(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 115477721 B
(45)授权公告日 2023.07.28

(21)申请号 202211243245.8
(22)申请日 2022.10.11
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115477721 A
(43)申请公布日 2022.12.16
(73)专利权人 博立尔化工(扬州)有限公司
地址 225222 江苏省扬州市江都区吴桥镇工业园区谢吴路118号
(72)发明人 夏维 张正风 王宁宁 刘志远 裴锦辉
(74)专利代理机构 上海海颂知识产权代理事务所(普通合伙) 31258
专利代理师 何葆芳
(51)Int.Cl.
C08F 220/14(2006.01)
C08F 220/18(2006.01)
C08F 220/06(2006.01)
C08F 212/08(2006.01)
C08F 2/18(2006.01)
C08F 2/02(2006.01)
C09D 11/107(2014.01)
(56)对比文件
CN 105038064 A,2015.11.11
CN 104311727 A,2015.01.28
JP 2010144122 A,2010.07.01
CN 102268117 A,2011.12.07
李晨光;刘成岑;李万捷;窦涛.丙烯酸树脂基导电油墨正/负升温系数协同效应的研究.现代化工.2011,(S1),全文.
审查员 孟熙

权利要求书2页 说明书11页

(54)发明名称

一种能实现碳黑颜料均匀稳定分散的丙烯酸树脂

(57)摘要

本发明公开了一种能实现碳黑颜料均匀稳定分散的丙烯酸树脂,是由如下共聚单体在自由基引发剂和链转移剂的作用下,进行自由基共聚反应得到,所述共聚单体的组成如下:侧链带有脂肪族六元环结构的丙烯酸酯类单体10%～80%;硬单体15%～80%;软单体0%～10%;极性丙烯酸单体1%～10%;上述百分比是指各组成单体的质量占共聚单体总质量的百分比,且上述所有组成单体的百分比之和为100%。实验表明:本发明不仅得到了能实现碳黑颜料均匀稳定分散的丙烯酸树脂产品,而且,采用本发明提供的丙烯酸树脂所制得的碳黑油墨,能兼具合适的粘度、更佳的黑度和遮盖力、以及优秀的储存稳定性。

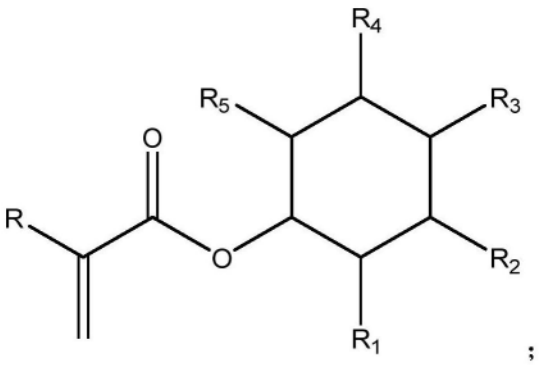
CN 115477721 B

1.一种能实现碳黑颜料均匀稳定分散的丙烯酸树脂，是由如下共聚单体在自由基引发剂和链转移剂的作用下，进行自由基共聚反应得到，其特征在于，所述共聚单体的组成如下：

侧链带有脂肪族六元环结构的丙烯酸酯类单体	10%～80%；
硬单体	15%～80%；
软单体	0%～10%；
极性丙烯酸单体	1%～10%；

上述百分比是指各组成单体的质量占共聚单体总质量的百分比，且上述所有组成单体的百分比之和为100%；其中，

所述的侧链带有脂肪族六元环结构的丙烯酸酯类单体，具有如下化学结构通式：



；

且上述通式中：R为-H或-CH_3；R_1、R_2、R_3、R_4、R_5分别表示两个相同或不同的取代基，所述取代基均独立选自-H或C1～C4的烷基，且R_1、R_2、R_3、R_4、R_5之间各自独立或任意几个之间构成架桥结构；

所述的硬单体选用甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸异丙酯、苯乙烯中的至少一种；

所述的软单体选用甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸月桂酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸月桂酯中的至少一种；

所述的极性丙烯酸单体选用甲基丙烯酸、丙烯酸、胺基丙烯酸单体中的至少一种。

2.根据权利要求1所述的能实现碳黑颜料均匀稳定分散的丙烯酸树脂，其特征在于：所述自由基引发剂选用过氧化物类或偶氮类自由基引发剂。

3.根据权利要求1所述的能实现碳黑颜料均匀稳定分散的丙烯酸树脂，其特征在于：所述链转移剂选用硫醇、巯基酸、巯基酯中的至少一种。

4.根据权利要求1所述的能实现碳黑颜料均匀稳定分散的丙烯酸树脂，其特征在于：所述自由基引发剂的用量为共聚单体总质量的0.1%～1.0%，所述链转移剂的用量为共聚单体总质量的0.5%～5.0%。

5.根据权利要求1所述的能实现碳黑颜料均匀稳定分散的丙烯酸树脂，其特征在于：所述自由基共聚反应采用本体聚合法、悬浮聚合法、溶液聚合法中的任意一种。

6.根据权利要求1至5中任一项所述的能实现碳黑颜料均匀稳定分散的丙烯酸树脂，其特征在于：所述的丙烯酸树脂的重均分子量Mw控制在2000～20000Da范围内，所述丙烯酸树

脂的玻璃化转变温度Tg控制在50～150℃。

一种能实现碳黑颜料均匀稳定分散的丙烯酸树脂

技术领域

[0001] 本发明是涉及一种丙烯酸树脂，具体说，是涉及一种能实现碳黑颜料均匀稳定分散的丙烯酸树脂，属于功能材料技术领域。

背景技术

[0002] 碳黑(carbon black)，又名炭黑，是一种无定形碳，是一种轻、松而极细的黑色粉末，具有对化学物质、光、热的高稳定性，是一种理想的黑色颜料，可用于制造中国墨、油墨、油漆、涂料等。

[0003] 但碳黑是一种很难分散的颜料，此为涂料油墨领域从业者的普遍共识，这主要是因为其表面积非常大、表面自由能高、极易团聚、高吸油量造成的。

[0004] 碳黑的分散是一个物理过程，主要是通过破碎、润湿、分布和稳定步骤来实现的。因商品级的碳黑为粒径较大的碳黑团聚体，通常细度在45微米左右，远远大于下游应用的细度要求，因此需要通过破碎，才能使碳黑的着色性能及其它一些性能充分发挥出来，一般使用球磨机、高速搅拌机等对碳黑进行破碎处理。破碎之后的碳黑需要被溶剂介质以及配方中的添加物进行润湿后，才能有效分散在介质里。而润湿是一个复杂的表面相互作用的过程，一般通过在配方中添加增塑剂或粘度促进剂的方法来增进润湿。而后经过提高加工温度和降低体系粘度，使体系处于湍流条件下搅拌，以使润湿的碳黑粒子达到较佳分布。又因碳黑粒子之间有着固有的吸引力，搅拌分散后的碳黑比表面积增大，热力学上存在较高不稳定性，以致更容易发生再附聚作用，因此需要通过添加分散剂，使其吸附于碳黑粒子表面，从而降低碳黑粒子之间的相互作用，以避免颜料沉降。

[0005] 丙烯酸树脂因其出色的光泽度，透明度和展色性，已在油墨配方中被大量使用。目前用于油墨的丙烯酸树脂主要是由常见的MMA、BMA、MAA等单体共聚得到，分子量普遍在1万到10万之间。虽然现有的油墨用丙烯酸树脂对于碳黑分散能起到一定辅助作用，但效果非常有限，很难实现对碳黑进行高效、均匀、稳定分散。而碳黑颜料若在应用体系(如油墨、油漆、涂料)中分散不良，会出现团聚或沉降现象，从而会显著影响成品的色相，黑度和遮盖力等一系列性能。因此，若能研发一种能实现碳黑颜料均匀稳定分散的丙烯酸树脂，将对提高使用碳黑颜料的油墨、油漆和涂料等产品的性能具有重要价值和意义。

发明内容

[0006] 针对现有技术存在的上述问题和需求，本发明的目的是提供一种能实现碳黑颜料均匀稳定分散的丙烯酸树脂。

[0007] 为实现上述发明目的，本发明采用的技术方案如下：

[0008] 一种能实现碳黑颜料均匀稳定分散的丙烯酸树脂，是由如下共聚单体在自由基引发剂和链转移剂的作用下，进行自由基共聚反应得到，所述共聚单体的组成如下：

[0009]

侧链带有脂肪族六元环结构的丙烯酸酯类单体	10%～80%；
硬单体	15%～80%；
软单体	0%～10%；
极性丙烯酸单体	1%～10%；

[0010] 上述百分比是指各组成单体的质量占共聚单体总质量的百分比，且上述所有组成单体的百分比之和为100％。

[0011] 一种优选方案，所述共聚单体的组成如下：

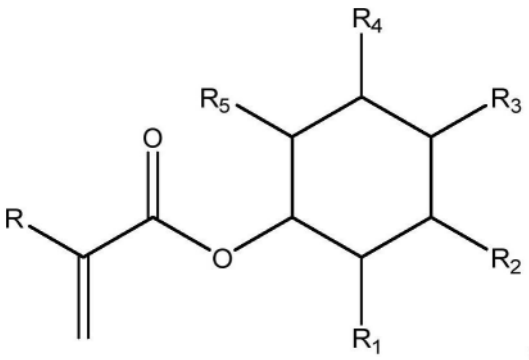
[0012]

侧链带有脂肪族六元环结构的丙烯酸酯类单体	20%～70%；
硬单体	25%～70%；
软单体	0%～5%；
极性丙烯酸单体	5%～10%；

[0013] 上述百分比是指各组成单体的质量占共聚单体总质量的百分比，且上述所有组成单体的百分比之和为100％。

[0014] 一种优选方案，所述的侧链带有脂肪族六元环结构的丙烯酸酯类单体，具有如下化学结构通式：

[0015]



；

[0016] 且上述通式中：R为-H或$-CH_3$；R_1、R_2、R_3、R_4、R_5分别表示两个相同或不同的取代基，所述取代基均独立选自-H或C1～C4的烷基，且R_1、R_2、R_3、R_4、R_5之间各自独立或任意几个之间构成架桥结构。

[0017] 进一步优选方案，所述的侧链带有脂肪族六元环结构的丙烯酸酯类单体选用丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸环己酯、3,3,5-三甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸(3,3,5-三甲基环己基)酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯中的至少一种。

[0018] 一种优选方案，所述的硬单体选用甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸异丙酯、苯乙烯中的至少一种。

[0019] 一种优选方案，所述的软单体选用甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸月桂酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸月桂酯中的至少一种。

[0020] 一种优选方案，所述的极性丙烯酸单体选用甲基丙烯酸、丙烯酸、胺基丙烯酸单体中的至少一种。

[0021] 一种优选方案，所述自由基引发剂选用过氧化物类或偶氮类自由基引发剂。

[0022] 进一步优选方案，所述自由基引发剂选用过氧化苯甲酰、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯、偶氮二异丁腈中的至少一种。

[0023] 一种优选方案，所述自由基引发剂的用量为共聚单体总质量的0.1％～1.0％。

[0024] 一种优选方案，所述链转移剂选用硫醇、巯基酸、巯基酯中的至少一种。

[0025] 进一步优选方案，所述链转移剂选用正辛硫醇、十二烷基硫醇、巯基丙酸、巯基丙酸丁酯中的至少一种。

[0026] 一种优选方案，所述链转移剂的用量为共聚单体总质量的0.5％～5.0％。

[0027] 一种优选方案，所述自由基共聚反应采用本体聚合法、悬浮聚合法、溶液聚合法中的任意一种。

[0028] 一种优选方案，所述本体聚合采用间歇式本体聚合工艺，即：先将共聚单体和自由基引发剂及链转移剂按配比加入本体聚合袋中，然后在50～80℃的水浴加热下进行聚合反应5～20小时，再在100～130℃的烘箱内烘烤1～5小时，得到的树脂经粉碎、烘干后，即得最终产品。

[0029] 一种优选方案，所述悬浮聚合采用间歇式悬浮聚合工艺，即：先在间歇式反应容器中，加入质量分数为0.01％～5％的分散剂水溶液，升温至40～60℃，然后加入共聚单体与自由基引发剂及链转移剂按配比进行预先混合均匀的混合液，搅拌20～40分钟后，升温至65～90℃，进行聚合反应2～6小时，然后进一步升温至95～99℃，继续搅拌1～3小时，然后结束反应，通过静置沉降和过滤以收集固体产物，最后经过洗涤、再于25～95℃烘烤3～12小时，即得最终产品。

[0030] 一种优选方案，所述溶液聚合采用间歇式溶液聚合工艺，即：先在间歇式反应容器中，加入极性有机溶剂(如二甲苯、乙酸丁酯)，升温至回流，然后将共聚单体与自由基引发剂及链转移剂按配比进行预先混合均匀的混合液逐滴加入到反应容器内，保持搅拌和溶剂回流，并控制在2～6小时内全部滴完混合液；滴毕继续反应1～4小时，结束反应后，将树脂溶液转移到脱挥器内，在真空和200℃以内的温度下，脱除溶剂及残留单体，所得树脂经冷却、粉碎后即得最终产品。

[0031] 一种优选方案，所述的丙烯酸树脂的重均分子量Mw控制在2000～20000Da范围内，所述丙烯酸树脂的玻璃化转变温度Tg控制在50～150℃。

[0032] 与现有技术相比，本发明具有如下显著有益效果：

[0033] 实验表明：本发明通过创造性地采用特定配比的侧链带有脂肪族六元环结构的丙烯酸酯类单体参与共聚制备丙烯酸树脂，不仅得到了能实现碳黑颜料均匀稳定分散的丙烯酸树脂产品，而且，采用本发明提供的丙烯酸树脂所制得的碳黑油墨，能兼具合适的粘度、更佳的黑度和遮盖力、以及优秀的储存稳定性，并且，本发明所述丙烯酸树脂可采用现有制备工艺，无需特殊设备，易于实现规模化生产；因此，本发明相对于现有技术，不仅具有显著性进步，而且产生了出乎意料的技术效果。

具体实施方式

[0034] 下面结合实施例对本发明技术方案做进一步详细、完整地说明。

[0035] 以下实施例和对比例中关于分子量的测定方法如下：

[0036] 通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定所得丙烯酸树脂的分子量，使用不同分子量的PS

作为标定物，四氢呋喃作为流动相，设置流速为1mL/min，使用RI检测器；使用四氢呋喃对样品进行溶解。

[0037] 以下实施例和对比例中关于单体残留率的测定方法如下：

[0038] 准确称量15g树脂样品，将其溶解在100～150毫升的二氯甲烷中，然后加入1％W/W(相对于树脂样品)的EMA作为内标；设置GC条件为进样口200摄氏度；柱温从100摄氏度在15分钟内升至230摄氏度，保持15分钟；检测器温度为200摄氏度；并在GC进样口设置过滤棉，以滤去不挥发组分。测试所得残留单体峰面积总和与内标峰面积之比，再乘以百分号，即为树脂中的单体残留率。

[0039] 以下实施例和对比例中关于玻璃化转变温度(Tg)的测定方法如下：

[0040] 通过差示扫描量热仪(DSC)测定所得丙烯酸树脂的Tg，即：在金属坩埚内，称取0.15克左右的树脂样品，准确记录下称量数值；在仪器中输入扫描温度区间以及其他必要参数；扫描结束后，选取第二圈扫描的中点数值作为样品的Tg值。

[0041] 实施例1～3

[0042] 采用悬浮聚合工艺制备能实现碳黑颜料均匀稳定分散的丙烯酸树脂：

[0043] 先在间歇式反应容器中，加入质量分数为0.1％～0.2％的分散剂水溶液，升温至40～60℃，然后加入共聚单体与自由基引发剂及链转移剂按配比进行预先混合均匀的混合液，搅拌20～40分钟后，升温至70～85℃，进行聚合反应3～6小时，然后进一步升温至95～99℃，继续搅拌1～2小时，然后结束反应，通过静置沉降和过滤以收集固体产物，最后经过洗涤、再于55～65℃烘烤10～12小时，即得最终产品。

[0044] 各实施例所采用的共聚单体及自由基引发剂和链转移剂的组成信息及具体工艺参数的信息，以及所获得的丙烯酸树脂的残留单体、Tg值和分子量均请参见表1所示：

[0045] 表1

[0046]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3
分散剂 (质量分数)	羟乙基纤维素； (0.1%)	聚乙二醇； (0.2%)	羟乙基纤维素； (0.15%)
侧链带有脂肪族六元环结构的丙烯酸酯类单体 (质量分数)	甲基丙烯酸环己酯；(20%)	丙烯酸异冰片酯； (70%)	甲基丙烯酸(3,3,5-三甲基环己基)酯；(60%)
硬单体 (质量分数)	甲基丙烯酸甲酯； (70%)	苯乙烯； (25%)	甲基丙烯酸甲酯； (25%)
软单体 (质量分数)	甲基丙烯酸正丁酯；(5%)	/	丙烯酸异辛酯； (5%)
极性单体 (质量分数)	甲基丙烯酸；(5%)	甲基丙烯酸；(5%)	丙烯酸；(10%)
引发剂	过氧化苯甲酰；	偶氮二异丁腈；	过氧化-2-乙基己酸叔丁

[0047]

(质量分数)	(1%)	(0.4%)	酯；(0.5%)
链转移剂 (质量分数)	巯基丙酸； (4%)	十二烷基硫醇； (0.9%)	正辛硫醇； (0.7%)
聚合温度(℃)	80	70	85
聚合时间(小时)	6	3	4
保温温度(℃)	95	99	95
保温时间(小时)	2	1	1
烘烤温度(℃)	60	65	55
烘烤时间(小时)	10	12	10
残留单体(%)	2.1	1.9	1.8
Tg(℃)	68	80	80
重均分子量(Da)	8,000	18,000	12,000

[0048] 实施例4～5

[0049] 采用本体聚合工艺制备能实现碳黑颜料均匀稳定分散的丙烯酸树脂：

[0050] 先将共聚单体和自由基引发剂及链转移剂按表2所示配比加入本体聚合袋中，然后在60～70℃的水浴加热下进行聚合反应10～12小时，再在110～120℃的烘箱内烘烤2～3小时，得到的树脂经粉碎、烘干后，即得最终产品。

[0051] 各实施例所采用的共聚单体及自由基引发剂和链转移剂的组成信息及具体工艺参数的信息，以及所获得的丙烯酸树脂的残留单体、Tg值和分子量均请参见表2所示：

[0052] 表2

[0053]

	实施例 4	**实施例 5**
侧链带有脂肪族六元环结构的丙烯酸酯类单体(质量分数)	甲基丙烯酸环己酯； (25%)	甲基丙烯酸异冰片酯； (70%)
硬单体(质量分数)	甲基丙烯酸甲酯；(65%)	苯乙烯；(25%)
软单体(质量分数)	甲基丙烯酸正丁酯；(5%)	/
极性单体(质量分数)	甲基丙烯酸；(5%)	丙烯酸；(5%)
引发剂(质量分数)	过氧化苯甲酰；(0.7%)	偶氮二异丁腈；(0.2%)
链转移剂(质量分数)	巯基丙酸丁酯；(5%)	十二烷基硫醇；(0.9%)

[0054]

聚合温度(℃)	70	60
聚合时间(小时)	10	12
烘烤温度(℃)	120	110
烘烤时间(小时)	3	2
残留单体(%)	2.3	1.7
Tg(℃)	65	115
重均分子量(Da)	5,500	20,000

[0055] 对比例1～4

[0056] 对比例1和2采用实施例1～3中所述的悬浮聚合工艺，对比例3和4采用实施例4～5中所述的本体聚合工艺。

[0057] 各对比例所采用的共聚单体及自由基引发剂和链转移剂的组成信息及具体工艺参数的信息，以及所获得的丙烯酸树脂的残留单体、Tg值和分子量均请参见表3所示：

[0058] 表3

[0059]

	对比例 1	**对比例 2**	**对比例 3**	**对比例 4**
分散剂(质量分数)	羟乙基纤维素；0.1%	聚乙二醇；0.2%	/	/
侧链带有脂肪族六元环结构的丙烯酸酯类单体(质量分数)	/	甲基丙烯酸环己酯；(70%)	甲基丙烯酸(3,3,5-三甲基环己基)酯；(40%)	甲基丙烯酸异冰片酯；(5%)
硬单体(质量分数)	甲基丙烯酸甲酯；(90%)	苯乙烯；(25%)	甲基丙烯酸甲酯；(15%)	苯乙烯；(90%)
软单体(质量分数)	甲基丙烯酸正丁酯；(5%)	/	丙烯酸异辛酯；(35%)	/
极性单体(质量分数)	甲基丙烯酸；(5%)	甲基丙烯酸；(5%)	丙烯酸；(10%)	丙烯酸；(5%)
引发剂(质量分数)	过氧化苯甲酰；(2%)	偶氮二异丁腈；(0.2%)	过氧化-2-乙基己酸叔丁酯；(0.2%)	过氧化苯甲酰；(4%)

[0060]

链转移剂(质量分数)	α-甲基苯乙烯二聚体;(4%)	十二烷基硫醇;(0.15%)	正辛硫醇;(0.7%)	α-甲基苯乙烯二聚体;(3%)
聚合温度(℃)	80	70	70	70
聚合时间(小时)	4	3	13	12
保温温度(℃)	95	99	/	/
保温时间(小时)	1	1	/	/
烘烤温度(℃)	60	70	110	110
烘烤时间(小时)	10	12	3	2
残留单体(%)	0.8	2.1	2.2	2
Tg(℃)	60	105	30	98
重均分子量(Da)	6,800	85,000	19,000	18,000

[0061] 由表3所示可见:对比例1的共聚单体中没有侧链带有脂肪族六元环结构的丙烯酸酯类单体参与,但所得丙烯酸树脂的Tg值和重均分子量均在本发明所述的控制范围内;对比例2与实施例2的主要区别在于链转移剂的用量不同,以致对比例2所得丙烯酸树脂的重均分子量远大于本发明所述的控制范围;对比例3与实施例4～5的主要区别在于软单体的用量不同(高达35%,远高于本发明所述的0～10%的控制范围),以致对比例3所得丙烯酸树脂的Tg值只有30℃,低于本发明所述的50～150℃的控制范围;对比例4中参与共聚的侧链带有脂肪族六元环结构的丙烯酸酯类单体的用量只有5%,低于本发明所述的10%的下限使用量。

[0062] 应用性能比较实验:

[0063] 以实施例1～5和对比例1～4所制备的丙烯酸树脂均参照PVC收缩膜凹版印刷黑色油墨的配制工艺配制黑色油墨,然后进行所得油墨的各项性能比较实验:

[0064] 1、PVC收缩膜凹版印刷黑色油墨的配制

[0065] 将丙烯酸树脂以40%固含溶解于乙酸丙酯中,常温或加热搅拌,以确保完全溶解形成均相溶液,将此溶液记为物料1,即丙烯酸树脂溶液;

[0066] 将醋酸丁酸纤维素以20%固含溶解于乙酸丙酯中,常温或加热搅拌,以确保完全溶解形成均相溶液,将此溶液记为物料2,即CAB溶液;

[0067] PVC收缩膜凹版印刷黑色油墨配方见表4所示。

[0068] 表4

[0069]

序号	物料	比例(wt%)	说明
1	丙烯酸树脂溶液	50	40%固含的乙酸丙酯溶液
2	CAB溶液	7.5	20%固含的乙酸丙酯溶液
3	分散剂	1.5	BYK-108
4	碳黑	10	CABOT 250R

5	乙酸正丙酯	31	
	合计	100	

[0070] 首先将组分1、2、3混合，使用高速搅拌器进行分散，持续10分钟；然后降低搅拌速度，慢慢加入物料4，边加入边搅拌；投料完毕后，高速分散30分钟；然后转为砂磨工艺，研磨至颜料细度<10微米；最后加入物料5，高速分散5分钟后，进行研磨细度、黑度、遮盖力和旋转粘度各项性能检测，具体如下：

[0071] ①研磨细度的测试

[0072] 粒度法，使用刮板细度计，观测油墨中颜料的研磨细度。分散后的颜料细度应<10微米；稳定性测试后的油墨颜料细度不得>20微米，否则判定为不合格。

[0073] ②黑度的测试

[0074] 将由对比例1所制备的丙烯酸树脂配制的油墨刮板作为黑度标准样品，其余样品通过刮板后与标准样品进行观测对比，来比较黑度的差异；稳定性测试后的油墨颜料的黑度如明显下降，则判定为不合格。

[0075] ③遮盖力的测试

[0076] 将由对比例1所制备的丙烯酸树脂配制的油墨刮板作为遮盖力标准样品，其余样品通过刮板后与标准样品进行观测对比，来比较遮盖力的差异；稳定性测试后的油墨颜料的遮盖力如明显下降，则判定为不合格。

[0077] ④旋转粘度的测试

[0078] 使用旋转粘度计进行测试，样品温度控制在22摄氏度±1摄氏度；稳定性测试后的油墨的旋转粘度如增加超过50％以上，则判定为不合格。

[0079] ⑤稳定性测试

[0080] 将各油墨样品均密闭放置于50℃的烘箱内，加速老化实验一周后，取出冷却，再次测试细度、黑度、遮盖力和旋转粘度。

[0081] 使用实施例1～5所制备的丙烯酸树脂所配制的油墨对应记为应用例1～5；使用对比例1～4所制备的丙烯酸树脂所配制的油墨对应记为应用对比例1～4，具体测试结果如下所示：

[0082] 表5研磨细度测试结果

[0083]

	成品检测(μm)	稳定性测试后检测(μm)
应用例1	<10	10～15
应用例2	<10	<10
应用例3	<10	<10
应用例4	<10	<15
应用例5	<10	<10
应用对比例1	<20	<95；不合格
应用对比例2	/	/
应用对比例3	<10	<15
应用对比例4	<20	<40；不合格

[0084] 由表5所示结果可见：应用实施例1～5所制备的丙烯酸树脂所配制的油墨，均可使碳黑颜料的细度达到10微米以下，经过稳定性测试后，也符合<20微米的性能要求；而由对

比例1所制备的丙烯酸树脂(无本发明所述的侧链带有脂肪族六元环结构的丙烯酸酯类单体参与共聚,为现有油墨用丙烯酸树脂产品)所配制的油墨,很难使其中的碳黑颜料研磨至10微米以下,树脂的分散性能不佳,在稳定性测试后,团聚情况很严重,碳黑出现明显沉降;因对比例2所制备的丙烯酸树脂因分子量过大,导致油墨粘度过高,难以涂布;虽然由对比例3所制备的丙烯酸树脂所配制的油墨,在碳黑颜料的分散性和储存稳定性上均能符合要求,但由于其中的丙烯酸树脂的Tg值过低,树脂发粘严重,在包装、运输、储存上存在很大困难;而由对比例4所制备的丙烯酸树脂所配制的油墨,因参与共聚的侧链带有脂肪族六元环结构的丙烯酸酯类单体的用量只有5%,低于本发明所述的10%的下限使用量,以致不能均匀分散碳黑颜料,存在研磨细度难以达标的缺陷问题,且储存稳定性差。

[0085] 表6黑度测试结果:

[0086]

	成品检测	稳定性测试后检测
应用例 1	更佳	略有下降
应用例 2	更佳	基本无变化
应用例 3	更佳	基本无变化
应用例 4	更佳	略有下降

[0087]

应用例 5	更佳	基本无变化
应用对比例 1	标准样	显著下降; 不合格
应用对比例 2	/	/
应用对比例 3	更佳	基本无变化
应用对比例 4	略好	下降; 不合格

[0088] 由表6所示结果可见:应用实施例1～5所制备的丙烯酸树脂所配制的油墨的黑度均比标准样更好,且稳定性测试后,基本无变化;而标准样(现有产品,即应用对比例1油墨)在稳定性测试后,黑度显著下降,判定为不合格;应用对比例2因油墨粘度过高,无法测试;而应用对比例4虽初始的黑度比标准样略好,但在稳定性测试后,黑度下降,判定为不合格。

[0089] 表7遮盖力测试结果

[0090]

	成品检测	稳定性测试后
应用例1	更佳	略有下降
应用例2	更佳	基本无变化
应用例3	更佳	基本无变化
应用例4	更佳	略有下降
应用例5	更佳	基本无变化
应用对比例1	标准样	显著下降;不合格
应用对比例2	/	/
应用对比例3	更佳	略有下降

应用对比例4	略好	下降;不合格

[0091] 由表7所示结果可见:应用实施例1～5所制备的丙烯酸树脂所配制的油墨的遮盖力均比标准样(现有产品,即应用对比例1油墨)更好,稳定性测试后,基本无变化;而标准样在稳定性测试后,遮盖力显著下降;应用对比例2因油墨粘度过高,无法测试;应用对比例4的成品遮盖力比标准样略好,但稳定性测试后,遮盖力出现明显下降,判定为不合格。

[0092] 表8旋转粘度测试

[0093]

	成品检测（cps）	稳定性测试后
应用例 1	350	400
应用例 2	620	720
应用例 3	500	620

[0094]

应用例 4	280	360
应用例 5	930	1,250
应用对比例 1	400	1100；不合格
应用对比例 2	6,500	9,700；不合格
应用对比例 3	780	900
应用对比例 4	800	1350；不合格

[0095] 由表8所示结果可见:应用实施例1～5所制备的丙烯酸树脂所配制的油墨的旋转粘度适中,符合油墨涂布需求,且稳定性测试后,仅略微上升;而标准样(现有产品,即应用对比例1油墨)在稳定性测试后,粘度上升超过50%,判定为不合格;应用对比例2因油墨粘度过高,无法满足油墨施工涂布、分散颜料等的基本需求;应用对比例4在稳定性测试后,粘度上升超过50%,判定为不合格。

[0096] 综上所述可见:应用本发明实施例1～5所制备的丙烯酸树脂所配制的碳黑油墨,兼具合适的粘度、更佳的黑度和遮盖力、以及优秀的储存稳定性;而由对比例1和4所制备的丙烯酸树脂(无本发明所述的侧链带有脂肪族六元环结构的丙烯酸酯类单体参与共聚或投入量过低),所配成的油墨无法实现有效分散碳黑颜料,存在研磨细度难以达标、储存稳定性差、碳黑颜料易团聚沉降等缺陷问题;对比例2所制备的丙烯酸树脂因分子量偏大,因此配成的油墨存在旋转粘度过高,难以涂布和分散颜料等缺陷问题;又因对比例3所制备的丙烯酸树脂的Tg值偏低,虽然所配制的油墨的各项性能参数能符合要求,且稳定性亦不错,但因为其中的丙烯酸树脂的Tg值偏低,树脂发粘严重,因而在树脂的生产、包装、运输、储存和使用环节上均存在难以操作的问题,不能满足工业化大规模生产和使用需求。也就是说,本发明通过创造性地采用特定配比的侧链带有脂肪族六元环结构的丙烯酸酯类单体参与共聚制备丙烯酸树脂,不仅得到了能实现碳黑颜料均匀稳定分散的丙烯酸树脂产品,而且,采用本发明提供的丙烯酸树脂所制得的碳黑油墨,能兼具合适的粘度、更佳的黑度和遮盖力、以及优秀的储存稳定性,并且,本发明所述丙烯酸树脂可采用现有制备工艺,无需特殊设

备,易于实现规模化生产;因此,本发明相对于现有技术,不仅具有显著性进步,而且产生了出乎意料的技术效果。

[0097] 最后需要在此指出的是:以上仅是本发明的部分优选实施例,不能理解为对本发明保护范围的限制,本领域的技术人员根据本发明的上述内容做出的一些非本质的改进和调整均属于本发明的保护范围。