



(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)



1-0048896

(51)^{2022.01} C09D 11/107; C08F 290/06; C08G (13) B
73/02; C09D 11/037; C09D 4/06; C09D
11/30; C09D 155/00; C08F 222/10;
C09D 11/101

(21) 1-2022-08364

(22) 15/06/2021

(86) PCT/EP2021/066073 15/06/2021

(87) WO2021/259701 30/12/2021

(30) 20181391.2 22/06/2020 EP

(45) 25/07/2025 448

(43) 26/06/2023 423A

(73) ALLNEX BELGIUM, S.A. (BE)

Anderlechtstraat 33, 1620 DROGENBOS, Belgium

(72) CAPPELLE, Steven (BE); DE WAELE, Luc (BE).

(74) Công ty TNHH Tư vấn Phạm Anh Nguyên (ANPHAMCO CO.,LTD.)

(54) AMINO (METH)ACRYLAT POLYME, QUY TRÌNH ĐIỀU CHẾ, CHẾ PHẨM
HOÁ RẮN BẰNG BỨC XẠ BAO GỒM AMINO (METH)ACRYLAT POLYME,
CHẤT NỀN ĐƯỢC PHỦ, PHƯƠNG PHÁP PHỦ VÀ PHƯƠNG PHÁP CẢI THIỆN
QUY TRÌNH HOÁ RẮN

(21) 1-2022-08364

(57) Sáng chế đề cập đến amino (meth)acrylat polyme thích hợp để sử dụng trong các chế phẩm hóa rắn bằng bức xạ, trong đó amino (meth)acrylat polyme là sản phẩm phản ứng của chất đồng trùng hợp hoàn chỉnh amin bậc hai (A) và (meth)acrylat đa chức (B); trong đó chất đồng trùng hợp hoàn chỉnh amin bậc hai là sản phẩm phản ứng của (meth)acrylat lưỡng chức (Ai) và amin phản ứng kép (Aii); (meth)acrylat đa chức (B) khác với (meth)acrylat lưỡng chức (Ai) và (meth)acrylat đa chức bao gồm hai hoặc nhiều nhóm (meth)acrylat.

Sáng chế cũng đề cập đến quy trình điều chế amino (meth)acrylat polyme, chế phẩm hóa rắn bằng bức xạ bao gồm amino (meth)acrylat polyme, chất nền được phủ, phương pháp phủ và phương pháp cải thiện quy trình hóa rắn bằng chế phẩm hóa rắn này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến amino acrylat polyme dùng để sử dụng trong các chế phẩm hóa rắn bằng bức xạ. Sáng chế cũng đề cập đến quy trình điều chế amino (meth)acrylat polyme; chế phẩm hóa rắn bằng bức xạ chứa amino (meth)acrylat polyme; phương pháp phủ sản phẩm vật liệu nền bằng chế phẩm hóa rắn bằng bức xạ này và sử dụng amino (meth)acrylat polyme trong chất phủ và mực. Amino (meth)acrylat polyme đặc biệt thích hợp cho các ứng dụng mực in offset hoặc litô. Amino (meth)acrylat polyme có thể được sử dụng làm chất tăng cường UV trong các chế phẩm có thể hóa rắn bằng bức xạ. Amino (meth)acrylat polyme theo sáng chế thích hợp để cải thiện việc hóa rắn lớp phủ hoặc mực sử dụng tia UV tiêu chuẩn và/hoặc tia LED UV.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Đèn UV LED, so với đèn hồ quang thủy ngân truyền thống, ngày càng được sử dụng nhiều hơn trong các ứng dụng mực in đồ họa vì chúng an toàn hơn, tiết kiệm năng lượng hơn và thân thiện với môi trường hơn. Đèn UV LED về cơ bản phát ra tia đơn sắc trong vùng UV-A của quang phổ UV.

Ức chế oxy là một vấn đề tồn tại từ lâu đối với các lớp phủ hóa rắn bằng phương pháp trùng hợp gốc tự do. Oxy phân tử có thể phá vỡ về mặt vật lý trạng thái ba của chất khơi mào quang/chất tăng nhạy, hoặc nó có thể lọc các gốc tự do hoặc các trung tâm gốc hoạt động để tạo ra các gốc peroxit không phản ứng. Kết quả cuối cùng bao gồm từ việc giảm các đặc tính phủ của lớp phủ đến không hóa rắn, các bề mặt lỏng trên lớp phủ. Vấn đề này thậm chí còn rõ ràng hơn trong các phương pháp hóa rắn cường độ thấp, chẳng hạn như hóa rắn bằng tia UV-LED hoặc tia UVA, thường dẫn đến bề mặt bị dính, không được bảo vệ. Có những phương pháp vật lý và hóa học đã biết để làm giảm sự ức chế oxy hoặc cải thiện quá trình hóa rắn bề mặt.

Liên kết ngang của lớp phủ hoặc mực có thể hóa rắn bằng tia UV chỉ có thể có hiệu quả khi có sự chồng phủ tốt với việc hấp thụ của các loại chất khơi mào quang (PI). Chỉ một bộ PI được chọn hấp thụ hiệu quả trong vùng bước sóng cụ thể này, và chúng đều hướng tới mục tiêu tốt thông qua việc hóa rắn lớp phủ.

Tuy nhiên, khi sử dụng vẫn còn tồn tại một vấn đề lớn về ức chế oxy dẫn đến việc hóa rắn bề mặt không hoàn thiện càng rõ ràng hơn.

Có thể sử dụng các chất tăng cường amin để giảm thiểu ức chế oxy và giúp tăng khả năng phản ứng bề mặt. Chất tăng cường amin được sử dụng từ lâu trong các chế phẩm hóa rắn bằng bức xạ vì hiệu ứng cộng lực của chúng gây ra bởi sự hiện diện của các nguyên tử nitơ có thể hoạt động như chất cho electron. Các chất tăng cường amin này có thể là chất béo hoặc chất thơm. Các nhóm amino được biết là có khả năng tăng tốc liên kết ngang UV bằng cách tham gia vào cơ chế mỗi hai phân tử, với sự hiện diện của các chất khơi mào quang (PI) như benzophenon. Do cùng một hệ thống chất cho electron này, chúng cũng tạo ra các carbon cho hydro hiệu quả ở vị trí alpha của nguyên tử nitơ, đến lượt chúng, chúng tăng cường phản ứng hóa rắn bề mặt khi hình thành loại bức xạ lan truyền nhanh. Hơn nữa, chúng hoạt động như một chất thu hồi oxy trong các công thức hóa rắn bằng bức xạ.

Các chất tăng cường amino trên thị trường hiện nay có nhược điểm là việc sử dụng chúng trong phương pháp hóa rắn bằng đèn LED UV bị hạn chế. Các vật liệu hiện tại được chứng minh là không phù hợp lắm để sử dụng trong mực, chẳng hạn như do vấn đề di chuyển trong bao bì thực phẩm hoặc do khả năng hòa tan một phần trong nước của chúng gây cản trở cân bằng dầu-nước của mực in offset. Đây thường là trường hợp đối với các amin aliphatic. Hơn nữa, các chất tăng cường amino đã biết thường gây ra hiện tượng hóa vàng.

Các chất tăng cường amin thơm thường cho thấy khả năng hòa tan trong nước thấp và thích hợp hơn cho các ứng dụng mực in offset. Các chất tăng cường amin thơm thường được sử dụng bao gồm etyl 4-N,N-dimetylaminobenzoat (EDB) và 2-ethylhexyl 4-N,N-dimetyl aminobenzoat (EHA). Tuy nhiên, những aminobenzoat này cũng có những mảnh di chuyển được trong lớp phủ được hóa rắn. Hơn nữa, độc tính của các hợp chất này không phải lúc nào cũng rất khả quan.

Chất tăng cường amin thơm polyme có chuỗi polyete giữa các gốc aminobenzoat như được mô tả trong công bố WO 2007/017298 có thể dẫn đến ít mảnh di chuyển hơn. Tuy nhiên, mặc dù sự ra đời của chuỗi polyete có thể có ảnh hưởng có hại đến các đặc tính của lớp phủ được hóa rắn.

Tài liệu US 2010/0048756 bộc lộ việc điều chế và sử dụng aminoacrylat từ phản ứng của các monome acrylat đa chức và các amin chính (hoạt tính sinh học) trong việc cải thiện độ bám dính với chất nền nhựa. Thông thường, các loại aminoacrylat này chứa một lượng đáng kể các hợp chất di(meth)acrylat khối lượng phân tử thấp có thể di chuyển từ lớp phủ hoặc mực đã hóa rắn.

Tài liệu EP1731541 bộc lộ việc điều chế aminoacrylat từ polyol (meth)acryl hóa etoxyl hóa/propoxyl hóa với các amin bậc một và/hoặc bậc hai để tạo ra các hợp chất có xu hướng giảm di chuyển từ các chế phẩm đã hóa rắn. Tài liệu EP1731541 chỉ ra rằng các monome khối lượng phân tử thấp, chẳng hạn như hexandiol diacrylat (HDDA) và trimetylolpropantriacylat (TMPTA), nên được sử dụng ở mức dưới 10 phần trăm (trọng lượng/trọng lượng) và tốt hơn là ít hơn 5 phần trăm (trọng lượng/trọng lượng) chế phẩm hóa rắn bằng năng lượng.

Công bố WO06131259 bộc lộ chế phẩm hóa rắn bằng bức xạ có thể chiết xuất thấp có chứa amino acrylat gốc tri- hoặc tetra acrylat được etoxyl hóa và/hoặc propoxyl hóa. Hàm lượng amin của các amino acrylat được mô tả là tương đối thấp, điều này làm cho chúng ít thích hợp để sử dụng trong các ứng dụng hóa rắn năng lượng thấp.

Do đó, rõ ràng là cần có một amino (meth)acrylat mới có thể khắc phục ít nhất một số hoặc tất cả các nhược điểm trên.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Các nhà sáng chế đã bất ngờ tìm ra một hợp chất khắc phục được, ít nhất một phần, nếu không phải là hoàn toàn, các vấn đề nêu trên bằng cách đề xuất amino (meth)acrylat polyme như được mô tả trong điểm 1. Theo đó, khía cạnh thứ nhất của sáng chế đề cập đến amino (meth)acrylat polyme thích hợp để sử dụng trong các chế phẩm hóa rắn bằng bức xạ, trong đó amino (meth)acrylat polyme là sản phẩm phản ứng của chất đồng trùng hợp hoàn chỉnh amin bậc hai (A) và (meth)acrylat đa chức (B), trong đó chất đồng trùng

hợp hoàn chỉnh amin bậc hai là sản phẩm phản ứng của (meth)acrylat lưỡng chức (Ai) và amin phản ứng kép (Aii), và trong đó (meth)acrylat đa chức (B) khác với (meth)acrylat lưỡng chức (Ai) và (meth)acrylat đa chức này bao gồm hai hoặc nhiều nhóm (meth)acrylic.

Phát hiện bất ngờ là mực chứa amino (meth)acrylat polyme này có khả năng phản ứng tuyệt vời khi được hóa rắn bằng tia UV, EB hoặc tia LED, cung cấp cân bằng nước mực có thể so sánh với các benzoat amino tiêu chuẩn (như EDB hoặc EHA) và cung cấp mực cải thiện khả năng tương thích của sắc tố so với các amino acrylat tiêu chuẩn. Hơn nữa, các loại mực chứa amino (meth)acrylat polyme có mùi thấp và thích hợp cho các loại mực có độ di chuyển thấp vì mực chứa một lượng thấp hơn các monome di- hoặc mono (meth)acrylat có khối lượng phân tử thấp hơn. Ngoài ra, amino (meth)acrylat polyme cho phép thay thế amino benzoat trong mực in offset. Hơn nữa, các loại mực chứa amino (meth)acrylat polyme không thể hiện sự tăng độ nhớt đáng kể khi được bảo quản trong một thời gian nhất định ở nhiệt độ cao.

Theo sáng chế, amin phản ứng kép (Aii) là một amin có hai nhóm chức phản ứng NH. Amin phản ứng kép có hai nhóm amin bậc hai (-NH), hoặc một nhóm amin bậc một (-NH₂). Cũng có thể là để tạo ra chất đồng trùng hợp hoàn chỉnh amin bậc hai, người ta sử dụng hỗn hợp các hợp chất của amin bậc một và các hợp chất có hai nhóm amin bậc hai.

Theo sáng chế này, với (meth)acrylat lưỡng chức (Ai) có nghĩa là hợp chất bao gồm hai nhóm (meth)acrylat. (Meth)acrylat đa chức B là hợp chất bao gồm hai hoặc nhiều nhóm (meth)acrylat. Tốt hơn là, (meth)acrylat đa chức bao gồm 3 hoặc nhiều hơn, tốt hơn là 4 hoặc nhiều hơn, chẳng hạn như 5, 6, 7, 8, 9 hoặc 10 nhóm (meth)acrylat.

Trong sáng chế, thuật ngữ "(meth)acrylat" được hiểu là bao gồm cả các hợp chất hoặc dẫn xuất acryl hóa và met acryl hóa cũng như hỗn hợp của chúng. Thuật ngữ "(meth)acrylat" đề cập đến các hợp chất cụ thể bao gồm ít nhất một nhóm acrylat (CH₂=CHCOO-) và/hoặc ít nhất một nhóm metacrylat (CH₂=CCH₃COO-). Khi có cả nhóm acrylat và nhóm metacrylat, chúng có thể có mặt trên cùng một hợp chất hoặc trên các hợp chất khác nhau. Đôi khi nó còn được gọi là thuật ngữ "các nhóm (meth)acrylic

este", dùng để chỉ sự có mặt của các nhóm acrylic, nhóm metacrylic hoặc hỗn hợp của cả hai nhóm.

Khía cạnh thứ hai đề cập đến quy trình điều chế amino (meth)acrylat polyme được mô tả ở trên bao gồm các bước:

(i) cho phản ứng ít nhất một hợp chất di(meth) acryl hóa (Ai) bao gồm hai nhóm (meth)acrylat trên mỗi phân tử với ít nhất một amin phản ứng kép (Aii) để tạo thành chất đồng trùng hợp hoàn chỉnh amin bậc hai (A); và

(ii) cho phản ứng chất đồng trùng hợp hoàn chỉnh amin bậc hai (A) với ít nhất một (meth)acrylat đa chức (B) chứa ít nhất hai nhóm este (meth)acrylic và khác với hợp chất di(meth) acryl hóa (Ai) để thu được amino (meth)acrylat polyme.

Khía cạnh thứ ba của sáng chế đề cập đến các chế phẩm hóa rắn bằng bức xạ như lớp phủ hoặc mực chứa amino (meth) acrylat polyme.

Khía cạnh thứ tư của sáng chế đề cập đến việc sử dụng chế phẩm hóa rắn bằng bức xạ này trong in offset.

Khía cạnh thứ năm đề cập đến chất nền được phủ bằng chế phẩm hóa rắn bằng bức xạ này.

Khía cạnh thứ sáu của sáng chế đề cập đến phương pháp phủ một vật phẩm hoặc chất nền bao gồm các bước

(a) cung cấp chế phẩm hóa rắn bằng bức xạ bao gồm amino (meth)acrylat polyme như được mô tả ở trên,

(b) áp dụng chế phẩm nói trên lên bề mặt, và

(c) chiếu xạ bề mặt hoặc vật phẩm bằng tia bức xạ quang hóa.

Một khía cạnh khác đề cập đến phương pháp cải thiện sự hóa rắn bề mặt trong lớp phủ và mực bao gồm các bước

(a) cung cấp chế phẩm hóa rắn bằng bức xạ chứa amino (meth)acrylat polyme như được mô tả ở trên,

(b) áp dụng chế phẩm này lên bề mặt, và

(c) chiếu xạ bề mặt hoặc vật phẩm bằng tia bức xạ quang hóa.

Theo một phương án theo các khía cạnh trên của sáng chế, tỷ lệ mol của (meth)acrylat đa chức (B) so với chất đồng trùng hợp hoàn chỉnh amin bậc hai (A) ít nhất là 2:1. Tỷ lệ mol của hợp chất (meth)acrylat (B) so với chất đồng trùng hợp amino (A) tốt hơn là không quá 10:1, tốt hơn nữa là không quá 6:1.

Thông thường, dạng đơn nhất của hợp chất (meth)acrylat đa chức (B) được phản ứng với chất đồng trùng hợp hoàn chỉnh amin (A). Cũng có thể sử dụng hỗn hợp các loại hợp chất (meth)acrylat đa chức khác nhau.

Theo một phương án khác, lượng dư mol của amin so với (meth)acrylat được sử dụng để điều chế chất đồng trùng hợp amin bậc hai A. Lượng của hợp chất di(meth)acryl hóa (Ai) so với hợp chất amin phản ứng kép (Aii) sao cho tỷ lệ mol của hợp chất di(meth)acryl hóa (Ai) so với hợp chất amin phản ứng kép (Aii) nhỏ hơn 1. Tốt hơn là tỷ lệ mol của hợp chất di(meth)acryl hóa (Ai) so với hợp chất amin phản ứng kép (Aii) là từ 0,5 đến 0,9, tốt hơn nữa là 0,6 đến 0,8.

Có thể sử dụng nhiều hơn một loại amin phản ứng kép (Aii) và/hoặc nhiều hơn một loại (meth)acrylat lưỡng chức (Ai). Tốt hơn là, một loại amin phản ứng kép (Aii) và/hoặc một loại (meth)acrylat lưỡng chức (Ai) được sử dụng để điều chế chất đồng trùng hợp amin bậc hai A.

Theo một phương án khác, khối lượng phân tử trung bình khối (M_w) được xác định bằng Sắc ký gel (GPC) của chất đồng trùng hợp hoàn chỉnh amin (A) là ít nhất 250 Dalton, tốt hơn là ít nhất 300 Dalton, thậm chí tốt hơn nữa là ít nhất 500 Dalton. Khối lượng phân tử nhiều nhất là 10,000 Dalton, tốt hơn là nhiều nhất là 7,000 Dalton, thậm chí tốt hơn là 5,000 Dalton, tốt nhất là 2,500 Dalton.

Khối lượng phân tử trung bình khối (M_w) và khối lượng phân tử trung bình số (M_n) thường được đo bằng GPC, với các mẫu được hòa tan trong THF, trên cột 3×PLgel 5 μ m cột Hỗn hợp-D LS 300×7,5 mm, M_w khoảng từ 162 đến 377400 g/mol được hiệu chuẩn với chất chuẩn polystyren, ở 40°C.

Amino (meth)acrylat polyme theo sáng chế có chức (meth)acrylat cao. Amino (meth)acrylat polyme có thể bao gồm 2 nhóm (meth)acrylat. Tốt hơn là, amino (meth)acrylat polyme bao gồm 3 hoặc nhiều hơn, tốt hơn nữa là 4 hoặc nhiều hơn, chẳng hạn như 5, 6, 7, 8, 9 hoặc 10 nhóm (meth)acrylat.

Quy trình điều chế amino (meth)acrylat polyme bao gồm (i) cho phản ứng ít nhất một hợp chất di(meth) acryl hóa (A_i) bao gồm hai nhóm (meth)acrylat trên mỗi phân tử với ít nhất một amin phản ứng kép (A_{ii}) để tạo thành chất đồng trùng hợp hoàn chỉnh amin bậc hai (A); và (ii) cho phản ứng chất đồng trùng hợp hoàn chỉnh amin bậc hai (A) với ít nhất một (meth)acrylat đa chức (B) chứa ít nhất hai nhóm este (meth)acrylic và khác với hợp chất di(meth) acryl hóa (A_i). Phản ứng (i) và (ii) được gọi là phản ứng cộng Michael.

Theo một phương án, phản ứng (i) và/hoặc (ii) có thể tiến hành trong điều kiện không có dung môi và/hoặc chất xúc tác. Thông thường, các phản ứng có thể được thực hiện ở nhiệt độ từ -30 độ C đến +150 độ C, nhiệt độ ưu tiên là từ 25 độ C đến 100 độ C. Tốt nhất là, các phản ứng diễn ra trong khoảng từ 30 đến 80 độ C.

Tốt hơn là các phản ứng (i) và/hoặc (ii) được thực hiện trong môi trường khí trơ, ví dụ, trong điều kiện nitơ hoặc argon. Tuy nhiên, điều này không cần thiết để phản ứng thành công.

Theo một số phương án, chất ức chế trùng hợp được thêm vào hỗn hợp phản ứng của phản ứng (i) và/hoặc (ii). Điều này có thể giúp không xảy ra phản ứng trùng hợp không mong muốn trong phản ứng cộng Michael. Các chất ức chế trùng hợp thích hợp bao gồm các sản phẩm đã biết, chẳng hạn như phenol được thế, chẳng hạn như 2,6-di-tert-butyl-p-cresol, hydroquinon, chẳng hạn như metylhydroquinon và thio ete, chẳng hạn như thioglycol hoặc phenothiazin. Các chất ổn định polyme khác cũng có thể được thêm vào trong hoặc sau phản ứng. Thông thường, có thể sử dụng phosphit thơm hoặc béo.

(Meth)acrylat lưỡng chức (A_i)

Theo sáng chế, (meth)acrylat lưỡng chức (A_i) là “di(meth)acrylat, hoặc (meth)acrylat chứa hai nhóm este (meth)acrylic trên mỗi phân tử.

(Meth)acrylat lưỡng chức (A_i) thường được chọn từ các este (meth)acrylic (A_{i1}), polyeste (meth)acrylat (A_{i2}), epoxy (meth)acrylat (A_{i3}) và/hoặc (poly) uretan (meth)acrylat (A_{i4}). Các hợp chất này đã được biết đến trong lĩnh vực kỹ thuật.

Este (meth)acrylic (Ai1) là este của axit (meth)acrylic với diol, tức là với hợp chất về cơ bản chứa hai nhóm hydroxyl. Ví dụ về este (meth)acrylic thích hợp (Ai1) là este của axit (meth)acrylic với polyol lưỡng chức. "axit (meth)acrylic" có nghĩa là axit acrylic, axit metacrylic hoặc hỗn hợp của cả hai. Đặc biệt axit acrylic được sử dụng trong bối cảnh của sáng chế. "Polyol lưỡng chức" có nghĩa là hợp chất có chứa 2 nhóm hydroxyl. Thường thì polyol được sử dụng là polyol béo. Polyol xycloaliphatic cũng có thể được sử dụng. Ví dụ về các polyol lưỡng chức béo thích hợp là (i) rượu di-hydric, chẳng hạn như (poly)propylen glycol (như propylen glycol, dipropylen glycol và tripropylen glycol; 1,3-propandiol; (poly)etylen glycol (ví dụ như dietylen glycol, trietylen glycol, tetraetylen glycol, polyetylen glycol); neopentylglycol (2,2-dimetyl-1,3-propandiol); 2-metyl-1,3-propandiol (MPD); 2-etyl-2-butyl-1,3-propandiol; 1-etyl-2-metyl-1,3-propandiol; 2-etyl-2-metyl-1,3-propandiol; 1,3-butylen glycol; 1,4-butandiol; 2,3-butandiol; 2-butyl-2-etyl-1,3 propandiol (BEPD); pentandiol; 2-metyl-2-etyl-1,3-propan diol; 1,3-pentan diol; 2,2,4-trimetyl-1,3-pentan diol; hexylenglycol; 1,6-hexandiol; 1,8-octan diol 1,12-dodecandiol; 3-hydroxy-2,2-dimetylpropyl 3-hydroxy-2,2-dimetylpropanoat, hydroxylpivalyl hydroxypivalat (HPHP); hydroxypivalat của neopentyl glycol) và/hoặc 2,2,4-trimetyl-1,3-pentandiol (TMPD); và dạng biến đổi lacton hoặc lactit của những dạng này và dạng etoxyl hóa và/hoặc propoxyl hóa của những dạng này. Xycloaliphatic polyol cũng phù hợp chẳng hạn như 1,4-xyclohexandiol, 3,5-dimetylxcyclohexanol (hợp chất cis/trans), 1,4-xyclohexandimetanol, trixyclodecandimetanol, 1,3-bis (4-hydroxyxyclohexyl) propan, 2,2,4,4-tetrametyl xyclobutan 1,3-diol, 1, 3- và 1,4-xyclohexandiol, xyclooctandiol, norbornandiol, pinandiol, decalindiol, dioxan glycol, isosorbit và Bisphenol hydro hóa A, (ib) polyol araliphatic (chẳng hạn như 1,3-xylylendiol) và/ hoặc (ic) polyol thơm chẳng hạn như 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan Bisphenol A. Tốt hơn là diol là neopentylglycol (2,2-dimetyl-1,3-propandiol); 2-metyl-1,3-propandiol (MPD); dipropylen glycol, tripropylen glycol, 2-etyl-2-butyl-1,3-propandiol; 1-etyl-2-metyl-1,3-propandiol; trixyclodecan dimetanol, 2-etyl-2-metyl-1,3-propandiol; 1,3-butylen glycol; 1,4-butandiol; 2,3-butandiol; 2-butyl-2-etyl-1,3 propandiol (BEPD); pentandiol; 2-metyl-2-etyl-1,3-propan diol; 1,3-pentan diol; 2,2,4-trimetyl-1,3-pentan diol; hexylenglycol; 1,6-hexandiol; 1,8-octan diol 1,12-dodecandiol; 3-hydroxy-2,2-dimetylpropyl 3-hydroxy-2,2-dimetylpropanoat, hydroxylpivalyl

hydroxypivalat (HPHP); hydroxypivalat của neopentyl glycol) và/ hoặc 2,2,4-trimetyl-1,3-pentandiol (TMPD); 1,4-xyclohexandimetanol, norbornandiol và/hoặc isosorbit. Tốt nhất là diol là neopentylglycol (2,2-dimetyl-1,3-propandiol); 2-metyl-1,3-propandiol (MPD); 1,4-butandiol; pentandiol; 1,6-hexandiol; trixyclodecan dimetanol hoặc isosorbit diol. Ngoài ra cũng có thể sử dụng hỗn hợp diol.

Các (meth)acrylat lưỡng chức (Ai) thích hợp khác là "polyeste (meth)acrylat" (Ai2). Ở đây có nghĩa là polyeste acrylat, polyeste metacrylat hoặc hỗn hợp của cả hai. Polyeste (meth)acrylat được điều chế bằng cách sử dụng polyeste chứa hydroxyl (polyeste polyol). Chúng có thể được điều chế bằng cách este hóa axit polycarboxylic với polyol bằng các phương pháp đã được biết đến (ví dụ, xem P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 58, 1877 (1936) và J. Am. Chem. Soc. 63, 3083 (1953) hoặc bằng phản ứng mở vòng của polyol với lacton như caprolacton hoặc lactit. Polyol là một diol và axit polycarboxylic là một hợp chất axit dicarboxylic tạo ra một polyeste di(meth)acrylat. Các hợp chất thích hợp ví dụ: EBECRYL® 5849.

(Meth)acrylat lưỡng chức (Ai) thích hợp khác là epoxy (meth)acrylat (Ai3). Trong trường hợp này, nhựa epoxy được phản ứng với axit (meth)acrylic với một lượng theo phương pháp phân tích, liên quan đến chức năng của epoxy. Ete diglycidyl của bisphenol A đặc biệt thích hợp về mặt này. Nhựa epoxy cũng có thể chứa một hoặc nhiều nhóm hydroxyl. Phản ứng với axit acrylic và/hoặc axit metacrylic dẫn đến hình thành các nhóm hydroxyl khác. Este acrylic polyhydric hoặc este metacrylic như vậy được gọi là "epoxy (meth)acrylat" (Ai3). Ở đây có nghĩa là epoxy acrylat, epoxy metacrylat và hỗn hợp của cả hai. Các hợp chất thích hợp bao gồm v.d. EBECRYL® 600, EBECRYL® 3708, EBECRYL® 3701 và EBECRYL® 860.

(Meth)acrylat lưỡng chức (Ai) thích hợp khác là (poly)uretan (meth)acrylat (Ai4). Chúng được hình thành bằng cách bổ sung các este (meth)acrylic có chứa hydroxyl, chẳng hạn như hydroxyetyl, hydroxypropyl hoặc hydroxybutyl (meth)acrylat và các phiên bản biến đổi alkoxyl hóa, lacton hoặc lactit của nó thành các đồng phân đơn hoặc oligome chứa isoxyanato để tạo ra (poly)uretan (meth)acrylat (Ai4). Thuật ngữ (poly)uretan dùng để chỉ cả uretan và polyuretan cũng như hỗn hợp của cả hai. Được ưu tiên là "polyuretan di(meth)acrylat". Các (poly)uretan (meth)acrylat có thể là polyuretan

diacrylat, polyuretan dimetacrylat hoặc hỗn hợp của chúng. Được ưu tiên là polyuretan (meth)acrylat béo và nhiều hơn nữa cụ thể là polyuretan di(meth)acrylat béo. Các hợp chất thích hợp bao gồm EBECRYL[®] 8402, EBECRYL[®] 4858 và EBECRYL[®] 4859.

(Meth)acrylat lưỡng chức (Ai) được sử dụng trong sáng chế có thể là các hợp chất đơn phân, oligome và/hoặc cao phân tử. Thông thường, các hợp chất (Ai) được sử dụng có khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) từ 150 đến 2,000, điển hình hơn là từ 200 đến 2,000 Dalton. Thông thường, Mn của các hợp chất (Ai) nhiều nhất là 2,000, tốt hơn là 1,000, tốt hơn nữa là 500, và tốt nhất là 300 Dalton, và tốt nhất là ít nhất 150 và 200 Dalton.

Theo một phương án ưu tiên của sáng chế, (meth)acrylat lưỡng chức (Ai) được chọn từ các este (meth)acrylic (Ai1) và/hoặc polyeste (meth)acrylat (Ai2). Đặc biệt được ưu tiên trong bối cảnh của sáng chế là các este di(meth)acrylic (Ai1).

Amin phản ứng kép Aii

(Meth)acrylat lưỡng chức (Ai) như được mô tả ở trên được phản ứng với các hợp chất amin phản ứng kép (Aii) để tạo thành chất đồng trùng hợp amin hoàn chỉnh bậc hai (A)

Amin phản ứng kép (Aii) có thể là bất kỳ amin nào bao gồm hai chức NH phản ứng với hợp chất (meth)acrylat. Ví dụ: hợp chất amin (Aii) được chọn từ các hợp chất amin Aii-1 có chứa một (chính xác một) nhóm amin bậc một và/hoặc từ (Aii-2) hợp chất amin chứa hai (chính xác hai) nhóm amin bậc hai. Các hợp chất amin (Aii) được sử dụng trong sáng chế tốt hơn là có khối lượng phân tử từ 500 Dalton trở xuống, tốt hơn là từ 300 Dalton trở xuống, thậm chí tốt hơn nữa là từ 200 Dalton trở xuống. Trong sáng chế này, khối lượng phân tử thường được tính từ công thức hóa học của amin.

Ví dụ về hợp chất amin (Aii-1) có chứa một nhóm amin bậc một là những hợp chất tương ứng với công thức R1-NH₂ (I), trong đó R1 đại diện cho một anky, alkyl này tùy ý được thế bằng nhóm hydroxy, alkoxy và/hoặc aryl. Hợp chất (Aii-1) có thể ví dụ được chọn từ một hoặc nhiều chất sau đây: metylamin, etylamin, etanolamin, n-propylamin, iso-propylamin, n-butylamin, iso-butylamin, sec-butylamin, ter-butylamin, 3-metylbutylamin, n-pentylamin, iso-pentylamin, n-hexylamin, n-octylamin, n-

dodexylamin, 2-ethylhexylamin, iso-nonylamin, xyclopentylamin, xyclohexylamin, 2-metylxcyclohexylamin, benzylamin, 2-(2-aminoetoxy)etanol, 5-aminopentanol, 3-amino-1-propanol, iso-propanolamin, 2-amino-2-metyl-1-propanol, 2-metoxyetylamin, 2-etoxyetylamin, 3-metoxypropylamin, 1-metoxyisopropylamin, 3-etoxypropylamin, 3-isopropoxypropylamin, 3-(2-metoxyetoxy)propylamin, 3-(2-ethylhexyloxy)propylamin, furfurylamin, 4-(2-Aminoetyl)mocpholin và hỗn hợp của chúng. Bên cạnh một hợp chất amin bậc một có thể bao gồm một hoặc nhiều nhóm amin bậc ba. Các ví dụ thích hợp bao gồm N,N-dialkyl-diaminoalkan và N,N-dialkanol-diaminoalkan là N,N-dialkyldiaminopropan và/hoặc N,N-dialkanoldiaminopropan, ví dụ N,N-dimetyl-1,3-diaminopropan (DMPA), N,N-dietyl-1,3-diaminopropan, N,N-dietanol-1,3-diaminopropan N,N-di-n-propyl-1,3-diaminopropan, 4-mocpholinopropylamin, 3-(N-piperidino)propylamin và/hoặc N,N-diphenyl-1,3-diaminopropan.

Các hợp chất amin phản ứng kép (Aii-2) thích hợp có thể được sử dụng là ví dụ những hợp chất tương ứng với công thức $R_2HNR_4-NHR_3$ (II) trong đó R_2 và R_3 đại diện, độc lập, một alkyl, được thể tùy ý bởi hydroxy, alkoxy, amin bậc ba và/hoặc aryl, với điều kiện là R_2 và R_3 có thể được liên kết để tạo thành vòng, và R_4 được chọn từ nhóm chuỗi alkylen và aralkylen, chứa tối đa 50 nguyên tử carbon (thường lên đến 20 nguyên tử carbon) và có thể chứa từ 1 đến 20 liên kết ete (thường từ 1 đến 8 liên kết ete) và/hoặc từ 1 đến 3 liên kết amin bậc ba. Thuật ngữ "alkylen", như được sử dụng ở đây có nghĩa là để chỉ các gốc hydrocarbon thẳng, phân nhánh hoặc mạch vòng hai hóa trị. Thuật ngữ "aralkylen", như được sử dụng ở đây có nghĩa là để chỉ một alkylen trong đó một hoặc nhiều nhóm hydro được thế bằng nhóm aryl. Tốt hơn là R_4 được chọn từ nhóm các gốc hóa trị hai của etylen, 1,2-propylen, trimetylen, hexametylen, 2,2-dimetylpropylen, 1-metyltrimetylen, 1,2,3-trimetyltetrametylen, 2-metyl-pentametylen, 2,2,4-(hoặc 2,4,4)trimetylhexametylen, metaxylylen, 3,5,5-trimetylxcyclohexyl-1-en-3-metylen, bis(xyclohexyl-4-en)metan, bis(4-metylxcyclohexyl-3-en)metan, xyclohexyl-1,3-en, xyclohexyl-1,4-en, 1,4-bis(propoxyl-3-en)butan, 3,6-dioxaoctylen, 3,8-dioxadodexylen, 4,7,10-trioxatridexylen, poly(oxytetrametylen), poly(oxypropylen) với 2 đến 15 đơn vị 1,2-propylen oxit, poly(oxypropylen-co-oxyetylen) với 2 đến 15 đơn vị propylen oxit và 2 đến 15 đơn vị etylen oxit, 2,2-dimetylpropylen. Ví dụ về các hợp chất amin (Aii-2) bao

gồm N,N-dimetyletylenđiamin, 1,4,7-trimetyldietylenđiamin, piperazin, 2,3,5,6-tetrametylpiperazin, N,N'-di-ter-butyletylenđiamin.

Ưu tiên các alkylamin (Aii-1) trong đó nhóm alkyl bao gồm từ 1 đến 30 nguyên tử carbon, cụ thể là từ 1 đến 18 nguyên tử carbon, cụ thể hơn là từ 1 đến 14 nguyên tử carbon, thậm chí cụ thể hơn là 1 đến 8 nguyên tử carbon mà nhóm alkyl này tùy ý có thể được thế bằng một hoặc nhiều nhóm hydroxy. Thuật ngữ "alkyl", như được sử dụng ở đây, được định nghĩa là bao gồm các gốc hidrocarbon no đơn chức có mạch thẳng, phân nhánh hoặc nửa mạch vòng hoặc kết hợp của chúng.

Cụ thể ưu tiên là etylamin, n-propylamin, n-butylamin, n-hexylamin, 2-etylhexylamin, xyclohexylamin, n-octylamin, n-dodexylamin, 2-(2-aminoetoxy)etanol, 5-aminopentanol, etanolamin, 3-amino-1-propanol, iso-propanolamin, 2-amino-2-metyl-1-propanol và N,N-dialkyl-diaminoalkan, và hỗn hợp của chúng. Cụ thể ưu tiên là etylamin, n-propylamin, iso-propanolamin, n-butylamin, iso-butylamin, n-pentylamin, iso-pentylamin, n-hexylamin, 2-etylhexylamin, n-octylamin và hỗn hợp của chúng. Ưu tiên hơn nữa là etylamin, n-propylamin, n-butylamin và hỗn hợp của chúng.

Tốt hơn là trong quá trình điều chế chất đồng trùng hợp hoàn chỉnh amin bậc hai (A), (meth)acrylat lưỡng chức (Ai) được thêm vào amin hoàn chỉnh kép (Aii) theo cách có lượng dư amin hiện diện trong suốt thời gian phản ứng. Cũng có thể đảo ngược thứ tự và thêm amin phản ứng kép vào (meth)acrylat lưỡng chức. Trong trường hợp thứ hai, lượng dư mol cuối cùng của amin phản ứng kép được sử dụng.

(Meth)acrylat đa chức (B)

Chất đồng trùng hợp hoàn chỉnh amin bậc hai (A) theo sáng chế còn phản ứng với hợp chất (meth)acrylat đa chức (B) khác với hợp chất (meth)acrylat (Ai) để tạo thành amin acrylat(meth) theo sáng chế. Các điều kiện phản ứng tương tự như mô tả ở trên đối với phản ứng của hợp chất (meth)acrylat (Ai) với hợp chất amin (Aii) - xem phản ứng (ii) ở trên.

Tốt hơn là tỷ lệ mol của hợp chất (meth)acrylat đa chức (B) so với chất đồng trùng hợp hoàn chỉnh amin bậc hai (A) ít nhất là 2:1. Tỷ lệ tốt hơn là không quá 10:1, tốt nhất là không quá 6:1.

Thông thường một loại đơn của hợp chất (meth)acrylat đa chức (B) được sử dụng, mặc dù nó có thể được trộn với một hoặc nhiều loại hợp chất (meth)acrylat đa chức khác. Amino (meth)acrylat theo sáng chế có chức (meth)acrylat cao. Tốt hơn là, chức có thể là 2 hoặc nhiều hơn và tốt nhất là 3 hoặc nhiều hơn, tốt hơn là 4 hoặc nhiều hơn, chẳng hạn như 5,6, 7,8,9 hoặc 10.

Hợp chất (meth)acrylat đa chức (B) khác với hợp chất (meth)acrylat lưỡng chức (Ai). Tốt hơn là hợp chất (meth) acryl hóa đa chức (B) là hợp chất (meth)acrylat ba chức hoặc cao hơn. Các hợp chất (meth)acryl hóa (B) là các este của axit (meth) acrylic với các polyol, tức là với các hợp chất chứa ba nhóm hydroxyl trở lên. Ví dụ về polyol ba chức hoặc cao hơn thích hợp để tạo hợp chất (meth)acryl hóa B bao gồm rượu tri-hydric, ví dụ nhưng không giới hạn ở trimetylolpropan, glyxerol, lacton hoặc dạng biến đổi lactit của những chất này và dạng etoxyl hóa và/hoặc propoxyl hóa của những chất này; rượu tetra-hydric, chẳng hạn như pentaerythritol hoặc dime trimetylolpropan, các dạng biến đổi của lacton hoặc lactit của những chất này và dạng etoxyl hóa và/hoặc propoxyl hóa của chúng; rượu hexa-hydric như nhưng không giới hạn ở dạng dipentaerythritol, dạng biến đổi lacton hoặc lactit của những chất này và dạng etoxyl hóa và/hoặc propoxyl hóa của những chất này.

Amino (meth)acrylat polyme

Tốt hơn là amino (meth)acrylat polyme có hàm lượng liên kết đôi (tính theo meq C = C/g) ít nhất là 0,5 meq/g, tốt hơn nữa là ít nhất 0,75 meq/g, tốt nhất là 1 meq/g. Hàm lượng nitơ của (meth)acrylat polyme theo sáng chế tốt hơn là từ 1 đến 6 meq N/g, tốt hơn nữa là từ 1,2 đến 5 meq N/g và tốt nhất là từ 1,4 đến 4 meq N/g. Thông thường, amin (meth)acrylat polyme theo sáng chế là chất lỏng ở nhiệt độ phòng và có độ nhớt ở 25°C từ 200 đến 200.000 mPa.s, tốt hơn là từ 500 đến 100.000 mPa.s, tốt nhất là từ 1.000 đến 75.000 mPa.s. Độ nhớt thường được đo bằng máy đo lưu biến dạng hình nón và dạng tấm MCR100 (Paar-Physica) theo ISO 3219. Hình dạng hệ thống đo để đo amino (meth)acrylat polyme theo sáng chế có đường kính 50 mm và góc 1° cho hình nón. Hệ thống đo là một đường cong dòng chảy với tốc độ cắt có kiểm soát, từ $D = 0 \text{ s}^{-1}$ (độ nhớt bằng không), $D = 2,5 \text{ s}^{-1}$ đến $D = 2500 \text{ s}^{-1}$ ở 25°C.

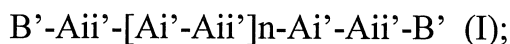
Amino (meth)acrylat polyme theo sáng chế cũng có mùi nhẹ sau khi hóa rắn, điều này làm cho chúng có thể sử dụng được trong các ứng dụng như bao bì thực phẩm, nơi cần tuyệt đối tránh mùi lạ.

Hơn nữa, các amino (meth)acrylat này cho thấy thời gian sử dụng đủ lâu để làm cho chúng có thể sử dụng được trong môi trường công nghiệp. Cuối cùng, các amino (meth)acrylat này thường có độ màu thấp (dưới 1 Gardner), khiến chúng có thể sử dụng được trong các lớp phủ, chất kết dính hoặc vecni trong suốt.

Các amino (meth)acrylat polyme đặc biệt rất hiệu quả trong các ứng dụng hóa rắn năng lượng thấp. Chúng cũng thích hợp trong các ứng dụng đòi hỏi tốc độ hóa rắn cao như ngành nghệ thuật đồ họa.

Amino (meth)acrylat polyme theo sáng chế và/hoặc chế phẩm hóa rắn bằng bức xạ chứa amino (meth)acrylat polyme, rất thích hợp để sử dụng làm chất tăng cường hóa rắn bề mặt và do đó làm tăng độ hóa rắn bề mặt khi được sử dụng trong lớp phủ cho các ứng dụng UV và hơn thế nữa, cụ thể là các ứng dụng LED UV. Chúng hoạt động hiệu quả như các chất tăng cường amin.

Amino (meth)acrylat polyme có thể là polyme được biểu thị bằng công thức (I)



Trong đó

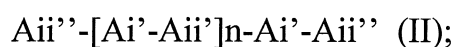
n là số nguyên từ 0 đến 10

Ai' là đơn vị có nguồn gốc từ hợp chất di(metacrylat) Ai

Aii' là đơn vị có nguồn gốc từ hợp chất amin phản ứng kép Aii

B' là đơn vị có nguồn gốc từ hợp chất (meth)acrylat lưỡng chức B .

Chất đồng trùng hợp hoàn chỉnh amin bậc hai có thể được biểu thị bằng công thức (II):



Trong đó n là số nguyên từ 0 đến 10

Ai' là đơn vị có nguồn gốc từ hợp chất di(metacrylat) Ai

Aii' là đơn vị có nguồn gốc từ hợp chất amin phản ứng kép Aii

Aii'' là đơn vị có nguồn gốc từ hợp chất amin phản ứng kép Aii và bao gồm một nhóm amin bậc hai.

Các amino (meth)acrylat polyme theo sáng chế có thể được sử dụng để sản xuất lớp phủ, sơn, mực, vecni (kể cả vecni in đề) và chất kết dính nhưng cũng để sản xuất lớp phủ gel, vật liệu tổng hợp, chế phẩm đúc hoặc sản phẩm 3D. Vật liệu của sáng chế còn phù hợp để sử dụng trong in 3D.

Chế phẩm hóa rắn bằng bức xạ

Chế phẩm hóa rắn bằng bức xạ được sử dụng trong sáng chế tốt hơn là chứa ít nhất 0,5 phần trăm trọng lượng một hoặc nhiều amino (meth)acrylat polyme như được mô tả ở trên (bất kỳ loại nào ở trên). Tốt hơn nữa là chế phẩm chứa ít nhất 2 phần trăm trọng lượng một hoặc nhiều amino (meth)acrylat theo sáng chế. Tốt nhất là chế phẩm chứa ít nhất 5 phần trăm trọng lượng một hoặc nhiều amino (meth)acrylat theo sáng chế. Lượng amino (meth)acrylat polyme theo sáng chế thường không vượt quá 99 phần trăm trọng lượng (phần trăm trọng lượng). Tốt hơn là lượng amino (meth)acrylat polyme theo sáng chế thường không vượt quá 90, tốt hơn là 75, tốt nhất là 50 phần trăm trọng lượng (phần trăm trọng lượng).

Amino (meth)acrylat polyme theo sáng chế được phát hiện là rất hiệu quả trong quá trình hóa rắn UV và EB (chùm điện tử) và có thể được sử dụng một mình hoặc cùng với tiền chất polyme hóa rắn bằng bức xạ khác (C). Thuật ngữ "khác" có nghĩa là (meth)acrylat khác với amino (meth)acrylat theo sáng chế.

Thuật ngữ tiền chất polyme được sử dụng để chỉ một monome hoặc oligome hoặc hỗn hợp của chúng có chức năng polyme hóa thích hợp, tốt hơn là bao gồm ở các đầu của chuỗi hoặc bên dọc theo chuỗi, một hoặc nhiều nhóm acrylic, metacrylic hoặc vinyl. Tiền chất polyme hóa rắn bằng bức xạ này thường là monome hoặc oligome bao gồm một hoặc nhiều nhóm acrylic, metacrylic hoặc vinyl. Tốt hơn là nó là hợp chất (meth)acrylat hóa (C) khác với amino (meth)acrylat polyme theo sáng chế. Chế phẩm hóa rắn bằng bức xạ có thể tùy ý bao gồm 1 phần trăm một hoặc nhiều hợp chất (meth)acryl hóa (C).

Các oligome (C1) được ưu tiên bao gồm oligome acrylic (meth)acryl hóa, (meth)acrylat axit thiom, polybutadien (meth)acryl hóa, polyeste (meth)acryl hóa, uretan (meth)acrylat, epoxy (meth)acrylat và (meth)acrylat siêu phân nhánh như polyeste polyol (meth)acrylat siêu phân nhánh. Các oligome (C1) được ưu tiên là những chất có khối lượng phân tử trung bình ít nhất là 1,000 và không quá 6,000 Dalton.

Khi được sử dụng, lượng oligome (C1) trong chế phẩm có thể hóa rắn bằng bức xạ thường ít nhất là 1 phần trăm trọng lượng, tốt hơn là ít nhất là 5 phần trăm trọng lượng, tốt nhất là ít nhất 10 phần trăm trọng lượng. Lượng oligome thường không vượt quá 95 phần trăm trọng lượng, tốt hơn là nó không vượt quá 90 phần trăm trọng lượng, tốt nhất là nó không vượt quá 75 phần trăm trọng lượng, so với tổng trọng lượng.

Chế phẩm hóa rắn bằng bức xạ cũng có thể chứa các monome (meth)acryl hóa (C2) có khối lượng phân tử thấp hơn như axit (meth)acrylic, beta-carboxyetyl (meth)acrylat, butyl(meth)acrylat, metyl(meth)acrylat, isobutyl (meth)acrylat, 2-ethylhexyl(meth)acrylat, xyclohexyl (meth)acrylat, n-hexyl (meth)acrylat, isobornyl (meth)acrylat, isooctyl (meth)acrylat, n-lauryl (meth)acrylat, octyl/decyl (meth)acrylat, 2-hydroxyetyl(meth)acrylat, phenoxyetyl(meth)acrylat, nonylphenoletoxylat mono(meth)acrylat, 2-(2-etoxyetoxy)etyl(meth)acrylat, 2-butoxyetyl (meth)acrylat, Cardura (meth)acrylat ((meth)acrylat của glycidyl este của axit neodecanoic còn được biết là Cardura(R) E-10P), phenylglycidylete(meth)acrylat và các dẫn xuất etoxyl hóa hoặc/và propoxyl hóa của chúng, (meth)acrylat thu được từ quá trình este hóa với axit (meth) acrylic của ete glycidyl béo, cụ thể là những acrylat trong đó chuỗi alkyl bao gồm từ 6 đến 24 nguyên tử carbon, tốt hơn là từ 8 đến 18 nguyên tử carbon, và/hoặc của este glycidyl của axit carboxylic no và không no, cụ thể là các este glycidyl của axit alkyl carboxylic mạch dài, trong đó chuỗi alkyl, 1,6- hexadiol di(meth)acrylat, trixyclodecan dimetanol di(meth)acrylat, isosorbit di(meth)acrylat, di hoặc tri propylen glycol di(meth)acrylat, neopentylglycoldi(meth)acrylat etoxyl hóa và/hoặc propoxyl hóa, isosorbit di(meth)acrylat, và các dẫn xuất etoxyl hóa và/hoặc propoxyl hóa của chúng, bisphenol A di(meth)acrylat và các dẫn xuất etoxyl hóa và/hoặc propoxyl hóa của chúng, trimetylolpropantri(meth)acrylat và các dẫn xuất etoxyl hóa và/hoặc propoxyl hóa của chúng, di-trimetylolpropantri(meth)acrylat, glyxeroltri(meth)acrylat và các dẫn xuất etoxyl hóa và/hoặc propoxyl hóa của chúng, pentaerythritoltri(meth)acrylat (PETIA) và các dẫn

xuất etoxyl hóa và/hoặc propoxyl hóa của chúng, dipentaerythritol penta hoặc hexaacrylat và các dẫn xuất etoxyl hóa và/hoặc propoxyl hóa của chúng.

Khi được sử dụng, số lượng monome (C2) trong chế phẩm hóa rắn bằng bức xạ thường là ít nhất 1 phần trăm, tốt hơn là ít nhất 5 phần trăm trọng lượng, tốt hơn nữa là ít nhất 10 phần trăm trọng lượng. Số lượng oligome thường không vượt quá 99 phần trăm trọng lượng, tốt hơn là không vượt quá 95 phần trăm trọng lượng, tốt nhất là không vượt quá 80 phần trăm trọng lượng so với tổng trọng lượng.

Theo một phương án cụ thể của sáng chế, hợp chất (C) là một amino (meth)acrylat khác với (meth)acrylat polyme theo sáng chế. Ví dụ về amino (meth)acrylat như vậy là EBECRYL(R) 80, 81, 83, 85, LEO 10551, LEO 10552 hoặc LEO 10553 có sẵn từ Allnex. Tuy nhiên, tốt hơn là không sử dụng amino (meth)acrylat (C) loại như vậy.

Chế phẩm có thể hóa rắn bằng bức xạ được sử dụng trong sáng chế thường bao gồm ít nhất một chất khơi mào cảm quang là hợp chất có thể tạo ra các gốc bằng cách hấp thụ ánh sáng, điển hình là tia UV. Các chất khơi mào cảm quang điển hình được mô tả trong "Hóa học của quá trình trùng hợp gốc tự do", được biên tập bởi Graeme Moad và David H.Solomon; Pergamon (1995), từ trang 84 đến 89. Chất khơi mào cảm quang học có thể sử dụng trong các chế phẩm được sử dụng trong sáng chế có thể được chọn từ hydroxyketon, aminoketon, benzildimetyl-ketal, axyl phoshin, dẫn xuất benzophenon, thioxanton và hỗn hợp của chúng. Các chất khơi mào cảm quang polyme hoặc đa chức đã biết chiết xuất khó hơn các sản phẩm monome được ưu tiên. Thông thường, lượng chất khơi mào cảm quang trong chế phẩm bao gồm từ 0 đến 15 phần trăm trọng lượng, tốt hơn là từ 1 đến 10 phần trăm trọng lượng, tốt nhất là từ 1 đến 5 phần trăm trọng lượng.

Theo một cách khác, chế phẩm hóa rắn bằng bức xạ theo sáng chế hóa rắn mà không cần chất khơi mào cảm quang, thường là bằng chùm tia điện tử qua hóa rắn tia cực tím không có chất khơi mào cảm quang cũng có thể được, chẳng hạn như khi sử dụng đèn Excimer.

Chế phẩm hóa rắn bằng bức xạ cũng có thể chứa các chất phụ gia thường được sử dụng trong vecni, sơn, chất phủ, chất kết dính và mực, chẳng hạn như chất làm ướt chất nền, chất chống bọt, chất phân tán, chất điều chỉnh dòng chảy, chất chống trượt, chất pha loãng dẻo, chất chống cháy, chất bảo vệ tia UV, chất xúc tác kết dính, chất tăng cường

amin, chất gia cố và chất ổn định. Tổng lượng phụ gia thường được sử dụng thường không vượt quá 10 phần trăm trọng lượng. Tốt hơn là, chế phẩm bao gồm từ 0,01 đến 5 phần trăm trọng lượng chất phụ gia thường được sử dụng như được mô tả ở trên.

Chế phẩm hóa rắn bằng bức xạ cũng có thể chứa một hoặc nhiều bột màu, chất màu hoặc chất nhuộm màu. Chất nhuộm màu, chất màu và bột màu có thể sử dụng trong chế phẩm của sáng chế là các chất màu được biết đến trong lĩnh vực kỹ thuật này. Danh sách các chất nhuộm màu như vậy có thể được tìm thấy trong Chỉ số màu. Cụ thể hơn, những chất nhuộm màu đó có thể được trích dẫn trong Process Yellow 13 (Diarylide Yellow - Irgalite BAW of Ciba, Permanent GR of Clariant), Process Magenta Pigment 57 (Bona Calcium - Ilobona 4BY of Sun, Irgalite SMA of IGM), Process Blue 15.3 (Đồng Phthalocyanine - Irgalite GLO của IGM, Hostaperm Blue B2G của Clariant), Process Black 7 (Oxidised Carbon Black - Special Black 250; Special Black 350 of Degussa), v.v. Các chất nhuộm màu và/hoặc bột màu được ưu tiên sử dụng ở 0 đến 50 phần trăm trọng lượng của tổng trọng lượng của chế phẩm hóa rắn bằng bức xạ, tốt hơn là ở 0 đến 40 phần trăm trọng lượng.

Chế phẩm hóa rắn bằng bức xạ cũng có thể bao gồm từ 0 đến 20 phần trăm trọng lượng chất độn hoặc chất pha loãng hoặc dung môi không phản ứng. Chế phẩm hóa rắn bằng bức xạ theo sáng chế có thể được tạo ra bằng cách trộn các hợp chất đã chọn của chúng theo các phương pháp thông thường đã biết. Hỗn hợp có thể được gia nhiệt, nếu muốn, để dễ trộn.

Chế phẩm hóa rắn bằng bức xạ như được mô tả ở trên được sử dụng để làm vecni (bao gồm vecni in đè), chất phủ, sơn, chất kết dính và mực. Mực được hiểu là mực lỏng cũng như mực dán. Cụ thể, mực in nổi bằng khuôn mềm, mực in bằng lực, mực in phun, mực in offset và/hoặc mực in chụp tĩnh điện có thể được sản xuất bằng cách sử dụng amino (meth)acrylat theo sáng chế. Mực thường chứa bột màu, chất màu và/hoặc chất nhuộm màu cùng với các chất phụ gia có thể có khác như chất độn, chất làm ướt và điều chỉnh dòng chảy, chất phụ gia láng phẳng bề mặt, chất điều chỉnh độ nhớt và chất phân tán. Chúng còn có thể được sử dụng trong việc sản xuất vật liệu tổng hợp và lớp phủ gel; chế phẩm đúc khuôn hoặc để sản xuất các sản phẩm 3D.

Amino (meth)acrylat polyme theo sáng chế cũng rất thích hợp để sản xuất các chế phẩm phủ và để phủ các loại chất nền khác nhau. Một khía cạnh khác của sáng chế do đó đề cập đến phương pháp phủ một sản phẩm hoặc chất nền gồm các bước sau:

(a) cung cấp chế phẩm hóa rắn bằng bức xạ có chứa amin (meth)acrylat polyme như được mô tả ở trên,

(b) áp dụng chế phẩm lên bề mặt, và

(c) chiếu xạ bề mặt bằng tia bức xạ quang hóa.

Phương pháp này đặc biệt thích hợp để cải thiện việc hóa rắn bề mặt.

Trong phương pháp này, ưu tiên đèn LED UV được sử dụng làm nguồn chiếu xạ và cụ thể hơn là đèn phát xạ ở bước sóng 365, 385, 395 hoặc 405 nm.

Theo một phương án, chế phẩm có thể được phủ lên bề mặt bằng bất kỳ kỹ thuật phủ nào, bao gồm kỹ thuật phun, che, nhúng, đệm và phủ cuộn, cũng như bất kỳ kỹ thuật in nào như in thạch bản, in bằng lụa, in nổi bằng khuôn mềm, in lõm và in phun.

Chất nền được phủ hoặc in có thể là bất kỳ chất nền nào, chẳng hạn như gỗ, kim loại, giấy, nhựa, vải, sợi, gốm, bê tông, thạch cao, thủy tinh, v.v. Đã thu được kết quả tốt với chất nền dẻo, cụ thể là với giấy và chất nền nhựa. Vật liệu của sáng chế cho phép ứng dụng mực, lớp phủ, sơn và vecni (bao gồm cả vecni in đè) của sáng chế trên các vật liệu nhạy cảm với nhiệt như v.d. MDF, một số hợp kim kim loại, v.v.

Lớp phủ có thể là lớp phủ trong hoặc lớp phủ có sắc tố. Lớp phủ sắc tố có thể là lớp phủ dựa trên các sắc tố nhẹ (chẳng hạn như màu trắng, xanh nhạt, v.v.).

Việc chiếu xạ bề mặt có thể được thực hiện bằng các điện tử năng lượng cao (EB) hoặc bức xạ UV. Để chiếu xạ tia cực tím, nhiều loại đèn có thể được sử dụng, từ đèn UV áp suất trung bình cổ điển Hg, đèn UV halogen kim loại đến điốt phát tia UV, không loại trừ các loại đèn/đèn LED khác phát ra tia UV.

Có thể sử dụng nhiều loại tia bức xạ quang hóa khác nhau như bức xạ tia cực tím (UV), bức xạ gamma và chùm tia điện tử. Phương tiện hóa rắn bằng bức xạ được ưu tiên là bức xạ tia cực tím. Bất kỳ nguồn tia cực tím nào, miễn là một phần của tia phát xạ có thể được hấp thụ bởi (hệ thống) chất khơi mào cảm quang, có thể được sử dụng làm

nguồn bức xạ, chẳng hạn như đèn thủy ngân áp suất cao hoặc thấp, ống catốt lạnh, đèn đen, đèn UV-A, đèn Xenon, đèn LED tia cực tím, tia laser cực tím và đèn nháy hoặc thậm chí là các nguồn ánh sáng nhìn thấy được. Hiện tại trên thị trường có đèn LED UV 365, 385, 395 và 405 nm.

Các lớp phủ, vecni (kể cả vecni in đè), sơn, chất kết dính và mực thu được bằng phương pháp theo sáng chế có thể hóa rắn ở tốc độ dòng cao hoặc với bức xạ năng lượng thấp, điều này làm cho chúng rất thích hợp cho các ứng dụng bao gói, chẳng hạn như bao bì thực phẩm, mà còn các loại bao bì khác được sử dụng cho các sản phẩm xa xỉ như mỹ phẩm và dược phẩm. Cũng được đề xuất trong sáng chế này là các vật liệu đóng gói thực phẩm được phủ hoặc in bằng chế phẩm hóa rắn bằng bức xạ theo sáng chế (bất kỳ loại nào trong số các chế phẩm được mô tả).

Do đó, sáng chế cũng đề cập đến lớp phủ, vecni (kể cả vecni in đè), sơn, chất kết dính và mực thu được bằng phương pháp theo sáng chế và/hoặc được điều chế từ amino (meth)acrylat polyme theo sáng chế.

Thông thường, công nghệ UV LED được sử dụng trong thị trường kỹ thuật đồ họa, trong sơn phủ gỗ, thiết bị điện tử, sản xuất vật liệu tổng hợp, lớp phủ gel, chế phẩm đúc, in 3D, v.v.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế được minh họa bằng các ví dụ sau đây, nhưng không giới hạn ở các ví dụ này.

Ví dụ 1

Một bình phản ứng được nạp 292g n-butylamin (4 mol) (amin phản ứng kép Aii) cũng như 200 ppm chất ổn định so với tổng lượng n-butylamin và HDDA. Hỗn hợp phản ứng được gia nhiệt và nhiệt độ được đặt ở 50 độ C. 678 g HDDA (3 mol) ((meth)acrylat lưỡng chức Ai) được thêm vào từng giọt sao cho nhiệt độ không quá 75°C. Sau khi bổ sung xong, hỗn hợp được phản ứng thêm trong 16 giờ ở 60°C. Sau đó, hỗn hợp phản ứng được làm lạnh xuống 40°C và 932 g ditrimetylolpropan tetraacrylat (2 mol) (DiTMPTA) (hợp chất meth (acryl hóa) B) được thêm vào trong quá trình khuấy trong khoảng thời gian 30 phút. Sau khi hoàn thành việc bổ sung, nhiệt độ phản ứng được tăng lên 70°C và

để nguội ở nhiệt độ này cho đến khi biến mất đỉnh amin bậc hai ở 1642 cm^{-1} trong phổ hồng ngoại gần. Một sản phẩm trong suốt, mùi nhẹ được tạo thành với độ nhớt 41000 mPa.s được đo bằng C&P ở 25°C . Sản phẩm có hàm lượng nitơ* là $2,1\text{ meq/g}$ và hàm lượng liên kết đôi** là $3,2\text{ meq/g}$. Lượng acrylat lưỡng chức HDDA còn lại được đo bằng HPLC-UV là dưới 100 ppm .

Bảng 1 thể hiện lượng của mỗi hợp chất đã được sử dụng.

	Ví dụ 1	Ví dụ 2	Ví dụ 3	Ví dụ 4	Ví dụ 5	Ví dụ 6	Ví dụ 7	Ví dụ 8	Ví dụ 9	Ví dụ 10	Ví dụ 11
Butylamin	292 g (4 mol)	292 g (4 mol)	219. g (3 mol)	292 g (4 mol)	292 g (4 mol)	219 g (3 mol)	292. g (4 mol)	292. g (4 mol)			292 g (4 mol)
monoetanolamin									244 g (4 mol)		
N,N'-Dimetyl-1-3- propandiamin										408 g (4 mol)	
HDDA	678 (3 mol)	678 (3 mol)	452 (2 mol)	678 (3 mol)	678 (3 mol)	452 (2 mol)	678 (3 mol)	678 (3 mol)	678 (3 mol)	678 (3 mol)	
DPGDA											726 (3 mole)
DiTMPTA	932 (2 mol)	1165 (2,5 mol)							932 (2 mol)	1165 (2 mol)	932 (2 mol)
EBECRYL 45			1204 (2 mol)	1204 (2 mol)	1806 (3 mol)						
OTA-480						960 g (mol)	960 g (mol)				
DPHA								2096 (4 mol)			
Độ nhớt (mPa.s ở 25°C)	41000	17100	5300	7950	2300	2300	2470	30000	15700	32400	17700
Hàm lượng N (meq/g)*	2,1	1,9	1,6	1,8	1,4	1,8	2,1	1,3	2,2	3,5	2,1
Hàm lượng liên kết đôi (meq/g)**	3,2	3,7	3,2	2,8	3,6	2,5	2,1	7,2	3,2	3,6	3,1
HDDA/DPGDA dư (ppm)**	< 100	100	145	< 100	< 100	130	110	< 100	<100	120	125

Bảng 1 - EBECRYL 45 là một polyete acrylat bốn chức được bán trên thị trường của allnex

*hàm lượng N được tính

$$N \text{ meq/g} = ((\text{khối lượng amin phản ứng kép } A_{ii} / M_w \text{ amin phản ứng kép } A_{ii} \times \text{số nguyên tử nitơ có trong hợp chất } A_{ii}) / (\text{khối lượng hợp chất B} + \text{khối lượng hợp chất } A_i + \text{khối lượng hợp chất } A_{ii})) \times 1000$$

ví dụ 1

$$N \text{ meq/g trong ví dụ 1} = ((292\text{g} / 73\text{g} / \text{mol} \times 1) / (932\text{g} + 678\text{g} + 292\text{g})) \times 1000 = 2,1 \text{ meq/g}$$

** hàm lượng liên kết đôi được tính:

$$\text{hàm lượng liên kết đôi (meq/g)} = (\# \text{ mol hợp chất B} \times (\text{meth}) \text{ acrylat chức} + \# \text{ mol hợp chất } A_i \times 2 - \# \text{mole của hợp chất } A_{ii} \times \text{NH chức}) / (\text{khối lượng hợp chất B} + \text{khối lượng hợp chất } A_i + \text{khối lượng hợp chất } A_{ii}) \times 1000$$

$$\text{hàm lượng (meth)acrylat (meq / g)} = ((2 \text{ mol} \times 4) + (3 \text{ mol} \times 2) - (4 \text{ mol} \times 2)) / (932\text{g} + 678\text{g} + 292\text{g}) \times 1000 = 3,2 \text{ meq/g}$$

*** Việc định lượng hàm lượng Hexandiol diacrylat (= HDDA) và Dipropylenglycol diacrylat (DPGDA) trong các sản phẩm của Radcure được thực hiện bằng cách sử dụng sắc ký lỏng hiệu năng cao với đầu dò tia cực tím (HPLC-UV) ở $\lambda = 210 \text{ nm}$ trên pha đảo ngược C18 cột.

Ví dụ so sánh

Ví dụ so sánh 1 và 2 là các aminoacrylat được tạo ra trong phản ứng một bước trong đó một lượng dư hợp chất (meth) acryl hóa (A_i) được sử dụng so với hợp chất amino (A_{ii}). Một nhược điểm của các hợp chất này là chúng chứa một lượng lớn các hợp chất acrylat lưỡng chức có trọng lượng phân tử thấp hơn có thể di chuyển khỏi lớp phủ đã hóa rắn.

Trong ví dụ so sánh 1, bình phản ứng được nạp 219 g n-butylamin (3 mol) cũng như 200 ppm chất ổn định so với tổng lượng n-butylamin và HDDA. Hỗn hợp phản ứng được gia nhiệt và nhiệt độ được đặt ở 50 độ C. 904 g HDDA (4 mol) được thêm vào từng giọt sao cho nhiệt độ không quá 75 độ C. Sau khi bổ sung xong, hỗn hợp được phản ứng thêm trong 16 giờ ở 60 độ C cho đến khi nồng độ amino tự do thấp hơn 0,02 phần trăm, được đo bằng chuẩn độ. Sản phẩm trong suốt được tạo thành với độ nhớt 1500 mPa.s được đo bằng C&P ở 25°C. Sản phẩm có hàm lượng amino là 2,6 meq/g và hàm lượng liên kết đôi là 1,78 meq/g. Lượng HDDA còn lại được đo bằng HPLC-UV là 3,8%.

Ví dụ so sánh 2 được sản xuất theo cách tương tự như ví dụ so sánh 1 ngoại trừ n-butylamin được thế bằng monoetanolamin. Sản phẩm trong suốt được tạo thành với độ nhớt 5900 mPa.s được đo bằng C&P ở 25°C. Sản phẩm có hàm lượng amino là 2,7 meq/g và hàm lượng liên kết đôi là 1,8 meq/g. Lượng HDDA còn lại được đo bằng HPLC-UV là 3,5%.

Do đó, hoàn toàn dựa trên lượng còn lại của diacrylat trọng lượng phân tử thấp, có thể thấy rằng các lớp phủ hoặc mực hóa rắn được tạo ra bằng amino (meth)acrylat theo sáng chế sẽ tạo ra các hợp chất có thể chiết xuất ở mức thấp hơn so với các ví dụ so sánh 1 và 2.

Ví dụ so sánh 3 là EBECRYL 10553 có bán trên thị trường từ allnex, là một aminoacrylat có tính di chuyển thấp. Để chuẩn bị ví dụ này, không có đồng trùng hợp hoàn chỉnh amin bậc hai nào được tạo thành. Sản phẩm có độ nhớt 200 mPa.s được đo bằng C&P ở 25°C và có hàm lượng amino là 0,5 meq/g và hàm lượng liên kết đôi 4,3 meq/g. EBECRYL 10553 ít thích hợp hơn để sử dụng kết hợp với các thiết bị hóa rắn năng lượng thấp như đèn UV LED, có thể do là không phải là amin bậc hai hoặc nó có hàm lượng amin thấp.

Ví dụ so sánh 4 là EBECRYL LED 03 có bán trên thị trường từ allnex. Để chuẩn bị ví dụ này, không có chất đồng trùng hợp hoàn chỉnh amin bậc hai nào được

tạo thành. EBECRYL LED 03 có độ nhớt 450 mPa.s được đo bằng C&P ở 25°C và có hàm lượng amin là 3 meq / g và hàm lượng liên kết đôi 1,9 meq/g.

Ví dụ so sánh 5 là SpeedCure EDB (Etyl-4-(dimethylamin)benzoat) có bán trên thị trường từ Lambson.

Ví dụ ứng dụng

Với các chế phẩm trên và một số chế phẩm so sánh, các công thức mực sau đây (mực lục lam) đã được điều chế. Chế phẩm của các công thức mực khác nhau được đưa ra trong Bảng 2. EBECRYL 870 là một oligome polyeste acrylat sáu chức và EBECRYL 1608 là một bisphenol A epoxy acrylat được pha loãng trong OTA-480 từ allnex. Omnirad TPO-L và Omnirad ITX là các chất khơi mào cảm quang được bán thương mại từ IGM.

Stab 12/1: chất ức chế trùng hợp (5% dung dịch NPAL trong DPGDA DiPropylenGlycolDiAcrylat); NPAL = muối nhôm Tris (N-nitroso-N-phenylhydroxylamin)

Công thức mực	Fex
EBECRYL 870	25-30
EBECRYL 1608	25-30
Stab 12/1	1
Sắc tố màu lục lam Heliogen	17
Bột tan Westminster	6
Hợp chất Amino	0-7,5
80% Omnirad TPO-L; 20% OMNIRAD ITX	10
OTA-480	0-10

Bảng 2

Các công thức mực offset đã được kiểm tra về độ nhớt, khả năng phản ứng, khả năng kháng dung môi và cách xử lý in thạch bản. Kết quả được tóm tắt trong Bảng 3 và 4.

Việc hóa rắn mực được thực hiện trong môi trường xung quanh bằng đèn LED UV với máy phun Phoseon Firejet. làm mát bằng không khí với bức xạ đỉnh 8 W/cm² ở bước sóng 365 nm (LED365). Khoảng cách của đèn đến chất nền là 1 cm.

Tốc độ hóa rắn được biểu thị bằng tốc độ đai tối đa hoặc lượng tia cực tím tối thiểu (dưới một loại đèn nhất định) tạo ra một lớp màng được hóa rắn hoàn toàn. Quá trình hóa rắn bề mặt được thử nghiệm trên loại mực 1,8 µm được áp dụng trên màng BOPP C58 (polypropylen định hướng) bằng thử nghiệm graphit. Điều này được thực hiện bằng cách cho một ít than chì đen carbon (Chì số 2) lên bề mặt phủ và chà xát bằng ngón tay, sau đó dùng tấm bông. Chỉ cần một vết đen còn lại trên bề mặt được phủ, phim sẽ không được hóa rắn hoàn toàn và được chuyển lại dưới LED365. Nếu không còn vết đen trên bề mặt, bề mặt được coi là đã hóa rắn. "10 m/phút" có nghĩa là cần hóa rắn ở tốc độ 10 m/phút để vượt qua thử nghiệm than chì. Lượng năng lượng UV được lấy tự động từ bức xạ UV đo được (W/cm²) bằng máy đo bức xạ UV Power Puck(R) II và giá trị cho vùng UVA (320-390 nm) được ghi lại. Qua quá trình xử lý màng được kiểm tra bằng cách chà xát kép (IPA) với một miếng bông thấm isopropanol. Cần tối thiểu 50 lần chà xát kép isopropanol để có lớp phủ hóa rắn hoàn toàn với hiệu suất tối ưu.

Công thức mẫu	amino acrylat	% khối lượng trong mực lam	Độ nhớt mPa.s ở 25°C (100 s-1)	Tốc độ hóa rắn bề mặt LED 365 nm 8W (m/min)/ lượng UV (mJ/cm ²)	%EP*	Chà xát kép IPA
Mẫu F1	Mẫu tổng hợp 1	7,5	39300	10 / 960	29	>50
Mẫu F2	Mẫu tổng hợp 2	7,5	36550	12,5 / 770	28	>50
Mẫu F3	Mẫu tổng hợp 3	7,5	37300	15 / 640	29	>50
Mẫu F4	Mẫu tổng hợp 4	7,5	34900	12,5 / 770	29	>50
Mẫu F5	Mẫu tổng hợp 5	7,5	30200	10 / 960	28	>50

Mẫu F6	Mẫu tổng hợp 6	7,5	36100	15 / 640	28	>50
Mẫu F7	Mẫu tổng hợp 7	7,5	36400	12,5 / 770	30	>50
Mẫu F8	Mẫu tổng hợp 8	7,5	34700	12,5 / 770	29	>50
Mẫu F9	Mẫu tổng hợp 9	7,5	39600	12,5 / 770	27	>50
Mẫu F10	Mẫu tổng hợp 10	7,5	44650	10 / 960	-	>50
Mẫu F11	Mẫu tổng hợp 11	7,5	37000	12,5 / 770	31	>50
Mẫu F12	Mẫu tổng hợp 12	15	41100	15 / 640	-	>50

Bảng 3

* %EP: Các đặc tính cân bằng mực-nước (hút nước) của mực được đánh giá trên thiết bị kính thủy tinh và được thể hiện bằng %EP. Thiết bị bao gồm ba con lăn: một con lăn cao su nhỏ - đo độ bám của màng mực - và hai con lăn kim loại lớn hơn được kiểm soát nhiệt độ. Phía trên hai con lăn kim loại có một khoảng trống (bình chứa mực) để đưa 10 g mực vào. Các mặt của bể mực đã được bịt kín, để tất cả mực và nước được bao bọc trong đó. Dung dịch phun được nhỏ vào mực với tốc độ 1,3 ml/phút, sử dụng hệ thống bơm chính xác, đặt tại hai điểm phía trên bể mực. Dung dịch phun và mực được ép cùng nhau qua khe hở giữa các trục lăn, để chúng chịu ứng suất cắt chung. Khi một lượng nước thừa bắt đầu xuất hiện trên bề mặt mực, tức là mực đã “bão hòa” với nước, biểu thị điểm nhũ tương (tính bằng %).

	Hợp chất Amino	% khối lượng trong mực lam	Độ nhớt mPa.s ở 25°C (100 s-1)	Tốc độ hóa rắn bề mặt LED 365 nm 8W (m/min)/ lượng UV (mJ/cm2)	%EP	Chà xát kép IPA
Mẫu chế phẩm CF1	không	0	36400	1,5 / 6400	29	>50
Mẫu chế phẩm CF2	Tốc độ hóa rắn EDB	2,5	37100	7,5 / 1280	32	>50
Mẫu chế phẩm CF3	Mẫu chế phẩm tổng hợp 1	7,5	37250	15 / 640	33	>50
Mẫu chế phẩm CF4	Mẫu chế phẩm tổng hợp 2	7,5	37240	10 / 960	55	>50
Mẫu chế phẩm CF5	EBECRYL LEO 10553	7,5	39620	3 / 3200	-	>50
Mẫu chế phẩm CF6	EBECRYL LED 03	7,5	40768	15 / 640	60	>50

Bảng 4

Bảng 4 thể hiện các chế phẩm theo sáng chế thu được mực có khả năng phản ứng được cải thiện với CF1 khi không có amino acrylat được thêm vào, nhưng cũng được so sánh với các chế phẩm sử dụng ví dụ: EBECRYL 10553 có hàm lượng amin thấp hơn CF5. Hơn nữa, amino (meth)acrylat theo sáng chế có thể được sử dụng trong mực in offset vì chúng không ảnh hưởng đáng kể đến các đặc tính cân bằng mực.

Bảng 5 thể hiện các chế phẩm theo sáng chế cũng cho thấy tốc độ hóa rắn được cải thiện đến CF1 khi không bổ sung amino acrylat khi hóa rắn bằng bóng đèn UV thủy ngân 80W/cm từ IST. Khả năng phản ứng tương tự có thể đạt được như với các aminobenzoat bán sẵn trên thị trường.

	Độ nhớt 25°C (mPa.s) 100 s ⁻¹	Tốc độ hóa rắn (m/min) 80W/cm đèn Hg
Mẫu F2	38300	45
Mẫu F3	37500	40
Mẫu CF1 không amino (meth)acrylat	37200	20
Mẫu CF2 Tốc độ hóa rắn EDB	35400	45

Bảng 5

Hầu hết các aminoacrylat thông thường thường không bền khi kết hợp với các chất màu và cho thấy sự gia tăng độ nhớt khi bảo quản trong một thời gian nhất định ở nhiệt độ cao. Một số chế phẩm ở trên được thử nghiệm bằng mực đỏ tươi sau đây.

Công thức mực	Mực Fex Magenta
EBECRYL 870	25-30
EBECRYL 1608	25-30
Stab 12/1	1
Bột màu Magenta SMA	18
Bột tan Westminster	3
Hợp chất Amino	0-7,5
80% Omnirad TPO-L; 20% OMNIRAD ITX	10
OTA-480	8-13

Bảng 6

Sau 24 giờ bảo quản mực ở nhiệt độ phòng, độ nhớt ban đầu được đo. Sau đó, mực được bảo quản ở 60°C trong lò thông gió và độ nhớt của mực được đo lại sau 28 ngày.

Bảng 7 dưới đây cho thấy rằng các loại mực dựa trên amino (meth)acrylat theo sáng chế thể hiện nhiều mức tăng độ nhớt dưới khi so sánh với ví dụ tổng hợp so sánh 2.

Độ nhớt ban đầu (Pa.s ở 25°C)		Độ nhớt (Pa.s ở 25°C) sau 28 ngày ở 60°C		% độ nhớt tăng sau 28 ngày ở 60°C	
Tỉ lệ trượt 100s-1	Tỉ lệ trượt 2,5s-1	Tỉ lệ trượt 100s-1	Tỉ lệ trượt 2,5s-1	Tỉ lệ trượt 100s-1	Tỉ lệ trượt 2,5s-1

F 13	Mẫu tổng hợp 1	42,4	102	55,6	164,2	31%	61%
F 14	Mẫu tổng hợp 3	36,5	95,1	42	153	15%	61%
F 15	Mẫu tổng hợp 4	44,9	109	61,6	176,2	37%	62%
F 16	Mẫu tổng hợp 6	34,1	94,6	45,1	161	32%	70%
CF 7	Mẫu chế phẩm tổng hợp 2	40,2	98	66,5	236	65%	141%
CF 8	Tốc độ hóa rắn EDB	42,9	96	54,6	136	27%	42%

Bảng 7

Các amino (meth)acrylat theo sáng chế cũng thích hợp để sử dụng trong lớp sơn bóng in đề. Các kết quả được thể hiện trong bảng 8 cho thấy rằng F17 và F18 thể hiện khả năng phản ứng cao hơn đáng kể đối với amino (meth)acrylat theo sáng chế khi được hóa rắn bằng đèn LED 365 nm 8W so với công thức ví dụ so sánh CF9 trong đó không thêm amino (meth)acrylat. Ngoài ra, chúng tôi nhận thấy rằng có thể tạo ra lớp phủ có độ vàng thấp sau khi hóa rắn.

	CF9	F17	F18
EBECRYL 600	26	23	20
EBECRYL 160	39	34	30
EBECRYL 895	22	19	17
DPGDA	6	5	5
Mẫu tổng hợp 4		12	20
IRGACURE TPO-L	8	8	8
Độ nhớt, 25°C, mPa.s	980	1550	1950
Phản ứng hóa rắn bề mặt (m/phút) / lượng UV (mJ/cm ²) - thử nghiệm than chì*, đèn 365 nm, 8W LED	< 1 / < 9600	5 / 1920	12,5 / 770
Định hướng hóa vàng* (5m/phút) : Giá trị b	4	3,84	3,34
Hóa vàng sau 24h : Giá trị Δb	1,14	1,23	1,18

Bảng 8

* Phản ứng hóa rắn bề mặt và độ hóa vàng của vecni in đề được thử nghiệm trên một màng dày 10μm được áp dụng trên chất nền không xốp (giấy trắng, Silico Ultraflat). Sau đó, sự hóa vàng của các mẫu được đánh giá bằng cách đo, sau các khoảng thời gian khác nhau, giá trị b của các giá trị LAB của hệ thống L*a*b (được đo bằng Dụng cụ siêu màu Braive). Giá trị b đại diện cho giá trị đo được trên chất nền được phủ trừ với giá trị đo trên giấy trắng Silico Ultraflat không tráng phủ. Các mẫu được hóa rắn ở phản ứng hóa rắn bề mặt của chúng. Độ hóa vàng (giá trị Δb) được biểu thị bằng giá trị b đo được trên chất nền được phủ trừ đi giá trị đo của chất nền không được phủ.

Yêu cầu bảo hộ

1. Amino (meth)acrylat polyme thích hợp để sử dụng trong chế phẩm hóa rắn bằng bức xạ, trong đó amino (meth)acrylat polyme là sản phẩm phản ứng của chất đồng trùng hợp hoàn chỉnh amin bậc hai (A) và (meth)acrylat đa chức (B);

trong đó, chất đồng trùng hợp hoàn chỉnh amin bậc hai là sản phẩm phản ứng của (meth)acrylat lưỡng chức (Ai) và amin phản ứng kép (Aii), trong đó (meth)acrylat lưỡng chức (Ai) là di(meth)acrylat hoặc (meth)acrylat bao gồm hai nhóm (meth)acrylat trên mỗi phân tử; và

trong đó (meth) acrylat đa chức (B) khác với (meth)acrylat lưỡng chức (Ai) và (meth) acrylat đa chức này bao gồm hai hoặc nhiều nhóm (meth)acrylat;

trong đó tỷ lệ mol của (meth) acrylat đa chức (B) so với chất đồng trùng hợp hoàn chỉnh amin bậc hai (A) ít nhất là 2:1;

trong đó tỷ lệ mol của (meth)acrylat lưỡng chức (Ai) so với amin phản ứng kép (Aii) là nhỏ hơn 1; và

trong đó amin phản ứng kép (Aii) được chọn từ amin chứa hai nhóm amin bậc hai hoặc amin chứa một nhóm amin bậc một hoặc hỗn hợp của chúng.

2. Amino (meth)acrylat polyme theo điểm 1, trong đó (meth) acrylat đa chức (B) bao gồm 3 hoặc nhiều nhóm (meth)acrylat.

3. Amino (meth)acrylat polyme theo điểm 2, trong đó (meth) acrylat đa chức (B) bao gồm 4 hoặc nhiều nhóm (meth)acrylat.

4. Amino (meth)acrylat polyme theo điểm 1, trong đó tỷ lệ mol của (meth)acrylat lưỡng chức (Ai) so với amin phản ứng kép (Aii) là từ 0,5 đến 0,9.

5. Amino (meth)acrylat polyme theo điểm 1, trong đó amin phản ứng kép (Aii) là amin béo bậc 1, rượu amin hoặc piperazin.

6. Amino (meth)acrylat polyme theo điểm 5, trong đó amin béo bậc 1 là amin béo C2-C8 bậc 1.

7. Amino (meth)acrylat polyme theo một trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó (meth) acrylat lưỡng chức (Ai) là một este của axit acrylic với polyol lưỡng chức.

8. Amino (meth)acrylat polyme theo điểm 7, trong đó polyol lưỡng chức là butandiol, pentandiol, hexandiol, dipropylen glycol, tripropylen glycol, trixyclodecandiol, hoặc isosorbit diol.

9. Amino (meth)acrylat polyme theo một trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó amino (meth)acrylat polyme bao gồm 2 hoặc nhiều nhóm (meth)acrylat;

10. Amino (meth)acrylat polyme theo điểm 9, trong đó amino (meth)acrylat polyme bao gồm 3 hoặc nhiều nhóm (meth)acrylat;

11. Amino (meth)acrylat polyme theo điểm 10, trong đó amino (meth)acrylat polyme bao gồm 4 hoặc nhiều nhóm (meth)acrylat;

12. Amino (meth)acrylat polyme theo một trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó amino (meth)acrylat polyme có hàm lượng amin ít nhất là 1 meq/g.

13. Amino (meth)acrylat polyme theo điểm 12, trong đó amino (meth)acrylat polyme có hàm lượng amin ít nhất là 1,2 meq/g.

14. Amino (meth)acrylat polyme theo một trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó amino (meth)acrylat polyme có hàm lượng liên kết đôi ít nhất là 1 meq/g.

15. Amino (meth)acrylat polyme theo điểm 14, trong đó amino (meth)acrylat polyme có hàm lượng liên kết đôi ít nhất là 1,5 meq/g.

16. Amino (meth)acrylat polyme theo điểm 15, trong đó amino (meth)acrylat polyme có hàm lượng liên kết đôi ít nhất là 2 meq/g.

17. Quy trình điều chế amino (meth)acrylat polyme theo một trong số các điểm từ 1 đến 16 bao gồm các bước:

(i) cho phản ứng ít nhất một (meth)acrylat lưỡng chức (A_i) với ít nhất một amin phản ứng kép (A_{ii}) để tạo thành chất đồng trùng hợp hoàn chỉnh amin bậc hai (A), trong đó (meth)acrylat lưỡng chức (A_i) là di(meth)acrylat hoặc (meth)acrylat bao gồm hai nhóm (meth)acrylat trên mỗi phân tử; và

(ii) cho phản ứng chất đồng trùng hợp hoàn chỉnh amin bậc hai (A) với ít nhất một (meth)acrylat đa chức (B) chứa ít nhất hai nhóm este (meth)acrylic và khác với (meth)acrylat lưỡng chức (A_i) để thu được amino (meth)acrylat polyme.

18. Chế phẩm hóa rắn bằng bức xạ bao gồm amino (meth)acrylat polyme theo một trong số các điểm từ 1 đến 16.

19. Chế phẩm hóa rắn bằng bức xạ theo điểm 18, là lớp phủ hóa rắn bằng bức xạ hoặc mực hóa rắn bằng bức xạ.

20. Chất nền được phủ bằng chế phẩm hóa rắn bằng bức xạ theo điểm 18 hoặc 19.

21. Phương pháp phủ vật phẩm hoặc chất nền bao gồm các bước:

(a) cung cấp chế phẩm hóa rắn bằng bức xạ bao gồm amino (meth)acrylat polyme theo một trong số các điểm từ 1 đến 16,

(b) áp dụng chế phẩm này lên bề mặt, và

(c) chiếu xạ bề mặt hoặc vật phẩm bằng tia bức xạ quang hóa.

22. Phương pháp theo điểm 21, trong đó nguồn tia bức xạ quang hóa là đèn LED UV.

23. Phương pháp cải thiện quy trình hóa rắn bề mặt trong lớp phủ và mực bao gồm các bước:

(a) cung cấp chế phẩm hóa rắn bằng bức xạ bao gồm amino (meth)acrylat polyme theo một trong số các điểm từ 1 đến 16,

(b) áp dụng chế phẩm này lên bề mặt, và

(c) chiếu xạ bề mặt hoặc vật phẩm bằng tia bức xạ quang hóa.