



(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)



1-0027170

(51)⁷ C08G 18/78; C08G 101/00; C08G
18/63; C08G 18/66; B60C 1/00; C08G
18/42

(13) B

(21) 1-2013-03559

(22) 19/03/2012

(86) PCT/CN2012/000337 19/03/2012

(87) WO 2013/037179 A1 21/03/2013

(30) 201110148612.1 03/06/2011 CN

(45) 25/01/2021 394

(43) 25/02/2014 311A

(73) SHANDONG DONGDA INOV POLYURETHANE CO., LTD. (CN)

D#803 High & New Technology Innovation Service Center, No.135 Zhengtong Road, Zibo Development Zone, Zibo, Shandong 255086, China

(72) SUN, Qingfeng (CN); SUN, Zhaoren (CN); LUAN, Sen (CN); NIU, Fugang (CN).

(74) Công ty TNHH Sở hữu trí tuệ WINCO (WINCO CO., LTD.)

(54) CHẾ PHẨM ĐÀN HỒI VI XÓP CÓ LỚP BỀ MẶT NGUYÊN KHỐI DÙNG LÀM LỚP POLYURETAN XÓP

(57) Sáng chế đề cập đến chế phẩm đàn hồi vi xóp có lớp bề mặt nguyên khối dùng làm lớp polyuretan xóp. Chế phẩm này chứa thành phần A và thành phần B. Thành phần A bao gồm polyete polyol, polyme polyol, chất tạo liên kết ngang và/hoặc chất kéo dài mạch, chất ổn định bọt, chất xúc tác, và chất tạo bọt. Thành phần B là isoxyanat được cải biến bằng rượu, trong đó tỷ lệ khối lượng của -NCO nằm trong khoảng từ 18,0% đến 20,0%. Tỷ lệ trộn theo khối lượng giữa thành phần A và thành phần B là 100:70-100. Vật liệu đàn hồi vi xóp được tạo ra từ chế phẩm này có các đặc tính cơ học rất tốt, cho phép thay thế vật liệu polyester thông thường (hiện được dùng để tạo đế giày) trong quá trình sản xuất lớp bằng polyuretan xóp.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến thể đàn hồi polyuretan, cụ thể sáng chế đề cập đến chế phẩm đàn hồi vi xốp tự tạo lớp vỏ cứng dùng làm lớp polyuretan xốp.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Thể đàn hồi polyuretan vi xốp có lớp bề mặt nguyên khối là vật liệu đàn hồi polyuretan (PU) xốp có bề mặt và lõi được tạo ra đồng thời trong quá trình tạo xốp. Đây là loại vật liệu mới giữa vật liệu xốp và vật liệu đàn hồi, nó kết hợp các đặc tính cơ học tốt của vật liệu đàn hồi và sự tiện lợi của vật liệu xốp với nhiều ưu điểm như độ bền cao, độ cứng tốt, trọng lượng nhẹ, khả năng dẫn ứng suất êm ái, tính chịu nước hoặc dầu và sức chịu mỏi rất tốt. Đặc tính giảm chấn rất tốt của vật liệu này cho phép nó thay thế dần vật liệu cao su truyền thống và được sử dụng rộng rãi trong các chi tiết mềm của xe ô tô như lớp xe.

Hiện nay, vật liệu B được sử dụng để sản xuất lớp polyuretan xốp phần lớn là chất bán-tiền polyme polyeste, nghĩa là nhựa polyuretan thông thường (hiện được dùng để tạo đế giày). Thể đàn hồi vi xốp được làm từ vật liệu polyeste loại B có các đặc tính cơ học rất tốt. Vật liệu xốp có độ cứng cao và độ đàn hồi tốt. Tuy nhiên, cấu trúc phân tử của polyme chứa lượng lớn các nhóm este phân cực. Dưới tác dụng của ứng suất đổi chiều, nhiệt nội sinh của nó tăng lên. Sự tích tụ nhiệt cao dễ dẫn đến hiện tượng cháy và mất khả năng ứng dụng. Do đó, tính năng ở nhiệt độ thấp và các đặc tính cơ-động lực học của các lớp bằng polyuretan xốp trên cơ sở polyeste là tương đối không tốt. Ngoài ra, do tính dễ thủy phân của các nhóm este trong polyeste polyol, trong điều kiện nóng và ẩm, các lớp này dễ bị đứt mạch phân tử và phân hủy. Đối với các vật liệu đàn hồi polyeste, độ bền thủy phân và khả năng chống nấm mốc là khá thấp.

Việc sử dụng chất bán-tiền polyme polyete để điều chế thể đàn hồi PU vi xốp có thể giải quyết hữu hiệu các vấn đề nêu trên. Tuy nhiên, các đặc tính cơ học của thể đàn hồi PU vi xốp thu được bằng cách sử dụng chất bán-tiền polyme polyete thông thường là quá thấp. Trong cùng điều kiện tỷ trọng, độ cứng lớp ngoài quá thấp làm cho khó đạt được các yêu cầu về độ cứng bề mặt và các đặc tính cơ học của lớp bằng

polyuretan xốp. Nhiều tài liệu sáng chế đã đề cập đến thể đàn hồi vi xốp được điều chế từ polyete polyol không no ở mức thấp có tính năng tốt hơn. CN 1341132A đề cập đến thể đàn hồi bằng PU vi xốp dùng làm đế giày và đế trong giày. CN 1341132A đề cập đến thể đàn hồi PU vi xốp dùng làm tay vịn trên ô tô, vô lăng xe ô tô, đế giày và đế trong giày. CN 1986592A đề cập đến phương pháp cải thiện các đặc tính cơ học của thể đàn hồi bằng polyuretan vi xốp loại polyete. Nhưng đại đa số các vật liệu đàn hồi vi xốp được đề cập trong các tài liệu sáng chế này chỉ có thể được sử dụng làm đế giày hoặc đế trong giày và không dùng làm lớp bằng PU xốp. CN 101857670A đề xuất việc sử dụng polycarbonat polyol được làm từ cacbon dioxit và epoxit để điều chế thể đàn hồi vi xốp có các đặc tính cơ học tốt. Nhưng phương pháp này chỉ dùng để tạo ra vật liệu đế trong giày bằng polyuretan. Chế phẩm đàn hồi bằng polyete vi xốp được sử dụng trong các lớp polyuretan hiếm khi được đề cập trong các tài liệu chuyên ngành.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề kỹ thuật cần được giải quyết bởi sáng chế là đề xuất chế phẩm đàn hồi vi xốp trên cơ sở polyete dùng làm lớp polyuretan xốp. Lớp bằng polyuretan xốp thu được bằng cách sử dụng chế phẩm này có các đặc tính cơ học rất tốt, độ đàn hồi tốt, độ cứng bề mặt cao, độ bền với quá trình thủy phân và khả năng chống nấm mốc tốt.

Giải pháp kỹ thuật của sáng chế là chế phẩm đàn hồi vi xốp có lớp bề mặt nguyên khối dùng cho các lớp polyuretan xốp. Chế phẩm này chứa thành phần A và thành phần B, trong đó:

(1) Thành phần A bao gồm polyete polyol, polyme polyol, chất tạo liên kết ngang và/hoặc chất kéo dài mạch, chất ổn định bọt, chất xúc tác và chất tạo bọt, trong đó tổng trọng lượng của các polyete polyol và polyme polyol được coi là 100%, tỷ lệ polyete polyol nằm trong khoảng từ 60 đến 90% trong khi tỷ lệ polyme polyol nằm trong khoảng từ 10 đến 40%. Tỷ lệ % của các thành phần còn lại so với tổng trọng lượng của các polyete polyol và polyme polyol là: 10 đến 25% chất tạo liên kết ngang và/hoặc chất kéo dài mạch, 0,2 đến 2,5% chất ổn định bọt, 0,03 đến 1,0% chất xúc tác và 0,01 đến 10% chất tạo bọt;

(2) Thành phần B là isoxyanat được cải biến bằng rượu, trong đó hàm lượng — NCO nằm trong khoảng từ 18,0% đến 20,0%. Tỷ lệ % trọng lượng của các thành phần khác là: 20 đến 40% polyete polyol; 0 đến 10% rượu có phân tử lượng thấp; 50 đến

70% isoxyanat; và

(3) Thành phần A và thành phần B được trộn lẫn theo tỷ lệ trọng lượng nằm trong khoảng 100:70-100 để tạo ra lớp PU xốp.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế đề cập đến chế phẩm đàn hồi vi xốp có lớp bề mặt nguyên khối dùng làm lớp polyuretan xốp. Chế phẩm này chứa thành phần A và thành phần B, trong đó:

(1) Thành phần A bao gồm polyete polyol, polyme polyol, chất tạo liên kết ngang và/hoặc chất kéo dài mạch, chất ổn định bọt, chất xúc tác và chất tạo bọt, trong đó tổng trọng lượng của các polyete polyol và polyme polyol được coi là 100%, tỷ lệ polyete polyol nằm trong khoảng từ 60 đến 90% trong khi tỷ lệ polyme polyol nằm trong khoảng từ 10 đến 40%. Tỷ lệ % của các thành phần còn lại so với tổng trọng lượng của các polyete polyol và polyme polyol là: 10 đến 25% chất tạo liên kết ngang và/hoặc chất kéo dài mạch, 0,2 đến 2,5% chất ổn định bọt, 0,03 đến 1,0% chất xúc tác, và 0,01 đến 10% chất tạo bọt.

(2) Thành phần B là isoxyanat được cải biến bằng rượu, trong đó hàm lượng —NCO nằm trong khoảng từ 18,0% đến 20,0%. Tỷ lệ % trọng lượng của các thành phần khác là: 20 đến 40% polyete polyol; 0 đến 10% rượu có phân tử lượng thấp; 50 đến 70% isoxyanat.

(3) Thành phần A và thành phần B được trộn lẫn theo tỷ lệ trọng lượng nằm trong khoảng 100:70-100 để tạo ra lớp PU xốp.

Giải pháp kỹ thuật tối ưu là như sau:

Polyete polyol chứa trong thành phần A có hàm lượng hydroxyl bậc một cao và hàm lượng polyete polyol chưa no thấp. Khối lượng phân tử trung bình số nằm trong khoảng từ 5000 đến 8000. Độ chức nằm trong khoảng từ 2 đến 3. Hàm lượng hydroxyl bậc một $\geq 65\%$. Và độ không no $\leq 0,008\text{meq/g}$.

Polyme polyol chứa trong thành phần A là polyete polyol được cải biến ghép bằng styren-acrylonitril. Sản phẩm tối ưu là một hoặc nhiều sản phẩm (sản phẩm thương mại) của công ty Dongda Chemical gồm POP36/28 POP93/28 và POP40.

Các chất tạo liên kết ngang chứa trong thành phần A là glyxerol, trimetylolpropan, pentaerytritol, trietanolamin, dietanolamin hoặc hỗn hợp của chúng.

Các chất kéo dài mạch là 3,3 – diclo, 4,4 - diphenyl toluen diamin, 3,5 - bis toluen diamin, 3,5 - dietyl toluen diamin, etylen glycol, propylen glycol, 1,4 - butandiol, dietylen glycol, dipropylen glycol, 1,3 – pentandiol hoặc hỗn hợp của chúng. Chất tối ưu là 1,4 - butandiol. Cả chất tạo liên kết ngang và chất kéo dài mạch đều có thể được chọn để sử dụng trong thành phần A. Một hoặc nhiều chất đã mô tả trên đây có thể được chọn.

Chất ổn định bột trong thành phần A là chất hoạt động bề mặt silicon. Sản phẩm tối ưu là DC3043 (sản phẩm thương mại) của Công ty Air Products và Chemicals Co., Ltd., Mỹ hoặc 8444 (sản phẩm thương mại) của Công ty Goldschmidt Chemical Co., Ltd., Thượng Hải.

Chất xúc tác là chất xúc tác hữu cơ chứa thiếc và/hoặc chất xúc tác amin bậc ba. Chất xúc tác tối ưu là một hoặc nhiều chất trong số dilaorat dibutyltin, trietyldiamin, bis (dimetyl aminoetyl) ete, và chất xúc tác cân bằng chậm. Chất tạo bột là HCFC-14B.

Polyete polyol chứa trong thành phần B có các đặc tính sau: Khối lượng phân tử trung bình số nằm trong khoảng từ 6000 đến 8000; Độ chức bằng 3; Hàm lượng hydroxyl bậc một $\geq 75\%$; Và độ không no $\leq 0,008\text{meq/g}$.

Rượu có phân tử lượng thấp chứa trong thành phần B là 1,4 - butandiol, 2 - metyl 1,3 - propylen glycol, dietylen glycol, dipropylen glycol, 1,3 - pentandiol hoặc hỗn hợp của chúng. Lượng tối ưu chiếm từ 5% đến 10% của lượng các chất trong thành phần B.

Hợp chất isoxyanat chứa trong thành phần B là 4,4 - diphenyl metan diisoxyanat hoặc isoxyanat được cải biến bằng carbodiimit than hóa.

Các ưu điểm của sáng chế này: lớp xe polyuretan xốp thu được từ chế phẩm theo sáng chế có các đặc tính cơ học rất tốt, độ đàn hồi tốt và độ cứng bên ngoài cao.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các Ví dụ sau đây minh họa thêm cho sáng chế.

Ví dụ 1

Cho 85 kg polyete polyol (sản phẩm EP-330NG của Công ty Shandong Dongda Chemical Co., Ltd.), 15kg polyme polyol (sản phẩm POP36/28 của Công ty Shandong Dongda Chemical Co., Ltd.), 12kg 1,4 - D diol, 7kg glycol, 1kg glyxerol, 0,2kg chất

bột silicon 8444 (sản phẩm của công ty Goldschmidt Chemical Co., Ltd, Thượng Hải), và 0,20kg amin bậc ba và 0,18 kg chất xúc tác hữu cơ chứa thiếc (A-33 và T-12), và 12kg chất tạo bọt là HCFC-141B vào bình phản ứng. Trộn đều ở nhiệt độ 25°C. Lấy hỗn hợp ra, bịt kín và cất giữ.

Cho 33,45kg polyete polyol (sản phẩm EP-3600 của Công ty Shandong Dongda Chemical Co., Ltd.) và 1,76kg dipropylen glycol vào bình phản ứng. Gia nhiệt đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100 đến 110°C. Loại nước trong chân không (-0,09MPa) trong khoảng thời gian từ 1,5 đến 2 giờ. Sau đó làm nguội đến nhiệt độ trong khoảng từ 30 đến 50°C. Cho thêm 61,62kg 4,4 - diphenyl metan diisoxyanat (MDI tinh khiết). Gia nhiệt từ từ đến nhiệt độ trong khoảng từ 80 đến 85°C. Duy trì nhiệt độ này và để phản ứng diễn ra trong khoảng thời gian từ 1,5 đến 2 giờ. Bổ sung 3,17kg MDI được cải biến bằng carbodiimit than hóa. Khuấy trong 0,5 giờ. Lấy mẫu và kiểm tra cho đến khi hàm lượng -NCO đạt đến 19,8%. Làm nguội đến 40°C. Lấy hỗn hợp ra, bịt kín và cất giữ.

Khi sử dụng, nhiệt độ của thành phần thành phần A được duy trì trong khoảng từ 25 đến 30°C trong khi nhiệt độ của thành phần B được duy trì trong khoảng từ 30 đến 40°C. Trộn và khuấy nhanh nguyên liệu vi xốp A và B theo tỷ lệ trọng lượng là 100:90. Đúc ly tâm vào khuôn để thu được lớp đàn hồi bằng PU vi xốp.

Ví dụ 2

Cho 70kg polyete polyol (sản phẩm EP-3600 của Công ty Shandong Dongda Chemical Co., Ltd.), 30kg polyme polyol (sản phẩm POP36/28 của Công ty Shandong Dongda Chemical Co., Ltd.), 10kg 1,4 - D diol, 7kg etylen glycol, 2kg dipropylen glycol, 1kg glyxerol, 0,2kg chất tạo bọt silicon DC3043 (sản phẩm của công ty Air Products và Chemicals Co., Ltd, Mỹ), và 0,3kg chất xúc tác là amin bậc ba và 0,08kg chất xúc tác hữu cơ chứa thiếc (A-33 và T-12), và 12kg chất tạo bọt lý học là HCFC-141B, vào bình phản ứng. Trộn đều ở nhiệt độ 25°C. Lấy hỗn hợp ra, bịt kín và cất giữ.

Cho 33,67kg polyete polyol (sản phẩm EP-3600 của Công ty Shandong Dongda Chemical Co., Ltd.) và 2,53kg dipropylen glycol vào bình phản ứng. Gia nhiệt đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100 đến 110°C. Loại nước trong chân không (-0,09MPa) trong khoảng thời gian từ 1,5 đến 2 giờ. Sau đó, làm nguội đến nhiệt độ trong khoảng từ 30 đến 50°C. Cho thêm 60,54kg 4,4 - diphenyl metan diisoxyanat (MDI tinh khiết). Gia nhiệt từ từ đến nhiệt độ trong khoảng từ 80 đến 85°C. Duy trì nhiệt độ này và để

phản ứng diễn ra trong thời gian từ 1,5 đến 2 giờ. Cho thêm 3,26kg MDI được cải biến bằng carbodiimide than hóa. Khuấy trong 0,5 giờ. Lấy mẫu và kiểm tra cho đến khi hàm lượng -NCO đạt đến 19,0%. Làm nguội đến nhiệt độ 40°C. Lấy hỗn hợp ra, bịt kín và cất giữ.

Khi sử dụng, nhiệt độ của thành phần A được duy trì trong khoảng từ 25 đến 30°C trong khi nhiệt độ của thành phần B được duy trì trong khoảng từ 30 đến 40°C. Khuấy nhanh và trộn nguyên liệu vi xốp A và B theo tỷ lệ trọng lượng là 100:90. Đúc ly tâm vào khuôn để thu được lớp đàn hồi bằng PU vi xốp.

Ví dụ so sánh 1

Nguyên liệu A sử dụng các thành phần như trong Ví dụ 1. Nguyên liệu B sử dụng nhựa làm đế giày B8090 của Công ty hóa chất Asahikawa.

Ví dụ so sánh 2

Nguyên liệu A sử dụng các thành phần như trong Ví dụ 1. Nguyên liệu B sử dụng nhựa làm đế giày B8090 của Công ty Huntsman.

Đặc tính lý học của các sản phẩm thu được trong cả hai Ví dụ và hai Ví dụ so sánh được thể hiện trong bảng dưới đây:

	Ví dụ 1	Ví dụ 1	Ví dụ 2	Ví dụ so sánh 1	Ví dụ so sánh 2
Tỷ trọng (Kg/m ³)	850	500	500	500	500
Độ cứng Shore A	86	72	71	73	65
Độ bền kéo (MPa)	9,53	4,55	4,98	4,26	4,03
Độ bền chống kéo đứt (KN/m)	39,56	20,65	21,85	16,25	16,56
Độ giãn dài (%)	240	200	225	150	180

Bảng trên đây cho thấy rằng chế phẩm đàn hồi vi xốp thu được theo sáng chế có tính năng cao và có thể thay thế nhựa làm đế giày bằng polyeste trong việc tạo ra lớp đàn hồi vi xốp bằng polyuretan xốp.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chế phẩm đàn hồi vi xốp có lớp bề mặt nguyên khối dùng làm lớp polyuretan xốp, chế phẩm này chứa thành phần A và thành phần B, trong đó:

(1) thành phần A bao gồm polyete polyol, polyme polyol, chất tạo liên kết ngang và/hoặc chất kéo dài mạch, chất ổn định bọt, chất xúc tác và chất tạo bọt, trong đó tổng trọng lượng của polyete polyol và polyme polyol được coi là 100%, tỷ lệ polyete polyol nằm trong khoảng từ 60 đến 90% trong khi tỷ lệ polyme polyol nằm trong khoảng từ 10 đến 40%, tỷ lệ % của các thành phần còn lại so với tổng trọng lượng của polyete polyol và polyme polyol là: 10 đến 25% chất tạo liên kết ngang và hoặc chất kéo dài mạch, 0,2 đến 2,5% chất ổn định bọt, 0,03 đến 1,0% chất xúc tác, và 0,01 đến 10% chất tạo bọt,

polyete polyol chứa trong thành phần A có hàm lượng hydroxyl bậc một cao và polyete polyol chưa no thấp, khối lượng phân tử trung bình số nằm trong khoảng từ 5000 đến 8000, độ chức nằm trong khoảng từ 2 đến 3, hàm lượng hydroxyl bậc một $\geq 65\%$, và độ không no (độ bất bão hòa) $\leq 0,008$ meq/g, và

polyme polyol chứa trong thành phần A là polyete polyol được cải biến ghép bằng styren-acrylonitril;

(2) thành phần B là isoxyanat được cải biến bằng rượu, hàm lượng -NCO nằm trong khoảng từ 18,0% đến 20,0%, tỷ lệ % trọng lượng của các chất là:

20 đến 40% polyete polyol,

5 đến 10% rượu có phân tử lượng thấp,

50 đến 70% isoxyanat,

trong đó:

polyete polyol chứa trong thành phần B có các đặc tính sau: khối lượng phân tử trung bình số nằm trong khoảng từ 6000 đến 8000; độ chức bằng 3; hàm lượng hydroxyl bậc một $\geq 75\%$; và độ không no $\leq 0,008$ meq/g, và

isoxyanat chứa trong thành phần B là 4,4 - diphenyl metan diisoxyanat hoặc isoxyanat được cải biến bằng carbodiimit than hóa; và

(3) thành phần A và thành phần B được trộn theo tỷ lệ trọng lượng 100:70~100 dùng để tạo ra lớp polyuretan xốp.

2. Chế phẩm đàn hồi vi xốp theo điểm 1, trong đó các chất tạo liên kết ngang chứa trong thành phần A là glyxerol, trimetylolpropan, pentaerytritol, trietanolamin, dietanolamin hoặc hỗn hợp của chúng, các chất kéo dài mạch là 3,3 – diclo, 4,4 - diphenyl toluen diamin, 3,5 - bis toluen diamin, 3,5 - diethyl toluen diamin, etylen glycol, propylen glycol, 1,4 - butandiol, dietylen glycol, dipropylen glycol, 1,3 – pentandiol hoặc hỗn hợp của chúng.

3. Chế phẩm đàn hồi vi xốp theo điểm 1, trong đó chất ổn định bột chứa trong thành phần A là chất hoạt động bề mặt silicon, chất xúc tác là chất xúc tác hữu cơ chứa thiếc và/hoặc chất xúc tác amin bậc ba, chất tạo bọt là HCFC-141b.

4. Chế phẩm đàn hồi vi xốp theo điểm 3, trong đó chất xúc tác là một chất trong số dibutyltin dilaurat, tri-etyl-diamin, bis (dimetyl aminoetyl) ete, và chất xúc tác cân bằng chậm hoặc hỗn hợp của chúng.

5. Chế phẩm đàn hồi vi xốp theo điểm 1, trong đó rượu có phân tử lượng thấp chứa trong thành phần B là 1,4 - butandiol, 2 - metyl 1,3 - propylen glycol, dietylen glycol, dipropylen glycol, 1,3 - pentandiol hoặc hỗn hợp của chúng.