



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104487528 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 01

(21) 申请号 201380037057. 2

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 05. 29

C09D 11/105(2014. 01)

(30) 优先权数据

C08G 63/54(2006. 01)

2012-176858 2012. 08. 09 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 01. 12

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/064937 2013. 05. 29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/024549 JA 2014. 02. 13

(71) 申请人 哈利玛化成株式会社

地址 日本兵库县

(72) 发明人 大川内啓至郎 笹仓敬司

矢野省一 久田博之

(74) 专利代理机构 北京英赛嘉华知识产权代理
有限责任公司 11204

代理人 王达佐 洪欣

权利要求书2页 说明书17页

(54) 发明名称

用于胶版印刷油墨的树脂

(57) 摘要

本发明的用于胶版印刷油墨的树脂包含通过使树脂原料发生反应而获得的树脂,所述树脂原料包含松香类、 α , β -不饱和羧酸或其酸酐、金属化合物、脂肪酸或油脂、以及多元醇,其中,相对于所述树脂原料的总量,包含 10 质量%至 50 质量%的所述脂肪酸或油脂,并且如果将所述金属化合物以所述金属化合物中的金属的量计算,则相对于所述树脂原料的总量包含 0.5 质量%至 5 质量%的金属。

1. 用于胶版印刷油墨的树脂,其包含通过使树脂原料发生反应而获得的树脂,所述树脂原料包含松香类、 α , β -不饱和羧酸或其酸酐、金属化合物、脂肪酸或油脂、以及多元醇,其特征在于,

相对于所述树脂原料的总量,包含 10 质量%至 50 质量%的所述脂肪酸或所述油脂,并且如果将所述金属化合物以所述金属化合物中的金属的量计算,则相对于所述树脂原料的总量包含 0.5 质量%至 5 质量%的金属。

2. 如权利要求 1 所述的用于胶版印刷油墨的树脂,其中,所述脂肪酸的主要成分为具有 12 个以上碳原子的脂肪酸。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的用于胶版印刷油墨的树脂,其包含交联体,所述交联体由所述脂肪酸与

选自所述松香类、所述 α , β -不饱和羧酸或其酸酐、以及由所述松香类和所述 α , β -不饱和羧酸或其酸酐形成的加合物中的至少一种,

通过来自所述金属化合物的金属离子交联而形成。

4. 如权利要求 3 所述的用于胶版印刷油墨的树脂,其中,所述交联体由所述脂肪酸中存在的羧基与

选自所述松香类、所述 α , β -不饱和羧酸或其酸酐、以及由所述松香类和所述 α , β -不饱和羧酸或其酸酐形成的加合物中的至少一种中存在的羧基

通过来自所述金属化合物的金属离子而形成。

5. 如权利要求 1 所述的用于胶版印刷油墨的树脂,其中,所述油脂为脂肪酸与甘油形成的甘油三酯,并且至少一个脂肪酸具有 12 个以上的碳原子。

6. 如权利要求 1 或 5 所述的用于胶版印刷油墨的树脂,其包含交联体,所述交联体由选自所述松香类、所述 α , β -不饱和羧酸或其酸酐、以及由所述松香类和所述 α , β -不饱和羧酸或其酸酐形成的加合物中的至少一种,

通过来自所述金属化合物的金属离子交联而形成。

7. 如权利要求 6 所述的用于胶版印刷油墨的树脂,其中,所述交联体由选自所述松香类、所述 α , β -不饱和羧酸或其酸酐、以及由所述松香类和所述 α , β -不饱和羧酸或其酸酐形成的加合物中的至少一种中存在的羧基,

通过来自所述金属化合物的金属离子而形成。

8. 如权利要求 1 至 7 中任一项所述的用于胶版印刷油墨的树脂,其中,所述树脂原料还包含芳香族羧酸。

9. 如权利要求 1 至 8 中任一项所述的用于胶版印刷油墨的树脂,其中,所述金属化合物包含 2 价以上的金属化合物。

10. 用于胶版印刷油墨的树脂的制备方法,其特征在于,包括:

第一步骤,形成交联体,所述交联体由脂肪酸与选自松香类、 α , β -不饱和羧酸或其酸酐、以及由所述松香类和所述 α , β -不饱和羧酸或其酸酐形成的加合物中的至少一种,通过来自金属化合物的金属离子交联而形成;以及

第二步骤,使选自所述松香类、所述 α , β -不饱和羧酸或其酸酐、所述加合物、所述交联体、以及所述脂肪酸中的至少一种与多元醇进行酯化反应而形成酯,

相对于包含所述松香类、所述 α , β -不饱和羧酸或其酸酐、所述金属化合物、所述脂

肪酸、以及所述多元醇的树脂原料的总量,所述脂肪酸的比例为 10 质量%至 50 质量%,并且如果将所述金属化合物以所述金属化合物中的金属的量计算,则所述金属的比例为 0.5 质量%至 5 质量%。

11. 用于胶版印刷油墨的树脂的制备方法,其特征在于,包括:

A 步骤,形成交联体,所述交联体由选自松香类、 α , β - 不饱和羧酸或其酸酐、以及由所述松香类和所述 α , β - 不饱和羧酸或其酸酐形成的加合物中的至少一种,通过来自所述金属化合物的金属离子交联而形成;

B 步骤,使选自所述松香类、所述 α , β - 不饱和羧酸或其酸酐、所述加合物、以及所述交联体中的至少一种与多元醇进行酯化反应而形成酯;以及

C 步骤,使在所述 B 步骤中得到的酯与油脂进行酯交换反应,并将所述油脂中的烷基引入所述酯中,

相对于包含所述松香类、所述 α , β - 不饱和羧酸或其酸酐、所述金属化合物、所述油脂、以及所述多元醇的树脂原料的总量,所述脂肪酸的比例为 10 质量%至 50 质量%,并且如果将所述金属化合物以所述金属化合物中的金属的量计算,则所述金属的比例为 0.5 质量%至 5 质量%。

12. 用于胶版印刷的油墨,其包含权利要求 1 至 9 中任一项所述的用于胶版印刷油墨的树脂、干性油或半干性油、溶剂,以及颜料。

用于胶版印刷油墨的树脂

技术领域

[0001] 本发明涉及在漆化时具有高溶解性、赋予印刷物良好的光泽、且具有优异的干燥性以及印刷时的抗飞墨性的松香改性聚酯类的、用于胶版 (offset) 印刷油墨的树脂。

背景技术

[0002] 胶版印刷适合于彩色印刷、层次的表现等,并能够实现鲜明的印刷,而且还适合大量印刷。因此,广泛用于报纸、传单类、目录类、书籍等的印刷中。目前,主要使用松香改性酚醛树脂作为用于胶版印刷的粘合剂树脂。其理由是松香改性酚醛树脂具有以下 (A) 至 (C) 的特征。

[0003] (A) 具有高颜料分散性,并能够赋予良好的光泽。

[0004] (B) 易于调整油墨的粘弹性。

[0005] (C) 易于调整印刷覆膜的硬度和柔软性的平衡。

[0006] 通常使用松香对苯酚甲醛预缩合物进行改性,并根据需要使用多元醇等进行酯化而获得松香改性酚醛树脂。像这样,由于使用甲醛作为原料,因此松香改性酚醛树脂在环境、作业卫生等方面存在问题。此外,有报道称烷基酚成分表现出环境激素作用。

[0007] 另一方面,正在开发原料中不使用醛类和酚类的、松香改性聚酯类的用于胶版油墨的粘合剂用树脂 (专利文献 1)。

[0008] 松香改性聚酯类树脂例如通过使松香与多元醇、多元酸、脂肪酸等反应而获得。但是,松香改性聚酯类树脂在油墨的光泽、对于油墨溶剂的溶解性或干燥性等各种物性的平衡、印刷覆膜的硬度和柔软性的平衡等的设定上不像松香改性酚醛树脂那么容易。通常,在胶版印刷中,要求赋予印刷物良好的光泽及漆膜的柔软性,并且还要求在漆化时与非芳香族类的油墨溶剂 (脂肪族烃溶剂) 或油脂类的相容性。因此,增加原料中的脂肪酸、特别是高级脂肪酸的量即可,而且该配方也是经济的。

[0009] 然而,如果使用现有的松香改性酚醛树脂,则其烷基酚成分可实现硬度和柔软性、亲水性以及亲油性等的平衡。但是,如果增加脂肪酸的使用量,则会大大降低油墨的硬度、干燥性等,还会降低印刷时的抗飞墨性。这是因为虽然来自高级脂肪酸的长链烷基有助于亲油性和可塑性,但另一方面,用于油墨的树脂中与硬度及亲水性相关的部分不足。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献 1 日本专利公开公报“特开 2000-159867”

发明内容

[0013] 发明所要解决的课题

[0014] 本发明的课题是提供用于胶版印刷油墨的树脂以及使用该用于胶版印刷油墨的树脂的胶版印刷用油墨,所述用于胶版印刷油墨的树脂在漆化时具有高溶解性、能够赋予印刷物良好的光泽、并且具有优异的干燥性以及印刷时的抗飞墨性。

[0015] 本发明的另一个课题是提供易于制备上述用于胶版印刷油墨的树脂的方法。

[0016] 解决课题的手段

[0017] 为了解决上述课题, 本发明人进行了深入研究, 结果发现包括以下构思的解决方案, 从而完成了本发明。

[0018] (1) 用于胶版印刷油墨的树脂, 其包含通过使树脂原料发生反应而获得的树脂, 所述树脂原料包含松香类、 α , β - 不饱和羧酸或其酸酐、金属化合物、脂肪酸或油脂、以及多元醇, 其特征在于,

[0019] 相对于所述树脂原料的总量, 包含 10 质量%至 50 质量%的所述脂肪酸或所述油脂, 并且如果将所述金属化合物以所述金属化合物中的金属的量计算, 则相对于所述树脂原料的总量包含 0.5 质量%至 5 质量%的金属。

[0020] (2) 如 (1) 所述的用于胶版印刷油墨的树脂, 其中, 所述脂肪酸的主要成分为具有 12 个以上碳原子的脂肪酸。

[0021] (3) 如 (1) 或 (2) 所述的用于胶版印刷油墨的树脂, 其包含交联体, 所述交联体由所述脂肪酸与

[0022] 选自所述松香类、所述 α , β - 不饱和羧酸或其酸酐、以及由所述松香类和所述 α , β - 不饱和羧酸或其酸酐形成的加合物中的至少一种,

[0023] 通过来自所述金属化合物的金属离子交联而形成。

[0024] (4) 如 (3) 所述的用于胶版印刷油墨的树脂, 其中, 所述交联体由所述脂肪酸中存在的羧基与

[0025] 选自所述松香类、所述 α , β - 不饱和羧酸或其酸酐、以及由所述松香类和所述 α , β - 不饱和羧酸或其酸酐形成的加合物中的至少一种中存在的羧基

[0026] 通过来自所述金属化合物的金属离子而形成。

[0027] (5) 如 (1) 所述的用于胶版印刷油墨的树脂, 其中, 所述油脂为脂肪酸与甘油形成的甘油三酯, 并且至少一个脂肪酸具有 12 个以上的碳原子。

[0028] (6) 如 (1) 或 (5) 所述的用于胶版印刷油墨的树脂, 其包含交联体, 所述交联体由选自所述松香类、所述 α , β - 不饱和羧酸或其酸酐、以及由所述松香类和所述 α , β - 不饱和羧酸或其酸酐形成的加合物中的至少一种,

[0029] 通过来自所述金属化合物的金属离子交联而形成。

[0030] (7) 如 (6) 所述的用于胶版印刷油墨的树脂, 其中, 所述交联体由选自所述松香类、所述 α , β - 不饱和羧酸或其酸酐、以及由所述松香类和所述 α , β - 不饱和羧酸或其酸酐形成的加合物中的至少一种中存在的羧基,

[0031] 通过来自所述金属化合物的金属离子而形成。

[0032] (8) 如 (1) 至 (7) 中任一项所述的用于胶版印刷油墨的树脂, 其中, 所述树脂原料还包含芳香族羧酸。

[0033] (9) 如 (1) 至 (8) 中任一项所述的用于胶版印刷油墨的树脂, 其中, 所述金属化合物包含 2 价以上的金属化合物。

[0034] (10) 用于胶版印刷油墨的树脂的制备方法, 其特征在于, 包括:

[0035] 第一步骤, 形成交联体, 所述交联体由脂肪酸和选自松香类、 α , β - 不饱和羧酸或其酸酐、以及由所述松香类和所述 α , β - 不饱和羧酸或其酸酐形成的加合物中的至少一

种,通过来自金属化合物的金属离子交联而形成;以及

[0036] 第二步骤,使选自所述松香类、所述 α , β -不饱和羧酸或其酸酐、所述加合物、所述交联体、以及所述脂肪酸中的至少一种与多元醇进行酯化反应而形成酯,

[0037] 相对于包含所述松香类、所述 α , β -不饱和羧酸或其酸酐、所述金属化合物、所述脂肪酸、以及所述多元醇的树脂原料的总量,所述脂肪酸的比例为 10 质量%至 50 质量%,并且如果将所述金属化合物以所述金属化合物中的金属的量计算,则所述金属的比例为 0.5 质量%至 5 质量%。

[0038] (11) 用于胶版印刷油墨的树脂的制备方法,其特征在于,包括:

[0039] A 步骤,形成交联体,所述交联体由选自松香类、 α , β -不饱和羧酸或其酸酐、以及由所述松香类和所述 α , β -不饱和羧酸或其酸酐形成的加合物中的至少一种,通过来自所述金属化合物的金属离子交联而形成;

[0040] B 步骤,使选自所述松香类、所述 α , β -不饱和羧酸或其酸酐、所述加合物、以及所述交联体中的至少一种与多元醇进行酯化反应而形成酯;以及

[0041] C 步骤,使在所述 B 步骤中得到的酯与油脂进行酯交换反应,并将所述油脂中的烷基引入所述酯中,

[0042] 相对于包含所述松香类、所述 α , β -不饱和羧酸或其酸酐、所述金属化合物、所述油脂、以及所述多元醇的树脂原料的总量,所述脂肪酸的比例为 10 质量%至 50 质量%,并且如果将所述金属化合物以所述金属化合物中的金属的量计算,则所述金属的比例为 0.5 质量%至 5 质量%。

[0043] (12) 用于胶版印刷的油墨,其包含上述 (1) 至 (9) 中任一项所述的用于胶版印刷油墨的树脂、干性油或半干性油、溶剂,以及颜料。

[0044] 有益效果

[0045] 根据本发明可以得到在漆化时具有高溶解性的用于胶版印刷油墨的树脂。此外,使用该树脂得到的胶版印刷用油墨能够赋予印刷物良好的光泽,并具有优异的干燥性以及印刷时的抗飞墨性。根据本发明的用于胶版印刷油墨的树脂的制备方法,能够易于获得这种用于胶版印刷油墨的树脂。

具体实施方式

[0046] 本发明的用于胶版印刷油墨的树脂包含通过使树脂原料发生反应而获得的树脂,所述树脂原料包含松香类、 α , β -不饱和羧酸或其酸酐、金属化合物、脂肪酸或油脂、以及多元醇。以下,详细说明本发明的用于胶版印刷油墨的树脂。

[0047] (松香类)

[0048] 在本发明中,作为树脂原料(包含松香类、脂肪酸或油脂、 α , β -不饱和羧酸或其酸酐、多元醇、以及金属化合物,并根据需要包含芳香族羧酸。以下相同。)所使用的松香类,可以举出松香和松香衍生物。通常,松香是指将从松科植物得到的树脂油作为原料,将精油等挥发性物质蒸馏去除后的残留树脂。该树脂是包含树脂酸和少量的中性成分的混合物,该树脂酸的主要成分为松香酸及其类似物。

[0049] 作为松香,例如可以举出脂松香、妥尔油松香、木松香等。此外,作为松香的衍生物,例如可以举出聚合松香、丙烯酸松香、氢化松香、歧化松香等。这些松香类可以单独使

用,也可以将两种以上一起使用。

[0050] 相对于树脂原料的总量,优选以 20 质量%至 60 质量%、更优选以 30 质量%至 50 质量%的比例包含松香类。

[0051] (α , β -不饱和羧酸或其酸酐)

[0052] 在本发明中,作为树脂原料所使用的 α , β -不饱和羧酸或其酸酐是为了使用于胶版印刷油墨的树脂高分子量化而使用的。即, α , β -不饱和羧酸或其酸酐和松香类发生加成反应(阿尔德-烯反应或狄尔斯-阿尔德反应),生成 α , β -不饱和羧酸或其酸酐与松香类的加合物。由于该加合物在分子内具有至少 2 个羧基,因而与后述的多元醇形成酯键而进行高分子量化。这样,通过高分子量化,能够得到具有所希望的粘弹性的树脂。

[0053] 作为 α , β -不饱和羧酸或其酸酐,例如可以举出具有 3 至 5 个碳原子的链状 α , β -不饱和单羧酸或其酸酐、具有 3 至 5 个碳原子的链状 α , β -不饱和二羧酸或其酸酐、芳香族 α , β -不饱和羧酸等。具体地,可以举出丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、马来酸酐、富马酸、衣康酸、衣康酸酐、巴豆酸、肉桂酸等。这些 α , β -不饱和羧酸或其酸酐可以单独使用,也可以将两种以上一起使用。

[0054] 相对于树脂原料的总量,优选以 1 质量%至 15 质量%、更优选以 3 质量%至 10 质量%的比例包含 α , β -不饱和羧酸或其酸酐。如果在上述范围内包含 α , β -不饱和羧酸或其酸酐,则容易控制分子量,并且能够更加容易地获得使油墨具有必要的期望粘弹性的树脂。

[0055] (金属化合物)

[0056] 在本发明中,作为树脂原料所使用的金属化合物作为交联剂使用,所述交联剂使树脂原料所包含的化合物中存在的羧基($-\text{COOH}$)交联,以提高分子量等。例如,在使用作为树脂原料的后述的脂肪酸的情况下形成交联体,所述交联体由脂肪酸与选自松香类、 α , β -不饱和羧酸或其酸酐、以及由松香类和 α , β -不饱和羧酸或其酸酐形成的加合物中的至少一种,通过来自金属化合物的金属离子交联而形成。

[0057] 更具体地,例如形成下述(i)至(iv)所示的交联体等。

[0058] (i) 脂肪酸与加合物通过金属离子交联的交联体。

[0059] (ii) 脂肪酸与未反应的松香类通过金属离子交联的交联体。

[0060] (iii) 脂肪酸与未反应的 α , β -不饱和羧酸或其酸酐通过金属离子交联的交联体。

[0061] (iv) 脂肪酸与后述作为任选成分的芳香族羧酸通过金属离子交联的交联体。

[0062] 另一方面,在使用后述的油脂作为树脂原料的情况下形成交联体,所述交联体由选自松香类、 α , β -不饱和羧酸或其酸酐、以及由松香类和 α , β -不饱和羧酸或其酸酐形成的加合物中的至少一种,通过来自金属化合物的金属离子交联而形成。

[0063] 更具体地,例如形成下述(i')至(x')所示的交联体等。

[0064] (i') 加合物之间通过金属离子交联的交联体。

[0065] (ii') 加合物与未反应的松香类通过金属离子交联的交联体。

[0066] (iii') 加合物与未反应的 α , β -不饱和羧酸或其酸酐通过金属离子交联的交联体。

[0067] (iv') 加合物与后述作为任选成分的芳香族羧酸通过金属离子交联的交联体。

[0068] (v') 未反应的松香类之间通过金属离子交联的交联体。

[0069] (vi') 未反应的松香类与未反应的 α , β - 不饱和羧酸或其酸酐通过金属离子交联的交联体。

[0070] (vii') 未反应的松香类与后述作为任选成分的芳香族羧酸通过金属离子交联的交联体。

[0071] (viii') 未反应的 α , β - 不饱和羧酸或其酸酐之间通过金属离子交联的交联体。

[0072] (ix') 未反应的 α , β - 不饱和羧酸或其酸酐与后述作为任选成分的芳香族羧酸通过金属离子交联的交联体。

[0073] (x') 后述作为任选成分的芳香族羧酸之间通过金属离子交联的交联体。

[0074] 如上所述,通过金属离子使存在于树脂原料中的羧基之间交联而形成的交联体的分子量增大,其结果,使得油墨的干燥性和抗飞墨性得到提高。此外,通过包含金属化合物,使得在调制油墨时能够提高与颜料的亲和性,并且能够提高分散性。

[0075] 作为金属化合物,例如可以举出钙、锌、镁、铝、钴、铜、铅、锰等 2 价以上的金属的氢氧化物、氧化物等。其中,从相对存在于树脂原料中的羧基的反应性高、与颜料的亲和性高的方面考虑,优选氢氧化钙、氧化钙、氢氧化锌、氧化锌、氢氧化镁、氧化镁等钙化合物、锌化合物或镁化合物。这些金属化合物可以单独使用,也可以将两种以上一起使用。

[0076] 相对于树脂原料的总量,如果将金属化合物以该金属化合物中的金属的量计算(与金属部分相当的的质量的比例。以下相同。),则包含 0.5 质量%至 5 质量%的金属。通过上述比例包含金属化合物,能够得到亲水性和亲油性平衡优异的树脂。以该金属化合物中的金属的量计算,当金属的含量小于 0.5 质量%时,分子量变小,印刷时的抗飞墨性以及油墨的干燥性变差。另一方面,当金属的含量超过 5 质量%时,由于金属盐的量增多,对于脂肪族烃溶剂的溶解性降低,颜料分散性以及印刷物的光泽变差。而且,在有水的印刷中会产生油墨易乳化的问题。以金属化合物中的金属的量计算的含量优选为 1 质量%至 3 质量%。

[0077] 特别地,在上述范围内,为了得到平衡更加优异的树脂,将后述的脂肪酸或油脂设为 100 质量份时,优选将金属化合物的含量设定在 2 质量份至 15 质量份左右的比例,更优选设定在 3 质量份至 10 质量份左右。

[0078] 此外,在凹版印刷中,作为油墨用树脂,通常使用松香类的金属盐。但是,凹版印刷是与胶版印刷在版式上完全不同的印刷方法。因此,即使假设将用于凹版印刷油墨的树脂作为用于胶版印刷油墨的树脂使用,对于脂肪族烃溶剂的溶解性也会变差,进而在有水的印刷中会产生油墨易乳化等问题。

[0079] 此外,通常在制备松香改性聚酯类树脂时,有时将金属化合物作为酯化催化剂使用。由于用于酯化的金属催化剂在反应系统内被多次再利用,因此极少量就足够了。如果在投入醇之前添加大量的金属,则会析出金属的不溶解物,并且会使油墨用树脂的性能恶化。对此,不如在本发明中较多地使用金属化合物。其理由是,虽然金属化合物的极少一部分可能会作为酯化催化剂使用,但使用所述金属化合物的主要目的是使存在于树脂原料中的羧基通过来自金属化合物的金属离子交联。例如,在使用脂肪酸的情况下,由于脂肪酸的使用量比较多,因此尽管使用了大量的金属,金属化合物也会迅速溶解,从而能够形成通过金属离子的交联结构。

[0080] (脂肪酸)

[0081] 在本发明中,作为树脂原料使用的脂肪酸用于赋予树脂亲油性。即,形成上述(i)至(iv)所示的交联体,并赋予亲油性。由于脂肪酸的亲油性依赖于脂肪酸的烷基部分,因此优选具有许多碳原子的高级脂肪酸,更优选具有12个以上碳原子的脂肪酸为主要成分。作为脂肪酸,例如可以举出后述来自动物性油脂的脂肪酸、来自植物性油脂的脂肪酸等。

[0082] 作为具有12个以上碳原子的脂肪酸,饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸均可。作为饱和脂肪酸,例如可以举出月桂酸(碳数12)、肉豆蔻酸(碳数14)、棕榈酸(碳数16)、硬脂酸(碳数18)等。此外,作为不饱和脂肪酸,可以举出 α -亚麻酸(碳数18)、亚油酸(碳数18)、油酸(碳数18)等。在上述脂肪酸中,从对于油墨溶剂的溶解性、干燥性等各个物性优异的方面考虑,优选硬脂酸等饱和脂肪酸。

[0083] 脂肪酸不必是提纯后的脂肪酸,也可以是混合脂肪酸。作为混合脂肪酸,可以举出2种以上的脂肪酸的混合物、来自动物性油脂的脂肪酸、来自植物性油脂的脂肪酸等。

[0084] 作为主要成分为具有12个以上碳原子的脂肪酸的来自动物性油脂的脂肪酸,例如可以举出牛油脂肪酸、猪油脂肪酸、鱼油脂肪酸、以及将这些氢化(固化)的脂肪酸等。

[0085] 此外,作为主要成分为具有12个以上碳原子的脂肪酸的来自植物性油脂的脂肪酸,例如可以举出妥尔油脂肪酸、大豆油脂肪酸、亚麻仁油脂肪酸、桐油脂肪酸、椰子油脂肪酸、蓖麻油脂肪酸等。

[0086] (油脂)

[0087] 在本发明中,作为树脂原料使用的油脂用于赋予树脂亲油性。如果赋予亲油性,则能够提高对于制备油墨时所使用的溶剂等的溶解性。亲油性能够通过聚酯树脂与油脂之间进行的酯交换反应将来自油脂(甘油三酯)的烷基引入聚酯树脂而获得,该聚酯树脂由松香类、 α , β -不饱和羧酸或其酸酐、上述的加合物、上述的交联体、后述的芳香族羧酸(根据需要使用)、以及后述的多元醇得到。

[0088] 油脂不受特别限定,可以举出动物性油脂、植物性油脂等。在这些油脂中,优选至少包含甘油三酯的油脂,所述甘油三酯由三个脂肪酸中至少一个为具有12个以上碳原子的脂肪酸构成。作为上述动物性油脂,可以举出牛油、猪油、以及鱼油等。作为植物性油脂,可以举出大豆油、亚麻仁油、桐油、椰子油、蓖麻油、棕榈油、以及菜子油等。此外,还可以使用将天妇罗用油等用于食用之后回收再生的再生油。再生处理方法通常可以举出通过过滤等除去沉淀物、脱色等。这些油脂可以单独使用,也可以将两种以上一起使用。

[0089] 相对于树脂原料的总量,以10质量%至50质量%的比例包含脂肪酸或油脂。当脂肪酸或油脂的含量小于10质量%时,对于制备油墨时所使用的溶剂等的溶解性降低,颜料分散性变差或赋予印刷物的光泽变差。另一方面,当脂肪酸或油脂的含量超过50质量%时,树脂变软,印刷时的抗飞墨性和油墨的干燥性变差。

[0090] 相对于树脂原料的总量,优选以20质量%至40质量%的比例包含脂肪酸或油脂。此外,作为树脂原料所使用的脂肪酸或油脂要与树脂的漆化等制备油墨时所使用的溶剂区别使用。

[0091] 在本发明中,脂肪酸与油脂可以分别单独使用,也可以将脂肪酸与油脂一起使用。在将脂肪酸与油脂一起使用时,相对于树脂原料的总量,以共计10质量%至50质量%、优选以20质量%至40质量%的比例包含脂肪酸和油脂。

[0092] (多元醇)

[0093] 在本发明中,作为树脂原料所使用的多元醇与上述的加合物、未反应的松香类、未反应的 α , β -不饱和羧酸或其酸酐、上述的交联体、脂肪酸、以及后述的芳香族羧酸反应以形成酯。例如,如果树脂中残留有许多羧基,则在有水的印刷中存在油墨易乳化的倾向。

[0094] 作为多元醇,例如可以举出乙二醇、二甘醇、三甘醇、聚乙二醇、丙二醇、一缩二丙二醇、二缩三丙二醇、己二醇、甘油、三甲醇丙烷、季戊四醇、二季戊四醇、D-山梨糖醇等。其中,从能够实现树脂的高分子量化、使油墨易于获得必要的粘弹性的方面考虑,优选 3 元以上的多元醇。多元醇可以单独使用,也可以将两种以上一起使用。

[0095] 相对于树脂原料中存在的 1 当量的羧基,优选包含 0.5 至 2 当量、更优选包含 0.9 至 1.3 当量的多元醇。如果包含上述范围的多元醇,则能够更加容易地获得赋予油墨必要的期望粘弹性的树脂。而且,对于制备油墨时所使用的溶剂等的溶解性变得更加良好,在有水的印刷中油墨也变得难以乳化。

[0096] 此外,作为存在于树脂原料中的羧基,可以举出来自松香类的羧基、来自 α , β -不饱和羧酸或其酸酐的羧基、来自脂肪酸的羧基、以及后述的来自芳香族羧酸的羧基。

[0097] (芳香族羧酸)

[0098] 在本发明中,根据需要在树脂原料中还可以包含芳香族羧酸。通常,如果用于胶版印刷油墨的树脂对于制备油墨时所使用的溶剂等的溶解性高,则流动性良好,并且赋予印刷物良好的光泽。但是,印刷时的溶剂脱离迟缓,油墨的干燥性变差。通过使用芳香族羧酸,能够调整对于制备油墨时所使用的溶剂等的溶解性,并且能够调整树脂的分子量。

[0099] 特别地,芳香族一元羧酸用于调整对于制备油墨时所使用的溶剂等的溶解性,芳香族二元羧酸或芳香族多元羧酸用于调整树脂的分子量。

[0100] 作为芳香族羧酸,例如可以举出苯甲酸、水杨酸、萘甲酸、邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、偏苯三酸、偏苯三酸酐以及在芳香环上引入至少一个烷基的上述示例的取代物。这些芳香族羧酸可以单独使用,也可以将两种以上一起使用。

[0101] 根据需要使用,相对于树脂原料的总量,优选以 20 质量%以下、更优选以 10 质量%以下、进一步优选以 4 质量%至 10 质量%的比例包含芳香族羧酸。

[0102] (其他成分)

[0103] 在不影响本发明效果的范围内,还可以在本发明的用于胶版印刷油墨的树脂的原料中添加其他成分。作为其他成分,例如可以举出石油树脂等。

[0104] (用于胶版印刷油墨的树脂的制备方法)

[0105] 本发明的用于胶版印刷油墨的树脂的制备方法不受特别限定。在使用脂肪酸的情况下,例如通过以下的第一步骤和第二步骤得到本发明的用于胶版印刷油墨的树脂。

[0106] 第一步骤:形成交联体,所述交联体由脂肪酸和选自松香类、 α , β -不饱和羧酸或其酸酐、以及由所述松香类和所述 α , β -不饱和羧酸或其酸酐形成的加合物中的至少一种,通过来自金属化合物的金属离子交联而形成;

[0107] 第二步骤:使选自所述松香类、所述 α , β -不饱和羧酸或其酸酐、所述加合物、所述交联体、以及所述脂肪酸中的至少一种与多元醇进行酯化反应而形成酯。

[0108] 在第一步骤和第二步骤中的反应温度随原料的组成有所不同,优选在 100℃至 290℃下、更优选在 200℃至 270℃下。反应时间优选为 2 至 20 小时、更优选为 3 至 10 小时,

例如,在依次添加原料的情况下,反应时间是从开始添加原料时至得到最终产物的总时间。通过在上述条件下进行反应, α , β -不饱和羧酸或其酸酐与具有不饱和键的松香类发生加成反应(阿尔德-烯反应或狄尔斯-阿尔德反应),生成 α , β -不饱和羧酸或其酸酐与松香的加合物。

[0109] 在第一步骤中,在上述加成反应结束后,或在该加成反应进行的同时,选自上述加合物、未反应的松香类、以及未反应的 α , β -不饱和羧酸或其酸酐中的至少一种与脂肪酸通过来自金属化合物的金属离子形成交联体。

[0110] 此外,在第二步骤中,在第一步骤的交联反应结束后,或在交联反应进行的同时,选自脂肪酸、上述加合物、上述交联体、未反应的松香类、以及未反应的 α , β -不饱和羧酸或其酸酐中的至少一种与多元醇反应而形成酯。由于加合物在分子内具有2个以上的羧基,因此能够与多元醇反应形成酯,并且能够得到高分子量化的树脂(松香改性聚酯类树脂)。此外,在分子内具有羧基的交联体与多元醇反应被酯化。

[0111] 另一方面,在使用油脂的情况下,本发明的用于胶版印刷油墨的树脂例如通过以下的A步骤至C步骤获得。

[0112] A步骤:形成交联体,所述交联体由选自松香类、 α , β -不饱和羧酸或其酸酐、以及由所述松香类和所述 α , β -不饱和羧酸或其酸酐形成的加合物中的至少一种,通过来自所述金属化合物的金属离子交联而形成;

[0113] B步骤:使选自所述松香类、所述 α , β -不饱和羧酸或其酸酐、所述松香类与所述 α , β -不饱和羧酸或其酸酐形成的加合物、以及所述交联体中的至少一种与多元醇进行酯化反应而形成酯;

[0114] C步骤,使在所述B步骤中得到的酯和油脂进行酯交换反应,并将所述油脂中的烷基引入所述酯中。

[0115] A步骤至C步骤中的反应温度及反应时间与使用脂肪酸时的温度及时间相同。通过在上述条件下进行反应, α , β -不饱和羧酸或其酸酐与具有不饱和键的松香类发生加成反应(阿尔德-烯反应或狄尔斯-阿尔德反应),生成 α , β -不饱和羧酸或其酸酐与松香类的加合物。

[0116] 在A步骤中,在上述加成反应结束后,或在该加成反应进行的同时,选自上述加合物、未反应的松香类、以及未反应的 α , β -不饱和羧酸或其酸酐中的至少一种,通过来自金属化合物的金属离子形成交联体。

[0117] 在B步骤中,在A步骤的交联反应结束后,或在交联反应进行的同时,选自上述加合物、上述交联体、未反应的松香类、以及未反应的 α , β -不饱和羧酸或其酸酐中的至少一种与多元醇反应而形成酯。由于加合物在分子内具有2个以上的羧基,因此能够与多元醇反应形成酯,从而能够得到高分子量化的树脂(松香改性聚酯类树脂)。如上所述,在分子内具有羧基的交联体与多元醇反应被酯化。

[0118] 在C步骤中,在B步骤中的酯化反应结束后,或在酯化反应进行的同时,通过生成的酯与油脂的酯交换反应,将油脂中的烷基引入松香改性聚酯类树脂中。通过C步骤,在B步骤中形成的酯的至少一部分与油脂进行酯交换反应,从而获得引入了来自油脂的烷基(例如,具有12个以上碳原子的烷基)的松香改性聚酯树脂。

[0119] 在不影响本发明的效果的范围内,除了上述松香改性聚酯树脂之外,本发明的用

于胶版印刷油墨的树脂中也可以包含虫胶、硬沥青、醇酸树脂、松香改性酚醛树脂等其他的油墨用树脂。

[0120] (胶版印刷用油墨)

[0121] 接着,对使用了本发明的用于胶版印刷油墨的树脂的胶版印刷油墨进行说明。为了调制清漆,本发明的用于胶版印刷油墨的树脂通常与干性油或半干性油(例如,亚麻仁油、桐油、大豆油、大豆精制油等)以及溶剂(例如,脂肪族烃溶剂等)一起混合。

[0122] 在不影响本发明的效果的范围内,考虑到粘弹性,在使用本发明的用于胶版印刷油墨的树脂调制清漆时,也可以添加各种胶凝剂。作为胶凝剂不受特别限定,例如可以举出铝醇盐、铝皂等铝化合物;锰、钴、锆等金属皂;链烷醇胺等。胶凝剂可以单独使用,也可以将两种以上一起使用。

[0123] 由于本发明的用于胶版印刷油墨的树脂没有使用醛及酚类,因此不需要合成甲阶酚醛树脂。此外,由于使用金属化合物形成交联体,因此与松香改性酚醛树脂相比,本发明的用于胶版印刷油墨的树脂能够在比较短的时间内进行漆化。

[0124] 将期望颜色的颜料(黑色颜料、蓝色颜料、红色颜料等)分散在得到的清漆中,以调制胶版印刷油墨。

[0125] 使用本发明的用于胶版印刷油墨的树脂所得到的胶版印刷油墨具有优异的干燥性以及印刷时的抗飞墨性,并且能够替代现有的松香改性酚醛树脂。进而,如果使用该胶版印刷油墨,则能够得到具有良好的光泽以及柔软的涂层的印刷物。

[0126] 实施例

[0127] 以下,举出实施例和比较例具体地说明本发明,但本发明并不限定于这些实施例。

[0128] (实施例 1)

[0129] 将树脂原料整体设为 100 质量%时,将作为松香的脂松香以及作为脂肪酸的大豆油脂肪酸分别以 38 质量%及 36.8 质量%的比例投入反应容器中,吹入氮气并升温至 200℃,使其溶解。溶解后,分别以 7.6 质量%及 2.8 质量%的比例添加作为 α , β -不饱和羧酸或其酸酐的马来酸酐以及作为金属化合物的氧化锌,反应 1 小时。接着以 14.8 质量%的比例添加作为多元醇的季戊四醇,升温至 270℃,反应约 7 小时,得到用于胶版印刷油墨的树脂。

[0130] 在得到的树脂中,如果以金属化合物中的金属的量计算,则相对于脂肪酸 100 质量份,该金属的量为约 6.3 质量份。此外,相对于树脂原料中存在的 1 当量的羧基,包含 1.1 当量的多元醇(季戊四醇)。

[0131] 接着,分别以 50 质量%、15 质量%以及 35 质量%的比例投入得到的用于胶版印刷油墨的树脂、大豆精制油以及 AF7(新日本石油化学(株)生产,无芳烃溶剂),在 180℃下搅拌 1 小时,得到清漆。

[0132] 分别以 70 质量%、19 质量%的比例混合得到的清漆和蓝色颜料,并使用三辊开炼机((株)井上制作所制造,S-43/4×11)将蓝色颜料分散在清漆中。接着,分别以 4 质量%及 7 质量%的比例添加清漆和 AF7 以将在 25℃下的粘附性调整为 6 至 7,从而得到胶版印刷油墨。

[0133] (实施例 2 至 8 及比较例 1 至 5)

[0134] 除了按照表 1 所示的比例使用表 1 所示的成分以外,按照与实施例 1 相同的顺序,

分别得到用于胶版印刷油墨的树脂。在实施例 2 至 8 及比较例 1 至 5 中,相对于树脂原料中存在的 1 当量的羧基,包含有 1.0 至 1.3 当量的多元醇。

[0135] 接着,除了使用分别得到的用于胶版印刷油墨的树脂以外,按照与实施例 1 相同的顺序得到清漆。此外,由于在比较例 1 中得到的树脂对 AF7 的溶解性过低,因此在比较例 1 的树脂中产生白浊而无法得到清漆。

[0136] 除了使用分别得到的清漆以及按照表 2 所示的比例使用清漆、AF7 和蓝色颜料以外,按照与实施例 1 相同的顺序分别得到胶版印刷油墨。表 2 中的清漆的含量记载的是总量,在分散蓝色颜料时使用 70 质量%,在调整粘附性时使用余量。

[0137] (参考例)

[0138] 除了使用现有的松香改性酚醛树脂(哈利玛化学合成(株)生产、Halifax phenol P-600)作为用于胶版印刷油墨的树脂以外,按照与实施例 1 相同的顺序调制清漆,以表 2 所示的比例使用清漆、AF 和蓝色颜料,得到胶版印刷油墨。此外,Halifax phenol P-600 是将松香的季戊四醇酯和苯酚甲醛初始缩合物反应而得到的树脂。

[0139] 通过以下方法评价实施例 1 至 8、比较例 2 至 5 以及参考例中得到的胶版印刷油墨的(1)光泽值、(2)干燥性、(3)抗飞墨性、以及(4)最大乳化量。结果示于表 2。

[0140] (1) 光泽值

[0141] 使用 RI 测试机(石川岛产业机械(株)制造,RI-2)双分离辊将 0.2ml 的胶版印刷油墨在涂布纸(三菱制纸(株)生产,珠光涂料)上展色。使用 60° -60° 光泽计(太佑机材(株)制造,micro-TRI-gloss)测定展色后经过 24 小时后的油墨的光泽。当测定的值在 50 以上时,将其评价为具有光泽性。

[0142] (2) 干燥性

[0143] 使用 RI 测试机双分离辊将 0.2ml 的胶版印刷油墨在涂布纸(三菱制纸(株)生产,珠光涂料)上展色。将加热枪((株)石崎电机制作所制造,Plastic jet PJ-208A)的排气口的前端安装在距印刷物 30cm 的位置处,将热风吹到印刷物上,用手指触碰印刷面,确认粘附性。测定直到手指不再能够感知粘附性的时间,并按照下述基准进行 5 级评价。通常,在这些评价中,认为 3 级以上的评价是能够使用的水平。

[0144] 5:在 2 分钟以内干燥性非常良好的情况

[0145] 4:在 3 分钟以内干燥性良好的情况

[0146] 3:在 5 分钟以内干燥性一般的情况

[0147] 2:在 7 分钟以内干燥性迟缓的情况

[0148] 1:在 7 分钟以上干燥性显著迟缓的情况

[0149] (3) 抗飞墨性

[0150] 将 2 杯(360ml)胶版印刷油墨放在油墨粘性仪(东洋精密机械(株)制造)上,以 2000rpm 旋转 2 分钟。用肉眼观察朝向放置在滚筒前面和下面的白纸上的油墨的飞溅状态,用以下 5 级进行评价。将 3 级以上的情况评价为具有优异的抗飞墨性。

[0151] 5:完全不产生飞溅的情况

[0152] 4:产生少量飞溅的情况

[0153] 3:虽然产生飞溅但能够使用的情况

[0154] 2:产生大量飞溅的情况

[0155] 1:产生非常激烈的飞溅的情况

[0156] (4) 最大乳化量

[0157] 使用电磁共鸣式 (resotronic) 乳化试验机 (Novocontrol 公司制造), 在 40℃ 下, 以 2g/ 分的比例将水添加到 25g 的胶版印刷油墨中, 使其乳化。将乳化试验机的转数设定为 1200rpm。测定油墨不再吸收水 (不再乳化)、油墨与水开始分离时的水分量 (g)。将得到的水分量除以 25, 将用百分率表示的值作为最大乳化量。将最大乳化量为 50 至 100% 的情况称为容许范围。

[0158]

表 1

	实施例								比较例				
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5
松香	38.0	48.8	41.0	27.0	39.0	—	—	34.1	52.9	47.5	21.0	—	30.4
脂肪酸	—	—	—	—	—	34.7	35.8	—	—	—	—	32.1	—
脂松香	36.8	11.3	20.5	49.0	—	—	—	37.6	—	5.0	—	—	—
硬脂酸	—	—	—	—	22.3	38.3	—	—	—	—	59.0	35.0	—
妥尔油脂肪酸	—	—	—	—	—	—	29.2	—	—	—	—	—	32.0
马来酸酐	7.6	9.9	7.9	5.5	—	—	9.4	4.7	15.0	15.0	3.0	—	8.8
富马酸	—	—	2.0	—	9.7	—	—	—	—	—	—	8.8	—
丙烯酸①	—	—	—	—	—	4.8	—	—	—	—	—	—	—
醇	14.8	21.2	18.0	12.7	18.0	14.4	—	10.0	22.1	22.1	—	18.2	15.2
甘油	—	—	—	—	—	—	15.0	5.0	—	—	11.2	—	—
金属化合物	2.8	0.5	0.5	5.0	0.5	3.0	5.0	—	—	0.4	3.8	—	6.9
氧化锌	—	0.6	1.2	—	0.6	—	—	—	—	—	—	—	—
氢氧化钙	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
氧化镁	—	—	—	—	—	—	0.4	1.5	—	—	—	0.4	1.2
(金属的比例)	(2.3)	(0.7)	(1.1)	(4.0)	(0.7)	(2.4)	(4.3)	(0.9)	—	(0.3)	(3.1)	(0.2)	(6.3)
邻苯二甲酸	—	7.7	4.0	—	—	4.8	—	—	10.0	10.0	2.0	—	—
对叔丁基苯甲酸	—	—	—	0.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—
苯甲酸	—	—	4.9	—	9.9	—	5.2	7.1	—	—	—	5.5	5.5

羧酸①表示“ α 、 β -不饱和羧酸或其酸酐”，羧酸②表示“芳香族羧酸”。
醇表示“多元醇”。
金属的比例表示与金属化合物的金属部分相当的质量的比例。一起使用时表示总比例。

[0159]

表 2		实施例								比较例				参考例
		1	2	3	4	5	6	7	8	2	3	4	5	
油墨	漆油 (质量%)	74	76	74	78	74	74	75	77	72	79	74	72	70
	AF7 (质量%)	7	5	7	3	7	7	6	4	9	2	7	9	11
	蓝色颜料 (质量%)	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19
	粘附性值	6.5	6.4	6.5	6.5	6.5	6.7	6.5	6.6	6.4	6.6	6.6	6.5	6.5
	光泽值	63	52	60	69	65	66	57	62	47	70	63	58	60
	干燥性	3	5	4	3	4	4	4	3	5	1	2	4	4
	抗飞墨性	4	5	4	3	5	5	5	3	5	1	1	5	4
	最大乳化量 (%)	90	83	84	73	70	72	96	54	55	60	54	111	66

[0160] 如表 2 所示可知,与使用了现有的松香改性酚醛树脂的胶版印刷油墨(参考例)相比,实施例 1 至 8 的胶版印刷油墨在(1)光泽值、(2)干燥性、(3)抗飞墨性、以及(4)最大乳化量上,均与其等同或更好。

[0161] 另一方面,比较例 2 的胶版印刷油墨由于树脂中的脂肪酸的含量过少,因此对于溶剂的溶解性降低,光泽性差。比较例 3 的胶版印刷油墨由于脂肪酸的含量多,因此虽然光泽性良好,但干燥性和抗飞墨性差。比较例 4 的胶版印刷油墨由于金属化合物的含量相对于脂肪酸的含量过少,因此干燥性和抗飞墨性差。比较例 5 的胶版印刷油墨由于金属化合物的含量相对于脂肪酸的含量过多,因此最大乳化量增大。

[0162] (实施例 9)

[0163] 将树脂原料整体设为 100 质量%时,将脂松香以及大豆油分别以 41.0 质量%及 38.0 质量%的比例投入反应容器中,一边吹入氮气一边升温至 200℃,使其溶解。溶解后,分别以 7.6 质量%、2.8 质量%的比例添加马来酸酐和氧化锌,反应 2 小时。接着以 10.6 质量%的比例添加季戊四醇作为多元醇,升温至 270℃,反应约 7 小时,得到用于胶版印刷油墨的树脂。

[0164] 在得到的树脂中,如果以金属化合物中的金属的量计算,则相对于油脂 100 质量份,该金属的量为 6.1 质量份。此外,相对于树脂原料中存在的 1 当量的羧基,包含有 1.1 当量的多元醇(季戊四醇)。

[0165] 接着,分别以 50 质量%、15 质量%以及 35 质量%的比例投入得到的用于胶版印刷油墨的树脂、大豆精制油以及上述 AF7,在 180℃下搅拌 1 小时,得到清漆。

[0166] 分别以 70 质量%、19 质量%的比例混合得到的清漆和蓝色颜料,并使用上述三辊开炼机将蓝色颜料分散在清漆中。接着,分别以 4 质量%及 7 质量%的比例添加清漆和 AF7 以将在 25℃下的粘附性调整为 6 至 7,从而得到胶版印刷油墨。

[0167] (实施例 10 至 16 及比较例 6 至 10)

[0168] 除了按照表 3 所示的比例使用表 3 所示的成分以外,按照与实施例 9 相同的顺序,分别得到用于胶版印刷油墨的树脂。而且,比较例 6 与上述比较例 1 相同。在实施例 10 至 16 及比较例 6 至 10 中,相对于树脂原料中存在的 1 当量的羧基,包含有 1.0 至 1.2 当量的多元醇。

[0169] 接着,除了使用分别得到的用于胶版印刷油墨的树脂以外,按照与实施例 9 相同的顺序,得到清漆。与比较例 1 相同,比较例 6 的树脂由于对 AF7 的溶解性过低,因此在比较例 6 的树脂中产生白浊而无法得到清漆。除了使用分别得到的清漆以及按照表 4 所示的比例使用清漆、AF7 和蓝色颜料以外,按照与实施例 9 相同的顺序分别得到胶版印刷油墨。表 4 中的清漆的含量记载的是总量,在分散蓝色颜料时使用 70 质量%,在调整粘附性时使用余量。

[0170] 通过与实施例 1 相同的方法评价实施例 9 至 16、比较例 7 至 10 中得到的胶版印刷油墨的(1)光泽值、(2)干燥性、(3)抗飞墨性、以及(4)最大乳化量。结果示于表 4。此外,表 4 的参考例与表 2 的参考例相同。

[0171]

表 3

		实施例										比较例				
		9	10	11	12	13	14	15	16	6	7	8	9	10		
松香	脂松香	41.0	49.0	43.0	31.0	39.2	—	—	39.2	52.9	47.5	26.2	38.3	33.4		
	妥尔油松香	—	—	—	—	—	36.7	38.4	—	—	—	—	—	—		
油脂	大豆油	38.0	11.3	20.5	49.0	—	—	—	37.6	—	5.0	59.0	—	—		
	亚麻仁油	—	—	—	—	25.4	38.3	—	—	—	—	—	35.0	—		
	棕榈油	—	—	—	—	—	—	29.2	—	—	—	—	—	32.0		
羧酸①	马来酸酐	7.6	9.9	7.9	6.0	—	—	—	4.7	15.0	15.0	3.0	—	8.8		
	富马酸	—	—	2.0	—	9.7	—	—	—	—	—	—	8.8	—		
	丙烯酸	—	—	—	—	—	4.8	—	—	—	—	—	—	—		
醇	季戊四醇	10.6	19.2	16.0	8.2	14.9	10.4	—	4.9	22.1	22.1	—	12.0	12.2		
	甘油	—	—	—	—	—	—	12.4	5.0	—	—	6.0	—	—		
金属化合物	氧化锌	2.8	0.5	0.5	5.0	0.4	3.0	5.0	—	—	0.4	3.8	—	6.9		
	氢氧化钙	—	0.6	1.2	—	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—		
	氧化镁	—	—	—	—	—	—	0.4	1.5	—	—	—	0.4	1.2		
	(金属的比例)	(2.3)	(0.7)	(1.1)	(4.0)	(0.6)	(2.4)	(4.3)	(0.9)	—	(0.3)	(3.1)	(0.2)	(6.3)		
羧酸②	邻苯二甲酸	—	9.5	4.0	—	9.9	6.8	—	—	10.0	10.0	2.0	—	—		
	对叔丁基苯甲酸	—	—	—	0.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	苯甲酸	—	—	4.9	—	—	—	5.2	7.1	—	—	—	5.5	5.5		

羧酸表示“ α , β -不饱和羧酸或其酸酐”，羧酸②表示“芳香族羧酸”。
醇表示“多元醇”。
金属的比例表示与金属化合物的金属部分相当的质量的比例。一起使用时表示总比例。

[0172]

表 4

		实施例										参考例			
		9	10	11	12	13	14	15	16	7	8	9	10		
油墨	清漆 (质量%)	74	75	74	78	74	75	74	78	72	79	78	72		
	AF7 (质量%)	7	6	7	3	7	6	7	3	9	2	3	9		
	蓝色颜料 (质量%)	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19		
粘附性值		6.6	6.4	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.4	6.7	6.4	6.3	6.4		
光泽值		61	51	60	68	66	67	58	63	46	72	61	57		
干燥性		3	5	4	3	4	4	5	3	5	1	2	5		
抗飞墨性		4	4	4	4	4	5	5	3	5	1	2	5		
最大乳含量 (%)		87	80	81	71	67	66	92	54	55	57	51	120		

[0173] 如表 4 所示可知,与使用了现有的松香改性酚醛树脂的胶版印刷油墨(参考例)相比,实施例 9 至 16 的胶版印刷油墨在(1)光泽值、(2)干燥性、(3)抗飞墨性、以及(4)最

大乳化量上,均与其等同或更好。

[0174] 另一方面,比较例 7 的胶版印刷油墨由于树脂中的脂肪酸的含量过少,因此对于溶剂的溶解性降低,光泽性变差。比较例 8 的胶版印刷油墨由于油脂的含量多,因此虽然光泽性良好,但干燥性和抗飞墨性差。比较例 9 的胶版印刷油墨由于金属化合物的含量相对于油脂的含量过少,因此干燥性和抗飞墨性差。比较例 10 的胶版印刷油墨由于金属化合物的含量相对于油脂的含量过多,因此最大乳化量增大。