(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl. [7]
C09D 11/10

(11) 공개번호 특2001-0101090
(43) 공개일자 2001년11월14일

(21) 출원번호 10-2001-7006648
(22) 출원일자 2001년05월28일
번역문 제출일자 2001년05월28일
(86) 국제출원번호 PCT/US1999/28182
(86) 국제출원출원일자 1999년11월29일
(87) 국제공개번호 WO 2000/32706
(87) 국제공개일자 2000년06월08일

(81) 지정국 국내특허 : 아랍에미리트, 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아-헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 코스타리카, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 도미니카연방, 에스토니아, 스페인, 핀랜드, 영국, 그레나다, 그루지야, 가나, 감비아, 크로아티아, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 인도, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기즈, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 라이베리아, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 모로코, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크메니스탄, 터어키, 트리니다드토바고, 탄자니아, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 유고슬라비아, 남아프리카, 짐바브웨,
AP ARIPO특허: 가나, 감비아, 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 시에라리온, 스와질랜드, 탄자니아, 우간다, 짐바브웨,
EA 유라시아특허: 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크메니스탄,
EP 유럽특허: 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀랜드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴,
OA OAPI특허: 부르키나파소, 베넹, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기네, 기네비쏘, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고,

(30) 우선권주장 09/201,269 1998년11월30일 미국(US)

(71) 출원인 플린트 잉크 코포레이션
로렌스 이. 킹
미합중국 미시간주 48105 앤 아버 애로우헤드 드라이브 4600

(72) 발명자 겔라덴,데니스알
미국48154미시간,리보니아골프뷰14115

(74) 대리인 김수진
윤의섭
양영필

심사청구 : 없음

(54) 분지된 비닐 수지로 구성된 인쇄 잉크

요약

본 발명은 다기능기의 단량체를 사용하여 제조된 신규의 분지된 비닐 수지를 사용하여 인쇄잉크를 제조하는 방법 및 조성물에 관한 것이고, 비닐 수지는 낮은 수평균 분자량과 넓은 복합분산성을 갖는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 인쇄잉크는 고속 프레스 조작에서 감소된 미스팅과 슬링잉을 나타낸다.

색인어

인쇄, 잉크

명세서

기술분야

본 발명은 인쇄 잉크 성분과 인쇄 잉크 특히, 석판 인쇄 잉크를 이용하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 성분과 방법은 복합기능 단량체, 특히 저분자량과 폭넓은 복합분산성을 가진 비닐수지를 이용하여 제조된 신규의 비닐수지를 사용한다.

배경기술

인쇄 잉크는 일반적으로 주성분으로서 하나 이상의 전색제와 하나 이상의 착색제를 포함한다. 인쇄 잉크 전색제는 적절한 일치성과 뚜렷하고 깨끗한 이미지, 흩어지거나 흐려지는 것을 막기 위한 적절한 길이를 위한 접착성, 또는 적절한 건조 특성과 같은 인쇄 과정에 관련된 요구사항과 광택, 화학적 내성, 연속성 또는 색상 등과 같은 인쇄된 이미지에 관련된 요구사항, 이 두 요구사항을 포함하는 다수의 성능 요구사항을 충족시켜야만 한다. 일반적으로, 잉크 전색제는 최종 생산물의 성질에 기여하는 식물성 기름, 지방산, 수지, 중합체와 같은 하나 이상의 물질을 포함하며, 밀도, 접착성, 또는 건조 특성에 영향을 줄 수 있는 유기 용매, 물, 유동완화제 등등의 다른 성분도 포함할 수 있다.

인쇄 잉크는 다양한 인쇄 공정에 쓰여진다. 인쇄 공정은 철판 인쇄(letterpress printing), 석판 인쇄(lithographic printing), 플랙소그래픽(flexographic) 인쇄, 그라비야(gravure) 인쇄와 다른 요판 인쇄 공정(intaglio process)들, 스크린(screen) 인쇄, 잉크젯 디지털(ink-jet digital) 인쇄를 포함한다. 잉크 성분은 사용되는 공정의 요구사항에 의해 영향을 받는다. 예를 들어, 잉크가 오프셋(offset) 석판 인쇄술의 블랭킷(blanket)과 같은 고무 부분과 접촉하는, 인쇄 조작에 사용되는 잉크는 일반적으로 전색제의 용매부분으로써 불리하게 고무와 상호작용을 일으키지 않을 석유 증류 분획(petroleum distillate fraction)이나 다른 지방족 용매를 포함한다.

석판 인쇄술에 있어서는, 잉크칠이 된 인쇄판이 고무 블랭킷에 접촉하여 잉크칠이 된 이미지를 전달한 후, 그 블랭킷은 인쇄될 표면과 접촉하여 이미지를 전달한다. 석판 인쇄판은 그 판의 이미지 부분을 친유성(oleophillic) 물질로 처리하고 비(非)이미지 부분은 친수성으로 확실히 함으로써 만들어진다. 전형적인 석판 인쇄 공정에 있어서는, 판 실린더가 우선 수성 파운틴(fountain) 용액을 판의 친수성의 비(非)이미지 부분에 전달하는 젖은 롤러와 접촉한다. 젖은 판은 그 후 친유성의 이미지 부분에 있는 잉크만을 받아들일 잉킹 롤러(inking roller)와 접촉한다. 인쇄기 조작자는 명확하고 윤곽이 뚜렷한 프린트를 만들기 위해서 단지 판의 인쇄 부분에만 잉크를 부착될 수 있도록 파운틴 용액과 잉크의 올바른 균형이 유지되는 지를 확실히 하는 인쇄 공정을 계속 모니터하여야만 한다.

인쇄업계는 오랫동안 분리된 파운틴 용액을 필요로 하지 않는 오프셋 인쇄 공정과 그와 관련된 물질을 추구해 왔다. 무수판(無水版)은 매우 낮은 표면 에너지를 가지고 잉크에 의해 젖지 않는 실리콘 고무를 비(非)이미지 부분에 붙임으로써 만들어져 왔다. 실리콘 수정판은 비싸고 또한, 기존의 이중 유체 방식의 파운틴 용액이 냉각제로써 공급되기 때문에 비싸고 특수 냉각된 인쇄 설비를 필요로 한다. 단일유체 석판 잉크, 즉 분리된 파운틴 용액을 필요로 하지 않는 잉크, 산업 표준 인쇄들과 모든 금속판과 사용될 수 있는 잉크를 생산하는 쪽으로 다른 노력들이 있어 왔다. 미국 특허 4,045,232에서 파킨슨(Parkinson)은 석판 인쇄술과 단일유체 석판 잉크를 생산하려는 이전의 노력과 단일유체의 불안정한 경향에 대해 설명하였다. 파킨슨은 글리세린 용액을 포함하는 잉크 에멀젼(emulsion)과 글리세린이 잉킹롤러를 적심으로써 좋은 잉킹을 방해하는 결과를 가진 " 깨짐(break)" 현상을 나타내는 염(salt)에 주목했다. 파킨슨은 농축된 무기산과 선택적으로는, 다가 또는 일가 알콜로 처리된 수지를 포함한 부가물을 이용하여 얻어진 향상된 단일유체 잉크를 제안했다. 선택된 다가 알콜은 글리세린, 에틸렌 글리콜과 프로필렌 글리콜이다. 미국 특허 4,981,517에서 데산토 쥬니어(Desanto, Jr.)등은 오일에 기초한 상(phase)과 물과 혼화되기 쉬운 상의 에멀젼인 인쇄잉크를 설명했다. 이 특허권자들은 물의 상당 부분(10% 에서 21%)을 포함하며 상 분리에 대해 향상된 안정성을 지니고 단일유체 석판 잉크로써 사용될 수 있는 결정적인 요소로써 인산을 채택한 에멀젼을 청구했다. 데산토 주니어의 조성은 또한 희석제와 에멀젼 안정화제로써 1, 2번 연료오일의 특성을 가진 오일과 글리세린과 에틸렌글리콜이 제시된 유일한 예인 다가 알콜 에멀젼화제를 포함한다.

그럼에도 불구하고, 제한된 안정성과 앞서 언급된 뚜렷하지 못한 윤곽과 색조를 포함한 이전에 제시된 단일유체 석판 잉크의 다양한 단점들 때문에, 산업 표준은 잉크 성분과 분리된 파운틴 용액 성분을 포함하는 이중유체 석판인쇄로 지속되었다.

본 특허 출원인은 비닐수지 전색제상 내에서 분산되고 에멀젼화되어 있는 다가 알콜 상을 포함한 특수조성은 단일유체 석판잉크에서의 이러한 문제들을 극복할 수 있음을 발견했다.

그러나 특히 웹오프셋(web-offset) 인쇄와 같은 고속 인쇄를 이용한 인쇄공정에서 발견된 또다른 문제는 " 흐려짐;미스팅(ink misting)" 이라 일컬어지는 것이다. 잉크의 흐려짐 현상은 주로 인쇄공정동안, 예를 들어 회전하는 잉크가 묻혀진 롤러가 분리되는 지점에서 공기를 전색제로 떨어지는 작은 잉크방울을 의미한다. 이 방울들이 커지거나 서로 연결될 때 이 문제는" 갈겨짐;슬링잉(slinging)" 로 불리어질 수 있다. 고속인쇄기로 프린트하기 위한 인쇄의 고속화와 잉크성분의 수정은 미스팅이나 슬링잉 현상을 더 악화시킨다. 미스팅 현상은 골치거리가 될 수 있고 낮은 정도의 오염을 일으킬 수 있는 반면 다량의 미스팅은 잠재적으로 환경 및/또는 안전 문제를 야기시킬 수 있다. 개별 잉크의 잉크 미스팅의 상대적 양은 표준 검사 절차를 이용한 잉코노미터(Inkonometer)와 잉크를 비교함으로써 결정되어질 수 있다.

잉크에 있어서 미스팅이나 슬링잉 현상을 줄이기 위해 다양한 방법이 제시되어 왔다. 예를 들어, 여기에 명백히 참조문헌으로 밝힌, 미국 특허 5,000,787 에 설명된 바와 같이 카올린, 음이온 또는 양이온 계면활성제 또는 유기산 인산염, 글리세롤, 또는 프로필렌 탄산염인 한 부가물을 포함한 다른 부가물들이 제안되었다. 이것 또한 잉크가 연장성과 팽창성이 부족한 경우 미스팅 현상을 유발할 가능성이 더 클 것으로 간주되어져 왔다.

본 특허 출원인은 사실상 잔여 단량체를 가지지 않는, 결과적으로 잔여 단량체와 관련된 냄새가 제거된 비닐 중합체를 얻을 수 있는 향상된 공정을 발견했다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 분지된 비닐 수지를 포함한 인쇄 잉크 조성을 제공한다. 본 발명과 관련하여 쓰이는 용어 " 비닐 수지" 는 아크릴릭과 메타크릴릭 단량체, 스티렌을 포함하는 비닐 방향족 단량체, 그리고 이들과 호환 가능한 단량체들과 같은 비닐 단량체를 이용하여 탄소-탄소 이중결합을 통해서 연쇄반응 중합화나 부가 중합화에 의해 제조된 중합체들을 포함한다. " 분지된 비닐 수지" 는 비닐 중합체가 분지되어 있는 동안 여전히 꽤 용해가능함을 의미한다. " 용해 가능함" 이란 중합체가 하나 이상의 용매로 희석될 수 있음을 의미한다. (대조적으로, 중합체는 용매에 의해서 단지 팽창할 수 밖에

없는 용해 불가능한, 3차원 네트워크 구조 속에 교차 연결되어 있을 수 있다.) 본 발명의 분지된 비닐 수지 상당수의 가지에도 불구하고 예상과는 달리 용해성을 보유한다. 본 발명의 바람직한 중합체는 현저히 분지화되어 있다.

본 발명의 분지된 비닐 중합체는 둘 이상의 에틸렌으로 불포화된 중합화 가능한 결합을 가진 적어도 한 단량체를 중합화된 단량체 100 그램당 적어도 약 0.008당량 또는 에틸렌으로 불포화된 중합화 가능하고, 중합화 가능한 이중결합외의 상호 반응기를 가진 두 단량체 각각을 중합화된 단량체 100 그램당 적어도 약 0.004 당량 포함한다. 분지된 비닐 수지는 전형적으로 낮은 평균 분자량과 폭넓은 복합분산도를 가진다. 바람직한 실시예에서, 잘 알려진 방법에 따른 폴리스티렌 표준에 의해 조정된 겔 투과 크로마토그래피에 의해 결정된 바에 따르면 본 발명의 분지된 비닐 수지는 적어도 약 15의 복합분산도를 가진다.

본 발명은 또한 분지된 비닐 수지로 잉크 조성물을 제조하는 방법을 제공한다. 본 발명의 또 다른 면에 있어서, 비닐기에 기초한 인쇄 잉크는 또 다른 전색제 수지의 첨가에 의해 변성된다. 본 발명은 사실상 중합화 되지 않고 남은 단량체란 없는 분지된 비닐 수지를 중합화하는 방법을 또한 제공한다. 본 발명은 또한 본 발명의 성분을 이용한 프린트 방법을 제공한다.

본 발명의 분지된 전색제을 포함하는 잉크 형식은 예상 밖의 향상된 미스팅과 슬링잉 특성을 가진다. 분지된 비닐 중합체를 이용한 잉크는 선형 비닐 중합체 전색제로 만들어진 잉크에 비해 높은 점도에서 상대적으로 감소된 접착성을 갖는다. 본 발명은 비닐 전색제나 비휘발성 성분이나 접착성을 증가시키는 것에 의해 밀도를 제공하는 비닐 전색제로 구성된 종래의 종래 잉크에서 기대되는 것과 비교해, 접착성/밀도의 균형이 향상되고 미스팅과 슬링잉의 양이 감소된다. 본 발명의 분지된 비닐 전색제의 잉크 조성으로의 혼합은 잉크에 어느 정도의 팽창성을 가져다준다. 본 발명의 분지된 비닐 중합체를 포함한 뉴스 잉크는 향상된 문질러 없어짐(rub-off) 특성을 가진다.

최종적으로 분지된 비닐을 포함한 본 발명의 잉크는 단일유체 인쇄 잉크로서 형성되어질 수 있다. 본 발명의 단일유체 인쇄 잉크는 석판 인쇄 공정에 유리하게 이용된다.

실시예

본 발명의 잉크는 가지가 달려 있으나 꽤 용해가능한 비닐 중합체를 포함한다. " 용해가능" 이란 중합체가 하나 이상의 용매로 희석될 수 있음을 의미한다.(대조적으로, 중합체는 용매에 의해서 단지 팽창할 수밖에 없는 용해 불가능한, 3차원 네트워크 구조 속에 교차 연결되어 있을 수 있다.) 본 발명의 분지된 비닐 중합체는 용해 불가능한 대신 용매에 의해 팽창되어지는 3차원 네트워크 구조 속에 교차 연결되어 있는 중합체와는 대조적으로 용매의 첨가에 의해 희석될 수 있다. 본 발명의 선택된 중합체들은 상당히 많은 가지를 가지고 있다. 가지형성은 적어도 2 가지 방법에 의해 성취될 수 있다. 첫 번 째 방법에 있어서 두 개 이상의 중합화 가능한 이중결합을 가진 단량체는 중합화 반응에 포함된다. 두 번 째 방법에서는, 각각이 다른 단량체 상에 부가된 기능기와 부가 작용 반응을 하는 하나 이상의 중합가능한 이중 결합을 갖는, 한쌍의 에틸렌으로 불포화된 단량체를 중합되는 단량체 혼합물에 포함시킨다. 본 발명의 중합체 형성에 중요하지는 않으나, 바람직하게, 부가 기능기의 반응은 중합 중에 일어니고, 중합 전후에 부가 기능기으 ㅣ반응이 일부 혹은 전부 일어날 수도 있다. 상호 반응성인 그룹쌍들도 가능하다. 반응성 그룹의 쌍 들의 예로는, 에폭사이드와 카르복실 그룹, 아민과 카르복실 그룹, 에촉사이드와 아민 그룹, 에폭사이드와 안하이드라이드 그룹, 아민과 안하이드라이드 그룹, 히드록실과 카르복실 그룹 또는 안하이드라이드 그룹, 아민과 카르복실산 염화물 그룹, 알킬렌-이민과 카르복실 그룹, 유기알콕시실란과 카르복실 그룹, 이소시아네이트와 히드록실 그룹, 고리형 카아보네이트와 아민 그룹, 이소시아네이트와 아민 그룹 등이 있다. 그러한 단량체의 특정 예로는 글리시딜 (메타)아크릴레이트와 (메타)아크릴산, N-이소부톡시메틸화된 아크릴아미드와 같은 N-알콕시메틸화된 아크릴아미드(자체 반응), 감마-메타크릴옥시트리알콕시실란(자체 반응), 및 이들의 혼합물이 있다. 본 발명에서, " (메타)아크릴레이트" 는 아크릴레이트와 메타크릴레이트 에스테르를 모두 일컫는 것이고, (메타)아크릴은 아크릴과 (메타)아크릴을 모두 일컫는 것이다.

바람직하게, 본 발명의 비닐 수지는 둘 이상의, 특히 바람직하게는 둘 내지 네개의, 중합가능한 에틸렌 불포화 결합을 갖는 하나 이상의 단량체를 사용하여 중합된다. 둘 이상의 중합가능한 에틸렌 불포화 결합을 갖는 단량체의 예로는, 폴리올의 (메타)아크릴레이트 에스테르, 예를 들어 1,4-부탄디올 디(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올 프로판 트리(메타)아크릴레이트, 테트라메틸 메탄 테트라(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사(메타)아크릴레이트, 알킬렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트 및 폴리알킬렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트, 예를 들어 에틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트, 부틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트, 및 폴리에틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트; 디비밀벤젠, 알릴 메타크릴레이트, 디알릴 프탈레이트, 디알릴 테레프탈레이트 등이며, 단일 또는 둘 이상의 조합으로 사용가능하다. 이 중에서, 디비닐벤젠, 부틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 부탄디올 디메타크릴레이트, 트리메틸프로판 트리아크릴레이트, 및 펜타에리쓰리톨 테트라아크릴레이트가 특히 바람직하고, 디비닐벤젠이 특히 바람직하다.

가급적이면, 분지된 비닐 중합체는 적어도 두 에틸렌으로 불포화된 중합화 가능한 결합을 가진 적어도 한 단량체를 중합화된 단량체 100 그램당 적어도 약 0.008 당량 또는 에틸렌으로 불포화된 중합화 가능함과 아울러 상호 반응기를 가진 두 단량체 각각을 중합화된 단량체 100 그램당 0.004 당량 사용하여 중합화된다. 가급적이면, 분지된 비닐 중합체는 약 0.012에서 0.08 당량 사용하여 중합화되고, 더 가급적이면 적어도 두 에틸렌으로 불포화된 중합화 가능한 결합을 가진 다기능 단량체 또는 단량체들을 또는 하나의 중합화 결합과 하나의 부가 상호 반응기를 가진 한 쌍의 단량체를 중합화된 단량체 100 그램당 약 0.016에서 0.064 당량 사용하여 중합화한다.

다기능 단량체 또는 단량체들은 둘에서 네 개의 에틸렌으로 불포화된 중합 가능한 결합을 가진 것이 바람직하며, 두 에틸렌으로 불포화된 중합 가능한 결합은 더 바람직하다. 일례로, 중합화된 단량체의 총 질량에 근거하여 바람직하게는 약 0.5%에서 약 6%, 더 바람직하게는 약 1.2%에서 약 6%, 더 바람직하게는 약 1.2%에서 약 4%, 더더욱 바람직하게는 약 1.5%에서 약 3.25%의 디비닐벤젠을 포함한 단량체 혼합을 중합하여 제조된 분지된 비닐 수지가 바람직하다. (디비닐벤젠의 시판용 등급은 단기능과/또는 무기능 물질을 포함한다. 제시된 퍼센트를 공급하기 위해 필요한 시판용 재료의 양은 계산되어야만 한다. 예를 들어, 80 중량% 디비닐벤젠/20% 단기능 단량체 조성의 재료 5 중량%는 4 중량%의 디비닐벤젠을 공급하게 된다.)

중합화 혼합물에 포함된 (1)디비닐벤젠이나 적어도 두개의 중합 가능한 에틸렌으로 불포화된 결합을 가진 다른 단량체나 중합 가능한 기와 부가 상호 반응기를 가진 단량체 쌍의 적정량은 중합화 동안 단량체 첨가 속도, 선택된 반응 전색제에서 형성되어진 용해도, 반응 전색제에 대한 단량체의 상대적 양, 반응 온도에서 선택된 반응 개시제의 반감기와 단량체들 중 반응 개시제의 질량 등과 같은 특수 반응 조건에 어느 정도 달려있고 간단한 테스트에 의해 결정되어질 수 있다.

다기능 단량체와 함께 중합화 될 수 있는 다른 단량체들은 제한없이, α-, β-에틸렌으로 불포화된 아크릴산, 메타크릴산과 같은 3에서 5개의 탄소 원자를 가진 모노카르복실산, 크로토닉산과 이들 산의 에스테르; α-, β-에틸렌으로 불포화된 4 에서 6개의 탄소 원자를 가진 디카르복실산, 무수물, 모노에스테르와 이들 산의 디에스테르; 비닐 에스테르, 비닐 에테르, 비닐 케톤과 방향족 또는 복소환식 방향족 비닐 화합물을 포함한다. 아크릴산, 메타크릴산과 크로토닉산의 적절한 에스테르의 대표예는 제한없이 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, t-부틸, 2-에틸헥실, 라우릴, 스테아릴, 사이클로헥실, 트리메틸사이클로헥실, 테트라하이드로푸르푸릴, 술포에틸과 이소보르닐 아크릴레이트, 메타크릴레이트와 크로토네이트:폴리알킬렌 글리콜 아크릴레이트와 메타크릴레이트와 같이 포화지방족과 1 에서 20개의 탄소 원자를 가진 환지방족 알콜의 반응으로부터의 에스테르를 포함한다. 다른 에틸렌으로 불포화된 중합화 가

능한 단량체의 대표적 예는 푸마릭, 말레릭과 이타코닉 무수물, 모노에스테르와 디에스테르 및 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 이소부탄올과 t-부탄올과 같은 알콜과의 화합물을 포함한다. 중합화 비닐 단량체의 대표적 예는 제한없이 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트와 비닐 에틸 에테르, 비닐과 비닐리덴 할라이드와 비닐 에틸 케톤과 같은 화합물을 포함한다. 방향족 또는 복소환식 방향족 비닐 화합물의 대표적 예는 제한없이 스티렌, α-메틸 스티렌, 비닐 톨루엔, t-부틸 스티렌과 2-비닐 피롤리딘과 같은 화합물을 포함한다. 단량체의 선택은 주로 바람직한 유리 전이 온도와 용매나 잉크 조성의 용매 시스템에서 최종 중합체의 바람직한 희석성을 포함한 잉크에 광을 냄에 있어서 고려되는 다양한 요소의 기준에 의해 정해진다.

선택된 비닐 중합체는 종래 기술, 반 배치(semi-batch) 공정에서 자유 라디칼 중합화에 의해 제조되어질 수 있다. 예를 들어, 단량체들, 반응 개시제와 어떤 사슬 전달제도 반배치 공정에서 용매로 채워진 적절히 가열된 반응기로 조절된 속도에서 주입될 수 있다. 전형적인 자유 라디칼 원은 2,2'-아조비스(2-메틸부탄니트릴), 2,2'-아조비스(2-메틸)프로피오니트릴과 1,1'-아조비스(사이클로헥산카보니트릴)과 같은 아조 화합물 뿐만 아니라 디-t-부틸 퍼옥사이드와 디큐밀 퍼옥사이드와 같은 디알킬 퍼옥사이드, t-부틸 퍼옥시 2-에틸헥사노에이트와 t-부틸 퍼옥시 피발레이트와 같은 퍼옥시에스테르 ; t-부틸 퍼옥시 이소프로필 카보네이트, 디-2-에틸헥실 퍼옥시디카보네이트와 디사이클로헥실 퍼옥시디카보네이트와 같은 퍼옥시 카보네이트와 퍼옥시디카보네이트; 디벤조일 퍼옥사이드와 디라우로일 퍼옥사이드와 같은 디아실 퍼옥사이드; 큐멘 하이드로퍼옥사이드와 t-부틸 하이드로퍼옥사이드와 같은 하이드로퍼옥사이드; 사이클로헥사논 퍼옥사이드와 메틸이소부틸 케톤 퍼옥사이드와 같은 케톤 퍼옥사이드;와 1,1-bis(t-부틸 퍼옥시)-3,5,5,-트리메틸사이클로헥산과 1,1-비스(t-부틸 퍼옥시)과 같은 퍼옥시케탈을 포함한 유기 과산화물이다. 유기 퍼옥사이드가 더 바람직하다. 특히 더 바람직한 것은 t-부틸 퍼옥시 이소프로필 카보네이트이다. 사슬 전달제 또한 중합에 사용되어질 수 있다. 전형적인 사슬 전달제는 옥틸 머캅탄, n- 이나 t-도데실 머캅탄과 같은 머캅탄, 티오살리실릭산, 머캅토아세틱산과 머캅토프로피오닉산과 같은 머캅토카르복실산과 이들의 에스테르와 머캅토에탄올; 할로겐화된 화합물;과 α-메틸 스티렌 이합체이다. 바람직하게는, 냄새와 다른 단점들 때문에 사슬 전달제는 포함되지 않는다. 각각의 개시제와 사용되는 개시제의 양은 반응 온도, 용매의 양과 종류(용액 중합화의 경우), 개시제의 반감기 등등의 요소에 따라 이 분야의 전문가가 결정할 수 있다. 추가 중합화는 대개 약 20℃에서 약 300℃, 바람직하게는 약 150℃에서 약 200℃, 더 바람직하게는 약 160℃에서 약 165℃의 온도에서 용액내에서 진행된다. 우선적으로, 중합화는 대개 계속 같은 반응 온도에서 같은 개시제를 사용하여 진행된다. 개시제는 반응 온도에서 반감기가 바람직하게 30분이하, 특히 바람직하게는 5분 이하, 가장 바람직하게는 2분이하가 되도록 선택되어야 한다. 특히 바람직한 개시제는 150 내지 200℃ 온도에서 반감기가 1분 이하인 것이다. 일반적으로, 개시제 반감기가 짧거나 많은 개시제가 사용되는 경우 분지 단량체가 많이 포함될 수 있다. 본 발명의 비닐 중합체 전색제는 바람직하게는 잔류(미반응) 단량체를 거의 또는 전혀 포함하지 않는다. 특히, 비닐 전색제는 바람직하게는 잔류 단량체로부터 유리되어, 즉 중합되는 단량체 전체 중량에 비해 0.5% 이하, 바람직하게는 0.1% 이하의 잔류 단량채를 갖는다.

반-배치 공정에서, 단량체 및 개시제는 바람직하게는 일정한 속도로 시간을 두고 중합 반응기에 부가된다 일반적으로, 부가시간은 1 내지 10시간이고, 보통 3 내지 5시간이다. 부가시간이 길수록 수평균 분자량이 적어진다. 낮은 수평균 분자량은 또한 단량체 대비 용매의 양을 늘이거나 생성 중합체에 대해 강한 용매를 사용하는 것에 의해서도 얻을 수 있다.

일반적으로, 본 발명의 분지된 비닐 중합체는 낮은 수평균 분자량을 가지고 넓은 복합분산성을 갖는다. 수평균 분자량과 중량평균 분자량은 폴리스티렌 표준을 사용하여 6백만 중량평균분자량까지 측정가능한 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정된다. 복합분산성은 M_w/M_n 비율로 정의된다. 바람직한 에에서, 비밍 중합체는 적어도 1000 이상 바람직하게는 2000 이상의 수평균 분자량(M_n)을 갖는다. 수평균 분자량은 또한 바람직하게는 15000 이하, 보다 바람직하게는 10000 이하, 특히 바람직하게는 8500 이하이다. 바람직한 M_n의 범위는 1000 내지 10000, 보다 바람직하게는 2000 내지 8500, 특히 바람직하게는 4000 냐지 8000이다. 중량 평균 분자량은 최소 30000, 바람직하게는 100000 이상이다. 중량평균분자량(M_w)은 바람직하게는 6백만의 중량평균 분자량을 갖는 표준을 사용하여 GPC 측정에 기초하여 6천만 이하이다. 바람직한 M_w의 범위는 30000 내지 5500만, 보다 바람직하게는 100,000 내지 백만, 특히 바람직하게는 100,000 내지 300,000이다. GPC로 볼 수 있는 특히 높은 분자량(4500만 이상)을 갖는 수지는 100,000 내지 300,000의 M_w 범위를 바람직하게 피하게 된다. 중합 분산성, 또는 M_w/M_n 비율은 15이상, 바람직하게는 50이상이다. 복합분산성은 바람직하게는 15 내지 1000, 보다 바람직하게는 50 내지 800이다.

이론적인 유리 전이 온도는 공단량체의 선택에 의해 공지방법으로 조절할 수 있다. 바람직한 에에서, 이론적인 T_g는 실온 이상이고, 바람직하세는 60℃ 이상, 보다 바람직하게는 70℃ 이상이다. 본 발명의 조성물은 50 내지 125℃, 바람직하게는 60 내지 100℃, 특히 바람직하게는 70 내지 90℃의 T_g를 갖는 비닐 중합체를 사용한다.

본 발명의 한 구체화안에 있어서, 본 발명의 분지된 비닐 중합체는 잉크 조성에 있어서 다른 수지와 결합되어 있다. 분지된 비닐 중합체와 결합되어 있을 수 있는 다른 수지의 예는 제한 없이 폴리에스테르와 알키드 수지, 페놀 수지, 로진, 셀루로즈과 변성된-로진 페놀, 변성된-페놀성 로진, 변화된-탄화수소 로진, 말레익 변성된 로진, 푸마릭 변성된 로진과 같은 것들의 유도체; 탄화수소 레진, 분지되지 않은 비닐 수지, 폴리아마이드 수지 등등을 포함한다. 이러한 수지와 중합체는 수지의 비휘발성 무게에 근거하여 본 발명의 분지된 비닐 중합체의 무게상 1/6에 달하는 양까지 포함되어질 수 있다.

분지된 비닐 수지와 어떤 다른 수지 요소에다가 본 발명의 잉크 성분은 우선적으로 하나 이상의 용매를 포함한다. 본 발명의 선택된 구체화안에 따르면, 분지된 비닐 수지는 용매나 잉크 형식의 용매내에서 용액이나 뚜렷한 혼탁이 없는 외견상의 용액을 형성한다. 개별 용매와 용매의 양은 이상적인 잉크 점도, 밀도와 접착성에 의해 결정된다. 일반적으로, 비산소첨가 용매나 낮은 카우리-부탄올(Kauri-butanol(KB))가를 가진 용매는 고무에 영향을 미치지 않게 하기 위한 석판 공정과 같은 인쇄 공정 동안 고무 롤러와 같은 고무 부분과의 접촉이 있을 잉크를 위해 사용된다. 석판 잉크나 고무 부분과 접촉이 있을 다른 잉크를 위힌 적절한 용매는 제한없이 물과 석유 증류의 분류와 제한된 방향족 성질을 가진 n-과 이소-파라핀 용매와 같은 지방족 탄화수소를 포함한다. 예를 들어,매기 브로스 오일 컴퍼니에서 구입 가능한 상표명 매기 솔(Magie Sol)과 엑손 케미컬 코포래이션과 골든 베어 오일 스페셜티즈에서 구입 가능한 상표명 엑스프린트(ExxPrint)와 같은 석유 중간 증류 분획들이 사용되어질 수 있다. 석판 인쇄 용매는 잉크가 접촉하는 고무 부분에 적합해야만 하는 반면 그라비야 잉크와 플랙소그래픽(flexographic) 잉크는 넓은 범위의 유기 용매를 채택할 수 있다. 추가 또는 대체물로써, 콩기름이나 다른 식물성 기름이 잉크 성분에 포함되어질 수 있다.

이들과 같은 산소첨가가 되지 않은 용매가 사용될 때, 일반적으로 분지된 비닐 중합체의 바람직한 용해도를 얻기 위해 지방족 용매를 위한 상당한 친화도를 가진 충분한 양의 적어도 한 단량체를 포함하는 것이 필요하다. 일반적으로, 에스테르의 알콜 부분에 적어도 여섯 개의 탄소를 가진 아크릴 에스테르 단량체나 스티렌이나 t-부틸 스티렌과 같은 알킬화된 스티렌이 이러한 목적을 위해 중합화된 단량체에 포함되어 질 수 있다. 바람직한 예에서, 산소첨가가 되지 않은 용매를 가진 잉크 조성물은 지방족 용해성을 증진시키는 스테아릴 메타크릴레이트나 t-부틸 스티렌, 우선적으로는 스테아릴 메타크릴레이트인 이러한 단량체를 적어도 약 20%, 바람직하게는 약 20%에서 약 40%, 더 바람직하게는 약 20%에서 약 25%포함하는 단량체 혼합물로부터 중합화된 분지된 비닐 수지를 포함한다. 약 55% 스티렌, 바람직하게는 약 55%에서 약 80% 스티렌 , 더 바람직하게는 약 60%에서 약 70% 스티렌을 포함하는 것이 좋다. 필요한 경우, 지방족 용매내에서 용매의 잔류 허용 한계량을 감소시키기 위해 메틸 메타크릴레이트나 다른 단량체들이 또한 사용되어질 수 있다. 석판 잉크의 비닐 중합체를 위한 선택된 단량체 조성은 스테아릴 메타크릴레이트, 스티렌, 디비닐벤젠과 (메타)아크릴산과 같은 8-20개의 탄소 원자를 갖는 알콜의 (메타)아크릴릭 에스테르를 포함하는 것들이다. 바람직한 예에서, 석판 인쇄 잉크를 위한 분지된 비닐은 8-20개의 탄소수의 알콜을 가진 (메타)아크릴 에스테르, 특히 스테아릴 메타크릴레이트의 무게 퍼센트가 약 15, 바람직하게는 약 20에서 약 30 , 바람직하게는 25까지; 스티렌 당량체, 특히 스티렌 자체의 무게 퍼센트가 약 50, 바람직하게는 약 60에서 약 80, 바람직하게는 75까지 ; 위에 나타내어진 디비닐벤젠의 양; 아크릴산 또는 더 바람직하게는 메타크릴산의 무게 퍼센트가 약 0.5, 바람직하게는 약 2.5에서 약 5 , 바람직하게는 4까지로 만들어져 있다.

아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산이나 말레인산 무수물이나 이타콘산 무수물과 같은 산기를 생성하기 위해 중합화 후 수화될 수 있는 무수 단량체와 같은 산-기능 단량체를 포함하는 것이 좋다. 분지된 비닐 중합체는 비닐 중합체의 비휘발성 무게에 기준하여 적어도 비휘발성 g 당 약 3mg KOH의 산도를 가지는 것이, 바람직하게는 비휘발성 g당 약 6에서 약 30mg KOH의 산도를, 더 바람직하게는 비휘발성 g당 약 8에서 약 25mg KOH의 산도를 가지는 것이 좋다.

본 발명의 선택된 잉크 조성을 형성할 때, 이들 바니쉬(varnish)와 전색제는 용매 일체 내에서 전형적으로 투명, 선명한 용액이다. 용매나 용매 혼합물 개개의 양과 종류는 잉크 조성의 종류에 달려 있다. 예를 들어, 오프셋 인쇄잉크 조성은 약 200℃ 이상의 끓는점을 가진 용매를 사용할 수 있는 반면, 그라비야 잉크 조성은 약 200℃ 이하의 끓는점을 가진 용매를 채택할 수 있다. 바람직하게는, 용매나 용매 혼합물이 적어도 100℃에서 550℃ 이하의 끓는점을 가질 것이다. 뉴스 잉크는 대개 미네랄유, 식물성 기름과 고비등 석유 증류와 같은 용매가 약 20에서 약 85 무게 퍼센트로 형성되어 있다. 석판 인쇄의 경우, 전형적으로 용매 일체의 부분으로서 기름을 포함할 수 있는 용매 성분은 60%까지이다. 대개, 적어도 약 35%의 용매가 석판 잉크에 존재한다.

물을 매개로 하는 잉크는 또한 이 분야에 알려진 적절한 기술에 의해 본 발명의 분지된 비닐 중합체를 사용하여 형성되어질 수 있다. 물에 분산 가능한 아크릴 또는 비닐 수지의 기본 원리는 알려져 있고 본 분지된 공동중합체에 간단히 적용될 수 있다.

본 발명의 잉크 조성은 대개 하나 이상의 색소를 포함하게될 것이다. 색소의 수와 종류는 형성될 잉크의 종류에 달려있다. 뉴스 잉크 조성은 전형적으로 카본 블랙과 같은 하나만 또는 몇 개만의 색소를 포함하게 되는 반면, 그라비야 잉크는 더 복잡한 색소 일체를 포함할 수 있으며 진주빛의 또는 금속성의 효과와 같은 특수 효과를 가진 색상을 포함해 많은 색상으로 형성되어질 수 있다. 석판 인쇄 잉크는 전형적으로 네 가지 색상-자홍색, 노랑, 검정과 청색으로 사용되며, 진주빛의 또는 금속성의 효과로 형성되어질 수 있다. 어떤 재래의 무기와 유기 색소도 본 발명의 잉크 조성에 쓰여질 수 있다. 본 발명의 조성은 또한 인쇄 라커나 바니시로 대신 쓰여질 수 있다. 또한, 인쇄 라커(공기 건조)나 바니시(경화)는 투명하도록 또는 매우, 상당히 투명하도록 되어 있으므로 불투명 색소는 포함되지 않는다. 본 발명의 목적을 위해 인쇄 라커나 바니시는 어떤 불투명 색소도 가지지 않는 인쇄 잉크 조성으로 간주되어질 수 있다.

본 발명에 따른 석판 잉크 조성은 분지된 비닐 전색제을 포함하는 오일 기준의 연속 상과 액체 폴리올을 포함하는 폴리올 불연속 상을 가진 단류 잉크로서 형성되어 질 수 있다. 분지된 비닐 중합체 상은 폴리올 상에 대해 상대적으로 안정적이다. 이 안정성에 의해 두상은 파운틴 용액 내에서 분리되지 않는다. 그러나, 잉크를 바르는 동안 에멀젼은 깨어지고 폴리올이 표면으로 나와 판의 잉크를 받아들이지 않아야 할 부분을 적신다. 파운틴 용액에서는 안정적이나 판에서는 분리를 위해 쉽게 깨어지는 잉크는 토닝(toning)없이 깨끗하게 인쇄하고 일관된 전달 특성을 가진다. 적절한 안정성은 또한 특정 산-기능기의 비닐 중합체와 선택된 특정 폴리올에 달려있을 수 있다. 산 수와 분자량은 바람직한 안정도를 주기 위해 조절되어질 수 있다. 더 높은 산 수의 비닐 수지는 더 소량 쓰여질 수 있으나 산 수가 과도하게 높아서는 안 되고 그렇지 않으면 비닐 중합체는 탄화수소 용매에 충분히 용해되지 않을 것이다. 일반적으로, 산-기능기의 비닐 수지의 산 수 증가는 소수 상에 포함된 수지 양의 감소를 동반해야 한다.

에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜과 디프로필렌 글리콜 뿐만 아니라 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜과 테트라에틸렌 글리콜과 같은 폴리에틸렌 글리콜 올리고머들은 본 발명의 단류 잉크의 폴리올 상에 적합한 액체 폴리올의 예들이다. 폴리올 상은 물론 다른 액체 폴리올들의 혼합물을 포함할 수 있다. 일반적으로, 더 낮은 산 수의 비닐 또는 아크릴 중합체는 더 높은 분자량의 폴리올과 사용된다. 폴리올 상은 그 이상의 물질들도 포함할 수 있다. 구연산, 타르타르산, 타닌산과 같은 약산이나 트리에탄올아민과 같은 약염기는 잉크 조성의 약 0.01 무게 퍼센트에서 약 2 무게 퍼센트까지 포함되어질 수 있다. 질산 마그네슘과 같은 특정 염은 판을 보호하고 판의 생명을 연장시키기 위해 잉크 조성의 무게에 근거해 약 0.01 무게 퍼센트에서 약 0.5 무게 퍼센트, 바람직하게는 약 0.01 무게 퍼센트에서 약 0.5 무게 퍼센트 포함되어질 수 있다. 폴리비닐피롤리돈과 같은 조습제는 판을 적시는 것을 돕기 위해 쓰여질 수 있다. 폴리비닐피롤리돈은 잉크 조성의 무게에 근거해 약 0.5 무게 퍼센트에서 약 1.5 무게 퍼센트 포함되어질 수 있다.

단류 잉크는 잉크 조성의 총 무게에 근거해 약 5% 에서 약 50%, 바람직하게는 약 10% 에서 약 35%, 특히 바람직하게는 약 20% 에서 약 30%의 폴리올 상으로 형성되어질 수 있다. 냉각을 위한 다른 수단이 공급되지 않는 경우, 가동가능한 차가운 온도로 판을 유지하기 위해 잉크 조성에 충분한 양의 폴리올이 있는 것이 좋다. 좋은 토닝과 인쇄 결과를 얻기 위해 필요한 폴리올 상의 양은 사용되는 판의 종류에 달려 있고 간단한 테스트에 의해 결정되어질 수 있다. 폴리올 상 성분을 용해와 균질화를 돕기위해 폴리올 상 혼합물에 4 내지 5 무게%까지 물이 포함될 수 있다.

본 발명의 이점을 심각하게 떨어뜨리지 않는 부가물의 한도 내에서 이 분야에 알려진 다른 부가물들이 본 발명의 잉크 조성에 포함되어질 수 있다. 이들의 실례는 제한없이 주입점 진정제, 계면 활성제, 조습제, 왁스, 에멀젼화제와 분산제, 거품제거제, 산화방지제, UV 흡수제, 건조제(예, 식물성 기름을 포함하는 형식을 위해), 유동제와 다른 유동완화제 ,광택 증진제와 항응고제를 포함한다. 부가물이 포함될 때는, 전형적으로 잉크 조성의 적어도 약 0.001% 가 포함되고, 잉크 조성의 약 7% 또는 그 이상이 포함될 수도 있다.

본 발명의 비닐 전색제는 제한 없이 히트셋(heatset) 잉크, 뉴스 잉크, 그라비야 잉크, 시트페드(sheetfed) 잉크, 플랙소그래픽 잉크를 포함한 많은 다른 응용을 위한 잉크 사용에 적당하다. 이러한 잉크가 사용되는 공정은 이 분야에 잘 알려져 있고 많은 저서에 설명되어 있다.

본 발명은 아래의 실시예에 의해 설명된다. 실시예들은 단지 예증이 될 뿐이며 설명되고 청구해진 본 발명의 범위를 어떤 방식으로도 제한하지 않는다. 다르게 표기하지 않는 한 모든 비율은 중량부의이다.

실시예

실시예 1. 본 발명에 따른 비닐 바니시의 제조

토탈 220 (토탈 페트롤레움 인코포래이티드로부터 구입할 수 있는 석유 중간 증류 분획)를 44.19중량부의 양으로 교반기, 질소 주입구, 전체 환류 응축기와 단량체 주입구를 갖춘 유리 반응기에 채운다. 용매는 질소 블랭킷 아래에서 교반과 함께 160℃로 가열되었다. 36.01 중량부 스티렌, 12.27 중량부의 스테아릴 메타아크릴레이트, 2.62 중량부의 디비닐벤젠, 1.89 중량부의 메타크릴릭산과 2.79 중량부의 t-부틸 퍼옥시 이소프로필 카보네이트(미네랄 알콜에 용해된 75%용액)가 세 시간에 걸쳐 반응기에 더해진다. 단량체 추가가 끝난 후, 0.23 중량부의 t-부틸 퍼옥시 이소프로필 카보네이트가 15분에 걸쳐 더해진다. 온도는 단량체의 중합체로의 전환을 완전히 하기 위해 추가의 2시간 동안 160℃로 유지된다. 비휘발성물질(NVM)의 측정된 양은 55%. NVM를 단량체의 총질량 퍼센트로 나누어 측정한 퍼센트 전환율은 100.1. 용액의 산도는 그램당 12mg KOH이다. 점도는 30 스토크(버블 튜브, 54.4℃)이다. 용매의 잔류 허용 한계량은 230%이고 연무점에서의 NVM는 16.7%이다.

실시예 2. 본 발명에 따른 비닐 바니시의 제조

골든 베어 1108 (골든 베어 오일 스페셜티즈로부터 구입할 수 있는 석유 중간증류 분획)를 44.22 중량부의 양으로 교반기, 질소 주입구, 총 환류 응축기와 단량체 주입구를 갖춘 반응 플라스크에 채운다. 용매는 교반과 함께 145℃로 가열되었다. 33.86 중량부의 스티렌, 12.6 중량부의 스테아릴 메타아크릴레이트, 3.1 중량부의 n-부틸 아크릴레이트, 1.31 중량부의 디비닐벤젠 HP (80% 디비닐벤젠),1.89 중량부의 메타크릴릭산과 2.89 중량부의 t-부틸 퍼옥시 이소프로필 카보네이트(미네랄 알콜에 용해된 75%용액)가 세 시간에 걸쳐 반응 플라스크에 더해진다. 단량체 추가가 끝난 후, 0.23 중량부의 t-부틸 퍼옥시 이소프로필 카보네이트가 15분에 걸쳐 더해진다. 온도는 단량체의 중합체로의 전환을 완전히 하기 위해 추가의 2 시간 동안 145℃로 유지된다. 비휘발성물질(NVM)의 측정된 양은 56%. NVM를 단량체의 총질량 퍼센트로 나누어 측정한 퍼센트 전환율은 101.5. 용액의 산도는 그램당 12.0 mg KOH이다. 점도는 47 스토크(버블 튜브, 54.4℃)이다. 용매의 잔류 허용 한계량은 1429%보다 크고 연무점에서의 NVM는 3.7%이다.(즉, 이

희석에서는 연무점이 발견되지 않는다)

실시예 3. 본 발명에 따른 열장치 단류 인쇄 잉크

아래의 혼합물 3A 58.0g이 교반과 함께 아래의 혼합물 3B 142.0g에 더해졌다. 잉크 성분은 20 분간 분산기에서 소용돌이를 유지하고, 140°F 아래로 온도를 유지하면서 혼합되었다. 잉크 성분은 30℃의 500g에 대해 14에서 17초의 단일 감퇴 시간 라래이(라래이)를 갖는다. 단류 열장치 석판 인쇄 공정에서 사용될 때, 잉크는 토닝(toning)없이 인쇄한다.

혼합물 3A:

180.0g의 디에틸렌 글리콜, 8.0g의 RO 물, 0.4g의 구연산, 0.4g의 질산 마그네슘을 유리 비이커 속에서 맑아질 때까지 섞는다. 191.2g의 디에틸렌 글리콜을 가한 후 균질할 때까지 섞는다.

혼합물 3B:

실시예 1의 비닐 전색제 46.0g, 4.0g의 블루우 플러쉬 12-FH-320 (CDR 코포래이션 에서 구입가능), 1.0g 기수용 콩기름(카르길에서 구입가능)과 0.6g의 산화 방지제를 고속 혼합기를 이용하여 혼합한다. 혼합하는 동안, 34.4g의 탄화수소 수지 용액(네빌레에서 구입할 수 있는 60% LX-2600 EXX-Print 283D), 27.0g의 카본 블랙(캐봇 코포래이션에서 구입할 수 있는 CSX-158)과 1.0g의 폴리테트라플루오로에틸렌 왁스(캐롤 사이언티픽에서 구입할 수 있는 Pinnacle 9500D)를 가한다. 300°F에서 30분간 고속으로 혼합한다. 혼합 속도를 줄이고 27.0g의 EXX-Print 588D(Exxon에서 구입가능)를 가한다. 적절한 그라인드(grind)로 주사 반죽기 내에서 미리 섞은 것을 반죽한다. 혼합물 B는 180에서 240포이즈의 라래이 점도와 800에서 1200의 라래이 수율(ASTM D4040 테스트 방법에 따라; Power Law - 3k, 1.5k, 0.7k, 0.3k)를 가진다. 혼합물 3B는 일 분간 1200rpm에서 잉코노미터(잉코노미터)에서 테스트한 결과 25에서 29 단위로 측정되었다.

실시예 4. 본 발명에 따른 뉴스 잉크 단류 인쇄 잉크의 제조

혼합물 4A:

87.0g의 디에틸렌 글리콜, 12.7g의 글리세린, 0.15g의 구연산 일수화물과 0.15g의 질산 마그네슘 6수화물의 혼합물을 균일할 때까지 열(130-140°F에서)을 가해 교반한다

혼합물 4B:

40.2g의 길소나이트 바니시, 0.8g 오로나이트, 17.9g MSO 용매(칼루메트에서 구입가능)와 41.1g의 카본 블랙 (캐봇 코포래이션의 CSX-158)의 혼합물을 4.0 헤그만 그라인드 게이지로 전단기를 사용하여 혼합한 후 적어도 0/10의 2 mil 게이지로 그라인드로 주사 반죽기 내에서 간다. 30℃에서 라래이 점도는 2000g의 추가 질량으로 낙하 시 296포이즈로 200g의 추가 질량(±25% 정확도)으로 낙하 시 1332포이즈로 측정되며, 90°F(32℃)에서 1 분간 400 rpm에서 뒤이어 바로 1분간 1200 rpm에서 읽은 잉코노미터는 5-10 단위를 나타낸다.

뉴스 잉크:

뉴스 잉크는 90°F(32°C)에서 1 분간 400 rpm에서 뒤이어 바로 1분간 1200 rpm에서 읽은 잉코노미터가 18.8 단위, 30°C에서 라래이 점도는 2000g의 추가 질량으로 낙하 시 375 포이즈로 200g의 추가 질량(±25% 정확도)으로 낙하 시 565 포이즈, 그리고 ASTM D4040(power law 2000, 1500, 1000, 500)에 따라 2500 s^{-1} 에서 측정된 점도가 1709 다인/㎠의 슈도 수율(pseudo yield)를 가진 285 포이즈인 혼합물 4C를 얻기 위해 32.4g의 혼합물 4B와 37.6g의 실시예 2를 섞어 준비한다. 이 잉크를 얻기 위해, 10분간 3000 rpm으로 섞으며 30.0g의 혼합물 4A를 혼합물 4C에 더했다. 얻어진 잉크는 30°C에서 500g당 21초의 단일 낙하 시간 라래이를 가진다. 이 잉크는 단류 석판 인쇄 공정에서 사용될 때 색조를 나타내지 않는다.

산업상 이용 가능성

본 발명의 비닐 전색제는 제한 없이 히트셋(heatset) 잉크, 뉴스 잉크, 그라비야 잉크, 시트페드(sheetfed) 잉크, 플랙소그래픽 잉크를 포함한 많은 다른 응용을 위한 잉크 사용에 적당하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

15이상의 복합분산도를 가진 분지된 비닐 수지로 구성된 인쇄 잉크 조성물

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 분지된 비닐 수지는 30,000 이상의 무게 평균 분자량을 가지는 것을 특징으로하는 인쇄 잉크 조성물.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 분지된 비닐 수지는 15,000 이하의 수 평균 분자량을 가지는 것을 특징으로하는 인쇄 잉크 조성물.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, 분지된 비닐 수지는 8,500 이하의 수 평균 분자량을 가지는 것을 특징으로하는 인쇄 잉크 조성물.

청구항 5.

제 1 항에 있어서, 분지된 비닐 수지는 50 이상의 복합분산도를 가지는 것을 특징으로하는 인쇄 잉크 조성물.

청구항 6.

제 5 항에 있어서, 분지된 비닐 수지는 10,000 이하의 복합분산도를 가지는 것을 특징으로하는 인쇄 잉크 조성물.

청구항 7.

제 1 항에 있어서, 인쇄 잉크 조성물이 석판 인쇄 잉크인 것을 특징으로하는 인쇄 잉크 조성물.

청구항 8.

제 1 항에 있어서, 인쇄 잉크는 알키드 수지, 페놀릭 수지, 로진, 셀루로즈, 로진-변성된 페놀, 페놀-변성된 로진, 탄화수소-변성된 로진, 말레익 변성된 로진, 푸마릭 변성된 로진; 탄화수소 레진, 분지되지 않은 비닐 수지, 폴리아마이드 수지와 이들의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택된 전색제로 더 구성되는 것을 특징으로하는 인쇄 잉크 조성물.

청구항 9.

제 1 항에 있어서, 분지된 비닐 수지가 중합되는 단량체들의 총 질량에 근거해 0.5 중량% 이상의 디비닐벤젠를 사용해 중합되는 것을 특징으로하는 인쇄 잉크 조성물.

청구항 10.

제 1 항에 있어서, 분지된 비닐 수지가 중합되는 단량체들의 총 질량에 근거해 1.2 중량% 내지 6중량%의 디비닐벤젠를 사용해 중합되는 것을 특징으로하는 인쇄 잉크 조성물.

청구항 11.

제 1 항에 있어서, 분지된 비닐 수지가 중합되는 단량체들의 총 질량에 근거해 1.5 중량% 내지 3.25중량%의 디비닐벤젠를 사용해 중합되는 것을 특징으로하는 인쇄 잉크 조성물.

청구항 12.

둘 이상의 에틸렌으로 불포화된 중합 가능한 결합을 가지는 하나 이상의 다기능 단량체를 중합되는 단량체 100 그램당 0.008 당량 이상 포함한 단량체 혼합물을 중합하여 제조된 분지된 비닐 수지로 구성된 인쇄 잉크 조성물.

청구항 13.

제 12 항에 있어서, 단량체 혼합물은 다기능 단량체를 중합되는 단량체 100 그램당 0.012 내지 0.08 당량 포함하는 것을 특징으로하는 인쇄 잉크 조성물.

청구항 14.

제 12 항에 있어서,단량체 혼합물은 다기능 단량체를 중합되는 단량체 100 그램당 0.016내지 0.064 당량 포함하는 것을 특징으로하는 인쇄 잉크 조성물.

청구항 15.

제 12 항에 있어서, 다기능 단량체는 분자당 둘에서 네 개의 에틸렌으로 불포화된 중합가능한 결합을 가지는 것을 특징으로하는 인쇄 잉크 조성물.

청구항 16.

제 12 항에 있어서, 다기능 단량체는 분자당 두 개의 에틸렌으로 불포화된 중합 가능한 결합을 가지는 것을 특징으로하는 인쇄 잉크 조성물.

청구항 17.

제 12 항에 있어서, 다기능 단량체는 디비닐벤젠으로 구성되는 것을 특징으로하는 인쇄 잉크 조성물.

청구항 18.

제 12 항에 있어서, 분지된 비닐 수지가 디비닐벤젠, 부틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 부탄디올 디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트와 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트와 이들의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택된 다기능 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 중합하여 제조되는 것을 특징으로하는 인쇄 잉크 조성물.

청구항 19.

(a) 자유 라디칼 개시제의 존재하에서 자유 라디칼 개시제의 반감기가 2분 이내인 온도에서 분자당 적어도 둘 이상의 에틸렌으로 불포화된 중합 가능한 결합을 가진 하나 이상의 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 중합해서, 중합되는 단량체의 총 질량에 기준하여 0.5% 이하의 잔여 단량체를 남기는 것을 특징으로 하여, 분지된 비닐 수지를 제조하고,

(b) 하나 이상의 다른 물질과 상기 분지된 비닐 수지를 결합하여 인쇄 잉크를 형성하는 단계로 이루어진 인쇄 잉크 제조 방법

청구항 20.

제 19 항에 있어서, 중합은 중합되는 단량체의 총 질량에 기준하여 0.1% 이하의 잔여 단량체를 남기는 것을 특징으로 하는 인쇄 잉크 제조 방법

청구항 21.

19 항에 있어서, 자유 라디칼 개시제가 t-부틸 퍼옥시 이소부틸 카보네이트라는 것을 특징으로 하는 인쇄 잉크 제조 방법

청구항 22.

제 19 항에 있어서, 온도가 약 150℃에서 200℃라는 것을 특징으로 하는 인쇄 잉크 제조 방법.

청구항 23.

15 이상의 복합분산도와 100,000 이상의 중량 평균 분자량을 가진 분지된 비닐 수지를 하나 이상 포함하는 언급된 인쇄 잉크 조성물을 기재에 바르는 것으로 구성된 인쇄 방법.

청구항 24.

제 23 항에 있어서, 인쇄 방법이 석판 인쇄 방법이라는 것을 특징으로 하는 인쇄 방법.

청구항 25.

15 이상의 복합분산도를 가진 분지된 비닐 수지로 구성된 인쇄 바니시.

청구항 26.

15 이상의 복합분산도를 가진 분지된 비닐 수지로 구성되고, 오버프린트 바니시가 투명하다는 것을 특징으로 하는 오버프린트 조성물.