

**公告本****發明專利說明書**

101年9月19日修正替換頁

中文說明書替換頁(101年9月)

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：096112888

※ 申請日期：96.4.12

※ IPC 分類：C09D

## 一、發明名稱：(中文/英文)

促進黏著之化合物

ADHESION PROMOTING COMPOUND

## 二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

印度商多爾夫凱塔爾化學製品 (I) 私人有限公司

DORF KETAL CHEMICALS (INDIA) PRIVATE LIMITED

代表人：(中文/英文)

維傑 瑪帕尼

MALPANI, VIJAY

住居所或營業所地址：(中文/英文)

印度馬哈拉斯特拉邦孟買市馬列德歐蘭德曼地街多爾夫凱塔爾大廈

DORF KETAL TOWER, D'MONTE STREET, ORLEM, MALAD (W),

MUMBAI 400 064, MAHARASHTRA, INDIA

國籍：(中文/英文)

印度 INDIA

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 羅柏 胡梅 鄧肯  
DUNCAN, ROBERT HUME
2. 艾朗 亞歷山大 狄肯 圖勒  
TULLOCH, ARRAN ALEXANDER DICKON

國 籍：(中文/英文)

1. 英國 U.K.
2. 英國 U.K.

#### 四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項  第一款或  第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 英國；2006年04月13日；0607479.3

2.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 五、中文發明摘要：

本發明包含一種用於印刷油墨之黏著促進劑及一種包含該黏著促進劑之印刷油墨。該黏著促進劑包含將以下組份一起反應之產物：

(a) 聚合物或合成樹脂之溶液

(b) 磺酸或磺酸衍生物，及

(c) 金屬化合物，其選自由金屬鹵化物、金屬醇鹽、金屬鹵基醇鹽或縮合金屬醇鹽組成之群中之一或多者，其中該金屬係選自鈦或鋯。

## 六、英文發明摘要：

The invention comprises an adhesion promoter for a printing ink and a printing ink comprising the adhesion promoter. The adhesion promoter comprises the product of reacting together

(a) a solution of a polymer or synthetic resin

(b) a sulphonic acid or a derivative of a sulphonic acid,  
and

(c) a metal compound selected from one or more of the group consisting of a metal halide, metal alkoxide, metal halo-alkoxide or a condensed metal alkoxide, wherein the metal is selected from titanium or zirconium.

七、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：

● 八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於黏著促進劑，詳言之係用於改良印刷油墨對該油墨所塗覆之基板的黏著，且本發明係關於含有該等黏著促進劑之印刷油墨調配物。

### 【先前技術】

促進黏著之化合物用於商業油墨調配物中以增強油墨與該油墨印刷至其上之基板之間的黏著。黏著失敗導致對印刷製程造成困難或導致印刷物無意間之移除。聚合食品封裝之印刷分佈廣泛，且在該等應用中，所印刷之油墨可保留在封裝上且油墨組合物之部分不會污染產品特別重要。

基於鈦化合物的黏著促進劑係為已知的且在商業上已使用多年。雖然在油墨與基板之間提供了良好黏著，但簡單鈦化合物(諸如，乙醯基丙酮酸鈦)易使油墨產生不合需要的黃色及氣味。GB-A-2161811描述一種黏著促進劑，其為有機鈦酸酯，其包含鈦的原酸酯與至少一種磷酸單烷基酯(例如，磷酸單烷基酯與磷酸二烷基酯之混合物)的反應產物，其中該烷基含有至多6個碳原子且其中該產物中之P:Ti之總莫耳比率小於2。該等組合物提供有效的黏著促進，使黃化及氣味遠少於前述鈦化合物且在商業上已取得成功。WO2005/049662及WO2005/097919各描述替代的黏著促進劑，其係由鈦化合物、磷化合物與樹脂一起反應而製成。

吾人現已製成用於油墨之黏著促進劑，較之於先前技術

之組合物而言，其具有改良之性質且其避免了將有機磷酸酯化合物併入油墨調配物中。

### 【發明內容】

根據本發明，吾人提供一種適合用於印刷油墨調配物之黏著促進劑以促進該印刷油墨對基板之黏著，其包含將以下組份一起反應之產物：

(a) 聚合物或合成樹脂之溶液

(b) 磺酸或磺酸衍生物，及

(c) 金屬化合物，其選自由金屬鹵化物、金屬醇鹽、金屬鹵基醇鹽或縮合金屬醇鹽組成之群中之一或多者，其中該金屬係選自鈦或鋇。

根據本發明之第二態樣，吾人提供一種印刷油墨，其包含：

i) 聚合黏結劑，

ii) 用於該聚合黏結劑之溶劑，及

iii) 黏著促進劑，其包含將以下組份一起反應之產物：

(a) 聚合物或合成樹脂之溶液

(b) 磺酸或磺酸衍生物，及

(c) 金屬化合物，其選自由金屬鹵化物、金屬醇鹽、金屬鹵基醇鹽或縮合金屬醇鹽組成之群中之一或多者，其中該金屬係選自鈦或鋇。

根據本發明之第三態樣，吾人提供一種製造促進黏著之化合物的方法，該方法包含以下步驟：

(a) 將聚合物或合成樹脂之溶液與磺酸或磺酸衍生物混

合，且然後

(b)將在步驟(a)中所形成之混合物與金屬化合物混合，該金屬化合物選自由金屬鹵化物、金屬醇鹽、金屬鹵基醇鹽或縮合金屬醇鹽組成之群中之一或多者，其中該金屬係選自鈦或鋇。

### 【實施方式】

在此說明書中，術語"黏著促進劑"及"促進黏著之化合物"具有基本相同之涵義，且可互換使用。

聚合物或合成樹脂較佳為適合用於印刷油墨之含羥基樹脂。適合的含羥基樹脂較佳所具有的羥基數目為約100毫克KOH/克至約500毫克KOH/克，尤其為約200毫克KOH/克至約400毫克KOH/克(根據DIN 53 240進行測試)。適合之合成樹脂的實例包括：酮醛樹脂，尤其為酮甲醛樹脂(諸如，氫化苯乙酮甲醛縮合樹脂、環己酮-甲醛縮合樹脂)及胺基甲酸酯改質之酮醛樹脂。該等樹脂可作為(例如)合成樹脂1201、CA及SK而購自Degussa AG。

聚合物或合成樹脂溶解於適合之溶劑(諸如醇或酯，例如，乙酸丙酯、乙酸乙酯、乙醇或其混合物)中。溶液較佳含有約10重量%至70重量%之樹脂，尤其為20重量%至60重量%之樹脂。所使用樹脂的量係視其在溶劑中之溶解度及最終之促進黏著之化合物的流動性而定。

磺酸化合物係選自任一易得之有機磺酸(包括烷基及芳基磺酸)。適合之磺酸之實例包括甲烷磺酸及十二烷基苯磺酸。該等磺酸之衍生物亦適合，例如，鹼金屬鹽(諸如

鈉鹽)及第四級銨鹽或由磺酸與胺形成磺醯胺之反應所形成之衍生物。適合之胺包括(但不限於)烷基胺(特定言之第三胺)及鏈烷醇胺(其中較佳為乙醇胺)。磺酸衍生物可在磺酸與聚合物/樹脂、金屬化合物、其之任意者之混合物或反應產物混合之前抑或之後形成。舉例而言，聚合物、金屬化合物與磺酸一起反應之產物可與鹼反應以形成磺酸衍生物來增加產物之pH值。在一較佳實施例中，使在與金屬化合物及樹脂反應之產物中之至少某些磺酸或磺酸殘餘物與三乙醇胺反應。在此說明書中所使用之術語"磺酸"意欲意謂"磺酸或磺酸衍生物"，除非上下文中另有指示。可在將磺酸與其他反應物混合之前使其與溶劑或其他可混溶稀釋劑混合或溶解於該溶劑或稀釋劑中。適合之溶劑或稀釋劑包括烷基醇及烷基酯，諸如乙醇、丙醇、丁醇，乙酸丙酯及乙酸乙酯。

金屬化合物係選自由金屬鹵化物、金屬醇鹽、金屬鹵基醇鹽或縮合金屬醇鹽組成之群中之一或多者，且可包含該等化合物之混合物。較佳為該金屬為鈦且較佳鈦化合物包括具有通式 $Ti(OR)_4$ 之鈦醇鹽，其中R為烷基，較佳具有1至8個碳原子。各R基可與其他R基相同或不同。特定適合之醇鹽包括四異丙氧基鈦(鈦酸四異丙酯)、四正丁氧基鈦(鈦酸四正丁酯)及四乙氧基鈦(鈦酸四乙酯)。亦可使用鋇醇鹽，諸如正丙醇鋇。

縮合醇鹽通常藉由鈦醇鹽之小心水解而製備且可由式 $R^1O[Ti(OR^1)_2O]_nR^1$ 所表示，其中 $R^1$ 表示烷基。較佳為n小

於20且更佳為小於10。較佳為R<sup>1</sup>含有1至6個碳原子，且適用之縮合醇鹽包括通稱為聚鈦酸丁酯及聚鈦酸異丙酯之化合物。

用於製成黏著促進劑之樹脂溶液、鈦的化合物及磺酸之量某種程度上係視所選化合物之性質而定。較佳為金屬化合物及樹脂之量提供在0.25:1至4:1(更佳為0.5:1至2:1)之範圍內的OH:Ti或Zr的莫耳比率，其中OH含量為基於樹脂之羥基值(表示為毫克KOH/克)所計算的源自樹脂組份之OH之量。

較佳地選擇所使用之磺酸及金屬化合物之量以提供在0.25:1至2:1之範圍內(且通常在0.5:1至1.75:1之範圍內)的SO<sub>3</sub>X基團與Ti或Zr原子的莫耳比率。SO<sub>3</sub>X表示磺酸或磺酸衍生物官能基，其中X表示H原子或鹼之殘餘部分(例如，金屬、第四級銨或胺基部分)。

黏著促進劑可藉由以任何順序將反應物混合而製成。較佳為首先將樹脂溶液與磺酸混合，且然後將所得混合物與金屬化合物混合。較佳為將金屬化合物添加至樹脂溶液與磺酸之混合物中。將樹脂溶液與磺酸之混合物添加至金屬化合物中亦為可能的，但欠佳。樹脂溶液與磺酸之混合可能伴隨可見的變色及/或放熱，指示在混合物之組份之間發生反應。樹脂/磺酸化合物之混合物與金屬化合物之反應通常會放熱且亦可能引起混合物之稠化。可藉由將反應混合物冷卻且緩慢及小心地添加金屬化合物來控制放熱。在發生稠化之情況下，添加較多的金屬化合物可引起混合

物之黏度降低。

或者，可藉由首先將金屬化合物與樹脂溶液混合在一起且然後將磺酸添加至所得混合物中來製成黏著促進劑。另一替代方法為，可將磺酸與金屬化合物反應，且然後將所得混合物添加至樹脂溶液中。當將黏著促進劑之組份混合在一起時可能形成某些副產品。通常，當將金屬醇鹽與樹脂或與磺酸反應時，一分子之醇自金屬上被取代。若需要，可藉由蒸餾或另一適合方法將此醇自反應混合物中移除。通常情況下醇保留在黏著促進劑混合物中，且因此需要選擇適合之金屬化合物以確保副產物不會將不合需要之性質賦予黏著促進劑或該黏著促進劑所欲用於其中之油墨組合物。

黏著促進劑產物可額外包含溶劑或可混溶之稀釋劑。可將金屬化合物、樹脂與磺酸之反應產物與適合之溶劑或稀釋劑(例如，醇(尤其為烷基醇)及烷基酯，諸如乙醇、丙醇、丁醇、乙酸丙酯及乙酸乙酯)混合。特定適合之溶劑或稀釋劑包括乙醇或丙醇，尤其以變性醇之形式(即，醇與視需要可選之其他化合物的混合物)。

本發明之黏著促進劑可用於各種塗佈組合物(例如針對金屬之塗佈組合物等)中，但特定言之適用於含有聚合物黏結劑之柔性凸版及凹版油墨，該油墨可交聯且可溶解於適當之有機溶劑中。本發明之印刷油墨亦通常為此類型。該等油墨中所使用之典型黏結劑為基於硝化纖維素或酯型改質纖維素(乙酸丙酸纖維素)的黏結劑。常以與聚醯胺、

聚胺酯或其他樹脂混合之形式採用該等聚合黏結劑。該油墨亦通常含有一或多種顏料及/或一或多種染料。可使用之典型之顏料為有色無機顏料、白色無機顏料及有色有機顏料。有機染料可用於使油墨呈現適當之顏色且經常連同不透明白色無機顏料(諸如二氧化鈦)一起使用。本發明之印刷油墨不必需包括顏料及/或染料。在不存在顏料或染料之情況下，油墨組合物常稱為清漆。可製備清漆以在未著色狀態下塗覆至基板或可藉由添加顏料或染料將其製備用於以後之有色油墨或塗料的製備，該顏料或染料自身可作為濃縮物或母體混合物分散於一定量的類似油墨組合物中。本發明之油墨可含有其他添加劑，諸如滑動助劑及增塑劑。

本發明之油墨通常含有至多油墨總重量的10重量%之量(且較佳為油墨的1重量%至6重量%之量)的黏著促進劑。吾人已發現本發明之黏著促進劑特別有效且因此其可以低於已知黏著促進劑濃度的濃度而採用。因此，在某些應用中，該等黏著促進劑以油墨總重量的1%至3%的量添加至油墨中。當將黏著促進劑用於母體混合物組合物中時，濃度可大得多(例如，高達20%)，但此在印刷之前通常將使用油墨之其他組份進行稀釋。

本發明之油墨對由聚合材料形成之印刷基板(尤其為薄膜，例如用於封裝、尤其為食品封裝之薄膜)特別有用。該等基板之實例包括聚酯、聚丙烯、聚乙烯或共擠出之聚丙烯/聚乙烯薄膜或薄片及聚偏氯乙烯塗佈之塑膠材料，

但此列表並不意欲為限制性的。

將在以下實例中另外證實本發明。

### 油墨黏著測試

將待測試之黏著促進劑化合物添加至主要為TiO<sub>2</sub>之測試油墨(以下描述)且使其混合。使用2號K-桿體將油墨向下引至經電暈放電處理之聚丙烯薄膜上。藉由將薄膜在60°C下在二氧化矽桿體上通過四遍而將薄膜乾燥，且然後使用寬50 mm之紅色不透明思卡帕(Scapa)膠帶"Cellulose Splice Red Tape Type 1112"進行膠帶黏著測試。由移除黏著膠帶之後保留在測試區域內的油墨百分率確定結果。將待比較之兩種油墨並排塗覆至同一基板薄膜上，且將單條黏著膠帶置於在一起的兩個印刷樣本上方以確保測試條件相同。在此系列之測試中，一個油墨樣本含有如表中所提到之黏著促進劑，同時另一油墨為對照，不含有黏著促進劑。然後可直接比較保留在基板上的每種類型之油墨的量。保留在基板上之油墨的量表示為與測試之前之油墨相比的百分率。

### 測試油墨

使用以下成份製成標準測試油墨(以重量份之形式給出)。

成份	溶液1	溶液2
變性酒精	62.6	75.2
乙酸乙酯	93.9	112.7
硝化纖維素DLX 3/5*	57.4	68.9
Sylvaprint 8250**	-	10.0
SK樹脂***	-	25.1

TiO <sub>2</sub> 顏料	365.4	-
溶液2	243.2	
聚胺酯樹脂****	177.5	-
總計	1000.0	

\*來自 Nobel Enterprises

\*\*來自 Arizona Chemical的松香衍生物

\*\*\*來自 Degussa AG

\*\*\*\*來自 Cray Valley Ltd的 Unithane™ 671S

製備溶液1及溶液2。將TiO<sub>2</sub>添加至溶液1中且使其分散。將溶液2添加至研磨漿中且使其混合。添加PU且使其混合。將其過濾且調整至乙酸乙酯/醇為50:50之印刷黏度(2號贊恩(Zahn)杯約為25 s)。將黏著促進劑作為油墨之最後組份而添加且使其混合。所使用之黏著促進劑之量展示於表中。在將油墨與黏著促進劑混合之後立即將其印刷且測試黏著。然後某些油墨樣本允許在印刷及測試之前老化長達兩週。該等樣本之結果給出黏著促進劑之適用期的指示。

#### 實例1(比較)

在乙酸正丙酯中製成購自 Degussa AG且具有約325之羥基數目(根據製造商之資料單)的 "Synthetic Resin SK"™的50%(重量/重量)的溶液。在下文中將此溶液稱為SK50溶液。將50.7克(0.25莫耳)酸式磷酸戊酯(約1:1的單酯與二酯)添加至87.7克SK50溶液中,使其混合。溶液顏色自極淺之黃色變為橘黃色。當將所有磷酸酯添加至樹脂溶液中且將溶液混合5分鐘時,將71克(0.25莫耳)鈦酸四異丙酯

(VERTEC™ TIPT, 購自 Johnson Matthey Catalysts) 緩慢添加至該橘黃色溶液中, 使其混合。添加 TIPT 之後混合物稠化, 但隨著添加之繼續而變稀。當添加完成時, 將產物混合另外 5 分鐘且然後轉移至一氣密樣本容器中。然後將樣本產物添加至如上所給出之測試油墨調配物中, 且進行測試以評估在以上油墨測試中所描述之黏著促進效果。結果展示於表 1 中。

### 實例 2

將 116.5 克十二烷基苯磺酸在異丙醇中之 70% 之溶液添加至 87.7 克的 SK50 溶液中, 使其混合。溶液自極淺之黃色變為橘黃色。使溶液混合 5 分鐘, 且然後將 71 克 (0.25 莫耳) 鈦酸四異丙酯 (VERTEC™ TIPT, 購自 Johnson Matthey Catalysts) 緩慢添加至該橘黃色溶液中, 使其混合。磺酸與鈦之莫耳比率為 1:1。樹脂上之羥基與鈦原子之莫耳比率約為 1:1。當添加完成時, 將產物混合另外 5 分鐘且然後轉移至一氣密樣本容器中。然後將樣本產物添加至如上所給出之測試油墨調配物中, 且進行測試以評估在以上油墨測試中所描述之黏著促進效果。結果展示於表 1 中。

### 實例 3

除僅使用 58.3 克十二烷基苯磺酸溶液以得到磺酸與鈦之 0.5:1 之莫耳比率之外, 重複實例 2 中所描述之製備過程。

### 實例 4

將 71 克 (0.25 莫耳) 鈦酸四異丙酯添加至 87.7 克的 SK50 溶液中, 使其混合。使溶液混合 5 分鐘, 且然後將 116.5 克十

二烷基苯磺酸在異丙醇中之70%之溶液緩慢添加至所得溶液中，使其混合。磺酸與鈦與樹脂上之羥基的莫耳比率為1:1:1。當混合完成時，將產物轉移至一氣密樣本容器中。然後將樣本產物添加至如上所給出之測試油墨調配物中，且進行測試以評估在以上油墨測試中所描述之黏著促進效果。結果展示於表1中。

#### 實例5(比較)

使用同一測試油墨調配物但使用一商業產品 VERTEC™ PI2(其為含有乙醯丙酮之黏著促進劑)作為黏著促進劑製成油墨。

表 1

黏著促進劑	黏著促進劑之重量%				
	1%	2%	3%		
			新鮮	1週	2週
不添加(比較)	20	20	20	20	20
實例1(比較)	-	82	98	98	98
實例2	95	100	100	100	100
實例3	85	98	100	100	100
實例4	97	100	100	100	100
實例5(比較)	-	-	98	98	98

#### 實例6

將388.5克十二烷基苯磺酸在異丙醇中之50%之溶液緩慢添加至195克的SK50溶液中，使其混合。將246克鋇酸四正丙酯在正丙醇中之75%之溶液(0.56莫耳鋇)緩慢添加至該溶液中，使其混合。當添加完成時，將產物混合另外5分鐘且然後轉移至一氣密樣本容器中。產物中OH:SO<sub>3</sub>H:Zr之莫耳比率為1.0:1.1:1.0。然後將樣本產物添加至如上所給

出之測試油墨調配物中，且進行測試以評估在以上油墨測試中所描述之黏著促進效果。結果展示於表2中。

#### 實例7

將353克十二烷基苯磺酸在異丙醇中之50%之溶液緩慢添加至189克的SK50溶液中(0.54莫耳OH)，使其混合。將154克(0.54莫耳)鈦酸四異丙酯緩慢添加至該溶液中，使其混合。將59.8克(0.40莫耳)三乙醇胺添加至所得溶液中，且pH值自2.5上升至約5。當添加完成時，將產物混合另外5分鐘且然後轉移至一氣密樣本容器中。然後將樣本產物添加至如上所給出之測試油墨調配物中，且進行測試以評估在以上油墨測試中所描述之黏著促進效果。結果展示於表2中。

表2

黏著促進劑	黏著%
不添加(比較)	70
實例6	100
實例7	100

#### 實例8

將252克(0.39莫耳SO<sub>3</sub>H)十二烷基苯磺酸在異丙醇中之50%之溶液添加至127克的SK樹脂在乙酸正丙酯之54%之溶液中(0.39莫耳羥基)。溶液自極淺之黃色變為橘黃色。使溶液混合5分鐘，且然後將110克(0.39莫耳)鈦酸四異丙酯(VERTEC™ TIPT，購自Johnson Matthey Catalysts)緩慢添加至橘黃色溶液中，使其混合。磺酸與鈦之莫耳比率為1:1。樹脂上之羥基與鈦原子之莫耳比率約為1:1。當添加

完成時，將產物混合另外5分鐘，且然後以TSDA(Trade Specific Denatured Alcohol，含有約96%乙醇與正丙醇及乙酸乙酯)將其稀釋以得到含有1.86重量%之Ti的產物。

#### 實例9

重複實例8之程序，但僅使用189克十二烷基苯磺酸在異丙醇中之50%之溶液以得到具有OH:SO<sub>3</sub>H:Ti為1:0.75:1之莫耳比率的產物。

#### 實例10

將252克(0.77莫耳SO<sub>3</sub>H)異丙醇中之100%十二烷基苯磺酸添加至254克的SK樹脂在乙酸正丙酯中之54%之溶液中(0.78莫耳羥基)，使其混合。溶液自極淺之黃色變為棕色。使溶液混合5分鐘，且然後將220克(0.78莫耳)鈦酸四異丙酯(VERTEC™ TIPT，購自Johnson Matthey Catalysts)緩慢添加至該棕色溶液中，使其混合。樹脂羥基與磺酸與鈦之莫耳比率約為1:1:1。當添加完成時，將產物混合另外5分鐘。添加TSDA以得到含有3.71重量%之Ti的產物。

#### 實例11

重複實例10之程序，但由177克(0.78莫耳)鈦酸四乙酯代替TIPT以產生具有OH:SO<sub>3</sub>H:Ti為1:1:1之莫耳比率的產物。添加TSDA含有2.48重量%之Ti的產物。

#### 實例12

重複實例10之程序，但使用SK樹脂在乙酸乙酯(而非乙酸丙酯)中之54%的溶液。產物中OH:SO<sub>3</sub>H:Zr之莫耳比率為1:1:1。添加TSDA以得到含有4.66重量%之Ti的產物。

### 實例 13 氣味測試

以 3 重量 % 之濃度將黏著促進劑添加至測試油墨中，且使用 2 號 K-桿體將油墨向下引至聚丙烯薄膜(來自 Innovia Films 的 Propafilm RGP30 OPP)上。藉由將薄膜在 60°C 下在二氧化矽桿體上通過兩遍而將薄膜乾燥。然後將印刷薄膜樣本儲存於 40°C 下的密封玻璃罐中，歷時 48 小時。然後由 5 人小組分析印刷薄膜之氣味(在 1(無可覺氣味)至 4(極其強烈之氣味)之尺度範圍內)。結果展示於表 3 中。

### 實例 14 顏色測試

以 3 重量 % 之濃度將黏著促進劑添加至測試油墨中，且使用 2 號 K-桿體將油墨向下引至 50 微米之 Melinex 454 聚丙烯薄膜(來自 DuPont Teijin Films)上。藉由將薄膜在 60°C 下在二氧化矽桿體上通過兩遍而將薄膜乾燥。使用 BYK Gardner "顏色觀察" 器具進行 Gardner CIELAB 量測。結果展示於表 3 中且作為 a 值及 b 值給出。愈負之 "a" 指示為綠色著色且愈高之 "b" 值指示為愈黃之顏色。

表 3

黏著促進劑	氣味	顏色	
		a	b
不添加*	2.6	-0.58	2.36
VERTEC™ PI2*	3.8	-1.44	4.84
實例 1*	2.1	-0.69	2.64
實例 8	1.5	-0.73	2.61

\* 指示比較實例。

### 實例 15 黏著測試

進行經變更之黏著測試，其中使印刷油墨樣本在室溫下

(約 20°C) 乾燥而非在 60°C 下在二氧化矽桿體上乾燥。測試油墨、基板、塗覆模式及膠帶黏著測試方法另外與彼等以上油墨黏著測試中所描述者相同。在印刷之後間隔至多 60 分鐘之時間對印刷樣本進行測試。在表 4 中展示為黏著 % 之結果展示，含有本發明之黏著促進劑之油墨具有與對含有 VERTEC PI2 產品之油墨所量測者同樣優良之黏著，但具有遠少於其之氣味及顏色。黏著在室溫下發展迅速，其為印表機提供了益處。

表 4

黏著促進劑	在油墨中之重量%	印刷後時間(分鐘)				
		1	5	15	30	60
不添加*	-					40
VERTEC™ PI2*	2	50	95	95	98	100
VERTEC™ PI2*	4	85	95	98	100	100
實例1*	2	80	85	85	90	90
實例1*	4	90	95	95	95	95
實例8	2	80	90	90	95	95
實例8	4	95	98	98	98	100
實例9	2	70	85	85	85	85
實例9	4	85	95	98	100	100
實例10	2	98	98	98	98	98
實例10	4	98	100	100	100	100

\*指示比較實例。

## 十、申請專利範圍：

1. 一種黏著促進劑，其適合用於印刷油墨調配物中以促進該印刷油墨對基板之黏著，該黏著促進劑包含有以下反應物間之反應之產物，其中該等反應物包含：
  - (a) 聚合物之溶液，
  - (b) 磺酸或磺酸衍生物，及
  - (c) 金屬化合物，其選自由金屬鹵化物、金屬醇鹽、金屬鹵基醇鹽及縮合金屬醇鹽組成之群中之一或多者，其中該金屬係選自鈦或鋇，其中選擇所使用之磺酸或磺酸衍生物之量及所使用之金屬化合物之量，以提供在0.25:1至2:1之範圍內的 $\text{SO}_3\text{X}$ 基與Ti或Zr原子的莫耳比率，其中X表示H原子或鹼之殘餘部分。
2. 如請求項1之黏著促進劑，其中該聚合物為適合用於印刷油墨中之含羥基合成樹脂。
3. 如請求項2之黏著促進劑，其中該含羥基樹脂具有根據DIN 53 240進行測試之約100毫克KOH/克至約500毫克KOH/克的羥基數目。
4. 如請求項1至3中任一項之黏著促進劑，其中該金屬化合物為具有通式 $\text{M}(\text{OR})_4$ 之鈦醇鹽或鋇醇鹽，其中M表示鈦或鋇，R為具有1至8個碳原子之烷基，且各R基與其他各R基相同或不同。
5. 如請求項4之黏著促進劑，其中M為鈦。
6. 如請求項1之黏著促進劑，其中所使用之聚合物的量與

所使用之金屬化合物的量提供在0.25:1至4:1之範圍內的OH：金屬原子的莫耳比率，其中該OH含量為基於該聚合物之表示為毫克KOH/克的羥基數目所計算的源自該聚合物組份之OH之量，且該等金屬原子為源自該金屬化合物的鈦或鋇原子。

7. 如請求項1之黏著促進劑，其中SO<sub>3</sub>X基與Ti或Zr原子之莫耳比率在0.5:1至1.75:1之範圍內。
8. 如請求項1之黏著促進劑，其進一步包含鹼之殘餘部分。
9. 如請求項1之黏著促進劑，其進一步包含溶劑或可混溶稀釋劑。
10. 如請求項1之黏著促進劑，其中該聚合物包含合成樹脂。
11. 如請求項3之黏著促進劑，其中該含羥基樹脂具有根據DIN 53 240進行測試之約200毫克KOH/克至約400毫克KOH/克的羥基數目。
12. 一種印刷油墨，其包含：
  - i)至少一種聚合黏結劑，
  - ii)用於該聚合黏結劑之溶劑，及
  - iii)如請求項1至11中任一項之黏著促進劑。
13. 如請求項12之印刷油墨，其進一步包含選自由染料、顏料及遮光劑組成之群中之化合物。
14. 如請求項12之印刷油墨，其中以該油墨之總重量計，該黏著促進劑以1重量%至20重量%之濃度存在。

15. 如請求項14之印刷油墨，其中以該油墨之總重量計，該黏著促進劑以1重量%至6重量%之濃度存在。
16. 一種製造如請求項1至11中任一項之促進黏著劑的方法，其包含將以下組份一起反應：
- (i) 聚合物之溶液，
  - (ii) 磺酸或磺酸衍生物，及
  - (iii) 金屬化合物，其選自由金屬鹵化物、金屬醇鹽、金屬鹵基醇鹽及縮合金屬醇鹽組成之群中之一或多者，其中該金屬係選自鈦或鋇，
- 其中選擇所使用之磺酸或磺酸鹽之量及所使用之金屬化合物之量，以提供在0.25:1至2:1之範圍內的 $\text{SO}_3\text{X}$ 基與Ti或Zr原子的莫耳比率，其中X表示H原子或鹼之殘餘部分。
17. 如請求項16之方法，其包含以下步驟：
- (a) 將該聚合物之溶液與該磺酸或其衍生物混合，且然後
  - (b) 將步驟(a)中所形成之混合物與該金屬化合物混合。
18. 如請求項16之方法，其包含以下步驟：
- (a) 將該聚合物之溶液與該金屬化合物混合，且然後
  - (b) 將步驟(a)中所形成之混合物與該磺酸或其衍生物混合。
19. 如請求項16之方法，其包含以下步驟：
- (a) 將該金屬化合物與該磺酸或其衍生物混合，且然後
  - (b) 將步驟(a)中所形成之混合物與該聚合物之溶液混

合。

20. 如請求項16至19中任一項之方法，其進一步包含將步驟(b)中所形成之反應產物與鹼反應以形成至少部分中和之產物的步驟。
21. 如請求項20之方法，其中該鹼係選自於由金屬氫氧化物、第四級銨化合物及有機胺組成之群。
22. 如請求項16至19中任一項之方法，其進一步包含將組分(i)、(ii)及(iii)之反應混合物與溶劑混合的步驟。
23. 如請求項20之方法，其進一步包含將該中和或部分中和之產物與溶劑混合的步驟。
24. 如請求項16之方法，其中在該磺酸或其衍生物與其他反應物混合之前將其與溶劑混合或溶解於該溶劑中。
25. 如請求項16之方法，其中該聚合物包含合成樹脂。