



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201538595 A

(43)公開日：中華民國 104 (2015) 年 10 月 16 日

(21)申請案號：104102148

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 01 月 22 日

(51)Int. Cl.：

C08L33/04 (2006.01)

C08J3/24 (2006.01)

C09D133/04 (2006.01)

D21H19/20 (2006.01)

(30)優先權：2014/01/22

世界智慧財產權組織

PCT/CN2014/071127

(71)申請人：巴地斯顏料化工廠(德國) BASF SE (DE)

德國

(72)發明人：李莉 LI, LILY (CN)；夏建峰 XIA, JEFF JIANFENG (CN)；劉春英 LIU, ERIN CHUNYING (CN)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：12 共 18 頁

(54)名稱

可交聯丙烯酸酯聚合物組合物

A CROSSLINKABLE ACRYLATE POLYMER COMPOSITION

(57)摘要

本發明係關於一種可交聯丙烯酸酯聚合物組合物，其包括具有 50 至 100°C 之 Tg 之第一聚合物及具有 -10 至 25°C 之 Tg 之第二聚合物，其中該組合物具有 1 至 30mg KOH/g 之酸值，或該組合物具有 1 至 39mg KOH/g 之酸值及該第一聚合物與該第二聚合物中至少一者包括基於該組合物之重量計 0.1 至 5 重量%之具有可交聯官能團之單體單元，及其製備之底漆。本發明亦關於該底漆用於製備啤酒瓶標籤紙之用途。

The invention relates to a crosslinkable acrylate polymer composition comprising a first polymer having Tg of 50 to 100°C and a second polymer having Tg of -10 to 25°C, wherein the composition has an acid number of 1-30 mg KOH/g, or the composition has an acid number of 1-39 mg KOH/g and at least one of the first polymer and the second polymer comprises 0.1-5wt% of monomer units having a crosslinkable functional group based on the weight of the composition, and a primer prepared thereof. The invention also relates to use of said primer for preparing beer bottle label paper.

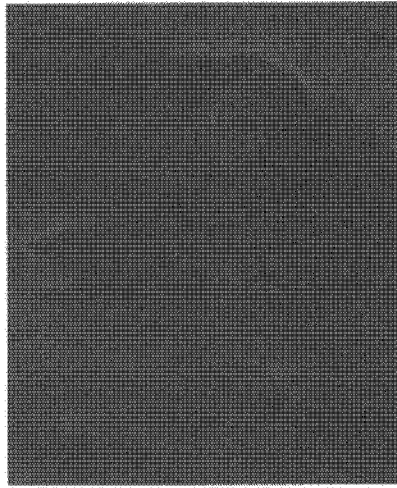


圖 2

發明摘要

※ 申請案號：104/0748

※ 申請日：104.1.22

C08L33/04(2006.01)
C08J3/24(2006.01)
C09D133/04(2006.01)
D21H19/20(2006.01)

※IPC 分類：C08L

【發明名稱】

可交聯丙烯酸酯聚合物組合物

A CROSSLINKABLE ACRYLATE POLYMER COMPOSITION

【中文】

本發明係關於一種可交聯丙烯酸酯聚合物組合物，其包括具有50至100℃之T_g之第一聚合物及具有-10至25℃之T_g之第二聚合物，其中該組合物具有1至30 mg KOH/g之酸值，或該組合物具有1至39 mg KOH/g之酸值及該第一聚合物與該第二聚合物中至少一者包括基於該組合物之重量計0.1至5重量%之具有可交聯官能團之單體單元，及其製備之底漆。本發明亦關於該底漆用於製備啤酒瓶標籤紙之用途。

【英文】

The invention relates to a crosslinkable acrylate polymer composition comprising a first polymer having T_g of 50 to 100°C and a second polymer having T_g of -10 to 25°C, wherein the composition has an acid number of 1-30 mg KOH/g, or the composition has an acid number of 1-39 mg KOH/g and at least one of the first polymer and the second polymer comprises 0.1-5wt% of monomer units having a crosslinkable functional group based on the weight of the composition, and a primer prepared thereof. The invention also relates to use of said primer for preparing beer bottle label paper.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 2 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

可交聯丙烯酸酯聚合物組合物

A CROSSLINKABLE ACRYLATE POLYMER COMPOSITION

【技術領域】

本發明係關於一種可交聯丙烯酸酯聚合物組合物、一種包括該可交聯丙烯酸酯聚合物組合物之底漆、及用於製備啤酒瓶標籤紙之該底漆之用途。

【先前技術】

啤酒瓶標籤紙係一種真空金屬化紙，其可替代層壓鋁箔紙及顯著減少鋁之使用。目前對於可回收啤酒瓶標籤紙，金屬化底漆主要係基於有機溶劑之系統，及在市場中水基系統不提供優良油墨保留性質。

CN101210397A揭示一種用於真空金屬化啤酒瓶標籤紙之水基預金屬化底漆、其製備方法及用途，其中該底漆包括丙烯酸樹脂、丙烯酸酯樹脂、乙烯基樹脂、中和劑、水及添加劑。然而，仍然需要進一步改良用於可回收啤酒瓶標籤紙之油墨保留性質。

已發現當具有適宜酸值及兩種玻璃化轉變溫度(T_g)之可交聯丙烯酸酯聚合物組合物用於水基底漆時，可顯著改良油墨保留性質，及同時該啤酒瓶標籤紙仍然保留優良洗滌掉性質、高光澤、優良金屬化品質、及/或優良耐磨性。

【發明內容】

出於本發明之目的，本發明提供一種可交聯丙烯酸酯聚合物組合物，其包括具有50至100℃之玻璃化轉變溫度(T_g)之第一聚合物及

具有 -10 至 25°C 之 T_g 之第二聚合物，其中該組合物具有 1 至 30 mg KOH/g 之酸值，或該組合物具有 1 至 39 mg KOH/g 之酸值及該第一聚合物與該第二聚合物中至少一者包括基於該組合物之重量計 0.1 至 5 重量%之具有可交聯官能團之單體單元。

本發明亦提供一種包括上文該可交聯丙烯酸酯聚合物組合物之底漆。

此外，本發明亦提供用於製備啤酒瓶標籤紙之上文該底漆之用途。

【圖式簡單說明】

圖1顯示根據一比較實施例之照片。

圖2顯示根據本發明一實施例之照片。

圖3顯示根據本發明一實施例之照片。

圖4顯示根據本發明一實施例之照片。

圖5顯示根據本發明一實施例之照片。

圖6顯示根據一比較實施例之照片。

圖7顯示根據本發明一實施例之照片。

圖8顯示根據一比較實施例之照片。

圖9顯示根據一比較實施例之照片。

圖10顯示根據本發明一實施例之照片。

圖11顯示根據本發明一實施例之照片。

圖12顯示根據本發明一實施例之照片。

【實施方式】

特定而言，本發明提供一種可交聯丙烯酸酯聚合物組合物，其包括具有 50 至 100°C 之 T_g 之第一聚合物及具有 -10 至 25°C 之 T_g 之第二聚合物，其中該組合物具有 1 至 30 mg KOH/g 之酸值，或該組合物具有 1 至 39 mg KOH/g 之酸值及該第一聚合物與該第二聚合物中至少一者包

括基於該組合物之重量計0.1至5重量%之具有可交聯官能團之單體單元。在本發明一實施例中，該組合物具有1至22 mg KOH/g，較佳地1至11 mg KOH/g之酸值。

在本申請案上下文中，術語「可交聯丙烯酸酯聚合物組合物」意指可交聯(甲基)丙烯酸酯聚合物組合物。

在本發明一較佳實施例中，該第一聚合物與該第二聚合物中至少一者包括基於該組合物之重量計1至4重量%，較佳地1至3重量%之具有可交聯官能團之單體單元。

在本發明一較佳實施例中，該第一聚合物包括基於該組合物之重量計0.1至5重量%，較佳地1至4重量%，更佳地1至3重量%之具有可交聯官能團之單體單元。

在本發明另一較佳實施例中，該第二聚合物包括基於該組合物之重量計0.1至5重量%，較佳地1至4重量%，更佳地1至3重量%之具有可交聯官能團之單體單元。

在本發明又一較佳實施例中，該第一聚合物與第二聚合物二者均包括基於該組合物之重量計0.1至5重量%，較佳地1至4重量%，更佳地1至3重量%之具有可交聯官能團之單體單元。

在本發明一較佳實施例中，本發明提供一種可交聯丙烯酸酯聚合物組合物，其包括具有50至100°C之T_g之第一聚合物及具有-10至25°C之T_g之第二聚合物，其中該組合物具有1至30 mg KOH/g之酸值，或該組合物具有1至39 mg KOH/g之酸值及該第一聚合物與該第二聚合物中至少一者包括基於該組合物之重量計0.1至5重量%之衍生自二丙酮丙烯醯胺(DAAM)、一種具有乙醯乙醯氧基及乙烯基之化合物、或其組合之單體單元。較佳地，該具有乙醯乙醯氧基及乙烯基之化合物係甲基丙烯酸2-(乙醯乙醯氧基)乙酯。

該第一聚合物與該第二聚合物各獨立地可包括衍生自甲基丙烯

酸、丙烯酸、衣康酸、丁烯酸、戊烯酸、或其組合之單體單元。

在本發明一較佳實施例中，該第一聚合物包括40至100重量%之硬單體單元與0至60重量%之軟單體單元及該第二聚合物包括5至35重量%之硬單體單元與65至95重量%之軟單體單元，該硬單體單元係衍生自下列組成之群：苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、 α 甲基苯乙烯、甲基丙烯酸正丁酯及甲基丙烯酸乙酯，及該軟單體單元係衍生自下列組成之群：丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸乙酯及丙烯酸正丙酯。

特定言之，該第一聚合物具有50至80℃，較佳地60至80℃之T_g，及該第二聚合物具有-5至15℃，較佳地0至10℃之T_g。

在本發明一較佳實施例中，該聚合物具有粒度係50至120 nm，較佳地60至100 nm，更佳地70至90 nm之粒子。

在本發明一較佳實施例中，基於該組合物之重量計，該第一聚合物之含量係35至80重量%及該第二聚合物之含量係20至65重量%。較佳地，基於該組合物之重量計，該第一聚合物之含量係35至75重量%，及該第二聚合物之含量係25至65重量%。

在本發明一較佳實施例中，該組合物可包括交聯劑。該交聯劑可係用於交聯該組合物之任何交聯劑。一較佳交聯劑係己二醯二肼(ADH)。較佳地，基於該組合物之重量計，該交聯劑之含量係0至2.5重量%，較佳地0.05至2.5重量%，更佳地0.5至2重量%。更佳地，ADH之含量一般係DAAM之含量之一半。

在另一態樣中，本發明提供一種包括上文該可交聯丙烯酸酯聚合物組合物之底漆。

在本發明一較佳實施例中，該底漆可進一步包括添加劑，諸如聚結劑、消泡劑、潤濕劑、蠟、水或其混合物。較佳地，基於該底漆之總重量計，該添加劑諸如聚結劑之含量係0至5%。

用於製備啤酒瓶標籤紙之底漆之用途亦包含在本發明之範圍中。

在本發明一實施例中，本發明亦提供一種用於製備該可交聯丙烯酸酯聚合物組合物之方法，其包括混合第一聚合物與第二聚合物之步驟。較佳地，該方法包括首先形成該第一聚合物而不進一步純化，及隨後形成該第二聚合物。

在本發明一較佳實施例中，用於形成該聚合物之聚合係乳液聚合。該乳液聚合係以本技術中已知之方式進行。較佳地，用於乳液聚合之陰離子乳化劑可係脂肪酸鹽諸如硬脂酸鈉、油酸鈉及月桂酸鈉；烷基芳基苯磺酸鹽諸如十二烷基苯磺酸鈉；硫酸烷基酯鹽諸如月桂基硫酸鈉；磺基琥珀酸烷基酯鹽諸如單乙酯磺基琥珀酸鈉、二辛基磺基琥珀酸鈉及聚氧伸乙基月桂基磺基琥珀酸鈉；聚氧伸烷基醚硫酸酯鹽諸如聚氧伸乙基月桂基醚硫酸鈉；聚氧伸烷基芳基醚硫酸酯鹽諸如聚氧伸烷基壬基苯酚醚硫酸鈉；烷基聯苯醚二磺酸酯；等，及該陰離子乳化劑之使用量係基於全部單體之重量計約0.1至4%，較佳地0.5至3%，更佳地1至2%。

-玻璃化轉變溫度(Tg)係根據線性等式計算：

$$T_{g(\text{聚合物})} = Wt\%_1 T_{g1} + Wt\%_2 T_{g2} + \cdots + Wt\%_n T_{gn}$$

(附註：Wt%係各單體基於全部單體之重量含量，T_{gn}係各單體均聚物之T_g，如T_{g(苯乙烯)}=100℃。)

-酸值係根據以下等式計算：

$$AN(\text{mg KOH/g}) = (Wt\%_1/Mw_1 + Wt\%_2/Mw_2 + \cdots + Wt\%_n/Mw_n) \times 56100$$

(附註：Wt%_n係基於各包括酸基之官能單體之全部單體之重量含量，Mw_n係各官能單體之當量莫耳分子量，如Mw_(丙烯酸)=72，Mw_(衣康酸)=65，由於衣康酸具有兩羧酸基團)

-粒度係藉由動態光散射(DLS)粒度分析儀如Malvern Nano ZS90

測定。

除非另作說明，否則全部百分數係以重量計提及。

實例

本發明現參考以下實例進一步闡明，然而，該實例係出於解釋之目的使用，而非意在限制本發明之範圍。

比較實例1

在配備有攪拌器、氮氣淨化入口、冷凝器、及加料漏斗之2公升四頸燒瓶中加入462.9 g去離子水及34.2 g Disponil LDBS(23%)。將該加料加熱至85℃。隨後在150分鐘內饋入34.8 g過硫酸鈉水溶液(10%)，及在150分鐘內饋入134.3 g丙烯酸正丁酯、43.5 g 丙烯酸2-乙基己酯、239 g苯乙烯、4.8 g二丙酮丙烯醯胺、13.1 g丙烯酸之單體混合物。在饋入全部單體及引發劑(例如，過硫酸鈉水溶液)之後，添加7.2 g低於50℃之氨水(20%)，隨後添加26.2 g低於40℃之己二醯二胍水溶液(10%)，及隨後收集產物。其酸值係23 mg KOH/g，Tg係29(℃)，及粒度為78 nm。

實例1

在配備有攪拌器、氮氣淨化入口、冷凝器、及加料漏斗之2公升四頸燒瓶中加入462.9 g去離子水及34.2 g Disponil LDBS(23%)。將該加料加熱至85℃。隨後在150分鐘內饋入34.8 g過硫酸鈉水溶液(10%)，及在90分鐘內饋入134.3 g丙烯酸正丁酯、24.2 g丙烯酸2-乙基己酯、73.1 g苯乙烯、7.2 g丙烯酸之單體混合物1及在60分鐘內饋入19.3 g丙烯酸2-乙基己酯、165.9 g苯乙烯、4.8 g二丙酮丙烯醯胺、5.9 g丙烯酸之單體混合物2。在饋入全部單體及引發劑之後，添加7.2 g低於50℃之氨水(20%)，隨後添加26.2 g低於40℃之己二醯二胍水溶液(10%)，及隨後收集產物。其酸值係23 mg KOH/g，Tg及比率係-3/67(℃)(55%/45%，重量/重量)，及粒度係78 nm。注意：(即，

55%/45%，重量/重量)之該比率意指衍生自混合物1之聚合物相比於衍生自混合物2之聚合物之比率。

製備底漆

藉由分別使用依照比較實例1及實例1之聚合物製備兩種底漆，及該底漆調配物與製程描述如下。

底漆配方(具有30重量%非揮發性)：

聚合物(45重量%非揮發性)	66.6 g
聚結劑(二丙二醇單甲醚)	2 g
消泡劑(FoamStar SI 2292)	0.5 g
濕潤劑(Hydropalat WE 3475)	0.5 g
H ₂ O	30.4 g
全部	100 g

製備過程：將該聚合物與H₂O混合，隨後在攪拌下分別添加該聚結劑、消泡劑、潤濕劑。

隨後製備具有以上底漆之標籤樣品及根據以下製程測試油墨保留及光澤，其中油墨保留及光澤係根據DIN16524-7測定。

製備標籤樣品

步驟1：將預金屬化底漆施加在啤酒標籤紙上及在90℃乾燥30秒，其中乾燥沉積係約2 g/m²。

步驟2：藉由HHV AUTO306機金屬化，鋁厚度係約25 nm。

步驟3：將後金屬化底漆施加在該鋁層上及在90℃乾燥30秒，其中乾燥沉積係約1 g/m²。

步驟4：將凹印油墨施加在後底漆上及在90℃乾燥30秒。

步驟5：將該標籤樣品切成7*7 cm²片，隨後將其浸泡在85℃下之2.5%氫氧化鈉溶液中20 min以檢測油墨保留。

步驟6：藉由BYK光澤計測試各層之光澤。

比較實例1及實例1之金屬化品質效應分別顯示在圖1及圖2中。可觀察到根據實例1之金屬化品質相比於比較實例1得到顯著提升。更特定而言，圖1顯示表面係模糊，而圖2未顯示模糊表面。其指示使用本發明可交聯丙烯酸酯聚合物組合物之金屬化品質效應係好於僅使用單一可交聯丙烯酸酯聚合物之金屬化品質效應。

實例2至4及比較實例2

實例2至4及比較實例2之程序係相似於實例1，除其具有不同酸值外。

表1酸值對油墨保留之效應

	實例2	實例3	實例4	比較實例2
酸值(mg KOH/g)	11.0	22.0	39.0	78.0
油墨保留	優良	優良	優良	不良

根據實例2至4及比較實例2之油墨保留分別顯示在圖3至圖6中。已發現根據實例2至4之油墨保留係優良及當酸值過高時，根據比較實例2之油墨保留係不良。

實例5至8

實例5至8之程序相似於實例1，除其具有不同粒度外。

表2粒度對光澤之效應

		實例5	實例6	實例7	實例8
聚合物之粒度(nm)		92	125	100	79
光澤	預金屬化後之底漆(60°)	65.3	56.7	66.2	64.9
	金屬化後(85°)	110.0	93.7	104.0	110.0

可觀察到本發明實例顯示極佳光澤。

實例9及比較實例3

實例9及比較實例3之程序相似於實例1，除其具有不同Tg及組成外。

表3Tg/組成對金屬化品質及光澤之效應

		實例9	比較實例3
聚合物組合物之經計算Tg(°C)及比例		0°C/55°C(35重量%/65重量%)	0°C/53°C(20重量%/80重量%)
光澤	預金屬化後之底漆(60°)	63	14.7
	金屬化後(85°)	110	56.3

根據實例9及比較實例3之金屬化品質及光澤效應分別顯示在圖7及8中。已發現根據實例9之金屬化品質及光澤顯示在表面上僅輕微模糊，及根據比較實例3之金屬化品質及光澤顯示表面上裂化。

實例10至12及比較實例4

實例10至12之程序相似於實例1及具有相似粒度及酸值，除其具有不同二丙酮丙烯醯胺含量外。

表4二丙酮丙烯醯胺(即，用於形成可交聯基團之單體)對油墨保留之效應

	比較實例4	實例10	實例11	實例12
酸值(mg KOH/g)	39	39	39	30
二丙酮丙烯醯胺(重量%)	0	2.5	5	0
油墨保留	不良	優良	優良	優良

根據實例10至12及比較實例4之油墨保留分別顯示在圖9、10、11及12中。已發現當使用二丙酮丙烯醯胺時，油墨保留係優良。當不使用二丙酮丙烯醯胺時，若酸值恰當則該油墨保留亦係優良。然而，若酸值過高，當不使用二丙酮丙烯醯胺時油墨保留係不良。

熟習此項技術者將知曉，可在不脫離本發明之範圍或精神下可對本發明作各種改良及變化。因此，希望本發明覆蓋如隨附申請專利範圍及其等效物之範圍內之此等改良及變化。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種可交聯丙烯酸酯聚合物組合物，其包括具有50至100°C之T_g之第一聚合物及具有-10至25°C之T_g之第二聚合物，其中該組合物具有1至30 mg KOH/g之酸值，或該組合物具有1至39 mg KOH/g之酸值及該第一聚合物與該第二聚合物中至少一者包括基於該組合物之重量計0.1至5重量%之具有可交聯官能團之單體單元。
2. 如請求項1之可交聯丙烯酸酯聚合物組合物，其中該組合物具有1至22 mg KOH/g之酸值。
3. 如請求項1之可交聯丙烯酸酯聚合物組合物，其中該組合物具有1至11 mg KOH/g之酸值。
4. 如請求項1之可交聯丙烯酸酯聚合物組合物，其中該第一聚合物與該第二聚合物中至少一者包括基於該組合物之重量計1至4重量%之具有可交聯官能團之單體單元。
5. 如請求項1之可交聯丙烯酸酯聚合物組合物，其中該第一聚合物與該第二聚合物中至少一者包括基於該組合物之重量計1至3重量%之具有可交聯官能團之單體單元。
6. 如請求項1至5中任一項之可交聯丙烯酸酯聚合物組合物，其中該單體單元係衍生自二丙酮丙烯醯胺、具有乙醯乙醯氧基及乙烯基之化合物、或其組合。
7. 如請求項6之可交聯丙烯酸酯聚合物組合物，其中該具有乙醯乙醯氧基及乙烯基之化合物係甲基丙烯酸2-(乙醯乙醯氧基)乙酯。
8. 如請求項1至5中任一項之可交聯丙烯酸酯聚合物組合物，其中該第一聚合物及該第二聚合物各獨立地包括衍生自甲基丙烯酸、丙烯酸、衣康酸、丁烯酸、戊烯酸、或其組合之單體單

元。

9. 如請求項1至5中任一項之可交聯丙烯酸酯聚合物組合物，其中該第一聚合物包括40至100重量%之硬單體單元及0至60重量%之軟單體單元及該第二聚合物包括5至35重量%之硬單體單元及65至95重量%之軟單體單元，該硬單體單元係衍生自下列組成之群：苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、 α 甲基苯乙烯、甲基丙烯酸正丁酯及甲基丙烯酸乙酯及該軟單體單元係衍生自下列組成之群：丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸乙酯及丙烯酸正丙酯。
10. 如請求項1至5中任一項之可交聯丙烯酸酯聚合物組合物，其中該第一聚合物具有50至80°C，較佳地60至80°C之T_g。
11. 如請求項1至5中任一項之可交聯丙烯酸酯聚合物組合物，其中該第二聚合物具有-5至15°C，較佳地0至10°C之T_g。
12. 如請求項1至5中任一項之可交聯丙烯酸酯聚合物組合物，其中該組合物具有粒度為50至120 nm，較佳地60至100 nm，更佳地70至90 nm之粒子。
13. 如請求項1至5中任一項之可交聯丙烯酸酯聚合物組合物，其中基於該組合物之重量計，該第一聚合物之含量係35至80重量%及該第二聚合物之含量係20至65重量%。
14. 如請求項13之可交聯丙烯酸酯聚合物組合物，其中基於該組合物之重量計，該第一聚合物之含量係35至75重量%及該第二聚合物之含量係25至65重量%。
15. 如請求項1至5中任一項之可聚合丙烯酸酯聚合物組合物，其中該組合物包括交聯劑。
16. 如請求項15之可交聯丙烯酸酯聚合物組合物，其中基於該組合物之重量計，該交聯劑之含量係0.05至2.5重量%。

17. 一種底漆，其包括如請求項1至16中任一項之可交聯丙烯酸酯聚合物組合物。
18. 如請求項17之底漆，其中該底漆進一步包括聚結劑、消泡劑、潤濕劑、蠟、水或其混合物。
19. 如請求項18之底漆，其中基於該底漆之總重量計，該聚結劑之含量係0至5%。
20. 一種如請求項17至19中任一項之底漆之用途，其用於製備啤酒瓶標籤紙。

圖式



圖 1



圖 2

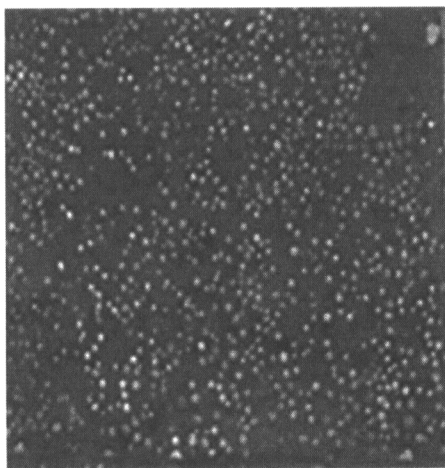


圖 3

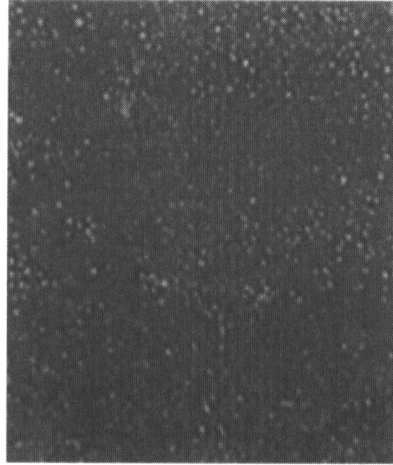


圖 4



圖 5



圖 6

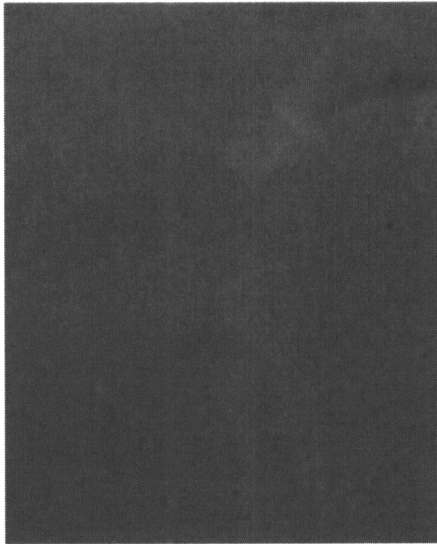


圖 7



圖 8

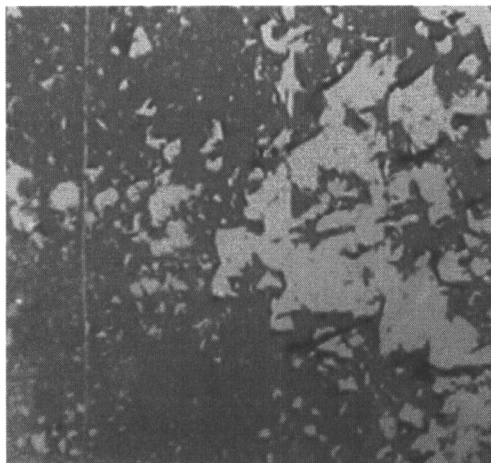


圖 9

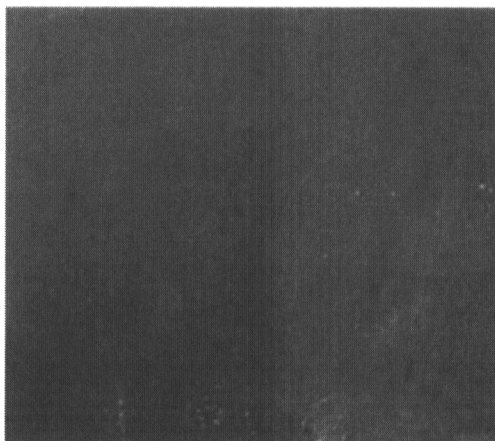


圖 10



圖 11

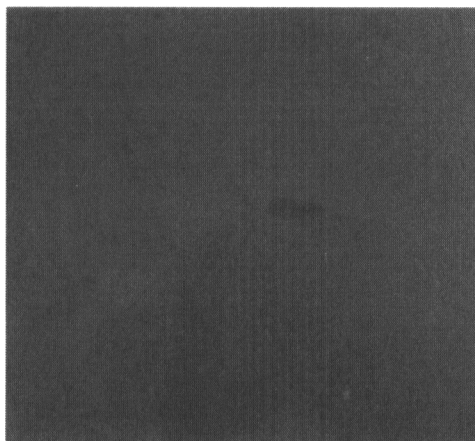


圖 12