



(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)



1-0052830

(51)^{2020.01} C08G 18/48; C08G 18/32; C08G 18/34; (13) B
C08G 18/38; C09J 175/08; C08G 18/08;
C08G 18/76; C08K 3/105; C09D 175/08;
C08G 18/66

(21) 1-2022-02330

(22) 13/10/2020

(86) PCT/EP2020/078755 13/10/2020

(87) WO 2021/074134 22/04/2021

(30) 19203908.9 17/10/2019 EP

(45) 27/10/2025 451

(43) 25/07/2022 412A

(73) SAINT-GOBAIN WEBER (FR)

2-4 rue Marco Polo, 94370 Sucy-en-Brie, France

(72) RIBEIRO DE SOUSA FERREIRA, Pedro Miguel (PT); HESSELBARTH, Frank (DE).

(74) Công ty TNHH Quốc tế D & N (D&N INTERNATIONAL CO.,LTD.)

(54) CHẤT LÀM PHÂN TÁN POLYURETAN NỀN NƯỚC, PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ CHẤT NÀY VÀ PHƯƠNG PHÁP PHỦ NỀN BAO GỒM BƯỚC PHỦ CHẤT NÀY

(21) 1-2022-02330

(57) Sáng chế đề cập đến chất làm phân tán polyuretan nền nước bao gồm:

- các hạt polyuretan anion bao gồm cả các gốc carboxylat treo tự do có công thức $\text{-COO}^- \text{M}^+$ trong đó M^+ là cation thu được từ phản ứng trung hòa các nhóm axit carboxylic bằng bazơ, và các nhóm carboxylat este treo thu được từ phản ứng este hóa của các nhóm axit carboxylic tự do với epoxysilan,
- các hạt liên kết ngang bằng hợp chất kim loại chuyển tiếp không tan được trong nước.

Sáng chế còn đề cập đến phương pháp điều chế chất này và phương pháp phủ nền bao gồm phủ chất làm phân tán polyuretan nền nước này lên trên nền và để khô, tốt hơn là không áp dụng nhiệt hoặc bức xạ bất kỳ.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chế phẩm tự liên kết ngang nền nước dựa trên các chất làm phân tán polyuretan tạo màng được tạo chức bằng các nhóm carboxylat anion được este hóa một phần bằng các epoxysilan và còn chứa các hạt hợp chất kim loại chuyển tiếp làm tác nhân liên kết ngang.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các lớp phủ polyuretan gốc dung môi đã được sử dụng trong vài năm trong lĩnh vực vật liệu xây dựng chống thấm, chẳng hạn trong các hệ mái và ban công. Các chế phẩm chống thấm nước gốc dung môi này đã được biết đến nhờ độ bền và dễ ứng dụng. Độ bền được chứng nhận của chúng là 25 năm (ETAG 005, Guidelines for European Technical Approval of Liquid Applied Roof Waterproofing Kits).

Tuy nhiên, các chế phẩm gốc dung môi này có nguy cơ đối với sức khỏe của người thao tác do tính dễ bắt cháy của dung môi và sự có mặt của các isoxyanat monome tự do, khi có mặt ở nồng độ $> 0,1\%$, được xem là có hại khi tiếp xúc với da và nếu hít phải.

Vì các lý do trên, các lớp phủ polyuretan gốc dung môi hiện nay chỉ được giới hạn chủ yếu ở phạm vi sử dụng chuyên nghiệp.

Có xu hướng chung, ở tất cả các loại lĩnh vực kỹ thuật, là chuyển đổi các hệ gốc dung môi thành các hệ gốc nước.

Do đó, các chất làm phân tán polyuretan (polyuretan dispersion - PUD) nền nước tạo màng đã được đề xuất cách đây vài năm. Chúng không chứa các isoxyanat monome và không chứa các nhóm isoxyanat dư thừa trên polyme.

Tuy nhiên, việc sử dụng chúng trong lĩnh vực dán keo và phủ, đặc biệt là chống thấm, cho các nền để sử dụng trong môi trường ẩm là không thỏa đáng vì chúng rất lâu khô và có khả năng chống mưa chậm và hấp thụ nước cao và theo sau là suy giảm hiệu suất cơ học của chúng thậm chí chỉ trong vài tuần sau khi dùng, tạo màng và bốc hơi nước. Khả năng chịu nước thấp được cho là do mật độ điện tích cao của các PUD (các điện tích làm ổn định của chất hoạt động bề mặt hoặc của chuỗi polyme) và do thực tế là sự tạo màng chỉ là do sự kết tụ của các hạt polyme nhưng không đi kèm với sự liên kết ngang hóa học.

Để khắc phục khả năng chịu nước thấp của các màng PU, PUD liên kết ngang có đầu tận cùng là silyl đã được đề xuất (xem chẳng hạn US 6,046,295, US 5,919,860 và US 2017/0174815). Trong các tài liệu này, các prepolymer có đầu tận cùng là isoxyanat được cho phản ứng với hợp chất silan bao gồm hai hoặc ba nhóm alcoxysilyl và nhóm phản ứng với isoxyanat như $-NH$, OH hoặc SH . Tuy nhiên, PUD có đầu tận cùng silyl vẫn không cho phép tạo ra các lớp phủ hoặc chất kết dính chống nước đủ và nhanh khô. Thực tế là, vì các nhóm silyl liên kết ngang chỉ có mặt ở cuối chuỗi polyme, mật độ của chúng không thể được tăng theo ý muốn.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế được dựa trên ý tưởng đưa các nhóm silyl liên kết ngang không phải dưới dạng các nhóm cuối mà dưới dạng các nhóm treo dọc theo toàn bộ chuỗi polyuretan, do đó có thể tự do điều chỉnh số lượng của các nhóm silyl, tức là số lượng các nhóm liên kết ngang.

Do đó, các tác giả sáng chế đã tạo chức cho các polyuretan anion bằng cách cho một phần của nhóm carboxylat treo phản ứng với các epoxysilan. Nhóm epoxy của silan este hóa với nhóm carboxylat của các polyuretan anion, nhờ đó làm giảm mật độ điện tích anion tổng thể của các hạt polyme được phân tán và liên kết cộng hóa trị các nhóm alcoxysilyl vào polyme. Sự giảm điện tích anion trên các hạt PU có thể được theo dõi dễ dàng bằng cách theo dõi sự giảm điện thế zeta âm trong thời gian phản ứng.

Trong quá trình nghiên cứu thử nghiệm, các tác giả sáng chế đã quan sát thấy rằng khó, và cũng không mong muốn, để este hóa nhiều hơn một nửa của số nhóm PUD carboxylat. Các nhóm carboxylat không phản ứng còn lại tạo ra tính ổn định cho chất làm phân tán PU được tạo chức silyl. Tuy nhiên, nếu có quá nhiều điện tích anion còn lại trên PUD sau khi este hóa, đặc tính ưa nước của chúng không cho phép làm giảm đủ độ hấp thụ nước và tăng đủ độ bền và hiệu suất cơ học của lớp phủ khô thu được.

Các tác giả sáng chế ngạc nhiên phát hiện rằng tuy nhiên lại có thể hưởng lợi từ các điện tích anion còn lại này bằng cách sử dụng các hạt liên kết ngang đặc hiệu làm tác nhân liên kết ngang bổ sung, và nhờ đó còn làm tăng độ bền của lớp phủ cuối mà không làm mất ổn định chất làm phân tán polyuretan trước khi phủ lên nền.

Đối tượng thứ nhất của sáng chế là chất làm phân tán polyuretan nền nước bao gồm:

- các hạt polyuretan anion bao gồm cả các gốc carboxylat treo tự do có công thức $\text{-COO}^- \text{M}^+$ trong đó M^+ là cation thu được từ phản ứng trung hòa các nhóm axit carboxylic bằng bazơ, và các nhóm carboxylat este treo thu được từ phản ứng este hóa của các nhóm axit carboxylic tự do với epoxysilan,
- các hạt liên kết ngang bằng hợp chất kim loại chuyển tiếp không tan được trong nước.

Theo khía cạnh thứ hai, sáng chế đề cập đến phương pháp điều chế chất làm phân tán polyuretan nền nước, phương pháp này bao gồm các bước:

- este hóa các gốc carboxylat treo của chất làm phân tán polyuretan anion bằng cách cho các gốc này phản ứng với epoxysilan,
- làm phân tán các hạt hợp chất kim loại chuyển tiếp không tan được trong nước trong chất làm phân tán polyuretan anion.

Mô tả chi tiết sáng chế

Các chất làm phân tán polyuretan được sử dụng theo sáng chế được biết rõ trong kỹ thuật đã biết và việc điều chế chúng được mô tả, chẳng hạn, trong US 7,345,110.

Prepolyme có đầu tận cùng là isoxyanat đầu tiên được tạo ra bằng cách cho polyol phản ứng với lượng vượt quá tỷ lượng của polyisoxyanat, tỷ lệ NCO/OH thường nằm giữa 1,2 và 5.

Polyisoxyanat có thể là các polyisocyanate béo như chẳng hạn 1,6-hexametylen-diisoxyanat, isophoron-diisoxyanat, 2,4 hexahydrotoluen-diisoxyanat, 2,6 hexahydrotoluene diisoxyanat, dicyclohexylmetan-diisoxyanat, tetrametylxylene-diisoxyanat, norbornan-diisoxyanat, bis-isoxyanatometyl)cyclohexan, tetra-metylen-1,4-diisoxyanat, cyclohexan-1,4-diisoxyanat, 1,12-dodecan-diisoxyanat, và 2,2,4-trimethylhexametylen-diisoxyanat.

Các polyisoxyanat thơm cũng có thể được sử dụng. Chúng có thể được chọn chẳng hạn từ nhóm gồm có xylylen-diisoxyanat, 2,4-toluen-diisoxyanat, 2,6-toluen-diisoxyanat, và metylen-diphenyl-diisoxyanat.

Các polyol là chẳng hạn polyete-polyol, polyeste-polyol hoặc polycarbonat-polyol, hoặc hỗn hợp của chúng.

Để đưa các điện tích anion vào polyme, axit carboxylic được dihydroxyl hóa như axit dimetylol propionic (DMPA) được copolyme hóa cùng với các polyol và polyisoxyanat.

Isoxyanat prepolymer thu được mang các nhóm axit carboxylic treo sau đó được phân tán dưới lực cắt trong nước, bazơ loại amin được thêm vào để trung hòa các nhóm axit carboxylic.

Bước thứ ba của quá trình điều chế PUD anion là kéo dài chuỗi bằng cách bổ sung polyamin, thường là diamine, phản ứng với các nhóm isoxyanat để tạo ra các liên kết ure. Do đó thu được poly(urea/uretan) không chứa isoxyanat với carboxylat treo được trung hòa.

PUD được ưu tiên được điều chế từ các diisoxyanat thơm và polyete-polyol.

Như giải thích ở trên, các gốc carboxylat anion được este hóa một phần bằng phản ứng với epoxysilan, các gốc carboxylat không được este hóa còn lại có giá trị để làm ổn định PUD và để liên kết ngang với các hạt hợp chất kim loại chuyển tiếp khi làm khô lớp phủ.

Các tác giả sáng chế đã phát hiện rằng PUD, trước khi phản ứng với epoxysilan, tốt hơn là không nên có lượng quá cao của các gốc carboxylat anion. Trị số axit của chúng (khối lượng của KOH ở miligam cần thiết để trung hòa một gam hóa chất) tốt hơn là nằm giữa 5 và 25, tốt hơn nữa là giữa 10 và 18, và còn tốt hơn nữa là giữa 12 và 17.

Các PUD có các trị số axit cao hơn các giới hạn trên của các khoảng trên đòi hỏi các lượng cao quá mức của epoxysilan và/hoặc các hạt liên kết ngang. Việc bổ sung quá nhiều epoxysilan trong bước este hóa các gốc carboxylat treo sẽ dẫn đến sự gel hóa/đông lại sớm của chất làm phân tán và sẽ không cho phép điều chế được chất làm phân tán PU tự liên kết ngang ổn định. Mặt khác, việc bổ sung các mức rất cao của các hạt liên kết ngang ngụ ý việc sử dụng lượng cao của tác nhân làm phân tán (chất hoạt động bề mặt) sẽ làm cho lớp phủ khô thu được hút nước hơn và kém chịu nước hơn.

Việc kiểm soát điện tích anion tổng thể ban đầu của PUD không được este hóa, chọn hai loại tác nhân liên kết ngang khác nhau (epoxysilan & các hạt liên kết ngang) và sử dụng mỗi trong số đó với lượng vừa phải đã cho phép các tác giả sáng chế điều chế được các chất làm phân tán polyuretan tự liên kết ngang, không độc, gốc nước, có thời hạn sử dụng ít nhất vài tháng và, sau khi khô và liên kết ngang, sẽ tạo ra các lớp phủ polyuretan có khả năng chịu nước và hiệu suất cơ học tương đương với các đặc tính thu được từ các hệ polyisoxyanat/polyol gốc dung môi.

Epoxysilan tan được trong nước bất kỳ có thể được sử dụng để este hóa một phần các gốc carboxylat anion của PUD. Các epoxysilan monome bao gồm một nhóm epoxy đơn, còn được gọi là glycidyl, và hai hoặc ba nhóm alcoxy có thể thủy phân

được gắn vào silic. Các epoxysilan monome ưu tiên được chọn từ nhóm gồm có 3-glycidylloxypropyl-trialcoxysilan, 3-glycidylloxypropyl-dialcoxyalkylsilan, epoxyxyclohexyletyltrialcoxy-silan, epoxyxyclohexyl-etyldialcoxyalkylsilan. Tốt hơn là, các nhóm alcoxy là các nhóm etoxy.

Các tác giả sáng chế cũng đã sử dụng các oligome epoxysilan tan được trong nước bao gồm chuỗi siloxan ngắn với các nhóm epoxy treo. Việc điều chế các oligome này được mô tả chẳng hạn trong EP1896522 và chúng có sẵn theo tài liệu tham khảo CoatOSil MP 200 từ Momentive.

Epoxysilan được thêm vào PUD với lượng nằm giữa 0,3 và 5,0% trọng lượng, tốt hơn là giữa 0,4 và 4,0% trọng lượng và tốt hơn nữa là giữa 0,5 và 3,0% trọng lượng so với trọng lượng khô của PUD. Khi lượng epoxysilan được thêm vào PUD cao hơn khoảng 4,0 – 5,0% trọng lượng, hỗn hợp phản ứng đông lại trong suốt thời gian phản ứng và không thích hợp làm chế phẩm phủ. Đối với các lượng dưới 0,3 – 0,4% trọng lượng, mật độ điện tích anion còn lại trên PUD là quá cao và đòi hỏi việc thêm vào các lượng vượt quá của các hạt liên kết ngang. Tuy nhiên, các lượng của các hạt liên kết ngang không thể được tăng theo mong muốn vì có nguy cơ đóng cặn hoặc cặn lượng cao quá mức của tác nhân làm phân tán.

Để cho PUD phản ứng với epoxysilan, epoxysilan được bổ sung chậm, tốt hơn là từng giọt, vào PUD ở nhiệt độ trong phòng và kèm khuấy và hỗn hợp được để phản ứng trong ít nhất vài giờ. Không cần phải khuấy hỗn hợp phản ứng liên tục, cũng không cần phải gia nhiệt cho hỗn hợp phản ứng. Thời gian phản ứng ở nhiệt độ trong phòng (20°C) thường nằm giữa 10 giờ và 100 giờ, tốt hơn nữa là giữa 20 và 80 giờ, tốt hơn nữa là giữa 40 và 75 giờ.

Các hạt liên kết ngang được đưa vào chất làm phân tán polyuretan tốt hơn là sau khi một phần của các gốc carboxylat anion đã được este hóa bằng epoxysilan.

Các hợp chất kim loại chuyển tiếp tạo các hạt liên kết ngang được sử dụng theo sáng chế cần phải không tan trong pha nước của PUD, các hợp chất kim loại chuyển tiếp không tan được trong nước được định nghĩa trong bản mô tả này là các hợp chất

có độ tan trong nước cất ở nhiệt độ 20°C là nhỏ hơn 0,001 %. Thực tế là, chế phẩm PUD cần phải không chứa các lượng đáng kể của các cation kim cần phải không chứa các lượng đáng kể của các cation kim loại chuyển tiếp đa trị tự do sẽ ngay lập tức dẫn đến sự liên kết ngang sớm của polyme được carboxyl hóa, và do đó khiến cho chất làm phân tán này đông lại, kết tủa hoặc kết tụ. Do đó, các chế phẩm PUD theo sáng chế nhất thiết phải không chứa các ion kim loại chuyển tiếp đa trị tự do, tức là chúng chứa ít hơn 0,1% trọng lượng, tốt hơn là ít hơn 0,01% trọng lượng của muối kim loại chuyển tiếp tan được trong nước như chẳng hạn ziriconi kali cacbonat hoặc ziriconi amoni cacbonat được mô tả, chẳng hạn trong US 4,061,720.

Các hợp chất kim loại chuyển tiếp tốt hơn là được chọn từ muối kim loại chuyển tiếp, oxit kim loại chuyển tiếp và hydroxit kim loại chuyển tiếp. Các oxit kim loại chuyển tiếp được đặc biệt ưu tiên. Kim loại chuyển tiếp thuận lợi là được chọn từ nhóm gồm có kẽm, nhôm, thiếc, vonfram và ziriconi, tốt hơn là gồm có kẽm, nhôm, thiếc, và vonfram, kẽm và nhôm được đặc biệt ưu tiên. Các tác giả sáng chế đã thu được các kết quả tuyệt vời với các hạt oxit kẽm.

Việc liên kết ngang của các polyme được carboxyl hóa bằng các hạt hợp chất kim loại chuyển tiếp là đã biết và được mô tả chẳng hạn trong US 8,236,903 và US 2008/0255273. Các tài liệu theo kỹ thuật đã biết mô tả cụ thể các hạt nano, tức là, các hạt có kích thước dưới micromet, khi đưa hoàn toàn vào nền polyme sẽ tạo ra bề mặt tiếp xúc lớn cho việc liên kết ngang hiệu quả. Các tác giả sáng chế ngạc nhiên khi phát hiện rằng không có hạt có kích thước nano nào có thể được sử dụng để góp phần hiệu quả vào việc liên kết ngang của các chất làm phân tán polyuretan được carboxyl hóa. Các hạt này, có kích thước hạt trung bình lớn hơn 1 micromet có giá thành rẻ hơn và ít vấn đề hơn nhiều từ góc độ môi trường hơn so với các hạt nano được mô tả trong tài liệu.

Vì các lý do trên, các hạt liên kết ngang làm bằng hợp chất kim loại chuyển tiếp được sử dụng theo sáng chế tốt hơn là có đường kính hạt trung bình trọng lượng đo bởi nhiễu xạ laze nằm giữa 1,0 μm và 20 μm , tốt hơn là giữa 1,5 và 10 μm .

Lượng hạt liên kết ngang được sử dụng theo sáng chế là sao cho tỷ lệ trọng

lượng của các hạt liên kết ngang so với các hạt polyuretan anion tốt hơn là giữa 0,01 và 0,40, tốt hơn nữa là giữa 0,2 và 0,25 và cụ thể là giữa 0,03 và 0,15.

Cần phân tán một cách hiệu quả các hạt liên kết ngang và để làm ổn định chất làm phân tán sao cho các hạt không kết tụ trong quá trình bảo quản. Có thể làm được điều này bằng cách đưa lượng đủ chất phân tán và/hoặc tác nhân làm đặc vào PUD nền nước cùng với các hạt liên kết ngang.

Tác nhân làm phân tán có thể chẳng hạn là chất hoạt động bề mặt, tốt hơn là chất hoạt động bề mặt không ion, và tác nhân làm đặc thường là polyme hữu cơ tan được trong nước như các dẫn xuất xenluloza, muối của poly(axit acrylic) và copolyme của chúng, xanthan, và rượu poly(rượu vinylic), chất làm đặc kết hợp polyuretan không ion. Các tá dược này, cũng hữu ích để làm phân tán và ổn định các hạt hợp chất kim loại chuyển tiếp, nên được sử dụng ở lượng khá thấp. Đặc tính ưa nước của chúng quả thực có thể làm suy giảm độ bền của lớp phủ khô hoặc chất kết dính bằng cách tăng cường sự hút nước.

Tổng lượng chất phân tán và/hoặc tác nhân làm đặc không nên cao hơn 10% trọng lượng so với trọng lượng khô của PUD. Tốt hơn là giữa 1% và 10%, tốt hơn nữa là giữa 2 và 9%, và đặc biệt tốt là giữa 3% và 8% trọng lượng so với trọng lượng khô của PUD.

Chất làm phân tán polyuretan theo sáng chế có thể còn chứa một hoặc nhiều chất độn khoáng với lượng tổng là từ 0,1 đến 70% trọng lượng, tốt hơn là từ 1,0 đến 40% trọng lượng, tốt hơn nữa là từ 5 đến 30% trọng lượng so với tổng trọng lượng khô của chất làm phân tán.

Các chất độn tất nhiên là khác với các hợp chất kim loại chuyển tiếp của các hạt liên kết ngang. Chúng có thể được chọn chẳng hạn từ canxi carbonat, bari sulfat, đất sét, bột talc, dolomit, mica, cát silic oxit, đá bazan vụn, cao lanh, đặc biệt là cao lanh canxi hóa.

Cũng có thể trộn PUD bao gồm polyuretan anion với các gốc carboxylat được este hóa một phần và các hạt liên kết ngang với loại khác bất kỳ nhựa latec polyme.

Các nhựa latec này có thể được chọn chẳng hạn từ nhóm gồm có latec poly(vinyl axetat/etylen), latec poly(acrylic este), latec poly(styren/acrylic este), latec poly(vinyl axetat), latec poly(styren/butadien), latec poly(acrylic este/vinyl axetat), latec poly(vinyl axetat/vinyl versatat), latec poly(vinyl propionat/acrylic este), latec cao su tự nhiên, cao su tự nhiên được lưu hóa sơ bộ, latec poly(styren-butadien/styren) hoặc latec poly(vinyl axetat/etylen/vinyl clorua), hoặc hỗn hợp của chúng. Các nhựa latec được trộn PUD này tốt hơn là còn chứa các nhóm anion có thể được liên kết ngang với các hạt liên kết ngang được sử dụng theo sáng chế.

Cũng có thể kết hợp PUD theo sáng chế với các chất làm phân tán nền nước của nhựa bitum thuộc loại bất kỳ.

Khi trộn các nhựa latec hoặc chất làm phân tán nhựa bitum trên với PUD nêu trên, lượng tương ứng của PUD và latec/chất làm phân tán nhựa bitum cần phải sao cho lớp phủ khô hoặc chất kết dính khô thu được có độ bền và độ chịu nước chấp nhận được.

Theo một phương án ưu tiên về hỗn hợp PUD/latec thu được hoặc hỗn hợp PUD/nhựa bitum thu được, trọng lượng khô của polyme polyuretan được carboxyl hóa và este hóa nên cao hơn trọng lượng của nhựa latec hoặc nhựa bitum.

Lượng nước của các chất làm phân tán polyuretan theo sáng chế là giữa 30% và 95%, tốt hơn là giữa 35 và 75% so với tổng trọng lượng chất làm phân tán. Khi PUD được trộn với các nhựa latec khác hoặc chất làm phân tán nhựa bitum khác, hàm lượng nước này nên được hiểu là hàm lượng nước của hỗn hợp của các chất làm phân tán này.

Các chất làm phân tán polyuretan nền nước theo sáng chế là các chế phẩm tự liên kết ngang, còn được gọi là các chế phẩm một cấu tử, tức là chúng không đòi hỏi phải đưa vào chất xúc tác hoặc tác nhân liên kết ngang ngay trước khi phủ chất làm phân tán này lên nền cần phủ, xử lý, dán keo hoặc liên kết. Điều này khiến cho việc sử dụng chúng làm chế phẩm phủ, sơn lót, chất kết dính, tác nhân liên kết, chất bịt kín, v.v. trở nên đơn giản và thuận tiện. PUD theo sáng chế có thể được phủ lên nền hoặc

giữa hai nền và sẽ khô mà không cần dùng năng lượng dưới dạng nhiệt hoặc bức xạ. Trong trường hợp PUD phủ giữa hai nền, ít nhất một trong số các nền này cần phải đủ xốp hoặc thấm nước để cho phép nước của PUD bay hơi.

Một đối tượng khác sáng chế là phương pháp phủ, cụ thể là phương pháp chống thấm nước, cho nền bao gồm phủ chất làm phân tán polyuretan nền nước như được mô tả ở trên lên nền hoặc giữa hai nền và để khô, tốt hơn là không cần dùng nhiệt hoặc bức xạ bất kỳ.

Các chất làm phân tán polyuretan tự liên kết ngang theo sáng chế cũng có thể được sử dụng kết hợp với thành phần liên kết ngang thứ hai, như chẳng hạn thành phần polyisoxyanat. Thành phần này nên dễ trộn với chất làm phân tán nền nước theo sáng chế. Các polyisoxyanat phân tán được trong nước có thể được sử dụng kết hợp với PUD theo sáng chế là có sẵn trên thị trường chẳng hạn dưới tên thương mại Bayhydur® từ Covestro. Khi được phân tán trong PUD nền nước theo sáng chế, các hợp chất này tự liên kết ngang và có thể tăng cứng cho lớp phủ polyme thu được.

Các chất làm phân tán polyuretan tự liên kết ngang theo sáng chế là hữu ích trong các lĩnh vực kỹ thuật khác nhau cần tạo các lớp phủ chịu nước và chịu nhiệt trên các nền hoặc giữa các nền.

PUD có thể, chẳng hạn, được sử dụng làm chế phẩm phủ, cụ thể là chế phẩm chống thấm nước cho các nền, chẳng hạn cho các nền xây dựng ngoài trời như mái nhà, mặt ngoài, ban công, làm chế phẩm phủ cho gỗ, sàn, đá, bê tông, vữa trát, thạch cao, kim loại hoặc nền polyme, làm chất kết dính, làm chất bịt kín, làm sơn lót.

PUD cũng có thể được sử dụng để phủ các nền để cải thiện độ bền, khả năng chịu cơ học và/hoặc hóa chất của chúng.

Chúng cũng hữu ích làm lớp phủ dưới ở các nền chống thấm, tấm lợp dưới, hoặc làm các lớp phủ của các thành phần công trình như mái, sàn công nghiệp hoặc trang trí, tầng hầm, ban công, sân thượng, các chi tiết của cầu.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Bốn chất làm phân tán polyuretan nền nước có các thành phần liệt kê trong bảng 1 dưới đây được điều chế như sau:

Ví dụ 1: Chất làm phân tán nền nước bằng polyuretan anion được điều chế từ polyete-polyol, diisoxyanat thom, axit dimetylol propionic và etylen-diamin làm chất kéo dài chuỗi được điều chế. Chất làm phân tán polyuretan (PUD) thu được có hàm lượng chất khô là 42%, và trị số axit là 16,1 mg KOH/g. 0,5% trọng lượng 3-glycididloxypropyl-triethoxysilan, so với trọng lượng khô của PUD, được bổ sung từng giọt trong một giờ vào PUD. Đóng kín vật chứa và để hỗn hợp phản ứng trong 72 giờ mà không cần khuấy. Sau 72 giờ phản ứng, chất làm phân tán và chất khử bọt được thêm vào kèm khuấy. Sau 5 phút khuấy, ZnO và chất độn (bari sulfat, canxi carbonat) được thêm vào một lần và được phân tán bằng cách trộn tốc độ cao trong thời gian 30 phút. Cuối cùng, độ nhớt được điều chỉnh bằng hỗn hợp nước còn lại, propylenglycol và chất làm đặc (các chất làm đặc kết hợp polyuretan không ion).

Tham số phân tích độ hạt của hạt ZnO là như sau:

D₉₀ : 9,83 μm ; D₅₀ : 3,35 μm , D₁₀ : 0,72 μm và D_{mean} : 4,64 μm .

Ví dụ so sánh 2 được chuẩn bị như ví dụ 1 ngoại trừ việc PUD không được cho phản ứng với 3-glycididloxypropyl-triethoxysilan và không có hạt ZnO được đưa vào chất làm phân tán.

Ví dụ so sánh 3 được chuẩn bị như ví dụ 1 chỉ có khác biệt là PUD không được cho phản ứng với 3-glycididloxypropyl-triethoxysilan.

Ví dụ so sánh được chuẩn bị như ví dụ 1 chỉ có khác biệt là không đưa hạt ZnO vào chế phẩm.

Bảng 1

	Ví dụ 1 (Sáng chế)	Ví dụ so sánh 2	Ví dụ so sánh 3	Ví dụ so sánh 4

PUD		60	60	
Epoxysilan-PUD	60			60
ZnO	3		3	
Chất phân tán	0,1	0,1	0,1	0,1
Chất khử bọt	0,5	0,5	0,5	0,5
Bari sulfat	10	10	10	10
Canxi cacbonat	15	18	15	18
Bột talc	5	5	5	5
Monopropylene glycol	1	1	1	1
Chất làm đặc	2	2	2	2
Nước	3,4	3,4	3,4	3,4

Các chất làm phân tán polyuretan sau đó được phủ lên màng polyetylen ở độ dày khi ướt là 1 mm và được để khô/hóa cứng trong 7 hoặc 28 ngày ở nhiệt độ trong phòng. Các lớp phủ sau đó được bóc khỏi nền polyetylen và các màng được cắt thành các mẫu. Các màng được làm khô trong 7 ngày sau đó được cân, ngâm vào nước cất ở nhiệt độ trong phòng trong 24 giờ hoặc 14 ngày, cân lại và mức tăng trọng lượng (hấp thụ nước) được tính và thể hiện so với trọng lượng khô ban đầu của mẫu. Các đặc tính cơ học, tức là độ giãn dài tới khi đứt (elongation at break - EaB) và độ bền kéo (tensile strength - TS), trước và sau khi ngâm nước được đo theo ASTM D412.

Các kết quả được minh họa trong Bảng 2.

Bảng 2

	Ví dụ 1	Ví dụ so sánh 2	Ví dụ so sánh 3	Ví dụ so sánh 4
EaB sau 7 ngày	372 %	340 %	350 %	360 %

hóa cứng				
EaB sau 28 ngày hóa cứng	305 %	285 %	320 %	335 %
TS sau 7 ngày hóa cứng	5,40 MPa	3,20 MPa	3,70 MPa	3,90 MPa
TS sau 28 ngày hóa cứng	5,45 MPa	3,95 MPa	4,10 MPa	4,30 MPa
Độ hấp thụ nước sau 24 giờ ngâm	0,5 %	7,61 %	7,25 %	6,43 %
Độ hấp thụ nước sau 14 ngày ngâm	2,0 %	18,0 %	12,0 %	9,0 %
EaB sau 48 giờ ngâm	410 %	810 %	620 %	600 %
TS sau 48 giờ ngâm	4,91 MPa	2,70 MPa	3,40 MPa	4,05 MPa
EaB sau 14 ngày ngâm	546 %	950 %	750 %	710 %
TS sau 14 ngày ngâm	4,52 MPa	2,40 MPa	3,20 MPa	3,90 MPa

Có thể thấy rằng màng polyuretan theo ví dụ 1 hóa cứng nhanh hơn nhiều so với màng theo ví dụ so sánh 2 đến 4. Độ bền kéo tăng rất ít chỉ sau 7 ngày hóa cứng.

Màng theo ví dụ 1 còn hấp thụ ít nước hơn. Độ hấp thụ nước sau 24 giờ ngâm là gần như bằng độ hấp thụ nước của nhựa polyuretan gốc dung môi một cấu tử (Mariseal® 250 từ Maris Polymers) được thử nghiệm trong cùng điều kiện.

Quan trọng nhất là, hiệu suất cơ học của màng polyuretan theo sáng chế (Ví dụ 1) suy giảm ít hơn nhiều trong quá trình ngâm so với các màng theo các ví dụ so sánh 2 đến 4.

Do đó, các ví dụ thử nghiệm này cho thấy rằng việc sử dụng kết hợp epoxysilan và các hạt liên kết ngang của các hạt hợp chất kim loại chuyển tiếp tạo ra chất làm

phân tán polyuretan không độc, không có dung môi, không dễ cháy, tạo màng ổn định mà, khi được phủ lên nền, tạo ra lớp phủ chống nước mà thể hiện sự duy trì tốt đối với hiệu suất cơ học của chúng.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chất làm phân tán polyuretan nền nước chứa:

- các hạt polyuretan anion bao gồm cả các gốc carboxylat treo tự do có công thức $\text{-COO}^- \text{M}^+$ trong đó M^+ là cation thu được từ phản ứng trung hòa các nhóm axit carboxylic bằng bazơ, và các nhóm carboxylat este treo thu được từ phản ứng este hóa của các nhóm axit carboxylic tự do với epoxysilan,

- các hạt liên kết ngang bằng hợp chất kim loại chuyển tiếp không tan được trong nước,

trong đó hợp chất kim loại chuyển tiếp không tan được trong nước này có độ hòa tan trong nước cất ở 20°C là nhỏ hơn 0,001%, và

trong đó kim loại chuyển tiếp này được chọn từ nhóm gồm có kẽm, nhôm, thiếc, và vonfram.

2. Chất làm phân tán polyuretan nền nước theo điểm 1, trong đó các hợp chất kim loại chuyển tiếp không tan trong nước được chọn từ muối kim loại chuyển tiếp, oxit kim loại chuyển tiếp và hydroxit kim loại chuyển tiếp, tốt hơn là từ oxit kim loại chuyển tiếp.

3. Chất làm phân tán polyuretan nền nước theo điểm 1 hoặc 2, trong đó kim loại chuyển tiếp được chọn từ nhóm gồm có kẽm và nhôm.

4. Chất làm phân tán polyuretan nền nước theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó tỷ lệ trọng lượng của các hạt liên kết ngang so với các hạt polyuretan anion là giữa 0,01 và 0,40, tốt hơn là giữa 0,2 và 0,25 và tốt hơn nữa là giữa 0,03 và 0,15.

5. Chất làm phân tán polyuretan nền nước theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó các hạt liên kết ngang có đường kính hạt trung bình trọng lượng, đo bởi nhiễu xạ laze, nằm giữa $1,0\ \mu\text{m}$ và $20\ \mu\text{m}$, tốt hơn là giữa $1,5\ \mu\text{m}$ và $10\ \mu\text{m}$.

6. Chất làm phân tán polyuretan nền nước theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó epoxysilan được chọn từ nhóm gồm có 3-glycidylloxypropyl-trialcoxysilan, 3-

glycididyloxypropyl-dialcoxyalkylsilan, epoxyxyclohexyletyltrialcoxy-silan, epoxyxyclohexyl-etyldialcoxyalkylsilan, và các oligome epoxysilan tan được trong nước.

7. Chất làm phân tán polyuretan nền nước theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó chất này còn chứa từ 0,1 đến 70% trọng lượng, tốt hơn là từ 1,0 đến 40% trọng lượng chất độn khoáng.

8. Chất làm phân tán polyuretan nền nước theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó chất này còn chứa tác nhân làm phân tán, tốt hơn là được chọn từ chất hoạt động bề mặt không ion và/hoặc tác nhân làm đặc tốt hơn là được chọn từ các polyme hữu cơ tan được trong nước.

9. Chất làm phân tán polyuretan nền nước theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó lượng nước là giữa 30% và 95%, tốt hơn là giữa 35 và 75% so với tổng trọng lượng chất làm phân tán.

10. Phương pháp điều chế chất làm phân tán polyuretan nền nước theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 9, phương pháp này bao gồm các bước:

este hóa các gốc carboxylat treo của chất làm phân tán polyuretan anion bằng cách cho các gốc này phản ứng với epoxysilan,

làm phân tán các hạt hợp chất kim loại chuyển tiếp không tan được trong nước trong chất làm phân tán polyuretan anion,

trong đó hợp chất kim loại chuyển tiếp không tan được trong nước này có độ hòa tan trong nước cất ở 20°C là nhỏ hơn 0,001%, và

trong đó kim loại chuyển tiếp này được chọn từ nhóm gồm có kẽm, nhôm, thiếc, và vonfram.

11. Phương pháp điều chế chất làm phân tán polyuretan nền nước theo điểm 10, trong đó lượng epoxysilan được sử dụng để este hóa là giữa 0,3 và 5,0% trọng lượng, tốt hơn là giữa 0,4 và 4,0% trọng lượng và tốt hơn nữa là giữa 0,5 và 3,0% trọng lượng so với

trọng lượng khô của PUD.

12. Phương pháp phủ nền bao gồm bước phủ chất làm phân tán polyuretan nền nước theo điểm bất kỳ trong số các điểm 1 đến 9 trên nền và để khô, tốt hơn là không áp dụng nhiệt hoặc bức xạ bất kỳ.