



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104053732 B

(45)授权公告日 2016.09.28

(21)申请号 201280067411.1

M·玛格列

(22)申请日 2012.06.20

(74)专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 11280

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104053732 A

代理人 郭广迅

(43)申请公布日 2014.09.17

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

212/DEL/2012 2012.01.24 IN

C09D 11/14(2006.01)

C09D 11/102(2014.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.07.17

(56)对比文件

US 6045606 A, 2000.04.04, 摘要, 实施例3-5.

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/061821 2012.06.20

CN 101302397 A, 2008.11.12, 说明书第1-2页.

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/110355 EN 2013.08.01

US 4797157 A, 1989.01.10, 全文.

EP 1745924 A1, 2007.01.24, 全文.

US 3472802 A, 1969.10.14, 全文.

(73)专利权人 盛威科油墨股份两合公司

地址 德国锡格堡

审查员 吴冲

(72)发明人 N·莫哈帕特拉 P-A·诺伊罗特

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

具有可再生的粘合剂组分的印刷油墨或罩印清漆

(57)摘要

本发明涉及一种印刷油墨,特别是苯胺印刷油墨或罩印清漆,其包含硝化木质素作为至少一种粘合剂组分,涉及它们的制备,以及硝化木质素在印刷油墨中,特别是在苯胺印刷油墨或罩印清漆中,作为粘合剂组分的用途。

1. 印刷油墨, 该油墨包含硝化木质素作为至少一种粘合剂组分。
2. 根据权利要求1所述的印刷油墨, 其中, 所述硝化木质素通过在不超过约28℃的温度下和溶剂存在下用硝酸硝化碱性木质素而得到, 所述溶剂与水是不混溶的并且对硝酸是惰性的。
3. 根据权利要求2所述的印刷油墨, 其中, 所述碱性木质素通过使木质素经受化学-热机械处理而得到, 所述化学-热机械处理包括在添加剂存在下, 于100-220℃的最高温度下和0.5至10大气压的压力下的机械剪切, 所述添加剂降低所述木质素的软化点。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的印刷油墨, 其中, 所述油墨包含至少一种额外的粘合剂, 所述额外的粘合剂选自聚氨酯树脂、酮树脂或聚酰胺树脂。
5. 根据权利要求1至3中任一项所述的印刷油墨, 其中, 所述油墨还包含着色剂。
6. 根据权利要求1至3中任一项所述的印刷油墨, 其中, 所述油墨还包含溶剂并任选地包含添加剂。
7. 罩印清漆, 其包含硝化木质素作为至少一种粘合剂组分。
8. 根据权利要求7所述的罩印清漆, 其中, 所述硝化木质素通过在不超过约28℃的温度下和溶剂存在下用硝酸硝化碱性木质素而得到, 所述溶剂与水是不混溶的并且对硝酸是惰性的。
9. 根据权利要求8所述的罩印清漆, 其中, 所述碱性木质素通过使木质素经受化学-热机械处理而得到, 所述化学-热机械处理包括在添加剂存在下, 于100-220℃的最高温度下和0.5至10大气压的压力下的机械剪切, 所述添加剂降低所述木质素的软化点。
10. 根据权利要求7至9中任一项所述的罩印清漆, 其中, 所述罩印清漆包含至少一种额外的粘合剂, 所述额外的粘合剂选自聚氨酯树脂、酮树脂或聚酰胺树脂。
11. 根据权利要求7至9中任一项所述的罩印清漆, 其中, 所述罩印清漆还包含溶剂并且任选地包含添加剂。
12. 制备印刷油墨或罩印清漆的方法, 该方法包括以下步骤:
 - 通过硝化碱性木质素而制备硝化木质素并将所述硝化木质素溶解在丙酮中以得到50%的丙酮溶液;
 - 将硝化木质素的丙酮溶液与选自着色剂、至少一种溶剂和任选的添加剂的一种或多种组分混合。
13. 根据权利要求12所述的方法, 其中, 所述硝化木质素是通过将碱性木质素悬浮在对硝酸惰性的、与水不混溶的有机液体中, 并且使该木质素在不超过约28℃的温度下与硝酸反应2至8小时而制备的。
14. 根据权利要求13所述的方法, 其中, 在反应结束后, 用水和用CCl₄洗涤所述硝化木质素。
15. 硝化木质素在制备权利要求1至6中任一项所述的印刷油墨或权利要求7至11中任一项所述的罩印清漆中的用途。

具有可再生的粘合剂组分的印刷油墨或罩印清漆

[0001] 本发明涉及印刷油墨和罩印清漆,特别地涉及苯胺油墨或凹印油墨,其包含硝化木质素作为至少一种粘合剂组分。

[0002] 凹印和苯胺印刷是用于印刷包装材料的主要印刷方法。这些方法可以用于印刷各种基材,例如,纸张、硬纸板或塑料基材。凹印和苯胺印刷方法是公知的。例如,可以参考Leach/Pierce(Eds.),The printing ink manual,Blueprint,London,5th ed.1993,p,33-53。凹印油墨和苯胺油墨的特性对于技术人员也是已知的。例如,可以参考Leach/Pierce(Eds.),The printing ink manual,Blueprint,London,5th ed.1993,p,473-598。通过引用将那些章节的各自内容纳入本文。

[0003] 用于凹印和苯胺油墨的一种主要的粘合剂组分是硝化纤维。然而,近年来硝化纤维愈发昂贵,使其在印刷油墨中的使用在经济上具有较小的吸引力。虽然用于凹印和苯胺油墨的数个合成的粘合剂组分是已知的,但是由于环境的原因,使用可再生材料作为粘合剂组分的至少部分是合意的。由于为了诸如密封、巴氏灭菌或消毒目的,包装材料在制造后经常经历热处理,这样的结合剂材料还将必须显示良好的热阻以适合作为凹印和苯胺油墨中的组分。

[0004] 木质素是出现在木材中的生物聚合物。它由具有不同结构的酚大分子(phenolic macromolecule)组成。工业上,它是作为造纸工艺的副产物制得的。通过已知的牛皮纸浆制造法(硫酸盐法)和/或亚硫酸盐法,可以得到碱性木质素或木质素磺酸盐。这些方法以及由其制得的木质素产品在本领域是公知的,在这里没有必要详细讨论。

[0005] 在最近的20年中,来自牛皮纸浆制造法的碱性木质素已经用作某些应用中这样的组分,包括作为橡胶混合物、通过在苯酚-甲醛树脂配方中使用木质素代替部分酚醛树脂的木制复合材料或可降解的塑性聚合物混合物的增粘剂和抗氧化剂。诸如磺甲基化木质素的木质素衍生物已经用于为减少混凝土混合料水含量的具体组合物中。木质素-苯酚衍生物用于模制的树脂组合物。在W002/18504A2中,描述了在用于喷墨印刷的水性染料制剂中作为分散剂使用的磺化和/或磺甲基化木质素。

[0006] 已存在关于来自上述牛皮纸浆制造法或亚硫酸盐法的木质素作为印刷油墨中粘合剂组分使用的公开内容。参考来自Westvaco公司的以下专利:US-5,192,361、US-5,188,665、US-4,957,557、US-4,891,070、US-6,045,606、US-4,892,587、US-4,612,051。然而,必须指出的是,这些旧专利从未成熟为市售的包含木质素作为粘合剂组分的印刷油墨。显然,那些配方没有显示出其作为凹印和苯胺油墨中的粘合剂组分而成为硝化纤维素的替代品的充分性质。

[0007] 本发明的问题是提供印刷油墨,特别是凹印油墨或苯胺印刷油墨,以及罩印清漆,其包含粘合剂组分,所述粘合剂组分至少部分地由具有足够耐热性的可再生材料组成。

[0008] 根据本发明,以上问题已经出人意料地由印刷油墨,特别是凹印油墨或苯胺印刷油墨解决,其包含作为至少一种粘合剂组分的硝化木质素。

[0009] 根据本发明,以上问题也已经由罩印清漆解决,其包含作为至少一种粘合剂组分的硝化木质素。

[0010] 根据本发明,术语“硝化木质素”限定了由木质素的硝化制得的产品。

[0011] 特别地,根据本发明的硝化木质素是由碱性木质素制得的,所述碱性木质素是以上所描述的牛皮纸浆制造法的产品。基本上,在牛皮纸浆制造法中,使用矿物酸处理含木质素的生物材料,而不施加热。

[0012] 根据本发明,特别优选的是使用根据描述于W02007/12440A2(Greenvalue S.A.)中的方法制备的碱性木质素。通过引用将W02007/12440A2的内容纳入本文。基本上,来自诸如上文描述的牛皮纸浆制造法的木质素经受化学-热机械处理,该化学-热机械处理包括在诸如乙二醇的添加剂存在下,于约100-220℃的最高温度下和约0.5至约10大气压的压力下的机械剪切,所述添加剂降低所述木质素的软化点。这样的碱性木质素可作为ALM India销售的商品名为Protobind的干燥粉末从市场上购得。

[0013] 适用于制备本发明的硝化木质素的示例性的木质素是以商用名Protobind2000销售的。它是基本上无硫的(小于10%),具有约130℃的软化温度,具有约1000g/mol的数均分子量,以及在具有7或更小的pH的含水介质中是不溶的。然而,它在具有高于7的pH的含水介质中是高度可溶的。对于通常难溶的常规木质素而言,这是重大区别。Protobind系列商品的水溶性各异。

[0014] 根据本发明,硝化木质素优选地由描述于GB-866,968的硝化方法制得:将木质素悬浮在与水不混溶的有机液体中,所述有机液体对硝酸是惰性的,例如四氯化碳(CCl_4)、二硫化碳(CS_2)或二氯甲烷(CH_2Cl_2),并且随后在不超过28℃的温度下与硝酸(HNO_3)反应,以避免氧化分解。不过量使用硝酸。通过引用将GB-866,968的内容纳入本文。

[0015] 应当注意的是,本发明不限于由以上方法制得的硝化木质素。也可以应用制备硝化木质素的其它方法。例如,也可以在有机溶剂中于冷却和搅拌下使用浓硫酸(H_2SO_4)和浓硝酸的混合物进行硝化。根据本发明,用于硝化木质素的任何方法均是合适的,所述方法不会导致不期望程度的氧化降解并且该方法生产可溶的硝化木质素。

[0016] 硝化木质素在诸如丙酮、甲乙酮、乙醇或异丙醇的多种溶剂中是可溶的。根据本发明的优选实施方案,已经发现,如果硝化木质素不是以隔离的方式储存,而是储存于50%丙酮溶液中,可以保持有利的溶解性特征。

[0017] 本发明的硝化木质素的硝化度和它们的分子量可以变化。

[0018] 对于各种应用,优选的是将硝化木质素组分与其它粘合剂一起使用。已经发现,本发明的硝化木质素显示出与多种聚氨酯树脂、酮树脂或聚酰胺树脂的充分或良好的相容性。因此,本发明的硝化木质素可以有利地组合使用。相容的树脂的实例为本申请人的聚氨酯树脂,例如,描述于EP-1 229 090A1、EP-1 357 141A1、EP-1 361 236A1、EP-1 493 762A1、EP-1 496 072A1或EP-1 496 071A1。

[0019] 硝化木质素组分与要使用的其它粘合剂组分的比例取决于要获得的油墨性质,并且可以被技术人员据此容易地确定。所述比例可以受到硝化木质素组分与其它粘合剂组分的相容性的限制。

[0020] 硝化木质素可以在本发明的印刷油墨中用作颜料粘合剂,特别是用于青色颜料,或供选择地在诸如罩印清漆的清漆中用作粘合剂。

[0021] 依据本发明的油墨是用作有色油墨层还是清漆,可以存在着色剂。根据本发明,所述着色剂优选为颜料。根据本发明,可以使用通常在苯胺油墨中使用的任意颜料,例如,单

偶氮黄(例如,CI颜料黄3,5,98)、联苯胺黄(例如,CI颜料黄12,13,14)、艳佳丽(Irgalite)蓝、永固橘黄G(Pyrazolone Orange)、永固红2G、立索尔宝石红4B、宝石红2B、色淀红C、立索尔红、永固红R、酞化青染料绿、酞化青染料蓝、永固紫、二氧化钛、炭黑等。

[0022] 基于油墨组合物的重量,通常使用的颜料的量为5至60重量%,优选为10至60重量%。

[0023] 根据本发明,给予印刷油墨或罩印清漆的单独的组分的量被理解,使得所有组分的结合共计为100重量%。

[0024] 通过任意常规方法将颜料与粘合剂材料结合。根据本发明,以分散于硝化木质素中的形式提供颜料。颜料在硝化木质素中的分散可以通过,例如通过研磨法进行。实例为球磨机、砂磨机、卧式介质磨机、高剪切流体流动磨机(high-shear fluid flow mill)等。根据本发明的典型颜料分散物包含硝化木质素在诸如乙醇、乙酸乙酯、醋酸正丙酯或它们的混合物的溶剂中的溶液,与颜料以及任选地额外的溶剂(其可以与用于硝化木质素溶液的溶剂相同)相结合。

[0025] 基于油墨组合物的重量,根据本发明的印刷油墨罩印清漆通常包含10至80重量%,优选为40至80重量%的粘合剂材料。这可以是硝化木质素本身或硝化木质素与上述其它粘合剂中一种的结合。

[0026] 任选地,依据施加于印刷油墨或罩印清漆上的具体要求,可以添加溶剂和诸如填料、表面活性剂、清漆、蜡、助粘剂等添加剂。

[0027] 根据本发明的优选实施方案,基于油墨组合物的重量,印刷油墨或罩印清漆包含1至10重量%的一种或多种添加剂。

[0028] 作为形成印刷油墨或罩印清漆的余量的额外溶剂组分,可以使用诸如乙醇、正丙醇或乙氧基丙醇的醇或诸如醋酸乙酯或醋酸正丙酯的酯。

[0029] 本发明的印刷油墨或罩印清漆可以如同常规的苯胺油墨或罩印清漆,分别通过在适当的条件下将单独的组分相互混合制得。

[0030] 如以上所提及的,根据本发明的优选实施方案,硝化木质素组分提供为50%的丙酮溶液,从而保持良好的溶解性。因此,本发明还涉及制备印刷油墨或罩印清漆,特别是凹版印刷油墨或苯胺印刷油墨的方法,该方法包括以下步骤:

[0031] 通过硝化碱性木质素而制备硝化木质素并将所述硝化木质素溶解在丙酮中以得到50%的丙酮溶液;

[0032] 将硝化木质素的丙酮溶液与选自着色剂(优选为颜料)、至少一种溶剂和任选的添加剂中一种或多种组分混合。

[0033] 如以上所描述的,碱性木质素的硝化优选地通过描述于GB-866,968中的硝化方法实施:将木质素悬浮在与水不混溶的有机液体中,所述有机液体对硝酸是惰性的,例如四氯化碳、二硫化碳或二氯甲烷,并且随后在不超过28℃的温度下与硝酸(HNO₃)反应,以避免氧化降解。不过量使用硝酸。根据本发明,优选地,使用CCl₄作为溶剂。所述反应优选地进行2至小时,最优选地为4至8小时。

[0034] 根据本发明的优选实施方案,使用水和使用CCl₄洗涤由此得到的硝化木质素。已经发现,通过使用那些不同的溶剂洗涤产品,可以从硝化木质素中去除更多的杂质。

[0035] 如以上所描述的,在本发明的方法中优选使用的碱性木质素为以上描述的牛皮纸

浆制造法的产品。根据本发明,特别优选的是,使用已经根据描述于W02007/12440A2 (Greenvalue S.A.)中的方法制备的碱性木质素。通过引用将W02007/12440A2的内容纳入本文。这样的碱性木质素可作为ALM India销售的商品名为Protobind的干燥粉末从市场上购得。适用于制备本发明的硝化木质素的示例性的木质素是以商名Protobind2000销售的。参考上文中的详细描述。

[0036] 根据本发明,已经出人意料地发现,以上描述的硝化木质素可以用作印刷油墨或罩印清漆,特别是凹版印刷油墨或苯胺印刷油墨中的粘合剂。如以上所描述的,硝化木质素可以是唯一的粘合剂组分或者可以和与硝化木质素相容的其它树脂结合使用。

[0037] 根据本发明,已经发现,硝化木质素与苯胺油墨中使用的一些常规粘合剂是相容的,该常规粘合剂例如为多种聚氨酯树脂、酮树脂或聚酰胺树脂。

[0038] 非常出人意料地,与基于硝化纤维素粘合剂材料的常规油墨或罩印清漆相比,本发明的印刷油墨和罩印清漆显示出改进的耐热性。因此,本发明的印刷油墨或罩印清漆相对于基于常规硝化纤维素粘合剂的油墨或罩印清漆具有以下优点:

[0039] -由于硝化木质素可由便宜并且易得的碱性木质素获得,因此它们更便宜;

[0040] -它们更耐热,使得它们更适合用于受到热处理的印刷产品(例如消毒)的应用。

[0041] 现将使用非限定的实例进一步解释本发明。

[0042] 实施例1:硝化木质素的合成

[0043] 根据描述于GB-866,968的实例中的方法制备硝化木质素。将50克木质素分散于250ml的四氯化碳(CCl₄)中。用水冷却分散液,同时在连续搅拌下将40ml浓硝酸和125ml CCl₄的混合物小心地分小量加入双层反应容器。为了避免任何氧化降解,不允许温度上升超过28℃。6小时后,将产品过滤,并使用水洗涤,接着使用CCl₄洗涤,从而除去酸和杂质,以及真空干燥。应当注意到的是,在GB-866,968的实例中,反应仅进行了2小时。为了确保完全硝化,延长了反应时间。同样地,在GB-866,968的实例中,仅使用CCl₄洗涤反应产品。发现这不足以得到纯产品。因此,包括了使用水洗涤产品的额外步骤。在使用水洗涤过程中,观察到产品的某些部分在水中是可溶的。

[0044] 发现硝化木质素在丙酮中是可溶的并且在醇中是部分可溶的。然而,将固体硝化木质素保持数天后,丙酮溶解性已经降低了。所以,为了保持硝化木质素的溶解性不变,制备了硝化木质素的50%丙酮溶液。以下的油墨实施例全部使用了该溶液。

[0045] 实施例2:具有硝化木质素的罩印清漆

[0046] 以如下方法制备罩印清漆:将54.6重量%的根据实施例1的硝化木质素(作为50%的丙酮溶液)与24.4重量%的乙醇、6重量%的醋酸乙酯和15重量%的醋酸正丙酯混合。将77重量%的所得硝化木素质溶液与7.7重量%的聚氨酯树脂(Surkopak5244)、4.6重量%的乙醇、7.8重量%的乙氧基丙醇、1.4重量%的蜡(来自BASF的Luwax AF-31,微粒化的聚乙烯蜡)和1重量%的助粘剂(来自Johnson Mathey的Vertec PI-2;这是钛酸盐耦合剂(乙氧基异丙氧基钛二(2,4-戊二酮酸)))。

[0047] 比较例1:具有硝化纤维素的罩印清漆

[0048] 为了比较,以实施例2中描述的方法制备罩印清漆,区别在于不使用77.5重量%的硝化木素质溶液,而是使用77.5重量%的由39重量%的硝化纤维素(SS1/8, IPA浸润(damped))、40重量%的乙醇、6重量%的醋酸乙酯和15重量%的醋酸正丙酯组成的溶液。

[0049] 实施例3:耐热性测试

[0050] 使用铝箔作为基材。在所述基材上,施加常规油墨配方(来自Siegwerk的Access-Foil)。

[0051] 在常规油墨层上,供选择地印刷来自实施例2的罩印清漆和来自比较例1的罩印清漆。热处理所得产品。发现包含来自比较例1的罩印清漆的产品一直到200℃是稳定的。然而,发现包含来自实施例2的罩印清漆的产品一直到250℃是稳定的。因此,基于硝化木质素的罩印清漆比基于硝化纤维素作为主要粘合剂组分的常规罩印清漆更耐热。