



(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)



1-0038634

(51)⁷ C08J 5/18

(13) B

(21) 1-2019-00931

(22) 31/07/2017

(86) PCT/JP2017/027695 31/07/2017

(87) WO 2018/025801 08/02/2018

(30) 2016-151010 01/08/2016 JP

(45) 26/02/2024 431

(43) 27/05/2019 374A

(73) TOYOBO CO., LTD. (JP)

2-8, Dojima Hama 2-chome, Kita-ku, Osaka-shi, Osaka 5308230, Japan

(72) Masafumi INOUE (JP); Masayuki HARUTA (JP).

(74) Công ty cổ phần tư vấn Trung Thực (TRUNG THUC.,JSC)

(54) MÀNG POLYESTE CO NGÓT NHIỆT VÀ BAO GÓI SỬ DỤNG MÀNG NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến màng polyeste co ngót nhiệt, có chiều co ngót chính theo chiều dài, thể hiện tỷ lệ co ngót lớn hơn theo chiều co ngót chính, có độ chênh lệch nhỏ về tỷ lệ co ngót ở nhiệt độ cao và nhiệt độ thấp khiến cho không bao giờ sinh ra các vết nhăn hoặc nhược điểm tương tự khi được dùng làm nhãn, và thể hiện sự sụt giảm theo thời gian nhỏ về tỷ lệ co ngót ở nhiệt độ thấp. Màng polyeste co ngót nhiệt, thỏa mãn các yêu cầu từ (1) đến (4) dưới đây : (1) tỷ lệ co ngót trong nước nóng của màng khi màng này ngập trong nước nóng ở 98°C trong 10 giây theo chiều co ngót chính của màng là 40% hoặc lớn hơn; (2) độ chênh lệch giữa tỷ lệ co ngót trong nước nóng của màng theo chiều co ngót chính khi màng này ngập trong nước nóng ở 70°C trong 10 giây và tỷ lệ co ngót trong nước nóng ở 98°C theo chiều co ngót chính là 0% hoặc lớn hơn và 20% hoặc nhỏ hơn; (3) thành phần chính là etylenterephthalat, và lượng thành phần diethylenglycol (DEG) là 10 mol% hoặc lớn hơn và 25 mol% hoặc nhỏ hơn so với 100 mol% của thành phần rượu polyhydric trong toàn bộ nhựa polyeste cấu thành màng; và (4) độ chênh lệch giữa tỷ lệ co ngót trong nước nóng của màng theo chiều co ngót chính, sau khi màng được trải qua khí quyển ở nhiệt độ là 40°C và độ ẩm tương đối là 85% trong 28 ngày và sau đó được ngâm trong nước nóng ở 70°C trong 10 giây, và tỷ lệ co ngót trong nước nóng của màng trước khi trải qua thời điểm này là 0% hoặc lớn hơn và 5% hoặc nhỏ hơn.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập tới màng polyeste co ngót nhiệt và bao gói, và cụ thể hơn sáng chế đề cập tới màng polyeste co ngót nhiệt mà được sử dụng một cách thích hợp để làm các nhãn chai đồ uống, thể hiện tỷ lệ co ngót cao theo chiều dài, có độ chênh lệch nhỏ về tỷ lệ co ngót ở nhiệt độ cao và nhiệt độ thấp khiến cho không bao giờ sinh ra các vết nhăn hoặc nhược điểm tương tự khi được dùng làm nhãn, và thể hiện sự sụt giảm theo thời gian nhỏ về tỷ lệ co ngót ở nhiệt độ thấp, và sáng chế cũng đề cập tới bao gói sử dụng nhãn làm bằng màng này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Gần đây, màng kéo làm bằng nhựa polyvinyl clorua, nhựa polystyren, nhựa polyeste hoặc các loại tương tự (được gọi chung là màng co ngót nhiệt) đã được sử dụng một cách rộng rãi để phục vụ mục đích bao gói nhãn, bịt nắp chụp, bao gói cụm và các mục đích tương tự, nhằm bảo vệ chai thủy tinh, chai PET hoặc các chai tương tự; cũng như để hiển thị sản phẩm. Trong số các màng co ngót nhiệt này, màng polyvinyl clorua có nhược điểm là màng này có độ bền nhiệt thấp, sinh ra khí hydro clorua trong khi màng này bị đốt, khiến cho sinh ra đioxin và các chất tương tự. Hơn nữa, màng polystyren có nhược điểm là màng này có độ bền dung môi kém, đòi hỏi sử dụng mực có thành phần đặc biệt để in, đòi hỏi phải đốt ở nhiệt độ cao, và sinh ra nhiều khói đen có mùi khó chịu trong khi màng này bị đốt. Do đó, các màng polyeste co ngót nhiệt mà có độ bền nhiệt cao, có thể được đốt một cách dễ dàng và có độ bền dung môi cao đã được sử dụng một cách rộng rãi là các nhãn co ngót, và lượng sử dụng các màng này có xu hướng tăng lên theo mức tăng của lượng phân bố của các hộp làm bằng vật liệu PET.

Hơn nữa, đối với màng polyeste co ngót nhiệt thông thường, màng có thể được co ngót mạnh theo chiều rộng đã được sử dụng một cách rộng rãi. Tuy nhiên, nếu sử dụng màng này làm màng ghi nhãn dùng cho chai đồ uống, do màng này cần phải co ngót được theo chiều chu vi bằng nhiệt sau khi màng được gắn vào chai, màng này cần phải được cuộn thành vòng đai sao cho chiều rộng của nó có thể là chiều theo chu

vi, cắt vòng đai để có chiều dài định trước, và sau đó gắn vòng đai này quanh chai hoặc hộp đồ ăn trưa bằng tay hoặc theo các tương tự. Do đó, khó gắn màng ghi nhãn làm bằng màng co ngót nhiệt mà được co ngót theo chiều rộng bằng nhiệt quanh chai hoặc hộp đồ ăn trưa ở tốc độ cao. Do đó, gần đây có nhu cầu đối với màng, mà co ngót được theo chiều dài sao cho màng này có thể được gắn vào chai khiến cho nó được cuộn quanh chai một cách trực tiếp từ cuộn màng. Nhờ đó, bước xử lý bịt kín ở giữa để tạo ra ống màng và bít kín ống và gia công để cắt, lắp màng bằng tay và các bước tương tự trở nên không cần thiết, khiến cho việc lắp màng có thể được thực hiện ở tốc độ cao.

Trái lại, các màng polyeste co ngót nhiệt thông thường mà được co ngót theo chiều rộng của màng bằng nhiệt cũng được nghiên cứu để cải thiện hơn nữa các đặc tính co ngót. Đặc biệt là, sự co ngót không đều hoặc các vết nhăn đôi khi được sinh ra trong khi co ngót màng này, nhờ vậy mà các chữ cái hoặc thiết kế được in lên màng trước khi co ngót có thể bị méo trong khi bọc và co ngót màng quanh hộp như chai PET, chai polyetylen và chai thủy tinh, và người sử dụng có nhu cầu giảm thiểu độ méo này đến mức thấp nhất có thể.

Đến nay, một số phương tiện để tăng khả năng co ngót ở nhiệt độ thấp của các màng và cải thiện vẻ bên ngoài sau khi co ngót đã được báo cáo. Ví dụ, trong tài liệu sáng chế 1, neopentylglycol và/hoặc 1,4-xyclohexandimetanol được sử dụng dưới dạng monome của thành phần rượu polyhydric mà có thể là thành phần vô định hình, nhờ đó tạo ra khả năng co ngót ở nhiệt độ thấp. Tuy nhiên, đã biết rằng, nếu sử dụng monome nêu trên, sự sụt giảm theo thời gian của tỷ lệ co ngót ở nhiệt độ thấp là đáng kể. Có thể tính được rằng, nếu lưu trữ màng sau khi sản xuất màng trong khoảng thời gian dài, khả năng co ngót ở nhiệt độ thấp của màng bị mất đi, nhờ vậy mà các vết nhăn chắc chắn sẽ xuất hiện trong khi thành phẩm co ngót. Để hạn chế sự sụt giảm theo thời gian về tỷ lệ co ngót ở nhiệt độ thấp, cần phải lưu trữ màng ở nhiệt độ thấp, do đó cần đến chi phí.

Hơn nữa, trong tài liệu sáng chế 2, 1,4-butandiol được dùng làm thành phần rượu polyhydric khiến cho giảm nhiệt độ chuyển tiếp kính và cải thiện khả năng co ngót ở nhiệt độ thấp của màng, song do biết rằng việc sử dụng 1,4-butandiol làm giảm tỷ lệ co ngót ở nhiệt độ cao, sự sụt co ngót được xem như là nguyên nhân, do vậy mà

việc sử dụng 1,4-butandiol không được ưu tiên về mặt thành phẩm co ngót. Ngoài ra, việc sử dụng 1,4-butandiol không được ưu tiên, bởi vì biết được rằng việc sử dụng cùng sẽ gây ra sự sụt giảm đáng kể về tỷ lệ co ngót ở nhiệt độ thấp theo thời gian.

Các giải pháp kỹ thuật đã biết

Tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1: JP-A-2007-56156

Tài liệu sáng chế 2: JP-A-2003-82128

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất màng polyeste co ngót nhiệt và bao gói, và cụ thể hơn, mục đích của sáng chế là đề xuất màng polyeste co ngót nhiệt mà được sử dụng một cách thích hợp để làm các nhãn của các chai đồ uống, có chiều co ngót chính theo chiều dài, thể hiện tỷ lệ co ngót lớn hơn theo chiều co ngót chính, có độ chênh lệch nhỏ về tỷ lệ co ngót ở nhiệt độ cao và nhiệt độ thấp khiến cho không bao giờ sinh ra các vết nhăn hoặc nhược điểm tương tự khi được dùng làm nhãn, và thể hiện sự sụt giảm theo thời gian nhỏ về tỷ lệ co ngót ở nhiệt độ thấp.

Cách thức giải quyết vấn đề

[0009] Để đạt được mục đích nêu trên, sáng chế đề xuất giải pháp kỹ thuật có các dấu hiệu sau:

1. Màng polyeste co ngót nhiệt, thỏa mãn các yêu cầu từ (1) đến (4) dưới đây, trong đó chiều co ngót chính là chiều dài, và các yêu cầu như sau:

(1) tỷ lệ co ngót trong nước nóng của màng khi màng này ngập trong nước nóng ở 98°C trong 10 giây theo chiều co ngót chính của màng là 40% hoặc lớn hơn;

(2) độ chênh lệch giữa tỷ lệ co ngót của màng theo chiều co ngót chính khi màng này ngập trong nước nóng ở 70°C trong 10 giây và tỷ lệ co ngót trong nước nóng ở 98°C theo chiều co ngót chính là 0% hoặc lớn hơn và 20% hoặc nhỏ hơn;

(3) thành phần chính là etylenterephthalat, và lượng thành phần dietylglycol (DEG) là 10 mol% hoặc lớn hơn và 25 mol% hoặc nhỏ hơn so với 100 mol% thành phần rượu polyhydric trong toàn bộ nhựa polyeste cấu thành màng; và

(4) độ chênh lệch giữa tỷ lệ co ngót trong nước nóng của màng theo chiều co ngót chính, sau khi màng được trải qua khí quyển ở nhiệt độ là 40°C và độ ẩm tương

đôi là 85% trong 28 ngày và sau đó được ngâm trong nước nóng ở 70°C trong 10 giây, và tỷ lệ co ngót trong nước nóng của màng trước khi trải qua thời điểm này là 0% hoặc lớn hơn và 5% hoặc nhỏ hơn.

2. Màng polyeste co ngót nhiệt theo mục 1 nêu trên, trong đó nhiệt độ chuyển tiếp kính của màng là 50°C hoặc lớn hơn và 65°C hoặc nhỏ hơn.

3. Màng polyeste co ngót nhiệt theo mục 1 hoặc mục 2 nêu trên hoặc, trong đó, khi đo ứng suất co ngót với không khí nóng ở 90°C, ứng suất co ngót lớn nhất của màng theo chiều co ngót chính là 3 MPa hoặc cao hơn và 20 MPa hoặc nhỏ hơn.

4. Màng polyeste co ngót nhiệt theo mục bất kỳ trong số các mục từ mục 1 đến mục 3 nêu trên, trong đó tỷ lệ co ngót tự nhiên của màng theo chiều co ngót chính, sau khi màng được trải qua khí quyển ở nhiệt độ 40°C và độ ẩm tương đối là 85% trong 28 ngày, là 0,05% hoặc lớn hơn và 1,0% hoặc nhỏ hơn.

5. Màng polyeste co ngót nhiệt theo mục bất kỳ trong số các mục từ mục 1 đến mục 4 nêu trên, trong đó trị số mờ là 4% hoặc lớn hơn và 13% hoặc nhỏ hơn.

6. Bao gói, có nhãn có nguồn gốc từ màng polyeste co ngót nhiệt theo mục bất kỳ trong số các mục từ mục 1 đến mục nêu trên làm ít nhất một phần chu vi ngoài của vật được bao gói.

Hiệu quả của sáng chế

Sáng chế có thể giải quyết các vấn đề nêu trên, và đề xuất màng polyeste co ngót nhiệt, mà có đủ khả năng co ngót theo chiều dài vốn là chiều co ngót chính, có độ chênh lệch nhỏ về tỷ lệ co ngót ở nhiệt độ cao và nhiệt độ thấp, và thể hiện sự sụt giảm theo thời gian nhỏ về tỷ lệ co ngót ở nhiệt độ thấp. Do độ chênh lệch nhỏ về tỷ lệ co ngót ở nhiệt độ thấp và nhiệt độ cao, sự co ngót nhanh chóng không bao giờ xảy ra và sự co ngót không đều hoặc các vết nhăn được giảm đến mức thấp nhất, khi co ngót thì màng ở trạng thái đang cuộn quanh chai, nhờ đó cho phép nhận được màng có thành phẩm có lợi. Hơn nữa, do sự sụt giảm theo thời gian về tỷ lệ co ngót ở nhiệt độ thấp là nhỏ, các đặc tính co ngót của màng không bị xuống cấp ngay cả khi màng được lưu kho trong khoảng thời gian dài sau khi sản xuất màng.

Mô tả chi tiết sáng chế

Màng polyeste co ngót nhiệt theo sáng chế thỏa mãn các yêu cầu từ (1) đến (4)

dưới đây, và chiều co ngót chính của màng này là chiều dài.

(1) tỷ lệ co ngót trong nước nóng của màng khi màng này ngập trong nước nóng ở 98°C trong 10 giây theo chiều co ngót chính của màng là 40% hoặc lớn hơn và 85% hoặc nhỏ hơn;

(2) độ chênh lệch giữa tỷ lệ co ngót trong nước nóng của màng theo chiều co ngót chính khi màng này ngập trong nước nóng ở 70°C trong 10 giây và tỷ lệ co ngót trong nước nóng ở 98°C theo chiều co ngót chính là 0% hoặc lớn hơn và 20% hoặc nhỏ hơn;

(3) thành phần chính là etyleneterephthalat, và lượng thành phần diethylenglycol (DEG) là 10 mol% hoặc lớn hơn và 25 mol% hoặc nhỏ hơn so với 100 mol% của thành phần rượu polyhydric trong toàn bộ nhựa polyeste; và (4) độ chênh lệch giữa tỷ lệ co ngót trong nước nóng của màng theo chiều co ngót chính, sau khi màng được trải qua khí quyển ở nhiệt độ là 40°C và độ ẩm tương đối là 85% trong 28 ngày và sau đó được ngâm trong nước nóng ở 70°C trong 10 giây, và tỷ lệ co ngót trong nước nóng của màng trước khi trải qua thời điểm này là 0% hoặc lớn hơn và 5% hoặc nhỏ hơn.

Màng co ngót nhiệt thường thu được bằng cách vận chuyển bằng các con lăn hoặc cơ cấu tương tự và được kéo. Tại thời điểm này, chiều để vận chuyển màng được gọi là chiều dài (chiều dọc), và chiều vuông góc với chiều dài được gọi là chiều rộng (chiều ngang). Chiều co ngót chính của màng polyeste co ngót nhiệt theo sáng chế là chiều dài.

Ví dụ về phương pháp kéo được ưu tiên để chế tạo liên tục màng polyeste co ngót nhiệt theo sáng chế bao gồm phương pháp kéo đơn trục theo chiều dọc bằng cách chỉ sử dụng máy kéo theo chiều dọc và phương pháp kéo trục kép bao gồm việc kéo theo chiều dọc sau khi kéo theo chiều ngang, nhưng do phương pháp kéo trục kép đòi hỏi thiết bị cỡ lớn, nên phương pháp kéo đơn trục theo chiều dọc được sử dụng. Cụ thể hơn, màng được kéo rộng từ hai đến bảy lần theo chiều dài nhờ sử dụng các con lăn được làm nóng mà được quay ở tốc độ khác nhau ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ $T_g + 5^{\circ}\text{C}$ hoặc lớn hơn đến $T_g + 40^{\circ}\text{C}$ hoặc nhỏ hơn. Tại thời điểm này, để bổ sung khả năng co ngót ở nhiệt độ cao và khả năng co ngót ở nhiệt độ thấp, tốt hơn, nếu diethylenglycol (DEG) được dùng làm thành phần rượu polyhydric của màng.

Để tạo ra màng polyeste co ngót nhiệt có khả năng co ngót cao, ví dụ,

homopolyme làm bằng etylenterephthalat (PET) mà được copolyme hóa với thành phần axit polycarboxylic khác hoặc thành phần rượu polyhydric khác đã được sử dụng một cách rộng rãi. Như thành phần rượu polyhydric khác dùng để copolyme hóa, ví dụ, neopentylglycol và 1,4-xyclohexan đitanol được cân nhắc để được sử dụng một cách rộng rãi, song đã xác nhận rằng, trong trường hợp của màng thu được bằng cách copolyme hóa các thành phần này, khả năng co ngót ở vùng nhiệt độ thấp nằm trong khoảng 70°C hoặc nhỏ hơn bị suy giảm một cách đáng kể theo thời gian trong môi trường ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ nhiệt độ thường đến khoảng 40°C. Trái lại, các tác giả sáng chế đã thấy rằng, trong trường hợp copolyme hóa với diethylenglycol, sự sụt giảm theo thời gian về tỷ lệ co ngót trong vùng nhiệt độ thấp có thể được hạn chế. Hơn nữa, để thu được vật liệu nhựa bằng cách copolyme hóa với diethylenglycol, bước xử lý nóng chảy bất kỳ mà là cơ bản đối với các vật liệu dạng bột như neopentylglycol là không cần thiết, bởi vì diethylenglycol ở thể lỏng tại nhiệt độ thường. Hơn nữa, trong việc polyme hóa so với các đặc điểm của neopentylglycol, diethylenglycol có các ưu điểm là có hoạt tính polyme hóa cao hơn và bột mà dẫn đến giảm năng suất được tạo ra ít hơn.

Màng theo sáng chế chứa etylenterephthalat làm thành phần chính. Trong bản mô tả này, thành phần chính được hiểu là etylenterephthalat được chứa với lượng 50 mol% hoặc lớn hơn trong tổng các thành phần polyme mà cấu thành màng. Tốt hơn nữa, nếu etylenterephthalat được chứa với lượng 70 mol% hoặc lớn hơn. Nhờ sử dụng etylenterephthalat như thành phần chính, màng có thể có độ trong suốt và độ bền cơ học tuyệt vời.

Đối với phương pháp polyme hóa polyethylenterephthalat (sau đây, cũng có thể chỉ gọi là PET), phương pháp sản xuất bất kỳ như: phương pháp polyme hóa trực tiếp trong đó axit terephthalic, etylenglycol và thành phần axit dicarboxylic khác và thành phần diol nếu cần được phản ứng một cách trực tiếp; và phương pháp chuyển hóa este để chuyển hóa este dimetyeste của axit terephthalic (kể cả metyleste của axit dicarboxylic khác nếu cần) và etylenglycol (kể cả thành phần diol khác nếu cần) có thể được sử dụng.

Tốt hơn, nếu độ nhớt trong của polyethylenterephthalat nằm trong khoảng từ 0,45 (dl/g) đến 0,8 (dl/g). Độ nhớt trong thấp hơn 0,45 (dl/g) không được ưu tiên bởi vì

polyetylenterephthalat bị tinh thể hóa do việc kéo nó khiến cho giảm khả năng co ngót của nó. Hơn nữa, độ nhớt trong lớn hơn 0,8 (dl/g) không được ưu tiên, bởi vì mức độ tăng về áp lực lọc bị tăng lên, và việc lọc chính xác ở mức cao trở nên khó khăn.

Nếu thành phần axit đicarboxylic khác với axit terephthalic cấu thành polyeste được dùng cho màng theo sáng chế, axit đicarboxylic thơm như axit isophthalic, axit đicarboxylic và axit orthophthalic; axit đicarboxylic béo như axit adipic, axit azelaic, axit sebaxic và axit decan đicarboxylic; axit đicarboxylic vòng no; và các axit tương tự có thể được dùng làm ví dụ. Tốt hơn, nếu tỷ lệ theo lượng của các thành phần axit đicarboxylic này khác với axit terephthalic là 15 mol% hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là 10 mol% hoặc nhỏ hơn, và đặc biệt tốt là 4 mol% hoặc nhỏ hơn so với 100 mol% trong các thành phần axit polycarboxylic.

Nếu polyeste chứa axit đicarboxylic béo (ví dụ, axit adipic, axit sebaxic, axit decadicarboxylic hoặc axit tương tự), tốt hơn nếu lượng của các axit này nhỏ hơn 3 mol%. Màng polyeste co ngót nhiệt nhận được bằng cách sử dụng polyeste mà chứa 3 mol% hoặc lớn hơn của axit đicarboxylic béo không có độ cứng màng đủ để gắn ở tốc độ cao.

Hơn nữa, tốt hơn, nếu polyeste không chứa axit polycarboxylic có bậc ba hoặc cao hơn (ví dụ, axit trimelitic, axit pyromelitic, các anhydrit của chúng hoặc tương tự). Màng polyeste co ngót nhiệt nhận được bằng cách sử dụng polyeste mà chứa axit polycarboxylic này khó đạt được khả năng co ngót cần thiết.

Dietylenglycol được đòi hỏi phải chứa 10 mol% hoặc lớn hơn và 25 mol% hoặc nhỏ hơn so với 100 mol% của các thành phần rượu polyhydric mà cấu thành polyeste dùng cho màng theo sáng chế. Các hiệu quả copolyme hóa với dietylenglycol sẽ được mô tả chi tiết hơn dưới đây.

Đối với thành phần rượu polyhydric khác với etylenglycol và dietylenglycol mà cấu thành polyeste dùng trong sáng chế, diol béo như 1-3-propandiol, 1-4-butandiol, neopentylglycol và hexandiol; diol vòng no như 1,4-xyclohexandimetanol; diol thơm như bisphenol A; và các loại tương tự có thể được lấy làm ví dụ. Tốt hơn, nếu tỷ lệ theo lượng của thành phần rượu polyhydric này khác với etylenglycol và dietylenglycol là 9 mol% hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là 7 mol% hoặc nhỏ hơn, còn tốt hơn nữa là 4 mol% hoặc nhỏ hơn, và tốt nhất là 0 mol% so với 100 mol% của thành

phân rượu polyhydric.

Tốt hơn, nếu polyeste không chứa diol có 8 hoặc nhiều nguyên tử cacbon hơn (ví dụ, octandiol và các loại tương tự) hoặc rượu polyhydric có bậc ba hoặc cao hơn (ví dụ, trimetylolpropan, trimerytoletan, glyxerin, điglyxerin và các loại tương tự). Màng polyeste co ngót nhiệt nhận được bằng cách sử dụng polyeste mà chứa diol này hoặc rượu polyhydric này khó đạt được khả năng co ngót cần thiết cao.

Hơn nữa, khi màng polyeste co ngót nhiệt theo sáng chế được xử lý mà không có tải trong nước nóng ở 98°C trong 10 giây, tốt hơn nếu tỷ lệ co ngót nhiệt (nghĩa là, tỷ lệ co ngót trong nước nóng ở 98°C) theo chiều co ngót chính của màng, mà được tính theo công thức 1 dưới đây từ chiều dài của màng trước và sau khi co ngót, là 40% hoặc lớn hơn.

Tỷ lệ co ngót nhiệt = $\{(\text{Chiều dài trước co ngót} - \text{Chiều dài sau co ngót}) / \text{Chiều dài trước co ngót}\} \times 100 (\%)$ • Công thức 1

Không tốt nếu tỷ lệ co ngót nhiệt trong nước nóng ở 98°C theo chiều co ngót chính là nhỏ hơn 40%, bởi vì, khi dùng màng này làm nhãn cho chai đồ uống, lượng co ngót của màng là nhỏ khiến cho các vết nhăn hoặc chùng của nhãn sẽ xuất hiện sau khi co ngót nhiệt. Tốt hơn, nếu tỷ lệ co ngót trong nước nóng ở 98°C là 42% hoặc lớn hơn, và tốt nhất là 45% hoặc lớn hơn.

Độ chênh lệch tỷ lệ co ngót trong nước nóng ở 70°C theo chiều co ngót chính, được đo bằng phương pháp tương tự như trên, và tốt hơn nếu tỷ lệ co ngót trong nước nóng ở 98°C theo chiều co ngót chính là 20% hoặc nhỏ hơn. Nếu độ chênh lệch nêu trên về tỷ lệ co ngót là 20% hoặc nhỏ hơn, khả năng co ngót ở nhiệt độ thấp có thể đạt được, và sự co ngót nhanh chóng có thể được hạn chế trong khi thành phẩm co ngót để được dùng làm nhãn cho chai đồ uống hoặc vật dụng tương tự, nhờ vậy mà sự xuất hiện các vết nhăn và sự co ngót không đều có thể được hạn chế. Mặt khác, độ chênh lệch nêu trên về tỷ lệ co ngót là 20% hoặc lớn hơn, các vết nhăn hoặc sự co ngót không đều chắc chắn sẽ sinh ra sau khi thành phẩm co ngót. Tốt hơn nữa nếu độ chênh lệch giữa tỷ lệ co ngót ở 70°C và tỷ lệ co ngót ở 98°C là 17% hoặc nhỏ hơn, và đặc biệt tốt là 15% hoặc nhỏ hơn.

Tốt hơn, nếu màng polyeste co ngót nhiệt theo sáng chế thể hiện độ chênh lệch:

tỷ lệ co ngót của màng được trải qua khí quyển ở nhiệt độ là 40°C và độ ẩm tương đối là 85% trong 28 ngày và sau đó được ngâm trong nước nóng ở 70°C trong 10 giây; và tỷ lệ co ngót của màng trước khoảng thời gian là 0% hoặc lớn hơn và 5% hoặc nhỏ hơn. Không tốt nếu độ chênh lệch về tỷ lệ co ngót lớn hơn 5%, bởi vì tỷ lệ co ngót ở nhiệt độ thấp của màng được tạo ra bị giảm đi khi lưu kho trong thời gian dài, do vậy mà các vết nhăn hoặc sự co ngót không đều chắc chắn sẽ xuất hiện khi màng bị co ngót để làm nhăn hoặc mục đích tương tự. Tốt hơn nữa, nếu độ chênh lệch về tỷ lệ co ngót là 4% hoặc nhỏ hơn, và đặc biệt tốt là 3% hoặc nhỏ hơn. Có lợi nếu giới hạn dưới của độ chênh lệch về tỷ lệ co ngót là thấp, song giới hạn dưới được tính ở 0%, bởi vì tỷ lệ co ngót sẽ không bao giờ tăng lên sau khoảng thời gian.

Như được mô tả trên đây, màng theo sáng chế chứa etyleneterephthalat làm thành phần chính, và lượng diethylenglycol là 10 mol% hoặc lớn hơn và 25 mol% hoặc nhỏ hơn so với 100 mol% của các thành phần rượu polyhydric. Thông thường, nhiệt độ chuyển tiếp kính của màng co ngót nhiệt polyeste là khoảng 75°C, song màng này khó có được khả năng co ngót đáng kể ở nhiệt độ thấp, và các vết nhăn hoặc sự co ngót không đều chắc chắn sẽ xuất hiện trong khi mang co ngót. Sau đó, các tác giả sáng chế đã thấy rằng nhiệt độ chuyển tiếp kính của màng bị giảm do copolyme hóa với diethylenglycol. Lý do tại sao mà nhiệt độ chuyển tiếp kính bị giảm là chưa rõ, song các tác giả cho rằng, bằng cách copolyme hóa diethylenglycol thành polyetyleneterephthalat, độ đều của các phân tử polyme bị rối loạn, do vậy mà các chuỗi phân tử polyme có thể được dịch chuyển một cách dễ dàng ở nhiệt độ thấp. Hơn nữa, cũng thấy được rằng khả năng co ngót cao ở nhiệt độ cao có thể đạt được, khác với trường hợp sử dụng 1,4-butandiol hoặc chất tương tự. Hơn nữa, các tác giả sáng chế còn thấy rằng độ ổn định theo thời gian là có lợi, và mức độ giảm về tỷ lệ co ngót ở nhiệt độ thấp (70°C) sau khoảng thời gian là nhỏ. Lý do cho việc này cũng chưa rõ, song từ cấu trúc phân tử của chúng các tác giả sáng chế cho rằng trong thành phần vô định hình liên quan đến sự co ngót của màng, diethylenglycol dựng nên chuỗi phân tử vô định hình có độ cứng cao hơn so với độ cứng của neopentylglycol, xyclohexandimetanol và các chất tương tự. Do đó, chuỗi phân tử vô định hình được định hướng do được kéo là ít bị giãn hơn theo thời gian, nhờ đó không dẫn đến việc giảm tỷ lệ co ngót.

Tốt hơn, nếu lượng diethylenglycol không nhỏ hơn 10 mol%, bởi vì sẽ không thể đạt được khả năng co ngót ở nhiệt độ thấp nêu trên. Ngoài ra, tốt hơn nếu lượng diethylenglycol không lớn hơn 25 mol%, bởi vì độ bền nhiệt của nhựa bị giảm, và có thể gây ra vấn đề sinh ra vật liệu ngoại lai trong khi ép đùn nóng chảy. Tốt hơn nữa nếu lượng diethylenglycol là 11 mol% hoặc lớn hơn và 25 mol% hoặc nhỏ hơn, còn tốt hơn nữa là 12 mol% hoặc lớn hơn và 23 mol% hoặc nhỏ hơn, và tốt nhất là 15 mol% hoặc lớn hơn và 20 mol% hoặc nhỏ hơn.

Tốt hơn nếu nhiệt độ chuyển tiếp kính của màng theo sáng chế có được nhờ phương pháp đo DSC là 50°C hoặc lớn hơn và 65°C hoặc nhỏ hơn. Nếu nhiệt độ chuyển tiếp kính là 65°C hoặc lớn hơn, khả năng co ngót ở nhiệt độ thấp nêu trên không thể đạt được, và các vết nhăn hoặc sự co ngót không đều chắc chắn sẽ xuất hiện trong khi co ngót. Mặt khác, tốt hơn nếu nhiệt độ chuyển tiếp kính không ở 50°C hoặc nhỏ hơn, bởi vì chắc chắn sẽ gây ra hiện tượng các nhãn bị dính vào nhau trong các cơ cấu làm ấm, ví dụ, máy bán hàng tự động hoặc máy tương tự để làm nóng nhằm bán hàng. Tốt hơn nữa nếu nhiệt độ chuyển tiếp kính của màng là 53°C hoặc lớn hơn và 62°C hoặc nhỏ hơn, và đặc biệt tốt là 55°C hoặc lớn hơn và 60°C hoặc nhỏ hơn.

Hơn nữa, khi đo ứng suất co ngót bằng cách sử dụng không khí nóng ở 90°C, ứng suất co ngót lớn nhất của màng theo sáng chế theo chiều dài của màng là 3 MPa hoặc cao hơn và 20 MPa hoặc nhỏ hơn. Nếu ứng suất co ngót lớn nhất thấp hơn 3 MPa, màng khó tuân theo hình dạng của chai khi màng được co ngót ở trạng thái đang gắn quanh chai hoặc vật tương tự, do đó sinh ra các vết nhăn. Nếu ứng suất co ngót lớn nhất lớn hơn 20 MPa, lực co ngót lại quá mạnh, và do đó gây ra sự biến dạng của vật được bao gói hoặc vật tương tự. Tốt hơn nếu ứng suất co ngót lớn nhất là 3 MPa hoặc cao hơn và 10 MPa hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là 4 MPa hoặc cao hơn và 9 MPa hoặc nhỏ hơn, và tốt nhất là 5 MPa hoặc cao hơn và 8 MPa hoặc nhỏ hơn.

Hơn nữa, tốt hơn nếu tỷ lệ co ngót tự nhiên của màng theo sáng chế theo chiều co ngót chính của màng là 0,05% hoặc lớn hơn và 1,0% hoặc nhỏ hơn, sau khi màng được để trong khí quyển ở nhiệt độ là 40°C và độ ẩm tương đối là 85% trong 28 ngày. Đồng thời, tỷ lệ co ngót tự nhiên có thể được tính theo công thức 2 dưới đây.

Tỷ lệ co ngót tự nhiên = {(Chiều dài trước khi lão hóa – Chiều dài sau khi lão

hóa)/Chiều dài trước khi lão hóa} $\times 100$ (%) •• Công thức 2

Tốt hơn nếu tỷ lệ co ngót tự nhiên không lớn hơn 1,0%, bởi vì màng cuộn trong cuộn màng sẽ cuộn và chặt lại trong khi màng được lưu kho, và các vết nhăn chắc chắn sẽ xuất hiện đối với cuộn màng. Đồng thời, có lợi hơn nếu tỷ lệ co ngót tự nhiên là thấp, song giới hạn dưới của tỷ lệ này được tính khoảng 0,05% xét theo độ chính xác đo. Hơn nữa, tốt hơn nếu tỷ lệ co ngót tự nhiên là 0,9% hoặc nhỏ hơn, và đặc biệt tốt là 0,8% hoặc nhỏ hơn.

Ngoài ra, tốt hơn nếu trị số mờ của màng polyeste co ngót nhiệt theo sáng chế là 4% hoặc lớn hơn và 13% hoặc nhỏ hơn. Tốt hơn nếu trị số mờ không lớn hơn 13%, bởi vì độ trong suốt trở nên kém, và vẻ bên ngoài của nhãn làm từ màng trở nên kém. Tốt hơn nữa, nếu trị số mờ là thấp, song giới hạn dưới của trị số này là khoảng 4%, bằng cách xem xét rằng lượng chất bôi trơn định trước được bổ sung theo cách chắc chắn vào màng khiến cho tạo ra độ trơn cần thiết trên thực tế. Đồng thời, tốt hơn nữa nếu trị số mờ là 11% hoặc nhỏ hơn, và đặc biệt tốt là 9% hoặc nhỏ hơn.

Nếu cần, các loại chất phụ gia khác nhau, ví dụ, các sáp, các chất oxy hóa, các tác nhân chống tĩnh điện, các tác nhân kết tinh, chất giảm độ nhớt, chất ổn định nhiệt, thuốc nhuộm màu, chất hãm màu, chất hấp thụ tia tử ngoại và các chất tương tự có thể được bổ sung vào nhựa để tạo ra màng polyeste co ngót nhiệt theo sáng chế.

Tốt hơn, nếu các hạt mịn dưới dạng chất bôi trơn mà cải thiện khả năng gia công (độ trơn) của màng được bổ sung vào nhựa để tạo ra màng polyeste co ngót nhiệt theo sáng chế. Đối với các hạt mịn, các hạt mịn bất kỳ có thể được chọn, và ví dụ, như các hạt mịn vô cơ, silic oxit, nhôm oxit, titan đioxit, canxi cacbonat, cao lanh, bari sulfat và các loại tương tự có thể được lấy làm ví dụ, và như các hạt mịn hữu cơ, ví dụ, các hạt nhựa acrylic, các hạt nhựa melamin, các hạt nhựa silicon, các hạt polystyren liên kết ngang và các loại tương tự có thể được lấy làm ví dụ. Đường kính hạt trung bình của các hạt mịn có thể được chọn một cách thích hợp nếu cần nằm trong khoảng từ 0,05 μm đến 3,0 μm (nếu sử dụng máy đếm kiểu mũi cày để đo).

Đối với phương pháp để trộn các hạt nêu trên vào trong nhựa để tạo ra màng polyeste co ngót nhiệt, ví dụ, các hạt có thể được bổ sung ở bước bất kỳ trong khi sản xuất nhựa polyeste, song tốt hơn nếu chúng được bổ sung dưới dạng chất quánh thu được bằng cách phân tán các hạt vào trong etylenglycol hoặc chất tương tự ở bước

este hóa hoặc ở bước sau khi hoàn thành sự chuyển hóa este và trước khi bắt đầu phản ứng đa trùng ngưng khiến cho thúc đẩy phản ứng đa trùng ngưng. Hơn nữa, cũng tốt hơn nếu sử dụng phương pháp pha trộn chất quánh nhận được bằng cách phân tán các hạt vào trong etylenglycol, nước hoặc tương tự, với các vật liệu nhựa polyeste bằng cách sử dụng máy ép đùn trộn có lỗ thông hơi, phương pháp pha trộn các hạt khô với vật liệu nhựa polyeste bằng cách sử dụng máy ép đùn trộn, hoặc thiết bị tương tự.

Ngoài ra, màng polyeste co ngót nhiệt theo sáng chế có thể được cho đi xử lý điện hoa, xử lý bọc, xử lý bằng lửa hoặc bước xử lý tương tự để nhận được độ kết dính có lợi cho bề mặt màng này.

Độ dày của màng polyeste co ngót nhiệt theo sáng chế không bị giới hạn một cách cụ thể, song tốt hơn, nếu nằm trong khoảng từ 5 μm đến 100 μm , và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 10 μm đến 95 μm nếu là màng co ngót nhiệt dùng làm nhãn cho các chai đồ uống và vật dụng tương tự.

Hơn nữa, phương pháp sản xuất màng polyeste co ngót nhiệt theo sáng chế không bị hạn chế, song ví dụ, màng có thể đạt được bằng cách làm nóng chảy và ép đùn các vật liệu polyeste nêu trên bằng máy ép đùn khiến cho để tạo ra màng chưa kéo, và kéo màng chưa kéo đơn trục theo chiều dài nhờ phương pháp được mô tả dưới đây.

Khi làm nóng chảy và ép đùn nhựa nguyên liệu, tốt hơn, nếu các vật liệu polyeste được làm khô bằng máy sấy như máy sấy có phễu và máy sấy có cánh quạt hoặc máy sấy trong chân không. Sau khi sấy khô các vật liệu polyeste theo cách này, các vật liệu polyeste được làm nóng chảy ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 200°C đến 300°C và được ép đùn thành màng bằng máy ép đùn. Đối với việc ép đùn này, phương pháp hiện có bất kỳ như phương pháp khuôn hình chữ T và phương pháp dùng ống có thể được sử dụng.

Sau đó, bằng cách tôi nhựa nóng chảy dạng tấm sau khi ép đùn, màng chưa kéo có thể đạt được. Đồng thời, đối với phương pháp để tôi nhựa nóng chảy, phương pháp đúc nhựa nóng chảy qua vòi lên trên trống quay và tôi để hóa rắn nhựa để nhận được tấm nhựa gần như không định hướng có thể được sử dụng theo cách có lợi.

Hơn nữa, màng chưa kéo thu được sẽ được kéo theo chiều dài của màng trong các điều kiện định trước như được mô tả dưới đây, nhờ vậy mà màng polyeste co ngót

nhệt theo sáng chế có thể đạt được. Sau đây, phương pháp kéo được ưu tiên để thu được màng polyeste co ngót nhiệt theo sáng chế sẽ được mô tả.

Màng polyeste co ngót nhiệt thông thường được sản xuất bằng cách kéo màng chưa kéo theo chiều mà cần được kéo. Theo một phương án của sáng chế, màng chưa kéo được kéo đơn trục theo chiều dài nghĩa là chiều co ngót chính. Màng chưa kéo được đưa vào trong máy kéo theo chiều dọc trong đó nhóm con lăn được bố trí thành các dãy, và được làm nóng đến nhiệt độ là $T_g + 5^\circ\text{C}$ hoặc lớn hơn và $+ 40^\circ\text{C}$ hoặc nhỏ hơn trên con lăn được làm nóng trước (con lăn tốc độ thấp). Sau đó, con lăn có nhiệt độ thấp (con lăn tốc độ cao) có tốc độ cao hơn so với con lăn được làm nóng trước được lắp phía sau con lăn được làm nóng trước, và màng được kéo theo chiều dài do sự chênh lệch tốc độ giữa con lăn tốc độ thấp và con lăn tốc độ cao. Tỷ số kéo tại thời điểm này không bị giới hạn một cách cụ thể, song tỷ số nằm trong khoảng hai đến bảy lần được ưu tiên. Nếu tỷ số kéo thấp hơn hai, tỷ lệ co ngót cao khó có thể đạt được do sự cân bằng vật liệu. Ngoài ra, sẽ không tốt nếu tỷ số kéo lớn hơn bảy lần, bởi vì màng chần chẫn sẽ bị vỡ trong khi hình thành màng. Tốt hơn, nếu màng không được kéo theo chiều rộng bởi vì cần đến thiết bị cỡ lớn. Hơn nữa, việc xử lý màng bằng nhiệt sau khi kéo không được ưu tiên khiến cho màng có thể có khả năng co ngót cao.

Hơn nữa, phương pháp để gia nhiệt màng trước và trong khi kéo không bị giới hạn một cách cụ thể, song màng có thể được làm nóng nhờ bộ phận làm nóng hồng ngoại hoặc bộ phận làm nóng hồng ngoại hội tụ ánh sáng giữa con lăn tốc độ thấp và con lăn tốc độ cao, bổ sung cho phương pháp làm nóng màng trên con lăn nêu trên.

Hơn nữa, không tốt nếu nhiệt độ kéo theo chiều dài thấp hơn $T_g + 5^\circ\text{C}$, bởi vì màng chần chẫn sẽ bị vỡ trong khi kéo. Ngoài ra, không tốt nếu nhiệt độ kéo lớn hơn $T_g + 40^\circ\text{C}$, bởi vì quá trình tinh thể hóa do nhiệt của màng sẽ diễn ra và tỷ lệ co ngót của màng bị giảm. Tốt hơn nữa nếu nhiệt độ kéo là $T_g + 8^\circ\text{C}$ hoặc lớn hơn và $T_g + 37^\circ\text{C}$ hoặc nhỏ hơn, và còn tốt hơn nữa là $T_g + 11^\circ\text{C}$ hoặc lớn hơn và $T_g + 34^\circ\text{C}$ hoặc nhỏ hơn.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sau đây, sáng chế sẽ được mô tả chi tiết hơn thông qua các ví dụ, song không

bị giới hạn ở các ví dụ này, và các biến thể có thể được thực hiện một cách thích đáng mà không tách rời khỏi phạm vi của sáng chế. Thành phần của các nguyên liệu sử dụng trong các ví dụ và các ví dụ so sánh, các điều kiện sản xuất các màng trong các ví dụ và các ví dụ so sánh, các kết quả đánh giá của màng trong các ví dụ và các ví dụ so sánh sẽ lần lượt được thể hiện trong Bảng 1 và Bảng 2.

Bảng 1

	Thành phần nguyên liệu polyeste (mol%)						Bổ sung lượng chất bôi trơn (ppm)
	Thành phần axit dicarboxylic	Thành phần rượu polyhydric					
	DMT	EG	DEG	NPG	CHDM	BD	
Polyeste A	100	100	0	0	0	0	0
Polyeste B	100	100	0	0	0	0	7200
Polyeste C	100	40	60	0	0	0	0
Polyeste D	100	40	60	0	0	0	7200
Polyeste E	100	70	0	30	0	0	0
Polyeste F	100	75	0	0	25	0	0
Polyeste G	100	0	0	0	0	100	0

Các chữ viết tắt trong bảng như sau:

- * DMT Dimetylterephtalat
- * EG Etylenglycol
- * NPG Neopentylglycol
- * CHDM 1,4-Xyclohexandimetanol
- * BD 1,4-Butandiol

Bảng 2

	Nguyên liệu (Tỷ lệ trong lượng hỗn hợp)	Thành phần rượu polyhydric (mol%)					Nhiệt độ chuyển tiếp thủy tinh (°C)	Tỷ số kéo dọc	Độ mờ (%)	Tỷ số kéo dọc ở 98°C (%)	Tỷ số kéo dọc ở 70°C (%)	Độ chênh lệch về tỷ lệ co ngót	Tỷ lệ co ngót sau khi co ngót ở 70°C (%)	Độ chênh lệch về Tỷ lệ co ngót giữa trước và sau khoảng thời gian (%)	Ứng suất co ngót (MPa)	Tỷ lệ co ngót tự nhiên (%)	Đánh giá thành phẩm co ngót	
		EG	DE	NPG	CHD	BD											trước khoảng thời gian	sau khoảng thời gian
Ví dụ 1	A/C/D=82/12/6	89	11	0	0	0	64	2	6,5	42	23	19	21	2	4,8	1	B	B
Ví dụ 2	A/C/D=82/12/6	89	11	0	0	0	64	3	6,2	50	35	15	33	2	6,4	0,9	A	A
Ví dụ 3	A/C/D=82/12/6	89	11	0	0	0	64	4	5,9	45	35	10	33	2	7,5	0,8	A	A
Ví dụ 4	A/C/D=73/21/6	84	16	0	0	0	60	2	6,4	47	27	19	23	4	3,9	0,9	B	B
Ví dụ 5	A/C/D=73/21/6	84	16	0	0	0	60	3	6,2	62	44	18	40	4	5,4	0,8	A	A
Ví dụ 6	A/C/D=73/21/6	84	16	0	0	0	60	4	5,8	56	47	9	45	2	6,5	0,6	A	A
Ví dụ 7	A/C/D=60/34/6	76	24	0	0	0	55	2	6,5	50	32	18	32	0	3,2	0,8	B	B
Ví dụ 8	A/C/D=60/34/6	76	24	0	0	0	55	3	5,1	71	55	16	51	4	4,7	0,6	A	A
Ví dụ 9	A/C/D=60/34/6	76	24	0	0	0	55	4	5,8	69	60	9	57	3	5,7	0,5	A	A
Ví dụ so sánh 1	A/C/D=90/4/6	94	6	0	0	0	69	3	6,2	40	15	25	13	2	9,0	1	C	C
Ví dụ so sánh 2	A/B/E=61/6/33	90	0	10	0	0	75	3	6	52	33	19	11	22	4,6	1,2	A	C
Ví dụ so sánh 3	A/B/F=54/6/40	90	0	0	10	0	75	3	6,1	53	35	18	10	25	4,3	1,2	A	C
Ví dụ so sánh 4	A/B/G=74/6/20	80	0	0	0	20	68	3	6,2	35	16	19	5	11	4,4	1,2	C	C
Ví dụ so sánh 5	A/B/G=64/6/30	70	0	0	0	30	64	3	6,2	30	16	14	2	14	4,1	1,3	C	C

Hơn nữa, các phương pháp đánh giá mỗi màng sẽ được mô tả dưới đây.

Tg (Điểm chuyển tiếp thủy tinh)

Điểm chuyển tiếp thủy tinh của mỗi màng được đo bằng cách sử dụng thiết bị phân tích nhiệt lượng quét vi sai (DSC220 do Seiko Instruments & Electronics Ltd. sản xuất) bằng cách: đặt 5 mg mỗi màng chưa kéo vào trong chảo mẫu; đóng kín nắp chảo; và tăng nhiệt độ chảo ở với mức tăng là 10°C/phút từ -40°C đến 120°C trong khí quyển khí nitơ. Tg (°C) thu được dựa trên JIS-K7121-1987.

Độ nhớt trong (IV)

Sau khi hòa tan 0,2 g polyeste vào trong 50 ml của dung môi hỗn hợp chứa phenol/1,1,2,2-tetrachloroetan (60/40 (tỷ lệ trọng lượng)), độ nhớt trong của dung dịch được đo nhờ nhớt kế Ostwald ở 30°C. Đơn vị độ nhớt là dl/g.

Tỷ lệ co ngót nhiệt (Tỷ lệ co ngót trong nước nóng)

Sau khi cắt mỗi màng thành hình vuông có kích thước 10 cm × 10 cm và xử lý cắt màng trong nước nóng ở nhiệt độ định trước $\pm 0,5^\circ\text{C}$ không có tải trong 10 giây khiến cho co ngót màng đã cắt bằng nhiệt, các kích thước của màng theo chiều dọc (chiều dài) và theo chiều ngang (chiều rộng) được đo, nhờ vậy mà mỗi tỷ lệ co ngót nhiệt có được nhờ Công thức 1 nêu trên. Mỗi màng trong các ví dụ và các ví dụ so sánh của sáng chế là màng có chiều dài là chiều co ngót chính, và tỷ lệ co ngót nhiệt của màng theo chiều dọc được thể hiện trong Bảng 2. Hơn nữa, độ chênh lệch về tỷ lệ co ngót giữa tỷ lệ co ngót theo chiều dọc ở 98°C và tỷ lệ co ngót theo chiều dọc ở 70°C được thể hiện như “độ chênh lệch về tỷ lệ co ngót”.

Thay đổi theo thời gian về tỷ lệ co ngót

Sau khi để màng thu được trong khí quyển ở 40°C và độ ẩm tương đối 85% trong 28 ngày (theo thời gian), tỷ lệ co ngót trong nước nóng được đo trong nước nóng ở 70°C khiến cho thu được tỷ lệ co ngót trong nước nóng 70°C theo chiều dài của màng. Nhờ đó, độ chênh lệch về 70°C tỷ lệ co ngót trong nước nóng theo chiều dài của màng trước khoảng thời gian và sau khoảng thời gian, mà được thể hiện như “độ chênh lệch về tỷ lệ co ngót giữa trước và sau khoảng thời gian”.

Ứng suất co ngót

Mẫu được cắt rời khỏi màng co ngót nhiệt để có chiều dài là 200 mm theo

chiều co ngót chính và chiều rộng là 20 mm, và ứng suất co ngót của mẫu được đo nhờ thiết bị đo độ dài và độ bền có lò làm nóng (TESILON (nhãn hiệu hàng hóa đã đăng ký của ORIENTEC CORPORATION)) do Toyo Baldwin Co. Ltd. (nay có tên là ORIENTEC CORPORATION) sản xuất. Lò làm nóng được làm nóng trước đến 90°C, và khoảng cách giữa các mâm kẹp được đặt là 100 mm. Sau khi dừng thời tạm thời trong lò làm nóng, cửa lò làm nóng được mở để lắp mẫu vào mâm kẹp, sau đó cửa lò làm nóng được đóng ngay lập tức, và việc thổi lại được bắt đầu. Ứng suất co ngót được đo trong 30 giây hoặc dài hơn, và trị số lớn nhất trong khi đo được xác định là ứng suất co ngót lớn nhất (MPa).

Tỷ lệ co ngót tự nhiên

Màng thu được được cắt rời để có cỡ theo chiều co ngót chính × chiều vuông góc = 200 mm × 30 mm, và được trong khí quyển ở 40°C và độ ẩm tương đối 85% trong 28 ngày (theo thời gian). Sau đó, lượng co ngót theo chiều dài (chiều co ngót chính) của màng được đo để tính tỷ lệ co ngót tự nhiên theo Công thức 2 dưới đây.

Tỷ lệ co ngót tự nhiên = {(Chiều dài trước khi lão hóa – Chiều dài sau khi lão hóa)/Chiều dài trước khi lão hóa} × 100 (%) • Công thức 2

Độ mờ

Độ mờ được đo nhờ đồng hồ đo độ mờ (300A do NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES Co., LTD. sản xuất) theo JIS-K-7136. Đồng thời, việc đo được thực hiện hai lần và lấy trị số trung bình.

Đánh giá thành phẩm co ngót của nhãn (trước và sau khoảng thời gian)

Mẫu in ba màu được thực hiện trước trên màng co ngót nhiệt bằng ba màu mực là xanh màu cỏ, vàng và trắng do Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd. sản xuất. Cả hai phần đầu của màng in được dính vào nhau nhờ chất kết dính nóng chảy khiến cho tạo ra nhãn hình trụ (nhãn hình trụ này có chiều theo chu vi ngoài là chiều co ngót chính của màng co ngót nhiệt, mà có chiều dài theo chu vi ngoài bằng 1,05 lần chiều dài theo chu vi ngoài của chai mà nhãn được gắn quanh đó). Sau đó, nhãn hình trụ được đặt bao quanh chai PET thể tích 500 ml (đường kính thân là 62 mm, và đường kính nhỏ nhất của phần cổ chai là 25 mm), và được co ngót bằng nhiệt bằng cách sử dụng ống cấp hơi (loại; SH-1500-L) do Fuji Astec Inc. sản xuất

ở vùng nhiệt độ là 80°C trong khoảng thời gian đi qua là 2,0 giây, nhờ vậy mà nhãn được gắn quanh chai chai. Đồng thời, để gắn, nhãn được điều chỉnh để được định vị sao cho một đầu của nhãn có thể nằm ở phần có đường kính 50 mm ở phần cổ. Thành phẩm nhãn sau khi co ngót được đánh giá khi nhìn bằng mắt thường, và các tiêu chí đánh giá như sau.

A: Thành phẩm tốt nhất, và không thấy vết nhãn.

B: Thành phẩm tốt, và thấy có một hoặc hai vết nhãn.

C: Thành phẩm tồi, và thấy có ba hoặc nhiều vết nhãn hoặc không co ngót.

Việc đánh giá thành phẩm co ngót được thực hiện đối với màng trước khoảng thời gian và màng sau khoảng thời gian, mà để trong điều kiện tương tự như các điều kiện của đánh giá tỷ lệ co ngót theo thời gian nêu trên (trong khi quyển ở 40°C và độ ẩm tương đối 85% trong 28 ngày).

Hơn nữa, polyeste dùng trong các ví dụ và các ví dụ so sánh là như sau.

Ví dụ về quy trình tổng hợp A

100 mol% đimethylterephthalat (DMT) dưới dạng thành phần axit dicarboxylic và 100 mol% etylenglycol (EG) dưới dạng thành phần glycol được chuẩn bị sao cho etylenglycol có thể gấp 2,2 lần đimethylterephthalat theo tỷ lệ mol, và 0,05 mol% (so với các thành phần axit) của kẽm axetat dưới dạng chất xúc tác chuyển hóa este và 0,225 mol% (so với các thành phần axit) antimon trioxit dưới dạng chất xúc tác đa trùng ngưng được bổ sung vào nồi hấp làm bằng thép không gỉ, được trang bị máy khuấy, nhiệt kế và cơ cấu làm mát dòng ngược một phần, nhờ vậy mà xảy ra phản ứng chuyển hóa este trong khi chưng cất metanol được sinh ra ra khỏi hệ thống. Sau đó, phản ứng đa trùng ngưng được xảy ra ở 280°C trong điều kiện áp suất giảm 26,7 Pa, nhờ đó thu được Polyeste có độ nhớt trong là 0,62 dl/g. Các thành phần được thể hiện trong Bảng 1.

Ví dụ về quy trình tổng hợp B đến D

Polyeste B đến D được thể hiện trong Bảng 1 thu được nhờ phương pháp tương tự như phương pháp trong Ví dụ về quy trình tổng hợp A. Để sản xuất Polyeste B và D, SiO₂ (Silysia 266, do FUJI SILYSIA CHEMICAL LTD. sản xuất; đường kính hạt trung bình là 1,5 µm) được bổ sung dưới dạng chất bôi trơn theo tỷ lệ 7200 ppm so với lượng polyeste. Đồng thời, trong Bảng này, DEG biểu thị

diethylenglycol, NPG biểu thị neopentylglycol, CHDM biểu thị 1,4-cyclohexandimetanol, và BD biểu thị 1,4-butandiol. Độ nhớt trong của polyeste tương ứng là B: 0,62 dl/g, C: 0,65 dl/g, D: 0,65 dl/g, E: 0,74 dl/g, F: 0,64 dl/g và G: 1,24 dl/g. Đồng thời, polyeste tương ứng được chuyển đổi hình dạng thành miếng nhỏ nếu thích hợp.

Ví dụ 1

Polyeste A, Polyeste C và Polyeste D nêu trên được trộn theo tỷ lệ trọng lượng là 82:12:6, và được đặt vào trong máy ép đùn. Sau đó, nhựa hỗn hợp được làm nóng chảy ở 280°C, được ép đùn ra khỏi khuôn hình chữ T, và được tôi bằng cách cuộn quanh con lăn kim loại đang quay mà được làm mát để có nhiệt độ bề mặt là 30°C, nhờ đó thu được màng chưa kéo có độ dày là 80 μm . Tg của màng chưa kéo là 64°C. Sau đó, màng chưa kéo được đưa vào trong máy kéo theo chiều dọc trong đó nhóm con lăn được bố trí thành các dãy, được làm nóng trước đến 82°C (Tg + 18°C) trên con lăn được làm nóng trước, và sau đó được kéo hai lần bằng cách sử dụng sự chênh lệch tốc độ giữa các con lăn. Sau đó, màng kéo theo chiều dọc được làm nguội cưỡng bức bằng cách làm nguội con lăn có nhiệt độ bề mặt được đặt ở 25°C. Sau đó, bằng cách cắt và loại bỏ cả hai phần đầu của màng nguội, màng kéo đơn trục có độ dày khoảng 40 μm được tạo ra liên tục trên chiều dài định trước, nhờ đó thu được cuộn màng làm bằng màng polyeste co ngót nhiệt. Sau đó, các đặc tính của màng thu được được đánh giá bằng các phương pháp nêu trên. Các kết quả đánh giá được thể hiện trong Bảng 2. Theo kết quả đánh giá, màng có đủ khả năng co ngót và khả năng co ngót ở nhiệt độ thấp có lợi, khiến cho thành phẩm co ngót cũng có lợi, và sự sụt giảm theo thời gian về tỷ lệ co ngót ở 70°C của màng là nhỏ.

Ví dụ 2

Màng được sản xuất tương tự như Ví dụ 1 ngoại trừ rằng tỷ số kéo của màng theo chiều dài của màng là ba lần. Độ dày của màng sau khi co ngót là 27 μm . Theo kết quả đánh giá, màng có đủ khả năng co ngót và khả năng co ngót ở nhiệt độ thấp có lợi, khiến cho thành phẩm co ngót của màng cũng có lợi, và sự sụt giảm theo thời gian về tỷ lệ co ngót ở 70°C của màng là nhỏ.

Ví dụ 3

Màng được sản xuất tương tự như Ví dụ 1 ngoại trừ rằng tỷ số kéo của màng theo chiều dài của màng là bốn lần. Độ dày của màng sau khi co ngót là 20 μm . Theo kết quả đánh giá, màng có đủ khả năng co ngót và khả năng co ngót ở nhiệt độ thấp có lợi, khiến cho thành phẩm co ngót của màng cũng có lợi, và sự sụt giảm theo thời gian về tỷ lệ co ngót ở 70°C của màng là nhỏ.

Ví dụ 4

Màng được sản xuất tương tự như Ví dụ 1 ngoại trừ rằng tỷ lệ trọng lượng của polyeste là Polyeste A : Polyeste C : Polyeste D = 73 : 21 : 6, và polyeste được làm nóng trước đến 78°C trên con lăn được làm nóng trước. Tại thời điểm này, T_g của màng chưa kéo là 60°C. Theo kết quả đánh giá, màng có đủ khả năng co ngót và khả năng co ngót ở nhiệt độ thấp có lợi, khiến cho thành phẩm co ngót của màng cũng có lợi, và sự sụt giảm theo thời gian về tỷ lệ co ngót ở 70°C của màng là nhỏ.

Ví dụ 5

Màng được sản xuất tương tự như Ví dụ 4 ngoại trừ rằng tỷ số kéo của màng theo chiều dài của màng là ba lần. Độ dày của màng sau khi co ngót là 27 μm . Theo kết quả đánh giá, màng có đủ khả năng co ngót và khả năng co ngót ở nhiệt độ thấp có lợi, khiến cho thành phẩm co ngót của màng cũng có lợi, và sự sụt giảm theo thời gian về tỷ lệ co ngót ở 70°C của màng là nhỏ.

Ví dụ 6

Màng được sản xuất tương tự như Ví dụ 4 ngoại trừ rằng tỷ số kéo của màng theo chiều dài của màng là bốn lần. Độ dày của màng sau khi co ngót là 20 μm . Theo kết quả đánh giá, màng có đủ khả năng co ngót và khả năng co ngót ở nhiệt độ thấp có lợi, khiến cho thành phẩm co ngót của màng cũng có lợi, và sự sụt giảm theo thời gian tỷ lệ co ngót ở 70°C của màng là nhỏ.

Ví dụ 7

Màng được sản xuất tương tự như Ví dụ 1 ngoại trừ rằng tỷ lệ trọng lượng của polyeste là Polyeste A : Polyeste C : Polyeste D = 60 : 34 : 6, và polyeste được làm nóng trước đến 73°C trên con lăn được làm nóng trước. Tại thời điểm này, T_g của màng chưa kéo là 55°C. Theo kết quả đánh giá, màng có đủ khả năng co ngót

và khả năng co ngót ở nhiệt độ thấp có lợi, khiến cho thành phẩm co ngót của màng cũng có lợi, và sự sụt giảm theo thời gian tỷ lệ co ngót ở 70°C của màng là nhỏ.

Ví dụ 8

Màng được sản xuất tương tự như Ví dụ 7 ngoại trừ rằng tỷ số kéo của màng theo chiều dài của màng là ba lần. Độ dày của màng sau khi co ngót là 27 μm . Theo kết quả đánh giá, màng có đủ khả năng co ngót và khả năng co ngót ở nhiệt độ thấp có lợi, khiến cho thành phẩm co ngót của màng cũng có lợi, và sự sụt giảm theo thời gian tỷ lệ co ngót ở 70°C của màng là nhỏ.

Ví dụ 9

Màng được sản xuất tương tự như Ví dụ 7 ngoại trừ rằng tỷ số kéo của màng theo chiều dài của màng là bốn lần. Độ dày của màng sau khi co ngót là 20 μm . Theo kết quả đánh giá, màng có đủ khả năng co ngót và khả năng co ngót ở nhiệt độ thấp có lợi, khiến cho thành phẩm co ngót của màng cũng có lợi, và sự sụt giảm theo thời gian tỷ lệ co ngót ở 70°C của màng là nhỏ.

Ví dụ so sánh 1

Màng được sản xuất tương tự như Ví dụ 2 ngoại trừ rằng tỷ lệ trọng lượng của polyeste là Polyeste A : Polyeste C : Polyeste D = 90 : 4 : 6, và polyeste được làm nóng trước đến 87°C trên con lăn được làm nóng trước. Tại thời điểm này, Tg của màng chưa kéo là 69°C. Theo kết quả đánh giá, màng có đủ khả năng co ngót ở nhiệt độ cao song có khả năng co ngót ở nhiệt độ thấp là nhỏ, khiến cho sinh ra các vết nhăn trong khi co ngót cả trước và sau khoảng thời gian, và không có được thành phẩm có lợi.

Ví dụ so sánh 2

Màng được sản xuất tương tự như Ví dụ 2 ngoại trừ rằng tỷ lệ trọng lượng của polyeste là Polyeste A : Polyeste B : Polyeste E = 61 : 6 : 33, và polyeste được làm nóng trước đến 93°C trên con lăn được làm nóng trước. Tại thời điểm này, Tg của màng chưa kéo là 75°C. Theo kết quả đánh giá, màng có đủ khả năng co ngót và cho thấy thành phẩm co ngót có lợi, song khả năng co ngót ở nhiệt độ thấp của màng bị giảm sau khoảng thời gian, khiến cho sinh ra các vết nhăn trong khi co ngót, và không có được thành phẩm có lợi. Ngoài ra, tỷ lệ co ngót tự nhiên theo

thời gian là cao.

Ví dụ so sánh 3

Màng được sản xuất tương tự như Ví dụ 2 ngoại trừ rằng tỷ lệ trọng lượng của polyeste là Polyeste A : Polyeste B : Polyeste F = 54 : 6 : 40, và polyeste được làm nóng trước đến 93°C trên con lăn được làm nóng trước. Tại thời điểm này, Tg của màng chưa kéo là 75°C. Theo kết quả đánh giá, màng có đủ khả năng co ngót và cho thấy thành phẩm co ngót có lợi, song khả năng co ngót ở nhiệt độ thấp của màng bị giảm sau khoảng thời gian, khiến cho sinh ra các vết nhăn trong khi co ngót, và không có được thành phẩm có lợi. Ngoài ra, tỷ lệ co ngót tự nhiên theo thời gian là cao.

Ví dụ so sánh 4

Màng được sản xuất tương tự như Ví dụ 2 ngoại trừ rằng tỷ lệ trọng lượng của polyeste là Polyeste A : Polyeste B : Polyeste G = 74 : 6 : 22, và polyeste được làm nóng trước đến 86°C trên con lăn được làm nóng trước. Tại thời điểm này, Tg của màng chưa kéo là 68°C. Theo kết quả đánh giá, màng không có đủ khả năng co ngót, và không co ngót, khiến cho không có được thành phẩm có lợi cả trước và sau khoảng thời gian. Ngoài ra, tỷ lệ co ngót tự nhiên theo thời gian là cao.

Ví dụ so sánh 5

Màng được sản xuất tương tự như Ví dụ 2 ngoại trừ rằng tỷ lệ trọng lượng của polyeste là Polyeste A : Polyeste B : Polyeste G = 64 : 6 : 30, và polyeste được làm nóng trước đến 82°C trên con lăn được làm nóng trước. Tại thời điểm này, Tg của màng chưa kéo là 64°C. Theo kết quả đánh giá, màng không đủ khả năng co ngót, và không co ngót, khiến cho không có được thành phẩm có lợi cả trước và sau khoảng thời gian. Ngoài ra, tỷ lệ co ngót tự nhiên theo thời gian là cao.

Khả năng áp dụng công nghiệp

Màng polyeste co ngót nhiệt theo sáng chế có các đặc tính tuyệt vời như được mô tả trên đây, và do đó có thể được sử dụng theo cách có lợi để làm các nhãn chai và vật dụng tương tự, khiến cho bao gói sử dụng màng có vẻ bề ngoài chuẩn. Hơn nữa, màng thể hiện sự thay đổi theo thời gian về tỷ lệ co ngót là nhỏ, nhờ vậy mà các đặc tính cao cấp của màng không bị mất đi thậm chí nếu cuộn màng được lưu kho trong khoảng thời gian dài.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Màng polyeste co ngót nhiệt bao gồm nhựa polyeste với thành phần axit đicarboxylic và thành phần diol,

trong đó thành phần axit đicarboxylic của nhựa polyeste là axit terephtalic, dimetyeste của axit terephtalic, hoặc tổ hợp của chúng,

trong đó thành phần diol của nhựa polyeste là etylen glycol và dietylen glycol, và

trong đó màng này đáp ứng các yêu cầu từ (1) đến (4), trong đó chiều co ngót chính là chiều dài:

(1) tỷ lệ co ngót trong nước nóng của màng khi màng này ngập trong nước nóng ở 98°C trong 10 giây theo chiều co ngót chính của màng là 40% hoặc lớn hơn;

(2) độ chênh lệch giữa tỷ lệ co ngót trong nước nóng của màng theo chiều co ngót chính khi màng này ngập trong nước nóng ở 70°C trong 10 giây và tỷ lệ co ngót trong nước nóng ở 98°C theo chiều co ngót chính là 0% hoặc lớn hơn và 20% hoặc nhỏ hơn;

(3) thành phần chính là etylenterephtalat, và lượng thành phần dietylenglycol là 10 mol% hoặc lớn hơn và 25 mol% hoặc nhỏ hơn so với 100 mol% của thành phần rượu polyhydric trong toàn bộ nhựa polyeste cấu thành màng; và

(4) độ chênh lệch giữa tỷ lệ co ngót trong nước nóng của màng theo chiều co ngót chính, sau khi màng được trải qua khí quyển ở nhiệt độ là 40°C và độ ẩm tương đối là 85% trong 28 ngày và sau đó được ngâm trong nước nóng ở 70°C trong 10 giây, và tỷ lệ co ngót trong nước nóng của màng trước khi trải qua thời điểm này là 0% hoặc lớn hơn và 5% hoặc nhỏ hơn.

2. Màng polyeste co ngót nhiệt theo điểm 1, trong đó nhiệt độ chuyển tiếp kính của màng là 50°C hoặc lớn hơn và 65°C hoặc nhỏ hơn.

3. Màng polyeste co ngót nhiệt theo điểm 2, trong đó, khi đo ứng suất co ngót với không khí nóng ở 90°C, ứng suất co ngót lớn nhất của màng theo chiều co ngót chính là 3 MPa hoặc cao hơn và 20 MPa hoặc nhỏ hơn.
4. Màng polyeste co ngót nhiệt theo điểm 3, trong đó tỷ lệ co ngót tự nhiên của màng theo chiều co ngót chính, sau khi màng được trải qua khí quyển ở nhiệt độ là 40°C và độ ẩm tương đối là 85% trong 28 ngày, là 0,05% hoặc lớn hơn và 1,0% hoặc nhỏ hơn.
5. Màng polyeste co ngót nhiệt theo điểm 4, trong đó trị số mờ là 4% hoặc lớn hơn và 13% hoặc nhỏ hơn.
6. Màng polyeste co ngót nhiệt theo điểm 1, trong đó, khi đo ứng suất co ngót bằng không khí nóng ở 90°C, ứng suất co ngót lớn nhất của màng theo chiều co ngót chính là 3 MPa hoặc cao hơn và 20 MPa hoặc nhỏ hơn.
7. Màng polyeste co ngót nhiệt theo điểm 1, trong đó tỷ lệ co ngót tự nhiên của màng theo chiều co ngót chính, sau khi màng được để trong khí quyển ở nhiệt độ 40°C và độ ẩm tương đối là 85% trong 28 ngày, là 0,05% hoặc lớn hơn và 1,0% hoặc nhỏ hơn.
8. Màng polyeste co ngót nhiệt theo điểm 1, trong đó trị số mờ là 4% hoặc lớn hơn và 13% hoặc nhỏ hơn.
9. Bao gói, bao gồm nhãn có nguồn gốc từ màng polyeste co ngót nhiệt theo điểm 1 làm ít nhất một phần chu vi ngoài của vật được bao gói.
10. Bao gói, bao gồm nhãn có nguồn gốc từ màng polyeste co ngót nhiệt theo điểm 2 làm ít nhất một phần chu vi ngoài của vật được bao gói.
11. Bao gói, bao gồm nhãn có nguồn gốc từ màng polyeste co ngót nhiệt theo điểm

3 làm ít nhất một phần chu vi ngoài của vật được bao gói.

12. Bao gói, bao gồm nhãn có nguồn gốc từ màng polyeste co ngót nhiệt theo điểm 4 làm ít nhất một phần chu vi ngoài của vật được bao gói.

13. Bao gói, bao gồm nhãn có nguồn gốc từ màng polyeste co ngót nhiệt theo điểm 5 làm ít nhất một phần chu vi ngoài của vật được bao gói.

14. Bao gói, bao gồm nhãn có nguồn gốc từ màng polyeste co ngót nhiệt theo điểm 6 làm ít nhất một phần chu vi ngoài của vật được bao gói.

15. Bao gói, bao gồm nhãn có nguồn gốc từ màng polyeste co ngót nhiệt theo điểm 7 làm ít nhất một phần chu vi ngoài của vật được bao gói.

16. Bao gói, bao gồm nhãn có nguồn gốc từ màng polyeste co ngót nhiệt theo điểm 8 làm ít nhất một phần chu vi ngoài của vật được bao gói.