

Даний винахід стосується поліуретанової смоли, покривної композиції, що містить зазначену поліуретанову смолу, застосування зазначеної поліуретанової смоли для друкування пластикових підкладок, способу одержання поліуретанової смоли та способу одержання шарованого пластика, що несе друковане зображення, згідно з незалежними пунктами формули винаходу.

Поліуретанові смоли є кращими зв'язувальними речовинами у покривних композиціях з вмістом розчинника для пластикових плівок та у виробництві шарованих пластиків, що несуть зображення. Шаровані пластики або ламінати являють собою багатошарові формовані вироби, в яких - згідно з призначенням кінцевого виробу - кожен із шарів складається з того самого або із різних матеріалів. Матеріалами, яким віддається перевага, є папір, деревина, текстильні матеріали, металеві та пластикові плівки. У галузі пакування їстівних продуктів зазначені ламінати виготовлені, головним чином, із металевих або пластикових плівок, зокрема, металізованих плівок або їх комбінації. Плівкові матеріали вибирають у такий спосіб, що зазначені ламінати можуть піддаватись стерилізаційним процесам без погіршення властивостей даної плівки та/або даного ламінату. Як додаткова перевага, ламінати надають відбиткам або взагалі зображенням задовільного вигляду відносно глянцею та стійкості кольору. Загалом, зазначені шаровані пластики виготовляють або шляхом з'єднання двох чи більшої кількості шарів за допомогою адгезивів, або безадгезійним екструзійним методом нанесення покриття. Незалежно від процесу виготовлення, відбиток або взагалі будь-яке зображення, котре необов'язково має друкуватись, може наноситись на один або обидва шари до нанесення наступного шару [Romp Lexikon, Lacke und Druckfarben, ed. U.Zorll, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1998, p.214 and 318].

Покривні композиції для ламінатів, котрі є, головним чином, у формі друкарських фарб, мають задовольняти високим стандартам. Смола, як плівко утворююча частина даної композиції, має давати суху плівку з потрібною адгезійною міцністю як до розташованої нижче підкладки, так і до адгезиву або до екструдованого шару. Як додаткова вимога, дана смола має надавати зазначеному сухому шару стійкість підчас та після процесів стерилізації та/або обробки у киплячій воді навіть протягом тривалого періоду часу (наприклад, підчас приготування їжі). Крім того, висушений шар має виявляти блокувальний опір та стійкість підчас ущільнення даного ламінату (наприклад, при виготовленні мішків). Дана композиція - як друкарська фарба - має бути придатною для процесів флексографії та глибокого друку, котрі звичайно використовуються для друкування пластикових плівок. Таким чином, дана смола має робити друкарську фарбу високотекучою, швидковисихаючою та розчинною в ефірах та спиртах, зокрема, в етанолі.

У [патенті EP-604 890] розглядається друкарська фарба (для друкування ламінатів), що зроблена на основі поліуретанової смоли. Дана поліуретанова смола є реакційним продуктом високомолекулярної поліолової сполуки з молекулярною вагою у межах 3000-10000, низькомолекулярної поліолової сполуки з молекулярною вагою нижче 200, органічної діізоціанатної сполуки, подовжувача ланцюгів та, при потребі, агента, що обриває ланцюг. Зазначені поліолові сполуки вибираються таким чином, що всі з високомолекулярних поліолових сполук та низькомолекулярних поліолових сполук мають середню молекулярну вагу у межах 1500-2700, ізоціанатний індекс даного діізоціанату перевищує 2,0, і вміст азоту даної поліуретанової смоли, визначений за ізоціанатними групами даного діізоціанату, складає від 1,3 до 1,95ваг. %.

Якщо друковані та висушені шари, одержані з допомогою фарби згідно з патентом EP-604 890, виявляють у більшості випадків потрібну міцність зв'язку, первинна адгезійна здатність даних шарів до розташованої нижче підкладки, тобто адгезійна здатність протягом перших 30 секунд після висушування, є низькою. Відсутність первинної адгезійної здатності спричиняє принаймні часткове перенесення друкованих шарів на зворотну сторону підкладки/плівки, з якою даний шар контактував підчас зберігання на валках або у пакетах. Ще однією вадою відбитків/шарів, одержаних з допомогою фарби згідно [з EP-604 890], є відсутність теплостійкості, зокрема, на сумісно екструдованих поліпропілені та полієфірі. Останнє зумовлює руйнування країв шарів підчас теплової обробки даного шарованого пластика. Крім того, дана друкарська фарба виявляє низьку сумісність зі спиртами як кращими розчинниками у флексографічних застосуваннях. Усі зазначені вади зумовлені, головним чином, низькими характеристиками даної поліуретанової смоли.

Метою даного винаходу є усунення зазначених вад попереднього доробку у цій галузі.

Зокрема, предметом даного винаходу є запровадження поліуретанових смол, придатних як плівкоутворюючі зв'язувальні речовини у покривних композиціях. Дані покривні композиції мають бути придатними для виготовлення - у найбільш широкому сенсі - будь-яких висушених шарів на пластикових плівках та/або ламінатах. Дана поліуретанова смола має давати сухий шар з високою первинною адгезійною здатністю, зокрема такою, що даний шар не руйнується підчас зберігання та подальшої обробки підкладки/плівки і підчас кінцевої обробки ламінату. Крім того, дана смола має знижувати ризик розшарування підчас ущільнення пластикової плівки або ламінату, має бути теплостійкою та розчинною у спиртах та ефірі.

Ще одним предметом даного винаходу є запровадження способу для виготовлення зазначеної поліуретанової смоли.

Ще одним предметом даного винаходу є запровадження друкарської фарби для пластикових підкладок та ламінатів, де друковані та сухі шари мають високу первинну адгезію до даної підкладки і де зазначена фарба придатна для застосування у процесах флексографії та/або глибокого друку.

Зазначені цілі винаходу досягаються з допомогою незалежних пунктів формули винаходу.

Зокрема, вони досягаються за допомогою поліуретанової смоли, що є реакційним продуктом принаймні одного діізоціанату та компонентів, котрі мають ізоціанатні реакційні функціональні групи, зазначені компоненти включають першу групу з принаймні одного поліолу, другу групу з принаймні одного поліолу та третю групу з принаймні одного поліолу, і, при потребі, принаймні один амін та агент, що обриває ланцюг, де всі поліолі зазначеної першої групи мають середню молекулярну вагу у межах від 1000 до 10000г/моль, де всі поліолі зазначеної другої групи мають середню молекулярну вагу у межах від більше 10000 до 20000г/моль, де всі поліолі зазначеної третьої групи мають середню молекулярну вагу, що дорівнює 800г/моль або менше, і де відношення еквівалентної ваги діізоціанату до компонентів, що мають ізоціанатні реакційні функціональні

групи, вибирається у такий спосіб, що суттєво всі ізоціанатні групи даного діізоціанату присутні як реакційний продукт з однією з ізоціанатних реакційних функціональних груп. Це означає, що вільних ізоціанатних груп, які не прореагували, практично не залишається.

Дану поліуретанову смолу одержують, по-перше, шляхом реакції суміші, що включає першу групу з принаймні одного поліолу та другу групу з принаймні одного поліолу, з принаймні одним діізоціанатом з утворенням першого форполімеру, що завершується ізоціанатною групою, де всі поліолі зазначеної першої групи мають середню молекулярну вагу у межах від 1000 до 10000 г/моль, де всі поліолі зазначеної другої групи мають середню молекулярну вагу у межах від більше 10000 до 20000 г/моль, і де відношення еквівалентної ваги діізоціанату до всієї сукупності поліолів зазначених першої та другої груп знаходиться у межах від 3,6:1 до 2,3:1, і, по-друге, шляхом реакції зазначеного першого форполімеру, що завершується ізоціанатною групою, з третьою групою із принаймні одного поліолу, всі поліолі зазначеної третьої групи мають середню молекулярну вагу, котра дорівнює 800 г/моль або менше, з утворенням насиченої поліуретанової смоли.

У варіанті, якому віддається перевага, перший форполімер, що завершується ізоціанатною групою, піддають реакції із зазначеною третьою групою поліолів з утворенням другого форполімеру, що завершується ізоціанатною групою, і на третій стадії зазначений другий форполімер піддають реакції з принаймні одним діаміном та, при потребі, з агентом, що обриває ланцюг, з одержанням насиченої поліуретанової смоли. Насичена у цьому контексті означає, що дана поліуретанова смола фактично не містить вільних ізоціанатних груп, які не прореагували.

У варіанті даного винаходу, якому віддається перевага, середня молекулярна вага поліолів зазначеної другої групи знаходиться у межах 10500-18000 г/моль і навіть ще краще, у межах 11000-16000 г/моль. Краще, коли середня молекулярна вага поліолів зазначеної першої групи знаходиться у межах 1500-8500 г/моль, і навіть ще краще, у межах 2000-8000 г/моль. Краще, коли середня молекулярна вага поліолів зазначеної третьої групи дорівнює 500 г/моль або менше, і ще краще, дорівнює 400 г/моль або менше.

Поліуретанова смола даного винаходу має середню молекулярну вагу у межах 20000-80000 г/моль, краще, від 45000 до 65000 г/моль, і є розчинною в органічних розчинниках, що включають спирти, такі як етанол, та етилацетат.

У варіанті, якому віддається перевага, поліуретанова смола даного винаходу має ступінь уретанізації від 8 до 15%.

Сприятливі властивості даної поліуретанової смоли щодо її зв'язувальних характеристик у покриттях можуть варіюватись шляхом зміни еквівалентних вагових відношень між реагентами. Слід розуміти, що всі відношення, подані нижче, просто репрезентують варіанти, котрі пристосовані для задоволення різних вимог щодо даної смоли.

Краще, коли відношення еквівалентної ваги діізоціанату до компонентів, що мають ізоціанатні реакційні функціональні групи, складає від 0,95:1 до 1,2:1, ще краще, від 1:1 до 1,1:1.

Відношення еквівалентної ваги діізоціанату до всієї сукупності поліолів першої та другої груп знаходиться у межах від 3,6:1 до 2,3:1, краще, 3:1.

Вважається, що зокрема поліолі другої групи дають поліуретан з такими зв'язувальними властивостями, які потрібні для високої первинної адгезії, зокрема, до плівок, виготовлених із аплярих вуглеводнів, таких як поліпропілен. Краще, коли еквівалентне вагове відношення поліолів першої групи до поліолів другої групи знаходиться у межах від 1,5:1 до 9:1, навіть ще краще, від 3:1 до 8:1, і найкраще, від 5:1 до 6:1. Проте, для деяких застосувань краще використовувати меншу кількість поліолів другої групи. Тому, згідно з іншим варіантом даного винаходу, якому віддається перевага, еквівалентне вагове відношення поліолів першої групи до поліолів другої групи знаходиться у межах, краще, від 50:1 до 60:1.

Відношення еквівалентної ваги суми поліолів першої та другої груп до поліолів третьої групи знаходиться у межах від 0,9:1 до 1,2:1.

Відношення еквівалентної ваги даного діізоціанату до амінів знаходиться, зокрема, у межах від 3,1:1 до 4,7:1, краще, від 3,3:1 до 3,7:1, і навіть ще краще, складає 3,6:1.

Відношення еквівалентної ваги суми поліолів першої, другої та третьої груп до амінів знаходиться у межах від 3,8:1 до 1,7:1, краще, від 2,1:1 до 2,7:1, і ще краще, складає 2,4:1.

Крім того, краще, коли середня молекулярна вага суми поліолів першої, другої та третьої груп знаходиться у межах 3000-5000 г/моль, краще, 3300-4000 г/моль.

У варіанті, якому віддається перевага, дані діізоціанати вибираються із груп, що включають ізофорон-діізоціанат (IPDI), 4,4'-діізоціанато-дифенілметан (MDI), гексаметилен-діізоціанат (HMDI), дициклогексилметан-діізоціанат та толуол-діізоціанат (TDI). Зокрема, IPDI застосовується або один або у 1:1 суміші з MDI. У варіанті, якому віддається додаткова перевага, застосування мають навіть поліізоціанатні смоли.

Як компоненти, що мають ізоціанатні реакційні функціональні групи, придатні лише ті компоненти, які містять гідрокси та/або аміногрупи. Хоча аміноспирти (сполуки, що містять гідрокси та аміногрупи) не виключені із даного винаходу, перевага віддається чистим сполукам, тобто компонентам, котрі мають як єдині ізоціанатні реакційні функціональні групи або гідрокси або аміногрупи.

Краще, коли поліолі першої групи вибираються із групи, що включає дигідрокси- та тригідрокси-полієфірні поліолі та полієфірні поліолі з гідроксильним числом у межах 12-56 мг КОН/г.

У варіанті, якому віддається перевага, поліолі другої групи вибираються із групи, що включає дигідрокси-полієфірні поліолі.

Поліолі третьої групи вибираються із групи, що складається із мономерних діолів, таких як неопентилгліколь, гександіол або 1,4 бутандіол, дигідрокси-полієфірні поліолі, полієфір-поліолі, тверді кетонні смоли, що мають гідроксильне число принаймні 280 мг КОН/г, але не більше 500 мг КОН/г. У варіанті, якому віддається перевага, тверда кетонна смола являє собою продукт гідроконденсації формальдегіду і аліфатичного та/або ароматичного кетону. Краще, коли полієфір-поліолі мають гідроксильне число принаймні 140 мг КОН/г. Краще, коли полієфір-поліол є поліолом на основі адипат полієфіру.

Дигідрокси-поліефірними поліолами, яким віддається найбільша перевага, є поліоксисалкіленові гліколі. Як було встановлено, найбільш придатним поліоксисалкіленовим гліколем у синтезі поліуретанової смоли даного винаходу є поліпропіленгліколь (PPG). Крім того, ще одним дигідрокси-поліефірним поліолом, якому віддається перевага, є поліефір на основі полікапролактону.

Особлива перевага віддається поліуретановій смолі, де поліоли першої, другої та третьої груп вибираються лише із поліоксисалкіленгліколей. Добрі результати досягаються при застосуванні як першого поліолу суміші двох поліоксисалкіленових гліколей, один із яких має середню молекулярну вагу у межах 3500-4500 г/моль і другий у межах 7500-8500 г/моль, та змішуванні їх з поліоксисалкіленгліколем з середньою молекулярною вагою у межах 11500-12500 г/моль як з поліолом із другої групи. Поліол третьої групи знов являє собою суміш поліоксисалкіленгліколю з середньою молекулярною вагою у межах 350-450 г/моль та мономерного діолу, такого як 1,4 бутандіол. Одержана у такий спосіб поліуретанова смола виявляє чудові характеристики як зв'язувальна речовина у покриттях (у подальшому буде позначатись як тип А). Для типу А поліоксисалкіленгліколі другої та третьої груп вибираються, переважно, із поліпропіленгліколей.

Виходячи із синтезу для смоли типу А, можна одержати поліуретанові смоли, яким віддається додаткова перевага, шляхом заміни суміші поліоксисалкіленових гліколей у першій групі принаймні одним поліефірним поліолом з гідроксильним числом від 12мг КОН/г до 56мг КОН/г, та збереженням у другій та третій групах зазначених вище поліолів (тип В). Крім того, заміна поліоксисалкіленгліколю третьої групи принаймні однією твердою кетонною смолою дає поліуретанову смолу, що має задовільні характеристики (тип С), Перевага віддається кетонним смолам з гідроксильним числом приблизно 325мг КОН/г (DIN 53240) та точкою плавлення 110-120°C. Краще, коли зазначені кетонні смоли мають T_g у межах 80-130°C.

Принаймні один амін, що застосовується у синтезі поліуретанової смоли даного винаходу, вибирається із амінів з середньою молекулярною вагою у межах 60-400г/моль. Краще, коли принаймні один амін є діаміном. Краще, коли даний діамін вибирається із групи 1,3 біс (аміноетил) циклогексану, m-ксилен діаміну або ізофорондіаміну. Ізофорондіамін (IPDA) сприятливо впливає на первинну адгезію покриття до деякого виду пластикових підкладок.

Агенти, що обривають ланцюг, вибираються із групи, котра складається із моноетаноламінів, таких як ді-, триетаноламін, етанолу, n-пропанолу, ізопропанолу, 1,4-бутандіолу.

Подальша частина даного винаходу являє собою покривну композицію, що включає органічний розчинник та поліуретанову смолу даного винаходу як принаймні одну із плівкоутворюючих зв'язувальних речовин. У варіанті, якому віддається перевага, дана покривна композиція являє собою друкарську фарбу для друкування пластикових підкладок і для виготовлення друкованих ламінатів. Як у покривній композиції, так і у друкарській фарбі дана поліуретанова смола може застосовуватись як єдина плівкоутворююча зв'язувальна речовина.

Зазначений розчинник вибирається із групи полярних органічних розчинників, краще, із групи спиртів та ефірів.

Дана поліуретанова смола дозволяє легко пристосовувати зазначену друкарську фарбу до потреб флексографії та глибокого друку. Така фарба розчинна у спиртах, наприклад, в етанолі, має низьку в'язкість, тобто високу текучість, при в'язкості переважно у межах 30-100с у чашці 4 при 23°C або 80-350МПа.с при 23°C.

У залежності від хімічної структури поліуретанової смоли і таким чином від хімічної природи реагентів та їх співвідношень друкарські фарби можуть пристосовуватись до потреб різних видів пластикових підкладок та/або методів їх аплікації. Шар, що утворений із покривної композиції, котра включає поліуретанову смолу типу А як зв'язувальну речовину, виявляє високу первинну адгезію до поліолефінової підкладки, тоді як поліуретанова смола типу В дає сухий шар зі значною первинною адгезією щодо PET підкладки, хоча вона також придатна і для поліолефінових підкладок. Тип С особливо придатний для металізованих плівок.

У контексті даного винаходу подані наступні визначення:

- Молекулярна вага виражена як усереднена за вагою молекулярна вага.

- Середня молекулярна вага суми поліолів першої, другої та третьої груп обчислюється за формулою

$$\sum_{i,x=1}^{i,x} (M_{wi} \cdot W_{ix})$$

M_{wi} = молекулярна вага поліолу і у групі x, де x=1-3

W_{ix} = мольна доля поліолу і у групі x, де x=1-3.

Вираз "плівкоутворюючий" визначено згідно [з DIN 55945: 1996-09]. Плівкоутворюючий відповідає загальному позначенню переходу покривного шару з рідкого до твердого стану. Плівкоутворення здійснюється шляхом фізичного висушування та/або твердіння. Обидва процеси відбуваються одночасно або один за одним. Поліуретанова смола даного винаходу є плівкоутворюючою за стандартних умов (25°C, мінімум 40% відносна вологість). Якщо вираз "висушування" більше стосується технічних процесів чи засобів, що використовуються для висушування рідкого шару, таких як печі та температури, то вираз "твердіння" стосується хімічних процесів у смолі підчас процесу висушування. Поліуретан даного винаходу відноситься до типу, що не піддається структуруванню.

"Первинна адгезія" визначається як адгезія, що має місце зразу ж після висушування і до 30с максимум після висушування даного шару.

"Висушування" означає суттєве вилучення розчинника із шару. Останнє є однією із вимог, щоб даний шар став твердим. Залишок розчинника у шарі не перевищує 10 вагових % від ваги всього розчинника. Висушений шар являє собою шар товщиною 4-6мкм, зокрема, 5мкм, після обробки у ІЧ-печі при 70-80°C протягом менше однієї хвилини. У твердому стані даний шар не є липким. У випадку, коли даний шар є більш товстим або тонким, слід або підвищити/знижити температуру печі, або відповідним чином змінити тривалість термообробки.

"Шар" та "зображення" застосовуються як синоніми у даній специфікації. Шари та зображення є у формі картинок, документів, відбитків (лаків для відбитків), і їх значення не слід обмежувати формою, протяжністю та товщиною.

У контексті даного винаходу всі технічні вирази визначені згідно з Rompp Lexikon, ed. U.Zoll, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1998.

Окрім хімічних структур і молекулярної ваги поліолів та, при потребі, амінів, сприятливі властивості поліуретанової смоли можуть залежати від способу її синтезу. Спосіб синтезу, якому віддається перевага, включає, по-перше, реакцію діізоціанату з сукупністю поліолів, що мають відносно високу середню молекулярну вагу, з наступною стадією з використанням поліолів меншої молекулярної ваги та, при потребі, діамінів. Така послідовність стадій дає розподіл уретанових груп в поліуретановій смолі, котрий, як здається, сприяє підвищенню первинної адгезії та опору ущільнення.

Тому подальша частина даного винаходу стосується способу виготовлення насиченої поліуретанової смоли, зазначений спосіб включає стадії:

а) приготування суміші, що включає першу групу з принаймні одного поліолу та другу групу з принаймні одного поліолу, де всі поліоли зазначеної першої групи мають середню молекулярну вагу у межах від 1000 до 10000г/моль, краще, у межах від 1500-8500г/моль, і навіть ще краще, у межах 2000-8000г/моль, і всі поліоли зазначеної другої групи мають середню молекулярну вагу у межах від більше 10000 до 20000г/моль, краще, у межах 10500-18000г/моль, і навіть ще краще, у межах 11000-16000г/моль; та

б) реакції зазначеної суміші, запровадженої на стадії (а), з принаймні одним діізоціанатом, де відношення еквівалентної ваги даного діізоціанату до суми поліолів першої та другої групи знаходиться у межах від 3,6:1 до 2,3:1.

У варіанті, якому віддається перевага, даний спосіб включає додаткову стадію с) введення третьої групи з принаймні одного поліолу, де всі поліоли зазначеної третьої групи мають середню молекулярну вагу, що дорівнює 800г/моль або менше, краще, що дорівнює 500г/моль або менше, і навіть ще краще, що дорівнює 400г/моль або менше, та реакції поліолів зазначеної третьої групи з реакційним продуктом стадії б) з утворенням продукту з більш високою середньою молекулярною вагою, ніж зазначений реакційний продукт стадії б); та реакції зазначеного продукту стадії с) з принаймні одним діаміном на стадії d). При потребі, продукт, одержаний на стадії d), додатково піддають реакції з принаймні одним поліолом зазначеної третьої групи та/або агентом, що обриває ланцюг.

Даний винахід також включає спосіб виготовлення ламінату, що несе друковане зображення, зазначений спосіб включає стадії:

а) запровадження друкарської фарби, що включає принаймні один органічний розчинник та принаймні одну поліуретанову смолу даного винаходу як принаймні одну плівкоутворюючу зв'язувальну речовину, та

б) нанесення шару на першу підкладку шляхом друкування зазначеної друкарської фарби, запровадженої на стадії (а), за допомогою процесів флексографії та/або глибокого друку,

с) вилучення зазначеного розчинника із зазначеного шару, що був нанесений на стадії (б), і висушування та/або твердіння даного шару,

д) нанесення адгезиву на шар стадії (с) та доробка даного ламінату шляхом аплікації на даний адгезив другої підкладки.

Краще, коли перша та друга підкладки є пластиками, краще, поліолефінової природи. Перша та друга підкладки можуть також бути різної хімічної природи, наприклад, поліефіром або поліамідом.

Згідно з даним винаходом, як адгезив у даному процесі може застосовуватись будь-який звичайний адгезив без розчинника або адгезив на основі розчинника. Прикладами адгезивів на основі розчинника, котрі можуть використовуватись у даному винаході, є Adcote 545/CAT F та Morton 301A/350A від фірми Rohm & Haas, Novacote 275A/CA12 від фірми Novacote Flexpack, та Henkel UK 3640/UK 6800 від фірми Henkel. Прикладом адгезива без розчинника, котрий може використовуватись у даному винаході, слугує Mor-free SK403/C83 від фірми Rohm & Haas.

У випадку адгезивів на основі розчинника краще, згідно з даним винаходом, наносити зазначений адгезив на друкований шар підкладки і потім доробляти ламінат шляхом аплікації другої підкладки на даний адгезив. Проте, у випадку адгезива без розчинника краще наносити зазначений адгезив на недрукований шар підкладки і потім доробляти даний ламінат шляхом аплікації друкованого шару другої підкладки на даний адгезив.

Тому подальша частина даного винаходу стосується ламінату, виготовленого за способом, що розглянутий вище. Звісно, даний ламінат може бути також виготовлений шляхом екструзування другої підкладки на першу підкладку, що несе висушений шар. Цей спосіб не потребує адгезиву.

При потребі, фарбова композиція даного винаходу може містити додаткові зв'язувальні смоли, наприклад, целюлозні смоли, акрилові смоли, полівінілхлорид.

Подальша частина даного винаходу стосується поліуретанової смоли, що включає реакційний продукт ізоціанатної групи принаймні одного діізоціанату та гідроксигрупи принаймні одного дигідрокси-поліефірного поліолу з середньою молекулярною вагою більше 10000 і до 20000г/моль, краще, від 11000 до 16000г/моль, що включає додатково реакційний продукт ізоціанатної групи принаймні одного діізоціанату з гідроксигрупою принаймні одного поліолу з середньою молекулярною вагою у межах 1000-10000г/моль, краще, у межах 1500-8500г/моль, і навіть ще краще, у межах 2000-8000г/моль, що вибирається із групи, котра включає дигідрокси-та тригідрокси-поліефірні поліоли, і що включає додатково реакційний продукт ізоціанатної групи з гідроксигрупою принаймні одного поліолу з середньою молекулярною вагою, що дорівнює 800г/моль або менше, краще, що дорівнює 500г/моль або менше, і навіть ще краще, що дорівнює 400г/моль або менше, котрий вибирається із групи, що включає мономерні діоли, дигідрокси-поліефірні поліоли та поліефірні поліоли з гідроксильним числом принаймні 140мг КОН/г.

Зазначена поліуретанова смола може додатково включати реакційний продукт ізоціанатної групи принаймні одного діізоціанату з аміногрупою принаймні одного діаміну, краще, ізофоронового діаміну.

У даній поліуретановій смолі відношення еквівалентної ваги діізоціанату до всієї сукупності поліолів з середньою молекулярною вагою більше 10000 і до 20000, та 1000-10000 знаходиться у межах від 3,6:1 до 2,3:1, краще, 3:1.

Зазначена поліуретанова смола застосовується, краще, як зв'язувальна речовина у друкарських фарбах, особливо для друкування пластикових підкладок.

Ще одним варіантом даного винаходу, якому віддається перевага, є поліуретанова смола, що включає реакційний продукт принаймні одного діізоціанату, краще, суміші двох діізоціанатів, таких як IPDI та MDI, та принаймні одного поліефірного поліолу, наприклад, поліпропіленгліколю, з середньою молекулярною вагою у межах 11000-16000г/моль, та принаймні одного поліолу, краще, двох поліолів, найкраще, двох поліефірних поліолів, таких як поліпропіленовий гліколь, з середньою молекулярною вагою у межах 1500-8500г/моль, та принаймні одного поліолу з середньою молекулярною вагою, що дорівнює 800г/моль або менше, та принаймні одного аміну, краще, принаймні одного моноаміну та одного діаміну, такого як моноетаноламін, і IPDA. У цьому варіанті відношення еквівалентної ваги даних поліолів першої групи до поліолів другої групи знаходиться, краще, у межах від 50:1 до 60:1. Краще, коли інші відношення є такими, як зазначено вище для інших поліуретанових смол згідно з даним винаходом.

Більш детально даний винахід буде описаний за допомогою наступних прикладів.

Спосіб вимірювання первинної адгезії:

Самоклеючу стрічку (10см, типу 683 3М) накладали під рівномірним тиском на друкований шар відразу після висушування даного шару і негайно відривали її від підкладки. Кількісну класифікацію адгезії проводили за п'ятибальною шкалою, де 0 означає, що більше 95% друкованого шару прилипло до даної стрічки, 1 означає, що більше 50% друкованого шару прилипло до даної стрічки, 2 означає, що менше 30% друкованого шару прилипло до даної стрічки, 3 означає, що менше 20% друкованого шару прилипло до даної стрічки, 4 означає, що менше 10% друкованого шару прилипло до даної стрічки, і 5 означає, що менше 2% друкованого шару прилипло до даної стрічки. Ці випробування додатково проводять у залежності від часу сушіння даного друкованого шару.

Вимірювання теплостійкості:

Теплостійкість випробували на машині для гарячої закупорки типу Otto Brugger HSG/ET або Otto Brugger HSG-C996, що обидві обладнані закупорювальними затискачами. Дане випробування проводили згідно з Guiline S03/GUI/0001 Method 503/A.

Загальний синтез поліуретанової смоли (ілюстрація для прикладу 3 у таблиці 1). П'ятигорлову колбу, обладнану двома додатковими лійками, системою для напуску газу, мішалкою та термометром, завантажували сумішшю 35г етилацетату та 0,06г Irganox 1076. Дану суміш термостатували при 25°C і швидкості перемішування 60 обертів/хвилину та під струменем азоту 0,4м³/годину. Температуру підвищували до 60°C, і у колбу вводили суміш 2,54г IPDI, 1,37г Desmodur 2460M (MDI) та 0,04г DBTDL (каталізатор), розведену у 0,04г етилацетату. Швидкість перемішування підвищували до 90 обертів/хвилину. До даного ізоціанатного розчину протягом 10 хвилин додавали суміш 7,88г PPG 2000 та 26,48г PPG 12000 у 15г етилацетату. Дану реакцію проводили при температурі 74°C протягом 180-240 хвилин. На другій стадії суміш 0,57г PPG 400 та 0,15г 1,4 бутандіолу повільно додавали до розчину форполімеру першої стадії, і дану реакцію проводили протягом 30 хвилин, після чого на третій стадії додавали 0,67г ізофорон діаміну при швидкості перемішування 120 обертів/хвилину. Дану реакцію проводили ще протягом 15 хвилин. На четвертій стадії до розчину форполімеру, одержаного на третій стадії, додавали 0,17г 1,4 бутандіолу з метою додаткового підвищення молекулярної ваги даного форполімеру. Після проведення реакції протягом 60-180 хвилин додавали 0,18г моноетаноламіну, і дану реакцію додатково проводили протягом 30 хвилин, після чого, на п'ятій та останній стадії, вводили 10г етанолу.

НСО значення визначали після кожної стадії, і підвищення молекулярної ваги поліуретану під час синтезу контролювали за методом гель-проникної хроматографії (GPC) (Waters 410 та 510; колонка Lichrogel PS 4000/40/20, калібровка поліпропіленгліколь 400-2000-4000-8200-12200-16000-20000).

Специфікація поліуретану:

Зважена середня молекулярна вага: 47000

Вміст твердих речовин: 40%

В'язкість: 2000-4000мПа.с/25°C

Відсоток азоту: 1,19

Число уретанізації: 11,9

Середня молекулярна вага сукупності поліолів першої, другої та третьої стадії: 3360г/моль Приклади 1-12 перелічені у Таблиці 1 (синтез згідно з розділом Загальний синтез).

Рецептура друкарських фарб, що містять поліуретанові смоли згідно з прикладами 1-12 Таблиці 1

Лак-розчинник був одержаний шляхом змішування наступних інгредієнтів протягом 20 хвилин:

Поліуретанова зв'язувальна

речовина 86 частин

Спирт 9,5 частин

Воски 3,3 частини

Протиспінювачі 1,2 частини

Кінцева фарба була одержана шляхом змішування наступних інгредієнтів протягом 20 хвилин:

Фарба біла/біла

Лак-розчинник 30 частин

Нітроцелюлозна біла паста 45 частин

Спирт 15 частин

Етилацетат 10 частин

Фарба блакитне/блакитне

Лак-розчинник 30 частин

Нітроцелюлозна блакитна паста 48 частин

Спирт 12 частин

Етилацетат 10 частин

У Таблиці 2 подано перелік результатів випробувань фарб, що містять поліуретанову смолу, для прикладів 1-12, наведених у Таблиці 1.

Первинну адгезію, теплостійкість та міцність ламінатів щодо розшарування випробували на підкладках різної хімічної природи та порівнювали з відповідними результатами, отриманими для фарб, що були складені згідно з EP 604890.

Застосовували наступні промислові фарби:

Як фарбу блакитне/блакитне LAMIUNECO

Як фарбу біле/біле LAMIHALL, обидві від фірми SAKATAINX Corp., Japan

Використовували наступні підкладки:

Назва продукту	Хімічна природа	Виробник
MB 400	Сумісно екструдований бі-орієнтований поліпропілен	Mobil
MB 200	Сумісно екструдований бі-орієнтований поліпропілен; гладка прозора поліпропіленова плівка з біаксіальною орієнтацією	Mobil
Terphane 10.10/1200	Поліефір, оброблений коронним розрядом	Toray Plastic
OPA	Поліамід	Du pont Nemours
Melinex 813	Поліефір	Du pont Nemours

Первинну адгезію та теплостійкість випробували на базі шару друкарської фарби, нанесеного на розташовану нижче підкладку. Для тесту на розшарування ламінатів міцність зв'язку оцінювали на базі шару друкарської фарби між двома пластиковими плівками. Протипідкладкою для усіх випробуваних підкладок слугувала плівка із поліетилену низької щільності.

Випробувались: відбиток білої фарби як єдиний шар між двома пластиковими плівками (позначений як білий), відбиток блакитної фарби як єдиний шар між зазначеними двома плівками (позначений як блакитний) та накладання шару блакитної та білої фарби між зазначеними двома плівками (позначений як 200%).

Способом виготовлення ламінату є спосіб ламінування на основі адгезиву (адгезив: Mor-free SK403/C83 та Novacote 275/CA 12). Друкований зразок ламінату шириною 15мм поміщували між двома захоплювачами динамометра типу Lhomargy. Зразок витягували, і підкладку відокремлювався від протипідкладки. Міцність зв'язку (g/15мм) та ступінь розшарування випробуваного ламінату оцінювали при швидкості 200мм/хвилину. Міцність зв'язку виражається комбінацією цифр та літер. Цифра відповідає кількості грамів, потрібних для відокремлення ламінату шириною 15мм при швидкості динамометра 200мм/хвилину. Чим більше цифрове значення, тим більша міцність зв'язку. Літери вказують на вид руйнування відносно шару друкарської фарби:

T: Перенесення 100% шару фарби (з підкладки до протипідкладки).

P: Розщеплення шару фарби (між підкладкою та протипідкладкою).

Z: Відсутність стабільного значення для міцності зв'язку.

R: Руйнування/роздирання однієї з двох плівок ламінату.

Таблиця 1

ПОШУРЕТАН	Приклад 1		Приклад 2		Приклад 3		Приклад 4	
	Ек.	%	Ек.	%	Ек.	%	Ек.	%
IPDI	2	2,8	2	2,71	2,1	2,54	1,8	1,964
MDI	1	1,58	1	1,53	1	1,368	1,5	1,852
TMXDI								
PPG 2000	0,8	9,73	0,3	3,54	0,75	7,876	0,7	13,264
PPG 4000			0,5	11,8				
PPG 8000								
PPG 12000			0,2	18,88	0,45	26,48	0,4	21,228
PPG 16000	0,2	24,32						
PPG 20000								
PPG 400					0,25	0,568	0,3	0,612
1,4 Бутандіол	0,55	0,3	0,55	0,29	0,3	0,148	0,35	0,148
1,6 Гександіол								
IPDA	0,8	0,83	0,8	0,8	0,75	0,672	0,7	0,564
1,4 Бутандіол	0,35	0,19	0,35	0,19	0,35	0,168	0,5	0,212
Моноетаноламін	0,35	0,25	0,35	0,26	0,27	0,18	0,27	0,156
Етилацетат		50		50		50		50
Етанол		10		10		10		10
СУМА		100,00		100,00		100,00		100,00
Вміст сухих речовин		40%		40%		40%		40%
Зважена середня молекулярна вага	45000		44000		47000		50000	

Таблиця 1 (продовження)

ПОШУРЕТАН	Приклад 5		Приклад 6		Приклад 7		Приклад 8	
	Ек.	%	Ек.	%	Ек.	%	Ек.	%
IPDI	2,5	1,88	2,1	1,832	1,7	1,552	2,5	3,144
MDI	1	0,852	0,95	0,936	1,6	1,648	0,5	0,712
TMXDI								

PPG 2000					0,2	1,588	0,1	2,188
PPG 4000					0,4	6,472	0,4	8,916
PPG 8000	0,8	20,996	0,9	27,4	0,6	18,884	0,4	17,532
PPG 12000	0,4	14,656	0,2	8,508	0,2	8,872	0,1	6,12
PPG 16000								
PPG 20000								
PPG 400	0,6	0,844	0,3	0,488				
1,4 Бутандіол			0,3	0,104	0,6	0,216	0,45	0,22
1,6 Гександіол								
IPDA	0,95	0,528	0,8	0,516	0,8	0,54	0,65	0,604
1,4 Бутандіол	0,6	0,176	0,4	0,136	0,5	0,18	0,4	0,196
Моноетаноламін	0,17	0,068	0,17	0,08	0,1	0,048	0,55	0,368
Етилацетат		50		50		50		50
Етанол		10		10		10		10
СУМА		100,00		100,00		100,00		100,00
Вміст сухих речовин		40%		40%		40%		40%
Зважена середня молекулярна вага	52000		56000		50000		43000	

Таблиця 1 (продовження)

ПОШУРЕТАН	Приклад 9		Приклад 10		Приклад 11		Приклад 12	
	Ек.	%	Ек.	%	Ек.	%	Ек.	%
IPDI	2,5	3,04	2,5	2,89			0,2	0,22
MDI	0,5	0,69	0,5	0,65			3	3,752
TMXDI					3	3,66		
PPG 2000	0,1	1,06	1,01	1,01				
PPG 4000	0,4	8,47	0,4	8,04	0,4	8,156	0,5	9,812
PPG 8000	0,4	16,93	0,4	16,08	0,45	18,032	0,5	19,288
PPG 12000					0,15	8,396	0,1	5,388
PPG 16000	0,1	8,47						
PPG 20000			0,1	10,05				
PPG 400					0,29	0,628	0,3	0,62
1,4 Бутандіол	0,45	0,21	0,45	0,2	0,27	0,12	1	0,432
1,6 Гександіол							0,6	0,34
IPDA	0,65	0,58	0,65	0,56	0,84	0,712		
1,4 Бутандіол	0,4	0,19	0,4	0,18	0,47	0,212		
Моноетаноламін	0,55	0,36	0,55	0,34	0,14	0,084	0,25	0,148
Етилацетат		50		50		50		50
Етанол		10		10		10		10
СУМА		100,00		100,00		100,00		100,00
Вміст сухих речовин		40%		40%		40%		40%
Зважена середня молекулярна вага	45000		47000		50000		53000	

Таблиця 2

Фарби на основі поліуретанової смоли	Приклад 1			Приклад 2			Приклад 3		
АДГЕЗІЯ									
MB 400	5/5 при T _o			5/5 при T _o			5/5 при T _o		
10.10/12 со	4/5 при T _o			4,5/5 при T _o			5/5 при T _o		
OPA со	4/5 при T _o			4,5/5 при T _o			5/5 при T _o		
Melinex 813	5/5 при T _o			5/5 при T _o			5/5 при T _o		
MB 200	2,5/5 при T _o			3,5/5 при T _o			4,5/5 при T _o		
ТЕПЛОСТІЙКІСТЬ									
MB 400	140°C			140°C			140°C		
10.10/12 со	180°C			180°C			180°C		
OPA со	190°C			180°C			190°C		
Melinex 813	210°C			200°C			200°C		
РОЗШАРУВАННЯ	200%	Блакитн.	Біл.	200%	Блакитн.	Біл.	200%	Блакитн.	Біл.
Адгезив: Novacote 275/Ca12									
Міцн. зв'язку, г/15мм									
MB 400	450R	870R	580R	430R	650R	420R	360Z	870R	340Z
10.10/12 со	250R	280T/R	220P	270R	250R	200R	220R	280R	190
OPA со	170Z	320Z	130	160Z	150	150	140	150	160
Melinex813	280R	280R	220R	350R	320R	270R	530R	280R	R
РОЗШАРУВАННЯ	200%	Блакитн.	Біл.	200%	Блакитн.	Біл.	200%	Блакитн.	Біл.

Адгезив: Morton SK403/C83 Міцн. зв'язку, г/15мм MB 400 10.10/12 со OPA со Melinex813	160T 150T 80T юот	460R 320R 330P 250R	280Z 140 130 140	180T 120T 100T 130T	500R 300R 230R R	300Z 150 150 180R	170P 140T/R 150T 160P	620R R 340R R	240 160R 150P 230R
---	----------------------------	------------------------------	---------------------------	------------------------------	---------------------------	----------------------------	--------------------------------	------------------------	-----------------------------

Таблиця 2 (продовження)

Фарби на основі поліуретанової смоли	Приклад 4			Приклад 5			Приклад 6		
АДГЕЗІЯ MB 400 10.10/12 со OPA со Melinex 813 MB 200	5/5 при T _o 5/5 при T _o 5/5 при T _o 5/5 при T _o 4,5/5 при T _o			5/5 при T _o 5/5 при T _o 5/5 при T _o 5/5 при T _o 4,5/5 при T _o			5/5 при T _o 5/5 при T _o 5/5 при T _o 5/5 при T _o 4,5/5 при T _o		
ТЕПЛОСТІЙКІСТЬ MB 400 10.10/12 со OPA со Melinex 813	140°C 180°C 190°C 200°C			140°C 180°C 180°C 200°C			150°C 180°C 190°C 190°C		
РОЗШАРУВАННЯ Адгезив: Novacote 275/Ca12 Міцн. зв'язку, г/15мм MB 400 10.10/12 со OPA со Melinex 813	200%	Блакитн.	Біл.	200%	Блакитн.	Біл.	200%	Блакитн.	Біл.
	350Z 210R 150 500R	870R 290R 150 260R	350Z 180 150 R	450R 280R 160 220R	680R 280R 150 630R	430R 220R 150 280R	370Z 260R 160 250R	580R 250R 310Z 280R	450R 220T 160 220R
РОЗШАРУВАННЯ Адгезив: Morton SK403/C83 Міцн. зв'язку, г/15мм MB 400 10.10/12 со OPA со Melinex 813	200%	Блакитн.	Біл.	200%	Блакитн.	Біл.	200%	Блакитн.	Біл.
	160P 150T/R 160T 150P	600R R 350R R	250 170R 160P 240R	110T 120T 100T 120T	780R 170R 250R R	480R 150 160 180R	220T 110T 100T 120T	640R R 250R R	250P 130 140 150

Таблиця 2 (продовження)

Фарби на основі поліуретанової смоли	Приклад 7			Приклад 8			Приклад 9		
АДГЕЗІЯ MB 400 10.10/12 со OPA со Melinex 813 MB 200	5/5 при T _o 5/5 при T _o 5/5 при T _o 5/5 при T _o 4,5/5 при T _o			5/5 при T _o 5/5 при T _o 5/5 при T _o 5/5 при T _o 4,5/5 при T _o			5/5 при T _o 5/5 при T _o 5/5 при T _o 5/5 при T _o 4,5/5 при T _o		
ТЕПЛОСТІЙКІСТЬ MB 400 10.10/12 со OPA со Melinex 813	140°C 180°C 190°C 190°C			140°C 180°C 190°C 200°C			150°C 180°C 190°C 200°C		
РОЗШАРУВАННЯ Адгезив: Novacote 275/Ca12 Міцн. зв'язку, г/15мм MB 400 10.10/12 со OPA со Melinex 813	200%	Блакитн.	Біл.	200%	Блакитн.	Біл.	200%	Блакитн.	Біл.
	150 170R 150 150R	850R 170Z 150 320R	380R 100P 150 280R	420R 260R 280Z 380R	390R 320R 250Z 370R	450R 230R 150Z 370R	400R 250R 250Z 370R	380R 330R 230Z 370R	440R 230R 140Z 360R
РОЗШАРУВАННЯ Адгезив: Morton	200%	Блакитн.	Біл.	200%	Блакитн.	Біл.	200%	Блакитн.	Біл.

SK403/C83 Міцн. зв'язку, г/15мм MB 400 10.10/12 со OPA со Melinex 813	420R R 220Z/R 220R	840R 240R 240Z/R 290R	580R 150 160 230R	340P 160 180 210	820R R 390R 420R	280Z 140R 130 R	350P 150 170 210	800R R 380R 400R	280Z 130R 120 R
---	-----------------------------	--------------------------------	----------------------------	---------------------------	---------------------------	--------------------------	---------------------------	---------------------------	--------------------------

Таблиця 2 (продовження)

Фарби на основі поліуретанової смоли	Приклад 10			Приклад 11			Приклад 12		
АДГЕЗІЯ MB 400 10.10/12 со OPA со Melinex 813 MB 200	5/5 при T ₀ 5/5 при T ₀ 5/5 при T ₀ 5/5 при T ₀ 4,5/5 при T ₀			5/5 при T ₀ 5/5 при T ₀ 5/5 при T ₀ 5/5 при T ₀ 4/5 при T ₀			5/5 при T ₀ 5/5 при T ₀ 5/5 при T ₀ 5/5 при T ₀ 4,5/5 при T ₀		
ТЕПЛОСТІЙКІСТЬ MB 400 10.10/12 со OPA со Melinex 813	140°C 180°C 190°C 200°C			140°C 180°C 190°C 200°C			150°C 180°C 180°C 190°C		
РОЗШАРУВАННЯ Адгезив: Novacote 275/Ca12 Міцн. зв'язку, г/15мм MB 400 10.10/12 со OPA со Melinex 813	200%	Блакитн.	Біл.	200%	Блакитн.	Біл.	200%	Блакитн.	Біл.
	440R 250R 280Z 360R	400R 300R 240Z 360R	430R 200R 140Z 350R	400R 240R 200Z 370R	360R 280R 200Z 350R	400R 200R 100Z 330R	460R R 150 250R	870R 220R 140Z 220R	450R 130T 120T 320R
РОЗШАРУВАННЯ Адгезив: Morton SK403/C83 Міцн. зв'язку, г/15мм MB 400 10.10/12 со OPA со Melinex 813	200%	Блакитн.	Біл.	200%	Блакитн.	Біл.	200%	Блакитн.	Біл.
	320P 150 180 210	800R R 390R 400R	280Z 140R 140 R	300P 140 150 200	700R R 390R 420R	250Z 140R 130 R	200T 170T 150T 180T	800R 150R 140 150	300P 140R 150 150P

Таблиця 2 (продовження)

Фарби на основі поліуретанової смоли	Фарби EP 604890		
АДГЕЗІЯ MB 400 10.10/12 со OPA со Melinex 813 MB 200	0/5 при T ₀ 5/5 при T ₀ 5/5 при T ₀ 5/5 при T ₀ 0/5 при T ₀		
ТЕПЛОСТІЙКІСТЬ MB 400 10.10/12 со OPA со Melinex 813	140°C 180°C 180°C 180°C		
РОЗШАРУВАННЯ Адгезив: Novacote 275/Ca12 Міцн. зв'язку, г/15мм MB 400 10.10/12 со OPA со Melinex 813	200%	Блакитн.	Біл.
	360T 150T 150T R	330T 150T 180Z 340R	580R 350R 400Z R
РОЗШАРУВАННЯ Адгезив: Morton SK403/C83 Міцн. зв'язку,	200%	Блакитн.	Біл.

г/15mm MB 400 10.10/12 co OPA co Melinex 813	530R 280R 290Z R	540R 300R 720R 340R	480R 380R 270Z R
--	---------------------------	------------------------------	---------------------------