



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0024937

(51)⁷ C09K 21/02; C08K 3/22; C08L 101/00; (13) B
H01B 7/295; H01B 3/00; H01B 3/30;
C01F 5/14

(21) 1-2014-00294

(22) 09/04/2013

(86) PCT/JP2013/061140 09/04/2013

(87) WO2013/154200 17/10/2013

(30) 2012-089441 10/04/2012 JP

(45) 25/08/2020 389

(43) 26/01/2015 322A

(73) KYOWA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD. (JP)

305 Yashimanishimachi, Takamatsu-shi, Kagawa 761-0113, Japan

(72) KUDO, Daisuke (JP); OOHORI, Kohei (JP); NAMABE, Hitoshi (JP); MIYATA, Shigeo (JP).

(74) Công ty TNHH T&T INVENMARK Sở hữu trí tuệ Quốc tế (T&T INVENMARK CO., LTD.)

(54) CHẤT HẦM BẮT CHÁY HỖN HỢP, CHẾ PHẨM NHỰA VÀ SẢN PHẨM ĐÚC

(57) Sáng chế đề cập đến chất hãm bắt cháy hỗn hợp có tính hãm cháy tuyệt vời và độ phân tán trong nhựa cao và ít bị giảm độ bền cơ học. Chất hãm bắt cháy hỗn hợp theo sáng chế chứa (i) hạt magie hydroxit (A) có độ dày trung bình nằm trong khoảng từ 10 đến 100nm, chiều rộng trung bình là 2,4 μ m hoặc lớn hơn và tỷ số hướng trung bình nằm trong khoảng từ 20 đến 120, với lượng 100 phần trọng lượng và (ii) hạt magie hydroxit (B) có chiều rộng trung bình là 1 μ m hoặc nhỏ hơn và tỷ số hướng trung bình nhỏ hơn 20, với lượng nằm trong khoảng từ 100 đến 900 phần trọng. Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến chế phẩm nhựa chứa chất hãm bắt cháy hỗn hợp và sản phẩm đúc được tạo thành từ chế phẩm nhựa này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chất hãm bắt cháy làm từ hạt magie hydroxit có dạng tinh thể hình đĩa và tỷ số hướng nằm trong khoảng cụ thể.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Hạt magie hydroxit được sử dụng làm chất hãm bắt cháy để trộn với nhựa. Hạt magie hydroxit có thể được sản xuất bằng cách sử dụng nước ót, nước biển hoặc dolomit làm nguồn magie và đá vôi hoặc natri hydroxit làm nguồn kiềm. Đã biết rằng magie hydroxit được sản xuất bằng phản ứng hydrat hóa magie oxit. Ngoài ra cũng biết được rằng magie hydroxit được sản xuất bằng cách cho muối magie phản ứng với amoniac để kết tinh magie hydroxit.

Trong quy trình sản xuất hạt magie hydroxit, đã biết rằng hạt magie hydroxit mịn được sản xuất bằng cách bổ sung ít nhất một hợp chất được chọn từ nhóm bao gồm axit hữu cơ, axit boric, axit silixic và muối tan trong nước của chúng, tất cả các chất này đều không liên quan trực tiếp đến việc sản xuất hạt magie hydroxit tại thời điểm xử lý thủy nhiệt (tài liệu patent 1).

Để đạt được tác dụng hãm bắt cháy tốt bằng cách đưa hạt magie hydroxit thông thường vào nhựa, hạt magie hydroxit phải được sử dụng với lượng ít nhất là 160 phần trọng lượng tính trên 100 phần trọng lượng của nhựa.

Mặc dù hạt magie hydroxit hình đĩa có đường kính hạt lớn và có tỷ số hướng cao (tài liệu patent 2) có tác dụng hãm bắt cháy tốt ngay cả khi nó được dùng với lượng 160 phần trọng lượng hoặc ít hơn nhưng nó có nhược điểm là độ

bền cơ học của sản phẩm đúc từ chất này giảm, do đó làm giảm các đặc tính của nhựa.

Tài liệu patent 1: Đơn yêu cầu cấp patent Nhật số JP-A 2000-233924

Tài liệu patent 2: Công bố đơn quốc tế số WO2012/050222

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là tạo ra chất hãm bắt cháy hỗn hợp có tính hãm bắt cháy tuyệt vời, khả năng phân tán trong nhựa tuyệt vời và có thể ngăn cản sự giảm độ bền cơ học của nhựa. Mục đích khác của sáng chế là tạo ra chế phẩm nhựa chứa chất hãm bắt cháy hỗn hợp này.

Các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng nếu magie hydroxit (hạt (B)) mà được sử dụng làm chất hãm bắt cháy được trộn với hạt magie hydroxit (A) có tỷ số hướng cao theo tỷ lệ nhất định thì đạt được tác dụng hãm bắt cháy tuyệt vời thậm chí với hàm lượng tương đối thấp. Sáng chế được hoàn thiện dựa vào phát hiện này.

Nghĩa là, sáng chế đề xuất chất hãm bắt cháy hỗn hợp chứa:

(i) hạt magie hydroxit (A) có độ dày trung bình nằm trong khoảng từ 10nm đến 100nm, chiều rộng trung bình là 2,4 μ m hoặc lớn hơn và tỷ số hướng trung bình nằm trong khoảng từ 20 đến 120, với lượng 100 phần trọng lượng, và

(ii) hạt magie hydroxit (B) có chiều rộng trung bình là 1 μ m hoặc nhỏ hơn và tỷ số hướng trung bình nhỏ hơn 20, với lượng nằm trong khoảng từ 100 đến 900 phần trọng lượng.

Hơn nữa, sáng chế còn đề xuất chế phẩm nhựa chứa nhựa tổng hợp với

lượng 100 phần trọng lượng và chất hãm bắt cháy hỗn hợp nêu trên với lượng nằm trong khoảng từ 50 đến 200 phần trọng lượng.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là biểu đồ thể hiện cách thu được tỷ số hướng;

Fig.2 thể hiện kết quả của thử nghiệm chỉ số oxy (LOI) trong ví dụ so sánh 2 và các ví dụ 5 và 6; và

Fig.3 thể hiện ảnh SEM (độ phóng đại 5.000 lần) của chất hãm bắt cháy hỗn hợp C-1 thu được ở ví dụ 1.

Mô tả chi tiết sáng chế

Hạt magie hydroxit (A)

Độ dày trung bình (Y) của hạt magie hydroxit (A) là nằm trong khoảng từ 10 đến 100nm, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10 đến 50nm, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 10 đến 30nm. Độ dày trung bình là trị số trung bình số học thu được bằng cách đo độ dày của 10 hạt bằng kính hiển vi nano.

Chiều rộng trung bình (X) của hạt magie hydroxit (A) là 2,4 μ m hoặc lớn hơn, tốt hơn là 3 μ m hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là 3,5 μ m hoặc lớn hơn. Giới hạn trên tốt hơn là 10 μ m, tốt hơn nữa là 5 μ m. Chiều rộng trung bình được đo thực tế từ hình ảnh thu được bằng kính hiển vi chùm electron. Nếu chiều rộng trung bình lớn hơn, khi hạt magie hydroxit được sử dụng làm chất phụ gia cho nhựa tổng hợp, thì tổng diện tích bề mặt tiếp xúc với nhựa tổng hợp của chúng giảm, độ bền cơ học giảm và xuất hiện nước bóng không được dự tính trước, do đó thay đổi diện mạo, mặc dù cải thiện độ bền nhiệt.

Tỷ số hướng trung bình của hạt magie hydroxit (A) là nằm trong khoảng từ 20 đến 120, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 40 đến 120, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 50 đến 120.

Tỷ số hướng (X/Y) là trị số được tính từ trị số đo thực tế về chiều rộng trung bình (X) và độ dày trung bình (Y).

Diện tích bề mặt riêng BET của hạt magie hydroxit (A) tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 đến 90m²/g, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 2 đến 50m²/g, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 5 đến 30m²/g.

Tốt hơn là, hạt magie hydroxit (A) có dạng tinh thể hình đĩa và chiều rộng trung bình nằm trong khoảng từ 2,4 đến 10μm.

Hạt magie hydroxit (A) có thể thu được bằng cách sử dụng làm nguyên liệu ít nhất một hợp chất được chọn từ nhóm bao gồm các axit carboxylic hóa trị một và các muối tan trong nước của chúng với tỷ lệ đặc trưng trong bước phản ứng hoặc bước xử lý thủy nhiệt trong quy trình thực chất đã biết để sản xuất hạt magie hydroxit từ magie clorua hoặc magie oxit. Các ví dụ từ (I) đến (IV) về quy trình sản xuất hạt magie hydroxit (A) được đưa ra dưới đây.

Quy trình sản xuất (I)

Quy trình sản xuất (I) được đặc trưng ở chỗ trong quy trình sản xuất hạt magie hydroxit bằng cách cho magie clorua phản ứng với chất kiềm trong môi trường nước, ít nhất một hợp chất (sau đây được gọi là “hợp chất phụ gia”) được chọn từ nhóm bao gồm các axit carboxylic hóa trị một và các muối tan trong nước của chúng được bổ sung với lượng nằm trong khoảng từ 10 đến 200 %mol tính theo magie clorua.

Đặc trưng của quy trình sản xuất (I) là ở chỗ lượng định trước của hợp chất phụ gia có mặt trong hệ phản ứng trong quy trình sản xuất hạt magie hydroxit thực chất đã biết bằng phản ứng giữa magie clorua và chất kiềm trong môi trường nước. Các ví dụ được ưu tiên về chất kiềm bao gồm amoniac, các hydroxit của kim loại kiềm (ví dụ điển hình là kali hydroxit và natri hydroxit) và canxi hydroxit. Chất kiềm được sử dụng với lượng từ 0,5 đến 1,0 đương lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,6 đến 0,8 đương lượng tính trên 1 đương lượng magie clorua.

Ví dụ về hợp chất phụ gia có trong hệ phản ứng là các axit carboxylic hóa trị một và các muối tan trong nước của chúng, các hợp chất này có thể được dùng kết hợp hai hợp chất hoặc nhiều hơn. Các axit carboxylic hóa trị một bao gồm axit axetic, axit propionic và axit butyric. Muối tan trong nước của các axit carboxylic hóa trị một này bao gồm các muối của kim loại kiềm, các muối của kim loại kiềm thổ, các muối amoni và các muối của các amin hữu cơ.

Hợp chất phụ gia được sử dụng với lượng nằm trong khoảng từ 10 đến 200%mol, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 50 đến 100%mol tính theo magie clorua. Bằng cách thay đổi lượng hợp chất phụ gia trong khoảng này, tỷ số hướng (H) của hạt magie hydroxit thu được có thể tùy ý được điều chỉnh. Để thu được hạt có tỷ số hướng (H) mong muốn, chủ yếu là loại và lượng hợp chất phụ gia có thể được xác định qua các thử nghiệm đơn giản sơ bộ. Nói rõ hơn là tỷ số hướng (H) cao hơn có xu hướng đạt được nếu hàm lượng (nồng độ) hợp chất phụ gia cao hơn. Giới hạn được ưu tiên về lượng hợp chất phụ gia khác nhau tùy thuộc vào loại hợp chất phụ gia. Nếu hợp chất phụ gia là axit axetic hoặc muối của nó thì lượng hợp chất phụ gia tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10 đến

200%mol, đặc biệt tốt hơn là nằm trong khoảng từ 50 đến 100%mol tính theo magie clorua. Nếu hợp chất phụ gia là axit propionic, axit butyric hoặc muối tan trong nước của nó thì lượng hợp chất phụ gia tốt hơn là nằm trong khoảng từ 30 đến 80%mol tính theo magie clorua. Phản ứng giữa magie clorua và chất kiềm trong môi trường nước (tốt hơn là nước) thường được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 0 đến 60°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10°C đến 50°C, trong điều kiện khuấy.

Các hạt đồng đều có khoảng phân bố kích cỡ hạt hẹp có thể thu được bằng cách tiếp tục xử lý thủy nhiệt hạt magie hydroxit thu được. Bước xử lý thủy nhiệt được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100°C đến 250°C, tốt hơn là ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 120°C đến 200°C, trong thời gian từ 20 phút đến 48 giờ, tốt hơn là từ 2 đến 12 giờ trong môi trường nước.

Quy trình sản xuất (II)

Quy trình sản xuất này được đặc trưng ở chỗ, trong quy trình để sản xuất hạt magie hydroxit bằng cách cho magie clorua phản ứng với chất kiềm trong môi trường nước và xử lý thủy nhiệt huyền phù đặc chứa hạt magie hydroxit thu được, bước xử lý thủy nhiệt được thực hiện bằng cách bổ sung ít nhất một hợp chất được chọn từ nhóm bao gồm các axit carboxylic hóa trị một và các muối tan trong nước của chúng với lượng nằm trong khoảng từ 10 đến 200%mol tính theo magie hydroxit.

Trong quy trình sản xuất (II) này, hợp chất phụ gia không có mặt trong bước phản ứng của quy trình sản xuất (I) mà có mặt trong bước xử lý thủy nhiệt. Do đó, quy trình sản xuất (II) về cơ bản là khác với quy trình sản xuất (I). Do đó, phản ứng giữa magie clorua và chất kiềm trong quy trình sản xuất (II) là giống

như trong quy trình sản xuất (I) bao gồm loại và lượng chất kiềm và các điều kiện phản ứng. Loại hợp chất phụ gia trong bước xử lý thủy nhiệt là giống như trên, và lượng hợp chất phụ gia về cơ bản là giống như trên trừ việc magie hydroxit được tạo thành được dùng làm cơ sở để tính toán.

Quy trình sản xuất (III)

Quy trình sản xuất này được đặc trưng ở chỗ, trong quy trình sản xuất hạt magie hydroxit bằng cách thực hiện phản ứng hydrat hóa magie oxit trong môi trường nước, phản ứng hydrat hóa được thực hiện bằng cách bổ sung ít nhất một hợp chất được chọn từ nhóm bao gồm các axit carboxylic hóa trị một và các muối tan trong nước của nó với lượng nằm trong khoảng từ 10 đến 200%mol tính theo magie oxit. Đặc trưng của quy trình sản xuất (III) này là ở chỗ lượng định trước của hợp chất phụ gia có mặt trong hệ phản ứng trong quy trình sản xuất hạt magie hydroxit thực chất đã biết bằng phản ứng hydrat hóa magie oxit trong môi trường nước. Phản ứng hydrat hóa này thường được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 0 đến 100°C, tốt hơn là ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 20°C đến 80°C, trong thời gian từ 20 phút đến 5 giờ, tốt hơn là từ 30 phút đến 4 giờ, trong điều kiện khuấy.

Hợp chất phụ gia để bổ sung vào hệ phản ứng được chọn từ các hợp chất giống như các hợp chất được minh họa cho quy trình sản xuất (I). Lượng hợp chất phụ gia nằm trong khoảng từ 10 đến 200%mol, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 50 đến 100%mol tính theo magie oxit. Hạt magie hydroxit (A) thu được bằng phản ứng hydrat hóa nêu trên. Có thể thu được các hạt đồng đều tuyệt vời có khoảng phân bố kích cỡ hạt hẹp bằng cách tiếp tục xử lý thủy nhiệt hạt magie hydroxit thu được. Tốt hơn là bước xử lý thủy nhiệt này được thực hiện ở nhiệt

độ nằm trong khoảng từ 100°C đến 250°C, tốt hơn là từ 120°C đến 200°C, trong thời gian từ 20 phút đến 48 giờ, tốt hơn là từ 2 đến 12 giờ.

Quy trình sản xuất (IV)

Quy trình sản xuất này được đặc trưng ở chỗ, trong quy trình sản xuất hạt magie hydroxit bằng cách thực hiện phản ứng hydrat hóa magie oxit trong môi trường nước và xử lý thủy nhiệt huyền phù đặc chứa hạt magie hydroxit thu được, bước thủy nhiệt được thực hiện bằng cách bổ sung ít nhất một hợp chất được chọn từ nhóm bao gồm các axit carboxylic hóa trị một và các muối tan trong nước của nó với lượng nằm trong khoảng từ 10 đến 200%mol tính theo magie hydroxit.

Trong quy trình sản xuất (IV) này, hợp chất phụ gia không có mặt trong phản ứng hydrat hóa của quy trình sản xuất (III) mà có mặt trong bước xử lý thủy nhiệt. Do đó, quy trình sản xuất (IV) về cơ bản là khác với quy trình sản xuất (III). Do đó, điều kiện của phản ứng hydrat hóa trong quy trình sản xuất (IV) này về cơ bản là giống như điều kiện đối với quy trình sản xuất (III). Loại hợp chất phụ gia trong bước xử lý thủy nhiệt là giống với loại chất phụ gia được mô tả cho quy trình sản xuất (I). Lượng hợp chất phụ gia về cơ bản là cũng giống với lượng được mô tả cho quy trình sản xuất (III) nêu trên trừ việc magie hydroxit tạo thành được dùng làm cơ sở để tính toán.

Bằng cách áp dụng quy trình bất kỳ trong số các quy trình sản xuất từ (I) đến (IV) nêu trên, có thể thu được hạt magie hydroxit (A). Trong số các quy trình này, các quy trình sản xuất (I) và (III) là được ưu tiên, và có thể thu được các hạt đồng đều về kích cỡ hạt và tỷ số hướng và có chất lượng cao bằng cách tiếp tục thực hiện bước xử lý thủy nhiệt sau bước phản ứng trong các quy trình này. Hạt

magie hydroxit (A) thu được có thể được nghiền bột bằng các biện pháp như lọc, khử nước, làm khô và nghiền.

Hạt magie hydroxit (B)

Trong chất hãm bắt cháy hỗn hợp theo sáng chế, hạt magie hydroxit (B) mà được sử dụng để trộn với hạt magie hydroxit (A) không bị hạn chế một cách đặc biệt nếu nó có tỷ số hướng nhỏ hơn 20 và thường được biết là chất hãm bắt cháy. Cụ thể hơn, tốt hơn là hạt magie hydroxit (B) có tỷ số hướng trung bình nằm trong khoảng từ 1 đến 15, chiều rộng trung bình là $1\mu\text{m}$ hoặc nhỏ hơn, tốt hơn là $0,7\mu\text{m}$ hoặc nhỏ hơn và diện tích bề mặt riêng BET nằm trong khoảng từ 1 đến $150\text{m}^2/\text{g}$.

Tỷ số hướng, chiều rộng trung bình và diện tích bề mặt riêng BET của hạt magie hydroxit (B) được đo bằng phương pháp giống như phương pháp đối với hạt magie hydroxit (A).

Lượng hạt magie hydroxit (B) nằm trong khoảng từ 100 đến 900 phần trọng lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 200 đến 700 phần trọng lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 200 đến 400 phần trọng lượng tính theo 100 phần trọng lượng của hạt magie hydroxit (A).

Chế phẩm nhựa

Chất hãm bắt cháy hỗn hợp theo sáng chế có thể được trộn với nhựa tổng hợp chứa hạt magie hydroxit như là chất hãm bắt cháy. Hàm lượng của chất hãm bắt cháy hỗn hợp là nằm trong khoảng từ 50 đến 200 phần trọng lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 60 đến 190 phần trọng lượng tính theo 100 phần trọng lượng của nhựa tổng hợp.

Ví dụ về nhựa tổng hợp bao gồm nhựa nhiệt dẻo như các copolyme và các polyme $C_2 \sim C_8$ olefin (α -olefin) bao gồm polyetylen, polypropylen, copolyme etylen/propylen, polybuten và poly-4-metylpenten-1, copolyme olefin-dien, copolyme etylen-acrylat, polystyren, nhựa ABS, nhựa AAS, nhựa AS, nhựa MBS, nhựa copolyme etylen/vinyl clorua, nhựa copolyme etylen-vinyl axetat, nhựa polyme ghép etylen-vinyl clorua-vinyl axetat, vinyliden clorua, polyvinyl clorua, polyetylen được clo hóa, polypropylen được clo hóa, copolyme vinyl clorua-propylen, nhựa vinyl axetat, nhựa phenoxy, polyaxetal, polyamit, polyimit, polycarbonat, polysulfon, polyphenylen oxit, polyphenylen sulfua, polyetylen terephtalat, polybutylen terephtalat và nhựa metacrylic.

Trong số các nhựa nhiệt dẻo này, các polyolefin và các copolyme của chúng là được ưu tiên, ví dụ như các nhựa trên cơ sở polypropylen như homopolyme polypropylen và copolyme etylen-propylen, các nhựa trên cơ sở polyetylen như polyetylen tỷ trọng cao, polyetylen tỷ trọng thấp, polyetylen tỷ trọng thấp mạch thẳng, polyetylen tỷ trọng siêu thấp, EVA (nhựa etylen vinyl axetat), EEA (nhựa etylen etyl acrylat), EMA (nhựa copolyme etylen metyl acrylat), EAA (nhựa copolyme etylen axit acrylic) và polyetylen trọng lượng phân tử siêu cao, và các copolyme và các polyme $C_2 \sim C_6$ olefin (α -etylen) như polybuten và poly4-metylpenten-1.

Hơn nữa, các nhựa nhiệt rắn như nhựa epoxy, nhựa phenol, nhựa melamin, nhựa polyeste không no, nhựa alkyd và nhựa ure, và các cao su tổng hợp như EPDM, cao su butyl, cao su isopren, SBR, NBR, polyetylen được closulfonat hóa, NIR, cao su uretan, cao su butadien, cao su acrylic, cao su silicon và cao su flo cũng được tính đến.

Mặc dù hạt magie hydroxit (A) và (B) có thể được trộn với nhựa tổng hợp ở dạng tự nhiên nhưng ngoài ra chúng cũng có thể được xử lý với chất xử lý bề mặt trước khi sử dụng.

Ví dụ về chất xử lý bề mặt bao gồm các axit béo cao có 10 hoặc nhiều hơn nguyên tử cacbon như axit stearic, axit eruxic, axit palmitic, axit lauric và axit behenic.

Các muối của kim loại kiềm với các axit béo cao nêu trên cũng được tính đến. Các muối este axit sulfuric của rượu cao như rượu stearyl và rượu oleyl cũng được tính đến.

Các chất hoạt động anion như các muối este axit của polyetylen và glycol ete, các muối este axit sulfuric liên kết với amit, các muối este axit sulfuric liên kết với este, các sulfonat liên kết với este, các muối axit sulfonic liên kết với amit, các muối axit sulfonic liên kết với ete, các muối axit alkyl aryl sulfonic liên kết với ete, các muối axit alkyl aryl sulfonic liên kết với este và các muối axit alkyl aryl sulfonic liên kết với amit cũng được tính đến.

Các mono- và di-este của axit orthophosphoric và rượu oleyl hoặc rượu stearyl, các hỗn hợp của chúng, và các este axit phosphoric của axit hoặc muối kim loại kiềm hoặc muối amin cũng được tính đến.

Chất liên kết silan như vinyl triclosilan, vinyl trimetoxysilan, vinyl trietoxysilan, vinyl tris(β metoxyetoxy)silan, β -(3,4-epoxyxyclohexyl)etyltrimetoxysilan, γ -glyxidoxypropyltrimetoxysilan, γ -glyxidoxypropylmetyldietoxysilan, γ -glyxidoxypropyltriethoxysilan, γ -metacryloxypropylmetyldimetoxysilan, γ -metacryloxypropyltrimetoxysilan,

γ -metacryloxypropylmetyldietoxysilan, γ -metacryloxypropyltriethoxysilan,
 N- β (aminoethyl) γ -aminopropylmetyldimethoxysilan,
 N- β (aminoethyl) γ -aminopropyltrimethoxysilan,
 N- β (aminoethyl) γ -aminopropyltriethoxysilan, γ -aminopropyltrimethoxysilan,
 γ -aminopropyltriethoxysilan, N-phenyl- γ -aminopropyltrimethoxysilan và
 γ -mercaptopropyltrimethoxysilan cũng được tính đến.

Các chất liên kết trên cơ sở titanat như isopropyltriisostearoyl titanat,
 isopropyltris(dioctylpyrophosphat)titanat,
 isopropyltri(N-aminoethyl-aminoethyl)titanat, isopropyltridexylbenzen sulfonyl
 titanat, tetraoctylbis(ditridexylphosphit)titanat,
 bis(dioctylpyrophosphat)oxyaxetat titanat, isopropyltridexylbenzen sulfonyl
 titanat, tetraisopropyl bis(dioctylphosphit)titanat,
 tetra(2,2-dialyloxymetyl-1-butyl)bis-(ditridexyl)
 phosphit titanat, bis(dioctylpyrophosphat)etylen titanat, isopropyltrioctanoyl
 titanat, isopropyldimetacryl isostearoyl titanat, isopropylisostearoyl diacryl
 titanat, isopropyltri(dioctylphosphat)titanat, isopropyltricumylphenyl titanat,
 dicumylphenyloxy axetat titanat và diisostearoyl etylen titanat cũng được tính
 đến.

Các chất liên kết trên cơ sở nhôm như axetoalkoxy nhôm diisopropylat
 cũng được tính đến.

Triphenyl phosphit, diphenyl · tridexyl phosphit, phenyl · ditridexyl
 phosphit, phenyl · isodexyl phosphit, tri · nonylphenyl phosphit,
 4,4'-butyliden-bis(3-metyl—6-t-butylphenyl)-ditridexyl phosphit và trilauryl

thiophosphit cũng được tính đến.

Các este của rượu nhiều lần và axit béo như glyxerin monostearat và glyxerin monooleat cũng được tính đến.

Để phủ bề mặt của hạt magie hydroxit bằng chất xử lý bề mặt, có thể sử dụng quy trình ướt hoặc quy trình khô mà thực chất đã biết. Ví dụ, đối với quy trình ướt, chất xử lý bề mặt dưới dạng lỏng hoặc nhũ tương được bổ sung vào huyền phù đặc chứa hạt magie hydroxit và được trộn đều với huyền phù đặc này bằng máy ở nhiệt độ 100°C hoặc ở nhiệt độ nhỏ hơn. Đối với quy trình ướt, chất xử lý bề mặt dưới dạng lỏng, dạng nhũ tương hoặc dạng rắn được bổ sung vào hạt magie hydroxit trong điều kiện khuấy và được trộn đều với các hạt này trong điều kiện gia nhiệt hoặc không gia nhiệt bằng máy trộn như máy trộn Henschel. Lượng chất xử lý bề mặt có thể được chọn một cách thích hợp nhưng tốt hơn là khoảng 10% trọng lượng hoặc nhỏ hơn tính theo trọng lượng của hạt magie hydroxit. Sản phẩm cuối cùng có thể được tạo ra bằng cách chọn lọc một cách hợp lý và thực hiện các biện pháp như rửa, khử nước, tạo hạt, làm khô, nghiền và phân loại đối với hạt magie hydroxit đã được xử lý bề mặt nếu cần.

Sản phẩm đúc

Sáng chế đề xuất sản phẩm đúc được tạo thành từ chế phẩm nhựa nêu trên. Ví dụ về sản phẩm đúc bao gồm cáp dây điện hãm bắt cháy được phủ bằng chế phẩm nhựa nêu trên.

Sử dụng

Sáng chế mô tả việc sử dụng chất hãm bắt cháy hỗn hợp chứa (i) hạt magie hydroxit (A) có độ dày trung bình nằm trong khoảng từ 10 đến 100nm,

chiều rộng trung bình là $2,4\mu\text{m}$ hoặc lớn hơn và tỷ số hướng trung bình nằm trong khoảng từ 20 đến 120 với lượng 100 phần trọng lượng và (ii) hạt magie hydroxit (B) có chiều rộng trung bình là $1\mu\text{m}$ hoặc nhỏ hơn và tỷ số hướng trung bình nhỏ hơn 20 với lượng nằm trong khoảng từ 100 đến 900 phần trọng lượng làm chất hãm bắt cháy dùng cho các nhựa tổng hợp.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ sau được mô tả nhằm minh họa sáng chế mà không được xem là làm giới hạn phạm vi của sáng chế. Trong các ví dụ này, (1) chiều rộng trung bình, (2) diện tích bề mặt riêng BET, (3) độ dày trung bình và (4) tỷ số hướng trung bình của hạt magie hydroxit là các trị số được đo hoặc được tính bằng các phương pháp sau.

(1) Chiều rộng trung bình

Chiều rộng trung bình được đo bằng cách sử dụng kính hiển vi điện tử quét (S-3000N của Hitachi, Ltd.). Bổ sung 5mg bột mẫu vào 5ml etanol, xử lý bằng sóng siêu âm trong 10 phút và bay hơi trên bảng mẫu làm bằng nhôm, và thực hiện quá trình bay hơi vàng để chuẩn bị các mẫu đo. Đo thực tế đường kính dài của tổng cộng 10 hạt dưới trường phóng đại 10.000 lần để tính chiều rộng trung bình là trị số trung bình số học.

(2) Diện tích bề mặt riêng BET của hạt magie hydroxit

Diện tích bề mặt riêng BET được đo bằng phương pháp hấp phụ nitơ lỏng.

(3) Độ dày trung bình

Độ dày trung bình được đo bằng cách sử dụng kính hiển vi nano (do

OLYMPUS Corporation sản xuất, SPM mode). Bỏ sung 1mg bột mẫu vào 5ml etanol, xử lý bằng sóng siêu âm trong 10 phút và bay hơi trên đĩa tinh thể mica để chuẩn bị các mẫu đo. Đo tổng cộng 10 mẫu đo để tính chiều rộng trung bình là trị số trung bình số học.

(4) Tỷ số hướng trung bình

Dựa trên giả sử rằng mỗi hạt magie hydroxit là một tinh thể có hình trụ lục giác đều với kích cỡ hạt giống như được thể hiện trên Fig.1, X được tính dựa trên các trị số A và Y thực tế đo được để tính tỷ số hướng.

X: chiều rộng trung bình (nm)

Y: độ dày trung bình (nm)

H: tỷ số hướng trung bình (X/Y)

(5) Tỷ số trọng lượng giữa trong lượng hạt (A) và trọng lượng hạt (B)

Tỷ số trọng lượng được đo bằng cách sử dụng kính hiển vi điện tử quét (S-3000N của Hitachi, Ltd.). Bỏ sung 5mg bột mẫu vào 5ml etanol, xử lý bằng sóng siêu âm trong 10 phút và bay hơi trên bảng mẫu làm bằng nhôm, và thực hiện việc bay hơi vàng để chuẩn bị các mẫu đo. Tổng cộng 10 mẫu đo được đo dưới trường phóng đại 10.000 lần để thu được các diện tích chiếm giữ của hạt (A) và (B) thực tế hoặc bằng cách sử dụng phần mềm phân tích để tính các trị số trung bình số học là các diện tích chiếm giữ trung bình. Tỷ lệ trọng lượng giữa hạt (A) và hạt (B) thu được bằng cách nhân diện tích chiếm giữ trung bình với độ dày trung bình của hạt (A) và hạt (B).

Ví dụ tổng hợp 1 (hạt magie hydroxit A-1)

Cho vào nồi hấp 200ml dung dịch magie clorua nồng độ 4,28mol/L và natri axetat trihydrat (do Wako Pure Chemical Industries, Ltd. sản xuất) với lượng 50%mol tính theo magie clorua, và bổ sung từng giọt 412ml dung dịch natri hydroxit 3,33N vào hỗn hợp này trong điều kiện khuấy để thực hiện phản ứng ở 30°C trong 20 phút để thu được dịch huyền phù chứa hạt magie hydroxit. Dịch huyền phù này được xử lý thủy nhiệt ở 170°C trong 4 giờ, khử nước, rửa (200ml) và làm khô ở 105°C trong 24 giờ để thu được hạt magie hydroxit A-1.

Chiều rộng trung bình, độ dày trung bình, diện tích bề mặt riêng BET và tỷ số hướng trung bình của hạt A-1 được thể hiện trên Bảng 1 dưới đây.

Ví dụ tổng hợp 2 (hạt magie hydroxit A-2)

Cho vào nồi hấp 200ml dung dịch magie clorua (do Wako Pure Chemical Industries, Ltd. sản xuất) nồng độ 4,28mol/L, và bổ sung từng giọt 412ml dung dịch natri hydroxit 3,33N vào dung dịch này trong điều kiện khuấy để thực hiện phản ứng ở 30°C trong 20 phút để thu được dịch huyền phù chứa hạt magie hydroxit. Bổ sung natri axetat trihydrat (do Wako Pure chemical Industries, Ltd. sản xuất) với lượng 100%mol tính theo magie clorua vào dịch huyền phù này, khuấy trong 5 phút, xử lý thủy nhiệt ở 170°C trong 12 giờ, khử nước, rửa (200ml) và làm khô ở 105°C trong 24 giờ để thu được hạt magie hydroxit A-2.

Chiều rộng trung bình, độ dày trung bình, diện tích bề mặt riêng BET và tỷ số hướng trung bình của hạt A-2 được thể hiện trên Bảng 1 dưới đây.

Ví dụ tổng hợp 3 (hạt magie hydroxit A-3)

Cho vào nồi hấp 500ml dung dịch magie clorua nồng độ 1,50mol/L, và bổ sung từng giọt 350ml dung dịch natri hydroxit 3,00N vào dung dịch trên trong

điều kiện khuấy để thực hiện phản ứng ở 30°C trong 20 phút để thu được dịch huyền phù chứa hạt magie hydroxit. Bổ sung natri propionat (do Wako Pure Chemical Industries, Ltd. sản xuất) với lượng 60%mol tính theo magie clorua vào dịch huyền phù này, khuấy trong 5 phút, xử lý thủy nhiệt ở 170°C trong 4 giờ, khử nước, rửa (200ml) và làm khô ở 105°C trong 24 giờ để thu được hạt magie hydroxit A-3.

Chiều rộng trung bình, độ dày trung bình, diện tích bề mặt riêng BET và tỷ số hướng trung bình của hạt A-3 được thể hiện trong Bảng 1 dưới đây.

Ví dụ tổng hợp 4 (hạt magie hydroxit B-1)

Cho vào nồi hấp 200ml dung dịch magie clorua nồng độ 4,28mol/L, và bổ sung từng giọt 412ml dung dịch natri hydroxit 3,33N vào dung dịch này trong điều kiện khuấy để thực hiện phản ứng ở 30°C trong 20 phút để thu được dịch huyền phù chứa hạt magie hydroxit. Dịch huyền phù này được xử lý thủy nhiệt ở 170°C trong 4 giờ, khử nước, rửa (200 ml) và làm khô ở 105°C trong 24 giờ để thu được hạt magie hydroxit B-1.

Chiều rộng trung bình, độ dày trung bình, diện tích bề mặt riêng BET và tỷ số hướng trung bình của hạt B-1 được thể hiện trong Bảng 1 dưới đây.

Bảng 1

	Đơn vị	Ví dụ tổng hợp 1	Ví dụ tổng hợp 2	Ví dụ tổng hợp 3	Ví dụ tổng hợp 4
Tên hạt	—	A-1	A-2	A-3	B-1
Chiều rộng trung bình (X)	μm	2,495	3,546	4,609	0,685

Độ dày trung bình (Y)	nm	55	45	44	180
Tỷ số hướng trung bình (H)	—	45,4	78,8	104,8	3,8
Diện tích bề mặt riêng BET	m ² /g	7,68	8,23	7,30	5,80

Ví dụ 1 (chất hãm bắt cháy hỗn hợp C-1)

Trộn hạt (A-2) thu được từ quy trình nêu ở Ví dụ tổng hợp 2 với lượng 30 phần trọng lượng (100 phần trọng lượng) với hạt (B-1) thu được từ quy trình nêu ở Ví dụ tổng hợp 4 với lượng 120 phần trọng lượng (400 phần trọng lượng) để tạo ra chất hãm bắt cháy hỗn hợp C-1. Hình ảnh được thực hiện bằng cách chụp vi ảnh điện tử quét (SEM) của chất hãm bắt cháy hỗn hợp C-1 được thể hiện trên Fig.3 (độ phóng đại 5.000 lần).

Ví dụ 2 (chất hãm bắt cháy hỗn hợp C-2)

Trộn hạt (A-2) thu được từ quy trình nêu ở Ví dụ tổng hợp 2 với lượng 40 phần trọng lượng (100 phần trọng lượng) với hạt (B-1) thu được từ quy trình nêu ở Ví dụ tổng hợp 4 với lượng 110 phần trọng lượng (275 phần trọng lượng) để tạo ra chất hãm bắt cháy hỗn hợp C-2.

Ví dụ so sánh 1 (sản xuất chế phẩm nhựa)

Bổ sung hạt (B-1) thu được từ quy trình nêu ở Ví dụ tổng hợp 4 với lượng 150 phần trọng lượng vào polyetylen (PE) với lượng 100 phần trọng lượng để điều chế chế phẩm nhựa. PE và hạt magie hydroxit được nhào trộn nóng chảy

với nhau ở 150°C bằng cách sử dụng máy trộn dẻo (do BRABENDER GmbH & Co. sản xuất), và chế phẩm nhựa thu được được đúc ép (máy ép thủy lực loại Shindo SF của Shinto Metal Industries Corporation) để tạo ra mẫu thử nghiệm có độ dày tùy ý.

Thử nghiệm tính dễ bắt cháy được thực hiện trên các mẫu thử nghiệm theo phương pháp thử nghiệm cháy thẳng đứng UL94 (1/8 inso). Độ giãn căng của chế phẩm nhựa thu được được đo theo tiêu chuẩn JIS K7161. Kết quả được thể hiện trên Bảng 2.

Ví dụ 3 (sản xuất chế phẩm nhựa)

Trộn chất hãm bắt cháy hỗn hợp C-1 thu được từ quy trình nêu ở Ví dụ 1 với lượng 150 phần trọng lượng với polyetylen (PE) với lượng 100 phần trọng lượng để sản xuất chế phẩm nhựa. Phương pháp nhào trộn và phương pháp tạo mẫu thử nghiệm là giống như các phương pháp nêu ở Ví dụ so sánh 1.

Thử nghiệm tính dễ bắt cháy được thực hiện trên mẫu thử nghiệm theo phương pháp thử nghiệm cháy thẳng đứng UL94 (1/8 inso). Độ giãn căng của chế phẩm nhựa thu được được đo theo tiêu chuẩn JIS K7161. Kết quả được thể hiện trên Bảng 2.

Ví dụ 4 (sản xuất chế phẩm nhựa)

Trộn chất hãm bắt cháy hỗn hợp C-2 thu được từ quy trình nêu ở Ví dụ 2 với lượng 150 phần trọng lượng với polyetylen (PE) với lượng 100 phần trọng lượng để tạo ra chế phẩm nhựa. Phương pháp nhào trộn và phương pháp tạo mẫu thử nghiệm là giống như các phương pháp được nêu ở Ví dụ so sánh 1.

Thử nghiệm tính dễ bắt cháy được thực hiện trên mẫu thử nghiệm theo

phương pháp thử nghiệm cháy thẳng đứng UL94 (1/8 inso). Độ giãn căng của chế phẩm nhựa thu được được đo theo tiêu chuẩn JIS K7161. Kết quả được thể hiện trên Bảng 2.

Bảng 2

	Tỷ lệ trộn (phần trọng lượng)			UL94V	Độ giãn căng (%)
	PE	Chất hãm bắt cháy hỗn hợp			
		B-1	A-2		
Ví dụ so sánh 1	100	150	-	Không đến mức tiêu chuẩn	20
Ví dụ 3	100	120	30	V-0	16
Ví dụ 4	100	110	40	V-1	18

Để đạt được mức V-0 mà chỉ dùng magie hydroxit (B), phải sử dụng ít nhất 160 phần trọng lượng của magie hydroxit (B). Tuy nhiên, như được thấy từ các ví dụ 3 và 4, tác dụng hãm bắt cháy lớn hơn đạt được với lượng magie hydroxit nhỏ hơn trước đây bằng cách sử dụng hỗn hợp magie hydroxit (A) và magie hydroxit (B).

Như thấy được từ các ví dụ 3 và 4 và ví dụ so sánh 1, chế phẩm nhựa chứa chất hãm bắt cháy hỗn hợp theo sáng chế có độ giãn căng giống như độ giãn căng của chế phẩm nhựa chứa magie hydroxit (B).

Ví dụ 5: chất hãm bắt cháy hỗn hợp C-3

Chất hãm bắt cháy hỗn hợp C-3 được sản xuất bằng cách trộn 30 phần trọng lượng (100 phần trọng lượng) của hạt (A-3) thu được từ quy trình nêu ở ví dụ tổng hợp 3 với 120 phần trọng lượng (400 phần trọng lượng) của hạt (B-1) thu được từ quy trình nêu ở ví dụ tổng hợp 4.

Ví dụ 6: chất hãm bắt cháy hỗn hợp C-4

Chất hãm bắt cháy hỗn hợp C-4 được sản xuất bằng cách trộn 40 phần trọng lượng (100 phần trọng lượng) của hạt (A-3) thu được từ quy trình nêu ở ví dụ tổng hợp 3 với 110 phần trọng lượng (275 phần trọng lượng) của hạt (B-1) thu được từ quy trình nêu ở ví dụ tổng hợp 4.

Ví dụ so sánh 2: sản xuất chế phẩm nhựa

Chế phẩm nhựa được sản xuất bằng cách bổ sung 2 phần trọng lượng của chất liên kết silan (do Nippon Unicar Co., Ltd. sản xuất), 2 phần trọng lượng của dicumyl peroxit (DCP, do Mitsui Petrochemical Industries, Ltd. sản xuất), 2 phần trọng lượng của chất chống oxy hóa trên cơ sở phenol cản trở (do Ciba-Geigy Corporation sản xuất) và 150 phần trọng lượng của hạt (B-1) thu được từ quy trình nêu ở ví dụ tổng hợp 4 vào 100 phần trọng lượng của copolyme etylen-vinyl axetat (EVA, do Nippon Unicar Co., Ltd. sản xuất). Các nguyên liệu thô này được nhào trộn nóng chảy với nhau ở 80°C bằng cách sử dụng máy trộn dẻo (do BRABENDER GmbH & Co. sản xuất), và chế phẩm nhựa thu được được đúc ép (máy ép thủy lực loại Shindo SF của Shinto Metal Industries Corporation) để tạo ra mẫu thử nghiệm có độ dày tùy ý.

Để đánh giá tính liên tục cháy của mẫu thử nghiệm, thử nghiệm chỉ số oxy LOI được thực hiện theo tiêu chuẩn ASTM D2863. Kết quả được thể hiện trên Bảng 3 và Fig.2.

Ví dụ 5: sản xuất chế phẩm nhựa

Chế phẩm nhựa được sản xuất bằng cách bổ sung 2 phần trọng lượng của chất liên kết silan (do Nippon Unicar Co., Ltd. sản xuất), 2 phần trọng lượng của

dicumyl peroxit (DCP, do Mitsui Petrochemical Industries, Ltd. sản xuất), 2 phần trọng lượng của chất chống oxy hóa trên cơ sở phenol cản trở (do Ciba-Geigy Corporation sản xuất) và 150 phần trọng lượng của hạt (C-3) thu được từ quy trình nêu ở ví dụ 5 vào 100 phần trọng lượng của copolyme etylen-vinyl axetat (EVA, do Nippon Unicar Co., Ltd. sản xuất). Phương pháp nhào trộn và phương pháp tạo mẫu thử nghiệm là giống như các phương pháp nêu ở ví dụ so sánh 2.

Để đánh giá tính liên tục cháy của mẫu thử nghiệm, thử nghiệm chỉ số oxy LOI được thực hiện theo tiêu chuẩn ASTM D2863. Kết quả được thể hiện trên Bảng 3 và Fig.2.

Ví dụ 6: sản xuất chế phẩm nhựa

Chế phẩm nhựa được sản xuất bằng cách bổ sung 2 phần trọng lượng của chất liên kết silan (A-172, do Nippon Unicar Co., Ltd. sản xuất), 2 phần trọng lượng của dicumyl peroxit (DCP, do Mitsui Petrochemical Industries, Ltd. sản xuất), 2 phần trọng lượng của chất chống oxy hóa trên cơ sở phenol cản trở (IRGANOX1010, do Ciba-Geigy Corporation sản xuất) và 150 phần trọng lượng của hạt (C-4) thu được từ quy trình nêu ở ví dụ 5 vào 100 phần trọng lượng của copolyme etylen-vinyl axetat (EVA, do Nippon Unicar Co., Ltd. sản xuất). Phương pháp nhào trộn và phương pháp tạo mẫu thử nghiệm là giống như các phương pháp nêu ở ví dụ so sánh 2.

Để đánh giá tính liên tục cháy của mẫu thử nghiệm, thử nghiệm chỉ số oxy LOI được thực hiện theo tiêu chuẩn ASTM D2863. Kết quả được thể hiện trên Bảng 3 và Fig.2.

Bảng 3

	Tỷ lệ trộn (phần trọng lượng)						LOI
	EVA	A-172	DCP	IRGANOX1010	Chất hãm bắt cháy hỗn hợp		
					B-1	A-3	
Ví dụ so sánh 2	100	2	2	2	150	-	39,5
Ví dụ 5	100	2	2	2	120	30	42,0
Ví dụ 6	100	2	2	2	110	40	44,0

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Vì chất hãm bắt cháy hỗn hợp theo sáng chế chứa hạt magie hydroxit (A) có tỷ số hướng cao và hạt magie hydroxit (B) khác theo tỷ lệ nhất định nên đạt được tác dụng hãm bắt cháy tốt với lượng tương đối thấp tính theo nhựa. Chất hãm bắt cháy hỗn hợp theo sáng chế cũng có tính phân tán tốt trong nhựa.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chất hãm bắt cháy hỗn hợp chứa:

(i) hạt magie hydroxit (A) có độ dày trung bình nằm trong khoảng từ 10 đến 100nm, chiều rộng trung bình là 2,4 μ m hoặc lớn hơn và tỷ số hướng trung bình nằm trong khoảng từ 40 đến 120, với lượng 100 phần trọng lượng, và

(ii) hạt magie hydroxit (B) có chiều rộng trung bình là 1 μ m hoặc nhỏ hơn và tỷ số hướng trung bình nhỏ hơn 20, với lượng nằm trong khoảng từ 100 đến 900 phần trọng lượng.

2. Chế phẩm nhựa chứa nhựa tổng hợp với lượng 100 phần trọng lượng và chất hãm bắt cháy hỗn hợp theo điểm 1 với lượng nằm trong khoảng từ 50 đến 200 phần trọng lượng.

3. Sản phẩm đúc được tạo thành từ chế phẩm nhựa theo điểm 2.

4. Cáp dây điện hãm bắt cháy được phủ bằng chế phẩm nhựa theo điểm 2.

Fig.1

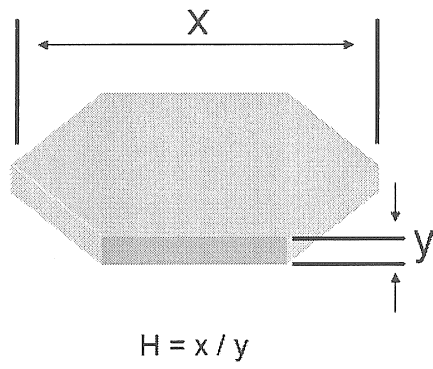
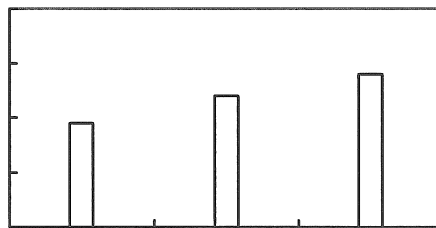


Fig.2



A-3 (phần trọng lượng) / B-1 (phần trọng lượng)

Fig.3

