



(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)



1-0025362

(51)^{2006.01} C08G 63/02; C08G 63/21; C08G 63/52; (13) B
C08G 63/20

(21) 1-2018-05378

(22) 30/11/2018

(45) 25/09/2020 390

(43) 25/02/2019 371A

(73) CÔNG TY CỔ PHẦN TẬP ĐOÀN PHƯƠNG HOÀNG XANH A&A (VN)

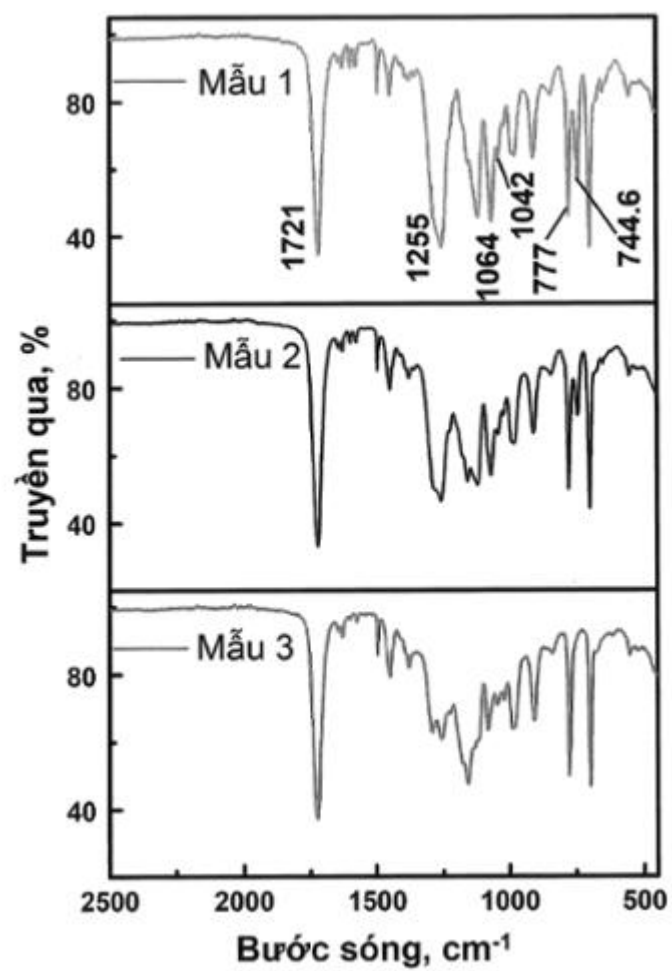
Số 167 phố Hoàng Ngân, phường Trung Hòa, quận Cầu Giấy, thành phố Hà Nội

(72) Hồ Xuân Năng (VN); Phạm Anh Tuấn (VN); Trần Vĩnh Diệu (VN).

(74) Công ty TNHH Sở hữu trí tuệ NEWAVE (NEWAVE IP COMPANY LIMITED)

(54) NHỰA POLYESTE KHÔNG NO CHỊU BỨC XẠ TỬ NGOẠI VÀ BỀN THỜI TIẾT
TIẾT DÙNG ĐỂ SẢN XUẤT ĐÁ ỐP LÁT NHÂN TẠO VÀ CÁC LOẠI VẬT
LIỆU POLYME COMPOZIT

(57) Sáng chế đề cập đến nhựa polyeste không no chịu bức xạ tử ngoại và bền thời tiết, nhựa này được tổng hợp từ phản ứng ngưng tụ của hỗn hợp phản ứng bao gồm các thành phần: diol, anhydrit diaxit, chất xúc tác và chất chống gel hoá, khác biệt ở chỗ: diol là hỗn hợp của: etylen glycol (EG), propylen glycol (PG), dietylen glycol (DEG), dipropylen glycol (DPG); anhydrit diaxit là hỗn hợp của: anhydrit maleic (AM), anhydrit phtalic (AP) và ít nhất một anhydrit alkyl hydrophthalic được chọn từ nhóm bao gồm: anhydrit hexahydrophthalic (HHPA); anhydrit metyl hexahydrophthalic (MHHPA), anhydrit metyl tetrahydrophthalic (MTHPA) và anhydrit tetrahydrophthalic (THPA) hoặc hỗn hợp của chúng. Nhựa polyeste không no thành phẩm thu được có các tính chất: chỉ số axit nằm trong khoảng từ 20 đến 50mg KOH/g nhựa, độ nhớt nằm trong khoảng từ 400 đến 1200 cP (0,4 đến 1,2 Pa.s) ở nhiệt độ 23°C, màu sắc theo thang Hazen nằm trong khoảng từ 30 đến 120, tỷ trọng lỏng nằm trong khoảng từ 1,11 đến 1,20 g/cm³ ở nhiệt độ 25°C và ở độ ẩm tương đối 57%.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến nhựa polyeste không no. Cụ thể hơn, sáng chế đề cập đến nhựa polyeste không no chịu bức xạ tử ngoại và bền thời tiết, thích hợp để sản xuất các loại vật liệu polyme compozit, trong đó có đá ốp lát nhân tạo gốc thạch anh, và vật liệu polyme compozit được gia cường bằng các loại sợi như sợi thủy tinh, sợi cacbon và sợi tự nhiên.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Nhựa polyeste không no là một loại nhựa nhiệt rắn phổ biến trên thế giới, đã được nghiên cứu sản xuất và ứng dụng từ nhiều thập kỷ trước. Các công trình nghiên cứu đầu tiên được Bradley, Kropa và Johnson tiến hành vào những năm 1930 và đến năm 1941 bắt đầu xuất hiện các loại nhựa polyeste không no có giá trị thương mại. Năm 1942, Viện Cao su của Hoa Kỳ đã sử dụng nhựa polyeste không no được gia cường bằng sợi thủy tinh để sản xuất các loại vỏ che máy bay quân sự.

Thông thường, nhựa polyeste không no được sản xuất bằng phản ứng ngưng tụ của các glycol với các axit dicarboxylic hoặc anhydrit diacid hữu cơ không no và no. Các axit dicarboxylic/anhydrit diacid không no cung cấp vị trí để tạo liên kết ngang cho nhựa trong quá trình đóng rắn, trong khi các axit dicarboxylic/anhydrit diacid no làm giảm mật độ liên kết ngang và độ giòn của sản phẩm sau khi đóng rắn.

US 4,180,635 A bộc lộ polyeste không no được tổng hợp theo phương pháp bao gồm hai giai đoạn, trong đó trong giai đoạn phản ứng thứ nhất (a): axit dicarboxylic và/hoặc anhydrit của chúng được cho phản ứng ngưng tụ với diol và trong giai đoạn phản ứng thứ hai (b): phản ứng ngưng tụ được hoàn thành ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 190 đến 250°C.

US 4,122,132 A bộc lộ polyeste không no được tổng hợp từ thành phần anhydrit diacid/axit carboxylic không no như anhydrit maleic, axit fumaric, axit itaconic v.v., và thành phần rượu polyhydric như propylen glycol, etylenglycol, dietylen glycol, dipropylen glycol v.v.. Một phần diacid không no này có thể được thay thế bằng axit đa chức no như axit phtalic, axit isophtalic, axit tetrahydrophtalic v.v..

GB 1576628 A bộc lộ polyeste không no được tạo thành từ phản ứng ngưng tụ của hỗn hợp của diol và anhydrit diaxit, trong đó theo một phương án ưu tiên, polyeste không no được tổng hợp từ anhydrit maleic, anhydrit phtalic, propylen glycol và dietylen glycol.

GB 1399431 A bộc lộ polyeste không no được tạo thành từ phản ứng ngưng tụ của hỗn hợp các nguyên liệu ban đầu cụ thể bao gồm: anhydrit maleic, anhydrit phtalic, anhydrit tetrahydrophthalic và etylen glycol, 1,2-propylen glycol, dietylen glycol với tỷ lệ theo phần khối lượng cụ thể và polyeste không no thu được có chỉ số axit nằm trong khoảng từ 27 đến 34 mg KOH/g nhựa và độ nhớt nằm trong khoảng từ 1000 đến 1500 cP (1,0 đến 1,5 Pa.s) ở nhiệt độ 20°C.

Trong số các loại nhựa polyeste không no khác nhau, nhựa thuộc loại ortho-phthalic được tạo ra từ phản ứng este hóa của diol/glycol với hỗn hợp các anhydrit maleic và ortho anhydrit phtalic đã nêu ở trong US 4,180,635 A và GB 1576628 A tuy có các ưu điểm như các đặc tính cơ lý tốt, giá thành thấp nhưng nhược điểm lớn nhất của sản phẩm nhựa của các sáng chế này là khả năng ổn định nhiệt và chịu tác động của bức xạ tử ngoại thấp. Trong các điều kiện môi trường nhiệt độ cao, có tác động của oxy và đặc biệt là bức xạ tử ngoại, nhựa polyeste không no loại ortho phtalic bị biến đổi màu, xuất hiện các vết nứt trên bề mặt và tính chất cơ lý của nhựa giảm đi do cấu trúc phân tử của nhựa bị phá hủy dưới tác động của bức xạ tử ngoại kết hợp với nhiệt độ và oxy.

Để tăng cường khả năng chịu bức xạ tử ngoại và bền thời tiết của hệ nhựa ortho-polyeste không no, các công trình nghiên cứu biến tính hệ nhựa polyeste không no này bằng phân tử acrylic hoặc nghiên cứu tổng hợp nhựa iso phtalic đã được triển khai. Tuy nhiên, sự cải thiện về khả năng chịu thời tiết, chịu bức xạ tử ngoại và chịu nhiệt của hệ nhựa polyeste không no này chưa thỏa mãn để dùng làm các vật liệu polyme composít được sử dụng ngoài trời.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất nhựa polyeste không no chịu bức xạ tử ngoại, bền thời tiết, và chịu nhiệt để dùng trong các vật liệu polyme composít, mà được sử dụng ngoài trời. Các tác giả sáng chế đã thực hiện các nghiên cứu chuyên sâu để cải tiến nhựa polyeste không no và đã bất ngờ phát hiện ra rằng khi sử dụng ít nhất một trong số các cấu tử anhydrit alkyl hydrophthalic bao gồm anhydrit hexahydrophthalic (HHPA); anhydrit metyl hexahydrophthalic (MHHPA), anhydrit metyl tetrahydrophthalic (MTHPA) và anhydrit tetrahydrophthalic (THPA) hoặc hỗn hợp của chúng trong hỗn hợp phản ứng, thì

nhựa polyeste thu được có khả năng chịu bức xạ tử ngoại và độ bền chịu thời tiết vượt trội và đã hoàn thành sáng chế.

Do đó, sáng chế đề xuất nhựa polyeste không no chịu bức xạ tử ngoại và bền thời tiết, nhựa này được tổng hợp từ phản ứng ngưng tụ của hỗn hợp phản ứng bao gồm: diol, anhydrit diaxit, chất xúc tác và chất chống gel hoá, khác biệt ở chỗ:

- diol là hỗn hợp của: etylen glycol (EG), propylen glycol (PG), dietylen glycol (DEG), dipropylen glycol (DPG);

- anhydrit diaxit là hỗn hợp của: anhydrit maleic (AM), anhydrit phtalic (AP) và ít nhất một anhydrit alkyl hydrophthalic được chọn từ nhóm bao gồm: anhydrit hexahydrophthalic (HHPA); anhydrit metyl hexahydrophthalic (MHHPA), anhydrit metyl tetrahydrophthalic (MTHPA) và anhydrit tetrahydrophthalic (THPA) hoặc hỗn hợp của chúng;

trong đó:

- tỷ lệ mol của diol với anhydrit diaxit trong hỗn hợp phản ứng là $(1,05 \div 1,2):1$;

- tỷ lệ mol của etylen glycol (EG) nằm trong khoảng từ 5 đến 10% (tính theo tổng lượng mol của hỗn hợp của các diol và các anhydrit diaxit);

- tỷ lệ mol của propylen glycol (PG) nằm trong khoảng từ 10 đến 25% (tính theo tổng lượng mol của hỗn hợp của các diol và các anhydrit diaxit);

- tỷ lệ mol của dietylen glycol (DEG) nằm trong khoảng từ 5 đến 15% (tính theo tổng lượng mol của hỗn hợp của các diol và các anhydrit diaxit);

- tỷ lệ mol của dipropylen glycol (DPG) nằm trong khoảng từ 5 đến 15% (tính theo tổng lượng mol của hỗn hợp của các diol và các anhydrit diaxit);

- tỷ lệ mol của AM nằm trong khoảng từ 10 đến 25% (tính theo tổng lượng mol của hỗn hợp của các diol và các anhydrit diaxit);

- tỷ lệ mol của AP nằm trong khoảng từ 10 đến 25% (tính theo tổng lượng mol của hỗn hợp của các diol và các anhydrit diaxit);

- tỷ lệ mol của (các) anhydrit alkyl hydrophthalic nằm trong khoảng từ 10 đến 25% (tính theo tổng lượng mol của hỗn hợp của các diol và các anhydrit diaxit);

- chất xúc tác được chọn từ nhóm bao gồm: dibutyl thiếc oxit $(C_4H_9)_2SnO$ (DBTO); mono butyl thiếc oxit $(C_4H_9)SnO(OH)$ (MBTO); tetra butyl titanat

Ti(OC₄H₉)₄ (TBT); axit p-toluen sulfonic (PTSA) và antimon trioxit (Sb₂O₃) với tỷ lệ nằm trong khoảng từ 0,01 đến 0,5% khối lượng (tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp phản ứng); và

- chất chống gel hóa là hydroquinon với tỷ lệ nằm trong khoảng từ 0,01 đến 0,2% khối lượng (tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp phản ứng);

nhựa polyeste không no gốc thu được được pha loãng trong dung môi styren với tỷ lệ dung môi styren nằm trong khoảng từ 30 đến 45% khối lượng (tính theo tổng khối lượng của nhựa polyeste không no gốc và và dung môi styren) để tạo ra nhựa polyeste không no thành phẩm, trong đó nhựa polyeste không no thành phẩm thu được này có các tính chất: chỉ số axit nằm trong khoảng từ 20 đến 50mg KOH/g nhựa, độ nhớt nằm trong khoảng từ 400 đến 1200 cP (0,4 đến 1,2 Pa.s) ở nhiệt độ 23°C, màu sắc theo thang Hazen nằm trong khoảng từ 30 đến 120, tỷ trọng lỏng nằm trong khoảng từ 1,11 đến 1,20 g/cm³ ở nhiệt độ 25°C và ở độ ẩm tương đối 57%.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 thể hiện phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (Fourier-transform infrared: FTIR) của các mẫu nhựa polyeste không no dạng lỏng được tổng hợp từ các diol, anhydrit diaxit, chất xúc tác DBO và chất chống gel hóa hydroquinon, trong đó: mẫu 1 (mẫu so sánh); mẫu 2 (theo sáng chế) và mẫu 3 (theo sáng chế).

Hình 2 thể hiện phổ FTIR của mẫu nhựa polyeste không no đã đóng rắn (mẫu 1-R) trước và sau khi chiếu bức xạ tử ngoại gia tốc trong thời gian 800 giờ.

Hình 3 thể hiện phổ FTIR của mẫu nhựa polyeste không no đã đóng rắn (mẫu 2-R) trước và sau khi chiếu bức xạ tử ngoại gia tốc trong thời gian 800 giờ.

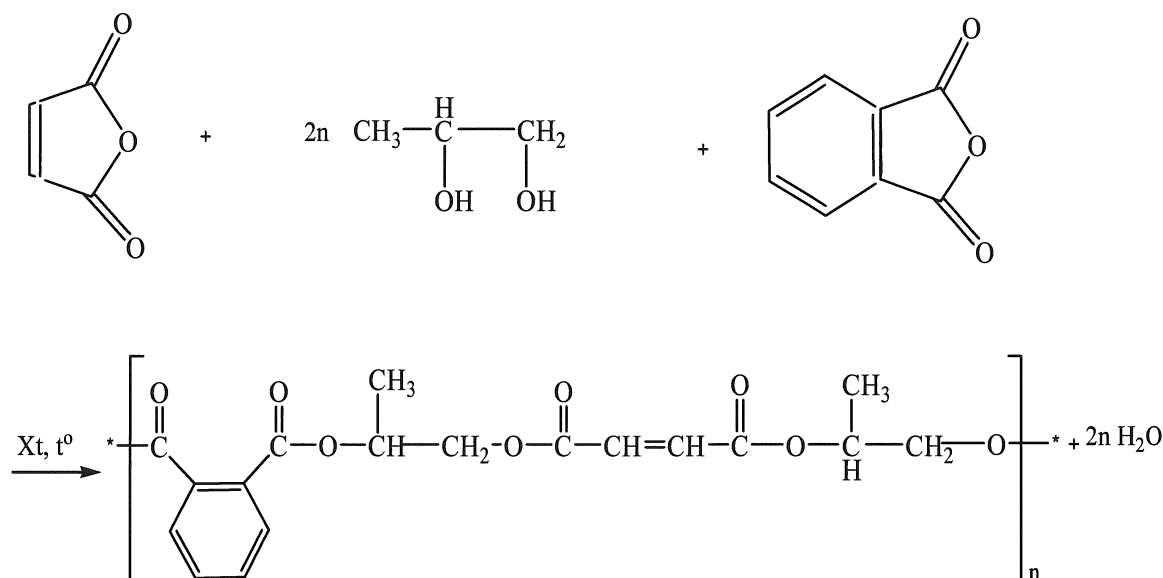
Hình 4 thể hiện phổ FTIR của mẫu nhựa polyeste không no đã đóng rắn (mẫu 3-R) trước và sau khi chiếu bức xạ tử ngoại gia tốc trong thời gian 800 giờ.

Hình 5 thể hiện hình ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) ở độ phóng đại 500 lần của mẫu đá nhân tạo khi sử dụng nhựa nền so sánh (mẫu 1) trước khi chiếu UV (a) và sau 1000 giờ chiếu UV (b).

Hình 6 thể hiện hình ảnh SEM ở độ phóng đại 500 lần của mẫu đá nhân tạo khi sử dụng nhựa nền theo sáng chế (mẫu 3) trước khi chiếu UV (a) và sau 1000 giờ chiếu UV (b).

Mô tả chi tiết sáng chế

Nhựa polyeste không no được mô tả trong sáng chế này được tổng hợp theo phản ứng ngưng tụ (phản ứng este hóa) giữa các diol và các anhydrit diaxit. Phản ứng este hóa giữa propylen glycol (PG) và anhydrit maleic (AM) và anhydrit phthalic (AP) để tạo thành este xảy ra theo sơ đồ sau:



Phản ứng este hóa là phản ứng thuận nghịch và trong sản phẩm thu được, ngoài nhựa polyeste không no gốc còn tạo ra sản phẩm phụ là nước (H_2O) nên cần tách nước để phản ứng xảy ra theo chiều thuận, đây cũng là một trong các yếu tố ảnh hưởng đến khối lượng phân tử của nhựa polyeste không no gốc.

Một yếu tố quan trọng cũng ảnh hưởng đến khối lượng phân tử của sản phẩm nhựa polyeste không no gốc tạo thành là tỷ lệ sử dụng của các diol và anhydrit diaxit. Nếu dư một lượng lớn anhydrit diaxit hoặc diol trong hỗn hợp phản ứng, thì sự phát triển khối lượng phân tử của polyeste có thể bị hạn chế. Thông thường, tỷ lệ mol tối ưu của diol với anhydrit diaxit là 1:1. Tuy nhiên, do sự bay hơi một phần diol ở nhiệt độ sôi của hỗn hợp phản ứng trong quá trình phản ứng cùng với sản phẩm phụ là H_2O , nên diol thường được dùng với tỷ lệ dư khoảng 10% khối lượng để đảm bảo tỷ lệ các thành phần trong quá trình phản ứng este hóa. Lượng diol cần bổ sung thêm phụ thuộc vào nhiệt độ bay hơi của các diol này trong hỗn hợp phản ứng, đối với các diol có nhiệt độ sôi thấp hơn so với nhiệt độ phản ứng este hóa (phản ứng este hóa thường được thực hiện ở nhiệt độ từ 190 đến 220°C), cần bổ sung lượng nhiều hơn, ngược lại, đối với các diol có nhiệt độ sôi cao,

lượng bổ sung sẽ ít hơn. Vì vậy, tốt hơn là tỷ lệ mol của diol với anhydrit diaxit trong hỗn hợp phản ứng là $(1,05 \div 1,2):1$

Diol thứ nhất được sử dụng là etylen glycol (EG) với tỷ lệ mol nằm trong khoảng từ 5 đến 10% (tính theo tổng lượng mol của hỗn hợp của các diol và các anhydrit diaxit) nhằm mục đích làm tăng độ cứng của nhựa polyeste không no sau khi đóng rắn. Do EG có nhiệt độ sôi thấp, nên nó được sử dụng với tỷ lệ dư từ 5 đến 10% so với tỷ lệ mol tối ưu của EG trong hỗn hợp phản ứng. Khi sử dụng EG với tỷ lệ cao ($>10\%$ mol), nhựa polyeste không no sau khi đóng rắn rất giòn và dễ bị rạn nứt.

Trong sáng chế này, diol thứ hai được sử dụng là propylen glycol (PG) với tỷ lệ mol nằm trong khoảng từ 10 đến 25% (tính theo tổng lượng mol của hỗn hợp của các diol và các anhydrit diaxit). PG được sử dụng trong hỗn hợp phản ứng giúp tạo độ cứng cho nhựa polyeste không no và làm tăng khả năng tương hợp của nhựa polyeste không no với dung môi styren. Giống như EG, khi sử dụng PG với tỷ lệ cao ($>25\%$ mol), thì nhựa polyeste không no sau khi đóng rắn có độ cứng cao, giòn và dễ bị rạn nứt.

Trong sáng chế này, các diol như DEG và DPG cũng được sử dụng với tỷ lệ mol nằm trong khoảng từ 5 đến 15% (tính theo tổng lượng mol của hỗn hợp của các diol và các anhydrit diaxit) nhằm mục đích làm giảm độ giòn và cải thiện độ đàn hồi của sản phẩm nhựa polyeste không no sau khi đóng rắn. Ngoài ra, nhiệt độ sôi của hai thành phần DEG và DPG đều cao hơn nhiệt độ phản ứng của hỗn hợp (nhiệt độ sôi của DEG là 245°C và của DPG là 297°C), vì vậy không cần bổ sung thêm so với tỷ lệ tối ưu. Khi sử dụng các diol này ở tỷ lệ cao ($>15\%$ mol), thì nhựa polyeste không no sau đóng rắn có tính đàn hồi cao, không đáp ứng được yêu cầu về độ cứng của sản phẩm nhựa polyeste không no trong một số ứng dụng, đặc biệt là trong công nghiệp sản xuất đá ốp lát nhân tạo gốc thạch anh.

Theo sáng chế này, anhydrit diaxit thứ nhất được sử dụng là AM với tỷ lệ mol nằm trong khoảng từ 10 đến 25% (tính theo tổng lượng mol của hỗn hợp của các diol và các anhydrit diaxit). Thành phần AM này giúp tạo ra các vị trí liên kết đôi $\text{C}=\text{C}$ trong cấu trúc phân tử mạch của nhựa polyeste không no và các liên kết đôi này là trung tâm phản ứng dưới tác dụng của chất khơi mào tạo ra các gốc tự do để hình thành các liên kết ngang trong mạch phân tử nhựa sau khi đóng rắn. Tuy nhiên, nếu sử dụng AM với tỷ lệ cao thì mật độ liên kết đôi trong cấu trúc nhựa polyeste không no trở nên dày đặc, phản ứng đóng rắn của nhựa polyeste không no xảy ra mãnh liệt, tạo ra nhiều vết nứt rạn và

màu sắc của mẫu nhựa sau đóng rắn ngả vàng là do nhiệt độ cực đại tỏa nhiệt cao. Vì vậy, tỷ lệ mol AM thích hợp để sử dụng theo sáng chế là 10 đến 25% mol, thích hợp hơn là 15 đến 20% mol.

Anhydrit diaxit thứ hai được sử dụng theo sáng chế là anhydrit phtalic. Thành phần này có tác dụng giãn cách các liên kết đôi để làm giảm mật độ liên kết ngang, tăng cường độ cứng và độ bóng của nhựa polyeste không no sau khi đóng rắn. Ảnh hưởng có hại nhất của anhydrit phtalic là làm giảm độ ổn định nhiệt và khả năng chịu bức xạ tử ngoại của nhựa polyeste không no do AP có cấu trúc vòng benzen với các liên kết đôi -C=C- không ổn định, dễ bị tác động bởi bức xạ UV dẫn đến cấu trúc bị phá hủy, điều này hạn chế khả năng ứng dụng nhựa polyeste không no trong chế tạo vật liệu polyme compozit ngoài trời cho các ứng dụng ngoài trời. Đối với nhựa polyeste không no ortho-phtalic thông thường, tỷ lệ mol AP được sử dụng nằm trong khoảng từ 10 đến 25% (tính theo tổng lượng mol của hỗn hợp của các diol và các anhydrit diaxit). Khi tỷ lệ mol của thành phần AP quá cao (>25%), thì mạch phân tử nhựa polyeste không no sẽ có mật độ liên kết đôi C=C giảm dẫn đến làm giảm tốc độ phản ứng đóng rắn. Thêm vào đó, mật độ vòng thơm dày đặc sẽ làm cho nhựa polyester không no thu được sau khi đóng rắn trở nên giòn, cứng và dễ bị phá hủy dưới tác động của nhiệt và bức xạ tử ngoại.

Theo sáng chế, ít nhất một anhydrit alkyl hydrophthalic được sử dụng trong hỗn hợp phản ứng, các anhydrit alkyl hydrophthalic này có cấu trúc mạch vòng no do nhân thơm benzen đã được hydro hóa một phần hoặc hoàn toàn, do đó giúp làm tăng khả năng chịu bức xạ tử ngoại và độ bền chịu thời tiết của sản phẩm nhựa polyeste không no thu được. Điều này có thể được giải thích như sau: Các anhydrit alkyl hydrophthalic như MHHPA, HHPA có cấu trúc mạch vòng no sáu cạnh với liên kết -C-C- bền vững hoặc THPA, MTHPA cấu trúc vòng thơm đã được hydro hóa một phần nên ít bị ảnh hưởng bởi tác động của bức xạ tử ngoại UV. Trong khi đó, liên kết -C=C- trong vòng thơm của cấu tử AP, mặt phẳng dao động của π -electron vuông góc với liên kết σ tạo thành một liên kết không ổn định, liên kết này rất nhạy cảm với tác động của tia UV dẫn đến cấu trúc dễ bị phá hủy. Ngoài ra, nối đôi -C=C- trong nhân thơm của cấu tử AP cũng hấp thụ rất mạnh bức xạ tử ngoại UV dẫn đến sự đứt mạch polyme hay sự lão hóa cấu trúc mạch nhựa polyeste không no bởi bức xạ UV. Các anhydrit alkyl hydrophthalic có thể được sử dụng theo sáng chế bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, anhydrit hexahydrophthalic (HHPA); anhydrit metyl hexahydrophthalic (MHHPA), anhydrit metyl tetrahydrophthalic (MTHPA)

và anhydrit tetrahydrophthalic (THPA) hoặc hỗn hợp của chúng với tỷ lệ mol được sử dụng nằm trong khoảng từ 10 đến 25% (tính theo tổng lượng mol của hỗn hợp của các diol và các anhydrit diaxit). Khi tỷ lệ mol của thành phần anhydrit alkyl hydrophthalic quá thấp (<10% mol), thì sản phẩm nhựa polyeste không no tạo thành có khả năng chịu bức xạ UV và bền thời tiết thấp, chưa đáp ứng yêu cầu để sử dụng cho vật liệu polyme compozit ngoài trời. Khi tăng tỷ lệ mol thành phần các cấu tử anhydrit alkyl hydrophthalic lên cao (>25% mol) thì mạch phân tử nhựa polyeste không no sẽ có mật độ liên kết đôi C=C giảm, dẫn đến làm giảm tốc độ phản ứng đóng rắn và không đáp ứng yêu cầu kỹ thuật để sử dụng trong sản xuất đá nhân tạo và các vật liệu polyme compozit khác. Ngoài ra, khi sử dụng tỷ lệ các cấu tử anhydrit alkyl hydrophthalic cao còn làm ảnh hưởng đến giá thành của sản phẩm nhựa polyeste không no vì các cấu tử này đều có giá thành cao hơn cấu tử AP. Vì vậy, tỷ lệ mol của các cấu tử thích hợp để sử dụng theo sáng chế là từ 10 đến 25% mol, thích hợp hơn là 15 đến 20% mol.

Theo sáng chế, phản ứng tổng hợp nhựa polyeste không no được thực hiện với sự có mặt của chất chống gel hóa như hydroquinon với tỷ lệ nằm trong khoảng từ 0,01 đến 0,2% khối lượng (tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp phản ứng). Theo một phương án, lượng chất chống gel hoá nằm trong khoảng từ 0,02 đến 0,2% khối lượng (tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp phản ứng).

Theo sáng chế, các chất xúc tác như: dibutyl thiếc oxit ($(C_4H_9)_2SnO$ (DBTO); mono butyl thiếc oxit ($(C_4H_9)SnO(OH)$ (MBTO); tetra butyl titanat $Ti(OC_4H_9)_4$ (TBT); axit p-toluen sulfonic (PTSA); antimon trioxit (Sb_2O_3) được sử dụng để làm tăng tốc độ phản ứng ngưng tụ giữa các glycol và axit/anhydrit dicarboxylic. Lượng chất xúc tác được sử dụng nằm trong khoảng từ 0,01 đến 0,5% khối lượng (tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp phản ứng). Theo một phương án, lượng chất xúc tác nằm trong khoảng từ 0,05 đến 0,5% khối lượng (tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp phản ứng).

Nhựa polyeste không no gốc thu được được pha loãng trong các dung môi hoạt tính như styren với tỷ lệ khối lượng nằm trong khoảng từ 30 đến 45% (tính theo tổng khối lượng của nhựa polyeste không no gốc và và dung môi styren) để tạo ra nhựa polyeste không no thành phẩm có độ nhớt nằm trong khoảng từ 400 đến 1200 cP (0,4 đến 1,2 Pa.s) ở nhiệt độ 23°C.

Theo sáng chế, nhựa polyeste không no gốc được tổng hợp trong môi trường khí trơ là khí N_2 ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 190 đến 220°C. Thời gian phản ứng este hóa

thường kéo dài từ 8 đến 22 giờ cho tới khi chỉ số axit của nhựa thu được nằm trong khoảng từ 20 đến 50 mg KOH/g.

Nhựa polyeste không no thành phẩm theo sáng chế thu được đáp ứng các yêu cầu để sử dụng trong ngành công nghiệp sản xuất đá ốp lát nhân tạo gốc thạch anh và các vật liệu polyme compozit khác như nêu trong Bảng 1.

Bảng 1: Một số chỉ tiêu kỹ thuật của sản phẩm nhựa polyeste không no dạng lỏng

Chỉ tiêu kỹ thuật	Phương pháp kiểm tra	Giá trị
Trạng thái	Quan sát	Chất lỏng nhớt, trong suốt, không màu đến vàng nhạt
Chỉ số axit, mg KOH/g	ASTM D4662-15	20 ÷ 50
Màu sắc, thang Hazen	ASTM D8005 - 18	30 ÷ 120
Tỷ trọng (25°C, độ ẩm tương đối 57%), g/cm ³	ASTM D1475-13	1,11 ÷ 1,20
Độ nhớt Brookfield (23°C-độ ẩm tương đối 57%), cP	ASTM C1824 - 16	400 ÷ 1200 (0,4 ÷ 1,2 Pa.s)
Hàm lượng monome styren (105°C - 2 giờ), % trọng lượng	ASTM D 1259-06	33 ÷ 45
Thời gian gel hoá, phút	EN584-00	5 ÷ 9
Thời gian đóng rắn, phút	EN584-00	7 ÷ 15
Nhiệt độ tỏa nhiệt cực đại, °C	EN584-00	200 ÷ 230
Độ cứng Barcol (24 giờ sau khi đóng rắn)	ASTM D 2583-87	40 ÷ 46
Số vết nứt	Quan sát	0 ÷ 1,0

Ngoài ra, nhựa polyeste không no theo sáng chế có khả năng đóng rắn ở nhiệt độ môi trường (đóng rắn nguội) hoặc đóng rắn ở nhiệt độ cao (đóng rắn nóng) khi sử dụng chất khơi mào là các hợp chất peroxit hữu cơ như: peroxit tert-butyl peroxybenzoat (TBBP) hoặc di tert butyl peroxit (DTBP) và chất xúc tiến là các hợp chất muối coban (II) như: muối octoat coban hoặc các hợp chất muối kim loại tương tự.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế được minh hoạ bằng các ví dụ sau đây, nhưng các ví dụ này không được hiểu là làm giới hạn phạm vi bảo hộ của sáng chế theo cách bất kỳ.

Ví dụ 1: Quy trình tổng hợp 1000g nhựa polyeste không no

Quy trình tổng hợp các mẫu nhựa polyeste không no từ các diol và anhydrit diaxit với khối lượng tương ứng của từng mẫu như sau:

1000g mẫu 1 (mẫu so sánh, không sử dụng anhydrit alkyl hydrophthalic trong nguyên liệu của hỗn hợp phản ứng ban đầu) được tổng hợp từ các thành phần bao gồm: 152,58g PG (21,43% mol); 118,22g DEG (11,90% mol); 55,32g EG (9,52% mol); 119,56g DPG (9,52% mol); 207,67g AM (22,62% mol); 346,64g AP (25% mol); 0,5g chất chống gel hóa hydroquinon (0,05% khối lượng của hỗn hợp phản ứng) và 0,75g chất xúc tác DBO (0,075% khối lượng của hỗn hợp phản ứng).

1000g mẫu 2 (theo sáng chế) được tổng hợp từ các thành phần bao gồm: 148,92g PG (21,43% mol); 115,19g DEG (11,90% mol); 54,0g EG (9,52% mol); 116,70g DPG (9,52% mol); 202,70g AM (22,62% mol); 116,11g AP (11,90% mol); 201,18g MHHPA (13,10% mol); 0,5g chất chống gel hóa hydroquinon (0,05% khối lượng của hỗn hợp phản ứng) và 0,75g chất xúc tác DBO (0,075% khối lượng của hỗn hợp phản ứng).

1000g mẫu 3 (theo sáng chế) được tổng hợp từ các thành phần bao gồm: 148,28g PG (21,43% mol); 114,89g DEG (11,90% mol); 53,76g EG (9,52% mol); 116,19g DPG (9,52% mol); 201,82g AM (22,62% mol); 200,30g MHHPA (13,10% mol); 164,75g THPA (11,90% mol); 0,5g chất chống gel hóa hydroquinon (0,05% khối lượng của hỗn hợp phản ứng) và 0,75g chất xúc tác DBO (0,075% khối lượng của hỗn hợp phản ứng).

Hỗn hợp nguyên liệu phản ứng được nạp vào bình cầu thủy tinh bốn cổ có dung tích 2 lít và thực hiện phản ứng este hóa trong môi trường khí trơ (N_2), ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 190 đến 220°C. Thời gian phản ứng là khoảng 15 giờ cho tới khi chỉ số axit của hỗn hợp phản ứng là $22 \div 25$ mg KOH/g.

Sau đó, sản phẩm nhựa polyeste không no gốc thu được được pha loãng bằng 450g dung môi styren ở nhiệt độ $85 \div 90^\circ\text{C}$.

Sản phẩm nhựa polyeste không no thành phẩm thu được này được đóng rắn bằng cách bổ sung chất khơi mào peroxit tert-butyl peroxybenzoat (TBPB) với tỷ lệ 1,0% khối lượng (so với khối lượng nhựa polyeste không no thành phẩm) và dung dịch coban etylhexaoctat với lượng 10% khối lượng trong dung môi naphta với tỷ lệ 0,01% khối lượng (so với khối lượng hỗn hợp nhựa polyeste không no thành phẩm) để xác định các thông số đóng rắn.

Để xác định các tính chất cơ lý của sản phẩm nhựa polyeste không no sau khi đóng rắn, mẫu nhựa được chuẩn bị theo phương pháp nêu trên, tuy nhiên sau khi được

trộn với hỗn hợp chất khơi mào và chất xúc tiến, hỗn hợp nhựa lỏng được tạo mẫu bằng cách đổ vào khuôn theo tiêu chuẩn tương ứng và được gia nhiệt ở nhiệt độ 90°C trong 40 phút.

Các thông số kỹ thuật và tính chất cơ lý của nhựa polyeste không no thu được được nêu trong các bảng 2 và 3.

Bảng 2: Một số thông số kỹ thuật của các sản phẩm nhựa polyeste không no dạng lỏng thu được theo ví dụ 1

Thông số kỹ thuật	Đơn vị	Phương pháp thực hiện	Mẫu 1 (so sánh)	Mẫu 2 (theo sáng chế)	Mẫu 3 (theo sáng chế)
Chỉ số axit	mg KOH/g	ASTM D4662-15	25,4	23,3	21,5
Màu sắc thang PT-Co	Hazen	ASTM D8005-18	45	42	40
Độ nhớt (23°C)	cP	ASTM D1824-16	638 (0,64 Pa.s)	618 (0,62 Pa.s)	606 (0,61 Pa.s)
Hàm lượng styren	%	ASTM D1259-06 : 2012	34,83	34,92	34,69
Tỷ trọng (23°C)	g/ml	ASTM D1475-13	1,13	1,13	1,13
Thời gian gel hoá	Phút/ giây	EN584-00	10'45"	11'05"	11'20"
Thời gian đóng rắn	Phút/ giây		14'35"	15'15"	15'30"
Nhiệt độ tỏa nhiệt cực đại	°C		207,2	206,5	208,1
Số vết nứt		Quan sát bằng mắt thường	0	0	0

Bảng 3: Một số tính chất cơ lý của sản phẩm nhựa polyeste không no thu được theo ví dụ 1 sau khi đóng rắn

Tính chất cơ lý	Đơn vị	Phương pháp thực hiện	Mẫu 1 (so sánh)	Mẫu 2 (theo sáng chế)	Mẫu 3 (theo sáng chế)
Độ bền kéo	MPa	ISO 527-1-12	74,13	73,58	73,05
Môđun kéo	MPa	ISO 527-1-12	2,52	2,60	2,56
Độ bền uốn	N/mm ²	ISO 178-03	124,45	123,58	122,62
Môđun uốn	GPa	ISO 178-03	3,18	3,42	3,53
Độ bền bền va đập Izod không khía	KJ/m ²	ASTM 4812	9,89	9,68	9,36
Độ cứng Barcol		ASTM D2583	43,5	43,4	42,6
Độ mài mòn	g/1000 vòng	ASTM D 4060 -14	83,12	82,47	81,25

Từ các bảng 2 và bảng 3, thấy rằng ở mẫu 2 có sử dụng cấu tử MHHPA trong hỗn hợp phản ứng, và mẫu 3 có sử dụng đồng thời cả cấu tử MHHPA và THPA trong hỗn hợp phản ứng, thì các thông số kỹ thuật và tính chất cơ lý của mẫu nhựa polyeste không no dạng lỏng và mẫu nhựa polyeste không no sau khi đóng rắn là tương đương với mẫu 1. Như vậy, việc sử dụng các cấu tử anhydrit alkyl hydrophthalic gồm MHHPA và THPA trong hỗn hợp nguyên liệu ở tỷ lệ mol thích hợp theo sáng chế gần như không làm ảnh hưởng đến các đặc tính kỹ thuật cần thiết của sản phẩm nhựa polyeste không no.

Sự ảnh hưởng của việc sử dụng anhydrit alkyl hydrophthalic trong hỗn hợp phản ứng đến sự thay đổi cấu trúc hóa học của các mẫu sản phẩm nhựa polyeste không no dạng lỏng được xác định bằng phương pháp phân tích phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) với kết quả được thể hiện trên hình 1.

Khi so sánh phổ FTIR của các mẫu nhựa polyeste không no trên hình 2 đã thấy rằng cả ba mẫu nhựa polyeste không no là mẫu 1, mẫu 2 và mẫu 3 đều xuất hiện một đỉnh hấp thụ rộng ở tần số 1118 cm⁻¹ cho thấy sự có mặt của liên kết este -C-O-C- trong nhóm este. Sự có mặt của liên kết đôi C=C do quá trình isome hóa anhydrit maleic (AM) để tạo thành fumarat được chứng minh bằng dải hấp thụ yếu ở tần số 1042 cm⁻¹. Dải hấp thụ mạnh ở tần số 1255 cm⁻¹ đặc trưng cho liên kết đôi C=C trong mạch polyeste không no.

Đỉnh hấp thụ mạnh ở tần số 1721 cm^{-1} cho thấy sự có mặt của nhóm cacbonyl $\text{C}=\text{O}$ trong nhóm este của nhựa polyeste không no. Thêm vào đó, không thấy sự xuất hiện của đỉnh hấp thụ ở tần số 1756 cm^{-1} đặc trưng cho cấu trúc anhydrit maleic và anhydrit ortho-phthalic đã khẳng định sự tạo thành sản phẩm polyeste không no sau quá trình tổng hợp.

Trong khi đó, ở mẫu 1, sự xuất hiện dải hấp thụ mạnh ở tần số $744,6\text{ cm}^{-1}$ cho thấy có sự dao động uốn của liên kết C-H trong nhân benzen và sự xuất hiện của đỉnh hấp thụ đặc trưng của nhóm este phtalat ở tần số 777 cm^{-1} . Ở mẫu 2, khi sử dụng 201,18g MHHPA trong 1000g hỗn hợp phản ứng, cường độ hấp thụ ở tần số $744,6\text{ cm}^{-1}$ giảm dần. Ở phổ FTIR của mẫu 3, khi sử dụng 200,30g MHHPA và 164,75g THPA trong 1000g hỗn hợp phản ứng, không thấy sự xuất hiện đỉnh hấp thụ ở tần số $744,6\text{ cm}^{-1}$. Điều này chứng tỏ khi sử dụng các cấu tử MHHPA và THPA và loại bỏ hoàn toàn cấu tử AP trong hỗn hợp phản ứng có cấu trúc mạch vòng no nên không còn dao động uốn của liên kết C-H trong nhân benzen.

Ví dụ 2: Đánh giá khả năng chịu bức xạ tử ngoại của các mẫu nhựa polyeste không no sau khi đóng rắn khi thử nghiệm trên thiết bị thử nghiệm gia tốc thời gian

Thử nghiệm đánh giá khả năng chịu thời tiết và bức xạ tử ngoại của nhựa polyeste không no được tiến hành theo tiêu chuẩn ASTM G154-06: 2006: Tiêu chuẩn của thiết bị phát ánh sáng huỳnh quang áp dụng cho vật liệu phi kim loại phơi nhiễm bức xạ. Thử nghiệm này được thực hiện trên thiết bị thử nghiệm bức xạ tử ngoại gia tốc thời gian là sản phẩm của hãng ATLAS, Mỹ với bốn chế độ mô phỏng thời tiết: chiếu bức xạ tử ngoại (340nm), tạo hơi nóng ẩm, phun mưa, bóng tối. Điều kiện thử nghiệm bao gồm đèn chiếu: UV 340; bước sóng: 340nm; năng lượng bức xạ: $0,89\text{ W/m}^2$; chu kỳ thử nghiệm: sau 8 giờ chiếu bức xạ tử ngoại ở nhiệt độ $60\pm 3^\circ\text{C}$, 4 giờ ngưng tụ ở nhiệt độ $50\pm 3^\circ\text{C}$.

Sự thay đổi về màu sắc của mẫu nhựa (bao gồm mẫu 1-R, mẫu 2-R và mẫu 3-R lần lượt thu được từ các mẫu nhựa polyeste dạng lỏng bao gồm mẫu 1, mẫu 2 và mẫu 3 của ví dụ 1) trước khi chiếu bức xạ UV (0 giờ) và sau khi chiếu bức xạ tử ngoại (800 giờ) ở điều kiện nêu trên được xác định theo nguyên lý phản xạ trên thiết bị đo màu Xrite C17800, Xrite, Hoa Kỳ. Phương pháp đo màu theo nguyên lý phản xạ, sử dụng không gian màu CIE Lab, L^* , a^* , b^* , ΔE^* theo tiêu chuẩn ASTM E313-10:2010.

Sự thay đổi màu sắc của mẫu nhựa polyeste không no trước và sau khi chiếu UV thu được được nêu trong bảng 4.

Bảng 4: Sự thay đổi màu sắc của mẫu nhựa polyeste không no trước
(0 giờ) và sau khi chiếu UV (800 giờ)

Thông số	Mẫu 1-R (so sánh)	Mẫu 2-R (theo sáng chế)	Mẫu 3-R (theo sáng chế)
ΔE^*	20,89	9,47	7,63

Bảng 4 cho thấy, mẫu nhựa so sánh (Mẫu 1-R) có sự biến đổi màu rất nhanh sau khi chiếu bức xạ UV, sau 800 giờ chiếu bức xạ UV, thì sự biến đổi màu ΔE^* là 20,89; trong khi đó, mẫu 2-R có sử dụng 13,10% mol cấu tử MHHPA trong hỗn hợp phản ứng, sau 800 giờ chiếu bức xạ UV, thì sự biến đổi màu ΔE^* là 9,47 và mẫu 3-R có sử dụng 13,10% mol cấu tử MHHPA và 11,90% mol cấu tử THPA trong hỗn hợp phản ứng, thì sự biến đổi màu ΔE^* là 7,63. Như vậy, khi sử dụng tỷ lệ các cấu tử anhydrit alkyl hydrophthalic MHHPA và THPA trong hỗn hợp phản ứng đã giúp làm tăng khả năng chịu bức xạ UV của mẫu nhựa, tỷ lệ mol của các cấu tử anhydrit alkyl hydrophthalic càng tăng thì khả năng chịu bức xạ UV càng được cải thiện rõ rệt. Điều này có thể được giải thích dựa trên sự thay đổi cấu trúc mạch phân tử nhựa polyeste không no khi sử dụng các cấu tử anhydrit alkyl hydrophthalic có cấu trúc mạch vòng no sáu cạnh với liên kết -C-C- bền vững nên ít bị ảnh hưởng bởi tác động của bức xạ tử ngoại UV. Trong khi đó, liên kết -C=C- trong vòng thơm của cấu tử AP, mặt phẳng dao động của π -electron nằm vuông góc với liên kết σ tạo thành một liên kết không ổn định, liên kết này rất nhạy cảm với tác động của tia UV dẫn đến cấu trúc dễ bị phá hủy và chuyển thành các nhóm keton (-C=O) mang màu, do đó sau khi bị tác động bởi bức xạ UV, màu sắc mẫu nhựa (mẫu 1) bị thay đổi rõ rệt.

Phổ FTIR của các mẫu nhựa sau khi đóng rắn bao gồm mẫu 1-R, mẫu 2-R và mẫu 3-R sau khi chiếu bức xạ tử ngoại được thể hiện trên các hình 2, hình 3 và hình 4, các mẫu này lần lượt thu được từ các mẫu nhựa polyeste dạng lỏng bao gồm mẫu 1, mẫu 2 và mẫu 3 của ví dụ 1.

Hình 2 thể hiện phổ FTIR của mẫu nhựa polyeste không no sau khi đóng rắn (mẫu 1-R) trước khi chiếu bức xạ tử ngoại (0 giờ) và sau khi chiếu bức xạ tử ngoại (800 giờ) trên thiết bị thử nghiệm bức xạ tử ngoại gia tốc thời gian. Như đã thấy trên hình 2, sau 800 giờ chiếu bức xạ tử ngoại, cường độ đỉnh ở tần số 1722 cm^{-1} (đặc trưng cho liên kết C=O) và tần số 1118 cm^{-1} (đặc trưng cho liên kết C-O) giảm mạnh, đây là hai liên kết đặc trưng của nhóm este trong phân tử nhựa polyeste không no. Điều đó cho thấy liên kết este

bị phá hủy để tạo thành các liên kết mới do quá trình oxy hóa quang. Ngoài ra, đỉnh hấp thụ ở tần số 744 cm^{-1} đặc trưng cho dao động uốn của liên kết C-H trong nhân benzen và đỉnh hấp thụ của nhóm este phtalat ở tần số 764 cm^{-1} (liên kết có phổ bị trùng) giảm mạnh, cho thấy sự lão hóa của nhóm este phtalat trong cấu trúc nhựa polyeste không no.

Hình 3 thể hiện phổ FTIR của mẫu nhựa polyeste không no sau khi đóng rắn (mẫu 2-R) trước khi chiếu bức xạ tử ngoại (0 giờ) và sau khi chiếu bức xạ tử ngoại (800 giờ) trên thiết bị thử nghiệm tử ngoại gia tốc thời gian. Như đã thấy trên hình 3: sau 800 giờ chiếu bức xạ tử ngoại, cường độ đỉnh đặc trưng cho nhóm este bao gồm liên kết C=O ở tần số 1722 cm^{-1} và liên kết C-O ở tần số 1159 cm^{-1} giảm không đáng kể so với mẫu nhựa polyeste không no trước khi chiếu bức xạ tử ngoại. Bên cạnh đó, đỉnh hấp thụ ở tần số 764 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm este phtalat (liên kết có phổ bị trùng) giảm nhẹ. Như vậy, có thể thấy việc biến tính nhựa polyeste không no bằng việc sử dụng cấu tử MHHPA thay thế khoảng 50% mol cấu tử AP có cấu trúc mạch vòng no đã giúp cải thiện rõ rệt khả năng chịu bức xạ tử ngoại của nhựa polyeste không no.

Hình 4 thể hiện phổ FTIR của mẫu nhựa polyeste không no sau khi đóng rắn (mẫu 3-R) trước khi chiếu bức xạ tử ngoại (0 giờ) và sau khi chiếu bức xạ tử ngoại (800 giờ) trên thiết bị thử nghiệm bức xạ tử ngoại gia tốc thời gian. Như đã thấy trên hình 4: sau 800 giờ chiếu bức xạ tử ngoại, cường độ đỉnh đặc trưng cho nhóm este bao gồm liên kết C=O (nhóm cacbonyl) ở tần số 1722 cm^{-1} và liên kết C-O ở tần số 1159 cm^{-1} giảm không đáng kể so với mẫu nhựa polyeste không no trước khi chiếu bức xạ tử ngoại. Bên cạnh đó, đỉnh hấp thụ đặc trưng cho nhóm este phtalat ở tần số 764 cm^{-1} gần như trùng khít với phổ FTIR của mẫu nhựa trước khi chiếu bức xạ tử ngoại. Như vậy, có thể thấy việc biến tính nhựa polyeste không no bằng cách thay thế 100% mol AP bằng MHHPA có cấu trúc mạch vòng no đã giúp cải thiện đáng kể khả năng chịu bức xạ tử ngoại của nhựa polyeste không no, điều này được chứng minh bằng các nhóm chức của nhựa polyeste không no sau khi chiếu bức xạ tử ngoại sau 800 giờ hầu như không bị phá hủy so với mẫu nhựa polyeste không no trước khi thử nghiệm chiếu bức xạ tử ngoại.

Ví dụ 3: đánh giá khả năng chịu bức xạ tử ngoại của các mẫu đá nhân tạo gốc thạch anh có sử dụng nhựa polyeste không no thu được từ sáng chế khi thử nghiệm trên thiết bị thử nghiệm gia tốc thời gian

Sử dụng mẫu nhựa so sánh (mẫu 1) và mẫu nhựa theo sáng chế (mẫu 3) đã được tổng hợp theo ví dụ 1 để chế tạo mẫu đá nhân tạo tại phòng thí nghiệm. Mẫu đá nhân tạo

gốc thạch anh được chế tạo bằng phương pháp rung ép trong môi trường chân không và đóng rắn bằng phương pháp gia nhiệt ở nhiệt độ 120°C trong 45 phút với kích thước 300 x 300 x 20 (mm). Tổng khối lượng nguyên liệu để chế tạo mẫu đá nhân tạo là 5000kg, trong đó, thành phần hỗn hợp để chế tạo mẫu đá nhân tạo bao gồm: 625g nhựa polyeste không no (12,5% khối lượng toàn bộ nguyên liệu), mẫu nhựa này đã bao gồm 2,0% khối lượng chất liên kết silan 3-(trimetoxysilyl)propyl metacrylat; 1,0% khối lượng chất xúc tác TBPP và 0,01% khối lượng chất xúc tiến coban (II) tính theo khối lượng nhựa polyeste không no; 1665g cốt liệu thạch anh kích thước hạt 0,1÷0,4mm (33,3% khối lượng toàn bộ nguyên liệu); 1110g cốt liệu thạch anh kích thước hạt 0,3÷0,7mm (22,2% khối lượng toàn bộ nguyên liệu); 1500g bột thạch anh kích thước < 45 µm (30% khối lượng toàn bộ nguyên liệu đầu vào) và 100g bột màu trắng TiO₂ (2,0% khối lượng toàn bộ nguyên liệu).

Mẫu đá nhân tạo có kích thước 300 x 80 x 20 (mm) sau khi chế tạo, đã được mài bóng bề mặt (độ bóng ≥ 50 GU) được thử nghiệm đánh giá khả năng chịu thời tiết và bức xạ tử ngoại ASTM G154-06:2006 và đánh giá sự biến đổi màu theo ASTM E313-10:2010 như đã được mô tả trong ví dụ 2 và xác định độ bóng của bề mặt sản phẩm đá nhân tạo được xác định theo tiêu chuẩn ISO 2813: 1994 – *Tiêu chuẩn xác định độ bóng của các vật liệu phi kim loại*, trên máy đo độ bóng IG 320, Horiba, Nhật Bản, góc đo 60° cho bề mặt vật liệu có độ bóng trung bình (độ bóng nằm trong khoảng 10 ÷ 70 GU).

Sự thay đổi màu sắc và thay đổi độ bóng của bề mặt đá nhân tạo có sử dụng nhựa nền polyeste không no theo thời gian chiếu UV sau các thời gian 500 giờ và 1000 giờ theo sáng chế được nêu trong bảng 5.

Bảng 5 : Sự thay đổi màu sắc và độ bóng bề mặt đá nhân tạo có sử dụng các mẫu nhựa polyeste không no theo thời gian chiếu UV

Mẫu nhựa polyeste không no	Thông số	Thời gian chiếu UV		
		0 giờ	500 giờ	1000 giờ
Mẫu 1 (mẫu so sánh)	ΔE^*	0	7,82	11,25
Mẫu 3 (mẫu theo sáng chế)		0	2,24	3,37
Mẫu 1 (mẫu so sánh)	Độ bóng, GU	56	27	23
Mẫu 3 (mẫu theo sáng chế)		56	48	42

Từ các kết quả trong bảng 5 cho thấy, mẫu đá nhân tạo có sử dụng mẫu nhựa so sánh (mẫu 1) có tốc độ thay đổi màu sắc ΔE^* và suy giảm độ bóng bề mặt rất nhanh. Sau các thời gian chiếu bức xạ UV 500 giờ và 1000 giờ, sự thay đổi màu sắc ΔE lần lượt là 7,82 và 11,25 và độ bóng giảm từ 56 GU (0 giờ) xuống 27 GU (sau 500 giờ chiếu UV) và 23 GU (sau 1000 giờ chiếu UV). Trong khi đó, mẫu đá nhân tạo có sử dụng nhựa nền theo sáng chế (mẫu 3) có bề mặt ít bị thay đổi màu sắc và độ bóng theo thời gian khi chiếu UV. Ở cùng thời gian chiếu UV 500 và 1000 giờ, thì sự biến đổi màu sắc ΔE^* của mẫu đá nhân tạo có sử dụng mẫu nhựa theo sáng chế (mẫu 3) lần lượt là 2,24 và 3,37; độ bóng của bề mặt sản phẩm đá nhân tạo tương ứng chỉ giảm từ 56 GU (0 giờ chiếu UV) xuống 48 GU (ở 500 giờ chiếu UV) và 42 GU (sau 1000 giờ chiếu UV).

Để đánh giá tác động của bức xạ UV đến hình thái cấu trúc của các mẫu đá nhân tạo có sử dụng mẫu nhựa polyeste không no được tổng hợp theo ví dụ 1 (mẫu 1 và mẫu 3), đã tiến hành chụp ảnh hiển vi điện tử quét (ảnh SEM) của các mẫu đá nhân tạo ở thời điểm trước khi chiếu UV (0 giờ) và sau khi chiếu UV (1000 giờ). Ảnh SEM của các mẫu đá nhân tạo có sử dụng nhựa polyeste không no (mẫu 1 và mẫu 3) ở độ phóng đại 500 lần được nêu trong các hình 5 và hình 6.

Hình 5 cho thấy, trước khi chiếu UV, mẫu đá nhân tạo có sử dụng mẫu nhựa so sánh (mẫu 1) có cấu trúc đặc chắc, trong đó nhựa nền liên kết chặt chẽ với các hạt cốt liệu thạch anh (hình 5a). Tuy nhiên, sau 1000 giờ chiếu UV trên thiết bị gia tốc thời gian, thì bề mặt sản phẩm đá nhân tạo bị lão hóa mạnh, trong đó liên kết giữa nhựa nền và các hạt cốt liệu bị phá hủy hoàn toàn trên bề mặt mẫu đá nhân tạo (hình 5b).

Hình 6 cho thấy, trước khi chiếu UV, mẫu đá nhân tạo có sử dụng mẫu nhựa theo sáng chế (mẫu 3) có cấu trúc đặc chắc, trong đó nhựa nền liên kết chặt chẽ với các hạt cốt liệu thạch anh (hình 6a). Sau 1000 giờ chiếu UV, thì bề mặt mẫu đá nhân tạo hầu như không bị phá hủy, thể hiện ở liên kết giữa nhựa nền và các hạt cốt liệu chặt chẽ và cấu trúc vật liệu vẫn đặc chắc. Điều này cũng giải thích lý do độ bóng của mẫu đá nhân tạo có sử dụng mẫu nhựa theo sáng chế (mẫu 3) ít bị suy giảm so với mẫu đá nhân tạo có sử dụng mẫu nhựa so sánh (mẫu 1). Kết quả này khẳng định mẫu đá nhân tạo có sử dụng mẫu nhựa trong sáng chế (mẫu 3) được tổng hợp từ ví dụ 1 có sử dụng đồng thời hai cấu tử MHHPA và THPA thay thế hoàn toàn cấu tử AP thì sản phẩm đá nhân tạo thu được có khả năng chịu bức xạ tử ngoại và bền thời tiết vượt trội so với sản phẩm đá nhân tạo có

sử dụng mẫu nhựa so sánh được tổng hợp từ ví dụ 1 (mẫu 1 – mẫu không sử dụng hai cấu tử MHHPA và THPA mà chỉ sử dụng cấu tử AP trong hỗn hợp phản ứng).

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Khác với sản phẩm nhựa polyeste không no thông thường được tổng hợp từ phản ứng ngưng tụ của hỗn hợp của diol, anhydrit diaxit, chất xúc tác và chất chống gel hoá, trong sáng chế này, việc sử dụng ít nhất một trong các cấu tử anhydrit alkyl hydrophthalic bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở các cấu tử: MHHPA, HHPA, MTHPA và THPA có cấu trúc mạch vòng no trong hỗn hợp phản ứng với tỷ lệ mol từ 10÷25% trong hỗn hợp phản ứng gồm diol và anhydrit diaxit đã tạo ra sản phẩm nhựa polyeste không no chịu bức xạ tử ngoại và bền thời tiết vượt trội trong khi vẫn duy trì được các thông số kỹ thuật và đặc tính cơ lý cần thiết để sử dụng trong các loại vật liệu polyme compozit kể cả đá ốp lát nhân tạo gốc thạch anh. Khả năng chịu bức xạ tử ngoại và bền thời tiết của mẫu nhựa polyeste không no khi sử dụng các cấu tử anhydrit alkyl hydrophthalic kể trên cũng được khẳng định khi ứng dụng mẫu nhựa tổng hợp từ sáng chế để chế tạo mẫu đá nhân tạo gốc thạch anh. Điều này khẳng định, sản phẩm nhựa polyeste không no thu được từ sáng chế hoàn toàn đáp ứng yêu cầu để ứng dụng trong việc chế tạo vật liệu polyme compozit để sử dụng ngoài trời kể cả đá ốp lát nhân tạo gốc thạch anh.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Nhựa polyeste không no chịu bức xạ tử ngoại và bền thời tiết, nhựa này được tổng hợp từ phản ứng ngưng tụ của hỗn hợp phản ứng bao gồm các thành phần: diol, anhydrit diaxit, chất xúc tác và chất chống gel hoá, khác biệt ở chỗ:

- diol là hỗn hợp của: etylen glycol (EG), propylen glycol (PG), dietylen glycol (DEG), dipropylen glycol (DPG);

- anhydrit diaxit là hỗn hợp của: anhydrit maleic (AM), anhydrit phtalic (AP) và ít nhất một anhydrit alkyl hydrophthalic được chọn từ nhóm bao gồm: anhydrit hexahydrophthalic (HHPA); anhydrit metyl hexahydrophthalic (MHHPA), anhydrit metyl tetrahydrophthalic (MTHPA) và anhydrit tetrahydrophthalic (THPA) hoặc hỗn hợp của chúng;

trong đó:

- tỷ lệ mol của diol với anhydrit diaxit trong hỗn hợp phản ứng là $(1,05 \div 1,2):1$;

- tỷ lệ mol của etylen glycol (EG) nằm trong khoảng từ 5 đến 10% (tính theo tổng lượng mol của hỗn hợp của các diol và các anhydrit diaxit);

- tỷ lệ mol của propylen glycol (PG) nằm trong khoảng từ 10 đến 25% (tính theo tổng lượng mol của hỗn hợp của các diol và các anhydrit diaxit);

- tỷ lệ mol của dietylen glycol (DEG) nằm trong khoảng từ 5 đến 15% (tính theo tổng lượng mol của hỗn hợp của các diol và các anhydrit diaxit);

- tỷ lệ mol của dipropylen glycol (DPG) nằm trong khoảng từ 5 đến 15% (tính theo tổng lượng mol của hỗn hợp của các diol và các anhydrit diaxit);

- tỷ lệ mol của AM nằm trong khoảng từ 10 đến 25% (tính theo tổng lượng mol của hỗn hợp của các diol và các anhydrit diaxit);

- tỷ lệ mol của AP nằm trong khoảng từ 10 đến 25% (tính theo tổng lượng mol của hỗn hợp của các diol và các anhydrit diaxit);

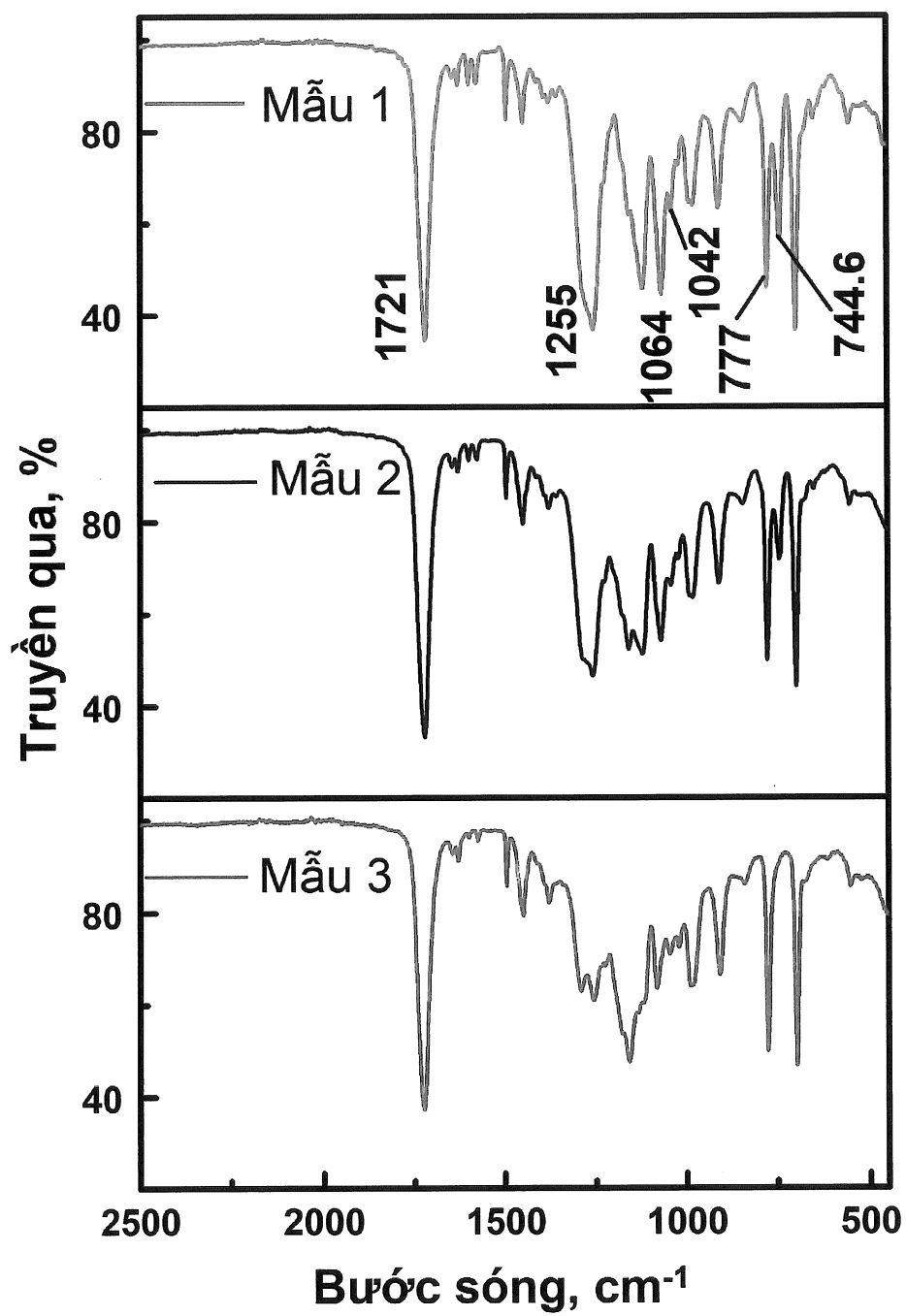
- tỷ lệ mol của (các) anhydrit alkyl hydrophthalic nằm trong khoảng từ 10 đến 25% (tính theo tổng lượng mol của hỗn hợp của các diol và các anhydrit diaxit);

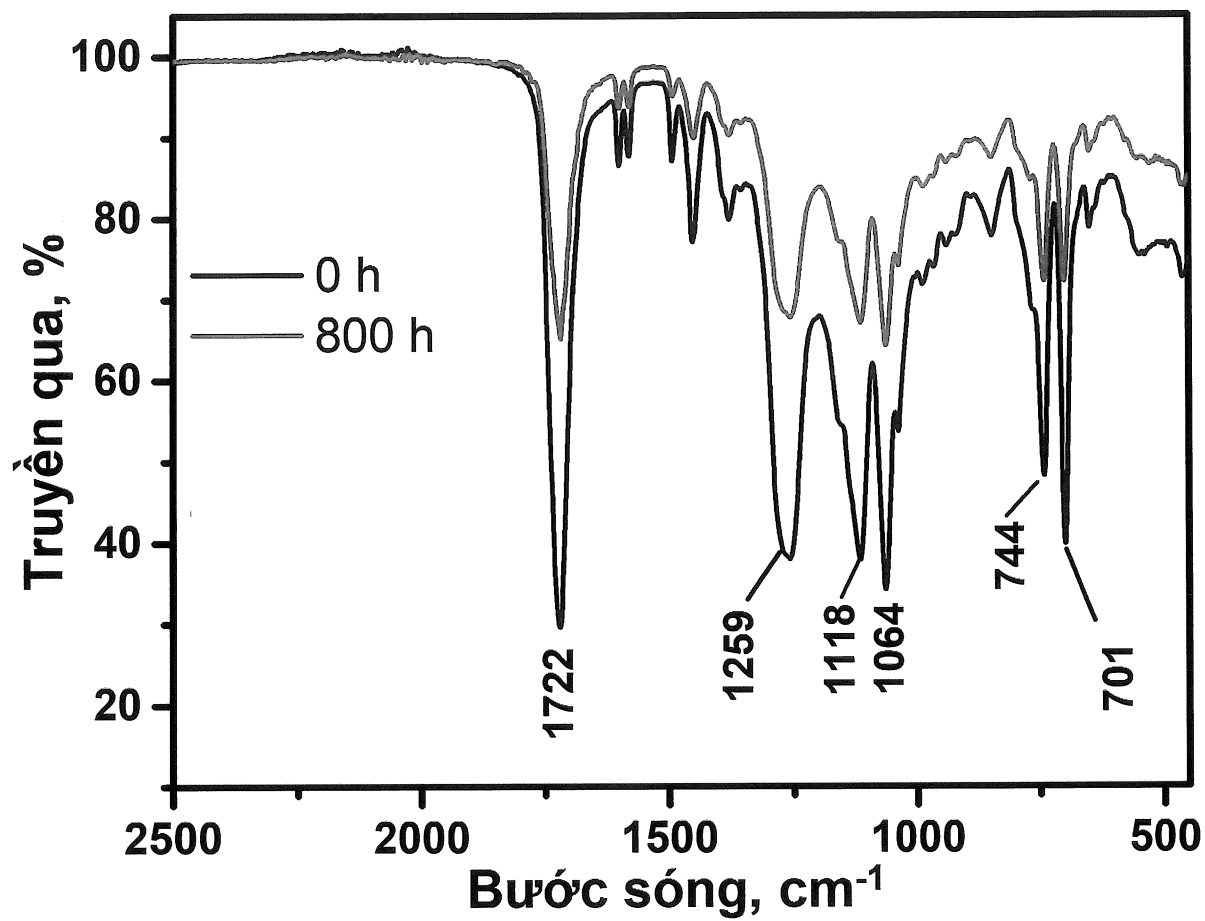
- chất xúc tác được chọn từ nhóm bao gồm: dibutyl thiếc oxit $(C_4H_9)_2SnO$ (DBTO); mono butyl thiếc oxit $(C_4H_9)SnO(OH)$ (MBTO); tetra butyl titanat

Ti(OC₄H₉)₄ (TBT); axit p-toluen sulfonic (PTSA) và antimon trioxit (Sb₂O₃) với tỷ lệ nằm trong khoảng từ 0,01 đến 0,5% khối lượng (tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp phản ứng); và

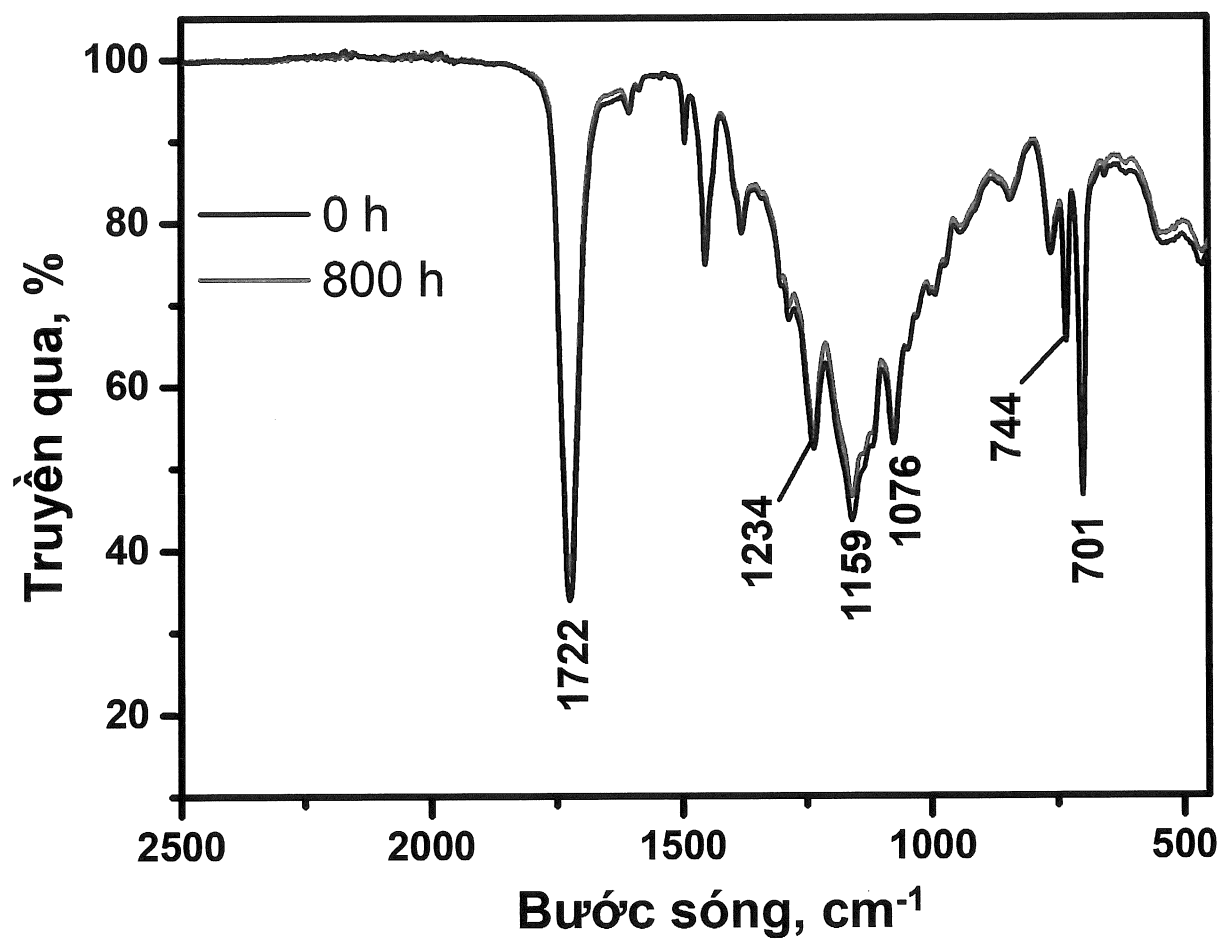
- chất chống gel hóa là hydroquinon với tỷ lệ nằm trong khoảng từ 0,01 đến 0,2% khối lượng (tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp phản ứng);

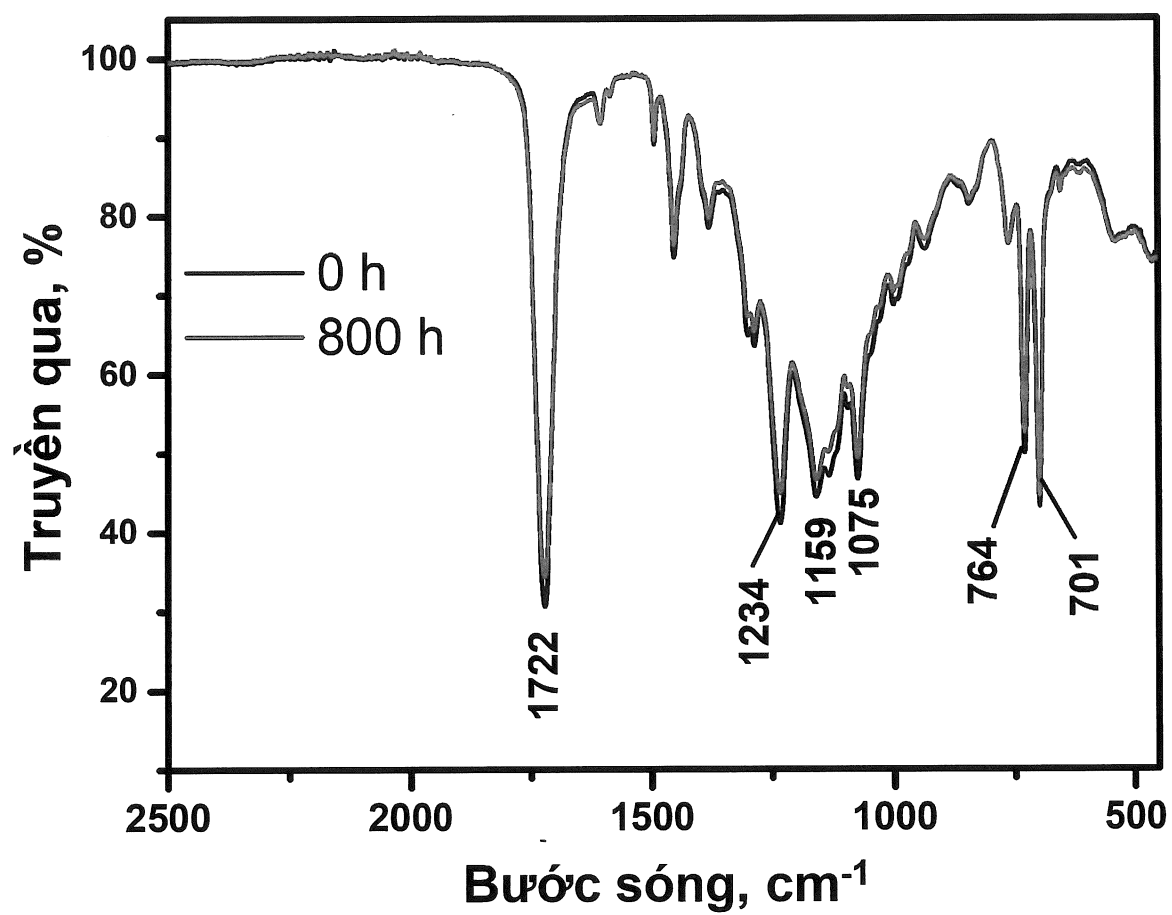
nhựa polyeste không no gốc thu được được pha loãng trong dung môi styren với tỷ lệ dung môi styren nằm trong khoảng từ 30 đến 45% khối lượng (tính theo tổng khối lượng của nhựa polyeste không no gốc và dung môi styren) để tạo ra nhựa polyeste không no thành phẩm, trong đó nhựa polyeste không no thành phẩm thu được này có các tính chất: chỉ số axit nằm trong khoảng từ 20 đến 50mg KOH/g nhựa, độ nhớt nằm trong khoảng từ 400 đến 1200 cP (0,4 đến 1,2 Pa.s) ở nhiệt độ 23°C, màu sắc theo thang Hazen nằm trong khoảng từ 30 đến 120, tỷ trọng nằm trong khoảng từ 1,11 đến 1,20 g/cm³ ở nhiệt độ 25°C và ở độ ẩm tương đối 57%.

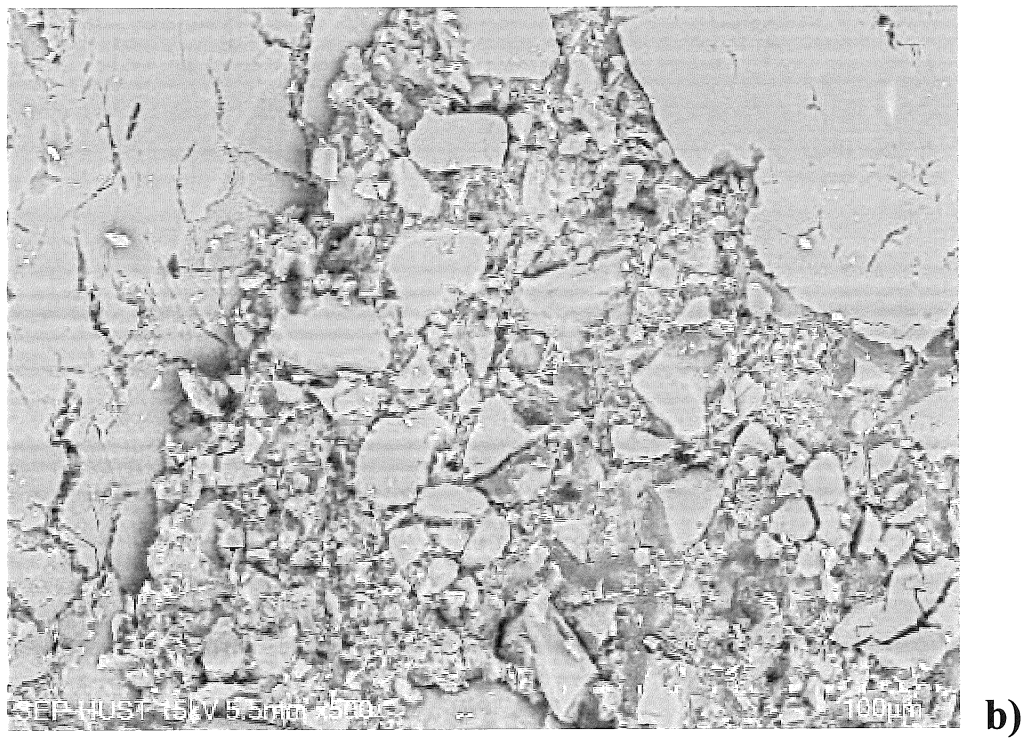
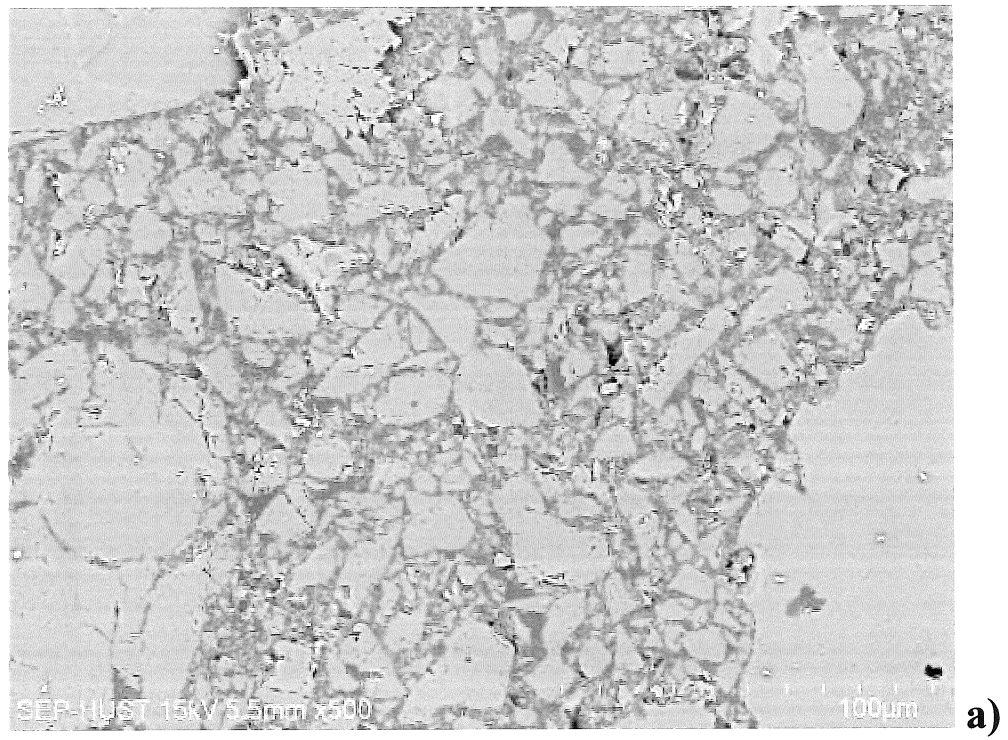
**Hình 1**



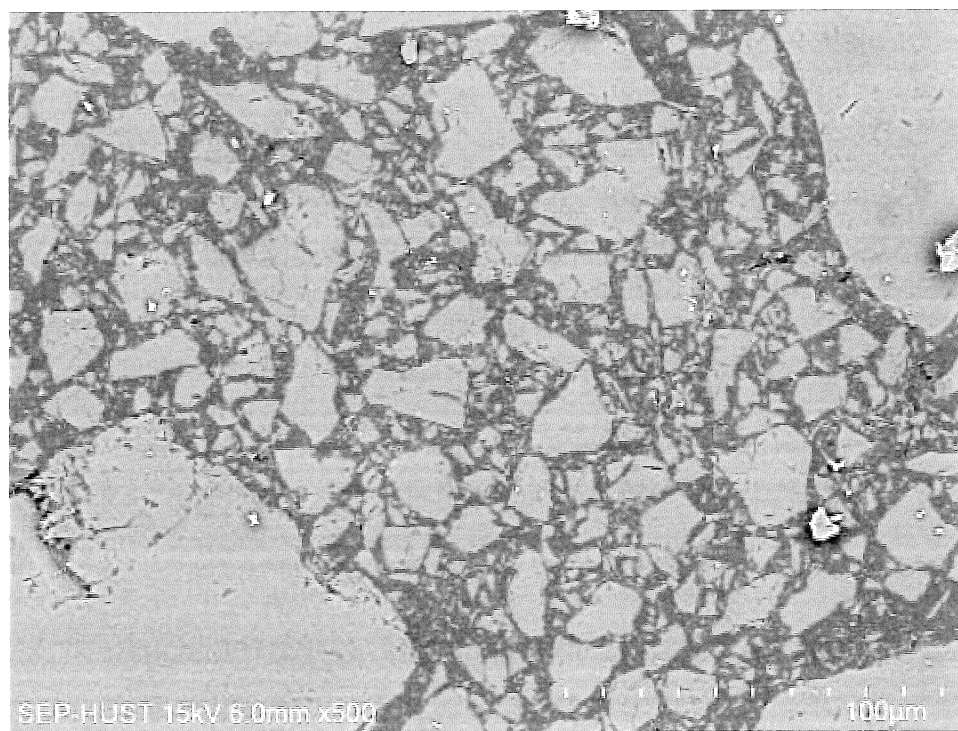
Hình 2

**Hình 3**

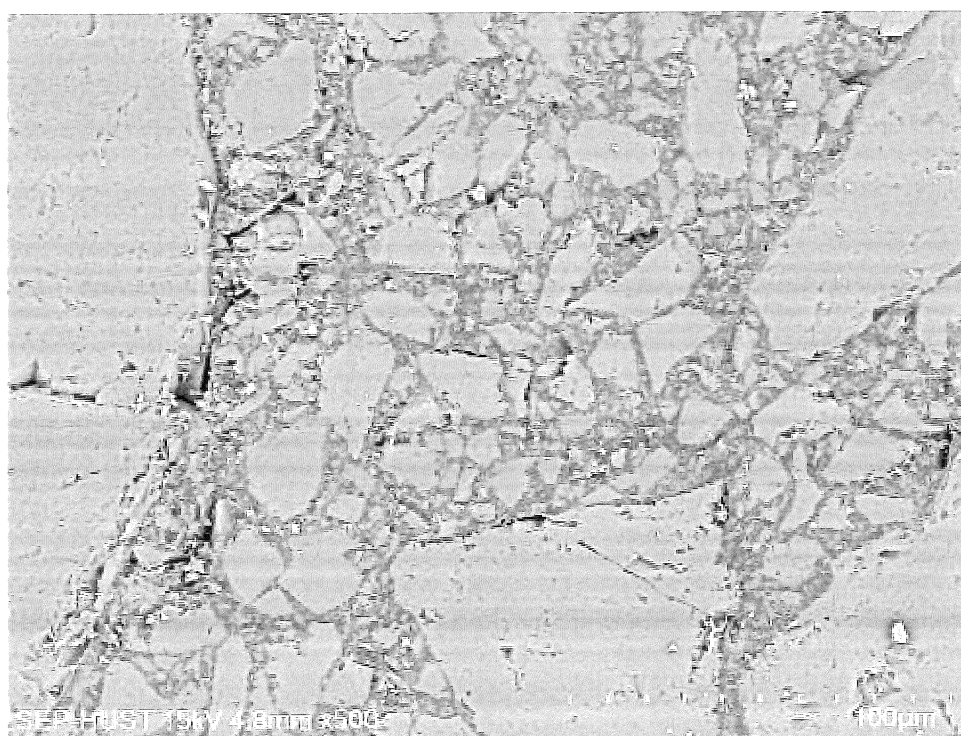
**Hình 4**



Hình 5



a)



b)

Hình 6