



(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)



1-0030057

(51)⁷ C08G 59/14; C09D 163/00

(13) B

(21) 1-2017-01414

(22) 10/09/2015

(86) PCT/JP2015/075769 10/09/2015

(87) WO2016/047458 31/03/2016

(30) 2014-192408 22/09/2014 JP

(45) 25/11/2021 404

(43) 26/06/2017 351A

(73) ARAKAWA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. (JP)

3-7, Hiranomachi 1-chome, Chuo-ku, Osaka-shi, Osaka 541-0046, Japan

(72) Shinichiro TANIMOTO (JP); Tomoya UCHIDA (JP); Taito KOYAMA (JP).

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

(54) NHỰA EPOXY ĐƯỢC CẢI BIẾN ĐỂ LÀM VẬT LIỆU PHỦ VÀ VẬT LIỆU PHỦ KIỂU SON CÓ MỘT THÀNH PHẦN

(57) Sáng chế đề xuất nhựa epoxy đã được cải biến để làm vật liệu phủ, trong đó nhựa epoxy đã được cải biến thu được bằng cách cho các thành phần dưới đây phản ứng theo các tỷ phần cụ thể: polyisoxyanat (B); và nhựa epoxy đã được cải biến bằng amin (A) mà thu được bằng cách cho hợp chất epoxy mà chứa nhựa epoxy kiểu bisphenol (a1) và poly(alkylen glycol) diglycidyl ete (a2) cụ thể, phản ứng theo tỷ phần cụ thể với một hoặc nhiều loại amin (a3) được chọn từ nhóm bao gồm các amin bậc nhất và các amin bậc hai. Nhựa epoxy được cải biến để làm vật liệu phủ này giữ được tính năng của màng phủ, như các tính chất chống ăn mòn, và có thể cải thiện độ dẻo của màng phủ và làm tăng lượng chất rắn trong vật liệu phủ. Sáng chế còn đề xuất vật liệu phủ kiểu sơn một thành phần chứa nhựa epoxy đã được cải biến để làm vật liệu phủ nêu trên.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến nhựa epoxy đã được cải biến để làm vật liệu phủ, và vật liệu phủ kiểu sơn có một thành phần.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Mỗi nhựa epoxy loại bisphenol được tạo ra bởi phản ứng giữa bisphenol A và epichlorhydrin hoặc các thành phần tương tự có tính chống ăn mòn, tính kết dính, tính bền về mặt hóa học rất tốt, và các tính chất khác nhờ hoạt tính phản ứng của các nhóm epoxy và các nhóm hydroxyl ở nhựa này. Do đó, nhựa này được sử dụng rộng rãi làm nhựa để phủ vật liệu.

Một cách bất ngờ, nhựa epoxy thường không tự lưu hóa. Do đó, khi vật liệu phủ là nhựa epoxy bị khô ở nhiệt độ môi trường, thì vật liệu phủ này được sử dụng ở dạng vật liệu phủ loại phản ứng hai thành phần chứa polyamin hoặc polyamit làm chất lưu hóa, chẳng hạn.

Tuy nhiên, điều quan trọng là cần trộn chất lưu hóa vào vật liệu phủ loại phản ứng hai thành phần ngay trước khi vật liệu phủ này được phủ lên trên nền. Do đó, việc xử lý vật liệu phủ là không thuận tiện. Hơn thế nữa, cũng từ góc độ thời gian tồn tại trong hỗn hợp (thời gian làm việc) của chúng, vật liệu phủ dễ dàng trải qua nhiều giới hạn khác nhau để sử dụng trên thực tế. Do đó, có nhu cầu tha thiết về nhựa để làm vật liệu phủ kiểu sơn có một thành phần mà có thể giữ được tính kết dính, tính chống ăn mòn và các tính chất khác của nhựa epoxy, và có thể được làm khô hơn nữa ở nhiệt độ môi trường mà không cần trộn chất lưu hóa bất kỳ vào nhựa này.

Để giải quyết vấn đề này, cho đến nay đã phát triển và tạo ra nhựa epoxy đã được cải biến thu được bằng cách mở vòng nhựa epoxy, ví dụ, bằng amin, và còn khiến cho chất thu được phản ứng với hợp chất polyisoxyanat (xem patent

JP-A-2010-235919 và patent JP-A-11-171969). Các nhựa epoxy đã được cải biến này có các ưu điểm khiến có thể tạo ra vật liệu phủ kiểu sơn có một thành phần mà có tính chống ăn mòn, tính kết dính, tính bền về mặt hóa học và các đặc tính khác mà là các đặc tính của nhựa epoxy, và vật liệu phủ này có thể được làm khô hơn nữa ở nhiệt độ môi trường mà không cần trộn chất lưu hóa bất kỳ vào vật liệu phủ.

Tuy nhiên, trong lĩnh vực vật liệu phủ nêu trên trong những năm gần đây, mong muốn phát triển nhựa epoxy đã được cải biến để làm vật liệu phủ mà có thể nâng cao độ dẻo của màng phủ thu được, và gia tăng mức độ hóa rắn (tăng về lượng chất rắn) của vật liệu phủ thu được, mà vẫn duy trì được tính chống ăn mòn và các tính chất khác của màng phủ thu được.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề được sáng chế giải quyết

Sáng chế được thực hiện nhằm để giải quyết các vấn đề nêu trên. Do đó, mục đích của sáng chế là tạo ra nhựa epoxy đã được cải biến để làm vật liệu phủ mà có thể nâng cao độ dẻo của màng phủ thu được và tăng lượng chất rắn ở vật liệu phủ thu được mà vẫn duy trì được tính chống ăn mòn và các đặc tính khác của màng phủ làm bằng nhựa epoxy đã được cải biến nêu trên.

Cách giải quyết vấn đề

Để giải quyết các vấn đề nêu trên, các tác giả sáng chế đã lặp lại các nghiên cứu để phát hiện ra rằng việc sử dụng nhựa epoxy đã được cải biến cụ thể để làm vật liệu phủ khiến cho có thể giải quyết được các vấn đề này. Do đó, sáng chế đã được hoàn thành.

Do đó, sáng chế đề xuất nhựa epoxy đã được cải biến để làm vật liệu phủ, nhựa này là sản phẩm của phản ứng của nhựa epoxy đã được cải biến bằng amin (A) và polyisoxyanat (B), trong đó thành phần (A) là sản phẩm của phản ứng của hợp chất epoxy chứa 95% đến 50% trọng lượng nhựa epoxy kiểu bisphenol (a1) và 5% đến 50% trọng lượng ete polyalkylen glycol diglycidyl (a2) có đương lượng epoxy nằm

trong khoảng từ 100 đến 600 (trong đó tổng tỷ phần của các thành phần (a1) và (a2) là 90% theo trọng lượng hoặc nhiều hơn) và ít nhất một amin (a3) được chọn từ nhóm bao gồm các amin bậc một và các amin bậc hai, và tỷ lệ giữa {số nhóm epoxy trong các hợp chất epoxy chứa các thành phần (a1) và (a2)}/{số nguyên tử hydro có hoạt tính ở các nhóm amin trong thành phần (a3)} nằm trong khoảng từ 100/90 đến 100/110. Sáng chế còn đề xuất vật liệu phủ kiểu sơn có một thành phần chứa nhựa epoxy đã được cải biến này.

Hiệu quả của sáng chế

Giải pháp do sáng chế đề xuất đem lại khả năng tạo ra nhựa epoxy đã được cải biến để làm vật liệu phủ mà có thể nâng cao độ dẻo của màng phủ thu được và tăng lượng chất rắn ở vật liệu phủ thu được mà vẫn duy trì được tính chống ăn mòn và các đặc tính khác của màng phủ. Từ góc độ khả năng thích ứng với môi trường, vật liệu phủ kiểu sơn có một thành phần theo sáng chế, thu được bằng cách sử dụng nhựa epoxy đã được cải biến, có thể được làm giảm trong lượng dung môi có trong đó là được ưu tiên.

Cách thực hiện sáng chế

Nhựa epoxy đã được cải biến để làm vật liệu phủ do sáng chế đề xuất là nhựa epoxy đã được cải biến epoxy vốn là sản phẩm của phản ứng của nhựa epoxy đã được cải biến bằng amin (A) (dưới đây được gọi là thành phần (A)) và polyisoxyanat (B) (dưới đây được gọi là thành phần (B)), trong đó thành phần (A) là sản phẩm của phản ứng của hợp chất epoxy chứa 95% đến 50% trọng lượng nhựa epoxy kiểu bisphenol (a1) (dưới đây được gọi là thành phần (a1)) và 5% đến 50% trọng lượng ete polyalkylen glycol diglycidyl (a2) (dưới đây được gọi là thành phần (a2)) có đương lượng epoxy nằm trong khoảng 100 đến 600 (trong đó tổng tỷ phần của các thành phần (a1) và (a2) là 90% theo trọng lượng hoặc nhiều hơn) và ít nhất một amin (a3) (dưới đây được gọi là thành phần (a3)) được chọn từ nhóm bao gồm các amin bậc một và các amin bậc hai, và tỷ lệ giữa {số nhóm epoxy trong các hợp chất epoxy chứa các

thành phần (a1) và (a2)}/{số nguyên tử hydro có hoạt tính ở các nhóm amin trong thành phần (a3)} nằm trong khoảng từ 100/90 đến 100/110.

Thành phần (a1) có thể là thành phần thu được nhờ phản ứng giữa bisphenol và haloepoxit như epiclohydrin hoặc β -metylepiclohydrin. Bisphenol có thể là hợp chất thu được nhờ phản ứng giữa phenol hoặc 2,6-dihalophenol, và aldehyt hoặc keton như formaldehyt, axetaldehyt, axeton, axetophenon, xyclohexanon hoặc benzophenon; hoặc hợp chất thu được bằng cách oxy hóa dihydroxyphenylsulfua bằng peroxit, hoặc phản ứng ete hóa giữa các hydroquinon. Các ví dụ cụ thể về bisphenol bao gồm 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan (bisphenol A) và bis(4-hydroxyphenyl)metan (bisphenol F). Về thành phần (a1), một thành phần có thể được sử dụng, hoặc hai hoặc nhiều thành phần có thể được dùng theo cách kết hợp thích hợp bất kỳ.

Đương lượng epoxy trong thành phần (a1) không nhất thiết bị hạn chế. Từ góc độ làm giảm độ nhớt của nhựa thu được, tốt hơn nếu đương lượng epoxy nằm trong khoảng từ 100 đến 5000, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 150 đến 2000. Nếu đương lượng epoxy nằm trong khoảng này, thì phân tử lượng của nhựa epoxy đã được cải biến thu được để làm vật liệu phủ không bị tăng quá mức dẫn đến nhựa này độ nhớt tương đối thấp. Do đó, ưu điểm của vật liệu phủ thu được bằng cách sử dụng nhựa này là lượng chất rắn có trong nhựa được tăng lên một cách dễ dàng.

Thành phần (a2) là thành phần cấu thành cơ bản để mang lại tính dẻo cho nhựa epoxy đã được cải biến thu được và còn làm giảm độ nhớt của nhựa. Thành phần (a2) là diglycidyl ete của polyalkylen glycol mà có thể là nhiều loại khác nhau, đương lượng epoxy của ete này nằm trong khoảng từ 100 đến 600, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 200 đến 500. Việc sử dụng thành phần (a2) có đương lượng epoxy trong khoảng này khiến có thể làm giảm độ nhớt của nhựa epoxy đã được cải biến thu được để làm vật liệu phủ một cách hữu hiệu. Do đó, việc sử dụng nhựa epoxy đã được cải biến khiến có thể đạt được mức tăng đích về lượng chất rắn ở vật liệu phủ thu được.

Tốt hơn, nếu thành phần (a2) là ete polyalkylen glycol diglycidyl có nhóm

alkylen có 1 đến 4 nguyên tử cacbon. Các ví dụ cụ thể của chúng bao gồm polyetylen glycol diglycidyl ete, polypropylen glycol diglycidyl ete, polyoxyetylen polyoxypropylen glycol diglycidyl ete, và polybutylen glycol diglycidyl ete. Chúng có thể được sử dụng riêng rẽ hoặc kết hợp hai hoặc nhiều trong số các hợp chất này theo cách thích hợp bất kỳ. Trong số các ví dụ này, các ete polypropylen glycol diglycidyl được ưu tiên hơn từ góc độ tính chịu ăn mòn của màng phủ. Thành phần (a2) cũng có ưu điểm ở chỗ màng phủ thu được có thể được cải thiện về độ dẻo vì thành phần (a2) có tác dụng giãn kéo căng.

Các ví dụ về thành phần của hợp chất epoxy mà khác với các thành phần (a1) và (a2) bao gồm dầu đã được epoxy hóa, diglycidyl este của axit đime, và 1,6-hexandiol diglycidyl ete. Các thành phần này của hợp chất epoxy khác với các thành phần (a1) và (a2) có thể được sử dụng riêng rẽ hoặc kết hợp hai hoặc nhiều thành phần trong số này theo cách thích hợp bất kỳ.

Tổng tỷ phần của các thành phần (a1) và (a2) trong hợp chất epoxy là 90% theo trọng lượng hoặc nhiều hơn. Tốt hơn, nếu tổng tỷ phần của các thành phần (a1) và (a2) trong hợp chất epoxy là 95% theo trọng lượng hoặc nhiều hơn, tốt hơn nữa là 97% theo trọng lượng hoặc nhiều hơn, tốt nhất là 100% theo trọng lượng từ góc độ tính chịu ăn mòn của màng phủ.

Tỷ phần trong thành phần (a1) trong hợp chất epoxy nằm trong khoảng từ 95% đến 50% trọng lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 95% đến 75% theo trọng lượng so với 100% trọng lượng hợp chất epoxy. Khi tỷ phần trong thành phần (a1) là 50% theo trọng lượng hoặc nhiều hơn, thì màng phủ thu được có thể được cải thiện về độ cứng và mức độ bền về mặt hóa học. Khi tỷ phần là 95% theo trọng lượng hoặc thấp hơn, thì màng phủ có thể đạt được độ chống ăn mòn và độ kết dính cao.

Tỷ phần trong thành phần (a2) trong hợp chất epoxy nằm trong khoảng từ 5% đến 50% trọng lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 5% đến 25% theo trọng lượng so với 100% trọng lượng hợp chất epoxy.

Các ví dụ về thành phần (a3) bao gồm các alkanolamin, các amin béo, các amin thơm, các amin vòng béo, và các amin béo đã được thế bằng nhân thơm, mỗi amin trong số các amin này có 2 đến 20 nguyên tử cacbon. Các amin này có thể được sử dụng riêng rẽ hoặc kết hợp hai hoặc nhiều thành phần trong số này theo cách thích hợp bất kỳ.

Các ví dụ về các alkanolamin bao gồm monoetanolamin, dietanolamin, monoisopropanolamin, diisopropanolamin, di-2-hydroxybutylamin, N-metyletanolamin, N-etyletanolamin, và N-benzyletanolamin. Các alkanolamin này có thể được sử dụng riêng rẽ hoặc kết hợp hai hoặc nhiều hợp chất trong số này theo cách thích hợp bất kỳ. Trong quá trình sản xuất nhựa epoxy đã được cải biến để làm vật liệu phủ do sáng chế đề xuất, lượng (các) alkanolamin được dùng, trong thành phần (a3), nằm trong khoảng từ 5% đến 50% trọng lượng, tốt hơn là từ 10% đến 40% trọng lượng, tùy theo hoạt tính phản ứng của chúng với thành phần (A) và thành phần (B), sự điều chỉnh phân tử lượng của nhựa epoxy đã được cải biến thu được, và các yếu tố khác.

Các ví dụ về các amin béo bao gồm các amin bậc nhất như etylamin, propylamin, butylamin, hexylamin, laurylamin, stearylamin, palmitylamin, oleylamin, và eruxylamin; và các amin bậc hai như dietylamin, dipropylamin, và dibutylamin. Các ví dụ về các amin thơm bao gồm toluidin, xyliđin, cumiđin (isopropylanilin), hexylanilin, nonylanilin, và đodexylanilin. Các ví dụ về các amin vòng béo bao gồm xyclopentylamin, xyclohexylamin, và norbornylamin. Các ví dụ về các amin béo đã được thế bằng nhân thơm bao gồm benzylamin và phenetylamin. Các amin này có thể được sử dụng riêng rẽ hoặc kết hợp hai hoặc nhiều amin trong số này theo cách thích hợp bất kỳ. Tốt hơn, nếu sử dụng các amin cùng với alkanolamin theo thứ tự sao cho vật liệu phủ thu được có thể đạt được mức tăng lượng chất rắn trong nó.

Thành phần (A) có thể được tạo ra bằng cách cho hợp chất epoxy chứa các thành phần (a1) và (a2) phản ứng với thành phần (a3) trong các điều kiện sau: lượng được sử dụng của từng thành phần được quyết định sao cho tỷ lệ giữa {số nhóm epoxy

trong các hợp chất epoxy chứa các thành phần (a1) và (a2)}/{số nguyên tử hydro có hoạt tính ở các nhóm amin trong thành phần (a3)} nằm trong khoảng từ 100/90 đến 100/110. Việc điều chỉnh tỷ lệ này có tầm quan trọng ở chỗ chất phản ứng chưa tham gia phản ứng của từng thành phần có thể được giảm một cách rõ rệt.

Số nhóm epoxy trong các hợp chất epoxy chứa các thành phần (a1) và (a2) là tổng số nhóm epoxy của từng thành phần chứa trong hợp chất epoxy. Số nhóm epoxy trong thành phần (a1) có thể được tính bằng cách chia trọng lượng có điện tích trong thành phần (a1) cho đương lượng epoxy trong thành phần (a1). Số nhóm epoxy trong thành phần (a2), và của (các) hợp chất epoxy khác với các thành phần (a1) và (a2) cũng có thể được tính như trên.

Số nguyên tử hydro có hoạt tính ở các nhóm amin trong thành phần (a3) có thể được tính bằng cách nhân lượng phân tử gam có điện tích trong thành phần (a3) với số nguyên tử hydro có hoạt tính ở các nhóm amin trong mỗi phân tử trong thành phần (a3). Số nguyên tử hydro có hoạt tính ở các nhóm amin trong thành phần (a3) còn có thể được tính bằng cách chia trọng lượng có điện tích trong thành phần (a3) cho đương lượng amin trong thành phần (a3). Khi thành phần (a3) bao gồm nhiều thành phần, thì số nguyên tử hydro có hoạt tính ở các nhóm amin trong thành phần (a3) bằng tổng số nguyên tử hydro có hoạt tính ở các nhóm amin của từng thành phần.

Trong quá trình sản xuất thành phần (A), nhiệt độ của phản ứng thường nằm trong khoảng từ 50°C đến 250°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 80°C đến 150°C. Nếu nhiệt độ của phản ứng là thấp hơn 50°C, thì tốc độ của phản ứng là quá chậm. Nếu nhiệt độ là cao hơn 250°C, trong hợp chất epoxy chứa các thành phần (a1) và (a2), phản ứng có thể xảy ra giữa các nhóm epoxy và các nhóm hydroxyl của chúng hoặc giữa các nhóm epoxy, hoặc một số bất tiện khác có thể xảy ra khiến cho sản phẩm của phản ứng có thể bị gelatin hóa một cách dễ dàng. Thời gian phản ứng không bị hạn chế một cách cụ thể vì thời gian này phụ thuộc vào nhiệt độ của phản ứng. Từ góc độ hiệu suất của phản ứng, thời gian này thường nằm trong khoảng từ 3 giờ đến 10 giờ, tốt hơn

là nằm trong khoảng từ 3 giờ đến 6 giờ.

Các ví dụ về thành phần (B) bao gồm các polyisoxyanat thơm, béo và vòng béo đã biết khác nhau. Các polyisoxyanat này có thể được sử dụng riêng rẽ hoặc kết hợp hai hoặc nhiều polyisoxyanat trong số này theo cách thích hợp bất kỳ. Các ví dụ cụ thể về thành phần (B) bao gồm 1,5-naphtylen diisoxyanat, 4,4'-diphenylmetan diisoxyanat, 4,4'-diphenyldimetylmethan diisoxyanat, 4,4'-dibenzyl isoxyanat, dialkyldiphenylmetan diisoxyanat, tetraalkyldiphenylmetan diisoxyanat, 1,3-phenylen diisoxyanat, 1,4-phenylen diisoxyanat, tolylen diisoxyanat, butan-1,4-diisoxyanat, hexametylen diisoxyanat, 2,2,4-trimethylhexametylen diisoxyanat, 2,4,4-trimethylhexametylen diisoxyanat, lysin diisoxyanat, xyclohexan-1,4-diisoxyanat, xylylen diisoxyanat, dicyclohexylmethan-4,4'-diisoxyanat, 1,3-bis(isoxyanatometyl)xyclohexan, methylxyclohexan diisoxyanat, orthotoluidin diisoxyanat, polyphenyl polyisoxyanat, và isophoron diisoxyanat. Trong số các polyisoxyanat này, tolylen diisoxyanat, hexametylen diisoxyanat, và isophoron diisoxyanat được ưu tiên.

Trong quá trình sản xuất nhựa epoxy đã được cải biến để làm vật liệu phủ do sáng chế đề xuất, thành phần (A) và thành phần (B) nên được phản ứng với nhau để ấn định tỷ lệ giữa {số nhóm isoxyanat trong thành phần (B)}/{số nhóm hydroxyl trong thành phần (A)} thông thường trong khoảng từ 0,001 đến 0,15, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,005 đến 0,08. Khi tỷ lệ này bằng 0,001 hoặc lớn hơn, thì nhựa epoxy đã được cải biến thu được để làm vật liệu phủ có phân tử lượng cao thích hợp để được ưu tiên làm nhựa cho vật liệu phủ kiểu sơn có một thành phần mà có thể được làm khô ở nhiệt độ môi trường. Khi tỷ lệ này bằng 0,15 hoặc thấp hơn, nhựa có thể được giữ để không có phân tử lượng quá cao để thích hợp cho việc điều chế vật liệu phủ có độ rắn cao.

Số nhóm isoxyanat trong thành phần (B) có thể được tính bằng cách nhân lượng phân tử gam có điện tích trong thành phần (B) với số lượng nhóm isoxyanat

trong mỗi phân tử trong thành phần (B). Số lượng nhóm isoxyanat trong thành phần (B) còn có thể được tính bằng cách chia trọng lượng có điện tích trong thành phần (B) cho đương lượng isoxyanat trong thành phần (B). Khi thành phần (B) bao gồm nhiều thành phần, thì số lượng nhóm isoxyanat trong thành phần (B) là tổng số nhóm isoxyanat trong các thành phần riêng lẻ.

Số lượng nhóm hydroxyl trong thành phần (A) là số lượng nhóm hydroxyl trong sản phẩm của phản ứng của hợp chất epoxy chứa các thành phần (a1) và (a2), và thành phần (a3). Số lượng nhóm hydroxyl trong sản phẩm của phản ứng là tổng của: số lượng (i) nhóm hydroxyl trong hợp chất epoxy chứa các thành phần (a1) và (a2); số lượng (ii) nhóm hydroxyl trong thành phần (a3); và số lượng (iii) nhóm hydroxyl mà tính được theo lý thuyết từ phản ứng (phản ứng mở vòng của các nhóm epoxy) giữa hợp chất epoxy chứa các thành phần (a1) và (a2), và thành phần (a3).

Số lượng (i) nhóm hydroxyl trong hợp chất epoxy chứa các thành phần (a1) và (a2) là tổng số nhóm hydroxyl trong từng thành phần chứa trong hợp chất epoxy. Số lượng nhóm hydroxyl trong thành phần (a1) có thể được tính bằng cách nhân lượng phân tử gam có điện tích trong thành phần (a1) với số lượng nhóm hydroxyl trong mỗi phân tử trong thành phần (a1). Số lượng nhóm hydroxyl trong thành phần (a2), và số lượng nhóm này trong hợp chất epoxy khác với các thành phần (a1) và (a2) cũng có thể được tính theo cách nêu trên.

Số lượng (ii) nhóm hydroxyl trong thành phần (a3) có thể được tính bằng cách nhân lượng phân tử gam có điện tích trong thành phần (a3) với số lượng nhóm hydroxyl trong mỗi phân tử trong thành phần (a3). Khi thành phần (a3) bao gồm nhiều thành phần, thì số lượng nhóm hydroxyl trong thành phần (a3) là tổng số nhóm hydroxyl trong các thành phần riêng lẻ.

Số lượng (iii) nhóm hydroxyl mà tính được theo lý thuyết từ phản ứng (phản ứng mở vòng của các nhóm epoxy) giữa hợp chất epoxy chứa các thành phần (a1) và (a2), và thành phần (a3) là trị số bằng số lượng nhóm epoxy được sử dụng đến theo lý

thuyết trong phản ứng giữa hợp chất epoxy chứa các thành phần (a1) và (a2), và thành phần (a3), của các nhóm epoxy của hợp chất epoxy chứa các thành phần (a1) và (a2), vì chỉ một nhóm hydroxyl được tạo ra cho mỗi nhóm epoxy theo phản ứng. Số nhóm hydroxyl tính được theo lý thuyết có thể đạt được mà không tính đến phản ứng phụ bất kỳ, như phản ứng giữa các nhóm epoxy và các nhóm hydroxyl trong hợp chất epoxy chứa các thành phần (a1) và (a2), hoặc phản ứng giữa các nhóm epoxy.

Các điều kiện cho phản ứng giữa các thành phần (B) và (A) không bị hạn chế một cách cụ thể. Nhiệt độ của phản ứng thường nằm trong khoảng từ 20°C đến 200°C, tốt hơn là từ 50°C đến 150°C. Từ góc độ hiệu suất của phản ứng, thời gian phản ứng thường nằm trong khoảng từ 3 giờ đến 10 giờ, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 3 giờ đến 6 giờ.

Trong phản ứng này, dung môi có thể được sử dụng. Dung môi cần phải là trơ đối với các thành phần nêu trên. Các ví dụ về dung môi trơ bao gồm hydrocacbon như toluen và xylen; keton như metyl etyl keton, metyl isobutyl keton và xyclohexanon; các este như etyl axetat và butyl axetat; xenlosolve axetat như metyl xenlosolve axetat và xenlosolve axetat; và từng dung môi trong số các dung môi khác không có hydro có hoạt tính. Các dung môi này có thể được sử dụng riêng rẽ hoặc kết hợp hai hoặc nhiều thành phần trong số này theo cách thích hợp bất kỳ. Sau khi sản xuất, nhựa epoxy đã được cải biến để làm vật liệu phủ do sáng chế đề xuất, cho phép sử dụng, làm dung môi pha loãng, dung môi có hydro hoạt tính, như xenlosolve như metyl xenlosolve hoặc etyl xenlosolve; hoặc rượu như rượu isopropylic hoặc rượu n-butylic mà không gây ra bất kỳ vấn đề nào.

Phân tử lượng trung bình theo trọng lượng (trị số chuyển hóa theo polystyren theo sắc ký thẩm gel) của nhựa epoxy đã được cải biến để làm vật liệu phủ do sáng chế đề xuất không bị giới hạn một cách cụ thể. Phân tử lượng này thường nằm trong khoảng từ 5000 đến 100000, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 15000 đến 40000. Khi phân tử lượng trung bình theo trọng lượng được điều chỉnh đến 5000 hoặc cao hơn, thì

có thể thu được nhựa cho vật liệu phủ kiểu sơn có một thành phần mà có độ chống ăn mòn và chịu nước cao, và các tính chất khác xét về lâu dài. Khi phân tử lượng được điều chỉnh đến 100000 hoặc thấp hơn, thì có thể thu được nhựa thích hợp làm vật liệu phủ kiểu có độ rắn cao mà độ nhớt không bị tăng cao.

Nồng độ của hàm lượng chất rắn ở nhựa epoxy đã được cải biến để làm vật liệu phủ do sáng chế đề xuất không bị giới hạn một cách cụ thể. Nếu muốn quyết định nồng độ một cách thích hợp, cần xem xét đến độ nhớt của nhựa khi nhựa được tạo thành vật liệu phủ, và các yếu tố khác. Nồng độ này thường được đặt trong khoảng từ 30% đến 80% trọng lượng. Từ góc độ dễ xử lý vật liệu phủ thu được, dung dịch nhựa được sử dụng sau khi điều chỉnh độ nhớt của chúng trong khoảng từ R đến Z₇ (ở 25°C theo phương pháp Gardner).

Phần dưới đây sẽ mô tả vật liệu phủ kiểu sơn có một thành phần chứa nhựa epoxy đã được cải biến để làm vật liệu phủ (dưới đây, vật liệu phủ loại sơn này sẽ được gọi là vật liệu phủ do sáng chế đề xuất). Ví dụ, vật liệu phủ do sáng chế đề xuất có thể được dùng làm vật liệu phủ có thể khô được ở nhiệt độ môi trường, và cũng là thích hợp làm, ví dụ, vật liệu phủ khô cứng bức hoặc vật liệu phủ nung. Vật liệu phủ do sáng chế đề xuất có thể dùng được trong lĩnh vực rộng mà không bị giới hạn cụ thể ở đối tượng mà vật liệu này được ứng dụng, hoặc cách sử dụng hoặc yếu tố bất kỳ khác về vật liệu. Vật liệu phủ là thích hợp để dùng cho việc sơn lót, nếu xem xét đến tính chống ăn mòn, tính kết dính và các tính chất khác của chúng.

Trong quá trình điều chế vật liệu phủ do sáng chế đề xuất, các thành phần dưới đây có thể được trộn một cách thích hợp vào vật liệu này: chất tạo màu như cacbon hoặc titan oxit; chất phụ gia tạo màu như talc, canxi cacbonat hoặc bari sulfat; và/hoặc chất tạo màu tránh gỉ như nhôm phosphomolypđat hoặc kẽm phosphat. Các thành phần dưới đây cũng có thể tùy ý được trộn vào vật liệu phủ do sáng chế đề xuất: chất lưu hóa như nhựa melamin, nhựa ure, isoxyanat hoặc isoxyanat khối, các dung môi đã biết khác, và các chất phụ gia khác. Khi vật liệu phủ do sáng chế đề xuất được điều chế

thành vật liệu phủ có độ rắn cao, dung lượng thành phần không bay hơi trong đó thường được đặt trong khoảng từ 50% đến 80% trọng lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 70% đến 80% trọng lượng, và lượng dung môi trong đó thường được đặt trong khoảng từ 20% đến 50% trọng lượng, tốt hơn là từ 20% đến 30% trọng lượng.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế sẽ được mô tả cụ thể hơn dưới đây dựa các ví dụ thực hiện. Tuy nhiên, sáng chế không chỉ giới hạn ở các ví dụ này. Trong các ví dụ, từng từ “phần” biểu thị “phần theo trọng lượng” trừ khi có quy định khác.

Ví dụ 1

Bình phản ứng có lắp bộ phận khuấy, bình ngưng, nhiệt kế và ống nạp khí nitơ vào được nạp 900 phần nhựa epoxy kiểu bisphenol (tên thương mại “Epotohto YD-014”, do Tohto Kasei Co., Ltd. sản xuất; đương lượng epoxy: 950g/đương lượng), 100 phần polypropylen glycol diglycidyl ete (tên thương mại “DENACOL EX-931, do Nagase ChemteX Corporation sản xuất”; đương lượng epoxy: 472g/đương lượng), 19,5 phần diethanolamin, 1,4 phần monoethanolamin, 120,9 phần oleylamin (tên thương mại “FARMIN O”, do Kao Corporation sản xuất), và 689 phần xylen. Các thành phần này được cho phản ứng với nhau ở 100°C trong dòng khí nitơ trong thời gian 5 giờ để tạo ra nhựa epoxy đã được cải biến bằng amin (A1). Tiếp theo, vào bình phản ứng được nạp 3,3 phần isophoron diisocyanat (B) và 459 phần xyclohexanon. Các thành phần này được cho phản ứng với nhau trong dòng khí nitơ ở 100°C trong thời gian 4 giờ để tạo ra nhựa epoxy đã được cải biến để làm vật liệu phủ. Các tính chất lý học của nhựa này được thể hiện trong Bảng 1. Phân tử lượng trung bình theo trọng lượng của chúng được đo theo phương pháp dưới đây.

Phép đo phân tử lượng trung bình theo trọng lượng

Thiết bị: HLC-8220 (do Tosoh Corporation sản xuất)

Cột: TSK gel α -2500 $\times$ 1, và α -3000 $\times$ 1

Dung môi tách: DMF (chứa 5mmol/kg LiBr)

Lưu tốc: 1ml/phút.

Nhiệt độ: 40°C

Chuẩn tham chiếu: Polystyren

Các ví dụ 2 đến 11 và các ví dụ so sánh 1 và 2

Theo từng Ví dụ trong số các Ví dụ này, các phản ứng được thực hiện theo cùng một cách như trong Ví dụ 1 chỉ khác ít nhất một trong số các mục dưới đây được thay đổi như được thể hiện trong Bảng 1: loại thành phần (a1); loại thành phần (a2); loại thành phần (a3); tỷ lệ sử dụng giữa các thành phần (a1) và (a2); tỷ lệ giữa {số nhóm epoxy của các thành phần (a1) và (a2)}/{số nguyên tử hydro có hoạt tính ở các nhóm amin trong thành phần (a3)}; và tỷ lệ sử dụng giữa thành phần (A) và thành phần (B). Theo cách này, trong các ví dụ, các loại nhựa epoxy đã được cải biến khác nhau để làm vật liệu phủ được tạo ra. Các tính chất lý học của các loại nhựa này được thể hiện trong Bảng 1.

Bảng 1

Thành phần (a1)	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	Ví dụ so sánh 1	Ví dụ so sánh 2
phần YD014	900	900	800	600	900	900	900	900	900	900	900	1000	400
PPGGE1	100	-	200	400	100	100	-	-	100	100	100	-	600
PPGGE2	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PEGGE1	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-
PBGGE1	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-
Thành phần (a1)/ Thành phần (a2)	90/10	90/10	80/20	60/40	90/10	90/10	90/10	90/10	90/10	90/10	90/10	100/0	40/60
DEA	19,5	21,6	21,3	24,9	19,5	19,5	22,5	21,7	19,5	30,5	42,6	17,7	28,5
MEA	1,4	1,6	1,6	1,8	17,4	1,4	1,7	1,6	1,4	1,4	1,4	1,3	2,1
OA	120,9	134,2	132,1	154,3	55,9	120,9	124,3	120	120,9	107,3	92,2	109,8	176,5
Số (chuyển thành trị số tương đương) nhóm epoxy của (a1) và (a2)	1,16	1,29	1,27	1,48	1,16	1,16	1,22	1,18	1,16	1,16	1,16	1,05	1,69
Số (chuyển thành trị số tương đương) nguyên tử hydro có hoạt tính ở các nhóm amin của (a3)	1,16	1,29	1,27	1,48	1,16	1,16	1,22	1,18	1,16	1,16	1,16	1,05	1,69
Tỷ lệ nhóm chức năng	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
Thành phần (B) IPDI	3,3	3,4	3,7	3,8	3,5	6,7	3,4	3,4	1,4	24,7	52,1	6,4	8,2
Tỷ lệ giữa nhóm NCO/nhóm OH	0,007	0,007	0,008	0,009	0,007	0,014	0,007	0,007	0,003	0,05	0,1	0,007	0,011
NV (%)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Độ nhớt	Z ₃	Z ₂	Z ₂	Z ₁	Z ₄	Z ₆	Z ₃	Z ₃	Z	Z ₆	Z ₆	Z ₅	Z
Phân tử lượng	20000	18000	20000	17000	20000	30000	20000	20000	14000	32000	45000	20000	16000

Trong Bảng 1, trị số liên quan đến từng thành phần trong số các thành phần (a1), (a2), (a3), và (B) thể hiện (các) phân tích điện tính theo trọng lượng của thành phần, và từng ký hiệu biểu thị như sau:

YDO14: nhựa epoxy kiểu bisphenol (tên thương mại “Epotohto YD-014”, do sản xuất NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION; phân tử lượng: 1400; đương lượng epoxy: 950g/đương lượng; và số lượng nhóm hydroxyl trong mỗi phân tử: 3,7),

PPGGE1: Polypropylen glycol diglycidyl ete (tên thương mại “EX-931”, do Nagase ChemteX Corporation sản xuất; phân tử lượng: 940; đương lượng epoxy: 472g/đương lượng; và số lượng nhóm hydroxyl trong mỗi phân tử: 0),

PPGGE2: Polypropylen glycol diglycidyl ete (tên thương mại “Glyciale PP-300P”, do Sanyo Chemical Industries, Ltd. sản xuất; phân tử lượng: 590; đương lượng epoxy: 295g/đương lượng; và số lượng nhóm hydroxyl trong mỗi phân tử: 0),

PEGGE1: Polyetylen glycol diglycidyl ete (tên thương mại “DENACOL EX-841”, do Nagase ChemteX Corporation sản xuất; phân tử lượng: 728; đương lượng epoxy: 364g/đương lượng; và số lượng nhóm hydroxyl trong mỗi phân tử: 0),

PBGGE1: Polybutylen glycol diglycidyl ete (tên thương mại “SR-PTMG”, do Sakamoto Yakuhin Kogyo Co., Ltd. sản xuất; phân tử lượng: 862; đương lượng epoxy: 431g/đương lượng; và số lượng nhóm hydroxyl trong mỗi phân tử: 0),

DEA: Dietanolamin (do Mitsui Chemicals, Inc. sản xuất; phân tử lượng: 105; số lượng nguyên tử hydro có hoạt tính trong các nhóm amin trong mỗi phân tử: 1; amin đương lượng: 105g/đương lượng; và số lượng nhóm hydroxyl trong mỗi phân tử: 2),

MEA: Monoetanolamin (do Mitsui Chemicals, Inc. sản xuất; phân tử lượng: 61; số lượng nguyên tử hydro có hoạt tính trong các nhóm amin trong mỗi phân tử: 2; amin đương lượng: 30,5g/đương lượng; và số lượng nhóm hydroxyl trong mỗi phân tử: 1),

OA: Oleylamin (tên thương mại “FARMIN O”, do Kao Corporation sản xuất; phân tử lượng: 260; số lượng nguyên tử hydro có hoạt tính trong các nhóm amin trong mỗi phân tử: 2; amin đương lượng: 130g/đương lượng; và số lượng nhóm hydroxyl trong mỗi phân tử: 0),

Tỷ lệ nhóm chức năng: Tỷ lệ {số nhóm epoxy trong các hợp chất epoxy chứa các thành phần (a1) và (a2)}/{số nguyên tử hydro có hoạt tính ở các nhóm amin trong thành phần (a3)},

IPDI: Isophoron diisoxyanat (do Sumitomo Bayer Urethane Co., Ltd. sản xuất); phân tử lượng: 222; số lượng nhóm isoxyanat trong mỗi phân tử: 2; và đương lượng isoxyanat: 111g/đương lượng),

Nhóm NCO/nhóm OH: Tỷ lệ {số nhóm isoxyanat trong thành phần (B)}/{số nhóm hydroxyl trong thành phần (A)},

NV (%): nồng độ lượng chất rắn,

Phân tử lượng: phân tử lượng trung bình theo trọng lượng, và

Vis: độ nhớt theo Gardner (ở 25°C).

Điều chế từng vật liệu phủ, và điều chế màng phủ để thử nghiệm

Trong từng Ví dụ trong số các Ví dụ, hỗn hợp có thành phần được mô tả dưới đây được trộn lẫn vào thiết bị lắc sơn để điều chế vật liệu phủ loại sơn (nồng độ: 70%). Thanh phủ được sử dụng để phết vật liệu phủ thu được lên tấm thép đã được gia công mờ đã được khử nhò (SPCC-SD; $0,8 \times 70 \times 150\text{mm}$) để tạo ra độ dày của màng 30 μm sau khi vật liệu phủ được làm khô. Vật liệu phủ đã phết được làm khô cưỡng bức (ở 80°C trong thời gian 20 phút), và sau đó được để yên ở nhiệt độ môi trường (20°C và độ ẩm tương đối 60%) trong thời gian 6 ngày để chuẩn bị từng màng phủ để thử nghiệm. Màng phủ này được thử nghiệm trong các thử nghiệm dưới đây.

Thành phần

• Nhựa cho vật liệu phủ loại sơn thu được theo một theo các Ví dụ và các ví dụ so sánh: 200 phần (lượng chất rắn: 100 phần)

- Titan oxit: 80 phần
- Muội than: 4 phần
- Bari sulfat kết tủa: 80 phần
- Chất tạo màu tránh gỉ loại nhôm phosphat: 16 phần
- Xylen: 10 phần
- Xyclohexanon: 10 phần

Thử nghiệm đánh giá đối với màng phủ

(1) Độ cứng bút chì

Độ cứng của màng bất kỳ trong số các màng phủ nêu trên được tính theo tiêu chuẩn JIS K5400.

(2) Tính dẻo (thử nghiệm uốn cong)

Thiết bị phủ dạng thanh được sử dụng để phủ vật liệu phủ lên tấm thép không có thiếc ($0,3 \times 120 \times 200\text{mm}$) để tạo ra độ dày của màng $30\mu\text{m}$ sau khi vật liệu phủ khô. Vật liệu phủ đã phết được làm khô cưỡng bức (ở 80°C trong thời gian 20 phút), và sau đó được để yên ở nhiệt độ môi trường (20°C và độ ẩm tương đối 60%) trong thời gian 6 ngày để chuẩn bị từng miếng thử nghiệm. Kẹp được sử dụng để uốn cong các miếng thử nghiệm thu được. Tiến hành kiểm tra xem vùng bị uốn cong của chúng có nứt hay không. Miếng thử nghiệm được đánh giá về độ dẻo của chúng theo số lượng tấm (tấm thép không chứa thiếc) bị kẹp giữa các phần kẹp (ký hiệu “2T” biểu thị rằng ở trạng thái đó số lượng tấm bị kẹp là hai, các tấm này được uốn cong, và không gây nứt ở phần đã được uốn cong).

(3) Tính chống ăn mòn

Theo tiêu chuẩn JIS K5400, mỗi màng phủ nêu trên được đo theo thử nghiệm xịt muối nước. Kết quả được thể hiện theo chiều rộng của miếng băng xenlophan bị bóc (mm) sau 10 ngày và 20 ngày.

Các kết quả này được thể hiện trong Bảng 2.

Bảng 2

Màng phủ để thử nghiệm	Hạng mục thử nghiệm			
	Độ cứng bút chì	Độ dẻo	Độ chống ăn mòn	
			10 ngày	20 ngày
Ví dụ 1	H	2T	0,5 - 1,0	0,5 - 1,0
Ví dụ 2	H	2T	0,5 - 1,0	1,0 - 1,5
Ví dụ 3	HB	2T	0,5 - 1,0	0,5 - 1,0
Ví dụ 4	B	1 - 2T	0,5 - 1,0	0,5 - 1,0
Ví dụ 5	H	3T	0,5 - 1,0	1,0 - 1,5
Ví dụ 6	H	2T	0,5 - 1,0	0,5 - 1,0
Ví dụ 7	H	2T	1,0 - 1,5	1,5 - 2,0
Ví dụ 8	H	2T	1,0 - 1,5	1,5 - 2,0
Ví dụ 9	H	2T	1,0 - 1,5	1,5 - 2,0
Ví dụ 10	H	2T	0,5 - 1,0	1,0 - 1,5
Ví dụ 11	H	2T	1,0 - 1,5	1,5 - 2,0
Ví dụ so sánh 1	2H	6T	1,5 - 2,0	3,0 - 4,0
Ví dụ so sánh 2	3B	1T	1,5 - 2,5	3,5 - 4,5

Theo kết quả thể hiện trong Bảng 2, xác nhận được rằng về các đặc tính của màng phủ do sáng chế đề xuất (mỗi ví dụ trong các Ví dụ), vật liệu do sáng chế đề xuất có ưu điểm ở sự cân bằng giữa độ cứng bút chì, độ dẻo và độ chống ăn mòn so với các ví dụ so sánh, và còn ưu việt hơn ở các đặc tính này.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Nhựa epoxy đã được cải biến để làm vật liệu phủ, nhựa này là sản phẩm của phản ứng của nhựa epoxy đã được cải biến bằng amin (A) và polyisoxyanat (B), trong đó thành phần (A) là sản phẩm của phản ứng của hợp chất epoxy chứa 95% đến 50% trọng lượng nhựa epoxy kiểu bisphenol (a1) và 5% đến 50% trọng lượng ete polyalkylen glycol diglycidyl (a2) có đương lượng epoxy nằm trong khoảng từ 100 đến 600 (trong đó tổng tỷ phần của các thành phần (a1) và (a2) là 90% theo trọng lượng hoặc nhiều hơn) và ít nhất một amin (a3) được chọn từ nhóm bao gồm các amin bậc một và các amin bậc hai, và tỷ lệ giữa {số nhóm epoxy trong các hợp chất epoxy chứa các thành phần (a1) và (a2)}/{số nguyên tử hydro có hoạt tính ở các nhóm amin trong thành phần (a3)} nằm trong khoảng từ 100/90 đến 100/110,

trong đó tỷ lệ giữa thành phần (A) và thành phần (B) được sử dụng được điều chỉnh để đặt tỷ lệ giữa {số nhóm isoxyanat trong thành phần (B)}/{số nhóm hydroxyl trong thành phần (A)} trong khoảng từ 0,001 đến 0,05.

2. Nhựa epoxy đã được cải biến để làm vật liệu phủ theo điểm 1, trong đó thành phần (a2) là polypropylen glycol diglycidyl ete.

3. Nhựa epoxy đã được cải biến để làm vật liệu phủ theo điểm 1 hoặc 2, trong đó thành phần (a3) chứa 5% đến 50% trọng lượng alkanolamin.

4. Vật liệu phủ kiểu sơn có một thành phần, trong đó vật liệu này chứa nhựa epoxy đã được cải biến để làm vật liệu phủ theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3.

5. Vật liệu phủ kiểu sơn có một thành phần theo điểm 4, trong đó lượng thành phần không bay hơi là 50% theo trọng lượng hoặc nhiều hơn.