



Styrene allyl alcohol as a performance enhancer in ink applications

L'alcol stirene-allilico ottimizza la prestazione nelle applicazioni di inchiostri

Styrene allyl alcohol copolymer (Fig. 1) is a low molecular weight resinous polyol known as a performance enhancer in coating, ink and adhesive applications¹. In ink applications, styrene allyl alcohol copolymer (SAA) or some of its derivatives can be used to formulate superior performing inks used in writing (ballpoint) or printing applications such flexography, inkjet, lithography, gravure or xerography (toner) processes.

Thanks to its chemical, physical and rheological characteristics, SAA can be used as a binder or as an additive in various type of non-aqueous, hot melt, or powder ink formulations.

Furthermore, SAA derivatives such as carboxylated rosin-based SAA resin and (meth)acrylate SAA monomer have been prepared to incorporate the SAA structure into waterborne and radcure ink formulations respectively. Several ink properties are significantly improved when SAA (or a derivative) is incorporated into the ink formulation. The major benefits of SAA are the improvement of properties such as:

- gloss;
- adhesion on papers, metals and plastic (polypropylene, polystyrene, etc.);
- smudge resistance;
- water and chemicals resistance;
- abrasion (smears) resistance;
- viscosity reduction (enabling high solids);
- hardness;
- pigment wetting (increasing colour acceptance and development).

STYRENE ALLYL ALCOHOL COPOLYMER IN WRITING INKS

Water-fast non-aqueous writing inks for ballpoint pens can be prepared with the water-insoluble styrene allyl alcohol copolymer as binder, and a water-insoluble dye, which can be formed in-situ (U.S. Pat. 3,597,244).

Il copolimero alcol stirene allilico (Fig. 1) è un poliolo resinoso a basso peso molecolare noto come acceleratore di prestazione per applicazioni di rivestimenti, inchiostri e adesivi¹. Nelle applicazioni degli inchiostri, il copolimero alcol stirene

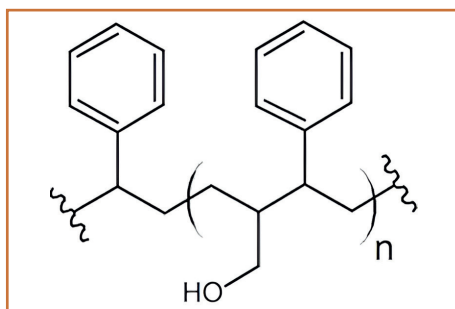


Fig. 1 - Styrene allyl alcohol copolymer
Copolimero alcol stirene allilico

allilico (SAA-Styrene allyl alcohol) o alcuni dei suoi derivati, può essere usato per formulare inchiostri di prestazione superiore utilizzati per la scrittura (penna sfera) o per applicazioni di stampa, come i processi di stampa flessografica, a getto d'inchiostro, litografia, rotocalco o xerografia (toner).

Grazie alle sue caratteristiche chimiche, fisiche e reologiche, SAA può essere utilizzato come legante o come additivo in diverse tipologie di formulazioni di inchiostri non-acquosi, ad alto punto di fusione o in polvere. Inoltre, i derivati SAA come

la resina SAA a base di colofonia carbossilata e il monomero SAA metacrilato vengono preparati in modo da incorporare la struttura SAA rispettivamente nelle formulazioni degli inchiostri a base acquosa e radcure.

Diverse proprietà degli inchiostri sono state migliorate in modo significativo dall'incorporazione della struttura SAA (o derivato) nella formulazione dell'inchiostro.

I vantaggi principali di SAA sono il miglioramento di proprietà quali:

- la brillantezza, l'adesione su carta, metallo e plastica (polipropilene, polistirene, ecc);
- resistenza alle macchie;
- resistenza all'acqua e agli agenti chimici;
- resistenza all'abrasione (strisce);
- riduzione della viscosità (per alto solidi);
- durezza;
- bagnabilità del pigmento (superiore accettazione e sviluppo del colore).

COPOLIMERO DELL'ALCOL STIRENE ALLILICO NEGLI INCHIOSTRI UTILIZZATI PER SCRIVERE

Gli inchiostri utilizzati per scrivere non acquosi resistenti



These non-aqueous inks have the required viscosity and rheology characteristic for this application and remain stable upon storage.

The writing inks can also be made via the preparation of an intermediary powder obtained by mixing at elevated temperature, a resins mixture with dyes and additives.

The resulting powder-based intermediate can subsequently be dissolved in solvents by the ink user. The resin mixture is

all'acqua per penne a sfera possono essere preparati con il copolimero dell'alcol stirene allilico idrosolubile come legante e un colorante non solubile in acqua che può essere formato in-situ (Brevetto U.S. 3,597,244).

Questi inchiostri non acquosi hanno la viscosità richiesta e le caratteristiche reologiche per questa applicazione e rimangono stabili in condizioni di stoccaggio.

Gli inchiostri per scrivere possono essere realizzati preparando una polvere intermedia ottenuta miscelando a temperatura elevata una miscela di resine con coloranti e additivi. L'intermedio a base di polvere risultante può essere poi disciolto nel solvente dall'utilizzatore dell'inchiostro. La miscela di resine è composta dal copolimero dell'alcol stirene allilico in combinazione con una resina alchidica (Brevetto U.S. WO 91/17222; Brevetto UK GB 2244280; Brevetto Euro 0 571 672; Brevetto 0 806 461) oppure in combinazione con una resina alchidica e una resina chetonica, anche denominata resina chetone-aldeide, resina chetonica o polichetone (Brevetto US WO 97/40110).

Inoltre, anche gli inchiostri fluorescenti non acquosi per penne a sfera possono essere formulati con il copolimero dell'alcol stirene allilico come legante (Brevetto U.S. WO 02/16514; Brevetto U.S. 6,517,619; Brevetto Euro 1 311 633).



We produce hardeners for high performance epoxy resins. We are specialized in the realization of reactive products like polyamides, polyamines, and adducts.

Hardeners and Epoxy:

Polyamidoamines
Aliphatic amines
Cycloaliphatic amines
Epoxy resins
Special products (bio-based, casting, waterbased, SA-free, and BA-free)

Applications:

Protective coating
Flooring
Anticorrosion paints
Constructions
Civil engineering
Composite



composed of styrene allyl alcohol copolymer in combination with an alkyd resin (U.S. Pat. WO 91/17222; UK Pat. GB 2244280; Euro. Pat. 0 571 672; Euro. Pat. 0 806 461) or in combination with an alkyd resin and a ketone resin, also called ketone-aldehyde resin, ketonic resin or polyketone resin, (U.S. Pat. WO 97/40110).

Additionally, non-aqueous fluorescent writing inks for ballpoint pens can also be formulated with styrene allyl alcohol copolymer as the binder (U.S. Pat. WO 02/16514; U.S. Pat. 6,517,619; Euro. Pat. 1 311 633).

STYRENE ALLYL ALCOHOL COPOLYMER IN PRINTING INKS

In the case of printing inks, non-aqueous inks were formulated using as binder an SAA-based alkyd resin prepared with coconut fatty acid (Euro. Pat. 0 112 995).

Fluorescent inks were prepared with a combination of styrene allyl alcohol copolymer and a long soya oil alkyd resin (U.S. Pat. 3,412,104).

Interestingly, when styrene allyl alcohol copolymer is used as binder in non-aqueous printing inks on curved polystyrene surfaces, it provides printed matter having excellent adhesion, excellent gloss, good scuff resistance, excellent moisture and detergent resistance (U.S. Pat. 3,397,074).

A non-aqueous solution of styrene allyl alcohol copolymer can be used to formulate printing inks that are designed to cohesively fail upon a de-lamination attack, therefore useful for identification documents (U.S. Pat. 7,143,950 (2006); U.S. Pat. 7,819,327). In this case, the adhesion strength is greater than the cohesion strength of the ink.

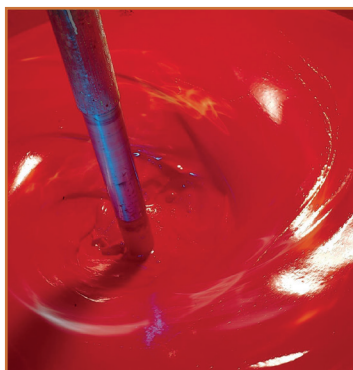
FLEXOGRAPHIC PRINTING INKS

Waterborne flexographic or gravure printing inks can be formulated with an amine neutralised SAA-based resin as binder (U.S. Pat. 3,929,701).

The resin is an esterified styrene allyl alcohol copolymer with a rosin resin or preferably a fortified (maleic or fumaric adduct) rosin, and a fortified drying or semi-drying oil. These inks are low foaming and have low viscosity, enabling them to carry more pigment or filler. Also, they provide good grease and detergent resistance, as well as solvent release, wet rub and gloss properties.

Styrene allyl alcohol copolymer esterified with fortified rosin which has previously been reacted with polyols (preferably a blend of diethylene glycol/glycerol), can be used as ink pigment grinding resin for waterborne flexographic and rotogravure printing inks (U.S. Pat. 5,166,245).

This alkali-soluble amine neutralised resin provides stable, low viscosity pigment dispersions, over a wide range of pH values while maintaining excellent physical properties in the finished inks with maximum colour strength.



IL COPOLIMERO DELL'ALCOL STIRENE ALLILICO NEGLI INCHIOSTRI DA STAMPA

Nel caso degli inchiostri da stampa, gli inchiostri non acquosi sono stati formulati usando una resina alchidica a base di SAA come legante, preparata con l'acido grasso della noce di cocco (Brevetto Euro 0 112 995).

Gli inchiostri fluorescenti sono stati preparati con una combinazione di copolimero dell'alcol stirene allilico e una resina alchidica di soia lungolio (Brevetto U.S. 3,412,104).

È interessante osservare che quando il copolimero dell'alcol stirene allilico viene utilizzato come legante negli inchiostri da stampa non acquosi su superfici di polistirene curve, esso fornisce materiale stampato dotato di un'eccellente adesione, eccellente brillantezza, buona resistenza allo sfregamento e un'eccellente resistenza all'umidità e ai detergenti (Brevetto U.S. 3,397,074). Una soluzione non acquosa del copolimero dell'alcol stirene allilico può essere utilizzata per formulare inchiostri da stampa che vengono sviluppati per cedere coesivamente in caso di un attacco di delaminazione, utile quindi per l'identificazione di documenti (Brevetto U.S. 7,143,950 (2006); Brevetto U.S. 7,819,327). In questo caso, la tenacità adesiva è superiore rispetto a quella coesiva dell'inchiostro.

INCHIOSTRI PER STAMPA FLESSOGRAFICA

Gli inchiostri per stampa flessografica o rotocalco a base acquosa possono essere formulati con una resina a base SAA neutralizzata con ammina come legante (Brevetto U.S. 3,929,701).

La resina è un copolimero dell'alcol stirene allilico esterificato con una resina di colofonia o preferibilmente una colofonia rinforzata (addotto maleico o fumarico) e un olio rinforzato essiccante o semi-essiccante.

Questi inchiostri formano poca schiuma e presentano una viscosità ridotta permettendo così di portare una quantità superiore di pigmento o riempitivo. Inoltre, essi offrono una buona resistenza ai lubrificanti e al detergente, oltre alle proprietà di rilascio di solvente, di resistenza allo sfregamento su bagnato e di brillantezza.

Il copolimero dell'alcol stirene allilico esterificato con colofonia rinforzata che reagisce prima con i polioli (preferibilmente una miscela di dietilen glicole/glicerolo) può essere utilizzato come resina macinata per pigmenti di inchiostri per inchiostri per stampa rotocalco e flessografica (Brevetto U.S. 5,166,245). Questa resina neutralizzata con ammina, solubile in alcali fornisce pigmenti in dispersione stabili e a bassa viscosità, su una ampia gamma di valori pH mantenendo eccellenti proprietà fisiche negli inchiostri finiti e la massima tenacità colorante.



INK-JET INKS

For ink-jet application using an aqueous based ink (still containing water-soluble solvent), a non-aqueous solution of styrene allyl alcohol copolymer can be used in a separate cartridge as a one-part fixer system to overcoat a printing page to enhance printing performance such as smear-fastness, smudge-fastness, water-fastness, and light-fastness (Euro. Pat. 1 223 046; U.S. Pat. 7,446,134).

The presence of styrene allyl alcohol copolymer in an ink-jet ink based on a combination of polyvinyl chloride, polyvinyl acetate and hydrogenated rosin ester improves the abrasion resistance of the ink applied on high density polyethylene and polypropylene (U.S. Pat. WO 2022/125767; U.S. Pat. 2024/0043707).

The combination of styrene allyl alcohol copolymer with terpene phenolic resins allows the formulation of non-aqueous thermal ink-jet ink which can be applied for a long time either at low temperature (5° C) or high temperature (40° C) across a wide humidity range, with improved print quality and adhesion (U.S. Pat. WO 2020/223533).

The smears resistance of a waterborne ink-jet ink still containing solvent and formulated with a polyurethane

STAMPA A GETTO D'INCHIOSTRO

Per le applicazioni a getto d'inchiostro con l'utilizzo di un inchiostro a base acquosa (contenente solvente solubile in acqua), può essere utilizzata una soluzione non acquosa di copolimero di alcol stirene allilico in una cartuccia separata come sistema di fissaggio monocomponente per sovraverniciare una pagina di stampa e migliorarne la prestazione con la resistenza alla formazione di macchie, alle sbavature, all'acqua e alla luce. (Brevetto Euro 1 223 046; Brevetto U.S. 7,446,134).

La presenza del copolimero dell'alcol stirene allilico in un inchiostro a getto in base alla combinazione di polivinil cloruro, polivinil acetato e estere di colofonia idrogenata migliora la resistenza all'abrasione dell'inchiostro applicato su polipropilene e sul polietilene ad alta densità (Brevetto U.S. WO 2022/125767; Brevetto U.S. 2024/0043707).

La combinazione del copolimero dell'alcol stirene allilico con le resine fenoliche terpeniche fornisce una formulazione di inchiostro a getto termico non acquoso che può essere applicato per un lungo periodo a basse temperature (5° C) o ad alte temperature (40° C) in un range di umidità ampio, con una qualità di stampa e adesione superiori (Brevetto U.S.

Active Rust Conversion Primer



ADDAPT
Chemicals BV

Beat rust effectively with **Anticor™ RCP**; a ready-to-use rust conversion primer with excellent metal adhesion and anti-corrosion properties.

- ✓ Direct application over rusted surfaces
- ✓ Strong adhesion to multiple substrates
- ✓ Water-based, zinc and halogen-free
- ✓ Stops rust formation at its source
- ✓ Excellent recoatability



dispersion is improved by the addition of styrene allyl alcohol copolymer (dissolved in di(propylene glycol) methyl ether) (U.S. Pat. 7,176,248). Transparent hot melt ink for use in ink-jet application can be prepared using styrene allyl alcohol copolymer, glycerol-modified rosin ester, stearic acid and a glycol ester of fatty acid as transparentising agents (U.S. Pat. 5,185,035; U.S. Pat. WO 91/18065).

The combination of styrene allyl alcohol copolymer with alkylbenzenesulfonamides, allows formulation of hot-melt ink-jet ink with high mechanical strength and the abrasion resistance resulting in high-quality images (U.S. Patent 4,820,346; Euro. Pat. 0 475 707).

RADCURE INKS

The synthesis of the acrylated SAA and its use in UV or EB cure coating applications has been reported some time ago. Recently several patents which are still active have reported its use in UV cure inks (U.S. Pat. WO 2005/021666; U.S. Pat. 2006/0183868; Euro. Pat. 1 660 599; U.S. Pat. 7,423,092). The presence of acrylated styrene allyl alcohol copolymer in UV-curable inks, such as UV-lithographic inks, provides significant improvement on the ink-water balance (ink-water emulsion stability on press) and on pigment wetting (flow in ink duct). Additionally, depending on the alkoxyated (meth) acrylated monomer, the ink composition can exhibit a very high cure speed.

Styrene allyl alcohol copolymer dissolved in ethoxylated trimethylolpropane triacrylate can be used as gel-like additive in lithographic inks (U.S. Pat. WO 2008/094863). This gel enhances the viscosity, the emulsion capacity, the print transfer and reduced misting of the ink.

Interestingly, the replacement of isobutyl benzoin ether by SAA benzoin ether in the photoinitiator system allows the UV curable ink composition to have a significant improvement in terms of cure speed, gloss, toughness, abrasion resistance and rub resistance (U.S. Pat. 4,201,842; U.S. Pat. 4,334,970).

CONCLUSION

Styrene allyl alcohol copolymer (SAA) and several of its derivatives can be used in the ink industry due to imparting a wide range of beneficial properties. Therefore, they serve as an important performance-enhancing resins, allowing ink formulators to adapt and improve the characteristics of their ink formulations.

REFERENCES

1. European Coating Journal, vol. 07/08 2023, page 34; Farbe und Lack, 1/2024, page 53; Pitture e Vernici - European Coatings - Formulation 5 / 2023, page 14; Pitture e Vernici - European Coatings - Formulation 1 / 2025, page 12.

WO 2020/223533).

La resistenza alle macchie di un inchiostro a getto a base acquosa contenente solvente e formulato con una dispersione poliuretanica viene ottimizzata con l'aggiunta del copolimero dell'alcol stirene allilico (disciolto in (dipropilene-glicole) metil etere) (Brevetto U.S. 7,176,248).

L'inchiostro trasparente ad alto punto di fusione per applicazioni di inchiostro a getto può essere preparato con il copolimero dell'alcol stirene allilico, estere di colofonia glicerol-modificata, acido stearico e un glicol estere dell'acido grasso come agenti trasparenti (Brevetto U.S. 5,185,035; Brevetto U.S. WO 91/18065).

La combinazione del copolimero dell'alcol stirene allilico con gli alchil-benzene sulfonammidi, permette la formulazione di inchiostri ad alto punto di fusione ed alta tenacità meccanica e resistenza all'abrasione da cui derivano immagini di alta qualità (Brevetto U.S. 4,820,346; Brevetto Euro 0 475 707).

INCHIOSTRI RADCURE

La sintesi della SAA acrilata e il suo uso nelle applicazioni di rivestimento a reticolazione EB o UV è stata riportata tempo fa. Recentemente diversi brevetti ancora attivi ne descrivono l'utilizzo negli inchiostri reticolati a UV (Brevetto U.S. WO 2005/021666; Brevetto U.S. 2006/0183868; Brevetto Euro 1 660 599; Brevetto U.S. 7,423,092). La presenza del copolimero dell'alcol stirene allilico negli inchiostri reticolabili a UV, come gli inchiostri litografici a UV apporta grandi migliorie al bilanciamento inchiostro-acqua (stabilità dell'emulsione inchiostro-acqua sui cilindri) così come alla bagnabilità del pigmento (scorrimento nel condotto dell'inchiostro). Inoltre, in base al monomero alcossilato-metacrilato, la composizione dell'inchiostro può presentare una velocità di reticolazione molto elevata. Il copolimero dell'alcol stirene allilico disciolto nel trimetilol-propano triacrilato etossilato può essere utilizzato come additivo simile a gel negli inchiostri litografici (Brevetto U.S. WO 2008/094863). Questo gel migliora la viscosità, la capacità emulsionante, il trasferimento di stampa e la nebulizzazione dell'inchiostro.

È interessante osservare che la sostituzione dell'etere isobutil benzoino con l'etere benzoino SAA nel sistema del fotoiniziatore consente alla composizione dell'inchiostro reticolabile a UV di migliorare notevolmente in termini di velocità di reticolazione, brillantezza, tenacità, resistenza all'abrasione e allo sfregamento (Brevetto U.S. 4,201,842; Brevetto U.S. 4,334,970).

CONCLUSIONI

Il copolimero dell'alcol stirene allilico (SAA) e molti dei suoi derivati può essere utilizzato nella produzione dell'inchiostro offrendo una vasta serie di proprietà vantaggiose. Di conseguenza, essi agiscono da resine che ottimizzano la prestazione, consentendo ai formulatori di inchiostri di adeguare e migliorare le caratteristiche delle loro formulazioni.