[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C09D 11/02
C09D 11/10

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99815112.2

[45] 授权公告日 2004 年 7 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1158364C

[22] 申请日 1999.11.29 [21] 申请号 99815112.2
[30] 优先权
[32] 1998.11.30 [33] US [31] 09/201,411
[86] 国际申请 PCT/US1999/028173 1999.11.29
[87] 国际公布 WO2000/032705 英 2000.6.8
[85] 进入国家阶段日期 2001.6.26
[71] 专利权人 弗林特墨水公司
地址 美国密执安
[72] 发明人 K·P·金曼 R·A·巴尤
M·V·奥博斯基
审查员 殷朝晖

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 陈季壮

权利要求书 2 页 说明书 17 页

[54] 发明名称 含酸官能乙烯基聚合物和多元醇相的平版印刷油墨

[57] 摘要

本发明提供了单流体平版印刷油墨，包括连续相和不连续多元醇相。 连续相包括一种酸官能乙烯基树脂。 多元醇相包括一种液体聚乙二醇物质。 本发明还提供了一种制备单流体油墨组合物的方法以及一种使用具有改进耐调色性的本发明单流体油墨的工艺。

ISSN1008-4274

1. 一种平版油墨组合物，包括:

含酸官能乙烯基树脂的连续相，和

含液体多元醇的多元醇相，

其中所述乙烯基树脂在连续相中具有溶剂可稀释性。

2. 根据权利要求 1 的平版油墨组合物，其中所述液体多元醇选自乙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、丙二醇、二亚丙基二醇、及其混合物。

3. 根据权利要求 1 的平版油墨组合物，其中所述油墨组合物包括 5-50 % 重量的多元醇相。

4. 根据权利要求 1 的平版油墨组合物，其中所述油墨组合物包括 10-35 % 重量的多元醇相。

5. 根据权利要求 1 的平版油墨组合物，其中所述油墨组合物包括 20-30 % 重量的多元醇相。

6. 根据权利要求 1 的平版油墨组合物，其中所述多元醇相包括弱酸或弱碱。

7. 根据权利要求 1 的平版油墨组合物，其中所述多元醇相包括硝酸镁。

8. 根据权利要求 1 的平版油墨组合物，其中所述多元醇相是非水的。

9. 根据权利要求 1 的平版油墨组合物，其中所述乙烯基聚合物的酸值至少为 3 毫克 KOH/克非挥发分。

10. 根据权利要求 1 的平版油墨组合物，其中所述乙烯基聚合物的酸值为 3-30 毫克 KOH/克非挥发分。

11. 根据权利要求 1 的平版油墨组合物，其中所述乙烯基聚合物的酸值为 8-25 毫克 KOH/克非挥发分。

12. 一种平版油墨组合物，包含:

包含支化的酸官能乙烯基树脂的连续相，和

包含液体多元醇的多元醇相，

其中所述乙烯基树脂在连续相中具有溶剂可稀释性。

13. 根据权利要求 12 的平版油墨组合物，其中所述乙烯基树脂的数均

分子量为 1000-15000 且重均分子量至少 100000。

14. 根据权利要求 1 的平版油墨组合物，其中所述连续相还包括选自聚酯树脂、烃树脂、醇酸树脂、酚醛树脂、松香、纤维素树脂、其改性物、及其混合物的一种。

15. 一种制备平版油墨组合物的方法，包括将包含酸官能乙烯基树脂的第一组合物与包含液体多元醇的第二组合物进行混合的步骤，这样形成一种具有作为连续相的第一组合物和作为不连续相的第二组合物的印刷油墨，其中所述乙烯基树脂在连续相中具有溶剂可稀释性。

含酸官能乙烯基聚合物和多元醇相的平版印刷油墨

本发明的领域

本发明涉及平版印刷油墨组合物和平版印刷方法。

本发明的背景

印刷油墨一般包括一种或多种载体和一种或多种着色剂作为主要组分。印刷油墨载体必须满足许多性能要求，包括涉及印刷工艺的要求，如适合清晰、干净图像的稠度和粘性、合适的长度以免飞灰或雾、或合适的干燥特性，以及涉及印刷图像的要求，如光泽、耐化学性、耐久性、或颜色。一般来说，油墨载体包括一种或多种物质如植物油或脂肪酸、树脂、和对最终产品性能有贡献的聚合物，且可包括其它组分如有机溶剂、水、流变调节剂、和可能影响本体、粘性或干燥特性的等物质。

在平版印刷时，着墨印刷板与着墨图像接触并将其转印至橡胶布上，然后该橡胶布接触图像并将其转印至待印刷的表面。平版通过用亲油物质处理板的图像区并保证非图像区亲水而得到。在典型的平版印刷工艺中，板圆筒首先接触缓冲辊，该辊将自流水溶液转移至该板的亲水非图像区。该缓冲辊随后接触着墨辊，仅在亲油图像区接受油墨。印刷机操作人员必须连续控制该印刷工艺以保证自流溶液和油墨的合适平衡得到保持，这样油墨粘附到印刷区，但仅为该板的印刷区，以生产清晰的边界良好的印刷品。

工业上长期寻求一种胶版印刷工艺和无需单独自流溶液的相关材料。无水板通过将非图像区施用到具有甚低表面能且不被油墨润湿的硅橡胶上而制成。但这种硅氧烷改性板昂贵且需要昂贵的特殊冷却的印刷机设备，因为传统双流体方法的自流溶液也用作冷却剂。其它尝试涉及生产单流体平版油墨，即，无需单独自流溶液、能够与工业标准印刷机和全金属板一起使用的油墨。Parkinson 的美国专利

4045232(在此将其作为参考并入本发明)描述了平版印刷，且早期的尝试涉及生产单流体平版油墨，而单流体油墨倾向不稳定。Parkinson注意到，包含甘油和盐的溶液的油墨乳液往往“断裂”，结果甘油润湿着墨辊以抑制良好着墨。Parkinson 提出了抑制改进的单流体油墨，通过使用包括用浓无机酸处理的树脂、和可有可无的多元或一元醇的添加剂而得到。优选的多元醇是甘油、乙二醇、和丙二醇。De Santo,Jr等人的美国专利4981517(在此将其作为参考并入本发明)描述了一种印刷油墨，它是油基相和水混溶相的一种乳液。专利人提出，包含显著部分的水(10-21％)并采用磷酸作为关键组分的乳液具有改进的对相分离的稳定性并可用作单流体平版油墨。Desanto,Jr 组合物还包括作为稀释剂和乳液稳定剂的具有№1 和№2 燃料油性能的油、以及仅给出甘油和乙二醇作为例子的多元醇乳化剂。

然而，由于以前提出的单流体平版油墨的各种缺陷，包括有限的稳定性和不好的清晰度以及已提及的调色(toning)，工业标准一直是一种包括油墨组分和单独的自流溶液组分的双流体油墨。

申请人现已发现，一种包括分散和乳化在酸官能乙烯基树脂载体相中的多元醇相的油墨组合物克服了单流体平版油墨中的这些问题。

本发明的综述

本发明提供了一种包括憎水相和多元醇相的单流体平版印刷油墨组合物。该憎水相包含至少一种具有羧基官能度的乙烯基树脂。结合本发明使用的术语“乙烯基树脂”包括通过链反应聚合或加成聚合反应，利用碳碳双键，使用乙烯基单体如丙烯酸系和甲基丙烯酸系单体、乙烯基芳族单体(包括苯乙烯)、和可与这些单体共聚的单体而制成。本发明的乙烯基聚合物可通过包括具有两个反应位的聚合反应单体而支化。如果乙烯基聚合物是支化的，它仍然有益地保持可溶。“可溶”是指该聚合物可被一种或多种溶剂稀释。(相反，聚合物可被交联成不可溶的三维网状结构，仅被溶剂溶胀。)本发明的支化乙烯基树脂意想不到地在显著支化下保持可溶性。

本发明还提供了一种制备油墨组合物的方法，该油墨组合物具有包

括具有羧基官能度的乙烯基树脂的相和多元醇相。在本发明的另一方面，乙烯基印刷油墨通过加入另一载体树脂而改性。本发明还提供了一种使用本发明单流体油墨的印刷方法。

本发明意想不到地提供了可用作具有改进耐调色性的单流体油墨的稳定油墨。

具体地说，本发明公开了以下内容:

1. 一种平版油墨组合物，包括:

含酸官能乙烯基树脂的连续相，和

含液体多元醇的多元醇相，

其中所述乙烯基树脂在连续相中具有溶剂可稀释性。

2. 根据上款 1 的平版油墨组合物，其中所述液体多元醇选自乙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、丙二醇、二亚丙基二醇、及其混合物。

3. 根据上款 1 的平版油墨组合物，其中所述油墨组合物包括 5-50% 重量的多元醇相。

4. 根据上款 1 的平版油墨组合物，其中所述油墨组合物包括 10-35% 重量的多元醇相。

5. 根据上款 1 的平版油墨组合物，其中所述油墨组合物包括 20-30% 重量的多元醇相。

6. 根据上款 1 的平版油墨组合物，其中所述多元醇相包括弱酸或弱碱。

7. 根据上款 1 的平版油墨组合物，其中所述多元醇相包括硝酸镁。

8. 根据上款 1 的平版油墨组合物，其中所述多元醇相是非水的。

9. 根据上款 1 的平版油墨组合物，其中所述乙烯基聚合物的酸值至少为 3 毫克 KOH/克非挥发分。

10. 根据上款 1 的平版油墨组合物，其中所述乙烯基聚合物的酸值为 3-30 毫克 KOH/克非挥发分。

11. 根据上款 1 的平版油墨组合物，其中所述乙烯基聚合物的酸值为 8-25 毫克 KOH/克非挥发分。

12. 一种平版油墨组合物，包含:

包含支化的酸官能乙烯基树脂的连续相，和

包含液体多元醇的多元醇相，

其中所述乙烯基树脂在连续相中具有溶剂可稀释性。

13. 根据上款 12 的平版油墨组合物，其中所述乙烯基树脂的数均分子量为 1000-15000 且重均分子量至少 100000。

14. 根据上款 1 的平版油墨组合物，其中所述连续相还包括选自聚酯树脂、烃树脂、醇酸树脂、酚醛树脂、松香、纤维素树脂、其改性物、及

其混合物的一种。

15. 一种制备平版油墨组合物的方法，包括将包含酸官能乙烯基树脂的第一组合物与包含液体多元醇的第二组合物进行混合的步骤，这样形成一种具有作为连续相的第一组合物和作为不连续相的第二组合物的印刷油墨，其中所述乙烯基树脂在连续相中具有溶剂可稀释性。

本发明的详细描述

本发明提供了一种包括憎水相和多元醇相的单流体平版印刷油墨组合物。该憎水相包含至少一种具有羧基官能度的乙烯基树脂。结合本发明使用的术语“乙烯基树脂”包括通过链反应聚合或加成聚合反应，利用碳碳双键，使用乙烯基单体和可与乙烯基单体共聚的单体而制成。典型的乙烯基单体包括(但不限于)乙烯基酯、丙烯酸系和甲基丙烯酸系单体、和包括苯乙烯的乙烯基芳族单体。本发明的乙烯基聚合物可通过包括具有两个反应位的聚合反应单体而支化。如果乙烯基聚合物是支化的，它仍然有益地保持可溶。“可溶”是指该聚合物可被一种或多种溶剂稀释。(相反，聚合物可被交联成不可溶的三维网状结构，仅被溶剂溶胀。)本发明的支化乙烯基树脂意想不到地在显著支化下保持溶剂可稀释性。

本发明的羧基官能乙烯基聚合物可通过一种单体混合物的聚合反应而制成，该单体混合物包括至少一种酸官能单体、或至少一种具有在聚合反应之后转化成酸基的基团如酸酐基团的单体。酸官能或酸酐官能单体的例子包括(但不限于)包含 3-5 个碳原子的α,β-烯属不饱和单羧酸，如丙烯酸、甲基丙烯酸、和巴豆酸；包含 4-6 个碳原子的α,β-烯属不饱和二羧酸以及这些酸的酸酐和单酯，如马来酸酐、和富马酸；以及可共聚单体的酸官能衍生物，如琥珀酸的羟乙基丙烯酸酯半酯。

优选包括酸官能单体如丙烯酸、甲基丙烯酸、或巴豆酸、或可在聚合反应之后水合生成酸基的酸酐单体如马来酸酐或衣康酸酐。酸官能乙烯基聚合物优选具有至少约 3 毫克 KOH/克非挥发分的酸值，优选约 6-30 毫克 KOH/克非挥发分的酸值，更优选约 8-25 毫克 KOH/克非挥发分的酸值，以乙烯基聚合物的非挥发分重量为基。

在一个优选实施方案中，本发明的酸官能聚合物是显著支化的。本发明油墨包括一种支化但有益地可溶的乙烯基聚合物。本发明的支化乙烯基聚合物可通过加入溶剂而稀释而非溶胀。该支化可通过至少两种方法而实现。在第一方法中，具有两个或多个可聚合双键的单体包括在聚合反应中。在第二方法中，除了可聚合双键还分别具有至少一个对另一单体反应性的其它官能度的一对烯属不饱和单体包括在待聚合的单体混合物中。优选地，所述其它官能团的反应在聚合反应过程中发生，但在形成按照本发明的聚合物中似乎并不关键且所述其它官能团的反应可部分或完全在聚合反应之前或之后发生。各种这样的成对相互反应性基团都是可能的。这些成对反应性基团包括(但不限于)环氧化物和羧基、胺和羧基、环氧化物和胺基团、环氧化物和酸酐基团、胺和酸酐基团、羟基和羧基或酸酐基团、胺和酰氯基团、亚烷基亚胺和羧基、有机烷氧基硅烷和羧基、异氰酸酯和羟基、环状碳酸酯和胺基团、异氰酸酯和胺基团、等等。如果包括羧基或酸酐基团作为反应性基团之一，它们充分过量使用以提供乙烯基树脂中所需的羧基官能度。这些单体的具体例子包括(但不限于)：(甲基)丙烯酸缩水甘油酯与(甲基)丙烯酸、N-烷氧基甲基化丙烯酰胺(与自身反应)如N-异丁氧基甲基化丙烯酰胺、γ-甲基丙烯酰氧基三烷氧基硅烷(与自身反应)、及其组合。在描述本发明时，术语“(甲基)丙烯酸酯”用于指丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯两者，而术语“(甲基)丙烯酸的”用于指丙烯酸系和甲基丙烯酸系化合物两者。

优选地，本发明的乙烯基树脂使用至少一种具有两个或多个可聚合烯属不饱和键，特别优选 2-约 4 个可聚合烯属不饱和键的单体来聚合。具有两个或多个烯属不饱和部分的单体的说明性例子包括(但不限于)：多元醇的(甲基)丙烯酸酯如二(甲基)丙烯酸 1,4-丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸 1,6-己二醇酯、二(甲基)丙烯酸新戊二醇酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、四羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸亚烷基二醇酯和二(甲基)丙烯酸多亚烷

基二醇酯，如二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸二甘醇酯、二(甲基)丙烯酸三甘醇酯、和二(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯；二乙烯基苯、甲基丙烯酸烯丙基酯、邻苯二甲酸二烯丙基酯、对苯二甲酸二烯丙基酯、和类似物，单独或以两种或多种的混合物来使用。其中，二乙烯基苯、二甲基丙烯酸亚丁基二醇酯、二甲基丙烯酸丁二醇酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、和季戊四醇四丙烯酸酯是高度优选的，且二乙烯基苯更加优选。

优选地，支化乙烯基聚合物使用至少约 0.008 当量/100 克聚合单体的至少一种具有至少两个烯属不饱和可聚合键的单体，或 0.004 当量/100 克聚合单体的除了烯属不饱和可聚合键还分别具有相互反应性基团的两种单体进行聚合。优选地，支化乙烯基聚合物使用约 0.012-0.08 当量，更优选约 0.016-0.064 当量/100 克聚合单体的具有至少两个烯属不饱和可聚合键的多官能单体或多种单体或成对的具有一个聚合反应键和一个其它相互反应性基团的单体进行聚合。

多官能单体优选具有 2-4 个烯属不饱和可聚合键，更优选 2 个烯属不饱和可聚合键。在一个实施方案中，支化乙烯基树脂优选通过聚合包括基于聚合单体总重约 0.5-6%，更优选约 1.2-6%，更优选约 1.2-4%，甚至更优选约 1.5-3.25%的二乙烯基苯的单体混合物而制成。(市售等级的二乙烯基苯包括单官能和/或非官能物质。市售物质提供指定百分数所需的量必须计算。例如，5%重量的物质(80%重量二乙烯基苯/20%单官能单体)提供 5%重量的二乙烯基苯级分。)

包括在聚合反应混合物中的(1)二乙烯基苯或具有至少两个烯属不饱和可聚合键的其它单体或(2)成对的具有可聚合基团和其它相互反应性基团的单体的最佳量在某种程度上取决于特定的反应条件，如单体在聚合反应过程中的加料速率、在所选反应介质中形成的聚合物的溶解力、单体相对反应介质的量、在反应温度下所选引发剂的半衰期、以及引发剂相对单体重量的数值，而且可通过简单测试来确定。

可与多官能单体和酸官能单体(或具有以后可转化成酸基的基团的单体)包括(但不限于)包含 3-5 个碳原子的α,β-烯属不饱和单羧酸的

酯，如丙烯酸、甲基丙烯酸、和巴豆酸的酯；包含 4-6 个碳原子的α,β-烯属不饱和二羧酸以及这些酸的酸酐、单酯和二酯；乙烯基酯、乙烯基醚、乙烯基酮、和芳族或杂环脂族乙烯基化合物。丙烯酸、甲基丙烯酸、和巴豆酸的合适酯的代表例包括(但不限于)来自与包含 1-20 个碳原子的饱和脂族和环脂族醇的反应的那些酯，例如甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、2-乙基己基、月桂基、硬脂基、环己基、三甲基环己基、四氢糠基、硬脂基、磺基乙基、和异冰片基丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、和巴豆酸酯；以及聚亚烷基二醇丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。其它烯属不饱和可聚合单体的代表例包括(但不限于)，这样一些化合物，例如与醇如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇和叔丁醇的富马酸、马来酸、和衣康酸酸酐、单酯、和二酯。聚合反应乙烯基单体的代表例包括(但不限于)这样一些化合物，例如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、乙烯基醚如乙烯基乙基醚、乙烯基和偏亚乙烯基卤、和乙烯基乙基酮。芳族或杂环脂族乙烯基化合物的代表例包括(但不限于)这样一些化合物，例如苯乙烯、α-甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、叔丁基苯乙烯、和 2-乙烯基吡咯烷酮。单体根据在制备油墨清漆时常考虑的各种因素而选择，包括所需的玻璃化转变温度和所得聚合物在油墨组合物的溶剂或溶剂体系中的所需可稀释性。

优选的乙烯基聚合物可在半间歇工艺中使用常规技术，优选自由基聚合反应而制成。例如，可在半间歇工艺中将单体、引发剂、和任何链转移剂以受控速率加料至装有溶剂的合适热反应器中。典型的自由基源是有机过氧化物，包括二烷基过氧化物如二叔丁基过氧化物和二枯基过氧化物、过酯如过 2-乙基己酸叔丁基酯和过新戊酸叔丁基酯；过碳酸酯和过二碳酸酯，如过氧基异丙基碳酸叔丁基酯、过二碳酸二-2-乙基己酯和过二碳酸二环己基酯；二酰基过氧化物，如过氧化二苯甲酰和过氧化二月桂酰；氢过氧化物，如枯烯过氧化氢和叔丁基过氧化氢；酮过氧化物，如环己酮过氧化物和甲基异丁基酮过氧化物；过缩酮，如 1,1-二(叔丁基过氧基)-3,5,5-三甲基环己烷和 1,1-二(叔丁基过氧基)环己烷；以及偶氮化合物如 2,2'-偶氮(2-甲基丁腈)、

2,2'-偶氮(2-甲基)丙腈、和 1,1'-偶氮(环己烷甲腈)。有机过氧化物是优选的。特别优选的是过氧基异丙基碳酸叔丁基酯。链转移剂也可用于聚合反应。典型的链转移剂是硫醇如辛基硫醇、正-或叔-十二烷基硫醇、硫代水杨酸、巯基羧酸如巯基乙酸和巯基丙酸及其酯、和巯基乙醇; 卤代化合物; 以及二聚α-甲基苯乙烯。优选地, 由于气味和其它的已知缺陷而不包括任何链转移剂。特定的引发剂和引发剂的用量取决于本领域熟练技术人员已知的各种因素, 如反应温度、溶剂的量和种类(在溶液聚合反应的情况下)、引发剂的半衰期、等。

加成聚合反应通常在溶液中在约 20-300℃, 优选约 150-200℃, 更优选约 160-165℃的温度下进行。优选地, 聚合反应在整个过程中在几乎相同的反应温度下并使用相同的引发剂来进行。引发剂应该选择使得在反应温度下的半衰期优选不超过约 30 分钟, 特别优选不超过约 5 分钟, 更优选不超过约 2 分钟。特别优选的是半衰期在约 150-200℃的温度下低于约 1 分钟的引发剂。一般来说, 如果引发剂半衰期较短和/或如果使用更多的引发剂, 可以加入更多的支化单体。本发明的乙烯基聚合物载体优选具有较低含量或没有残余(未反应)单体。尤其是, 乙烯基载体优选基本上没有残余单体, 即, 低于约 0.5% 残余单体, 甚至更优选低于约 0.1% 残余单体(重量), 以待聚合的单体的总重为基。

在半间歇工艺中, 单体和引发剂在一段时间内, 优选以恒定速率加入聚合反应器中。通常, 加料时间为约 1-10 小时, 加料时间常见为约 3-5 小时。较长的加料时间通常产生较低的数均分子量。较低的数均分子量也可通过增加溶剂对单体的比率或通过使用对所得聚合物较强的溶剂而产生。

一般来说, 本发明的支化乙烯基聚合物具有低的数均分子量和宽的多分散性。按照本发明的乙烯基树脂的数均分子量和重均分子量可通过凝胶渗透色谱, 使用聚苯乙烯标准物来测定, 按照早已接受的方法, 该标准物的重均分子量可达到最高 6 百万。多分散性定义为比率 Mw/Mn。在一个优选实施方案中, 乙烯基聚合物的数均分子量(Mn)至

少约 1000，更优选至少约 2000。数均分子量还优选低于约 15000，更优选低于约 10000，甚至更优选低于约 8500。Mn 的优选范围为约 1000-10000，更优选 Mn 为约 2000-8500，甚至更优选约 4000-8000。重均分子量应该至少约 30000，优选至少约 100000。重均分子量(Mw)优选最高约 60 百万，使用重均分子量 6 百万的标准物进行 GPC 测定。Mw 的优选范围为约 30000-约 55 百万，Mw 的更优选范围为约 100000-约 1 百万，更优选范围为约 100000-300000。对于约 100000-300000 的 Mw 范围，优选避免可由 GPC 看出具有超高分子量肩(高于约 45 百万)的树脂。多分散性优选至少约 15，特别优选至少约 50。多分散性优选落入约 15-1000 的范围内，更优选落入约 50-800 的范围内。

理论玻璃化转变温度可按照本领域熟知的方法，通过选择和分配共聚单体来调节。在一个优选实施方案中，理论 Tg 高于室温，理论 Tg 优选至少约 60℃，更优选至少约 70℃。本发明的方法和组合物优选采用 Tg 为约 50-125℃，更优选约 60-100℃，甚至更优选约 70-90℃的乙烯基聚合物。

在本发明的一个实施方案中，将可以是支化乙烯基聚合物的酸官能乙烯基聚合物与其它树脂在油墨组合物中混合。适合与酸官能乙烯基聚合物混合的其它树脂的例子包括(但不限于)聚酯和醇酸树脂、酚醛树脂、松香、纤维素及其衍生物如松香改性酚醛树脂、酚醛改性松香、烃改性松香、马来酸改性松香、富马酸松香；烃树脂、其它的丙烯酸系或乙烯基树脂、聚酰胺树脂、等等。这些树脂或聚合物的含量可以是最高约 6 重量份对 1 重量份的本发明酸官能乙烯基聚合物，以树脂的非挥发分重量为基。

除了酸官能乙烯基树脂和任何可有可无的第二树脂，本发明的油墨组合物还优选包括一种或多种溶剂。在本发明的一个优选实施方案中，支化乙烯基树脂形成在油墨配方的溶剂或多种溶剂中没有显著浊度的溶液或表观溶液。特定的溶剂和溶剂含量由油墨粘度、本体、和所需粘性确定。一般来说，具有低 Kaui-Butanol(KB)值的非氧化溶剂或多种溶剂用于油墨，在平版工艺过程中接触橡胶部件如橡胶辊，以

免影响橡胶。适用于油墨以接触橡胶部件的溶剂包括(但不限于)脂族烃如石油馏出物级分以及具有有限芳族特性的正和异石蜡基溶剂。例如，石油中馏出物级分如以商品名 Magie Sol 购自 Magie Bros. Oil Company(Pennsylcania Refining Company, Franklin Park, IL 的子公司)、以商品名 ExxPrint 购自 Exxon Chemical Co., Houston, TX、以及购自 Golden Bear Oil Specialties, Oildale, CA, Total Petroleum Inc., Denver, CO 和 Calumet Lubricants Co., Indianapolis, IN 的那些。此外，可以包括大豆油或其它植物油。

如果使用这些非氧化溶剂，一般需要包括足够量的至少一种对脂族溶剂具有显著亲和力的单体以得到优选支化乙烯基聚合物的所需溶解力。一般来说，在酯的醇部分中具有至少 6 个碳原子的丙烯酸酯单体或苯乙烯或烷基化苯乙烯，如叔丁基苯乙烯可为此包括在聚合单体中。在一个优选实施方案中，具有非氧化溶剂的油墨组合物包括由单体混合物聚合的支化乙烯基树脂，该单体混合物包括至少约 20%，优选约 20-40%，更优选约 20-25% 的能促进脂族溶解度的单体如甲基丙烯酸硬脂基酯或叔丁基苯乙烯，其中甲基丙烯酸硬脂基酯是一种优选的这类单体。它还优选包括至少约 55% 的苯乙烯，优选约 55-80% 的苯乙烯，更优选约 60-70% 的苯乙烯。如果需要，甲基丙烯酸甲酯或其它单体也可用于较低在脂族溶剂中的溶剂耐性。所有百分数都基于聚合的单体混合物的总重。优选用于平版油墨乙烯基聚合物的单体组合物包括具有 8-20 个碳原子的醇的(甲基)丙烯酸酯，如甲基丙烯酸硬脂基酯、苯乙烯、二乙烯基苯、和(甲基)丙烯酸。在一个优选实施方案中，用于平版印刷油墨的支化乙烯基树脂由以下物质制成：约 15，优选约 20 至约 30，优选约 25% 重量的具有 8-20 个碳原子的(甲基)丙烯酸酯，尤其是甲基丙烯酸硬脂基酯；约 50，优选约 60 至约 80，优选约 75% 重量的苯乙烯系单体，尤其是苯乙烯自身；以上指定量的二乙烯基苯；和约 0.5，优选约 2.5 至约 5，优选约 4% 重量的丙烯酸，或更优选甲基丙烯酸。

优选地，溶剂或溶剂混合物的沸点至少约 100℃，优选不超过约 550

℃。胶版印刷油墨可以使用沸点高于约 200℃的溶剂。新油墨通常由约 20-85%重量的溶剂如矿物油、植物油、和高沸点石油馏出物配制。溶剂的量还根据油墨组合物的种类(即，该油墨是否用于新闻纸、热硬化、页进纸、等)、所用的特定溶剂、和本领域已知的其它因素。通常，平版油墨的溶剂含量最高约 60%，可包括有作为溶剂包装的一部分。通常，至少约 35%的溶剂存在于平版油墨中。如果用于配制本发明的优选油墨组合物，包括支化乙烯基树脂的这些清漆或载体通常是透明的表观溶液。本发明的油墨组合物通常包括一种或多种颜料。颜料的数目和种类取决于所要配制的油墨的种类。新油墨组合物通常包括仅一种或仅少数颜料，如炭黑，而凹版油墨可包括更复杂的颜料包装且可配制成许多颜色，包括具有特殊效果的颜色如珠光或金属效果。平版印刷油墨通常以四种颜色-品色、黄色、黑色和青色使用，且可配制出珠光或金属效果。任何常规的无机和有机颜料可用于本发明的油墨组合物。另外，本发明的组合物可用作罩印漆或清漆。罩印漆(空气干燥)或清漆(固化)预期是透明的并因此不包括不透明颜料。

按照本发明的平版油墨组合物配制成具有包含酸官能乙烯基载体的油基连续相和包含液体多元醇的多元醇不连续相的单流体油墨。乙烯基聚合物相对多元醇相较稳定。稳定性使得该两相不会在自流时分离。但在施用油墨的过程中，乳液破坏且多元醇到达表面，同时润湿该板不接受油墨的区域。在自流时稳定但在板上迅速破坏分离的油墨能够清洁地印刷而无需调色并通过一致的转印特性。合适的稳定性还取决于所选的特定酸官能乙烯基聚合物和特定多元醇。酸值和分子量可调节以提供所需的稳定性。较高酸值的乙烯基树脂用量较低，但酸值不能过高，否则乙烯基聚合物不能在烃溶剂中充分溶解。一般来说，酸官能乙烯基树脂的酸值增加据信应该伴随包括在憎水相中的该树脂的数量下降。

聚乙二醇低聚物如二甘醇、三甘醇、和四甘醇、以及乙二醇、丙二醇、和二亚丙基二醇是优选用于本发明单流体油墨的多元醇相的液体多元醇的例子。当然，多元醇相可包括不同液体多元醇的混合物。一

般来说，较低酸值的乙烯基或丙烯酸系聚合物与较高分子量的多元醇使用。多元醇相可包括其它的物质。可包括占油墨组合物约 0.01% 重量至最高约 2% 重量的弱酸如柠檬酸、酒石酸、或单宁酸、或弱碱如三乙醇胺。可以包括某些盐如硝酸镁以保护该板并延长该板的寿命，其量为基于油墨组合物重量的约 0.5% 重量，优选约 0.08 至约 1.5% 重量。可以加入润湿剂如聚乙烯基吡咯烷酮以帮助该板的润湿。包括基于油墨组合物重量的约 0.5-1.5% 重量的聚乙烯基吡咯烷酮。

单流体油墨可配制具有基于油墨组合物总重的约 5-50%，优选约 10-35%，特别优选约 20-30% 的多元醇相。除非另外提供冷却装置，优选在油墨组合物中存在足够量的多元醇以保持可在冷却温度下工作。获得良好调色和印刷效果所需的多元醇相的量取决于正在使用的板的种类且可通过简单测试而确定。最高约 4 或 5% 重量的水可包括在多元醇相混合物中以帮助溶解或匀化多元醇相的成分。

本领域熟练技术人员可以理解，本领域已知的其它添加剂可包括在本发明的油墨组合物中，只要这些添加剂不明显损害本发明的益处。这些添加剂的说明性例子包括(但不限于)倾点抑制剂、表面活性剂、润湿剂、蜡、乳化剂和分散剂、消泡剂、抗氧化剂、UV 吸收剂、干燥剂(如，包含植物油的配方)、流动剂和其它的流变改性剂、光泽增强剂、和抗沉降剂。如果包括，添加剂的含量通常至少为油墨组合物的约 0.001%，且含量可以是油墨组合物的约 7% 重量或更高。

本发明的组合物特别适用于平版应用，包括(但不限于)热硬化油墨、新闻油墨、和页进纸油墨。其中可以使用本发明油墨的胶版印刷工艺是本领域熟知的且描述于许多出版物。

本发明通过以下实施例说明。这些实施例仅用于说明而不能以任何方式限定本发明所述和要求的范围。除非另有所指，所有份数都是重量份。

实施例

实施例 1. 乙烯基清漆的制备

将 44.19 重量份的 Total 200(石油中馏出物级分，来自 Total

Petroleum, Inc.)装入配有搅拌器、氮气入口、Total 回流冷凝器、和单体入口的玻璃反应器中。将溶剂在搅拌下，在氮气覆盖下加热至160℃。将36.01重量份苯乙烯、12.27重量份甲基丙烯酸硬脂基酯、2.62重量份二乙烯基苯、1.89重量份甲基丙烯酸、和2.79重量份过氧基异丙基碳酸叔丁基酯的单体混合物(在溶剂油中的75%溶液)在3小时内加入反应器中。单体加料完成之后，将0.23重量份过氧基异丙基碳酸叔丁基酯在15分钟内加入。将温度在160℃下再保持2小时以将单体完全转化成聚合物。非挥发分物质的测定量(NVM)为 55%。百分转化率为 100.1，以 NVM 除以单体总重百分数来度量。溶液的酸值为12.0毫克KOH/克。粘度为30 Stoke(冒泡管，54.4℃)。溶剂耐性为230%且浊点时的NVM为16.7%。

实施例 2. 乙烯基清漆的制备

将 44.22 重量份的 Golden Bear 1108(石油中馏出物级分，来自Golden Bear Oil Specialties)装入配有搅拌器、氮气入口、Total回流冷凝器、和单体入口的玻璃反应器中。将溶剂在搅拌下加热至145℃。将36.86重量份苯乙烯、12.6重量份甲基丙烯酸硬脂基酯、3.1重量份丙烯酸正丁基酯、1.31 重量份二乙烯基苯 HP(80%二乙烯基苯)、1.89重量份甲基丙烯酸、和2.89重量份过氧基异丙基碳酸叔丁基酯的单体混合物在3小时内加入反应器中。单体加料完成之后，将0.23重量份过氧基异丙基碳酸叔丁基酯在15分钟内加入。将温度在145℃下再保持2小时以将单体完全转化成聚合物。非挥发分物质的测定量(NVM)为 56%。百分转化率为 101.5，以转化成非挥发分物质的单体总重的百分数来度量。溶液的酸值为 12.0 毫克 KOH/克。粘度为47 Stoke(冒泡管，54.4℃)。溶剂耐性为 1400%且浊点时的 NVM 低于3.7%(即，在该稀释下仍然没有观察到浊点)。

实施例 3. 乙烯基清漆的制备

将461.2重量份的Calumet 600(石油中馏出物级分，来自 Calumet Lubricants Co.)装入配有搅拌器、氮气入口、Total 回流冷凝器、和单体入口的玻璃反应器中。将溶剂在搅拌下在氮气覆盖下加热至

145℃。将 350.1 重量份苯乙烯、131.3 重量份甲基丙烯酸硬脂基酯、42.1 重量份丙烯酸正丁基酯、17.1 重量份二乙烯基苯 HP、9.8 重量份甲基丙烯酸、和 29.2 重量份过氧基异丙基碳酸叔丁基酯的单体混合物(在溶剂油中的 75% 溶液)在 3 小时内加入反应器中。单体加料完成之后，将 2.4 重量份过氧基异丙基碳酸叔丁基酯在 15 分钟内加入。将温度在 145℃下再保持 2 小时以将单体完全转化成聚合物。非挥发分物质的测定量(NVM)为 56%。百分转化率为 101.6，以 NVM 除以单体总重百分数来度量。溶液的酸值为 6.3 毫克 KOH/克。粘度为 35 Stoke(冒泡管，54.4℃)。溶剂耐性为 80% 且浊点时的 NVM 为 31.0%。

实施例 4. 乙烯基清漆的制备

将1548.1重量份的ExxPrint 283D(石油中馏出物级分,来自Exxon Chemical Co.)装入配有搅拌器、氮气入口、Total 回流冷凝器、和单体入口的玻璃反应器中。将溶剂在搅拌下在氮气覆盖下加热至 145℃。将 1248.5 重量份苯乙烯、429.6 重量份甲基丙烯酸硬脂基酯、102.8 重量份丙烯酸正丁基酯、68.9 重量份二乙烯基苯 HP、和 85.7 重量份过氧基异丙基碳酸叔丁基酯的单体混合物(在溶剂油中的 75% 溶液)在 3 小时内加入反应器中。单体加料完成之后，将 16.4 重量份过氧基异丙基碳酸叔丁基酯在 15 分钟内加入。将温度在 145℃下再保持 2 小时以将单体完全转化成聚合物。非挥发分物质的测定量(NVM)为 56%。百分转化率为 101.4，以 NVM 除以单体总重百分数来度量。粘度为 26 Stoke(冒泡管,54.4℃)。溶剂耐性为 160% 且浊点时的 NVM 为 21.5%。

实施例 5. 按照本发明的热硬化单流体印刷油墨的制备

搅拌下,将 58.0 克以下混合物 5A 加入 142.0 克以下混合物 5B 中。将油墨组合物在分散器上混合 20 分钟,同时保持旋涡并将温度保持在 140°F。该油墨组合物在 30℃下对 500 克的单落时间(Laray)为 14-17 秒。如果用于单流体热硬化平版印刷工艺，该油墨印刷时无需调色。

混合物 5A:

在玻璃烧杯中混合直到 181.0 克二甘醇、8.0 克 RO 水、0.4 克柠檬酸、和 0.4 克硝酸镁澄清。加入 191.2 克二甘醇并混合至均匀。

混合物 5B:

使用高速混合器混合 46.0 克实施例 1 乙烯基载体、4.0 克 Blue 12-FH-320(购自 CDR Corporation, Elizabethtown, KY)、1.0 克技术级豆油(购自 Cargill, Chicago, IL)和 0.6 克抗氧化剂。混合下，加入 34.4 克烃树脂溶液(在 EXX-Print 283D 中的 60% LX-2600，购自 Neville)、27.0 克炭黑(购自 Carot 公司的 CSX-156)、和 1.0 克聚四氟乙烯蜡(Pinnacle 9500D，购自 Carrol Scientific)。在 300°F 下高速混合 30 分钟。减慢混合速度并加入 27.0 克 EXX-Print 588D(购自 Exxon)。在短磨机中将预混物研磨至合适的研磨度。混合物 B 的 Laray 粘度为 180-240 泊且 Laray 屈服为 800-1200(按照 ASTM D4040: Power Law-3k、1.5k、0.7k、0.3k)。混合物 5B 在油墨仪上在 1200rpm 下测试 1 分钟，测定结果为 25-29 单位。

实施例 6. 按照本发明的新闻油墨单流体印刷油墨的制备

混合物 6A:

将 87.0 克二甘醇、12.7 克甘油、0.15 克一水合柠檬酸、和 0.15 克六水合硝酸镁的混合物在加热(130-140°F)下搅拌至均匀。

混合物 6B:

将 40.2 克硬沥青清漆、0.8 克 Oronite、17.9 克 MSO 溶剂(购自 Calumet)、和 41.1 克炭黑(购自 Carot 公司的 CSX-320)的共混物在剪切下混合到 Hegman 研磨计值 4.0，然后在短磨机中粉碎以在至少 0/10 的 2 密耳计量器上研磨。在 30℃下的 Laray 粘度测定为 296 泊(对于具有 2000 克加重的液滴)和 1332 泊(对于具有 200 克加重的液滴)(±25% 精确度)，且得到在 400rpm 下 1 分钟，然后立即在 1200rpm 下 1 分钟的 90°F(32℃)油墨仪读数为 5-10 个单位。

新闻油墨:

新闻油墨通过将 32.4 克混合物 B 和 37.6 克实施例 2 清漆，得到混合物 6C，它在 400rpm 下 1 分钟，然后立即在 1200rpm 下 1 分钟的

90°F(32℃)油墨仪读数为 18.8 个单位，在 30℃下的 Laray 粘度测定为 375 泊(对于具有 2000 克加重的液滴)和 565 泊(对于具有 200 克加重的液滴)(±25% 精确度)，且按照 ASTM D4040(Power Law 2000、1500、1000、500)在 2500/秒下测定的粘度为 285 泊，假屈服值为 1709 达因/厘米^2。为了得到油墨，将 30.0 克混合物 6A 加入混合物 6C，同时在3000rpm下搅拌10分钟。所得油墨的在30℃下的单落时间(Laray)为 21 秒(对于 500 克)。该油墨在用于单流体平版印刷工艺时不具有调色性。

实施例 7-12 和对比例 A-D

实施例 7-12 和对比例通过实施例 5 的方法来制备并测试在平版印刷工艺中的稳定性和调色性。

材料	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11
实施例 1 的酸官能乙烯基树脂	8	18	37			
实施例 3 的酸官能乙烯基树脂				8	18	37
烃清漆溶液[1]	32.5	22.5		32.5	22.5	
未涂覆的黑色基材[2]	30	30	30	30	30	30
Total 220	0.5	0.5	4	0.5	0.5	4
二甘醇混合物[3]	29	29	29	29	29	29
自流断裂时间(秒)	>600	>600	>600	>600	>600	>600
色调	清洁	清洁	清洁	清洁	清洁	清洁

1. LX2600(购自 Neville Chemical Co.,Pittsburgh,PA.)，在 ExxPrint 283D 中的 60% 溶液

2. 45% 炭黑颜料，在 51% 烃清漆溶液中，3% 豆油，1% 抗氧化剂

3. 实施例 5 的混合物 5A。

材料	对比例 A	对比例 B	对比例 C	对比例 D
实施例 6 的酸官能乙烯基树脂	8	18	37	
松香改性烃溶液[4](溶液时的酸值为 4.8)				37
烃清漆溶液[1]	32.5	22.5		
未涂覆的黑色基材[2]	30	30	30	30
Total 200	0.5	0.5	4	4
二甘醇混合物[3]	29	29	29	29
自流断裂时间(秒)	200	60	5	>600
色调	(测试不够稳定)	(测试不够稳定)	(测试不够稳定)	直接(在第一页上的色调)

4. 55% RP 369(购自 Westvaco, St. Louis, MO)在 EXX-Print 283D 中。

本发明已根据其优选实施方案进行了详细描述。但应该理解，可以在不背离本发明和以下权利要求书的主旨和范围的情况下进行变化和改进。