

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ☒有 ☐無主張優先權

本案已向美國申請專利；申請日：1998年11月30日 案號：09/201,269號

有關微生物已寄存於： 寄存日期： 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

五、發明說明()

發明領域

本發明係關於印刷墨水的組成分與使用此印刷墨水的方法，尤其是可用於平版印刷之印刷墨水組成分及其使用方法。在本發明組成分與方法中，係使用了以多功能單體所製成之新型乙烯樹脂，尤其是具有較低數平均分子量與較廣多分散性之乙烯樹脂。

發明背景

印刷墨水之主要組成分中通常含有一或多種之載色劑與一或多種之色料。印刷墨水之載色劑必須符合一些包括與印刷製程及印刷影像在內的相關要求，與印刷製程相關的要求包括例如適當的濃度與銳利、清晰的影像，可避免飛散或模糊的適當長度，或是恰當的乾燥特性，與印刷影像相關的要求包括諸如，光澤、抗化學物、耐久度或色彩。一般來說，墨水載墨劑包含一或多種諸如植物油或脂肪酸、樹脂與對產物性質有貢獻之高分子在內的物質如，亦可含有諸如有機溶劑、水、液流學調控劑以及能影響字體、粘著度或乾燥特性的其他物質組成分在內。

印刷墨水可使用於不同之印刷製程。印刷製程包括活版印刷，平版印刷，曲面印刷，照相凹版印刷與其他凹版印刷步驟，篩版印刷與噴墨數位印刷。印刷墨水之組成分會因各製程需求不同而有變化。例如，在印刷操作中墨水會與橡膠成分接觸，例如熱定型平版印刷中的橡膠墊，然而所用之墨水中通常僅包含可作為載墨劑溶劑之石油蒸餾

五、發明說明()

部分或是其他脂族溶劑，這些溶劑均不會與橡膠產生太大的反應。

在平版印刷中，一塊塗有墨水的字版與一橡膠墊接觸並將墨水字跡轉印上去，然後這塊橡膠墊再與欲印刷物的表面接觸並將墨水字跡轉印上去。平版印刷字版是把字版上的字跡部份以親油性物質處理過，並確定非字跡部份為親水性而製成的。標準的平版印刷製程中，字版滾筒先與負責將一水溶性溶液轉至版上厭水性、非字跡部份的潮濕滾筒接觸。潮濕的字版再與墨水滾筒接觸，讓僅有親油性字跡區域接觸到墨水。印刷工必須全程監控印刷製程以確保水溶液與墨水維持適當之平衡，墨水僅沾附在字版的印刷區域，且僅有印刷區域，才會產生銳利、清晰的印刷結果。

業界一直在尋找一種平版印刷方式與一種不需要另一額外印刷溶液的相關物質。將非字跡區以矽橡膠處理後可製成一種不需水的字版，因其表面能量太小而無法為墨水所濡濕。然而矽膠處理字版太貴，且需要昂貴的特殊冷卻式印刷設備，因為在傳統的雙液相印刷法中，水溶液可作為冷卻劑。亦努力尋求製造一種單一液相印刷墨水，例如，可用於業界標準印刷方法與全金屬字版的一種不需額外溶液之墨水。Parkinson 氏在美國專利第 4,045,232 號（在此以參考文獻方式併入本文）中描述早期在平版印刷與尋求單一液相印刷墨水之努力及單相墨水不穩定之傾向。Parkinson 氏提及含一甘油與鹽分溶液的墨水乳化劑

五、發明說明()

會造成「斷跡」，是因甘油將墨水滾筒打濕而無法有良好墨印的結果。Parkinson 氏提出一種內含添加物的改良式單相墨水，此添加物係含有以濃礦物酸或選擇性地以多元醇或一元醇處理過之樹脂。較佳之多醇為甘油，乙二醇，與丙二醇。DeSanto 氏等人在美國專利第 4,981,517 號（在此以參考文獻方式併入本文）中描述一種以一油基相與一水混合相所乳化而成之印刷墨水。專利申請人宣稱含有顯著份量（10%至 21%）的水之乳化液與作為重要組成物的磷酸可改進異相分離的穩定性並可作為單一液相之平版印刷墨水。DeSanto 氏之組成分中另含有具有一號與二號燃油特性之油類作為稀釋劑與乳化安定劑，與多醇相之乳化劑，其中多醇相僅提及甘油與乙二醇。

然而，由於先前所提及之單一液相平版印刷墨水之許多缺點，包括有限的穩定度與已提及的不良清晰度與調色問題，目前業界仍在使用的標準內含一墨水組成分與一額外水溶液組成分之雙液相平版印刷墨水。

專利申請人發現一種特別的組成物，其係包含一多醇相，該多醇相係分散於或乳化於一乙烯樹脂載墨劑中，此特別的組成物能夠克服單一液相平版印刷墨水的諸多缺點。

然而在印刷製程中還發現另一問題，較常出現在以高速印刷之套網-轉印平版印刷過程中，就是所謂的「墨水模糊」。墨水模糊通常由於墨滴在印刷製程中飛散在空氣中所致，例如當轉動的墨水滾筒分離時即會造成墨滴飛

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明()

散。當兩個墨水滾筒接觸時，亦即在熱定型印刷中傳送墨水時，墨水分裂導致絲狀墨水的產生，進而斷裂形成小墨滴。小墨滴若變大些或較呈線狀，這種問題即稱為「墨水懸垂」。印刷機之高速以及為了在如此高速的印刷機上印刷而去改變墨水特性會使得模糊或懸垂之問題更為嚴重。「模糊」不但令人困擾並導致低程度的污染，較高度之模糊極可能造成環境且/或安全上的問題。一些特殊墨水其模糊的相對程度可用一種墨水測量儀，利用標準之測試步驟加以比較所有的墨水而決定之。

減低模糊或懸垂的方法有不少。例如，不同的添加物亦曾被提議過，包括陶土，陰離子或陽離子之界面活性劑，或是為有機酸之添加物，如磷酸根，甘油或碳酸丙烯，如 U 美國專利第 5,000,787 號中所述，此部份請參考所附文獻。亦有一假說為，若墨水的延展性或彈性愈差則愈易造成模糊。

專利申請者發現，本發明中具有新型乙烯樹脂之印刷墨水在高速印刷機中有奇高之抗模糊與懸垂之能力。

就內含乙烯基共聚物載墨體之墨水而言，另一面臨的問題是殘餘單體令人不快的氣味。Ripley 等人於美國專利第 4,327,011 號中（此部份請參考所附文獻）揭露了一種由溶於低溶解性烴中之苯乙烯-丙烯酸共聚物所製成之平版印刷墨水之一。此共聚物為一線狀之高分子，且其在一於華氏 390-595 度範圍內沸騰之主要為脂族的烴類溶劑中，重量平均分子量可高達約 50,000。雖然作者宣稱「單

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

體可幾乎完全被轉變」，但吾人發現根據 Ripley 專利的說明所製備而成之共聚物，卻會因單體不完全轉變而產生令人不快的氣味，因為即使殘餘單體量極低，仍會造成氣味。此外，Ripley 專利中的高分子具有高黏性，並有無法接受的模糊與懸垂問題。雖然可藉著額外的溶劑以降低黏性，額外的溶劑卻造成墨水本身的減少進而產生了其他在使用墨水印刷上的問題。

本專利申請人發明了一種改良方法，可藉此製得無實際殘留單體之乙烯高分子，因此亦無因殘餘單體所致之氣味。

發明概述

本發明係關於提供一包含分枝乙烯樹脂之印刷墨水的組成分。凡用於有關本發明中之「乙烯樹脂」一詞包含利用如丙烯酸與甲基丙烯酸單體之乙烯基單體，含有苯乙烯之乙烯基環狀單體以及與此類似之單體，經由碳碳雙鍵之連鎖聚合反應或是加成聚合反應所製備之高分子。「分枝乙烯樹脂」意指雖然乙烯高分子為分枝狀，但依然能維持有效地可溶性。所謂的「可溶性」是指此高分子能被一種或多種溶劑所稀釋。（相反地，高分子可能因交錯聯結而形成僅會被溶劑漲大之不溶的、三度空間網狀結構物）本發明中之分枝狀乙烯樹脂雖有明顯的分枝但仍意外地保有溶解度。

每 100 克之高分子與 0.008 當量含至少二個不飽和可

五、發明說明()

聚合之乙烯鍵之單體行聚合反應，可得本發明之分枝乙烯基高分子，或是每 100 克之單體需要 0.004 當量之另一單體聚合，此二種單體除了不飽和可聚合之乙烯鍵外，均具有彼此可相互反應之官能基。分枝乙烯基高分子具有低數分子量與較廣之多分散性。在一較佳具體實施例中，本發明之分枝乙烯樹脂的多分散性至少為 15，此係由熟知之凝膠滲透色層分離法並以多苯乙烯作為標準物校正而得。

本發明亦提供以分枝乙烯樹脂製備一種墨水組成分的方法。本發明之另一態樣係藉由加入另一載墨體樹脂來改良乙烯基印刷墨水。本發明進而提供一種聚合分枝乙烯樹脂的方法，此法實際上不會殘留未聚合之單體。本發明亦提供一種利用此發明組成分之印刷方法。

包含本發明中分枝乙烯基載墨體之墨水的配方意外地改進了模糊與懸垂的問題。當與由線狀乙烯基高分子載運體所組成之相關墨水比較之下，利用分枝乙烯樹脂之墨水即便在較高黏度時亦具較低之黏著性。當與以往藉由增加黏性或不揮發內容物或二者兼具來提供稠度的乙烯基載墨體作為配方的墨水比較時，本發明可降低模糊與懸垂的程度並能改進黏性/稠度之間的平衡。內含本發明分枝乙烯樹脂之墨水組成分亦會導致墨水具一定程度的彈性，在許多例子中此特性對墨水的性質均有助益。新聞墨水中含本發明分枝乙烯樹脂也有助於改善墨水易被抹拭的特點。

最後，包含分枝乙烯機的發明墨水可配製成一種單一液相印刷墨水。這種發明的單一液相印刷墨水有利於使用

五、發明說明()

在平版印刷製程中。

發明詳述

所發明的墨水包含分枝的乙烯高分子，此分枝有利於溶解。所謂的「可溶性」是指此高分子能被一種或多種溶劑所稀釋。（相反地，高分子可能因交錯聯結而形成僅會被溶劑漲大之不溶的、三度空間網狀結構物）所發明的分枝的乙烯基高分子可加入溶劑而予以稀釋，與交錯聯結而形成僅會被溶劑漲大之不溶的、三度空間之網狀結構物的高分子恰成對比。所發明較佳的高分子具明顯之分枝。至少有兩種方法能完成其分枝過程。第一種方法是在聚合反應中使用含有一或多個可聚合化雙鍵之單體。第二種方法是在聚合反應中的單體混合物中加入一對具不飽和乙烯鍵之單體，其中除了可聚合化的雙鍵外，均另含有一官能基，此官能基可與另一單體額外的官能基作用。在聚合反應中雖然額外官能基的反應對本發明中的高分子形成並非關鍵性，且此反應在聚合化反應之前或之後可能已進行了部份或全部，但額外之官能基的反應仍以在聚合化反應時發生反應為最常見。這種一對對具有彼此可反應的官能基的單體有很多。這種有反應之單體對的例子包括，但不侷限於，環氧化物與羧基，胺基與羧基，環氧化物與胺基，環氧化物與酐，胺基與酐，羥基與羧基或酐，胺基與醯氯，烯化亞胺與羧基，有機烷氧矽烷與羧基，異氰酸鹽與羥基，環碳酸鹽與胺基，異氰酸鹽與胺基等等。這種單體

五、發明說明()

的專一性實例包括，但不侷限於，甲基丙烯酸縮水甘油酯與丙烯酸，N-烷氧甲基化丙烯醯胺（與自身反應）如N-異丁氧甲基化丙烯醯胺， γ -甲基丙烯醯氧基三烷氧基矽烷（與自身反應），與其組合物。與本發明敘述相關中所用的「甲基丙烯酸」一詞係指丙烯酸與甲基丙烯酸酯類二者，且「甲基丙烯酸的」一詞係指丙烯酸的與甲基丙烯酸二者的化合物。本發明的乙烯樹脂是利用至少具二或多個可聚合的不飽和乙烯鍵，尤以二至約四個可聚合的不飽和乙烯鍵為佳，所聚合而成。具二或多個不飽和乙烯基之部分結構包括，但不侷限於，多元醇之甲基丙烯酸酯類化合物，例如二(甲基)丙烯酸 1,4-丁二酯，二(甲基)丙烯酸 1,6-己二酯，二(甲基)丙烯酸新戊二酯，三(甲基)丙烯酸次丙基三亞甲羥酯 (trimethylol propane tri(meth)acrylate)，四(甲基)丙烯酸亞甲基亞甲羥酯 (tetramethylol methane tetra(meth)acrylate)，四甲基丙烯酸五-1,2,3,4-丁四酯，五(甲基)丙烯酸雙五-1,2,3,4-丁四酯，六(甲基)丙烯酸雙五-1,2,3,4-丁四酯，二(甲基)丙烯酸次烷二酯，及諸如二(甲基)丙烯酸乙二酯、二(甲基)丙烯酸丁二酯、二(甲基)丙烯酸二甘酯、二(甲基)丙烯酸三甘酯、二(甲基)丙烯酸多甘酯之類的二(甲基)丙烯酸多次烷二酯；二乙烯苯，丙烯酸丙烯酯，苯二甲酸二丙烯酸酯，對-苯二甲酸二丙烯酸酯及其類似物，單一成分或是上述二或多種之組合物。其中以二乙烯苯、二(甲基)丙烯酸 1,4-丁二酯 (butylene glycol dimethacrylate)，二(甲基)丙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

烯酸丁二酯(butanediol dimethacrylate)、三丙烯酸次丙基三亞甲羥酯(trimethylol propane triacrylate)，與四丙烯酸五-1,2,3,4-丁四酯為最佳，而二乙烯苯更為最佳。

每 100 克之高分子最好與 0.008 當量含至少二個不飽和可聚合之乙烯鍵之單體行聚合反應，可得分枝乙烯基高分子，或是每 100 克之單體需要 0.004 當量之另一單體聚合，此二種單體除了含不飽和可聚合之乙烯鍵外均具有彼此可相互反應之官能基。分枝乙烯基高分子若與約 0.012 至約 0.08 當量之另一單體聚合較佳，而每 100 克行聚合反應之單體與約 0.016 至約 0.064 當量之此種多官能基之單體，或具至少二個不飽和可聚合乙烯鍵之單體，或是一對具有一聚合鍵與額外的彼此皆可反應的官能基之單體行聚合反應則更佳。

多官能基單體最好是具二至四個可聚合的不飽和乙烯鍵，其中又以具有二個可聚合的不飽和乙烯鍵更佳。在具體化實施例中，以聚合單體的總重量為基準，在製備分枝乙烯樹脂時以包含約 0.5%至約 6%的二乙烯苯之單體混合物進行聚合反應為佳，若為約 1.2%至約 6%的二乙烯苯則較佳，約 1.2%至約 4%則更佳，約 1.5%至約 3.25%則尤佳。(商品級的二乙烯苯含有單一官能基或/且不反應物質。能提供所標示的百分比之商業級二乙烯苯之量必須經過計算。例如，由重量比為 80%之二乙烯苯與 20%之單一官能基單體所組成之重量比為 5%的物質中，能提供重量比為 4%的二乙烯苯)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

(1) 二乙烯苯或其他具有至少二個可聚合的不飽和乙烯鍵之單體；或是(2)用於聚合反應之混合物中之一對含有聚合官能基與額外的彼此可反應之官能基的單體，這二者的適當之量或多或少會依照反應條件而定，例如聚合反應時加入單體的速度，在所選擇之反應溶液中高分子形成時的溶解能力，在所選的反應溫度下起始物的半生期與依照單體重量所用之起始物的量，這些均可以經直接測試而予以決定。

能夠與多官能基單體與具酸官能基之單體（或具稍後能被轉成酸之官能基的單體）行聚合反應的其他單體包括，但不侷限於，含3至5個碳原子之不飽和乙烯基單酸酯類如丙烯酸，甲基丙烯酸，與巴豆酸及這些酸之酯類化和物；含4至6個碳原子之 α,β -乙烯化不飽和雙羧酸及酸酐、單酯類、及其相關酸之二酯類；乙烯酯類，乙烯醚類，乙烯酮類，與芳香性或雜環親脂性乙烯化合物。適當的乙烯基酯類，甲基乙烯酯類，與巴豆酸酯類的代表性例子包括，但不侷限於，與飽和脂族與環脂族的醇反應所得之酯類，這些飽和脂族與環脂族的醇含有1至20個碳原子，例如甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、叔丁基、2-乙基己基、十二烷基、十八烷醯基、環己基、三甲基環己基、四氫化糠基、磺乙基，與丙烯酸異冰片酯，甲基丙烯酸酯與巴豆酸酯；以及丙烯酸多次烷二酯及甲丙烯酸酯。其他可聚合之不飽和乙烯單體之代表例子包括，但不侷限於，化合物如反式丁烯二酸酐，順式丁烯二

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

酸酐與亞甲基丁二酸酐，及與諸如甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、異丁醇與叔丁醇之醇類反應而得之單酯或二酯類化合物。可聚合乙烯基單體之代表例子包括，但不侷限於，諸如乙酸乙烯酯，丙酸乙烯酯，及諸如乙烯基乙基醚、乙烯基與 1,1-二鹵乙烯、及乙烯乙酮之類的乙烯酯化合物。芳香性或雜環脂族乙烯化合物之代表例子包括，但不侷限於，苯乙烯， α -甲基苯乙烯，乙烯甲苯，叔丁苯乙烯，與 2-乙烯吡咯烷酮。單體的選擇乃根據製造墨漆時所考慮的不同因素，包括所要求的玻璃轉化溫度，與在溶劑中或在墨水組成分之溶劑系統中對所得高分子之欲求可稀釋度。

可用傳統的技術來製備較佳之乙烯基高分子，最好能採用半分批法中之自由基聚合反應。例如，於半分批法中將單體，起始物與任一之長鏈轉送劑在控制速度下加進裝了溶劑之適當的加熱反應器內。典型之自由基來源為有機過氧化物，包括諸如雙叔丁基過氧化物與異丙苯基過氧化物之類的雙烷基過氧化物；諸如 2-乙基己酸過氧叔丁酯與新戊酸過氧叔丁酯之類的過氧酯類；諸如碳酸過氧叔丁異丙酯、雙碳酸過氧雙-2-乙基己基酯與過氧雙環己基雙碳酸酯之類的過氧化碳酸酯及過氧化二碳酸酯；諸如過氧化二苯醌、過氧二月桂醌之類的二乙醌過氧化物；諸如異丙基苯氫化過氧化物與叔丁氫化過氧化物之類的過氧化氫化物；酮過氧化物，例如過氧化環己酮與甲異丁酮過氧化氫；及過氧化縮酮，例如 1,1-雙(過氧化叔丁基)-3,5,5-三

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

甲基環己烷與 1,1-雙(過氧化叔-丁基)環己烷；與偶氮化合物，例如 2,2'-偶氮二-(2-甲基丁腈)，2,2'-偶氮二-(2-甲基丙腈)，1,1'-偶氮二-(2-環己腈)。較好是使用有機過氧化物。最佳是碳酸過氧叔丁基異丙基酯尤佳。鏈轉移劑亦可用於聚合反應中。標準的鏈轉移劑為硫醇如八烷硫醇，正或叔十二烷硫醇，硫代水楊酸，硫基羧酸，如硫基乙酸與硫基丙酸及其酯類，與硫基乙醇；鹵化物；與 α -甲基苯乙烯二聚物。由於氣味及其他缺點，較好是不加入鏈轉移劑。所用之特定起始物及起始物之量乃依習知技藝人士所熟悉之因素而定，如反應溫度，溶劑之量與種類（如為聚合反應溶液），起始物之半生期等等。

加成聚合反應通常在溫度約為 20℃ 至 300℃ 之溶液中進行，以 150℃ 至 200℃ 為佳，又以 160℃ 至 165℃ 為更佳。整個聚合反應的過程中，處於大約相同的反應溫度與使用相同的起始物為佳。起始物須選擇在反應溫度下其半生期不超過三十分鐘，尤其不超過約五分鐘的為較佳，若不超過約二分鐘則最佳。在反應溫度為 150℃ 至 200℃ 時，半生期短於一分鐘之起始物為特佳。總之，起始物的半生期愈短，且/或起始物的量愈多，則可加入之分枝單體也愈多。發明之乙烯基高分子載墨劑以不具或具殘留（不反應）之單體含量為佳。特別的是，乙烯基載墨劑最佳為無實際殘留之單體，例如，以聚合化之單體全部重量為準，含少於重量比為 0.5% 之殘餘單體，甚至少於 0.1% 更好。

五、發明說明()

在半分批法中，單體與起始物最好依一定速率於固定的一段時間內加入聚合反應器中。所加入的最具代表性的時間範圍介於約 1 至 10 小時，最常用的時間是在約三至五小時之間。加入的時間若過長則會造成較低之數均分子量。若將溶劑與單體的比例提高，或是使用對所生成的高分子而言為較強之溶劑，亦會造成較低之數均分子量。

總之，本發明之分枝乙烯基高分子具有低數均分子量與較廣之多分散性。乙烯樹脂的數均分子量與重量均分子量可由常用之凝膠滲透色層分離法並以多苯乙烯(其重量均分子量可提供高至六百萬)作為標準加以比較而予測定。多分散性則由 M_w/M_n 之比值而定。在一較佳之具體化實施例中，乙烯基高分子之數均分子量至少約有 1,000，至少約 2,000 則更佳。數均分子量小於約 15,000 亦佳，小於 10,000 更佳，而小於 8,500 則最佳。 M_n 的較佳範圍為約 1,000 至約 10,000， M_n 的範圍約為 2,000 至約 8,500 則更佳，而最佳的範圍約為 4,000 至 8,000。重量均分子量應至少約為 30,000，至少約 100,000 較佳。根據凝膠滲透色層分離法，並使用一重量均分子量約為六百萬之現成標準物，重量均分子量 (M_w) 高至約六千萬較佳。較佳之 M_w 的範圍為自大約 30,000 至大約五千五百萬，更佳之 M_w 的範圍為自大約 100,000 至大約一百萬，而更佳的範圍為自大約 100,000 至大約 300,000。超高分子量(約高於四千五百萬)之樹脂，可由膠滲透色層分離法察知，最好避免使用 M_w 範圍為從約 100,000 至大約

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

300,000。多分散性，或是 M_w/M_n 之比值，可高至大約 10,000，高至大約 1,000 更佳。多分散性最好至少約為 15，至少約為 50 更佳。多分散性最好落在大約 15 至大約 1,000 的範圍內，落在大約 50 至大約 800 的範圍則更佳。

理論之玻化溫度可根據習知之方法經由使用者的選擇與分配而加以調整。在一較佳實施例中，理論之玻化溫度高於室溫，若理論之玻化溫度至少高於 60°C 更佳，而至少高於 70°C 則尤佳。本發明之方法與組成分中最好使用具有自 50°C 至約 125°C 的玻化溫度之乙烯基高分子，自 60°C 至約 100°C 更佳，而自 70°C 至約 90°C 尤佳。

在本發明的一具體實施例中，具酸官能基之乙烯基高分子，可為分枝之乙烯基高分子，在墨水組成分中可與其他樹脂聯結。可能與具酸官能基之乙烯基高分子聯結之適當的其他樹脂實例包括，但不侷限於，多醇酯與醇酸樹脂，酚醛樹脂，松脂樹脂，纖維素樹脂，與下列之衍生物如接有松脂之酚醛樹脂，接有酚基之松脂，接有烴類之松脂，接有順式丁烯二酸之松脂，接有反式丁烯二酸之松脂；烴類樹脂，其他未分枝之丙烯基或乙烯樹脂，多胺樹脂等等。以樹脂不揮發成分的重量為準，所包含的這些樹脂或高分子與發明的酸官能基乙烯基高分子在重量比上可高達 6 比 1。

除了酸官能基乙烯基高分子與任何其他可供選擇之樹脂之外，發明的墨水組成分最佳為包含一或多種的溶劑。在本發明一較佳實施例中，分枝乙烯樹脂在溶劑中或墨水

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

成分的溶劑中形成一溶液或無明顯混濁度之溶液。這特殊的溶劑與所用溶劑之量是由墨水黏性，稠度，及所需之黏著性決定的。基本上，在平版印刷製程中，不含氧之溶劑或具有低丁醇溶解值(KB)之中溶劑被用於會與諸如橡膠滾筒在內之橡膠部分接觸之墨水中，以便避免影響橡膠。適合與橡膠部分接觸之墨水的溶劑包括，但不侷限於，諸如石油蒸餾部分與具石蠟族溶劑之脂族烴類。例如，石油之中段蒸餾部分，可使用由 Magie Bros.石油公司所供應之產品名為 Magie Sol，此公司為伊利諾州富蘭克林公園市之賓州精鍊公司之附屬公司，註冊商標名為 ExxPrint 之產品，可分別由德州休士頓之 Exxon 化學公司，加州 Oildate 之金熊油業，科羅拉多州丹佛之完全石油公司，與伊利諾州印地安拿波里市之 Calumet 潤滑劑公司所供應。另外的或其他的選擇則可採用黃豆油或其他的蔬菜油。

當使用所述不含氧之溶劑時，為了得到具有欲求溶解性之較佳分枝乙烯樹脂，通常需要至少一種含有與脂族溶劑有相當親合力、足量的之單體。一般而言，為了符合此目的，聚合單體中可加入乙烯基酯類單體，其醇基部分至少具有六碳，而此醇基可為酯或苯乙烯或烷基化苯乙烯，如叔丁基苯乙烯的一部分。在較佳實施例中，具不含氧之溶劑的墨水組成分包含自單體混合物聚合化而成的一種分枝乙烯樹脂，此混合物包含至少約 20%，較佳為約 20%至約 40%，更佳為約 20%至約 25%之可提高脂族溶解度的單

五、發明說明()

體，比如十八烷鹽基甲丙烯酸酯或叔丁苯乙烯，其中又以十八烷鹽基甲丙烯酸酯為較佳。最好亦可加入至少約 55% 苯乙烯，自約 55% 至約 80% 之苯乙烯亦佳，而自約 60% 至約 70% 苯乙烯尤佳。如欲降低脂族溶劑中的溶劑溶解度，可使用甲丙烯酸甲酯或其他單體。以聚合化單體混合物的總重為基準，所有的比率均為重量百分比。在平版印刷墨水所用之乙烯樹脂的較佳單體組成分中，為含有一具有 8-20 個碳原子之甲基丙烯酸酯之醇，此 8-20 個碳可為十八烷鹽基甲丙烯酸酯，苯乙烯，二乙烯苯，與甲基丙烯酸。在較佳之具體化實施例中，平版印刷墨水所用之分枝乙烯基是由下述所製備而成：重量百分比為從約 15% 至約 30%，最好是自約 20% 至約 25% 之具 8-20 個碳原子之甲基丙烯酸酯之醇，尤其是十八烷鹽基甲丙烯酸酯；單體之重量百分比自約 50% 至約 80%，最好是自約 60% 至約 75% 的苯乙烯，尤其是苯乙烯本身；如上述之量的二乙烯苯；與重量百分比為自約 0.5% 至約 5%，最好是自約 2.5% 至約 4% 的丙烯酸，若為甲基丙烯酸更佳。

最好能加入一種具有酸官能基單體，例如丙烯酸、甲丙烯酸，或巴豆酸，或是在聚合反應後均可水解而產生酸官能基的酸酐單體，如順式丁烯二酐或亞甲基丁二酸酐。以乙烯基高分子非揮發性物質之重量為準，每個具酸官能基的乙烯基高分子其每克非揮發物所含酸根數最好能以 3 毫克的 KOH 滴定，每克非揮發物其酸根數可以用約 6 至 30 毫克的 KOH 滴定亦佳，每克非揮發物其酸根數可以用

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

8 至 25 毫克的 KOH 滴定則更佳。

在用於配製發明中之較佳墨水組成分時，這些清漆或是載墨體通常為典型清澈、透明的溶劑組合。溶劑或溶劑之混合物的量、種類可根據墨水組成分的形式決定。例如，照相凹版印刷之墨水組成分可用沸點在約 200℃ 以下之溶劑，轉印之印刷墨水可使用沸點超過 200℃ 之溶劑。溶劑或是溶劑混合物最佳的沸點至少應超過 100℃，但最好不超過 550℃。新聞墨水通常以重量百分比約自 20% 至 85% 的溶劑調配而成，溶劑可為礦物油，蔬菜油與高沸點之石油蒸餾物。用於平版印刷之墨水其典型的溶劑含量可高達 60%，並含有油類為其溶劑組合之一部份。在平版印刷之墨水中，溶劑通常至少超過 35%。

水性墨水亦可以本發明分枝乙烯基高分子，利用習知的適當技術配製而成。能分散於水中的丙烯酸樹脂或乙烯樹脂的基本理論廣為人知，且能直接地應用於目前的分枝共聚物。

本發明中之墨水組成分中通常含有一或多種之色素。色素的數目及種類依配製之墨水種類而定。典型之新聞墨水組成分僅含一或極少數之色素，如炭黑，照相凹版墨水則可能含較複雜之色素組合，並可調配成不同顏色，包括特殊效果如珍珠色澤或金屬效果。所用典型之平版印刷墨水通常有四種顏色-紫紅，黃，黑與帶綠之深藍色，且可配成具珍珠色澤或金屬效果。本發明之墨水組成分可使用任何一種平常的無機或有機色素。另一選擇是，發明的組

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

成分物可當作單印漆或清漆來使用。單印漆（空氣乾燥）或清漆（固化）趨於清澈或透明，因此不含不透明的色素。此發明的目的，單印漆或清漆可考慮作為發明中不含不透明色素之印刷墨水的組成分。

根據本發明，平版印刷墨水組成分是以含一連續性油基相之單一液相墨水所配製而成的，此油基相中含有具酸官能基之乙烯基載墨體與一含液相之多醇所形成的不連續多醇相。乙烯基高分子對多醇相而言相對的較穩定。穩定性是指在水相中二相不會分開。然而在墨水的應用過程中，多醇因其乳化狀態被破壞而上浮至表面，並將字版上不接收墨水的區域打濕。在水相中穩定但在字版上迅即破壞而致分離之墨水能清楚地印製，不僅無調色的問題且提供一致不變的傳送特性。適當之穩定性亦依所選之特定具酸官能基之乙烯基高分子與特定之多醇而定。可調整其酸根數與分子量而得所需之穩定性。具高酸根數之乙烯樹脂可使用較少量，但是酸根數不能過高否則在碳氫溶劑中乙烯樹脂即無法充分溶解。總之，一般咸信若增加具酸官能基之乙烯樹脂之酸根數，則同時需降低包含在厭水相中之此樹脂之量。

發明中單一液相墨水的多醇相中所使用之液狀多醇之實例最好為聚乙二醇低聚體如二甘醇，三甘醇，與四甘醇，以及乙二醇，丙二醇與雙丙二醇。多醇相當然亦包括不同之液態多醇之混合物。通常低酸根數之乙烯基或丙烯酸之高分子與較高分子量之多醇一起使用。多醇相可包括

五、發明說明()

其他物質。墨水組成分中可加入重量百分比約為 0.01%至 2%的弱酸，如檸檬酸，酒石酸，或單寧酸；或弱鹼，如三乙醇胺。以墨水組成分之重量為準，可加入定量之特殊鹽類如硝酸鎂，其重量百分比自約 0.01%至約 0.5%，最好是在約 0.08%至 1.5%間，以保護字版並延長字版之壽命。濕潤劑，如聚乙炔吡咯烷酮，亦可加入以助濡濕字版。以墨水組成分之重量為準，可加入重量百分比自約 0.5%至 1.5%的聚乙炔吡咯烷酮。

以墨水組成分之總重量為準，單一液相墨水可由重量百分比自約 5%至 50%的多醇相配製而成，又以自約 10%至 35%為佳，而介於約 20%至 30%之間則尤佳。除非有使用其他的冷卻方式，否則墨水組成分中最好使用足夠量之多醇以確保字版能維持在可使用之低溫。為能達到良好的調色與印刷結果，所需要的多醇相之量以所使用的字版種類為準，且可以用直接測試來決定。多醇相之混合物中可加入高達重量百分比為約 4%或 5%之水以助多醇相中各成分之溶解與均勻化。

本發明墨水組成分中若能加入其他關技藝所熟知之添加物則亦為嫺熟者所嘉許，只要這些添加物不會損及本發明之優點即可。這些添加物之代表例子包括，但不侷限於，傾點下降劑，界面活性劑，浸潤劑，石蜡，乳化劑與分散劑，去泡沫劑，抗氧化劑，紫外線吸收劑，乾燥劑（配方中含蔬菜油者所用），助流劑與其他液流調節物，光澤促進劑，與抗固化劑。若要加入添加物，通常加入之

五、發明說明()

量至少約為墨水組成分之 0.001%，且可加入約為墨水組成分之重量比 7%或更多。

本發明之乙烯載墨體尤其適用於平版印刷應用，包括，但不侷限於，熱定型墨水，新聞墨水，照相凹版印刷墨水，全張貼印墨水與曲面印刷墨水。可用在轉印過程的發明墨水在相關技藝中為人熟知，並於許多文獻中均有敘述。

本發明由下述之具體化實施例說明之，各實施例僅作說明之用對所描述及申請專利之發明範圍不具任何之限制。除了另加說明外，所有的分量均為重量比例之分量。

實施例

實施例 1. 根據本發明製備乙烯基清漆

重量百分比為 44.19%之 Total 220 (可購自 Total 石油公司之一種石油的中段蒸餾部分) 加入裝有攪拌子、氮氣通管、完全迴流冷凝器與單體之通管的玻璃反應器中。將溶劑在充氮氣下攪拌並加熱至 160°C。由 36.01 份重量之苯乙烯，12.27 份重量之十八烷醯丙烯酸酯，2.62 份重量之二乙烯苯，1.89 份重量之甲基丙烯酸，2.79 份重量之碳酸過氧叔丁異丙酯 (在溶劑油中形成之 75%溶液) 所組成之單體混合物於三小時內加入反應器。當添加單體完成後，0.23 份重量之碳酸過氧叔丁異丙酯在 15 分鐘內加入。溫度維持在 160°C 再持續二小時以讓單體完全轉化成高分子。所測量之不揮發物質 (NVM) 之量為 55%。將

五、發明說明()

NVM 除以單體全部重量之百分率所得之轉換百分比為 100.1。每克溶劑的酸根可由 12.0 毫克之氫氧化鉀滴定。黏度為 30 施 (氣泡法, 54.4°C)。溶劑中之最大溶解度為 230%，而在濁點之 NVM 為 16.7%。

實施例 2. 根據本發明製備乙烯基清漆

44.22 份重量之 Golden Bear 1108 (可購自金熊油品專賣公司之一種石油的中段蒸餾部分) 加入裝有攪拌子、氮氣通管、完全迴流冷凝器與單體通管之玻璃反應器中。將溶劑在充氮氣下攪拌並加熱至 145°C。由 33.86 份重量之苯乙烯, 12.6 份重量之甲丙烯酸十八烷酯, 3.1 份重量之正丁基丙烯酸酯, 1.31 份重量之二乙烯苯 HP (80% 之二乙烯苯), 1.89 份重量之甲基丙烯酸, 與 2.89 份重量之碳酸過氧叔丁基異丙基酯所組成之單體混合物於三小時之內加入反應器。當添加單體完成後, 重量百分比為 0.23% 之碳酸過氧叔丁基異丙基酯在 15 分鐘內加入。溫度維持在 145°C 再持續二小時以讓單體完全轉化成高分子。所測量之不揮發物質(NVM)之量為 56%。將 NVM 除以單體全部重量之百分率所得之轉換百分比為 101.5%。溶劑的酸根數可由 12.0 毫克之氫氧化鉀滴定。黏度為 47 施 (氣泡法, 54.4°C)。溶劑中之最大溶解度為大於 1429%, 而在濁點之 NVM 小於 3.7% (如在此稀釋方式下未見有濁點)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

實施例 3. 依本發明製備一熱定型之單一液相印刷墨水

將 58.0 克之下述混合物 3A 加入 142.0 克之下述混合物 3B 中並攪拌。在分散混和器中將墨水組成分混合 20 分鐘，並維持震盪與保持溫度於華氏 140 度以下。在 30 °C 500 克之墨水組成分其單一 Laray 沉降時間為 14 至 17 秒。此種墨水用於單一液相熱定型之平版印刷步驟中時不會有色調問題。

混合物 3A：

將 181.0 克之乙二醇，8.0 克逆滲透水，0.4 克之檸檬酸，0.4 克之硝酸鎂於燒杯中混合至呈澄清狀。加入 191.2 克之二甘醇攪至均勻。

混合物 3B：

以高速混和器將 46.0 克之實施例 1 中之乙烯基載墨體，4.0 克之 Blue Flush 12-FH-320 (購自 CDR 公司伊莉沙白鎮，肯德基州)，1.0 克之工業級大豆油 (購自 Cargill，芝加哥，伊利諾州)，與 0.6 克之抗氧化劑加以混合。混合時並加入 34.4 克之烴類樹脂溶液 (LX-2600 溶於 EXX-Print 283D 成 60%，購自 Neville)，27.0 克之炭黑 (CSX-156 購自 Cabot 公司) 與 1.0 克之聚四氟乙烯蠟 (Pinnacle 9500D 購自 Carrol 科學公司)。在華氏 300 度下高速混合 30 分鐘。將攪拌速度減慢並加入 27.0 克之 EXX-Print 588D (購自 Exxon)。將預拌物在一短型輥機中研磨至適當之顆粒大小。混合物 B 具 180 至 240 泊之 Laray 粘度且具 800 至 1200 之 Laray 產率 (根據 ASTM

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

D4040 測試方法：冪函數式 $-3k, 1.5k, 0.7k, 0.3k$)。於每分鐘 1200 轉速下混合物 3B 在油墨計儀測試得 25 至 29 單位之結果。

實施例 4. 依本發明製備一新聞墨水之單一液相印刷墨水

混合物 4A：

將 87.0 克之二甘醇，12.7 克之甘油，0.15 克含 1 結晶水之檸檬酸 0.15 克之含 6 結晶水之硝酸鎂加熱（華氏 130-140 度）攪拌直至均勻。

混合物 4B：

將 40.2 克之天然瀝青清漆，0.8 克之搪磁，17.9 克之 MSO 溶劑（購自 Calumet），與 41.1 克之炭黑（CSX-320 供自 Cabot 公司）在切力為 4.0 之 Hegman 研磨計上混合，然後再於 2 密耳計上至少為 0/10 的短輾磨器上研磨。於 30°C 時加入 2000 克時，每滴之 Laray 粘度為 296 泊，若加入 200 克（±25%之準確性）時，每滴則為 1332 泊。且在華氏 90 度（32°C）時以每分鐘 400 轉之速度轉 1 分鐘後，再立即以每分鐘 1200 轉之速度轉 1 分鐘後油墨計儀上可得 5-10 單位之讀數。

新聞墨水：

新聞墨水是由下述方法所製備，32.4 克之混合物 B 與 37.6 克之實施例 2 混合後而得混合物 4C，在華氏 90 度（32°C）時以每分鐘 400 轉之速度轉 1 分鐘後，再立即以

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明()

每分鐘 1200 轉之速度轉 1 分鐘後，油墨計儀上可得 18.8 單位之讀數，於 30℃ 時加入 2000 克時，每滴之 Laray 粘度為 375 泊，若加入 200 克 ($\pm 25\%$ 之準確性) 時每滴則為 565 泊，且根據 ASTM D4040 (冪函數式 2000, 1500, 1000, 500) 在假產率為每平方公分 1709 達因之 2500 1/秒下，其粘度為 285 泊。在每分鐘 3000 轉的速度下，將 30.0 克之混合物 4A 加入混合物 4C 混合 10 分鐘即可得到墨水。500 克之所得墨水在 30℃ 下之單一 Laray 沉降時間為 21 秒。此種墨水用於單一液相之平版印刷步驟中時不會有色調問題。

於較佳之具體化實例中，已經詳述本發明並附參考文獻。然而，需知本發明與下述申請專利範圍仍可有許多適當變化與修飾。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

丁二酯(butylene glycol dimethacrylate)、二(甲基)丙烯酸丁二酯(butanediol dimethacrylate)、三丙烯酸次丙基三亞甲羥酯(trimethylol propane triacrylate)、四丙烯酸五-1,2,3,4-丁四酯及其之混合物。

4.一印刷墨水的製備方法，其係包括下述步驟：

(a)製備一種分枝乙烯樹脂之溶液或表面溶液(apparen solution)，其係藉由將包含至少一種具有至少約兩個可聚合之乙烯不飽和鍵之單體的單體混合物，在碳酸過氧叔丁基異丙基酯存在下，於 150℃ 至 200℃ 的溫度下聚合形成一種分枝乙烯樹脂，其中所提及的聚合反應最後殘留單體的量，如以參予聚合的單體總重量為基準，約少於 0.1%；及

(b)將至少一種其他材料加入所述之分枝乙烯樹脂中以製成一印刷墨水。

5.如申請專利範圍第 1 項所述之印刷墨水組成分，其係可用於印刷，該印刷方法包括在接受物上覆以一印刷墨水組成分，其中所述之印刷墨水組成分至少包含一種分枝乙烯樹脂，且其多分散性係數至少為 15 且重量平均分子量至少為 100,000。

6.如申請專利範圍第 5 項所述之印刷墨水組成分，其中所述印刷方法是指平版印刷方法。

I228144



90 9 13

A4
C4

申請日期	88.11.30
案 號	88120798
類 別	C09D 11/10

(以上各欄由本局填註)

第88120798號專利案 90年 9月修正

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	印刷墨水及其製法
	英 文	NOVEL PRINTING INKS
二、發明 人	姓 名	丹尼斯 R. 吉蘭登
	國 籍	美國
	住、居所	美國密西根州利沃尼亞高爾夫景 14115 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商·夫林特墨水公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國密西根州安亞伯亞羅海德大道 4600 號
	代 表 人 姓 名	李奧納德 D. 福瑞斯肯

四、中文發明摘要(發明之名稱:)

印刷墨水及其製法

本發明提供一種含有以多功能單體所製成之新型乙烯樹脂之印刷墨水的組成分與方法，其中所述之乙烯樹脂具有較低的數平均分子量與較廣之多分散性。本發明之印刷墨水意外地在高速印刷操作下可降低模糊與懸垂。

英文發明摘要(發明之名稱:)

NOVEL PRINTING INK

The present invention provides compositions of and methods employing printing inks employing novel vinyl resins that are prepared using polyfunctional monomers, wherein the vinyl resins have low number average molecular weights and broad polydispersities. The printing inks of the invention have unexpectedly reduced misting and slinging in high speed press operations.

六、申請專利範圍

1. 一種印刷墨水組成分，其至少包含一種多分散性係數介於 50 至 10,000 間之分枝乙烯樹脂，該分枝乙烯樹脂之重量平均分子量至少為 30,000，數平均分子量小於 8,500；以聚合之所有單體重量為基準，該分枝乙烯樹脂是以重量比介於 1.2% 至 6% 之間的二乙烯苯所聚合而成；其中該印刷墨水組成分為一平版印刷墨水，且更包含一選自下列族群之載墨體，包括醇酸樹脂、酚醛樹脂、松脂樹脂、纖維素樹脂、接有松脂之酚醛樹脂、接有酚基之松脂、接有烴類之松脂、接有順式丁烯二酸之松脂、接有反式丁烯二酸之松脂、烴類樹脂、未分枝之乙烯樹脂、多胺樹脂及其之混合物。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之印刷墨水組成分，其中，以聚合化之所有單體之重量為準，所提到的分枝之乙烯樹脂是以重量比介於 1.5% 至 3.25% 之間的二乙烯苯所聚合而成。
3. 一種印刷墨水組成分，其係由一種多分散性係數至少為 15 之分枝乙烯樹脂溶液所組成，該樹脂係藉由將每 100 克可聚合單體中 0.016 至 0.064 當量之一種多官能基單體之單體混合物聚合而成，該多官能基單體係具有二至四個可聚合的不飽和乙烯鍵，其中該分枝乙烯樹脂是由內含多官能基單體之單體混合物所聚合製備而成，此單體混合物係選自下列：二乙烯苯、二(甲基)丙烯酸 1,4-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線