

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(43) 国际公布日
2009年10月22日 (22.10.2009)

PCT

(10) 国际公布号
WO 2009/127127 A1

- (51) 国际专利分类号:
C09D 11/10 (2006.01) B41M 1/10 (2006.01)
C08F 218/08 (2006.01) C08F 220/10 (2006.01)
C08F 4/34 (2006.01) C08F 212/08 (2006.01)
C08F 4/04 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2009/070116
- (22) 国际申请日: 2009年1月13日 (13.01.2009)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
200810104378.0 2008年4月18日 (18.04.2008) CN
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 中国科学院
化学研究所 (INSTITUTE OF CHEMISTRY, CHI-
NESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国北
京市海淀区中关村北一街2号, Beijing 100190
(CN).
- (71) 申请人及
(72) 发明人: 付勇 (FU, Yong) [CN/CN]; 中国四川省成
都市新津花园工业园区, Sichuan 611432 (CN).
- (72) 发明人: 及
(75) 发明人/申请人 (仅对美国): 王京霞 (WANG,
Jingxia) [CN/CN]; 中国北京市海淀区中关村北一
街2号, Beijing 100190 (CN)。 宋延林 (SONG,
Yanlin) [CN/CN]; 中国北京市海淀区中关村北一街
2号, Beijing 100190 (CN)。
- (74) 代理人: 北京润平知识产权代理有限公司 (RUN-
PING & PARTNERS); 中国北京市海淀区北四环西
路9号银谷大厦509室, Beijing 100190 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家
保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP,
KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,
ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。
- 本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) Title: INK RESIN USED FOR INTAGLIO PRINTING AND ITS PREPARING METHOD

(54) 发明名称: 用于凹版印刷的油墨树脂及其制备方法

(57) Abstract: An ink resin used for intaglio printing, comprises 30-50 wt% of ethyl acetate, 18-26 wt% of acrylic ester polymer, 3-6 wt% of styrene polymer, 18-25 wt% of vinyl acetate polymer, 2-4 wt% of activity function polymer, 0.2-0.6 wt% of evocating agent and 6-10wt% of alcohol diluents; the reaction monomer of the said activity function polymer is selected from at least one of acrylic acid, acrylamide, methacrylic acid, maleic acid, hydroxyl ethyl acrylate, hydroxyl propyl-hydroxyl acrylate, glycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, hydroxyl methyl acrylate and/or hydroxyl propyl methacrylate. And a method of preparing the ink resin.

(57) 摘要:

一种用于凹版印刷的油墨树脂, 含有 30-50 重量%的醋酸乙酯, 18-26 重量%的丙烯酸酯聚合物, 3-6 重量%的苯乙烯类聚合物, 18-25 重量%的醋酸乙烯酯聚合物, 2-4 重量%的活性功能聚合物, 0.2-0.6 重量%的引发剂和 6-10 重量%的醇稀释剂; 所述活性功能聚合物的反应单体选自丙烯酸、丙烯酰胺、甲基丙烯酸、顺丁烯二酸、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸羟乙酯及甲基丙烯酸羟丙酯中的至少一种。以及一种制备该油墨树脂的方法。

WO 2009/127127 A1

用于凹版印刷的油墨树脂及其制备方法

技术领域

本发明涉及油墨树脂，特别涉及应用在凹版印刷油墨等塑料复合油墨方面的油墨树脂。

背景技术

近年来，随着包装工业的飞速发展，塑料凹印油墨市场不断增长。凹版印刷油墨在塑料包装行业应用非常广泛，如食品，医药，饲料，农产品，日用品等塑料包装，几乎包括了各行业包装，特别是应用于食品包装上。但现有的用于凹版印刷用的塑料复合油墨中的油墨树脂都不够环保，对人体有一定的伤害。随着“绿色食品和绿色产品”的出现，为适应社会发展需求，各大印刷企业也都在研究和启动绿色工程，以设法减少对环境的污染和破坏。因此，各种水性或醇溶性的油墨树脂应运而生。

例如，CN1970655A 公开了一种凹版醇水性复合塑料油墨，该油墨由以下重量配比的原料组分制成：

多元丙烯酸酯共聚树脂，15-60 份；聚酮树脂，1-6 份；颜料，8-30 份；分散剂，1-4 份；附着力促进（氯化聚烯烃）、螯合剂（乙酸丙酮钛），0.5-3 份；乙醇 30-50 份。

CN1542066A 公开了一种水性复合油墨，其特征是，该水性油墨由阴离子聚氨酯分散液、丙烯酸酯、颜料、亚酰胺交联剂、消泡剂、水及少量的异丙醇组成，所含组分的重量百分比为：

阴离子聚氨酯分散液为 15-30%，

丙烯酸酯乳液为 25-40%，

颜料为 10-30%，

亚酰胺交联剂为 0.5-2%，
消泡剂为 0.5-1%，
水为 10-30%，
异丙醇为 1-5%。

CN1613923A 公开了一种醇溶型凹版纸箱预印油墨，其特征是：它是由下述含量配比的组分制成的（以重量计）：

硝化纤维素，6-10%；
热塑性甲基丙烯酸甲酯树脂，7-13%；
丙二醇甲醚乙酸酯，4-12%；
邻苯二甲酸二辛酯，2-6%；
颜料预制体，15-25%；
乙酸乙酯，12-23%；
无水乙醇，32-43%；

其中，颜料预制体是由 35%硝化纤维素、5%邻苯二甲酸二辛酯和 60%有机颜料粉体组成。

CN100999648 公开了一种醇溶性纸印刷上光油，它由树脂、醇溶松香液、气相二氧化硅和溶剂制备而成，其特征在于，所述树脂为由含有 50-90%w/w 醋酸乙烯的原料制备而成的醇溶性树脂。

CN1415637A 公开了一种印刷用水性聚丙烯酸酯乳液，其特征在于，它的组成及质量份数配比为：

水，70-100；
乳化剂，1.0-3.0；
甲基丙烯酸甲酯，30-80；
（甲基）丙烯酸酯，30-70；
（甲基）丙烯酸，2.0-5.0；

引发剂，0.5-1.0。

其中，所述乳化剂为十二烷基磺酸钠和丁二酸磺酸盐类中的一种或两者并用；引发剂为过硫酸钾和过硫酸铵中的一种。

CN1415636A 公开了一种印刷用水性苯乙烯-丙烯酸酯乳液，其特征在于，它的组成及质量份数配比为：

水，70-100；

乳化剂，1.0-3.0；

苯乙烯：30-80；

（甲基）丙烯酸酯，30-70；

（甲基）丙烯酸，2.0-5.0；

引发剂：0.5-1.0；

其中，（甲基）丙烯酸酯是由丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸羟乙酯中的1-2种单体组成，并以丙烯酸丁酯为主体；（甲基）丙烯酸是丙烯酸和甲基丙烯酸中的一种；乳化剂是十二烷基磺酸钠和丁二酸磺酸盐类中的一种或两者并用；引发剂是过硫酸钾和过硫酸铵中的一种。

CN1718646A 公开了一种以合成水性固体丙烯酸树脂为基料的水性油墨，其特征在于：各组分的重量百分比为，

水性固体丙烯酸树脂 5-20%，助溶剂 5-20%，颜料 10-30%，助剂 0.5-5%，胺类物质 0.5-10%，余量为水，且其中的水性固体丙烯酸树脂为 10-50%丙烯酸系混合单体，0.1-1.5%过硫酸铵和余量为水的各组分共聚反应的产物。

这些油墨相对于传统的有机溶剂型油墨具有很好的环保优势，可以有效避免传统油墨对环境的污染及对操作人员和周围居民的健康威胁；另外还可以大大减少油墨因易燃易爆带来的安全隐患。但传统的水性油墨普遍存在干燥速度慢，光泽度低，易造成纸张收缩，印刷图案不耐水性，容易掉色等

缺点。而醇溶性油墨，由于以醇类为主要溶剂，价格昂贵，且醇溶性树脂一般选用醋酸乙烯酯作为单体，使得其最终得到的油墨树脂容易返粘且耐擦拭性差。为解决这些问题，本发明提供了一种环保型油墨树脂，可以解决上述问题，同时满足油墨应用的性能要求。

发明内容

本发明的目的之一是提供一种用于凹版印刷的油墨树脂，该树脂具有优良的耐擦拭强度及抗返粘性。

本发明的目的之二是提供工艺简单，容易实施的用于凹版印刷的油墨树脂的制备方法。

本发明提供了一种用于凹版印刷的油墨树脂，其中，所述油墨树脂含有 30-50 重量%的醋酸乙酯，18-26 重量%的丙烯酸酯聚合物，3-6 重量%的苯乙烯类聚合物，18-25 重量%的醋酸乙烯酯聚合物，2-4 重量%的活性功能聚合物，0.2-0.6 重量%的引发剂和 6-10 重量%的醇稀释剂；

所述活性功能聚合物的反应单体选自丙烯酸、丙烯酰胺、甲基丙烯酸、顺丁烯二酸、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸羟乙酯及甲基丙烯酸羟丙酯中的至少一种。

本发明提供了一种用于凹版印刷的油墨树脂的制备方法，其中，该方法包括下述步骤：

先将醋酸乙酯总量 75-85 重量%的醋酸乙酯加入到反应釜中，开动搅拌并升温至 65-80℃；将引发剂总重量一半的引发剂溶解在剩余的醋酸乙酯中，得到含有引发剂的醋酸乙酯溶液，将该含有引发剂的醋酸乙酯溶液匀速加入到所述反应釜中，搅拌 10-60 分钟后，在 75-78℃下，匀速滴加醋酸乙烯酯单体、丙烯酸酯单体、苯乙烯类单体和活性功能单体以及剩余的引发剂的混合物，滴加时间为 3-5 小时；滴加完毕后，保持温度为 75-78℃，并继续搅

拌 2-4 小时；然后降温至 40℃ 以下后，加入醇稀释剂，并降至室温；

其中，以各聚合物单体的总量为基准，丙烯酸酯单体的含量为 42.6-43.9 重量%，苯乙烯类单体的含量为 7.32-9.84 重量%，醋酸乙烯酯单体的含量为 41.0-43.9 重量%，活性功能单体的含量为 4.88-6.56 重量%；引发剂的用量为单体总量的 0.49-0.98 重量%；以得到的油墨树脂的总量为基准，各物质的用量使醋酸乙酯的含量为 30-50 重量%，引发剂的含量为 0.2-0.6 重量%，醇稀释剂的含量为 6-10 重量%；

其中，所述活性功能单体选自丙烯酸、丙烯酰胺、甲基丙烯酸、顺丁烯二酸、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸羟乙酯和甲基丙烯酸羟丙酯中的至少一种。

本发明的用于凹版印刷的油墨树脂是由醋酸乙烯酯单体、丙烯酸酯单体、苯乙烯类单体和活性功能单体等为原料，在自由基引发剂作用下通过溶液聚合得到。由于苯乙烯类单体的引入，使得所制备的用于凹版印刷的油墨树脂能够具有良好的耐擦拭性及抗返粘性。

具体实施方式

按照本发明，所述用于凹版印刷的油墨树脂含有 30-50 重量%的醋酸乙酯，18-26 重量%的丙烯酸酯聚合物，3-6 重量%的苯乙烯类聚合物，18-25 重量%的醋酸乙烯酯聚合物，2-4 重量%的活性功能聚合物，0.2-0.6 重量%的引发剂和 6-10 重量%的醇稀释剂；

所述活性功能聚合物的反应单体可以选自丙烯酸、丙烯酰胺、甲基丙烯酸、顺丁烯二酸、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸羟乙酯及甲基丙烯酸羟丙酯中的至少一种。

按照本发明，所述丙烯酸酯聚合物的反应单体可以选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯及甲基丙烯酸丁酯单体中的至少一

种。

所述苯乙烯类聚合物的反应单体可以选自苯乙烯和/或甲基苯乙烯。

所述的引发剂选自溶液聚合的自由基引发剂，一般为过氧化苯甲酰或偶氮二异丁氰等。

所述的醇稀释剂为低挥发的醇类，如乙醇，优选为质量浓度为 95% 的乙醇。

本发明的用于凹版印刷的油墨树脂的制备方法为采用溶液聚合方法实现的，所采用的典型的溶液聚合体系的制备方法包括下述步骤：

先将醋酸乙酯总量 75-85 重量%的醋酸乙酯加入到反应釜中，开动搅拌并升温至 65-80℃；将引发剂总重量一半的引发剂溶解在剩余的醋酸乙酯中，得到含有引发剂的醋酸乙酯溶液，将该含有引发剂的醋酸乙酯溶液匀速加入到所述反应釜中，搅拌 10-60 分钟后，在 75-78℃下，匀速滴加醋酸乙烯酯单体、丙烯酸酯单体、苯乙烯类单体和活性功能单体以及剩余的引发剂的混合物，滴加时间为 3-5 小时；滴加完毕后，保持温度为 75-78℃，并继续搅拌 2-4 小时；然后降温至 40℃以下，优选为 25-35℃后，加入醇稀释剂，并降至室温；

其中，以各聚合物单体的总量为基准，丙烯酸酯单体的含量为 42.6-43.9 重量%，苯乙烯类单体的含量为 7.32-9.84 重量%，醋酸乙烯酯单体的含量为 41.0-43.9 重量%，活性功能单体的含量为 4.88-6.56 重量%；引发剂的用量为单体总量的 0.49-0.98 重量%。以得到的油墨树脂的总量为基准，各物质的用量使醋酸乙酯的含量为 30-50 重量%，引发剂的含量为 0.2-0.6 重量%，醇稀释剂的含量为 6-10 重量%；

其中，所述活性功能单体选自丙烯酸、丙烯酰胺、甲基丙烯酸、顺丁烯二酸、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸羟乙酯和甲基丙烯酸羟丙酯中的至少一种。

按照本领域的认知，在聚合反应过程中，所加入的单体经聚合反应过程得到的聚合物量基本与所加单体的量相一致。这样保证了所得到的油墨树脂中各种聚合物的含量与上述油墨树脂所限定的各聚合物量相一致。也就是说，以得到的油墨树脂的总量为基准，醋酸乙酯的含量为 30-50 重量%，丙烯酸酯聚合物含量为 18-26 重量%，苯乙烯类聚合物的含量为 3-6 重量%，醋酸乙烯酯聚合物含量为 18-25 重量%，活性功能聚合物含量为 2-4 重量%，引发剂的含量为 0.2-0.6 重量%，醇稀释剂含量为 6-10 重量%。

所述丙烯酸酯单体选自丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯，丙烯酸丁酯，甲基丙烯酸甲酯及甲基丙烯酸丁酯等中的至少一种。

所述苯乙烯类单体为苯乙烯和/或甲基苯乙烯。

所述稀释剂为低挥发的醇类，如乙醇，优选质量浓度为 95% 的乙醇。

所述的引发剂选自溶液聚合的自由基引发剂，一般为过氧化苯甲酰或偶氮二异丁腈等。

按照本发明，所述搅拌的速度可以为 100-250 转/分钟。

按照本发明，总反应时间为 6-10 小时，优选为 7-8 小时，所述总反应时间指从滴加醋酸乙烯酯单体、丙烯酸酯单体、苯乙烯类单体和活性功能单体以及剩余的引发剂的混合物开始计算到加入醇稀释剂之前的时间。

本发明聚合体系中功能单体的用量不同，所得到产品的粘度会得到调整。本发明的最大优点是引入了增加膜强度的功能单体苯乙烯类，该单体可以有效提高树脂的玻璃化温度及聚合物链段的硬度，减少粘性单体的比例，从而有效提高所制备的油墨树脂的抗返粘性及耐擦拭性，在凹版印刷油墨方面具有潜在的应用前景。

本发明的油墨树脂主要应用于凹版印刷油墨，可以作为凹版印刷油墨的连接料，该凹版印刷油墨的组成可以为连接料 35 重量%、溶剂重量 30% 及颜料 35%，其中，溶剂和颜料的种类为本领域技术人员所公知，例如，所述

溶剂可以为醋酸乙酯、乙醇和异丙醇中的一种或几种；所述颜料可以为钛白粉、永固黄、立索尔宝红、酞菁蓝和碳黑中的一种。所得到的凹版印刷油墨经研磨后细度可达到 8 微米以下。

实施例 1

该实施例用于说明本发明的用于凹版印刷的油墨树脂的制备。

先将 166.8 克醋酸乙酯加入到反应釜中，开动搅拌并升温至 70℃，搅拌速度为 150 转/分，匀速加入引发剂的溶液(1.225 克过氧化苯甲酰溶于 41.705 克的醋酸乙酯)，搅拌十分钟，开始匀速滴加单体混合物(丙烯酸丁酯 115.05 克，醋酸乙烯酯 108.01 克，丙烯酸羟乙酯 14.02 克，丙烯酰胺 2.96 克，过氧化苯甲酰 1.225 克，苯乙烯 22.5 克)，滴加时间 4 小时，滴加过程中保持温度在 75-78℃。滴加完毕后，继续搅拌 3.5 小时，控制温度在 75-78℃。然后开启冷却水降温，并加入质量浓度为 95%的乙醇 46 克降温至室温即可出料。最终得到的油墨树脂含有 40.14 重量%的醋酸乙酯，22.15 重量%的丙烯酸酯聚合物，4.33 重量%的苯乙烯类聚合物，20.79 重量%的醋酸乙烯酯聚合物，3.27 重量%的活性功能聚合物，0.47 重量%的引发剂和 8.85 重量%的醇稀释剂。

实施例 2

该实施例用于说明本发明的用于凹版印刷的油墨树脂的制备。

先将 150.2 克醋酸乙酯加入到反应釜中，开动搅拌并升温至 75℃，搅拌速度为 170 转/分，匀速加入引发剂的溶液(1.25 克偶氮二异丁氰溶于 30.595g 的醋酸乙酯)，搅拌十分钟，开始匀速滴加单体混合物(丙烯酸丁酯 112.05 克，醋酸乙烯酯 110.01 克，丙烯酸羟乙酯 13.02 克，甲基丙烯酸 2.96 克，偶氮二异丁氰，1.25 克，苯乙烯 20.5 克)滴加时间 4.5 小时，滴加过程中保

持温度在 75-78℃。滴加完毕后，继续搅拌 3.0 小时，控制温度在 75-78℃。然后开启冷却水降温，并加入质量浓度为 95%乙醇 40 克降温至室温即可出料。最终得到的油墨树脂含有 37.52 重量%的醋酸乙酯，23.25 重量%的丙烯酸酯聚合物，4.25 重量%的苯乙烯类聚合物，22.74 重量%的醋酸乙烯酯聚合物，3.31 重量%的活性功能聚合物，0.52 重量%的引发剂和 8.30 重量%的醇稀释剂。

实施例 3

该实施例用于说明本发明的用于凹版印刷的油墨树脂的制备。

先将 187 克醋酸乙酯加入到反应釜中，开动搅拌并升温至 65℃，搅拌速度为 250 转/分，匀速加入引发剂的溶液（1.05 克偶氮二异丁氰溶于 33.795g 的醋酸乙酯），搅拌 30 分钟，开始匀速滴加单体混合物（甲基丙烯酸丁酯 112.05 克，醋酸乙烯酯 110.01 克，丙烯酸羟乙酯 13.02 克，甲基丙烯酸 2.96 克，偶氮二异丁氰，1.05 克，甲基苯乙烯 20.5 克）滴加时间 4.5 小时，滴加过程中保持温度在 75-78℃。滴加完毕后，继续搅拌 4.0 小时，控制温度在 75-78℃。然后开启冷却水降温，并加入质量浓度为 95%乙醇 40 克降温至室温即可出料。最终得到的油墨树脂含有 42.34 重量%的醋酸乙酯，21.49 重量%的丙烯酸酯聚合物，3.93 重量%的苯乙烯类聚合物，21.10 重量%的醋酸乙烯酯聚合物，3.07 重量%的活性功能聚合物，0.40 重量%的引发剂和 7.67 重量%的醇稀释剂。

实施例 4

该实施例用于说明本发明的用于凹版印刷的油墨树脂的制备。

先将 200.2 克醋酸乙酯加入到反应釜中，开动搅拌并升温至 80℃，搅拌速度为 200 转/分，匀速加入引发剂的溶液（1.20 克偶氮二异丁氰溶于 52.4g

的醋酸乙酯)，搅拌 50 分钟，开始匀速滴加单体混合物（丙烯酸丁酯 102.05 克，甲基丙烯酸甲酯 15.24 克，醋酸乙烯酯 115.01 克，丙烯酸羟乙酯 13.02 克，丙烯酸 1.2 克，甲基丙烯酸 1.4 克，丙烯酰胺 0.8 克，偶氮二异丁氰 1.20 克，甲基苯乙烯 10g，苯乙烯 10.5 克）滴加时间 5.0 小时，滴加过程中保持温度在 75-78℃。滴加完毕后，继续搅拌 2.5 小时，控制温度在 75~78℃。然后开启冷却水降温，并加入质量浓度为 95% 的乙醇 35 克降温至室温即可出料。最终得到的油墨树脂含有 45.17 重量% 的醋酸乙酯，21.49 重量% 的丙烯酸酯聚合物，1.79 重量% 的苯乙烯类聚合物，20.57 重量% 的醋酸乙烯酯聚合物，2.57 重量% 的活性功能聚合物，0.43 重量% 的引发剂和 6.26 重量% 的醇稀释剂。

实施例 5

该实施例用于说明凹版印刷油墨的制备以及性能测试。

分别将实施例 1、2、3 和 4 制备得到的油墨树脂 35 千克置于容器内，并在容器内加入颜料钛白粉 35 千克，醋酸乙酯 3 千克，工业酒精 27 千克；然后搅拌（转速为 8000 转/分钟）20 分钟让物料充分混合分散均匀，再经砂磨机研磨，研磨时保持物料不高于 40℃，研磨至细度为 5 微米以下即可。分别得到凹版印刷油墨 A1-A4。

并按照下述方法对油墨的性能进行测试，结果如表 1 所示。

储藏稳定性：参照 GB6753.3 涂料储存稳定性的方法测试得到。

抗返粘性测试方法：按照 GB13217.8 凹版油墨的抗粘连检验方法。

抗摩擦性（干磨）测试方法：参照 GB1768-79 涂膜的耐摩擦性方法。

细度测试方法：按照 GB/T13217.3 凹版塑料油墨的细度检验方法。

粘度测试方法：按照 GB/T13217.4 凹版塑料油墨的粘度检验方法。

表 1

凹版油墨编号	A1	A2	A3	A4
储藏稳定性	大于 2 年	大于 2 年	大于 2 年	大于 2 年
抗返粘性	60℃加热不返黏	60℃加热不返黏	60℃加热不返黏	60℃加热不返黏
抗摩擦性（干磨）	85 次	85 次	82 次	80 次
细度 （刮板细度计）	4.2 微米	4.5 微米	4.8 微米	5 微米
粘度（察恩杯 2 号）	39 秒	38.5 秒	37 秒	38 秒

从上述结果可以看出,采用本发明的油墨树脂制备得到的凹版油墨具有优良的耐擦拭强度及抗返粘性。

权利要求

1、一种用于凹版印刷的油墨树脂，其特征在于，所述油墨树脂含有 30-50 重量%的醋酸乙酯，18-26 重量%的丙烯酸酯聚合物，3-6 重量%的苯乙烯类聚合物，18-25 重量%的醋酸乙烯酯聚合物，2-4 重量%的活性功能聚合物，0.2-0.6 重量%的引发剂和 6-10 重量%的醇稀释剂；

所述活性功能聚合物的反应单体选自丙烯酸、丙烯酰胺、甲基丙烯酸、顺丁烯二酸、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸羟乙酯及甲基丙烯酸羟丙酯中的至少一种。

2、根据权利要求 1 所述的油墨树脂，其中，所述丙烯酸酯聚合物的反应单体选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯及甲基丙烯酸丁酯中的至少一种。

3、根据权利要求 1 所述的油墨树脂，其中，所述苯乙烯类聚合物的反应单体为苯乙烯和/或甲基苯乙烯。

4、根据权利要求 1 所述的油墨树脂，其中，所述引发剂为过氧化苯甲酰或偶氮二异丁氰；所述醇稀释剂为乙醇。

5、权利要求 1 所述用于凹版印刷的油墨树脂的制备方法，其中，该方法包括下述步骤：

先将醋酸乙酯总量 75-85 重量%的醋酸乙酯加入到反应釜中，开动搅拌并升温至 65-80℃；将引发剂总重量一半的引发剂溶解在剩余的醋酸乙酯中，得到含有引发剂的醋酸乙酯溶液，将该含有引发剂的醋酸乙酯溶液匀速加入到所述反应釜中，搅拌 10-60 分钟后，在 75-78℃下，匀速滴加醋酸乙烯酯

单体、丙烯酸酯单体、苯乙烯类单体和活性功能单体以及剩余的引发剂的混合物，滴加时间为 3-5 小时；滴加完毕后，保持温度为 75-78℃，并继续搅拌 2-4 小时；然后降温至 40℃ 以下后，加入醇稀释剂，并降至室温；

其中，以各聚合物单体的总量为基准，丙烯酸酯单体的用量为 42.6-43.9 重量%，苯乙烯类单体的用量为 7.32-9.84 重量%，醋酸乙烯酯单体的用量为 41.0-43.9 重量%，活性功能单体的用量为 4.88-6.56 重量%；引发剂的用量为单体总量的 0.49-0.98 重量%；以得到的油墨树脂的总量为基准，各物质的用量使醋酸乙酯的含量为 30-50 重量%，引发剂的含量为 0.2-0.6 重量%，醇稀释剂的含量为 6-10 重量%；

其中，所述活性功能单体选自丙烯酸、丙烯酰胺、甲基丙烯酸、顺丁烯二酸、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸羟乙酯和甲基丙烯酸羟丙酯中的至少一种。

6、根据权利要求 5 所述的方法，其中，所述丙烯酸酯单体选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸丁酯中的至少一种。

7、根据权利要求 5 所述的方法，其中，所述苯乙烯类单体为苯乙烯和/或甲基苯乙烯。

8、根据权利要求 5 所述的方法，其中，所述引发剂为过氧化苯甲酰或偶氮二异丁氰；所述醇稀释剂为乙醇。

9、根据权利要求 5 所述的方法，其中，搅拌的速度为 100-250 转/分钟。

10、根据权利要求 5 所述的方法，其中，总反应时间为 6-10 小时，所

述总反应时间指从滴加醋酸乙烯酯单体、丙烯酸酯单体、苯乙烯类单体和活性功能单体以及剩余的引发剂的混合物开始计算到加入醇稀释剂之前的时间。

11、一种用于凹版印刷的油墨树脂，其特征在于，所述油墨树脂是采用5-10中任意一项所述的方法制得的。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2009/070116

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C09D, C08F, B41M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, WPI, PAJ, CNPAT, CNKI: ink, paint, acetate, acrylic, styrene, alcohol, ester, resin, polymer, ethyl w acetate,

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN1415636A (UNIV NANKAI) 07.May 2003 (07.05.2003) , the whole document	1-11
A	CN1613923A (WANG Erjian) 11.May 2005 (11.05.2005) , the whole document	1-11
A	EP1016698A1(MITSUBISHI RAYON CO) 05.July 2000 (05.07.2000) , the whole document	1-11
A	JP2004285245A (DAINIPPON INK & CHEMICALS) 14.October 2004 (14.10.2004) , the whole document	1-11
A	JP2006219670A (DAINICHISEIKA COLOR CHEM) 24.August 2006 (24.08.2006) , the whole document	1-11

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&”document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search 23.Feb. 2009 (23.02.2009)	Date of mailing of the international search report 26 Mar. 2009 (26.03.2009)
--	--

Name and mailing address of the ISA/CN The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451	Authorized officer WANG, Hua Telephone No. (86-10)62084927
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2009/070116

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN1415636A	07.05.2003	CN1202149C	18.05.2005
CN1613923A	11.05.2005	CN1288217C	06.12.2006
EP1016698A1	05.07.2000	EP0629671A2	21.12.1994
		EP0629671A3	03.07.1996
		EP0629671B1	27.03.2002
		JP7228895A	29.08.1995
		JP3619261B2	09.02.2005
		US5612303A	18.03.1997
		US5612303B1	18.07.2000
		EP1016698B1	22.09.2004
		EP1016699A1	05.07.2000
		EP1016699B1	16.08.2006
		DE69430225T	24.10.2002
		JP2003147277A	21.05.2003
		JP3921154B2	30.05.2007
		JP2003155500A	30.05.2003
		JP3953925B2	08.08.2007
		DE69434030T	15.09.2005
		DE69434030E	28.10.2004
		JP2007092081A	12.04.2007
		DE69434827T	29.05.2008
		DE69434827E	28.09.2006
		DE69430225E	02.05.2002
JP2004285245A	14.10.2004	NONE	
JP2006219670A	24.08.2006	NONE	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2009/070116

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D11/10 (2006.01) i
C08F218/08 (2006.01) i
C08F4/34 (2006.01) i
C08F4/04 (2006.01) i
B41M1/10 (2006.01) i
C08F220/10 (2006.01) n
C08F212/08 (2006.01) n

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2009/070116

A. 主题的分类
参见附加页
按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)
IPC: C09D, C08F, B41M

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))
EPODOC, WPI, PAJ, CNPAT, CNKI: 油墨、醋酸乙酯、丙烯酸酯、丙烯酸、苯乙烯、醋酸乙烯酯、墨、醋酸、ink, paint, acetate, acrylic, styrene, alcohol, ester, resin, polymer, ethyl w acetate,

C. 相关文件

类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN1415636A (南开大学) 07.5 月 2003 (07.05.2003) 全文	1-11
A	CN1613923A (王尔健) 11.5 月 2005 (11.05.2005) 全文	1-11
A	EP1016698A1(MITSUBISHI RAYON CO) 05.7 月 2000 (05.07.2000) 全文	1-11
A	JP2004285245A (DAINIPPON INK & CHEMICALS) 14.10 月 2004 (14.10.2004) 全文	1-11
A	JP2006219670A (DAINICHISEIKA COLOR CHEM) 24.8 月 2006 (24.08.2006) 全文	1-11

其余文件在 C 栏的续页中列出。 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件	“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件
---	---

国际检索实际完成的日期 23.2 月 2009 (23.02.2009)	国际检索报告邮寄日期 26.3 月 2009 (26.03.2009)
---	---

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088 传真号: (86-10)62019451	授权官员 王华 电话号码: (86-10) 62084927
--	--

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2009/070116

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN1415636A	07.05.2003	CN1202149C	18.05.2005
CN1613923A	11.05.2005	CN1288217C	06.12.2006
EP1016698A1	05.07.2000	EP0629671A2	21.12.1994
		EP0629671A3	03.07.1996
		EP0629671B1	27.03.2002
		JP7228895A	29.08.1995
		JP3619261B2	09.02.2005
		US5612303A	18.03.1997
		US5612303B1	18.07.2000
		EP1016698B1	22.09.2004
		EP1016699A1	05.07.2000
		EP1016699B1	16.08.2006
		DE69430225T	24.10.2002
		JP2003147277A	21.05.2003
		JP3921154B2	30.05.2007
		JP2003155500A	30.05.2003
		JP3953925B2	08.08.2007
		DE69434030T	15.09.2005
		DE69434030E	28.10.2004
		JP2007092081A	12.04.2007
		DE69434827T	29.05.2008
		DE69434827E	28.09.2006
		DE69430225E	02.05.2002
JP2004285245A	14.10.2004	无	
JP2006219670A	24.08.2006	无	

A. 主题的分类:

C09D11/10 (2006.01) i

C08F218/08 (2006.01) i

C08F4/34 (2006.01) i

C08F4/04 (2006.01) i

B41M1/10 (2006.01) i

C08F220/10 (2006.01) n

C08F212/08 (2006.01) n