



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

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

(11)



1-0035105

(51)⁷ C09D 11/102; C08G 18/66

(13) B

(21) 1-2017-01560

(22) 16/10/2015

(86) PCT/JP2015/079305 16/10/2015

(87) WO 2016/060245 A1 21/04/2016

(30) 2014-212598 17/10/2014 JP

(45) 27/03/2023 420

(43) 25/07/2017 352A

(73) Showa Denko Materials Co., Ltd. (JP)

9-2, Marunouchi 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-6606 Japan

(72) OOI Eiko (JP); FUKUTA Norihiro (JP); SONE Kenichi (JP); YOSHIDA Makoto (JP).

(74) Công ty TNHH một thành viên Sở hữu trí tuệ VCCI (VCCI-IP CO.,LTD)

(54) CHẤT KẾT DÍNH CHO MỰC IN, CHẾ PHẨM MỰC IN CHO MÀNG GHÉP
DÙNG ĐỂ ĐÓNG GÓI, VÀ VẬT LIỆU ĐƯỢC IN

(57) Sáng chế đề xuất chất kết dính cho mực in chứa nhựa polyuretan. Nhựa polyuretan là polyme chứa polyol (A), axit dimetylolpropionic (B), hợp chất diisoxyanat (C) và chất kéo dài mạch (D). Polyol (A) chứa polyeste polyol có trọng lượng phân tử trung bình số từ 1000 đến 6000. Trong nhựa polyuretan, hàm lượng của axit dimetylolpropionic (B) là 0,01 đến 5% khối lượng tính theo khối lượng của nhựa polyuretan.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chất kết dính cho mực in, chế phẩm mực in cho màng ghép dùng để đóng gói và vật liệu được in.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Trong các năm gần đây, các màng chất dẻo được sử dụng trong nhiều lĩnh vực làm các vật liệu dùng để đóng gói. Việc in lên màng chất dẻo này thu được bằng cách in ống đồng hoặc in nổi. Vì các vật liệu nền dùng để đóng gói ngày càng đa dạng, các đặc tính được yêu cầu cho mực in và chất phủ được sử dụng để trang trí hoặc bảo vệ bề mặt ngày càng phức tạp.

Ví dụ, mực in cho các màng chất dẻo phải có tính dễ in, độ bám dính, khả năng chống tạo khối, độ bóng và tính chất tương tự vượt trội cho tất cả các loại màng khác nhau. Ngoài ra, trong lĩnh vực bao bì đóng gói sản phẩm thực phẩm, bao bì đóng gói được ghép nhiều lớp hợp vệ sinh được sử dụng sao cho mực không trực tiếp tiếp xúc với sản phẩm bên trong.

Việc ghép thông thường gồm có hai phương pháp sau đây, đó là, phương pháp ghép đùn trong đó các màng chất dẻo khác nhau làm vật liệu nền in được in bằng mực và polyolefin nóng chảy được hoặc tương tự được ghép lên bề mặt của lớp phủ được in (bề mặt được in) bằng chất phủ dạng mủ neo, và phương pháp ghép khô trong đó màng chất dẻo được ghép lên bề mặt được in bằng keo.

Mực ghép được sử dụng trong các phương pháp ghép cần bám dính tốt lên vật liệu nền in như là các màng chất dẻo khác nhau và trội hơn về độ bám dính, tính dễ in và độ bền ghép đối với các màng chất dẻo cần được ghép. Ngoài ra, khi xử lý nấu sôi hoặc xử lý hấp tiệt trùng trong đó thực hiện việc nhúng toàn bộ bao bì đóng gói được ghép nhiều lớp trong nước nóng để tiệt

trùng sản phẩm bên trong, khả năng chịu nấu sôi và khả năng chịu hấp tiệt trùng không tạo ra các tuyến nổi màng ghép hoặc nếp gấp trong khi việc xử lý được yêu cầu.

Đa số các đặc tính của mực in ở trên thường phụ thuộc nhiều vào đặc tính của nhựa kết dính. Vì lí do này, các nhựa kết dính khác nhau được sử dụng theo đặc tính cần thiết một cách tương ứng. Nhựa polyuretan thường được sử dụng làm nhựa kết dính cho mực ghép (xem các tài liệu sáng chế 1 đến 3).

Danh mục tài liệu trích dẫn

Tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1: Công bố đơn sáng chế chưa qua xét nghiệm Nhật Bản số 2010-270215

Tài liệu sáng chế 2: Công bố đơn sáng chế chưa qua xét nghiệm Nhật Bản số 2010-270216

Tài liệu sáng chế 3: Bằng sáng chế Nhật Bản số 4882206

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề kỹ thuật cần được giải quyết bởi sáng chế

Thông thường, đối với nhựa kết dính cho mực ghép, các nhựa polyuretan có nồng độ liên kết uretan nội phân tử cao nhất được sử dụng. Tuy nhiên, khi nồng độ liên kết uretan tăng lên, khả năng chịu nấu sôi và khả năng chịu hấp tiệt trùng của mực dễ dàng trở nên không thỏa mãn. Ngoài ra, độ hòa tan đối với các dung môi như là metyl etyl keton, etyl axetat hoặc rượu isopropyl bị giảm giá trị và, khi các dung môi này được sử dụng, hiện tượng trong đó hàm lượng chất rắn của mực duy trì việc tích tụ trong khuôn in, được gọi là khuôn in được lấp đầy, thể hiện vấn đề là gây ra lỗi in tại các vùng hình ảnh (giảm tính dễ in).

Khi dung môi hữu cơ thơm như là toluen được sử dụng, cốt nhựa

polyuretan được làm cố định để cải thiện khả năng chống tạo khối và polypropylen clo hóa (PP) được thêm vào để thu được mực thỏa mãn khả năng chịu nấu sôi, khả năng chịu hấp tiệt trùng, độ bền ghép, tính dễ in, độ bám dính và khả năng chống tạo khối. Tuy nhiên, từ quan điểm môi trường làm việc và tương tự, việc sử dụng các dung môi hữu cơ mà không chứa dung môi hữu cơ thơm hoặc dung môi hữu cơ keton như là metyl etyl keton được khuyến khích (ví dụ, toluen tự do). Các mực thông thường chứa nhựa polyuretan và dung môi hữu cơ không chứa các dung môi hữu cơ thơm gặp khó khăn trong việc đáp ứng các yêu cầu đối với các màng khác nhau.

Mặt khác, mục đích của sáng chế là đề xuất chất kết dính cho mực in thu được mực mà không cần dung môi hữu cơ keton hoặc dung môi hữu cơ thơm và có tính dễ in, độ bền ghép, khả năng chịu nấu sôi và khả năng chịu hấp tiệt trùng vượt trội. Một mục đích khác của sáng chế là đề xuất chế phẩm mực in cho màng ghép dùng để đóng gói sử dụng chất kết dính cho mực in và vật liệu được in thu được bằng cách sử dụng chế phẩm.

Phương án giải quyết vấn đề

Các tác giả sáng chế đã tiến hành các nghiên cứu sâu hơn và nhận ra rằng, thậm chí khi sử dụng dung môi hữu cơ không chứa dung môi hữu cơ keton hoặc dung môi hữu cơ, nhựa polyuretan chứa axit dimethylolpropionic có hiệu quả trong việc thu được mực in với tính dễ in, độ bền ghép, khả năng chịu nấu sôi và khả năng chịu hấp tiệt trùng vượt trội. Sáng chế được hoàn thành dựa trên phát hiện này.

Một khía cạnh của sáng chế là đề cập đến chất kết dính cho mực in chứa nhựa polyuretan làm thành phần chính. Nhựa polyuretan là polyme chứa polyol (A), axit dimethylolpropionic (B), hợp chất diisoxyanat (C) và chất kéo dài mạch (D). Nhựa polyuretan thu được bằng phản ứng polyol (A), axit dimethylolpropionic (B), hợp chất diisoxyanat (C) và chất kéo dài mạch (D). Polyol (A) chứa polyeste polyol có trọng lượng phân tử trung bình số từ 1000 đến 6000. Trong nhựa polyuretan, hàm lượng axit dimethylolpropionic (B) là từ

0,01 đến 5% khối lượng tính theo khối lượng của nhựa polyuretan.

Khi chất kết dính chứa nhựa polyuretan chứa axit dimethylolpropionic, tính dễ in của mực in được cải thiện. Ngoài ra, khi hàm lượng axit dimethylolpropionic ở trong khoảng trên, độ bền ghép, khả năng chịu nấu sôi, khả năng chịu hấp tiệt trùng, tính dễ in và tương tự được cải thiện.

Polyol (A) có thể chứa polyete polyol có trọng lượng phân tử trung bình số từ 200 đến 4000 (các polyete). Polyete polyol được chứa trong polyol (A) có thể là ít nhất một chất được chọn từ nhóm gồm có polyetylen glycol, polypropylen glycol và polytetrametylen ete glycol. Các polyete polyol cụ thể này có thể góp phần cải thiện tính dễ in.

Nếu cần, các nhựa sau đây có thể được sử dụng kết hợp làm thành phần phụ ngoài nhựa polyuretan. Các ví dụ gồm có các nhựa polyuretan ngoài các nhựa ở trên, các polyamit, nitroxenluloza, poly(meth)acrylat, polyvinyl clorua, copolyme vinyl clorua-vinyl acetat, các nhựa rosin và các nhựa keton.

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề cập đến chế phẩm mực in cho màng ghép dùng để đóng gói chứa các thành phần như chất kết dính cho mực in, chất tạo màu và dung môi hữu cơ.

Dung môi hữu cơ trong chế phẩm mực in cho màng ghép dùng để đóng gói về cơ bản không cần chứa dung môi hữu cơ thơm hoặc dung môi hữu cơ keton. Chất kết dính cho mực in ở trên đặc biệt tốt hơn đối với chế phẩm mực in cho màng ghép dùng để đóng gói mà không chứa dung môi hữu cơ thơm hoặc dung môi hữu cơ keton. Tuy nhiên, chất kết dính cũng có thể được sử dụng cho chế phẩm mực in chứa dung môi hữu cơ thơm hoặc dung môi hữu cơ keton và các đặc tính vượt trội cũng có thể được thể hiện trong trường hợp này.

Một khía cạnh khác nữa của sáng chế là đề cập đến vật liệu được in được tạo ra bằng việc in với chế phẩm mực cho màng ghép dùng để đóng gói. Vật liệu được in có lớp phủ được in chứa chất kết dính cho mực in và chất tạo màu.

Hiệu quả của sáng chế

Sáng chế có thể đề xuất chất kết dính cho mực in để đạt được mực mà trội hơn về tính dễ in, độ bền ghép, khả năng chịu nấu sôi và khả năng chịu hấp tiệt trùng. Chất kết dính có độ hòa tan vượt trội đối với dung môi và do đó giảm việc lấp đầy khuôn in, không gây ra lỗi in trên các vùng hình ảnh.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sau đây, các phương án của sáng chế được mô tả chi tiết. Tuy nhiên, sáng chế không bị giới hạn bởi các phương án này.

Chất kết dính cho mực in theo phương án là chất kết dính (nhựa kết dính) chứa nhựa polyuretan làm thành phần chính. Thông thường, nhựa polyuretan gồm có 50 đến 100% khối lượng của toàn bộ chất kết dính.

Nhựa polyuretan trong chất kết dính có thể là polyme thu được bằng phản ứng ít nhất polyol (A), axit dimethylolpropionic (B), hợp chất diisoxyanat (C) và chất kéo dài mạch (D). Nhựa polyuretan này thu được từ từng polyol, axit dimethylolpropionic, hợp chất diisoxyanat và chất kéo dài mạch. Hàm lượng axit dimethylolpropionic (B) (hàm lượng của đơn vị cấu tạo thu được từ axit dimethylolpropionic) trong nhựa polyuretan có thể là từ 0,01 đến 5% khối lượng tính theo khối lượng của nhựa polyuretan.

Polyol (A) chứa polyeste polyol. Polyeste polyol là polyeste chứa diol và axit dicarboxylic và có nhóm hydroxyl tại mỗi đầu.

Trọng lượng phân tử trung bình số của polyeste polyol có thể là từ 1000 đến 6000. Trong bản mô tả này, trọng lượng phân tử trung bình số của từng nguyên liệu có thể là giá trị biến đổi của polystyren tiêu chuẩn được đo bằng phép sắc ký thẩm gel (gel permeation chromatography-GPC).

Các ví dụ của diol gồm có polyeste polyol gồm có etylen glycol, dietylen glycol, dipropylen glycol, 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, trietylen glycol, 1- hoặc 2-metyl-1,3-butylen glycol, 1- hoặc 2-metyl-1,3-butylen glycol,

1- hoặc 2-metyl-1,4-pentylen glycol, 2,4-dietyl-1,5-pentandiol, tripropylen glycol, 1,2-propylen glycol, 1,3-butandiol, 1-, 2- hoặc 3-metyl-1,5-pentandiol, 2-metyl-1,3-propandiol, các sản phẩm cộng alkylen oxit như là etylen oxit, propylen oxit và etylen propylen oxit của bisphenol A, neopentyl glycol và butyl etyl propandiol. Trong số các chất này, 3-metyl-1,5-pentandiol và/hoặc neopentyl glycol có thể được đặc biệt lựa chọn. Việc lựa chọn 3-metyl-1,5-pentandiol và/hoặc neopentyl glycol có thể mang lại các hiệu quả nổi bật của sáng chế.

Polyeste polyol còn có thể chứa polyol đa chức. Các ví dụ của polyol đa chức gồm có glyxerol, trimetylolpropan, trimetyloletan, 1,2,6-hexantriol, 1,2,4-butantriol, sorbitol và pentaerythritol.

Các ví dụ về axit dicarboxylic trong polyeste polyol gồm có axit adipic, axit suxinic, axit sebaxic, axiyl azelaic, axit fumaric, axit maleic, axit teraptanic, axit isoptanic và kết hợp hai hoặc nhiều loại. Trong số các chất này, axit adipic và/hoặc axit sebaxic có thể được đặc biệt lựa chọn. Việc lựa chọn đặc biệt axit adipic và/hoặc axit sebaxic có thể mang lại các hiệu quả nổi bật của sáng chế.

Polyeste polyol có thể chứa axit dicarboxylic anhydrit và/hoặc sản phẩm axit dicarboxylic este hóa với rượu thấp có từ 1 đến 5 nguyên tử cacbon, cùng với axit dicarboxylic hoặc thế chỗ của axit dicarboxylic.

Polyeste polyol trong sáng chế thu được bằng phương pháp giống như phương pháp thông thường để tạo ra polyeste. Ví dụ, diol và axit dicarboxylic hoặc axit anhydrit được ngưng tụ khử hydro để thu được polyeste polyol.

Polyol (A) có thể chứa polyete polyol (các polyete) có trọng lượng phân tử trung bình số từ 200 đến 4000. Các ví dụ của polyete polyol gồm có polyoxyalkylen glycol như là polyetylen glycol (PEG), polypropylen glycol (PPG) và polytetrametylen ete glycol (PTMG) và các sản phẩm cộng alkylen oxit của bisphenol A. Alkylen oxit được thêm vào bisphenol A có thể là, ví dụ, etylen oxit, propylen oxit hoặc hỗn hợp hai chất này.

Khi polyete polyol được chứa trong polyol (A) là ít nhất một chất được lựa chọn từ nhóm gồm có polyetylen glycol, polypropylen glycol và polytetrametylen ete glycol, có thể đạt được việc cải thiện tính dễ in hơn nữa. Từ góc độ tương tự, trọng lượng phân tử trung bình số của các glycol này có thể là 600 đến 3000.

Nhựa polyuretan thu được bằng phản ứng giữa axit dimetylolpropionic (DMPA) (B) với các monome khác. Nhựa polyuretan này đôi khi được đề cập là "nhựa polyuretan được cải biến DMPA" theo sáng chế.

Hàm lượng của axit dimetylolpropionic (B) có thể là 0,01 đến 5% khối lượng tính theo khối lượng của nhựa polyuretan. Khi hàm lượng của DMPA (B) là bằng hoặc lớn hơn 0,01% khối lượng, độ phân tán chất màu của mực in được thỏa mãn. Khi hàm lượng là bằng hoặc nhỏ hơn 5% khối lượng, màng (lớp phủ được in) không quá cứng và thỏa mãn độ bền ghép, khả năng chịu nấu sôi và khả năng chịu hấp tiệt trùng đạt được một cách dễ dàng. Nói theo cách khác, khi hàm lượng của DMPA nằm trong khoảng từ 0,01 đến 5% khối lượng, có thể mang lại hiệu quả cải thiện độ bền ghép, khả năng chịu nấu sôi, khả năng chịu hấp tiệt trùng và tính dễ in và tương tự. Từ góc độ tương tự, hàm lượng của DMPA có thể là 0,05 đến 4% khối lượng hoặc 0,1 đến 3% khối lượng.

Hợp chất diisoxyanat (C) gồm có nhựa polyuretan là hợp chất có hai nhóm isoxyanat và có thể là các diisoxyanat khác nhau của các hợp chất thơm, béo hoặc vòng béo.

Các ví dụ điển hình về hợp chất isoxyanat gồm có 1,5-naphtylen diisoxyanat, 4,4'-diphenylmetan diisoxyanat, 4,4'-diphenyldimetylmethan diisoxyanat, 4,4'-dibenzyl diisoxyanat, dialkyl diphenylmetan diisoxyanat, tetraalkyl diphenylmetan diisoxyanat, 1,3-phenylen diisoxyanat, 1,4-phenylen diisoxyanat, tolylen diisoxyanat, butan-1,4-diisoxyanat, hexametylen diisoxyanat, isopropylen diisoxyanat, metylen diisoxyanat, 2,2,4-trymetylhexametylen diisoxyanat, 2,4,4-trymetylhexametylen diisoxyanat, xyclohexan-1,4-diisoxyanat, xylylen diisoxyanat, isophoron

diisoxyanat, lysin diisoxyanat, dicyclohexylmetan-4,4'-diisoxyanat, 1,3-bis(isoxyanatmetyl)cyclohexan, methylcyclohexan diisoxyanat, m-tetrametylxylilen diisoxyanat và dime diisoxyanat trong đó nhóm cacboxyl của axit dime được chuyển đổi thành nhóm isoxyanat. Các hợp chất diisoxyanat có thể được sử dụng đơn lẻ hoặc hai hoặc nhiều loại có thể được sử dụng kết hợp. Trong số các chất này, các diisoxyanat vòng béo, đặc biệt là isophoron diisoxyanat (IPDI), có thể được lựa chọn. Việc sử dụng các diisoxyanat vòng béo có thể mang lại các hiệu quả nổi bật của sáng chế.

Chất kéo dài mạch (D) gồm có nhựa polyuretan có thể được lựa chọn từ các chất thông thường được sử dụng làm chất kéo dài mạch của các nhựa polyuretan và có thể là polyamin hoặc glycol. Các ví dụ về chất kéo dài mạch gồm có etylendiamin, propylendiamin, hexametylendiamin, trietylentetramin, dietyltriemin, isophorondiamin, dicyclohexylmetan-4,4'-diamin và dime diamin. Các ví dụ về các chất kéo dài mạch khác gồm có các diamin có nhóm hydroxyl trong phân tử như là 2-hydroxyetyletylendiamin, 2-hydroxyetylpropylendiamin, di-2-hydroxyetyletylendiamin, di-2-hydroxyetylpropylendiamin, 2-hydroxypropyletylendiamin và di-2-hydroxypropyletylendiamin, các glycol được mô tả là các polyol gồm có polyester polyol và các glycol khác. Các chất kéo dài mạch khác có thể được sử dụng đơn lẻ hoặc kết hợp hai hoặc nhiều loại. Trong số các chất này, isophorondiamin có thể được lựa chọn. Việc lựa chọn isophorondiamin có thể mang lại hiệu quả nổi bật của sáng chế.

Chất kéo dài mạch có thể là các diol có cấu trúc amin cấp ba như là methyl dietanolamin, methyl diisopropanolamin, phenyl diisopropanolamin, 4-methylphenyl diisopropanolamin, 4-methylphenyl diethanolamin hoặc kết hợp hai hoặc nhiều loại.

Chất ngắt mạch có thể được sử dụng nếu cần khi tổng hợp nhựa polyuretan. Các ví dụ về chất ngắt mạch gồm có các monoalcohol và các monoamin. Các ví dụ về monoalcohol gồm có metanol, propanol, butanol và

2-ethylhexanol. Các ví dụ về monoamin gồm có mono- hoặc dialkylamin có 2 đến 8 nguyên tử cacbon (butylamin và dibutylamin) và mono- hoặc dialkanolamin có 2 đến 6 nguyên tử cacbon (monoetanolamin, dietanolamin, propanolamin và tương tự).

Trong nhựa polyuretan, hàm lượng polyol (A), hợp chất diisoxyanat (C) và chất kéo dài mạch (D) có thể được điều chỉnh lần lượt một cách tùy ý.

Nhựa polyuretan có thể được tổng hợp bằng phương pháp gồm có bước tạo ra uretan prepolymer có các liên kết uretan và các nhóm isoxyanat bằng phản ứng của hỗn hợp thành phần chứa polyol (A), axit dimethylolpropionic (B) và hợp chất diisoxyanat (C) và bước tạo ra nhựa polyuretan bằng phản ứng giữa uretan prepolymer và chất kéo dài mạch (D). Các điều kiện tổng hợp có thể được xác định phù hợp theo phương pháp thông lệ trong tổng hợp các nhựa polyuretan.

Chế phẩm mực theo phương án chứa chất kết dính cho mực in, chất tạo màu và dung môi hữu cơ. Chế phẩm mực có thể là chế phẩm mực cho màng ghép dùng để đóng gói được sử dụng để tạo ra lớp phủ được in cho bao bì đóng gói được tạo ra bằng phương pháp ghép. Hàm lượng (nồng độ của hàm lượng chất rắn nhựa) của chất kết dính trong chế phẩm mực thường từ 3 đến 50% khối lượng tính theo khối lượng của chế phẩm mực.

Chất tạo màu trong chế phẩm mực có thể được lựa chọn phù hợp từ các chất thường được sử dụng làm chất tạo màu cho các mực in. Các ví dụ về chất tạo màu gồm có các chất màu như là xanh xyanin. Hàm lượng chất tạo màu trong chế phẩm mực thường từ 1 đến 60% khối lượng tính theo khối lượng của chế phẩm mực.

Dung môi hữu cơ trong chế phẩm mực có thể là, ví dụ, etyl axetat, rượu isopropyl hoặc kết hợp hai chất này. Dung môi hữu cơ về cơ bản không cần chứa dung môi hữu cơ thơm hoặc dung môi hữu cơ keton. Cụ thể hơn, hàm lượng tổng của dung môi hữu cơ thơm và dung môi hữu cơ keton trong dung

môi hữu cơ có thể là 0 đến 1% khối lượng tính theo khối lượng của dung môi hữu cơ.

Vật liệu được in theo phương án có vật liệu nền và lớp phủ được in được tạo ra trên vật liệu nền. Lớp phủ được in chứa chất kết dính cho mực in và chất tạo màu. Vật liệu được in có thể là bao bì đóng gói (đặc biệt, bao bì đóng gói sản phẩm thực phẩm) còn có màng chất dẻo được ghép lên vật liệu nền trong khi phủ lớp phủ được in. Lớp phủ được in có thể được tạo ra bằng phương pháp mà gồm có bước in vật liệu nền bằng chế phẩm mực và loại bỏ dung môi hữu cơ từ chế phẩm mực được in. Phương pháp in không bị giới hạn cụ thể và có thể là, ví dụ, in ống đồng hoặc in nổi. Độ dày của lớp phủ được in thường từ 0,1 đến 30 μm . Vật liệu nền trong vật liệu được in, màng chất dẻo được ghép, keo và tương tự được sử dụng cho màng ghép không được giới hạn cụ thể và có thể được lựa chọn từ các vật liệu thường được sử dụng.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sau đây, các ví dụ ưu tiên của sáng chế được mô tả nhưng sáng chế không bị giới hạn bởi các ví dụ này. Sau đây, “phần” thể hiện cho “phần khối lượng” và “%” thể hiện cho “% khối lượng”.

Ví dụ tổng hợp 1 (Tổng hợp nhựa polyuretan A)

Bình đáy tròn được trang bị với que khuấy, nhiệt kế và ống dẫn khí nitơ được nạp 300 phần polyeste polyol có trọng lượng phân tử trung bình số là 3000 (được sản xuất bởi Hitachi Kasei Polymer Co., Ltd., adipat của 3-methyl-1,5-pentandiol) làm thành phần (A), 1,5 phần axit dimethylolpropionic (DMPA, được sản xuất bởi Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) làm thành phần (B) và 49,4 phần isophoron diisoxyanat (IPDI, được sản xuất bởi Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) làm thành phần (C). Các thành phần này được phản ứng dưới dòng nitơ tại 105°C trong vòng 6 giờ để tạo ra prepolymer có hàm lượng nhóm isoxyanat là 2,66%. 234 phần etyl axetat (được sản xuất bởi Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) được thêm vào để đạt được dung dịch

uretan prepolymer đồng nhất. Sau đó, 585 phần dung dịch uretan prepolymer được thêm vào hỗn hợp 20,1 phần isophorondiamin (IPDA, sản phẩm của Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) và 1,7 phần di-n-butylamin (DBA, sản phẩm của Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) làm thành phần (D), và 375 phần etyl axetat (sản phẩm của Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) và 261 phần rượu isopropyl (sản phẩm của Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) làm dung môi hữu cơ. Dung dịch thu được được gia nhiệt đến 60°C, và phản ứng trong vòng 3 giờ tạo ra dung dịch nhựa polyuretan chứa axit dimethylolpropionic (nhựa polyuretan được cải biến DMPA). Dung dịch của nhựa polyuretan được cải biến DMPA (sau đây được đề cập là "dung dịch nhựa polyuretan A") thu được có nồng độ hàm lượng chất rắn nhựa (nhựa polyuretan) (NV) là 30%, độ nhớt 500 mPa·s (25°C) và giá trị amin là 0,5 mgKOH/g. Hàm lượng DMPA trong nhựa polyuretan được cải biến DMPA là 0,4% dựa trên việc tính toán từ lượng thành phần được nạp.

Các ví dụ tổng hợp 2 đến 12

Bằng cách sử dụng các thành phần thể hiện trên bảng 1, bảng 2, các dung dịch nhựa polyuretan B đến L thu được theo cùng cách như trong ví dụ tổng hợp 1.

Bảng 1

Ví dụ tổng hợp		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Nhựa polyuretan		A	B	C	D	E	F	G	H	I
(A)	Polyeste polyol (Trọng lượng phân tử trung bình số 3000)	300	300	300	270	200	285	270	270	270
	PEG2000				30	100			15	
	PPG2000						15	30	15	
	PTMG2000									30
(B)	DMPA	1,5	3,0	6,0	3,0	20,0	0,5	3,0	3,0	3,0
(C)	IPDI	49,4	54,4	64,4	56,6	94,5	49,6	56,6	56,6	56,6
Dung môi	Etyl axetat	234	238	247	240	276	233	240	240	240
(D)	IPDA	20,1	22,0	25,8	22,8	28,5	21,0	22,8	22,8	22,8
	DBA	1,7	1,9	3,1	2,0	2,4	1,8	2,0	2,0	2,0
Dung môi	Etyl axetat	375	384	405	388	451	376	388	388	388
	Rượu isopropyl	261	267	280	269	312	261	269	269	269
Dung dịch uretan prepolymer		585	595	617	600	691	583	600	600	600
Hàm lượng nhóm isoxyanat (%)		2,66	2,88	3,28	2,98	3,23	2,80	2,98	2,98	2,98
Hàm lượng DMPA (%)		0,4	0,8	1,5	0,8	4,5	0,1	0,8	0,8	0,8
NV (%)		30	30	30	30	30	30	30	30	30
Độ nhớt (mPa.s)		500	500	650	600	800	500	550	570	550
Giá trị amin (mgKOH/g)		0,5	0,5	0,7	0,6	1,2	0,5	0,5	0,5	0,6

Bảng 2

Ví dụ tổng hợp		10	11	12
Nhựa polyuretan		J	K	L
(A)	Polyeste polyol (Trọng lượng phân tử trung bình số 3000)	300	300	270
	PEG2000			
	PPG2000			30
	PTMG2000			
(B)	DMPA		30	30
(C)	IPDI	44,5	108	110
Dung môi	Etyl axetat	230	292	293
(D)	IPDA	18,1	29,0	29,4
	DBA	1,6	5,0	5,0
Dung môi	Etyl axetat	365	479	481
	Rượu isopropyl	255	330	332
Dung dịch uretan prepolymer		575	730	733
Hàm lượng nhóm isoxyanat (%)		2,44	3,10	3,14
Hàm lượng DMPA (%)		0	6,4	6,3
NV (%)		30	30	30
Độ nhớt (mPa.s)		500	750	800
Giá trị amin (mgKOH/g)		0,6	1,0	1,1

1. Điều chế chế phẩm mực

Các ví dụ 1 đến 10 và các ví dụ so sánh 1 đến 3

Các chế phẩm mực để đánh giá độ phân tán chất màu

28 phần dung dịch nhựa polyuretan của các ví dụ tổng hợp 1 đến 12, 10 phần xanh xyanin và 52 phần hỗn hợp dung môi (etyl axetat/rượu isopropyl) được thêm vào và trộn 3,5 phần dung dịch nitoxenluloza (dung môi: dung môi được trộn, nồng độ: 30%) cho ví dụ 1, hoặc 10 phần dung dịch nhựa copolyme vinyl clorua- vinyl axetat (dung môi: etyl axetat, nồng độ: 15%) cho các ví dụ 2 đến 10 và các ví dụ so sánh 1 đến 3.

Từng hỗn hợp thu được được phân tán trong vòng 3 giờ với máy lắc son. Sau đó, độ nhớt của chất phân tán thu được được điều chỉnh với dung môi được trộn sao cho số giây là 15 giây khi được đo bằng Zahn cup số 3, do đó thu được các chế phẩm mực để đánh giá độ phân tán chất màu.

Tỉ lệ trộn của dung môi được trộn được sử dụng để điều chế các chế phẩm mực là etyl axetat/rượu isopropyl = 7/3 (tỉ lệ khối lượng).

Các chế phẩm mực cho các đánh giá khác

35 phần dung dịch nhựa polyuretan của các ví dụ tổng hợp 1 đến 12, 35 phần bột màu trắng titan và 20 phần dung môi được trộn (etyl axetat/rượu isopropyl) được thêm vào và trộn 3,5 phần dung dịch nitoxenluloza (dung môi: dung môi được trộn, nồng độ: 30%) cho ví dụ 1, hoặc 10 phần dung dịch nhựa copolyme vinyl clorua- vinyl axetat (dung môi: etyl axetat, nồng độ: 15%) cho các ví dụ 2 đến 10 và các ví dụ so sánh 1 đến 3.

Từng hỗn hợp thu được được phân tán trong vòng 1 giờ với máy lắc son. Độ nhớt của chất phân tán thu được được điều chỉnh bằng dung môi được trộn sao cho số giây là 15 giây khi được đo bằng Zahn cup số 3, nhờ đó thu được các chế phẩm mực cho các đánh giá (2) đến (6) sau đây.

Tỉ lệ trộn của dung môi được trộn được sử dụng để điều chế các chế phẩm mực là etyl axetat/rượu isopropyl = 7/3 (tỉ lệ khối lượng).

2. Các đánh giá

(1) Độ phân tán chất màu

Với chế phẩm mực ở trên, màng polyetylen tereptalat (sau đây được viết tắt là "màng PET") được in để tạo ra màng được in có lớp phủ làm lớp phủ được in. Các điều kiện của lớp phủ (lớp phủ được in) của màng được in thu được được quan sát bằng mắt và đánh giá độ phân tán chất màu theo tiêu chí sau đây. Màu xuất hiện không đều trên lớp phủ thể hiện độ phân tán chất màu kém.

"A" ... Lớp phủ có màu đều.

"B" ... Một phần lớp phủ có màu không đều.

"C" ... Lớp phủ có màu không đều.

(2) Độ bám dính

Với chế phẩm mực chứa bột màu trắng titan, màng PET hoặc màng nylon (sau đây được viết tắt là "màng NY") được in để tạo ra màng được in có lớp phủ làm lớp phủ được in. Màng được in thu được được để trong vòng 24 giờ và băng xenlophan được dán vào lớp phủ và bóc ra một cách bất ngờ. Các điều kiện của lớp phủ tại thời điểm này được quan sát bằng mắt và đánh giá độ bám dính của lớp phủ dựa trên tiêu chí sau đây.

"A" ... bằng hoặc lớn hơn 80% lớp phủ duy trì trạng thái không bóc.

"B"... 50 đến 80% lớp phủ duy trì trạng thái không bóc.

"C" ... bằng hoặc nhỏ hơn 50% lớp phủ duy trì trạng thái không bóc.

(3) Tính dễ in

Việc sử dụng máy thử in ống đồng nén, với chế phẩm mực chứa bột màu trắng titan, màng PET được in để tạo ra mẫu in (lớp phủ được in). Sau đó, các điều kiện của mẫu in, đó là, các phân bị mất của mẫu in theo các điều kiện làm sạch dao nạo không đủ tại khuôn in và các vùng lấp đầy được quan sát bằng mắt để đánh giá tính dễ in dựa trên tiêu chí sau đây.

"A" ... Tính dễ in được thỏa mãn

"B" ... Tính dễ in không thỏa mãn

"C" ... Tính dễ in rất kém

(4) Độ bền màng ghép khô (dry laminate-DL)

Với chế phẩm mực chứa bột màu trắng titan, màng PET hoặc màng NY được in để thu được vật liệu được in có lớp phủ làm lớp phủ được in. Màng polypropylen đúc (màng CPP) được ghép lên lớp phủ bằng cách sử dụng máy ghép khô trong khi đặt chất kết dính uretan giữa màng và lớp phủ. Màng ghép thu được được hóa già tại 40°C trong vòng 2 ngày và sau đó (vào ngày thứ 3 từ khi ghép) cắt thành 15 mm chiều rộng và được đo độ bền bóc 180°.

(5) Thử nghiệm khả năng chịu nấu sôi

Với chế phẩm mực chứa bột màu trắng titan, màng PET hoặc màng NY được in để thu được vật liệu được in có lớp phủ làm lớp phủ được in. Chất kết dính isoxyanat được tráng lên lớp phủ và sau đó màng polyetylen 60 µm được ghép bằng cách sử dụng máy ghép khô để thu được sản phẩm được ghép. Túi được tạo ra bằng cách sử dụng sản phẩm được ghép, hỗn hợp nước/dầu được đặt vào trong và túi được hàn kín. Sau đó, túi được gia nhiệt trong nước nóng tại 95°C trong vòng 30 phút và điều kiện tuyển nổi của sản phẩm được ghép được quan sát để đánh giá khả năng chịu nấu sôi dựa trên tiêu chí sau đây.

"A": Sản phẩm được ghép không có tuyển nổi.

"B": Sản phẩm được ghép có tuyển nổi một phần.

"C": Sản phẩm được ghép có tuyến nổi trên toàn bộ bề mặt.(6) Thử nghiệm khả năng chịu hấp tiệt trùng

Với lớp phủ của chế phẩm mực chứa bột màu trắng titan, màng PET hoặc màng NY được in để thu được vật liệu được in. Chất kết dính isoxyanat được tráng lên lớp phủ và sau đó màng polypropylen đục (CPP) 60 μm được ghép bằng cách sử dụng máy ghép khô để thu được sản phẩm được ghép. Túi được sản xuất sử dụng sản phẩm được ghép thu được, hỗn hợp nước/dầu được đặt vào trong và túi được hàn kín. Sau đó, túi được gia nhiệt trong nước nóng bị nén ở 120°C trong vòng 30 phút và điều kiện tuyến nổi của sản phẩm được ghép được quan sát để đánh giá khả năng chịu hấp tiệt trùng dựa trên tiêu chí sau đây.

"A": Sản phẩm được ghép không có tuyến nổi.

"B": Sản phẩm được ghép có tuyến nổi một phần.

"C": Sản phẩm được ghép có tuyến nổi trên toàn bộ bề mặt.

Bảng 3

Ví dụ		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Nhựa polyuretan		A	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Nitroxenluloza		3,5									
Nhựa copolyme vinyl clorua - vinyl axetat			10	10	10	10	10	10	10	10	10
(1) Độ phân tán chất màu		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
(2) Độ bám dính	Màng PET	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	Màng NY	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
(3) Tính dễ in		A	A	A	A	AB	A	A	A	A	A
(4) Độ bền màng ghép (g/15 mm)	Màng PET	650	600	600	550	450	580	600	580	600	650
	Màng NY	1000	1000	1000	950	900	1000	1000	1000	1000	1000
(5) Khả năng chịu nấu sôi		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
(6) Khả năng chịu hấp tiệt trùng		A	A	A	A	AB	A	A	A	A	A

Bảng 4

Ví dụ so sánh		1	2	3
Nhựa polyuretan		J	K	L
Nitroxenluloza				
Nhựa copolyme vinyl clorua- vinyl axetat		10	10	10
(1) Độ phân tán chất màu		B	B	B
(2) Độ bám dính	Màng PET	A	B	B
	Màng NY	A	B	B
(3) Tính dễ in		B	C	B
(4) Độ bền màng ghép (g/15 mm)	Màng PET	250	150	150
	Màng NY	800	500	500
(5) Khả năng chịu nấu sôi		AB	B	B
(6) Khả năng chịu hấp tiệt trùng		AB	C	C

Kết quả đánh giá "AB" trong bảng có nghĩa là việc đánh giá nằm giữa A và B. Như được thể hiện trên các bảng 3 và 4, các chế phẩm mực của các ví dụ so sánh 1 đến 3 chứa nhựa polyuretan làm chất kết dính trong đó hàm lượng axit dimethylolpropionic không nằm trong khoảng từ 0,01 đến 5% khối lượng không cho thấy các đặc tính thỏa mãn về độ phân tán chất màu, độ bám dính, tính dễ in, khả năng chịu nấu sôi hoặc khả năng chịu hấp tiệt trùng.

Ngược lại, chế phẩm mực của các ví dụ 1 đến 10 chứa nhựa polyuretan làm chất kết dính trong đó hàm lượng axit dimethylolpropionic nằm trong khoảng từ 0,01 đến 5% khối lượng cho thấy sự vượt trội về độ phân tán chất màu, độ bám dính, tính dễ in, độ bền ghép, khả năng chịu nấu sôi và khả năng chịu hấp tiệt trùng.

Do đó, chế phẩm mực chứa chất kết dính cho mực in theo sáng chế có

thể có độ phân tán chất màu thỏa mãn ngay cả khi không sử dụng dung môi hữu cơ thơm hoặc dung môi hữu cơ keton. Ngoài ra, các chế phẩm mực chứa chất kết dính cho mực in theo sáng chế vượt trội không những ở độ bám dính (độ bền màng ghép) và tính dễ in mà còn ở khả năng chịu nấu sôi và khả năng chịu hấp tiệt trùng, và do đó cực kỳ hữu ích làm chất kết dính cho mực in để sử dụng cho các bao bì đóng gói sản phẩm thực phẩm.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chất kết dính cho mực in chứa nhựa polyuretan và nhựa khác,

trong đó nhựa polyuretan là polyme chứa polyol (A), axit dimethylolpropionic (B), hợp chất diisoxyanat (C) và chất kéo dài mạch (D),

trong đó polyol (A) chứa polyeste polyol có trọng lượng phân tử trung bình số là 3000 đến 6000,

trong đó hàm lượng của axit dimethylolpropionic (B) trong nhựa polyuretan là 0,01 đến 5% khối lượng tính theo khối lượng của nhựa polyuretan, và

nhựa khác được chọn từ polyamit, nitroxenluloza, poly(met)acrylat, polyvinyl clorua, copolyme vinyl clorua-vinyl axetat, nhựa thông và nhựa keton.

2. Chất kết dính cho mực in theo điểm 1, trong đó polyol (A) còn chứa polyete polyol có trọng lượng phân tử trung bình số là 200 đến 4000.

3. Chất kết dính cho mực in theo điểm 2, trong đó polyete polyol là ít nhất một chất được lựa chọn từ nhóm gồm có polyetylen glycol, polypropylen glycol và polytetrametylen ete glycol.

4. Chế phẩm mực in cho màng ghép dùng để đóng gói chứa chất kết dính cho mực in theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, chất tạo màu và dung môi hữu cơ.

5. Chế phẩm mực in cho màng ghép dùng để đóng gói theo điểm 4, trong đó dung môi hữu cơ về cơ bản không chứa dung môi hữu cơ thơm hoặc dung môi hữu cơ keton.

6. Vật liệu được in có lớp phủ được in chứa chất kết dính cho mực in theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3 và chất tạo màu.