



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

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

(11)



1-0038639

(51)^{2006.01} **B32B 27/40**; B32B 9/00; C08G 18/32; (13) **B**
C08G 18/34; C09D 175/12; C08G 18/72;
C08G 18/76; C08J 7/04; C09D 175/04;
B32B 27/36; C08G 18/38

(21) 1-2017-03250

(22) 24/02/2016

(86) PCT/JP2016/055324 24/02/2016

(87) WO2016/136768 01/09/2016

(30) 2015-033746 24/02/2015 JP

(45) 26/02/2024 431

(43) 27/11/2017 356A

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

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

2. Mitsui Chemicals, Inc. (JP)

5-2, Higashi-Shimbashi 1-chome, Minato-ku, Tokyo 1057117, Japan

(72) YAMAZAKI, Atsushi (JP); KOBAYASHI, Masanori (JP); KODA, Chikako (JP);
UCHIDA, Takashi (JP).

(74) Công ty Luật TNHH T&G (TGVN)

(54) MÀNG DẠNG PHÂN LỚP

(57) Sáng chế đề cập đến màng dạng phân lớp có đặc tính chắn khí và độ bền cán tuyệt vời, thậm chí sau khi xử lý đun quá nhiệt khắc nghiệt hoặc ít bị suy giảm đặc tính chắn khí và khó gây ra việc bong lớp xen. Màng dạng phân lớp này bao gồm lớp phủ, lớp oxit kim loại và lớp bảo vệ, cùng hoặc không cùng với lớp xen khác, được cán theo thứ tự này trên ít nhất một bề mặt của màng nền polyeste, trong đó lớp phủ bao gồm nhựa chứa nhóm oxazolin (A) và nhựa polyuretan (B), trong đó lớp oxit kim loại bao gồm oxit hỗn hợp gồm có silic oxit và nhôm oxit, và trong đó lớp bảo vệ bao gồm nhựa polyuretan (D), nhựa polyuretan (D) này chứa nhóm metaxylylen với lượng nằm trong khoảng từ 20 đến 33% trọng lượng và nhóm silanol với lượng nằm trong khoảng từ 700 đến 1700 mg trên mỗi kg nhựa cấu thành nhựa polyuretan (D), dưới dạng lượng Si nguyên tố có mặt trong nhóm silanol.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến màng dạng phân lớp được sử dụng trong lĩnh vực bao gói thực phẩm, dược phẩm, sản phẩm công nghiệp và các sản phẩm tương tự. Cụ thể, sáng chế đề cập đến màng dạng phân lớp bao gồm lớp phủ, lớp oxit kim loại, và lớp bảo vệ, trong đó độ bám dính giữa các lớp của lớp oxit kim loại có thể được cải thiện, và đặc tính chắn khí tuyệt vời và tính bám dính (độ bền cán) có thể giữ được thậm chí khi màng dạng phân lớp được cho qua bước xử lý tiệt trùng như bước xử lý đun quá nhiệt.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Vật liệu bao gói được sử dụng cho thực phẩm, dược phẩm, và các sản phẩm tương tự đòi hỏi phải có đặc điểm ngăn chặn các khí như oxy và nước hơi, cụ thể, đặc tính chắn khí, để triệt việc oxy hóa protein, dầu và chất béo, giữ được mùi vị và độ tươi, cũng như duy trì hiệu quả của dược phẩm. Ngoài ra, các vật liệu chắn khí được sử dụng cho các thiết bị điện tử, các linh kiện điện tử, hoặc các dạng tương tự bao gồm pin mặt trời và thiết bị điện tử hữu cơ đòi hỏi phải có đặc tính chắn khí cao hơn đặc tính chắn khí của các vật liệu bao gói dùng cho thực phẩm và các dạng tương tự.

Thông thường, trong các ứng dụng trong thực phẩm đòi hỏi phải ngăn chặn một số khí như nước hơi và oxy, sẽ thường sử dụng lớp cán chắn khí, trong đó màng mỏng kim loại làm bằng nhôm hoặc các kim loại tương tự, và màng mỏng vô cơ làm bằng oxit vô cơ như silic oxit hoặc nhôm oxit, được tạo thành trên bề mặt của màng nền làm bằng chất dẻo. Cụ thể, lớp cán chắn khí, trong đó màng mỏng làm bằng vô cơ oxit như silic oxit, nhôm oxit, hoặc hỗn hợp của chúng (nghĩa là, lớp oxit kim loại) được tạo thành được sử dụng rộng rãi vì lớp cán chắn khí này là trong suốt và có thể nhìn thấy rõ các chất được đóng gói bên trong.

Tuy nhiên, do lớp cán chắn khí nêu trên có xu hướng cục bộ hóa dưới nhiệt độ cao trong quá trình tạo thành, do đó có thể xảy ra việc làm hỏng chất nền, hoặc phân hủy, khử khí hoặc các hiện tượng tương tự có thể xảy ra trong phần có phân tử lượng thấp hoặc phần chứa chất phụ gia như chất dẻo hóa, mà có thể gây ra việc tạo thành các

khuyết tật, lỗ thủng và các dạng tương tự, do đó làm giảm đặc tính chắn khí. Ngoài ra, có một vấn đề là lớp oxit kim loại có thể bị nứt trong các quá trình sau đó bao gồm in, cán và tạo thành túi của các vật liệu bao gói, dẫn đến việc xuất hiện vết nứt và sự suy giảm đặc tính chắn khí. Cụ thể, trong quá trình in, đã biết rằng đặc tính chắn khí bị suy giảm do tác dụng của chất tạo màu (bột màu) trong chế phẩm mực, và việc hư hại lớp oxit kim loại cũng tăng lên. Khi lớp oxit kim loại bị suy giảm, sẽ xảy ra vấn đề trong các ứng dụng của các vật liệu bao gói này trong thực phẩm hoặc các lĩnh vực tương tự mà cần xử lý đun quá nhiệt, do việc xử lý đun quá nhiệt phá hủy mạnh đặc tính chắn khí và độ bám dính giữa các lớp giữa màng mỏng vô cơ và nhựa tiếp xúc với nó, dẫn đến việc rò rỉ các chất bên trong.

Có một phương pháp khắc phục các nhược điểm này của lớp cán chắn khí, trong đó màng mỏng vô cơ được tạo thành, đó là cố gắng tạo ra một lớp khác có đặc tính chắn khí trên màng mỏng vô cơ. Ví dụ, phương pháp cán polyuretan chứa nhóm metaxylylen trên màng mỏng vô cơ đã được bộc lộ (xem, ví dụ, Tài liệu sáng chế 1). Bằng phương pháp này, nhược điểm của lớp oxit kim loại có thể được khắc phục một cách đáng kể và đặc tính chắn khí có thể được cải thiện rất nhiều.

Tuy nhiên, nếu tiến hành việc xử lý nhiệt ướt khắc nghiệt như luộc hoặc xử lý đun quá nhiệt, đặc tính chắn và độ bền cán sẽ bị suy giảm. Một ví dụ về việc đem lại khả năng chịu việc luộc hoặc xử lý đun quá nhiệt cho lớp cán, là phương pháp được đề xuất trong đó màng mỏng vô cơ được phủ polyme tan được trong nước, lớp hợp chất vô cơ, và alkoxit kim loại hoặc sản phẩm thủy phân của chúng để tạo thành hỗn hợp gồm các vật liệu vô cơ chứa lớp hợp chất vô cơ và polyme tan được trong nước trên màng mỏng vô cơ bằng quá trình sol-gel. Theo phương pháp này, thu được đặc điểm tuyệt vời thậm chí sau khi xử lý đun quá nhiệt, nhưng vẫn có vấn đề là do độ bền của chất lỏng được sử dụng trong lớp phủ là thấp, đặc điểm ở đoạn đầu và đoạn cuối của lớp phủ (ví dụ, trong trường hợp khi cuộn màng để phân phối công nghiệp được tạo ra, đặc điểm phần ngoài cùng và phần trong cùng của cuộn) là khác nhau, đặc điểm này thay đổi phụ thuộc vào sự khác biệt không đáng kể của nhiệt độ sấy hoặc xử lý nhiệt theo hướng chiều rộng của màng, và chất lượng thay đổi nhiều phụ thuộc vào môi trường vào thời điểm sản xuất.

Hơn thế nữa, do màng được phủ bằng quá trình sol-gel có độ đàn hồi kém, một vấn đề cũng được nêu ra là khi màng bị uốn hoặc va đập, rất dễ xuất hiện các lỗ nhỏ và vết nứt và đặc tính chắn khí có thể bị suy giảm.

Trong hoàn cảnh như vậy, mong muốn các cải tiến để cho phép lớp nhựa sẽ được tạo thành trên lớp oxit kim loại bằng phương pháp phủ không có phản ứng sol-gel hoặc các phản ứng tương tự, nghĩa là, phương pháp phủ sử dụng nhựa làm hợp phần chính và đến mức kết hợp với phản ứng liên kết ngang vào thời điểm phủ. Do lớp cản chắn khí được cải thiện như vậy, lớp cản chắn khí thu được bằng cách phủ màng mỏng vô cơ với lớp nhựa chứa lớp hợp chất vô cơ có specific cỡ hạt và tỷ lệ kích thước, và lớp cản chắn khí thu được bằng cách phủ màng mỏng vô cơ bằng nhựa chứa chất liên hợp silan được bộc lộ.

Mặt khác, một phương pháp khác để làm giảm sự suy giảm của lớp cản chắn khí trong đó màng mỏng vô cơ được tạo thành, phương pháp được đề xuất trong đó lớp phủ gồm có một số nhựa polyuretan trong nước, nhựa polyeste, hoặc hỗn hợp gồm polyuretan và polyeste được cung cấp giữa màng nền polyeste và, ví dụ, lớp oxit kim loại được tạo thành bằng cách lắng phủ hơi (xem, ví dụ, Tài liệu sáng chế 2). Tuy nhiên, trong các lớp phủ này, có một vấn đề là không đủ đặc tính chắn khí.

Các tài liệu về tình trạng kỹ thuật liên quan

Các tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1: Patent Nhật Bản số 4524463

Tài liệu sáng chế 2: JP-A-Hei-02-50837

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Trong các phương pháp nêu trên, cả đặc tính chắn khí với oxy, nước hơi, và các khí tương tự và việc xử lý đun quá nhiệt tính chịu không được thỏa mãn, và trong điều kiện hiện nay, không thể giữ được đặc tính chắn khí khi cho qua quá trình in.

Các tác giả sáng chế đã tiến hành các nghiên cứu kỹ lưỡng để giải quyết các vấn đề nêu trên, và đã phát hiện ra rằng trong màng dạng phân lớp trong đó ít nhất một lớp phủ được tạo ra trên cả hai bề mặt hoặc một bề mặt của màng nền, nếu lớp phủ gồm có

hỗn hợp gồm chất liên kết ngang và nhựa polyuretan (B) có nhóm chức mà có thể phản ứng với chất liên kết ngang này, màng dạng phân lớp thu được bằng cách tạo thành lớp oxit kim loại trên lớp phủ tạo ra đặc tính chắn khí tuyệt vời và tính bám dính tuyệt vời mà có thể không làm bong lớp xen ở trạng thái bình thường cũng như thậm chí sau khi áp dụng xử lý đun quá nhiệt. Hơn thế nữa, các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng bằng cách cung cấp lớp bảo vệ chứa nhựa polyuretan (D) trên lớp oxit kim loại, có thể cải thiện hơn nữa đặc tính chắn khí và triệt sự suy giảm đặc tính chắn khí khi cho qua quá trình in. Sáng chế được hoàn thành dựa trên phát hiện này.

Màng chắn khí theo sáng chế có các đặc điểm sau.

(1) Màng dạng phân lớp bao gồm lớp phủ, lớp oxit kim loại và lớp bảo vệ, cùng hoặc không cùng với lớp xen khác, được cán theo thứ tự này trên ít nhất một bề mặt của màng nền polyeste, trong đó lớp phủ bao gồm nhựa chứa nhóm oxazolin (A) và nhựa polyuretan (B), trong đó lớp oxit kim loại bao gồm oxit hỗn hợp gồm có silic oxit và nhôm oxit, và trong đó lớp bảo vệ bao gồm nhựa polyuretan (D), nhựa polyuretan (D) này chứa nhóm metaxylylen với lượng nằm trong khoảng từ 20 đến 33% trọng lượng và nhóm silanol với lượng nằm trong khoảng từ 700 đến 1700 mg trên mỗi kg nhựa cấu thành nhựa polyuretan (D), dưới dạng lượng Si nguyên tố có mặt trong nhóm silanol.

Màng dạng phân lớp theo mục (1) nêu trên, trong đó lớp phủ bao gồm nhựa (C) có trị số axit bằng hoặc lớn hơn 30 mg KOH/g.

Màng dạng phân lớp theo mục (1) hoặc (2) nêu trên, trong đó lớp phủ bao gồm nhựa acrylic (E) có trị số axit bằng hoặc nhỏ hơn 10 mg KOH/g.

Màng dạng phân lớp theo mục bất kỳ trong số các mục từ (1) đến (3) nêu trên, trong đó trong lớp phủ, nhựa polyuretan (B) có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 15 đến 60% trọng lượng, và nhựa chứa nhóm oxazolin (A) có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 30 đến 60% trọng lượng.

Hiệu quả của sáng chế

Theo sáng chế, ở trạng thái bình thường cũng như thậm chí sau khi áp dụng xử lý đun quá nhiệt khắc nghiệt, có thể tạo ra màng dạng phân lớp có thể có đặc tính chắn

khí tuyệt vời (đặc tính chắn chống oxy và nước hơi) và còn có thể phát triển độ bền cán cao (tính bám dính) mà không làm bong lớp xen.

Ngoài ra, thậm chí khi màng dạng phân lớp theo sáng chế được cho qua quá trình in, lớp oxit kim loại không bị làm hỏng, và do đó đặc tính chắn khí và chất lượng in như chất lượng kiểu dáng có thể đạt được cùng một lúc. Hơn thế nữa, do màng dạng phân lớp theo sáng chế có thể được sản xuất một cách dễ dàng, nó có hiệu quả kinh tế tuyệt vời, và ngoài ra, có độ bền sản xuất tuyệt vời, nhờ đó dễ dàng thu được đặc điểm đồng nhất.

Kết quả là, màng dạng phân lớp theo sáng chế hữu ích làm màng bao gói thực phẩm chịu được việc luộc và quá trình xử lý đun quá nhiệt đòi hỏi đặc tính chắn khí và khả năng in được.

Mô tả chi tiết sáng chế

Màng dạng phân lớp theo sáng chế bao gồm lớp phủ, lớp oxit kim loại và lớp bảo vệ, cùng hoặc không cùng với lớp xen khác, được cán theo thứ tự này trên ít nhất một bề mặt của màng nền polyeste. Màng nền và các lớp được cán trên đó sẽ được giải thích dưới đây theo thứ tự.

Màng nền

Màng nền polyeste được sử dụng trong sáng chế là màng nền chất dẻo. Ví dụ, có thể sử dụng màng thu được bằng cách ép đùn nóng chảy chất dẻo, tùy ý kéo giãn chất dẻo theo hướng chiều dọc và/hoặc hướng chiều rộng, và tiếp theo, cho qua bước làm nguội và cố định nhiệt. Về polyeste, tốt hơn là sử dụng ít nhất một trong số polyetylen terephthalat, polybutylen terephthalat, và polyetylen-2,6-naphtalat khi xem xét tính chịu nhiệt, độ ổn định kích thước và độ trong suốt. Polyetylen terephthalat hoặc copolyme được tạo thành bằng cách copolyme hóa polyetylen terephthalat và các hợp phần khác là được đặc biệt ưu tiên.

Về màng nền, có thể sử dụng màng có độ dày màng bất kỳ tùy thuộc vào mục đích hoặc ứng dụng mong muốn khi xem xét độ bền cơ học, độ trong suốt và các tính

chất tương tự. Mặc dù độ dày màng của màng nền không bị giới hạn cụ thể, thường khuyến cáo là nằm trong khoảng từ 5 đến 100 μm , và mong muốn là nằm trong khoảng từ 8 đến 60 μm trong trường hợp sử dụng làm vật liệu bao gói. Mặc dù độ trong suốt của màng nền không bị giới hạn cụ thể, mong muốn là màng nền có hệ số truyền sáng bằng hoặc lớn hơn 50% trong trường hợp sử dụng làm vật liệu bao gói, nghĩa là đòi hỏi phải trong suốt.

Màng nền có thể là màng đơn lớp gồm một loại chất dẻo hoặc màng đa lớp thu được bằng cách cán hai hoặc nhiều loại màng chất dẻo. Trong trường hợp màng đa lớp, loại và số lượng các lớp, phương pháp cán, và các thông số khác không bị giới hạn cụ thể, và có thể được lựa chọn tùy ý từ các phương pháp đã biết phù hợp với mục đích.

Miễn là có thể đạt được mục đích của sáng chế, màng nền có thể được cho qua quá trình xử lý bề mặt như xử lý hiện tượng phóng điện, xử lý làm sạch các lớp bán dẫn, xử lý bằng lửa, hoặc xử lý độ nhám bề mặt, hoặc cho qua xử lý phủ neo đã biết, in, trang trí, hoặc các xử lý tương tự.

Lớp phủ

Theo sáng chế, lớp phủ chứa nhựa chứa nhóm oxazolin (A) và nhựa polyuretan (B). Tốt hơn là lớp phủ được tạo thành bằng cách phủ bằng hỗn hợp nhựa dùng làm lớp phủ chứa nhựa chứa nhóm oxazolin (A) và nhựa polyuretan (B) và tiếp theo, kéo giãn theo ít nhất một hướng. Do vậy, có thể mong đợi rằng đặc tính chắn khí và tính bám dính của lớp phủ được cải thiện do lực cố kết của nhựa polyuretan (B). Hơn thế nữa, nhóm axit carboxylic trong nhựa polyuretan (B) và nhóm oxazolin trong nhựa chứa nhóm oxazolin (A) tham gia phản ứng liên kết ngang, nhờ đó đặc tính chắn khí tuyệt vời và độ bền cán có thể giữ lại ở trạng thái bình thường cũng như khi áp dụng xử lý đun quá nhiệt. Để đạt được tác dụng này, tốt hơn là lớp phủ chứa nhựa chứa nhóm oxazolin (A) với lượng nằm trong khoảng từ 30 đến 60% trọng lượng, tốt hơn nữa là từ 35 đến 55% trọng lượng, và còn tốt hơn nữa là từ 40 đến 50% trọng lượng. Hơn thế nữa, tốt hơn là lớp phủ chứa nhựa polyuretan (B) với lượng nằm trong khoảng từ 15 đến 60% trọng lượng, tốt hơn nữa là từ 20 đến 55% trọng lượng, còn tốt hơn nữa là từ 25 đến 50% trọng lượng, và

đặc biệt tốt hơn là từ 30 đến 50% trọng lượng.

Tiếp theo, các hợp phần cấu thành của hỗn hợp nhựa dùng làm lớp phủ, mà tạo thành lớp phủ, sẽ được mô tả chi tiết.

Nhựa chứa nhóm oxazolin (A)

Hỗn hợp nhựa dùng làm lớp phủ chứa nhựa chứa nhóm oxazolin (A). Về nhựa chứa nhóm oxazolin (A), ví dụ, có thể đề cập đến polyme có nhóm oxazolin thu được bằng cách copolyme hóa monome chưa bão hòa polyme hóa được có nhóm oxazolin, nếu cần xuất hiện, cùng với monome chưa bão hòa polyme hóa được khác bằng các phương pháp thông thường đã biết (ví dụ, polyme hóa dung dịch, polyme hóa nhũ tương, hoặc các phương pháp tương tự).

Ví dụ về monome chưa bão hòa polyme hóa được có nhóm oxazolin bao gồm 2-vinyl-2-oxazolin, 2-vinyl-4-metyl-2-oxazolin, 2-vinyl-5-metyl-2-oxazolin, 2-isopropenyl-2-oxazolin, 2-isopropenyl-4-metyl-2-oxazolin, 2-isopropenyl-5-etyl-2-oxazolin, và các chất tương tự. Các chất này có thể được sử dụng dưới dạng riêng lẻ hoặc sử dụng dưới dạng kết hợp của hai hoặc nhiều chất.

Ví dụ về các monome chưa bão hòa polyme hóa được khác bao gồm nhóm alkyl C1-24 hoặc xycloalkyl este của axit (met)acrylic như metyl (met)acrylat, etyl (met)acrylat, propyl (met)acrylat, butyl (met)acrylat, 2-etylhexyl (met)acrylat, xyclohexyl (met)acrylat, lauryl (met)acrylat, và isobornyl (met)acrylat; C2-8 hydroxyalkyl este của axit (met)acrylic như 2-hydroxyetyl (met)acrylat và hydroxypropyl (met)acrylat; các hợp chất vinyl thơm như styren và vinyltoluen; (met)acrylamit, dimetylaminopropyl (met)acrylamit, dimetylaminioetyl (met)acrylat, và sản phẩm cộng của glycidyl (met)acrylat với amin; polyetylen glycol (met)acrylat; N-vinylpyrrolidon, etylen, butadien, clopren, vinyl propionat, vinyl axetat, và (met)acrylonitril, và các chất tương tự. Các chất này có thể được sử dụng dưới dạng riêng lẻ hoặc sử dụng dưới dạng kết hợp của hai hoặc nhiều chất.

Tốt hơn là nhựa chứa nhóm oxazolin (A) được sử dụng trong sáng chế là nhựa tan được trong nước trên quan điểm cải thiện độ tương thích với các nhựa khác, khả

năng thấm ướt, hiệu quả phản ứng liên kết ngang, độ trong suốt của lớp phủ, và các tính chất tương tự. Để làm cho nhựa chứa nhóm oxazolin (A) thành nhựa tan được trong nước, tốt hơn nếu nó chứa monome ưa nước như monome chưa bão hòa polyme hóa được khác được nêu trên.

Ví dụ về monome ưa nước bao gồm 2-hydroxyetyl (met)acrylat, monome có mạch polyetylen glycol như metoxypolyetylen glycol (met)acrylat và các hợp chất monoeste của axit (met)acrylic và polyetylen glycol, 2-aminoetyl (met)acrylat và muối của nó, (met)acrylamit, N-metylol (met)acrylamit, N-(2-hydroxyetyl) (met)acrylamit, (met)acrylonitril, natri styrenesulfonat, và các chất tương tự. Trong số các chất này, monome có mạch polyetylen glycol như metoxypolyetylen glycol (met)acrylat và các hợp chất monoeste của axit (met)acrylic và polyetylen glycol, mà có độ tan trong nước cao, là được ưu tiên. Tốt hơn là phân tử lượng của mạch polyetylen glycol được đưa vào nằm trong khoảng từ 150 đến 700, đặc biệt tốt hơn là nằm trong khoảng từ 150 đến 200 trên quan điểm tính chịu nước, và từ 300 đến 700 trên quan điểm độ tương thích với nhựa khác và độ trong suốt của lớp phủ.

Trong copolyme gồm có monome chưa bão hòa polyme hóa được có nhóm oxazolin và monome chưa bão hòa polyme hóa được khác, tỷ lệ mol hỗn hợp của monome chưa bão hòa polyme hóa được có nhóm oxazolin tốt hơn là nằm trong khoảng từ 30 đến 70 %mol, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 40 đến 65 %mol.

Tốt hơn là hàm lượng của nhóm oxazolin trong nhựa chứa nhóm oxazolin (A) nằm trong khoảng từ 5,1 đến 9,0 mmol/g, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 6,0 đến 8,0 mmol/g. Thông thường, về việc sử dụng nhựa chứa nhóm oxazolin (A) trong lớp phủ, các ví dụ về việc sử dụng nhựa chứa khoảng 5,0 mmol/g nhóm oxazolin đã được thông báo, trong khi đó nhựa chứa lượng tương đối lớn của nhóm oxazolin được sử dụng trong sáng chế. Việc sử dụng nhựa chứa lượng lớn nhóm oxazolin làm cho nó có thể tạo thành cấu trúc liên kết ngang trong lớp phủ, và cùng một lúc, giữ lại nhóm oxazolin trong lớp phủ, nhờ đó có thể duy trì được đặc tính chắn khí và tính bám dính trong quá trình xử lý đun quá nhiệt.

Tốt hơn là phân tử lượng trung bình theo số của nhựa chứa nhóm oxazolin (A)

nằm trong khoảng từ 20.000 đến 50.000, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 25.000 đến 45.000 để phát triển độ đàn hồi và lực cố kết của lớp phủ. Nếu phân tử lượng trung bình theo số nhỏ hơn 20.000, lực gắn kết khi tạo thành cấu trúc liên kết ngang tăng lên, vì vậy độ đàn hồi của lớp phủ trong quá trình xử lý đun quá nhiệt không thể đạt được đủ, và do đó, cần phải quan tâm về việc tăng tải trọng ứng suất tác động lên lớp oxit kim loại. Mặt khác, nếu phân tử lượng trung bình theo số lớn hơn 50.000, lực cố kết của lớp phủ không đủ, vì vậy, tính chịu nước có thể giảm xuống.

Nhựa polyuretan (B)

Tốt hơn là trị số axit của nhựa polyuretan (B) nằm trong khoảng từ 25 đến 50 mg KOH/g. Nếu trị số axit thấp hơn khoảng này, số lượng vị trí phản ứng với chất liên kết ngang giảm xuống, và do đó, đặc tính chắn khí và độ bền cán bị suy giảm khi áp dụng xử lý đun quá nhiệt. Nếu trị số axit cao hơn khoảng này, sẽ khó thu được nhựa polyuretan (B) bền. Tốt hơn nữa là trị số axit của hàm lượng chất rắn trong nhựa nằm trong khoảng từ 27 đến 45 mg KOH/g, còn tốt hơn nữa là từ 30 đến 40 mg KOH/g, đặc biệt tốt hơn là từ 32 đến 40 mg KOH/g, và tốt nhất là từ 35 đến 40 mg KOH/g.

Thể phân tán chứa nhựa polyuretan (B) theo sáng chế (dưới đây được gọi là thể phân tán chứa nhựa polyuretan (B)) có thể thu được bằng cách phân tán nhựa polyuretan (B) (nhựa polyuretan trong nước) trong nước. Nhựa polyuretan (B) thu được bằng cách cho tiền polyme có đầu tận nhóm isoxyanat phản ứng với chất độn mạch. Tiền polyme có đầu tận nhóm isoxyanat thu được bằng cách cho hợp phần polyisoxyanat phản ứng với hợp phần polyol.

Ví dụ về hợp phần polyisoxyanat bao gồm tolylen diisoxyanat (2,4- hoặc 2,6-tolylen diisoxyanat hoặc hỗn hợp của chúng) (TDI), phenylen diisoxyanat (m-, p-phenylen diisoxyanat hoặc hỗn hợp của chúng), 1,5-naphtalen diisoxyanat (NDI), diphenylmetan diisoxyanat (4,4'-, 2,4'- hoặc 2,2'-diphenylmetan diisoxyanat hoặc hỗn hợp của chúng) (MDI), tetrametylxyllylen diisoxyanat (1,3- hoặc 1,4-tetrametylxyllylen diisoxyanat hoặc hỗn hợp của chúng) (TMXDI), 1,6-hexametylen diisoxyanat (còn được gọi là: hexametylen diisoxyanat) (HDI), xyllylen diisoxyanat (XDI), xyllylen

diisoxyanat hydro hóa (còn được gọi là: bis(isoxyanatometyl)xyclohexan) (H6XDI), 3-isoxyanatometyl-3,5,5-trimetylxclohexyl isoxyanat (còn được gọi là: isophoron diisoxyanat) (IPDI), metylenbis(xyclohexyl isoxyanat) (còn được gọi là: bis(isoxyanatoxyclohexyl)metan) (4,4'-, 2,4'- hoặc 2,2'-metylenbis(xyclohexyl isoxyanat), Trans của chúng, chất đồng phân Trans, Trans, chất đồng phân Cis, Cis, chất đồng phân Cis, hoặc hỗn hợp của chúng) (H12MDI), và các chất tương tự.

Các polyisoxyanat này có thể được sử dụng dưới dạng riêng lẻ hoặc sử dụng dưới dạng kết hợp của hai hoặc nhiều chất. Trên quan điểm cải thiện đặc tính chấn khí, tốt hơn là sử dụng polyisoxyanat béo chứa aryl và polyisoxyanat vòng no, và tốt hơn nữa là sử dụng polyisoxyanat vòng no. Tốt hơn là sử dụng polyisoxyanat chứa xylylen diisoxyanat.

Ví dụ về xylylen diisoxyanat (XDI) bao gồm, dưới dạng chất đồng phân cấu tạo của chúng, 1,2-xylylen diisoxyanat (o-XDI), 1,3-xylylen diisoxyanat (m-XDI), và 1,4-xylylen diisoxyanat (p-XDI).

Các xylylen diisoxyanat này có thể được sử dụng dưới dạng riêng lẻ hoặc sử dụng dưới dạng kết hợp của hai hoặc nhiều chất. Đối với xylylen diisoxyanat, tốt hơn là sử dụng 1,3-xylylen diisoxyanat và 1,4-xylylen diisoxyanat, và tốt hơn nữa là sử dụng 1,3-xylylen diisoxyanat.

Bằng cách đưa vào nhóm xylylen, đặc biệt là nhóm 1,3-xylylen (nhóm metaxylylen), có thể phát triển được đặc tính chấn khí cao. Tốt hơn là hàm lượng của nhóm metaxylylen trong nhựa polyuretan (B) nằm trong khoảng từ 25 đến 33% trọng lượng. Bằng cách điều chỉnh hàm lượng của nhóm metaxylylen trong khoảng nêu trên, sự cân bằng giữa đặc tính chấn khí và độ bền của nhựa polyuretan (B) có thể giữ được một cách thích đáng. Tốt hơn nữa nếu hàm lượng của nhóm metaxylylen nằm trong khoảng từ 27 đến 32% trọng lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 29 đến 32% trọng lượng, đặc biệt tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 31 đến 32% trọng lượng.

Hợp phần polyol chứa, dưới dạng hợp phần cơ bản, diol có 2 đến 6 nguyên tử cacbon, và polyol chứa nhóm carboxyl.

Diol có 2 đến 6 nguyên tử cacbon là hợp chất hữu cơ có hai nhóm hydroxyl và

có 2 đến 6 nguyên tử cacbon, và cụ thể là, ví dụ về chúng bao gồm alkandiol có 2 đến 6 nguyên tử cacbon (alkylenglycol có 2 đến 6 nguyên tử cacbon) như etylen glycol, propylen glycol, 1,3-propandiol, 1,4-butylenglycol, 1,3-butylenglycol, 1,2- butylen-glycol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, neopentyl glycol, 3-metyl-1,5-pentandiol, hoặc 1,3- hoặc 1,4-xyclohexandiol; etediol có 2 đến 6 nguyên tử cacbon như dietylen glycol, trietylen glycol, hoặc dipropylen glycol, và các chất tương tự.

Các diol có 2 đến 6 nguyên tử cacbon này có thể được sử dụng dưới dạng riêng lẻ hoặc sử dụng dưới dạng kết hợp của hai hoặc nhiều chất.

Đối với diol có 2 đến 6 nguyên tử cacbon, tốt hơn là sử dụng alkandiol có 2 đến 6 nguyên tử cacbon, tốt hơn nữa là, etylen glycol.

Ví dụ về nhóm carboxy chứa polyol bao gồm axit polyhydroxyalkanoic như axit 2,2-dimetylolaxetic, axit 2,2-dimetylollactic, axit 2,2-dimetylolpropionic (còn được gọi là: axit dimetylolpropionic), axit 2,2-dimetylolbutanoic, axit 2,2-dimetylolbutyric, axit 2,2-dimetylolvaleric, và các chất tương tự. Tốt hơn là được sử dụng axit 2,2- dimetylol-propionic.

Hợp phần polyol có thể chứa, ngoài ra, dưới dạng hợp phần tùy ý, các hợp chất polyol khác (ngoại trừ nêu trên diol có 2 đến 6 nguyên tử cacbon và polyol chứa nhóm carboxyl).

Ví dụ về các hợp chất polyol khác bao gồm các polyol phân tử lượng thấp có ba hoặc nhiều nhóm chức như trimetylolpropan hoặc glyxerin, polyete polyol, polyeste polyol, polycarbonat polyol, polycaprolacton polyol, polyolefin polyol, acryl polyol, và các chất tương tự.

Các hợp chất polyol này (ngoại trừ diol có 2 đến 6 nguyên tử cacbon và polyol chứa nhóm carboxyl nêu trên) có thể được sử dụng dưới dạng riêng lẻ hoặc sử dụng dưới dạng kết hợp của hai hoặc nhiều chất.

Như được mô tả trên đây, tốt hơn là axit polyhydroxyalkanoic được trộn sao cho trị số axit của hàm lượng chất rắn trong nhựa nằm trong khoảng từ 25 đến 50 mg KOH/g.

Để tổng hợp tiền polyme có đầu tận nhóm isoxyanat, các hợp phần được mô tả

trên đây được trộn với tỷ lệ sao cho tỷ lệ đương lượng (nhóm isoxyanat/nhóm hydro hoạt động) của nhóm isoxyanat so với nhóm hydro hoạt động (nhóm hydroxyl và nhóm amino) lớn hơn 1, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1,1 đến 10. Tiếp theo, các hợp phần được mô tả trên đây được cho phản ứng với nhau bằng phương pháp polyme hóa đã biết như polyme hóa khối và polyme hóa dung dịch, tốt hơn là bằng phương pháp polyme hóa dung dịch mà theo phương pháp này có thể một cách điều chỉnh một cách dễ dàng khả năng phản ứng và độ nhớt.

Trong phương pháp polyme hóa, ví dụ, các hợp phần được mô tả trên đây được trộn trong môi trường nitơ, và cho phản ứng với nhau ở nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ 75 đến 85°C trong thời gian nằm trong khoảng từ 1 đến 20 giờ.

Trong phương pháp polyme hóa dung dịch, ví dụ, các hợp phần được mô tả trên đây được trộn trong dung môi hữu cơ (dung môi) trong môi trường nitơ, và cho phản ứng với nhau ở nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ 20 đến 80°C trong thời gian nằm trong khoảng từ 1 đến 20 giờ.

Ví dụ về dung môi hữu cơ bao gồm các dung môi không phản ứng với nhóm isoxyanat và có tính ưa nước cao, ví dụ, axeton, metyl etyl keton, etyl axetat, tetrahydrofuran, axetonitril, và các dung môi tương tự.

Trong phương pháp polyme hóa được mô tả trên đây, nếu cần, ví dụ, có thể bổ sung chất xúc tác phản ứng gốc amin, gốc thiếc, hoặc gốc chì.

Khi, ví dụ, nhóm anion có mặt, tốt hơn nếu chất trung hòa được bổ sung để trung hòa để tạo thành muối của nhóm anion.

Ví dụ về chất trung hòa bao gồm bazơ thường được sử dụng, ví dụ, bazơ hữu cơ (ví dụ, amin bậc ba (trialkylamin có 1 đến 4 nguyên tử cacbon như trimetylamin hoặc trietylamin, và alkanolamin như dimetyletanolamin, metyldietanolamin, trietanolamin, và triisopropanolamin)), bazơ vô cơ (amoniac, hydroxit kim loại kiềm (lithi hydroxit, natri hydroxit, kali hydroxit, v.v.), hydroxit kim loại kiềm thổ (hydroxit, canxi hydroxit, v.v.), và cacbonat kim loại kiềm (natri cacbonat, kali cacbonat, v.v.)). Các bazơ này có thể được sử dụng dưới dạng riêng lẻ hoặc sử dụng dưới dạng kết hợp của hai hoặc nhiều chất.

Chất trung hòa được bổ sung với tỷ lệ, cho mỗi 1 đương lượng nhóm anion, 0,4 đương lượng hoặc lớn hơn, tốt hơn là 0,6 đương lượng hoặc lớn hơn, và ví dụ, 1,2 đương lượng hoặc nhỏ hơn, và tốt hơn là 1 đương lượng hoặc nhỏ hơn.

Tiền polyme được tạo ra như vậy có đầu tận nhóm isoxyanat là polyuretan tiền polyme có hai hoặc nhiều nhóm isoxyanat tự do ở đầu tận cùng phân tử của nó, và hàm lượng nhóm isoxyanat (hàm lượng nhóm isoxyanat về mặt hàm lượng chất rắn ngoại trừ dung môi), ví dụ, bằng 1,0% trọng lượng hoặc lớn hơn và 10% trọng lượng hoặc nhỏ hơn.

Tiếp theo, trong phương pháp này, tiền polyme có đầu tận nhóm isoxyanat được tạo ra như được mô tả trên đây được cho phản ứng với chất độn mạch, ví dụ, trong nước, do đó tạo ra thể phân tán chứa nhựa polyuretan (B).

Ví dụ về chất độn mạch bao gồm 4,4'-diphenylmetandiamin, tolylendiamin, 1,3- hoặc 1,4-xylylendiamin, hoặc hỗn hợp của chúng, 3-aminometyl-3,5,5-trimetylxyclohexylamin (còn được gọi là: isophorondiamin), 4,4'-dixyclohexylmetandiamin, 1,3- và 1,4-bis(aminometyl)xyclohexan, etylendiamin, 1,6-hexametylendiamin, hydrazin (bao gồm hydrat), 2-((2-aminoetyl)amino)etanol (còn được gọi là: N-(2-aminoetyl)etanolamin), và các chất tương tự.

Các polyamin này có thể được sử dụng dưới dạng riêng lẻ hoặc sử dụng dưới dạng kết hợp của hai hoặc nhiều chất. Đối với polyamin, tốt hơn là, rượu amino được sử dụng.

Để cho tiền polyme có đầu tận nhóm isoxyanat phản ứng với chất độn mạch trong nước, ví dụ, trước tiên, tiền polyme có đầu tận nhóm isoxyanat được bổ sung vào nước để phân tán tiền polyme có đầu tận nhóm isoxyanat trong nước, và tiếp theo, chất độn mạch được bổ sung vào đó, do đó kéo dài mạch của tiền polyme có đầu tận nhóm isoxyanat bằng chất độn mạch.

Để phân tán tiền polyme có đầu tận nhóm isoxyanat trong nước, tiền polyme có đầu tận nhóm isoxyanat được bổ sung vào nước trong khi khuấy với tỷ lệ 100 đến 1.000 phần trọng lượng nước so với 100 phần trọng lượng của tiền polyme có đầu tận nhóm isoxyanat.

Tiếp theo, chất độn mạch được bổ sung nhỏ giọt vào nước trong đó tiền polyme có đầu tận nhóm isoxyanat được phân tán trong khi khuấy sao cho tỷ lệ đương lượng (nhóm hydro hoạt động/nhóm isoxyanat) của nhóm hydro hoạt động (amino nhóm và nhóm hydroxyl) của chất độn mạch so với nhóm isoxyanat của tiền polyme có đầu tận nhóm isoxyanat, ví dụ, nằm trong khoảng từ 0,6 đến 1,2.

Chất độn mạch được cho phản ứng bằng cách bổ sung nhỏ giọt, và sau khi bổ sung nhỏ giọt xong, phản ứng kết thúc trong khi trộn tiếp, ví dụ, ở nhiệt độ bình thường. Thời gian phản ứng cho đến khi kết thúc phản ứng, ví dụ, 0,1 giờ hoặc lớn hơn, và ví dụ, 10 giờ hoặc nhỏ hơn.

Thể phân tán được tạo ra chứa nhựa polyuretan (B) có nồng độ hàm lượng chất rắn, ví dụ, bằng 10% trọng lượng hoặc lớn hơn, tốt hơn là 15% trọng lượng hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là 20% trọng lượng hoặc lớn hơn, và ví dụ, 60% trọng lượng hoặc nhỏ hơn, tốt hơn là 50% trọng lượng hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là 45% trọng lượng hoặc nhỏ hơn.

Nhựa (C) có trị số axit bằng hoặc lớn hơn 30 mg KOH/g

Lớp phủ nêu trên có thể chứa nhựa (C) có trị số axit bằng hoặc lớn hơn 30 mg KOH/g để cải thiện mật độ liên kết ngang của lớp phủ. Do liên kết ngang một phần của nhóm axit carboxylic và nhóm oxazolin trong nhựa, lực cố kết của lớp phủ tăng lên, nhờ đó tính chịu nước có thể được cải thiện hơn. Về hỗn hợp nhựa, ví dụ, nhựa polyeste, nhựa olefin, hoặc các nhựa tương tự có thể đưa ra. Nếu xem xét tính bám dính vào chất nền và độ đàn hồi, nhựa polyeste được ưu tiên hơn. Trị số axit của nhựa tốt hơn là nằm trong khoảng từ 30 đến 80 mg KOH/g, tốt hơn nữa là từ 40 đến 75 mg KOH/g, và còn tốt hơn nữa là từ 50 đến 70 mg KOH/g. Nếu trị số axit nhỏ hơn 30 mg KOH/g, có thể không thu được tác dụng cải thiện lực cố kết do liên kết ngang. Mặt khác, nếu trị số axit lớn hơn 80 mg KOH/g, liên kết ngang được tạo ra quá nhiều, và do đó độ đàn hồi của lớp phủ có thể giảm xuống, và có thể phải tăng ứng suất tác động lên lớp oxit kim loại trong quá trình xử lý đun quá nhiệt.

Nhựa acrylic (E)

Lớp phủ nêu trên có thể chứa nhựa acrylic (E) để cải thiện tính chịu nước của lớp phủ. Về nhựa acrylic, nhựa acrylic chứa alkyl acrylat và/hoặc alkyl metacrylat (dưới đây đôi khi được gọi chung là "alkyl (met)acrylat") làm hợp phần chính được sử dụng. Về nhựa acrylic, cụ thể là, có thể đề cập đến nhựa tan được trong nước hoặc phân tán được trong nước chứa hợp phần alkyl (met)acrylat thường với lượng nằm trong khoảng từ 40 đến 95 %mol và hợp phần vinyl monome có thể copolyme hóa được và có nhóm chức thường với lượng nằm trong khoảng từ 5 đến 60 %mol. Bằng cách cho hàm lượng của alkyl (met)acrylat trong nhựa acrylic bằng 40 %mol hoặc lớn hơn, khả năng phủ, độ bền và đặc tính chống của phủ màng được cải thiện đáng kể. Ngoài ra, bằng cách cho hàm lượng của alkyl (met)acrylat trong nhựa acrylic bằng 95 %mol hoặc nhỏ hơn và bằng cách đưa hợp chất có nhóm chức đã định trong nhựa acrylic làm hợp phần copolyme hóa vào với lượng 5 %mol hoặc lớn hơn, độ hòa tan trong nước hoặc độ phân tán trong nước của nhựa có thể đạt được một cách dễ dàng, và trạng thái đạt được có thể ổn định trong thời gian dài. Kết quả là, độ bám dính giữa lớp phủ và màng nền có thể được cải thiện, và độ bền, tính chịu nước, tính chịu hóa chất hoặc các tính chất tương tự của lớp phủ có thể được cải thiện do phản ứng trong lớp phủ. Tốt hơn là hàm lượng của alkyl (met)acrylat nằm trong khoảng từ 50 đến 90 %mol, và tốt hơn nữa là 60 đến 85%.

Ví dụ về nhóm alkyl trong alkyl (met)acrylat bao gồm nhóm metyl, nhóm n-propyl, nhóm isopropyl, nhóm n-butyl, nhóm isobutyl, nhóm 2-ethylhexyl, nhóm lauryl, nhóm stearyl, nhóm xyclohexyl, và các nhóm tương tự.

Ví dụ về nhóm chức trong vinyl monome có thể copolyme hóa được và có nhóm chức bao gồm nhóm carboxyl, nhóm axit anhydrit, nhóm axit sulfonic hoặc muối của chúng, nhóm amit, nhóm amit alkylolat hóa, nhóm amino (bao gồm nhóm amino đã thế), nhóm amino alkylolat hóa hoặc muối của chúng, nhóm hydroxyl, nhóm epoxy, và các nhóm tương tự. Cụ thể, nhóm carboxyl, nhóm axit anhydrit, và nhóm epoxy là được ưu tiên. Các nhóm chức này có thể được sử dụng dưới dạng riêng lẻ hoặc sử dụng dưới dạng kết hợp của hai hoặc nhiều chất.

Ví dụ về các hợp chất, mà có thể được sử dụng làm vinyl monome, có nhóm

carboxyl hoặc axit anhydrit bao gồm axit acrylic, axit metacrylic, axit itaconic, axit maleic, và muối kim loại kiềm của chúng, muối kim loại kiềm thổ, và muối amoni, và còn bao gồm cả maleic anhydrit.

Ví dụ về các hợp chất, mà có thể được sử dụng làm vinyl monome, có axit sulfonic hoặc muối của chúng bao gồm axit vinylsulfonic, axit styrenulfonic, muối kim loại (muối natri, v.v.) của các axit sulfonic này, muối amoni của các axit sulfonic này, và các chất tương tự.

Ví dụ về các hợp chất, mà có thể được sử dụng làm vinyl monome, có nhóm amit hoặc nhóm amit alkylolat hóa bao gồm acrylamit, metacrylamit, N-metylmetylacrylamit, metylolated acrylamit, metacrylamit metylolat hóa, ureido vinyl ete, β -ureidoisobutyl vinyl ete, ureidoethyl acrylat, và các chất tương tự.

Ví dụ về các hợp chất, mà có thể được sử dụng làm vinyl monome, có nhóm amino, nhóm amino alkylolat hóa hoặc muối của chúng bao gồm diethylaminoethyl vinyl ete, 2-aminoethyl vinyl ete, 3-aminopropyl vinyl ete, 2-aminobutyl vinyl ete, dimethylaminoethyl metacrylat, dimethylaminoethyl vinyl ete, các chất này thu được bằng cách metylolat hóa các nhóm amino này, hoặc các hợp chất được tạo bậc bốn bằng alkyl halogenua, dimetyl sulfat, sulton, và các chất tương tự.

Ví dụ về các hợp chất, mà có thể được sử dụng làm vinyl monome, có nhóm hydroxyl bao gồm β -hydroxyethyl acrylat, β -hydroxyethyl metacrylat, β -hydroxypropyl acrylat, β -hydroxypropyl metacrylat, β -hydroxy vinyl ete, 5-hydroxypentyl vinyl ete, 6-hydroxyhexyl vinyl ete, polyetylen glycol monoacrylat, polyetylen glycol monometacrylat, polypropylen glycol monoacrylat, polypropylen glycol monometacrylat, và các chất tương tự.

Ví dụ về các hợp chất, mà có thể được sử dụng làm vinyl monome, có nhóm epoxy bao gồm glycidyl acrylat, glycidyl metacrylat, và các chất tương tự.

Trong nhựa acrylic trong nước, ngoài alkyl (met)acrylat và hợp chất có nhóm chức nêu trên ở dạng vinyl monome, có thể sử dụng kết hợp ví dụ, acrylonitril, styren, butyl vinyl ete, mono- hoặc di-alkyleste của axit maleic, mono- hoặc di-alkyleste của axit fumaric, mono- hoặc di-alkyleste của axit itaconic, metyl vinyl keton, vinyl clorua,

vinyliden clorua, vinyl axetat, vinyl pyridin, vinyl pyrrolidon, vinyl trimetoxysilan, hoặc các chất tương tự.

Tốt hơn nếu trị số axit của nhựa acrylic là 10 mg KOH/g hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là 8 mg KOH/g hoặc nhỏ hơn, và còn tốt hơn nữa là 5 mg KOH/g hoặc nhỏ hơn. Nếu trị số axit là 10 mg KOH/g hoặc nhỏ hơn, bản thân nhựa có tính chịu nước tuyệt vời, và lực cố kết của lớp phủ có thể nhờ đó được cải thiện mà không cần liên kết ngang. Nếu trị số axit lớn hơn 10 mg KOH/g, độ bền của lớp phủ được cải thiện bằng liên kết ngang, nhưng độ đàn hồi của lớp phủ có thể bị giảm, khiến làm tăng ứng suất tác động lên lớp oxit kim loại trong quá trình xử lý đun quá nhiệt.

Khi lớp phủ chứa các nhựa khác nêu trên, tốt hơn nếu hàm lượng của các nhựa khác này trong 100% trọng lượng của toàn bộ các hợp phần nhựa nằm trong khoảng từ 5 đến 40% trọng lượng, tốt hơn nữa là 10 đến 35% trọng lượng, còn tốt hơn nữa là 15 đến 30% trọng lượng, đặc biệt tốt hơn là 15 đến 25% trọng lượng, và tốt nhất là 15 đến 20% trọng lượng.

Hỗn hợp nhựa dùng làm lớp phủ có thể chứa, nếu cần, một số chất phụ gia vô cơ hoặc hữu cơ đã biết như chất chống tĩnh điện, chất bôi trơn, và chất chống bít tắc trong khoảng mà không làm hỏng sáng chế.

Mặc dù lượng phủ của hỗn hợp nhựa dùng làm lớp phủ không bị giới hạn cụ thể, tốt hơn nếu lượng phủ nằm trong khoảng từ 0,015 đến 0,500 g/m² ở trạng thái khô, và về mặt thực tế, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,020 đến 0,300 g/m², còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,025 đến 0,300 g/m², và đặc biệt tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,050 đến 0,300 g/m². Nếu lượng phủ nhỏ hơn 0,015 g/m², có thể khó đạt được đủ tính bám dính, đặc tính chắn khí, và tạo thành lớp phủ, và nếu nó lớn hơn 0,500 g/m², sẽ có xu hướng bất lợi về mặt giá thành.

Phương pháp được ưu tiên để tạo thành lớp phủ, có thể đề cập đến phương pháp phủ trực tuyến. Ví dụ, trong phương pháp phủ trực tuyến được tiến hành ở bước tạo ra màng nền, điều kiện sấy và xử lý nhiệt vào thời điểm phủ thay đổi phụ thuộc vào độ dày lớp phủ và điều kiện của thiết bị. Tuy nhiên, tốt hơn nếu màng nền được nạp vào ở bước kéo giãn theo hướng vuông góc ngay sau khi phủ và sấy khô trong vùng làm nóng sơ bộ

hoặc vùng kéo giãn trong bước kéo giãn, và trong trường hợp này, thường mong muốn đặt nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50 đến 250°C.

Lớp oxit kim loại

Trong màng dạng phân lớp theo sáng chế, lớp oxit kim loại được bố trí phía trên lớp phủ. Từ quan điểm đạt được cả độ đàn hồi và mật độ của lớp màng mỏng, lớp oxit kim loại là màng mỏng làm bằng hỗn hợp oxit gồm silic oxit và nhôm oxit. Trong hỗn hợp oxit này, tốt hơn nếu silic oxit và nhôm oxit được trộn với tỷ lệ trộn sao cho hàm lượng Al nằm trong khoảng từ 20 đến 70% theo hàm lượng trọng lượng kim loại. Nếu hàm lượng Al nhỏ hơn 20%, đặc tính chắn có thể bị suy giảm. Mặt khác, nếu hàm lượng Al lớn hơn 70%, lớp oxit kim loại có xu hướng rắn hơn và màng có thể bị vỡ trong quá trình gia công thứ cấp như in và cán dẫn đến sự suy giảm đặc tính chắn. Thuật ngữ “silic oxit” như được sử dụng ở đây chỉ một trong số các thành phần silic oxit khác nhau bất kỳ như SiO và SiO₂ hoặc hỗn hợp của chúng, và thuật ngữ “nhôm oxit” chỉ một trong số các loại nhôm oxit như AlO và Al₂O₃ hoặc hỗn hợp của chúng.

Độ dày của lớp oxit kim loại thường nằm trong khoảng từ 1 đến 100 nm, và tốt hơn là từ 5 đến 50 nm. Nếu độ dày lớp oxit kim loại nhỏ hơn 1 nm, có thể không đạt được đặc tính chắn khí chấp nhận được. Mặt khác, nếu độ dày tăng lên đến lớn hơn 100 nm, không thể thu được tác dụng cải thiện đặc tính chắn khí do tăng độ dày và có thể bất lợi về mặt tính chịu uốn và giá thành.

Phương pháp tạo lớp oxit kim loại không bị giới hạn cụ thể và phương pháp kết tủa từ pha hơi đã biết như phương pháp kết tủa vật lý từ pha hơi (phương pháp PVD), ví dụ, phương pháp kết tủa từ pha hơi trong chân không, phương pháp phun xạ và phương pháp mạ ion, hoặc phương pháp kết tủa hóa học từ pha hơi (phương pháp CVD) có thể được sử dụng một cách thích hợp. Dưới đây, phương pháp tạo lớp oxit kim loại được mô tả lấy màng mỏng trên cơ sở silic oxit-nhôm oxit làm ví dụ. Ví dụ, trong trường hợp ở đó phương pháp kết tủa từ pha hơi trong chân không được sử dụng, hỗn hợp gồm SiO₂ và Al₂O₃, hỗn hợp gồm SiO₂ và Al hoặc các hỗn hợp tương tự được sử dụng tốt hơn là làm nguyên liệu ban đầu cho việc kết tủa từ pha hơi. Đối với nguyên liệu ban đầu cho việc

kết tủa từ pha hơi, nhìn chung các hạt được sử dụng. Trong trường hợp này, mong muốn là mỗi hạt có kích thước sao cho không thể gây ra sự thay đổi về áp suất trong quá trình kết tủa từ pha hơi và cỡ hạt được ưu tiên của mỗi hạt là nằm trong khoảng từ 1 mm đến 5 mm. Để tiến hành gia nhiệt, có thể sử dụng phương thức gia nhiệt như gia nhiệt điện trở, gia nhiệt cảm ứng cao tần, gia nhiệt bằng chùm tia điện tử hoặc gia nhiệt laze. Hơn thế nữa, phương pháp lắng phủ phản ứng cũng có thể được sử dụng, trong đó khí oxy, khí nitơ, khí hydro, khí argon, khí cacbon dioxit, hơi nước hoặc các khí tương tự có thể được đưa vào làm khí phản ứng, và phương pháp lắng phủ phản ứng này có thể được kết hợp bằng cách bổ sung ozon hoặc trợ giúp của ion. Hơn nữa, các điều kiện tạo màng có thể thay đổi thích hợp; ví dụ, độ nghiêng có thể được áp dụng cho vật liệu sẽ được kết tủa (có nghĩa là màng dạng phân lớp sẽ được kết tủa) và vật liệu sẽ được kết tủa có thể được gia nhiệt hoặc được làm mát. Trong trường hợp sử dụng phương pháp phun xạ hoặc phương pháp CVD, vật liệu kết tủa, khí phản ứng, độ nghiêng được áp dụng cho vật liệu sẽ được kết tủa, việc gia nhiệt/làm mát vật liệu sẽ được kết tủa và các yếu tố tương tự cũng có thể được thay đổi như nêu trên đây.

Lớp bảo vệ

Màng dạng phân lớp theo sáng chế có lớp bảo vệ, ở trên lớp oxit kim loại, được tạo thành từ hỗn hợp nhựa làm lớp bảo vệ được mô tả chi tiết dưới đây.

Lớp oxit kim loại không phải là màng kín hoàn toàn, mà có những phần bị lỗi, có lỗ thủng trên đó. Bằng cách phủ hỗn hợp nhựa đặc hiệu làm lớp bảo vệ được mô tả dưới đây lên lớp oxit kim loại để tạo thành lớp bảo vệ, nhựa có mặt trong hỗn hợp nhựa làm lớp bảo vệ sẽ thấm vào phần bị lỗi của lớp oxit kim loại, và kết quả là, đặc tính chắn khí có thể được làm ổn định. Hơn thế nữa, bằng cách phủ lớp oxit kim loại bằng lớp bảo vệ, không chỉ có thể bảo vệ lớp oxit kim loại khỏi bị chà xát và biến dạng trong quá trình in mà còn bảo vệ lớp oxit kim loại khỏi bột màu trong mực, do đó duy trì được đặc tính chắn một cách ổn định. Ngoài ra, cũng bằng cách sử dụng vật liệu có đặc tính chắn khí làm lớp bảo vệ, tính năng chắn khí của màng dạng phân lớp có thể được cải thiện một cách đáng kể.

Lớp bảo vệ này chứa nhựa polyuretan (D). Hàm lượng của nhóm metaxylylen trong nhựa polyuretan (D) nằm trong khoảng từ 20 đến 33% trọng lượng, và lượng nhóm silanol nằm trong khoảng từ 700 đến 1700 mg trên mỗi kg nhựa cấu thành nhựa polyuretan (D) dưới dạng lượng Si nguyên tố có mặt trong nhóm silanol. Khi hàm lượng của nhóm metaxylylen là 20% trọng lượng hoặc lớn hơn, đặc tính chắn khí tuyệt vời có thể giữ được, và khi lượng nhóm silanol nằm trong khoảng từ 700 đến 1700 mg trên mỗi kg nhựa cấu thành nhựa polyuretan (D) dưới dạng lượng Si nguyên tố có mặt trong nhóm silanol, lớp bảo vệ có tính chịu nước, độ đàn hồi, và tính bám dính vào lớp oxit kim loại là màng mỏng vô cơ, và do đó có thể giảm ứng suất tác động lên lớp oxit kim loại trong quá trình xử lý đun quá nhiệt, nhờ đó, có thể triệt tiêu sự suy giảm của lớp oxit kim loại. Tốt hơn nữa nếu hàm lượng của nhóm metaxylylen nằm trong khoảng từ 23 đến 32% trọng lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 25 đến 32% trọng lượng, đặc biệt tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 28 đến 32% trọng lượng.

Tiếp theo, các hợp phần cấu thành của hỗn hợp nhựa dùng làm lớp bảo vệ tạo thành lớp bảo vệ sẽ được mô tả chi tiết.

Nhựa polyuretan (D)

Thể phân tán chứa nhựa polyuretan (D) này theo sáng chế (dưới đây được gọi là thể phân tán chứa nhựa polyuretan (D)) có thể thu được bằng cách phân tán nhựa polyuretan (nhựa polyuretan trong nước) trong nước. Nhựa polyuretan thu được bằng cách cho tiền polyme có đầu tận nhóm isoxyanat phản ứng với chất độn mạch.

Tiền polyme có đầu tận nhóm isoxyanat thu được bằng cách cho hợp phần polyisoxyanat phản ứng với hợp phần polyol.

Hợp phần polyisoxyanat này chứa, dưới dạng hợp phần cơ bản, xylylen diisoxyanat. Ví dụ về xylylen diisoxyanat (XDI) bao gồm, dưới dạng chất đồng phân cấu tạo của chúng, 1,2-xylylen diisoxyanat (o-XDI), 1,3-xylylen diisoxyanat (m-XDI), và 1,4-xylylen diisoxyanat (p-XDI).

Các xylylen diisoxyanat này có thể được sử dụng dưới dạng riêng lẻ hoặc sử dụng dưới dạng kết hợp của hai hoặc nhiều chất. Đối với xylylen diisoxyanat, tốt hơn là

sử dụng 1,3-xylylen diisoxyanat hoặc 1,4-xylylen diisoxyanat, và tốt hơn nữa là sử dụng 1,3-xylylen diisoxyanat.

Bằng cách chứa nhóm xylylen, đặc biệt là nhóm 1,3-xylylen (nhóm metaxylylen), có thể phát triển được đặc tính chắn khí cao. Hàm lượng của nhóm metaxylylen trong nhựa polyuretan (D) nằm trong khoảng từ 20 đến 33% trọng lượng như được mô tả trên đây, và bằng cách điều chỉnh hàm lượng của nhóm metaxylylen trong khoảng nêu trên, sự cân bằng giữa đặc tính chắn khí và độ bền của nhựa polyuretan (D) này có thể giữ được một cách thỏa đáng.

Ngoài ra, hợp phần polyisoxyanat có thể chứa các polyisoxyanat khác, nếu cần.

Ví dụ về các polyisoxyanat khác bao gồm tolylen diisoxyanat (2,4- hoặc 2,6-tolylen diisoxyanat hoặc hỗn hợp của chúng) (TDI), phenylen diisoxyanat (m-, p-phenylen diisoxyanat hoặc hỗn hợp của chúng), 1,5-naphtalen diisoxyanat (NDI), diphenylmetan diisoxyanat (4,4'-, 2,4'- hoặc 2,2'-diphenylmetan diisoxyanat hoặc hỗn hợp của chúng) (MDI), tetrametylxylylen diisoxyanat (1,3- hoặc 1,4-tetrametylxylylen diisoxyanat hoặc hỗn hợp của chúng) (TMXDI), 1,6-hexametylen diisoxyanat (còn được gọi là: hexametylen diisoxyanat) (HDI), xylylen diisoxyanat hydro hóa (còn được gọi là: bis(isoxyanatometyl) xyclohexan) (H6XDI), 3-isoxyanatometyl-3,5,5- trimetyl-xyclohexyl isoxyanat (còn được gọi là: isophoron diisoxyanat) (IPDI), metylenbis-(xyclohexyl isoxyanat) (còn được gọi là: bis(isoxyanatoxyclohexyl)metan) (4,4'-, 2,4'- hoặc 2,2'-metylenbis(xyclohexyl isoxyanat), Trans của chúng, chất đồng phân Trans, Trans, chất đồng phân Cis, Cis, chất đồng phân Cis, hoặc hỗn hợp của chúng) (H12MDI), và các chất tương tự.

Các polyisoxyanat khác này có thể được sử dụng dưới dạng riêng lẻ hoặc sử dụng dưới dạng kết hợp của hai hoặc nhiều chất. Tốt hơn là sử dụng các polyisoxyanat béo chứa aryl và polyisoxyanat vòng no, và tốt hơn nữa là sử dụng polyisoxyanat vòng no.

Hợp phần polyol chứa, dưới dạng hợp phần cơ bản, diol có 2 đến 6 nguyên tử cacbon, và polyol chứa nhóm carboxyl.

Diol có 2 đến 6 nguyên tử cacbon là hợp chất hữu cơ có hai nhóm hydroxyl và

có 2 đến 6 nguyên tử cacbon, và cụ thể là, ví dụ về chúng bao gồm alkandiol có 2 đến 6 nguyên tử cacbon (alkylenglycol có 2 đến 6 nguyên tử cacbon) như etylen glycol, propylen glycol, 1,3-propandiol, 1,4-butylen glycol, 1,3-butylen glycol, 1,2-butylen glycol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, neopentyl glycol, 3-metyl-1,5-pentandiol, hoặc 1,3- hoặc 1,4-xyclohexandiol; etediol có 2 đến 6 nguyên tử cacbon như dietylen glycol, trietylen glycol, hoặc dipropylen glycol, và các chất tương tự.

Các diol có 2 đến 6 nguyên tử cacbon này có thể được sử dụng dưới dạng riêng lẻ hoặc sử dụng dưới dạng kết hợp của hai hoặc nhiều chất.

Đối với diol có 2 đến 6 nguyên tử cacbon, tốt hơn là sử dụng alkandiol có 2 đến 6 nguyên tử cacbon, tốt hơn nữa là, etylen glycol.

Ví dụ về nhóm carboxy chứa polyol bao gồm axit polyhydroxyalkanoic như axit 2,2-dimetylolaxetic, axit 2,2-dimetylollactic, axit 2,2-dimetylolpropionic (còn được gọi là: axit dimetylolpropionic), axit 2,2-dimetylolbutanoic, axit 2,2-dimetylolbutyric, axit 2,2-dimetylolvaleric, và các chất tương tự. Tốt hơn là được sử dụng axit 2,2-dimetylolpropionic.

Hợp phần polyol có thể chứa, ngoài ra, dưới dạng hợp phần tùy ý, các hợp chất polyol khác (ngoại trừ nêu trên diol có 2 đến 6 nguyên tử cacbon và polyol chứa nhóm carboxyl).

Ví dụ về các hợp chất polyol khác bao gồm các polyol phân tử lượng thấp có ba hoặc nhiều nhóm chức như trimetylolpropan hoặc glyxerin, polyete polyol, polyeste polyol, polycarbonat polyol, polycaprolacton polyol, polyolefin polyol, acryl polyol, và các chất tương tự.

Các hợp chất polyol này (ngoại trừ diol có 2 đến 6 nguyên tử cacbon và polyol chứa nhóm carboxyl nêu trên) có thể được sử dụng dưới dạng riêng lẻ hoặc sử dụng dưới dạng kết hợp của hai hoặc nhiều chất.

Axit polyhydroxyalkanoic được trộn như vậy, trị số axit của hàm lượng chất rắn trong nhựa tốt hơn là 5 đến 40 mg KOH/g, tốt hơn nữa là 10 đến 30 mg KOH/g, và còn tốt hơn nữa là 15 đến 25 mg KOH/g.

Để tổng hợp tiền polyme có đầu tận nhóm isoxyanat, các hợp phần được mô tả

trên đây được trộn với tỷ lệ sao cho tỷ lệ đương lượng (nhóm isoxyanat/nhóm hydro hoạt động) của nhóm isoxyanat so với nhóm hydro hoạt động (nhóm hydroxyl và nhóm amino) lớn hơn 1, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1,1 đến 10. Tiếp theo, các hợp phần được mô tả trên đây được cho phản ứng với nhau bằng phương pháp polyme hóa đã biết như polyme hóa khối và polyme hóa dung dịch, tốt hơn là bằng phương pháp polyme hóa dung dịch mà theo phương pháp này có thể một cách điều chỉnh một cách dễ dàng khả năng phản ứng và độ nhớt.

Trong phương pháp polyme hóa, ví dụ, các hợp phần được mô tả trên đây được trộn trong môi trường nitơ, và cho phản ứng với nhau ở nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ 75 đến 85°C trong thời gian nằm trong khoảng từ 1 đến 20 giờ.

Trong phương pháp polyme hóa dung dịch, ví dụ, các hợp phần được mô tả trên đây được trộn trong dung môi hữu cơ (dung môi) trong môi trường nitơ, và cho phản ứng với nhau ở nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ 20 đến 80°C trong thời gian nằm trong khoảng từ 1 đến 20 giờ.

Ví dụ về dung môi hữu cơ bao gồm các dung môi không phản ứng với nhóm isoxyanat và có tính ưa nước cao, ví dụ, axeton, metyl etyl keton, etyl axetat, tetrahydrofuran, axetonitril, và các dung môi tương tự.

Trong phương pháp polyme hóa được mô tả trên đây, nếu cần, ví dụ, có thể bổ sung chất xúc tác phản ứng gốc amin, gốc thiếc, hoặc gốc chì.

Khi, ví dụ, nhóm anion có mặt, tốt hơn nếu chất trung hòa được bổ sung để trung hòa để tạo thành muối của nhóm anion.

Ví dụ về chất trung hòa bao gồm bazơ thường được sử dụng, ví dụ, bazơ hữu cơ (ví dụ, amin bậc ba (trialkylamin có 1 đến 4 nguyên tử cacbon như trimetylamin hoặc trietylamin, và alkanolamin như dimetyletanolamin, metyldietanolamin, trietanolamin, và triisopropanolamin)), bazơ vô cơ (amoniac, hydroxit kim loại kiềm (lithi hydroxit, natri hydroxit, kali hydroxit, v.v.), hydroxit kim loại kiềm thổ (hydroxit, canxi hydroxit, v.v.), và cacbonat kim loại kiềm (natri cacbonat, kali cacbonat, v.v.)). Các bazơ này có thể được sử dụng dưới dạng riêng lẻ hoặc sử dụng dưới dạng kết hợp của hai hoặc nhiều chất.

Chất trung hòa được bổ sung với tỷ lệ, cho mỗi 1 đương lượng nhóm anion, 0,4 đương lượng hoặc lớn hơn, tốt hơn là 0,6 đương lượng hoặc lớn hơn, và ví dụ, 1,2 đương lượng hoặc nhỏ hơn, và tốt hơn là 1 đương lượng hoặc nhỏ hơn.

Tiền polyme được tạo ra như vậy có đầu tận nhóm isoxyanat là polyuretan tiền polyme có hai hoặc nhiều nhóm isoxyanat tự do ở đầu tận cùng phân tử của nó, và hàm lượng nhóm isoxyanat (hàm lượng nhóm isoxyanat về mặt hàm lượng chất rắn ngoại trừ dung môi), ví dụ, bằng 1,0% trọng lượng hoặc lớn hơn và 10% trọng lượng hoặc nhỏ hơn.

Tiếp theo, trong phương pháp này, tiền polyme có đầu tận nhóm isoxyanat được tạo ra như được mô tả trên đây được cho phản ứng với chất độn mạch, ví dụ, trong nước, do đó tạo ra thể phân tán chứa nhựa polyuretan (D).

Chất độn mạch chứa, hợp chất alkoxysilyl có nhóm amino làm hợp phần chính.

Ví dụ về hợp chất alkoxysilyl có nhóm amino bao gồm N- β (aminoethyl) γ -aminopropyltrimetoxysilan (còn được gọi là: N-2-(aminoethyl)-3-aminopropyltrimetoxysilan), N- β (aminoethyl) γ -aminopropyltriethoxysilan (còn được gọi là: N-2-(aminoethyl)-3-aminopropyltriethoxysilan), N- β (aminoethyl) γ -aminopropylmetyldimethoxysilan (còn được gọi là: N-2-(aminoethyl)-3-aminopropylmetyldimethoxysilan), N- β (aminoethyl) γ -aminopropylmetyldiethoxysilan (còn được gọi là: N-2-(aminoethyl)-3-aminopropylmetyldiethoxysilan), và các chất tương tự.

Các hợp chất alkoxysilyl có nhóm amino này có thể được sử dụng dưới dạng riêng lẻ hoặc sử dụng dưới dạng kết hợp của hai hoặc nhiều chất.

Chất độn mạch có thể chứa, với lượng không làm hỏng tác dụng tuyệt vời của sáng chế, các polyamin khác (polyamin ngoại trừ hợp chất alkoxysilyl có nhóm amino) dưới dạng hợp phần tùy ý.

Ví dụ về các polyamin khác bao gồm 4,4'-diphenylmetandiamin, 1,3- hoặc 1,4-xylylendiamin hoặc hỗn hợp của chúng, 3-aminometyl-3,5,5-trimetylxyclohexylamin (còn được gọi là: isophorondiamin), 4,4'-dixyclohexylmetandiamin, 1,3- và 1,4-bis(aminometyl)xyclohexan và hỗn hợp của chúng, etylendiamin, 1,6-hexametylendiamin, hydrazin (bao gồm hydrat), 2-((2-aminoethyl)amino)etanol (còn được

gọi là: N-(2-aminoethyl)etanolamin), 2-((2- aminoethyl)amino)-1-metylpropanol (còn được gọi là: N-(2- aminoethyl)isopropanolamin), và các chất tương tự.

Các polyamin khác này có thể được sử dụng dưới dạng riêng lẻ hoặc sử dụng dưới dạng kết hợp của hai hoặc nhiều chất. Đối với polyamin khác, tốt hơn là, rượu amino được sử dụng.

Tốt hơn nếu chất độn mạch gồm có hợp chất alkoxysilyl có nhóm amino, và rượu amino.

Tốt hơn là lượng trộn của alkoxysilyl hợp chất có nhóm amino nằm trong khoảng từ 700 đến 1700 mg, tốt hơn nữa là 900 đến 1500 mg, và còn tốt hơn nữa là 1100 đến 1300 mg làm Si hàm lượng so với 1 kg của hàm lượng chất rắn trong nhựa.

Để cho tiền polyme có đầu tận nhóm isoxyanat phản ứng với chất độn mạch trong nước, ví dụ, trước tiên, tiền polyme có đầu tận nhóm isoxyanat được bổ sung vào nước để phân tán tiền polyme có đầu tận nhóm isoxyanat trong nước, và tiếp theo, chất độn mạch được bổ sung vào đó, do đó kéo dài mạch của tiền polyme có đầu tận nhóm isoxyanat bằng chất độn mạch.

Để phân tán tiền polyme có đầu tận nhóm isoxyanat trong nước, tiền polyme có đầu tận nhóm isoxyanat được bổ sung vào nước trong khi khuấy với tỷ lệ 100 đến 1.000 phần trọng lượng nước so với 100 phần trọng lượng của tiền polyme có đầu tận nhóm isoxyanat.

Tiếp theo, chất độn mạch được bổ sung nhỏ giọt vào nước trong đó tiền polyme có đầu tận nhóm isoxyanat được phân tán trong khi khuấy sao cho tỷ lệ đương lượng (nhóm hydro hoạt động/nhóm isoxyanat) của nhóm hydro hoạt động (amino nhóm và nhóm hydroxyl) của chất độn mạch so với nhóm isoxyanat của tiền polyme có đầu tận nhóm isoxyanat, ví dụ, nằm trong khoảng từ 0,6 đến 1,2.

Chất độn mạch được cho phản ứng bằng cách bổ sung nhỏ giọt, và sau khi bổ sung nhỏ giọt xong, phản ứng kết thúc trong khi trộn tiếp, ví dụ, ở nhiệt độ bình thường. Thời gian phản ứng cho đến khi kết thúc phản ứng, ví dụ, 0,1 giờ hoặc lớn hơn, và ví dụ, 10 giờ hoặc nhỏ hơn.

Trong phương pháp này, nếu cần, dung môi hữu cơ và nước có thể được loại bỏ,

và tiếp theo, nước có thể bổ sung để điều chỉnh nồng độ hàm lượng chất rắn.

Thể phân tán được tạo ra chứa nhựa polyuretan (D) có nồng độ hàm lượng chất rắn, ví dụ, bằng 10% trọng lượng hoặc lớn hơn, tốt hơn là 15% trọng lượng hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là 20% trọng lượng hoặc lớn hơn, và ví dụ, 60% trọng lượng hoặc nhỏ hơn, tốt hơn là 50% trọng lượng hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là 45% trọng lượng hoặc nhỏ hơn.

Về phương pháp đưa nhóm silanol vào lớp bảo vệ, cũng đã biết phương pháp trong đó chất liên hợp silan hoặc các chất tương tự được bổ sung sau đó. Tuy nhiên, trong phương pháp này, có thể làm tăng việc gia công phức tạp và không đo được chính xác lượng cần bổ sung. Mặt khác, khi nhóm silanol có mặt trước trong khung của thể phân tán polyuretan, sẽ có ưu điểm là có thể tránh được việc gia công phức tạp và đo không chính xác nêu trên.

Khi lượng nhóm silanol có mặt trong nhựa polyuretan (D) nhỏ hơn 700 mg trên mỗi kg nhựa cấu thành nhựa polyuretan (D) dưới dạng lượng Si nguyên tố có mặt trong nhóm silanol, cấu trúc liên kết ngang có thể được tạo thành không đủ, và bản thân nhựa có thể bị suy giảm khi áp dụng xử lý đun quá nhiệt, làm thoái biến tính bám dính và đặc tính chắn khí sau khi xử lý đun quá nhiệt.

Khi lượng nhóm silanol lớn hơn 1700 mg trên mỗi kg nhựa cấu thành nhựa polyuretan (D) dưới dạng lượng Si nguyên tố có mặt trong nhóm silanol, cấu trúc liên kết ngang tăng lên quá mức, vì vậy, độ đàn hồi của lớp bảo vệ có thể bị hỏng, và sự suy giảm của lớp oxit kim loại và giảm tính chịu uốn có thể xảy ra trong quá trình xử lý đun quá nhiệt. Ngoài ra, do lượng nhóm silanol không phản ứng tăng lên, tính chịu nước của lớp bảo vệ bị suy yếu, và do đó bản thân nhựa có thể bị hỏng khi áp dụng xử lý đun quá nhiệt.

Trong trường hợp khi lớp bảo vệ được tạo thành từ hỗn hợp nhựa làm lớp bảo vệ, dung dịch phủ (chất lỏng phủ) gồm có nhựa polyuretan nêu trên, nước trao đổi ion, và dung môi hữu cơ tan được trong nước có thể được điều chế, phủ và sấy. Về dung môi hữu cơ tan được trong nước, các dung môi được lựa chọn từ rượu như etanol hoặc rượu isopropyllic (IPA), keton như axeton hoặc metyl etyl keton, và các chất tương tự có thể

được sử dụng dưới dạng riêng lẻ hoặc sử dụng dưới dạng kết hợp của hai hoặc nhiều chất. Trên quan điểm gia công phủ màng và mùi, tốt hơn là sử dụng IPA.

Phương pháp phủ hỗn hợp nhựa dùng làm lớp bảo vệ không bị giới hạn cụ thể miễn sao nó là phương pháp phủ bề mặt màng để tạo thành lớp. Ví dụ, phương pháp phủ thông thường bao gồm phương pháp phủ khắc lõm, phương pháp phủ trực đảo, phương pháp phủ thanh dây, phủ bằng đĩa và các phương pháp tương tự có thể được sử dụng.

Mặc dù lượng phủ của hỗn hợp nhựa dùng làm lớp bảo vệ không bị giới hạn cụ thể, tốt hơn nếu nó nằm trong khoảng từ 0,05 đến 1,0 g/m² ở trạng thái khô, và về mặt thực tế, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,10 đến 0,50 g/m². Nếu nó nhỏ hơn 0,05 g/m², có thể khó đạt được đủ tính bám dính, đặc tính chắn khí, và tác dụng bảo vệ, và nếu nó bằng đến lớn hơn 1,0 g/m², sẽ có xu hướng bất lợi về mặt giá thành.

Khi lớp bảo vệ được tạo thành, tốt hơn nếu sau khi phủ bằng hỗn hợp nhựa làm lớp bảo vệ, tiến hành đun nóng và sấy. Tốt hơn là nhiệt độ sấy nằm trong khoảng từ 110 đến 200°C, tốt hơn nữa là từ 130 đến 200°C, và còn tốt hơn nữa là từ 170 đến 200°C. Nếu nhiệt độ sấy nhỏ hơn 100°C, việc sấy lớp bảo vệ có thể không đủ, hoặc không tạo ra liên kết ngang của lớp bảo vệ, nhờ đó tính bám dính ở trạng thái bình thường và tính chịu nước của lớp bảo vệ khi cho qua xử lý đun quá nhiệt bị giảm xuống. Mặt khác, nếu nhiệt độ sấy lớn hơn 200°C, màng có thể bị làm nóng quá mức và do đó có thể bị giòn hoặc co, làm cho khả năng gia công giảm. Ngoài bước sấy, các bước xử lý nhiệt bổ sung (ví dụ, ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 150 đến 200°C) là hữu hiệu để thúc đẩy việc tạo liên kết ngang của lớp bảo vệ.

Các lớp khác

Màng dạng phân lớp theo sáng chế có thể được tạo ra với một số loại lớp khác bao gồm màng dạng phân lớp có đặc tính chắn khí đã biết, nếu cần, ngoài màng nền, lớp phủ, lớp oxit kim loại và lớp bảo vệ nêu trên.

Ví dụ, khi màng dạng phân lớp theo sáng chế được sử dụng làm vật liệu bao gói, tốt hơn nếu nó bao gồm lớp nhựa hàn nhiệt được, gọi là chất bịt kín. Lớp nhựa hàn nhiệt được thường được tạo ra trên phía lớp oxit kim loại, nhưng cũng có thể được tạo ra trên bề mặt ngoài cùng của màng nền (trên bề mặt đối diện với bề mặt trên đó lớp phủ được

tạo thành). Việc tạo thành lớp nhựa hàn nhiệt được có thể thường được tiến hành bằng phương pháp phân lớp ép đùn hoặc phương pháp phân lớp khô. Polyme dẻo nhiệt để tạo thành lớp nhựa hàn nhiệt được có thể là polyme bất kỳ có thể đạt được đủ đặc tính bám dính bịt kín, và có thể sử dụng nhựa polyetylen như HDPE, LDPE và LLDPE, nhựa polypropylen, etylen-vinyl axetat copolyme, copolyme etylen- α -olefin ngẫu nhiên, nhựa ionome, và các chất tương tự.

Ngoài ra, trong màng dạng phân lớp theo sáng chế, ít nhất một lớp của lớp in và lớp nền chất dẻo khác và/hoặc lớp nền giấy có thể là được cán giữa lớp oxit kim loại hoặc màng nền và lớp nhựa hàn nhiệt được, hoặc trên mặt ngoài của chúng.

Về mực in để tạo thành lớp in, tốt hơn là sử dụng nhựa gốc nước hoặc nhựa gốc dung môi chứa mực in. Ví dụ về nhựa được sử dụng làm mực in bao gồm nhựa acrylic, nhựa gốc uretan, nhựa gốc polyeste, nhựa gốc vinyl clorua, nhựa vinyl axetat copolyme, và hỗn hợp của chúng. Mực in có thể chứa chất phụ gia đã biết như chất chống tĩnh điện, chất chắn sáng, chất hấp thu tia cực tím, chất dẻo hóa, chất bôi trơn, chất độn, chất tạo màu, chất ổn định, chất làm trơn, chất khử bọt, chất tạo liên kết ngang, chất chống tắc nghẽn và chất chống oxi hoá. Phương pháp in để tạo thành lớp in không bị giới hạn cụ thể, và có thể sử dụng các phương pháp in đã biết như phương pháp in ốp-xét, phương pháp in khuôn lõm và phương pháp in lưới. Để làm khô dung môi sau khi in, có thể sử dụng các phương pháp sấy đã biết như sấy không khí nóng, sấy trực nóng và sấy hồng ngoại.

Ví dụ về chất nền bằng chất dẻo và chất nền giấy khác được ưu tiên sử dụng bao gồm giấy, nhựa polyeste, nhựa polyamit, nhựa phân hủy sinh học, và các chất tương tự trên quan điểm tạo ra dạng được cán có đủ độ cứng và độ bền. Màng kéo giãn như màng polyeste giãn hai trục hoặc màng nylon giãn hai trục là được ưu tiên để tạo ra màng có độ bền cơ học tuyệt vời.

Cụ thể, khi màng dạng phân lớp theo sáng chế được sử dụng làm vật liệu bao gói, tốt hơn nếu màng nylon được đặt vào giữa lớp oxit kim loại và lớp nhựa hàn nhiệt được để cải thiện đặc tính cơ học như đặc tính rũ và độ bền xuyên cắt. Loại nylon được sử dụng trong trường hợp này, thường được đề cập là nylon 6, nylon 66,

metaxylenadipamit và các chất tương tự. Độ dày của màng nylon thường nằm trong khoảng từ 10 đến 30 μm , và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 15 đến 25 μm . Nếu độ dày của màng nylon nhỏ hơn 10 μm , độ bền có thể sẽ không đủ. Mặt khác, nếu độ dày của màng nylon lớn hơn 30 μm , màng nylon bị cứng và có thể không thích hợp để gia công. Để làm màng nylon, tốt hơn là sử dụng màng giãn hai trục có tỷ lệ giãn theo mỗi hướng dọc và ngang thường là 2 lần hoặc lớn hơn, và tỷ lệ giãn được ưu tiên hơn nằm trong khoảng từ 2,5 đến 4 lần.

Màng dạng phân lớp theo sáng chế như được mô tả trên đây có đặc tính chắn khí tuyệt vời sau khi xử lý đun quá nhiệt, gia tăng tính bám dính của lớp xen, và độ bền cán tuyệt vời. Ngoài ra, thậm chí khi màng dạng phân lớp theo sáng chế được cho qua quá trình in, lớp oxit kim loại không bị làm hỏng, và do đó đặc tính chắn khí và chất lượng in như chất lượng kiểu dáng có thể đạt được cùng một lúc.

Đơn sáng chế này hưởng quyền ưu tiên từ đơn sáng chế Nhật Bản số 2015-033746 nộp ngày 24 tháng 2 năm 2015. Toàn bộ nội dung của bản mô tả của đơn sáng chế Nhật Bản số 2015-033746 nộp ngày 24 tháng 2 năm 2015 được kết hợp vào đơn sáng chế này để tham khảo.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sau đây, sáng chế sẽ được mô tả chi tiết hơn có dựa vào các ví dụ và ví dụ so sánh, nhưng phạm vi của sáng chế không chỉ giới hạn ở các ví dụ này. Trừ khi có quy định khác, thuật ngữ “%” có nghĩa là “% trọng lượng” và thuật ngữ “phần” có nghĩa là “phần trọng lượng.”

Các phương pháp đánh giá được sử dụng trong sáng chế như sau.

Sản xuất lớp cán A để đánh giá

Trong lớp cán thu được trong mỗi ví dụ và ví dụ so sánh, việc in được tiến hành trên lớp oxit kim loại sử dụng mực FINE STAR (nhãn hiệu đã đăng ký) R641AT trắng (được sản xuất bởi Toyo Ink Co., Ltd.) làm mực bằng máy in khắc lõm. Màng nylon (“N1100” được sản xuất bởi Toyobo Co., Ltd.) có độ dày 15 μm được cán trên lớp in thu được bằng cách sử dụng keo dính tẩy được hai hợp phần gốc uretan (thu được bằng cách

trộn “TAKELAC (nhãn hiệu đã đăng ký) A525S” với “TAKENATE (nhãn hiệu đã đăng ký) A50” được sản xuất bởi Mitsui Chemicals Inc. Theo tỷ lệ 13,5:1 (tỷ lệ khối lượng)) bằng phương pháp cán khô. Tiếp theo, màng polypropylen chưa giãn (“P1147” được sản xuất bởi Toyobo Co., Ltd.) có độ dày 70 μm được cán trên màng nylon bằng cách sử dụng cùng loại keo dính tẩy được hai hợp phần gốc uretan nêu trên bằng phương pháp cán khô và lão hóa ở 40°C trong 4 ngày để thu được lớp cán chắn khí để đánh giá (dưới đây, có thể gọi là “lớp cán A”). Mỗi lớp keo dính được tạo thành bằng keo dính sữa được hai hợp phần gốc uretan có độ dày sau khi sấy vào khoảng 4 μm .

Phương pháp đánh giá khả năng thấm oxy

Theo phương pháp cảm biến điện phân trong JIS-K7126-2 (Phụ lục A), mỗi lớp cán A được tạo ra như trên được đo khả năng thấm oxy ở trạng thái bình thường trong môi trường có nhiệt độ 23°C và độ ẩm tương đối 65% bằng cách sử dụng thiết bị đo khả năng thấm oxy (“OX-TRAN 2/20”, được sản xuất bởi MOCON, Inc.). Việc đo khả năng thấm oxy được tiến hành theo hướng trong đó oxy thấm từ phía lớp nhựa hàn nhiệt được từ phía màng nền của lớp cán.

Mặt khác, mỗi lớp cán A được tạo ra như trên được cho qua xử lý đun quá nhiệt để chứa nước nóng điều áp có nhiệt độ 130°C trong 30 phút và tiếp theo, sấy ở 40°C trong 24 giờ. Đối với lớp cán thu được sau khi xử lý đun quá nhiệt, cũng đo khả năng thấm oxy (sau khi xử lý đun quá nhiệt) theo cách như trên.

Phương pháp đánh giá độ bền cán

Mỗi lớp cán A được tạo ra như trên được cắt thành miếng thử nghiệm có chiều rộng 15 mm và chiều dài 200 mm, và độ bền cán (ở trạng thái bình thường) của miếng thử nghiệm được đo ở điều kiện nhiệt độ 23°C và độ ẩm tương đối 65% bằng cách sử dụng máy thử nghiệm vật liệu thông thường Tensilon (“TENSILON UMT-II-500 model” được sản xuất bởi Toyo Baldwin Corporation). Chú ý rằng độ bền cán được đo vào thời điểm bong các lớp với góc bong 90 độ với vận tốc kéo căng được điều chỉnh đến 200 mm/phút và nước được đưa lên giữa lớp oxit kim loại (lớp màng dạng phân lớp)

và lớp màng nylon của mỗi màng dạng phân lớp thu được trong các ví dụ và ví dụ so sánh.

Mặt khác, lớp cán A được tạo ra như trên được cho qua xử lý đun quá nhiệt để chứa nước nóng điều áp có nhiệt độ 130°C trong 30 phút và ngay sau đó, cắt lớp cán thu được sau khi xử lý đun quá nhiệt theo cách như trên thu được miếng thử nghiệm. Độ bền cán (sau khi xử lý đun quá nhiệt) của miếng thử nghiệm được đo theo cách như trên.

Điều chế các vật liệu được sử dụng để tạo thành lớp phủ

Nhựa chứa nhóm oxazolin (A-1)

Để làm nhũ tương chứa nhựa chứa nhóm oxazolin (A-1), điều chế EPOCROS (nhãn hiệu đã đăng ký) WS 300 được sản xuất bởi Nippon Shokubai Co., Ltd., là nhũ tương chứa nhóm oxazolin chứa acrylat 10% trọng lượng có bán trên thị trường. Lượng nhóm oxazolin trong nhựa là 7,7 mmol/g, và phân tử lượng trung bình theo số đo được bằng GPC là 40.000.

Nhựa polyuretan (B-1)

Bình phản ứng bốn cổ được lắp máy khuấy, bình ngưng Dimroth, ống cấp nitơ, ống sấy silicagel, và nhiệt kế được nạp 138,99 phần trọng lượng metaxylylen diisoxyanat, 24,22 phần trọng lượng 4,4'-metylenbis(xyclohexyl isoxyanat), 27,16 phần trọng lượng etylen glycol, 20,92 phần trọng lượng axit dimetylolpropionic, và 138,98 phần trọng lượng axeton làm dung môi, các thành phần này được khuấy trong môi trường nitơ ở 55°C , và đã xác nhận được rằng dung dịch phản ứng đạt đến đương lượng amin đã định. Sau khi hạ nhiệt độ của dung dịch phản ứng này xuống 35°C , 15,46 phần trọng lượng trietylamin được bổ sung vào dung dịch phản ứng để thu được dung dịch polyuretan tiền polyme. Tiếp theo, 841,20 phần trọng lượng nước được bổ sung vào bình phản ứng được lắp bộ phân phối đơn có khả năng khuấy với tốc độ cao, nhiệt độ của nước được điều chỉnh đến 15°C , tiếp theo, bổ sung dung dịch polyuretan tiền polyme vào trong khi khuấy và trộn với tốc độ 2.000 phút^{-1} để cho dung dịch polyuretan tiền polyme được phân tán trong nước, và dung dịch amin trong nước thu được bằng cách

trộn 23,24 phần trọng lượng 2-[(2-aminoethyl)amino]etanol và bổ sung 92,97 phần trọng lượng nước vào để gây ra phản ứng kéo dài mạch. Tiếp theo, axeton và một phần nước được loại bỏ dưới áp suất giảm để tạo ra nhựa polyuretan (B-1) chứa thể phân tán chứa hàm lượng chất rắn là 25% trọng lượng và có cỡ hạt trung bình là 70 nm. Nhựa polyuretan (B-1) thu được có trị số axit (dựa trên công thức) là 35 mg KOH/g, hàm lượng nhóm metaxylylen (dựa trên công thức) là 31% trọng lượng.

Nhựa polyuretan (B-2)

Bình phản ứng bốn cổ được lắp máy khuấy, bình ngưng Dimroth, ống cấp nitơ, ống sấy silicagel, và nhiệt kế được nạp 136,17 phần trọng lượng metaxylylen diisoxyanat, 23,73 phần trọng lượng 4,4'-metylenbis(xyclohexyl isoxyanat), 23,78 phần trọng lượng etylen glycol, 23,91 phần trọng lượng axit dimetylolpropionic, và 126,71 phần trọng lượng axeton làm dung môi, các thành phần này được khuấy trong môi trường nitơ ở 55°C, và đã xác nhận được rằng dung dịch phản ứng đạt đến đương lượng amin đã định. Sau khi hạ nhiệt độ của dung dịch phản ứng này xuống 35°C, 17,67 phần trọng lượng trietylamin được bổ sung vào dung dịch phản ứng để thu được dung dịch polyuretan tiền polyme. Tiếp theo, 809,55 phần trọng lượng nước được bổ sung vào bình phản ứng được lắp bộ phân phối đơn có khả năng khuấy với tốc độ cao, nhiệt độ của nước được điều chỉnh đến 15°C, tiếp theo, bổ sung dung dịch polyuretan tiền polyme vào trong khi khuấy và trộn với tốc độ 2.000 phút⁻¹ để cho dung dịch polyuretan tiền polyme được phân tán trong nước, và dung dịch amin trong nước thu được bằng cách trộn 24,73 phần trọng lượng 2-[(2-aminoethyl)amino]etanol và bổ sung 98,94 phần trọng lượng nước vào để gây ra phản ứng kéo dài mạch. Tiếp theo, axeton và một phần nước được loại bỏ dưới áp suất giảm để tạo ra nhựa polyuretan (B-2) chứa thể phân tán chứa hàm lượng chất rắn là 25% trọng lượng và có cỡ hạt trung bình là 120 nm. Nhựa polyuretan (B-2) thu được có trị số axit (dựa trên công thức) là 40 mg KOH/g, hàm lượng nhóm metaxylylen (dựa trên công thức) là 30% trọng lượng.

Nhựa polyuretan (B-3)

Bình phản ứng bốn cổ được lắp máy khuấy, bình ngưng Dimroth, ống cấp nitơ, ống sấy silicagel, và nhiệt kế được nạp 141,91 phần trọng lượng metaxylylen diisoxyanat, 24,73 phần trọng lượng 4,4'-metylenbis(xyclohexyl isoxyanat), 28,37 phần trọng lượng etylen glycol, 2,15 phần trọng lượng trimetylolpropan, 16,73 phần trọng lượng axit dimetylolpropionic, và 121,84 phần trọng lượng methyl etyl keton làm dung môi, các thành phần này được khuấy trong môi trường nitơ ở 70°C, và đã xác nhận được rằng dung dịch phản ứng đạt đến đương lượng amin đã định. Sau khi hạ nhiệt độ của dung dịch phản ứng này xuống 35°C, 12,37 phần trọng lượng trietylamin được bổ sung vào dung dịch phản ứng để thu được dung dịch polyuretan tiền polyme. Tiếp theo, 800,65 phần trọng lượng nước được bổ sung vào bình phản ứng được lắp bộ phân phối đơn có khả năng khuấy với tốc độ cao, nhiệt độ của nước được điều chỉnh đến 15°C, tiếp theo, bổ sung dung dịch polyuretan tiền polyme vào trong khi khuấy và trộn với tốc độ 2.000 phút⁻¹ để cho dung dịch polyuretan tiền polyme được phân tán trong nước, và dung dịch amin trong nước thu được bằng cách trộn 23,73 phần trọng lượng 2-[(2-aminoetyl)amino]etanol và bổ sung 94,92 phần trọng lượng nước vào để gây ra phản ứng kéo dài mạch. Tiếp theo, methyl etyl keton và một phần nước được loại bỏ dưới áp suất giảm để tạo ra nhựa polyuretan (B-3) chứa thể phân tán chứa hàm lượng chất rắn là 25% trọng lượng và có cỡ hạt trung bình là 70 nm. Nhựa polyuretan (B-3) thu được có trị số axit (dựa trên công thức) là 28 mg KOH/g, hàm lượng nhóm metaxylylen (dựa trên công thức) là 31% trọng lượng.

Nhựa polyuretan (B-4)

Bình phản ứng bốn cổ được lắp máy khuấy, bình ngưng Dimroth, ống cấp nitơ, ống sấy silicagel, và nhiệt kế được nạp 111,92 phần trọng lượng metaxylylen diisoxyanat, 19,50 phần trọng lượng 4,4'-metylenbis(xyclohexyl isoxyanat), 11,25 phần trọng lượng etylen glycol, 2,03 phần trọng lượng trimetylolpropan, 54,36 phần trọng lượng polypropylen glycol có phân tử lượng trung bình theo số là 400, 18,53 phần trọng lượng axit dimetylolpropionic, và 113,92 phần trọng lượng methyl etyl keton làm dung môi, các thành phần này được khuấy trong môi trường nitơ ở 70°C, và đã xác nhận được

rằng dung dịch phản ứng đạt đến đương lượng amin đã định. Sau khi hạ nhiệt độ của dung dịch phản ứng này xuống 35°C , 13,70 phần trọng lượng triethylamin được bổ sung vào dung dịch phản ứng để thu được dung dịch polyuretan tiền polyme. Tiếp theo, 793,96 phần trọng lượng nước được bổ sung vào bình phản ứng được lắp bộ phân phối đơn có khả năng khuấy với tốc độ cao, nhiệt độ của nước được điều chỉnh đến 15°C , tiếp theo, bổ sung dung dịch polyuretan tiền polyme vào trong khi khuấy và trộn với tốc độ 2.000 phút^{-1} để cho dung dịch polyuretan tiền polyme được phân tán trong nước, và dung dịch amin trong nước thu được bằng cách trộn 18,72 phần trọng lượng 2-[(2-aminoethyl)amino]etanol và bổ sung 74,86 phần trọng lượng nước vào để gây ra phản ứng kéo dài mạch. Tiếp theo, methyl ethyl keton và một phần nước được loại bỏ dưới áp suất giảm để tạo ra nhựa polyuretan (B-4) chứa thể phân tán chứa hàm lượng chất rắn là 25% trọng lượng và có cỡ hạt trung bình là 50 nm. Nhựa polyuretan (B-4) thu được có trị số axit (dựa trên công thức) là 31 mg KOH/g, hàm lượng nhóm metaxylylen (dựa trên công thức) là 25% trọng lượng.

Nhựa polyuretan (B-5)

Để làm thể phân tán chứa nhựa polyuretan (B-5), điều chế TAKELAC (nhãn hiệu đã đăng ký) W605 được sản xuất bởi Mitsui Chemicals Inc., là thể phân tán là nhựa polyeste uretan 30% trọng lượng có bán trên thị trường. Nhựa polyuretan (B-5) này có trị số axit (dựa trên công thức) là 25 mg KOH/g và hàm lượng nhóm metaxylylen (dựa trên công thức) là 0% trọng lượng.

Nhựa (C-1) có trị số axit bằng hoặc lớn hơn 30 mg KOH/g

Để làm nhũ tương chứa nhựa (C) có trị số axit bằng hoặc lớn hơn 30 mg KOH/g, điều chế PLAS COAT (nhãn hiệu đã đăng ký) Z-730 được sản xuất bởi Goo Chemical Co., Ltd., là nhũ tương chứa nhựa polyeste 25% trọng lượng có bán trên thị trường. Nhựa này có trị số axit là 50 mg KOH/g.

Nhựa acrylic (E-1)

Để làm nhũ tương chứa nhựa acrylic (E), điều chế MOVINYL (nhãn hiệu đã đăng ký) 7980 được sản xuất bởi Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd., là nhũ tương chứa acrylic este copolyme có bán trên thị trường. Nhựa này có trị số axit là 4 mg KOH/g. Hàm lượng của alkyl (met)acrylat trong nhựa là 40 %mol hoặc lớn hơn.

Điều chế các vật liệu được sử dụng để tạo thành lớp bảo vệ

Polyme hóa nhựa polyuretan (D-1)

Bình phản ứng bốn cổ được lắp máy khuấy, bình ngưng Dimroth, ống cấp nitơ, ống sấy silicagel, và nhiệt kế được nạp 143,95 phần trọng lượng metaxylylen diisoxyanat, 25,09 phần trọng lượng 4,4'-metylenbis(xyclohexyl isoxyanat), 28,61 phần trọng lượng etylen glycol, 5,50 phần trọng lượng trimetylolpropan, 12,37 phần trọng lượng axit dimetylolpropionic, và 120,97 phần trọng lượng metyl etyl keton làm dung môi, các thành phần này được khuấy trong môi trường nitơ ở 70°C, và đã xác nhận được rằng dung dịch phản ứng đạt đến đương lượng amin đã định. Sau khi hạ nhiệt độ của dung dịch phản ứng này xuống 35°C, 9,14 phần trọng lượng trietylamin được bổ sung vào dung dịch phản ứng để thu được dung dịch polyuretan tiền polyme. Tiếp theo, 794,97 phần trọng lượng nước được bổ sung vào bình phản ứng được lắp bộ phân phối đơn có khả năng khuấy với tốc độ cao, nhiệt độ của nước được điều chỉnh đến 15°C, tiếp theo, bổ sung dung dịch polyuretan tiền polyme vào trong khi khuấy và trộn với tốc độ 2.000 phút⁻¹ để cho dung dịch polyuretan tiền polyme được phân tán trong nước, dung dịch amin trong nước thu được bằng cách trộn 22,96 phần trọng lượng 2-[(2-aminoetyl)-amino]etanol và bổ sung 91,84 phần trọng lượng nước vào và tiếp theo, dung dịch amin trong nước thu được bằng cách trộn 2,38 phần trọng lượng N-2-(aminoetyl)-3-aminopropyltrimetoxysilan (tên thương mại: KBM-603, được sản xuất bởi Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) và 9,50 phần trọng lượng nước được bổ sung vào để gây ra phản ứng kéo dài mạch. Tiếp theo, metyl etyl keton và một phần nước được loại bỏ dưới áp suất giảm để tạo ra nhựa polyuretan (D-1) chứa thể phân tán chứa hàm lượng chất rắn là 25% trọng lượng và có cỡ hạt trung bình là 70 nm. Nhựa polyuretan (D-1) thu được có hàm lượng Si (dựa trên công thức) là 1.200 mg/kg, hàm lượng nhóm metaxylylen (dựa trên công thức) là 32% trọng lượng.

Polyme hóa nhựa polyuretan (D-2)

Bình phản ứng bốn cổ được lắp máy khuấy, bình ngưng Dimroth, ống cấp nitơ, ống sấy silicagel, và nhiệt kế được nạp 144,69 phần trọng lượng metaxylylen diisoxyanat, 25,21 phần trọng lượng 4,4'-metylenbis(xyclohexyl isoxyanat), 28,76 phần trọng lượng etylen glycol, 5,53 phần trọng lượng trimetylolpropan, 12,43 phần trọng lượng axit dimetylolpropionic, và 121,59 phần trọng lượng metyl etyl keton làm dung môi, các thành phần này được khuấy trong môi trường nitơ ở 70°C, và đã xác nhận được rằng dung dịch phản ứng đạt đến đương lượng amin đã định. Sau khi hạ nhiệt độ của dung dịch phản ứng này xuống 35°C, 9,19 phần trọng lượng trietylamin được bổ sung vào dung dịch phản ứng để thu được dung dịch polyuretan tiền polyme. Tiếp theo, 799,00 phần trọng lượng nước được bổ sung vào bình phản ứng được lắp bộ phân phối đơn có khả năng khuấy với tốc độ cao, nhiệt độ của nước được điều chỉnh đến 15°C, tiếp theo, bổ sung dung dịch polyuretan tiền polyme vào trong khi khuấy và trộn với tốc độ 2.000 phút⁻¹ để cho dung dịch polyuretan tiền polyme được phân tán trong nước, và dung dịch amin trong nước thu được bằng cách trộn 24,19 phần trọng lượng 2-[(2-aminoetyl)amino]etanol và bổ sung 96,78 phần trọng lượng nước vào để gây ra phản ứng kéo dài mạch. Tiếp theo, metyl etyl keton và một phần nước được loại bỏ dưới áp suất giảm để tạo ra nhựa polyuretan (D-2) chứa thể phân tán chứa hàm lượng chất rắn là 25% trọng lượng và có cỡ hạt trung bình là 70 nm. Nhựa polyuretan (D-2) thu được có hàm lượng Si (dựa trên công thức) là 0 mg/kg, hàm lượng nhóm metaxylylen (dựa trên công thức) là 32% trọng lượng.

Polyme hóa nhựa polyuretan (D-3)

Bình phản ứng bốn cổ được lắp máy khuấy, bình ngưng Dimroth, ống cấp nitơ, ống sấy silicagel, và nhiệt kế được nạp 5,12 phần trọng lượng 1,3-bis(isoxyanat-metyl)xyclohexan, 6,11 phần trọng lượng trietylen glycol, 162,75 phần trọng lượng polytetrametylen ete glycol có phân tử lượng trung bình theo số là 2.000, 8,19 phần trọng lượng axit dimetylolpropionic, và 102,15 phần trọng lượng metyl etyl keton làm

dung môi, các thành phần này được khuấy trong môi trường nitơ ở 70°C, và đã xác nhận được rằng dung dịch phản ứng đạt đến đương lượng amin đã định. Sau khi hạ nhiệt độ của dung dịch phản ứng này xuống 35°C, 6,18 phần trọng lượng triethylamin được bổ sung vào dung dịch phản ứng để thu được dung dịch polyuretan tiền polyme. Tiếp theo, 783,15 phần trọng lượng nước được bổ sung vào bình phản ứng được lắp bộ phân phối đơn có khả năng khuấy với tốc độ cao, nhiệt độ của nước được điều chỉnh đến 15°C, tiếp theo, bổ sung dung dịch polyuretan tiền polyme vào trong khi khuấy và trộn với tốc độ 2.000 phút⁻¹ để cho dung dịch polyuretan tiền polyme được phân tán trong nước, dung dịch amin trong nước thu được bằng cách trộn 7,49 phần trọng lượng 2-[(2-aminoethyl)amino]etanol và bổ sung 29,97 phần trọng lượng nước vào và tiếp theo, dung dịch amin trong nước thu được bằng cách trộn 4,16 phần trọng lượng N-2-(aminoethyl)-3-aminopropyltrimetoxysilan (tên thương mại: KBM-603, được sản xuất bởi Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) và 16,63 phần trọng lượng nước được bổ sung vào để gây ra phản ứng kéo dài mạch. Tiếp theo, methyl ethyl keton và một phần nước được loại bỏ dưới áp suất giảm để tạo ra nhựa polyuretan (D-3) chứa thể phân tán chứa hàm lượng chất rắn là 25% trọng lượng và có cỡ hạt trung bình là 60 nm. Nhựa polyuretan (D-3) thu được có hàm lượng Si (dựa trên công thức) là 2100 mg/kg, hàm lượng nhóm metaxylylen (dựa trên công thức) là 0% trọng lượng.

Polyme hóa nhựa polyuretan (D-4)

Bình phản ứng bốn cổ được lắp máy khuấy, bình ngưng Dimroth, ống cấp nitơ, ống sấy silicagel, và nhiệt kế được nạp 112,93 phần trọng lượng metaxylylen diisoxyanat, 58,81 phần trọng lượng 4,4'-metylenbis(xyclohexyl isoxyanat), 27,19 phần trọng lượng etylen glycol, 5,22 phần trọng lượng trimetylolpropan, 12,38 phần trọng lượng axit dimetylolpropionic, và 121,52 phần trọng lượng methyl ethyl keton làm dung môi, các thành phần này được khuấy trong môi trường nitơ ở 70°C, và đã xác nhận được rằng dung dịch phản ứng đạt đến đương lượng amin đã định. Sau khi hạ nhiệt độ của dung dịch phản ứng này xuống 35°C, 9,15 phần trọng lượng triethylamin được bổ sung vào dung dịch phản ứng để thu được dung dịch polyuretan tiền polyme. Tiếp theo,

797,80 phần trọng lượng nước được bổ sung vào bình phản ứng được lắp bộ phân phối đơn có khả năng khuấy với tốc độ cao, nhiệt độ của nước được điều chỉnh đến 15°C, tiếp theo, bổ sung dung dịch polyuretan tiền polyme vào trong khi khuấy và trộn với tốc độ 2.000 phút⁻¹ để cho dung dịch polyuretan tiền polyme được phân tán trong nước, dung dịch amin trong nước thu được bằng cách trộn 21,94 phần trọng lượng 2-[(2-aminoethyl)amino]etanol và bổ sung 87,77 phần trọng lượng nước vào và tiếp theo, dung dịch amin trong nước thu được bằng cách trộn 2,38 phần trọng lượng N-2-(aminoethyl)-3-aminopropyltrimetoxysilan (tên thương mại: KBM-603, được sản xuất bởi Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) và 9,50 phần trọng lượng nước được bổ sung vào để gây ra phản ứng kéo dài mạch. Tiếp theo, methyl ethyl keton và một phần nước được loại bỏ dưới áp suất giảm để tạo ra nhựa polyuretan (D-4) chứa thể phân tán chứa hàm lượng chất rắn là 25% trọng lượng và có cỡ hạt trung bình là 60 nm. Nhựa polyuretan (D-4) thu được có hàm lượng Si (dựa trên công thức) là 1200 mg/kg, hàm lượng nhóm metaxylylen (dựa trên công thức) là 25% trọng lượng.

Ví dụ 1

(1) Điều chế dung dịch phủ 1 được sử dụng làm lớp phủ

Các vật liệu phủ sau được trộn với nhau để điều chế dung dịch phủ 1. Tỷ lệ trọng lượng theo hàm lượng chất rắn của nhựa polyuretan (B), nhựa chứa nhóm oxazolin (A) và nhựa polyeste (C) được thể hiện trong Bảng 1.

Nước	31,80% trọng lượng
Isopropanol	25,00% trọng lượng
Nhựa chứa nhóm oxazolin (A-1)	24,00% trọng lượng
Nhựa polyuretan (B-1)	16,00% trọng lượng
Nhựa polyeste (C-1)	3,20% trọng lượng

(2) Điều chế dung dịch phủ 2 được sử dụng làm lớp phủ bảo vệ

Các vật liệu phủ sau được trộn với nhau để điều chế dung dịch phủ 2. Tỷ lệ trọng lượng theo hàm lượng chất rắn của nhựa polyuretan (D) này được thể hiện trong Bảng 1.

Nước	46,00% trọng lượng
Isopropanol	30,00% trọng lượng
Nhựa polyuretan (D-1)	24,00% trọng lượng

(3) Sản xuất màng nền polyeste và phủ bằng dung dịch phủ 1 (cán lớp phủ)

Nhựa polyetylen terephthalat có độ nhớt thực 0,62 dl/g (30°C, phenol/tetracloetan = 60/40) được cho qua bước kết tinh sơ bộ, tiếp theo, cho qua bước sấy chính, ép đùn ở 280°C bằng cách sử dụng máy ép đùn khuôn chữ T, và làm nguội nhanh và hóa rắn trên trống có nhiệt độ bề mặt là 40°C để thu được tấm vô định hình. Tiếp theo, cho tấm thu được qua bước kéo giãn 4,0 lần ở 100°C theo hướng chiều dọc giữa trục làm nóng và trục làm nguội. Tiếp theo, đưa dung dịch phủ 1 lên một bề mặt của màng kéo đơn trục thu được bằng phương pháp phủ cán phun. Màng kéo giãn đơn trục được đưa vào khung trong khi được sấy khô, làm nóng sơ bộ ở 100°C, cho qua bước kéo giãn 4,0 lần theo chiều ngang ở 120°C, và cho qua bước xử lý nhiệt ở 225°C trong khi tiến hành nới lỏng 6% theo chiều ngang để thu được màng dạng phân lớp có lớp phủ 0,100 g/m² được tạo thành trên màng polyeste được kéo giãn hai trục có độ dày 12 µm.

(4) Tạo thành lớp oxit kim loại

Trên một bề mặt trên đó lớp phủ được tạo thành của màng thu được ở bước (3) nêu trên, lớp oxit hỗn hợp gồm có silic oxit và nhôm oxit được tạo thành dưới dạng lớp oxit kim loại bằng phương pháp lắng phủ hơi chùm điện tử. Để làm nguồn lắng phủ hơi, hạt SiO₂ (độ tinh khiết: 99,9%) và hạt Al₂O₃ (độ tinh khiết: 99,9%) có cỡ hạt nằm trong khoảng từ 3 mm đến 5 mm được sử dụng. Chế phẩm hỗn hợp của lớp oxit hỗn hợp là SiO₂/Al₂O₃ (tỷ lệ khối lượng) = 60/40. Trong màng được tạo ra như vậy (nghĩa là, màng chứa lớp oxit kim loại / lớp phủ), độ dày lớp oxit kim loại (lớp oxit hỗn hợp SiO₂/Al₂O₃) là 13 nm. Theo cách này, thu được màng lắng phủ hơi gồm lớp phủ và lớp oxit kim loại.

(5) Phủ màng lắng phủ hơi bằng dung dịch phủ 2 (cán lớp bảo vệ)

Dung dịch phủ 2 được đưa lên lớp oxit kim loại của màng lắng phủ hơi thu được

ở bước (4) nêu trên bằng phương pháp phủ trực khắc lõm và sấy ở 180°C để thu được lớp bảo vệ. Lượng phủ sau khi sấy là 0,350 g/m² (khô).

Theo cách này, thu được màng dạng phân lớp gồm lớp phủ / lớp oxit kim loại / lớp bảo vệ trên màng nền. Đối với màng dạng phân lớp thu được, khả năng thấm oxy và độ bền cán được đánh giá như được mô tả trên đây. Kết quả được thể hiện trong Bảng 2.

Các Ví dụ 2 đến 10, các Ví dụ so sánh 1 đến 3

Các màng dạng phân lớp được tạo ra theo cách tương tự như trong Ví dụ 1, ngoại trừ trong bước điều chế dung dịch phủ để tạo thành lớp phủ, chủng loại nhựa chứa nhóm oxazolin (A), nhựa polyuretan (B), nhựa polyeste trong nước (C) và nhựa acrylic (E) được thay đổi như trong Bảng 1, và các vật liệu tương ứng được thay đổi sao cho tỷ lệ trọng lượng theo hàm lượng chất rắn giống với tỷ lệ khối lượng được thể hiện trong Bảng 1 (tỷ lệ giữa isopropanol với tổng lượng dung dịch phủ được đặt là 25,00% trọng lượng như trong Ví dụ 1), và trong bước điều chế dung dịch phủ để tạo thành lớp bảo vệ, chủng loại nhựa polyuretan (D) được thay đổi như trong Bảng 1. Khả năng thấm oxy và độ bền cán của màng dạng phân lớp thu được như trên được đánh giá. Kết quả được thể hiện trong Bảng 2.

Bảng 1

	Lớp phủ						Lớp bảo vệ			
	Nhựa chứa nhóm oxazolin	Nhựa polyuretan	Nhựa polyester	Nhựa acrylic	A/B/C/E [tỷ lệ khối lượng]	Lượng phủ	Polyuretan (D)			
								[tỷ lệ khối lượng]	Si mg/kg	Nhóm metaxylylen % khối lượng
Ví dụ 1	(A-1)	(B-1)	(C-1)	-	30/60/10/0	0,1	(D-1)	[100]	1200	32
Ví dụ 2	(A-1)	(B-1)	-	-	50/50/0/0	0,1	(D-1)	[100]	1200	32
Ví dụ 3	(A-1)	(B-1)	(C-1)	-	40/50/10/0	0,1	(D-1)	[100]	1200	32
Ví dụ 4	(A-1)	(B-1)	(C-1)	-	50/40/10/0	0,1	(D-1)	[100]	1200	32
Ví dụ 5	(A-1)	(B-2)	(C-1)	-	30/60/10/0	0,1	(D-1)	[100]	1200	32
Ví dụ 6	(A-1)	(B-1)	(C-1)	-	50/30/20/0	0,1	(D-1)	[100]	1200	32
Ví dụ 7	(A-1)	(B-5)	-	(E-1)	50/20/0/30	0,025	(D-1)	[100]	1200	32
Ví dụ 8	(A-1)	(B-3)	(C-1)	-	30/60/10	0,1	(D-1)	[100]	1200	32
Ví dụ 9	(A-1)	(B-4)	(C-1)	-	30/60/10	0,1	(D-1)	[100]	1200	32
Ví dụ 10	(A-1)	(B-1)	(C-1)	-	30/60/10	0,1	(D-4)	[100]	1200	25
Ví dụ so sánh 1	(A-1)	(B-1)	-	-	0/100/0	0,1	(D-1)	[100]	1200	32
Ví dụ so sánh 2	(A-1)	(B-1)	(C-1)	-	30/60/10	0,1	(D-2)	[100]	0	32
Ví dụ so sánh 3	(A-1)	(B-1)	(C-1)	-	30/60/10	0,1	(D-2)/(D-3)	[43/57]	1197	14

Bảng 2

	Chỉ số đánh giá			
	Khả năng thấm oxy [ml/m ² .ngày.MPa]		Độ bền cán [N/15mm]	
	Trạng thái bình thường	Sau khi xử lý đun quá nhiệt	Trạng thái bình thường	Sau khi xử lý đun quá nhiệt
Ví dụ 1	0,9	1,0	4,0	3,2
Ví dụ 2	1,0	1,3	4,2	3,5
Ví dụ 3	1,0	1,0	4,1	3,3
Ví dụ 4	1,1	1,1	4,4	3,5
Ví dụ 5	0,3	0,3	4,2	3,5
Ví dụ 6	1,2	1,2	4,0	3,5
Ví dụ 7	2,5	2,5	4,0	3,3
Ví dụ 8	2,2	3,0	4,0	3,0
Ví dụ 9	3,0	4,0	4,0	3,0
Ví dụ 10	2,5	2,5	4,0	3,0
Ví dụ so sánh 1	1,0	50,0	4,0	0,5
Ví dụ so sánh 2	1,0	2,0	4,0	1,5
Ví dụ so sánh 3	3,0	5,0	4,0	1,0

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Màng dạng phân lớp bao gồm lớp phủ, lớp oxit kim loại và lớp bảo vệ, cùng hoặc không cùng với lớp xen khác, được cán theo thứ tự này trên ít nhất một bề mặt của màng nền polyeste,

trong đó lớp phủ bao gồm nhựa chứa nhóm oxazolin (A) và nhựa polyuretan (B),

trong đó hàm lượng của nhóm oxazolin trong nhựa chứa nhóm oxazolin (A) nằm trong khoảng từ 5,1 đến 9,0 mmol/g,

trong đó trị số axit của nhựa polyuretan (B) nằm trong khoảng từ 25 đến 50 mg KOH/g,

trong đó nhựa polyuretan (B) thu được bằng cách cho tiền polyme có đầu tận nhóm isoxyanat phản ứng với chất độn mạch,

trong đó chất độn mạch bao gồm 4,4'-diphenylmetandiamin, tolylendiamin, 1,3- hoặc 1,4-xylylendiamin, hoặc hỗn hợp của chúng, 3-aminometyl-3,5,5-trimetyl-xyclohexylamin (còn được gọi là: isophorondiamin), 4,4'-dixyclohexylmetandiamin, 1,3- và 1,4-bis(aminometyl)xyclohexan, etylendiamin, 1,6-hexametylendiamin, hydrazin, hydrazin hydrat, hoặc 2-((2-aminoetyl)amino)etanol,

trong đó tiền polyme có đầu tận nhóm isoxyanat thu được bằng cách cho hợp phần polyisoxyanat phản ứng với hợp phần polyol chứa diol có 2 đến 6 nguyên tử cacbon, và polyol chứa nhóm carboxyl,

trong đó lớp oxit kim loại bao gồm oxit hỗn hợp gồm có silic oxit và nhôm oxit, và

trong đó lớp bảo vệ bao gồm nhựa polyuretan (D) chứa nhóm metaxylylen với lượng nằm trong khoảng từ 20 đến 33% trọng lượng và nhóm silanol với lượng nằm trong khoảng từ 700 đến 1700 mg trên mỗi kg nhựa cấu thành nhựa polyuretan (D), dưới dạng lượng Si nguyên tố có mặt trong nhóm silanol,

trong đó nhựa polyuretan (D) thu được bằng cách cho tiền polyme có đầu tận

nhóm isoxyanat phản ứng với chất độn mạch chứa hợp chất alkoxysilyl có nhóm amino, trong đó tiền polyme có đầu tận nhóm isoxyanat thu được bằng cách cho hợp phần polyisoxyanat phản ứng với hợp phần polyol chứa diol có 2 đến 6 nguyên tử cacbon, và polyol chứa nhóm carboxyl.

2. Màng dạng phân lớp theo điểm 1, trong đó lớp phủ bao gồm nhựa (C) có trị số axit bằng hoặc lớn hơn 30 mg KOH/g.
3. Màng dạng phân lớp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó lớp phủ bao gồm nhựa acrylic (E) có trị số axit bằng hoặc nhỏ hơn 10 mg KOH/g.
4. Màng dạng phân lớp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó trong lớp phủ, nhựa polyuretan (B) có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 15 đến 60% trọng lượng, và nhựa chứa nhóm oxazolin (A) có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 30 đến 60% trọng lượng.