



(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)



1-0033670

(51)⁷ C08G 59/50; C08G 59/62; C08G 59/56; (13) B
C08G 59/18

(21) 1-2017-04926

(22) 11/05/2016

(86) PCT/EP2016/060558 11/05/2016

(87) WO 2016/184749 24/11/2016

(30) 15168065.9 19/05/2015 EP

(45) 25/10/2022 415

(43) 26/02/2018 359A

(73) HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS LICENSING (SWITZERLAND) GMBH
(CH)

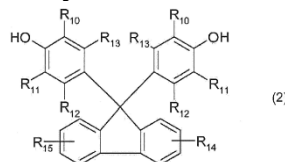
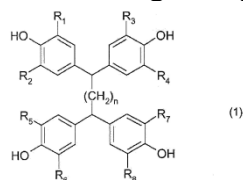
Legal Services Department, Klybeckstrasse 200, 4057 Basel, Switzerland

(72) BEISELE, Christian (DE); COLLIARD, Sophie (FR); SCHOENENBERGER,
Catherine (FR).

(74) Công ty TNHH Ban Ca (BANCA)

(54) CHẤT ĐÓNG RẮN CHO NHỰA EPOXY NHIỆT RẮN VÀ QUY TRÌNH CHẾ
TẠO HỆ THỐNG CÁCH ĐIỆN CHO KỸ THUẬT ĐIỆN

(57) Sáng chế đề cập đến chất đóng rắn cho nhựa epoxy nhiệt rắn bao gồm (a) ít nhất một amin thơm chứa ít nhất hai nhóm amino, và (b) ít nhất một hợp chất clathrat thu được bằng cách cho tetrakisphenol có công thức (1) hoặc 9,9-bis(4-hydroxyphenyl)fluoren có công thức (2) dưới dạng phân tử chính phản ứng với dẫn xuất của imidazol hoặc imidazolium dưới dạng phân tử phụ, trong đó, $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_{10}$, và R_{11} độc lập với nhau là hydro, halogen, alkyl C_1-C_4 , C_1-C_4 alkoxy, hoặc phenyl được thế hoặc không được thế bằng C_1-C_4 alkyl, C_1-C_4 alkoxy hoặc halogen, R_{12}, R_{13}, R_{14} và R_{15} độc lập với nhau là hydro, halogen, C_1-C_4 alkyl hoặc C_1-C_4 alkoxy, và n là 0, 1, 2 hoặc 3. Chế phẩm nhựa epoxy nhiệt rắn có thời gian gia công dài, có khả năng phản ứng cao và có thể sử dụng để sản xuất các sản phẩm được bọc cách điện trong lĩnh vực công nghiệp mà đòi hỏi tính chất cơ lý, tính chất điện và tính chất điện môi tốt. Ngoài ra, sáng chế đề cập đến quy trình chế tạo sản phẩm đóng rắn, quy trình chế tạo hệ thống cách điện cho kỹ thuật điện và sản phẩm đóng rắn thu được bằng các quy trình này.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chất đóng rắn cho nhựa epoxy nhiệt rắn, chế phẩm nhựa epoxy nhiệt rắn đa thành phần chứa chất đóng rắn này, quy trình chế tạo hệ thống cách điện cho kỹ thuật điện, trong đó sử dụng chế phẩm nhựa epoxy này, và các sản phẩm thu được từ quy trình này. Chế phẩm nhựa epoxy nhiệt rắn có thời gian gia công tốt và độ phản ứng cao. Các sản phẩm được bọc cách điện thu được phù hợp với các ứng dụng điện, thể hiện các đặc tính cơ học, điện và đặc tính điện môi tốt và có thể được sử dụng làm, ví dụ, vật cách điện, ống cách điện, thiết bị chuyển mạch và máy biến áp.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các chế phẩm nhựa epoxy thông thường được sử dụng để chế tạo hệ thống cách điện dùng trong kỹ thuật điện. Tuy nhiên, hầu hết các chế phẩm nhựa epoxy này sử dụng anhydrit làm chất đóng rắn. Do khung pháp lý đang xây dựng đối với hóa chất, việc sử dụng anhydrit trong nhựa epoxy được dự đoán là sẽ bị hạn chế trong thời gian tới, bởi vì nhãn R42 của chúng (chất gây kích ứng hô hấp). Do đó, một số anhydrit được nêu trong danh sách SVHC (các chất có nguy cơ rất cao) theo quy định REACH. Do đó, có khả năng trong một vài năm tới các chất này có thể không còn được sử dụng nếu không có sự cho phép đặc biệt. Do tất cả các anhydrit đã biết được gắn nhãn R42 và kể cả các anhydrit chưa biết cũng được các chuyên gia về độc dự đoán là sẽ được gắn nhãn R42, nên giải pháp mà không sử dụng anhydrit được mong đợi.

Các amin làm chất đóng rắn đối với nhựa epoxy đã được biết rõ, cụ thể là, để chế tạo vật liệu composit. Tuy nhiên, các chất đóng rắn amin thường phản ứng quá mức để có thể gia công các ứng dụng bọc hoặc bao điện. Do khối lượng của chế phẩm nhựa epoxy được gia công tăng lên, việc kiểm soát sự tỏa nhiệt trở nên rất cần thiết. Việc giải phóng nhiệt không kiểm soát từ việc đóng rắn chất dẻo nhiệt rắn do khối lượng

của nó có thể làm suy giảm các đặc tính cơ học của chất dẻo nhiệt rắn, hoặc thậm chí là phân giải nhiệt của chất dẻo nhiệt rắn. Cũng có thể xảy ra sự suy giảm các tính chất cơ học của các phần cấu trúc tiếp xúc với chất dẻo nhiệt rắn. Cụ thể là, trong quá trình gel hóa áp lực tự động (Automatic Pressure Gelation - APG), điều quan trọng là phải tạo ra nhiệt độ đỉnh tỏa nhiệt thấp để kiểm soát đặc tính đóng rắn, tức là bề mặt gel hóa bên trong khuôn. Đặc tính đóng rắn của chế phẩm nhựa epoxy là không thích hợp và sự tỏa nhiệt là quá cao để ứng dụng trong APG, khi đó các amin được sử dụng như các chất đóng rắn.

Để đối phó với vấn đề đặc tính đóng rắn không phù hợp của nhựa epoxy chứa các chất đóng rắn amin, việc sử dụng các amin thơm/ polyamin đã được đề xuất. Tuy nhiên, có nhiều yếu tố làm giới hạn lợi ích thiết thực của amin vòng thơm/ polyamin trong hỗn hợp với nhựa epoxy, chẳng hạn như độc tính của chúng, thời gian gia công, tính phản ứng, và các đặc tính vật lý của chúng, đều gây ảnh hưởng đến nhựa đóng rắn.

Tính phản ứng như đã biết của chất đóng rắn amin thơm/ polyamin có thể được làm tăng lên bằng cách thêm chất tăng tốc. Tuy nhiên, sự có mặt của chất tăng tốc trong chế phẩm nhựa epoxy/ diamine thơm rút ngắn thời gian gia công đến mức độ, mà ở đó chế phẩm không còn phù hợp cho các ứng dụng khác nhau.

Các chế phẩm chất đóng rắn đối với nhựa epoxy chứa diamine thơm cản trở không gian và phức hợp của bo triflorua và amin vòng béo như chất tăng tốc được gợi ý trong đơn sáng chế Mỹ số US-A-4775736. Diamine thơm bị cản trở được sử dụng thay cho diamine thơm không bị cản trở, vì độc tính của chúng thấp hơn. Tuy nhiên, chế phẩm trong lĩnh vực này vẫn còn vài bất lợi liên quan đến đặc tính yêu cầu, cụ thể, khi chế phẩm được sử dụng trong các ứng dụng gắn kết hoặc đúc để chế tạo hệ thống cách điện cho kỹ thuật điện chứa chất điện.

Theo đó, vẫn còn cần chế phẩm epoxy nhiệt rắn mới, không chứa anhydrit thuận tiện có thể được sử dụng trong các ứng dụng gắn kết hoặc đóng gói để sản xuất hệ thống cách điện, chẳng hạn như thiết bị chuyển mạch hoặc máy biến áp. Các tính chất

của sản phẩm đóng rắn sẽ cạnh tranh với chất nhiệt rắn được xử lý với anhydrit, chẳng hạn như sự ngưng kết dài hạn, điện trở theo dõi hoặc điện trở hồ quang.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

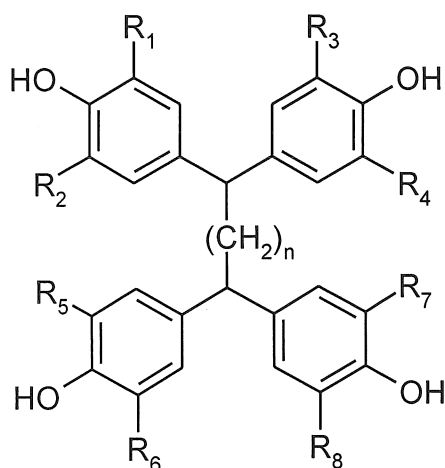
Mục đích của sáng chế là đề xuất chất đóng rắn không có anhydrit đối với nhựa epoxy nhiệt rắn cùng với chế phẩm nhựa epoxy nhiệt rắn đa thành phần chứa chất đóng rắn này. Chế phẩm nhựa epoxy sẽ không có R42 và không có SVHC, và được phân biệt bởi thời gian gia công dài và tính phản ứng cao ở nhiệt độ quy trình được nâng cao. Chế phẩm nhựa epoxy sẽ đặc biệt phù hợp để sản xuất hệ thống cách điện dùng trong kỹ thuật điện, chẳng hạn như gel hóa áp lực tự động (APG). Mong muốn rằng đặc tính đóng rắn có thể được kiểm soát theo cách thức mong muốn. Mục đích khác nữa của sáng chế là đề xuất sản phẩm bọc thu được từ quy trình gắn kết hoặc đóng gói mà biểu hiện các đặc tính cơ học, điện và điện môi tốt, ví dụ, như vật cách điện, ống cách điện, thiết bị phân phối và máy biến áp trong kỹ thuật điện.

Mô tả chi tiết sáng chế

Theo đó, sáng chế đề cập đến chất đóng rắn cho nhựa epoxy nhiệt rắn chứa

(a) ít nhất một amin thơm chứa ít nhất hai nhóm amino, và

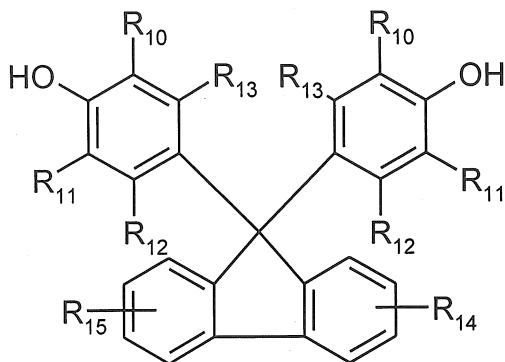
(b) ít nhất một hợp chất clathrat thu được bằng cách cho tetrakisphenol có công thức:



(1),

hoặc

9,9-Bis(4-hydroxyphenyl)fluoren có công thức:



(2),

dưới dạng phân tử chính phản ứng với imidazol hoặc dẫn xuất imidazolium dưới dạng phân tử phụ, trong đó,

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_{10}$, và R_{11} độc lập với nhau là hydro, halogen, C_1 - C_4 alkyl, C_1 - C_4 alkoxy, hoặc phenyl không được thế hoặc được thế bởi C_1 - C_4 alkyl, C_1 - C_4 alkoxy hoặc halogen,

R_{12}, R_{13}, R_{14} và R_{15} độc lập với nhau là hydro, halogen, C_1 - C_4 alkyl hoặc C_1 - C_4 alkoxy, và

n là 0, 1, 2 hoặc 3.

Ít nhất một amin thơm (a) chứa ít nhất hai nhóm amino tất cả là amin thơm đều được xem xét, chứa, ví dụ, hai, ba hoặc bốn nhóm amino/ phân tử. Amin thơm thích hợp để đóng rắn nhựa epoxy được biết với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này.

Theo một phương án amin thơm (a) là diamin thơm và là, ví dụ, được chọn từ nhóm o-phenyldiamin, m-phenyldiamin, p-phenyldiamin, diamindiphenylmetan, diamindiphenylsulfon, m-xylendiamin, 3,5-dietyl-2,4-diaminotoluen, 3,5-dietyl-2,6-diaminotoluen, 1,3,5-trietyl-2,4-diaminobenzen, 1-etyl-3,5-diisopropyl-2,6-diaminobenzen, 1,3,4,6-tetrametyl-2,5-diaminobenzen, 1,4-dimetyl-3,6-dietyl-2,5-diaminobenzen, 4,4'-metylenbis(2,6-diisopropylanilin), 4,4'-metylenbis(2,6-dietylanilin), 4,4'-metylenbis(2-metyl-6-etylanilin), 2,4,6-tri(metylthio)-1,3-diaminobenzen, 3,5-di(metylthio)-2,4-diaminotoluen, 3,5-di(etylthio)-2,4-diaminotoluen, 3-metylthio-5-etylthio-2,4-diaminotoluen, 3,5-di(metylthio)-2,6-diaminotoluen, 4,4'-diamin-3,3',5,5'-tetra(metylthio)biphenyl, 4,4'-etylidenbis[2,6-di(metylthio)anilin], và 4,4'-metylenbis[2,6-di(etylthio)anilin].

Theo một phương án ưu tiên amin thơm (a) là diamin thơm mà bị cản trở không gian. Diamin thơm bị cản trở không gian mang ít nhất một nhóm thế amin ở vị trí ortho, thường là nhóm C₁-C₄alkyl, C₁-C₄alkoxy hoặc alkylthio C₁-C₄, ví dụ, metyl, etyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, sec-butyl, tert-butyl, isobutyl, metoxy, etoxy, n-propoxy, isopropoxy, n-butoxy hoặc isobutoxy, metylthio, etylthio, n-propylthio, isopropylthio, n-butylthio hoặc isobutylthio.

Diamin thơm bị cản trở hữu ích trong thực tiễn của sáng chế là, ví dụ, được chọn từ nhóm trong số 1,3,5-trietyl-2,4-diaminobenzen, 1-etyl-3,5-diisopropyl-2,6-diaminobenzen, 1,3,4,6-tetrametyl-2,5-diaminobenzen, 1,4-dimetyl-3,6-dietyl-2,5-diaminobenzen, 4,4'-metylenbis(2,6-diisopropylanilin), 4,4'-metylenbis(2,6-dietylanilin), 4,4'-metylenbis(2-metyl-6-etylanilin), 2,4,6-tri(metylthio)-1,3-diaminobenzen, 3,5-di(metylthio)-2,4-diaminotoluen, 3,5-di(etylthio)-2,4-diaminotoluen, 3-metylthio-5-etylthio-2,4-diaminotoluen, 3,5-di(metylthio)-2,6-diaminotoluen, 4,4'-diamin-3,3',5,5'-tetra(metylthio)biphenyl, 4,4'-etylidienbis[2,6-di(metylthio)anilin], 4,4'-metylenbis[2,6-di(etylthio)anilin], và dietyltoluen diamin, chẳng hạn như 3,5-dietyl-2,4-diaminotoluen hoặc 3,5-dietyl-2,6-diaminotoluen. Được ưu tiên đặc biệt là diamin dietyltoluen, ví dụ, 3,5-dietyl-2,4-diaminotoluen và 3,5-dietyl-2,6-diaminotoluen, hoặc hỗn hợp của chúng.

Ít nhất một amin thơm (a) chứa ít nhất hai nhóm amino có bán trên thị trường hoặc có thể được điều chế theo quy trình đã biết.

Phương án cụ thể về các gốc R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄ và R₁₅ có công thức (1) và (2) được nêu sau đây.

C₁-C₄alkyl được xem xét đối với R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄ và R₁₅ độc lập với nhau là, ví dụ, metyl, etyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, sec-butyl, tert-butyl hoặc isobutyl. Các ví dụ minh họa cũng áp dụng đối với C₁-C₄alkyl như nhóm thế tùy ý của R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₁₀, và R₁₁ theo nghĩa phenyl được thế.

C₁-C₄alkoxy được xem xét đối với R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄ và R₁₅ độc lập với nhau là, ví dụ, metoxy, etoxy, n-propoxy, isopropoxy, n-butoxy hoặc isobutoxy. Ví dụ minh họa cũng áp dụng đối với C₁-C₄alkoxy như nhóm thế tùy ý của R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₁₀, và R₁₁ theo nghĩa phenyl được thế.

Halogen được xem xét đối với R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄ và R₁₅ độc lập với nhau, ví dụ, brom, clo hoặc flo. Ví dụ minh họa cũng áp dụng đối với halogen như nhóm thế tùy ý của R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₁₀, và R₁₁ theo nghĩa phenyl được thế.

Tetrakisphenol bất kỳ có công thức (1) có thể được sử dụng dưới dạng phân tử chính để điều chế hợp chất clathrat (b), ví dụ, 1,1,2,2-tetrakis(4-hydroxyphenyl)etan, 1,1,2,2-tetrakis(3-metyl-4-hydroxyphenyl)etan, 1,1,2,2-tetrakis(3,5-dimetyl-4-hydroxyphenyl)etan, 1,1,2,2-tetrakis(3-clo-4-hydroxyphenyl)etan, 1,1,2,2-tetrakis(3,5-diclo-4-hydroxyphenyl)etan, 1,1,2,2-tetrakis(3-brom-4-hydroxyphenyl)etan, 1,1,2,2-tetrakis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)etan, 1,1,2,2-tetrakis(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)etan, 1,1,2,2-tetrakis(3-flo-4-hydroxyphenyl)etan, 1,1,2,2-tetrakis(3,5-diflo-4-hydroxyphenyl)etan, 1,1,2,2-tetrakis(3-metoxi-4-hydroxyphenyl)etan, 1,1,2,2-tetrakis(3,5-dimetoxi-4-hydroxyphenyl)etan, 1,1,2,2-tetrakis(3-clo-5-metyl-4-hydroxyphenyl)etan, 1,1,2,2-tetrakis(3-brom-5-metyl-4-hydroxyphenyl)etan, 1,1,2,2-tetrakis(3-metoxi-5-metyl-4-hydroxyphenyl)etan, 1,1,2,2-tetrakis(3-t-butyl-5-metyl-4-hydroxyphenyl)etan, 1,1,2,2-tetrakis(3-clo-5-brom-4-hydroxyphenyl)etan, 1,1,2,2-tetrakis(3-clo-5-phenyl-4-hydroxyphenyl)etan, 1,1,2,2-tetrakis[(4-hydroxy-3-phenyl)phenyl]etan, 1,1,3,3-tetrakis(4-hydroxyphenyl)propan, 1,1,3,3-tetrakis(3-metyl-4-hydroxyphenyl)propan, 1,1,3,3-tetrakis(3,5-dimetyl-4-hydroxyphenyl)propan, 1,1,3,3-tetrakis(3-clo-4-hydroxyphenyl)propan, 1,1,3,3-tetrakis(3,5-diclo-4-hydroxyphenyl)propan, 1,1,3,3-tetrakis(3-brom-4-hydroxyphenyl)propan, 1,1,3,3-tetrakis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)propan, 1,1,3,3-tetrakis(3-phenyl-4-hydroxyphenyl)propan, 1,1,3,3-tetrakis(3,5-diphenyl-4-hydroxyphenyl)propan, 1,1,3,3-tetrakis(3-metoxi-4-hydroxyphenyl)propan, 1,1,3,3-tetrakis(3,5-dimetoxi-4-hydroxyphenyl)propan, 1,1,3,3-tetrakis(3-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propan, 1,1,3,3-tetrakis(3,5-di-t-butyl-4-

hydroxyphenyl)propan, 1,1,4,4-tetrakis(4-hydroxyphenyl)butan, 1,1,4,4-tetrakis(3-metyl-4-hydroxyphenyl)butan, 1,1,4,4-tetrakis(3,5-dimetyl-4-hydroxyphenyl)butan, 1,1,4,4-tetrakis(3-clo-4-hydroxyphenyl)butan, 1,1,4,4-tetrakis(3,5-diclo-4-hydroxyphenyl)butan, 1,1,4,4-tetrakis(3-metoxi-4-hydroxyphenyl)butan, 1,1,4,4-tetrakis(3,5-dimetoxi-4-hydroxyphenyl)butan, 1,1,4,4-tetrakis(3-brom-4-hydroxyphenyl)butan, 1,1,4,4-tetrakis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)butan, 1,1,4,4-tetrakis(3-t-butyl-4-hydroxyphenyl)butan hoặc 1,1,4,4-tetrakis(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)butan và giống như thế. Các hợp chất tetrakis phenol này có thể được sử dụng dưới dạng đơn hoặc tổ hợp của hai hoặc nhiều hợp chất này. Theo phương án cụ thể hợp chất tetrakis phenol là 1,1,2,2-tetrakis(4-hydroxyphenyl)etan, 1,1,2,2-tetrakis(3-metyl-4-hydroxyphenyl)etan, 1,1,2,2-tetrakis(3,5-dimetyl-4-hydroxyphenyl)etan hoặc 1,1,2,2-tetrakis(3-clo-4-hydroxyphenyl)etan.

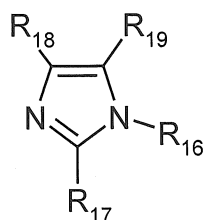
Tốt hơn là, n trong công thức (1) là 0 hoặc 1, đặc biệt là 0.

9,9-Bis(4-hydroxyphenyl)floren bất kỳ có công thức (2) có thể được sử dụng dưới dạng phân tử chính để điều chế hợp chất clathrat (b), ví dụ, 9,9-Bis(4-hydroxyphenyl)floren hoặc dẫn xuất của nó như được cụ thể hóa trong công thức (2).

Dẫn xuất của imidazol hoặc imidazolium có thể được xem xét dưới dạng phân tử chính để điều chế hợp chất clathrat (b) là, ví dụ, imidazol, 1-metylimidazol, 2-metylimidazol, 2-etylimidazol, 2-isopropylimidazol, 2-n-propyylimidazol, 2-undecyylimidazol, 2-heptadecyylimidazol, 1,2-dimetylimidazol, 2-etyl-4-metylimidazol, 2-phenylimidazol, 2-phenyl-4-metylimidazol, 1-benzyl-2-metylimidazol, 1-benzyl-2-phenylimidazol, 1-isopropyl-2-metylimidazol, 1-xyanoetyl-2-metylimidazol, 1-xyanoetyl-2-etyl-4-metylimidazol, 1-xyanoetyl-2-undecyylimidazol, 1-xyanoetyl-2-phenylimidazol, 2-phenyl-4-metyl-5-hydroxymetylimidazol, 2-phenylimidazol, 2-phenyl-4,5-dihydroxymetylimidazol, 1,2-phenyl-4-metyl-5-hydroxymetylimidazol, 1-dodecyl-2-metylimidazol, 1-xyanoetyl-2-phenyl-4,5-di(2-xyanoetoxy)metylimidazol, 1-butyl-3-metylimidazolium clorua, 1-dodecyl-2-metyl-3-benzylimidazolium clorua, 1,3-dimetylimidazolium clorua, 1-benzyl-2-phenylimidazol hydroclorua và 1-benzyl-2-phenylimidazolium trimelitat.

Muối thích hợp của dẫn xuất imidazol có thể được xem xét là, ví dụ, muối của axit clohydric-, axit sulfonic-, axit cacboxylic-, axit hexafloantimonic.

Theo phương án nhất định của sáng chế, phân tử chính của hợp chất clathrat (b) là dẫn xuất của imidazol có công thức:



(4),

trong đó

R_{16} là hydro, alkyl C_1 - C_{20} , benzyl, xynoetyl, hoặc phenyl không được thế hoặc được thế bằng C_1 - C_4 alkyl, C_1 - C_4 alkoxy hoặc halogen, và

R_{17} là hydro, alkyl C_1 - C_{20} , hoặc phenyl không được thế hoặc được thế bằng C_1 - C_4 alkyl, C_1 - C_4 alkoxy hoặc halogen,

R_{18} và R_{19} độc lập với nhau là hydro; halogen; phenyl không được thế hoặc được thế bằng C_1 - C_4 alkyl, C_1 - C_4 alkoxy hoặc halogen; C_1 - C_4 alkyl không được thế hoặc được thế bằng hydroxy, halogen, C_1 - C_4 alkoxy, hoặc xyno được thế C_1 - C_4 alkoxy.

Phương án cụ thể được liệt kê ở trên đối với R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{14} và R_{15} cũng được áp dụng đối với C_1 - C_4 alkyl, C_1 - C_4 alkoxy hoặc halogen như nhóm thế tùy ý của R_{16} , R_{17} , R_{18} và R_{19} theo nghĩa phenyl được thế.

C_1 - C_{20} alkyl được xem xét đối với R_{16} và R_{17} độc lập với nhau là, ví dụ, metyl, etyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, sec-butyl, tert-butyl, isobutyl, n-pentyl, isopentyl, neopentyl, n-hexyl, n-heptyl, n-octyl, n-nonyl, n-decyl, n-undecyl, n-dodecyl, n-pentadecyl, n-hexadecyl hoặc n-heptadecyl.

C_1 - C_4 alkyl được xem xét đối với R_{18} và R_{19} độc lập với nhau là, ví dụ, metyl, etyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, sec-butyl, tert-butyl hoặc isobutyl, từng gốc có thể không được thế hoặc được thế bằng hydroxy, halogen, chẳng hạn như brom hoặc clo, hoặc C_1 - C_4 alkoxy, lần lượt có thể được thế bằng xyno.

Halogen được xem xét đối với R_{18} và R_{19} độc lập với nhau là, ví dụ, brom hoặc clo.

Tốt hơn là, phân tử phụ để điều chế hợp chất clathrat (b) là dẫn xuất của imidazol, ví dụ, imidazol, 1-metylimidazol, 2-metylimidazol, 2-etylimidazol, 2-isopropyylimidazol, 2-n-propyylimidazol, 2-undecyylimidazol, 2-heptadecyylimidazol, 1,2-dimetylimidazol, 2-etyl-4-metylimidazol, 2-phenylimidazol, 2-phenyl-4-metylimidazol, 1-benzyl-2-metylimidazol, 1-benzyl-2-phenylimidazol, 1-isopropyl-2-metylimidazol, 1-xyanoetyl-2-metylimidazol, 1-xyanoetyl-2-etyl-4-metylimidazol, 1-xyanoetyl-2-undecyylimidazol, 1-xyanoetyl-2-phenylimidazol, 2-phenyl-4-metyl-5-hydroxymetylimidazol, 2-phenylimidazol, 2-phenyl-4,5-dihydroxymetylimidazol, 1,2-phenyl-4-metyl-5-hydroxymetylimidazol, 1-dodecyl-2-metylimidazol hoặc 1-xyanoetyl-2-phenyl-4,5-di(2-xyanoetoxy)metylimidazol, đặc biệt là, 2-metylimidazol, 2-etylimidazol, 2-isopropyylimidazol, 2-etyl-4-metylimidazol, 1-isopropyl-2-metylimidazol, 2-phenylimidazol, hoặc 1-benzyl-2-metylimidazol, hoặc hỗn hợp của chúng. Theo phương án cụ thể của sáng chế 2-etyl-4-metylimidazol, 2-phenyl-4-metyl-5-hydroxymetylimidazol hoặc 2-metylimidazol, đặc biệt 2-etyl-4-metylimidazol được sử dụng.

Theo phương án được ưu tiên, ít nhất một hợp chất clathrat (b) thu được bằng cách cho tetrakisphenol có công thức (1) dưới dạng phân tử chính phản ứng với dẫn xuất của imidazol hoặc imidazolium dưới dạng phân tử phụ, trong đó áp dụng các định nghĩa và sự ưu tiên đã cho ở trên.

Chất đóng rắn theo sáng chế có thể thuận tiện được sử dụng để đóng rắn nhựa epoxy, ví dụ, trong các ứng dụng gắn kết hoặc đóng gói để sản xuất hệ thống cách điện.

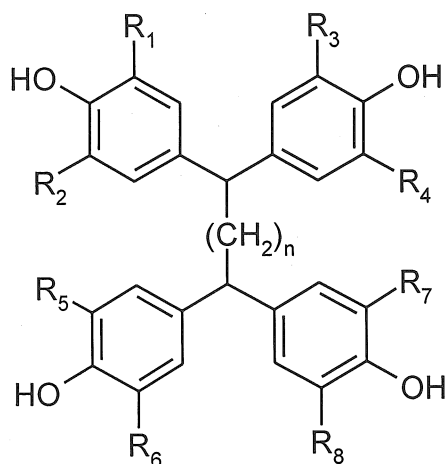
Theo đó, sáng chế cũng đề cập đến chế phẩm nhựa epoxy nhiệt rắn đa thành phần chứa

(A) ít nhất một epoxy, và

(B) ít nhất một chất đóng rắn, chứa

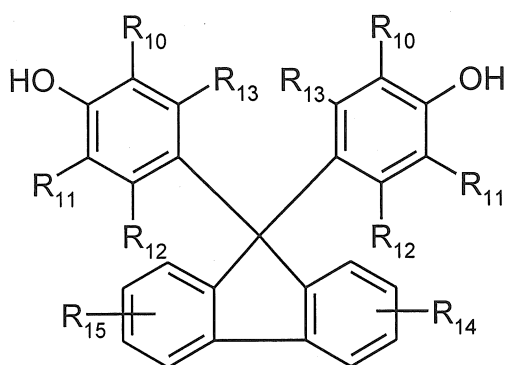
(a) ít nhất một amin thơm chứa ít nhất hai nhóm amino, và

(b) ít nhất một hợp chất clathrat được thu bằng cách cho tetrakisphenol có công thức



(1), hoặc

9,9-Bis(4-hydroxyphenyl)floren có công thức



(2),

dưới dạng phân tử chính phản ứng với dẫn xuất của imidazol hoặc imidazolium dưới dạng phân tử phụ, trong đó,

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_{10}$, và R_{11} độc lập với nhau là hydro, halogen, C_1 - C_4 alkyl, C_1 - C_4 alkoxy, hoặc phenyl mà không được thế hoặc được thế bằng C_1 - C_4 alkyl, C_1 - C_4 alkoxy hoặc halogen,

R_{12}, R_{13}, R_{14} và R_{15} độc lập với nhau là hydro, halogen,

C_1 - C_4 alkyl hoặc C_1 - C_4 alkoxy, và

n là 0, 1, 2 hoặc 3, trong đó áp dụng các định nghĩa và sự ưu tiên đã cho ở trên.

Ít nhất một nhựa epoxy (A) là hợp chất chứa ít nhất một nhóm glycidyl ete, tốt hơn là nhiều hơn một nhóm glycidyl ete, ví dụ, hai hoặc ba nhóm glycidyl ete. Nhựa epoxy có thể là béo no hoặc không no, vòng béo no hoặc không no, thơm hoặc dị vòng và có thể được thế. Nhựa epoxy cũng có thể là hợp chất monome hoặc polyme. Khảo

sát về nhựa epoxy hữu ích để sử dụng theo sáng chế có thể được tìm thấy ví dụ, trong Lee, H. và Neville, Handbook of epoxy resin, McGraw-Hill Book Company, New York (1982).

Nhựa epoxy (A) có thể biến đổi và bao gồm nhựa epoxy thông thường và nhựa có bán trên thị trường, có thể được sử dụng đơn lẻ hoặc tổ hợp của hai hoặc nhiều hơn. Trong việc chọn nhựa epoxy cho chế phẩm theo sáng chế, không nên chỉ xem xét đến đặc tính của sản phẩm cuối cùng, mà còn xem xét đến độ nhớt và các đặc tính khác mà ảnh hưởng đến quy trình chế tạo chế phẩm nhựa.

Nhựa epoxy (A) có thể có khối lượng đương lượng của epoxy khoảng 160 đến khoảng 400, tốt hơn là từ khoảng 170 đến khoảng 250. Nếu nhựa epoxy được halogen hóa, khối lượng đương lượng có thể cao hơn.

Nếu được yêu cầu, nhựa epoxy (A) còn chứa chất pha loãng epoxy. Thành phần chất pha loãng epoxy là, ví dụ, hợp chất kết thúc là gốc glycidyl. Được ưu tiên đặc biệt là hợp chất chứa nhóm glycidyl hoặc β -methylglycidyl gắn trực tiếp với oxy, nitơ, hoặc sulfur. Các nhựa này bao gồm polyglycidyl và poly(β -methylglycidyl) este có thể thu được bằng cách cho cơ chất bao gồm hai hoặc nhiều nhóm axit cacboxylic/mỗi phân tử phản ứng với epichlorhydrin, glyxerol diclorhydrin, hoặc β -metylepichlorhydrin khi có mặt chất kiềm. Este polyglycidyl có thể được bắt nguồn từ axit cacboxylic béo, ví dụ axit oxalic, axit succinic, axit adipic, axit sebacic, hoặc axit dime hoặc trime linoleic, từ axit cacboxylic vòng béo chẳng hạn như axit hexahydrophthalic, axit 4-methylhexahydrophthalic, axit tetrahydrophthalic, và axit 4-methyltetrahydrophthalic, hoặc từ axit cacboxylic thơm, chẳng hạn như axit phthalic, axit isophthalic, và axit terephthalic.

Nhựa epoxy đặc biệt thích hợp (A) được biết với người lao động có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này dựa trên sản phẩm phản ứng của rượu đa chức, phenol, axit cacboxylic vòng béo, amin thơm, hoặc aminophenol với epichlorhydrin.

Các rượu béo được xem xét cho phản ứng với epichlorhydrin để tạo polyglycidyl ete thích hợp là, ví dụ, etylen glycol và poly(oxyetylen)glycol chẳng hạn như dietylen

glycol và trietylen glycol, propylen glycol và poly(oxypropylen)-glycol, propan-1,3-diol, butan-1,4-diol, pentan-1,5-diol, hexan-1,6-diol, hexan-2,4,6-triol, glyxerol, 1,1,1-trimetylolpropan, và pentaerythritol.

Các rượu vòng béo được xem xét cho phản ứng với epichlorhydrin để tạo polyglycidyl ete thích hợp là, ví dụ, 1,4-xyclohexandiol (quinitol), 1,1-bis(hydroxymetyl)xyclohex-3-ene, bis(4-hydroxyxyclohexyl)metan, và 2,2-bis(4-hydroxyxyclohexyl)-propan.

Rượu bao gồm nhân thơm được xem xét đối với phản ứng với epichlorhydrin để tạo polyglycidyl ete thích hợp là, ví dụ, N,N-bis-(2-hydroxyetyl)anilin và 4,4'-bis(2-hydroxyetylamin)diphenylmetan.

Tốt hơn là polyglycidyl ete được bắt nguồn từ chất bao gồm hai hoặc nhiều nhóm phenolic hydroxy/ phân tử, ví dụ, resorcinol, catechol, hydroquinon, bis(4-hydroxyphenyl)metan (bisphenol F), 1,1,2,2-tetrakis(4-hydroxyphenyl)etan, 4,4'-dihydroxydiphenyl, bis(4-hydroxyphenyl)sulphon (bisphenol S), 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)-1-phenyl etan (bisphenol AP), 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)etylen (bisphenol AD), nhựa phenol-fomaldehyt hoặc cresol-fomaldehyt novolac, 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan (bisphenol A), và 2,2-bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)propan, đặc biệt 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan (bisphenol A).

Theo phương án cụ thể, ít nhất một nhựa epoxy (A) là diglycidylete của bisphenol A có khối lượng đương lượng epoxy khoảng 180 đến khoảng 190.

Một vài phương án không giới hạn bao gồm, ví dụ, triglycidyl ete của para-aminophenol. Cũng có thể sử dụng hỗn hợp của hai hoặc nhiều nhựa epoxy.

Ít nhất một chế phẩm nhựa epoxy (A) có bán trên thị trường hoặc có thể được điều chế theo quy trình như đã biết. Sản phẩm có bán trên thị trường là, ví dụ, D.E.R. 330, D.E.R. 331, D.E.R.332, D.E.R. 334, D.E.R. 354, D.E.R. 580, D.E.N. 431, D.E.N.

438, D.E.R. 736, hoặc D.E.R. 732 có sẵn từ The Dow Chemical Company, hoặc ARALDITE® MY 740 hoặc ARALDITE® CY 228 từ Huntsman Corporation.

Lượng nhựa epoxy (A) trong chế phẩm cuối cùng có thể thay đổi trong khoảng rộng và phụ thuộc vào việc sử dụng chế phẩm. Trong trường hợp chế phẩm được sử dụng để chế tạo hệ thống cách điện cho kỹ thuật điện, lượng nhựa epoxy (A) là, ví dụ, từ 40% khối lượng đến 98% (% theo khối lượng), dựa trên tổng khối lượng của thành phần (A) và (B) trong chế phẩm. Theo một phương án khác, lượng nhựa epoxy (A) là, ví dụ, từ 50% theo khối lượng đến 90% theo khối lượng, dựa trên tổng khối lượng của thành phần (A) và (B).

Theo phương án nhất định đương lượng 0,5 đến 1,2 của ít nhất một amin thơm chứa ít nhất hai nhóm amino (a) của chất đóng rắn (B) được sử dụng/ đương lượng của nhựa epoxy (A). Theo phương án nhất định 0,1 đến 10 phần theo khối lượng, tốt hơn là 1 đến 5 phần theo khối lượng, của ít nhất một hợp chất clathrat (b) của chất đóng rắn (B) được sử dụng/ 100 phần theo khối lượng của nhựa epoxy (A).

Chất đóng rắn (B) có thể được áp dụng đơn lẻ, hoặc cách khác là, kết hợp với một hoặc nhiều chất đóng rắn khác đã biết trong lĩnh vực đối với nhựa epoxy đóng rắn, ví dụ, amin bậc một hoặc bậc hai, polyeteamin, axit, axit Lewis, bazơ Lewis và phenol. Tính đồng nhất của nhiều trong số các chất đóng rắn này và cơ chế đóng rắn của chúng được thảo luận trong in Lee and Neville, Handbook of epoxy resin, McGraw-Hill (1982). Tốt hơn là, chất đóng rắn (B) được sử dụng đơn lẻ.

Tổng lượng chất đóng rắn (B) trong chế phẩm cuối cùng có thể thay đổi trong khoảng rộng và phụ thuộc vào việc sử dụng chế phẩm. Trong trường hợp chế phẩm được sử dụng để chế tạo hệ thống cách điện cho kỹ thuật điện, tổng lượng chất đóng rắn (B) trong chế phẩm cuối cùng là, ví dụ, từ 2% theo khối lượng (wt%) đến 60% theo khối lượng, dựa trên tổng khối lượng của (A) và (B) trong chế phẩm. Theo một phương án khác, tổng lượng chất đóng rắn (B) là, ví dụ, từ 10% đến 50% (theo khối lượng), dựa trên tổng khối lượng của thành phần (A) và (B).

Theo một phương án, sáng chế đề cập đến chế phẩm nhựa epoxy nhiệt rắn đa thành phần chứa

(A) 90 đến 110 phần theo khối lượng, tốt hơn là 100 phần theo khối lượng, diglycidylete của bisphenol A có khối lượng đương lượng epoxy khoảng 180 đến khoảng 190, và

(B) chất đóng rắn, bao gồm

(a) 18 đến 26 phần theo khối lượng, tốt hơn là 20 đến 24 phần theo khối lượng, của diethyltoluen diamin, và

(b) 1 đến 5 phần theo khối lượng, tốt hơn là 2 đến 4 phần theo khối lượng, của hợp chất clathrat được thu bằng cách phản ứng 1,1,2,2-tetrakis(4 hydroxyphenyl)etan như phân tử chính và 2-etyl-4-metylimidazol dưới dạng phân tử phụ.

Chế phẩm nhựa epoxy nhiệt rắn đa thành phần theo sáng chế có thể chứa ít nhất một chất độn (C) thường được sử dụng trong hệ thống cách điện, được chọn từ nhóm chứa bột kim loại, bột gỗ, bột thủy tinh, hạt thủy tinh, oxit á kim, oxit kim loại, hydroxit của kim loại, á kim và nitrit kim loại, á kim và cacbua kim loại, muối cacbonat của kim loại, muối sulfat của kim loại, và khoáng vật tự nhiên hoặc nhân tạo.

Chất độn (C) được ưu tiên chọn từ nhóm bao gồm cát thạch anh, bột thạch anh, cát silic, oxit nhôm, oxit titan, oxit ziriconi, $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$, dolomit [$CaMg(CO_3)_2$], $Al(OH)_3$, $AlO(OH)$, silic nitrit, bo nitrit, nhôm nitrit, silic cacbua, bo cacbua, dolomit, đá phấn, canxi cacbonat, barit, thạch cao, hydromagnesit, zeolit, talc, mica, kaolin và volastonit. Đặc biệt ưu tiên là thạch anh, cát silic, volastonit hoặc canxi cacbonat.

Vật liệu độn có thể tùy ý được bao, ví dụ, với silane hoặc siloxan đã được biết trong lĩnh vực để bao vật liệu độn, trước khi chất độn được thêm vào chế phẩm nhựa epoxy, hoặc cách khác là, bằng cách thêm chất độn và vật liệu bao vào chế phẩm nhựa epoxy, khi đó chất độn được bao được tạo trong chế phẩm.

Lượng chất độn (C) trong chế phẩm cuối cùng có thể thay đổi trong khoảng rộng và phụ thuộc việc sử dụng chế phẩm. Trong trường hợp chế phẩm được sử dụng để chế tạo hệ thống cách điện cho kỹ thuật điện, lượng chất độn (C) là, ví dụ, từ 30 phần trăm đến 75% (theo khối lượng), dựa trên tổng khối lượng chế phẩm nhựa epoxy nhiệt rắn. Theo một phương án, lượng chất độn (C) là, ví dụ, từ 40% đến 75% (theo khối lượng), dựa trên tổng khối lượng chế phẩm nhựa epoxy nhiệt rắn. Theo một phương án khác, lượng chất độn (C) là, ví dụ, từ 50% đến 70% (theo khối lượng), dựa trên tổng khối lượng chế phẩm nhựa epoxy nhiệt rắn.

Chất phụ gia khác có thể được chọn từ chất hỗ trợ gia công để cải thiện đặc tính lưu biến của hỗn hợp nhựa lỏng, hợp chất kỵ nước bao gồm silic, chất làm ướt/phân tán, chất làm dẻo, chất pha loãng phản ứng hoặc không phản ứng, chất làm linh hoạt, chất tăng tốc, chất chống oxy hóa, chất hấp thụ ánh sáng, chất nhuộm màu, chất chống cháy, sợi và chất phụ gia khác thường được sử dụng trong ứng dụng điện. Các chất phụ gia được biết đến với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực.

Trong trường hợp chế phẩm được sử dụng để chế tạo sản phẩm đóng rắn khác hơn hệ thống cách điện cho kỹ thuật điện, ví dụ, chế tạo sản phẩm composit hoặc lớp bao cho lò phản ứng lõi không khí, chất độn (C) có thể được bỏ qua.

Chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế không có R42 và không có SVHC, và được phân biệt bởi thời gian gia công dài và độ phản ứng cao ở nhiệt độ xử lý cao.

Chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế có thể thuận tiện được sử dụng để chế tạo hệ thống cách điện cho kỹ thuật điện, ví dụ, sản phẩm có vỏ thu được từ quy trình đúc, gắn kết, đóng gói, và ngâm tẩm, chẳng hạn như đúc trọng lực, đúc chân không, gel hóa áp lực tự động (automatic pressure gelation APG), đông tụ áp lực chân không (vacuum pressure gelation -VPG), cuộn dây sợi dệt, sự đùn cán và chất pha thêm, biểu lộ các đặc tính cơ học, điện và điện môi tốt, ví dụ, vật cách điện, ống cách điện, thiết bị phân phối và máy biến áp, hoặc máy biến áp phân phối kiểu khô, vật cách điện lõi rỗng, hoặc vật cách điện composit.

Chế phẩm của sáng chế cũng có thể được sử dụng như chất dính kết, hoặc để chế tạo sản phẩm đóng rắn, ví dụ, sản phẩm compozit, chẳng hạn như ống nước và dụng cụ chứa nước, hoặc lớp bao của lò phản ứng lõi không khí qua tấm thấm nhỏ giọt hoặc tấm thấm áp lực chân không (VPI).

Theo đó, sáng chế còn đề cập đến quy trình chế tạo sản phẩm đóng rắn, trong đó chế phẩm nhựa epoxy nhiệt rắn đa thành phần được sử dụng, chế phẩm nhựa epoxy nêu trên chứa

(A) ít nhất một nhựa epoxy, và

(B) ít nhất một chất đóng rắn, chứa

(a) ít nhất một amin thơm chứa ít nhất hai nhóm amino, và

(b) ít nhất một hợp chất clathrat được thu bằng cách cho tetrakisphenol có công thức (1) được đề cập ở trên, hoặc 9,9-Bis(4-hydroxyphenyl)floren có công thức (2) được đề cập ở trên dưới dạng phân tử chính phản ứng với dẫn xuất của imidazol hoặc imidazolium dưới dạng phân tử phụ, trong đó áp dụng các định nghĩa và các ưu tiên đã nêu trên.

Theo một phương án sản phẩm đóng rắn là, ví dụ, hệ thống cách điện cho kỹ thuật điện mà được điều chế bằng quy trình đúc, gắn kết, đóng gói và ngâm tẩm, chẳng hạn như đúc trọng lực, đúc chân không, gel hóa áp lực tự động (APG), đông tụ áp lực chân không (VPG), chất pha thêm, và giống nó.

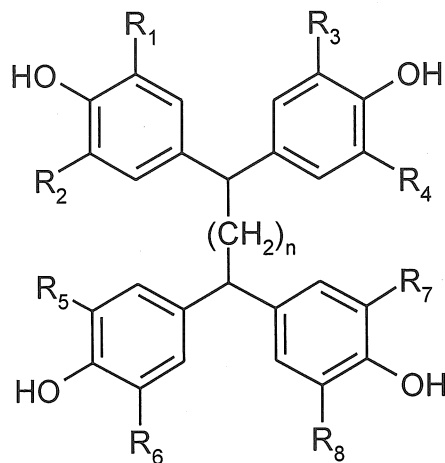
Theo đó, sáng chế cũng đề cập đến quy trình chế tạo hệ thống cách điện cho kỹ thuật điện bằng quy trình đúc, gắn kết, đóng gói, hoặc ngâm tẩm, trong đó chế phẩm nhựa epoxy nhiệt rắn đa thành phần được sử dụng, chế phẩm nhựa epoxy nêu trên chứa

(A) ít nhất một nhựa epoxy, và

(B) ít nhất một chất đóng rắn, chứa

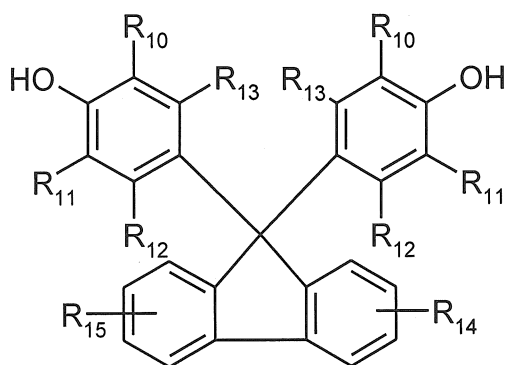
(a) ít nhất một amin thơm chứa ít nhất hai nhóm amino, và

(b) ít nhất một hợp chất clathrat được thu bằng cách cho tetrakisphenol có công thức



(1),

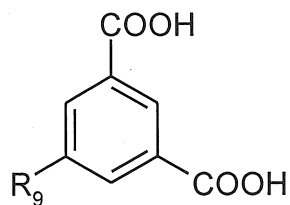
9,9-Bis(4-hydroxyphenyl)floren có công thức



(2),

hoặc

axit isophtalic có công thức



(3),

dưới dạng phân tử chính phản ứng với dẫn xuất của imidazol hoặc imidazolium dưới dạng phân tử phụ, trong đó,

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_{10}$, và R_{11} độc lập với nhau là hydro, halogen, C_1 - C_4 alkyl, C_1 - C_4 alkoxy, hoặc phenyl mà không được thế hoặc được thế bằng C_1 - C_4 alkyl, C_1 - C_4 alkoxy hoặc halogen,

R_9 là C_1 - C_6 alkyl, C_1 - C_6 alkoxy, nitro hoặc hydroxyl,

R_{12}, R_{13}, R_{14} và R_{15} độc lập với nhau là hydro, halogen,

C_1 - C_4 alkyl hoặc C_1 - C_4 alkoxy, và

n là 0, 1, 2 hoặc 3, trong đó áp dụng các định nghĩa và sự ưu tiên đã cho ở

trên.

C₁-C₆alkyl được xem xét đối với R₉, ví dụ, metyl, etyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, sec-butyl, tert-butyl, isobutyl, n-pentyl, iso-pentyl hoặc n-hexyl.

C₁-C₆alkoxy được xem xét đối với R₉, ví dụ, metoxy, etoxy, n-propoxy, isopropoxy, n-butoxy, isobutoxy, n-pentyloxy, iso-pentyloxy hoặc n-hexyloxy.

Axit isophtalic bất kỳ có công thức (3) có thể được sử dụng dưới dạng phân tử chính để chế tạo hợp chất clathrat (b), ví dụ, axit 5-tert-butylisophtalic, axit 5-hydroxyisophtalic, axit 5-metoxisophtalic hoặc 5-nitroisophtalic, tốt hơn là axit 5-tert-butylisophtalic, axit 5-hydroxyisophtalic hoặc axit 5-nitroisophtalic, và đặc biệt là axit 5-hydroxyisophtalic.

Ít nhất một hợp chất clathrat (b) có bán trên thị trường và/hoặc có thể được điều chế theo quy trình đã biết như trên. Quy trình này được mô tả, ví dụ, trong US-A-5364977, US-A-6727325, JP-A-2012232994, JP-A-2007039449 và CN-A-102875470. Các sản phẩm có bán trên thị trường, ví dụ, TEP-2E4MHZ của Nippon Soda, hợp chất clathrat được điều chế từ 1,1,2,2-tetrakis(4-hydroxyphenyl)etan và 2-etyl-4-metylimidazol; HIPA-2P4MHZ của Nippon Soda, hợp chất clathrat được điều chế từ axit 5-hydroxyisophtalic và 2-phenyl-4-metyl-5-hydroxymetylimidazol; HIPA-2E4MHZ của Nippon Soda, hợp chất clathrat được điều chế từ axit 5-hydroxyisophtalic và 2-etyl-4-metylimidazol; và AN-110 của Nippon Soda, hợp chất clathrat được điều chế từ 9,9-Bis(4-hydroxyphenyl)floren và 2-etyl-4-metylimidazol.

APG cho phép chế tạo sản phẩm đúc được làm bằng nhựa epoxy trong khoảng thời gian ngắn bằng cách làm cứng và tạo thành nhựa epoxy. Nhìn chung, thiết bị APG để thực hiện một cặp khuôn (sau đây gọi là khuôn), bể trộn nhựa và bể khử khí được kết nối với khuôn thông qua ống, và hệ thống mở và đóng để mở và đóng khuôn.

Theo quy trình APG điển hình, dây dẫn điện kim loại hoặc tấm chèn, được làm nóng và làm khô trước, được đặt vào khuôn nằm trong buồng chân không. Sau khi đóng khuôn bằng hệ thống mở và đóng, chế phẩm nhựa epoxy được bơm vào khuôn từ đầu vào ở đáy khuôn bằng cách áp dụng áp lực vào thùng trộn nhựa. Trước khi bơm,

chế phẩm nhựa thường được giữ ở nhiệt độ vừa phải từ 40 đến 60°C để đảm bảo thời gian gia công thích hợp (thời gian sử dụng của nhựa epoxy), trong khi nhiệt độ của khuôn được giữ khoảng 120°C hoặc hơn để thu sản phẩm đúc trong một thời gian ngắn hợp lý. Sau khi bơm chế phẩm nhựa epoxy vào khuôn nóng, chế phẩm nhựa được xử lý trong áp suất được sử dụng cho nhựa epoxy trong thùng trộn nhựa được giữ ở khoảng 0,1 đến 0,5 MPa.

Sản phẩm đúc lớn được làm từ hơn 10kg nhựa có thể được sản xuất tiện lợi bằng quy trình APG trong thời gian ngắn, ví dụ, từ 20 đến 60 phút. Thông thường, sản phẩm đúc được tách ra từ khuôn được xử lý trong lò sấy riêng biệt để hoàn thành phản ứng của nhựa epoxy.

Theo một phương án theo quy trình sáng tạo, sản phẩm đóng rắn là hệ thống cách điện cho kỹ thuật điện, được điều chế bằng quy trình đúc, gắn kết, đóng gói và ngâm tẩm, ví dụ, đúc trọng lực, đúc chân không, gel hóa áp lực tự động (APG), đông tụ áp lực chân không (VPG), cuộn dây sợi đốt, sự đun cán và chất pha thêm.

Theo một phương án khác theo quy trình sáng chế, sản phẩm đóng rắn là sản phẩm chế phẩm, chẳng hạn như ống nước và dụng cụ chứa nước, hoặc lớp bao của lò phản ứng lõi không khí.

Theo phương án ưu tiên, hệ thống cách điện cho kỹ thuật điện được chế tạo bằng gel hóa áp lực tự động (APG), hoặc đúc chân không, đặc biệt bằng gel hóa áp lực tự động (APG).

Chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế là, đặc biệt, được phân biệt bởi thời gian gia công dài và tính phản ứng cao ở nhiệt độ quy trình được nâng cao. Các đặc tính tương tự với các đặc tính của chế phẩm epoxy đã biết dựa trên việc xử lý về mẫn cảm hô hấp với anhydrit, được sử dụng chủ yếu để chế tạo hệ thống cách điện cho kỹ thuật điện. Do đó, chế phẩm sáng chế thích hợp để thay thế chế phẩm trong lĩnh vực kỹ thuật của các ứng dụng này. Hơn nữa, trong ứng dụng đúc, nhiệt độ đỉnh tỏa nhiệt thấp hơn cho

phép kiểm soát đặc tính xử lý, nghĩa là gel hóa mặt trước trong khuôn, như được biết đối với chế phẩm epoxy dựa trên xử lý anhydrit.

Sáng chế cuối cùng đề cập đến sản phẩm đóng rắn được thu bằng quy trình theo sáng chế. Nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh của sản phẩm đóng rắn nằm trong khoảng giống như đối với nhiệt độ cao xử lý anhydrit dựa trên chế phẩm nhựa epoxy nhiệt rắn, ví dụ, trong khoảng từ 70°C đến 150°C. Sức căng của sản phẩm đóng rắn là 70MPa hoặc cao hơn.

Đặc biệt sản phẩm được điều chế theo quy trình sáng chế được sử dụng trong ứng dụng thiết bị chuyển mạch điện áp trung bình và cao, như máy biến áp điện áp trung bình và cao, như bộ cách điện, và như ống cách điện và máy biến áp.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ sau đây để minh họa sáng chế. Trừ khi có chỉ dẫn khác, nhiệt độ được cho bằng độ C, phần là phần theo khối lượng và tỷ lệ phần trăm đề cập đến là% theo khối lượng. Phần theo khối lượng đề cập đến phần theo thể tích trong tỷ số kilogram trên lít.

Mô tả thành phần:

ARALDITE® MY 740: nhựa epoxy bisphenol-A diglycidylete với epoxy có đương lượng là 180-190g/eq. Nhà cung cấp: Huntsman.

DETDA: diethyltoluen diamin. Nhà cung cấp: Lonza.

Chất tăng tốc DY 9577: phức hợp bo trichlorua octyldimetylamin. Nhà cung cấp: Huntsman.

ARADUR® HZ 5933: dung dịch phức hợp bo triflorit isophorondiamin trong methanol. Nhà cung cấp: Huntsman. Trước khi sử dụng, phức hợp tinh thể khô bo triflorua isophorondiamin được tách ra từ dung dịch của nó bằng cách làm bay hơi methanol ở 50°C trong chân không.

2,4-EMI: 2-ethyl-4-methylimidazol. Nhà cung cấp: BASF.

ARALDITE® CY 228: nhựa epoxy bisphenol A diglycidylete biến tính với epoxy có đương lượng là 188-200g/eq. Nhà cung cấp: Huntsman.

ARADUR® HY 918-1: chất làm cứng Anhydrit bao gồm các đồng phân khác của metyltetrahydrophthalic anhydrit. Nhà cung cấp: Huntsman.

Chất tăng tốc DY 062: amin bậc ba, chất xúc tác. Nhà cung cấp: Huntsman.

W12 (chất độn): bột silic với kích thước trung bình là 16 micromet. Nhà cung cấp: Quarzwerke.

TEP-2E4MHZ: clathrat được điều chế từ 1,1,2,2-tetrakis (4-hydroxyphenyl) etan dưới dạng phân tử chính và 2-ethyl-4-methylimidazol dưới dạng phân tử phụ. Nhà cung cấp: Nippon Soda Japan.

Ví dụ 1a:

3,0g TEP-2E4MHZ được phân tán trong 100,0g ARALDITE® MY 740 ở nhiệt độ phòng trong 5 phút bằng máy khuấy phân tán. 23,8g DETDA được thêm vào ở nhiệt độ phòng để thu được sự phân tán trong 2 phút khi khuấy với máy khuấy cánh.

Ví dụ 1b:

3,0g TEP-2E4MHZ được phân tán trong 100,0g ARALDITE® MY 740 ở nhiệt độ phòng trong 5 phút bằng máy khuấy phân tán. 23,8g DETDA được thêm vào ở nhiệt độ phòng để thu được sự phân tán trong 2 phút khi khuấy với máy khuấy cánh. Sau khi thêm 190,2g W12 vào chế phẩm, tiếp tục trộn trong 5 phút. Hỗn hợp được đun nóng nhẹ đến 60°C để tạo thuận lợi cho việc đổ vào ống định mức gel.

Ví dụ 2b:

3,0g TEP-2E4MHZ được phân tán trong 100,0g ARALDITE® MY 740 ở nhiệt độ phòng trong 5 phút bằng máy khuấy phân tán. 20g DETDA được thêm ở nhiệt độ phòng để thu được sự phân tán trong 2 phút khi khuấy với máy khuấy cánh. Sau khi thêm 184,5g W12 vào chế phẩm, tiếp tục trộn trong 5 phút. Hỗn hợp được đun nóng nhẹ đến 60°C để tạo thuận lợi cho việc đổ vào ống định mức gel.

Ví dụ đối chứng 1a:

100,0g ARALDITE® MY 740 và 23,8g DETDA được trộn ở nhiệt độ phòng trong 5 phút khi khuấy với máy khuấy cánh.

Ví dụ đối chứng 2a:

100,0g ARALDITE® MY 740, 23,8g DETDA và 1,0g 2,4-EMI được trộn ở nhiệt độ phòng trong 5 phút khi khuấy với máy khuấy cánh.

Ví dụ đối chứng 3a:

1,0g phức hợp bo triflorit isophorondiamin tách được, được tách từ ARADUR® HZ 5933, được phân tán trong 100,0g ARALDITE® MY 740 ở nhiệt độ phòng trong 5 phút bằng máy khuấy phân tán. 23,8g DETDA được thêm ở nhiệt độ phòng để thu được sự phân tán trong 2 phút khi khuấy với máy khuấy cánh.

Ví dụ đối chứng 4a:

Chất tăng tốc DY 9577 được đun nóng trong lò ở 40°C trong 30 phút. Sau đó, 100,0g ARALDITE® MY 740, 23,8g DETDA và 1,0g chất tăng tốc đã đun nóng DY 9577 được trộn ở nhiệt độ phòng trong 5 phút khi khuấy với máy khuấy cánh.

Ví dụ đối chứng 1b:

100,0g ARALDITE® MY 740 và 23,8g DETDA được trộn ở nhiệt độ phòng trong 2 phút khi khuấy với máy khuấy cánh. 186,0g W12 được thêm vào hỗn hợp thu được và tiếp tục trộn trong 5 phút. Hỗn hợp phản ứng được đun nóng nhẹ đến 60°C để tạo thuận lợi cho việc đổ vào ống định mức gel.

Ví dụ đối chứng 2b:

100,0g ARALDITE® MY 740, 23,8g DETDA và 1,0g 2,4-EMI được trộn ở nhiệt độ phòng trong 2 phút khi khuấy với máy khuấy cánh. 187,2 g W12 được thêm vào hỗn hợp thu được và tiếp tục trộn trong 5 phút.

Ví dụ đối chứng 3b:

1,0g phức hợp bo triflorua isophorondiamin tách được, được tách từ ARADUR® HZ 5933, được phân tán trong 100,0g ARALDITE® MY 740 ở nhiệt độ phòng trong 5 phút bằng máy khuấy phân tán. 23,8g DETDA được thêm ở nhiệt độ phòng thu được sự phân tán trong 2 phút khi khuấy với máy khuấy cánh. Sau khi thêm 187,2g W12 vào chế phẩm, tiếp tục trộn trong 5 phút. Hỗn hợp được đun nóng nhẹ đến 60°C để tạo thuận lợi cho việc đổ vào ống định mức gel.

Ví dụ đối chứng 4b:

Chất tăng tốc DY 9577 được đun nóng trong lò ở 40°C trong 30 phút. Sau đó, 100,0g ARALDITE® MY 740, 23,8g DETDA và 1,0g chất tăng tốc DY 9577 được đun nóng được trộn ở nhiệt độ phòng trong 5 phút khi khuấy với máy khuấy cánh. Sau khi trộn 187,2 g W12 vào chế phẩm, tiếp tục trộn trong 5 phút. Hỗn hợp phản ứng được đun nóng nhẹ đến 60°C để tạo thuận lợi cho việc đổ vào ống định mức gel.

Ví dụ đối chứng 5b:

100,0g ARALDITE® CY 228, 85,0g ARADUR® HY 918-1 và 0,8 g chất tăng tốc DY 062 được trộn ở nhiệt độ phòng trong 5 phút khi khuấy với máy khuấy cánh. 279,0g W12 được thêm vào hỗn hợp thu được và tiếp tục trộn trong 5 phút.

Hỗn hợp phản ứng được đun nóng nhẹ đến 60°C để tạo thuận lợi cho việc đổ vào ống định mức gel.

Thời gian gel của hỗn hợp phản ứng thu được theo ví dụ và ví dụ đối chứng ở trên được xác định với ống định mức gel/ bộ đếm thời gian gel ở 80°C và 140°C theo ISO 9396.

Bảng 1: Dữ liệu kiểm tra của chế phẩm chưa được nạp đầy

Ví dụ	Ví dụ đối chứng 1a	Ví dụ đối chứng 2a	Ví dụ đối chứng 3a	Ví dụ đối chứng 4a	Ví dụ 1a
Thời gian gel ở 80°C ¹⁾ [phút]	358	90	84	353	134
Thời gian gel ở 140°C ¹⁾ [phút]	33	10,5	4,1	28,5	6,7
Ea ⁹⁾ [kJ/mol]	48,1	43,4	61,0	50,8	60,5

1) ISO 9396; Phương pháp định mức gel

Bảng 2: Dữ liệu kiểm tra của chế phẩm được nạp đầy

Ví dụ	Ví dụ đối chứng 1b	Ví dụ đối chứng 2b	Ví dụ đối chứng 3b	Ví dụ đối chứng 4b	Ví dụ đối chứng 5b	Ví dụ 1b	Ví dụ 2b
Thời gian gel ở 80°C ¹⁾ [phút]	243	92,5	131	272	120	142	151
Thời gian gel ở 140°C ¹⁾ [phút]	33	11,2	15	31,3	5	6,7	5,7
Ea [kJ/mol]	40,3	42,6	43,8	43,7	64,2	61,7	66,2
Tg ²⁾ [°C] Chạy lần 1/lần 2					107/ 111	98/1 05	111/ 116
Sức căng ³⁾ [MPa]					76	81	79
Độ giãn nở khi nghi ³⁾ [%]					0,93	1,02	1,1
K _{IC} ¹⁰⁾ [MPa √m]					2,06	2,13	
G _{IC} ⁴⁾ [J/m ²]					374	403	
CTE ⁵⁾ [10 ⁻⁶ /K]					40	39	40
T [°C] khi giảm 5% khối lượng ⁶⁾					370	375	
α ở 25°C ¹¹⁾					3,9	4,3	4,2
Điện trở theo dõi ⁷⁾					CTI >600-<1mm	CTI >600-<1mm	
Nhiệt độ nứt mô phỏng ⁸⁾ [°C]					4	-10	

1) ISO 9396; Phương pháp định mức gel

2) Nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh; IE 1006; Phân tích nhiệt lượng quét vi sai trên Mettler SC 822e (khoảng: 20 đến 250°C ở 10°C/phút)

3) ISO 527

4) Năng lượng đứt gãy; khảo nghiệm xoắn đôi (Phương pháp khảo nghiệm độ bền uốn của Huntsman)

5) Hệ số giãn nở nhiệt; ISO 11359-2

6) TGA; Nhiệt độ mà khối lượng giảm đến 5%; nhiệt độ tăng dT/dt = 20 K/min

7) Chỉ số theo dõi so sánh; IEC 60112

8) Nhiệt độ nứt mô phỏng được mô tả trong cột 9 và 10 của US-A-6638567, và được tính theo công thức

$$RI = -498.08 \cdot Z^{0,18480890} \cdot G^{0,194114601} \cdot (A-18)^{-0,391334273} \cdot T^{-0,158387791} + 224,25$$

trong đó

RI nghĩa là nhiệt độ nứt mô phỏng ở °C

Z nghĩa là độ giãn dài ở%

G nghĩa là G_{IC} ở J/m^2 ;

A nghĩa là CTE ở $10^{-6}/K$

T nghĩa là T_g ở $^{\circ}C$

9) $E_a = (\ln((\text{Thời gian gel ở } 80^{\circ}C)/\text{phút}) - \ln((\text{Thời gian gel ở } 140^{\circ}C)/\text{phút})) / (1/(80^{\circ}C + 273^{\circ}C) - 1/(140^{\circ}C + 273^{\circ}C)) \cdot K / ^{\circ}C - 1 / (140^{\circ}C + 273^{\circ}C) \cdot K / ^{\circ}C \cdot 8,31 J / (mol \cdot K) / 1000 J / kJ$

10) Chế độ I xác định nhân tố cường độ gây áp lực; kiểm tra xoắn đôi (Phương pháp khảo nghiệm độ bền Huntsman)

11) IEC 60250

Như được trình bày ở bảng 1, chế phẩm có tính sáng tạo theo ví dụ 1a biểu lộ thời gian gia công tốt, như có thể thấy từ thời gian gel ở $80^{\circ}C$, và tính phản ứng cao, như có thể thấy từ thời gian gel ở $140^{\circ}C$, trong khi, tính phản ứng và thời gian gia công của chế phẩm theo ví dụ đối chứng tương ứng 1a và 2a, là không đủ.

Chế phẩm theo ví dụ đối chứng 3a theo US-A-4775736 biểu lộ tính phản ứng cao, nhưng thời gian gia công không đủ, như có thể thấy từ thời gian gel ở tương ứng $140^{\circ}C$ và $80^{\circ}C$. Chế phẩm theo ví dụ đối chứng 4a không đáp ứng các yêu cầu về tính phản ứng và thời gian gia công.

Như được trình bày ở bảng 2, đối với chế phẩm chứa chất độn, chế phẩm sáng chế theo Ví dụ 1b biểu lộ thời gian gia công tốt, như có thể thấy từ thời gian gel ở $80^{\circ}C$, và tính phản ứng cao, như có thể thấy từ thời gian gel ở $140^{\circ}C$, trong khi tính phản ứng và thời gian gia công của chế phẩm theo ví dụ đối chứng tương ứng 1b và 2b, là không đủ.

Chế phẩm độn theo ví dụ đối chứng 3b theo US-A-4775736 biểu lộ tính phản ứng thấp, trong khi thời gian gia công nằm trong khoảng có thể chấp nhận được, như có thể thấy từ thời gian gel ở tương ứng $140^{\circ}C$ và $80^{\circ}C$. Chế phẩm độn theo ví dụ đối chứng 4b không đáp ứng các yêu cầu về tính phản ứng và thời gian gia công.

Chế phẩm theo ví dụ đối chứng 5b mô tả trạng thái của hệ thống lĩnh vực cho thấy tính phản ứng cao kết hợp với thời gian gia công đủ, như có thể thấy từ thời gian gel 140°C và 80°C. Tuy nhiên, chế phẩm nêu trên dựa trên chất đóng rắn anhydrit, mà ngày nay không được mong muốn.

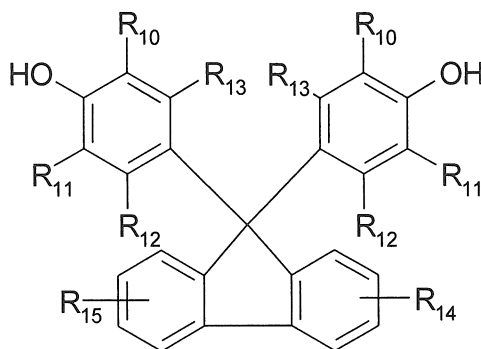
Chế phẩm theo ví dụ 1b và 2b chứng minh rằng phương thức theo sáng chế với sang chế cung cấp chế phẩm epoxy nhiệt rắn biểu lộ thời gian gia công tốt ở 80°C và, đồng thời tính phản ứng cao ở 140°C, thậm chí có sự có mặt của chất độn. Một điểm thuận lợi là, chế phẩm có tính sáng tạo không mang nhãn R 42 và không độc.

Chế phẩm sáng chế theo ví dụ 1b và 2b biểu lộ mức độ Tg giống nhau như chế phẩm theo ví dụ đối chứng 5b, và thậm chí các đặc tính cơ học được cải thiện một chút (sức căng cao hơn, độ giãn khi nghỉ tốt hơn, và năng lượng đứt gãy cao hơn một chút). Tóm lại, các đặc tính cơ học được cải thiện một chút làm cải thiện đáng kể điện trở nứt của chu kỳ nhiệt là -10°C thay vì 4°C như được chứng minh bằng ví dụ 1b.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chất đóng rắn cho nhựa epoxy nhiệt rắn chứa:

- (a) ít nhất một amin thơm chứa ít nhất hai nhóm amino, và
- (b) ít nhất một hợp chất clathrat thu được bằng cách cho 9,9-bis(4-hydroxyphenyl)floren có công thức



(2),

dưới dạng phân tử chính phản ứng với dẫn xuất của imidazol hoặc imidazolium dưới dạng phân tử phụ, trong đó,

R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄ và R₁₅ độc lập với nhau là hydro.

2. Chất đóng rắn theo điểm 1, trong đó phân tử phụ của hợp chất clathrat (b) được chọn từ nhóm imidazol, 1-metylimidazol, 2-metylimidazol, 2-etylimidazol, 2-isopropyylimidazol, 2-n-propyylimidazol, 2-undexyylimidazol, 2-heptadexyylimidazol, 1,2-dimetylimidazol, 2-etyl-4-metylimidazol, 2-phenylimidazol, 2-phenyl-4-metylimidazol, 1-benzyl-2-metylimidazol, 1-benzyl-2-phenylimidazol, 1-isopropyl-2-metylimidazol, 1-xyanoetyl-2-metylimidazol, 1-xyanoetyl-2-etyl-4-metylimidazol, 1-xyanoetyl-2-undexyylimidazol, 1-xyanoetyl-2-phenylimidazol, 2-phenyl-4-metyl-5-hydroxymetylimidazol, 2-phenylimidazol, 2-phenyl-4,5-dihydroxymetylimidazol, 1,2-phenyl-4-metyl-5-hydroxymetylimidazol, 1-dodexyl-2-metylimidazol, 1-xyanoetyl-2-phenyl-4,5-di(2-xyanoetoxy)metylimidazol, và hỗn hợp của chúng.

3. Chất đóng rắn theo điểm 1, trong đó phân tử phụ của hợp chất clathrat (b) là 2-etyl-4-metylimidazol hoặc 2-metylimidazol.

4. Quy trình chế tạo sản phẩm đóng rắn, trong đó chế phẩm nhựa epoxy nhiệt rắn đa thành phần theo điểm 1 được sử dụng.

5. Sản phẩm đã đông rắn thu được bằng quy trình theo điểm 4.

6. Chất đông rắn theo điểm 1, trong đó amin vòng thơm ít nhất nêu trên là 3,5-diethyl-2,4-diaminotoluen, 3,5-diethyl-2,6-diaminotoluen, hoặc hỗn hợp của chúng.

7. Chế phẩm nhựa epoxy nhiệt rắn đa thành phần chứa:

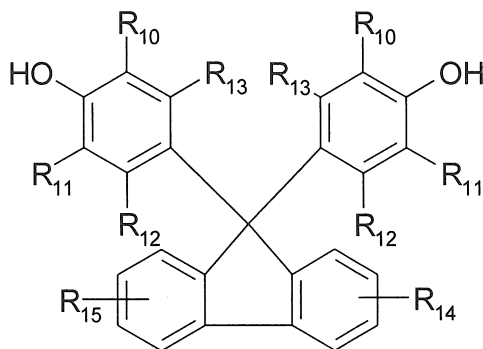
(A) ít nhất một nhựa epoxy, và

(B) ít nhất một chất đông rắn, chứa:

(a) ít nhất một amin thơm chứa ít nhất hai nhóm amino, và

(b) ít nhất một hợp chất clathrat thu được bằng cách cho

9,9-bis(4-hydroxyphenyl)floren có công thức:



(2),

dưới dạng phân tử chính phản ứng với dẫn xuất của imidazol hoặc imidazolium dưới dạng phân tử phụ, trong đó,

R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{14} và R_{15} độc lập với nhau là hydro,

trong đó hợp chất clathrat có trong chế phẩm nhựa epoxy nhiệt rắn với lượng từ 1 đến 5 phần khối lượng so với 100 phần khối lượng của ít nhất một nhựa epoxy nêu trên.

8. Chế phẩm nhựa epoxy nhiệt rắn đa thành phần theo điểm 7, trong đó chế phẩm này chứa:

(A) nhựa epoxy chứa diglycidylete của bisphenol A có khối lượng đương lượng epoxy khoảng 180 đến khoảng 190, và

(B) chất đông rắn, bao gồm:

(a) 18 đến 26 phần khối lượng diethyltoluen diamin, và

(b) hợp chất clathrat.

9. Chế phẩm nhựa epoxy nhiệt rắn đa thành phần theo điểm 7, trong đó chế phẩm này còn chứa:

(C) ít nhất một chất độn được chọn từ nhóm bao gồm cát thạch anh, bột thạch anh, oxit silic, oxit nhôm, oxit titan, oxit zircon, $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$, dolomit [$CaMg(CO_3)_2$], $Al(OH)_3$, $AlO(OH)$, silic nitrit, bo nitrit, nhôm nitrit, silic carbua, bo carbua, dolomit, đá phấn, canxi cacbonat, barit, thạch cao, hydromagnesit, zeolit, talc, mica, kaolin và volastonit, có thể tùy ý được bao với silan hoặc siloxan.

10. Sản phẩm đã đóng rắn chứa sản phẩm phản ứng của chế phẩm nhựa epoxy nhiệt rắn đa thành phần theo điểm 7.

11. Quy trình chế tạo hệ thống cách điện cho kỹ thuật điện bằng quy trình đúc, gắn kết, đóng gói, hoặc ngâm tẩm, trong đó chế phẩm nhựa epoxy nhiệt rắn đa thành phần được sử dụng, chế phẩm nhựa epoxy đã nêu chứa:

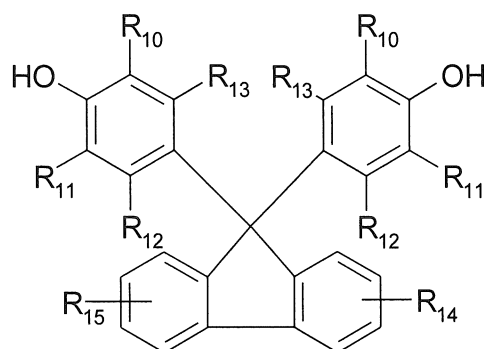
(A) ít nhất một nhựa epoxy, và

(B) ít nhất một chất đóng rắn, chứa:

(a) ít nhất một amin thơm chứa ít nhất hai nhóm amino, và

(b) ít nhất một hợp chất clathrat thu được bằng cách cho

9,9-bis(4-hydroxyphenyl)floren có công thức:



(2)

dưới dạng phân tử chính phản ứng với dẫn xuất của imidazol hoặc imidazolium dưới dạng phân tử phụ, trong đó,

R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{14} và R_{15} độc lập với nhau là hydro.

12. Quy trình theo điểm 11, trong đó hệ thống cách điện cho kỹ thuật điện được chế tạo bằng gel hóa áp lực tự động (Automatic Pressure Gelation - APG).