



(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



1-0033244

(51)^{2018.01} C08L 59/00; C03C 25/40; C03C 25/465; (13) B
C08K 7/14; C08K 9/04; C08K 9/06;
C03C 25/10; C08K 3/38

(21) 1-2018-04725	(22) 06/02/2017
(86) PCT/JP2017/004190 06/02/2017	(87) WO 2017/169120 05/10/2017
(30) 2016-072361 31/03/2016 JP	
(45) 25/09/2022 414	(43) 25/01/2019 370A
(73) Polyplastics Co., Ltd. (JP) 2-18-1, Konan, Minato-ku, Tokyo 1088280, Japan	
(72) HARASHINA, Hatsuhiko (JP); KATSUCHI, Hirokazu (JP).	
(74) Công ty TNHH Tầm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)	

(54) CHẾ PHẨM NHỰA POLYAXETAL

(57) Sáng chế đề cập đến chế phẩm nhựa polyaxetal bộc lộ tính chịu nước nóng, và bao gồm (A) 100 phần khối lượng của nhựa polyaxetal, (B) từ 1 đến 100 phần khối lượng, bao gồm cả hai đầu mút này, của các sợi thủy tinh được đưa vào xử lý bề mặt bằng hợp chất isoxyanat khối và chất liên kết aminosilan, và (C) từ 0,001 đến 1,0 phần khối lượng, bao gồm cả hai đầu mút này, của axit boric.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chế phẩm nhựa polyaxetal.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Nhựa polyaxetal là tốt hơn về tính chất cơ học, tính chất nhiệt, tính chất điện, tính chất trượt, khả năng đúc khuôn, độ bền va đập, độ ổn định kích thước của vật đúc, và tính chất tương tự, và được sử dụng rộng rãi cho các bộ phận cấu tạo và chi tiết kết cấu của thiết bị điện, các chi tiết cấu thành ô tô, các chi tiết máy chính xác, và tương tự. Nhựa polyaxetal đã biết được cải thiện về tính chất cơ học của chúng, ví dụ, độ cứng và độ bền bằng cách trộn các vật liệu gia cường như chất độn vô cơ gốc thủy tinh.

Tuy nhiên, do cả nhựa polyaxetal và chất độn vô cơ gốc thủy tinh đều hoạt động kém, nên việc trộn sơ và nhào nóng chảy nhựa polyaxetal với chất độn vô cơ gốc thủy tinh thường dẫn đến độ dính với nhau không đủ, không tạo ra sự cải thiện mong đợi về tính chất cơ học. Do đó, các phương pháp khác nhau đã được đề xuất để cải thiện độ dính giữa nhựa polyaxetal và chất độn vô cơ gốc thủy tinh để gia tăng tính chất cơ học.

Ví dụ, các bước sau là đã biết: bổ sung chất độn vô cơ gốc thủy tinh và hợp chất axit boric vào nhựa polyaxetal, và xử lý bề mặt chất độn vô cơ gốc thủy tinh bằng hợp chất silan xác định (xem Tài liệu sáng chế 1); và bổ sung sợi thủy tinh đã xử lý bề mặt bằng nhựa gốc polyuretan vào nhựa polyaxetal, và điều chỉnh tiếp độ pH bằng axit phosphor (xem Tài liệu sáng chế 2); và tương tự.

Tài liệu sáng chế 1: Đơn yêu cầu cấp bằng sáng chế Nhật Bản, số công bố H09-151298

Tài liệu sáng chế 2: Đơn yêu cầu cấp bằng sáng chế Nhật Bản, số công bố 2000-335942

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề cần được sáng chế giải quyết

Tất cả các phương pháp tiếp cận này đều dựa vào sự gia tăng các hoạt tính hóa học của chất độn vô cơ gốc thủy tinh để thu được tính chất cơ học mong muốn như độ bền kéo, độ giãn khi kéo căng, và độ bền uốn. Tuy nhiên, trong những năm gần đây, việc cung cấp nhựa polyaxetal đòi hỏi ngoài các tính chất cơ học này còn đòi hỏi thể hiện tính chịu va đập, độ bền, và đặc biệt là tính chịu nước nóng. Theo các trường hợp nêu trên, cần cải thiện tiếp nhựa polyaxetal thông thường về sự gia tăng tính chịu va đập và độ bền.

Sáng chế được thực hiện theo các trường hợp nêu trên. Mục đích của sáng chế là đề xuất nhựa polyaxetal có các tính chất cơ học rất tốt như độ bền kéo, độ giãn khi kéo căng, độ bền uốn, và độ bền va đập cũng như có tính chịu nước nóng rất tốt.

Biện pháp giải quyết vấn đề

Sau khi tiến hành các nghiên cứu bao quát để đạt được mục đích nêu trên, các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng việc bao gồm cả sợi thủy tinh xác định và lượng nhỏ axit boric trong nhựa polyaxetal có thể cải thiện tính chịu nước nóng trong khi vẫn giữ tính chất cơ học cao. Nhờ đó, sáng chế được hoàn thành. Đặc biệt, sáng chế có thể đề xuất các phương án sau.

(1) Một phương án của sáng chế là chế phẩm nhựa polyaxetal bao gồm: 100 phần khối lượng của nhựa polyaxetal (A); nhiều hơn hoặc bằng 1 phần khối lượng và ít hơn hoặc bằng 100 phần khối lượng sợi thủy tinh được xử lý bề mặt bằng hợp

chất isoxyanat khối và chất liên kết aminosilan; và nhiều hơn hoặc bằng 0,001 phần khối lượng và ít hơn hoặc bằng 1,0 phần khối lượng axit boric (C).

(2) Phương án khác của sáng chế là chế phẩm nhựa polyaxetal theo phương án (1), trong đó sợi thủy tinh (B) là sợi thủy tinh được xử lý bề mặt bằng hợp chất isoxyanat khối, chất liên kết aminosilan, và nhựa polyuretan.

(3) Còn phương án khác của sáng chế là chế phẩm nhựa polyaxetal theo phương án (1) hoặc (2), trong đó axit boric (C) là axit orthoboric.

(4) Phương án khác nữa của sáng chế là chế phẩm nhựa polyaxetal theo phương án bất kỳ trong số các phương án từ (1) đến (3), chế phẩm này còn bao gồm nhiều hơn hoặc bằng 0,002 phần khối lượng và ít hơn hoặc bằng 10 phần khối lượng dẫn xuất triazin (D) có nhóm chức chứa nitơ.

Hiệu quả đạt được bởi sáng chế

Sáng chế có thể đề xuất nhựa polyaxetal có tính chất cơ học rất tốt như độ bền kéo, độ giãn khi kéo căng, độ bền uốn, và độ bền va đập cũng như có tính chịu nước nóng rất tốt.

Mô tả chi tiết sáng chế

Dưới đây, các phương án cụ thể của sáng chế sẽ được mô tả chi tiết hơn. Tuy nhiên, sáng chế sẽ không bị giới hạn ở các phương án sau theo cách bất kỳ, và các cải biến có thể được thực hiện theo cách thích hợp mà không nằm ngoài phạm vi sáng chế.

Chế phẩm nhựa polyaxetal

Chế phẩm nhựa polyaxetal theo phương án của sáng chế bao gồm 100 phần khối lượng của nhựa polyaxetal (A); nhiều hơn hoặc bằng 1 phần khối lượng và ít hơn hoặc bằng 100 phần khối lượng sợi thủy tinh được xử lý bề mặt bằng hợp chất

isoxyanat khối và chất liên kết aminosilan; và nhiều hơn hoặc bằng 0,001 phần khối lượng và ít hơn hoặc bằng 1,0 phần khối lượng axit boric (C). Mỗi thành phần sẽ được mô tả dưới đây.

Nhựa polyaxetal (A)

Nhựa polyaxetal (A) là hợp chất polyme có nhóm oxymetylen ($-\text{CH}_2\text{O}-$) làm đơn vị cấu tạo chính, và có thể là polyoxymetylen homopolyme; hoặc copolyme, terpolyme, hoặc polyme khối có nhóm oxymetylen làm đơn vị lặp chính và bao gồm lượng nhỏ đơn vị cấu tạo bổ sung không phải nhóm oxymetylen, ví dụ, đơn vị comonome như etylen oxit, 1,3-dioxolan, và 1,4-butandiol formal. Hơn nữa, nhựa polyaxetal có thể có cấu trúc phân tử mạch thẳng, hoặc thậm chí là mạch nhánh hoặc liên kết ngang, và có thể là polyoxymetylen biến đổi đã biết mà tại đó nhóm hữu cơ khác được đưa vào. Hơn nữa, không có giới hạn cụ thể về độ polyme hóa của nhựa polyaxetal, miễn là nhựa polyaxetal có khả năng đúc khuôn nóng chảy (ví dụ, tốc độ dòng nóng chảy (melt flow rate - MFR) của nó có thể là lớn hơn hoặc bằng 1,0 g/10 phút và nhỏ hơn hoặc bằng 100 g/10 phút ở 190°C dưới tải trọng 2160 g).

Sợi thủy tinh được xử lý bề mặt bằng hợp chất isoxyanat khối và chất liên kết aminosilan (B)

Sợi thủy tinh (B) cần được xử lý bề mặt bằng hợp chất isoxyanat khối và chất liên kết aminosilan. Sợi thủy tinh cần được xử lý bề mặt bằng hợp chất isoxyanat khối và chất liên kết aminosilan, nhưng không có giới hạn cụ thể về thứ tự tính thời gian xử lý bề mặt. Nghĩa là, sợi thủy tinh có thể được xử lý bề mặt lần thứ nhất bằng hợp chất isoxyanat khối và sau đó bằng chất liên kết aminosilan, hoặc có thể được xử lý bề mặt lần thứ nhất bằng chất liên kết aminosilan và sau đó bằng hợp chất isoxyanat khối. Hơn nữa, sợi thủy tinh (B) có thể được xử lý bề mặt đồng thời bằng hợp chất isoxyanat khối và chất liên kết aminosilan.

Sợi thủy tinh có hoặc không được xử lý bề mặt bằng hợp chất isoxyanat khối và chất liên kết aminosilan có thể được xác định bằng cách chiết sợi thủy tinh khỏi chế phẩm nhựa polyaxetal bằng phương pháp chiết dung môi, và sau đó phân tích các thành phần của nó.

Sợi thủy tinh được xử lý bề mặt, nhưng không phải bằng hợp chất isoxyanat khối và chất liên kết aminosilan còn có thể được sử dụng làm thành phần tạo thành chế phẩm nhựa polyaxetal. Tuy nhiên, điều này không được ưu tiên bởi vì chế phẩm nhựa polyaxetal thu được có thể là kém hơn không chỉ xét về tính chất cơ học như độ bền kéo mà còn cả tính chịu nước nóng khi so sánh với chế phẩm nhựa polyaxetal bao gồm sợi thủy tinh được xử lý bề mặt bằng hợp chất isoxyanat khối và chất liên kết aminosilan.

Không có giới hạn cụ thể đối với hợp chất isoxyanat được sử dụng làm nguyên liệu thô của hợp chất isoxyanat khối miễn là nó là hợp chất isoxyanat đa chức có hai hoặc nhiều nhóm isoxyanat trong một phân tử. Ví dụ về hợp chất isoxyanat có thể bao gồm, ví dụ, các hợp chất isoxyanat béo, xycloaliphatic (dưới đây còn có thể gọi là "vòng béo"), và thơm. Trong số đó, các hợp chất isoxyanat béo và vòng béo được đặc biệt ưu tiên xét về tính tương thích và phù hợp với nhựa polyaxetal. Đặc biệt được ưu tiên là diisoxyanat béo hoặc vòng béo hai chức, và polyisoxyanat béo hoặc vòng béo hai chức, trong đó diisoxyanat được multimer hóa.

Đối với diisoxyanat béo, được ưu tiên là các diisoxyanat béo có số cacbon lớn hơn hoặc bằng 4 và nhỏ hơn hoặc bằng 30, và được ưu tiên hơn là các diisoxyanat béo có số cacbon lớn hơn hoặc bằng 5 và nhỏ hơn hoặc bằng 10. Các ví dụ cụ thể có thể bao gồm tetrametylen-1,4-diisoxyanat, pentametylen-1,5-diisoxyanat, hexametylen diisoxyanat, 2,2,4-trimetyl-hexametylen-1,6-diisoxyanat, lysin diisoxyanat, và tương tự. Hơn nữa, diisoxyanat vòng béo tốt hơn là có số cacbon lớn hơn hoặc bằng 8 và nhỏ hơn hoặc bằng 15, tốt hơn là số cacbon lớn hơn

hoặc bằng 10 và nhỏ hơn hoặc bằng 18. Các ví dụ cụ thể có thể bao gồm isophoron diisoxyanat, 1,3-bis(isoxyanatmetyl)-xyclohexan, 4,4'-dixyclohexylmetan diisoxyanat, và tương tự. Hơn nữa, diisoxyanat thơm bao gồm xylylen diisoxyanat, tolylen diisoxyanat, diphenylmetan diisoxyanat, và tương tự.

Hơn nữa, polyisoxyanat bao gồm các tiền polyme có các nhóm isoxyanat, như các nhóm thu được từ phản ứng cộng của các hợp chất có ít nhất hai nhóm isoxyanat đối với mỗi phân tử, ví dụ, các diisoxyanat thơm khác nhau như tolylen diisoxyanat hoặc diphenylmetan diisoxyanat, các aralkyl diisoxyanat khác nhau như meta-xylylen diisoxyanat, $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametyl-meta-xylylen diisoxyanat; và diisoxyanat béo hoặc vòng béo như hexametylen diisoxyanat, dixyclohexylmetan diisoxyanat, hoặc isophoron diisoxyanat, và các rượu polyhydric; các tiền polyme có vòng isoxyanurat, như các nhóm thu được từ quá trình trime hóa tạo vòng của các diisoxyanat khác nhau nêu trên; polyisoxyanat có cấu trúc biuret, như các nhóm thu được từ phản ứng của các diisoxyanat khác nhau nêu trên với nước; và tương tự.

Trong số đó, hexametylen diisoxyanat, hoặc các trime vòng của hexametylen diisoxyanat được ưu tiên xét về độ bền va đập và độ bền của chế phẩm thu được và khả năng ứng dụng trong công nghiệp. Lưu ý là các hợp chất nêu trên cũng có thể được sử dụng ở dạng kết hợp hai hoặc nhiều hợp chất.

Không có giới hạn cụ thể đối với hợp chất isoxyanat khối để sử dụng trong phương án của sáng chế, nhưng các hợp chất này có thể được sử dụng trong đó các nhóm phản ứng của các hợp chất isoxyanat nêu trên được tạo khối bằng các chất tạo khối đã biết bằng các phương pháp thông thường. Các ví dụ cụ thể về các chất tạo khối bao gồm, nhưng không giới hạn ở: ví dụ, các chất tạo khối gốc oxim như metyl etyl ketoxim, axetoxim, xyclohexanon oxim, axetophenon oxim, và benzophenon oxim; các chất tạo khối gốc phenol như m-cresol và xylenol; các chất tạo khối gốc rượu như metanol, etanol, butanol, 2-ethylhexanol, xyclohexanol, và etylen glycol

monoethyl ete; các chất tạo khối gốc lactam như ϵ -caprolactam; các chất tạo khối gốc diketon như diethyl malonat và axetoaxetic este; các chất tạo khối gốc mercaptan như thiophenol; các chất tạo khối gốc ure như thioure; các chất tạo khối gốc imidazol; các chất tạo khối gốc axit carbamic; bisulfít; và tương tự. Trong số đó, tốt hơn là các chất tạo khối gốc lactam, các chất tạo khối gốc oxim, và các chất tạo khối gốc diketon được sử dụng.

Chất liên kết aminosilan còn được sử dụng để xử lý bề mặt của sợi thủy tinh theo phương án của sáng chế. Thuật ngữ "chất liên kết aminosilan" nghĩa là hợp chất chứa nguyên tử silic gắn với nhóm alkoxy; và nhóm chức chứa nguyên tử nitơ trong một phân tử.

Các ví dụ cụ thể về chất liên kết aminosilan bao gồm, γ -aminopropyltrimetoxysilan, γ -aminopropylmetyldimetoxysilan, γ -aminopropyltriethoxysilan, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimetoxysilan, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltriethoxysilan, N,N'-bis-[3-(trimetoxysilyl)propyl]etylendiamin, N,N'-bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]etylendiamin, N,N'-bis-[3-(metyldimetoxysilyl)propyl]etylendiamin, N,N'-bis-[3-(trimetoxysilyl)propyl]hexametylendiamin, N,N'-bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]hexametylendiamin, và tương tự. Hơn nữa, các chất liên kết aminosilan này có thể được sử dụng riêng hoặc ở dạng kết hợp của hai hoặc nhiều chất.

Đối với các chất liên kết aminosilan nêu trên, tốt hơn là, cụ thể, γ -aminopropyltrimetoxysilan, γ -aminopropyltriethoxysilan, γ -aminopropylmetyldimetoxysilan, γ -aminopropylmetyldiethoxysilan, N-(β -aminoethyl)- γ -aminopropyltrimetoxysilan, N-(β -aminoethyl)- γ -aminopropyltriethoxysilan, và N-phenyl- γ -aminopropyltrimetoxysilan, γ -aminopropyltrimetoxysilan và γ -aminopropyltriethoxysilan là tốt hơn nữa. Các chất

liên kết aminosilan này nhằm tạo ra tác dụng hiệp đồng khi sử dụng kết hợp với hợp chất isoxyanat khối, và có thể cải thiện độ dính giữa nhựa polyaxetal và sợi thủy tinh.

Sợi thủy tinh để sử dụng trong phương án của sáng chế tốt hơn là được xử lý bề mặt bằng hợp chất isoxyanat khối, chất liên kết aminosilan, và nhựa polyuretan. Sợi thủy tinh được xử lý bề mặt vừa đủ bằng hợp chất isoxyanat khối, chất liên kết aminosilan, và nhựa polyuretan, nhưng không có giới hạn cụ thể về thứ tự tính thời gian xử lý bề mặt. Nghĩa là, sợi thủy tinh có thể được xử lý bề mặt lần lượt hoặc đồng thời bằng hai hoặc nhiều chất xử lý bề mặt.

Xét về tính chất gắn kết và tính chất tương tự, nhựa polyuretan là đặc biệt thích hợp mà có thể thu được từ thành phần polyisoxyanat chủ yếu bao gồm xylylen diisoxyanat và thành phần polyol chủ yếu bao gồm polyeste polyol. Ở đây, xylylen diisoxyanat bao gồm o-xylylen diisoxyanat, m-xylylen diisoxyanat, p-xylylen diisoxyanat, và hỗn hợp của chúng. Trong số đó, m-xylylen diisoxyanat được ưu tiên.

Trong khi đó, polyeste polyol bao gồm, ví dụ, polyeste polyol gốc ngưng tụ mà có thể thu được bằng cách ngưng tụ khử nước rượu polyhydric và axit carboxylic đa hóa trị, polyeste polyol gốc lacton mà có thể thu được bằng cách polyme hóa mở vòng lacton trên khung rượu polyhydric, các polyol biến đổi este được biến đổi este bằng lacton ở các đầu của polyete polyol, copolyme hóa polyeste polyol của chúng, và tương tự.

Các rượu polyhydric để sử dụng trong polyeste polyol gốc ngưng tụ nêu trên bao gồm, ví dụ, etylen glycol, propylen glycol, 1,3-propandiol, butylen glycol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, hexylen glycol, glyxerin, trimetylolpropan, trimetyloletan, pentaerythritol, dietylen glycol, trietylen glycol, tetraetylen glycol, polyetylen glycol, dipropylen glycol, và tương tự. Các axit carboxylic đa hóa trị bao

gồm, ví dụ, axit succinic, axit adipic, axit azelaic, axit sebacic, axit dodecandicarboxylic, axit maleic anhydrit, axit fumaric, axit 1,3-xyclopentandicarboxylic, axit 1,4-xyclohexandicarboxylic, axit tereptalic, axit isoptalic, axit ptalic, axit 1,4-naphtalendicarboxylic, axit biphenyldicarboxylic, axit trimellitic, và tương tự.

Hơn nữa, polyeste polyol gốc lacton bao gồm, ví dụ, poly(ϵ -caprolacton) polyol và tương tự. Các polyeste polyol thích hợp có phân tử lượng trung bình trọng lượng nằm trong khoảng từ lớn hơn hoặc bằng 500 và đến nhỏ hơn hoặc bằng 4000. Lưu ý là phân tử lượng trung bình trọng lượng của nhựa được sử dụng ở đây là giá trị xác định được bằng phương pháp GPC theo polystyren chuẩn.

Nhựa polyuretan có thể được sản xuất bằng cách, ví dụ, gia nhiệt xylylen diisoxyanat và polyeste polyol không có mặt dung môi hoặc có mặt lượng nhỏ dung môi hữu cơ ở nhiệt độ khoảng lớn hơn hoặc bằng 30°C và nhỏ hơn hoặc bằng 130°C. Lưu ý là phản ứng gia nhiệt này có thể được thực hiện thích hợp với sự có mặt của rượu polyhydric làm chất kéo dài mạch, mà được minh họa ở trên trong phần mô tả về polyeste polyol. Hơn nữa, khi dung môi hữu cơ được sử dụng, không có giới hạn cụ thể đối với dung môi hữu cơ miễn là nó không phản ứng với isoxyanat, và có thể trộn lẫn trong nước. Ví dụ, axeton, metyl etyl keton, tetrahydrofuran, dimetylformamit, và chất tương tự có thể được sử dụng.

Khi sử dụng để xử lý bề mặt của sợi thủy tinh, hợp chất isoxyanat khối, chất liên kết aminosilan, và, nếu cần, nhựa polyuretan tốt hơn là được hòa tan trong (các) dung môi hữu cơ hoặc phân tán trong nước như được mô tả dưới đây. Đặc biệt, ví dụ về các phương pháp sản xuất nhũ tương nước chứa nhựa polyuretan bao gồm phương pháp sử dụng bán nhũ tương hóa và phương pháp sử dụng chất tạo nhũ. Chúng có thể được kết hợp một cách thích hợp.

(1) Phương pháp này bao gồm các bước: đưa nhóm ion (nhóm axit sulfonic,

nhóm amino, nhóm carboxyl, và nhóm tương tự) hoặc nhóm ưa nước không ion (polyetylen glycol, polyoxyalkylen glycol, và tương tự) vào mạch bên hoặc một đầu của nhựa polyuretan để hút nước nhựa polyuretan, và sau đó phân tán hoặc hòa tan nhựa polyuretan thu được bằng cách bán nhũ tương hóa.

(2) Phương pháp này bao gồm các bước: sản xuất nhựa polyuretan với sự có mặt của polyol tan trong nước, dùng làm monome, như polyetylen glycol hoặc monoalkoxypolyetylen glycol ngoài thành phần polyeste polyol và thành phần xylylen diisoxyanat để thu được nhựa gốc polyuretan tương đối ưa nước, và sau đó phân tán hoặc hòa tan nhựa gốc polyuretan tương đối ưa nước trong nước bằng cách tự nhũ tương hóa.

(3) Phương pháp này bao gồm bước: ép polyme trong đó nhóm isoxyanat có mặt trong nhựa polyuretan được tạo khối bằng chất tạo khối (rượu, oxim, và tương tự) để phân tán nhờ sự hỗ trợ của chất tạo nhũ và lực đẩy cơ học.

(4) Phương pháp này bao gồm bước: ép nhựa polyuretan phân tán vào nước nhờ sự hỗ trợ của chất tạo nhũ và lực đẩy cơ học đặc biệt là không sử dụng chất tạo khối.

Hơn nữa, chất kéo dài mạch cũng có thể được thêm vào nhựa gốc polyuretan có nhóm isoxyanat trong hoặc sau khi nhũ hóa để sản xuất nhũ tương của nhựa gốc polyuretan có phân tử lượng còn cao hơn. Đối với chất kéo dài mạch để sử dụng trong trường hợp này, ví dụ, các chất đã biết như etylen glycol, dietylen glycol, propylen glycol, hydrazin, và N,N-dimetylhydrazin có thể được sử dụng.

Không có giới hạn cụ thể đối với đường kính sợi đơn của sợi thủy tinh để sử dụng trong phương án của sáng chế, nhưng tốt hơn là đường kính lớn hơn hoặc bằng 8 μm và nhỏ hơn hoặc bằng 14 μm . Khi sợi thủy tinh có đường kính sợi đơn nhỏ hơn 8 μm , tính chất cơ học và tính chịu nước nóng của vật đúc không bị ảnh

hưởng, nhưng hiệu suất của vật đúc (khả năng cung cấp nguyên liệu thô) có xu hướng giảm. Mặt khác, khi đường kính sợi đơn lớn hơn 14 μm , mức độ cải thiện về độ bền là nhỏ hơn mong đợi từ lượng thêm vào. Lưu ý là thuật ngữ "đường kính sợi đơn" của sợi thủy tinh được sử dụng ở đây đề cập đến giá trị trung bình của đường kính mặt cắt ngang của 25 sợi được đo theo JIS R 3420.

Lượng trộn của sợi thủy tinh (B) là nhiều hơn hoặc bằng 1 phần khối lượng và ít hơn hoặc bằng 100 phần khối lượng so với 100 phần khối lượng của nhựa polyaxetal, tốt hơn là nhiều hơn hoặc bằng 5 phần khối lượng và ít hơn hoặc bằng 55 phần khối lượng, và đặc biệt tốt hơn là nhiều hơn hoặc bằng 10 phần khối lượng và ít hơn hoặc bằng 40 phần khối lượng. Hàm lượng sợi thủy tinh nhỏ hơn 1 phần khối lượng không thể cải thiện tính chất cơ học và tính chịu nước nóng của vật phẩm tạo thành trong khi hàm lượng lớn hơn 100 phần khối lượng có thể dẫn đến khả năng đúc khuôn kém.

Axit boric (C)

Chế phẩm nhựa polyaxetal theo phương án của sáng chế bao gồm axit boric (C) để cải thiện tính chất cơ học và tính chịu nước nóng.

Không có giới hạn cụ thể về loại axit boric (C), nhưng có thể là axit bất kỳ trong số axit orthoboric, axit metaboric, hoặc axit tetraboric. Trong số đó, axit orthoboric được ưu tiên. Lượng trộn của axit boric (C) là nhiều hơn hoặc bằng 0,001 phần khối lượng và ít hơn hoặc bằng 1,0 phần khối lượng, tốt hơn là nhiều hơn hoặc bằng 0,01 phần khối lượng và ít hơn hoặc bằng 0,5 phần khối lượng. Hàm lượng nhỏ hơn 0,001 phần khối lượng có thể dẫn đến tính chất cơ học và tính chịu nước nóng kém hơn, và không thể tạo ra hiệu quả mong muốn trong khi hàm lượng lớn hơn 1,0 phần khối lượng cũng có thể dẫn đến tính chất cơ học và tính chịu nước nóng kém hơn, và không thể tạo ra hiệu quả mong muốn.

Dù chế phẩm nhựa polyaxetal chứa axit, thì không thể thu được hiệu quả của sáng chế nếu axit là axit vô cơ hoặc hữu cơ thông thường. Nghĩa là, dù axit clohydric hay axit phosphoric là axit vô cơ; axit formic hay axit axetic là axit hữu cơ; hoặc axit tương tự được sử dụng, thì tính chất cơ học và tính chịu nước nóng sẽ không đạt đến mức hiệu quả như có thể thu được khi sử dụng axit boric.

Phương án của sáng chế được đặc trưng ở chỗ sự kết hợp sợi thủy tinh (B) đã đưa vào xử lý bề mặt cụ thể và axit boric (C) được sử dụng để cải thiện cả tính chất cơ học và tính chịu nước nóng của nhựa polyaxetal. Cơ chế trong đó sự kết hợp của sợi thủy tinh (B) đã đưa vào xử lý bề mặt cụ thể và axit boric (C) có thể cải thiện cả tính chất cơ học và tính chịu nước nóng của nhựa polyaxetal không được hiểu rõ, nhưng có thể được cho là có tác dụng hiệp đồng nhờ sự tương tác với hợp chất xác định được sử dụng để xử lý bề mặt. Do đó, tính chất cơ học và tính chịu nước nóng của nhựa polyaxetal không thể thu được đầy đủ trong trường hợp trong đó sợi thủy tinh được xử lý bề mặt mà không sử dụng hợp chất isoxyanat khối và chất liên kết aminosilan; hoặc trong trường hợp trong đó nhựa polyaxetal không bao gồm axit boric (C), hoặc bao gồm axit không phải axit boric (C).

Các chất khác

Các sợi thủy tinh khác

Chế phẩm nhựa polyaxetal theo phương án của sáng chế có thể còn bao gồm sợi thủy tinh được xử lý bề mặt bằng chất liên kết đã biết không phải chất liên kết aminosilan. Các chất liên kết thích hợp để cải thiện sợi thủy tinh xét về khả năng thấm ướt, độ dính, và tính chất tương tự của nhựa polyaxetal bao gồm, ví dụ, các chất liên kết gốc silan, gốc titan, gốc nhôm, gốc crom, gốc ziriconi, gốc boran, và chất tương tự. Trong số đó, các chất liên kết gốc silan là đặc biệt thích hợp.

Các chất liên kết gốc silan bao gồm, ví dụ, vinylalkoxysilan,

epoxyalkoxysilan, mercaptoalkoxysilan, alylalkoxysilan, và chất tương tự. Ví dụ về vinylalkoxysilan bao gồm vinyltriethoxysilan, vinyltrimethoxysilan, vinyltris(β -methoxyethoxy)silan, và chất tương tự. Ví dụ về epoxyalkoxysilan bao gồm γ -glycidoxypropyltrimethoxysilan, β -(3,4-epoxycyclohexyl)ethyltrimethoxysilan, γ -glycidoxypropyltriethoxysilan, và chất tương tự. Ví dụ về mercaptoalkoxysilan bao gồm γ -mercaptopropyltrimethoxysilan, γ -mercaptopropyltriethoxysilan, và chất tương tự. Ví dụ về alylalkoxysilan bao gồm γ -diallylaminopropyltrimethoxysilan, γ -allylaminopropyltrimethoxysilan, γ -arylthiopropyltrimethoxysilan, và chất tương tự. Các chất xử lý bề mặt gốc titan bao gồm, ví dụ, titan-*i*-propoxyoctylen glycolat, tetra-*n*-butoxy titan, tetrakis(2-ethylhexyloxy)titan, và tương tự. Các chất liên kết này có thể được sử dụng riêng hoặc ở dạng kết hợp của hai hoặc nhiều chất.

Các chất ổn định và phụ gia khác nhau

Các chất ổn định/phụ gia khác nhau đã biết có thể được trộn với chế phẩm nhựa polyaxetal theo phương án của sáng chế. Các chất ổn định có thể bao gồm một hoặc hai hoặc nhiều chất bất kỳ trong số các hợp chất gốc phenol gây trở ngại, hợp chất bazơ chứa nitơ, hydroxit của kim loại kiềm hoặc kiềm thổ, muối vô cơ của kim loại kiềm hoặc kiềm thổ, carboxylat của kim loại kiềm hoặc kiềm thổ, và tương tự. Các chất phụ gia có thể bao gồm các chất phụ gia phổ biến để sử dụng trong nhựa dẻo nhiệt, ví dụ, là một hoặc hai hoặc nhiều chất bất kỳ trong số chất tạo màu như thuốc nhuộm và chất nhuộm màu, chất bôi trơn, chất tạo nhân, chất bôi trơn khuôn, chất chống tĩnh điện, và chất có hoạt tính bề mặt.

Trong số đó, hợp chất bazơ chứa nitơ được sử dụng để cải thiện độ bền nhiệt của chế phẩm nhựa polyaxetal. Không có giới hạn cụ thể về loại hợp chất bazơ chứa nitơ, nhưng dẫn xuất triazin (D) có nhóm chức chứa nitơ có thể được nêu làm ví dụ.

Các ví dụ cụ thể về dẫn xuất triazin (D) có nhóm chức chứa nitơ bao gồm

guanamin, melamin, N-butylmelamin, N-phenylmelamin, N,N-diphenylmelamin, N,N-dialylmelamin, N,N',N-triphenylmelamin, benzoguanamin, axetoguanamin, 2,4-diamino-6-butyl-sym-triazin, ammelin, 2,4-diamino-6-benzyloxy-sym-triazin, 2,4-diamino-6-butoxy-sym-triazin, 2,4-diamino-6-xyclohexyl-sym-triazin, 2,4-diamino-6-clo-sym-triazin, 2,4-diamino-6-mercapto-sym-triazin, 2,4-dioxy-6-amino-sym-triazin, 2-oxy-4,6-diamino-sym-triazin, 1,1-bis-(3,5-diamino-2,4,6-triazinyl)metan, 1,2-bis-(3,5-diamino-2,4,6-triazinyl)etan (còn có thể gọi là "suxinoguanamin"), 1,3-bis-(3,5-diamino-2,4,6-triazinyl)propan, 1,4-bis-(3,5-diamino-2,4,6-triazinyl)butan, melamin được metylen hóa, etylendimelamin, triguanamin, melamin xyanurat, etylendimelamin xyanurat, triguanamin xyanurat, và tương tự.

Các dẫn xuất triazin này có thể được sử dụng riêng hoặc ở dạng kết hợp của hai hoặc nhiều chất. Tốt hơn là, guanamin và melamin được sử dụng. Trong số đó, melamin được đặc biệt ưu tiên.

Khi dẫn xuất triazin (D) nêu trên có nhóm chức chứa nitơ được trộn theo phương án của sáng chế, lượng trộn của nó tốt hơn là nhiều hơn hoặc bằng 0,001 phần khối lượng và ít hơn hoặc bằng 10 phần khối lượng so với 100 phần khối lượng của nhựa polyaxetal, tốt hơn nữa là nhiều hơn hoặc bằng 0,01 phần khối lượng và ít hơn hoặc bằng 2 phần khối lượng, và đặc biệt tốt hơn là nhiều hơn hoặc bằng 0,03 phần khối lượng và ít hơn hoặc bằng 1 phần khối lượng. Thuận lợi là, hàm lượng dẫn xuất triazin (D) nêu trên nhiều hơn hoặc bằng 0,001 phần khối lượng có thể cải thiện độ bền nhiệt của nhựa polyaxetal trong khi hàm lượng ít hơn hoặc bằng 10 phần khối lượng có thể tránh được các vấn đề như rửa giải khỏi nhựa polyaxetal.

Hơn nữa, một hoặc hai hoặc nhiều trong số chất vô cơ, hữu cơ, kim loại, và chất độn tương khác ở dạng sợi, dạng tấm, bột và hạt, và các dạng khác không phải

sợi thủy tinh cũng có thể được trộn trong sự kết hợp của một hoặc hai hoặc nhiều chất trong khoảng mà chất lượng của vật đúc được dự tính theo phương án của sáng chế không bị giảm nhiều. Ví dụ về chất độn trong này bao gồm, nhưng không giới hạn ở, bột tan, mica, khoáng wollastonit, sợi cacbon, hạt thủy tinh, và dạng tương tự.

Chế phẩm nhựa polyaxetal theo phương án của sáng chế có thể dễ dàng được điều chế bằng phương pháp đã biết thường sử dụng để điều chế chế phẩm nhựa thông thường. Ví dụ, một trong số các phương pháp sau có thể được sử dụng: phương pháp bao gồm bước trộn mỗi thành phần, và sau đó thực hiện ép nhào bằng máy ép đùn một hoặc hai trục vít để tạo viên, sau đó đưa vào đúc; phương pháp bao gồm bước thứ nhất tạo viên (mẻ chính) có các chế phẩm khác nhau, và trộn (pha loãng) với lượng viên định trước trước khi đúc, và sau đó tiến hành đúc để thu được vật đúc có chế phẩm mong muốn; hoặc phương pháp tương tự. Hơn nữa, xét về khả năng cải thiện độ phân tán của chất phụ gia, phương pháp điều chế chế phẩm axetal cũng được ưu tiên, phương pháp này bao gồm bước tán thành bột một số hoặc tất cả nhựa polyaxetal làm nguyên liệu nền, bước trộn nguyên liệu thu được với các thành phần khác, và sau đó là bước tiến hành ép.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Dưới đây, sáng chế sẽ được mô tả chi tiết hơn dựa vào phần Ví dụ thực hiện sáng chế, nhưng sáng chế sẽ không bị giới hạn ở các ví dụ sau theo nghĩa bất kỳ.

Điều chế chế phẩm nhựa polyaxetal

Bảng 1

		Ví dụ										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Chế phẩm	(A) Nhựa PCM	100	100	100	100	100	100	100				
	(B) Sợi thủy tinh xác định	35	35						100	100	100	100
				35								10
					35	35		55	35	35	55	
							35					
	(B'1) Sợi thủy tinh khác											
	(C) Axit boric	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,05	0,05	0,05	0,03	0,03	0,01
	(C') Axit											

khác	(C'2)																			
(D) Dẫn xuất triazin	(D1)	0,01								0,01	0,02	0,01			0,01			0,01		
Đánh giá	Tính chất vật lý	Độ bền kéo (MPa)	126	148	137	130	155	153	182	132	157	178	108							
		Độ giãn khi kéo căng (%)	2,1	2,9	2,2	2,5	3	2,7	2,6	2,4	2,6	2,9	3,9							
		Cường độ uốn (MPa)	183	200	192	192	212	208	250	188	212	232	115							
		Môđun đàn hồi uốn (MPa)	7700	7900	7800	7800	7900	7900	10500	7700	7800	9300	3670							
		Cường độ va đập Charpy (kJ/m ²)	6,5	8,2	6,6	6,9	8,7	8,5	9,1	6,8	8,7	8,9	3,9							
Sau khi xử lý bằng nước nóng ở 120°C trong 4 ngày	Độ bền kéo (MPa)	77,5	89,2	78,1	75,5	88,7	86,4	106	73	86,2	104	58,9								
	Phần trăm giữ độ bền kéo (%)	61,5	60,3	57	58,1	57,2	56,5	58,4	55,3	54,9	58,4	60,1								

(Đơn vị là phần khối lượng.)

trong Bảng 1 Độ bền uốn, Môđun uốn

Bảng 2

		Ví dụ so sánh						
		1	2	3	4	5	6	7
Chế phẩm	(A) Nhựa PCM	100	100	100	100	100	100	
	(A2)							100
	(B) Sợi thủy tinh xác định	35				35	35	10
	(B2)							
	(B3)		35	35				
	(B4)							
	(B'1) Sợi thủy tinh khác				35			
	(C) Axit boric				0,03			
	(C') Axit khác					0,01		
	(C'2)						0,03	
	(D) Dẫn xuất triazin			0,1				
	Độ bền kéo (MPa)	110	118	108	90	98	113	78

Đánh giá	Tính chất vật lý	Độ giãn khi kéo căng (%)	1,8	1,9	1,7	1,9	1,5	1,8	2,8
		Cường độ uốn (MPa)	165	169	162	135	155	166	87
		Môđun đàn hồi uốn (MPa)	7500	7500	7400	6100	7050	7450	3350
		Cường độ va đập Charpy (kJ/m ²)	6	6,2	6	4,8	4,9	5,1	2,8
		Độ bền kéo (MPa)	65,7	68,6	63	50,1	37,9	63,3	46,4
Sau khi xử lý bằng nước nóng ở 120°C trong 4 ngày		Phần trăm giữ độ bền kéo (%)	59,7	58,1	58,3	55,7	38,7	55,1	59,5

(Đơn vị là phần khối lượng.)

trong Bảng 2 Độ bền uốn, Môđun uốn

Các vật liệu được thể hiện trong các Bảng 1 và 2 là như sau.

Nhựa polyaxetal (A)

Nhựa polyaxetal (A1) (polyaxetal copolyme (chỉ số nóng chảy (được đo ở 190°C dưới tải trọng 2160 g): 45 g/10 phút) trong đó 96,7% khối lượng trioxan và 3,3% khối lượng 1,3-dioxolan được copolyme hóa)

Nhựa polyaxetal (A2) (polyaxetal copolyme (chỉ số nóng chảy (được đo ở 190°C dưới tải trọng 2160 g): 9 g/10 phút) trong đó 96,7% khối lượng trioxan và 3,3% khối lượng 1,3-dioxolan được copolyme hóa)

Sợi thủy tinh được xử lý bề mặt (B)

Đoạn sợi cắt nhỏ 10- μ m (B1) được xử lý bề mặt bằng 1,2% khối lượng isoxyanat tạo khối, hexametylen diisoxyanat tạo khối với metyl etyl ketoxim và 0,02% khối lượng chất liên kết aminosilan (γ -aminopropyltriethoxysilan). Đoạn sợi cắt nhỏ 13- μ m (B2) được xử lý bề mặt bằng 1,2% khối lượng isoxyanat tạo khối, trime vòng hexametylen diisoxyanat tạo khối với metyl etyl ketoxim và 0,02% khối lượng chất liên kết aminosilan (γ -aminopropyltriethoxysilan). Đoạn sợi cắt nhỏ 10- μ m (B3) được xử lý bề mặt bằng 1,0% khối lượng isoxyanat tạo khối được mô tả trong Ví dụ 1 của Công bố đơn yêu cầu cấp Bằng sáng chế Nhật Bản số H06-27204, 0,02% khối lượng chất liên kết aminosilan, và 0,3% khối lượng nhựa polyuretan. Đoạn sợi cắt nhỏ 10- μ m (B4) được xử lý bề mặt bằng 1,0% khối lượng isoxyanat tạo khối, hexametylen diisoxyanat tạo khối với metyl etyl ketoxim, 0,02% khối lượng chất liên kết aminosilan (γ -aminopropyltriethoxysilan), và 0,3% khối lượng nhựa polyuretan.

Sợi thủy tinh khác (B')

Sợi thủy tinh (B'1) được xử lý bề mặt bằng chất xử lý bề mặt khác

Sợi thủy tinh được xử lý bề mặt bằng polyvinyl axetat (đường kính sợi đơn: 10 μm)

Axit boric (C)

Axit orthoboric (C1)

Các axit khác (C')

Axit phosphoric (C'1)

Axit axetic (C'2)

Dẫn xuất triazin (D) có nhóm chức chứa nitơ

Melamin (D1)

Sợi thủy tinh, axit, và dẫn xuất triazin có nhóm chức chứa nitơ ở lượng được thể hiện trong các Bảng 1 và 2 được trộn với 100 phần khối lượng của nhựa polyaxetal, và bước nhào trộn nóng chảy được thực hiện bằng máy đúc ép với nhiệt độ trực là 200°C để tạo ra chế phẩm nhựa polyaxetal có dạng viên theo các ví dụ và ví dụ so sánh.

Đánh giá tính chất vật lý

Các mẫu thử được đúc bằng máy đúc phun đối với chế phẩm dạng viên theo các ví dụ và ví dụ so sánh. Độ bền kéo/độ giãn khi kéo căng theo ISO527-1, 2, độ bền uốn/môđun uốn theo ISO178, và cường độ va đập Charpy (vết cắt, ở 23°C) theo ISO179-1eA được xác định. Các kết quả được thể hiện trong các Bảng 1 và 2.

Đánh giá tính chịu nước nóng

Mẫu thử nghiệm kéo căng theo ISO3167 được ngâm trong nước nóng 120°C trong nồi hấp trong 4 ngày, và sau đó lấy ra khỏi nước nóng và thực hiện các phép đo độ bền kéo trong điều kiện đánh giá độ bền kéo/độ giãn khi kéo căng nêu

trên. Phần trăm giữ độ bền kéo được tính toán khi giá trị của độ bền kéo trước khi ngâm được coi là 100%. Các kết quả được thể hiện trong các Bảng 1 và 2.

Các kết quả ở Bảng 1 cho thấy vật đúc của chế phẩm nhựa polyaxetal bao gồm 100 phần khối lượng nhựa polyaxetal (A); nhiều hơn hoặc bằng 1 phần khối lượng và ít hơn hoặc bằng 100 phần khối lượng sợi thủy tinh (B) được xử lý bề mặt bằng hợp chất isoxyanat khối và chất liên kết aminosilan; và nhiều hơn hoặc bằng 0,001 phần khối lượng và ít hơn hoặc bằng 1,0 phần khối lượng axit boric (C), tất cả đều có tính chất cơ học của độ bền kéo, độ giãn khi kéo căng, và cường độ va đập tốt hơn cũng như tính chịu nước nóng tốt hơn (các ví dụ từ 1 đến 11).

Các kết quả này còn cho thấy vật đúc của chế phẩm nhựa polyaxetal theo ví dụ 4 bao gồm sợi thủy tinh (B3) được xử lý bề mặt bằng nhựa polyuretan ngoài hợp chất isoxyanat khối và chất liên kết aminosilan thể hiện cường độ va đập cao hơn vật đúc của chế phẩm nhựa polyaxetal theo Ví dụ 1 trong đó không sử dụng nhựa polyuretan để xử lý bề mặt. Hơn nữa, các kết quả này cho thấy vật đúc của chế phẩm nhựa polyaxetal theo Ví dụ 5 bao gồm sự kết hợp của sợi thủy tinh (B3) và dẫn xuất triazin có cường độ va đập còn cao hơn vật đúc của chế phẩm nhựa polyaxetal theo Ví dụ 4, chứng minh rằng dẫn xuất triazin có thể tăng cường hiệu quả nhờ sợi thủy tinh được xử lý bề mặt theo một phương án của sáng chế.

Ngược lại, như được thể hiện rõ trong Bảng 2, các ví dụ so sánh từ 1 đến 7, không bao gồm axit boric, sử dụng các axit khác, và sử dụng các chất xử lý bề mặt khác thường kém hơn các ví dụ theo sáng chế về tính chất cơ học như độ bền kéo ban đầu và độ bền va đập. Cụ thể, ví dụ so sánh 4 bao gồm sợi thủy tinh được xử lý bề mặt bằng các chất xử lý mà không được xác định để sử dụng theo một phương án của sáng chế và các ví dụ so sánh 5 và 6 bao gồm sợi thủy tinh được xác định để sử dụng theo một phương án của sáng chế, nhưng bao gồm các axit không phải axit boric có tính chất cơ học kém hơn đáng kể khi so sánh với các ví dụ theo sáng chế.

Các kết quả này chứng minh rõ ràng rằng sự kết hợp của nhựa polyaxetal (A), sợi thủy tinh (B) được xử lý bề mặt bằng hợp chất isoxyanat khối và chất liên kết aminosilan, và axit boric (C) có thể cải thiện hiệp đồng tính chất cơ học của chế phẩm nhựa polyaxetal.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chế phẩm nhựa polyaxetal bao gồm, tính theo 100 phần khối lượng của nhựa polyaxetal (A):

(B) từ 1 đến 100 phần khối lượng sợi thủy tinh được xử lý bề mặt bằng hợp chất isoxyanat khối, chất liên kết aminosilan, và nhựa polyuretan; và sự kết hợp của (A) và (B),

(C) từ 0,001 đến 1,0 phần khối lượng axit boric,

trong đó nhựa polyaxetal (A) có giá trị dòng nóng chảy từ 45g/10 phút đến 100g/10 phút ở 190°C dưới tải trọng 2160 g.

2. Chế phẩm nhựa polyaxetal theo điểm 1, trong đó axit boric (C) là axit orthoboric.

3. Chế phẩm nhựa polyaxetal theo điểm 1, trong đó chế phẩm này còn bao gồm: (D) dẫn xuất triazin có nhóm chức chứa nitơ là nhiều hơn hoặc bằng 0,002 phần khối lượng và ít hơn hoặc bằng 10 phần khối lượng.