



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103154370 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 02

(21) 申请号 201180042087. 3

(22) 申请日 2011. 08. 30

(30) 优先权数据

10-2010-0085514 2010. 09. 01 KR

10-2011-0084340 2011. 08. 24 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 02. 28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2011/006380 2011. 08. 30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/030128 EN 2012. 03. 08

(73) 专利权人 SK 新技术株式会社

地址 韩国首尔

(72) 发明人 田民湖 刘智恩 崔文桢 玉明岸

丁光镇

(74) 专利代理机构 北京同达信恒知识产权代理

有限公司 11291

代理人 杨黎峰

(51) Int. Cl.

D21H 19/14(2006. 01)

C08G 64/02(2006. 01)

C07C 69/96(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1786045 A, 2006. 06. 14, 说明书第 1 页第 13 行 - 第 2 页第 18 行.

WO 2007/053597 A2, 2007. 05. 10, 说明书第 5 页末行 - 第 6 页第 6 行、第 10 页第 14 行 - 第 11 页第 6 行及第 14 页第 15 行 - 16 页第 1 行.

JP 特开 2004-323465 A, 2004. 11. 18, 全文.

US 4851507 A, 1989. 07. 25, 说明书全文.

CN 101687987 A, 2010. 03. 31, 说明书全文.

审查员 石建博

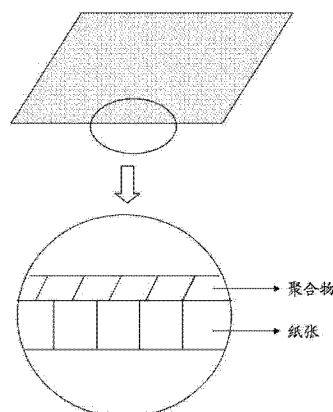
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

用于纸张涂层的组合物

(57) 摘要

本发明提供了一种用于纸张涂层的组合物, 包括平均分子量为 50000 到 3000000 的脂肪族聚碳酸酯, 所述脂肪族聚碳酸酯通过选自以下物质的一种或至少两种不同的环氧化物化合物的反应而获得: 被二氧化碳、卤素或烷氧基取代的或未被二氧化碳、卤素或烷氧基取代的(C2-C10) 烯化氧; 被卤素或烷氧基取代或未被卤素或烷氧基取代的(C4-C20) 环烯化氧; 和被卤素、烷氧基、烷基或芳基取代的或未被卤素、烷氧基、烷基或芳基取代的(C8-C20) 氧化苯乙烯。此外, 本发明提供了一种用于涂覆纸张的方法, 其通过在 150℃ 到 230℃ 下将用于纸张涂层的组合物挤压涂覆在纸张上以制备涂覆纸张而实现。



1. 一种用于涂覆纸张的方法,通过在 150℃到 200℃下将用于纸张涂层的组合物挤压涂覆在纸张上以制备涂覆纸张而进行,所述用于纸张涂层的组合物包括平均分子量为 50000 到 3000000 的脂肪族聚碳酸酯,所述脂肪族聚碳酸酯通过二氧化碳和选自以下物质的一种或至少两种不同的环氧化物化合物的反应而获得:被卤素或烷氧基取代的或未被卤素或烷氧基取代的 C_2-C_{10} 的烯化氧;被卤素或烷氧基取代或未被卤素或烷氧基取代的 C_4-C_{20} 的环烯化氧;和被卤素、烷氧基、烷基或芳基取代的或未被卤素、烷氧基、烷基或芳基取代的 C_8-C_{20} 的氧化苯乙烯。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,当在惰性气体气氛下且在 220℃下进行热处理 60 分钟时,基于涂覆的组合物在所述热处理之前的总量,所制备的涂覆纸张包括含量为重量百分比 2%或小于重量百分比 2%的残留的涂覆的组合物。

用于纸张涂层的组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于纸张涂层的组合物。

背景技术

[0002] 科学技术的发展以及生活水平的改善和便利使一次性产品的使用猛增。特别地，涂覆有诸如聚乙烯(PE)的聚合物的纸张已经在各种一次性容器领域中得到应用。通过在纸张的一个表面或两个表面上挤压涂覆聚乙烯来制备常见的涂有聚乙烯的纸张。出于该原因，其通常是指具有防止内容物流出和不吸潮的功能的纸张。

[0003] 该涂覆有聚乙烯的纸张由于其优异的阻湿性能而阻挡水分。然而，由于涂覆有聚乙烯的纸张具有差的隔氧性能，故由涂覆有聚乙烯的纸张制成的容器导致内容物被氧化并且变得腐烂。因此，为了防止食物因与氧气接触而被氧化并且变得腐烂并且为了允许长期保藏，将涂覆有铝的层(诸如 Tetra Pack)引入到该纸张中以增强隔氧性能，或者将尼龙或乙烯/乙烯醇共聚物(EVOH)涂覆在纸张上。然而，引入涂覆有铝的层具有经济上的劣势，因为铝为价格高的材料并且加工成本高。使用尼龙或 EVOH 也具有经济上的劣势，因为它们都是昂贵的并且需要另外的粘结层。

[0004] 另外，作为代表性的非极性树脂的聚乙烯具有差的印刷性能，印刷性能对于包装材料是极其需要的，并且由于其非极性，聚乙烯与纸张的粘合性也差。因此，当涂覆聚乙烯时，通过在 300℃ 到 350℃ 的高温下进行挤压，该聚乙烯被热氧化，这在融化的表面上产生极性基团，从而改善了与纸张的粘合性。

[0005] 此外，在进行回收过程时，涂覆有聚乙烯的纸张需要经受使用化学物质使纸张和聚乙烯分解的过程。出于该原因，回收过程是复杂的，这造成回收率低，从而大部分的涂覆有聚乙烯的纸张被焚烧。

[0006] 因此，在经济原因和环境原因的方面，需要一种涂覆纸张，其具有优良的隔氧性能和良好的印刷性能，并且可通过容易地去除涂覆材料和收集纸张而重新使用。

发明内容

[0007] 技术问题

[0008] 本发明的目的是提供一种用于纸张涂层的环保的组合物，该组合物具有优异的隔氧性能和印刷性能，并且允许通过使用比纸张的热降解温度低的热降解温度使纸张容易地回收。

[0009] 问题的解决方案

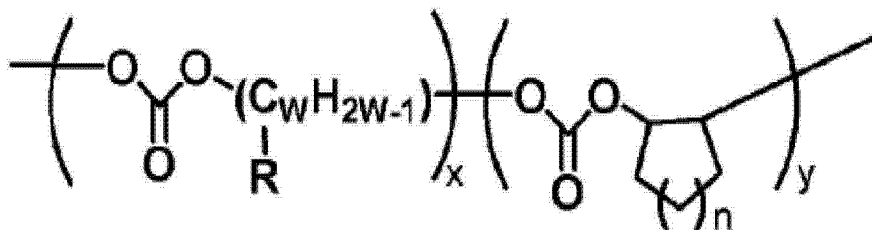
[0010] 在一个总体的方面中，根据本发明的用于纸张涂层的组合物包括平均分子量为 50000 到 3000000 的脂肪族聚碳酸酯，所述脂肪族聚碳酸酯通过选自以下物质的一种或至少两种不同的环氧化物化合物的反应而获得：被二氧化碳、卤素或烷氧基取代的或未被二氧化碳、卤素或烷氧基取代的(C2-C10)烯化氧；被卤素或烷氧基取代或未被卤素或烷氧基取代的(C4-C20)环烯化氧；和被卤素、烷氧基、烷基或芳基取代的或未被卤素、烷氧基、烷

基或芳基取代的(C8-C20) 氧化苯乙烯。

[0011] 该脂肪族聚碳酸酯可以用以下化学式 1 表示。

[0012] [化学式 1]

[0013]



[0014] 其中,在化学式 1 中,w 为 2 到 10 的整数,x 为 5 到 100 的整数,y 为 0 到 100 的整数,n 为 1 到 3 的整数,并且 R 为氢、(C1-C4) 烷基或 -CH₂-O-R' (R' 为(C1-C8) 的烷基)。

[0015] 基于涂层组合物的总量,用于纸张涂层的组合物可含有 1wt. % (重量百分比) 到 70wt. % 的聚乳酸。当聚乳酸的含量包含在上述范围内时,涂覆纸张具有改善的耐热性。如果基于涂层组合物的总量,聚乳酸的含量大于 70wt. %,则缩幅现象变得严重,导致差的涂层性能,并且因此在涂覆之后,涂层组合物容易断裂并且不能实现隔氧性能。

[0016] 在另一方面中,根据本发明的用于涂覆纸张的方法的特征在于:在 150℃ 到 230℃ 下,更优选地在 150℃ 到 200℃ 下,将用于纸张涂层的组合物挤压涂覆在纸张上以制备涂覆纸张。如果在高于上述范围的温度下执行涂覆,则涂层特性迅速恶化并且脂肪族聚碳酸酯变得严重变形。如果在低于上述范围的温度下执行涂覆,则在涂覆时不形成均匀的融化帘布(curtain),这导致涂层厚度有大偏差。

[0017] 就涂覆挤出机而言,优选使用能够对于涂层组合物提供短的停留时间和均匀分布的单螺杆挤出机而不是能够对于涂层组合物提供稳定输送、长的停留时间和宽泛分布的双螺杆挤出机。

[0018] 当在惰性气氛下且在 220℃ 下执行热处理 60 分钟时,基于所述涂层组合物在热处理之前的总量,所制备的涂覆纸张可含有含量为 2wt. % 或小于 2wt. % 的残留涂层组合物。更具体地,就通过根据本发明的用于涂覆纸张的方法制备的涂覆纸张而言,当在氮气气氛下或氧气气氛下且在 220℃ 到 250℃ 的温度范围中执行 60 分钟的热处理时,涂层组合物几乎完全降解而没有留下残留物,从而可以很容易地仅收集纸张。

[0019] 本发明的有益效果

[0020] 根据本发明所制备的涂覆纸张因其优良的隔氧性能而能够在用于食品容器时防止食品容易腐烂,并且因其热降解温度低而可以容易地被回收。此外,根据本发明的纸张涂层的组合物因其优异的印刷性能和优异的粘合性而可以促进涂覆。此外,在低温下进行热处理时,该涂层组合物降解而不留下残留物并且因此可以容易地仅收集纸张。

附图说明

[0021] 图 1 示出根据本发明的涂覆纸张。

具体实施方式

[0022] 在下文中,通过以下示例将更全面地理解和清楚本发明,并且这些示例用于说明

本发明而不限制本发明。

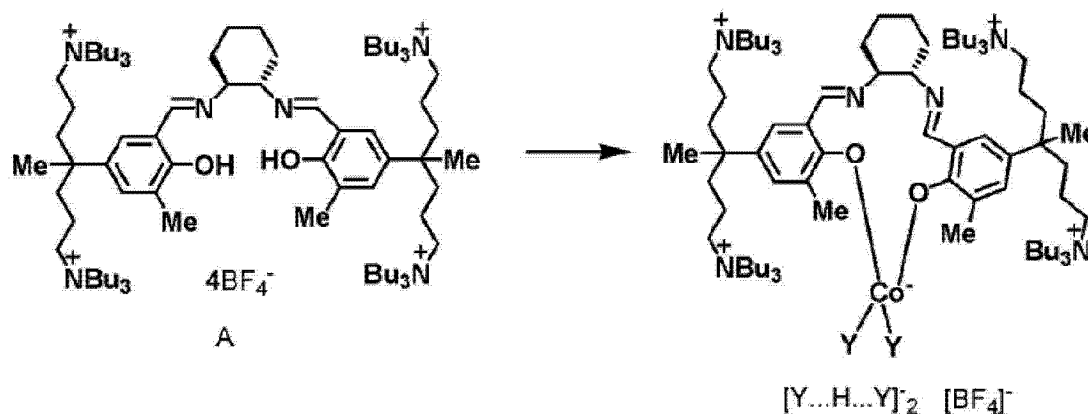
[0023] 图 1 示出根据本发明的涂覆纸张, 并且聚合物是指根据本发明的脂肪族聚碳酸酯。

[0024] [制备示例 1] 络合化合物 1 的合成

[0025] 根据化学式 2 合成络合化合物 1。根据已知的方法(Bull.Korean Chem. Soc. 2009, 30, 745-748)合成化合物 A。

[0026] [化学式 2]。

[0027]



[0028]

Y=2, 4- 二硝基酚

[0029]

络合化合物 1

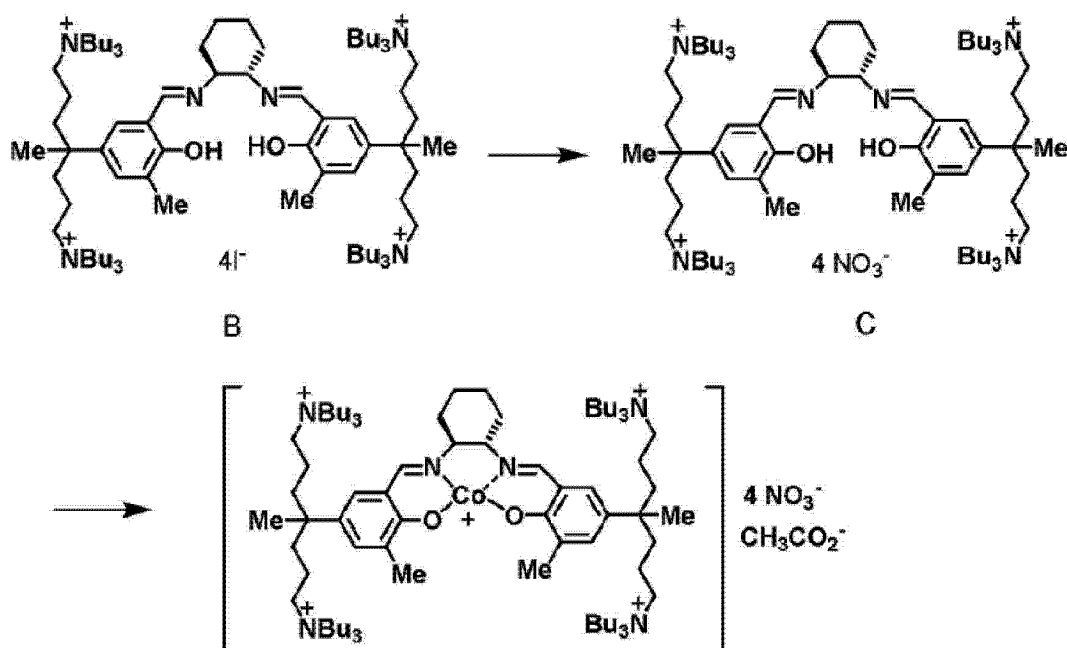
[0030] 对化合物 A (0.376g, 0.230mmol) 和 Co(OAc)₂ (0.041g, 0.230mmol) 定量并且放入在手套式箱体中的 50mL 的圆底烧瓶中, 并且将乙醇(17mL)加入到其中, 之后搅拌 3 小时。将 20mL 的二乙醚加入其中, 由此产生沉淀。通过使用玻璃滤器过滤得到的物质并且随后用 10mL 的二乙醚洗涤三次。使如此获得的橙色固体经受减压, 由此完全去除溶剂。通过将 2, 4- 二硝基酚(0.022g, 0.117mmol) 加入到其中并且将二氯甲烷(5mL) 加入到其中, 使如此获得的 Co(II) 化合物(0.200g, 0.117mmol) 溶解。随后, 在氧气气氛下搅拌得到的物质 3 小时, 从而该物质被氧化。将 60mol% 的二硝基酚钠(0.121g, 0.585mmol) 加入到其中, 随后搅拌 12 小时。通过使用玻璃滤器过滤得到的物质, 从而从其中去除固体。使如此得到的二氯甲烷溶液经受减压以去除溶剂, 由此获得红褐色的固体(0.284g, 0.111mmol)。产率 95%, ¹HNMR(dmsO-d₆, 40 °C): δ 8.62(br, 3H, (NO₂)₂C₆H₃O), 8.03(br, 3H, (NO₂)₂C₆H₃O), 7.87(br, 1H, CH=N), 7.41-7.22(br, 2H, m-H), 6.71(br, 3H, (NO₂)₂C₆H₃O), 3.62(br, 1H, 环己基 -CH), 3.08(br, 16H, NCH₂), 2.62(s, 3H, CH₃), 2.09(1H, 环己基 -CH), 1.89(1H, 环己基 -CH), 1.72-1.09(br, 37H), 0.87(br, 18H, CH₃) ppm。

[0031] [制备示例 2] 络合化合物 2 的合成

[0032] 根据化学式 3 合成络合化合物 2。根据已知的方法(Bull.Korean Chem. Soc. 2009, 30, 745-748)合成化合物 B。

[0033] [化学式 3]。

[0034]



[0035] 络合化合物 2

[0036] 化合物 C 的合成

[0037] 将化合物 B (100mg, 0.054mmol) 和 AgNO_3 (37.3mg, 0.219mmol) 溶解在乙醇 (3mL) 中, 随后搅拌整夜。使用硅藻土过滤得到的混合物, 由此去除产生的 AgI 。使得到的物质经受减压以去除溶剂, 由此获得黄色的固体粉末型的化合物 C (0.80g, 94%)。

[0038] ^1H NMR (CDCl_3): δ 13.51 (s, 2H, OH), 8.48 (s, 2H, CH=N), 7.15 (s, 4H, m-N), 3.44 (br, 2H, 环己基 -CH), 3.19 (br, 32H, NCH_2), 2.24 (s, 6H, CH_3), 1.57–1.52 (br, 4H, 环己基 - CH_2), 1.43–1.26 (br, 74H), 0.90–0.70 (br, 36H, CH_3) ppm。

[0039] 络合化合物 2 的合成

[0040] 将化合物 C (95mg, 0.061mmol) 和 Co(OAc)_2 (10.7mg, 0.061mmol) 置入烧瓶中, 并且通过将 3mL 的二氯甲烷加入到其中而使所述化合物 C 和 Co(OAc)_2 溶解。将得到的物质在氧气中且在室温下搅拌 3 小时, 并且使所述物质经受减压以去除溶剂, 由此获得褐色的固体粉末型的络合化合物 2 (85mg, 83%)。

[0041] ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 38 °C): 主信号组, δ 7.83 (s, 2H, CH=N), 7.27 (br s, 2H, m-H), 7.22, 7.19 (br s, 2H, m-H), 3.88 (br, 1H, 环己基 -CH), 3.55 (br, 1H, 环己基 -CH), 3.30–2.90 (br, 32H, NCH_2), 2.58 (s, 3H, CH_3), 2.55 (s, 3H, CH_3), 2.10–1.80 (br, 4H, 环己基 - CH_2), 1.70–1.15 (br m, 74H), 1.0–0.80 (br, 36H, CH_3) ppm; 次信号组, δ 7.65 (s, 2H, CH=N), 7.45 (s, 2H, m-H), 7.35 (s, 2H, m-H), 3.60 (br, 2H, 环己基 -CH), 3.30–2.90 (br, 32H, NCH_2), 2.66 (s, 6H, CH_3), 2.10–1.80 (br, 4H, 环己基 - CH_2), 1.70–1.15 (br m, 74H), 1.0–0.80 (br, 36H, CH_3) ppm。

[0042] ^1H NMR (CD_2Cl_2): δ 7.65 (br, 2H, CH=N), 7.34 (s, 2H, m-H), 7.16 (br, 2H, m-H), 3.40–2.00 (br, 32H, NCH_2), 2.93 (br s, 6H, CH_3), 2.10–1.80 (br m, 4H, 环己基 - CH_2), 1.70–1.15 (br m, 74H), 1.1–0.80 (br, 36H, CH_3) ppm。

[0043] [制备示例 3] 使用二氧化碳 / 氧化丙烯合成共聚物 (PPC)

[0044] 将溶解有络合化合物 1 (0.454g, 根据单体 / 催化剂的比率计算出的量) 的氧化丙烯 (1162g, 20.0mol) 通过套管注入到 3L 的釜式反应器中。根据制备示例 1 所制备的络合化合物 1 被用作络合化合物。使二氧化碳在 17 巴压力下进入反应器, 在预先设置为 70℃ 的温度的循环水浴内搅拌得到的混合物同时升高反应器的温度。30 分钟之后, 记录二氧化碳的压力开始降低时的时间点, 从该时间点开始, 反应进行 2 小时, 随后排出二氧化碳, 由此完成反应。进一步将 830g 的氧化丙烯加入到如此获得的粘性溶液中, 由此降低该溶液的粘度。随后使得到的溶液通过硅凝胶 (50g, Merc Company, 颗粒大小为 0.040mm ~ 0.063mm (230 ~ 400 目)) 垫以获得无色的溶液。使得到的溶液经受减压以去除单体, 由此得到 283g 的白色固体。如此得到的聚合物的重均分子量 (Mw) 为 290,000 并且多分散指数 (PDI) 为 1.30。其重均分子量和多分散指数使用 GPC 来测量。

[0045] [制备示例 4] 使用二氧化碳 / 氧化丙烯合成共聚物 (PPC)

[0046] 将溶解有络合化合物 2 (0.224g, 根据单体 / 催化剂的比率计算出的量) 的氧化丙烯 (1162g, 20.0mol) 通过套管注入到 3L 的釜式反应器中。根据制备示例 2 所制备的络合化合物 2 被用作络合化合物。使二氧化碳在 17 巴压力下进入反应器, 在预先设置为 70℃ 的温度的循环水浴内搅拌得到的混合物, 同时升高反应器的温度。30 分钟之后, 记录二氧化碳的压力开始降低时的时间点, 从该时间点开始, 反应进行 2 小时, 随后排出二氧化碳, 由此完成反应。进一步将 830g 的氧化丙烯加入到如此获得的粘性溶液中, 由此降低该溶液的粘度。随后使得到的溶液通过硅凝胶 (50g, Merc Company, 颗粒大小为 0.040mm ~ 0.063mm (230 ~ 400 目)) 垫, 由此获得无色的溶液。使得到的溶液经受真空减压以去除单体, 由此得到 348g 的白色固体。如此得到的聚合物的重均分子量 (Mw) 为 316,000 并且多分散指数 (PDI) 为 1.78。其重均分子量和多分散指数使用 GPC 来测量。

[0047] [制备示例 5] 使用二氧化碳 / 氧化丙烯 / 氧化环己烯合成三元聚合物

[0048] 将溶解有络合化合物 1 (0.406g, 根据单体 / 催化剂的比率计算出的量) 的氧化丙烯 (622.5g, 10.72mol) 和氧化环己烯通过套管注入到 3L 的釜式反应器中。根据制备示例 1 所制备的络合化合物 1 被用作络合化合物。使二氧化碳在 17 巴压力下进入反应器, 在预先设置为 70℃ 的温度的循环水浴内搅拌得到的混合物, 同时升高反应器的温度。30 分钟之后, 记录二氧化碳的压力开始降低时的时间点, 从该时间点开始, 反应进行 2 小时, 随后排出二氧化碳, 由此完成反应。进一步将 830g 的氧化丙烯加入到如此获得的粘性溶液中, 由此降低该溶液的粘度。随后使得到的溶液通过硅凝胶 (50g, Merc Company, 颗粒大小为 0.040mm ~ 0.063mm (230-400 目)) 垫, 由此获得无色的溶液。使得到的溶液经受真空减压以去除单体, 由此得到 283g 的白色固体。

[0049] 如此得到的聚合物的重均分子量 (Mw) 为 210,000 并且多分散指数 (PDI) 为 1.26, 并且环己烯碳酸酯在该聚合物内的比例为 25mol%。其重均分子量和多分散指数使用 GPC 来测量, 以及环己烯碳酸酯在该聚合物内的比例通过分析 ¹HNMR 光谱而计算。

[0050] [实施例 1]

[0051] 通过 T 型模头单螺杆挤出机 (Brabender 公司) 挤出在制备示例 3 中所制备的平均分子量为 150000 的 PPC 并且将该 PPC 连续地涂覆在纸张上。

[0052] 挤出机的挤出筒由四部分组成, 并且这四部分的温度分别为 150℃、170℃、200℃ 和 200℃。T 型模头的温度为 200℃。

[0053] 所制备成的涂覆纸张的总厚度为 215 μm 且涂层厚度为 15 μm 。

[0054] [实施例 2]

[0055] 以与实施例 1 相同的方式执行涂覆纸张的制备,但是挤出机中的挤出筒的四部分的温度分别为 180℃、210℃、220℃和 230℃,并且 T 型模头的温度为 230℃。

[0056] 所制备的涂覆纸张的总厚度为 211 μm 且涂层厚度为 11 μm 。

[0057] [实施例 3]

[0058] 以与实施例 1 相同的方式执行涂覆纸张的制备,但是使用以重量比 7:3 混合的 PPC 和聚乳酸(PLA)代替 PPC,且挤出机中的挤出筒的四部分的温度分别为 150℃、170℃、200℃和 210℃,并且 T 型模头的温度为 210℃。

[0059] 所制备的涂覆纸张的总厚度为 220 μm 且涂层厚度为 20 μm 。

[0060] [实施例 4]

[0061] 以与实施例 1 相同的方式执行涂覆纸张的制备,但使用以重量比 3:7 混合的 PPC 和聚乳酸代替 PPC,挤出机中的挤出筒的四部分的温度分别为 150℃、170℃、200℃和 210℃,并且 T 型模头的温度为 210℃。

[0062] 所制备的涂覆纸张的总厚度为 220 μm 且涂层厚度为 20 μm 。。

[0063] [试验实施例 1]

[0064] 使用 TGA 分析制造的实施例 1。

[0065] 结果为:第一,在空气中且在 240℃下放置 1 小时并且在恒温的 TGA 条件下,除纸张之外的残留物的含量为 0.5wt.%;第二,在 N₂ 中且在 240℃下放置 1 小时,并且在恒温的 TGA 条件下,除纸张之外的残留物的含量为 0.8wt. %。

[0066] [试验实施例 2]

[0067] 测量制备的实施例 1 到实施例 4 的物理性能并且将所述性能记录在表 1 中。

[0068] 在表 1 中,如下评估涂层特征。

[0069] < 涂层特征的评估 >

[0070] ○ :涂覆表面具有良好的外观和均匀的涂层厚度

[0071] Δ :涂覆表面具有良好的外观但是涂层厚度波动。

[0072] X :涂覆表面具有差的外观并且具有气泡等。

[0073] 在表 1 中,如下评估耐热温度。

[0074] < 耐热温度的评估 >

[0075] 测量了从所制备的涂覆纸张投入流通时到经过 1 小时时这段时间期间(同时保持恒定的温度)涂覆表面不发生分层或变形的上限温度。

[0076] [表 1]

[0077]

	单位	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
PPC 含量	wt. %	100	100	70	30
PLA 含量	wt. %	0	0	30	70

涂层厚度	μm	15	11	20	20
氧渗透性	$\text{cc}/\text{m}^2\text{天}$	121	182	152	726
涂层特征	—	O	X	Δ	Δ
耐热温度	$^{\circ}\text{C}$	85	85	95	—

[0078] 工业实用性

[0079] 根据本发明所制备的涂覆纸张因其优良的隔氧性能而能够在用于食品容器时防止食品容易腐烂,并且因其热降解温度低而可以容易地被回收。此外,根据本发明的纸张涂层的组合物因其优异的印刷性能和优异的粘合性而可以促进涂覆。此外,在低温下进行热处理时,该涂层组合物降解而不留下残留物并且因此可以容易地仅收集纸张。

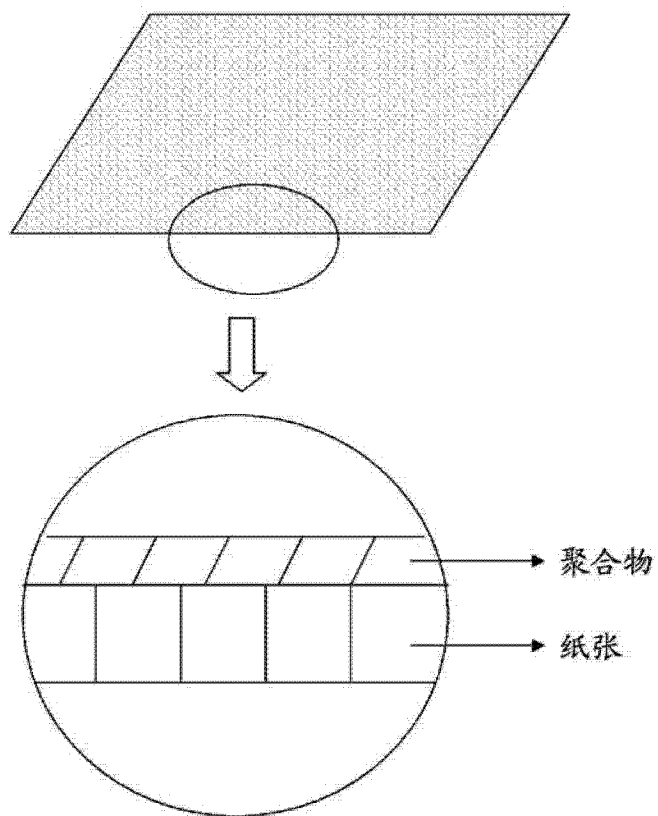


图 1