



(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



1-0045944

(51)^{2020.01} C08F 290/00; C08F 290/14; C08J 5/24; (13) B
C08F 290/06

(21) 1-2021-01568

(22) 25/06/2019

(86) PCT/JP2019/025228 25/06/2019

(87) WO 2020/066175 02/04/2020

(30) 2018-179400 25/09/2018 JP

(45) 26/05/2025 446

(43) 26/07/2021 400A

(73) Resonac Corporation (JP)

9-1, Higashi-Shimbashi 1-chome, Minato-ku, Tokyo 105-7325, Japan

(72) SAITO, Hayato (JP); NISHIMURA, Tsunehiko (JP); YAMAUCHI, Shintaro (JP).

(74) Công ty TNHH một thành viên Sở hữu trí tuệ VCCI (VCCI-IP CO.,LTD)

(54) CHẾ PHẨM NHỰA ESTE VINYL, VẬT LIỆU COMPOZIT CHỨA CHẾ PHẨM
NÀY VÀ SẢN PHẨM HÓA RẮN CHỨA CHẾ PHẨM HOẶC VẬT LIỆU
COMPOZIT NÀY

(21) 1-2021-01568

(57) Sáng chế đề cập đến chế phẩm nhựa este vinyl có khả năng duy trì lượng phát thải formaldehyt giảm ngay cả trong môi trường có nhiệt độ cao (ví dụ, 30°C) mà không làm chậm lại thời gian hóa rắn nhựa. Chế phẩm nhựa este vinyl này khác biệt ở chỗ nó bao gồm nhựa este (A), chất tẩy tạp formaldehyt (B), hợp chất amin bậc hai (C), và monome có liên kết chưa bão hòa kiểu etylen (D), trong đó hợp chất amin bậc hai là amin bậc hai béo không vòng.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chế phẩm nhựa dẻo để gia cường sợi, cụ thể là, chế phẩm nhựa epoxy (met)acrylat (nhựa este vinyl), vật liệu compozit chứa chế phẩm này, và sản phẩm hóa rắn chứa chế phẩm hoặc vật liệu compozit này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Trong những năm gần đây, đã biết rằng việc sử dụng các vật liệu xây dựng hoặc các vật liệu nội thất mà phát thải các hóa chất trong nhà gây ra tình trạng thể chất sa sút hoặc sự suy giảm sức khỏe cho cư dân của các ngôi nhà mới được xây dựng hoặc tu sửa, và nhiều biện pháp đối phó khác nhau đã được nghiên cứu. Các hóa chất chính mà được coi là nguyên nhân gây ra tình trạng thể chất kém hoặc rối loạn sức khỏe, mà được gọi là hội chứng bệnh phát sinh từ ngôi nhà, là các hợp chất hữu cơ bay hơi, như formaldehyt.

Cụ thể, sự thải formaldehyt được coi là vấn đề đối với nhựa trên cơ sở formaldehyt, như nhựa melamin, nhựa phenol, hoặc nhựa ure, trong đó formaldehyt được sử dụng làm vật liệu thô và được sử dụng rộng rãi làm chất kết dính, v.v.. Đối với các nhựa này, phương pháp ngăn chặn sự thải formaldehyt đã được đề xuất.

Vì các vấn đề, như hội chứng bệnh phát sinh từ ngôi nhà, được thừa nhận rộng rãi, và sự quan tâm đến các vấn đề ô nhiễm môi trường gia tăng, có nhu cầu

đối với vật liệu nhựa có độ an toàn cao hơn, và vật liệu nhựa mà cho đến nay vẫn chưa được coi là sinh ra formaldehyt cũng được xem xét. Kết quả là, gần đây đã được thừa nhận rằng formaldehyt cũng được phát thải từ nhựa có thể trùng hợp gốc mà không sử dụng formaldehyt làm vật liệu thô, như nhựa polyeste chưa no, nhựa este vinyl, nhựa polyeste (met)acrylat, nhựa uretan (met)acrylat, và nhựa (met)acrylat, mà có thể được làm hóa rắn với sự có mặt của peroxit.

Liên quan đến nguyên nhân phát thải formaldehyt from these các nhựa có thể trùng hợp gốc, đã trở nên rõ ràng rằng sự hình thành formaldehyt được gây ra bởi sự kết hợp với oxy trong không khí bằng phản ứng của hợp chất styren, mà cũng được sử dụng làm dung môi, với peroxit được thêm làm tác nhân hóa rắn. Có một tài liệu cũ (J. Am. Chem. Soc., 78, 1017 (1956), tài liệu phi sáng chế 1) đối với phản ứng này.

Để dùng làm phương pháp ngăn chặn sự phát thải formaldehyt, các cách tiếp cận vật lý, như che phủ bề mặt nhựa của nhựa bao bằng sáp hoặc tấm mà không cho phép formaldehyt đi xuyên qua đó, và các cách tiếp cận hóa học, như sử dụng chất tẩy tạp formaldehyt (tác nhân bẫy) đã được báo cáo. Để làm ví dụ về cách tiếp cận hóa học, tài liệu sáng chế 1 (JP 2002-285125 A) mô tả phương pháp sản xuất chất lỏng kết dính dùng cho tấm ván gỗ không mùi, mà thu được bằng cách trộn hợp chất trên cơ sở melamin và/hoặc nhựa trên cơ sở melamin (a), tác nhân bẫy formaldehyt (b), và nước (c), khác biệt ở chỗ, hợp phần (a) là bột hoặc dung dịch chứa các hạt của nó.

Danh mục tài liệu viện dẫn

Tài liệu sáng chế

[PTL 1] JP 2002-285125 A

Tài liệu phi sáng chế

[NPL 1] J. Am. Chem. Soc., 78, 1017 (1956)

Các phương pháp đo độ phát thải formaldehyt và các mức phát thải của màng bao được quy định trong tài liệu “Các tiêu chuẩn công nghiệp Nhật Bản” (JIS K 5601-4-1:2012). Nhựa không phát thải formaldehyt cần có mức sao F4 (nhỏ hơn hoặc bằng 0,12 mg/l).

Tuy nhiên, quy định nêu trên được áp dụng ở nhiệt độ $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ và độ ẩm tương đối $50 \pm 5\%$, vốn là các điều kiện tiêu chuẩn được xác định bởi JIS K 5600-1-6:1999, và lượng phát thải formaldehyt ở các môi trường có nhiệt độ cao hơn không được quy định. Được dự đoán rằng phản ứng sinh formaldehyt được mô tả trong tài liệu phi sáng chế 1 được đẩy nhanh khi nhiệt độ tăng, và được coi rằng lượng phát thải formaldehyt cũng tăng. Do đó, có nhu cầu đối với kỹ thuật duy trì lượng phát thải formaldehyt giảm ngay cả ở môi trường nhiệt độ cao.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề kỹ thuật cần được giải quyết bởi sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất chế phẩm nhựa este vinyl có khả năng duy trì lượng phát thải formaldehyt giảm ngay cả ở môi trường nhiệt độ cao (ví dụ, 30°C) mà không làm chậm lại thời gian hóa rắn của nhựa.

Cách thức giải quyết vấn đề

Nhờ các nghiên cứu sâu rộng nhằm giải quyết các vấn đề trên đây, các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng, trong nhựa este vinyl thu được từ phản ứng của

nhựa epoxy và monoaxit chưa no, và chế phẩm nhựa este vinyl chứa monome chưa no chứa etylen, như styren, bằng cách sử dụng kết hợp chất tẩy tạp formaldehyt và amin bậc hai béo không vòng, lượng phát thải formaldehyt có thể được làm giảm hiệu quả hơn ở nhiệt độ tiêu chuẩn và ở nhiệt độ cao mà không làm chậm lại thời gian hóa rắn của nhựa.

Cụ thể, sáng chế đề cập đến các mục từ [1] đến [9] sau đây.

[1] Chế phẩm nhựa este vinyl bao gồm nhựa este vinyl (A), chất tẩy tạp formaldehyt (B), hợp chất amin bậc hai (C), và monome chưa no chứa etylen (D), trong đó hợp chất amin bậc hai là amin bậc hai béo không vòng.

[2] Chế phẩm nhựa este vinyl theo mục [1], trong đó hàm lượng của hợp chất amin bậc hai (C) nằm trong khoảng từ 0,03 đến 5,0 phần khối lượng theo 100 phần khối lượng của tổng lượng các hợp phần có thể trùng hợp gốc.

[3] Chế phẩm nhựa este vinyl theo mục [1] hoặc [2], trong đó hợp chất amin bậc hai (C) là amin bậc hai béo mạch thẳng.

[4] Chế phẩm nhựa este vinyl theo mục [1] hoặc [2], trong đó hợp chất amin bậc hai (C) là ít nhất một hợp chất được chọn từ dietylamin, di(n-propyl)amin, di(n-butyl)amin, di(n-hexyl)amin, di(n-octyl)amin, dialylamin, n-butyletylamin, iminodioxetonitril, dibenzylamin, di(isopropyl)amin, di(isobutyl)amin, di(sec-butyl)amin, di(2-ethylhexyl)amin, dicyclohexylamin, etylxyclohexylamin, và benzylisopropylamin.

[5] Chế phẩm nhựa este vinyl theo mục bất kỳ trong số các mục từ [1] đến [4], trong đó hàm lượng của chất tẩy tạp formaldehyt (B) nằm trong khoảng từ 0,03 đến 20 phần khối lượng theo 100 phần khối lượng của tổng lượng

các hợp phần có thể trùng hợp gốc.

[6] Chế phẩm nhựa este vinyl theo mục bất kỳ trong số các mục từ [1] đến [5], trong đó nhựa este vinyl (A) bao gồm ít nhất một nhựa được chọn từ nhựa este vinyl kiểu bisphenol và nhựa este vinyl kiểu novolak phenol.

[7] Chế phẩm nhựa este vinyl theo mục bất kỳ trong số các mục từ [1] đến [6], còn bao gồm chất đẩy nhanh hóa rắn (E).

[8] Chế phẩm nhựa este vinyl theo mục bất kỳ trong số các mục từ [1] đến [7], còn bao gồm chất khơi mào trùng hợp gốc (F).

[9] Vật liệu compozit bao gồm chế phẩm nhựa este vinyl theo mục bất kỳ trong số các mục từ [1] đến [8] và ít nhất một chất được chọn từ vật liệu gia cường sợi, chất độn, và cốt liệu.

[10] Sản phẩm hóa rắn chứa chế phẩm nhựa este vinyl theo mục bất kỳ trong số các mục từ [1] đến [8].

[11] Sản phẩm hóa rắn chứa vật liệu compozit theo mục [9].

Hiệu quả có lợi của sáng chế

Theo sáng chế, có thể tạo ra nhựa este vinyl, trong đó lượng phát thải formaldehyt giảm được duy trì ngay cả ở môi trường nhiệt độ cao mà không làm chậm lại thời gian hóa rắn của nhựa.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sau đây, sáng chế sẽ được mô tả chi tiết hơn.

Chế phẩm nhựa este vinyl

Chế phẩm nhựa este vinyl bao gồm ít nhất là nhựa este vinyl (A), chất tẩy tạp formaldehyt (B), hợp chất amin bậc hai (C), và monome chưa no chứa etylen (D).

Nhựa este vinyl (A)

Nói chung, nhựa este vinyl (A) là hợp chất có liên kết chưa bão hòa trùng hợp được thu được bằng phản ứng mở vòng của nhóm epoxy của hợp chất epoxy (a) có hai hoặc nhiều hơn hai nhóm epoxy, với nhóm carboxy của monoaxit chưa no (b) có liên kết chưa bão hòa trùng hợp được và nhóm carboxy. Nhựa este vinyl (A) như vậy được mô tả, ví dụ, trong tài liệu Sổ tay nhựa polyeste (Polyester Resin Handbook) (được xuất bản bởi The Nikkan Kogyo Shimbun, Ltd., 1988). Trong sáng chế, nhựa este vinyl (A) và monome chưa no chứa etylen (D) được mô tả sau được gọi chung là các hợp phần có thể trùng hợp gốc.

Hợp chất epoxy (a)

Hợp chất epoxy (a) không bị giới hạn cụ thể miễn là nó là hợp chất có hai hoặc nhiều hơn hai nhóm epoxy. Tốt hơn, nếu hợp chất epoxy (a) bao gồm ít nhất một nhựa được chọn từ nhựa epoxy kiểu bisphenol và nhựa epoxy kiểu novolak phenol. Theo cách tương ứng, có thể thu được nhựa este vinyl kiểu bisphenol từ nhựa epoxy kiểu bisphenol, và có thể thu được nhựa este vinyl kiểu novolak phenol từ nhựa epoxy kiểu novolak phenol. Bằng cách sử dụng hợp chất epoxy (a) có hai hoặc nhiều hơn hai nhóm epoxy được mô tả trên đây, độ bền cơ học và tính chống ăn mòn của sản phẩm hóa rắn chứa chế phẩm nhựa este vinyl có thể được cải thiện hơn nữa.

Các ví dụ về nhựa epoxy kiểu bisphenol bao gồm các nhựa thu được bằng

cách cho hợp chất bisphenol, như bisphenol A, bisphenol F, bisphenol S, và tetrabromobisphenol A, phản ứng với epiclohydrin hoặc metylepiclohydrin, và các nhựa thu được bằng cách cho ete glycidyl của bisphenol A, phản ứng với sản phẩm ngưng tụ của hợp chất bisphenol, và epiclohydrin hoặc metylepiclohydrin được đề cập trên đây.

Các ví dụ về nhựa epoxy kiểu novolak phenol bao gồm các nhựa thu được bằng cho phenol novolak hoặc cresol novolak phản ứng với epiclohydrin hoặc metylepiclohydrin.

Monoaxit chưa no (b)

Monoaxit chưa no (b) không bị giới hạn cụ thể miễn là nó là axit monocarboxylic có liên kết chưa bão hòa trùng hợp được, nhưng tốt hơn là ít nhất một axit được chọn từ axit acrylic, axit metacrylic, axit crotonic, và axit xinamic, tốt hơn nữa là axit acrylic hoặc axit metacrylic, và còn tốt hơn nữa là axit metacrylic. Vì nhựa este vinyl (A) thu được bằng phản ứng của axit metacrylic và hợp chất epoxy (a) có tính chống thủy phân cao đối với axit và kiềm, tính chống ăn mòn của sản phẩm hóa rắn chứa chế phẩm nhựa este vinyl có thể được cải thiện hơn nữa.

Khi hợp chất epoxy (a) và monoaxit chưa no (b) được đưa vào phản ứng mở vòng, lượng monoaxit chưa no (b) được sử dụng tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,3 đến 1,5 đương lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,4 đến 1,2 đương lượng, và còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,0 đương lượng, theo một đương lượng của nhóm epoxy của hợp chất epoxy (a). Khi lượng monoaxit chưa no (b) được sử dụng nằm trong khoảng từ 0,3 đến 1,5 đương lượng theo một

đương lượng của nhóm epoxy của hợp chất epoxy (a), có thể thu được sản phẩm hóa rắn có đủ độ cứng bằng phản ứng trùng hợp gốc của chế phẩm nhựa este vinyl.

Phương pháp tổng hợp nhựa este vinyl (A)

Nhựa este vinyl (A) có thể được tổng hợp bằng phương pháp tổng hợp đã biết. Các ví dụ về phương pháp để tổng hợp nhựa este vinyl (A) bao gồm phương pháp trong đó hợp chất epoxy (a) và monoaxit chưa no (b) được hòa tan trong dung môi (G) nếu thích hợp, và được cho phản ứng ở 70 đến 150°C, tốt hơn là 80 đến 140°C, và tốt hơn nữa là 90 đến 130°C, trong bình phản ứng có khả năng được gia nhiệt và được trang bị máy khuấy với sự có mặt của chất xúc tác este hóa.

Mặc dù không có giới hạn cụ thể đối với chất xúc tác este hóa, một hoặc nhiều chất xúc tác đã biết, ví dụ, amin bậc ba, như trietylamin, N,N-dimethylbenzylamin, N,N-dimetylanilin, 2,4,6-tris(dimetylaminometyl)phenol và diazabicyclooctan, hợp chất phospho, như triphenylphosphin, và benzyltriphenylphosphoni clorua, hoặc dietylamin hydroclorua, có thể được sử dụng.

Monoaxit chưa no (b) chưa phản ứng bất kỳ sau khi tổng hợp nhựa este vinyl (A) được coi là monome chưa no chứa etylen (D) được mô tả sau.

Chất tẩy tạp formaldehyt (B)

Để dùng làm chất tẩy tạp formaldehyt (B), các chất đã biết thông thường có thể được sử dụng. Cụ thể, các ví dụ về chất tẩy tạp formaldehyt (B) bao gồm các hợp chất β -diketon, như axetylaxeton, và dimedon; các hợp chất β -ketoeste, như metyl axetoaxetat, etyl axetoaxetat, α -axetyl- γ -butyrolacton, và

axetoaxetoxyetyl (met)acrylat; các hợp chất este malonat, như dimetyl malonat, dietyl malonat, dibutyl malonat, dioctyl malonat, và axit Meldrum; các hợp chất este xyanoaxetat, như etyl xyanoaxetat; các hợp chất axetoaxetamit, như N,N-dimetylxetoaxetamit, và N-pyrolidinoaxetoaxetamit; các hợp chất ure, như ure, etylenure, axetylure, dimetylure, và axit barbituric; các hợp chất thioure, như thioure, và etylthioure; các hợp chất hydroxybenzen, như phenol, cresol, catechol, t-butylcatechol, resorxinol, hydroquinon, metylhydroquinon, dimetylhydroquinon, trimetylhydroquinon, t-butylhydroquinon, metoquinon, naphthoquinon, phloroglucinol, 1,2,3-trihydroxybenzen, và 1,2,4-trihydroxybenzen; các hợp chất hydrazit, như dihydrazit succinic, và dihydrazit adipic; và các hợp chất hydantoin, như hydantoin và N,N-dimetylhydantoin.

Chất tẩy tạp formaldehyt (B) tốt hơn là hợp chất β -diketon, hợp chất β -ketoeste, hợp chất este malonat, hợp chất axetoaxetamit, hợp chất ure, hoặc hợp chất hydroxybenzen, hoặc tổ hợp của chúng, và tốt hơn nữa là axetylaxeton, dimedon, etyl axetoaxetat, axetoaxetoxyetyl (met)acrylat, dietyl malonat, axit Meldrum, N,N-dimetylxetoaxetamit, N-pyrolidinoaxetoaxetamit, etylenure, axit barbituric, resorxinol, hoặc phloroglucinol, hoặc tổ hợp của chúng, và còn tốt hơn nữa là axetylaxeton, axetoaxetoxyetyl (met)acrylat, axit Meldrum, N,N-dimetylxetoaxetamit, N-pyrolidinoaxetoaxetamit, etylenure, axit barbituric, resorxinol, hoặc phloroglucinol, hoặc tổ hợp của chúng.

Chất tẩy tạp formaldehyt (B) có thể được hòa tan trong dung môi (G) như được mô tả sau và được thêm vào chế phẩm nhựa este vinyl, hoặc có thể được hòa tan trong monome chưa no chứa etylen (D) được mô tả sau và được thêm vào chế

phẩm nhựa este vinyl. Tổng hàm lượng của chất tẩy tạp formaldehyt (B) tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,03 đến 20 phần khối lượng, tốt hơn nữa là từ 0,05 đến 15 phần khối lượng, và còn tốt hơn nữa là từ 0,1 đến 10 phần khối lượng, theo 100 phần khối lượng của tổng lượng các hợp phần có thể trùng hợp gốc. Khi hàm lượng của chất tẩy tạp formaldehyt (B) nằm trong khoảng từ 0,03 đến 20 phần khối lượng theo 100 phần khối lượng của tổng lượng các hợp phần có thể trùng hợp gốc, có thể thu được hiệu quả làm giảm formaldehyt mà không làm suy giảm các tính chất cơ học của sản phẩm hóa rắn chứa chế phẩm nhựa este vinyl.

Hợp chất mà cũng tương ứng với hợp chất amin bậc hai (C) được mô tả sau trong số các chất tẩy tạp formaldehyt (B) được coi là hợp chất amin bậc hai (C) hơn là chất tẩy tạp formaldehyt (B). Ngoài ra, hợp chất mà cũng tương ứng với monome chưa no chứa etylen (D) được mô tả sau trong số các chất tẩy tạp formaldehyt (B) được coi là chất tẩy tạp formaldehyt (B).

Hợp chất amin bậc hai (C)

Hợp chất amin bậc hai (C) là amin bậc hai béo không vòng. Bằng cách sử dụng amin bậc hai béo không vòng, lượng phát thải formaldehyt có thể được làm giảm mà không làm chậm lại thời gian hóa rắn của nhựa. Không mong muốn bị ràng buộc bởi bất kỳ lý thuyết nào, tin rằng hợp chất amin bậc hai (C) đóng vai trò làm chất xúc tác để thúc đẩy phản ứng hóa học của formaldehyt với chất tẩy tạp formaldehyt (B) bằng cách phản ứng với formaldehyt để tạo ra chất trung gian imini và thông qua chất trung gian imini này. Liên quan đến hợp chất amin bậc hai (C), “không vòng” nghĩa là nguyên tử nitơ của amin không được chứa trong bất kỳ cấu trúc vòng nào, và “béo” nghĩa là nhóm béo được liên kết trực tiếp với

nguyên tử nitơ của amin, và nhóm béo có thể có nhóm thế, như nhóm hydroxy, nguyên tử halogen (nhóm halogen), nhóm nitril, nhóm alkoxy, và nhóm thơm. Các ví dụ về amin vòng bao gồm pyrrolidin, piperidin, pyrol, pyridin, imidazol, và morpholin. Các ví dụ về amin không béo bao gồm anilin, toluidin, N-metylanilin, và 3-metoxydiphenylamin.

Các ví dụ về amin bậc hai béo không vòng bao gồm amin bậc hai béo mạch. Amin bậc hai béo không vòng có thể là amin bậc hai béo mạch thẳng hoặc amin bậc hai béo có mạch nhánh, và tốt hơn là amin bậc hai béo mạch thẳng.

Cụ thể, các ví dụ về amin bậc hai béo không vòng bao gồm các amin bậc hai béo mạch thẳng, như dimetylamin, dietylamín, di(n-propyl)amin, di(n-butyl)amin, di(n-pentyl)amin, di(n-hexyl)amin, di(n-heptyl)amin, di(n-octyl)amin, di(n-nonyl)amin, di(n-dexyl)amin, di(n-undexyl)amin, di(n-dodexyl)amin, dialylamin, dipropargylamin, etylmetylamin, n-propyletylamin, n-butyletylamin, etyl(n-heptyl)amin, n-butylmetylamin, metyloctadexylamin, n-butylalylamin, dietanolamin, bis(2-cloetyl)amin, iminodioxetonitril, 3,3'-iminodipropionitril, 2-(metylamin)etanol, 3-(metylamin)-1-propanol, N-(2-metoxyletyl)metylamin, N-(2-metoxyletyl)etylamin, bis(2-metoxyletyl)amin, bis(2-etoxyetyl)amin, dibenzylamin, và benzyletylamin; và các amin bậc hai béo có mạch nhánh, như di(iso-propyl)amin, di(iso-butyl)amin, di(sec-butyl)amin, di(t-butyl)amin, di(2-ethylhexyl)amin, iso-propyletylamin, iso-butyletylamin, sec-butyletylamin, t-butyletylamin, iso-butylmetylamin, sec-butylmetylamin, t-butylmetylamin, iso-butylalylamin, sec-butylalylamin, t-butylalylamin, dicyclohexylamin, metylxyclohexylamin, etylxyclohexylamin, n-

propylxyclohexylamin, iso-propylxyclohexylamin, benzyl(iso-propyl)amin, và benzyl(t-butyl)amin.

Hợp chất amin bậc hai (C) tốt hơn là dietylamin, di(n-propyl)amin, di(n-butyl)amin, di(n-hexyl)amin, di(n-octyl)amin, dialylamin, n-butyletylamin, iminodioxetonitril, dibenzylamin, di(iso-propyl)amin, di(iso-butyl)amin, di(sec-butyl)amin, di(2-ethylhexyl)amin, dioxyclohexylamin, etylxyclohexylamin, hoặc benzyl(iso-propyl)amin, hoặc tổ hợp của chúng.

Amin bậc hai (C) có thể được hòa tan trong dung môi (G) được mô tả sau và được thêm vào chế phẩm nhựa este vinyl, hoặc có thể được hòa tan trong monome chưa no chứa etylen (D) được mô tả sau và được thêm vào chế phẩm nhựa este vinyl. Amin bậc hai (C) có thể được thêm ở dạng muối với axit hữu cơ hoặc axit vô cơ, như muối hydroclorua hoặc muối axetat.

Hàm lượng của amin bậc hai (C) tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,03 đến 5,0 phần khối lượng, tốt hơn nữa là từ 0,05 đến 4,0 phần khối lượng, và còn tốt hơn nữa là từ 0,08 đến 3,0 phần khối lượng, theo 100 phần khối lượng của tổng lượng các hợp phần có thể trùng hợp gốc. Khi hàm lượng của amin bậc hai (C) nằm trong khoảng từ 0,03 đến 5,0 phần khối lượng theo 100 phần khối lượng của tổng lượng các hợp phần có thể trùng hợp gốc, có thể thu được hiệu quả làm giảm formaldehyt mà không làm suy giảm các tính chất cơ học của sản phẩm hóa rắn chứa chế phẩm nhựa este vinyl.

Hợp chất mà cũng tương ứng với monome chưa no chứa etylen (D) được mô tả sau trong số các amin bậc hai (C) thì được coi là amin bậc hai (C).

Monome chưa no chứa etylen (D)

Monome chưa no chứa etylen (D) không bị giới hạn cụ thể miễn là nó là hợp chất có liên kết chưa bão hòa kiểu etylen, và số lượng các liên kết chưa bão hòa kiểu etylen trong hợp chất có thể là một hoặc nhiều liên kết. Các ví dụ về monome chưa no chứa etylen (D) bao gồm các hợp chất vinyl, như styren, vinyltoluen, t-butylstyren, metoxystyren, divinylbenzen, vinylnaphtalen, và axenaphtylen; và các (met)acrylat, như metyl (met)acrylat, etyl (met)acrylat, propyl (met)acrylat, n-butyl (met)acrylat, t-butyl (met)acrylat, 2-ethylhexyl (met)acrylat, isodexyl (met)acrylat, lauryl (met)acrylat, tridexyl (met)acrylat, stearyl (met)acrylat, xyclohexyl (met)acrylat, furfuryl (met)acrylat, tetrahydrofurfuryl (met)acrylat, phenyl (met)acrylat, benzyl (met)acrylat, phenoxyetyl (met)acrylat, dioxyclopentenyl (met)acrylat, dioxyclopentenyl oxyetyl (met)acrylat, alyl (met)acrylat, isobornyl (met)acrylat, etylen glycol di(met)acrylat, dietylen glycol di(met)acrylat, propylen glycol di(met)acrylat, neopentyl glycol di(met)acrylat, trixycloodecanol di(met)acrylat, và trimetylolpropan tri(met)acrylat. “(Met)acrylat” trong sáng chế nghĩa là “acrylat” hoặc “metacrylat”.

Hàm lượng của monome chưa no chứa etylen (D) tốt hơn là nằm trong khoảng từ 15 đến 85% khối lượng, tốt hơn nữa là từ 25 đến 75% khối lượng, và còn tốt hơn nữa là từ 30 đến 65% khối lượng, trong các hợp phần có thể trùng hợp gốc. Khi hàm lượng của monome chưa no chứa etylen (D) nằm trong khoảng từ 15 đến 85% khối lượng trong các hợp phần có thể trùng hợp gốc, thì độ bền cơ học của sản phẩm hóa rắn chứa chế phẩm nhựa este vinyl có thể được cải thiện.

Chất đẩy nhanh hóa rắn (E)

Chế phẩm nhựa este vinyl có thể bao gồm một hoặc nhiều chất đẩy nhanh hóa rắn (E), để đẩy nhanh phản ứng trùng hợp gốc của chế phẩm. Các chất đẩy nhanh hóa rắn (E) được ưu tiên có thể được chọn phụ thuộc vào các điều kiện, như nhiệt độ và thời gian hóa rắn. Chất đẩy nhanh hóa rắn (E) không bị giới hạn cụ thể, nhưng muối của nguyên tố kim loại và axit hữu cơ được ưu tiên. Các ví dụ về chất đẩy nhanh hóa rắn (E) như vậy bao gồm các chất đẩy nhanh hóa rắn trên cơ sở coban, các chất đẩy nhanh hóa rắn trên cơ sở vanadi, và các chất đẩy nhanh hóa rắn trên cơ sở mangan, và cụ thể là, coban naphtenat, coban octylat, kẽm octylat, vanadi octylat, đồng naphtenat, và bari naphtenat.

Các ví dụ về chất đẩy nhanh hóa rắn (E) mà không phải là các chất trên đây bao gồm anilin, các anilin được thế ở N,N, như N,N-dimetylanilin, p-toluidin, các p-toluidin được thế ở N,N, như N,N-dimetyl-p-toluidin, và N,N-bis(2-hydroxyetyl)-p-toluidin, và các 4-(amino được thế ở N,N)benzaldehyt, như 4-(N,N-dimetylamino)benzaldehyt, và 4-[N,N-bis(2-hydroxyetyl)amino]benzaldehyt. Chất đẩy nhanh hóa rắn (E) có thể được sử dụng kết hợp với muối nêu trên của nguyên tố kim loại và axit hữu cơ.

Lượng chất đẩy nhanh hóa rắn (E) được thêm tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,01 đến 6,0 phần khối lượng, tốt hơn nữa là từ 0,05 đến 4,0 phần khối lượng, và còn tốt hơn nữa là từ 0,1 đến 3,0 phần khối lượng, theo 100 phần khối lượng của tổng lượng các hợp phần có thể trùng hợp gốc. Khi lượng chất đẩy nhanh hóa rắn (E) được thêm nằm trong khoảng từ 0,01 đến 6,0 phần khối lượng theo 100 phần khối lượng của tổng lượng các hợp phần có thể trùng hợp gốc, thì phản ứng trùng hợp gốc của chế phẩm nhựa este vinyl có thể tiến hành nhanh chóng thậm

chỉ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ nhiệt độ thấp đến nhiệt độ cao.

Chất khơi mào trùng hợp gốc (F)

Bằng cách thêm chất khơi mào trùng hợp gốc (F) làm tác nhân hóa rắn vào chế phẩm nhựa este vinyl, chế phẩm nhựa este vinyl có thể được hóa rắn hiệu quả hơn. Khi chất khơi mào trùng hợp gốc (F) được thêm vào chế phẩm nhựa este vinyl, quá trình hóa rắn của chế phẩm nhựa este vinyl bắt đầu, và do đó, khi chế phẩm nhựa este vinyl được lưu giữ, mong muốn thêm chất khơi mào trùng hợp gốc (F) vào chế phẩm ngay trước khi sử dụng.

Chất khơi mào trùng hợp gốc (F) có thể được chọn thích hợp phụ thuộc vào các điều kiện sử dụng và hóa rắn dự định. Chất khơi mào trùng hợp gốc (F) không bị giới hạn cụ thể, và chất khơi mào gốc nhiệt đã biết hoặc chất khơi mào gốc quang có thể được sử dụng.

Các ví dụ về chất khơi mào gốc nhiệt bao gồm các diaxyl peroxit, như benzoyl peroxit, các peroxyeste, như t-butylperoxybenzoat, các hydroperoxit, như cumen hydroperoxit, các dialkyl peroxit, như dicumyl peroxit, các keton peroxit, như metyl etyl keton peroxit, và axetylaxeton peroxit, và các peroxit hữu cơ, như các peroxyketal, các alkyl pereste, và các percarbonat.

Các ví dụ về chất khơi mào gốc quang bao gồm các hợp chất carbonyl, như axetophenon, 2,2-dimetoxi-2-phenylaxetophenon, 2,2-dietoxyaxetophenon, 4-isopropyl-2-hydroxy-2-metylpropiophenon, 2-hydroxy-2-metylpropiophenon, 4,4'-bis(diethylamino)benzophenon, benzophenon, metyl(o-benzoyl)benzoat, 1-phenyl-1,2-propandion-2-(o-etoxycarbonyl)oxim, 1-phenyl-1,2-propandion-2-(o-benzoyl)oxim, benzoin, ete benzoin metyl, ete benzoin etyl, ete benzoin

isopropyl, ete benzoin isobutyl, ete benzoin octyl, benzil, benzil dimetyl ketal, benzil dietyl ketal, và diaxetyl; các dẫn xuất antraquinon hoặc thioxanton, như metylantraquinon, cloantraquinon, clothioxanton, 2-metylthioxanton, và 2-isopropylthioxanton; và các hợp chất lưu huỳnh, như diphenyldisulfua, và dithiocarbamat.

Lượng chất khơi mào trùng hợp gốc (F) được thêm tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 10,0 phần khối lượng, tốt hơn nữa là từ 0,2 đến 6,0 phần khối lượng, và còn tốt hơn nữa là từ 0,3 đến 3,5 phần khối lượng, theo 100 phần khối lượng của tổng lượng các hợp phần có thể trùng hợp gốc. Khi lượng chất khơi mào trùng hợp gốc (F) được thêm nằm trong khoảng từ 0,1 đến 10,0 phần khối lượng theo 100 phần khối lượng của tổng lượng các hợp phần có thể trùng hợp gốc, thì có thể thu được sản phẩm hóa rắn có đủ độ cứng bằng cách đẩy nhanh phản ứng trùng hợp gốc của chế phẩm nhựa este vinyl.

Dung môi (G)

Các ví dụ về dung môi được sử dụng để tổng hợp nhựa este vinyl (A), hoặc được sử dụng trong chế phẩm nhựa este vinyl bao gồm các hydrocacbon béo và vòng béo, như heptan, hexan, xyclohexan, và metylxyclohexan; các hydrocacbon thơm, như toluen, và xylen; các hợp chất este, như etyl axetat, n-propyl axetat, n-butyl axetat, dimetyl cacbonat, etyl metyl cacbonat, và dietyl cacbonat; các rượu, như metanol, etanol, isopropanol, isobutanol, xyclohexanol, etylen glycol, và glyxerin; các hợp chất chứa halogen, như diclometan, clorofom, cacbon tetracloet, 1,2-dicloetan, 1,1,2,2-tetracloetan, và cacbon disulfua; các keton, như axeton, metyl etyl keton, metyl isobutyl keton, và xyclohexanon; các

ete, như ete dietyl, tetrahydrofuran, 1,4-dioxan, ete etylen glycol monoetyl, và ete etylen glycol mono(n-butyl); và các dung môi hữu cơ, như axetonitril, N-metylpyrrolidon, N,N-dimetylformamit, và các cồn khoáng. Để dùng làm dung môi (G), monome chưa no chứa etylen (D) nêu trên, như styren, có thể được sử dụng. Hàm lượng của dung môi (G) tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0 đến 20 phần khối lượng, tốt hơn nữa là từ 0 đến 15 phần khối lượng, và còn tốt hơn nữa là từ 0 đến 10 phần khối lượng, theo 100 phần khối lượng của tổng lượng các hợp phần có thể trùng hợp gốc. Monome chưa no chứa etylen (D) mà cũng có thể được sử dụng làm dung môi (G) được coi là monome chưa no chứa etylen (D) hơn là dung môi (G) liên quan đến nội dung trên đây. Khi chế phẩm nhựa este vinyl được hóa rắn, tốt hơn là tách dung môi (G) bằng cách làm bay hơi, v.v., trước khi hóa rắn.

Các chất phụ gia

Một hoặc nhiều chất phụ gia có thể được trộn thích hợp vào chế phẩm nhựa este vinyl trong khoảng không làm ảnh hưởng đến hiệu quả của sáng chế hoặc trong khoảng không làm giảm độ bền cơ học của sản phẩm hóa rắn của chế phẩm này.

Các ví dụ về chất phụ gia bao gồm chất ức chế trùng hợp gốc, tác nhân tạo ra hiện tượng sol-gel thuận nghịch, chất trợ tạo ra hiện tượng sol-gel thuận nghịch, chất làm đặc, chất tạo màu, chất dẻo hóa, và sáp.

Chất ức chế trùng hợp gốc là hợp chất khác với các chất được liệt kê trong chất tẩy tạp formaldehyt (B). Các ví dụ về chất ức chế trùng hợp gốc bao gồm các hợp chất benzoquinon, như benzoquinon, và metyl-p-benzoquinon, các hợp chất gốc nitroxyl, như 2,2,6,6-tetrametylpiperidin-1-oxyl, và lưu huỳnh thăng hoa.

Chất ức chế trùng hợp gốc có thể được sử dụng để tổng hợp nhựa este vinyl (A). Ít nhất một phần của chất ức chế trùng hợp được sử dụng để tổng hợp nhựa este vinyl (A) có thể được chứa trong chế phẩm nhựa este vinyl.

Các ví dụ về tác nhân tạo ra hiện tượng sol-gel thuận nghịch bao gồm bột vô cơ, như silic oxit.

Các ví dụ về chất trợ tạo ra hiện tượng sol-gel thuận nghịch bao gồm polyetylen glycol, glycerin, các amit axit polyhydroxycarboxylic, các muối amoni bậc bốn hữu cơ, và BYK-R-605 (được sản xuất bởi BYK Japan KK).

Các ví dụ về chất làm đặc bao gồm oxit kim loại, như magie oxit, canxi oxit, và kẽm oxit, và hydroxit kim loại, như magie hydroxit, và canxi hydroxit.

Các ví dụ về chất tạo màu bao gồm sắc tố hữu cơ, sắc tố vô cơ, và thuốc nhuộm.

Các ví dụ về chất dẻo hóa bao gồm các parafin được clo hóa, các este phosphoric, và các este phthalic.

Sáp có thể được thêm nhằm mục đích cải thiện các tính chất làm khô bề mặt của chế phẩm nhựa este vinyl do tác dụng chặn không khí trên bề mặt của sản phẩm hóa rắn của nó. Các ví dụ về sáp bao gồm sáp dầu mỏ, sáp olefin, sáp phân cực, và sáp đặc biệt.

Phương pháp sản xuất chế phẩm nhựa este vinyl

Chế phẩm nhựa este vinyl có thể thu được bằng cách trộn nhựa este vinyl (A), chất tẩy tạp formaldehyt (B), hợp chất amin bậc hai (C), và monome chưa no chứa etylen (D), và tùy ý là, chất đẩy nhanh hóa rắn (E), chất khơi mào trùng hợp

gốc (F), dung môi (G), chất phụ gia, v.v., bằng cách sử dụng máy khuấy, như loại Disper. Mặc dù không có giới hạn cụ thể đối với thứ tự trộn, khi chất khơi mào trùng hợp gốc (F) được thêm vào chế phẩm nhựa este vinyl, quá trình hóa rắn của chế phẩm nhựa este vinyl bắt đầu, và do đó, khi chế phẩm nhựa este vinyl được lưu giữ, mong muốn là thêm chất khơi mào trùng hợp gốc (F) vào chế phẩm ngay trước khi sử dụng. Khi chất tẩy tạp formaldehyt (B), hợp chất amin bậc hai (C), v.v., khó được hòa tan trong nhựa este vinyl (A), thì chất tẩy tạp formaldehyt (B), hợp chất amin bậc hai (C), v.v., có thể được hòa tan trong dung môi (G) hoặc monome chưa no chứa etylen (D) trước và sau đó được thêm.

Vật liệu compozit

Có thể thu được vật liệu compozit, ví dụ, bằng cách kết hợp chế phẩm nhựa este vinyl với ít nhất một chất được chọn từ vật liệu gia cường sợi, chất độn, và cốt liệu.

Vật liệu gia cường sợi, chất độn, và cốt liệu

Các ví dụ về vật liệu gia cường sợi bao gồm các vật liệu gia cường sợi hữu cơ hoặc vô cơ, tổng hợp hoặc tự nhiên, như sợi thủy tinh, sợi cacbon, sợi polyeste, sợi aramid, sợi vinylon, và sợi nano xenluloza.

Để dùng làm vật liệu gia cường sợi, ví dụ, sợi ngắn, sợi dài, sợi bện, sợi cắt nhỏ, tấm lót làm bằng sợi đơn cắt nhỏ, tấm lót làm bằng sợi đơn liên tục, sợi thô, sợi không dệt, như vải không dệt theo công nghệ dính kết kéo sợi (spunbond) hoặc vải không dệt theo công nghệ thổi chảy (meltblown), vải dệt, như vải sợi thô, hàng dệt thường, hàng dệt xa tanh hoặc hàng dệt vân chéo, dây bện, vải dệt ba chiều, hoặc dây bện ba chiều có thể được sử dụng.

Hàm lượng của vật liệu gia cường sợi có thể được xác định thích hợp phụ thuộc vào ứng dụng sử dụng và tính năng cần thiết của vật liệu composit, và không bị giới hạn cụ thể, và có thể nằm trong khoảng, ví dụ, từ 0,1 phần khối lượng đến 500 phần khối lượng theo 100 phần khối lượng của chế phẩm nhựa este vinyl.

Các ví dụ về chất độn bao gồm canxi cacbonat, nhôm hydroxit, tro bay, bari sulfat, bột talc, đất sét, bột thủy tinh, và bột gỗ, và chất độn vào khoảng rỗng, như vi cầu thủy tinh, vi cầu làm bằng nhựa saran, vi cầu làm bằng acrylonitril, và cầu silas, có thể cũng được sử dụng.

Hàm lượng của chất độn có thể được xác định thích hợp phụ thuộc vào ứng dụng sử dụng và tính năng cần thiết của vật liệu composit, và không bị giới hạn cụ thể, và có thể nằm trong khoảng, ví dụ, từ 10 phần khối lượng đến 500 phần khối lượng theo 100 phần khối lượng của chế phẩm nhựa este vinyl.

Các ví dụ về cốt liệu bao gồm cốt liệu thông thường, như cát silic, đá nghiền, và sỏi, cốt liệu tổng hợp được tổng hợp từ tro thiêu, v.v., và cốt liệu nhẹ.

Hàm lượng của cốt liệu có thể được xác định thích hợp phụ thuộc vào ứng dụng sử dụng và tính năng cần thiết của vật liệu composit, và không bị giới hạn cụ thể, và có thể nằm trong khoảng, ví dụ, từ 10 phần khối lượng đến 500 phần khối lượng theo 100 phần khối lượng của chế phẩm nhựa este vinyl.

Sản phẩm hóa rắn

Thu được sản phẩm hóa rắn thu được bằng hóa rắn chế phẩm nhựa este vinyl hoặc vật liệu composit.

Phương pháp hóa rắn chế phẩm nhựa este vinyl và vật liệu composit

Chế phẩm nhựa este vinyl và vật liệu compozit có thể được hóa rắn bằng phương pháp đã biết.

Các ví dụ về phương pháp để hóa rắn chế phẩm nhựa este vinyl hoặc vật liệu compozit bao gồm phương pháp trong đó chất khơi mào trùng hợp gốc (F) được thêm vào chế phẩm nhựa este vinyl hoặc vật liệu compozit, và chế phẩm hoặc vật liệu compozit được hóa rắn ở nhiệt độ thường hoặc bằng cách gia nhiệt, phương pháp trong đó vật liệu compozit được điều chế bằng cách sử dụng chế phẩm nhựa este vinyl chứa chất khơi mào trùng hợp gốc (F) được hóa rắn ở nhiệt độ thường hoặc bằng cách gia nhiệt, phương pháp trong đó chất đẩy nhanh hóa rắn (E) được thêm vào chế phẩm nhựa este vinyl hoặc vật liệu compozit và được trộn với chúng, và sau đó chất khơi mào trùng hợp gốc (F) được thêm vào đó, và hỗn hợp này được hóa rắn ở nhiệt độ thường hoặc bằng cách gia nhiệt, và phương pháp trong đó vật liệu compozit được điều chế bằng cách sử dụng chế phẩm nhựa este vinyl thu được bằng cách thêm vào đó chất đẩy nhanh hóa rắn (E) và trộn chúng, và tiếp tục thêm vào đó chất khơi mào trùng hợp gốc (F), được hóa rắn ở nhiệt độ thường hoặc bằng cách gia nhiệt. Phạm vi nhiệt độ cụ thể đối với nhiệt độ thường và quá trình gia nhiệt bao gồm, ví dụ, phạm vi nhiệt độ từ 15°C đến 200°C.

Phương pháp sử dụng chế phẩm nhựa este vinyl và vật liệu compozit

Chế phẩm nhựa este vinyl và vật liệu compozit có thể được sử dụng, ví dụ, làm vật liệu thô cho các chất dẻo được gia cường bằng sợi (fiber reinforced plastic, sau đây được gọi là “FRP”) thông thường được áp dụng cho các đường ống của nhà máy hóa chất, bể chứa hóa chất, hoặc vật liệu sửa chữa bê tông.

Phương pháp tạo ra FRP có thể được chọn thích hợp phụ thuộc vào mục đích, và không bị giới hạn cụ thể, và các ví dụ về nó bao gồm phương pháp trong đó chế phẩm nhựa este vinyl được phủ hoặc được đúc bằng máy trong khi được tẩm vào vật liệu gia cường sợi và được hóa rắn, và phương pháp trong đó vật liệu composit được phủ hoặc được đúc bằng máy và được hóa rắn.

Các ví dụ về phương pháp phủ hoặc đúc bằng máy chế phẩm nhựa este vinyl trong khi tẩm chế phẩm này vào vật liệu gia cường sợi và hóa rắn chế phẩm bao gồm phương pháp đúc xếp lớp thủ công (hand lay-up), phương pháp đúc chuyển nhựa, và phương pháp đúc chuyển nhựa được trợ giúp chân không.

Chế phẩm nhựa este vinyl có thể được phủ bằng cách sử dụng phương tiện bao đã biết, như bàn chải, trục lăn, cái bay, bàn xẻng, và xi lanh.

Các ví dụ về phương pháp phủ hoặc đúc bằng máy và hóa rắn vật liệu composit bao gồm phương pháp đúc phun, phương pháp đúc quấn sợi cơ bản, phương pháp đúc quấn tấm, phương pháp đúc đùn cán, và phương pháp đúc phun.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sau đây, sáng chế sẽ được mô tả cụ thể hơn có dựa vào các ví dụ, nhưng sáng chế không bị giới hạn bởi các ví dụ này

Tổng hợp nhựa este vinyl

(VE-1)

Bình bốn cổ dung tích 1 l được trang bị nhiệt kế, máy khuấy, đường nạp khí và bộ ngưng tụ hồi lưu được nạp 66,3 g axit metacrylic mà trong đó 434,5 g nhựa epoxy kiểu bisphenol A Araldite (nhãn hiệu đã đăng ký) AER-2603 (được

sản xuất bởi Asahi Kasei E-Materials Corp.) có đương lượng epoxy bằng 188,0, 125,3 g styren, và 0,13 g hydroquinon được hòa tan, và nhiệt độ được nâng trong khi khuấy. Khi nhiệt độ đạt 100 đến 110°C, 132,7 g axit metacrylic mà trong đó 1,9 g 2,4,6-tris(dimethylaminometyl)phenol (Seikuol (nhãn hiệu đã đăng ký) TDMP, được sản xuất bởi Seiko Chemical Co., Ltd.) được hòa tan được thêm từng giọt trong thời gian 30 phút và được cho phản ứng ở 130°C. Khi chỉ số axit đạt giá trị nhỏ hơn hoặc bằng 11 mgKOH/g, hỗn hợp được làm nguội, và khi nhiệt độ đạt giá trị nhỏ hơn hoặc bằng 110°C, 438,6 g styren và 0,2 g trimethylhydroquinon được thêm vào để tổng hợp nhựa este vinyl kiểu bisphenol A (VE-1), nhờ đó điều chế dung dịch styren chứa nhựa (VE-1) với lượng 47% khối lượng.

(VE-2)

Bình bốn cổ dung tích 1 l được trang bị nhiệt kế, máy khuấy, đường nạp khí và bộ ngưng tụ hồi lưu được nạp 473,0 g nhựa epoxy kiểu novolak phenol YDPN-638 (được sản xuất bởi Tohto Kasei Co., Ltd.) có đương lượng epoxy bằng 176,5, và nhiệt độ được nâng trong khi khuấy. Khi nhiệt độ đạt 80 đến 100°C, 77,0 g axit metacrylic mà trong đó 100,5 g styren và 0,6 g hydroquinon được hòa tan được nạp. Khi nhiệt độ đạt 100 đến 110°C, 153,8 g axit metacrylic mà trong đó 3,5 g 2,4,6-tris(dimethylaminometyl)phenol được hòa tan được thêm từng giọt trong thời gian 30 phút và được cho phản ứng ở 130°C. Khi chỉ số axit đạt giá trị nhỏ hơn hoặc bằng 18 mgKOH/g, hỗn hợp được làm nguội, và khi nhiệt độ đạt giá trị nhỏ hơn hoặc bằng 100°C, 201,0 g styren, 0,5 g trimethylhydroquinon, và 0,04 g hydroquinon được thêm vào để tổng hợp nhựa este vinyl kiểu novolak

phenol (VE-2), nhờ đó điều chế dung dịch styren chứa nhựa (VE-2) với lượng 30% khối lượng.

(VE-3)

100 phần khối lượng VE-1 được thêm 100 phần khối lượng VE-2 và được trộn để điều chế dung dịch styren của nhựa este vinyl (VE-3).

Ví dụ 1 đến 3 và ví dụ so sánh 1 đến 7

Điều chế chế phẩm nhựa este vinyl

Chất tẩy tạp formaldehyt, hợp chất amin, coban octylat 8% khối lượng, và chất khơi mào trùng hợp gốc 328E (nhãn hiệu đã đăng ký, được sản xuất bởi Kayaku Akzo Co., Ltd.) được lần lượt thêm vào 100 phần khối lượng dung dịch styren chứa VE-3 và được trộn theo tỷ lệ được thể hiện trong bảng 1, để thu được các chế phẩm nhựa este vinyl trong ví dụ 1 đến 3 và ví dụ so sánh 1 đến 7.

Đo thời gian gel hóa

Theo các tính chất hóa rắn ở nhiệt độ môi trường (phương pháp tỏa nhiệt) trong tài liệu “JIS K 6901:2008, Test methods for liquid unsaturated polyester resins”, thời gian khi chế phẩm nhựa bám dính vào đĩa thủy tinh bị đứt mà không tồn tại ở hình dạng giống như dây được xác định là thời gian gel hóa.

Đo độ phát thải formaldehyt ở 23°C

Mỗi trong số các chế phẩm nhựa este vinyl thu được trong các ví dụ 1 đến 3 và các ví dụ so sánh 1 đến 7 được phủ vào tấm thủy tinh (150 mm × 150 mm) trong khi được tẩm vào tấm thu được từ tấm lót làm bằng sợi đơn cắt nhỏ (150 mm × 150 mm, được sản xuất bởi Nitto Boseki Co., Ltd.), sao cho hàm lượng

thủy tinh bằng 30% khối lượng, và được hóa rắn bằng cách hóa rắn ở nhiệt độ tiêu chuẩn ($23 \pm 2^{\circ}\text{C}$) và độ ẩm tương đối 50% trong 7 ngày để chuẩn bị mẫu thử nghiệm.

Bằng cách sử dụng mẫu thử nghiệm thu được, theo phương pháp bình làm khô trong tài liệu “JIS K 5601-4-1:2012, Testing methods for paint components: Analysis for components emitted from film - Formaldehyde emission”, và lượng phát thải formaldehyt được đo ở nhiệt độ 23°C và độ ẩm tương đối 50%.

Đo độ phát thải formaldehyt ở 30°C

Theo cùng cách như phương pháp thử nghiệm trên đây ở 23°C , ngoại trừ việc hóa rắn được tiến hành trong 7 ngày ở các điều kiện nhiệt độ 30°C và độ ẩm tương đối 50%, và formaldehyt được thu gom ở nhiệt độ 30°C và độ ẩm tương đối 50%, lượng phát thải formaldehyt được đo ở nhiệt độ 30°C và độ ẩm tương đối 50%.

Xác định các tính chất FRP

Trên màng PET, mỗi trong số các chế phẩm nhựa este vinyl thu được ở các ví dụ 1 đến 3 và các ví dụ so sánh 1 đến 3 và 7 được phủ vào bản thu được từ tấm lót làm bằng sợi đơn cắt nhỏ (sợi thủy tinh, lớp trung gian, được sản xuất bởi Nitto Boseki Co., Ltd.) và tấm lót tạo bề mặt (sợi thủy tinh, lớp bề mặt, được sản xuất bởi Nitto Boseki Co., Ltd.) bằng phương pháp theo JIS K 7070:1999, trong khi được tẩm vào đó, và được hóa rắn ở 25°C trong 24 giờ. Sau đó, nó được hóa rắn ở 110°C trong 2 giờ để tạo ra sản phẩm hóa rắn FRP. Mẫu thử nghiệm có độ dài 80 mm $\times$ độ rộng 80 mm $\times$ độ dày 3 mm được cắt ra từ sản phẩm hóa rắn, và độ bền uốn, mô đun uốn, và độ cứng Barcol của mẫu thử nghiệm FRP thu được

được đo bằng các phương pháp theo JIS K 6911:2006.

Các chế phẩm và kết quả đo của các chế phẩm nhựa este vinyl được thể hiện trong bảng 1.

Bảng 1

Thành phần của chế phẩm nhựa este vinyl (parts by		Ví dụ 1	Ví dụ 2	Ví dụ 3	Ví dụ so sánh 1	Ví dụ so sánh 2	Ví dụ so sánh 3	Ví dụ so sánh 4	Ví dụ so sánh 5	Ví dụ so sánh 6	Ví dụ so sánh 7
(A) Nhựa este vinyl	VE-3	60,77	60,77	60,77	60,77	60,77	60,77	60,77	60,77	60,77	60,77
	Axetylaxeton	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,300	0,300	0,075	0,075
	Axetoaxetoxyetyl metacrylat	3	3	3	3	3	3	6	6	3	3
	Hydroquinon	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
	Trimetylhydroquinon	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
	(B) Tổng lượng	3,14	3,14	3,14	3,14	3,14	3,14	6,36	6,36	3,14	3,14
	Di-n-butylamin	0,40	0,60								
	Diethylamin hydrochlorua			0,40							
	Morpholin					0,40					
	Piperidin						0,40				
Các hợp chất amin khác	3-Metoxydiphenylamin (3MDA)							0,02			
	2,4,6-Tris(dimetyl)aminometylphenol	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,54	0,14
	n-Octylamin										0,40
	Styren	39,17	39,17	39,17	39,17	39,17	39,17	39,17	39,17	39,17	39,17
	Coban octylat 8% khối lượng	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
(D) Monome chưa no chứa etylen		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
(E) Chất đẩy nhanh hóa rắn		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
(F) Chất khơi mào trùng hợp gốc		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Chế phẩm nhựa		27	27	30	30	150	60	60	30	30	60
Sản phẩm hóa rắn	Thời gian gel hóa (phút)										
	Độ phát thải formaldehyt ở 30°C (mg/l)	0,10	0,10	0,15	0,35	0,24	0,07	0,32	0,35	0,35	0,24
	Độ phát thải formaldehyt ở 23°C (mg/l)	0,07	0,06	0,09	0,1	0,07	0,06	0,09	0,1	0,1	0,07
FRP	Độ bền uốn (MPa)	167	167	167	167	167	167	Không đo được	Không đo được	Không đo được	167
	Modun uốn (GPa)	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	Không đo được	Không đo được	Không đo được	6,7
	Độ cứng Barcol	55	55	55	55	55	55	Không đo được	Không đo được	Không đo được	55

Kết quả

Từ kết quả của các ví dụ và các ví dụ so sánh, rõ ràng là, bằng cách kết hợp chất tẩy tạp formaldehyt (B) và amin bậc hai béo không vòng (C), lượng phát thải formaldehyt giảm được duy trì không chỉ ở nhiệt độ tiêu chuẩn ($23 \pm 2^{\circ}\text{C}$) mà còn ở môi trường nhiệt độ cao (30°C) mà không làm chậm lại thời gian hóa rắn của nhựa.

Khả năng áp dụng công nghiệp

Vì chế phẩm nhựa este vinyl theo sáng chế có lượng phát thải formaldehyt nhỏ trong khi hóa rắn không chỉ ở nhiệt độ tiêu chuẩn mà còn ở môi trường nhiệt độ cao, như được so sánh với chế phẩm thông thường, nó ít có khả năng phát thải formaldehyt trong các môi trường xây dựng khác nhau và có ít ảnh hưởng đến môi trường và cơ thể người.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chế phẩm nhựa este vinyl bao gồm nhựa este vinyl (A), chất tẩy tạp formaldehyt (B), hợp chất amin bậc hai (C), và monome chưa no chứa etylen (D), trong đó hợp chất amin bậc hai là amin bậc hai béo không vòng, trong đó hàm lượng của hợp chất amin bậc hai (C) nằm trong khoảng từ 0,03 đến 5,0 phần khối lượng so với 100 phần khối lượng của tổng lượng của các hợp phần có thể trùng hợp gốc.
2. Chế phẩm nhựa este vinyl theo điểm 1, trong đó hợp chất amin bậc hai (C) là amin bậc hai béo mạch thẳng.
3. Chế phẩm nhựa este vinyl theo điểm 1 hoặc 2, trong đó hợp chất amin bậc hai (C) ít nhất là một hợp chất được chọn từ dietylamin, di(n-propyl)amin, di(n-butyl)amin, di(n-hexyl)amin, di(n-octyl)amin, dialylamin, n-butyletylamin, iminodioxetonitril, dibenzylamin, di(isopropyl)amin, di(isobutyl)amin, di(sec-butyl)amin, di(2-ethylhexyl)amin, dicyclohexylamin, etylxyclohexylamin, và benzylisopropylamin.
4. Chế phẩm nhựa este vinyl theo điểm 1 hoặc 2, trong đó hàm lượng của chất tẩy tạp formaldehyt (B) nằm trong khoảng từ 0,03 đến 20 phần khối lượng so với 100 phần khối lượng của tổng lượng của các hợp phần có thể trùng hợp gốc.
5. Chế phẩm nhựa este vinyl theo điểm 1 hoặc 2, trong đó nhựa este vinyl (A) bao gồm ít nhất một nhựa được chọn từ nhựa este vinyl kiểu bisphenol và nhựa este vinyl kiểu novolak phenol.
6. Chế phẩm nhựa este vinyl theo điểm 1 hoặc 2, còn chứa chất tăng tốc hóa rắn (E).

7. Chế phẩm nhựa este vinyl theo điểm 1 hoặc 2, còn chứa chất khơi mào trùng hợp gốc (F).
8. Vật liệu compozit bao gồm chế phẩm nhựa este vinyl theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7 và ít nhất một thành phần được chọn từ vật liệu gia cường sợi, chất độn, và cốt liệu.
9. Sản phẩm hóa rắn của chế phẩm nhựa este vinyl theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7.
10. Sản phẩm hóa rắn của vật liệu compozit theo điểm 8.