



УКРАЇНА

(19) UA (11) 35808 (13) A

(51) 6 C09D11/10

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) ФАРБА ДЛЯ ДРУКУ НА ПОЛІМЕРНИХ ПЛІВКАХ

(21) 98105509

(22) 20.10.1998

(24) 16.04.2001

(33) UA

(46) 16.04.2001, Бюл. № 3, 2001 р.

(72) Шершуків Віктор Михайлович, Рязанцев
Володимир Іванович(73) Інститут монокристалів науково-технологічний
концерн "Інститут монокристалів" Національна
академія наук України

(57) Фарба для друку на полімерних плівках, що містить нітроцелюлозу, мелаїноформальдегідну смолу, фарбуючий компонент, наповнювачі та органічні розчинники, яка відрізняється тим, що додатково містить каніфольно-малеїново-гліцеринову смолу, в'язкотекучу епоксидну смолу на основі 2,2'-ді (п-оксифеніл) пропану і епіхлоргідрину марок ЕД-20 або УП-666, данатрійметиленбіс (нафталінсульфонат), а як розчинник – суміш етанолу і / або пропанолу з

етил-бутилацетатом і етил-бутилцелозольвом у співвідношенні 3,7-5,5:0,5-1,3:1,0-2,7 при наступному входженні компонентів в склад фарби, в мас. %:

Нітроцелюлоза	- 2,0-5,0
Мелаїноформальдегідна смола	- 2,0-5,0
Каніфольно-малеїново-гліцеринова смола	- 3,0-10,0
В'язкотекуча епоксидна смола марок ЕД-20 або УП-666	- 2,0-7,0
Фарбуючий компонент	- 3,0-25,0
Динарійметиленбіс (нафталін-сульфонат)	- 0,2-0,5
Наповнювачі	- 1,5-3,0
Розчинник - суміш етанолу і / або пропанолу з етил-бутилацетатом і етил-бутилцелозольвом у вказаному співвідношенні	- решта до 100

Винахід відноситься до неводних фарб для друку на неубираючих матеріалах, зокрема на полімерних плівках з поліетилену, поліпропілену, поліетилентерефталату, ді- і триацетату целюлози, полівінілхлориду, полістиролу, полііміду, целофану та інших матеріалах.

Відома велика номенклатура фарбуючих сполук для друкування на неубираючих полімерних матеріалах [А.С. 857200, А.С. 666190, А.С. 117496А]. В залежності від складу фарби змінюються або технологічні властивості, або експлуатаційні властивості надрукованого відтиску.

Так, фарба для офсетного та високого друкування на неубираючих матеріалах, розроблена з метою підвищення кольорових відтисків до стирання та стабільності сполук фарби при збереженні, містять у собі каніфольно-малеїнову смолу, етерифіцировану пентаеритритом; льняне масло, фенолформальдегідну смолу, модифіковану каніфолью та етерифіцировану пентаеритритом; поліконденсат фталевого ангідриду і пентаеритриту, модифікований льняним маслом; поліетиленовий віск з мольною масою 1500.

Хлорований натуральний каучук (хлорнаїрит), як пластифікатор та розчинник – хлорпарафін і нафтовий розчин з температурою кипіння 280-310°C, як затвердник – нафтенатно-кобальтовий сіккатив, нафтенатно-свинцевий сіккатив, а як барвники – сажа з трифенілметановим барвником, пігмент блакитно фталоціаніновий, азопігмент жовтий прозорий «О», або лак рубіновий «СК» (А.С. СССР 1171496 C09D 11/10).

Важко зробити детальний аналіз однорідності і гомогенності запропонованої багатокомпонентної сполуки фарби по А.С. 1171496, але розчинність каніфольно-малеїнової смоли та конденсату фталевої кислоти з пентаеритритом практично відсутня, в нафтовій фракції аліфатичних вуглеводнів з температурою кипіння 220 -310°C.

Неоднорідність сполуки фарби приводить до того, що утворюються згустки каніфольно-малеїнової смоли або конденсату фталевої кислоти з пентаеритритом будуть накопичуватися в кюветі з купаючимся валом і, періодично, захоплюватися ним та замазувати систему друкувальних валів і змазувати зображення друкованого відтиску. Більш того, застосування цієї фарби для офсетного друкування на

високошвидкісному друкарському обладнанні можливо тільки в однокольоровому варіанті, так як при дуже низькій пружності парів розчинів, вона не буде устигати сохнути до контакту з друкарськими валками другого кольору і буде чиниться розмазування попереднього відтиску, тим більш на неубираючих плівкових матеріалах.

Така фарба для друкування на рулонній полімерній плівці не може бути використана.

Відома фарба для друкування на полівініліденхлоридних плівках, утримує 5-10% ваги сополімера вінілхлориду з вінілбутиловим ефіром і метакрілатом, 3-15% ваги сополімера метилметакрилата із стиролом, 8-20 ваги % пігмента (пігмент блакитно фталоціаніновий, пігмент червоний №5, білило-титанові РО-2, пігмент жовтий світломісний), 1-2 ваги % пластифікатора, як органічний розчин використовуються комбінація метилетилкетона, етил- або бутилацетата або метилізобутилкетона (А.С. СССР №857200, С09D 11\10).

Фарба має підвищену стійкість друкованого відтиску до термообробки. Після витримання протягом 5 хв. в гарячій воді 90-100°C фарба не втрачає адгезію і яскраві відтиски зберігають високу стійкість до дряпання і змінання.

ДО недоліку фарби відноситься її обмежене використання, так як може використовуватись для друкування на полівініліденхлоридній плівці. Ці плівки не використовуються як захисний або упаковальний матеріал і не мають промислового випуску.

Відома фарба для друкування на полівінілхлоридних або полівініліденхлоридних плівках. Фарба містить 5-11 ваги% сополімера вінілхлориду з вінілацетатом, 1-5 ваги% сополімера метилметакрилата, стиролу та акрилонітрила, 8-22 ваги % пігмента (пігмент білий, білила титанові, пігмент жовтий хромофталевий, пігмент блакитний, фталоціаніновий, пігмент зелений фталоціаніновий, пігмент хінокредовий червоний), 1-2 ваги% пластифікатора (бутилбензилфталат, бутилфталат, діоктилфталат). суміш розчинів – метилетилкетон з метилізобутилкетонам, або метилетилкетон, бутилацетат, етилацетат, ізопропіловий спирт.

Сполку розробляли з метою підвищення адгезії фарби до плівки та стійкості до стирання. Одержана фарба має адгезію, рівну 5 балам та стійкість до стирання – 5 балів (см. а. с. СССР 666190, С09D 11\10).

Недоліками описаної фарби є те, що запропоновані сполуки розчинів (кетони і етилбутилацетати) дуже активно дифундують в матеріал кліше друкарського валу та викликає його набухання, що призводить до скривлення букв і графічних зображень друкарського валу. У зв'язку з чим на практиці поліграфічних робіт, в частковості при друкуванні на рулонних полімерних плівкових матеріалах обмежують використання в фарбах ацетатів.

Найбільш близька по складу та призначенню до запропонованої фарби є фарба для офсетного друку на полімерних плівках та фользі, яка утримує 5.4-6.8 ваги% нітроцелюлози, 17.0-20,0 ваги% меламіноформальдегідної смоли, 5-11 ваги

% поліетиленового віску, 2,5-7,0 ваги% ортофосфорної кислоти, 2,8-25,0 ваги% пігмента, 2,3-3,0 ваги% наповнювача і 35,6-48,2 ваги% органічних розчинників (бутилацетат, етилацетат).

Фарбу готують простим змішуванням компонентів. По повідомленням авторів, фарби мають високу адгезію, гарні друкарські властивості, швидко закріплюються на полімерних плівках і фользі та забезпечують отримання на відтиску тривалої до стирання фарбової плівки. Фарби стійкі до хімреагентів, яскраві, стійкі в часі, але ніякі фактичні дані не приведені.

Авторами запропонованого винаходу цілком відпрацьован склад цієї фарби та проведені паралельні випробування як прототипа, так і заявленої фарби по комплексу властивостей, необхідних при її використанні на рулонних полімерних плівках.

Випробування властивостей проводили по ГОСТ 264-60-84 (див. табл.2).

Як впливає із таблиці, склад фарби по прототипу має досить гарні властивості по стійкості фарби до дії води, водних розчинів кислоти і лугу, мають непогані властивості по адгезії надрукованого відтиску до підложки.

До основних недоліків фарби треба віднести:

- низьку стійкість фарби до сухого та мокрого тертя;
- недостатньо високий блиск надрукованого відтиску;
- низька швидкість закріплення;
- високе набухання друкарського кліше при роботі у цьому складі фарби.

Описані недоліки не дозволяють успішно використовувати цю фарбу в промислових умовах для друку на рулонній плівці.

Задача винаходу стояла в розробці складу фарби для друку на рулонних полімерних плівках, що дозволяє за рахунок нових компонентів та їх кількісного входження до складу підвищити стійкість до стирання та блиску кольорових відтисків і значно зменшити набухання кліше друкарських валів при флексографському друку.

Поставлена задача досягається тим, що фарба для друку на полімерних плівках, що містить нітроцелюлозу, меламіноформальдегідну смолу, фарбуючий компонент, наповнювачі та органічні розчинники, згідно винаходу фарба додатково містить каніфольно-малеїново-гліцерінову смолу, в'язкотекучу епоксидну смолу на основі 2,2'-ді(п-оксіфеніл) пропану і епіхлоргідрину марок ЕД-20 або УП-666 по ТУ-6-05-241-305-86, дінатрійметиленбіс (нафталінсульфонат), в які розчинник – суміш етанолу і (або) пропанолу з етил-бутилацетатом і етил-бутилцелозольвом у співвідношенні 3,5-5,5:0,5-1,3:1,0-2,7 при наступному співвідношенні вихідних компонентів фарби, в мас. %:

Нітроцелюлоза	- 2,0-5,0
Меламіноформальдегідна смола	- 2,0-5,0
Каніфольно-малеїново-гліцерінова смола	- 3,0-10,0
В'язкотекуча епоксидна смола марок ЕД-20 або УП-666	- 2,0-7,0
Фарбуючий компонент	- 3,0-25,0

Динарійметиленбіс (нафталін-сульфонат)	- 0,2-0,5
Наповнювачі	- 1,5-3,0
Розчинник	- решта до 100
Нітроцелюлозу використовують по ГОСТ 5936-73 ВВ«Х».	

Наявність у складі фарби нітроцелюлози надає твердість та ізносостійкість покриттю. Привиснення його концентрації більш 5% приводить до розтріскування при згибанні та сколюванні друкарського відтиску і до зниження адгезійних властивостей фарбуючого шару на полімерних плівках.

При введенні до складу фарби менш 2% мас. нітроцелюлози фарбуючий шар після висихання стає липким, навіть при висушуванні у сушильній шафі.

Наявність у складі фарби в'язкотекучої епоксидної смоли марок ЭД-20 {діанова смола на основі 2,2'-ді (п-оксіфеніл) пропану і епіхлоргідрину} або УП-666 по ТУ-6-05-241-305-86 і меламіноформальдегідної смоли по ГОСТ 6-10-1022-78 сприяє поліпшенню адгезійних властивостей фарби і стійкості відтисків до дії води, водних розчинів кислот і лугу.

Оптимальна концентрація цих смол у фарбі складає 4-12 % мас.

Підвищення концентрації цих смол у складі фарби приводить до липкості друкованого рисунка, а при зменшенні їх кількості знижуються адгезійні властивості друкованого відтиску.

Каніфольно-малеїново-гліцерінова смола у кількості 3-10 мас. % добре сполучається з іншими смолами та компонентами фарби і сприяє підвищенню блиску надрукованому відтиску.

Як фарбуючий компонент фарба містить денні флуоресцентні пігменти на основі меламіноарилсульфамідформальдегідного полімера (лимонно-жовтий ТУ 6-09-4926-80, жовтий 2664 ТУ 6-09-26-652-88, яскраво-оранжевий ТУ 6-09-26-569-87, оранжево-червоний ТУ 6-09-4801-90, блакитний ТУ 6-09-26-774-92) самостійно або у поєднанні з оксидом або неорганічними солями білого кольору, або органічні барвники індивідуально або хімічно зв'язані з алкідною смолою і (або) неорганічні пігменти, або їх сполучення.

Фарбуючий компонент використовується в кількості 3-25% мас. Фарба з використанням барвника нижче 3,0% має слабкий кольоровий тон, а використання концентрації барвника (пігмента) більш 25% мас. недоцільно у зв'язку з тим, що кольоровий тон не змінюється, а погіршуються адгезійні властивості відтиску.

Як наповнювач до друкарської фарби додають різні окисли (MgO , ZnO , TiO_2 , Al_2O_3) та солі ($CaCO_3$, мармур, каолін, тальк, молота слюда), які при незначному розбілюванні фарби надають їй гарну укривістость, що дозволяє знизити її розхід на одиницю поверхні друкарського матеріалу.

Концентрація уводжуваних наповнювачів варіюється від 1,5 до 3 % мас. Підвищення або зменшення концентрації наповнювачів у фарбуючому складі впливає на кольорові та адгезійні властивості друкарського відтиску.

Поверхнево-активна речовина (ПАР) – дінатрійметиленбіс(нафталінсульфонат)

використовується у фарбуючому складі у кількості 0,2-0,5 % мас. Це ПАР гарно суміщається з компонентами фарби і сприяє ефективному розмелу твердих частин барвника та наповнювача при диспергуванні фарби і запобігає їх агрегації та седиментації в процесі її збереження.

Суміш розчинів-розріджувачів фарби етиловий-і-пропіловий спирти, етил-бутилацетати, етил-бутилцелозольви забезпечують необхідні реологічні властивості фарби: швидке випаровування при швидкісному друку по плівці, добру розтікаємість друкарського відтиску, гомогенність складу і ненабухання кліше друкарського валу.

Для одержування друкарської фарби спочатку синтезують каніфольно-малеїново-гліцерінову смолу. Для цього суміш каніфолі і малеїнового ангідрида підігрівають до температури 190 С і видержують при перемішуванні 1 годину. По скінченні цього часу в реакційну масу додають гліцерин і при перемішуванні реакційну масу видержують при вказаній температурі ще 30 хв. По закінченні синтезу алкідну смолу виливають на листа, охолоджують, здрібнюють та використовують для виготовлення фарби.

Фарбуючий склад виготовляють декількома засобами.

Необхідна кількість барвників та наповнювачів в запропонованих межах зливають з визначеною кількістю розчинника, ПАР і здійснюють розмел твердих частин на шарових або бісерних млинах до розміру частин 5-10 мкм. Одержаний концентрат барвників добавляють у розчин полімерної загустки на основі нітроцелюлози, меламіноформальдегідної, каніфольно-малеїново-гліцерінової та епоксидної смол і гомогенізують в апараті з мішалкою. Доводять суміш до в'язкості 25-50с по ВЗ-4 фільтрують крізь капроновий фільтр. Після цього фарба готова до вживання.

Приклади складів фарб приведені в табл. 1.

В табл. 2 представлені властивості фарби і відтисків, одержаних на різних полімерних плівках.

Як впливає з опису та табл. 1 і 2., запропонована фарба для друку на полімерних плівках порівняно з прототипом дозволяє поліпшити ізносостійкість відтиску приблизно в 2 рази, підвищити друкарське зображення приблизно в 2 рази і стійкість друкарського кліше в 20 разів. Стабільність фарби у часі – 3 роки по прототипу не встановлено.

Інші властивості фарби (стійкість до дії води, водних розчинів кислот і лугу) перебувають на рівні прототипу і відповідають вищому показнику – 5 по п'ятибальній шкалі.

Таким чином, досягнення поставленої задачі забезпечується тим, що відома фарба додатково містить каніфольно-малеїново-гліцерінову смолу, одержану запропонованим синтезом, епоксидну смолу марок – ЭД-20 та УП-666 по ТУ-6-05-241-305-86, меламіноформальдегідну смолу по ГОСТ 6-10-1022-78, ПАР-дінатрійметиленбіс(нафталінсульфонат) та підбором суміші розчинів при суворому утримуванні усіх компонентів фарбуючої композиції. Порушення вказаного кількісного та якісного складу фарби приведе до порушення властивостей фарби. Фарба розроблена з використанням нетоксичних, доступних та

недорогих речовин.

Дослідні зразки фарби випробувані на АТ «Харпластмас» та на Дніпропетровській торгово-

промисловій
позитивний.

фірмі «Авача». Висновок –

Таблиця 1

Показники властивостей друкарських фарб, що одержані на полімерних плівкових матеріалах по прототипу та запропонованому складу .

№ п/п	Показники Властивостей	прототип а.с. 293827	Властивості фарб по замовленим рецептам					А ₁₁ I II
			№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	
1.	Стійкість друкарської фарби до дії води ГОСТ 26160-84, бали.	5	5	5	5	5	5	
2.	Стійкість друкарської фарби до дії водних розчинів кислот ГОСТ 26160-84, бали	5	5	5	5	5	5	
3.	Стійкість друкарської фарби до дії водних розчинів луку ГОСТ 26160-84, бали	5	5	5	5	5	5	
4.	Адгезія до поліетилентерефталатної плівки, г/мм	14	15	11	14	12	12	
5.	Адгезія до полівінілхлоридної плівки, г/мм	4,5	5,0	4,0	5,5	5,3	5,6	
6.	Адгезія до неактивованої поліетиленової плівки, г/мм	2,5	2,8	2,3	3,0	2,5	3,0	
7.	Стійкість до сухого тертя, циклов	35	87	78	88	80	85	
8.	Стійкість до мокрого тертя, циклов	45	81	79	82	79	80	
9.	Блиск яскравих відтисків товщиною 2 мкм, %	18	36	32	30	32	34	
10.	Набухання кліше друкарського вала протягом 24 годин, % (мас.)	87	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	
11.	Стабільність в часі, роки	не встановлено	3	3	3	3	3	1

Приклади конкретних рецептур фарб.

№ п/п	Компоненти Фарби	прототип	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
1.	Нітроцелюлоза ВВ«Х» ГОСТ 5936-73	5,4-6,8	5	2	3	3	5
2.	Меламіноформальдегідна смола ГОСТ 6-10-1022-78	17-20	5	2	3	3	5
3.	Каніфольно-малеїнова-гліцерінова смола	—	3	10	7	7	3
4.	Епоксідна - смола марок ЕД-20 (діанова) і / або УП-666 ТУ-6-05-241-305-86	—	2	7	5	5	5
5.	Поліетиленовий віск	5-11	—	—	—	—	—
6.	О-фосфорна кислота	2,7-7	—	—	—	—	—
7.	Наповнювачи	2,3-3,0	3,0	1,5	—	2	—
8.	Поверхно-активна речовина - дінатрій-метіленбіс (нафталін сульфат)	—	0,2	0,5	0,3	0,5	0,3
	Барвники і пігменти	2,8-25	—	—	—	—	—
9.	Денний флуоресентний пігмент оранжево-червоного кольору	—	—	—	—	20	—
10.	Блакитно фталоціаніновий	—	10	—	—	—	—
11.	Оксід заліза червоний	—	—	25	—	—	—
12.	Діоксид титану Р-02	—	—	—	—	—	20
13.	Технічний вуглевод марки П234	—	—	—	3,0	—	—
14.	Розчин-суміш етанолу і / або пропанолу з етил-бутилацетатом і етилбутилцелозольовом (у співвідношенні 3,7-5,5:0,5-1,3:1,0-2,7)	до 100	до 100	до 100	до 100	до 100	до 100

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)
Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26
(044) 295-81-42, 295-61-97

Підписано до друку _____ 2001 р. Формат 60х84 1/8.
Обсяг _____ обл.-вид. арк. Тираж 50 прим. Зам. _____

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.
(044) 268-25-22
