(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105367704 A
(43)申请公布日 2016.03.02

(21)申请号 201510670645.0

(22)申请日 2009.06.11

(30)优先权数据
61/073,214 2008.06.17 US

(62)分案原申请数据
200980123144.3 2009.06.11

(71)申请人 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 马克·施奈德 杰罗姆·波拉德

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司 11219
代理人 陈海涛 穆德骏

(51)Int.Cl.
C08F 220/18(2006.01)
C08F 220/14(2006.01)
C08F 220/06(2006.01)
C08F 120/32(2006.01)
C09D 11/03(2014.01)
C09D 11/107(2014.01)

权利要求书3页 说明书4页

(54)发明名称

非水分散体、其制备方法和含其的单张纸胶印油墨

(57)摘要

本发明涉及非水分散体、其制备方法和含其的单张纸胶印油墨。所述非水分散体包括：(a)壳聚合物；(b)核聚合物；和(c)连续相溶剂，其中所述壳聚合物在所述连续相溶剂中可溶并且所述核聚合物在所述连续相溶剂中不溶。所述制备非水分散体的方法包括：(a)在连续相溶剂中形成壳聚合物；和(b)在步骤(a)所形成的壳聚合物存在的情况下形成核聚合物。本发明还公开了一种提高单张纸胶印油墨固着特性的方法，其通过向所述油墨中添加上述非水分散体进行。由此所得的油墨比传统油墨干得明显快。

CN 105367704 A

1. 非水分散体，其包括：

(a) 壳聚合物；

(b) 核聚合物；和

(c) 连续相溶剂，

其中所述壳聚合物在所述连续相溶剂中可溶并且所述核聚合物在所述连续相溶剂中不溶。

2. 权利要求 1 的分散体，其中所述壳聚合物是胶乳聚合物。

3. 权利要求 1 的分散体，其中所述胶乳聚合物包括甲基丙烯酸异丁酯和甲基丙烯酸十二烷基酯的共聚物。

4. 权利要求 3 的分散体，其中所述甲基丙烯酸异丁酯与甲基丙烯酸十二烷基酯的比率是约 3:1。

5. 权利要求 1 的分散体，其中所述胶乳聚合物包括甲基丙烯酸缩水甘油基酯。

6. 权利要求 1 的分散体，其中所述核聚合物是胶乳聚合物。

7. 权利要求 1 的分散体，其中所述核聚合物包括甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸 N- 丁基酯。

8. 权利要求 1 的分散体，其中所述连续相溶剂是烃溶剂。

9. 权利要求 8 的分散体，其中所述烃溶剂是 Magie N-40 油。

10. 权利要求 1 的分散体，其中所述聚合物由单体制备，所述单体包含选自羧基和羟基的官能团。

11. 权利要求 10 的分散体，其中所述含羧基的单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸和马来酸。

12. 权利要求 10 的分散体，其中所述含羟基的单体选自丙烯酸 2- 羟乙基酯、甲基丙烯酸 2- 羟乙基酯、丙烯酸 2- 羟丙基酯和甲基丙烯酸 2- 羟丙基酯。

13. 权利要求 1 的分散体，其中所述聚合物由单体制备，所述单体包括含官能团的乙烯基单体。

14. 权利要求 13 的分散体，其中所述乙烯基单体选自丙烯酸缩水甘油基酯、甲基丙烯酸缩水甘油基酯和甲基丙烯酸二甲基氨基酯。

15. 制备非水分散体的方法，其包括：

(a) 在连续相溶剂中形成壳聚合物；和

(b) 在步骤 (a) 所形成的壳聚合物存在的情况下形成核聚合物。

16. 权利要求 15 的方法，其中所述壳聚合物是胶乳聚合物。

17. 权利要求 15 的方法，其中所述胶乳聚合物包括甲基丙烯酸异丁酯和甲基丙烯酸十二烷基酯的共聚物。

18. 权利要求 15 的方法，其中所述甲基丙烯酸异丁酯与甲基丙烯酸十二烷基酯的比率是约 3:1。

19. 权利要求 15 的方法，其中所述胶乳聚合物包括甲基丙烯酸缩水甘油基酯。

20. 权利要求 19 的方法，其中所述壳聚合物的形成在醋酸存在的情况下下发生。

21. 权利要求 15 的方法，其中所述核聚合物是胶乳聚合物。

22. 权利要求 15 的方法，其中所述核聚合物包括甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸 N- 丁基

酯。

23. 权利要求 15 的方法，其中所述连续相溶剂是烃溶剂。

24. 权利要求 22 的方法，其中所述烃溶剂是 Magie N-40 油。

25. 权利要求 15 的方法，其中所述聚合物由单体制备，所述单体包含选自羧基和羟基的官能团。

26. 权利要求 25 的方法，其中所述含羧基的单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸和马来酸。

27. 权利要求 25 的方法，其中所述含羟基的单体选自丙烯酸 2- 羟乙基酯、甲基丙烯酸 2- 羟乙基酯、丙烯酸 2- 羟丙基酯和甲基丙烯酸 2- 羟丙基酯。

28. 权利要求 15 的方法，其中所述聚合物由单体制备，所述单体包括含官能团的乙烯基单体。

29. 权利要求 28 的方法，其中所述乙烯基单体选自丙烯酸缩水甘油基酯、甲基丙烯酸缩水甘油基酯和甲基丙烯酸二甲基氨基酯。

30. 提高单张纸胶印油墨固着特性的方法，所述方法包括向所述油墨加入非水分散体，所述非水分散体包括 ：

(a) 壳聚合物 ；

(b) 核聚合物 ；和

(c) 连续相溶剂，

其中所述壳聚合物在所述连续相溶剂中可溶并且所述核聚合物在所述连续相溶剂中不溶。

31. 权利要求 30 的方法，其中所述壳聚合物是胶乳聚合物。

32. 权利要求 30 的方法，其中所述胶乳聚合物包括甲基丙烯酸异丁酯和甲基丙烯酸十二烷基酯的共聚物。

33. 权利要求 32 的方法，其中所述甲基丙烯酸异丁酯与甲基丙烯酸十二烷基酯的比率是约 3:1。

34. 权利要求 30 的方法，其中所述胶乳聚合物包括甲基丙烯酸缩水甘油基酯。

35. 权利要求 30 的方法，其中所述核聚合物是胶乳聚合物。

36. 权利要求 30 的方法，其中所述核聚合物包括甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸 N- 丁基酯。

37. 权利要求 30 的方法，其中所述连续相溶剂是烃溶剂。

38. 权利要求 37 的方法，其中所述烃溶剂是 Magie N-40 油。

39. 权利要求 30 的方法，其中所述聚合物由单体制备，所述单体包含选自羧基和羟基的官能团。

40. 权利要求 30 的方法，其中所述含羧基的单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸和马来酸。

41. 权利要求 30 的方法，其中所述含羟基的单体选自丙烯酸 2- 羟乙基酯、甲基丙烯酸 2- 羟乙基酯、丙烯酸 2- 羟丙基酯和甲基丙烯酸 2- 羟丙基酯。

42. 权利要求 20 的方法，其中所述聚合物由单体制备，所述单体包括含官能团的乙烯基单体。

43. 权利要求 42 的方法，其中所述乙烯基单体选自丙烯酸缩水甘油基酯、甲基丙烯酸缩水甘油基酯和甲基丙烯酸二甲基氨基酯。

44. 单张纸胶印油墨，其包括权利要求 1 的非水分散体。

非水分散体、其制备方法和含其的单张纸胶印油墨

[0001] 本发明专利申请是基于 2009 年 6 月 11 日提交的发明名称为“具有非水分散聚合物的快固着型单张纸胶印油墨”的中国专利申请 200980123144.3 号的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及在有机溶剂中包含胶乳核和壳聚合物 (latex core and shell polymers) 的非水分散体以及利用所述非水分散体提高单张纸胶印油墨固着特性的方法。

背景技术

[0003] 单张纸胶印油墨一般包含连接料 (vehicle),所述连接料通过将醇酸树脂、石油树脂、酚树脂或其改性树脂溶于高温下煮沸的干性油 (drying oil) 诸如亚麻仁油或脱水蓖麻油中或者石油衍生溶剂中进行制备。

[0004] 因为干燥的机理是氧化——其动力学相对缓慢,所以至今不能获得类似于静电印刷中所获得的即干 (instant drying) 纸张,所述即干纸张可被进一步加工诸如裁剪和装订。

发明内容

[0005] 本发明提供非水分散体,其包括 :

[0006] (a) 壳聚合物 ;

[0007] (b) 核聚合物 ;和

[0008] (c) 连续相溶剂,

[0009] 其中所述壳聚合物在所述连续相溶剂中可溶并且所述核聚合物在所述连续相溶剂中不溶。

[0010] 本发明还提供了提高单张纸胶印油墨的固着特性的方法,所述方法包括向所述油墨加入非水分散体,所述非水分散体包括 :

[0011] (a) 壳聚合物 ;

[0012] (b) 核聚合物 ;和

[0013] (c) 连续相溶剂,

[0014] 其中所述壳聚合物在所述连续相溶剂中可溶并且所述核聚合物在所述连续相溶剂中不溶。

[0015] 本发明的其它目的和优点将从下面的说明和所附权利要求中变得明显。

具体实施方式

[0016] 现在已经发现,将丙烯酸聚合物的非水分散体 (NADs) 掺入单张纸油墨中导致油墨比传统油墨干得明显快。

[0017] 非水分散体 (NADs) 由分散在一些有机介质中的不溶性胶乳组成。它们由于其受控的大小、不相容性和分散性而是有吸引力的油墨添加剂。它们已成功地用于油漆中来控

制稠度 (body)、包囊颜料并且提供无水环境中的乳液状分散体。

[0018] 先前的工作集中于通过采用溶剂控制技术产生非水分散体 (NAD)。在各情况下，乙烯基单体 (主要是甲基丙烯酸甲酯，MMA) 在适宜的溶剂中聚合。所选的溶剂或者是单体可溶且所得聚合物不可溶的溶剂，或者是单体和聚合物都可溶的溶剂，这需要溶剂转换以便形成分散体。在任一情况下，MMA 反应的快速动力学经常导致过凝胶化的、不可分散的产物。另外，虽然尝试过许多方法，但从没有得到稳定的、均质的 NAD 产物。

[0019] 考虑到溶剂转换机理的反复失败，目前的工作采用不同的 NAD 形成方法。这里，NAD 通过产生核 - 壳聚合物而产生，其中壳在连续相溶剂中可溶而核在该溶剂中不溶但在壳聚合物中可溶。该结构通过两步聚合获得，其中壳首先形成然后核聚合物被“填充 (filled in)”，产生分散体。

[0020] 在 NAD 的制备中，用于制备聚合物的单体可包含选自羧基和羟基的官能团。

[0021] 优选地，含羧基的单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸和马来酸。另外优选地，含羟基的单体选自丙烯酸 2- 羟乙基酯、甲基丙烯酸 2- 羟乙基酯、丙烯酸 2- 羟丙基酯和甲基丙烯酸 2- 羟丙基酯。

[0022] NAD 聚合物也可从这样的单体制备，所述单体包括含官能团的乙烯基单体。优选地，该乙烯基单体选自丙烯酸缩水甘油基酯、甲基丙烯酸缩水甘油基酯和甲基丙烯酸二甲基氨基酯。

[0023] 优选地单张纸胶印油墨中存在的 NAD 的量为至少从约 1％至约 15％，更优选地约 5％以及最优选地约 10％。包含 NAD 导致提高的干燥和加工性能，如切纸测试所示。

[0024] NAD 形成

[0025] 所用的连续相优选地是常见的烃溶剂 (诸如 Magie#47 油或 Magie N-40 油)。优选地，壳聚合物由甲基丙烯酸异丁酯和甲基丙烯酸十二烷基酯以大约 3:1 的比例形成的共聚物组成。这些单体上的长烃链使所得聚合物易溶于 Magie 油中。另外优选地，加入大约 2％的醋酸以助于有效的聚合物形成。此外，可以加入小量的甲基丙烯酸缩水甘油基酯，因为该单体中的环氧基团增加了壳聚合物和核聚合物之间的吸引力。最优选地，核聚合物主要是含有 10％甲基丙烯酸 N- 丁基酯的甲基丙烯酸甲酯。

[0026] 实施例 1 :NAD 合成

[0027] 合成了壳聚合物，其包含如下表 1 中的成分 :

[0028] 表 1- 壳聚合物成分和合成

[0029] 配方

[0030]

			%	进料量(g)	实际量	实际%
	A	Magie N-40 油墨油	34.05	157	157.4	34.05
	B	甲基丙烯酸异丁酯	39.58	182.5	182.5	39.48
	C	甲基丙烯酸十二烷基酯	13.56	62.5	63.4	13.71
MP	D	丙烯酸	1.08	5	5	1.08
	E	Magie N-40 油墨油	10.84	50	49.9	10.79
	F	过辛酸叔丁基酯	0.43	2	2	0.43
CP	G	过氧化苯甲酸叔丁酯	0.11	0.5	0.5	0.11
	H	甲基丙烯酸缩水甘油基酯	0.33	1.5	1.5	0.32
	I	三苯膦	0.02	0.075	0.077	0.02
	J	对甲氧基苯酚	0.00	0.0075	0.014	0.00
		总计	100	461.082	462.291	100

[0031] 简单地说，成分 A 被进料到反应器中，并且加热到 120℃并保持在氮气中。成分 B、C 和 D 被预混合（单体预混合物 ;MP），以及成分 E、F 和 G 被预混合（催化剂预混合物 ;CP）。此后，预混合物 MP 和 CP 被分别进料到反应器中 4 小时并且在 120℃下保持 4 小时。然后，氮气被换成空气，成分 H、I 和 J 被进料并且再次将温度保持在 120℃下 4 小时。然后空气被抽真空 30 分钟，温度被冷却至 100℃，接着将所得产物（壳聚合物）卸料。

[0032] 核聚合物和 NAD 的形成如表 2 中所述以及如下进行 ：

[0033] 表 2-NAD 成分和合成 ：

[0034] 配方

[0035]

			%	进料量(g)	实际量	实际%
	A	Magie #N-40 油墨油	32.69	140	140.1	32.64
	B	壳聚合物	31.75	136	135.1	31.47
	C	甲基丙烯酸甲酯	13.31	57	57.1	13.30
	D	甲基丙烯酸 N-丁基酯	5.37	23	23	5.36
MP	E	丙烯酸 N-丁基酯	6.28	26.9	28.2	6.57
	F	Magie #N-40 油墨油	5.19	22.23	22.5	5.24
CP1	G	过辛酸叔丁基酯	0.26	1.11	1.1	0.26
	H	过辛酸叔丁基酯	0.13	0.56	0.6	0.14
	I	甲基丙烯酸甲酯	2.57	11	11	2.56
	J	过辛酸叔丁基酯	0.12	0.5	0.54	0.13
CP3	K	Magie #N-40 油墨油	2.33	10	10	2.33
		总计	100.00	428.3	429.24	100.00

[0036] 成分 A 和 B 被进料到反应器中，并且加热到 85℃并保持在氮气中。成分 C、D 和 E 被预混合（单体预混合物 ;MP），以及成分 F 和 G（催化剂预混合物 1 ;CP1）和成分 J 和 K（催化剂预混合物 1 ;CP3）被预混合。此后，预混合物 MP 和 CP1 被分别进料到反应器 4 小时并且在 85℃保持 3 小时。然后，成分 I 被进料，接着预混合物 CP3 逐滴滴下并且混合物被保持

3 小时。用气相色谱检查残余单体的存在，并且使所得产物 (NAD) 处于室温并且被卸料。

[0037] 实施例 2 :单张纸油墨的制备及其测试

[0038] 4 色套单张纸油墨被制备，其包含实施例 1 中制备的 NAD 并且如表 3 所述 :

[0039] 表 3-4 套色单张纸油墨的成分

[0040]

颜色	黑色	青色	洋红色	黄色
配方#	FRE31-1-JB	FRE31-1-JB	FRE31-1-JB	FRE31-1-JB
碳黑	24.6			
酞菁蓝		18.5		
洋红颜料			19.5	
黄色颜料				12.5
清漆(varnish)	50.8	53.6	54.6	61.1
油	4.0	3.5	2.8	5.0
NAD(非水分散体)	10.0	10.0	10.0	10.0
蜡质混合物	4.0	4.0	4.0	4.0
防结皮剂	0.6	0.4	0.6	0.4
干燥剂	2.0	2.0	2.0	2.0
Estorob 68	4.0	8.0	6.5	5.0
总计	100.0	100.0	100.0	100.0

[0041] 上述油墨相对于不含任何 NAD 的标准油墨在 Heidelberg MO 单张纸印刷机上进行测试。所用的纸是 Magnostar(115gm 基本质量)。各种颜色的光密度是 :(B = 1,90 ;C = 1,45 ;M = 1,50 ;Y = 1,30) 以及对于润版液来说 (50/50 自来水 / 去离子水，具有 3% Sunfount 410)。

[0042] 利用工业标准 Sutherland 摩擦测试仪进行耐摩擦性测试。切纸测试由下列组成 : 切一堆 5000 张纸并且查看在刮刀上是否留下任何油墨残余。

[0043] 在所有测试的油墨中，快速耐摩性和切纸测试得到显著提高。此外，实验油墨在 15 分钟后是可加工的，而标准油墨在将近 1 小时后是可加工的。

[0044] 本发明已经就其优选的实施方式进行了描述，但是可如本领域技术人员所理解的那样更广泛地应用。本发明的范围仅仅受下列权利要求所限定。