

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09D 11/10 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03821152.1

[45] 授权公告日 2008 年 12 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 100439458C

[22] 申请日 2003.9.3 [21] 申请号 03821152.1

[30] 优先权

[32] 2002.9.5 [33] US [31] 60/408,916

[86] 国际申请 PCT/US2003/027572 2003.9.3

[87] 国际公布 WO2004/022654 英 2004.3.18

[85] 进入国家阶段日期 2005.3.7

[73] 专利权人 沃克弗里公司

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 杰拉尔德·叙热曼

[56] 参考文献

US5859268A 1999.1.12

审查员 曹赞华

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 樊卫民 郭国清

权利要求书 2 页 说明书 16 页

[54] 发明名称

快干涂料

[57] 摘要

本发明描述了新颖、快速干燥、低含量的挥发性有机化合物(VOC)、网点扩大最小化的涂料(包括石印油墨和清漆体系)。由于这些体系的充分快速的干燥,使得它们的使用消除了在大多数石印印刷应用中油墨干燥速度作为速度的限制性因素。与常规的对应物比较,除提供增加了的干燥速度外,本发明的快速干燥、低/无 VOC 石印涂料体系还能给使用者提供干燥薄膜耐摩擦性的显著改进。

1. 一种组合物，包括 1,4-双氧杂-2,5-环己二烯-2,5-二醇的 2,5-双脂肪酸酯和任意的多官能(甲基)丙烯酸酯或乙烯基醚、或者其组合，其中(甲基)丙烯酸酯的量低于总组合物的 10wt%。

2. 权利要求 1 的组合物，包括最小 2wt%、最大 30wt%的如下物质的组合：1,4-双氧杂-2,5-环己二烯-2,5-二醇的 2,5-双脂肪酸酯和任意的多官能(甲基)丙烯酸酯、乙烯基醚、或者其组合。

3. 权利要求 1 的组合物，包括 1,4-双氧杂-2,5-环己二烯-2,5-二醇的 2,5-双不饱和脂肪酸酯。

4. 权利要求 1 的组合物，还包括无机过酸盐。

5. 权利要求 4 的组合物，包括 10-5,000ppm 的无机过酸盐。

6. 权利要求 3 的组合物，包括 10-5,000ppm 的无机过酸盐。

7. 权利要求 1 的组合物，还包括一种或多种附加的油墨连接料组分。

8. 权利要求 7 的组合物，其中附加的油墨连接料组分是固体物质、醇酸、聚酯或聚酰胺。

9. 权利要求 3 的组合物，其中 1,4-双氧杂-2,5-环己二烯-2,5-二醇的 2,5-双不饱和脂肪酸酯是如下化合物：3,6-双甲基,双亚油酸酯；2-丁烯酸酯,蓖麻醇酸酯；3-(2-丁烯基)双 6,8-十一碳二烯酸酯；花生四烯酸酯,肉豆蔻脑酸酯；正辛酸酯,2-丙烯酸酯；3,6-双苯基,巴豆酸酯,月桂酸酯；3-甲基-6-己基,双异戊酸酯；壬酸酯,2-乙基己酸酯；3,6-双甲基,双

桐油脂肪酸酯；或 3-叔丁基,2-山萸萘炔酸酯,6-(2-甲基)-2-丙烯酸酯。

10. 一种油墨，包括权利要求 1 的组合物。
11. 权利要求 10 的油墨，还包括颜料。
12. 一种印刷方法，包括使用权利要求 10 的油墨。
13. 权利要求 12 的方法，其中印刷包括施加油墨到印刷机上。
14. 权利要求 12 的方法，其中印刷是石印印刷。
15. 权利要求 12 的方法，其中印刷包括在纸上印刷。
16. 一种印刷方法，包括使用权利要求 1-9 中任一项的组合物作为油墨连接料。
17. 权利要求 16 的方法，其中将油墨连接料与润版液混合。
18. 权利要求 16 的方法，其中润版液还包括有机氢过氧化物和/或无机过酸盐。
19. 制得权利要求 1 的组合物的方法：将 1,4-双氧杂-2,5-环己二烯-2,5-二醇的 2,5-双脂肪酸酯和任意的多官能(甲基)丙烯酸酯、乙烯基醚、或其组合混合，其中(甲基)丙烯酸酯的量低于总组合物的 10wt%。
20. 权利要求 19 的方法，还包括混合无机过酸盐或有机氢过氧化物。

快干涂料

相关申请的交叉参考

本申请要求在2002年9月5日提交的美国申请序列号60/408,916的优先权，该文献以全文引入本文作为参考。

发明背景

通常，通过溶剂蒸发和不饱和组分的氧化聚合的联合，从而使石印油墨和清漆得以干燥。

由于对挥发性有机化合物(VOC)在健康、安全和环境影响方面关注的增加，随着对VOC使用的严格限制的逐步出台，在未来预计此类组分(目前对石印油墨和清漆的干燥速度而言，溶剂蒸发起主要作用)对干燥速度的贡献将有所萎缩。为节约空间而堆积新印刷品，这在长时间操作中是典型的，常常会限制溶剂挥发作为干燥机制的效力。另外，将溶剂掺入石印油墨可导致所使用墨滴的不期望的变形(例如干燥前的毛细扩展)(网点扩大)，由此限制了印刷分辨率。网点扩大程度超出由于机械扩大引起的网点扩大的程度往往与所采用VOC的百分比大致成比例，因而将溶剂掺入石印油墨配方通常限制了印刷质量。

干燥现有(市售可使用的)石印油墨的氧化聚合组分几乎无例外地需要诸如钴和锰的毒性重金属的加速作用，且通常受氧的可利用性的动力学限制，尤其是在基本无孔的表面上印刷时，和/或将新印刷品紧密堆积，从而使空气的接触达到最小时。已开发有许多技术用来克服常规石印油墨的干燥速度限制；这些加速技术包括：各种能量输入系统的引入，例如热能(热固着，以及红外干燥)、电子束(EB)、和紫外(UV)辐射。除了要求昂贵的硬件、大量能量消耗、和在基于EB和UV的固化系统中使用的短波长辐射的产生中隐含的辐射接触危害外，后面的

方法典型地还需要引入作为昂贵且通常有毒的光引发剂和相关助剂的高比例组合。

作为克服热固着石印油墨的氧化聚合干燥组分的速度限制的一种手段，美国专利 5,552,467 教导了使用化学还原剂和有机(氢)过氧化物的热激活的组合物，一种置于油墨中，另一种含于润版液中。该专利公开了两部分体系的使用，所述两部分体系本质上排除了在单流体油墨中的使用，并且还为了组分反应性所限制，从而导致许多有机(氢)过氧化物和还原剂在基于油的不饱和连接料和/或在含有润版液浓缩物的胶中的溶液和/或分散体的保存期限相对较短，所述基于油的不饱和连接料特别地是含有碳黑的连接料和/或基于重金属的颜料。给出的技术没有宣称能有效用于必须在或接近周围环境温度下干燥的体系中。

美国专利 5,173,113 教导了使用过氧化氢作为润版液添加剂，用于加速石印油墨的干燥，加速到近似两倍。然而，这种组合以两部分体系的方式使用，因而本质上排除了在单流体油墨中的使用，并且过氧化氢在许多可变化价态的金属存在下极为不稳定，这也限制了其使用。

美国专利 5,156,674 教导了高硼酸钠(该物质与水接触后快速水解，产生过氧化氢)和铅盐的组合物用作石印润版液干燥加速剂。

现已令人惊讶地发现，将低至中等百分比的 1,4-双氧杂-2,5-环己二烯-2,5 二醇的多官能 2,5-双(优选不饱和)脂肪酸酯、(甲基)丙烯酸酯、烯丙基和/或乙烯基醚，替换前面公开的作为润版液添加剂干燥加速剂的热活化有机(氢)过氧化物-还原剂的组合物和/或过氧化氢，掺入至另外的常规石印油墨和清漆(2-约 30wt%)中，可显著增加这些油墨的干燥速度，且可增加低水平(10-5,000ppm)过氧酸盐的效用(无需辅因子还原剂)。

发明简述

本发明涉及组合物、制备该组合物的方法、和将该组合物用于涂料应用的方法。该涂料适合作为油墨、清漆、油漆等。在一个方面，涂料相对于现有技术是快干的，并且还提供了印刷和涂料应用中的其它优点(例如印刷质量、色牢度、VOC 组分减少或没有、含有毒金属的组分的减少或没有)。

本发明组合物将 1,4-双氧杂-2,5-环己二烯-2,5 二醇的多官能 2,5-双(优选不饱和)脂肪酸酯、(甲基)丙烯酸酯、烯丙基和/或乙烯基醚的中等百分比组合物掺入至石印油墨和清漆(2-约 30wt%)中，所述石印油墨和清漆包括其它的常规石印油墨以及相关的连接料和清漆。

在一个方面，本发明是一种组合物(及其使用方法)，所述组合物含有一种或多种 1,4-双氧杂-2,5-环己二烯-2,5 二醇的 2,5-双脂肪酸酯，以及任意的一种或多种多官能丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯基醚、或者其组合，其中(甲基)丙烯酸酯的量低于总组合物的 10wt%(例如约 1-7wt%，约 3-5wt%，低于 1-10%之间的任何整数%)。组合物可含有一种或多种 1,4-双氧杂-2,5-环己二烯-2,5 二醇的多官能 2,5-双脂肪酸酯、以及一种或多种任意的多官能(甲基)丙烯酸酯、乙烯基醚、或者其组合的组合物，其量可以是最小约 2wt%，最大约 30wt%。在另一实施方案中，组合物包括至少一种(甲基)丙烯酸酯。

在其它方面，本文描述的组合物(和方法)可以是如下那些：含有一种或多种 1,4-双氧杂-2,5-环己二烯-2,5 二醇的 2,5-双不饱和脂肪酸酯；还含有一种或多种无机过酸盐；含有约 10 至约 5,000ppm 的无机过酸盐。在其它方面，本文描述的组合物(和方法)可还包括颜料；可还含有一种或多种附加的油墨连接料组分(例如固体物质(solids)、醇酸、聚酯或聚酰胺)；可还包括水；或可含有本文表格(例如表 A-C 或 1-4)中描述的一种或多种化合物。

在另一方面，本发明涉及含有本文描述的任意组合物的油墨，所

述组合物包括如下那些：其含有一种或多种 1,4-双氧杂-2,5-环己二烯-2,5 二醇的 2,5-双脂肪酸酯、和一种或多种任意的多官能(甲基)丙烯酸酯、乙烯基醚、或者其组合，其中(甲基)丙烯酸酯的量低于总组合物的 10wt%(例如约 1-7wt%，约 3-5wt%，低于 1-10%之间的任何整数%)。

本发明的另一方面是一种印刷方法，包括使用含有本文描述的任意组合物的油墨，所述组合物包括如下那些：其含有一种或多种 1,4-双氧杂-2,5-环己二烯-2,5 二醇的 2,5-双脂肪酸酯、和一种或多种任意的多官能(甲基)丙烯酸酯、乙烯基醚、或者其组合，其中(甲基)丙烯酸酯的量低于总组合物的 10wt%(例如约 1-7wt%，约 3-5wt%，低于 1-10%之间的任何整数%)。该方法可还包括施加油墨至印刷机；可以是石印、凸版印刷、柔性版印刷、凹版印刷，等等。

另一方面，本发明是一种印刷方法，包括使用本文描述的任意组合物作为油墨连接料，所述组合物包括如下那些，其含有：一种或多种 1,4-双氧杂-2,5-环己二烯-2,5 二醇的 2,5-双脂肪酸酯、和一种或多种任意的多官能(甲基)丙烯酸酯、乙烯基醚、或者其组合，其中(甲基)丙烯酸酯的量低于总组合物的 10wt%(例如约 1-7wt%，约 3-5wt%，低于 1-10%之间的任何整数%)。该方法可还包括：其中将油墨连接料与润版液混合的方法，或者其中润版液还包括有机(氢)过氧化物或无机过酸盐的方法。该方法可还包括：在印刷使用之前、或者在应用至印刷机之前，立即将本文描述的组合物或油墨连接料与润版液接触。该方法可还包括：在印刷使用之前、或者在应用至印刷机之前，立即将本文描述的组合物或油墨连接料与水(例如空气、水源、其它水分源)接触。

本发明的另一方面是以如下过程制造的组合物：将一种或多种 1,4-双氧杂-2,5-环己二烯-2,5 二醇的 2,5-双脂肪酸酯与一种或多种任意的多官能(甲基)丙烯酸酯、乙烯基醚、或者其组合相混合，其中(甲基)丙烯酸酯的量低于总组合物的 10wt%。该方法可还包括：混合一种或多种本文描述的附加化合物(例如无机过酸盐或有机氢过氧化物)。

在一个方面，组合物是任意的本文描述的那些组合物，其中它们含有减少含量的(相对于常规量，例如<1wt%，0.05-0.7wt%的金属)、或者是不含有包括元素或盐形式的毒性重金属(例如钴、锰)。

本发明的优选实施方案包括那些石印油墨配方，所述石印油墨配方包括：约 2-约 12wt%的 1,4-双氧杂-2,5-环己二烯-2,5 二醇的 2,5-双(优选不饱和)脂肪酸酯，以及与上述自由基源相结合的约 2-15wt%的一种或多种基本不挥发的多官能(甲基)丙烯酸酯和/或乙烯基醚。符合通式 A(下面)的新颖双氧杂-环己二烯二醇双酯的实例如表 B 中所提供。在实施本发明中有用的多官能(甲基)丙烯酸酯和乙烯基醚有很多；然而，为了简明，每一种引用了十个例子分别列于表 B 和 C 中。这些实例目的是说明性的，而不是限制本发明范围。

将所述 1,4-双氧杂-2,5-环己二烯-2,5 二醇的多官能 2,5-双(优选为不饱和)脂肪酸酯、(甲基)丙烯酸酯和/或乙烯基醚以(任选地为部分)溶剂替换物引入，这不仅可基本上增强现有技术教导的有机(氢)过氧化物-还原剂组合物、和/或润版液过氧化氢添加剂的干燥加速效果，而且相对于现有技术另外提供了显著的美观改善。这些改善包括：网点扩大和重影及气体重影的最小化、增加的光泽能力、和增加的颜料分散速度。这种改良使得通过应用本发明的教导，配方设计师可设计出含有减少的溶剂或没有溶剂的石印油墨，优于其常规的基于(醇酸-聚酯树脂)的含有溶剂的类似物。已经发现，在油墨或润版液中、与有机(氢)过氧化物相对的无机过酸盐，当与常规或者单流体石印油墨一道采用时，其使用可使配方稳定性问题最小化，这是由于大多数无机过酸盐在基于油的油墨相中溶解度最小，以及在正常使用和/或储存条件下，对有效破坏润版液和/或相关浓缩物的氧化电位不足。

实际来看，本发明教导了石印油墨体系的使用，所述石印油墨体系采用低至中等比例的 1,4-双氧杂-2,5-环己二烯-2,5 二醇的多官能 2,5-

双(优选为不饱和)脂肪酸酯、(甲基)丙烯酸酯和/或乙烯基醚, 优选地结合有催化比例的过氧酸盐。可将这些过氧酸盐以约 10-约 5,000ppm 的水平有效掺入油墨和/或润版液(当在湿版石印中采用时)。当所述加速剂经由诸如化学、热和/或辐射接触的易于应用的技术而活化时, 这些初生自由基源即分解成自由基, 所述自由基可影响基于快速聚合的油墨的固化。

本发明的一个或多个实施方案的细节如下面附图和描述中所述。从如下描述和附图和权利要求, 可明了本发明的其它特征、目的和优点。

发明详述

本发明的组合物和方法涉及涂料, 在一个方面涉及油墨。本领域中标准和常规的材料均适用于本文的组合物和方法。

石印印刷是一种采用平版的印刷技术或方法, 通过构建所述版, 使得在所期望的图象区域出现印刷油墨对版的选择性粘附, 然后将所述图象直接或非直接地接触转移至基底(例如纸、塑料、金属), 从而得到所期望的图象。

不饱和脂肪酸是指具有复合结构 $\text{HOC(O)(CR}^1\text{R}^2)_n(\text{R}^3\text{C}=\text{CR}^4)_m\text{R}_7$ 的材料, 其中 m 是从 1 至约 5 的整数, n 是从 3 至约 20 的整数, 且各个不同的 R 基(如 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4)独立地选自氢或含有 1 至约 4 个碳原子的一价烃基。不同的 (CR^1R^2) 和 $(\text{R}^3\text{C}=\text{CR}^4)$ 不需要连续或者共轭, 但可以是任意次序彼此连接的。用于本发明组合物和方法中的不饱和脂肪酸包括, 例如本文表中所列的那些物质。

本文的(甲基)丙烯酸酯是指具有通式 $[\text{RCH}_2=\text{CRC(O)O}]_n\text{R}'$ 的材料, 其中 n 是大于 1 的整数; R 各自独立地选自氢或 CH_3 基, R' 选自各自含有 2 至约 20 个碳原子的烃基, 只是各个 R' 中的碳原子数量必须等于

或超过 n 。用于本发明组合物和方法中的(甲基)丙烯酸酯包括, 例如本文表中所列的那些物质。

本文的无机过酸(或过氧酸)盐是指含结构(O-O⁻)的酸的盐, 其中阳离子在除氢、或碳之外的原子上具有正电荷。用于本发明的组合物和方法中的无机过酸盐包括, 例如本文表中所列的那些。在本发明的一些方面中, 将无机过酸盐以催化量(例如按组合物总重量计低于约 0.5wt%, 低于约 0.25wt%, 低于约 0.1wt%)进行使用。

有机氢过氧化物是指含有结构 C-O-O(R)的有机化合物, 其中 R 选自氢、或通过碳键合至过氧化物氧上的基团。用于本发明组合物和方法中的有机氢过氧化物包括, 例如本文表中所列的那些。

本文的多官能乙烯基醚是指含有结构[RRC=CRO]_nR'的有机化合物, 其中 n 是大于 1 的整数; R 各自独立地选自氢或 CH₃ 基, R'选自含有 2 至约 10 个碳原子的烃基。

本文的润版液是指在平台印版上保持非图象区域对图象区域的亲水疏油平衡、和保持保护性薄膜以防止非图象区域氧化的水溶液。

颜料是在其连接料中基本不溶的有色颗粒。颜料可以带有任意的各种颜色, 如本文实施例中描述的那些颜料所例证。

本文中的网点扩大是指将图象(亚)组分应用至印刷基底后, 图象(亚)组分的扩大。这就降低了细节清晰度, 由此为了得到更高清晰度的图象, 典型地使网点扩大最小化是更理想的。

用于实施本发明中的 1,4-双氧杂-2,5-环己二烯-2,5 二醇的 2,5-双(优选为不饱和)脂肪酸酯、(甲基)丙烯酸酯和乙烯基或烯丙基醚的种类很多, 然而为了简明的目的, 对每一类型的材料, 仅在表 A 至表 C 中

提供了其优选成员的 10 个实例。下文中提供的实例是说明性的，不应解释为是穷举性的、或者认为是对本发明范围的限制。对每一类别的此类组分，本领域人员将能容易地提供更多实例而不会有任何困难，且不会背离本发明的教导。

油墨连接料是适合用于油墨组合物的组分的结合。在一方面，油墨连接料包含储藏时与其它油墨组分不相容(例如接触时会发生不可逆反应，该反应可能是不期望的，或者希望得到控制，从而该反应在使用所得产物(例如油墨)进行印刷之前立即发生，或者在其使用时同时发生)的某些组分。在此情况下，将一种不相容组分置于油墨连接料中，另一种置于第二油墨连接料(例如润版液)，用于在使用之前立即混合，或者在使用的同时进行混合。油墨连接料可包括本文描述的任意材料，或者也可包括本领域已知的任意标准油墨连接料组分，包括例如适合于油墨或印刷组合物的固体物质、醇酸、聚酯或者聚酰胺等。当组合物中不含颜料时，相同的材料可考虑清漆或涂料。清漆是本文描述的组合物明确考虑的一个方面。

本文描述的组合物可用于石印印刷应用中。此类应用可以是凹版印刷或胶版印刷，包括单张纸印刷、冷卷筒纸印刷、和热固着卷筒纸印刷。本发明的教导是有益的，可用于实施石印的凸版印刷、单张纸印刷、热固着和冷固着形式；在每种情况下均可提供达到改进产品的更快生产的机会。

在实施本发明时有用的初生自由基源的数量和种类极大，然而为了简明目的，仅在表 A 中提供了源的 10 个实例。部分地通过可利用的活化手段，选择用于与具体的石印印刷机构造结合的这些初生过酸盐。例如，辐射能来源的缺失将排除了辐射活化体系的使用，和/或单流体、干版石印印刷的使用将排除水和/或化学活化体系的适用性。

本发明的其它实施方案包括在本文的表格和实施例中具体描述的

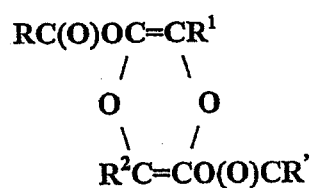
那些。下文中提供的实施例旨在说明本发明，而不是限制本发明的范围。

实施例

表 A

材料名称	过氧酸盐	掺入油墨(I)或润版液(F)	优选的活化方法
AA	过二磷酸钠	I 或 F	水
AB	高硼酸钠	I 或 F	水
AC	过硫酸钠	I 或 F	热
AD	过二硫酸钠	I 或 F	热
AE	过邻苯二甲酸钙	I 或 F	热或辐射
AF	过碳酸铝	I 或 F	水或热
AG	高铈酸钾	I	热, 辐射
AH	高锰酸钾	I	热或辐射
AI	过叔丁醇镁	I	水
AJ	过乙酸钠	I 或 F	热、辐射

通式 A



其中 R 和 R' 各自独立地选自 3-30 个碳的饱和或不饱和一价烃或氧烃配基。R¹ 和 R² 各自独立地选自氢、和 1-7 个碳的饱和、芳香或不饱和一价烃配基。

表 B

材料名称	1,4-双氧杂-环己二烯-2,5-双酯
BA	3,6-双甲基, 双亚麻酸酯
BB	2-丁烯酸酯, 蓖麻醇酸酯
BC	3-(2-丁烯基)-双 6,8-十一碳二烯酸酯
BD	花生四烯酸酯, 肉豆蔻脑酸酯
BE	正辛酸酯, 2-丙烯酸酯
BF	3,6-双苯基, 巴豆酸酯, 月桂酸酯
BG	3-甲基-6-己基-双异戊酸酯
BH	壬酸酯, versalate
BI	3,6-双甲基, 双桐油脂肪酸酯
BJ	3-叔丁基, 2-山萘萘炔酸酯, 6-(2-甲基)-2-丙烯酸酯 (propenolate)

表 C

CA	多官能(甲基)丙烯酸酯/乙烯基醚
CB	失水山梨糖醇四甲基丙烯酸酯
CC	三烯丙基偏苯三酸酯
CD	四羟甲基丙酮双丙烯酸酯, 十一烷酸酯
CE	2,3,2',3'-四丙烯酸酯双丙醚
CF	三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯
CG	1,2,4-环己烷三丙烯酸酯
CH	2,5-糠基双丙烯酸酯
CI	双季戊四醇四乙烯基醚(混合异构体)
CJ	正己醇 1,2-三乙烯基醚

实施例 1

1,4-双氧杂-2,5-环己二烯双酯(双乙烯基酯)的制备方法

将 1mol 的 2,5-双氧代-1,4-二恶烷溶解于 2L 的三甲基环己烷中, 加入 0.5g 钛酸四异丙酯, 在 4 小时内加入 2mol 亚麻酸甲酯的过程中, 将所得到的溶液于充分搅拌和氮喷射下加热至 160+/-5°C 并维持, 此后另外持续 3 小时。在加热过程中, 经由蒸馏收集 1.92mol 的甲醇(经由气相色谱鉴定)。通过高效液相色谱(HPLC)和质谱(MS), 以及傅立叶变换红外光谱(FTIR)分析所得产物, 结果显示分别消耗了 98%的二恶烷和 96%的亚麻酸甲酯, 而产生了 91 摩尔%收率的所期望的双酯(R1 和 R2 各自=H, R 和 R'各自=C₁₇H₂₀)。类似地, 制备各种类似物。经由相继

的酰基组分的加入，产生出其中两个酰基配基不同的类似物，各酰基组分类型加入之间有 2 小时的平衡阶段。命名产物(通过制备性 HPLC 分离，并通过 MS 和 FTIR 鉴定)的各自收率如表 1 中所记录。

表 1

主产物	1,4-双氧杂-2,5-环己烷-2,5 二酮	酰化产物 1	酰化产物 2	收率 摩尔%
BA	3,6-双甲基	亚麻酸异丙酯	同左	94
BB		异辛二烯酸甲酯	蓖麻醇酸乙酯	37 ^a
BC	3-(2-丁烯基)	6,8-十一碳二烯酸甲酯	同左	89
BD	3-甲基	花生四烯酸异丙酯	肉豆蔻脑酸 (mysteroleate) 甲酯	42 ^a
BE		辛酸甲酯	2-丙烯酸叔丁酯	44 ^a
BF	3,6-双苯基	巴豆酸甲酯	月桂酸乙酯	47 ^a
BG	2-甲基-5-己基	异戊酸乙酯	同左	81
BH		甲基壬酸酯	Versalic acid	87
BI	3,6-双甲基	桐油脂肪酸	同左	83 ^b
BJ	3-叔丁基	2-甲基-2-丙酸异丙酯	Behenolinic acid	52 ^a

注：a)混合的酰化双酯，总的双酰化物收率>75%。

b)总(混合)脂肪酰化双酯。

实施例 2

将较少比例的多官能(甲基)丙烯酸酯和/或乙烯基和/或烯丙基醚，以部分/全部溶剂替换物的方式掺入双流体石印单张纸油墨

通过对如下物质进行机械混合和三次碾压(Hegman 研磨至 7+)，制备蓝色单张纸石印油墨：345g 石盐，295g 的 3010(Lawter Chemical Co., 基于桐-亚麻子油的亮光清漆)，160g 的酞菁蓝颜料(No. Ciba Specialty Chemical Co.)，150g 的常规稀释剂，或如表 2 中所述的不含 VOC 的反应性稀释剂替换物，6g 的聚四氟乙烯粉末(Micro Powders-Fluoro 60)，各 2g 的 12%环烷酸钴和 12%环烷酸锰。任选地将所述的加速剂加入所指示的流体中。在 800RPM 下，通过加入 40g 的 Exxate200、如所述的

稀释剂、和/或 3020(Lawter Chemical Co., 基于桐-亚麻子油的亮光清漆)的组合物, 从而将油墨粘性调至 11。

采用在 Xrite 密度计上正常密度为 120 的 300 线条网, 在涂布有铬的 35kg 纸料上印刷, 使用 Komori 300×450mm 单张纸印刷机, 速度为 9000 印数/小时, 使用 Varm Corp.的 80g/升的总(润版液浓缩物), 为消除污版而使用较少比例的异丙醇作为润湿添加剂, 从而对所得的油墨各自进行单独评测。对所得印刷物分别评测其干燥速度, 网点扩大。另外还确定印刷收率(油墨遮盖力)、最小润版液需要量、在可视性偏差之前的最大堆积高度、和最大 VOC 值, 结果列于表 2 中。

表 2

ID	稀释剂 -%	加速剂 -ppm/l 或 F	所需的 最少润 版醇%	总 VOC g/kg 油 墨	遮盖力 10 ³ m ² /g 油墨	网点 扩大 %	最大 堆积 cm	完全干 燥时间 hr
2A	Exxate 200-15	无	8.5	188	0.76	26	42	21
2B	Exxate 200-15	AA-5000/ I	8.5	188	0.73	24	42	16
2C	BA-10	无	无	7	1.06	5	60	13
2D	BA-10	AA-500/I	无	7	1.04	3.5	65	9
2E	BE-7	无	无	6	1.02	5.5	55	15
2E	BE-7	H ₂ O ₂ - 1,000/F	无	6	1.01	5.5	55	18
2F	BE-7	AB-80/I	无	6	1.02	5.5	55	15
2G	BI-3, CB-7	AD-1,250/ F	无	3	1.11	4.9	75	6
2H	CD-9	无	2	25	0.98	7.8	55	13
2I	CH-12	AF-15/I	1	14	0.96	8.2	60	10
2J	Exxate 200-7 BB-4	AA-5000/ I	3.2	75	0.86	14	48	13

所显示的优点有: 网点扩大减少, 干燥加快, VOC 减少或实际已除去, 印刷堆叠容限增加。

实施例 3

将较少比例的多官能(甲基)丙烯酸酯和/或乙烯基和/或烯丙基醚,以部分/全部溶剂替换物的方式掺入单流体石印冷卷筒纸(基底水分/湿度活化的)油墨

通过对如下物质进行机械分散和过滤(穿过 5 微米滤膜),制备黑色单流体冷卷筒纸石印油墨: 400g 的 Ultrex100, 300g 的 Nylin5(Lawter Chemical Co.,基于桐-亚麻子油的亮光油墨连接料), 140g 的黑色颜料(No.R400R Cabot Corp.), 7g 的射光蓝颜料(BASF), 105g 的常规稀释剂、或如表 3 所述的不含 VOC 的反应性稀释剂替换物, 4g 的聚乙烯蜡糊剂(No.Shamrock Industries), 和 3g 的聚四氟乙烯粉末(Micro Powders Fluoro 60)。任选地将所述的加速剂加入油墨中。在 800RPM 下通过加入 40g 的二甘醇二甲醚、所述稀释剂、和/或 3020(Lawter Chemical Co.,基于桐-亚麻子油的亮光清漆)的组合,从而将油墨粘性调至 8。

采用标准密度下的 200 线条网,在压光的未涂布的 25kg 纸料上,采用 Goss 1 米卷筒纸印刷机,使用 Toyo 硅树脂版印刷机,以最大(干燥速度,或印刷机生产能力速度-19,000 印数/hr)进行印刷,从而对所得油墨各自进行单独评测。对所得的各印刷物评测其干燥速度、网点扩大。另外还确定印刷收率(油墨遮盖力)、所需量、为实现可视觉检测偏差所需要的最小压应力(psi)、和 VOC 值,结果列于表 3 中。在印刷过程中,基底和印刷区域均保持在 22℃和 60%相对湿度下。

表 3

ID	稀释剂-%	加速剂 -ppm	总 VOC g/kg 油 墨	遮盖力 $10^3\text{m}^2/\text{g}$ 油墨	网点 扩大 %	最大压应 力 Psi× 100	最大印刷 速度 K
3A	丙二醇-22	无	232	0.59	31	0.65	12.7
3B	丙二醇-22	AE-1,000	234	0.61	27	0.95	14.9
3C	丁基三甘醇	无	257	0.53	25	0.73	13.7
3D	丁氧基三甘醇	AF-250	262	0.54	23	0.80	15.4
3F	BF-9, CF-11	无	9	0.89	7	1.2	18.7
3G	BF-6, CF-11	AE-500	9	0.89	8	>2.5	>19
3H	BG-19	AI-70	10	0.87	6	>2.5	>19
3I	CH-22	AG-40	7	0.79	8	1.8	18.6
3J	BC-17	AA-600	5	0.91	7	>2.5	>19

所显示的优点包括：网点扩大减少，干燥加快(使具有更高印刷速度)，VOC 减少或实际已除去，印刷压力容限增加。

实施例 4

将较少比例的多官能(甲基)丙烯酸酯和/或乙烯基和/或烯丙基醚以部分/全部溶剂替换物的方式掺入石印热固着卷筒纸油墨

通过对如下物质进行机械分散和过滤(穿过 5 微米滤器)，制备黄色、红色、青色和黑色的石印热固着油墨：400g 的 A-1407，300g 的 Ultrex 110(Lawter Chemical Co.，基于桐-亚麻子油的亮光油墨连接料)、140g 的颜料、250g 的常规稀释剂、或如表 3 所述的不含 VOC 的反应性稀释剂替换物、4g 的聚乙烯蜡糊剂(No.Shamrock Industries)，20g 的碳酸铝、和 3g 的聚四氟乙烯粉末(Micro Powders-Fluoro 60)。任选地将所述的加速剂加入油墨中。在 800RPM 下通过加入 Exxate200、所述稀释剂、和/或 3020(Lawter Chemical Co.，基于桐-亚麻子油的亮光清漆)的 40g 组合物，从而将油墨粘性调至 8。

使用标准密度下的 200 线条网，在涂布的 25kg 纸料上，采用 Goss

1 米卷筒纸热固着印刷机，常规版，含 20g/l 的 Lithofont 润版液浓缩物 (2-3%) 的润版液，和防止污版所需的最少量 IPA；和带有 5°C 冷却辊的 9 米 160°C 烘箱，以最大(干燥速度，或印刷机生产能力速度-22,000 印数/hr)进行双面四色印刷，从而对所得油墨分别进行集中评测。对所得的各印刷物评测其干燥速度、网点扩大。另外还确定印刷收率(平均颜色遮盖力)、为实现视觉检测的偏差所需要的最小压应力(psi)、和 VOC 值。这些结果列于表 4 中。

表 4

ID	稀释剂 -%	加速剂-ppm	总 VOC g/kg 油 墨	平均遮盖 力 $10^3\text{m}^2/\text{g}$ 油墨	网点 扩大 %	最大压 应力 Psi× 100	最大 印刷 速度 K
4A	Exxate 200-25	无	282	0.79	31	1.65	17.7
4B	Exxate 200-25	AE-1,000	284	0.81	27	1.93	18.9
4C	Exxate 200-25	过氧化叔丁基 -1,000	297	0.77	30	1.65	18.1
4D	亚油酸甲 酯-25	AF-250	185	0.74	24	0.80	18.4
4F	BF-9, CF-11	无	9	0.86	6	2.2	21.7
4G	BF-6, CC-11	AE-500	9	0.88	8	>2.5	>22
4H	BG-19	AI-70	10	0.91	5	>2.5	>22
4I	CI-22	AG-40	7	0.89	9	1.8	20.6
4J	BC-17	AA-600	5	0.92	8	>2.5	>22

所显示的优点包括：网点扩大减少，干燥加快(使具有更高印刷速度)，VOC 减少或实际已除去，印刷物堆积容限增加。

本发明化合物(包括本文组合物中所使用的)可含有一个或多个非对称中心，由此可以外消旋物和外消旋混合物、单一对映异构体、单独非对映异构体、和非对映异构体混合物的形式存在。也可预期是 E-、

Z-和顺式-、反式-双键异构体。这些化合物的所有这些异构形式均清楚地包含于本发明之内。本发明的化合物也可以多种互变异构的形式表示，在此情况下，本发明明确地包括本文描述的化合物的所有互变异构形式。此类化合物的所有此类异构形式均明确地包含于本发明之内。本文描述的化合物的所有晶形均明确地包含于本发明中。

如无另外规定，本文使用的所有技术和科学术语与本发明所述领域的普通技术人员的通常理解具有相同的意义。尽管与本文描述类似或等效的方法和材料可用于本发明的实施和试验中，但合适的方法和材料应如下所述。在有冲突的情况下，以包括定义的本说明书为主。另外，材料、方法和实施例仅为例证之用，不应规定为对本发明范围的限制。

本文引用的所有参考文献，不论是以印刷品、电子件、计算机可读存储介质或其它形式，均明确地以其全部引为参考，这些参考文献包括但不限于：文摘、文章、杂志、出版物、教科书、专题论文、互联网站、数据库、专利和专利出版物。

本发明的许多实施方案已作描述。尽管如此，应理解可对实施方案作各种修正，而不会背离本发明的精神和范围。因此，其它实施方案也在随后权利要求的范围内。