



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11)  
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ



1-0029815

(51)<sup>2020.01</sup> C09D 175/04; B05D 7/00; C09D 7/20; (13) B  
B05D 3/02; C09D 163/00

- 
- (21) 1-2019-03504 (22) 29/11/2017  
(86) PCT/JP2017/042822 29/11/2017 (87) WO 2018/101333 07/06/2018  
(30) 2016-234241 01/12/2016 JP  
(45) 25/10/2021 403 (43) 25/09/2019 378A  
(73) SHOWA DENKO K.K (JP)  
13-9, Shiba Daimon 1-Chome, Minato-ku, Tokyo, 1058518, Japan  
(72) TOBA Masahiko (JP); NAKAZAWA Eri (JP); YAMAKI Shigeru (JP).  
(74) Công ty TNHH Quốc tế D&N (D&N INTERNATIONAL CO.,LTD.)
- 

(54) CHẾ PHẨM ĐỂ TẠO RA MÀNG BẢO VỆ CHO MẪU DẪN ĐIỆN, MÀNG BẢO VỆ CHO MẪU DẪN ĐIỆN, PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT MÀNG BẢO VỆ VÀ PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT MÀNG DẪN ĐIỆN TRONG SUỐT

(57) Sáng chế đề cập đến chế phẩm để tạo ra màng bảo vệ cho mẫu dẫn điện để tạo ra, trong khoảng thời gian ngắn và với mức tiêu thụ năng lượng thấp, màng bảo vệ có các đặc tính quang học thích hợp, và trong khi duy trì các đặc tính tiếp xúc điện cho màng dẫn điện trong suốt chứa các dây nano bạc, có thể cung cấp khả năng chống chịu môi trường cao cho màng dẫn điện trong suốt; màng bảo vệ cho mẫu dẫn điện; phương pháp sản xuất màng bảo vệ; và phương pháp sản xuất màng dẫn điện trong suốt. Chế phẩm để tạo ra màng bảo vệ cho mẫu dẫn điện bao gồm: (A) polyuretan chứa nhóm carboxyl; (B) hợp chất epoxy; (C) chất tăng tốc lưu hóa; và (D) dung môi, trong đó tỷ lệ phần trăm của dung môi (D) được bao gồm là từ 95,0% đến 99,9% khối lượng, và dung môi (D) gồm có dung môi (D1) chứa nhóm hydroxyl và có điểm sôi trên 100°C, và dung môi (D2) có điểm sôi không vượt quá 100°C, trong đó hàm lượng của dung môi (D2) có điểm sôi không vượt quá 100°C là từ 30% đến ít hơn 70% khối lượng của toàn bộ dung môi. Chế phẩm có thể được lưu hóa bằng cách gia nhiệt ở nhiệt độ không quá 100°C trong thời gian gia nhiệt không quá 10 phút.

### **Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập**

Sáng chế đề cập đến chế phẩm để tạo ra màng bảo vệ cho mẫu dẫn điện, màng bảo vệ cho mẫu dẫn điện, phương pháp sản xuất màng bảo vệ, và phương pháp sản xuất màng dẫn điện trong suốt.

### **Tình trạng kỹ thuật của sáng chế**

Màng dẫn điện trong suốt được sử dụng trong các lĩnh vực khác nhau như điện cực trong suốt cho màn hình tinh thể lỏng (liquid crystal display - LCD), màn hình plasma (plasma display panel - PDP), màn hình kiểu điện phát quang hữu cơ, pin quang điện (photovoltaic cell - PV), và bảng điều khiển cảm ứng (touch panel - TP), màng xả tĩnh điện (electro-static discharge - ESD), và màng can nhiễu điện từ (electromagnetic interference - EMI), v.v.. Đối với các màng dẫn điện trong suốt này, thông thường, màng dùng ITO (Indi thiếc oxit) đã được sử dụng. Tuy nhiên, có hạn chế đó là tính ổn định nguồn cấp indi thấp, chi phí sản xuất cao, độ mềm dẻo kém, và cần nhiệt độ cao khi tạo ra màng. Do đó, các màng dẫn điện trong suốt có thể thay thế màng ITO đã được tìm kiếm một cách tích cực. Trong số các màng như vậy, màng dẫn điện trong suốt chứa dây nano kim loại được ưu tiên sử dụng làm màng dẫn điện trong suốt thay thế cho màng ITO, nhờ có khả năng dẫn điện, đặc tính quang học và độ mềm dẻo ưu việt, và ưu điểm của nó là màng có thể được tạo ra bởi quy trình ướt, chi phí sản xuất thấp và không cần nhiệt độ cao tại thời điểm tạo màng, và các ưu điểm tương tự. Ví dụ, màng dẫn điện trong suốt chứa các dây nano bạc, và có khả năng dẫn điện, đặc tính quang học và độ mềm dẻo ưu việt đã được biết đến (tham khảo tài liệu sáng chế 1).

Tuy nhiên, có hạn chế đó là màng dẫn điện trong suốt chứa các dây nano bạc có diện tích bề mặt lớn trên khối lượng bạc, và do đó có thể dễ dàng phản ứng với các hợp chất khác nhau, dẫn đến khả năng chống chịu môi trường kém. Do ảnh hưởng từ các tác nhân dùng trong y tế hoặc dung dịch làm sạch khác nhau được sử dụng trong các quy trình này, hoặc ảnh hưởng từ oxy hoặc độ ẩm trong không khí mà màng tiếp xúc trong quá trình bảo quản thời gian dài, cấu trúc nano bị ăn mòn, dẫn đến giảm khả năng dẫn điện. Hơn nữa, cụ thể, khi màng được sử dụng cho các vật liệu điện tử, để ngăn chặn sự

dính kết hoặc pha trộn các tạp chất giống hạt mịn, bụi và bụi bẩn, v.v., trên bề mặt nền, quy trình làm sạch vật lý sử dụng chổi, v.v., thường được thực hiện. Tuy nhiên, hư hại đối với bề mặt do quy trình làm sạch vật lý này cũng có thể là một vấn đề.

Để giải quyết những hạn chế này, có nhiều nỗ lực tạo ra màng bảo vệ trên bề mặt của màng dẫn điện trong suốt có dây nano bạc để mang lại độ cứng và khả năng chống chịu môi trường cho màng dẫn điện trong suốt. Ngoài ra, bởi vì cần có kết nối điện giữa dây dẫn của mạch điện tử và màng dẫn điện trong suốt, mong muốn có được màng bảo vệ có khả năng duy trì tiếp xúc điện từ bề mặt màng bảo vệ đến màng dẫn điện trong suốt.

Để giải quyết những hạn chế này, nhiều cân nhắc khác nhau đã được thực hiện đối với lớp bảo vệ của màng dẫn điện trong suốt. Ví dụ, tài liệu sáng chế 2 đề xuất phương pháp bảo vệ màng dẫn điện trong suốt sử dụng chế phẩm rắn nhiệt riêng, trong đó lớp bảo vệ mỏng được cung cấp để duy trì tiếp xúc điện. Tuy nhiên, theo các ví dụ trong tài liệu sáng chế 2 (bước 2), sấy sơ bộ được thực hiện ở 80°C trong vòng 3 phút và bước hóa rắn nhiệt chế phẩm rắn nhiệt được thực hiện ở 100°C trong vòng 15 phút hoặc lâu hơn. Do đó, hiệu suất không thực sự tốt.

Hơn nữa, tài liệu sáng chế 3 bộc lộ quy trình tạo ra màng bằng cách sử dụng chế phẩm màng bảo vệ chứa chất chống ăn mòn, ở nhiệt độ cao hơn là 150°C, để nhờ đó tăng khả năng chống chịu môi trường. Trong quá trình tạo ra màng, màng bảo vệ được đặt ở nhiệt độ cao 150°C, do đó, có lo ngại rằng một số vấn đề như tạo ra méo, giảm đặc tính quang học, v.v., có thể xảy ra, tùy thuộc vào vật liệu được sử dụng.

Tài liệu theo giải pháp kỹ thuật đã biết

Tài liệu sáng chế 1: Công bố đơn sáng chế Nhật Bản chưa được thẩm định (Kohyo) số 2010-507199

Tài liệu sáng chế 2: Công bố đơn sáng chế Nhật Bản chưa được thẩm định (Kokai) số 2013-170210

Tài liệu sáng chế 3: Công bố đơn sáng chế Nhật Bản chưa được thẩm định (Kokai) số 2015-18824

**Bản chất kỹ thuật của sáng chế**

Trên cơ sở tình trạng kỹ thuật nêu trên, một trong các mục đích của sáng chế là đề xuất chế phẩm để tạo ra màng bảo vệ cho mẫu dẫn điện, có khả năng tạo ra màng bảo vệ có đặc tính quang học ưu việt, duy trì tiếp xúc điện với màng dẫn điện trong suốt chứa các dây nano bạc, cung cấp khả năng chống chịu môi trường cao cho màng dẫn điện trong suốt, ở mức năng lượng thấp và trong thời gian ngắn, cũng như màng bảo vệ cho mẫu dẫn điện, phương pháp sản xuất màng bảo vệ, và phương pháp sản xuất màng dẫn điện trong suốt.

Để đạt được mục đích trên, sáng chế bao gồm các khía cạnh sau đây.

[1] Chế phẩm để tạo ra màng bảo vệ cho mẫu dẫn điện, bao gồm (A) polyuretan chứa nhóm carboxyl, (B) hợp chất epoxy, (C) chất tăng tốc lưu hóa, và (D) dung môi, trong đó hàm lượng của dung môi (D) là từ 95,0% khối lượng đến 99,9% khối lượng, (D) bao gồm (D1) và (D2), (D1) là dung môi có điểm sôi trên 100°C và chứa nhóm hydroxyl, (D2) là dung môi có điểm sôi là 100°C hoặc thấp hơn, và hàm lượng của dung môi (D2) có điểm sôi là 100°C hoặc thấp hơn là từ 30% khối lượng đến ít hơn 70% khối lượng của toàn bộ dung môi.

[2] Chế phẩm để tạo ra màng bảo vệ cho mẫu dẫn điện theo mục [1] trong đó dung môi (D1) có điểm sôi trên 100°C và chứa nhóm hydroxyl là ít nhất một dung môi được chọn từ nhóm bao gồm propylen glycol monometyl ete, dietylen glycol monometyl ete, dietylen glycol monoetyl ete, dietylen glycol monobutyl ete, trietylen glycol, và etyl lactat.

[3] Chế phẩm để tạo ra màng bảo vệ cho mẫu dẫn điện theo mục [1] hoặc [2], trong đó dung môi (D2) có điểm sôi 100°C hoặc thấp hơn là ít nhất một dung môi được chọn từ nhóm bao gồm propylen glycol dimetyl ete, rượu isopropyl, rượu t-butyl, và metyl etyl keton.

[4] Chế phẩm để tạo ra màng bảo vệ cho mẫu dẫn điện theo mục [2], trong đó dung môi (D1) có điểm sôi trên 100°C và chứa nhóm hydroxyl là ít nhất một trong số dietylen glycol monoetyl ete (EC) và propylen glycol monometyl ete (PGME).

[5] Chế phẩm để tạo ra màng bảo vệ cho mẫu dẫn điện theo mục [3], trong đó dung môi (D2) có điểm sôi là 100°C hoặc thấp hơn là rượu isopropyl (IPA).

[6] Màng bảo vệ cho mẫu dẫn điện được làm từ sản phẩm lưu hóa của chế phẩm để tạo ra màng bảo vệ cho mẫu dẫn điện theo mục bất kỳ trong số các mục từ [1] đến [5], và có độ lưu hóa bằng 45 hoặc lớn hơn.

[7] Phương pháp sản xuất màng bảo vệ, trong đó chế phẩm để tạo ra màng bảo vệ cho mẫu dẫn điện theo mục bất kỳ trong số các mục từ [1] đến [5] được lưu hóa ở nhiệt độ bằng 100°C hoặc thấp hơn và trong thời gian gia nhiệt là 10 phút hoặc ít hơn.

[8] Phương pháp sản xuất màng dẫn điện trong suốt bao gồm bước tạo ra màng bảo vệ trên màng dẫn điện trong suốt bằng phương pháp theo mục [7].

Theo sáng chế, chế phẩm để tạo ra màng bảo vệ cho mẫu dẫn điện có khả năng tạo ra màng bảo vệ có đặc tính quang học ưu việt, duy trì tiếp xúc điện với màng dẫn điện trong suốt chứa các dây nano bạc, cung cấp khả năng chống chịu môi trường cao cho màng dẫn điện trong suốt, ở mức năng lượng thấp và trong thời gian ngắn, cũng như màng bảo vệ cho mẫu dẫn điện, phương pháp sản xuất màng bảo vệ, và phương pháp sản xuất màng dẫn điện trong suốt có thể được đề xuất.

### **Mô tả chi tiết sáng chế**

Dưới đây, các khía cạnh của sáng chế (dưới đây được gọi là các khía cạnh) sẽ được giải thích.

Theo sáng chế, (met)acrylat dùng để chỉ acrylat hoặc metacrylat, và (met)acryloyl dùng để chỉ acryloyl hoặc metacryloyl, tương ứng.

Chế phẩm để tạo ra màng bảo vệ cho mẫu dẫn điện theo khía cạnh này (dưới đây, có thể được gọi là mực màng bảo vệ) bao gồm (A) polyuretan chứa nhóm carboxyl, (B) hợp chất epoxy, (C) chất tăng tốc lưu hóa, và (D) dung môi, trong đó hàm lượng của dung môi (D) là từ 95,0% khối lượng đến 99,9% khối lượng, (D) bao gồm (D1) và (D2), (D1) là dung môi có điểm sôi trên 100°C và chứa nhóm hydroxyl, (D2) là dung môi có điểm sôi là 100°C hoặc thấp hơn, và hàm lượng của dung môi (D2) có điểm sôi là 100°C hoặc thấp hơn là từ 30% khối lượng đến ít hơn 70% khối lượng của toàn bộ dung môi.

(A) Polyuretan chứa nhóm carboxyl có trọng lượng phân tử trung bình số tốt hơn là từ 1.000 đến 100.000, tốt hơn nữa là từ 2.000 đến 70.000, và còn tốt hơn nữa là từ 3.000 đến 50.000. Ở đây, trọng lượng phân tử là trị số tương đương polystyren được

đo bằng phương pháp sắc ký thấm gel (dưới đây được gọi là GPC). Nếu trọng lượng phân tử nhỏ hơn 1.000, đặc tính giãn, độ linh hoạt, và độ bền của màng in có thể bị giảm đi. Trong khi đó, nếu trọng lượng phân tử vượt quá 100.000, độ hòa tan của polyuretan vào dung môi bị giảm đi, và ngay cả khi polyuretan có thể hòa tan trong dung môi, độ nhớt trở nên quá cao, điều này có thể tạo ra những giới hạn lớn trong sử dụng.

Theo sáng chế, các điều kiện đo GPC như sau, trừ khi được mô tả cụ thể khác:

Tên thiết bị: Thiết bị HPLC HSS-2000, được sản xuất bởi JASCO Corporation

Cột: Cột Shodex LF-804

Pha động: tetrahydrofuran

Tốc độ dòng: 1,0 mL/phút

Bộ dò: RI-2031 Plus được sản xuất bởi JASCO Corporation

Nhiệt độ: 40,0°C

Thể tích mẫu: vòng mẫu 100  $\mu$ L

Nồng độ mẫu: Được điều chế đến xấp xỉ 0,1% khối lượng

(A) Polyuretan chứa nhóm carboxyl có trị số axit tốt hơn là từ 10 đến 140 mg-KOH/g, và tốt hơn nữa là từ 15 đến 130 mg-KOH/g. Nếu trị số axit nhỏ hơn 10 mg-KOH/g, đặc tính lưu hóa bị giảm đi, và độ bền dung môi trở nên tệ hơn. Trong khi đó, nếu trị số axit vượt quá 140 mg-KOH/g, độ hòa tan vào dung môi làm thành nhựa uretan giảm đi, và ngay cả khi nhựa uretan có thể hòa tan trong dung môi, độ nhớt trở nên quá cao, điều này khiến cho việc xử lý trở nên khó khăn. Ngoài ra, sản phẩm lưu hóa trở nên quá cứng, điều này có thể gây ra các vấn đề như cong vênh, v.v., tùy thuộc vào màng gốc.

Hơn nữa, theo sáng chế, trị số axit của nhựa là trị số được đo bằng phương pháp sau đây.

Xấp xỉ 0,2g mẫu được cân chính xác bằng cân tiêu ly cho vào trong bình Erlenmeyer 100 ml, và 10 ml dung môi hỗn hợp etanol/toluen=1/2 (tỷ lệ khối lượng) được cho vào đó để hòa tan mẫu. Ngoài ra, 1 đến 3 giọt dung dịch phenolphthalein etanol được cho vào bình chứa làm chất chỉ thị, mà được khuấy đủ cho tới khi mẫu trở nên

đồng nhất. Dung dịch thu được đưa vào chuẩn độ với dung dịch kali hydroxit etanol 0,1N. Khi bộ chỉ thị tiếp tục ở đèn màu đỏ trong 30 giây, xác định được rằng quá trình trung hòa đã kết thúc. Trị số thu được từ kết quả sử dụng công thức tính toán sau đây được coi là trị số axit của nhựa.

$$\text{Trị số axit (mg-KOH/g)} = [B \times f \times 5,611] / S$$

B: Lượng sử dụng (ml) của dung dịch kali hydroxit etanol 0,1N

f: Hệ số của dung dịch kali hydroxit etanol 0,1N

S: Lượng thu thập (g) của mẫu

Cụ thể hơn polyuretan (A) chứa nhóm carboxyl là polyuretan được tổng hợp bằng cách sử dụng (a1) hợp chất polyisoxyanat, (a2) hợp chất polyol, và (a3) hợp chất dihydroxy chứa nhóm carboxyl, làm các monome. Sau đây, mỗi monome sẽ được giải thích chi tiết hơn.

#### (a1) Hợp chất polyisoxyanat

Đối với (a1) hợp chất polyisoxyanat, thông thường, diisoxyanat có hai nhóm isoxyanat trên mỗi phân tử được sử dụng. Ví dụ về hợp chất polyisoxyanat bao gồm: polyisoxyanat béo, polyisoxyanat vòng no, polyisoxyanat thơm, polyisoxyanat thơm - béo, và chất tương tự. Một trong số chúng có thể được sử dụng riêng, hoặc hai hoặc nhiều loại trong số chúng có thể được sử dụng kết hợp. Khi (A) polyuretan chứa nhóm carboxyl không chuyển thành dạng gel, lượng nhỏ polyisoxyanat có ba hoặc nhiều hơn ba nhóm isoxyanat như triphenylmetan triisoxyanat, có thể được sử dụng.

Ví dụ về polyisoxyanat béo bao gồm: 1,3-trimetylen diisoxyanat, 1,4-tetrametylen diisoxyanat, 1,6-hexametylen diisoxyanat, 1,9-nonametylen diisoxyanat, 1,10-decametylen diisoxyanat, 2,2,4-trimetylhexametylen diisoxyanat, 2,4,4-trimetylhexametylen diisoxyanat, lysin diisoxyanat, 2,2'-dietyl ete diisoxyanat, axit dime diisoxyanat, và tương tự.

Ví dụ về polyisoxyanat vòng no bao gồm: 1,4-xyclohexan diisoxyanat, 1,3-bis(isoxyanatometyl)xyclohexan, 1,4-bis(isoxyanatometyl)xyclohexan, 3-isoxyanatometyl-3,3,5-trimetyl-xyclohexan (IPDI, isophoron diisoxyanat), bis(4-isoxyanato xyclohexyl)metan (MDI được hydro hóa), (1,3- hoặc 1,4-)xylylen diisoxyanat được hydro hóa, norbornan diisoxyanat, và tương tự.

Ví dụ về polyisoxyanat thơm bao gồm: 2,4'-diphenyl metan diisoxyanat, 4,4'-diphenyl metan diisoxyanat, 1,4-phenylen diisoxyanat, 2,4-tolylen diisoxyanat, 2,6-tolylen diisoxyanat, (1,2, 1,3, hoặc 1,4)-xylen diisoxyanat, 4,4'-diisoxyanato-3,3'-dimetylbiphenyl, 3,3'-dimetyl diphenyl metan-4,4'-diisoxyanat, 1,5-naphthylen diisoxyanat, 4,4'-diphenyl ete diisoxyanat, tetrachlorophenylen diisoxyanat, và tương tự.

Ví dụ về polyisoxyanat thơm - béo bao gồm: 1,3-xylylen diisoxyanat, 1,4-xylylen diisoxyanat,  $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrametyl xylylen diisoxyanat, 3,3'-metylen ditolylen-4,4'-diisoxyanat, và tương tự.

Ở đây, nếu hợp chất vòng no có từ 6 đến 30 nguyên tử cacbon khác với các nguyên tử cacbon trong nhóm isoxyanat (nhóm -NCO) được sử dụng làm (a1) hợp chất polyisoxyanat, màng bảo vệ được tạo ra bởi nhựa polyuretan theo khía cạnh này có độ ổn định cao đặc biệt là trong điều kiện nhiệt độ cao và độ ẩm cao, và thích hợp là bộ phận của thành phần thiết bị điện tử.

Từ góc độ chống chịu thời tiết, đối với (a1) hợp chất polyisoxyanat, ưu tiên sử dụng hợp chất mà không có vòng thơm. Hàm lượng của polyisoxyanat thơm và polyisoxyanat thơm - béo tốt hơn là bằng 50% mol hoặc ít hơn, tốt hơn nữa là 30% mol hoặc ít hơn, và còn tốt hơn nữa là 10% mol hoặc ít hơn, so với tổng lượng (100% mol) của (a1) hợp chất polyisoxyanat.

Hợp chất vòng no có thể là 1,4-cyclohexan diisoxyanat, isophoron diisoxyanat, bis(4-isoxyanato cyclohexyl) metan, 1,3-bis(isoxyanatometyl) cyclohexan, 1,4-bis(isoxyanatometyl) cyclohexan, và tương tự.

#### (a2) Hợp chất polyol

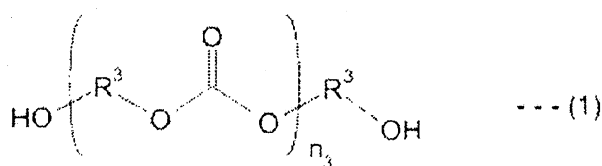
Trọng lượng phân tử trung bình số của (a2) hợp chất polyol (với điều kiện là (a2) hợp chất polyol không bao gồm (a3) hợp chất dihydroxy có nhóm carboxyl) thường là từ 250 đến 50.000, tốt hơn là từ 400 đến 10.000, và tốt hơn nữa là 500 đến 5.000. Trọng lượng phân tử là trị số tương đương polystyren được đo bằng phương pháp GPC trong các điều kiện nêu trên đây.

Ví dụ về (a2) hợp chất polyol bao gồm: polycacbonat polyol, polyete polyol, polyeste polyol, polylacton polyol, polybutadien polyol, polysilicon có các nhóm



hydroxyl ở cả hai đầu, và hợp chất polyol có từ 18 đến 72 nguyên tử cacbon thu được bằng cách cho hydro vào axit polycarboxylic dẫn xuất từ axit béo không no C18 (nguyên tử cacbon số 18) được tạo ra từ dầu thực vật và polyme của nó, và biến đổi axit carboxylic thành nhóm hydroxyl. Trong số này, nhờ sự cân bằng khả năng chống thấm nước, độ ổn định cách điện, và khả năng bám dính vào vật liệu nền, polycacbonat polyol và polybutadien polyol được ưu tiên sử dụng.

Polycacbonat polyol có thể thu được từ diol có từ 3 đến 18 nguyên tử cacbon làm nguyên liệu thô, qua phản ứng với cacbonat este hoặc phosgen, và có thể được biểu diễn bởi, ví dụ, công thức cấu tạo (1) sau đây:

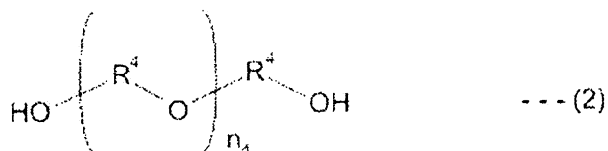


Trong công thức (1), R<sup>3</sup> biểu diễn gốc sau khi loại bỏ nhóm hydroxyl ra khỏi diol tương ứng (HO-R<sup>3</sup>-OH), n<sub>3</sub> biểu diễn số nguyên dương, mà tốt hơn là từ 2 đến 50.

Các ví dụ cụ thể về nguyên liệu thô được sử dụng để sản xuất polycacbonat polyol biểu diễn bởi công thức (1) bao gồm: 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, 3-metyl-1,5-pentandiol, 1,8-octandiol, 1,3-xyclohexandimetanol, 1,4-xyclohexandimetanol, 1,9-nonandiol, 2-metyl-1,8-octandiol, 1,10-decametylen glycol, và 1,2-tetradecandiol, v.v.

Polycacbonat polyol có thể là polycacbonat polyol (polycacbonat polyol được đồng trùng hợp) có nhiều loại nhóm alkylen trong khung của nó. Việc sử dụng polycacbonat polyol được đồng trùng hợp có lợi trong nhiều trường hợp từ góc độ ngăn ngừa sự kết tinh của (A) polyuretán chứa nhóm carboxyl. Hơn nữa, kết hợp với xét về độ hòa tan vào dung môi polycacbonat polyol có khung nhánh và có các nhóm hydroxyl ở các đầu của mạch nhánh, được ưu tiên sử dụng.

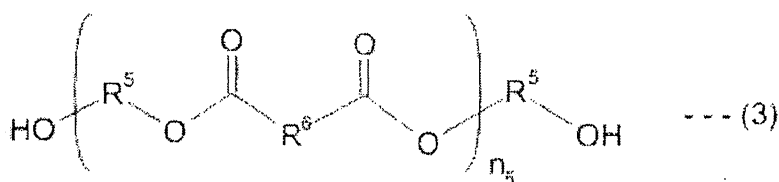
Polyete polyol thu được bằng cách ngưng tụ khử nước diol có từ 2 đến 12 nguyên tử cacbon, hoặc trùng hợp mở vòng hợp chất oxiran, hợp chất oxetan, hoặc hợp chất tetrahydrofuran có từ 2 đến 12 nguyên tử cacbon, và có thể được biểu diễn bởi, ví dụ, công thức cấu tạo (2) sau đây:



Trong công thức (2),  $\text{R}^4$  biểu diễn gốc thu được bằng cách loại bỏ nhóm hydroxyl ra khỏi diol tương ứng ( $\text{HO-R}^4\text{-OH}$ ),  $n_4$  biểu diễn số nguyên dương, mà tốt hơn là từ 4 đến 50. Một loại của diol có từ 2 đến 12 nguyên tử cacbon có thể được sử dụng riêng để tạo thành homopolyme, hoặc hai hoặc nhiều loại có thể được sử dụng kết hợp để tạo thành copolyme.

Các ví dụ cụ thể về polyete polyol được biểu diễn bởi công thức (2) trên đây bao gồm: các polyalkylen glycol như polyetylen glycol, polypropylen glycol, poly-1,2-butylene glycol, polytetrametylen glycol (poly 1,4-butandiol), poly-3-metyltetrametylen glycol, polyneopentyl glycol, và tương tự. Hơn nữa, để tăng đặc tính kỵ nước của polyete polyol, copolyme của chúng, ví dụ, copolyme của 1,4-butandiol và neopentyl glycol, v.v., có thể được sử dụng.

Polyeste polyol có thể thu được bằng quá trình chuyển hóa este của diol với sản phẩm ngưng tụ khử nước của axit dicarboxylic và diol, hoặc chuyển hóa este của diol với este của axit dicarboxylic và rượu bậc thấp, và có thể được biểu diễn bởi, ví dụ, công thức cấu tạo (3) sau đây:



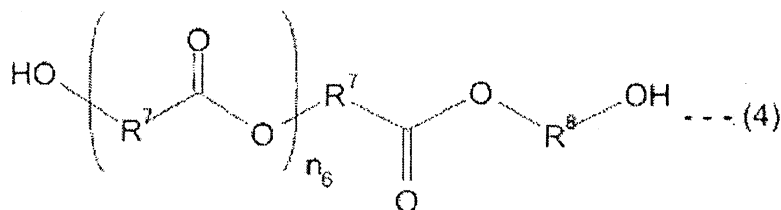
Trong công thức (3),  $\text{R}^5$  biểu diễn gốc thu được bằng cách loại bỏ nhóm hydroxyl ra khỏi diol tương ứng ( $\text{HO-R}^5\text{-OH}$ ),  $\text{R}^6$  biểu diễn gốc thu được bằng cách loại bỏ hai nhóm carboxyl ra khỏi axit dicarboxylic tương ứng ( $\text{HOCO-R}^6\text{-COOH}$ ),  $n_5$  biểu diễn số nguyên dương, mà tốt hơn là từ 2 đến 50.

Các ví dụ cụ thể về diol ( $\text{HO-R}^5\text{-OH}$ ) bao gồm: etylen glycol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, 1,2-butandiol, 1,3-butandiol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, 3-metyl-1,5-pentandiol, 1,8-octandiol, 1,3-xyclohexandimetanol, 1,4-xyclohexandimetanol, 1,9-nonandiol, 2-metyl-1,8-octandiol, 1,10-decametylen glycol,

hoặc 1,2-tetradecandiol, 2,4-dietyl-1,5-pentandiol, butyl etyl propandiol, 1,3-cyclohexandimetanol, 3-xylylen glycol, 1,4-xylylen glycol, dietylen glycol, trietylen glycol, dipropylen glycol, và tương tự.

Các ví dụ cụ thể về axit dicarboxylic ( $\text{HOCO-R}^6\text{-COOH}$ ) bao gồm: axit succinic, axit glutaric, axit adipic, axit azelaic, axit sebaxic, axit decan dicarboxylic, axit brasylic, axit 1,4-cyclohexan dicarboxylic, axit hexahydrophthalic, axit metyl tetrahydrophthalic, endometylen tetrahydroaxit phthalic, metyl endometylen tetrahydroaxit phthalic, axit clorendic, axit fumaric, axit maleic, axit itaconic, axit xitraconic, axit phthalic, axit isophthalic, axit terephthalic, axit 1,4-naphtalen dicarboxylic, axit 2,6-naphtalen dicarboxylic.

Polylacton polyol có thể thu được bằng phản ứng ngưng tụ của lacton trùng hợp mở vòng và diol, hoặc phản ứng ngưng tụ của diol và axit hydroxy alcanoic, và có thể được biểu diễn bởi, ví dụ, công thức cấu tạo (4) sau đây:



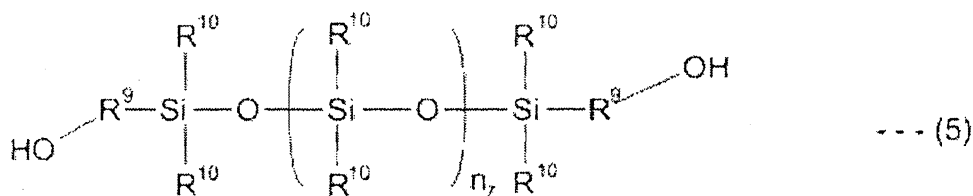
Trong công thức (4),  $\text{R}^7$  biểu diễn gốc thu được bằng cách loại bỏ nhóm hydroxyl và nhóm carboxyl ra khỏi axit hydroxy alcanoic tương ứng ( $\text{HO-R}^7\text{-COOH}$ ),  $\text{R}^8$  biểu diễn gốc thu được bằng cách loại bỏ nhóm hydroxyl ra khỏi diol tương ứng ( $\text{HO-R}^8\text{-OH}$ ),  $n_6$  là số nguyên dương, mà tốt hơn là từ 2 đến 50.

Các ví dụ cụ thể về axit hydroxy alcanoic ( $\text{HO-R}^7\text{-COOH}$ ) bao gồm: axit 3-hydroxybutanoic, axit 4-hydroxypentanoic, axit 5-hydroxyhexanoic, và tương tự. Ví dụ về lacton bao gồm  $\epsilon$ -caprolacton.

Polybutadien polyol là, ví dụ, diol thu được bằng cách trùng hợp butadien hoặc isopren bởi quá trình trùng hợp anion, và sau đó đưa các nhóm hydroxyl vào cả hai đầu, hoặc diol thu được bằng cách khử hydro đối với các liên kết đôi của chúng.

Các ví dụ cụ thể về polybutadien polyol bao gồm: polybutadien được hydroxyl hóa phần lớn có 1,4-đơn vị lặp (ví dụ, Poly bd R-45HT, Poly bd R-15HT (được sản xuất bởi Idemitsu Kosan Co., Ltd.)), polybutadien được hydro hóa, hydroxyl hóa (ví dụ, POLYTAIL H, POLYTAIL HA (được sản xuất bởi Mitsubishi Chemical Corporation), polybutadien được hydroxyl hóa phần lớn có 1,2-đơn vị lặp (ví dụ, G-1000, G-2000, G-3000 (được sản xuất bởi Nippon Soda Co., Ltd.)), polybutadien được hydro hóa, hydroxyl hóa (ví dụ, GI-1000, GI-2000, GI-3000 (được sản xuất bởi Nippon Soda Co., Ltd.)), polyisopren được hydroxyl hóa (ví dụ, Poly IP (được sản xuất bởi Idemitsu Kosan Co., Ltd.)), polyisopren được hydro hóa, hydroxyl hóa (ví dụ, EPOL (được sản xuất bởi Idemitsu Kosan Co., Ltd.)).

Polysilicon có các nhóm điểm cuối hydroxyl ở cả hai đầu có thể được biểu diễn bởi, ví dụ, công thức cấu tạo (5) sau đây:



Trong công thức (5),  $\text{R}^9$  biểu diễn độc lập gốc hydrocarbon béo hóa trị hai hoặc gốc hydrocarbon thơm hóa trị hai có từ 2 đến 50 nguyên tử cacbon,  $n_7$  là số nguyên dương, mà tốt hơn là từ 2 đến 50.  $\text{R}^9$  có thể bao gồm nhóm ete. Mỗi trong số các  $\text{R}^{10}$  biểu diễn độc lập nhóm hydrocarbon béo hoặc nhóm hydrocarbon thơm có từ 1 đến 12 nguyên tử cacbon.

Các sản phẩm trên thị trường của polysilicon có các nhóm hydroxyl ở cả hai đầu bao gồm, ví dụ, "X-22-160AS, KF6001, KF6002, KF-6003" được sản xuất bởi Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., và tương tự.

Các ví dụ cụ thể về "hợp chất polyol có từ 18 đến 72 các nguyên tử cacbon thu được bằng cách cho hydro vào axit polycarboxylic dẫn xuất từ axit béo không no C18 được tạo ra từ dầu thực vật và polyme của nó, và biến đổi axit carboxylic thành các nhóm hydroxyl" bao gồm hợp chất diol có khung axit dime được hydro hóa, và sản phẩm trên thị trường của nó, ví dụ, "Sovermol (nhãn hiệu đã đăng ký) 908" được sản xuất bởi Cognis.

Với điều kiện hiệu quả của sáng chế không bị ảnh hưởng, diol có trọng lượng phân tử bằng 300 hoặc nhỏ hơn, mà thường được sử dụng làm thành phần diol để tổng hợp polyeste hoặc polycacbonat có thể được sử dụng làm (a2) hợp chất polyol. Các ví dụ cụ thể về diol trọng lượng phân tử thấp bao gồm: etylen glycol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, 1,2-butandiol, 1,3-butandiol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, 3-metyl-1,5-pentandiol, 1,8-octandiol, 1,3-xyclohexandimetanol, 1,4-xyclohexandimetanol, 1,9-nonandiol, 2-metyl-1,8-octandiol, 1,10-decametylen glycol, 1,2-tetradecandiol, 2,4-dietyl-1,5-pentandiol, butyl etyl propandiol, 1,3-xyclohexandimetanol, 1,3-xylylen glycol, 1,4-xylylen glycol, dietylen glycol, trietylen glycol, và dipropylen glycol, và tương tự.

#### (a3) Hợp chất dihydroxy chứa nhóm carboxyl

Tốt hơn là, (a3) hợp chất dihydroxy chứa nhóm carboxyl là axit carboxylic hoặc axit amino carboxylic có trọng lượng phân tử bằng 200 hoặc nhỏ hơn, và có hai nhóm được chọn từ nhóm hydroxy, nhóm hydroxyalkyl với một cacbon, và nhóm hydroxyalkyl với 2 cacbon, bởi vì điểm liên kết ngang là điều khiển được. Các ví dụ cụ thể bao gồm: axit 2,2-dimetylpropionic, axit 2,2-dimetylbutanoic, N,N-bis hydroxyetyl glyxin, N,N-bis hydroxyetyl alanin, và tương tự. Trong số chúng, xét về độ hòa tan vào dung môi, axit 2,2-dimetylpropionic, axit 2,2-dimetylbutanoic được ưu tiên đặc biệt. Một loại hợp chất của (a3) hợp chất dihydroxy chứa nhóm carboxyl có thể được sử dụng riêng, hoặc hai hoặc nhiều loại có thể được sử dụng kết hợp.

(A) polyuretan chứa nhóm carboxyl nêu trên có thể được tổng hợp từ chỉ ba thành phần ((a1), (a2), và (a3)) trên đây. Tuy nhiên, (a4) hợp chất monohydroxy và/hoặc (a5) hợp chất monoisocyanat có thể được phản ứng tiếp để tổng hợp.

#### (a4) Hợp chất monohydroxy

Ví dụ về (a4) hợp chất monohydroxy bao gồm: hợp chất có liên kết đôi góc có thể trùng hợp, như 2-hydroxyetyl (met)acrylat, hydroxypropyl (met)acrylat, 4-hydroxybutyl (met)acrylat, xyclohexandimetanol mono(met)acrylat, phức caprolacton hoặc phức alkylen oxit của mỗi trong số các (met)acrylat trên đây, glycerin di(met)acrylat, trimetylol di(met)acrylat, pentaerytritol tri(met)acrylat, dipentaerytritol penta(met)acrylat, ditrimetylol propan tri(met)acrylat, rượu allylic, allyloxy etanol, v.v., và hợp chất có nhóm nhóm carboxylic như axit glycolic, axit hydroxypivalic, v.v..

Một loại (a4) hợp chất monohydroxy có thể được sử dụng riêng, hoặc hai hoặc nhiều loại (a4) có thể được sử dụng kết hợp. Trong số các hợp chất này, 2-hydroxyetyl (met)acrylat, hydroxypropyl (met)acrylat, hydroxybutyl (met)acrylat, rượu allylic, axit glycolic, axit hydroxypivalic được ưu tiên sử dụng, và 2-hydroxyetyl (met)acrylat và 4-hydroxybutyl (met)acrylat được ưu tiên hơn.

Các ví dụ khác về (a4) hợp chất monohydroxy bao gồm: metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, t-butanol, rượu amylic, rượu hexyl, rượu octyl, và tương tự.

#### (a5) Hợp chất monoisoxyanat

Ví dụ về (a5) hợp chất monoisoxyanat bao gồm: (met)acryloyloxyetyl isoxyanat, phenyl isoxyanat, hexyl isoxyanat, dodexyl isoxyanat, Karenz (nhãn hiệu đã đăng ký) MOI, Karenz (nhãn hiệu đã đăng ký) AOI, Karenz (nhãn hiệu đã đăng ký) BEI (được sản xuất bởi Showa Denko K. K.).

(A) Polyuretan chứa nhóm carboxyl nêu trên có thể được tổng hợp bằng cách phản ứng (a1) hợp chất polyisoxyanat, (a2) hợp chất polyol, (a3) hợp chất dihydroxy nêu trên chứa nhóm carboxyl, và theo nhu cầu, (a4) hợp chất monohydroxy và (a5) hợp chất monoisoxyanat, với sự có mặt hoặc không có mặt của chất xúc tác uretan hóa như dibutyltin dilaurat, sử dụng dung môi hữu cơ thích hợp. Tuy nhiên, tốt hơn là thực hiện phản ứng mà không có chất xúc tác bởi vì sẽ không cần quan tâm đến việc trộn thiếc, v.v., trong sản phẩm cuối cùng.

Dung môi hữu cơ không bị giới hạn cụ thể với điều kiện là khả năng phản ứng với hợp chất isoxyanat thấp, nhưng dung môi được ưu tiên là dung môi không chứa nhóm chức cơ bản như amin, v.v., và có điểm sôi là 50°C hoặc cao hơn, tốt hơn là 80°C hoặc cao hơn, và tốt hơn nữa là 100°C hoặc cao hơn. Ví dụ về dung môi này bao gồm: toluen, xylylen, etylbenzen, nitrobenzen, xyclohexan, isophoron, dietylen glycol dimetyl ete, etylen glycol dietylen ete, etylen glycol monometyl ete axetat, propylen glycol monometyl ete axetat, propylen glycol monoetyl ete axetat, dipropylen glycol monometyl ete axetat, dietylen glycol monoetyl ete axetat, axit metoxypropionic metyl, axit metoxypropionic etyl, axit etoxypropionic metyl, axit etoxypropionic etyl, etyl axetat, n-butyl axetat, isoamyl axetat, etyl lactat, axeton, metyl etyl keton,

xyclohexanon, N,N-dimetylformamit, N,N-dimetylaxetamit, N-metylpyrrolidon,  $\gamma$ -butyrolacton, dimetyl sulfoxit, và tương tự.

Tính đến việc không ưu tiên sử dụng dung môi hữu cơ trong đó polyuretan được tạo ra không hòa tan hết, và polyuretan được sử dụng làm nguyên liệu thô cho mực màng bảo vệ dùng cho vật liệu điện tử, propylen glycol monometyl ete axetat, propylen glycol monoetyl ete axetat, dipropylen glycol monometyl ete axetat, dietylen glycol monoetyl ete axetat,  $\gamma$ -butyrolacton, v.v., được ưu tiên đặc biệt trong số các dung môi trên.

Trình tự thêm các nguyên liệu thô không bị giới hạn, nhưng thông thường, trước tiên (a2) hợp chất polyol và (a3) hợp chất dihydroxy có nhóm carboxyl được cung cấp, và hòa tan hoặc phân tán trong dung môi, và sau đó, (a1) hợp chất polyisoxyanat được cho vào bằng cách nhỏ ở nhiệt độ từ 20 đến 150°C, và tốt hơn nữa là từ 60 đến 120°C, mà sau đó được phản ứng ở nhiệt độ từ 30 đến 160°C, và tốt hơn là từ 50 đến 130°C.

Tỷ lệ mol của các nguyên liệu thô thêm vào được điều chỉnh theo trọng lượng phân tử và trị số axit của polyuretan mục tiêu. Trong trường hợp (a4) hợp chất monohydroxy được cho vào polyuretan, để phân tử polyuretan có nhóm isoxyanat ở cuối, (a1) hợp chất polyisoxyanat phải được sử dụng nhiều hơn tổng của (a2) hợp chất polyol và (a3) hợp chất dihydroxy có nhóm carboxyl (tổng các nhóm isoxyanat nên nhiều hơn tổng các nhóm hydroxyl). Trong trường hợp (a5) hợp chất monoisoxyanat được cho vào polyuretan, để phân tử polyuretan có nhóm hydroxy ở cuối, (a1) hợp chất polyisoxyanat nên được sử dụng ít hơn tổng của (a2) hợp chất polyol và (a3) hợp chất dihydroxy có nhóm carboxyl (tổng các nhóm isoxyanat nên ít hơn tổng các nhóm hydroxyl).

Cụ thể, tỷ lệ mol của vật liệu được cung cấp là nhóm isoxyanat của (a1) hợp chất polyisoxyanat: (nhóm hydroxyl của (a2) hợp chất polyol+nhóm hydroxyl của (a3) hợp chất dihydroxy có nhóm carboxyl) là từ 0,5 đến 1,5:1, tốt hơn là từ 0,8 đến 1,2:1, và tốt hơn nữa là từ 0,95 đến 1,05:1.

Hơn nữa, nhóm hydroxyl của (a2) hợp chất polyol: nhóm hydroxyl của (a3) hợp chất dihydroxy có nhóm carboxyl là 1: 0,1 đến 30, và tốt hơn là 1: 0,3 đến 10.

Khi (a4) hợp chất monohydroxy được sử dụng, số mol của (a1) hợp chất polyisoxyanat nên nhiều hơn số mol của ((a2) hợp chất polyol+(a3) hợp chất dihydroxy

có nhóm carboxyl), và từ 0,5 đến 1,5 lần lượng mol, tốt hơn là từ 0,8 đến 1,2 lần lượng mol của (a4) hợp chất monohydroxy được sử dụng, so với số mol nhiều hơn của nhóm isoxyanat.

Khi (a5) hợp chất monoisoxyanat được sử dụng, số mol của ((a2) hợp chất polyol+(a3) hợp chất dihydroxy có nhóm carboxyl) nên nhiều hơn số mol của (a1) hợp chất polyisoxyanat, và từ 0,5 đến 1,5 lần lượng mol, tốt hơn là từ 0,8 đến 1,2 lần lượng mol của (a5) hợp chất monoisoxyanat được sử dụng, so với số mol nhiều hơn của nhóm hydroxyl.

Để cho (a4) hợp chất monohydroxy vào (A) polyuretan chứa nhóm carboxyl, khi phản ứng của (a2) hợp chất polyol và (a3) hợp chất dihydroxy có nhóm carboxyl với (a1) hợp chất polyisoxyanat gần như xong, (a4) hợp chất monohydroxy được nhỏ vào dung dịch phản ứng ở nhiệt độ từ 20 đến 150°C, và tốt hơn nữa là từ 70 đến 120°C, để phản ứng các nhóm isoxyanat còn ở cả hai đầu của (A) polyuretan chứa nhóm carboxyl với (a4) hợp chất monohydroxy, và nhiệt độ được duy trì cho tới khi kết thúc phản ứng.

Để cho (a5) hợp chất monoisoxyanat vào (A) polyuretan chứa nhóm carboxyl, khi phản ứng của (a2) hợp chất polyol và (a3) hợp chất dihydroxy có nhóm carboxyl với (a1) hợp chất polyisoxyanat gần như xong, (a5) hợp chất monoisoxyanat được nhỏ vào dung dịch phản ứng ở nhiệt độ từ 20 đến 150°C, và tốt hơn nữa là từ 70 đến 120°C, để phản ứng các nhóm hydroxyl còn ở cả hai đầu của (A) polyuretan chứa nhóm carboxyl với (a5) hợp chất monoisoxyanat, và nhiệt độ được duy trì cho tới khi kết thúc phản ứng.

#### Mực màng bảo vệ

(A) polyuretan chứa nhóm carboxyl, (B) hợp chất epoxy, (C) chất tăng tốc lưu hóa, và (D) dung môi nêu trên được trộn với nhau sao cho hàm lượng của dung môi (D) là từ 95,0% khối lượng đến 99,9% khối lượng, và được khuấy cho tới khi đồng nhất, để thu được mực màng bảo vệ.

Ví dụ về (B) hợp chất epoxy bao gồm hợp chất epoxy có hai hoặc nhiều nhóm epoxy trong một phân tử, như hợp chất epoxy loại bisphenol-A, hợp chất epoxy vòng no đa chức như Celloxide (nhãn hiệu đã đăng ký) 2021P (được sản xuất bởi Daicel Corporation), Celloxide 2081 (được sản xuất bởi Daicel Corporation), EHPE (nhãn hiệu đã đăng ký) 3150 (được sản xuất bởi Daicel Corporation), YX8000 (được sản xuất bởi



Mitsubishi Chemical Corporation), YX8034 (được sản xuất bởi Mitsubishi Chemical Corporation), nhựa epoxy loại bisphenol-A được hydro hóa, nhựa epoxy loại bisphenol-F, nhựa epoxy loại novolac, nhựa epoxy loại phenol novolac, nhựa epoxy loại crenol novolac, nhựa epoxy loại N-glycidyl, nhựa epoxy loại bisphenol A novolac, nhựa epoxy loại chelat, nhựa epoxy loại glyoxal, nhựa epoxy chứa nhóm amino, nhựa epoxy biến đổi tính cao su, nhựa epoxy loại dicyclopentadien phenolic, nhựa epoxy biến tính bởi silicon, nhựa epoxy biến tính bởi  $\epsilon$ -caprolacton, nhựa epoxy loại béo chứa nhóm glycidyl, nhựa epoxy vòng no chứa nhóm glycidyl, v.v..

Hơn nữa, ví dụ, epoxy (met)acrylat đơn chức như glycidyl metacrylat, Cyclomer (nhãn hiệu đã đăng ký) M100 (3,4-epoxy xyclohexyl metyl metacrylat: được sản xuất bởi Daicel Corporation), v.v., có thể được sử dụng. Tỷ lệ trộn của (A) polyuretan chứa nhóm carboxyl so với (B) hợp chất epoxy tốt hơn là từ 0,5 đến 1,5, tốt hơn nữa là từ 0,7 đến 1,3, và còn tốt hơn nữa là từ 0,9 đến 1,1, xét về tỷ lệ tương đương của các nhóm carboxyl của polyuretan so với nhóm epoxy của (B) hợp chất epoxy.

Khi (B1) hợp chất có cả nhóm (met)acryloyl và nhóm epoxy trong một phân tử, như glycidyl (met)acrylat, được sử dụng, (B1) có thể được phản ứng với (A) polyuretan chứa nhóm carboxyl trước. Như vậy, -COOH của (A) polyuretan chứa nhóm carboxyl phản ứng với nhóm epoxy của (B1) hợp chất có cả nhóm (met)acryloyl và nhóm epoxy để tạo ra -COO-CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>-, tạo ra sự liên kết của của (A) và (B1).

Ví dụ về hợp chất (B1) này bao gồm glycidyl (met)acrylat, 4-hydroxybutyl (met)acrylat glycidyl ete, 3,4-epoxy xyclohexyl metyl (met)acrylat, v.v..

Điều kiện để phản ứng (A) với (B1) là: cung cấp (B1) và chất xúc tác để tăng tốc độ của phản ứng giữa nhóm epoxy và axit carboxylic trong dung dịch trong đó (A) đã được tổng hợp, và gia nhiệt kết quả thu được ở nhiệt độ từ 50°C đến 160°C, và tốt hơn nữa là từ 80°C đến 140°C. Nếu nhiệt độ phản ứng quá thấp, tốc độ phản ứng sẽ quá chậm, và nếu nhiệt độ phản ứng quá cao, có nguy cơ bị đặc lại.

Đối với lượng sử dụng của (A) và (B1), nhóm carboxyl của (A) xét về tỷ lệ tương đương, so với nhóm epoxy của (B1) tốt hơn là từ 0,8 đến 2,0, tốt hơn nữa là từ 0,9 đến 2,0, và tốt nhất là từ 1,0 đến 2,0. Nếu lượng sử dụng nhiều hơn 2,0 lượng tương đương, độ chịu nhiệt sẽ bị hủy hoại, trong khi đó, nếu lượng sử dụng ít hơn 0,8 lượng

tương đương, một số thành phần (B1) không thể phản ứng, điều này sẽ gây ra ảnh hưởng xấu đến khả năng cách điện.

Đối với môi trường phản ứng, phản ứng có thể được thực hiện trong môi trường khí trơ hoặc không khí. Cụ thể, xét về hiệu quả ức chế trùng hợp, sự có mặt một lượng nhỏ oxy được ưu tiên. Ưu tiên thực hiện phản ứng trong môi trường có nồng độ oxy từ 5 đến 10%, bằng cách trộn khí trơ như nitơ với không khí.

Chất xúc tác phản ứng có thể bao gồm chất xúc tác đã biết như amin bậc ba, hợp chất phosphin. Ví dụ về amin bậc ba bao gồm: triethylamin, tributylamin, trioctylamin, DBU, DBN, 2,4,6-tris dimethylaminometyl phenol, và tương tự. Ví dụ về hợp chất phosphin bao gồm: triphenyl phosphin, triphenyl phosphit, trimetyl phosphin, trimetyl phosphit, v.v.. Đối với lượng sử dụng của chất xúc tác, nếu lượng này quá nhỏ, không thu được hiệu quả từ việc thêm vào, trong khi đó nếu lượng này quá lớn, sẽ giảm khả năng cách điện. Do đó, từ 0,1 đến 5% khối lượng, và tốt hơn là từ 0,5 đến 3% khối lượng của chất xúc tác được sử dụng, so với tổng khối lượng của (A) và (B1).

Hơn nữa, chất ức chế trùng hợp có thể được thêm vào theo nhu cầu. Ví dụ về chất ức chế trùng hợp mà có thể được sử dụng ở đây bao gồm: hợp chất gốc monophenol như hydroquinon, p-metoxyphenol, 2,6-di-t-butyl-p-cresol, hydroxyanisol được butylat hóa, 2,6-di-t-butyl-4-etylphenol, stearyl- $\beta$ -(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat, v.v.; hợp chất gốc bisphenol như 2,2'-metylenbis(4-metyl-6-t-butylphenol), 4,4'-thiobis(3-metyl-6-t-butylphenol), 4,4'-butylidenebis(3-metyl-6-t-butylphenol), v.v.; hợp chất gốc phenol cao nguyên tử như 1,3,5-trimetyl-2,4,6-tris(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)benzen, tetrakis-[metylen -3-(3',5'-di-t-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat]metan, tris (3',5'-di-t-butyl-4'-hydroxybenzyl)-s-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)trion, tocopherol, v.v.; hợp chất gốc lưu huỳnh như phenothiazin, dilauryl-3,3'-thiodipropionat, dimyristyl-3,3'-thiodipropionat, distearyl-3,3'-thiodipropionat, v.v.; và hợp chất gốc phospho như triphenyl phosphit, diphenyl isodexyl phosphit, phenyl diisodexyl phosphit, v.v. Một trong số chúng có thể được sử dụng riêng, hoặc hai hoặc nhiều loại trong số chúng có thể được sử dụng kết hợp. Lượng sử dụng tốt hơn là 5 phần khối lượng hoặc ít hơn, so với 100 phần khối lượng của tổng của thành phần (A) và thành phần (B). Nếu lượng này vượt quá 5 phần khối lượng, có nguy cơ hủy hoại

độ chịu nhiệt của màng bảo vệ mà là sản phẩm lưu hóa của chế phẩm tạo ra màng bảo vệ cho mẫu dẫn điện theo sáng chế.

Ví dụ về (C) chất tăng tốc lưu hóa được sử dụng cho mực màng bảo vệ bao gồm: hợp chất gốc phosphin như triphenylphosphin, tributylphosphin (được sản xuất bởi Hokko Chemical Industry Co., Ltd.), Curezol (nhãn hiệu đã đăng ký) (tác nhân lưu hóa nhựa epoxy gốc imidazol: được sản xuất bởi Shikoku Chemicals Corporation), 2-phenyl-4-methyl-5-hydroxy methyl imidazol, U-CAT (nhãn hiệu đã đăng ký) các dòng SA (muối DBU: được sản xuất bởi San-Apro Ltd.), Irgacure (nhãn hiệu đã đăng ký) 184, và tương tự. Đối với lượng sử dụng của chất này, nếu lượng này quá nhỏ, không thu được hiệu quả từ việc thêm vào, trong khi đó nếu lượng này quá lớn, sẽ giảm khả năng cách điện. Do đó, từ 0,1 đến 10% khối lượng, và tốt hơn là từ 0,5 đến 6% khối lượng được sử dụng, so với tổng khối lượng của (A) và (B).

Hơn nữa, chất hỗ trợ lưu hóa có thể được sử dụng cùng nhau. Chất hỗ trợ lưu hóa có thể là hợp chất thiol đa chức, hợp chất oxetan, và tương tự. Ví dụ về hợp chất thiol đa chức bao gồm: pentaerytritol tetrakis(3-mercaptopropionat), tris-[(3-mercaptopropionyloxy)-ethyl]-isoxyanurat, trimetylolpropan tris(3-mercaptopropionat), Karenz (nhãn hiệu đã đăng ký) các dòng MT (được sản xuất bởi Showa Denko K. K.), và tương tự. Ví dụ về hợp chất oxetan bao gồm: ARON OXETANE (nhãn hiệu đã đăng ký) các dòng (được sản xuất bởi Toagosei Co., Ltd.), ETERNACOLL (nhãn hiệu đã đăng ký) OXBP hoặc OXMA (được sản xuất bởi Ube Industries Ltd.), và tương tự. Đối với lượng sử dụng, nếu lượng này quá nhỏ, không thu được hiệu quả từ việc thêm vào, trong khi đó nếu lượng này quá lớn, sẽ dẫn đến giảm đặc tính xử lý. Do đó, từ 0,1 đến 10% khối lượng, và tốt hơn là từ 0,5 đến 6% khối lượng được sử dụng, so với khối lượng của (B).

Hàm lượng của dung môi (D) được sử dụng trong mực màng bảo vệ là từ 95,0% khối lượng đến 99,9% khối lượng. (D) bao gồm dung môi (D1) có điểm sôi trên 100°C và chứa nhóm hydroxyl, mà (A) polyuretan có nhóm carboxyl có thể dễ dàng hòa tan vào đó, và dung môi (D2) có điểm sôi là 100°C hoặc thấp hơn. (D) có thể là một phần của dung môi được sử dụng để tổng hợp (A) polyuretan chứa nhóm carboxyl như ban đầu, như propylen glycol monometyl ete axetat (điểm sôi 146°C),  $\gamma$ -butyrolacton (điểm sôi 204°C), dietylen glycol monoetyl ete axetat (điểm sôi 218°C), tripropylen glycol

dimetyl ete (điểm sôi 243°C), và tương tự. Hơn nữa, dung môi có thể được sử dụng cho (D) để điều chỉnh độ hòa tan hoặc khả năng in được của (A) polyuretan chứa nhóm carboxyl. Khi dung môi khác được sử dụng, phản ứng dung môi được ngưng lại trước hoặc sau khi dung môi mới được thêm vào, để thay thế dung môi. Xem xét đến các phiên toái trong thao tác và phí tổn năng lượng, ưu tiên sử dụng dung môi dùng để tổng hợp (A) polyuretan chứa nhóm carboxyl như ban đầu. Xem xét đến tính ổn định của mực, dung môi được chứa có điểm sôi tốt hơn là từ 80°C đến 300°C, và tốt hơn nữa là từ 80°C đến 250°C. Nếu điểm sôi thấp hơn 80°C, mực dễ dàng bị khô trong quá trình in, điều này dẫn đến tình trạng in không đều. Nếu điểm sôi cao hơn 300°C, cần xử lý nhiệt ở nhiệt độ cao trong thời gian dài để sấy khô và lưu hóa, điều này không thích hợp cho sản xuất công nghiệp.

Ví dụ về dung môi (D1) có điểm sôi trên 100°C và chứa nhóm hydroxyl trong đó (A) polyuretan có nhóm carboxyl có thể dễ dàng hòa tan, bao gồm: propylen glycol monometyl ete (điểm sôi 120°C), dietylen glycol monometyl ete (điểm sôi 194°C), dietylen glycol monoetyl ete (điểm sôi 196°C), dietylen glycol monobutyl ete (điểm sôi 230°C), trietylen glycol (điểm sôi 276°C), etyl lactat (điểm sôi 154°C), và tương tự. Ít nhất một trong số chúng có thể được sử dụng.

Ví dụ về dung môi (D2) có điểm sôi là 100°C hoặc thấp hơn bao gồm: propylen glycol dimetyl ete (điểm sôi 97°C), rượu isopropyl (điểm sôi 82°C), rượu t-butyl (điểm sôi 82°C), metyl etyl keton (điểm sôi 80°C), và tương tự. Ít nhất một trong số chúng có thể được sử dụng.

Hàm lượng của dung môi (D1) có điểm sôi trên 100°C và chứa nhóm hydroxyl trong đó (A) polyuretan có nhóm carboxyl có thể dễ dàng hòa tan, tốt hơn là bằng 30% khối lượng hoặc nhiều hơn, và tốt hơn nữa là 50% khối lượng hoặc nhiều hơn, so với tổng lượng dung môi. Nếu hàm lượng của dung môi (D1) có điểm sôi trên 100°C và chứa nhóm hydroxyl, ít hơn 30% khối lượng, nhựa có thể không hòa tan hoàn toàn ở nhiệt độ phòng, hoặc thậm chí nếu nhựa hòa tan ở nhiệt độ phòng, khi mực được bảo quản ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ phòng, có thể xảy ra tình trạng bị vẩn đục hoặc kết tủa. Trong số các dung môi thỏa mãn dung môi (D1) có điểm sôi trên 100°C và chứa nhóm hydroxyl, khi dung môi, độ hòa tan của polyuretan trong đó thấp (ví dụ, rượu isopropyl (IPA)) được sử dụng, lượng sử dụng của dung môi này tốt hơn là ít hơn 70%

khối lượng. Hàm lượng của dung môi (D2) có điểm sôi là 100°C hoặc thấp hơn là từ 30% khối lượng đến ít hơn 70% khối lượng, tốt hơn là từ 35 đến 60% khối lượng, và tốt hơn nữa là từ 40 đến 50% khối lượng, so với tổng lượng dung môi. Nếu hàm lượng của dung môi (D2) có điểm sôi là 100°C hoặc thấp hơn là 70% khối lượng hoặc nhiều hơn, mực dễ dàng bị khô trong quá trình in, điều này dẫn đến tình trạng in không đều. Nếu hàm lượng này ít hơn 30% khối lượng, cần xử lý nhiệt ở nhiệt độ cao trong thời gian dài để sấy khô và lưu hóa. Bằng việc sử dụng cả dung môi (D1) có điểm sôi trên 100°C và chứa nhóm hydroxyl và dung môi (D2) có điểm sôi là 100°C hoặc thấp hơn, có thể thu được chế phẩm mực có độ hòa tan ưu tiên hơn của (A) polyuretan có nhóm carboxyl, và có đặc tính in ưu tiên hơn.

Hàm lượng rắn trong mực màng bảo vệ có thể khác nhau, tùy thuộc vào độ dày màng mong muốn hoặc phương pháp in, nhưng tốt hơn là từ 0,1 đến 5% khối lượng, và tốt hơn nữa là từ 0,5% khối lượng đến 3% khối lượng. Nếu hàm lượng rắn nằm trong khoảng từ 0,1 đến 5% khối lượng, khi mực được phủ lên màng dẫn điện trong suốt, các hạn chế như không có được tiếp xúc điện do màng dày, không xảy ra, và thu được màng bảo vệ có đủ khả năng chống chịu môi trường.

Mực màng bảo vệ nêu trên được sử dụng để tạo ra mẫu in trên nền bằng phương pháp in như phương pháp phủ dùng thanh lăn, in chìm, in phun, phun rãnh, và tương tự, mà được đưa vào xử lý nhiệt và chiếu xạ quang theo nhu cầu, sau khi dung môi lắng lại, để theo đó lưu hóa mực và thu được mẫu dẫn điện cho màng bảo vệ. Bằng cách tạo ra màng bảo vệ trên mẫu dẫn điện trên nền trong suốt, có thể thu được nền có mẫu dẫn điện trong suốt sử dụng dây nano kim loại và được cung cấp màng bảo vệ, mà có độ mờ bằng 2% hoặc nhỏ hơn và độ truyền sáng toàn phần bằng 88% hoặc lớn hơn. Theo sáng chế, thuật ngữ “trong suốt” dùng để chỉ trạng thái mà độ truyền sáng toàn phần bằng 75% hoặc lớn hơn.

Khi mực màng bảo vệ theo sáng chế được lưu hóa bằng cách gia nhiệt, quá trình gia nhiệt được thực hiện ở nhiệt độ bằng 100°C hoặc thấp hơn, và trong thời gian gia nhiệt là 10 phút hoặc ít hơn. Màng bảo vệ được lưu hóa nhiệt tốt hơn là có độ lưu hóa bằng 45 hoặc lớn hơn. Ở đây, độ lưu hóa có thể được tính toán bằng phép đo ATR đối với màng bảo vệ được lưu hóa. Cụ thể, độ lưu hóa có thể được tính toán từ tỷ lệ giữa cường độ đỉnh khoảng 910  $\text{cm}^{-1}$ , v.v., của nhóm epoxy, và cường độ đỉnh mà không liên

quan đến phản ứng lưu hóa. Đỉnh mà không liên quan đến phản ứng lưu hóa là khác nhau tùy thuộc vào thành phần của mực. Ví dụ, khi màng polyme xycloolefin được sử dụng, xét về độ sâu mà chùy ATR có thể đi xuống, đỉnh của màng polyme xycloolefin được cố định một cách xấp xỉ, và do đó, đỉnh khoảng  $1450\text{ cm}^{-1}$  có thể được xử lý như là đỉnh mà không liên quan đến phản ứng lưu hóa. Để tham chiếu, thực hiện đo mẫu được tạo ra bằng cách phủ mực màng bảo vệ lên trên màng polyme xycloolefin, và loại bỏ dung môi bằng phương pháp không sử dụng nhiệt, như sấy chân không. Cường độ đỉnh ở  $1450\text{ cm}^{-1}$  được chuẩn hóa là 1, và thu được cường độ đỉnh A0 của nhóm epoxy, tức là, mực tiêu của phép đo. Mực màng bảo vệ được phủ trong cùng điều kiện tham chiếu trên đây được gia nhiệt và lưu hóa, và đo ATR. Sau đó, cường độ đỉnh ở  $1450\text{ cm}^{-1}$  được chuẩn hóa là 1, và thu được cường độ đỉnh At của nhóm epoxy sau khi gia nhiệt. Độ lưu hóa có thể thu được bằng công thức sau đây.

$$\text{Độ lưu hóa (\%)} = [(A0 - At) / A0] \times 100$$

Khi dải thấp thụ đặc tính của nhóm epoxy chồng lên các đỉnh khác, đỉnh của nhóm chức thích hợp khác có thể được sử dụng. Nếu không có đỉnh thích hợp, việc tính toán có thể được thực hiện chỉ với đỉnh của nhóm chức liên quan đến phản ứng. Cường độ đỉnh khi phản ứng lưu hóa diễn tiến đầy đủ được thiết lập là B100, cường độ đỉnh tham chiếu được thiết lập là B0, và cường độ đỉnh sau các điều kiện lưu hóa định trước được thiết lập là Bt. Với các cường độ này, độ lưu hóa có thể thu được bằng công thức sau đây.

$$\text{Độ lưu hóa (\%)} = [(Bt - B100) / (B0 - B100)] \times 100$$

Trạng thái mà quá trình lưu hóa diễn biến liên tục có thể được xác nhận bằng thực tế là sóng không thay đổi nữa bằng cách gia nhiệt trong khi đo ATR.

Nền trong suốt mà trên đó mẫu dẫn điện được tạo ra có thể là, ví dụ, kính, màng polyeste, màng polyme xycloolefin (ví dụ, ZEONOR (nhãn hiệu đã đăng ký), được sản xuất bởi Zeon Corporation), màng polycacbonat, và tương tự.

Mẫu dẫn điện được tạo ra bằng cách tạo ra mực của dây nano, ống nano bằng kim loại như bạc, đồng, v.v., tạo ra mẫu in với mực trên nền, và tạo ra mẫu in dẫn điện. Theo nhu cầu, kim loại có hình dạng khác với dạng sợi và dạng dây có thể được sử dụng. Cụ thể, khi mực dây nano bạc được sử dụng để sản xuất mẫu dẫn điện trong suốt, bởi vì bạc có điện tích bề mặt lớn trên mỗi đơn vị khối lượng và tính ổn định cách điện

của dây mảnh, v.v., thấp ở nhiệt độ cao và độ ẩm cao, việc bảo vệ bởi mực màng bảo vệ theo khía cạnh nêu trên là hiệu quả. Hơn nữa, hình dạng của mẫu dẫn điện không bị giới hạn, và có thể là hình dạng dây hoặc mẫu điện cực được tạo ra trên nền, hoặc mẫu có dạng màng (sơn đặc) toàn bộ hoặc một phần che phủ nền, và tương tự.

### Ví dụ thực hiện sáng chế

Dưới đây, các ví dụ cụ thể của sáng chế sẽ được trình bày cụ thể. Các ví dụ được mô tả dưới đây để phục vụ mục đích hiểu sáng chế dễ dàng hơn, và sáng chế không chỉ giới hạn ở các ví dụ này.

Ví dụ tổng hợp (A) polyuretan chứa nhóm carboxyl

Ví dụ tổng hợp 1

16,7g C-1015N (polycacbonat diol, tỷ lệ mol của các diol nguyên liệu thô: 1,9-nonandiol:2-metyl-1,8-octandiol = 15:85, trọng lượng phân tử: 964, được sản xuất bởi Kuraray Co., Ltd.) là hợp chất polyol, 10,8g axit 2,2-dimetylol butanoic (được sản xuất bởi Huzhou Changsheng Chemical Co., Ltd.) là hợp chất dihydroxyl chứa nhóm carboxyl, và 62,6g propylen glycol monometyl ete axetat (PGMEA) (được sản xuất bởi Showa Denko K. K.) là dung môi được cho vào trong bình ba cổ 2L có que khuấy, nhiệt kế, và bình ngưng, và axit 2,2-dimetylol butanoic được hòa tan ở 90°C.

Nhiệt độ của chất lỏng phản ứng được hạ xuống 70°C, và 23,5g Desmodur (nhãn hiệu đã đăng ký)-W (bis(4-isoxyanat xyclohexyl)metan), được sản xuất bởi Sumika Covestro uretan Co., Ltd.) là polyisoxyanat được nhỏ vào đó trong 30 phút bằng phễu giọt. Sau khi nhỏ xong, nhiệt độ được tăng lên 100°C, và phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ 100°C trong 15 giờ. Sau khi có xác nhận bởi IR rằng hầu hết toàn bộ isoxyanat đã biến mất, 0,5g isobutanol được thêm vào, và được cho tiếp tục phản ứng ở nhiệt độ 100°C trong 6 giờ. Polyuretan chứa nhóm carboxyl thu được có trọng lượng phân tử trung bình trọng lượng là 33500, và dung dịch nhựa của nó có trị số axit bằng 39,4 mgKOH/g.

Ví dụ tổng hợp 2

37,0g C-1015N (polycacbonat diol, tỷ lệ mol của các diol nguyên liệu thô: 1,9-nonandiol:2-metyl-1,8-octandiol = 15:85, trọng lượng phân tử: 964, được sản xuất bởi Kuraray Co., Ltd.) là hợp chất polyol, 20,7g axit 2,2-dimetylolpropionic (được sản xuất

bởi Perstorp Japan Co., Ltd.) là hợp chất dihydroxyl chứa nhóm carboxyl, và 132,1g propylen glycol monometyl ete axetat (được sản xuất bởi Showa Denko K. K.) là dung môi được cho vào trong bình ba cổ 2L có que khuấy, nhiệt kế, và bình ngưng, và axit 2,2-dimetylolpropionic được phân tán ở nhiệt độ 90°C.

Nhiệt độ của chất lỏng phản ứng được hạ xuống 70°C, và 50,3g Desmodur (nhãn hiệu đã đăng ký)-W (bis(4-isoxyanat xyclohexyl)metan), được sản xuất bởi Sumika Covestro uretan Co., Ltd.) là polyisoxyanat được nhỏ vào đó trong 30 phút bằng phễu giọt. Sau khi nhỏ xong, nhiệt độ được tăng lên 100°C, và phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ 100°C trong 15 giờ. Sau khi có xác nhận bởi IR rằng hầu hết toàn bộ isoxyanat đã biến mất, 0,5g isobutanol được thêm vào, và được cho tiếp tục phản ứng ở nhiệt độ 100°C trong 6 giờ. Polyuretan chứa nhóm carboxyl thu được có trọng lượng phân tử trung bình trọng lượng là 35000, và dung dịch nhựa của nó có trị số axit bằng 37,4 mgKOH/g.

Sản xuất mực màng bảo vệ

Ví dụ 1

Như được thể hiện trong bảng 1, 1,8g dung dịch nhựa thu được bằng ví dụ tổng hợp 1 là (A) polyuretan chứa nhóm carboxyl (trong bảng 1, được thể hiện là uretan), 0,15g jER (nhãn hiệu đã đăng ký)-604 (hợp chất epoxyloại tetraglycidyl diaminodiphenyl metan, được sản xuất bởi Mitsubishi Chemical Corporation) là (B) hợp chất epoxy, 0,048g SA102 (muối axit DBU octyl) (được sản xuất bởi San-Apro Ltd.) là (C) chất tăng tốc lưu hóa, và 31,78g rượu isopropyl (IPA) và dietylen glycol monoetyl ete (EC) (IPA:EC=60:37 (tỷ lệ khối lượng)) là (D) dung môi, được thêm vào, sau đó được khuấy lên cho đồng nhất bằng cách sử dụng Awatori Rentaro (nhãn hiệu đã đăng ký) ARV-310, tức là, thiết bị trộn chân không ly tâm hành tinh được sản xuất bởi Thinky Corporation. Do đó, thu được mực màng bảo vệ theo ví dụ 1. Theo tính toán bằng cách sử dụng khối lượng trước và sau khi sấy khô dung môi, mực màng bảo vệ có hàm lượng rắn (tổng của (A) polyuretan chứa nhóm carboxyl, (B) hợp chất epoxy, và (C) chất tăng tốc lưu hóa) bằng 3% khối lượng.

Các ví dụ từ 2 đến 10, các ví dụ so sánh từ 1 đến 9.

(A) polyuretan chứa nhóm carboxyl, (B) hợp chất epoxy, (C) chất tăng tốc lưu hóa, (D) dung môi thể hiện trong bảng 1 được sử dụng, và các thao tác giống như trong



ví dụ 1 được thực hiện, và do đó, thu được mực màng bảo vệ tương ứng. Lượng dung môi được điều chỉnh đối với các mực khác mực có hàm lượng rắn bằng 3% khối lượng, sao cho có thể thu được nồng độ mực tiêu có, tương ứng.

Lưu ý rằng trong bảng, (B) hợp chất epoxy, 2021P dùng để chỉ Celloxide (nhãn hiệu đã đăng ký) 2021P, hợp chất epoxy vòng no hai chức (3',4'-epoxy xyclohexyl methyl 3,4-epoxy xyclohexan carboxylat) được sản xuất bởi Daicel Corporation, EHPE (nhãn hiệu đã đăng ký) 3150 dùng để chỉ phức 1,2-epoxy-4-(2-oxiranyl)xyclohexan của 2,2-bis(hydroxy methyl)-1-butanol, được sản xuất bởi Daicel Corporation, BADG dùng để bisphenol A diglycidyl ete (được sản xuất bởi Showa Denko K. K.), và Epolite 4000 dùng để chỉ bisphenol A diglycidyl ete được hydro hóa (được sản xuất bởi Kyoisha Chemical Co., Ltd.). Ngoài ra, (D) dung môi, PGME dùng để chỉ propylen glycol monometyl ete (được sản xuất bởi Showa Denko K. K.).

Bảng 1 thể hiện độ hòa tan của mực thu được. Ở đây, độ hòa tan là kết quả của quan sát bằng mắt đối với việc (A) polyuretan chứa nhóm carboxyl, (B) hợp chất epoxy, và (C) chất tăng tốc lưu hóa trở thành dung dịch trong suốt đồng nhất có nồng độ định trước. Khi mực trong suốt theo quan sát bằng mắt, "tốt" được điền vào, và khi quan sát thấy trở nên vẩn đục hoặc kết tủa, "kém" được điền vào. Tham chiếu đến ví dụ so sánh 3 và ví dụ so sánh 5, thậm chí nếu dung môi chứa nhóm hydroxyl, như rượu isopropyl (IPA), được sử dụng, nếu dung dịch, độ hòa tan của nhựa vào dung dịch thấp, được chứa trong dung môi ở hàm lượng bằng 70% khối lượng hoặc nhiều hơn, không thể thu được dung dịch đồng nhất.

#### Sản xuất dây nano bạc

Polyvinylpyrrolidon K-90 (được sản xuất bởi Nippon Shokubai Co., Ltd.) (0,98 g), AgNO<sub>3</sub> (1,04 g), và FeCl<sub>3</sub> (0,8mg) được hòa tan trong etylen glycol (250 ml), và được gia nhiệt và phản ứng ở 150°C trong 1 giờ. Dung dịch phân tán thô dây nano bạc thu được được phân tán trong 2000 ml metanol, và được rót vào dụng cụ thử nhỏ để bàn (sử dụng bộ lọc màng gồm Cefilt, diện tích màng: 0,24 m<sup>2</sup>, kích thước lỗ: 2,0 μm, kích thước Φ: 30 mm\*250 mm, áp suất chênh lệch của bộ lọc: 0,01 MPa, được sản xuất bởi NGK Insulators, Ltd.), và các tạp chất được loại bỏ bởi quá trình lọc tiếp tuyến ở tốc độ dòng lưu thông 12 L/phút, và nhiệt độ dung dịch phân tán bằng 25°C. Sau đó, dung dịch phân tán thu được được ngưng tụ, và lượng metanol thích hợp được thêm vào nồng

độ bạc đã tính toán là xấp xỉ 0,2% khối lượng. Một phần (10 g) dung dịch phân tán metanol được cân trong bình chứa PFA, và được sấy khô bằng cách gia nhiệt ở nhiệt độ 100°C trong 6 giờ. Chất rắn sau khi sấy khô được gia nhiệt bằng máy phân tích nhiệt trọng (máy phân tích nhiệt vi sai: TG-DTA2000SE, được sản xuất bởi NETZSCH) ở tốc độ gia nhiệt 10°C/phút lên đến 500°C. Phần cặn ở 500°C được xử lý như khối lượng bạc, và lượng thành phần trong dung dịch phân tán được đo đơn giản. Kết quả là, dung dịch phân tán metanol của dây nano bạc thu được có nồng độ bạc là 0,2% khối lượng, với các dây nano bạc có đường kính trung bình 36 nm, và chiều dài trung bình 20  $\mu\text{m}$ . Đường kính trung bình và chiều dài trung bình của các dây nano bạc là các giá trị trung bình số học thu được bằng cách quan sát 500 dây nano bạc bằng SEM. Hơn nữa, metanol, etylen glycol,  $\text{AgNO}_3$ , và  $\text{FeCl}_3$  nêu trên là các chất được sản xuất bởi Wako Pure Chemical Industries, Ltd.

#### In màng phủ mực dây nano bạc

174g dung dịch phân tán metanol của dây nano bạc được sản xuất như trên (nồng độ bạc: 0,2% khối lượng, môi trường phân tán: metanol, đường kính trung bình của dây: 36nm, chiều dài trung bình của dây: 20  $\mu\text{m}$ ) được cân trong bình dạng quả cà tím 1000 ml. 3,1g dung dịch nước PVP K-90 10% khối lượng (poly(N-vinylpyrrolidon), được sản xuất bởi Nippon Shokubai Co., Ltd.), 40,9g propylen glycol (được sản xuất bởi Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), và 112,3g PGME (được sản xuất bởi Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) được cho vào bình, và làm cho phân tán đều. Sau đó, metanol được chưng cất ra khỏi hỗn hợp, bằng cách sử dụng máy bay hơi. Sau đó, 63,2g nước tinh khiết, 300g etanol (được sản xuất bởi Kanto Chemical Co., Inc.), và 49,3g metanol (được sản xuất bởi Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) được cho vào. Hỗn hợp thu được được khuấy lên bởi thiết bị trộn chân không ly tâm hành tinh, Awatori Rentaro (nhãn hiệu đã đăng ký) ARV-310, được sản xuất bởi Thinky Corporation, bằng cách đó thu được mực dây nano bạc.

Mực dây nano bạc thu được có nồng độ bạc là 0,23% khối lượng (được đo bằng AA280Z, quang phổ kế hấp thụ nguyên tử Zeeman, được sản xuất bởi Varian), và nồng độ của metanol còn lại là 9,3% khối lượng. Việc đo nồng độ được thực hiện bằng phép sắc ký khí sử dụng thiết bị sắc ký khí 7890A được sản xuất bởi Agilent Technologies Inc.

Bằng cách sử dụng mực dây nano bạc nêu trên, màng in rắn 20cm<sup>2</sup> (lớp dây nano bạc) được in trên màng COP (ZEONOR (nhãn hiệu đã đăng ký) ZF14, dày 50  $\mu$ m, được sản xuất bởi Zeon Corporation) có bề mặt được xử lý plasma, bằng máy phun rãnh (FLOLIA (nhãn hiệu đã đăng ký), được sản xuất bởi Chugai Ro Co., Ltd.). Xử lý plasma được thực hiện trong môi trường không khí, ở công suất phát ra 405V trong 3 giây, sử dụng hệ thống làm sạch plasma mật độ cao AP-T03Atomospheric, được sản xuất bởi Sekisui Chemical Co., Ltd. Sau khi thực hiện sấy khô dung môi ở 100°C, trong 10 phút, mẫu dẫn điện trong suốt thu được có điện trở bề mặt bằng 60  $\Omega/\square$ . Điện trở bề mặt được đo bằng cách sử dụng dụng cụ đo điện trở loại không tiếp xúc (EC-80P, được sản xuất bởi Napson Corporation) và dụng cụ đo điện trở loại tiếp xúc (Loresta GP MCP-T610, được sản xuất bởi Mitsubishi Chemical Analytech Co., Ltd.).

#### In mực màng bảo vệ

Mỗi trong số các mực màng bảo vệ theo các ví dụ từ 1 đến 10 và các ví dụ so sánh từ 1 đến 9 được in để phủ màng in rắn 20cm<sup>2</sup>, bởi máy phun rãnh nêu trên, và được đưa vào lưu hóa nhiệt ở 100°C, trong 10 phút, để tạo ra màng bảo vệ. Trong ví dụ so sánh 2, lưu hóa nhiệt được thực hiện ở 100°C, trong 60 phút. Trong bảng 1, đánh giá hiệu suất, “tốt” được điền vào đối với các trường hợp mà lưu hóa nhiệt được thực hiện ở 100°C, trong 10 phút, và “kém” được điền vào đối với các trường hợp mà lưu hóa nhiệt được thực hiện ở nhiệt độ cao hơn hoặc trong thời gian dài hơn (100°C, 60 phút).

Theo quan sát SEM đối với bề mặt tiết diện, sử dụng JSM-7500FA, được sản xuất bởi JEOL Ltd., trong ví dụ, tổng độ dày của lớp dây nano bạc và màng bảo vệ được lưu hóa xấp xỉ 100 nm; trong ví dụ so sánh 6, xấp xỉ 200 nm; trong ví dụ so sánh 7, xấp xỉ 500 nm; và trong ví dụ so sánh 8, xấp xỉ 1  $\mu$ m.

#### Đánh giá màng bảo vệ

Độ lưu hóa, điện trở tiếp xúc, độ ổn định, và đặc tính quang học của màng bảo vệ thu được được đo bằng các phương pháp sau đây. Bảng 1 thể hiện các kết quả.

Độ lưu hóa: Được tính toán bởi phép đo ATR nêu trên. Đối với phép đo ATR, Nicolet 6700, được sản xuất bởi Thermo Scientific K. K. được sử dụng.

Điện trở tiếp xúc: Được đo bằng Loresta GP MCP-T610, được sản xuất bởi Mitsubishi Chemical Analytech Co., Ltd. Phép đo được thực hiện tại 10 điểm được

chọn tùy ý trên màng bảo vệ. Khi điện trở có thể được đo ở tất cả các điểm đo, màng được đánh giá là "tốt"; điện trở có thể được đo ở một số điểm, màng được đánh giá là "khá tốt", và điện trở không thể được đo tại điểm nào, màng được đánh giá là "kém".

Độ ổn định: Trong buồng điều ẩm-nhiệt được duy trì ở 85°C, 85%, nếu mức thay đổi điện trở sau 500 giờ trôi qua là 10% hoặc ít hơn, độ ổn định được đánh giá là "tốt", nếu mức thay đổi vượt quá 10% và 20% hoặc ít hơn, được đánh giá là "khá tốt", và nếu mức thay đổi vượt quá 20%, được đánh giá là "kém".

Đặc tính quang học: Trong buồng điều ẩm-nhiệt được duy trì ở 85°C, 85%, nếu mức thay đổi độ mờ và độ truyền sáng toàn phần của màng đo được (bởi máy đo độ mờ NDH 2000 (được sản xuất bởi Nippon Denshoku Industries Co., Ltd.)) sau 500 giờ trôi qua đều là 10% hoặc ít hơn, đặc tính quang học được đánh giá là "tốt", một trong hai vượt quá 10% và 20% hoặc ít hơn, được đánh giá là "khá tốt", nếu cả hai vượt quá 20%, được đánh giá là "kém".

Trên cơ sở các kết quả trên đây, các màng bảo vệ được đánh giá. Bảng 1 thể hiện các kết quả. Nếu tất cả điện trở tiếp xúc, độ ổn định, và đặc tính quang học, cũng như hiệu suất nêu trên, được đánh giá là "tốt" thì màng bảo vệ được đánh giá là "tốt"; ít nhất một trong số chúng là "khá tốt" và không đặc tính nào là "kém", được đánh giá là "khá tốt"; và ít nhất một trong số chúng là "kém", được đánh giá là "kém".

Bảng 1

	(A) Uretan		(B) Hợp chất epoxy		(C) Chất tăng tốc lưu hóa		Hàm lượng rắn	(D) Dung môi				Độ hòa tan (%)	Độ lưu hóa (%)	Điện trở tiếp xúc	Độ ổn định	Đặc tính quang học	Hiệu suất	Đánh giá
	Loại	Lượng (% khối lượng)	Loại	Lượng (% khối lượng)	Loại	Lượng (% khối lượng)		IPA	EC	PGME	PGMEA							
Ví dụ 1	Ví dụ tổng hợp 1	2,44	jER604	0,42	SA102	0,14	3	60	37		3	72	Tốt	Tốt	Tốt	Tốt	Tốt	Tốt
Ví dụ 2	Ví dụ tổng hợp 1	2,44	jER604	0,42	SA102	0,14	3	50	47		3	65	Tốt	Tốt	Tốt	Tốt	Tốt	Tốt
Ví dụ 3	Ví dụ tổng hợp 1	2,44	jER604	0,42	SA102	0,14	3	40	57		3	58	Tốt	Tốt	Tốt	Tốt	Tốt	Tốt
Ví dụ 4	Ví dụ tổng hợp 1	2,44	jER604	0,42	SA102	0,14	3	40		57	3	67	Tốt	Tốt	Tốt	Tốt	Tốt	Tốt
Ví dụ 5	Ví dụ tổng hợp 1	2,40	2021P	0,45	SA102	0,14	3	50	47		3	78	Tốt	Tốt	Tốt	Tốt	Tốt	Tốt
Ví dụ 6	Ví dụ tổng hợp 1	2,27	EHPE3 150	0,59	SA102	0,14	3	50	47		3	65	Tốt	Tốt	Tốt	Tốt	Tốt	Tốt
Ví dụ 7	Ví dụ tổng hợp 1	2,31	BADG	0,54	SA102	0,14	3	60	37		3	51	Tốt	Tốt	Tốt	Tốt	Tốt	Tốt
Ví dụ 8	Ví dụ tổng hợp 1	2,14	Epolite 4000	0,72	SA102	0,14	3	50	47		3	69	Tốt	Tốt	Tốt	Tốt	Tốt	Tốt
Ví dụ 9	Ví dụ tổng hợp 2	2,43	jER604	0,43	SA102	0,14	3	50	47		3	71	Tốt	Tốt	Tốt	Tốt	Tốt	Tốt
Ví dụ 10	Ví dụ tổng hợp 2	2,43	jER604	0,43	SA102	0,14	3	30	67		3	47	Tốt	Tốt	Tốt	Tốt	Tốt	Tốt

Ví dụ số sánh 1	Ví dụ tổng hợp 1	2,44	jER604	0,42	SA102	0,14	3	97	0	97		3	Tốt	24	Tốt	Kém	Khá tốt	Tốt	Kém
Ví dụ số sánh 2	Ví dụ tổng hợp 1	2,44	jER604	0,42	SA102	0,14	3	97	0	97		3	Tốt	69	Tốt	Tốt	Tốt	Kém	Kém
Ví dụ số sánh 3	Ví dụ tổng hợp 1	2,44	jER604	0,42	SA102	0,14	3	97	70	27		3	Ké m	-	-	-	-	-	Kém
Ví dụ số sánh 4	Ví dụ tổng hợp 1	2,44	jER604	0,42	SA102	0,14	3	97	20	77		3	Tốt	34	Tốt	Kém	Khá tốt	Tốt	Kém
Ví dụ số sánh 5	Ví dụ tổng hợp 1	2,44	jER604	0,42	SA102	0,14	3	97	97	0		3	Ké m	-	-	-	-	-	Kém
Ví dụ số sánh 6	Ví dụ tổng hợp 1	4,07	jER604	0,70	SA102	0,23	5	95	0	95		5	Tốt	25	Khá tốt	Kém	Khá tốt	Tốt	Kém
Ví dụ số sánh 7	Ví dụ tổng hợp 1	8,13	jER604	0,14	SA102	0,47	10	90	0	90		10	Tốt	31	Kém	Kém	Khá tốt	Tốt	Kém
Ví dụ số sánh 8	Ví dụ tổng hợp 1	24,4	jER604	4,20	SA102	1,40	30	70	0	70		30	Tốt	70	Kém	Tốt	Tốt	Tốt	Kém
Ví dụ số sánh 9	Ví dụ tổng hợp 1	2,44	jER604	0,42	SA102	0,14	3	97	0		97	3	Tốt	44	Tốt	Khá tốt	Tốt	Tốt	Khá tốt

Như có thể thấy từ các kết quả thể hiện trong bảng 1, so sánh giữa các ví dụ từ 1 đến 4, ví dụ so sánh 1, và các ví dụ so sánh từ 3 đến 5 cho thấy rằng nếu IPA, độ hòa tan của (A) polyuretan chứa nhóm carboxyl thấp, được chứa 70% khối lượng hoặc nhiều hơn, mực không thể đồng nhất. Hơn nữa, tỷ lệ IPA càng nhỏ, thì độ lưu hóa càng thấp, và khi độ lưu hóa ít hơn 45, kết quả của độ ổn định trở nên kém hơn.

Ví dụ so sánh 2 khác với ví dụ so sánh 1 ở chỗ các điều kiện lưu hóa được thay đổi từ 100°C và 10 phút đến 100°C và 60 phút. Gia nhiệt đủ dẫn đến tăng độ lưu hóa, và cải thiện độ ổn định. Điều này cho thấy rằng kết quả của độ ổn định phụ thuộc vào độ lưu hóa. Tuy nhiên, khi gia nhiệt được thực hiện trong thời gian dài, hiệu suất bị giảm đi.

Hàm lượng rắn của mực khác nhau giữa các ví dụ so sánh từ 6 đến 8 và ví dụ so sánh 1. Như trong ví dụ so sánh 8, nếu hàm lượng rắn cao, tức là, nếu lượng dung môi nhỏ, lượng nhiệt hóa hơi khi dung môi bay hơi sẽ nhỏ. Do đó, ngay cả trong các điều kiện lưu hóa là 100°C và 10 phút, độ lưu hóa trở nên cao hơn, và có thể thu được màng bảo vệ ổn định. Tuy nhiên, màng độ dày trở nên lớn, và do đó, không thể thu được điện trở tiếp xúc. Theo đó, khi mực pha loãng được sử dụng, thành phần của dung môi trở nên rất quan trọng.

Trong mỗi ví dụ 4 và ví dụ so sánh 9, dung môi của mực bao gồm PGME thay cho EC, PGME có điểm sôi thấp hơn EC. Trong cả hai trường hợp, độ lưu hóa của các mực này đều cao hơn các mực tương ứng. Điều này cho thấy rằng điểm sôi của dung môi là yếu tố quan trọng. Trong ví dụ so sánh 9, mực không bao gồm dung môi (D2) có điểm sôi là 100°C hoặc thấp hơn, và do đó, nhiệt bổ sung được sử dụng làm bay hơi dung môi, và do đó, độ lưu hóa trở nên thấp, và độ ổn định trở nên kém hơn.

Trong các ví dụ từ 5 đến 8, nhựa epoxy trong mực được thay đổi theo nhiều cách khác nhau, dựa vào ví dụ 2. Dựa vào đó, có thể thấy rằng thậm chí nếu nhựa epoxy được thay đổi, độ lưu hóa vẫn quan trọng đối với độ ổn định.

Trong ví dụ 9 và ví dụ 10, polyuretan chứa nhóm carboxyl được thay đổi. Đánh giá từ các độ lưu hóa của ví dụ 2 và ví dụ 9, giả định rằng khả năng phản ứng của nhóm carboxyl trở nên cao hơn, so với trường hợp trong đó polyuretan theo ví dụ tổng hợp 1 được sử dụng.

Xem xét các vấn đề nêu trên, có thể thấy rằng, đối với chế phẩm màng bảo vệ dùng cho màng dẫn điện trong suốt, khả năng thu được độ lưu hóa cao ở mức năng lượng thấp và trong thời gian ngắn là rất quan trọng, và việc chọn dung môi (loại dung môi, lượng dung môi) thích hợp là quan trọng để có được khả năng kiểm soát độ lưu hóa, điện trở tiếp xúc và độ ổn định ưu việt.



**YÊU CẦU BẢO HỘ**

1. Chế phẩm để tạo ra màng bảo vệ cho mẫu dẫn điện bao gồm:

(A) polyuretan chứa nhóm carboxyl,

(B) hợp chất epoxy,

(C) chất tăng tốc lưu hóa, và

(D) dung môi,

trong đó hàm lượng của dung môi (D) là từ 95,0% khối lượng đến 99,9% khối lượng, (D) bao gồm (D1) và (D2), (D1) là dung môi có điểm sôi trên 100°C và chứa nhóm hydroxyl, (D2) là dung môi có điểm sôi là 100°C hoặc thấp hơn, và hàm lượng của dung môi (D2) có điểm sôi là 100°C hoặc thấp hơn là từ 30% khối lượng đến ít hơn 70% khối lượng của toàn bộ dung môi.

2. Chế phẩm để tạo ra màng bảo vệ cho mẫu dẫn điện theo điểm 1, trong đó dung môi (D1) có điểm sôi trên 100°C và chứa nhóm hydroxyl là ít nhất một dung môi được chọn từ nhóm bao gồm propylen glycol monometyl ete, dietylen glycol monometyl ete, dietylen glycol monoetyl ete, dietylen glycol monobutyl ete, trietylen glycol, và etyl lactat.

3. Chế phẩm để tạo ra màng bảo vệ cho mẫu dẫn điện theo điểm 1 hoặc 2, trong đó dung môi (D2) có điểm sôi là 100°C hoặc thấp hơn là ít nhất một dung môi được chọn từ nhóm bao gồm propylen glycol dimetyl ete, rượu isopropyl, rượu t-butyl, và metyl etyl keton.

4. Chế phẩm để tạo ra màng bảo vệ cho mẫu dẫn điện theo điểm 2, trong đó dung môi (D1) có điểm sôi trên 100°C và chứa nhóm hydroxyl là ít nhất một trong số dietylen glycol monoetyl ete (EC) và propylen glycol monometyl ete (PGME).

5. Chế phẩm để tạo ra màng bảo vệ cho mẫu dẫn điện theo điểm 3, trong đó dung môi (D2) có điểm sôi là 100°C hoặc thấp hơn là rượu isopropyl (IPA).

6. Màng bảo vệ cho mẫu dẫn điện được làm từ sản phẩm lưu hóa của chế phẩm để tạo ra màng bảo vệ cho mẫu dẫn điện theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, và có độ lưu hóa bằng 45 hoặc lớn hơn.

7. Phương pháp sản xuất màng bảo vệ, trong đó chế phẩm để tạo ra màng bảo vệ cho mẫu dẫn điện theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5 được lưu hóa ở nhiệt độ 100°C hoặc thấp hơn và trong thời gian gia nhiệt là 10 phút hoặc ít hơn.

8. Phương pháp sản xuất màng dẫn điện trong suốt bao gồm bước tạo ra màng bảo vệ trên màng dẫn điện trong suốt bằng phương pháp theo điểm 7.