、以甲基丙烯基矽烷後處理之結構改質的層狀矽酸鹽與蓖麻油衍生物以及改質的脲或聚羥羧醯胺之溶液。所用增稠劑之量一般範圍為0至10重量%，較佳係0.5至5重量%，特別是1.5至3重量%，以印刷墨或印刷清漆之總質量為基準計。

一般而言，印刷墨或清漆亦含有消泡劑及/或流動控制劑。

消泡劑可例如（未限定於此）選自改質的丙烯酸酯類或改質的丙烯酸酯共聚物，但亦選自含矽氧的化合物。流動控制劑包含例如改質的聚丙烯酸酯類及聚矽氧烷類。

一般而言，但取決於所用印刷方法及消泡劑及/或流動控制劑類型，其等係以量0.1至2.5重量%使用，以印刷墨或印刷清漆之總質量為基準計。

在消泡劑及流動控制劑中，較佳使用無矽氧產品來防止此等化合物由該墨遷移及所可能造成之射出材料之剝離。

較佳使用（未限定於此）來自Rahn之Genorad 16及來自Kromachem，10，Park Industrial Centre，Tolpits Lane，Watford，Hertfordshire WD1 8SP，UK之Fluorstab UV2作為穩定劑。

印刷墨或印刷清漆可包括一或多種填料。使用此等填料以降低價格並使印刷墨及/或印刷清漆之流動性質最佳化。

填料之天性並不特別關鍵。其等可選自用於印刷墨之習知填料，例如（未限定於此）瓷土、硫酸鋇（呈重晶石粉之沉澱形式）、碳酸鈣、硫化鋅、二氧化矽、滑石、矽酸鋁、氫氧化鋁及/或矽酸。所用填料之量一般範圍為0至50重量%，較佳係0至30重量%，如20重量%，以印刷墨或清漆之總質量為基準計。

較佳含於印刷墨中之顏料可為任何顏料。有可能使用例如（未限定於此）二氧化鈦、硫化鋅、碳黑、偶氮二芳基黃、異吲哚黃、二芳胺醞橙、喹吡啶酮洋紅、二酮基吡咯紅、銅酞青藍、銅酞青綠、二喹吡紫及二酮基金屬氧化物。

可使用的其他顏料之相當綜合列表係發現於Colour Index International，Fourth Edition Online，2001，由the

Society of Dyers and Colourists 連同 the American Association of Textile Chemists and Colorists發表。

亦可使用特別效果顏料，例如（但未限定於）經金屬氧化物塗覆之雲母與金屬顏料。色彩顏料之量一般為 1 至 50 重量%，較佳係 3 至 45 重量%，以印刷墨重量為基準計，取決於顏料類型、所欲遮蔽力及所選印刷方法。白顏料一般以量 20 至 50 重量%使用，較佳係 25 至 45 重量%。色彩顏料一般以量 1 至 20 重量%使用，取決於天性與色澤 (shade) 以及所用印刷方法。

經金屬氧化物塗覆之雲母與金屬顏料一般以量 1 至 20 重量%使用，取決於天性與色澤以及所用印刷方法。

所用所有顏料必須高度熱穩定且必須不會由於背向射出期間溫度上升的結果而被破壞、昇華或改變其等色澤。

為了改良墨性質，額外有可能添加蠟。適合之蠟為商業可得。下列蠟為特別適合、商業可得的產品，其被命名為各自蠟的實例；各自供應來源係給予於括弧中：

聚乙烯蠟：

Ceraflour 990 (Byk-Cera ; Danzigweg 23 ; 7418 EN Deventer Netherlands)、Ceraflour 991(Byk-Cera ; Danzigweg 23 ; 7418 EN Deventer Netherlands)、Printwax ME 0825 (Deurex Micro-Technologies GmbH ; Dr. Bergius Strasse 18/20 ; 06729 Tröglitz Germany)

改質之聚乙烯蠟：

Ceraflour 961 (Byk-Cera ; Danzigweg 23 ; 7418 EN Deventer Netherlands) 、 Everglide UV 961 25 % (Krahn-Chemie GmbH ; Grimm 10 ; 20457 Hamburg Germany)

高密度聚乙烯蠟：

Ceraflour 950 (Byk-Cera ; Danzigweg 23 ; 7418 EN Deventer Netherlands)

聚合物-二氧化矽複合物：

Deuteron MM 659 (Deuteron GmbH ; in den Ellem 2 ; 28832 Achim Germany)

微磨化聚烯烴蠟：

Micro Wax DM (Finma-Chemie GmbH , Theodor-Heuss-Strasse 5 ; 61191 Rosbach Germany) 、 Micro Wax HTDM (Finma-Chemie GmbH , Theodor-Heuss-Strasse 5 ; 61191 Rosbach Germany)

Fischer-Tropsch蠟：

Ceraflour 940 (Byk-Cera ; Danzigweg 23 ; 7418 EN Deventer Netherlands)

微磨化聚四氟乙烯蠟：

Ceraflour 980 (Byk-Cera ; Danzigweg 23 ; 7418 EN Deventer Netherlands) 、 Ultraglidle UV 701 (Krahn-Chemie GmbH ; Grimm 10 ; 20457 Hamburg Germany) 、 Shamrock ST-3 (Shamrock ; Heesterveldweg 21 ; 3700 Tongeren Belgium)

微磨化聚四氟乙烯/聚乙烯蠟：

Ceraflour 968 (Byk-Cera ; Danzigweg 23 ; 7418 EN Deventer Netherlands)、Ceraflour 996(Byk-Cera ; Danzigweg 23 ; 7418 EN Deventer Netherlands)

醯胺蠟：

Ceraflour 994 (Byk-Cera ; Danzigweg 23 ; 7418 EN Deventer Netherlands) 、 Deurex MA 7020 (Deurex Micro-Technologies GmbH ; Dr. Bergius Strasse 18/20 ; 06729 Tröglitz Germany)

棕櫚蠟：

Ceraflour 4RC 1165(Byk-Cera ; Danzigweg 23 ; 7418 EN Deventer Netherlands) 、 Everglide UV 636 25 % (Krahn-Chemie GmbH ; Grimm 10 ; 20457 Hamburg Germany)

褐煤蠟：

Deurex MM 8120 (Deurex Micro-Technologies GmbH ; Dr. Bergius. Strasse 18/20 ; 06729 Tröglitz Germany)、Deurex MM 8200 (Deurex Micro-Technologies GmbH ; Dr. Bergius Strasse 18/20 ; 06729 Tröglitz Germany)

具 UV 反應性基之微磨化酯蠟：

Ceridust TP 5091 (Clariant GmbH ; Am Unisyspark 1 ; 65843 Sulzbach Germany)

石蠟：

Polyspers HP (Eastman Chemical Deutschland GmbH ;
Charlottenstrasse 61 ; 5114 9 Cologne Germany)

聚丙烯蠟 :

Crayvallack WN-I135 (Lubrizol Coating Additives
GmbH ; Max Planck Strasse 6 ; 27721 Ritterhude Germany)

噴霧微磨化聚烯烴蠟 :

Printwax MXF 9510 D (Deurex Micro-Technologies
GmbH ; Dr. Bergius Strasse 18/20 ; 06729 Tröglitz
Germany) 、 Printwax MX. 9815 D (Deurex
Micro-Technologies GmbH ; Dr. Bergius Strasse 18/20 ; 06729
Tröglitz Germany)

蠟之濃度較佳係 0 重量% 至 10 重量% , 更佳係 0 重量% 至 3.0 重量% , 特佳為 0 至 2 重量% , 以印刷墨或印刷清漆之重量為基準計。

印刷前, 黏著促進劑可被添加於印刷墨或清漆, 以量為 0.01 至 20 重量% , 較佳係 1 至 10 重量% , 以印刷用墨或清漆之重量為基準計。此可為異氰酸酯黏著促進劑, 如脂族聚異氰酸酯例如六亞甲基二異氰酸酯 (HDI)、三甲基己烷二異氰酸酯 (TMHDI), 環脂族聚異氰酸酯例如異佛酮二異氰酸酯 (IPDI)、氫化的伸苯二甲基二異氰酸酯 (HXDI) 或二異氰酸基二環己基甲烷 (HMDI), 以及芳香族聚異氰酸酯例如甲苯二異氰酸酯 (TDI)、伸苯二甲基二異氰酸酯 (XDI)、四甲基伸苯二甲基二異氰酸酯 (TMXDI) 或二異氰酸基二苯基甲烷 (MDI)。商業可得

之產品為如 Desmodur E41 或 Desmodur N 75 (Bayer)。亦可使用聚醯亞胺，例如聚乙烯醯亞胺或聚碳二醯亞胺。其他黏著促進劑為矽烷黏著促進劑，例如烷基矽烷、乙烯基矽烷、甲基丙烯氧基矽烷、環氧矽烷、胺基矽烷、脲矽烷、氯矽烷與異氰酸基矽烷，以及胺基矽烷例如 γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、 γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、N- β -(胺基乙基)- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、雙(γ -三甲氧基矽基丙基)胺、N-苯基- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷與 N- β -(胺基乙基)- γ -胺基丙基甲基二甲氧基矽烷，及異氰酸基矽烷例如 γ -異氰酸基丙基三乙氧基矽烷。

較佳印刷方法為網版印刷、輪轉網版印刷、數位印刷、快乾印刷、凸板印刷、平板印刷及凹板印刷。網版印刷為特別佳使用者。

欲以印刷墨或印刷清漆塗覆基材用及/或回填根據本發明之層合物用之特別適合熱塑性聚合物為以下列為主的聚碳酸酯或共聚碳酸酯：二酚，聚-或共聚丙烯酸酯與聚-或共聚甲基丙烯酸酯例如且較佳係聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)，與苯乙烯之聚合物或共聚物例如且較佳係聚苯乙烯 (PS) 或聚苯乙烯-丙烯腈 (SAN) 或丙烯腈-丁二烯-聚苯乙烯 (ABS)，熱塑性聚胺甲酸酯，以及聚烯烴例如且較佳係聚丙烯等級或以環狀烯烴為主的聚烯烴 (如 TOPAS[®], Hoechst)，對酞酸的聚-或共聚縮合物例如且較佳係聚-或共聚對酞酸乙二酯 (PET 或 CoPET)、經二醇改質的 PET (PETG)、經二醇改質的聚-或共聚環己烷

對酞酸二甲二酯 (PCTG) 或聚-或共聚對酞酸丁二酯 (PBT 或 CoPBT)，萘二羧酸的聚-或共聚縮合物例如且較佳係聚乙二醇萘酸酯 (PEN)，至少一種環烷基二羧酸的聚-或共聚縮合物例如且較佳係聚環己烷二甲醇-環己烷二羧酸 (PCCD)、聚砜 (PSU) 或前述的混合物。

較佳熱塑性聚合物為聚碳酸酯或共聚碳酸酯或含有至少一種聚碳酸酯或共聚碳酸酯之摻合物。特佳為含有至少一種聚碳酸酯或共聚碳酸酯及至少一種對酞酸、萘二羧酸或環烷基二羧酸 (較佳係環己烷二羧酸) 的聚-或共聚縮合物之摻合物。最特佳為聚碳酸酯或共聚碳酸酯，特別是具平均分子量 M_w 為 500 至 100,000，較佳係 10,000 至 80,000，特佳為 15,000 至 40,000，或其具至少一種對酞酸的聚-或共聚縮合物之摻合物，具平均分子量 M_w 為 10,000 至 200,000，較佳係 26,000 至 120,000。

由至少一種可以印刷墨或印刷清漆印刷的熱塑性聚合物組成之常見基材包含尤其是聚碳酸酯、預處理的聚酯、ABS、PMMA、聚碳酸酯/聚酯摻合物及聚碳酸酯/ABS 摻合物 (未限定於此)。

適合基材實例為單層或多層基材。多層基材可含有數種聚合物層及/或聚合物層與其他材料之塗層。多層基材之適合實例為如含有一或多種前述熱塑性聚合物之共擠壓薄膜或層合物以及含有一或多種前述熱塑性聚合物之塗覆薄膜。

適合薄膜可得自如 Bayer MaterialScience AG (Bayfol®、Makrolon®、Makrofol®、Bayblend®)及 Autotype (Autoflex HiForm™、Autoflex XtraForm™)。較佳使用聚碳酸酯或聚碳酸酯/聚酯摻合物之薄膜作為基材。

可用於背向射出已塗敷於薄膜上的印刷墨或印刷清漆之常見射出模製材料特別為(但未限於)聚酯、聚碳酸酯、聚碳酸酯摻合物、聚苯乙烯、ABS、ABS 摻合物、聚醯胺、PVC 及 PMMA。背向射出用之較佳材料為聚碳酸酯或各種聚碳酸酯摻合物。

下列實施例意欲提供本發明之示範解釋並不被解釋成限制。

【實施方式】

根據本發明製造適合作為黏結劑之聚碳酸酯：
式(I-h)之聚碳酸酯之實例係如下製造：

聚碳酸酯 1

將 205.7g (0.90 mol) 雙酚 A (2,2-雙(4-羥苯基)丙烷)、30.7g (0.10mol) 1,1-雙(4-羥苯基)-3,3,5-三甲基環己烷、336.6g (6mol) KOH 及 2700g 水於惰性氣體氛圍中攪拌溶解。然後添加 1.88g 酚於 2500ml 二氯甲烷之溶液。使 198g (2mol) 光氣於 pH 為 13 至 14 及 21 至 25°C 導入攪拌良好的溶液。接著，添加 1ml 乙基哌啶，攪拌持續進一步 45 分鐘。分離掉無酚鹽之水相，以磷酸酸化後之有機相用水洗

滌直到中和及無溶劑。聚碳酸酯具有相對溶液黏度為 1.255。

聚合物之玻璃轉移溫度被測定為 157°C (DSC)。

聚碳酸酯 2

如同針對聚碳酸酯 1，使 181.4g (0.79mol) 雙酚 A 及 63.7g (0.21mol) 1,1-雙(4-羥苯基)-3,3,5-三甲基環己烷之混合物反應以生產聚碳酸酯。

聚碳酸酯具有相對溶液黏度為 1.263。

聚合物之玻璃轉移溫度被測定為 167°C (DSC)。

聚碳酸酯 3

如同針對聚碳酸酯 1，使 149.0g (0.65mol) 雙酚 A 及 107.9g (0.35mol) 1,1-雙(4-羥苯基)-3,3,5-三甲基環己烷之混合物反應以生產聚碳酸酯。

聚碳酸酯具有相對溶液黏度為 1.263。

聚合物之玻璃轉移溫度被測定為 183°C (DSC)。

聚碳酸酯 4

如同針對聚碳酸酯 1，使 91.6g (0.40mol) 雙酚 A 及 185.9g (0.60mol) 1,1-雙(4-羥苯基)-3,3,5-三甲基環己烷之混合物反應以生產聚碳酸酯。

聚碳酸酯具有相對溶液黏度為 1.251。

聚合物之玻璃轉移溫度被測定為 204°C (DSC)。

聚碳酸酯 5

如同針對聚碳酸酯 1，使 44.2g (0.19mol) 雙酚 A 及 250.4g (0.81mol) 1,1-雙(4-羥苯基)-3,3,5-三甲基環己烷之混合物反應以生產聚碳酸酯。

聚碳酸酯具有相對溶液黏度為 1.248。

聚合物之玻璃轉移溫度被測定為 216°C (DSC)。

玻璃轉移溫度係藉由 DSC(微差掃描熱量法)根據 ISO 11357 決定。為了決定玻璃轉移溫度，樣品於真空箱中事先乾燥 24 小時。

製造根據本發明所用之網版印刷墨：

為了闡明本發明，網版印刷墨係如下製造：

為此目的，使 20 重量%來自 Bayer Material Science 之黏結劑(聚碳酸酯 4，見上)先溶解於 80 重量%UV 固化單體 4-(1-氧代-2-丙烯基)嗎啉中。將額外單官能化丙烯酸酯、二丙烯酸酯、光引發劑、流動控制劑、增稠劑及顏料添加至溶於 UV 固化單體 4-(1-氧代-2-丙烯基)嗎啉中之黏結劑，使用高速混合器預分散，且藉由三重輥磨機或珠磨機，製造出具顆粒細度 $<10\mu\text{m}$ 之墨。

本發明係藉由表 1 及 2 中所列之實施例 1 及 2 敘述(未限定於此)。

實施例 1 (根據本發明) : 網版印刷用藍墨

表 1

原料	重量%
聚碳酸酯 4 (20 重量%) 於 4-(1-氧代-2-丙烯基)嗎啉 (80 重量%) 中	72.00
1-乙烯基氮雜環庚-2-酮	4.66
丙烯酸 2-苯氧基乙酯 (Sartomer SR339EU)	6.44
三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯 (Sartomer SR833S)	5.00
聚矽氧烷 (流動控制劑)	1.00
苯基雙(2,4,6-三甲基苄醯基)膦氧化物(光引發劑)	0.90
2-羥-2-甲基-1-苯基-1-丙酮 (光引發劑)	5.00
經改質的脲溶液 (增稠劑)	1.00
Sunfast 藍 15 : 3 249-1532 (顏料)	4.00

實施例 2 (根據本發明) : 網版印刷用白墨

表 2

原料	重量%
聚碳酸酯 4 (20 重量%) 於 4-(1-氧代-2-丙烯基)嗎啉 (80 重量%) 中	27.90
1-乙烯基氮雜環庚-2-酮	7.60
丙烯酸 2-苯氧基乙酯 (Sartomer SR339EU)	10.50
4-(1-氧代-2-丙烯基)嗎啉	1.10
三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯 (Sartomer SR833S)	5.00
聚矽氧烷 (流動控制劑)	1.00
苯基雙(2,4,6-三甲基苄醯基)膦氧化物(光引發劑)	0.90
2-羥-2-甲基-1-苯基-1-丙酮 (光引發劑)	5.00
經改質的脲溶液 (增稠劑)	1.00
Tiona 595 (顏料)	40.00

為了製造根據本發明之層合物，將來自實施例 1 及 2 具黏度大約 4,000 mPa*s (以剪切率 100/s 之錐體—平板式

系統)之網版印刷墨通過 150-31 網版印刷纖維各印刷於聚碳酸酯薄膜 (Makrofol[®] DE-4 ; 375 μ m ; Bayer Material Science AG) 上, 並藉由 2 x 120 W/cm 汞蒸氣燈以速率 15 m/min 固化。

實施例 3 (根據本發明) : 網版印刷用之藍墨

在製造另一網版印刷墨中, 使 30 重量%來自 Bayer Material Science 之黏結劑 (聚碳酸酯 5, 見上) 溶解於 70 重量%UV 固化單體 4-(1-氧代-2-丙烯基)嗎啉中。

將二丙烯酸酯、光引發劑、流動控制劑、增稠劑及顏料添加至溶於 UV 固化單體 4-(1-氧代-2-丙烯基)嗎啉之黏結劑, 使用高速混合器預分散, 且藉由三重輥磨機或珠磨機, 製造出具顆粒細度 <10 μ m 之墨。

本發明係藉由表 3 中呈現之實施例敘述(未限定於此)。

表 3

原料	重量%
聚碳酸酯 5 (30 重量%) 於 4-(1-氧代-2-丙烯基)嗎啉 (70 重量%) 中	52.50
4-(1-氧代-2-丙烯基)嗎啉	25.60
三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯 (Sartomer SR833S)	10.00
聚矽氧烷 (流動控制劑)	1.00
苯基雙(2,4,6-三甲基苄醯基)膦氧化物(光引發劑)	0.90
2-羥-2-甲基-1-苯基-1-丙酮 (光引發劑)	5.00
經改質的脲溶液 (增稠劑)	1.00
Sunfast 藍 15 : 3 249-1532 (顏料)	4.00

將具黏度大約 4,000 mPa*s (以剪切率 100/s 之錐體—平板式系統) 之網版印刷墨通過 150-31 網版印刷纖維印刷於聚碳酸酯薄膜 (Makrofol[®] DE-4; 375 μ m; Bayer Material Science AG) 上, 並藉由 2 x 120 W/cm 汞蒸氣燈以速率 15 m/min 固化。

為了比較之目的, 進行下列實施例 4 至 7:

比較例 4: 圖形網版印刷用之 UV 墨

將具根據表 4 組成物之商業可得網版印刷墨 (含有聚丙烯酸酯作為黏結劑) 印刷於聚碳酸酯薄膜 (Makrofol[®] DE-4; 375 μ m; Bayer Material Science AG) 上, 並如實施例 1 及 2 所述固化。

表 4: 圖形網版印刷用之 UV 墨

原料	重量%
MMA 共聚物	17.50
1-乙基氮雜環庚-2-酮	9.00
丙烯酸異茨酯	35.00
丙烯酸 2-苯氧基乙酯 (Sartomer SR339EU)	6.00
聚矽氧烷 (流動控制劑)	1.00
2-羥-2-甲基-1-苯基-1-丙酮 (光引發劑)	3.50
2-苄基-2-(二甲胺基)-1-[4-(4-嗎啶基)-1-丁酮 (光引發劑)	2.00
異丙基噻噸酮 (光引發劑)	0.70
二苯基(2,4,6-三甲基苄醯基)膦氧化物(光引發劑)	1.30
Sunfast 藍 15:3 249-1532 (顏料)	4.00
硫酸鋇 (Sachtleben Blanc Fixe micro)	20.00

比較例 5：圖形網版印刷用之 UV 墨

將具根據表 5 組成物之商業可得網版印刷墨（含有與比較例 4 中不同的聚丙烯酸酯作為黏結劑）印刷於聚碳酸酯薄膜（Makrofol[®] DE-4；375 μ m；Bayer MaterialScience AG）上，並如實施例 1 及 2 所述固化。

表 5：圖形網版印刷用之 UV 墨

原料	重量%
MMA 共聚物	24.00
1,6-己烷二醇二丙烯酸酯（Sartomer SR238）	23.00
丙烯酸異茨酯	12.00
丙烯酸 2-苯氧基乙酯（Sartomer SR339EU）	15.00
聚矽氧烷（流動控制劑）	1.00
苯基雙(2,4,6-三甲基苄醯基)膦氧化物(光引發劑)	0.90
1-羥環己基苯基酮（光引發劑）	7.00
Sunfast 藍 15：3 249-1532（顏料）	4.00
硫酸鋇（Blanc Fixe micro）	13.10

比較例 6：圖形網版印刷用之 UV 墨

將具根據表 6 組成物之商業可得網版印刷墨（含有聚胺甲酸酯丙烯酸酯作為黏結劑）印刷於聚碳酸酯薄膜（Makrofol[®] DE-4；375 μ m；Bayer MaterialScience AG）上，並如實施例 1 及 2 所述固化。

表 6：圖形網版印刷用之 UV 墨

原料	重量%
聚胺甲酸酯丙烯酸酯	46.00
1-乙基氮雜環庚-2-酮	9.00
丙烯酸異茨酯	22.00
聚矽氧烷（流動控制劑）	1.00
異丙基噻噸酮（光引發劑）	1.00
2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-(嗎啉基)-1-丙酮（光引發劑）	2.00
Sunfast 藍 15：3 249-1532	4.00
硫酸鋇（Blanc Fixe micro）	15.00

比較例 7：圖形網版印刷用之 UV 墨

將來自 Coates（Decomold™）之商業可得網版印刷墨（含有具脂族聚碳酸酯骨幹與低聚合胺甲酸酯丙烯酸酯側鏈之共聚物作為黏結劑）印刷於聚碳酸酯薄膜（Makrofol® DE-4；375 μm；Bayer MaterialScience AG）上，並如實施例 1 及 2 所述固化。

實施例 8：成形測試之結果

使根據實施例 1 至 7 製造之塗覆薄膜（層合物）如下述測試其等成形性。

成形測試係於來自 Niebling 之 SAMK 360 高壓成形機器（HPF 機器）（建造年 2000）執行。針對評估成形性質，測試係以加熱/通風嵌板鑄模執行。部件尺寸大約為 190 x 120 mm，具欲被評估的拉伸用之各種孔隙。

鑄模溫度為 100°C。成形前，將薄膜於加熱區中預加熱。對於所有測試加熱時間為 16 秒，其生產薄膜溫度為大約 150 至 160°C。針對評估而言，使來自各實施例之 5 個薄膜連續地成形。

視覺地執行評估，結果匯編於表 7。

表 7

實施例	HPF	拉伸	評估 (成形/拉伸)
編號 1	OK	OK	+/+
編號 2	OK	OK	+/-
編號 3	OK	OK	+/+
編號 4	OK	OK	+/+
編號 5	OK	裂痕	+/-
編號 6	OK	嚴重裂痕	+/-
編號 7	於 80°C 黏著	OK	-/+

結果顯示除了根據本發明之層合物外，僅有來自比較例 4 之層合物可在未損害層合物整體或墨薄膜下成形及拉伸。

實施例 9：背向射出測試之結果

使根據實施例 1 至 7 製造與塗覆及根據實施例 8 成形之薄膜 (層合物) 如下述測試其等背向射出特徵。對於薄膜嵌入模製方法 (FIM) 的評估，可使用如成形測試中相同薄膜。

測試係使用來自 Arburg 之射出模製機器執行。Arburg Allrounder 570C 具有鎖緊力最大為 200 公噸且建造於 2003。將各種薄膜於 260°C 以 PC/ABS 背向射出。鑄模填

充時間為 2 秒，測量射出壓力為 1000 巴。設定模製溫度為標準值 60°C。鑄模具有熱尖端，其經由輔助針將聚合物通過冷流道饋入鑄模腔。在此方法期間，出現高溫及剪切力，其於若干個案中，當應力太高時可沖刷印刷墨。

背向射出的塑膠對墨之黏著性然後以手動撕除 (pull-off) 測試評估。

視覺地執行評估，結果匯編於表 8。

表 8

實施例	沖刷	黏著	評估 (沖刷/黏著)
編號 1	無	良好	+/+
編號 2	無	良好	+/+
編號 3	無	良好	+/+
編號 4	顯著沖刷	無	-/-
編號 5	無	低	+/-
編號 6	無	無	+/-
編號 7	無	無	+/-

結果顯示僅有根據本發明之層合物可在未沖刷墨薄膜下以熱塑性塑膠背向射出，且介於層合物與背向射出材料間具良好黏著性。

實施例 10：氣候測試之結果

為了獲得更廣泛評估有關介於印刷薄膜 (層合物) 與背向射出材料之黏著性，使來自實施例 9 之模製物在氣候控制條件下暴露以老化。此等測試係在來自 Weiss 之氣候測試箱 (建造年 1989) 於下列條件執行：

溫度：80°C

氬圍溼度：85%

貯存時期：100 小時。

然後視覺地評估薄膜且亦進行手動撕除（pull-off）測試。結果列於表 9。

表 9

實施例	外觀	黏著	評估（外觀/黏著）
編號 1	OK	良好	+/+
編號 2	OK	良好	+/+
編號 3	OK	良好	+/+
編號 4*	未測試	未測試	無
編號 5	顯著氣泡	無	-/-
編號 6	顯著氣泡	無	-/-
編號 7	氣泡	無	-/-

結果顯示僅有根據本發明之層合物在氣候控制條件下老化後仍展現良好外觀及良好黏著性。比較例展現起泡且不再顯示任何黏著性。

*根據比較例 4 層合物在氣候控制條件下老化後不再測試，因為對於在氣候控制條件下隨後長期老化，根據實施例 9 結果已太差。

整體評估：

考慮到實施例 8 至 10 之結果，亦即針對印刷薄膜（層合物）之成形與背向射出的全部製程鏈，獲得實施例之下列整體圖像：

表 10

實施例	成形	背向射出	在氣候控制條件下老化	評估
編號 1	OK	OK	OK	+
編號 2	些微裂痕	OK	OK	+
編號 3	OK	OK	OK	+
編號 4	OK	沖刷	未測試	-
編號 5	裂痕	低黏著	氣泡	-
編號 6	裂痕	無黏著	氣泡	-
編號 7	黏著	無黏著	氣泡	-

針對根據本發明來自實施例 1 至 3 之層合物，觀察到良好可成形性、此預成形期間之可拉伸性及可背向射出性。背向射出材料與印刷薄膜（根據本發明之層合物）之黏著性在背向射出後及貯存於調節箱中後兩者立即為良好，且此外，未觀察到沖刷墨諸如此類。就於墨薄膜中重大裂痕或整體層合物對成形鑄膜之黏著性而論，比較例 4 至 7 於若干個案中已於成形期間顯示重大弱點。在背向射出期間及在氣候控制條件下老化，所有比較例顯示從墨薄膜顯著沖刷墨或介於塗覆薄膜與背向射出材料間之不充分無黏著性。

實施例 11：

表 11 中，列出各種印刷方法用之適合墨呈藍色澤的進一步實施例（未限定於此）。

表 11：各種印刷方法用之藍墨實例

原料	網版 印刷	輪轉網 版印刷	快乾 印刷	數位 印刷
聚碳酸酯 4 (30 重量%) 於 4-(1- 氧代-2-丙烯基)嗎啉 (70 重量%) 中		31.00	15.40	5.00
聚碳酸酯 5 (35 重量%) 於 4-(1- 氧代-2-丙烯基)嗎啉 (65 重量%) 中	41.00			
二丙烯酸脂族酯 (80 重量%) 於 二丙二醇二丙烯酸酯 (20 重量%) 中				5.00
4-(1-氧代-2-丙烯基)嗎啉		4.00	8.60	23.00
1-乙烯基氮雜環庚-2-酮	18.00	16.00	15.50	19.00
丙烯酸 2-苯氧基乙酯 (Sartomer SR339EU)	24.10	22.00	21.00	26.00
1,6-己二醇二丙烯酸酯	5.00	5.00	5.00	5.00
聚矽氧烷	1.00			0.10
無矽氧經丙烯酸酯化的消泡劑		2.50	2.50	
Solsperse 5000		0.10	0.40	0.05
Solsperse 39000		0.40	1.60	0.20
經改質的脲溶液	1.00			
2-羥-2-甲基-1-苯基-1-丙酮	5.00	7.50	7.50	
1-羥環己基苯基酮				7.50
二苯基(2,4,6-三甲基苄醯基)磷氧 化物		7.50	7.50	7.50
苯基雙(2,4,6-三甲基苄醯基)磷氧 化物	0.90			
Sunfast 藍 15 : 3 249-1532	4.00	4.00		
Hostaperm Blau B2G			15.00	1.65

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

七、申請專利範圍：

1. 一種層合物，包括：

- a) 至少一種熱塑性聚合物之薄膜作為基材；
- b) 至少一種印刷墨或印刷清漆之單層或多層墨薄膜及/或清漆薄膜，含有：
 - 至少一種以配對雙取代的二羥二苯基環烷為主之非輻射固化芳香族聚碳酸酯作為黏結劑，及
 - 至少一種選自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯基醚及具乙烯系雙鍵的含氮化合物組群之輻射固化單體作為溶劑，

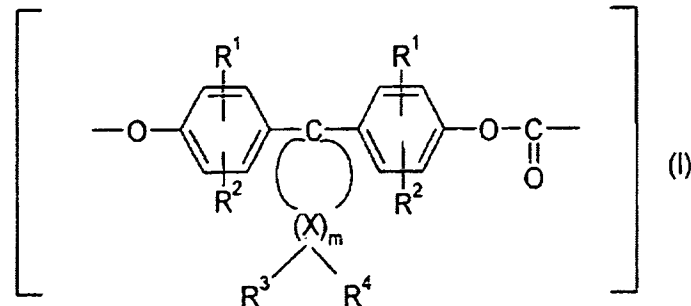
其特徵在於該黏結劑係被溶解於該溶劑中且該溶劑在固化後係以化學交聯形式被結合於該印刷墨或印刷清漆中，

其中該基材之熱塑性聚合物為以下列為主的一或多種聚碳酸酯或共聚碳酸酯：二酚，聚-或共聚丙烯酸酯與聚-或共聚甲基丙烯酸酯，具苯乙烯之聚合物或共聚物，對酞酸、萘二羧酸或環烷基二羧酸的聚-或共聚縮合物，聚胺甲酸酯，聚烯烴或此等的混合物。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之層合物，其中在該墨薄膜或清漆薄膜中使用作為黏結劑的聚碳酸酯之玻璃轉移溫度 T_g (黏結劑) 係高於該基材之玻璃轉移溫度 T_g (基材)。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之層合物，其中該基材與該墨薄膜或清漆薄膜之整體厚度包括 0.05 至 4 mm。
4. 根據申請專利範圍第 1 項之層合物，其中該基材係由一或

多種聚合物層所組成及/或該墨薄膜係由一或多層所組成。

5. 根據申請專利範圍第 1 項之層合物，其中該印刷墨或印刷清漆的黏結劑中之聚碳酸酯具有分子量 M_w (重量平均) 至少為 10000 及/或含有雙官能化碳酸酯結構單元式(I)，



其中

R^1 及 R^2 表示氫、鹵素、 C_1 - C_8 烷基、 C_5 - C_6 環烷基、 C_6 - C_{10} 芳烷基，

m 表示 4 至 7 之整數，

R^3 及 R^4 針對每個 X 可個別地選擇且互相獨立地表示氫或 C_1 - C_6 烷基，且

X 表示碳，

惟在至少一個 X 原子上， R^3 及 R^4 同時表示烷基。

6. 根據申請專利範圍第 5 項之層合物，其中該聚碳酸酯含有至少 30 莫耳% 雙官能化碳酸酯結構單元式 (I)，以所包含的全部雙官能化碳酸酯結構單元之物質用量為基準計。
7. 根據申請專利範圍第 1 項之層合物，其中輻射固化印刷墨或印刷清漆之軟化點為 $<144^\circ\text{C}$ 。

8. 根據申請專利範圍第 1 項之層合物，其中該層合物係成形者。
9. 一種製造根據申請專利範圍第 1 至 8 項的層合物之方法，其特徵在於作為基材之熱塑性聚合物之薄膜)係藉由印刷以墨薄膜及/或清漆薄膜塗覆，然後藉由輻射固化予以固化。
10. 根據申請專利範圍第 9 項之方法，其中該基材係在以該墨薄膜及/或清漆薄膜塗覆前形成，或該層合物係在以該墨薄膜及/或清漆薄膜塗覆基材後形成。
11. 一種回填模製物，其特徵在於將根據申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項的層合物於印有該印刷墨或印刷清漆之側上以至少一種熱塑性聚合物回填一或多次，用於回填之熱塑性聚合物具有 200°C 或以上之溫度。
12. 根據申請專利範圍第 11 項之回填模製物，其中將根據申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項的層合物以一或多層之至少一種熱塑性聚合物回填。
13. 一種製造根據申請專利範圍第 11 或 12 項的回填模製物之方法，其特徵在於將由根據申請專利範圍第 9 或 10 項的方法所製造之層合物在 200°C 或更高之溫度於印有該印刷墨或印刷清漆之側上以至少一種熱塑性聚合物回填一或多次。
14. 根據申請專利範圍第 13 項之方法，其中回填係藉由背向射出模製、背向壓縮模製或泡沫背底而發生。
15. 根據申請專利範圍第 13 或 14 項之方法，其特徵在於將由

根據申請專利範圍第 9 或 10 項的方法所製造之層合物藉由印刷以聚胺甲酸酯層塗覆於印有該印刷墨或印刷清漆之側上，然後以至少一種熱塑性聚合物回填。