



(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) 
1-0021766

(51)⁷ **C08G 18/16, 18/38, 18/75, G02B 1/04,**
C08G 18/08

(13) **B**

-
- | | | | |
|------|---|------|----------------------------|
| (21) | 1-2012-03720 | (22) | 20.05.2011 |
| (86) | PCT/IB2011/001087 20.05.2011 | (87) | WO2011/144995A1 24.11.2011 |
| (30) | MI2010A000912 20.05.2010 IT | | |
| (45) | 25.09.2019 378 | (43) | 27.05.2013 302 |
| (73) | MITSUI CHEMICALS, INC. (JP)
1-5-2 Higashi-Shimbashi Minato-ku, Tokyo 105-7117, Japan | | |
| (72) | RENZI, Fiorenzo (IT), FORESTIERI, Roberto (IT), VECCHIONE, Andrea (IT),
BOS, Willem (NL) | | |
| (74) | Công ty TNHH một thành viên Sở hữu trí tuệ VCCI (VCCI-IP CO.,LTD) | | |
-

(54) **CHẤT XÚC TÁC POLYME HÓA DỪNG CHO POLYTHIOURETAN, CHẾ PHẨM DẠNG LỎNG POLYME HÓA LOẠI POLYTHIOURETAN VÀ QUY TRÌNH SẢN XUẤT THỦY TINH HỮU CƠ**

(57) Sáng chế đề cập đến chất xúc tác polyme hóa dùng cho thủy tinh polythiouretan hữu cơ mà không chứa các hợp chất hữu cơ kim loại, và bao gồm hỗn hợp gồm amin béo bậc ba và axit phosphoric được thể hai lần với tỷ lệ mol nằm trong khoảng từ 1/1,3 đến 1/20. Các chế phẩm dạng lỏng polyme hóa loại polythiouretan cũng được đề cập, chủ yếu bao gồm ba hợp phần (A), (B) và (C), trong đó hợp phần (A) chứa ít nhất một monome diisoxyanat vòng béo trong đó phần trăm trọng lượng của các nhóm isoxyanat tự do trong hợp phần (A) đã nêu nằm trong khoảng từ 20% đến 50% trọng lượng, tốt hơn là từ 25% đến 40% trọng lượng, so với tổng trọng lượng của hợp phần (A); hợp phần (B) chứa ít nhất một polythiol có trọng lượng phân tử nằm trong khoảng từ 50 đến 1200 g/mol, tốt hơn là từ 100 đến 1000 g/mol, và độ hoạt động nằm trong khoảng từ 2 đến 5, tốt hơn là từ 2 đến 4, các hợp phần (A) và (B) đã nêu có mặt với tỷ lệ trọng lượng nằm trong khoảng từ 0,5:1 đến 2:1; hợp phần (C) là chất xúc tác polyme hóa đã nêu. Quy trình sản xuất thủy tinh hữu cơ bắt đầu từ các chế phẩm dạng lỏng polyme hóa loại polythiouretan đã nêu cũng được đề cập.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chất xúc tác polyme hóa dùng cho polythiouretan, chế phẩm dạng lỏng polyme hóa chứa chất xúc tác này và quy trình sản xuất thủy tinh polythiouretan hữu cơ có chỉ số khúc xạ cao, các đặc tính quang học và vật lý-cơ học tốt từ chế phẩm dạng lỏng polyme hóa đã nêu; sáng chế cũng đề cập đến thủy tinh hữu cơ thu được từ việc polyme hóa chế phẩm đã nêu bằng cách đúc khuôn.

Cụ thể hơn, quy trình sản xuất thủy tinh hữu cơ loại polythiouretan có chỉ số khúc xạ cao và các đặc tính quang học và vật lý-cơ học tốt, theo sáng chế, áp dụng cho chế phẩm dạng lỏng polyme hóa chủ yếu bao gồm ba hợp phần (A), (B) và (C):

hợp phần thứ nhất (A) chứa ít nhất một monome diisoxyanat vòng béo; hợp phần thứ hai (B) chứa một hoặc nhiều polythiol có trọng lượng phân tử nằm trong khoảng từ 100 đến 1000g/mol, và độ hoạt động nằm trong khoảng từ 2 đến 5; hợp phần thứ ba (C) là chất xúc tác polyme hóa mà không chứa các hợp chất hữu cơ kim loại.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Thủy tinh hữu cơ xử lý nhiệt thu được từ việc polyme hóa diethylenglycol bis(allyl cacbonat) đã biết là Allyl Diglycol Cacbonat (ADC), được quan tâm đặc biệt về mặt thương mại đối với các ứng dụng cho mắt, cụ thể là để sản xuất các thấu kính của mắt. Thủy tinh hữu cơ này được quan tâm đặc biệt do các đặc tính cơ học đặc hiệu của nó về khả năng chịu hóa già và khả năng gia công, như

được đề cập, ví dụ bởi F. Strain, trong ấn phẩm "Encyclopedia of Chemical Processing and Design", ấn bản thứ nhất, Dekker Inc., New York, tập 1, từ trang 452; và trong ấn phẩm "Encyclopedia of Polymer Science and Technology" (1964), tập 1, từ trang 799, Interscience Publishers, New York.

Sự thành công về mặt thương mại của ADC là do không chỉ các đặc tính tốt của sản phẩm được polyme hóa, mà còn do kỹ thuật sản xuất tương đối đơn giản của sản phẩm được sản xuất, được biết đến như là “đúc” hoặc “đúc thủ công”.

Bằng cách thao tác theo kỹ thuật này, chế phẩm dạng lỏng chứa chất khơi mào polyme hóa, được rót vào khuôn thu được bằng cách ghép hai bộ phận, thường là các bộ phận thủy tinh, được tách biệt bởi đệm được làm từ vật liệu thích hợp.

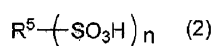
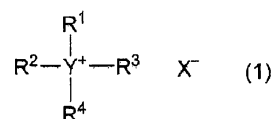
Tuy nhiên, do chỉ số khúc xạ tương đối thấp, nên các thấu kính của mắt thu được bằng cách polyme hóa monome ADC có độ dày đáng kể.

Đến lượt nó, các polythiouretan đã được biết là các nhựa có chỉ số khúc xạ cao, ví dụ, được trích dẫn trong EP271839, một trong những tài liệu đầu tiên đề cập đến phản ứng của các isoxyanat với các hợp chất chứa lưu huỳnh để thu được các polythiouretan. Mục đích chính của EP271839 là tìm ra chất tháo khuôn bên trong thích hợp, do các chất tháo khuôn bên ngoài gây ra nhiều khiếm khuyết bề mặt khác nhau. EP 271839 đề cập đến chất tháo khuôn bên trong được chọn từ các chất hoạt động bề mặt được flo hóa không ion, các chất hoạt động bề mặt dạng silic không ion, các muối alkyl amoni bậc bốn, các muối kim loại của axit béo bậc cao hơn và các este của axit phosphoric, với lượng từ 10 đến 10000 ppm so với tổng hỗn hợp. Trong tài liệu EPO912632, sự lựa chọn hẹp hơn được đề cập về các chất tháo khuôn của EP271832, thể hiện rằng trong thực tế nhiều chất tháo khuôn không hoạt động do việc tháo không thích hợp từ khuôn hoặc do kết quả của sự không tương thích với chế phẩm polyme hóa. Các tài liệu nêu trên, cũng như các công bố gần đây hơn chẳng hạn như

WO2009107946, đề cập đến việc sử dụng các chất tháo khuôn cùng với các chất xúc tác hữu cơ kim loại chứa thiếc.

Các chất xúc tác hữu cơ kim loại chứa thiếc hiện nay được sử dụng một cách rộng rãi trong công nghiệp, nhưng chúng có nguy cơ tiềm ẩn đối với cả người sử dụng và môi trường, do độc tố và sự tích tụ sinh học của chúng, các thay thế khác nhau trên cơ sở các chất xúc tác không chứa thiếc, đã được đề xuất gần đây.

WO2001001550 đề cập đến việc sử dụng hỗn hợp của hợp chất thiếc, hợp chất có công thức chung (1) và hợp chất có công thức chung (2)



EP19888109 đề cập đến tập hợp các phức của Al, Fe, Cu, Zn, Zr và Bi với các dithiocarbamat, các sulfonat, các alkyl phosphat và các axetyl axetat được thế.

EP19888110 đề cập đến hỗn hợp gồm hợp chất este của axit phosphoric cùng với kim loại được chọn từ nhóm bao gồm Zn, Cu, Fe, Ga, Bi, Al và Zr.

JP 2006199885 đề cập đến các phức thiol của Si, Ge, Sn, Zr hoặc Ti.

Ngay cả khi thiếc đã được thay thế trong các tài liệu này, vẫn có sự nghi ngại rằng liệu việc thay thế này có thực sự làm giảm nguy cơ đối với môi trường hay không, do các nguyên tố thay thế vẫn thường là các kim loại nặng.

Do đó, tốt hơn là thay thế các chất xúc tác hữu cơ kim loại trên cơ sở thiếc bằng các chất xúc tác không chứa kim loại. EP2065414 bộc lộ việc sử dụng, làm các chất xúc tác, các muối của amin clohydrat được so sánh với triphenyl phosphin và 1,8-diazabicyclo-[5,4,0]-7-undecen. Hai chất được nêu trên là

nguyên nhân gây ra tính mờ/tính đục của polyme thu được, trong khi đó tính mờ/tính đục này không xảy ra với các muối của amin clohydrat. Chất xúc tác chứa muối của amin clohydrat được bổ sung vào với lượng mà dự tính vượt quá lượng dư của chất xúc tác từ 1,5 đến 2 lần lượng chất tháo khuôn bên trong, nghĩa là, este của axit phosphoric. Kết hợp trên đây tăng cường tính đồng nhất của phản ứng polyme hóa, làm giảm tác động của sự biến thiên của tính axit do chất tháo khuôn.

Chất xúc tác không chứa kim loại cũng được đề cập trong JP20088074957 mà đề xuất các hỗn hợp của các amin và các sulphonat được thể. Tuy nhiên, các hỗn hợp này không hoạt động như được đề cập trong tài liệu này. Trên thực tế, việc trộn các hợp phần khác nhau không giúp thu được các chế phẩm dạng lỏng polyme hóa, mà tạo thành sớ gel nhớt, điều này chứng tỏ không thích hợp để sản xuất các vật phẩm quang học trên quy mô công nghiệp. Trong JP2008074958, trái lại, các hợp chất amin được kết hợp với các phosphat. Cụ thể hơn nữa, JP2008074958 bộc lộ hệ thống mà tạo ra muối amin ba chức và alkyl este của axit phosphoric. Sự có mặt của muối có nghĩa rằng amin và axit phosphoric có mặt với lượng mol hóa học lượng pháp. Các phần tử thể được đề cập đối với các amin ba chức là hydroxyl, alkoxyl, phenyl hoặc các nhóm được thể phenyl, trong khi đó các nhóm trialkylamin không được nêu, hầu như chắc chắn là do các đặc tính tháo khuôn kém được thể hiện trong ví dụ so sánh 3 do các amin này.

Tất cả các tài liệu trên đây đề cập đến các chất xúc tác hoặc các kết hợp của các chất xúc tác - các chất tháo khuôn mà cho phép thu được tính mờ/tính đục thấp, cùng với sự giải phóng tốt ra khỏi khuôn và khả năng phản ứng tốt. Tuy nhiên, không có tài liệu nào trong số chúng đề cập đến vấn đề liên quan khác: thu được quy trình sản xuất mà là quy trình đơn giản và dễ dàng.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Do đó, mục đích của sáng chế là khắc phục các mặt hạn chế của chế phẩm và quy trình đã được biết, sản xuất thủy tinh hữu cơ mới, không có các khiếm khuyết quang học, có tất cả các đặc trưng thích hợp của một số vật liệu có chỉ số khúc xạ ở mức cao hiện có bán trên thị trường, cụ thể là các đặc tính quang học tối ưu, khả năng gia công và đặc tính có thể nhuộm tối ưu của polyme ADC, nhưng đồng thời có độ bền và khả năng chịu va đập được tăng cường.

Ngoài ra, mục đích của sáng chế cũng là tìm ra quy trình sản xuất thủy tinh hữu cơ, nghĩa là, các thành phẩm, từ nguyên liệu mới, là nguyên liệu đơn giản và rẻ tiền, mà cũng có thể được sử dụng trên quy mô công nghiệp.

Sáng chế đạt được cả hai mục đích nêu trên. Cụ thể, sáng chế đề cập đến quy trình đúc đơn giản để sản xuất các sản phẩm được sản xuất trong suốt có chỉ số khúc xạ cao, được sản xuất từ nguyên liệu phản ứng nhiệt dẻo loại polythiouretan có các đặc tính vật lý - cơ học tuyệt vời, từ các chế phẩm dạng lỏng polyme hóa mà thể hiện mục đích khác của sáng chế.

Do đó, sáng chế đã bắt ngờ tìm ra hệ thống xúc tác mới, không chứa các chất xúc tác hữu cơ kim loại trên cơ sở thiếc, mà đơn giản hơn và đảm bảo các kết quả được tăng cường về tính đơn giản và thuận lợi tạo ra hiệu quả trong quy trình sản xuất, khả năng tháo khuôn tốt, khả năng phản ứng tốt, đồng thời đảm bảo sản phẩm có chỉ số khúc xạ cao, có các đặc tính quang học tốt, độ bền và khả năng chịu va đập được cải thiện.

Do đó, mục đích thứ nhất của sáng chế là đề xuất chất xúc tác polyme hóa dùng cho thủy tinh hữu cơ polythiouretan, chất xúc tác này không chứa các hợp chất hữu cơ kim loại và bao gồm hỗn hợp của:

- amin bậc ba có công thức chung (1) sau đây hoặc được chọn từ nhóm bao gồm metyl-1,2,2,6,6-pentametyl-4 piperidinyll sebacat và bis(1,2,2,6,6-

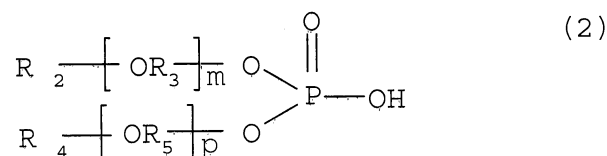
pentametyl-4 piperidiny) sebacat:



trong đó:

R1, R2 và R3, giống nhau hoặc khác nhau, là nhóm béo mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon hoặc nhóm vòng béo có từ 3 đến 20 nguyên tử cacbon, các nhóm này có thể chứa các nguyên tử khác loại được chọn từ nhóm bao gồm N, O, P, S, các halogen;

- axit phosphoric được thế hai lần có công thức chung (2):



trong đó, R2 và R4, giống nhau hoặc khác nhau, là nhóm béo mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon hoặc nhóm vòng béo có từ 3 đến 20 nguyên tử cacbon;

R3 và R5, giống nhau hoặc khác nhau, là nhóm alkylen có từ 1 đến 3 nguyên tử cacbon và m và p bằng 0, 1 hoặc 2;

amin béo bậc ba và axit phosphoric được thế hai lần có mặt với tỷ lệ mol thay đổi từ 1/1,3 đến 1/20 và, tốt hơn là từ 1/1,5 đến 1/15.

Do đó, một mục đích khác của sáng chế là đề xuất chế phẩm dạng lỏng polyme hóa loại polythiouretan, chủ yếu bao gồm ba hợp phần (A), (B) và (C), trong đó hợp phần (A) chứa ít nhất một monome diisoxyanat vòng béo trong đó phần trăm trọng lượng của các nhóm isoxyanat tự do trong hợp phần (A) đã nêu nằm trong khoảng từ 20% đến 50% trọng lượng, tốt hơn là từ 25% đến 40% trọng lượng, so với tổng trọng lượng của hợp phần (A); hợp phần (B) chứa ít

nhất một polythiol có trọng lượng phân tử nằm trong khoảng từ 50 đến 1200g/mol, tốt hơn là từ 100 đến 1000g/mol, và độ hoạt động nằm trong khoảng từ 2 đến 5, tốt hơn là từ 2 đến 4, các hợp phần (A) và (B) đã nêu có mặt theo tỷ lệ trọng lượng thay đổi từ 0,5:1 đến 2:1, tốt hơn là từ 1:1 đến 2:1; hợp phần (C) là chất xúc tác theo sáng chế.

Các chất phụ trợ có thể có mặt trong một trong hai hợp phần (A) và (B), hoặc trong cả hai, chẳng hạn như các chất ổn định ánh sáng, các chất chống oxy hóa, các chất hấp thụ UV, các chất chống mờ, các chất khử gốc, các thuốc nhuộm để điều chỉnh màu, v.v.. Chế phẩm polyme hóa theo sáng chế không yêu cầu phải bổ sung riêng rẽ các chất tháo khuôn bên trong chẳng hạn như các chất hoạt động bề mặt được flo hóa không ion, các chất hoạt động bề mặt silic không ion, các muối alkylamoni bậc bốn hoặc các monoeste của axit phosphoric.

Hơn nữa, mục đích khác của sáng chế là đề xuất quy trình sản xuất thủy tinh hữu cơ mà bao gồm quy trình đúc và polyme hóa chế phẩm dạng lỏng polyme hóa loại polythiouretan, bao gồm các bước sau đây:

bước trộn a) các hợp phần (A) và (C) trong đó (A) là monome diisoxyanat vòng béo hoặc hỗn hợp gồm các monome diisoxyanat vòng béo và hợp phần (C) là chất xúc tác polyme hóa mà không chứa các hợp chất hữu cơ kim loại theo sáng chế;

bước trộn b) dung dịch thu được theo bước trộn a) và hợp phần (B) chứa ít nhất một polythiol, có thể có mặt các chất phụ trợ khác;

bước lọc c) để loại bỏ các chất gây ô nhiễm có thể có bất kỳ được phân tán trong hỗn hợp, bước lọc này cũng có hiệu quả thay thế hoặc bổ sung, đối với các hợp phần đơn (A) và (B) trước bước trộn b);

bước đổ khuôn d), trong đó hỗn hợp thu được khi kết thúc bước c) được đặt vào bên trong khuôn; và

bước polyme hóa e) trong đó chế phẩm dạng lỏng được đặt vào trong khuôn, được polyme hóa bằng cách xử lý nhiệt.

Polyme hóa thường được thực hiện bằng cách gia nhiệt dần khuôn được đổ với chế phẩm dạng lỏng, chuyển từ các nhiệt độ thấp đến cao trong khoảng thời gian từ vài giờ đến hàng chục giờ, như sẽ được đề cập dưới đây.

Đối với mục đích thu được các vật phẩm quang học đồng nhất và tránh sự có mặt của các khiếm khuyết quang học chẳng hạn như đường dòng chảy trong cùng các vật phẩm quang học, sự có mặt của chất xúc tác là cần thiết, để đảm bảo việc kiểm soát nhiệt độ tốt khi nhiệt độ tăng, nhưng trong đó, cùng lúc, có hiệu quả polyme hóa cao để cho phép kết thúc phản ứng polyme hóa và tạo ra polyme được đặc trưng bởi các đặc tính vật lý-cơ học tối ưu, chẳng hạn như độ chịu nhiệt và cường độ chịu va đập.

Chất xúc tác cũng phải có khả năng phản ứng polyme hóa thấp ở nhiệt độ thấp, sao cho chế phẩm polyme hóa được đặc trưng bởi thời gian sau khi trộn đầy đủ cho đến khi nó được phun vào khuôn.

Mục đích của sáng chế cũng đề xuất thủy tinh hữu cơ thu được bằng quy trình đúc và polyme hóa các chế phẩm này.

Cuối cùng, mục đích khác của sáng chế là đề xuất các sản phẩm được sản xuất hoặc các vật phẩm quang học bao gồm thủy tinh hữu cơ thu được bằng quy trình đúc và polyme hóa chế phẩm polyme hóa, ví dụ như, các thấu kính của mắt và các bộ lọc quang học, các tấm, các màn hình hiển thị, kính râm, v.v..

Kỹ thuật đúc vào khuôn với thủy tinh hữu cơ được thu theo sáng chế bắt đầu từ chế phẩm dạng lỏng polyme hóa loại polythiouretan, có thể bằng cách thủ công, hoặc có thể bằng máy trộn-phân tán.

Hai kỹ thuật sản xuất vật phẩm quang học bắt đầu từ chế phẩm polyme hóa theo sáng chế được đề cập một cách sơ lược.

Đúc thủ công

Quy trình đúc thủ công để sản xuất thủy tinh hữu cơ theo sáng chế bao gồm các bước sau:

a) trộn hai hợp phần (A) và (C) theo tỷ lệ trọng lượng thích hợp. Bước trộn a) thông thường được thực hiện ở nhiệt độ gần với nhiệt độ trong phòng, nghĩa là, nằm trong khoảng từ 20 đến 30°C trong môi trường khí trơ hoặc trong chân không ở áp suất tuyệt đối thay đổi từ 10 đến 20 mbar trong khoảng thời gian khoảng 1 giờ; sau bước trộn a), quy trình bao gồm bước trộn dung dịch thu được từ bước trộn a) và hợp phần B) ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 20 đến 30°C trong chân không ở áp suất tuyệt đối nằm trong khoảng từ 10 đến 20 mbar trong thời gian từ 0,5 đến 1 giờ; bước lọc c) sau đó được thực hiện để loại bỏ các chất gây ô nhiễm có thể có bất kỳ mà có thể hủy hoại các chất lượng quang học của thành phẩm.

Các chất lọc loại polyme hoặc vỏ nylon, có độ rỗng từ 0,5 đến 1 micron tuyệt đối, là phù hợp cho mục đích này.

Theo cách thay thế hoặc bổ sung, bước lọc có thể được thực hiện cho các hợp phần đơn, một cách riêng rẽ, trước bước trộn.

Trong khi trộn chân không, có việc khử khí hoàn toàn của dung dịch để đảm bảo việc sản xuất các vật phẩm quang học được polyme hóa không có bọt.

Bước d) sau đó được thực hiện, trong đó khuôn được đổ bằng cách đúc trọng lực, hoặc bằng các bơm cơ học hoặc bằng cách áp dụng áp suất khí, tiếp theo bởi bước polyme hóa e) chế phẩm dạng lỏng bằng cách xử lý nhiệt khuôn với nhiệt độ thay đổi từ 20 đến 140°C, tốt hơn là từ 30 đến 130°C và với thời gian polyme hóa mà thường thay đổi từ 1 giờ đến 40 giờ, tốt hơn là từ 3 đến 30 giờ.

Việc đúc có thể được thực hiện bằng cách sử dụng các khuôn được làm từ

các vật liệu khác nhau chẳng hạn như, ví dụ thủy tinh hoặc kim loại.

Theo truyền thống, đối với thấu kính của mắt, sử dụng các khuôn thủy tinh, các khuôn kim loại, tuy nhiên, tạo ra các ưu điểm khác nhau như, ví dụ, khả năng phân tán tốt hơn của nhiệt có nguồn gốc từ phản ứng polyme hóa.

Các khuôn kim loại thích hợp có thể được sản xuất từ thép không gỉ, niken, nhôm, đồng, crom, bạc và vàng.

Kỹ thuật đúc thủ công được áp dụng trong quy trình theo sáng chế hoàn toàn tương tự như kỹ thuật đúc được sử dụng trong trường hợp của monome ADC tuy nhiên, về việc này, quy trình đúc và polyme hóa theo sáng chế có ưu điểm ở chỗ việc điều chế chế phẩm polyme hóa có hiệu quả ở nhiệt độ gần với nhiệt độ phòng.

Đúc bằng máy trộn-phân tán

Như được nêu trên đây, là cách thay thế cho cách đúc thủ công, việc đúc chế phẩm polyme hóa theo sáng chế cũng có thể được thực hiện bằng cách sử dụng máy trộn-phân tán.

Sơ đồ thiết bị được thể hiện trên Fig.1.

Máy chủ yếu bao gồm:

- hai bể khuấy $R(A+C)$ và $R(B)$ tương ứng cho hai hợp phần $(A)+(C)$ và (B) . Hai bể được lắp đặt để khử khí của các chất lỏng trong chân không; bể $R(A+C)$ được đổ lượng cần thiết các hợp phần (A) và (C) trước khi sử dụng;
- hai bơm màng cho phép việc dẫn tách biệt hai dung dịch được khử khí qua các bộ phận lọc polypropylen thích hợp, không được thể hiện trên hình vẽ;
- hai bể chứa $S(A+C)$ và $S(B)$ để chứa hai hợp phần được lọc và

được khử khí;

- hai bơm truyền động với tỷ lệ thay đổi được nạp nhờ trọng lực từ các bể S(A+C) và S(B), không được thể hiện trên hình 1;
- súng Twinmixer (trộn xuống), không được thể hiện trên hình;
- thiết bị trộn tĩnh-động lực M để trộn hai chất lỏng ở lõi ra của súng và phân phối hỗn hợp thu được theo cách này trực tiếp tới phần đổ khuôn S.

Ngoài hai bể khuấy R(A+C) và R(B), tất cả các phần khác được đề cập trên đây có thể được chứa trong máy tích hợp có các kích cỡ được giới hạn, có khả năng trộn hai hợp phần (A)+(C) và (B) theo tỷ lệ thay đổi nếu muốn và ở các nhiệt độ khác nhau, và phân tán hỗn hợp polyme hóa với tốc độ phân tán mà cũng có thể thay đổi, hoạt hóa các điều kiện trong các bước của quy trình theo sáng chế.

Quy trình đúc với máy trộn-phân tán trên đây bao gồm các thao tác sau đây:

- nạp hỗn hợp gồm các hợp phần (A) và (C) qua đường (1) và hợp phần (B) qua đường (1') vào các bể khuấy R(A+C) và R(B) tương ứng. Các chất phụ trợ chẳng hạn như các chất ổn định UV, các thuốc nhuộm, v.v., nếu không được hòa tan trước trong các hợp phần đơn, thì có thể được bổ sung theo bước này vào một trong hai bể hoặc cả hai bể;
- khử khí các chất lỏng ở khoảng từ 20 đến 30°C trong khoảng 1 giờ trong chân không và có khuấy;
- dẫn các chất lỏng được khử khí qua các đường (2) và (2') vào hai bể chứa S(A+C) và S(B) bằng các bơm màng, với đường dẫn qua các bộ lọc polypropylen có độ rỗng 1 micron;

- định lượng hai hợp phần (A)+(C) và (B) theo tỷ lệ trọng lượng được chọn, bằng hai bơm truyền động, từ đó chúng được chuyển một cách riêng rẽ qua các ống (3) và (3') tương ứng tới súng Twinmixer và từ súng này vào thiết bị trộn động lực-tĩnh M, mà phân tán hỗn hợp polyme hóa đồng nhất do đó thu được tới phần đổ khuôn S.

Nhiệt độ trong các bước chuyển và định lượng các hợp phần (A)+(C) và (B) trên đây và tốc độ phân tán được chọn dựa trên các đặc tính vật lý-hóa học của chế phẩm được sử dụng, loại vật phẩm quang học cần được sản xuất và độ phức tạp của nó.

Cùng các đánh giá và các điều kiện như được đề cập trên đây dành cho việc đúc thủ công cũng được sử dụng cho quy trình đúc và polyme hóa chế phẩm dạng lỏng.

Chế phẩm dạng lỏng polyme hóa theo sáng chế do đó cho phép các vật phẩm được đặc trưng bởi chỉ số khúc xạ cao, các đặc tính quang học và vật lý-cơ học tuyệt vời cần được sản xuất trên quy mô công nghiệp bằng quy trình đúc đơn giản và rẻ tiền.

Đối với quy trình đúc thủ công, tính ổn định theo thời gian của chế phẩm dạng lỏng polyme hóa, được xác định với thuật ngữ “thời gian sau khi trộn”, mà thể hiện khoảng thời gian từ lúc điều chế hỗn hợp trong đó độ nhớt duy trì thấp đủ để cho phép việc sử dụng nó, trở thành thông số quan trọng.

Trong trường hợp thời gian sau khi trộn không đủ, thực tế là, phản ứng polyme hóa xảy ra cực kỳ nhanh, ngay khi ba hợp phần (A), (B) và (C) được cho tiếp xúc với nhau, khiến độ nhớt tăng nhanh chóng, mà khiến cho cả việc đồng nhất hóa dung dịch lẫn bước đổ khuôn sau đó trở nên cực kỳ khó khăn. Trong trường hợp này, chỉ có thể đổ khuôn với số lượng rất giới hạn, do đó thu được số

lượng thấu kính quang học không khiếm khuyết không đạt yêu cầu và khiến quy trình trở nên không tương thích với các yêu cầu sản xuất công nghiệp.

Thời gian sau khi trộn, trái lại, không phải là thông số quan trọng trong trường hợp đúc bằng máy trộn-phân tán do dung dịch được xúc tác được phun ngay lập tức vào khuôn.

Chất xúc tác của chế phẩm dạng lỏng polyme hóa theo sáng chế cho phép thu được độ linh hoạt cao trong sự xúc tác của phản ứng polyme hóa, do đó cho phép thời gian sau khi trộn thay đổi, dài hơn hoặc ngắn hơn, liên quan đến quy trình đúc được chọn, cùng với các đặc tính tháo khuôn tốt mà khiến nó thích hợp cho sản phẩm công nghiệp.

Mô tả chi tiết sáng chế

Như được nêu ở trên, sáng chế đề xuất quy trình đúc và polyme hóa chế phẩm dạng lỏng polyme hóa loại polythiouretan để sản xuất thủy tinh hữu cơ có chỉ số khúc xạ cao, có các đặc tính quang học và vật lý-cơ học tốt.

Chế phẩm dạng lỏng polyme hóa theo sáng chế bao gồm hợp phần (A), hợp phần (B) và hợp phần (C).

Hợp phần (A)

Hợp phần (A) của chế phẩm polyme hóa theo sáng chế chứa ít nhất một monome diisoxyanat vòng béo hoặc hỗn hợp gồm các monome diisoxyanat vòng béo, trong đó phần trăm trọng lượng của các nhóm isoxyanat tự do trong hợp phần (A) đã nêu nằm trong khoảng từ 20% đến 50% trọng lượng so với tổng trọng lượng của hợp phần (A) và, tốt hơn là, nằm trong khoảng từ 25% đến 40% trọng lượng so với tổng trọng lượng của hợp phần (A).

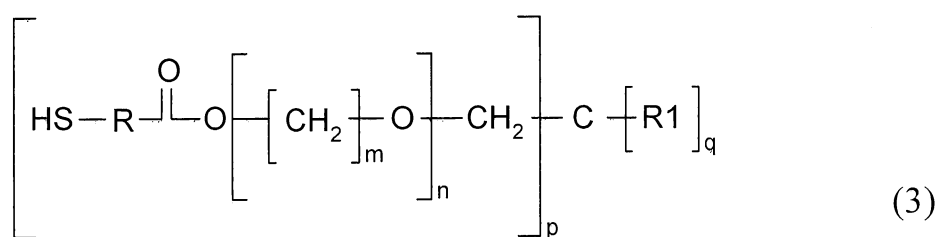
Các ví dụ về các monome diisoxyanat vòng béo tương ứng với hợp phần (A) của chế phẩm theo sáng chế là xyclohexan diisoxyanat, metyl xyclohexan

diisoxyanat, bis(isoxyanat metyl) xyclohexan, 4,4'-metylen bis(xyclohexyl isoxyanat), 4,4'-isopropyliden bis(xyclohexyl isoxyanat), 4,4'-dixyclohexylmetan diisoxyanat), bis (isoxyanat xyclohexyl)metan, bis(isoxyanatxyclohexyl)-2,2-propan, bis(isoxyanatxyclohexyl)-1,2-etan, 3-isoxyanat metyl-3,5,5-trimetyl xyclohexyl isoxyanat đã được biết đến rộng rãi là isophoron diisoxyanat, 2,5(6) diisoxyanat-metylbixyclo(2,2,1)heptan và octahydro-4,7-metan-1H-indendylmetyldiisoxyanat.

Monome diisoxyanat vòng béo của hợp phần (A) của chế phẩm theo sáng chế tốt hơn là được chọn từ 4,4'-metylen bis(xyclohexyl isoxyanat) và bis(isoxyanat metyl) xyclohexan.

Hợp phần (B)

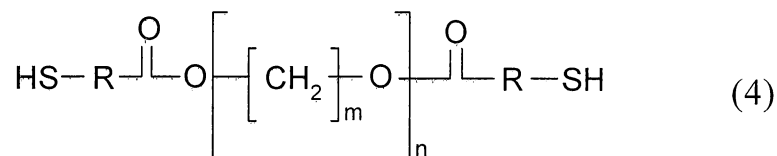
Hợp phần (B) của chế phẩm polyme hóa theo sáng chế chứa một hoặc nhiều polythiol có trọng lượng phân tử nằm trong khoảng từ 50 đến 1200 g/mol và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 100 đến 1000 g/mol và độ hoạt động nằm trong khoảng từ 2 đến 5 và tốt hơn là từ 2 đến 4, các polythiol này được chọn từ các polythiol có công thức chung (3):



trong đó:

R là nhóm alkyliden có từ 1 đến 6 nguyên tử cacbon, giống nhau hoặc khác nhau; R1 là nhóm alkyl có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon, giống nhau hoặc khác nhau; n nằm trong khoảng từ 1 đến 6; m nằm trong khoảng từ 1 đến 6; p nằm trong khoảng từ 1 đến 4; q bằng 0 hoặc 1 và p + q bằng 4;

các polythiol có công thức chung (4):



trong đó:

R là nhóm alkyliden có từ 1 đến 6 nguyên tử cacbon; n nằm trong khoảng từ 1 đến 6; m nằm trong khoảng từ 1 đến 6; và/hoặc các polythiol có công thức chung (5):



trong đó:

R1 = $-(\text{CH}_2)_n-\text{SH}$; R2 = $-\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{SH}$; R3 = $-\text{R}-\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{SH}$; R là nhóm alkyl có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon và n nằm trong khoảng từ 1 đến 3.

Các ví dụ về các thiol có công thức chung (3), là hợp phần (B) của chế phẩm polyme hóa theo sáng chế là:

pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionat), pentaerythritol
tetrakis(thioglycolat), trimetylolpropan tris(thioglycolat), trimetylolpropan
tris(3-mercaptopropionat).

Các ví dụ về các thiol có công thức chung (4), là hợp phần (B) của chế phẩm polyme hóa theo sáng chế là:

etylenglycol-di(3-mercaptopropionat), etylenglycol-di(2-mercaptoaxetat),
polyetylenglycol-di(2-mercapto-axetat), polyetylenglycol-di(3-mercaptopropionat),
polypropyleneglycol-di(2-mercaptoaxetat),
polypropyleneglycol-di(3-mercaptopropionat).

Các ví dụ về các thiol có công thức chung (5), là hợp phần (B) của chế phẩm polyme hóa theo sáng chế là:

2,3-bis((2-mercaptoethyl)thio)-1-mercaptopropan, 5,7-dimercaptometyl-1,11-dimercapto-3,6,9-trithiaun-decan,
 4,7-dimercaptometyl-1,11-dimercapto-3,6,9-trithiaun-decan,
 4,8-dimercaptometyl-1,11-dimercapto-3,6,9-trithiaun-decan,
 1,1,3,3-tetrakis(mercaptomethylthio)propan,
 1,1,2,2-tetrakis(mercaptomethylthio)etan.

Các ví dụ về các thiol được ưu tiên là 2,3-bis((2-mercaptoethyl)thio)-1-propanthiol và hỗn hợp gồm 2,3-bis((2-mercaptoethyl)thio)-1-propanthiol và etylen glycol-di(3-mercaptopropionat)

Các ví dụ của các hợp phần (A) và (B) được sử dụng ưu tiên là 4,4'-metylen bis(xyclohexyl isoxyanat), là hợp phần (A), etylen glycol-di(3-mercaptopropionat), và 2,3-bis(2-mercaptoethyl)thio)-1-propanthiol, là hợp phần (B).

Thủy tinh hữu cơ hoặc vật phẩm quang học theo sáng chế được sản xuất bằng phản ứng polyme hóa các hợp phần (A) và (B) theo các tỷ lệ trọng lượng thích hợp mà thường thay đổi từ 0,5:1 đến 2:1, với sự có mặt của chất xúc tác thích hợp mà tạo thành hợp phần (C) và có thể có các chất phụ trợ khác chẳng hạn như các chất được liệt kê dưới đây.

Hợp phần (C)

Hợp phần (C) của chế phẩm dạng lỏng polyme hóa theo sáng chế là chất xúc tác polyme hóa mà không chứa các hợp chất hữu cơ kim loại và bao gồm hỗn hợp của

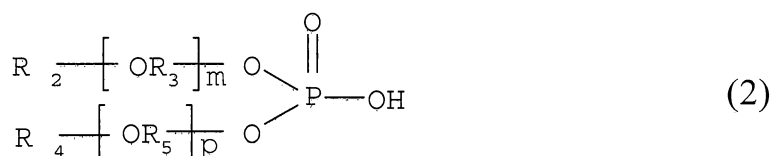
- amin bậc ba có công thức chung (1) sau đây:



trong đó:

R1, R2 và R3, giống nhau hoặc khác nhau, là nhóm béo mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, hoặc nhóm vòng béo có từ 3 đến 20 nguyên tử cacbon, các nhóm này có thể chứa các nguyên tử khác loại chẳng hạn như N, O, P, S, các halogen;

- axit phosphoric được thế hai lần có công thức chung (2):



trong đó:

R2 và R4, giống nhau hoặc khác nhau, là nhóm béo mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, hoặc nhóm vòng béo có từ 3 đến 20 nguyên tử cacbon;

R3 và R5, giống nhau hoặc khác nhau, là nhóm alkyliden có từ 1 đến 3 nguyên tử cacbon và m và p bằng 0, 1 hoặc 2;

amin béo bậc ba và axit phosphoric được thế hai lần có mặt với tỷ lệ mol thay đổi từ 1/1,3 đến 1/20 và tốt hơn là từ 1/1,5 đến 1/15.

Các hợp chất amin có công thức (I) mà có thể được sử dụng cho các mục đích theo sáng chế là các amin béo bậc ba chẳng hạn như, ví dụ: trietylamin, tri-n-propylamin, triisopropylamin, tri-n-butylamin, triisobutylamin, benzyldimetylamin, n-metyl-morpholin, dimetylxyclohexylamin, 1,2,2,6,6-

pentametyl-4-piperidinol, 1,2,2,6,6-pentametyl-4-hydroxyetyl-4-piperidinol, dimetyldipropylenetriamin, pentametyldietylentriamin, bis(2-dimetylaminoetyl) ete, N-metyl morpholin, trietylendiamin, bixyclo-octan diamin (DABCO), v.v..

Các amin bị cản trở về mặt không gian chẳng hạn như các amin đã biết là HALS và cụ thể là các amin bậc ba dạng lỏng, cũng có thể được sử dụng, chẳng hạn như, ví dụ:

- metyl-1,2,2,6,6-pentametyl-4-piperidinyl sebacat;
- hỗn hợp gồm metyl-1,2,2,6,6-pentametyl-4-piperidinyl sebacat và bis(1,2,2,6,6-pentametyl-4-piperidinyl) sebacat;
- bis(1,2,2,6,6-pentametyl-4-piperidinyl) sebacat;
- bis(2,2,6,6-tetrametyl-1-(octyloxy)-4-piperidinyl) sebacat.

Các ví dụ về các amin được ưu tiên theo sáng chế là trietylamin, tri-n-propylamin, tri-isopropylamin, và các hỗn hợp của metyl-1,2,2,6,6-pentametyl-4-piperidinyl sebacat (tốt hơn là 25% trọng lượng) và bis(1,2,2,6,6-pentametyl-4-piperidinyl) sebacat (tốt hơn là 75% trọng lượng).

Các ví dụ về axit phosphoric được thế hai lần có công thức (2) mà có thể được sử dụng cho các mục đích theo sáng chế là: dimetylphosphat, dietylphosphat, diisopropylphosphat, dibutylphosphat, dioctylphosphat, bis(2-etylhexyl)phosphat, diisodecylphosphat, methoxyetyl-etoxyetylphosphat, metoxyetyl-propoxyetylphosphat, etoxyetyl-propoxyetyl phosphat, etoxyetyl-butoxyetyl phosphat, di(metoxetyl)phosphat, di(etoxyetyl)phosphat, di(propoxyetyl)phosphat, di(butoxyetyl)phosphat, di(hexyloxy-etyl)phosphat, di(decyloxyetyl) phosphat, di(metoxetyl-propyl)phosphat, di(etoxypropyl)phosphat, di(propoxy-propyl)phosphat và/hoặc các hỗn hợp của chúng.

Axit phosphoric được thế hai lần được sử dụng trong chất xúc tác và do

đó trong chế phẩm dạng lỏng polyme hóa và quy trình theo sáng chế tốt hơn là được chọn từ dieste có 8 nguyên tử cacbon của axit phosphoric, dieste có 10 nguyên tử cacbon của axit phosphoric và/hoặc các hỗn hợp của chúng.

Các ví dụ về các chất xúc tác được ưu tiên là các hỗn hợp của triethylamin và bis(2-ethylhexyl)phosphat hoặc các hỗn hợp của methyl-1,2,2,6,6-pentamethyl-4 piperidinyll sebacat (25% trọng lượng) và bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4 piperidinyll) sebacat (75% trọng lượng) với bis(2-ethylhexyl)phosphat.

Theo sáng chế, lượng hợp phần (C) nằm trong khoảng từ 0,1% đến 2% trọng lượng so với tổng trọng lượng của chế phẩm polyme hóa và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,2% đến 1,5% trọng lượng so với tổng trọng lượng chế phẩm.

Các chất phụ trợ

Các chất phụ trợ khác có thể được kết hợp vào hợp phần (A) hoặc hợp phần (B) hoặc cả hai, trước bước trộn, hoặc chúng được bổ sung vào trong bước trộn hai hợp phần này.

Các ví dụ không nhằm giới hạn về các chất phụ trợ là các thuốc nhuộm, bao gồm các thuốc nhuộm ảnh màu, các chất tạo màu xanh, các chất hấp thụ UV thuộc họ các benzotriazol, các chất hấp thụ IR, các chất chống oxy hóa, các chất chống mờ và các chất khử gốc.

Sự cải thiện thêm về các đặc tính cơ học chẳng hạn như độ cứng, khả năng chịu va đập và độ chịu ăn mòn có thể thu được bằng cách bổ sung các hạt nano vô cơ trên cơ sở các muối, hoặc tốt hơn là trên cơ sở kẽm oxit, xeri oxit, silic oxit, nhôm oxit, titan oxit hoặc ziricon oxit.

Chế phẩm polyme hóa theo sáng chế không yêu cầu phải bổ sung riêng rẽ các chất tháo khuôn bên trong chẳng hạn như các chất hoạt động bề mặt được flo hóa không ion, chất hoạt động bề mặt silic không ion, các muối alkylamoni bậc bốn hoặc các monoeste của axit phosphoric, do nó tự sẵn có các đặc tính tự

giải phóng.

Với chế phẩm dạng lỏng polyme hóa theo sáng chế, có thể sản xuất các vật phẩm có chỉ số khúc xạ cao với các đặc tính quang học và vật lý-cơ học tuyệt vời, trên phạm vi công nghiệp, bằng các kỹ thuật đúc đơn giản và rẻ tiền.

Mục đích khác của sáng chế cũng đề xuất thủy tinh hữu cơ thu được bằng quy trình đúc và polyme hóa các chế phẩm này.

Cuối cùng, mục đích khác của sáng chế đề xuất thành phẩm hoặc các vật phẩm quang học bao gồm thủy tinh hữu cơ thu được bằng quy trình đúc và polyme hóa chế phẩm polyme hóa theo sáng chế, như được đề cập trên đây, chẳng hạn, ví dụ các thấu kính của mắt và các bộ lọc năng lượng mặt trời, các thấu kính Fresnel, các tấm chắn bảo vệ và an toàn, các màn hình hiển thị, các chất dùng cho các đĩa quang, các panen hiển thị và các bộ hiển thị video, các thanh dẫn quang học, các bộ phận dùng cho điện thoại di động, các ống trong suốt.

Các thành phẩm hoặc các vật phẩm này cũng có thể được sản xuất bằng cách xử lý bằng các máy công cụ bắt đầu từ các bán thành phẩm.

Các thành phẩm hoặc vật phẩm quang học này có thể được làm cứng bề mặt bằng cách phủ chống xước hoặc chúng có thể được làm không phản chiếu bằng các kỹ thuật và các vật liệu thường được sử dụng cho các thành phẩm ADC.

Như được đề cập trên đây, các giá trị về độ nhót cực thấp của chế phẩm polyme hóa theo sáng chế kết hợp với thời gian sau khi trộn tốt của chính chế phẩm, cho phép thu được hỗn hợp đồng nhất một cách hoàn hảo của các hợp phần khác nhau, sau đó cho phép sản xuất ra các thành phẩm quang học không có khiếm khuyết trên quy mô công nghiệp.

Đặc tính này là thiết yếu đối với quy trình sản xuất thủy tinh hữu cơ bằng

kỹ thuật đúc thủ công, mục đích của sáng chế, nhờ đặc tính này, có thể đổ một số lượng đáng kể các khuôn trong thời gian ngắn, do đó thỏa mãn yêu cầu cơ bản để sản xuất trên quy mô công nghiệp.

Các vật liệu dẻo phản ứng nhiệt polythiouretan, nghĩa là, thủy tinh hữu cơ thu được bằng quy trình theo sáng chế, có các đặc tính quang học tuyệt vời và khả năng gia công tuyệt vời, tương tự như các đặc tính mà đặc trưng hóa các ADC polyme, mặc dù vậy, với đặc tính gia công tuyệt vời, chúng được cung cấp tính chịu va đập và độ dẻo cao hơn rất nhiều. Các đặc tính này khiến vật liệu trở nên thích hợp để sản xuất các thành phẩm phức hợp mà không thể sản xuất được bằng các ADC polyme.

Như đã được quan sát, lượng chất xúc tác và tỷ lệ mol giữa hai hợp phần amin bậc ba và axit phosphoric được thể hai lần, có thể được xác định và tối ưu hóa trong quy trình theo sáng chế để thu được thời gian sau khi trộn của chế phẩm polyme hóa mà thay đổi từ ngắn đến dài một cách thích hợp và, cùng lúc đó, thu được thời gian polyme hóa trong khuôn được giảm, mà có lợi về mặt kinh tế, và khiến cho chất xúc tác và do đó là quy trình theo sáng chế thích hợp để sản xuất công nghiệp, như sẽ được chứng minh từ các ví dụ thử nghiệm dưới đây.

Trong các ví dụ này, thời gian sau khi trộn ở 25°C của chế phẩm polyme hóa theo sáng chế được đánh giá bằng cách đo độ nhớt trong các thời điểm liên tiếp, bắt đầu từ lúc điều chế.

Từ giả định rằng việc xử lý hỗn hợp (cụ thể là lọc và đổ khuôn) trở nên rất khó nếu độ nhớt tăng đến quá 300 cStokes, thời gian sau khi trộn được xác định, trong phạm vi của sáng chế, là khoảng thời gian cần để đạt đến giá trị độ nhớt này. Do đó, theo sự xác định trên đây, thời gian sau khi trộn thích hợp ở 25°C là bằng ít nhất 2 giờ.

Các tấm phẳng và các thấu kính của mắt được sản xuất với chế phẩm dạng lỏng polyme hóa của các ví dụ sau đây, bằng cách sử dụng kỹ thuật đúc trong các khuôn được lắp ráp như được đề cập trên đây và bằng cách sử dụng, phụ thuộc vào các trường hợp cụ thể, các miếng đệm được tạo thành từ polyvinylclorua được dẻo hóa, polyetylen mật độ thấp (LDPE), hoặc vật liệu thích hợp khác, thích hợp với các điều kiện xử lý.

Cụ thể là, đã bất ngờ phát hiện ra rằng, bằng cách sử dụng, làm các chất xúc tác polyme hóa, hỗn hợp đặc trưng của các amin bậc ba (tốt hơn là các trialkylamin) và axit phosphoric được thể hai lần (tốt hơn là các alkylphosphat) với tỷ lệ mol chính xác mà không phải là hóa học lượng pháp, mà nằm trong khoảng từ 1/1,3 đến 1/20, có thể đạt được sự kiểm soát thời gian sau khi trộn tốt hơn đối với khả năng phản ứng, ngoài ra cũng đạt được mức độ linh hoạt cao trong việc xúc tác phản ứng và trong các đặt tính tháo khuôn.

Chế phẩm dạng lỏng polyme hóa sau đó được tiến hành polyme hóa bằng cách xử lý nhiệt trong lò lưu thông cưỡng bức, với việc tăng nhiệt độ dần như được thể hiện trong các ví dụ thử nghiệm sau đây.

Các đặc tính vật lý-cơ học được xác định dựa trên các sản phẩm polyme hóa hoặc thủy tinh hữu cơ thu được theo cách này; cụ thể là các đặc tính sau đây được xác định:

a) Các đặc tính quang học

- Chỉ số khúc xạ (n_{20}^D): được đo bằng thiết bị đo khúc xạ Abbe (ASTM D-542);
- Chỉ số màu vàng (YI), (ASTM D-1925), được xác định bằng thiết bị đo ảnh phổ Macbeth Colour i5 và được xác định là:

$$YI = 100/Y \cdot (1,277X - 1,06Z)$$

- Hệ số truyền ánh sáng (ASTM D-1003), được xác định bằng thiết bị đo

ảnh phổ Macbeth Color i5, và được biểu hiện là giá trị kích thích ba lần Y;

- % độ đục (ASTM D-1003), được xác định bằng thiết bị đo ảnh phổ Macbeth Color i5.

b) Các đặc tính vật lý và cơ học

- Mật độ: được xác định theo các mức thủy tĩnh ở nhiệt độ 20°C (ASTM D-792);
- Độ cứng Rockwell (M) được đo bằng thiết bị đo độ cứng Rockwell (ASTM D-785);
- Cường độ chịu va đập Unnotched Izod (ASTM D-256 được cải biến);
- Nhiệt độ uốn dưới tải trọng uốn 1,82 MPa (HDT) (ASTM D-648).

c) Độ bền hóa học

Việc tạo thành các khiếm khuyết ở các mẫu của tấm phẳng được đánh giá sau khi ngâm trong 5 phút trong các dung môi sau đây: axeton, rượu etylic, H₂SO₄ (dung dịch trong nước ở 40%) và NaOH (dung dịch trong nước ở 10%).

Các ưu điểm có được từ quy trình đúc và polyme hóa chế phẩm polyme hóa theo sáng chế so với các quy trình và chế phẩm trong kỹ thuật đã biết mà trong một số trường hợp nhằm mục đích so sánh, được chứng minh trong các ví dụ sau đây.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1

Chế phẩm số 1 được điều chế theo sáng chế, bao gồm các hợp phần (A), (B) và (C) với các lượng được thể hiện trong bảng 1.

Hợp phần (A)

Hợp phần (A) bao gồm 4,4'-metylen bis(xyclo-hexyl isoxyanat).

Hợp phần (B)

Hợp phần (B) thu được bằng cách trộn ở 25°C và 10 mbar áp suất: etylenglycol-di(3-mercaptopropionat) và 2,3-bis ((2-mercaptoethyl)thio)-1-propanthiol.

Hợp phần (C)

Hợp phần (C) thu được bằng cách trộn ở 25°C, triethylamin và bis(2-ethylhexyl) phosphat.

Bảng 1

Chế phẩm số		1
Hợp phần (A)	H12MDI, g	1500
Hợp phần (B) (hỗn hợp)	GDMP, g	100
	DMPT, g	900
Hợp phần (C) (hỗn hợp)	TEA, g	0,82
	Bis(2-EHP), g	8,18
Tỷ lệ mol TEA/Bis(2-EHP)		1/3,1

Ghi chú

H12MDI = 4,4'-metylen bis(xyclohexyl isoxyanat)

GDMP = etylenglycol-di(3-mercaptopropionat)

DMPT = 2,3-bis((2-mercaptoethyl)thio)-1-propanthiol

TEA = triethylamin

Bis(2-EHP) = bis(2-ethylhexyl)phosphat

Đúc (đúc thủ công)

1500g hợp phần (A) và 9g hợp phần (C) được điều chế từ trước và bao gồm 0,82g TEA và 8,18g Bis(2-EHP) (tỷ lệ mol TEA/Bis(2-EHP)=1/3,1), được nạp vào bình thót hai cổ, được lắp nhiệt kế và dụng cụ khuấy từ tính.

Trộn toàn bộ dung dịch ở 25°C trong khoảng 1 giờ trong khí nitơ trơ. 1000g hợp phần (B) được điều chế từ trước, được bổ sung vào dung dịch được khử khí và trong suốt thu được theo cách này.

Trộn toàn bộ dung dịch ở 25°C trong khoảng 30 phút, ở áp suất tuyệt đối 10mbar, thu được chế phẩm polyme hóa theo sáng chế, trong đó thời gian sau khi trộn được đánh giá theo thời gian ở 25°C, bằng các phép đo độ nhớt ở cùng nhiệt độ này (bảng 2).

Bảng 2

Chế phẩm số	1
Độ nhớt ban đầu ở 25°C (cSt)	34
Độ nhớt sau 1 giờ ở 25°C (cSt)	64
Độ nhớt sau 2 giờ ở 25°C (cSt)	111
Độ nhớt sau 3 giờ ở 25°C (cSt)	177
Độ nhớt sau 4 giờ ở 25°C (cSt)	276

Dữ liệu cho biết thời gian sau khi trộn lớn hơn 4 giờ và do đó thích hợp để sản xuất các vật phẩm quang học trên phạm vi công nghiệp bằng kỹ thuật đúc thủ công.

Chế phẩm polyme hóa thu được theo cách này được rót vào các khuôn thủy tinh và được tiến hành polyme hóa trong lò lưu thông cưỡng bức với việc tăng nhiệt độ dần từ 40 đến 130°C trong 24 giờ.

Tại thời điểm kết thúc việc polyme hóa, sau khi mở khuôn, các thấu kính trung bình có độ dày 2 mm và các tấm phẳng có độ dày 3mm được thu hồi, mà không có bất kỳ vấn đề nào về việc tháo khuôn trước hoặc hư hại khuôn, trong đó các đặc tính được thể hiện trong bảng 3 được xác định.

Nhằm mục đích so sánh, bảng tương tự cũng thể hiện các đặc tính của ADC polyme thu được bằng cách polyme hóa như được đề cập trên đây.

Bảng 3

Chế phẩm số		1	ADC
n_D^{20}		1,592	1,500
Số Abbe		42	58
Mật độ, 20°C, g/ml		1,225	1,311
YI ^(a)		0,50	0,80
Hệ số truyền ánh sáng, Y		91	92
Độ đục, %		0,1	0,1
Độ cứng Rockwell ^(a)		112	97
Cường độ chịu va đập Unnotched Izod, kJ/m ²		108	25
HDT, °C		102	58
Độ bền hóa học (các khiếm khuyết)	Axeton C ₂ H ₅ OH H ₂ SO ₄ NaOH	Không	Không

Polythiouretan theo sáng chế thể hiện các giá trị chỉ số khúc xạ cao và số Abbe cao, các đặc tính quang học và vật lý-cơ học tuyệt vời, bằng hoặc lớn hơn so với các đặc tính của ADC polyme, cụ thể là mật độ thấp hơn khoảng 7%, độ bền va đập cao hơn 4 lần và HDT cao hơn trên 40°C.

Ví dụ 2

Theo quy trình của ví dụ 1, các chế phẩm từ số 2 đến số 5 được điều chế theo sáng chế, bao gồm các hợp phần (A), (B) và (C) với các lượng và dưới các điều kiện được thể hiện trong bảng 4.

Bảng 4

Chế phẩm số		2	3	4	5
Hợp phần (A)	H12MDI, g	1530	1500	1500	1500
Hợp phần (B) (hỗn hợp)	GDMP, g	-	50	100	100
	DMPT, g	1000	950	900	900
Hợp phần (C) (hỗn hợp)	TEA, g	0,9	0,75	1,0	0,68
	Bis(2-EHP)g	3,75	3,75	8,0	6,8
Tỷ lệ mol TEA/Bis(2-EHP)		1/1,3	1/1,5	1/2,5	1/3,1

Độ nhớt ban đầu được đo trên các dung dịch được khử khí và trong suốt thu được theo cách này và sau đó độ nhớt, ở cùng nhiệt độ, trong các thời điểm liên tiếp, thu được các giá trị được thể hiện trong bảng 5.

Bảng 5

Chế phẩm số	2	3	4	5
Độ nhớt ban đầu ở 25°C (cSt)	52	53	40	40
Độ nhớt sau 1 giờ ở 25°C (cSt)	121	146	91	80
Độ nhớt sau 2 giờ ở 25°C (cSt)	250	274	182	128
Độ nhớt sau 3 giờ ở 25°C (cSt)	464	505	346	220

Dữ liệu cho biết trong mỗi trường hợp thời gian sau khi trộn lớn hơn 2 giờ và do đó thích hợp để sản xuất các vật phẩm quang học trên quy mô công nghiệp bằng kỹ thuật đúc thủ công.

Từ các dữ liệu được thể hiện trong bảng 5, cũng rõ ràng về việc tính ổn định của hỗn hợp theo sáng chế có thể được thay đổi như thế nào, bằng cách thay đổi nồng độ của chất xúc tác và tỷ lệ mol giữa hai hợp phần của chất xúc tác.

Chế phẩm polyme hóa từ số 2 đến số 4 thu được theo cách này được rót vào các khuôn thủy tinh và được tiến hành polyme hóa trong lò lưu thông cường bức với việc tăng nhiệt độ dần từ 40°C đến 130°C trong 24 giờ.

Tại điểm kết thúc việc polyme hóa, khi mở khuôn, các tấm phẳng có độ

dày 3mm được thu hồi, mà không gặp bất kỳ khó khăn nào về việc tháo khuôn trước hoặc hư hại khuôn, trong đó các đặc tính được thể hiện trong bảng 6 được xác định, trong đó có thể thấy rằng các polythiouretan trong suốt theo sáng chế có các đặc tính quang học và vật lý-cơ học tuyệt vời, hoàn toàn tương tự với các đặc tính thu được với chế phẩm polyme hóa của ví dụ 1 theo sáng chế.

Bảng 6

Chế phẩm số		2	3	4	5
n_D^{20}		1,595	1,594	1,591	1,592
Số Abbe		41	41	41	41
Mật độ, 20°C, g/ml		1,221	1,226	1,226	1,225
Hệ số truyền ánh sáng, Y		91	91	91	91
Độ đục, %		0,13	0,11	0,10	0,13
Độ cứng Rockwell ^(a)		114	113	112	112
Độ bền va đập Unnotched Izod, kJ/m ²		85	94	106	105
HDT, °C		119	105	103	100
Sức bền hóa học (các khiếm khuyết)	Axeton C ₂ H ₅ OH H ₂ SO ₄ NaOH	Không	Không	Không	Không

Ví dụ 3

Chế phẩm số 6 được điều chế theo sáng chế, bao gồm các hợp phần (A), (B) và (C) với các lượng được thể hiện trong bảng 7.

Hợp phần (C) thu được bằng cách trộn các sản phẩm sau đây ở 25°C:

- methyl-1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyll sebacat (25% trọng lượng) và bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4 piperidinyll) sebacat (75% trọng lượng);
- bis(2-ethylhexyl) phosphat (Bis(2-EHP)).

Bảng 7

Chế phẩm số		6
Hợp phần (A)	H12MDI, g	1500
Hợp phần (B) (hỗn hợp)	GDMP, g	100
	DMPT, g	900
Hợp phần (C) (hỗn hợp)	Hỗn hợp của các amin bậc ba, g	1,3
	Bis(2-EHP), g	7,8
Tỷ lệ mol (amin bậc ba)/Bis(2-EHP)		1/8,9

Độ nhớt ban đầu được đo trên dung dịch được khử khí và trong suốt thu được theo cách này và sau đó độ nhớt, ở cùng nhiệt độ, tại các thời điểm liên tiếp, thu được các giá trị được thể hiện trong bảng 8.

Bảng 8

Chế phẩm số	6
Độ nhớt ban đầu ở 25°C (cSt)	47
Độ nhớt sau 1 giờ ở 25°C (cSt)	90
Độ nhớt sau 2 giờ ở 25°C (cSt)	145
Độ nhớt sau 3 giờ ở 25°C (cSt)	230

Dữ liệu cho biết thời gian sau khi trộn lớn hơn 2 giờ và do đó thích hợp để sản xuất các vật phẩm quang học trên quy mô công nghiệp bằng kỹ thuật đúc thủ công.

Chế phẩm polyme hóa số 6 thu được theo cách này được rót vào các khuôn thủy tinh và được cho vào polyme hóa trong lò lưu thông cưỡng bức với việc tăng nhiệt độ dần từ 40°C đến 130°C trong 24 giờ.

Tại thời điểm kết thúc việc polyme hóa, sau khi mở khuôn, các tấm phẳng có độ dày 3mm được thu hồi, mà không gặp bất kỳ khó khăn nào về việc tháo khuôn trước hoặc hư hại khuôn, trong đó các đặc tính được thể hiện trong bảng 9 được xác định, trong đó có thể thấy rằng polythiouretan trong suốt theo sáng chế có các đặc tính quang học và vật lý-cơ học tuyệt vời, hoàn toàn tương tự với

các đặc tính thu được với chế phẩm polyme hóa của ví dụ 1 theo sáng chế.

Bảng 9

Chế phẩm số		6
n_D^{20}		1,591
Số Abbe		42
Mật độ, 20°C, g/ml		1,226
Hệ số truyền ánh sáng, Y		91
Độ đục, %		0,12
Độ cứng Rockwell ^(a)		112
Độ bền chịu va đập Unnotched Izod, kJ/m ²		104
HDT, °C		104
Sức bền hóa học (các khiếm khuyết)	Axeton C ₂ H ₅ OH H ₂ SO ₄ NaOH	Không

Ví dụ so sánh 1

Các chế phẩm so sánh số 1C và số 2C bao gồm các hợp phần (A), (B) và (C) với các lượng và dưới các điều kiện được thể hiện trong bảng 10.

Bảng 10

Chế phẩm so sánh số		1C	2C
Hợp phần (A)	H12MDI, g	1500	1500
Hợp phần (B) (hỗn hợp)	GDMP, g	100	100
	DMPT, g	900	900
Hợp phần (C) (hỗn hợp)	TEA, g	0,9	0,9
	Bis(2-EHP), g	2,9	3,2
Tỷ lệ mol TEA/Bis(2-EHP)		1/1	1/1,1

Độ nhớt được xác định dựa trên các dung dịch được khử khí và trong suốt thu được theo cách này, ở 25°C một giờ sau khi điều chế, chứng tỏ là lớn hơn 500 cStokes và do đó các chế phẩm này là không thích hợp để sản xuất các vật phẩm quang học trên quy mô công nghiệp với kỹ thuật đúc thủ công do thời gian

sau khi trộn của chúng ngắn hơn 2 giờ rất nhiều.

Tuy nhiên, chế phẩm polyme hóa số 1C thu được theo cách này được rót vào các khuôn thủy tinh và được tiến hành polyme hóa trong lò lưu thông cưỡng bức với sự tăng nhiệt độ dần từ 40°C đến 130°C trong 24 giờ.

Tại thời điểm kết thúc việc polyme hóa, không thể mở các khuôn và thu hồi tấm polyme do sự bám dính quá mức vào thủy tinh tạo khuôn.

Ví dụ so sánh 2

Các chế phẩm so sánh số 3 và số 4 của bảng 11 được điều chế bằng cách thao tác theo cách thao tác được đề cập trong đơn yêu cầu cấp patent Nhật bản số JP2008074957.

Bảng 11

Hợp phần	Hợp phần so sánh số	3	4
Diisoxyanat	m-xylylenediisoxyanat, g	36,4	-
	Hỗn hợp gồm 2,5-bis(isoxyanat-metyl)-bixyclo-[2.2.1]-heptan và 2,6-bis(isoxyanatmetyl)-bixyclo-[2.2.1]-heptan, g	-	39,9
Polithiol + amin	Hỗn hợp gồm 4-mercaptometyl-1,8-dimercapto-3,6-dithiaoctan + trietylamin (1040 ppm), g	33,6	-
	Hỗn hợp gồm 4-mercaptometyl-1,8-dimercapto-3,6-dithiaoctan + trietylamin (1100 ppm), g	-	33,6
Axit sulfonic	Axit metansulfonic, g	0,07	0,074

Trái với những gì được đề cập trong tài liệu trên đây, sau khi bổ sung trietylamin, sự tạo thành ngay lập tức của gel nhớt được quan sát thấy trong cả hai dung dịch, và do đó chúng không thích hợp để sản xuất các vật phẩm quang học trên quy mô công nghiệp.

Kết quả tương tự được quan sát bằng cách nghịch chuyển thứ tự bổ sung

amin và axit sulfonic.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chất xúc tác polyme hóa dùng cho thủy tinh polythiouretan hữu cơ, được đặc trưng ở chỗ, chất xúc tác này không chứa các hợp chất hữu cơ kim loại và bao gồm hỗn hợp của

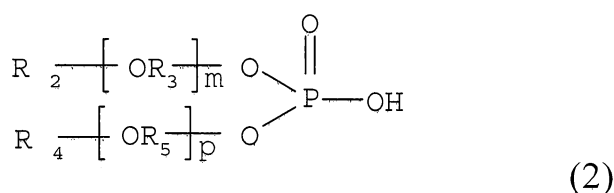
- amin bậc ba có công thức chung (1) sau đây hoặc được chọn từ nhóm bao gồm methyl-1,2,2,6,6-pentametyl-4 piperidinyll sebacat và bis(1,2,2,6,6-pentametyl-4 piperidinyll) sebacat:



trong đó:

R1, R2 và R3, giống nhau hoặc khác nhau, là nhóm béo mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, hoặc nhóm vòng béo có từ 3 đến 20 nguyên tử cacbon, các nhóm này có thể chứa các nguyên tử khác loại được chọn từ nhóm bao gồm N, O, P, S, các halogen;

- axit phosphoric được thế hai lần có công thức chung (2):



trong đó:

R2 và R4, giống nhau hoặc khác nhau, là nhóm béo mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, hoặc nhóm vòng béo có từ 3 đến 20 nguyên tử cacbon;

R3 và R5, giống nhau hoặc khác nhau, là nhóm alkylen có từ 1 đến 3 nguyên tử cacbon và m và p bằng 0, 1 hoặc 2;

amin béo bậc ba và axit phosphoric được thể hai lần có mặt với tỷ lệ mol nằm trong khoảng từ 1/1,3 đến 1/20.

2. Chất xúc tác theo điểm 1, được đặc trưng ở chỗ amin béo được chọn từ triethylamin, tri-n-propylamin, tri-isopropylamin, và các hỗn hợp của methyl-1,2,2,6,6-pentamethyl-4 piperidinyl sebacat và bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4 piperidinyl) sebacat.

3. Chất xúc tác theo điểm 1 hoặc 2, được đặc trưng ở chỗ axit phosphoric được thể hai lần được chọn từ bis(2-ethylhexyl)phosphat, dieste có 8 nguyên tử cacbon của axit phosphoric, dieste có 10 nguyên tử cacbon của axit phosphoric và/hoặc các hỗn hợp của chúng.

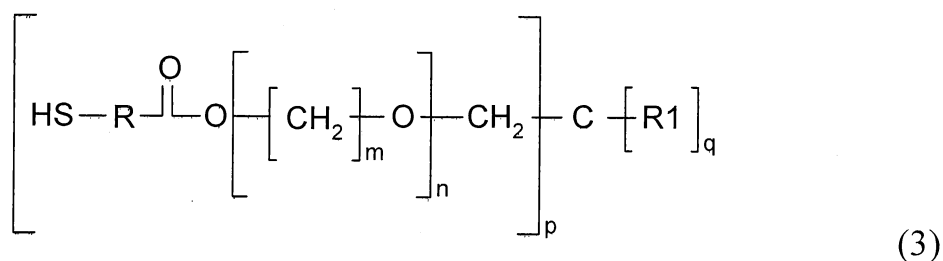
4. Chất xúc tác theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, được đặc trưng ở chỗ chất xúc tác này bao gồm các hỗn hợp của triethylamin và bis(2-ethylhexyl)phosphat hoặc các hỗn hợp của methyl-1,2,2,6,6-pentamethyl-4 piperidinyl sebacat và bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4 piperidinyl) sebacat với bis(2-ethylhexyl)phosphat.

5. Chế phẩm dạng lỏng polyme hóa loại polythiouretan, trong đó chế phẩm này bao gồm ba hợp phần (A), (B), và (C), trong đó hợp phần (A) chứa ít nhất một monome diisoxyanat vòng béo trong đó phần trăm trọng lượng của các nhóm isoxyanat tự do trong hợp phần (A) đã nêu nằm trong khoảng từ 20% đến 50% trọng lượng so với tổng trọng lượng của hợp phần (A); hợp phần (B) chứa ít nhất một polythiol, có trọng lượng phân tử nằm trong khoảng từ 50 đến 1200 g/mol và độ hoạt động nằm trong khoảng từ 2 đến 5, các hợp phần (A) và (B) đã nêu có mặt với tỷ lệ trọng lượng nằm trong khoảng từ 0,5:1 đến 2:1; hợp phần (C) là chất xúc tác theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4.

6. Chế phẩm dạng lỏng polyme hóa theo điểm 5, được đặc trưng ở chỗ hợp phần (A) được chọn từ 4,4'-metylen bis(cyclohexyl isoxyanat) và bis(isoxyanat

metyl) cyclohexan.

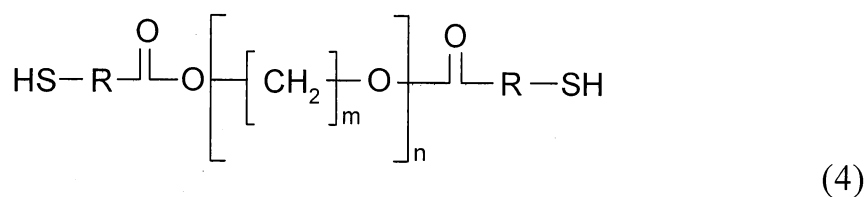
7. Chế phẩm dạng lỏng polyme hóa theo điểm 5 hoặc 6, được đặc trưng ở chỗ hợp phần (B) được chọn từ các polythiol có công thức chung (3):



trong đó:

R là các nhóm alkylen có từ 1 đến 6 nguyên tử cacbon, giống nhau hoặc khác nhau; R1 là các nhóm alkyl có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon, giống nhau hoặc khác nhau; n nằm trong khoảng từ 1 đến 6; m nằm trong khoảng từ 1 đến 6; p nằm trong khoảng từ 1 đến 4; q bằng 0 hoặc 1 và p + q bằng 4;

các polythiol có công thức chung (4):



trong đó:

R là nhóm alkylen có từ 1 đến 6 nguyên tử cacbon; n nằm trong khoảng từ 1 đến 6; m nằm trong khoảng từ 1 đến 6; và/hoặc các polythiol có công thức chung (5):



trong đó:

$R1 = -(CH_2)_n-SH$; $R2 = -S-(CH_2)_n-SH$; $R3 = -R-S-(CH_2)_n-SH$; R là nhóm alkylen có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon và n nằm trong khoảng từ 1 đến 3.

8. Chế phẩm dạng lỏng polyme hóa theo điểm bất kì trong số các điểm từ 5 đến 7, được đặc trưng ở chỗ hợp phần (B) được chọn từ 2,3-bis((2-mercaptoethyl)thio)-1-propanthiol và hỗn hợp của 2,3-bis((2-mercaptoethyl)thio)-1-propanthiol và etylen glycol-di(3-mercaptopropionat).

9. Chế phẩm dạng lỏng polyme hóa theo điểm bất kì trong số các điểm từ 5 đến 8, được đặc trưng ở chỗ hợp phần (A) là 4,4'-metylen bis(cyclohexyl isoxyanat), và hợp phần (B) là hỗn hợp của 2,3-bis((2-mercaptoethyl)thio)-1-propanthiol và etylen glycol-di(3-mercaptopropionat).

10. Chế phẩm dạng lỏng polyme hóa theo điểm bất kì trong số các điểm từ 5 đến 9, được đặc trưng ở chỗ lượng của hợp phần (C) nằm trong khoảng từ 0,1 đến 2% trọng lượng so với tổng trọng lượng của chế phẩm polyme hóa.

11. Quy trình sản xuất thủy tinh hữu cơ có quy trình đúc và polyme hóa chế phẩm dạng lỏng polyme hóa loại polythiouretan theo điểm bất kì trong số các điểm từ 5 đến 10, trong đó quy trình bao gồm các bước sau đây:

bước trộn a) các hợp phần (A) và (C);

bước trộn b) dung dịch thu được trong bước trộn a) và hợp phần (B);

bước lọc c) để loại bỏ các chất gây ô nhiễm có thể có bất kỳ được phân tán trong hỗn hợp, bước lọc này cũng có hiệu quả thay thế hoặc bổ sung, đối với các hợp phần đơn (A) và (B) trước bước trộn b);

bước đổ khuôn d), trong đó hỗn hợp thu được khi kết thúc bước c) được đặt vào bên trong khuôn; và

bước polyme hóa e) trong đó chế phẩm dạng lỏng được đặt vào trong

khuôn, được polyme hóa bằng cách xử lý nhiệt.

12. Thủy tinh hữu cơ thu được bằng quy trình theo điểm 11.

13. Sản phẩm được sản xuất, trong đó sản phẩm này có thể thu được bằng cách xử lý thủy tinh hữu cơ theo điểm 12.

14. Sản phẩm được sản xuất theo điểm 13, trong đó sản phẩm này được chọn từ nhóm bao gồm các thấu kính của mắt, các bộ lọc năng lượng mặt trời, các thấu kính Fresnel, các tấm bảo vệ và an toàn, các màn hình hiển thị, các chất nền dùng cho các đĩa quang, các panen hiển thị và các bộ hiển thị video, các bộ dẫn quang học, các bộ phận dùng cho điện thoại di động, các ống trong suốt.