



(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)



1-0023711

(51)⁷ C09D 7/12; C08G 18/18; C08G 18/70; (13) B
C08G 18/76; C08G 18/79; C08K 5/10;
C08K 5/101; C08K 5/3492; C09D
127/06; C08G 18/02; C08K 5/00

(21) 1-2012-02649

(22) 03/02/2011

(86) PCT/EP2011/051612 03/02/2011

(87) WO2011/095569A2 11/08/2011

(30) 10152965.9 08/02/2010 EP

(45) 25/05/2020 386

(43) 25/03/2013 300A

(73) 1. LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (DE)

51369 Leverkusen, Germany

2. BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH (DE)

Alfred-Nobel-Strasse 10, 40789 Monheim, Germany

(72) AUGUSTIN, Thomas (DE); SANDERS, Josef (DE)

(74) Công ty Luật TNHH AMBYS Hà Nội (AMBYS HANOI)

(54) CHẾ PHẨM TĂNG CƯỜNG ĐỘ BẮM DÍNH CHỨA ISOXYANURAT, QUY TRÌNH SẢN XUẤT CHẾ PHẨM NÀY VÀ CHẾ PHẨM PHỦ CHỨA CHẾ PHẨM TĂNG CƯỜNG ĐỘ BẮM DÍNH NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến chế phẩm có hàm lượng monome thấp, độ nhớt thấp, hoạt tính cao chứa các isoxyanurat chứa nhóm isoxyanat và chất dẻo hóa không chứa phtalat, để làm chất làm tăng cường độ bám dính với sự bám dính cải thiện đối với chế phẩm phủ trên cơ sở polyvinyl clorua dẻo hóa, và đến lớp phủ và nền được phủ. Sáng chế còn đề cập đến quy trình sản xuất chế phẩm nêu trên.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến các chế phẩm có độ nhớt thấp, hàm lượng monome thấp chứa isoxyanurat có các nhóm isoxyanat và chất dẻo hóa không chứa phthalat làm các chất làm tăng cường độ bám dính cho các chế phẩm phủ trên cơ sở polyvinyl clorua dẻo hóa (PVC), và sáng chế cũng đề cập đến các lớp phủ và các nền được phủ.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Đã biết rằng khả năng bám dính của PVC dẻo hóa trên các nền có thể được cải thiện bằng cách bổ sung chất làm tăng cường độ bám dính chứa các nhóm isoxyanat vào PVC được dẻo hóa.

Khả năng bám dính được cải thiện loại này đóng vai trò quan trọng, ví dụ khi mục đích là sản xuất nguyên liệu dệt tổng hợp có lớp phủ PVC. Đối với các chất làm tăng cường độ bám dính, ưu tiên là sử dụng các isoxyanurat mà chứa các nhóm isoxyanat và có thể được tạo ra bằng sự oligome hóa, cụ thể là trime hóa từ các diisoxyanat. Các diisoxyanat thường được sử dụng cho mục đích này là các hỗn hợp mà có khả năng bán chạy trên thị trường và bao gồm các diisoxyanatotoluen đồng phân (TDI), chủ yếu chứa 2,4-diisoxyanatotoluen (2,4-TDI) và 2,6-diisoxyanatotoluen (2,6-TDI). Các chất này có thể dễ dàng được biến đổi gần như hoàn toàn thành các isoxyanurat chứa các nhóm isoxyanat. Sự biến đổi gần như hoàn toàn này là cần thiết do tính an toàn cho người thực hiện và an toàn sản phẩm đòi hỏi hàm lượng dư của các diisoxyanat trong chế phẩm chất làm tăng cường độ bám dính được giữ dưới 1% khối lượng, ưu tiên dưới 0,5% khối lượng. Các diisoxyanatodiphenylmetan (MDI) cũng dễ dàng tìm thấy nhưng không thích hợp bằng TDI, và khó trime hóa hơn TDT, do đó có thể dẫn đến hàm lượng diisoxyanat dư cao không mong muốn. Hơn nữa, các isoxyanurat mà chứa nhóm isoxyanat và trên cơ sở MDI thể hiện tính hòa tan kém và có xu hướng kết tinh.

Isoxyanurat mà chứa các nhóm isoxyanat đặc biệt dễ xử lý làm các chất làm tăng cường độ bám dính khi chúng được sử dụng ở dạng dung dịch trong chất dẻo hóa. Trong

một phương pháp thực hành, các isoxyanurat mà chứa các nhóm isoxyanat và được dẫn xuất từ TDI được sản xuất trong chất dẻo hóa được sử dụng làm dung môi. Các chất làm tăng cường độ bám dính này và các chế phẩm chứa chất làm tăng cường độ bám dính chứa chất dẻo hóa được mô tả qua ví dụ trong DE 24 19 016 A1 (GB 1 455 701 A).

Đối với mục đích của sáng chế, các chất dẻo hóa là các chất mà khi trộn với PVC cứng và giòn tạo ra vật liệu mềm, dai được gọi là PVC dẻo hóa. Ví dụ về các chất dẻo hóa đã biết là các este của axit phthalic, axit adipic hoặc axit benzoic. PVC dẻo hóa có thể bao gồm lượng lớn các chất dẻo hóa này, đôi khi lớn hơn 50% khối lượng của PVC dẻo hóa. Dưới các điều kiện sản xuất, chất dẻo hóa có thể phân tách tại bề mặt hoặc chuyển vào vật liệu liền kề. Khi sử dụng PVC dẻo hóa, có nguy cơ xảy ra nhiễm bẩn cho người và môi trường. Do những vấn đề này, gần đây nhu cầu sử dụng các chất dẻo hóa vô hại cho con người và không sinh tụ đã gia tăng.

Theo sắc lệnh Liên minh châu Âu (European Union Directive) 2005/84/EC, các chất dẻo hóa di(2-ethylhexyl)phtalat, dibutyl phtalat và benzyl butyl phtalat, ví dụ, có thể không còn được sử dụng trong các đồ chơi hoặc sản phẩm cho trẻ con nữa, và các chất dẻo hóa diisononyl phtalat, diisodexyl phtalat và di-n-octyl phtalat có thể không còn được sử dụng ở đồ chơi hoặc các sản phẩm cho trẻ con mà có thể bị đưa vào miệng trẻ con. Về những hạn chế này, do nhiều người tiêu dùng có thể lo lắng và khó hiểu nên nhiều nhà sản xuất đang hướng tới loại bỏ các chất dẻo hóa chứa phtalat trong sản xuất PVE dẻo hóa. Do đó, cần các chất dẻo hóa không chứa phtalat mà đạt được mức hiệu quả của chất dẻo hóa chứa phtalat về tính dễ gia công và đặc tính hoạt động.

Đối với mục đích của sáng chế, các chất dẻo hóa không chứa phtalat là các chất dẻo hóa mà không chứa các dialkyl phtalat, cụ thể các chất dẻo hóa mà chứa ít hơn 0,1% khối lượng các dialkyl phtalat.

Hiện nay, việc loại bỏ các chất dẻo hóa chứa phtalat cũng trở thành một yêu cầu đặt ra đối với các chế phẩm làm tăng cường độ bám dính chứa chất dẻo hóa, cụ thể để phủ chính xác, chẳng hạn đồ chơi hoặc sản phẩm cho trẻ con. Do đó, yêu cầu chính cho các chế phẩm làm tăng cường độ bám dính mà không chứa phtalat nhưng có đặc tính bám dính tốt của chế phẩm làm tăng cường độ bám dính chứa phtalat. Nhu cầu khác là các chế phẩm phải trong và không chứa chất rắn, không chứa dung môi dễ bay hơi và

có độ nhớt dưới 30000 mPas, ưu tiên nhỏ hơn 20000mPas, ở nhiệt độ 23°C – là nhiệt độ cần thiết để dễ gia công. Hàm lượng dư của diisoxyanat được hướng đến là nhỏ hơn 1% khối lượng, ưu tiên nhỏ hơn 0,5% khối lượng. Cho đến nay, chưa có tài liệu kỹ thuật nào, ngay cả DE 10 2007 034 977 A1 mô tả sự kết hợp bất kỳ của tất cả các đặc tính sản phẩm này.

Do đó, các chế phẩm chất làm tăng cường độ bám dính chứa diisononyl phtalat và được mô tả trong WO 2005 70984 A1 không còn thích hợp cho việc phủ chính xác. DE 25 51 634 A1 và EP 1 378 529 A1 khẳng định rằng các isoxyanurat mà chứa các nhóm isoxyanat và thích hợp làm chất làm tăng cường độ bám dính, trên cơ sở TDI, có thể được sản xuất trong dung môi thích hợp bất kỳ mà là các chất dẻo hóa không chứa phtalat. Tuy nhiên, Ví dụ so sánh nêu ra dưới đây không có nghĩa là tất cả chất dẻo hóa không chứa phtalat tạo ra chế phẩm làm tăng cường độ bám dính đáp ứng yêu cầu đã nêu. Ngoài ra, điều này cũng áp dụng với các chất dẻo hóa trong DE 10 2007 034 977, trên cơ sở alkylsulphonic este của phenol (ASE), mà được bán trên thị trường với nhãn hiệu Mesamoll®. DE 30 41 732 A1 mô tả các dung dịch thích hợp làm chất làm tăng cường độ bám dính mà chứa các isoxyanurat chứa các nhóm isoxyanat, nhưng chúng được tạo ra từ MDI. Các dung dịch này không thích hợp vì những lý do nêu trên.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất, làm các chất làm tăng cường độ bám dính, các chế phẩm chứa isoxyanurat thích hợp mà chứa các nhóm isoxyanat và, mặc dù chúng bao gồm các chất dẻo hóa không chứa phtalat, có đặc điểm cơ học, ví dụ cường độ bám dính, mà đạt được mức độ của các chế phẩm chất làm tăng cường độ bám dính chứa phtalat của WO 2005 70984 A1. Mục đích là các isoxyanurat chứa các nhóm isoxyanat dựa vào các hỗn hợp chất đồng phân TDI được sản xuất trên quy mô công nghiệp lớn. Mục đích của các chế phẩm này là trong, độ nhớt của chúng < 30000mPas ở nhiệt độ 23°C, ưu tiên là nhỏ hơn 20000mPas, và hàm lượng của TDI tự do (tất cả các chất đồng phân) phải nhỏ hơn 1% khối lượng, ưu tiên nhỏ hơn 0,5% khối lượng.

Để đạt được mục đích nêu trên, sáng chế đề xuất chế phẩm, khác biệt ở chỗ chế phẩm này bao gồm: A) từ 15 đến 50% khối lượng isoxyanurat chứa các nhóm isoxyanat và B) từ 50 đến 85% khối lượng các n- hoặc isoalkyl monobenzoat, với điều kiện:

- i) các nhóm isoxyanat chứa isoxyanurat được tạo ra bằng cách trime hóa hỗn hợp của 2,4-điisoxyanatotoluen và 2,6-điisoxyanatotoluen, và
- ii) tổng phần trăm khối lượng của chế phẩm là 100%.

Trong một phương án ưu tiên của sáng chế, các chế phẩm bao gồm từ 20 đến 35% khối lượng các isoxyanurat chứa các nhóm isoxyanat và từ 65 đến 80% khối lượng các n- hoặc isoalkyl monobenzoat, ưu tiên n- hoặc isononyl benzoat.

Mô tả chi tiết sáng chế

Các hỗn hợp có sẵn ở quy mô công nghiệp lớn và chủ yếu bao gồm 2,4-TDI và 2,6-TDI được sử dụng để sản xuất thành phần A). Các hỗn hợp này là hỗn hợp của các diisoxyanatotoluen đồng phân bao gồm từ 65 đến 95% khối lượng 2,4-diisoxyanatotoluen và từ 5 đến 35% khối lượng 2,6-diisoxyanatotoluen, và được sản xuất với sự xúc tác bằng các chất xúc tác phenol bao gồm các nhóm dialkylamino. Ưu tiên, các hỗn hợp chất đồng phân TDI bao gồm từ 75 đến 85% khối lượng của 2,4-TDI trong hỗn hợp với từ 15 đến 25% khối lượng của 2,6-TDI. Sản phẩm Desmodur® T80 có thể thu được trên thị trường từ Bayer MaterialScience AG là một ví dụ của các hỗn hợp chất đồng phân TDI này mà ưu tiên được sử dụng.

Ít nhất một bazơ Mannich có thể được sử dụng làm chất xúc tác để bắt đầu và tăng tốc phản ứng trime hóa để tạo ra thành phần A), trong đó chúng còn dẫn đến sự kết hợp chọn lọc của TDI ở nhiệt độ cao hơn. Hệ chất xúc tác loại này có các nhóm OH phenol và các nhóm N,N-dialkylaminometyl liên kết với các hệ thơm (alkyl: chuỗi C1-C3-alkyl và/hoặc chuỗi alkylen có từ 1 đến 18 nguyên tử cacbon, trong đó chúng tùy ý có nguyên tử oxy hoặc lưu huỳnh làm tác nhân phân lý).

Chúng có thể là các nhóm được phân bố qua nhiều phân tử hoặc được định vị trên một hoặc nhiều vòng thơm. Hợp chất sử dụng làm hệ xúc tác ưu tiên là các hợp chất chứa không chỉ nhóm hydroxyl mà còn nhóm aminometyl trong một phân tử.

Đặc biệt ưu tiên để sử dụng các hệ thống mà có các nhóm C1-C3-dialkylaminometyl trong vị trí ortho đối với các nhóm hydroxy thơm.

Sự tổng hợp của các bazơ Mannich thích hợp làm các chất xúc tác được mô tả bằng ví dụ trong DE 25 51 634 A1 và WO 2005 70984 A1. Các bazơ Mannich được sử dụng, ưu tiên các bazơ trên cơ sở phenol, p-isononylphenol hoặc bisphenol A, trong đó chúng được thu qua phản ứng với đimetylamin và formaldehyt, ví dụ như trong DE-A 2 452 531 hoặc Synth.Comm. (1986), 16, 1401-9. Đặc biệt ưu tiên các bazơ Mannich trên cơ sở phenol hoặc bisphenol A.

Các chất xúc tác được sử dụng ở dạng các bazơ Mannich được sử dụng ở dạng chất tinh khiết hoặc trong dung dịch, ưu tiên trong nhiều phần nhỏ, hoặc liên tục.

Thành phần A) được sử dụng thông qua sự trime hóa của các hỗn hợp diisoxyanat bằng các quy trình đã biết được mô tả bằng ví dụ trong WO 2005 70984 A1.

Sự trime hóa được thực hiện trong sự có mặt của thành phần chất dẻo hóa B). Phản ứng trime hóa diễn ra trong khoảng nhiệt độ từ 40 đến 140°C, ưu tiên từ 40 đến 80°C. Khi hàm lượng của TDI tự do trong hỗn hợp phản ứng dưới 1% khối lượng, ưu tiên dưới 0,5% khối lượng, sự trime hóa này được kết thúc thông qua sự phân hủy do nhiệt của chất xúc tác hoặc ưu tiên thông qua sự bổ sung chất ức chế xúc tác. Sau đó, sản phẩm bao gồm từ 3 đến 7% khối lượng, ưu tiên từ 4,5 đến 6% khối lượng, của các nhóm isoxyanat.

Ưu tiên phản ứng trime hóa cuối cùng được kết thúc thông qua sự bổ sung ít nhất một chất ức chế xúc tác. Chất ức chế xúc tác ưu tiên cho mục đích này là các chất từ nhóm của các axit protic, các axyl clorua hoặc các hợp chất metyl hóa. Đặc biệt ưu tiên sử dụng các alkyl phosphat, cụ thể dibutyl phosphat, hoặc metyl toluensulphonat. Chế phẩm của sáng chế bao gồm từ 0,02 đến 4% khối lượng, ưu tiên từ 0,1 đến 2% khối lượng, và đặc biệt ưu tiên từ 0,2 đến 1% khối lượng, của (các) chất ức chế xúc tác.

N- hoặc isoalkyl benzoat của thành phần B) được sử dụng làm chất dẻo hóa trong chế phẩm theo sáng chế ưu tiên bao gồm <0,1% khối lượng của dialkyl phtalat và >0,1% khối lượng của n- hoặc isoalkyl benzoat. N- hoặc isoalkyl monobenzoat có thể được sản xuất thông qua sự este hóa của axit benzoic với các rượu alkyl mạch thẳng hoặc phân nhánh đơn chức, ưu tiên rượu C7 đến C10.

Trong một phương án đặc biệt ưu tiên của sáng chế, thành phần B) được sử dụng bao gồm > 90% khối lượng của n- hoặc isononyl benzoat. Rượu C9 cần cho sự tổng hợp ưu tiên là các nonanol từ nhóm n-nonanol, methylisopropylpentanol, methylpropylpentanol, trimethylhexanol, ethylmethylhexanol, propylhexanol, dimethylheptanol, ethylheptanol, methylheptanol.

Thành phần B) đặc biệt ưu tiên là hỗn hợp của các n- và isononanol benzoat khác biệt ở chỗ chỉ một tỷ lệ nhỏ của 3,5,5-trimethylhexanol benzoat có mặt.

Thành phần B) đặc biệt rất ưu tiên là hỗn hợp của các n- và isononanol benzoat khác biệt ở chỗ tỷ lệ này < 10% mol của 3,5,5-trimethylhexanol benzoat có mặt.

Trong một phương án ưu tiên, chế phẩm theo sáng chế còn bao gồm, nhờ quy trình sản xuất, ngoài A) và B), từ 0,01 đến 2% khối lượng, đặc biệt ưu tiên từ 0,05 đến 1% khối lượng, của (các) bazơ Mannich hoặc các sản phẩm thoái biến của chúng và/hoặc từ 0,01 đến 2% khối lượng của chất ức chế xúc tác.

Để rõ ràng, phải lưu ý rằng phạm vi của sáng chế này bao gồm sự kết hợp mong muốn của tất cả các định nghĩa và thông số được nêu trong bản mô tả, trong thuật ngữ chung hoặc trong khoảng ưu tiên.

Chế phẩm theo sáng chế ở dạng trong, màu hơi vàng nhẹ đến các chất lỏng màu hơi vàng với tuổi thọ đáng ngạc nhiên mà thậm chí sau khi bảo quản trong khoảng thời gian nhiều tuần, chúng không có xu hướng kết tinh hoặc tạo thành các chất kết tủa hoặc tách pha. Hơn nữa, chúng có hàm lượng TDI tự do cực thấp, ngay cả sau khi bảo quản; đây là một ưu điểm đặc biệt của các chế phẩm theo sáng chế bởi vì TDI tự do là diisoxyanat có điểm sôi tương đối thấp thể hiện nguy cơ chất độc.

Các chế phẩm mà thích hợp làm chất xúc tác bám dính và có thể bao gồm các isoxyanurat chứa các nhóm isoxyanat được tạo ra tốt nhất trong tình trạng kỹ thuật qua sự trime hóa của diisoxyanat trong chất dẻo hóa, và quá trình của phản ứng trime hóa bị ảnh hưởng không chỉ bởi chất xúc tác mà còn, ví dụ, bởi chất dẻo hóa được sử dụng, và cấu tạo chất đồng phân của TDI; do đó không thể mong muốn rằng sự kết hợp của chất dẻo hóa, chất xúc tác và lượng tối đa của 2,6-TDI sẽ tạo ra chế phẩm làm tăng cường độ bám dính với đặc tính yêu cầu. Thực chất, các ví dụ so sánh từ 1 đến 6 nêu dưới đây cho

thấy rằng mục đích của sáng chế không thể đạt được với chất dẻo hóa không chứa phthalat bất kỳ.

Tuy nhiên, sáng chế cũng đề xuất quy trình sản xuất các chế phẩm theo sáng chế, khác biệt ở chỗ sự trime hóa của hỗn hợp TDI để tạo ra thành phần A) diễn ra trong khoảng nhiệt độ từ 40 đến 140°C, ưu tiên 40 đến 80°C, trong sự có mặt của thành phần chất dẻo hóa B) và sự có mặt của ít nhất một bazơ Mannich làm chất xúc tác, và ngay khi hàm lượng của TDI tự do trong phản ứng hỗn hợp dưới 1% khối lượng, ưu tiên dưới 0,5% khối lượng, sự trime hóa được kết thúc qua sự phân hủy do nhiệt của chất xúc tác hoặc qua sự bổ sung của ít nhất một chất ức chế xúc tác, với sự bất hoạt hoàn toàn hoặc một phần của chất xúc tác. Theo sáng chế, ưu tiên sử dụng chất ức chế xúc tác để kết thúc sự trime hóa. Đặc biệt ưu tiên sử dụng alkyl phosphat, cụ thể dibutyl phosphat hoặc metyl toluensulphonat, làm chất ức chế xúc tác. Quy trình theo sáng chế ưu tiên tạo ra các chế phẩm theo sáng chế mà sau đó bao gồm từ 3 đến 7% khối lượng, ưu tiên từ 4,5 đến 6% khối lượng, của nhóm isoxyanat.

Các chế phẩm theo sáng chế thích hợp làm các chất làm tăng cường độ bám dính cho PVC dẻo hóa và cụ thể làm chất phụ trợ làm tăng cường độ bám dính cho các PVC plastisol. Chế phẩm theo sáng chế đặc biệt ưu tiên được sử dụng là các chất làm tăng cường độ bám dính giữa các nền chứa các sợi tổng hợp có các nhóm phản ứng về phía các nhóm isoxyanat, ví dụ các sợi polyamit hoặc sợi polyeste, và PVC plastisol hoặc PVC dẻo nóng chảy. Tất nhiên, dung dịch theo sáng chế có thể được sử dụng để cải thiện sự bám dính của các PVC hoặc PVC plastisol trên các nền kiểu tấm, ví dụ trên các lá kim loại.

Do đó, sáng chế còn đề cập đến việc sử dụng các chế phẩm theo sáng chế làm các chất làm tăng cường độ bám dính cho các chế phẩm phủ chứa PVC dẻo hóa.

Trong một ví dụ của quy trình để sử dụng chế phẩm theo sáng chế, các chế phẩm theo sáng chế được in, xử lý, sàng lọc hoặc phun, hoặc phủ bằng cách phủ nhúng lên trên các nền cần phủ.

Là chức năng của mặt hàng được sản xuất, ví dụ ở dạng các keo hoặc bằng sự phủ đúc ép hoặc phủ nóng chảy hoặc dát mỏng, một hoặc nhiều lớp PVC không chứa chất làm tăng cường độ bám dính được phủ lên bề mặt nền đã được xử lý sơ bộ. Ngoài

ra, các chế phẩm theo sáng chế đặc biệt ưu tiên được bổ sung vào keo PVC trước khi phủ.

Dựa vào PVC không chứa chất dẻo hóa trên chế phẩm phủ, lượng được sử dụng của các chế phẩm theo sáng chế thường là lượng để từ tồn tại 0,5 đến 200% khối lượng các isoxyanurat chứa các nhóm isoxyanat, ưu tiên từ 2 đến 30% khối lượng. Tuy nhiên, các lượng được sử dụng của các dung dịch theo sáng chế cũng có thể là các lượng mong muốn khác thích hợp cho lĩnh vực ứng dụng tương ứng.

Sự sản xuất các lớp hoàn thành, tức là phản ứng của các nhóm isoxyanat của chất làm tăng cường độ bám dính với nền, và sự keo hóa của lớp PVC, diễn ra độc lập với kiểu phủ theo cách truyền thống ở nhiệt độ tương đối cao, sử dụng nhiệt độ từ khoảng 110 đến 210°C có chức năng cấu thành nên lớp PVC.

Sáng chế còn đề xuất các lớp phủ và nền được phủ cho vải sợi hoặc vải trong đó có thể thu được chúng bằng cách sử dụng các chế phẩm làm tăng cường độ bám dính nêu trên. Các chế phẩm theo sáng chế thích hợp làm chất làm tăng cường độ bám dính cho các lớp phủ trên cơ sở PVC dẻo hóa, cụ thể để sản xuất vải bạt, bảng thông báo, kết cấu đệm không khí và các vải xây dựng khác, vật chứa dẻo, mái lợp, lều vải, trang phục bảo vệ, băng truyền, thảm bông hoặc da tổng hợp xộp. Chế phẩm theo sáng chế có tính thích hợp đặc biệt tốt làm chất bổ sung làm tăng cường độ bám dính trong lớp phủ nền có các nhóm phản ứng với các nhóm isoxyanat, cụ thể trong quá trình phủ sợi, thảm và vải làm bằng sợi polyeste hoặc sợi polyamit.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ dưới đây giải thích thêm sáng chế, nhưng không làm giới hạn sáng chế.

Trừ khi được quy định khác, tất cả các phần và tỷ lệ phần trăm dựa vào khối lượng.

Đặc tính xác định trên các sản phẩm là hàm lượng của các chất rắn (phương pháp lớp dày: nắp, 1g mẫu, 1 giờ, 125°C, hệ số đôi lưu, phương pháp trên cơ sở DIN EN ISO 3251), độ nhớt tại 23°C (máy đo độ nhớt quay VT550 của Haake GmbH, Karlsruhe), và hàm lượng TDI tự do (sắc ký khí, Hewlett Packard 5890 theo DIN ISO 55956). Hàm lượng isoxyanat được xác định theo EN ISO 11909.

Nguyên liệu ban đầu

Desmodur® T80: Hỗn hợp chất đồng phân TDI gồm 80% khối lượng của 2,4-TDI và 20% khối lượng của 2,6-TDI, Bayer MaterialScience AG.

Vestinol® 9 DINP: diisononyl phtalat, Oxeno GmbH.

Vestinol® INB: isononyl benzoat, Evonik.

Benzoflex® 2088: hỗn hợp của dietylen glycol đibenzoat, trietylen glycol đibenzoat và dipropylen glycol đibenzoat, Velsicol Chemical Corp.

Unimoll® AGF: glycerol axetat được axetylat hóa, Lanxess Deutschland GmbH.

Mesamoll® II: phenol alkansulfonat với $\leq 0,25\%$ khối lượng các hợp chất parafin dễ bay hơi, Lanxess Deutschland GmbH.

Sản xuất chất xúc tác: (tương tự theo DE 24 52 532 A1): 94 phần khối lượng của phenol được gia nhiệt tới 80°C với 692 phần khối lượng của dung dịch đimetylamin trong nước nồng độ 25% và 408 phần khối lượng của dung dịch formaldehyt trong nước nồng độ 40% trong khoảng thời gian hai giờ. Sau khi làm mát, pha hữu cơ được phân tách và cô đặc bằng cách làm bay hơi ở nhiệt độ 90°C và 15mbar. Cặn được hòa tan trong xylen và được điều chỉnh tới nồng độ bazơ Mannich 80%. Dữ liệu định lượng trong các ví dụ ở dưới dựa vào dung dịch chất xúc tác này.

Ví dụ so sánh 1: (không theo sáng chế)

180 phần khối lượng của Desmodur® T80 được trime hóa ở nhiệt độ 50°C trong 504 phần khối lượng của Vestinol® 9 DINP với 2,9 phần khối lượng của dung dịch chất xúc tác. Sau 84 giờ, phản ứng bị gián đoạn bởi việc bổ sung 4,7 phần khối lượng của methyl toluensulfonat, và tiếp tục khuấy trong khoảng thời gian 3 giờ ở nhiệt độ từ 60 đến 70°C. Bước này tạo thành dung dịch trong với hàm lượng isoxyanat là 4,7% khối lượng, độ nhớt 5700 mPas ở nhiệt độ 23°C và hàm lượng TDI tự do là 0,16%.

Ví dụ so sánh 2: (không theo sáng chế)

180 phần khối lượng của Desmodur® T80 được trime hóa ở nhiệt độ 55°C trong 378 phần khối lượng của Vestinol® 9 DINP với 1,6 phần khối lượng của dung dịch chất xúc tác. Sau 72 giờ, phản ứng bị gián đoạn bởi việc bổ sung 2,6 phần khối lượng methyl

toluensulfonat, và tiếp tục khuấy trong khoảng thời gian 3 giờ ở nhiệt độ từ 60 đến 70°C. Việc này tạo thành dung dịch trong với hàm lượng 5,53% khối lượng isoxyanat, độ nhớt 41400mPas ở nhiệt độ 23°C và 0,14% hàm lượng TDI tự do.

Ví dụ so sánh 3: (không theo sáng chế)

180 phần khối lượng Desmodur® T80 được trime hóa ở nhiệt độ 55°C trong 415 phần khối lượng của Benzoflex® 2088 với 0,7 phần khối lượng của dung dịch chất xúc tác. Sau 84 giờ, phản ứng bị gián đoạn bởi việc bổ sung 1,7 phần khối lượng của metyl toluensulfonat, và tiếp tục khuấy trong khoảng thời gian ba ngày ở nhiệt độ từ 60 đến 70°C. Việc này tạo thành dung dịch trong với hàm lượng isoxyanat là 4,8% khối lượng, độ nhớt > 200000mPas ở nhiệt độ 23°C và hàm lượng TDI tự do là 1,09% khối lượng.

Ví dụ so sánh 4: (không theo sáng chế)

180 phần khối lượng của Desmodur® T80 được trime hóa ở nhiệt độ 55°C trong 504 phần khối lượng của Mesomoll® II với 2,9 phần khối lượng của dung dịch xúc tác. Sau 72 giờ, phản ứng bị gián đoạn bởi việc bổ sung 4,7 phần khối lượng của metyl toluensulfonat, và tiếp tục khuấy trong khoảng thời gian ba giờ ở nhiệt độ từ 60 đến 70°C. Việc này tạo thành dung dịch trong với hàm lượng isoxyanat là 4,8% khối lượng, độ nhớt 11600 mPas ở nhiệt độ 23°C và hàm lượng TDI tự do là 0,25% khối lượng.

Ví dụ so sánh 5: (không theo sáng chế)

180 phần khối lượng của Desmodur® T80 được trime hóa ở nhiệt độ 55°C trong 378 phần khối lượng của Mesamoll® II với 1,5 phần khối lượng của dung dịch xúc tác. Sau 72 giờ, phản ứng bị gián đoạn bởi việc bổ sung 2,6 phần khối lượng của metyl toluensulfonat, và tiếp tục khuấy trong khoảng thời gian ba giờ ở nhiệt độ từ 60 đến 70°C. Việc này tạo thành dung dịch trong với hàm lượng isoxyanat là 5,31% khối lượng độ nhớt > 300000mPas ở nhiệt độ 23°C và hàm lượng TDI tự do là 0,15% khối lượng.

Ví dụ so sánh 6: (không theo sáng chế)

180 phần khối lượng của Desmodur® T80 được trime hóa ở nhiệt độ 55°C trong 378 phần khối lượng của Unimoll® AGF với 1,5 phần khối lượng của dung dịch xúc tác. Sau 72 giờ, phản ứng bị gián đoạn bởi việc bổ sung 2,6 phần khối lượng của metyl

toluensulfonat, và tiếp tục khuấy trong khoảng thời gian 3 giờ ở nhiệt độ từ 60 đến 70°C. Việc này tạo thành dung dịch trong với hàm lượng isoxyanat là 4,9% khối lượng, độ nhớt 35 400mPas ở nhiệt độ 23°C và hàm lượng TDI tự do là 0,42% khối lượng.

Ví dụ so sánh 1 tương ứng với Ví dụ 2 của EP 1 711 546 A1 và cho phép so sánh đặc tính của các chế phẩm làm tăng cường độ bám dính theo sáng chế với tình trạng kỹ thuật. Ví dụ so sánh 2 cho thấy rằng sự tăng ở hàm lượng trime TDI tới khoảng 32% khối lượng dẫn đến tăng độ nhớt bị ngăn cản khi chất dẻo hóa không theo sáng chế được sử dụng. Như được thể hiện thêm qua các ví dụ so sánh từ 1 đến 6 không theo sáng chế, sự lựa chọn chất dẻo hóa đóng vai trò quyết định đến kết quả trime hóa. Do đó, không thể đạt được sự kết hợp đặc tính mong muốn thông qua việc sử dụng chất dẻo hóa không chứa phtalat nêu trong tình trạng kỹ thuật, hoặc có thể đạt được sự kết hợp này chỉ khi nồng độ của trime TDI không vượt quá khoảng 27% khối lượng. Chất làm tăng cường độ bám dính có thể hoặc mất tính có thể xử lý do độ nhớt cao của chúng hoặc tạo ra cường độ liên kết không đủ do nồng độ trime TDI của chúng quá thấp (xem ở dưới).

Ví dụ sáng chế 1: (theo sáng chế)

180 phần khối lượng của Desmodur® T80 được trime hóa ở nhiệt độ 55°C trong 378 phần khối lượng của Vestinol® INB với 1,5 phần khối lượng của dung dịch xúc tác. Sau 72 giờ, phản ứng bị gián đoạn bởi việc bổ sung 2,6 phần khối lượng của metyl toluensulfonat, và tiếp tục khuấy trong khoảng thời gian 3 giờ ở nhiệt độ từ 60 đến 70°C. Việc này tạo thành dung dịch trong với hàm lượng isoxyanat là 5,43% khối lượng, độ nhớt 11040mPas ở nhiệt độ 23°C và hàm lượng TDI tự do là 0,31% khối lượng.

Thử nghiệm hiệu quả và kết quả thử nghiệm:

Trong hệ thống thử nghiệm mà cung cấp mô phỏng điều kiện thực hành tốt, vải polyeste được cung cấp keo PVC/lớp phủ làm tăng cường độ bám dính. Sau đó, cường độ liên kết của lớp phủ này được xác định trên băng mẫu thử chuẩn hóa. Để thực hiện bước này, chất chống kết dính được sử dụng để cung cấp lớp phủ bám dính chứa chất làm tăng cường độ bám dính và lớp phủ trên cùng không chứa chất làm tăng cường độ bám dính với cấu tạo giống hệt cho vải polyeste. Các lớp phủ này được gel hóa trong lò và được chuyển về phía trước cho thử nghiệm. Trong thử nghiệm cường độ liên kết, hai

mẫu thử được chồng lên nhau (phía PVC lên phía PVC), được nén tại áp suất thấp và được thử nghiệm bằng cách sử dụng máy kéo căng.

Thiết bị thử nghiệm:

Cân bằng: tối thiểu 0,1g

Cánh khuấy: thanh khuấy có tốc độ quay lớn

Thiết bị phủ trong phòng thí nghiệm từ Mathis AG Zürich

Máy kéo căng Ametec LR5 K plus

Vải polyeste: vải polyeste chuẩn 1100 dtex L 9/9 Z 60

Thử nghiệm sử dụng các mẫu vải thử nghiệm, kích thước khoảng 40×25 cm.

Cấu tạo của keo PVC:

70 phần của Vestolit® B 7021 Ultra paste PVC; Vestolit GmbH; Marl

30 phần của Vestolit® E 7031 paste PVC; Vestolit GmbH; Marl

33 phần của Mesamoll® ASEP plasticizer; Lanxess Deutschland GmbH

33 phần của Vestinol® 9 DINP plasticizer; Evonik Oxeno GmbH, Marl

10 phần của Durcal® 5 chalk; Omya GmbH; Cologne

2,5 phần của chất ổn định Mark ® BZ 513; Crompton Vinyl Additives GmbH; Lampertheim

1,5 phần của titani dioxit Kronos ® 2220; Kronos Titan GmbH; Leverkusen

Mẫu thử nghiệm:

Lớp phủ bám dính thứ nhất	khoảng 120g/m ²	140°C / 2 phút
---------------------------	----------------------------	----------------

Lớp phủ trên cùng thứ hai	khoảng 120g/m ²	140°C / 2 phút
---------------------------	----------------------------	----------------

Các mẫu thử nghiệm được ép trong khoảng thời gian 2 phút ở nhiệt độ 180°C và được làm nóng chảy.

Kích thước: độ rộng 5cm x chiều dài 25cm theo hướng sợi ngang.

Thử nghiệm với máy kéo căng Ametec LR5 K plus:

Keo PVC được tạo ra bằng cách trộn các nguyên liệu ban đầu nêu trên dưới “Constitution of PVC plastisol” trong máy trộn Draiss bằng cách trộn trong khoảng thời gian 2,5 giờ tại tốc độ quay tối đa, với sự làm mát bằng nước trong chân không.

Bám dính:

Các mẫu này sau đó được sử dụng để xác định cường độ liên kết bằng cách sử dụng máy kéo căng Lloyd M 5K. Giá trị độ bền liên kết tạo thành là lực tính theo đơn vị Newton cần thiết để tách 10cm lớp phủ ra khỏi vải nền (thử nghiệm tách, được thể hiện trong bảng dưới dạng Hoạt tính). Các giá trị nêu trong bảng được tính bằng cách lấy giá trị trung bình của ít nhất ba phép đo.

Như được thể hiện theo kết quả của ví dụ thuộc sáng chế 1, việc sử dụng các chế phẩm chất làm tăng cường độ bám dính không chứa phtalat theo sáng chế tạo ra giá trị cường độ liên kết cao hơn giá trị đạt được với chế phẩm chất làm tăng cường độ bám dính chứa phtalat của tình trạng kỹ thuật (ví dụ so sánh 1 và 2). Chất làm tăng cường độ bám dính của các ví dụ so sánh 2, 3, 5 và 6 không thích hợp để tiếp tục xử lý, do chúng hoặc là có độ nhớt quá cao (ví dụ so sánh 3 và 5) hoặc là có tình trạng có thể xử lý thấp (ví dụ so sánh 2 và 6) và trong tất cả các trường hợp, bao gồm ví dụ so sánh 4, sự bám dính không đủ để tạo thành các lớp phủ đồng nhất.

Kết quả thử nghiệm:

Ví dụ		Độ nhớt	Hoạt tính
Ví dụ so sánh 1	không theo sáng chế	5700 mPas	153
Ví dụ so sánh 2	không theo sáng chế	41 400 mPas	156
Ví dụ so sánh 3	không theo sáng chế	>200000 mPas	không thể thử nghiệm
Ví dụ so sánh 4	không theo sáng chế	11 600 mPas	148
Ví dụ so sánh 5	không theo sáng chế	>300 000 mPas	không thể thử nghiệm
Ví dụ so sánh 6	không theo sáng chế	35 400 mPas	133
Ví dụ thuộc sáng chế 1	theo sáng chế	11 000 mPas	171

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chế phẩm tăng cường độ bám dính chứa:

A) từ 15 đến 50% khối lượng isoxyanurat chứa các nhóm isoxyanat,

B) từ 50 đến 85% khối lượng các n-alkyl monobenzoat hoặc isoalkyl monobenzoat,

với điều kiện là:

i) isoxyanurat chứa các nhóm isoxyanat được tạo ra bằng cách trime hóa hỗn hợp của 2,4-điisoxyanatotoluen (2,4-TDI) và 2,6-điisoxyanatotoluen (2,6-TDI), và

ii) tổng tất cả các tỷ lệ phần trăm khối lượng là 100%.

2. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó chế phẩm này chứa từ 20 đến 35% khối lượng isoxyanurat chứa các nhóm isoxyanat và từ 65 đến 80% khối lượng n-alkyl monobenzoat hoặc isoalkyl monobenzoat, tính theo tổng khối lượng của chế phẩm.

3. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó isoxyanurat chứa các nhóm isoxyanat được tạo ra từ hỗn hợp bao gồm từ 65 đến 95% khối lượng của 2,4-TDI và từ 5 đến 35% khối lượng của 2,6-TDI, và được xúc tác bởi các chất xúc tác phenol bao gồm các nhóm dialkylamino.

4. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó n-alkyl monobenzoat hoặc isoalkyl monobenzoat chứa nhiều hơn 90% khối lượng n-nonyl benzoat hoặc isononyl benzoat.

5. Chất tăng cường độ bám dính dùng cho chế phẩm phủ trên cơ sở polyvinyl clorua dẻo hóa chứa chế phẩm theo điểm 1.

6. Nền chứa chất tăng cường độ bám dính theo điểm 5.

7. Vật phẩm chứa nền theo điểm 6, trong đó vật phẩm này được chọn từ nhóm bao gồm vải bạt, bảng thông báo, kết cấu đệm không khí và các kết cấu vải dệt khác, vật chứa dẻo, mái lợp, tấm che, trang phục bảo vệ, băng tải, thảm bông hoặc da tổng hợp xốp.

8. Nền theo điểm 6, trong đó nền này có kết cấu bên dưới chứa vải sợi hoặc vải.

9. Nền theo điểm 8, trong đó vải là vải sợi polyeste hoặc vải sợi polyamit.

10. Quy trình sản xuất chế phẩm theo điểm 1, quy trình này bao gồm các bước:

trime hóa hỗn hợp 2,4-TDI và 2,6-TDI để tạo ra thành phần A (isoxyanurat chứa nhóm isoxyanat) ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 40 đến 140°C với sự có mặt của thành phần chất dẻo hóa B (n-alkyl monobenzoat hoặc isoalkyl monobenzoat) và với sự có mặt của ít nhất một bazơ Mannich làm chất xúc tác; và

ngừng trime hóa khi hàm lượng của TDI tự do trong hỗn hợp phản ứng là thấp hơn 1,0% khối lượng, bằng cách gây bất hoạt hoàn toàn hoặc một phần chất xúc tác do sự phân hủy chất xúc tác do nhiệt hoặc bằng cách bổ sung axit protic, axyl clorua, alkyl phosphat, đibutyl phosphat hoặc metyl toluensulphonat.

11. Chế phẩm phủ chứa chế phẩm theo điểm 1.