[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09D 11/02 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01809813.4

[45] 授权公告日 2008 年 3 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 100372896C

[22] 申请日 2001.5.18 [21] 申请号 01809813.4

[30] 优先权

[32] 2000.5.20 [33] US [31] 09/576,078

[86] 国际申请 PCT/US2001/016342 2001.5.18

[87] 国际公布 WO2001/090263 英 2001.11.29

[85] 进入国家阶段日期 2002.11.20

[73] 专利权人 太阳化学公司

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 拉马塞米·克里希南 雨果·巴比
玛丽莲·亚玛特
埃曼努埃尔·迪莫塔基斯

[56] 参考文献

WO733757A1 1997.9.18

WO9927022A1 1999.6.3

EP0317906A 1989.5.31

审查员 张海成

[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 杨 青

权利要求书 3 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

胶乳聚合物基印刷油墨

[57] 摘要

一种胶乳聚合物基印刷油墨，含有：(a)水；(b)一种胶乳聚合物；(c)颜料；(d)一种酸中和剂；以及(e)一种再润湿剂。在本发明可供选择的一些实施例中，可含有一种改性松香聚合物、非离子型表面活性剂及各种助剂。

1. 一种胶乳聚合物基印刷油墨，含有：(a) 水；(b)平均粒度小于0.3 微米的胶乳聚合物；(c) 颜料；(d)酸中和剂；以及(e) 再润湿剂。

2. 如权利要求 1 中的油墨，其中水的含量是 25-60 重量%。

3. 如权利要求 1 中的油墨，其中胶乳聚合物的含量是 15-40 重量%。

4. 如权利要求 3 中的油墨，其中胶乳聚合物是聚氨酯胶乳聚合物。

5. 如权利要求 3 中的油墨，其中胶乳聚合物是丙烯酸类胶乳聚合物。

6. 如权利要求 1 中的油墨，其中颜料的含量是 10-25 重量%。

7. 如权利要求 1 中的油墨，其中的颜料是从以下这组颜料中选出的：CI 颜料黄 1、3、4、5、12、13、14、17、55、65、73、83、97 和 98；CI 颜料橙 13、16 和 46；CI 颜料红 2、3、4、10、12、48、48:1、48:2、53、57:2、81、104、146、170 和 176；CI 颜料绿 2、7 和 36；CI 颜料蓝 1、15:1、15:2、15:3、15:6、16、29、56 和 61；CI 颜料紫 3、23 和 37；CI 颜料黑 6 和 7；以及 CI 颜料白 6、7、18 和 26。

8. 如权利要求 6 中的油墨，其中的颜料是从以下这组颜料中选出的：CI 颜料黄 1、3、4、5、12、13、14、17、55、65、73、83、97 和 98；CI 颜料橙 13、16 和 46；CI 颜料红 2、3、4、10、12、48、48:1、48:2、53、57:2、81、104、146、170 和 176；CI 颜料绿 2、7 和 36；CI 颜料蓝 1、15:1、15:2、15:3、15:6、16、29、56 和 61；CI 颜料紫 3、23 和 37；CI 颜料黑 6 和 7；以及 CI 颜料白 6、7、18 和 26。

9. 如权利要求 1 中的油墨，其中酸中和剂的含量是 0.5-2 重量%。

10. 如权利要求 1 中的油墨，其中酸中和剂是单乙醇胺。

11. 如权利要求 9 中的油墨，其中酸中和剂是单乙醇胺。

12. 如权利要求 1 中的油墨，其中再润湿剂的含量是 0.5-10 重量%。

13. 如权利要求 1 中的油墨，其中再润湿剂是羟乙基亚乙基脲。

14. 如权利要求 12 中的油墨，其中再润湿剂是羟乙基亚乙基脲。

15. 如权利要求 1 中的油墨，该油墨还含有具有以下组成的树脂粘合剂(f)：(i)高达 5 重量％的无论在任何 pH 值条件下均能溶于水的树脂；(ii)10-70 重量％的在 pH 值范围为 7.5-10 的条件下才能溶于水的树脂松香盐；以及(iii)高达 20 重量％的含水乳液型树脂。

16. 如权利要求 15 中的油墨，其中无论在任何 pH 值条件下均能溶于水的该树脂是从以下这组聚合物中选出的：羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羟丁基甲基纤维素、聚环氧(C_1-C_4)烷、聚乙烯亚胺、聚乙烯醇、聚醋酸乙烯酯、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯噁唑烷酮，以及聚丙烯酰胺。

17. 如权利要求 15 中的油墨，其中当 pH 值范围约为 7.5-10 时才能溶于水的该松香树脂盐，是从以下这组化合物中选出的：甲基丙烯酸树脂、苯乙烯-丙烯酸类树脂、聚苯乙烯-磺酸树脂及其盐类。

18. 如权利要求 15 中的油墨，其中水乳液选自由选自丙烯酸酯、甲基丙烯酸多元醇酯和甲基丙烯酸甲酯的各种单体制备的丙烯酸类乳

液聚合物，以及由选自苯乙烯、二乙烯基苯以及醋酸乙酯的各种单体制备的乙烯基乳液聚合物。

19. 如权利要求 1 中的油墨，该油墨还含有非离子型表面活性剂。

20. 如权利要求 19 中的油墨，其中该非离子型表面活性剂的含量可高达 5 重量%。

21. 如权利要求 20 中的油墨，其中该非离子型表面活性剂是从以下这组化合物中选出的：炔烃邻二醇类、乙氧基化乙二醇类以及脱水山梨糖醇酯类。

胶乳聚合物基印刷油墨

发明领域

本发明涉及胶乳聚合物基印刷油墨。

背景技术概述

为了消除印刷间里的挥发性有机化合物(VOC)，人们正在探索油墨配方的水基替代物。在以往的技术中，用于苯胺凸版印刷工艺的水基油墨配方已是众所周知。此类印刷工艺采用图文区域明显突起的印版，也就是说，欲印刷的区域高于不印刷的区域。苯胺凸版印刷工艺所需的压力相对较低，但仍有足够的压力将油墨从图文载体的表面转移到承印物表面。美国第 4,173,554 号专利及由 R.H. Leach 和 R.J. Pierce 编辑的《印刷油墨手册》（The Printing Ink Manual）(蓝图出版公司 1993 年第 5 版，571-576 页)，均透露了一些实用的苯胺凸版印刷水基油墨。

用于凹版印刷的水基油墨也是众所周知的。在凹版印刷工艺中，将所印图文以网穴的形式刻在滚筒上，再将油墨充入该网穴。使承印物在压力之下从凹版滚筒和压印辊之间通过，就完成了此印刷过程。美国第 4,954,556 号和第 5,098,478 号专利均透露了一些实用的凹版印刷水基油墨。

胶印平版印刷工艺对油墨配方提出了特殊的挑战，因为此过程采用平面印版，即图文载体上的图文区域与非图文区域均在同一平面上，而且两种液体是同时使用的。

限定图文区域本是一个相当简单的过程，只要使它高于基面，如苯胺凸版的印版，或低于基面，如凹版的印版。要避免让油墨附着在

非图文区域，也并不很难。但是，当图文区域与非图文区域均在同一平面上时，那就必须采用某些技术，以确保油墨只附着在图文区域，而不附着在非图文区域。

在传统的胶印平版印刷工艺中，在将油基油墨涂上印版之前得先润湿印版。通常，润湿过程使用某种润版液（fountain solution），如美国第 3,877,372 号、第 4,278,467 号和第 4,854,969 号专利中所述的那些润版液。水在印版的亲水区域(即非图文区域)将形成水膜，但在印版的亲油区域(即图文区域)内却收缩成细小的水珠。当涂有油基油墨的墨辊通过经润湿的印版时，它不能使被水膜覆盖的区域(非图文区域)着墨，但它将使疏水区域(图文区域)内的水珠乳化，从而使该区域着墨。此过程被称为胶印平版印刷，因为印版上已着墨的图文并不是直接地印到承印纸上，而是先“胶印”到橡胶垫上，然后再转移到承印纸上。

如上所述，传统的胶印平版印刷工艺需要使用油基的油墨和水基的润版液。水墨平衡是很关键的，而且对印刷工人的技术要求相当高。与苯胺凸版印刷工艺和凹版印刷工艺相比，这个问题是胶印平版印刷工艺的几项缺点之一。而且，传统胶印平版印刷工艺通常采用的油基油墨和水基润版液，含有相当多的令人讨厌的挥发性有机化合物(VOC)。

美国第 3,356,030 号专利透露了一种将水基油墨用于平版印刷的方法。该方法使用一种平版印刷版，其非图文区域镀有一层已固化的热固性有机硅树脂。但是，该专利方法仍需要使用一种含有挥发性烃的润版液，它将被涂抹在非图文区域，而且在相继的各次印刷之间还要再次涂抹。当然，使用含挥发性烃的润版液，与使用本发明的水基油墨组合物的主要目的，即在印刷过程中避免使用挥发性有机化合物(VOC)，是相抵触的。而本发明的水基油墨组合物可用于胶印平版印刷工艺，完全不需要任何类型的润版液。

在 20 世纪 80 年代，又重现了一股对于“无水”平版印刷工艺的兴趣。无水平版印刷的负版和正版，日本东丽工业株式会社（Toray Industries of Japan）均有供应。无水平面印版的图文区域使用感光性聚合物，与传统印版的图文区域所使用的类似。但是，其非图文区域却镀有一层斥墨性聚合物，例如有机硅树脂。关于无水印版及工艺的进一步资料，可在美国第 5,370,906 号和第 5,417,749 号专利中查到。

无水印刷工艺解决了两个问题：润版液散发的挥发性有机化合物(VOC)，及印刷工人对于水墨平衡的控制。然而，传统胶印平版印刷版上图文区域和非图文区域之间的表面能差通常是 40 达因/厘米，但在无水印版上却显著地降到了 20 达因/厘米。所以，对于无水印刷而言，从产生泡沫到造成不良印刷密度之间的余地显著地缩小了，而且，从油基油墨散发出挥发性有机化合物(VOC)的问题仍依然存在。

德国编号为 DE 41 19 348 A1 的公开文本透露了一种不润湿胶印方法和一种水基印刷油墨。其中所述的油墨能附着在亲水性物质上，但不能附着在疏水性物质上；它含有染料、水、5-50%水溶性大分子粘合剂，以及一种吸湿液(以多元醇为佳)。

美国第 5,725,646 号专利透露了一种发明，它消除了传统胶印平版印刷油墨的主要缺点，即油基油墨和水基润版液所散发的大量挥发性有机化合物(VOC)，以及控制水墨平衡的难度，但保留了传统平版印刷工艺的主要优点，即印版上图文区域和非图文区域之间存在较高的表面能差。

美国第 5,725,646 号专利讲授了一种制造水基胶印油墨的方法，该油墨主要是以(中和至 pH 值为 7.5-10 的)松香酯盐为基料的，并含有较小量的含水乳液聚合物 (0-20%)。该发明还包括了一种主要以松香酯盐为基料的水基油墨，用于印刷报纸的胶印工艺，而且不需要使

用任何润版液。

美国第 5,725,646 号专利中所述的方法，对于速度最高可达 1,000 英尺/分的印刷机来说是令人满意的，但对于速度更高的印刷机却并非是最理想的。对于速度最高可达 3,000 英尺/分的印刷机，松香盐释放中和用胺的速度不够快，故不能实现快速干燥。此外，所含的大量改性松香盐造成了为高速印刷所不能接受的高粘性。尽管当乳液聚合物含量增至 20%以上时可以得到粘性较低的配方，但在传统的即通常具有 5 根以上传递辊的胶印机组上，仍产生了不可接受的干燥效果。

本发明的一个目标是提供一种快速干燥的胶印油墨，能在可承受的高速印刷条件下达到快速干燥的效果，从而克服目前平版印刷的水基油墨所具有的缺点。

发明概述

业已发现，有可能大量掺入某些胶乳聚合物，并降低可溶性树脂的用量，从而获得能快速干燥的水基胶印油墨。在传统的印刷机组上，这些配方是稳定的。对此类胶乳聚合物的大致要求是平均粒度小于 0.3 微米，若粒度为 0.1-0.2 微米则更佳。

本发明包括胶乳聚合物基油墨，其组成为：(a) 水；(b)胶乳聚合物；(c) 颜料；(d)酸中和剂；以及(e)再润湿剂。在本发明之另一实施方案中，可含有改性松香聚合物。此改性松香聚合物可由下列组分组成：(i) 无论在任何 pH 值条件下均能溶于水的树脂；(ii) 在 pH 值范围约为 7.5-10 的条件下才能溶于水的树脂松香盐；以及(iii) 含水乳液型树脂。

发明详述

采用本发明的报纸印刷油墨的印版，其图文区域应是亲水性的，而非图文区域应是疏水性的。该印版的一个恰当例子是如上所述的东

丽（Toray）牌“无水型”印版。但是，该印版的图文区域并不需要含有感光性聚合物。例如，该印版的图文区域可以是经处理后带有纹理的铝质表面，其表面没有镀层，但应是亲水性的。当然，该印版的非图文区域必须是疏水性的。不过，也可以用任何类型的疏水材料覆盖该非图文区域，只要该疏水材料在印刷过程中能附着在该印版的非图文区域。

用于本发明的胶乳聚合物，其平均粒度小于 0.3 微米，若平均粒度为 0.1-0.2 微米则更佳。此类胶乳聚合物恰当的例子是聚氨酯胶乳聚合物或丙烯酸类胶乳聚合物，例如从 S.C. 约翰逊(S.C. Johnson)公司的 Joncryl 537 所制得的丙烯酸类胶乳聚合物。

所用的颜料可以是任何适合于配制平版印刷油墨的颜料，例如：CI 颜料黄 1、3、4、5、12、13、14、17、55、65、73、83、97 和 98；CI 颜料橙 13、16 和 46；CI 颜料红 2、3、4、10、12、48、48:1、48:2、53、57:2、81、104、146、170 和 176；CI 颜料绿 2、7 和 36；CI 颜料蓝 1、15:1、15:2、15:3、15:6、16、29、56 和 61；CI 颜料紫 3、23 和 37；CI 颜料黑 6 和 7；以及 CI 颜料白 6、7、18 和 26。

某些用于水基印刷油墨的再润湿剂在本技术领域内是众所周知的，也可以按照本发明的配方使用，但较佳的再润湿剂是羟乙基亚乙基脲。同样，某些用于水基印刷油墨的酸中和剂在本技术领域内也是众所周知的，但较佳的酸中和剂是单乙醇胺。

按照本发明的做法，树脂粘合剂可以是用季戊四醇酯化的马来酸酐改性松香树脂。某些改性松香树脂粘合剂无论在任何 pH 值条件下均能溶于油墨的水相中，其恰当的例子有以下聚合物：羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羟丁基甲基纤维素、聚环氧(C_1-C_4)烷、聚乙烯亚胺、聚乙烯醇、聚醋酸乙烯酯、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯噁唑烷酮以及聚丙烯酰胺。

较佳的方案是，油墨中所含有的树脂粘合剂只是那些当 pH 值范围约为 7.5-10 时才能溶于水的树脂粘合剂。此类树脂粘合剂的恰当例子有：甲基丙烯酸树脂、苯乙烯-丙烯酸类树脂、松香，聚苯乙烯-磺酸及其盐类。为了将 pH 值调节到所希望的范围，可以在水相中加入氨或有机胺，例如单乙醇胺或 N, N-二乙醇胺(某种无机酸或有机酸，例如醋酸，可用来将 pH 值调节到约为 2.5-6.5 的范围)。

构成水乳液的树脂粘合剂的恰当例子有：丙烯酸类和乙烯基乳液聚合物。制备这些聚合物的单体是从以下这组单体中选出的：丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酸多元醇酯、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、二乙烯基苯，以及醋酸乙酯。

在本发明的胶乳聚合物基印刷油墨中，水的含量为 25-60%(重量)，若为 35-50%(重量)则更佳。胶乳聚合物的含量为 10-50%(重量)，若为 15-40%(重量)则更佳。颜料的含量为 10-25%(重量)。酸中和剂的含量为 0.5-2%(重量)。最后，再润湿剂的含量为 0.5-10%(重量)。当使用改性松香聚合物时，其含量为 10-70%(重量)为佳，若含量为 30-60%(重量)则更佳，最佳的是，该大分子树脂粘合剂具有这样一种组成：其含有可高达 5%(重量) 无论在任何 pH 值条件下均能溶于水的树脂粘合剂，10-70%(重量)当 pH 值范围约为 7.5-10 时才能溶于水的树脂粘合剂，以及可高达 20%(重量)的含水乳液型树脂粘合剂。

如果希望的话，可将常用的辅助剂，例如蜡、防沫剂、抗微生物剂、表面活性剂、缓蚀剂等，掺合在本发明的油墨中。本发明水基胶印油墨的一个较佳的实施例，采用了一种含量可高达 5%(重量)的非离子型表面活性剂。该表面活性剂的恰当例子有：炔烃邻二醇类、乙氧基化乙二醇类和脱水山梨糖醇酯类。

本发明的胶乳聚合物基印刷油墨，在以下的非限制性例子中得到了进一步说明。其中，除非另行指明，所有组分的百分数均为以重量计。

实施例 1

按照以下配方，配制了一种黑色的水基胶印油墨：

碳黑	40%
水溶性烷基	35%
Surfynol 420	3%
羟乙基亚乙基脲(固体含量为 75%)	20%
单乙醇胺	2%
总计：	100%

从上述配方，配制了如下水基油墨：

黑色基料	50%
聚氨酯胶乳聚合物	30%
改性松香聚合物	20%
总计：	100%

该胶乳聚合物是聚氨酯类的，含有 40%固体和 60%水。与万能油基的油墨相比，此油墨在海德堡牌印刷机的传统印刷机组上很稳定，并能印制出干燥的印刷品。此外，此油墨很容易用一般的自来水从墨辊上冲洗掉。

实施例 2

按照以下组成，配制了一种黑色的水基胶印油墨：

碳黑	40%

水溶性烷基	35%
Surfynol 420	3%
羟乙基亚乙基脲(固体含量为 75%)	20%
单乙醇胺	2%
总计：	100%

从上述配方，配制了如下水基油墨：

黑色基料	50%
丙烯酸类胶乳聚合物	30%
改性松香聚合物	20%
总计：	100%

用 S.C. 约翰逊公司的 Joncryl 537 所制得的丙烯酸类胶乳聚合物取代聚氨酯胶乳，就制得了组成与实施例 1 类似的油墨。

该胶乳聚合物是丙烯酸类胶乳聚合物，系从 S.C. 约翰逊公司的商标名为 Joncryl 537 的产品所制得。与万能油基的油墨相比，此油墨在海德堡牌印刷机的传统印刷机组上很稳定，并能印制出干燥的印刷品。此外，此油墨很容易用一般的自来水从墨辊上冲洗掉。

本发明及一些较佳的实施例已详细叙述完毕。但是应当理解，在考虑了本项公开技术后，本领域技术人员能够在如下权利要求书中所阐述的本发明范围与精神之内对本发明进行修改和/或改进。