



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

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11) CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ



1-0033188

(51)<sup>8</sup> C09J 153/00; C08G 18/69; C08G 18/76; (13) B  
C09J 175/14; C08G 81/02; C08K 5/00;  
C08G 18/40; C08G 63/08

(21) 1-2018-04887

(22) 03/02/2017

(86) PCT/EP2017/052344 03/02/2017

(87) WO 2017/194210 16/11/2017

(30) 16168681.1 09/05/2016 EP

(45) 25/09/2022 414

(43) 25/03/2019 372A

(73) Evonik Operations GmbH (DE)

Rellinghauser Straße 1-11, 45128 Essen, Germany

(72) Nicolai Kolb (DE); Gabriele Brenner (DE); Patrick Glöckner (DE); Bernhard Schleimer (DE).

(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) CHẾ PHẨM DÍNH CHỨA COPOLYME KHỐI

(57) Sáng chế đề cập đến chế phẩm dính hoặc gắn kín chứa copolyme khối được tạo ra từ polyolefin và polyeste được tạo chức OH.

### **Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập**

Sáng chế đề cập đến chế phẩm dính hoặc gắn kín chứa copolyme khối trên cơ sở polyme, tốt hơn là polyolefin, và polyeste được tạo chức OH, COOH hoặc amino.

### **Tình trạng kỹ thuật của sáng chế**

Ngày nay, polyeste polyol và polyete polyol được sử dụng nhiều làm nguyên liệu thô, để tạo ra chất dính và chất gắn kín. Các chất dính và chất gắn kín này có thể, ví dụ, là chất dính dẻo nhiệt hoặc chất dính nóng chảy phản ứng, chất dính lỏng 1K (gói đơn) hoặc 2K (gói đôi), hoặc hệ epoxy. Đối với hệ dính phản ứng, polyol được phản ứng, ví dụ, thường là với diisoxyanat để thu được polyme phản ứng đóng rắn ẩm. Nền thường được dán vào khi nóng chảy và có độ bền ban đầu. Các nhóm kết thúc phản ứng dẫn đến phản ứng với độ ẩm không khí, sao cho polyme đóng rắn thêm và tiếp theo rất khó có thể lại nóng chảy lại, nếu có.

Chất dính nóng chảy đóng rắn ẩm này có đặc điểm là đóng rắn nhanh, và còn có độ mềm dẻo khi chế tạo cao và phổ áp dụng rộng. Ví dụ, nó có thể liên kết rất tốt với gỗ, sợi vải hoặc kim loại. Tuy nhiên, bất lợi là ở chỗ, chính những vật liệu không phân cực này, ví dụ nhựa năng lượng thấp như polyetylen hoặc polypropylen, thường không thể liên kết được với chất dính nóng chảy phản ứng trên cơ sở polyeste hoặc polyete do tính ẩm kém, mà không xử lý sơ bộ bề mặt. Đối với các liên kết này, thường sử dụng polyolefin dẻo nhiệt hoặc polyolefin được biến đổi silan. Vấn đề ở đây là ở chỗ polyolefin là không tương hợp hoặc không trộn lẫn được với hệ trên cơ sở polyeste và polyete. Tương tự như trường hợp mà thường kéo dài hơn so với chất dính trên cơ sở polyolefin này để đóng rắn. Do đó, chất dính trên cơ sở polyeste hoặc/và polyete và polyolefin để kết hợp những lợi ích của hai hệ này là không thể thực hiện được ở thời điểm này, vì việc kết hợp polyolefin thông qua các nhóm kết thúc phản ứng là không thể vì thiếu sự tương hợp. Các hệ này sẽ tách riêng vì không tương hợp.

Do đó, vấn đề được nêu ra ở đây là ở chỗ tạo ra hệ mà có khả năng tương hợp hệ polyeste và/hoặc polyete với polyolefin và do đó sẽ kết hợp được các đặc tính tích cực của hai hệ này.

### **Bản chất kỹ thuật của sáng chế**

Vấn đề này được giải quyết bằng cách sử dụng copolyme khối theo sáng chế. Do đó, sáng chế trước hết đề xuất việc sử dụng copolyme khối được tạo thành từ polyme và polyeste kết thúc mạch bằng OH, COOH hoặc amino trong chất dính hoặc chất gắn kín, đặc biệt là làm thành phần để làm cải thiện sự dính của chế phẩm dính hoặc gắn kín, trong đó polyme được tạo chức OH, COOH, hoặc amino được chọn từ polyamit được tạo chức  $\text{NH}_2$ - hoặc  $\text{NHR}$ - hoặc  $\text{NR}_2$ , polyamin được tạo chức  $\text{NH}_2$ - hoặc  $\text{NHR}$ - hoặc  $\text{NR}_2$ , polystyren được tạo chức OH hoặc COOH hoặc polyolefin được tạo chức OH hoặc COOH, với R là các gốc hữu cơ giống nhau hoặc khác nhau, tốt hơn là các gốc béo hoặc thơm, tốt hơn là có 1 đến 20, tốt hơn nữa là 1 đến 6 nguyên tử cacbon.

Bất ngờ là đã phát hiện ra rằng, những bất lợi của các giải pháp đã biết trước đó, cụ thể chính là sự dính kém của hệ dính trên cơ sở polyeste và/hoặc polyete, đặc biệt là chất dính PU, vào bề mặt có năng lượng thấp có thể được khắc phục bằng cách đưa copolyme khối được sử dụng trong bản mô tả này vào. Ví dụ, theo cách này có thể làm cải thiện sự liên kết của các vật liệu phân cực với các vật liệu không phân cực. Ngoài ra, sử dụng copolyme khối được tạo thành từ polyme và polyeste kết thúc mạch bằng OH, COOH hoặc amino theo sáng chế sẽ tạo ra lợi ích ở chỗ các đơn vị không phân cực, ví dụ polybutadien kết thúc mạch bằng hydroxyl, được làm cho tương hợp nhờ cấu trúc khối và có thể được biến đổi theo các cách khác nhau bất kỳ của polyeste, ví dụ về khối lượng phân tử, các tính chất nhiệt và tính có thể trộn lẫn với polyeste khác. Tác dụng của copolyme khối được tạo thành từ polyme và polyeste kết thúc mạch bằng OH, COOH hoặc amino để làm cải thiện đặc tính dính vào nền mà là khó khăn để liên kết là chưa biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này từ các giải pháp đã biết trước đó, đặc biệt là liên quan đến việc chỉ thêm

copolymer khối vào đủ để tác dụng của nó được thể hiện. Hơn nữa, việc đưa cấu trúc polybutadien vào hệ polyester có thể thực hiện để làm gia tăng độ mềm dẻo và độ đàn hồi của chất dính hoặc chất gắn kín ở nhiệt độ thấp, sự hấp thụ các tạp chất vào bề mặt, như cặn dầu hoặc tác nhân phân tách, và độ chức năng chắn đối với oxy do các liên kết oxy của polybutadien.

Nói chung, copolymer khối được sử dụng trong bản mô tả này là dựa trên cơ sở polymer và polyester được tạo chức, tốt hơn là kết thúc mạch bằng OH, COOH hoặc amino là  $B(A)_x$  hệ khối với  $A$  = polyester, với  $B$  = polymer, tốt hơn là polyolefin, được tạo chức, hay tốt hơn là kết thúc mạch bằng OH, COOH hoặc amino, và với  $x \geq 1$ , tốt hơn là  $>1$ . Trị số  $x$  phản ánh độ chức của polymer được tạo chức, tốt hơn là kết thúc mạch bằng OH, COOH hoặc amino. Nói chung, độ chức của polymer được tạo chức, tốt hơn là kết thúc mạch bằng OH, COOH hoặc amino và do đó  $x$  là nằm trong khoảng từ 1 đến 5, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1,5 đến 3,5, được ưu tiên đặc biệt là nằm trong khoảng từ 2 đến 3. Trong trường hợp mà  $x = 2$ , tức là trong trường hợp polymer được tạo chức, tốt hơn là kết thúc mạch bằng OH, COOH hoặc amino có độ chức là 2, copolymer khối là đặc biệt là hệ ba khối ABA. Ngoài ra, cấu trúc khối của công thức  $(AB)_n$  có thể là tương tự, trong khi  $n \geq 1$ . Tất cả những gì đơn yêu cầu cấp patent Mỹ US 2003/0144454 gợi ý chỉ là cấu trúc ba khối BAB rất khác biệt. Copolymer khối được sử dụng theo sáng chế là chất mà kết thúc mạch bằng OH- hoặc COOH.

Chi tiết hơn, copolymer khối được sử dụng trong bản mô tả này mà là dựa trên cơ sở polymer và polyester được tạo chức, tốt hơn là kết thúc mạch bằng OH, COOH hoặc amino có thể được mô tả dưới dạng hệ  $B'-(Y-A'-X)_x$  với  $A'$  = gốc polyester,  $B'$  = gốc polyolefin,  $Y$  = nhóm O, COO hoặc NR với R là như được xác định ở trên,  $X$  = nhóm kết thúc mạch OH hoặc COOH và  $x \geq 1$ , tốt hơn là  $x > 1$ .

Về nguyên tắc, có thể sử dụng việc tạo độ chức OH, COOH hoặc amino bất kỳ mà người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này đã biết từ nhóm chứa polyamit được tạo chức  $NH_2$ - hoặc  $NHR$ - hoặc  $NR_2$ , polyamin được tạo chức  $NH_2$ - hoặc  $NHR$ - hoặc  $NR_2$ , polystyren được tạo chức OH hoặc COOH hoặc polyolefin

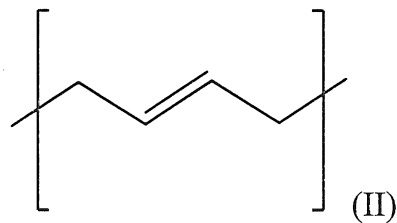
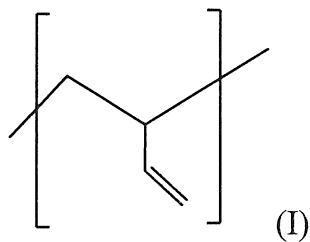
được tạo chức OH hoặc COOH, tốt hơn là kết thúc mạch bằng các nhóm này, polyme làm cơ sở cho copolyme khối trong bản mô tả sáng chế này. Trong bản mô tả sáng chế này, ưu tiên là có sự có mặt của nhóm OH hoặc amino kết thúc mạch để tạo ra copolyme. Hơn nữa, trong polyme kết thúc mạch bằng OH hoặc amino được ưu tiên, các nhóm OH, COOH hoặc amino khác cũng có thể có mặt trong mạch.

Ví dụ về polyme được tạo chức OH, COOH hoặc amino thích hợp là polyamit được tạo chức  $\text{NH}_2$ - hoặc  $\text{NHR}$ - hoặc  $\text{NR}_2$ , polyamin được tạo chức  $\text{NH}_2$ - hoặc  $\text{NHR}$ - hoặc  $\text{NR}_2$ , polystyren được tạo chức OH hoặc COOH, polyolefin được tạo chức OH hoặc COOH như polybutadien được tạo chức OH hoặc COOH, polyisopren được tạo chức OH hoặc COOH, polyetylen được tạo chức OH hoặc COOH, polypropylen được tạo chức OH hoặc COOH. Polyme được tạo chức OH hoặc COOH được ưu tiên là polyme kết thúc mạch bằng OH hoặc COOH, đặc biệt là polystyren kết thúc mạch bằng OH hoặc COOH và polyolefin kết thúc mạch bằng OH hoặc COOH, đặc biệt là polybutadien kết thúc mạch bằng OH hoặc COOH. Thậm chí tốt hơn nữa là, polyme kết thúc mạch bằng OH, COOH hoặc amino là polybutadien kết thúc mạch bằng OH hoặc COOH. Tốt nhất là, polyme kết thúc mạch bằng OH, COOH hoặc amino là polybutadien kết thúc mạch bằng OH.

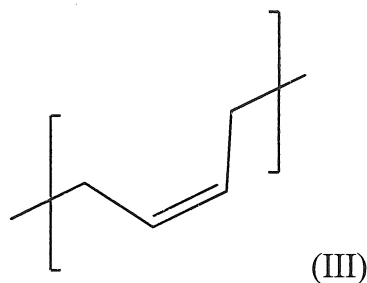
### **Mô tả chi tiết sáng chế**

Trong bản mô tả sáng chế này, như đã nêu ở phần đầu, polyme kết thúc mạch bằng OH, COOH hoặc amino được sử dụng để điều chế copolyme khối được sử dụng trong bản mô tả này được ưu tiên đặc biệt là polybutadien kết thúc mạch bằng OH. Chúng có thể được sử dụng ở dạng không được hydro hóa hoặc ở dạng được hydro hóa một phần hoặc hoàn toàn.

Theo phương án được ưu tiên cụ thể của sáng chế, polybutadien kết thúc mạch bằng hydroxyl chứa các đơn vị monome có nguồn gốc từ 1,3-butadien



và



trong đó tỷ lệ của (I) với toàn bộ các đơn vị monome có nguồn gốc từ 1,3-butadien có mặt trong polybutadien là nằm trong khoảng từ 10 đến 60% mol, và trong đó tổng tỷ lệ của (II) và (III) với toàn bộ các đơn vị monome có nguồn gốc từ 1,3-butadien có mặt trong polybutadien là nằm trong khoảng từ 40 đến 90% mol.

Polybutadien kết thúc mạch bằng hydroxyl nêu trên là polybutadien có nhóm hydroxyl được tạo ra nhờ sự polyme hóa gốc tự do của 1,3-butadien, trong mỗi trường hợp chứa các đơn vị monome có nguồn gốc từ 1,3-butadien (I), (II) và (III) có mặt trong polybutadien, trong đó dấu ngoặc vuông trong công thức được chọn trong bản mô tả sáng chế này là đối với các đơn vị monome có nguồn gốc từ 1,3-butadien (I), (II) và (III) có mặt trong polybutadien thể hiện rằng liên kết được đánh dấu bằng dấu ngoặc vuông không kết thúc mạch bằng nhóm methyl chẳng hạn; thay vào đó đơn vị monome có liên quan được liên kết qua liên kết này với đơn vị monomer khác hoặc

nhóm hydroxyl. Các đơn vị monome (I), (II) và (III) này có thể được sắp xếp trong polyme theo trình tự bất kỳ. Sự sắp xếp ngẫu nhiên là được ưu tiên.

Theo phương án được ưu tiên, tỷ lệ của (I), (II) và (III) với toàn bộ các đơn vị monome có nguồn gốc từ 1,3-butadien có mặt trong polybutadien trong mỗi trường hợp độc lập là ít nhất 10% mol.

Được ưu tiên đặc biệt là, tỷ lệ của monome (I) với toàn bộ các đơn vị monome có nguồn gốc từ 1,3-butadien có mặt trong polybutadien là nằm trong khoảng từ 15 đến 30% mol, tỷ lệ của monome (II) với toàn bộ các đơn vị monome có nguồn gốc từ 1,3-butadien có mặt trong polybutadien là nằm trong khoảng từ 50 đến 70% mol và tỷ lệ của monome (III) với toàn bộ các đơn vị monome có nguồn gốc từ 1,3-butadien có mặt trong polybutadien là nằm trong khoảng từ 15 đến 30% mol. Khối lượng phân tử trung bình, được xác định bằng phép sắc ký thấm gel, của polybutadien kết thúc mạch bằng hydroxyl thường nằm trong khoảng từ 500 đến 10.000 g/mol, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1.000 đến 5.000 g/mol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1.500 đến 4.000 g/mol.

Theo phương án được ưu tiên, ngoài các đơn vị monome có nguồn gốc từ 1,3-butadien (I), (II) và (III) có mặt trong polybutadien, các đơn vị monome khác cũng có thể có mặt, đặc biệt là các loại không có nguồn gốc từ 1,3-butadien. Tuy nhiên, theo phương án được ưu tiên, toàn bộ các đơn vị monome có nguồn gốc từ 1,3-butadien (I), (II) và (III) có mặt trong polybutadien là phần tỷ lệ của toàn bộ các đơn vị monome được đưa vào polyme và bao gồm các đơn vị có nguồn gốc từ 1,3-butadien và các đơn vị khác chiếm ít nhất 80, tốt hơn là 90, tốt hơn nữa là 95 và tốt nhất là 100% mol.

Polybutadien kết thúc mạch bằng hydroxyl được sử dụng trong bản mô tả này được điều chế bằng phương pháp polyme hóa gốc tự do, ví dụ bằng cách polyme hóa 1,3-butadien với sự có mặt của hydro peroxit, nước và dung môi hữu cơ. Quy trình thích hợp được mô tả trong tài liệu, ví dụ, trong patent châu Âu EP 2 492 292.

Polybutadien có thể được sử dụng trong sáng chế này là có sẵn trên thị trường, ví dụ sản phẩm POLYVEST® HT của Evonik Resource Efficiency GmbH.

Độ chức của polybutadien kết thúc mạch bằng OH được sử dụng thường nằm trong khoảng từ 1 đến 5, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1,5 đến 3,5 và được ưu tiên đặc biệt là nằm trong khoảng từ 2 đến 3. Yếu tố chủ yếu trong sáng chế này là sự có mặt của nhóm OH để tạo ra copolyme. Các nhóm OH này thường có mặt ở kết thúc của mạch polybutadien; ngoài ra, các nhóm OH khác cũng có thể có mặt trong mạch polybutadien kết thúc mạch bằng OH.

Trong bản mô tả sáng chế này, độ chức được xác định bằng sự tương quan của khối lượng phân tử với OHN.

Có thể điều chỉnh độ chức, ví dụ nhờ phản ứng của monoisoxyanat với nhóm OH.

Cũng giống như polyme kết thúc mạch bằng OH, COOH hoặc amino được mô tả ở trên, copolyme khối được sử dụng trong bản mô tả này chứa các khối được tạo thành từ polyeste; cụ thể hơn, copolyme khối là dựa trên cơ sở polyeste được tạo thành từ lacton và/hoặc lactit.

Ví dụ về lacton thích hợp đặc biệt là C<sub>3</sub> lacton như  $\beta$ -propiolacton, C<sub>4</sub> lacton như  $\beta$ -butyrolacton hoặc  $\gamma$ -butyrolacton, C<sub>5</sub> lacton như axit 4-hydroxy-3-pentenoic-gama-lacton,  $\alpha$ -metylen- $\gamma$ -butyrolacton,  $\gamma$ -metylen- $\gamma$ -butyrolacton, 3-metyl-2(5H)-furanon,  $\gamma$ -valerolacton,  $\delta$ -valerolacton, C<sub>6</sub> lacton như  $\delta$ -hexalacton,  $\epsilon$ -caprolacton hoặc  $\gamma$ -hexalacton, hoặc lacton khác như 5-butyl-4-metyldihydro-2(3H)-furanon,  $\delta$ -octanolacton,  $\gamma$ -phenyl- $\epsilon$ -caprolacton, oxaxyclododecan-2-on, oxaxyclotridecan-2-on, pentadecanolit, 16-hexadecanolit,  $\gamma$ -undecalacton,  $\delta$ -undecalacton,  $\gamma$ -metylen- $\gamma$ -butyrolacton và hỗn hợp của chúng.

Lactit trong bản mô tả sáng chế này được hiểu có nghĩa là este vòng của axit lactic mà có thể có mặt trong 3 chất đồng phân: (S,S)-3,6-dimetyl-1,4-dioxan-2,5-dion



(CAS No. 4511-42-6), (*R,R*)-3,6-dimethyl-1,4-dioxan-2,5-dion (CAS No. 25038-75-9) và (*meso*)-3,6-dimethyl-1,4-dioxan-2,5-dion (CAS No. 13076-19-2). Không có dạng đồng phân nào được ưu tiên cụ thể ở đây.

Tốt hơn là, việc điều chế copolyme khối được thực hiện bằng cách sử dụng hỗn hợp của ít nhất 2 lacton và/hoặc lactit, tốt hơn là hỗn hợp của 1 lacton và 1 lactit, với sự ưu tiên đặc biệt là hỗn hợp của epsilon-caprolacton và lactit. Theo cách này, có thể thay đổi các đặc tính của copolyme khối theo cách được kiểm soát, đặc biệt là liên quan đến tính có thể trộn lẫn với polyeste khác polyol hoặc liên quan đến các tính chất nhiệt.

Copolyme khối được sử dụng trong bản mô tả này, được tạo thành từ polyme và polyeste được tạo chức OH, COOH hoặc amino, là đặc biệt là thu được bằng cách polyme hóa vòng mở được bắt đầu bằng OH, COOH hoặc amino. Polyme được tạo chức OH, COOH, hoặc amino ở đây đóng vai trò làm chất khơi mào trong việc mở vòng lacton và/hoặc lactit, dẫn đến tạo thành mạch polyeste trên polyme được tạo chức OH, COOH hoặc amino.

Chất xúc tác đồng nhất tiêu chuẩn đối với việc polyme hóa mở vòng là, ví dụ thiếc (II) etylhexanoat, dibutyltin dilaurat, bazơ amidin hữu cơ như 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-en, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan và 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en, hoặc titan (IV) alkoxit như tetrametyl titanat, tetrabutyl titanat, tetraisopropyl titanat, tetraphenyl titanat, dibutyltrietanolamin titanat, tetrahexyl titanat hoặc trietanolaminatoisopropyl titanat.

Phản ứng mở vòng thường được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 20 đến 250°C, đặc biệt là trong khoảng thời gian từ 0,1 đến 20 giờ, trong điều kiện nóng chảy hoặc với sự có mặt của dung môi.

Tỷ lệ mol của lacton và/hoặc lactit với polyme chứa OH, COOH hoặc amino thường nằm trong khoảng từ 1:1 đến 200:1.

Nồng độ của nhóm kết thúc mạch hydroxyl trong copolyme khối được sử dụng trong bản mô tả này, được xác định bằng phép chuẩn độ đến DIN 53240-2, nằm trong khoảng từ 0 đến 300mg KOH/g, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 5 đến 50mg KOH/g.

Nồng độ của nhóm kết thúc mạch axit trong copolyme khối được sử dụng trong bản mô tả này, được xác định theo DIN EN ISO 2114, nằm trong khoảng từ 0 đến 50mg KOH/g, nhưng tốt hơn là nhỏ hơn 2mg KOH/g.

Khối lượng phân tử trung bình số của copolyme khối được sử dụng trong bản mô tả này là 600-60.000 g/mol, tốt hơn là 1000-30.000 g/mol. Nó được xác định theo DIN 55672-1 bằng phương pháp phép sắc ký thẩm gel trong tetrahydrofuran làm dung môi rửa giải và polystyren để đo.

Độ chức của copolyme khối được sử dụng trong bản mô tả này thường nằm trong khoảng từ 1 đến 5, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1,5 đến 3,5. Trong bản mô tả sáng chế này, độ chức được xác định bằng sự tương quan của khối lượng phân tử với OHN.

Sáng chế còn đề xuất chế phẩm dính hoặc gắn kín chứa copolyme khối được tạo thành từ polymer được tạo chức OH, COOH hoặc amino (khối B) và polyester (khối A).

Sáng chế còn đề xuất chế phẩm dính hoặc gắn kín được ưu tiên chứa ít nhất (a) copolyme khối được tạo thành từ polymer được tạo chức OH, COOH hoặc amino (khối B) và polyester (khối A), và (b) ít nhất 1 thành phần được tạo chức OH, COOH hoặc amino khác, đặc biệt là polyester được tạo chức OH, polyete được tạo chức OH, polybutadien được tạo chức OH (ví dụ POLYVEST® HT), poly(met)acrylat được tạo chức OH và/hoặc COOH hoặc polymer được tạo chức amino.

Chế phẩm dính hoặc gắn kín theo sáng chế tốt hơn là chất dính polyuretan gói đơn hoặc gói đôi liên kết chéo ẩm, liên kết chéo phóng xạ hoặc liên kết chéo nhiệt.

Theo phương án khác, chế phẩm dính hoặc gắn kín theo sáng chế là hệ phản ứng một gói có thể đóng rắn bằng cách lưu hóa.

Cũng như copolyme khối được tạo thành từ polyme và polyeste được tạo chức OH, COOH hoặc amino (a), chế phẩm dính theo sáng chế tốt hơn là chứa ít nhất 1 thành phần được tạo chức OH, COOH hoặc amino khác (b), tốt hơn là trên cơ sở polyeste, polyete, poly(met)acrylat hoặc polybutadiens.

Polyme được tạo chức (b) được sử dụng về nguyên tắc, có thể được lựa chọn một cách tự do và là đã biết về nguyên tắc với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này từ các giải pháp đã biết trước đó.

Polyete thích hợp ví dụ, có thể được điều chế bằng cách polyme hóa mở vòng epoxit được xúc tác bởi anionic hoặc bazơ, ví dụ etylen oxit, propylen oxit, styren oxit hoặc hỗn hợp của chúng.

Ưu tiên là sử dụng polyeste hoặc polybutadien được tạo chức OH làm thành phần (b), được ưu tiên đặc biệt là polyeste. Theo phương án được ưu tiên của sáng chế, ít nhất 1 polyeste (b) được chọn từ polyeste mà tốt hơn là được tổng hợp bằng cách ngưng tụ nóng chảy axit di- hoặc polyol và di- hoặc polycarboxylic hoặc dẫn xuất của nó, hoặc nó được điều chế bằng cách polyme hóa mở vòng.

Liên quan đến axit di- hoặc polyol và di- hoặc polycarboxylic, không có giới hạn về nguyên tắc, và về mặt nguyên tắc có thể có tỷ lệ trộn bất kỳ. Việc lựa chọn này được dựa theo các đặc tính vật lý mong muốn của polyeste. Ở nhiệt độ trong phòng, chúng có thể ở dạng chất rắn và vô định hình, chất lỏng và vô định hình hoặc/và (bán) tinh thể.

Axit di- hoặc polycarboxylic được sử dụng có thể là axit hữu cơ bất kỳ mà người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này đã biết và chứa 2 hoặc nhiều nhóm chức carboxyl. Trong bản mô tả sáng chế này, nhóm chức carboxyl còn được hiểu là dẫn xuất của nó, ví dụ este hoặc anhydrit.

Axit di- hoặc polycarboxylic được ưu tiên có thể là axit di- hoặc polycarboxylic thơm hoặc béo bão hòa hoặc chưa bão hòa hoặc vòng béo bão hòa hoặc chưa bão hòa. Ưu tiên là có bằng cách sử dụng axit dicarboxylic hai chức.

Ví dụ về axit di- hoặc polycarboxylic thơm thích hợp và dẫn xuất của nó là các hợp chất như dimetyl terephthalat, axit terephthalic, axit isophthalic, axit naphthalendicarboxylic và anhydrit phthalic.

Ví dụ về axit dicarboxylic hoặc polycarboxylic béo mạch thẳng bao gồm axit oxalic, dimetyl oxalat, axit malonic, dimetyl malonat, axit succinic, dimetyl succinat, axit glutaric, dimetyl glutarat, axit 3,3-dimethylglutaric, axit adipic, dimetyl adipat, axit pimelic, axit suberic, axit azelaic, dimetyl azelat, axit sebaxic, dimetyl sebacat, axit undecandicarboxylic, axit decan-1,10-dicarboxylic, axit dodecan-1,12-dicarboxylic, axit brasylic, axit tetradecan-1,14-dicarboxylic, axit hexadecan-1,16-dioic, octadecan-axit 1,18-dioic, axit béo dime và hỗn hợp của chúng.

Ví dụ về axit di- và/hoặc polycarboxylic mạch thẳng chưa bão hòa bao gồm axit itaconic, axit fumaric, axit maleic hoặc anhydrit maleic.

Ví dụ về axit di- và/hoặc polycarboxylic vòng béo bão hòa bao gồm dẫn xuất của axit xyclohexan-1,4-dicarboxylic, axit xyclohexan-1,3-dicarboxylic và axit xyclohexan-1,2-dicarboxylic.

Về nguyên tắc có thể sử dụng diol hoặc polyol mong muốn bất kỳ để điều chế polyeste.

Polyol được hiểu có nghĩa là các hợp chất tốt hơn là mang nhiều hơn 2 nhóm hydroxyl. Ví dụ, diol hoặc polyol béo và/hoặc vòng béo và/hoặc thơm mạch thẳng hoặc mạch nhánh có thể có mặt.

Ví dụ về diol hoặc polyol thích hợp là etylen glycol, propan-1,2-diol, propan-1,3-diol, butan-1,4-diol, butan-1,3-diol, butan-1,2-diol, butan-2,3-diol, pentan-1,5-diol,

hexan-1,6-diol, octan-1,8-diol, nonan-1,9-diol, dodecan-1,12-diol, neopentyl glycol, butyletylpropan-1,3-diol, metylpropan-1,3-diol, metylpentandiol, xyclohexandimetanol, trixyclo[2.2.1]decandimetanol, chất đồng phân của limonendimetanol, isosorbitol, trimetylolpropan, glyxerol, 1,2,6-hexantriol, pentaerythritol, polyetylen glycol, polypropylen glycol và hỗn hợp của chúng.

Diol hoặc polyol thơm được hiểu có nghĩa là sản phẩm phản ứng của các hợp chất polyhydroxyl thơm, ví dụ hydroquinon, bisphenol A, bisphenol F, dihydroxynaphtalen v.v., với epoxit, ví dụ etylen oxit hoặc propylen oxit. Diol hoặc polyol có mặt còn có thể là ete diol, tức là oligome hoặc polyme trên cơ sở, ví dụ, etylen glycol, propylen glycol hoặc butan-1,4-diol.

Ưu tiên là sử dụng các axit diol và dicarboxylic hai chức.

Axit polyol hoặc polycarboxylic có nhiều hơn 2 nhóm chức có thể được sử dụng cũng như, như anhydrit trimellitic, trimetylolpropan, pentaerythritol hoặc glyxerol, chẳng hạn. Hơn nữa, lacton và axit hydroxycarboxylic có thể được sử dụng làm cấu tử của polyeste.

Nồng độ của nhóm kết thúc mạch hydroxyl, được xác định bằng phép chuẩn độ DIN 53240-2, nằm trong khoảng từ 0 đến 300mg KOH/g, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 5 đến 150mg KOH/g, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 10 đến 200mg KOH/g. Nồng độ của nhóm kết thúc mạch axit, được xác định theo DIN EN ISO 2114, nằm trong khoảng từ 0 đến 300mg KOH/g, nhưng tốt hơn là nhỏ hơn 2mg KOH/g.

Khối lượng phân tử trung bình số của polyeste được sử dụng trong bản mô tả này là 500-30.000 g/mol, tốt hơn là 1000-20.000 g/mol. Nó được xác định theo DIN 55672-1 bằng phương pháp phép sắc ký thẩm gel trong tetrahydrofuran làm dung môi rửa giải và polystyren để định cỡ.

Theo phương án được ưu tiên của sáng chế, chế phẩm dính hoặc gắn kín là chế phẩm dính, đặc biệt là dính nóng chảy nhiệt mà sẽ đóng rắn hoàn toàn bằng phương

pháp vật lý. Theo phương án được đặc biệt ưu tiên khác của sáng chế, chế phẩm dính là chất dính polyuretan gói đơn hoặc gói đôi liên kết chéo ảm, liên kết chéo phóng xạ hoặc liên kết chéo nhiệt, đặc biệt ưu tiên là chất dính nóng chảy phản ứng (RHM: reactive hotmelt) mà liên kết chéo bổ sung về mặt hóa học, tốt hơn là chất dính nóng chảy đóng rắn ảm.

Theo phương án được ưu tiên khác của sáng chế, chế phẩm dính và gắn kín là hệ phản ứng một gói có thể đóng rắn bằng cách lưu hóa.

Tỷ lệ của copolyme khối được sử dụng trong bản mô tả này, được tạo thành từ polyme được tạo chức OH, COOH hoặc amino (khối B) và polyeste (khối A) trong chế phẩm là, trên cơ sở toàn bộ chế phẩm, 1-99% khối lượng, tốt hơn là 5-85% khối lượng, được ưu tiên đặc biệt là 5-75% khối lượng và được ưu tiên đặc biệt là 10-70% khối lượng.

Theo phương án được ưu tiên, polyol khác là có mặt trong chất dính nóng chảy ngoài copolyme khối được sử dụng trong bản mô tả này, được tạo thành từ polyme được tạo chức OH, COOH hoặc amino (khối B) và polyeste (khối A) (a), và ít nhất 1 thành phần được tạo chức OH, COOH hoặc amino khác (b), tốt hơn là trên cơ sở polyeste, polyete, poly(met)acrylat hoặc polybutadien, và các polyol bổ sung này được hiểu có nghĩa là, ví dụ, polyeste polyol, polyete polyol và các thành phần có nhóm chức hydroxyl bất kỳ. Các polyol này có thể được chọn theo nguyên tắc.

Ví dụ về các thành phần có nhóm chức hydroxyl có thể được chọn tự do là polyuretan dẻo nhiệt (*thermoplastic polyurethane*: TPU) được tạo chức (H-axit) hoặc etylen-vinyl axetat copolyme (EVA).

Chế phẩm dính và gắn kín 1K phản ứng theo sáng chế là thu được nhờ phản ứng của hỗn hợp polyol với polyisoxyanat. Trong chất dính và chất gắn kín 1K, tỷ lệ OH:NCO của polyeste với isoxyanat thường là nằm trong khoảng từ 1:1,2 đến 1:5,0, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1:1,5 đến 1:3,5. Trong chất dính và chất gắn kín 2K, tỷ

lệ OH:NCO của thành phần polyol với isoxyanat thường là nằm trong khoảng từ 1:0.8 đến 1:5,0, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1:1,0 đến 1:1,5 và tốt hơn nữa là 1:1,1.

Polyisoxyanat có thể là isoxyanat thơm, béo và/hoặc vòng béo hai và/hoặc đa chức, và isoxyanat được biến đổi carbodiimit hoặc tiền polyme kết thúc mạch bằng isoxyanat. Polyisoxyanat thơm là được ưu tiên đặc biệt. Ví dụ về polyisoxyanat là diphenylmetan 4,4'-diisoxyanat, diphenylmetan 2,4'-diisoxyanat, toluen diisoxyanat isomers, isophoron diisoxyanat, hexametylen diisoxyanat, dicyclohexylmetan 4,4'-diisoxyanat và hỗn hợp của chúng. Chúng là đặc biệt là diphenylmetan 4,4'-diisoxyanat và hỗn hợp của diphenylmetan 4,4'-diisoxyanat và diphenylmetan 2,4'-diisoxyanat.

Thay vì polyisoxyanat, copolyme khối theo sáng chế có thể được tạo ra nhờ phản ứng theo bậc với polyisoxyanat để thu được tiền polyme kết thúc mạch bằng isoxyanat và phản ứng tiếp theo với chất cơ-silan, hoặc nhờ phản ứng với sản phẩm cộng được tạo thành từ polyisoxyanat và chất cơ-silan. Trong trường hợp đơn giản nhất, polyeste được phản ứng với isoxyanatoalkylsilan trong OH/NCO với tỷ lệ 1:1 đến 1:1,5. Ví dụ về chất cơ-silan là aminopropyltrimetoxysilan, aminopropyltriethoxysilan, N-metylaminopropyltrimetoxysilan, N-cyclohexylaminopropyltrimetoxysilan, N-phenylaminopropyltrimetoxysilan, mercaptopropyltrimetoxysilan, mercaptotriethoxysilan.

Có thể sử dụng copolyme khối theo sáng chế cho hệ đóng rắn nhờ chiếu xạ. Đối với mục đích này, copolyme khối theo sáng chế có thể được tạo ra nhờ phản ứng theo bậc với polyisoxyanat để thu được tiền polyme kết thúc mạch bằng isoxyanat và phản ứng tiếp với, ví dụ, a (met)acrylat chứa nhóm OH, hoặc nhờ phản ứng với sản phẩm cộng được tạo thành từ polyisoxyanat và (met)acrylat chứa nhóm OH. Trong trường hợp đơn giản nhất, polyeste được phản ứng với an isoxyanatoacrylat trong OH/NCO với tỷ lệ 1:1 đến 1:1,5. Ví dụ về (met)acrylat chứa nhóm OH là 2-hydroxyethyl (met)acrylat, hydroxypropyl (met)acrylat, 3-(acryloyloxy)-2-hydroxypropyl (met)acrylat hoặc 4-hydroxybutyl (met)acrylat.

Ngoài copolyme khối được sử dụng trong bản mô tả này, được tạo thành từ polyme kết thúc mạch bằng OH- hoặc amino (a), và ít nhất 1 thành phần được tạo chức OH, COOH hoặc amino khác (b), chế phẩm dính có thể chứa các chất phụ trợ khác tối đa 50% khối lượng, trên cơ sở toàn bộ chế phẩm.

Các chất bổ sung này có thể là: polyme không được tạo chức, ví dụ polyuretan dẻo nhiệt (TPU) và/hoặc polyacrylat và/hoặc etylen-vinyl axetat copolyme (EVA); chất nhuộm hoặc chất độn, ví dụ bột đá talc, silic dioxit, titan dioxit, bari sulphat, canxi cacbonat, cacbon đen hoặc chất màu, nhựa tăng dính, ví dụ rosin, nhựa hydrocacbon, nhựa phenol, và chất làm ổn định theo thời gian và các chất phụ trợ khác.

Hệ phản ứng lưu hóa-đóng rắn theo sáng chế là thu được nhờ phản ứng của copolyme khối được sử dụng trong bản mô tả này với ít nhất 1 tác nhân lưu hóa.

Tác nhân lưu hóa thích hợp có thể là, ví dụ, lưu huỳnh, tác nhân lưu hóa peroxidic, quinon, quinon dioxim và/hoặc dinitrosobenzen.

Theo phương án được ưu tiên của sáng chế, chế phẩm dính hoặc gấn kín chứa hỗn hợp của copolyme khối trên cơ sở polybutadien có chức hydroxyl (khối B) và polyeste (khối A) làm thành phần (a), đặc biệt là 5%-75% khối lượng, trên cơ sở tổng các thành phần (a) và (b), và ít nhất 1 polyeste làm thành phần (b), đặc biệt là 25%-95% khối lượng, trên cơ sở tổng các thành phần (a) và (b), và ít nhất 1 polyisoxyanat, trong đó tỷ lệ NCO:OH của polyol đến isoxyanat là 2,0-3,5. Chế phẩm có thể tùy ý chứa tối đa 50% khối lượng chất độn.

Theo phương án được ưu tiên khác của sáng chế, chế phẩm dính hoặc gấn kín chứa hỗn hợp của copolyme khối trên cơ sở polybutadien có chức hydroxyl (khối B) và polyeste (khối A) làm thành phần (a), đặc biệt là 5%-75% khối lượng, trên cơ sở tổng các thành phần (a) và (b), và ít nhất 1 polybutadien có chức hydroxyl làm thành phần (b), đặc biệt là 25%-95% khối lượng, trên cơ sở tổng các thành phần (a) và (b),



và ít nhất 1 polyisoxyanat, trong đó tỷ lệ NCO:OH của polybutadien với isoxyanat là 2,0-3,5. Chế phẩm có thể tùy ý chứa tối đa 50% khối lượng chất độn.

Theo phương án được ưu tiên khác của sáng chế, chế phẩm dính hoặc gắn kín chứa copolyme khối trên cơ sở polybutadien có chức hydroxyl (khối B) và polyeste (khối A) làm thành phần (a), và tùy ý một thành phần khác(b) chứa liên kết đôi, và ít nhất 1 tác nhân lưu hóa. Chế phẩm có thể tùy ý chứa tối đa 70% khối lượng chất độn hoặc/và các chất phụ trợ khác.

Hệ dính được mô tả ở trên, tùy thuộc vào độ nhớt của chế phẩm tương ứng, có thể được dán ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ nhiệt độ trong phòng đến 200°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 80 đến 150°C.

Sáng chế còn đề xuất việc sử dụng chế phẩm dính hoặc gắn kín theo sáng chế để liên kết hoặc gắn kín nền, đặc biệt là để liên kết hoặc gắn kín nền không phân cực.

Chất dính nóng chảy của sáng chế là đặc biệt thích hợp để tạo ra liên kết dính của các nền khác nhau, ví dụ nhựa dẻo, kim loại, các loại gỗ, nền khoáng, ví dụ nhựa đường, bê tông, đặc biệt là để liên kết nền kim loại và vải dệt, và đặc biệt để liên kết các loại nhựa dẻo khác nhau. Tính chất và mức độ liên kết là không bị giới hạn.

Tốt hơn là, chế phẩm dính và gắn kín chứa copolyme khối trên cơ sở polybutadien có chức hydroxyl (khối B) và polyeste (khối A) làm thành phần (a), và tùy ý một thành phần khác(b) chứa liên kết đôi, và ít nhất 1 tác nhân lưu hóa, là được sử dụng để liên kết hoặc gắn kín nền kim loại, tốt hơn nữa là thép hoặc nhôm.

Bất ngờ là, chế phẩm theo sáng chế là thích hợp để sử dụng trên bề mặt không phân cực.

Theo phương án được ưu tiên, nền được liên kết theo sáng chế là nền có sức căng bề mặt nhỏ hơn 40mN/m, tốt hơn là nhỏ hơn 35mN/m, được xác định theo DIN 55660-2, ví dụ polyetylen hoặc polypropylen.

Theo phương án được ưu tiên khác, nền được liên kết theo sáng chế là nền dầu. Nền dầu được hiểu có nghĩa là nền chứa các loại dầu tự nhiên, tổng hợp hoặc dầu khoáng trên bề mặt. Nền dầu có thể được đưa lên trên hoặc đưa vào nền như là kết quả của các bước tiến hành (ví dụ, rút mỡ, đánh bóng, các tác nhân tách v.v.), hoặc chúng có thể được đưa vào bề mặt từ nền (ví dụ các loại dầu của gỗ, ví dụ gỗ meranti).

Tốt hơn là, các liên kết là liên kết trong công nghiệp gỗ và nội thất (ví dụ, liên kết lắp ráp và dán mỏng màng trang trí lên sợi thủy tinh), trong ngành ô tô (ví dụ dán mỏng màng hoặc vải sợi vào các phần bên của cửa, lớp lót bên trong trần, chế tạo ghế ngồi và liên kết của vòng kẹp, các thành phần có thể tháo lắp trong ngành (bán) cấu trúc, vật liệu composit và/hoặc kim loại được gia cường bằng sợi), trong ngành công nghiệp xây dựng, công nghiệp giấy và công nghiệp dệt (ví dụ vải dệt được silicon hóa hoặc được làm kỵ nước), và trong công nghiệp cửa sổ (ví dụ để bọc profin). Ngoài ra, chất dính của sáng chế là thích hợp trong nghiệp bao gói, làm chất gắn kín và làm vật liệu phủ.

Chất dính nóng chảy của sáng chế là thích hợp để sử dụng trong hệ gói đơn hoặc gói đôi.

Trong trường hợp chất dính gói đơn, hỗn hợp được tạo ra tại một thời điểm khác với việc dán chất dính, thường là thời điểm sớm hơn rất nhiều. Việc dính chất dính của sáng chế sẽ được đóng rắn sau đó, ví dụ nhờ ẩm hoặc nhiệt do phản ứng của các chất đồng phản ứng có mặt trong chất dính gây ra.

Trong trường hợp chất dính gói đôi, hỗn hợp được tạo ra trực tiếp trước khi dán chất dính.

Chế phẩm dính theo sáng chế có thể được dán bằng tất cả các phương pháp đã biết, ví dụ ép đùn, tạo hạt, rắc, ngâm, tiêm, rót, cán, phun, in, lau, rửa, nhào trộn, ly tâm, tán bột (điện tĩnh).

Thậm chí không cần quan sát thêm, khẳng định rằng người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này có thể sử dụng phần mô tả trên đây để mở rộng nhất có thể. Do đó, các phương án và ví dụ được ưu tiên chỉ nhằm làm minh họa cho sáng chế, mà không làm giới hạn sáng chế theo bất cứ cách nào. Sáng chế sẽ được mô tả chi tiết hơn dưới đây bằng phần Ví dụ thực hiện. Các phương án khác của sáng chế có thể đạt được tương tự.

### **Ví dụ thực hiện sáng chế**

Phương pháp xác định:

#### 1. Phép sắc ký thẩm gel:

Khối lượng phân tử trung bình số của copolyme khối hoặc polyeste được sử dụng trong bản mô tả sáng chế này được xác định theo DIN 55672-1 bằng phương pháp phép sắc ký thẩm gel trong tetrahydrofuran làm dung môi rửa giải và polystyren để đo.

#### 2. Đo nhiệt lượng quét vi phân:

Các tính chất nhiệt của copolyme khối hoặc polyeste được sử dụng trong bản mô tả sáng chế này là được xác định bằng đo nhiệt lượng quét vi phân (DSC: differential scanning calorimetry) bằng phương pháp DSC DIN 53765.

#### 3. OHN:

Copolyme khối được điều chế có nhóm hydroxyl làm nhóm kết thúc mạch. Nồng độ của nhóm OH được xác định theo DIN 53240-2 bằng phép chuẩn độ theo mg KOH/g của polyme.

#### 4. Độ bền kéo căng

Đặc tính liên kết của chế phẩm dính vừa được tạo ra được xác định dựa trên cơ sở độ bền kéo căng theo DIN EN 1465 ở đơn vị N/mm<sup>2</sup>.

Chất thô được sử dụng:

- POLYVEST<sup>®</sup> HT: polybutadien kết thúc mạch bằng hydroxyl của Evonik Resource Efficiency GmbH)
- POLYVEST 110: polybutadien không được tạo chức của Evonik Resource Efficiency GmbH)
- DYNACOLL<sup>®</sup> 7360: polyeste với OHN 30 (của Evonik Resource Efficiency GmbH)
- DYNACOLL<sup>®</sup> 7255: polyeste với OHN 30 (của Evonik Resource Efficiency GmbH)
- DYNACOLL<sup>®</sup> 7255-66: DYNACOLL<sup>®</sup> 7255 được biến đổi bằng OHN 66 (của Evonik Resource Efficiency GmbH)
- Lupranat<sup>®</sup> ME: diphenylmetan 4,4'-diisoxyanat (MDI – từ BASF SE)

Điều chế copolyme khối theo sáng chế

#### Tổng hợp khối copolyme P1

225g POLYVEST<sup>®</sup> HT (polybutadien kết thúc mạch bằng hydroxyl của Evonik Resource Efficiency GmbH) được trộn với 525g  $\epsilon$ -caprolacton và 0,75g chất xúc tác titan trong dòng hơi nitơ trong bình nhiều cổ dung tích 1 lít có bộ ngưng tụ hồi lưu. Tiếp theo, hỗn hợp được đun nóng trong dòng hơi nitơ không đổi đến 160°C trong 6 giờ. Phép phân tích GPC khối copolyme sẽ thu được khối lượng phân tử trung bình  $M_n$  là 9000 g/mol với PDI là 2,6; phép phân tích DSC sẽ thu được điểm nóng chảy là 55°C. OHN của polyme là 17mg KOH/g polyme.

### Tổng hợp khối copolyme P2

225g POLYVEST® HT được trộn với 262,5g  $\epsilon$ -caprolacton, 262,5g lactit và 0,75g chất xúc tác titan trong dòng hơi nitơ trong bình nhiều cổ dung tích 1 lít có bộ ngưng tụ hồi lưu. Tiếp theo, hỗn hợp được đun nóng trong dòng hơi nitơ không đổi đến 160°C trong 6 giờ. Phép phân tích GPC khối copolyme sẽ thu được khối lượng phân tử trung bình  $M_n$  là 6300 g/mol với PDI là 3,3; phép phân tích DSC sẽ thu được nhiệt độ chuyển tiếp thủy tinh là -82°C và -30°C. OHN của polyme là 19mg KOH/g polyme.

Tạo ra và phân tích chất dính polyuretan 1K phản ứng:

### Tạo ra RHM 1

Trong bình có gờ dung tích 500ml, 50 phần khối lượng DYNACOLL® 7360, 20 phần khối lượng DYNACOLL® 7255 và 30 phần khối lượng DYNACOLL® 7255-56 được nấu chảy và được làm khô ở 130°C dưới áp suất giảm. Sau đó, diphenylmetan 4,4'-diisoxyanat (Lupranat® ME) được thêm vào theo lượng mol với tỷ lệ OH/NCO là 1:2,0 và hỗn hợp được đồng hóa nhanh. Để chuyển hóa hoàn toàn các chất đồng phản ứng, hỗn hợp phản ứng được khuấy trong điều kiện môi trường khí được bảo vệ ở 130°C trong 45 phút. Tiếp theo, chất dính nóng chảy đóng rắn nhờ ẩm (RHM) được làm phân tán.

### Tạo ra RHM 2-9

Việc tạo ra RHM 2-9 được thực hiện tương tự với RHM 1 trong Ví dụ trên theo thành phần và nhiệt độ được nêu trong Bảng 1 và Bảng 2.

Bảng 1 - Thành phần của chất dính nóng chảy phản ứng (RHM) được thử nghiệm

| Thành tố                          | Thành phần tính theo % khối lượng trên cơ sở polyol |                                     |                  |                  |
|-----------------------------------|-----------------------------------------------------|-------------------------------------|------------------|------------------|
|                                   | RHM 1 (ví dụ so sánh)                               | RHM 2 (ví dụ so sánh)               | RHM 3 (sáng chế) | RHM 4 (sáng chế) |
| P1                                |                                                     |                                     | 70               |                  |
| P2                                |                                                     |                                     |                  | 70               |
| DYNACOLL <sup>®</sup> 7360        | 50                                                  | 50                                  |                  | 30               |
| DYNACOLL <sup>®</sup> 7255        | 20                                                  | 20                                  | 30               |                  |
| DYNACOLL <sup>®</sup> 7255-66     | 30                                                  |                                     |                  |                  |
| POLYVEST <sup>®</sup> HT          |                                                     | 30                                  |                  |                  |
| Lupranat <sup>®</sup> ME (OH:NCO) | 1:2,0                                               | 1:3,0                               | 1:3,0            | 1:3,0            |
| Nhiệt độ phản ứng [°C]            | 130                                                 | 80                                  | 130              | 130              |
| Độ bền bảo quản                   | bền khi bảo quản                                    | không bền khi bảo quản (tách riêng) | bền khi bảo quản | bền khi bảo quản |

Giải thích về độ bền bảo quản: RHM được đánh giá về độ bền khi bảo quản khi sự tách pha quan sát được bằng mắt thường xảy ra sau khi bảo quản ở 130°C trong 24 giờ.

## Dữ liệu thử nghiệm độ bền kéo căng

| Nền                                                                                    | RHM 1  | RHM 2  | RHM 3 | RHM 4  |
|----------------------------------------------------------------------------------------|--------|--------|-------|--------|
| Thép tẩy nhờn                                                                          | 3,8 PC | 2,9 C  | 3,7 A | 1,5 PC |
| Thép dầu                                                                               | 0,6 A  | 1,6 PC | 2,2 A | 1,0 PC |
| PP                                                                                     | 0,3 A  | 0,6 A  | 0,5 A | 0,8 A  |
| PVC                                                                                    | 9,5 M  | 11,5 M | 9,9 M | 11 M   |
| Giá trị liên kết (độ bền kéo căng tính theo N/mm <sup>2</sup> – kiểu đứt gãy liên kết) |        |        |       |        |

Thép được làm sạch bằng axeton và tiếp theo, kết hợp sự hỗ trợ của khăn giấy, dầu nhờn bôi trơn cho bơm chân không N62 (của Leybold) được dùng làm chất của Ví dụ. Thấy rằng, lượng dầu là 0,0384g được dùng cho diện tích 15,3 x 10,0cm, sẽ thu được khoảng 2,5 g/m<sup>2</sup>. Trước khi được dùng dầu, thép được đun nóng đến 65°C.

Trị số độ bền kéo căng được ghi nhận sau khi bảo quản nền liên kết trong 1 tuần trong khoang có kiểm soát môi trường xung quanh (20°C, độ ẩm không khí tương đối 65%).

Giải thích về kiểu đứt gãy:

| Ký hiệu | Đứt gãy                                                                                                                               |
|---------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| A       | Đứt gãy dính – chất dính được loại ra khỏi phần cặn từ ít nhất 1 nền thử nghiệm độ bền kéo căng.                                      |
| M       | Đứt gãy vật liệu – liên kết được bảo toàn trong thử nghiệm độ bền kéo căng; đứt gãy vật liệu đã liên kết.                             |
| C & PC  | Đứt gãy dính kết, đứt gãy dính kết một phần – trong thử nghiệm độ bền kéo căng, chất dính vẫn còn lại trên nền, đứt gãy dính nội tại. |

Rõ ràng rằng, đặc tính dính của RHM 3 & 4 chứa copolyme khối theo sáng chế là được cải thiện đáng kể ở thép dầu. RHM 3 và 4 theo sáng chế cũng cho thấy sự cải thiện đáng kể trong việc dính trên polypropylen không phân cực. Cùng thời điểm này, RHM 3 và 4 thể hiện các đặc tính tốt bền vững trên PVC phân cực.

Phân tích chế phẩm RHM chứa copolyme khối và polyeste polyol theo sáng chế trên thép dầu (Bảng 2):

Bảng 2 - Thành phần của nóng chảy phản ứng (RHM) được thử nghiệm

| Thành tố               | Thành phần tính theo % khối lượng trên cơ sở polyol |                  |                  |                  |                  |
|------------------------|-----------------------------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
|                        | RHM 5 (ví dụ so sánh)                               | RHM 6 (sáng chế) | RHM 7 (sáng chế) | RHM 8 (sáng chế) | RHM 9 (sáng chế) |
| P1                     |                                                     | 25               | 50               | 75               | 100              |
| DYNACOLL® 7360         | 100                                                 | 75               | 50               | 25               |                  |
| Lupranat® ME (OH:NCO)  | 1:2,2                                               | 1:2,4            | 1:2,6            | 1:2,8            | 1:3,0            |
| Nhiệt độ phản ứng [°C] | 130                                                 | 130              | 130              | 130              | 130              |

Dữ liệu từ thử nghiệm độ bền kéo căng

| Substrat                                                                               | RHM 5   | RHM 6   | RHM 7   | RHM 8 | RHM 9 |
|----------------------------------------------------------------------------------------|---------|---------|---------|-------|-------|
| Thép tẩy nhòn                                                                          | 7,7 TWC | 7,0 TWC | 4,7 TWC | 4,7 A | 3,4 A |
| Thép dầu                                                                               | 2,7 A   | 3,4 A   | 4,3 TWC | 4,7 A | 3,2 A |
| Sự khác biệt về độ bền kéo:<br>thép tẩy nhòn → thép dầu                                | - 65%   | - 51%   | - 9%    | 0%    | - 6%  |
| Giá trị liên kết (độ bền kéo căng tính theo N/mm <sup>2</sup> – kiểu đứt gãy liên kết) |         |         |         |       |       |

Rõ ràng rằng, đặc tính dính của RHM trên cơ sở chỉ riêng polyeste giảm đáng kể trong trường hợp thép dầu. Tác dụng này có thể được ngăn chặn một cách gần như hoàn toàn bằng cách thêm copolyme khối theo sáng chế (RHM 7 và 8), và không còn nhận thấy sự khác biệt đáng kể về đặc tính dính giữa thép đã tẩy dầu và thép dầu.



Tạo ra chất gắn kín đóng rắn nhờ lưu huỳnh:

| Thành tố               | Chế phẩm gắn kín           |                        |
|------------------------|----------------------------|------------------------|
|                        | Chế phẩm I (ví dụ so sánh) | Chế phẩm II (sáng chế) |
| Polyvest 110           | 12,0                       | 12,0                   |
| Polyvest HT            | 7,0                        |                        |
| P2                     |                            | 7,0                    |
| Buna CB 24             | 6,0                        | 6,0                    |
| Ionol LC               | 1,0                        | 1,0                    |
| Irgafos 168            | 0,2                        | 0,2                    |
| Lamp black 101         | 0,5                        | 0,5                    |
| Lưu huỳnh              | 2,5                        | 2,5                    |
| ZnO                    | 3,5                        | 3,5                    |
| Att stearic            | 0,4                        | 0,4                    |
| CaO                    | 3,0                        | 3,0                    |
| Alpha CT+P bột đá talc | 6,0                        | 6,0                    |
| Omyacarb 2 AL          | 46,6                       | 46,6                   |
| Polyvest 110           | 3,3                        | 3,3                    |
| Polyvest HT            | 5,0                        |                        |
| P2                     |                            | 5,0                    |
| Vulkacit DM/C          | 3,0                        | 3,0                    |

Phân tích chất gắn kín đóng rắn nhờ lưu huỳnh:

|                                                              | Chế phẩm I (ví dụ so sánh) | Chế phẩm II (sáng chế) |
|--------------------------------------------------------------|----------------------------|------------------------|
| Độ bền kéo căng theo DIN EN 1465 tính theo N/mm <sup>2</sup> |                            |                        |
| Thép không được xử lý                                        | 0,61                       | 0,80                   |
| Thép tráng kẽm                                               | 0,77                       | 0,78                   |
| Nhôm                                                         | 0,68                       | 0,87                   |
| Đánh giá bằng mắt thường sự đứt gãy – đứt gãy dính kết       |                            |                        |
| Thép không được xử lý                                        | 0%                         | 100%                   |
| Thép tráng kẽm                                               | 80%                        | 100%                   |
| Nhôm                                                         | 0%                         | 80%                    |

Chế phẩm gắn kín có thể lưu hóa II theo sáng chế có một sự cải thiện đáng kể về sự dính so với chế phẩm I. Độ bền kéo căng được cải thiện đáng kể, đặc biệt là trên thép hoặc nhôm chưa được xử lý sơ bộ. Điều này tương đương với sự gia tăng đáng kể về phần cổ kết của chỗ đứt gãy trong trường hợp chế phẩm của sáng chế II, chế phẩm này cùng với độ bền kéo căng cao hơn, cho thấy sự cải thiện về độ dính.

### Yêu cầu bảo hộ

1. Chế phẩm dính chứa copolyme khối được tạo thành từ polybutadien kết thúc mạch bằng OH- hoặc COOH- và polyeste trong chất dính hoặc chất gắn kín, trong đó copolyme khối là hệ khối  $B(A)_x$

với A=polyeste,

với B=polybutadien kết thúc mạch bằng OH- hoặc COOH- và

với  $x \geq 1$  trong đó chế phẩm dính chứa ít nhất một thành phần polyol nữa, và

trong đó độ chức của polybutadien kết thúc mạch bằng OH được sử dụng là nằm trong khoảng từ 1 đến 5.

2. Chế phẩm dính theo điểm 1, trong đó polybutadien được kết thúc mạch và được tạo chức OH- hoặc COOH- được hydro hóa một phần hoặc hoàn toàn, và trong đó độ chức của polybutadien kết thúc mạch bằng OH được sử dụng là nằm trong khoảng từ 1,5 đến 3,5.

3. Chế phẩm dính theo điểm 2, trong đó copolyme khối là trên cơ sở polyeste được tạo ra từ lacton.

4. Chế phẩm dính theo điểm 2, trong đó copolyme khối là trên cơ sở polyeste được tạo ra từ lactit.

5. Chế phẩm dính theo điểm 1, trong đó:

copolyme khối là hệ khối  $B(A)_x$  là hệ  $B'(-Y-A'-X)_x$

với A'=gốc polyeste, B'=polybutadien kết thúc mạch bằng OH- hoặc COOH-,

$Y=O$ , hoặc nhóm  $COO$ ,

$X$ =nhóm kết thúc mạch  $OH$  hoặc  $COOH$  và  $x \geq 1$ , và

trong đó độ chức của polybutadien kết thúc mạch bằng  $OH$  được sử dụng là nằm trong khoảng từ 2 đến 3.

6. Chế phẩm dính theo điểm 1, trong đó copolyme khối là trên cơ sở polyeste được tạo ra từ lacton.

7. Chế phẩm dính theo điểm 1, trong đó copolyme khối là trên cơ sở polyeste được tạo ra từ lactit.

8. Chế phẩm dính theo điểm 1, trong đó:

copolyme khối là hệ khối  $B(A)_x$  là hệ  $B'-(-Y-A'-X)_x$

với  $A'$ =gốc polyeste,

$B'$ =polybutadien kết thúc mạch bằng  $OH$ - hoặc  $COOH$ -,

$Y=O$ , hoặc nhóm  $COO$ ,

$X$ =nhóm kết thúc mạch  $OH$  hoặc  $COOH$  và  $x > 1$ , và

copolyme khối là trên cơ sở polyeste được tạo ra từ lacton và/hoặc lactit.

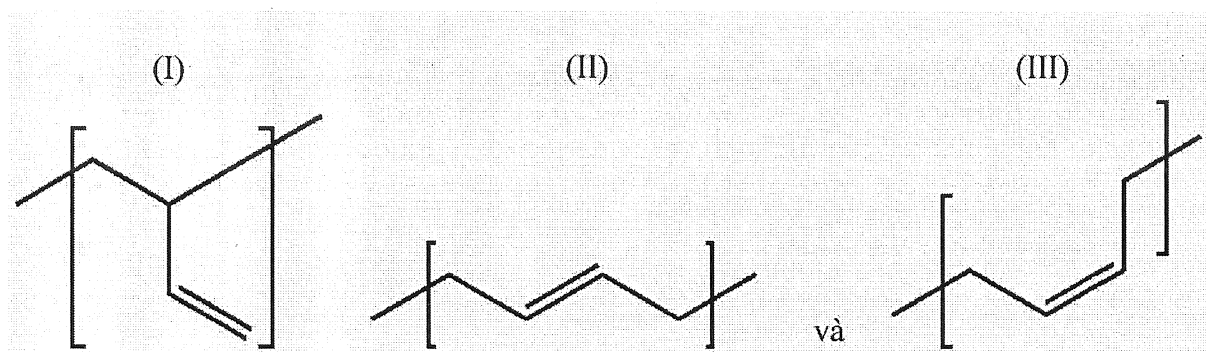
9. Chế phẩm dính theo điểm 1, trong đó polybutadien được kết thúc mạch và được tạo chức  $OH$ - hoặc  $COOH$ - là polybutadien được kết thúc mạch và được tạo chức  $OH$ - có độ chức của polybutadien kết thúc mạch bằng  $OH$  là nằm trong khoảng từ 1,5 đến 3,5.

10. Chế phẩm dính theo điểm 1, trong đó polybutadien được kết thúc mạch và được tạo chức OH- hoặc COON- là polybutadien được kết thúc mạch và được tạo chức OH- có độ chức của polybutadien kết thúc mạch bằng OH là nằm trong khoảng từ 2 đến 3.

11. Chế phẩm dính chứa copolyme khối được tạo thành từ polybutadien kết thúc mạch bằng OH- hoặc COOH- và polyester trong chất dính hoặc chất gắn kín, trong đó copolyme khối là hệ khối  $B(A)_x$

với A=polyeste,

với B=polybutadien kết thúc mạch bằng OH- hoặc COOH- chứa các đơn vị monome có nguồn gốc từ 1,3-butadien



trong đó tỷ lệ của (I) trong toàn bộ các đơn vị monome có nguồn gốc từ 1,3-butadien có mặt trong polybutadien là nằm trong khoảng từ 10 đến 60% mol, và trong đó tổng cộng tỷ lệ của (II) và (III) trong toàn bộ các đơn vị monome có nguồn gốc từ 1,3-butadien có mặt trong polybutadien là nằm trong khoảng từ 40 đến 90% mol, và với  $x \geq 1$  trong đó chế phẩm dính chứa ít nhất một thành phần polyol nữa.

12. Chế phẩm dính theo điểm 11, trong đó polybutadien được kết thúc mạch và được tạo chức OH- hoặc COOH- là polybutadien được kết thúc mạch và được tạo chức OH- có độ chức của polybutadien kết thúc mạch bằng OH nằm trong khoảng từ 1,5 đến 3,5.

13. Chế phẩm dĩnh theo điểm 11, trong đó polybutadien được kết thúc mạch và được tạo chức OH- hoặc COOH- là polybutadien được kết thúc mạch và được tạo chức OH- có độ chức của polybutadien kết thúc mạch bằng OH nằm trong khoảng từ 2 đến 3.