



(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 I444445 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 07 月 11 日

(21)申請案號：098119025

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 06 月 08 日

(51)Int. Cl. : C09D11/104 (2014.01)

C09D11/0235(2014.01)

B41F9/00 (2006.01)

B41M3/00 (2006.01)

(30)優先權：2008/06/23 世界智慧財產權組織 PCT/IB2008/001635

(71)申請人：西克帕控股有限公司 (瑞士) SICPA HOLDING SA (CH)

瑞士

(72)發明人：格洛賽特 安 GROSSET, ANNE (US)；拉菲波瑞 奧利維亞 LEFEBVRE, OLIVIER (FR)；夏樂 克里斯多佛 SCHALLER, CHRISTOPHE (CH)；翠契賽爾 尼可拉斯 TRACHSEL, NICOLAS (CH)；馬格寧 派翠克 MAGNIN, PATRICK (FR)；維亞 派翠克 VEYA, PATRICK (CH)

(74)代理人：蔡坤財；李世章

(56)參考文獻：

TW 200420590A

JP 2004-513207A

審查人員：丁玫珊

申請專利範圍項數：18 項 圖式數：2 共 0 頁

(54)名稱

包含樹枝狀聚合物之凹版印刷墨水

INTAGLIO PRINTING INK COMPRISING DENDRIMERS

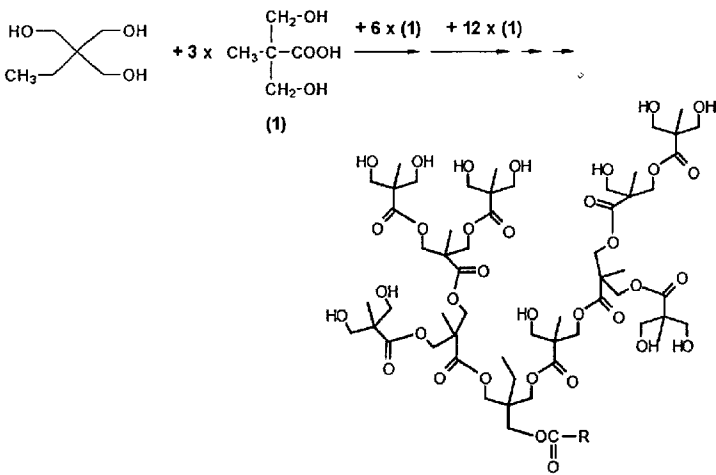
(57)摘要

揭示一種用於雕刻銅版凹版印刷墨水之墨水，其包含高分子量樹狀寡聚物作為連結劑組分。包含此種聚合物之墨水可經配方因而含有顯著較少量有機溶劑(揮發性有機組分 VOC)同時仍然處於凹版印刷法要求的適當黏度範圍。本發明之已印刷的且已固化的凹版墨水具有改良化學耐性及機械耐性性質。

An ink for the engraved copperplate intaglio printing inks is disclosed, which comprises high-molecular-weight dendritic polymer as a binder component. Inks comprising such polymer can be formulated so as to contain a significantly reduced amount of organic solvent (volatile organic components, VOC) whilst still being in the appropriate viscosity range required by the intaglio printing process. The printed and cured intaglio of the present invention has improved chemical and mechanical resistance properties.

第1圖

高度分支聚酯類



公告本**發明摘要**

※ 申請案號：98119025

※ 申請日：2009 年 06 月 08 日

※ IPC 分類：

C09D 11/104 (2014.01)

C09D 11/235 (2014.01)

B41F 9/00 (2006.01)

B41M 3/00 (2006.01)

【發明名稱】（中文/英文）

包含樹枝狀聚合物之凹版印刷墨水

INTAGLIO PRINTING INK COMPRISING DENDRIMERS

【中文】

揭示一種用於雕刻銅版凹版印刷墨水之墨水，其包含高分子量樹狀寡聚物作為連結劑組分。包含此種聚合物之墨水可經配方因而含有顯著較少量有機溶劑（揮發性有機組分 VOC）同時仍然處於凹版印刷法要求的適當黏度範圍。本發明之已印刷的且已固化的凹版墨水具有改良化學耐性及機械耐性性質。

【英文】

An ink for the engraved copperplate intaglio printing inks is disclosed, which comprises high-molecular-weight dendritic polymer as a binder component. Inks comprising such polymer can be formulated so as to contain a significantly reduced amount of organic solvent (volatile organic components, VOC) whilst still being in the appropriate viscosity range required by the intaglio printing process. The printed and cured intaglio of the present invention has improved chemical and mechanical

resistance properties.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

包含樹枝狀聚合物之凹版印刷墨水

INTAGLIO PRINTING INK COMPRISING DENDRIMERS

【技術領域】

【0001】 本發明係關於印刷墨水，更特別係關於雕刻銅版凹版印刷墨水，其包含高分子量樹狀寡聚物作為連結劑組分。包含此種聚合物之墨水可經配方，因而含有顯著較少量有機溶劑(揮發性有機組分 VOC)，同時仍然處於凹版印刷法要求的適當黏度範圍。本發明之已印刷的且已固化的凹版墨水具有改良化學耐性及機械耐性性質。

【先前技術】

【0002】 銅版凹版印刷仍維持屬於用於目前印刷的基本印刷方法。如熟諳技藝人士已知，此種印刷方法仰賴油膩的糊膏狀墨水，具有於 40°C 及 1000 秒⁻¹之黏度係於 5 至 40Pa.s 之範圍。凹版印刷墨水印刷成相當厚層，典型具有 20 微米至 100 微米厚度，因此理由故，於印刷操作之後，必須可被「乾燥」或固化，亦即於基材上硬化。

【0003】 為了達成印刷成果對溶劑具有足夠抗性，「化學乾燥」係為於空氣氧的影響作用之下藉催化氧合聚合乾燥，或連結劑組分之能量活化(紫外光、電子束)之聚合乾燥係優於藉由從墨水中蒸發去除揮發性溶劑的單純「物理乾燥」。雖言如此，大部分目前使用之氧合聚合乾燥凹版墨水卻含有顯著

量之揮發性有機溶劑，該溶劑用來調整墨水的黏度，俾便配合該印刷法所要求的需求。另一方面，揮發性有機組分(VOC)受環保規範，墨水配方廠商傾向於儘可能減少此種物質的用量。

【0004】 大眾對環保關懷敏感度的增高以及要求化學產業必須對環境法規諸如 REACH 及 GHS 做出必需的回應，結果導致對凹版墨水有新的配方需求。含低揮發性有機含量之凹版糊狀墨水上市為「低 VOC」墨水；由環保觀點，「低 VOC」為期望的標籤，VOC 的每項減少，表示墨水的更進一步市場優勢。

【0005】 如此，需要更進一步減少(即使並未完全消除)凹版印刷墨水中之揮發性有機含量。

【發明內容】

【0006】 本發明揭示根據申請專利範圍獨立項之改良式凹版墨水組成物，解決減低揮發性有機組分(VOC)諸如有機溶劑及稀釋劑含量的問題，且同時維持墨水之期望性質，諸如所得已印刷且已乾燥之墨水薄膜之印刷效能、水可擦拭性、及機械與化學耐性。

【0007】 用於雕刻銅版凹版印刷法之墨水已經說明於 EP 0 340 163 B1。本文件已經解決墨水及印刷法中揮發性有機組分(VOC)之用量減少，俾便因應國家法律及國際法規所規定之漸趨重要的環保、健康與安全性要求。根據 EP 0 340 163 B1 之墨水包含親水性連結劑，允許以水置換部分溶劑，如此減少 VOC。本發明揭示另一種達成相同目的之方法。

【0008】 根據本發明，藉由仰賴樹狀寡聚物(dendrimers)作為墨水連結劑作為強制性組分，可減低凹版墨水連結劑的黏度。樹狀寡聚物乃高分子量聚合物，其分子具有緊實的球狀形狀，而非伸長分子鏈形式。如熟諳技藝人士已知，此種聚合物具有低黏度/分子量比。可未包含顯著量溶劑而配方相對應墨水。於根據本發明之墨水印刷後，球狀分子單元可經由化學乾燥機轉交聯，因此於相當少的交流步驟，形成延長的聚積體，藉此將所印刷的墨水之黏度升高至極高值而未造成顯著機械收縮。

【0009】 根據本發明，較佳墨水連結劑包含部分鏈狀分子及部分樹狀寡聚物。出乎意外地發現此種混合型聚合物連結劑比較包含排它地皆為鏈狀分子之標準型連結劑，於所印刷的墨水中顯示又更佳的抗性效能。

【0010】 於又另一個面相中，本發明允許配方水可分散性墨水，其適合用於水擦拭型凹版印刷機。此種水可分散型墨水係經由使用包含親水性聚合物組分，亦即含某種量之極性化學官能基之聚合物之連結劑獲得。

【0011】 本發明也包含一種製造墨水之方法、墨水用於印刷安全性文件之用途及載有該墨水之安全性文件。

【圖式簡單說明】

【0012】 第 1 圖示意顯示諸如用於本發明之內文之樹枝狀多羥基聚合物核心之化學式及組成原理。

【0013】 第 2 圖示意顯示將化學官能基接枝至樹枝狀多羥基聚合物核心上之多種不同的可能。

【實施方式】

【0014】 本發明係關於一種具有較少量有機溶劑，同時保有或提升墨水的印刷與乾燥效能，特別為黏度以及所印刷的已乾燥的墨水薄膜之機械及化學耐性之凹版墨水組成物。

【0015】 一方面，連結劑(清漆)組分之黏度係與聚合物之平均分子量有關，平均分子量愈高則聚合物愈黏稠；另一方面，連結劑之黏度係與聚合物分子之化學及幾何形狀因素有關。化學因素包含存在於聚合物鏈上及鏈中的官能基；極性基團諸如羰基或羧基以及氫鍵的存在，通常可提高於給定的分子量之聚合物黏度。幾何形狀因素包含聚合物分子形狀；於給定的分子量，球狀分子形狀比伸長的鏈狀分子形狀可獲得遠更低的黏度。

【0016】 一方面，塗覆組成物配方之熟諳技藝人士了解實際上粒狀或球狀聚合物分子連結劑可導致黏度減低；另一方面，黏度並非塗覆組成物中必需考量的唯一因素，塗覆組成物也必需滿足諸如可形成抗性薄膜等要求。並非經常性必要連結劑係由球狀或粒狀分子所組成。

【0017】 於凹版印刷墨水中，對揮發性有機組分(VOC)之主要貢獻係來自於包含於連結劑的清漆；因此墨水中揮發性有機化合物的減少主要要求墨水連結劑所包含之揮發性有機組分(VOC)的減少或清除。連結劑聚合物分子量的降低並非較佳選項，原因在於如此將增加所得印刷墨水的乾燥時間，而對已印刷成品的抗性性質有不良影響。去除連結劑聚合物的極性氫鍵化學官能基也並非可選擇的選項，原因在於此等官能

基為提供墨水與基材間必需的黏合力所需。

【0018】 對墨水之又另一項要求係植基於凹版印刷法之水擦拭系統。印刷操作期間，旋轉中的凹版印刷滾筒循序藉墨水系統供給墨水，由擦拭滾筒擦拭乾淨，以及隨後加壓接觸欲印刷的薄片狀基材。擦拭滾筒即刻使用包含氫氧化鈉(NaOH)及硫酸化蓖麻油作為清潔劑之擦拭溶液擦拭。此類型擦拭系統要求充分清水性墨水，因而允許於清潔劑的作用之下墨水與水乳化。由環保觀點，水擦拭墨水必需經最佳化，因而可於較低濃度(氫氧化鈉)及硫酸化蓖麻油存在下操作，俾便減少於放流水廢水中的鹼含量及有機含量。

【0019】 如此鑑於二者，墨水必需同時滿足數項彼此互相矛盾的先決性要求，亦即所得凹版印刷之品質及耐久性，以及環保法規的要求。

【0020】 雖然目標係針對提高所印刷的墨水薄膜亦即已乾燥的凹版印刷物之抗性，但墨水配方廠商通常使用高分子量連結劑聚合物。但提高連結劑聚合物之分子量結果導致墨水黏度的增高，讓墨水的印刷機效能不適合良好印刷品質。此種情況下，需添加溶劑，通常為高沸烴溶劑來減低墨水黏度至適合用於印刷方法的程度。

【0021】 發明人發現藉樹狀寡聚物取代部分墨水連結劑聚合物，獲得較低黏度之凹版印刷墨水，減少調整墨水黏度來匹配印刷要求所需溶劑用量。甚至可提高連結劑聚合物之平均分子量，如此提高所印刷的墨水薄膜之抗性，同時未額外添加溶劑仍然保有執行印刷操作夠低的黏度。

【0022】 於又一個面相中，發明人也發現以低黏度樹狀寡聚物化合物部分或全然置換有機溶劑來作為反應性稀釋劑，結果導致高度網狀高分子量墨水薄膜，同時維持於印刷法中墨水有足夠黏度。

【0023】 球狀分子形狀之聚合物為技藝界所已知，也被描述為星爆形聚合物或星形聚合物，也描述為高度分支聚合物或樹枝狀(=樹狀)聚合物，或樹狀寡聚物。已知多種不同化學的樹狀寡聚物；原則上聚合物科學已知的全部化學也適用於樹狀寡聚物。

【0024】 推定具有樹枝狀結構之聚酯型自我縮合聚合物已經揭示於 US 3,669,939(Baker 等人)；其係衍生自 α -多羥-一羧酸單體；特別係衍生自 2,2-二羥甲基丙酸(DMPA)。也揭示由 DMPA 及亞麻籽油製備的風乾聚酯配方。

【0025】 作為醇酸樹脂組分之 2,2-二羥甲基丙酸(DMPA)已經揭示於 US 3,345,313(R.J. Ruhf 等人；卓揚粉末公司(Troyan Powder Co.)，賓州)，其工業合成係揭示於 FR 1418073，藉丙醛之耗竭式羥甲基化反應，接著使用過氧化氫氧化而合成。

【0026】 US 4,912,187(P.E. Eckler)揭示經由立體封阻的多羥一羧酸諸如二羥甲基丙酸與多羥化合物作為孕核分子諸如季戊四醇或三羥甲基乙烷，以及含有該樹枝狀聚酯之松香樹脂、醇酸樹脂或聚酯樹脂縮合獲得樹脂狀聚酯。

【0027】 適合應用於塗覆組成物之聚酯型樹狀寡聚物係揭示於 WO 93/17060 A 及 EP 0 630 389 B1(Hult 等人，波史脫普公司(Perstorp AB))。此等化合物之獲得方式係經由多羥化合物

(諸如三羥甲基丙烷、季戊四醇等)作為中心孕核分子與適當當量數之二羥甲基丙酸以一個步驟或數個隨後步驟進行控制式酯化反應獲得。然後所得多元醇進一步使用適當分支鏈(例如以飽和羧酸、醇酸樹脂殘基、丙烯酸、乙烯基醚或含官能基之殘基諸如環氧化物、氧呔(oxetane)、吡口元、異氰化物、碳二亞胺(carbodiimide)等進行酯化)修改所得末端羥基而被官能化。WO 96/13558 揭示以 WO 93/17060 A1 之樹狀寡聚物為主之用於氧化乾燥塗覆層及黏著劑之不飽和連結劑組成物。

【0028】 所揭示之樹枝狀多元醇為工業製造(WO 99/00439 A1；WO 99/00440 A1)，也揭示其若干官能化衍生物(WO 00/64975 A1：以丙烯酸為端基之聚酯；WO 02/066541 A1：以羧基為端基之聚酯)及相對應之風乾(WO 04/037928 A1：醇酸樹脂)及輻射可硬化(WO 05/047396 A1：丙烯酸酯)水性塗覆組成物。

【0029】 本發明之凹版墨水如此包含樹枝狀聚合物(樹狀寡聚物)作為強制性連結劑組分。樹枝狀聚合物較佳為高度分支聚酯之衍生物，較佳係衍生自 2,2-二羥甲基丙酸。聚酯可為基本的多羥基官能化高度分支聚酯。聚酯也可於部分羥基或全部羥基官能化。於本內文中特別令人感興趣之官能基為飽和羧酸、不飽和羧酸、以及由丙烯酸系殘基、環氧化物、氧呔、吡口元、異氰化物、碳二亞胺及其它所提供之交聯官能基。根據本發明之墨水進一步包含具有不同官能基之兩種或多種高度分支聚酯，例如基本多羥基樹狀寡聚物、以飽和羧酸殘基改性之多羥基樹狀寡聚物及以不飽和(乾燥性)羧酸殘基改

性之多羟基寡聚物。

【0030】 於第一實施例中，根據本發明之凹版印刷墨水包含連結劑、顏料、填充劑及視需要可包含有機溶劑，具有於 40℃ 於 3 至 60Pa.s 範圍之黏度，及其特徵在於該連結劑包含至少一種樹枝狀聚合物。

【0031】 於一特定實施例中，該至少一種樹枝狀聚合物係選自於由羟基官能化高度分支聚酯衍生物，較佳係衍生自 2,2-二羟基甲基丙酸所組成之組群。較佳羟基官能化高度分支聚酯衍生物具有 1,000 至 10,000 克/莫耳範圍，較佳 2,500 至 5,000 克/莫耳範圍之分子量，其存在量係於 1%至 50%重量比之範圍。

【0032】 較佳高度分支衍生物為羟基官能化樹枝狀聚酯與下列各者之反應產物：一羧酸、二羧酸、及多羧酸；羧酸酐；一-、二-及多-異氰化物、環氧化物、氧呔，視需要地可組合其它一元醇、多元醇、特別為一-二醇及多-二醇；一-胺、多-胺；及其衍生物。

【0033】 於又一個特定實施例中，該至少一種樹枝狀聚合物係選自於由經以不飽和脂肪酸改性之羟基官能化高度分支聚酯，較佳係衍生自 2,2-二羟基甲基丙酸所組成之組群。較佳經以不飽和脂肪酸改性之羟基官能化高度分支聚酯具有 2,500 至 10,000 克/莫耳範圍之分子量，及其存在量係於 1%至 50%重量比之範圍。

【0034】 墨水可進一步包含選自於由經飽和脂肪酸改性之羟基官能化高度分支聚酯，較佳係衍生自 2,2-二羟基甲基丙酸所

組成之組群中之至少一種樹枝狀聚合物。該較佳經飽和脂肪酸改性之羥基官能化高度分支聚酯具有於 1,000 至 10,000 克/莫耳之範圍，較佳於 2,500 至 5,000 克/莫耳之範圍之分子量，而其存在量係於由 1%至 10%重量比之範圍。

【0035】 經由將以脂肪酸酯化之樹枝狀多元醇與酚系樹脂或經酚系改性之松香樹脂一起焙燒也可導入樹枝狀部分。

【0036】 爲了應用於能量可固化組成物，以羥基官能化之樹枝狀聚酯也可以選自於由丙烯酸酯、乙烯醚、環氧化物、氧呔、吡口元、異氰化物、及碳二亞胺所組成之組群中之反應性化學(可交聯)官能基接枝。

【0037】 如此墨水進一步包含以賦予其能量可固化性質之反應性化學官能基接枝之至少一種樹枝狀聚酯。較佳該經以反應性官能基接枝之羥基官能化高度分支聚酯具有於 1,000 至 10,000 克/莫耳之範圍，較佳於 2,500 至 5,000 克/莫耳之範圍之分子量，而其存在量係於由 1%至 10%重量比之範圍。

【0038】 墨水進一步包含光起始劑，光起始劑結合接枝於樹枝狀聚酯上的適當反應性基團(丙烯酸基、甲基丙烯酸基、乙烯基醚、環氧化物)用來以熟諳技藝人士已知之方式光化學起始墨水的交聯(「固化」)。

【0039】 墨水也進一步包含催乾劑，催乾劑結合空氣中的氧氣，起始適當反應性基團諸如不飽和羧酸殘基間之氧合聚合反應(「醇酸樹脂」化學)。氧合聚合催化劑可爲有多價金屬陽離子諸如鈷(2+)、釩(2+)、錳(2+)或鈾(3+)之長鏈脂肪酸之鹽。該類型之鹽爲油溶性，如此與以脂肪醇酸樹脂爲主之墨水具

有可相溶性。墨水進一步包含鈣及/或鋅及/或鉍之皂來作為共同催乾劑來進一步改良深部固化作用。具有非鈷乾燥劑系統之凹版墨水係說明於相同申請人之審查中之專利申請案 EP07112020.8。

【0040】 本發明之凹版印刷墨水進一步包含至少一種蠟，諸如巴西棕櫚蠟或聚乙烯蠟。蠟或蠟摻合物包含於本發明之凹版印刷墨水之含量至多占總印刷墨水之 10%重量比，較佳至多 5%重量比。

【0041】 凹版印刷墨水組成物進一步包含其它組分，諸如用於提供墨水色彩之顏料、填充劑、乳化劑、溶劑，例如用於黏度調整之溶劑，以及特殊用途添加劑及/或安全性或法醫用途之標記。

【0042】 包含於本發明之凹版印刷墨水之原先多羥基樹狀寡聚物之總量至多為 20%。包含於本發明之凹版印刷墨水之經改性之或經官能化之多羥基樹狀寡聚物之總量至多為 50%。

【0043】 根據前文說明，已經製備一系列不同的凹版墨水，已經證實各種墨水之性質。後文將說明包含多羥基樹狀寡聚物之熱固性凹版印刷墨水，以及兩種不同含樹狀寡聚物之氧化固化凹版印刷墨水供水擦拭法使用，其證實具有良好印刷之流變性，以及墨水於印刷產品上之良好抗性。進一步實例舉例說明樹狀寡聚物用作為反應性稀釋劑之用途。

【0044】 製造根據本發明之墨水之第一方法包含添加選自於由高度分支聚酯衍生物，較佳係衍生自 2,2-二羥甲基丙酸所組成之組群中之至少一種樹枝狀聚合物之墨水。

【0045】 該等高度分支聚酯衍生物較佳包含選自於由羥基、丙烯酸酯、乙烯基醚、環氧化物、氧呔、吡口元、異氰化物、及碳二亞胺所組成之組群中之一個化學官能基。

【0046】 用於製造根據本發明之墨水之另一種方法包含將經以飽和脂肪酸改性之羥基官能化高度分支聚酯與酚系樹脂或經酚系改性之松香酯一起烹煮之步驟。

【0047】 根據本發明之墨水可用於保全文件特別為貨幣的印刷。

【0048】 本發明也包含載有根據本文所揭示之墨水之保全文件，特別為鈔票。

【0049】 現在將藉圖式及具體實施例舉例說明本發明：圖式：

【0050】 第 1 圖示意顯示諸如用於本發明之內文之樹枝狀多羥基聚合物核心之化學式及組成原理。

【0051】 第 2 圖示意顯示將化學官能基接枝至樹枝狀多羥基聚合物核心上之多種不同的可能。

【0052】 實例

【0053】 典型用於實施本發明之墨水之樹脂係選自樹枝狀聚酯，由波史脫普公司以商品名波爾統(Boltorn)上市。此等產物係衍生自多元醇核心及 2,2-二羥甲基丙酸(Bis-MPA)。所得基本產物為羥基官能基樹枝狀聚酯。

【0054】 全然脂肪族且排它地包含第三酯鍵可提供優異的耐熱性及耐化學性。其高度分支可改良反應性，降低黏度，結果獲得平衡的機械性質(收縮性減少；各向同性表現)。不同的波爾統基本產物之分子量及末端羥基數目各異：H20(16 OH；

mw 1750) ; H2003(12 OH,mw 2300) ; H2004(6 OH,mw 3100) ; H30(32 OH,mw 3600) ; H40(64 OH,mw 7300) 。也可購得官能化波爾統樹脂例如 P500(經丙烯酸酯改性，用於輻射固化) ; U3000(經醇酸樹脂改性，用於氧合聚合乾燥) 。其它樹狀寡聚物已經於其它凹版墨水系統測試獲得良好結果，包括得自波瑪特用化學品公司(Bomar Specialities Co.)之樹枝狀聚酯丙烯酸酯寡聚物 BDE 系列。後文三個實例示例說明樹枝狀部分對達成印刷法之適當黏度所需溶劑用量的影響，以及樹枝狀部分對已乾燥的墨水層之機械及化學耐性改良的影響。

【0055】 大致程序：

於 SDY300 三輥磨機三次通過(一次為 8 巴而兩次為 16 巴)製備墨水。

機械耐性數值係以由 1 至最大值 5 之尺規為基準。小於 3 之值不適合用於文件及鈔票。

黏度係於哈克(Haake)旋轉黏度計(RotoVisco)1 旋轉黏度計於 1000 秒⁻¹ 及 40℃ 測定。

【0056】 實例 1：包含樹狀寡聚物之熱固性凹版墨水

【0057】 第 1 部分.熱固性清漆之製備

標準熱固性清漆包含：

48 份 經松香改性之酚系高分子量樹脂

8 份 胺甲酸酯-醇酸樹脂；

溶解於

44 份 礦油溶劑。

樹枝狀熱固性清漆包含：

5 份 波爾統 H30

10 份 波爾統 H2004

35 份 經松香改性之酚系高分子量樹脂

9 份 胺甲酸酯-醇酸樹脂；

溶解於

41 份 礦油溶劑。

所使用之原料如下：

經松香改性之酚系高分子量樹脂亞利桑納化學公司 (Arizona Chemical) 希法林特 (SYLVARPRINT) MP 6364 經松香改性之酚系高分子量樹脂；亞利桑納化學公司希法林特 RL 43 經松香改性之酚系高分子量樹脂；呈 1:1 比例。

SICPA-特殊胺甲酸酯-醇酸樹脂：

哈特曼 (Haltermann) N-多德肯 (N-DODECANE) 礦油溶劑。

【0058】 第 2 部分.熱固性墨水之配方：

組分	標準墨水 (典型)	樹枝狀聚 合物墨水
熱固性清漆(標準)	26	-
熱固性清漆(包含樹狀寡聚物)	-	26
胺甲酸酯-醇酸樹脂(1)	7.5	7.5
長鏈油醇酸樹脂(2)	1	1
中鏈油醇酸樹脂(3)	5	5
礦油溶劑(4)	6.5	2.16
氟化蠟(5)	2	2
聚乙烯蠟(6)	5	5
C.I.顏料藍15:2	1.5	1.5
C.I.顏料黃13	5.3	5.3
C.I.顏料紅170	7	7
碳酸鈣	30.5	30.5
滑石	2	2
乾燥劑(7)	0.7	0.7
黏度40°C 400秒 ⁻¹ (26-34*)	~29 Pa.s	~28 Pa.s
添加至清漆之溶劑百分比加添加至墨水 之溶劑百分比	17.9%	13.4%

*熱固性墨水之正常值

添加至清漆及添加至隨後墨水之溶劑總量獲得比樹狀寡聚物墨水中之溶劑量低約 4%至 5%差異。

於樹枝狀熱固性凹版墨水製備期間，校正黏度之溶劑需要量約為標準熱固性凹版墨水製備期間同樣操作之需要量之約三分之一。

【0059】 第 3 部分.熱固性墨水之化學及機械耐性：

墨水	標準墨水(典型)	樹枝狀聚合物墨水
洗衣(機器95℃)	3	3.5
乾弄皺8次	3.5	4
濕弄皺4次	4	4.5

由包含樹枝狀多元醇之清漆所製備之熱固性凹版墨水之抗性比標準墨水之抗性改良。

【0060】 實例 2：包含經酚系樹脂樹狀寡聚物改性之清漆之水擦拭性氧化凹版墨水

【0061】 第 1 部分.水擦拭性氧化以酚系樹脂為主之清漆之製備

標準水擦拭性氧化清漆係如下述製備：

41 份 經酚系改性之松香樹脂

烹煮於 41 份桐油；

及溶解於

18 份 礦油。

包含樹狀寡聚物之樹枝狀水擦拭性氧化清漆之製備如下：

40 份 經酚系改性之松香酯

烹煮於

40 份 波爾統 U3000；

及溶解於

20 份 礦油。

【0062】 第 2 部分.水擦拭性氧化墨水之製備。

墨水之配方如下：

組分	標準墨水 (典型)	樹枝狀聚 合物墨水
胺甲酸酯-醇酸樹脂(1)	14	14
酚系清漆(標準)	6	0
酚系清漆(包含樹狀寡聚物)	0	6
巨分子界面活性劑(8)	20	20
C.I.顏料紫23	2	2
C.I.顏料藍15:3	4	4
二氧化鈦	2	2
氟化蠟(5)	1.5	1.5
巴西棕櫚蠟	5	5
滑石	1.5	1.5
植物油與脂肪酸酯(9)	2.5	2.5
礦油	2	2
碳酸鈣	37	37
乾燥劑(7)	2.5	2.5
黏度40°C 1000秒 ⁻¹ (6-10*)	8.2	8.6

*一般水擦拭性氧化墨水黏度範圍

兩種墨水皆含有約 12%揮發性有機化合物(礦油)，但含樹枝狀聚合物之墨水顯示遠較佳的化學耐性。

【0063】 第 3 部分.化學與機械耐性：

墨水	標準墨水(典型)	樹枝狀聚合物墨水
洗衣(機器95°C)	2.5	4.0
乾弄皺8次	4.5	4.5
濕弄皺4次	4.5	5.0

含樹狀寡聚物之水擦拭性凹版墨水之化學與機械耐性係優於標準墨水之化學與機械耐性。

【0064】 實例 3：包含自由態樹枝狀反應性稀釋劑之水擦拭

性氧化凹版墨水

實例 3 說明使用經以不飽和脂肪酸改性之樹枝狀多元醇(波爾統 U3000)作為反應性稀釋劑之用途。

【0065】 第 1 部分.水擦拭性凹版墨水之製備

水擦拭性凹版墨水之製備如下：

組分	標準墨水 (典型)	樹枝狀聚 合物墨水
胺甲酸酯-醇酸樹脂(1)	14	14
酚系樹脂(10)	6	6
巨分子界面活性劑(8)	20	20
C.I.顏料紫23	2	2
C.I.顏料藍15:3	4	4
二氧化鈦	2	2
氟化蠟(5)	2	2
巴西棕櫚蠟	5	5
滑石	1.5	1.5
植物油與脂肪酸酯(9)	2.5	0
礦油	3	1
波爾統U3000	0	4.5
碳酸鈣	36.5	36.5
乾燥劑(7)	2.5	2.5
黏度40°C 1000秒 ⁻¹ (6-10*)	7.7	8.6
添加至墨水之溶劑百分比	12.4	10.4

*一般水擦拭性氧化墨水黏度範圍

包含波爾統 U3000 作為反應性稀釋劑之凹版墨水為低 VOC 墨水，僅含 10.4%揮發性有機化合物，相較於標準墨水含 12.4%揮發性有機化合物。

【0066】 第 2 部分.化學與機械耐性：

墨水	標準墨水(典型)	樹枝狀聚合物墨水
洗衣(機器95°C)	2.5	3.5
乾弄皺8次	4.5	4.5
濕弄皺4次	4.5	4.5

本實例驗證藉樹枝狀反應性稀釋劑置換水擦拭性凹版墨水中之礦油溶劑及/或植物油溶劑相關之優點：仍然保有較低溶劑含量之適當印刷黏度，但含樹枝狀反應性稀釋劑之墨水顯示較高機械耐性。

【0067】 實例 4：包含樹狀寡聚物清漆及樹狀寡聚物稀釋劑之熱固性墨水

【0068】 第 1 部分.熱固性清漆之製備
標準熱固性清漆包含：

48 份 經松香改性之酚系高分子量樹脂

8 份 胺甲酸酯-醇酸樹脂；

溶解於

44 份 礦油溶劑。

樹枝狀熱固性清漆包含：

7 份 波爾統 H30

14 份 波爾統 H2004

35 份 經松香改性之酚系高分子量樹脂

9 份 胺甲酸酯-醇酸樹脂；

溶解於

35 份 礦油溶劑

【0069】 第 2 部分熱固性墨水之配方：

組分	標準墨水 (典型)	樹枝狀聚 合物墨水
熱固性清漆(典型)	26	-
熱固性清漆(包含樹狀寡聚物)	-	26
胺甲酸酯-醇酸樹脂	7.5	7.5
長鏈油醇酸樹脂	1	1
中鏈油醇酸樹脂	5	5
礦油溶劑	6.5	0
波爾統U3000	0	17
氟化蠟	2	2
聚乙烯蠟	5	5
C.I.顏料藍15:2	1.5	1.5
C.I.顏料黃13	5.3	5.3
C.I.顏料紅170	7	7
碳酸鈣	30.5	30.5
滑石	2	2
乾燥劑	0.7	0.7
用於校正之波爾統U3000	0	10.5
黏度40°C 400秒 ⁻¹ (26-34*)	~29 Pa.s	~29 Pa.s
添加至清漆之溶劑百分比加添加至墨水 之溶劑百分比	17.9%	8.2%

*熱固性墨水之正常值

對樹枝狀墨水，除了添加至墨水之溶劑之外，來自於添加至清漆之溶劑數量之貢獻約為標準墨水之來自於添加至清漆之溶劑貢獻之半。本墨水中樹枝狀聚合物(樹狀寡聚物)之濃度約為 15%。

【0070】 第 3 部分.熱固性墨水之化學及機械耐性：

墨水	標準墨水(典型)	樹枝狀聚合物墨水
洗衣(機器95°C)	3	4.5
乾弄皺8次	4	5
濕弄皺4次	3	5

由包含樹枝狀多元醇及含自由態樹枝狀稀釋劑之清漆製備的熱固性凹版墨水之抗性顯著改良。

【0071】 基於本文揭示之資訊，熟諳技藝人士將可衍生出本發明之額外實施例。

【符號說明】

【0072】

無

【生物材料寄存】

國內寄存資訊【請依寄存機構、日期、號碼順序註記】

無

國外寄存資訊【請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】

無

【序列表】(請換頁單獨記載)

無

申請專利範圍

- 1.一種用於銅版凹版(intaglio)印刷法之墨水，該墨水包含一連結劑、顏料、填充劑及視需要可包含溶劑，該墨水具有於 40℃ 下 3 至 60Pa.s 之範圍之黏度，其特徵在於該連結劑包含至少一樹枝狀聚合物，該至少一樹枝狀聚合物係選自經不飽和脂肪酸改質之羥基官能化高度分支聚酯所構成之組群，且該墨水進一步包括至少一蠟或一蠟摻合物。
- 2.如申請專利範圍第 1 項之墨水，其中選自經不飽和脂肪酸改質之羥基官能化高度分支聚酯所構成之組群的該至少一樹枝狀聚合物係衍生自 2,2-二羥甲基丙酸。
- 3.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之墨水，其中該經不飽和脂肪酸改質之羥基官能化高度分支聚酯具有於 2,500 至 10,000 克/莫耳範圍之分子量。
- 4.如申請專利範圍第 1 項之墨水，其中該經不飽和脂肪酸改質之高度分支聚酯係以由 1%至 50%重量百分比之量存在。
- 5.如申請專利範圍第 1 項之墨水，進一步包含選自經飽和脂肪酸改質之羥基官能化高度分支聚酯所構成之組群之至少一樹枝狀聚合物。

6.如申請專利範圍第 5 項之墨水，其中該經飽和脂肪酸改質之羥基官能化高度分支聚酯具有於 1,000 至 10,000 克/莫耳範圍之分子量。

7.如申請專利範圍第 5 項之墨水，其中該經飽和脂肪酸改質之羥基官能化高度分支聚酯係以由 1%至 10%重量百分比之範圍的量存在。

8.如申請專利範圍第 1 項之墨水，進一步包含一種用於藉墨水之氧合聚合反應起始乾燥之催乾劑。

9.如申請專利範圍第 1 項之墨水，進一步包含選自具有能量可固化之反應性化學官能性的羥基官能化高度分支聚酯衍生物所構成之組群的至少一樹枝狀聚合物。

10.如申請專利範圍第 9 項之墨水，其中選自具有能量可固化之反應性化學官能性的羥基官能化高度分支聚酯衍生物所構成之組群的至少一樹枝狀聚合物係衍生自 2,2-二羥甲基丙酸。

11.如申請專利範圍第 9 項或第 10 項之墨水，其中該能量可固化之反應性化學官能性包含選自於由丙烯酸酯類、甲基丙烯酸酯類、乙烯基醚類、環氧化物類、氧呋類(oxetanes)、吡喃類、異氰化物類、及碳二亞胺類(carbodiimides)所組成之組群的一化學官能性。

12.如申請專利範圍第 9 項之墨水，其中該能量可固化之羥基官能化高度分支聚酯具有於 1,000 至 10,000 克/莫耳範圍之分子量。

13.如申請專利範圍第 9 項之墨水，其中該能量可固化之羥基官能化高度分支聚酯係以由 1%至 10%重量百分比之範圍的量存在。

14.如申請專利範圍第 9 項之墨水，進一步包含一光起始劑。

15.如申請專利範圍第 1 至 14 項中任一項之墨水用於安全性文件之印刷的用途。

16.一種安全性文件，其係載有如申請專利範圍第 1 至 14 項中任一項之墨水。

17.一種用於製造如申請專利範圍第 1 至 14 項中任一項之墨水之方法，該方法包含下列步驟：

將選自經不飽和脂肪酸改質之羥基官能化高度分支聚酯所構成之組群的至少一種樹枝狀聚合物衍生物添加至該墨水；及

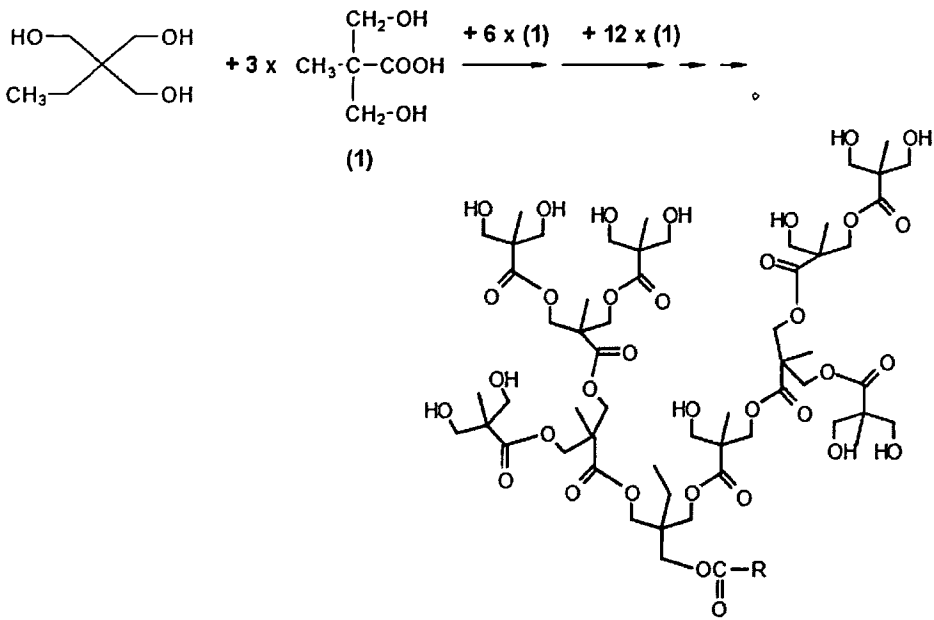
將一蠟或一蠟摻合物添加至該墨水。

18.一種用於製造如申請專利範圍第 1 至 14 項中任一項之墨水之方法，該方法包含下列步驟：

將一經飽和脂肪酸改質之羥基官能化高度分支聚酯與一酚系樹脂或一酚系經改質松香酯一起蒸煮並添加至該墨水。

第1圖

高度分支聚酯類



第2圖

