



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

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ



1-0027190

(51)⁷ C08L 71/02; C08G 18/00; C08G 65/332; (13) B
C08K 5/01; C08G 101/00; C08G 18/48

-
- (21) 1-2015-01981 (22) 31/10/2013
(86) PCT/JP2013/079501 31/10/2013 (87) WO 2014/069556 A1 08/05/2014
(30) 2012-243506 05/11/2012 JP
(45) 25/01/2021 394 (43) 25/08/2015 329A
(73) MITSUI CHEMICALS & SKC POLYURETHANES INC. (JP)
5-2, Higashi-Shimbashi 1-chome, Minato-ku, Tokyo 1057122 Japan
(72) MIYATA, Atsushi (JP); SATO, Kenichi (JP); MATSUMOTO, Shinsuke (JP).
(74) Công ty TNHH Sở hữu trí tuệ WINCO (WINCO CO., LTD.)
-

(54) CHẾ PHẨM NHỰA TRỘN SƠ BỘ, CHẾ PHẨM DÙNG ĐỂ TẠO BỘT
POLYURETAN CỨNG VÀ BỘT POLYURETAN CỨNG THU ĐƯỢC TỪ CHẾ
PHẨM NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến chế phẩm nhựa trộn sơ bộ chứa hợp chất polyol và chất tạo bọt trên cơ sở hydrocacbon trong khi vẫn có tính ổn định khi bảo quản tốt, thu được hợp chất polyol mà không sử dụng phản ứng polyme hóa mở vòng của ete vòng. Chế phẩm nhựa trộn sơ bộ theo sáng chế chứa ít nhất một hợp chất polyol và chất tạo bọt trên cơ sở hydrocacbon, khác biệt ở chỗ, hợp chất polyol này chứa polyete este polyol (A) thu được bằng cách cho polyete polyol phản ứng với axit béo và/hoặc este của axit béo, polyete polyol này thu được bằng cách ngưng tụ rượu polyhydric chứa rượu ba lần hoặc rượu nhiều lần hơn với lượng lớn hơn hoặc bằng 50% mol. Sáng chế còn đề cập đến chế phẩm dùng để tạo bột polyuretan cứng chứa chế phẩm nhựa trộn sơ bộ và polyisoxyanat, và bột polyuretan cứng thu được từ chế phẩm này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chế phẩm nhựa trộn sơ bộ chứa hợp chất polyol và chất tạo bọt trên cơ sở hydrocacbon, khác biệt ở chỗ, hợp chất polyol này chứa polyete este polyol thu được bằng cách cho polyete polyol, thu được từ quá trình ngưng tụ loại nước của rượu ba lần hoặc rượu nhiều lần hơn, phản ứng với axit béo và/hoặc este của axit béo. Sáng chế còn đề cập đến chế phẩm dùng để tạo bọt polyuretan cứng chứa chế phẩm nhựa trộn sơ bộ và polyisoxyanat, và bọt polyuretan cứng thu được từ chế phẩm này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Cho đến nay, polyete polyol là nguyên liệu để sản xuất bọt polyuretan cứng được tạo ra bằng cách polyme hóa mở vòng của các hợp chất ete vòng như etylen oxit, propylen oxit và tetrahydrofuran với sự có mặt của hợp chất hydro hoạt tính làm chất khơi mào. Phương pháp này có lợi ở chỗ phản ứng có thể diễn ra trong điều kiện tương đối êm dịu do các hợp chất ete vòng có hoạt tính cao, và còn do polyete polyol được tạo ra bằng phương pháp có sự phân bố trọng lượng phân tử hẹp. Tuy nhiên, các hợp chất ete vòng này có điểm sôi thấp và độc tính cao nên khó bảo quản và xử lý chúng trong quá trình tổng hợp.

Ngoài ra, do tính chất của phản ứng, số nhóm hydroxyl trung bình trong polyete polyol thu được từ các hợp chất ete vòng không lớn hơn số lượng nguyên tử hydro hoạt tính trong chất khơi mào. Trong một số trường hợp, số nhóm hydroxyl trung bình có thể bị giảm đi do sự xuất hiện của các phản ứng phụ trong quá trình phản ứng. Do polyete polyol dùng để sản xuất bọt polyuretan cứng cần số nhóm hydroxyl rất lớn, chất khơi mào được sử dụng để tạo ra các polyete polyol này bằng phương pháp sản xuất trên đây cần được chọn từ các chất khơi mào có số nhóm hydroxyl lớn như pentaerytritol, sorbitol và đường. Tuy nhiên, các chất khơi mào có số nhóm hydroxyl lớn thường là chất rắn và khó xử lý chúng làm chất khơi mào.

Mặt khác, polyete polyol cũng có thể được tạo ra bằng cách ngưng tụ loại nước

của rượu. Về mặt lý thuyết, phương pháp này có thể làm tăng số nhóm hydroxyl trong mỗi phân tử polyete polyol bằng cách sử dụng rượu là hợp chất polyol có số nhóm hydroxyl trong mỗi phân tử lớn hơn hoặc bằng 3. Ví dụ về các polyete polyol thu được bằng cách ngưng tụ loại nước của các hợp chất polyol có số nhóm hydroxyl trong mỗi phân tử lớn hơn hoặc bằng 3 này bao gồm các hợp chất polyglyxerol thu được bằng cách ngưng tụ loại nước của glyxerol với sự có mặt của kiềm (Tài liệu sáng chế 1 và 2). Trong khi các hợp chất polyglyxerol được sử dụng làm hợp chất polyol trong quá trình sản xuất bột polyuretan cứng cần có mức độ ngưng tụ cao, các hợp chất polyglyxerol được ngưng tụ ở mức cao lại có độ nhớt rất cao. Do đó, việc sử dụng các hợp chất polyol này một mình trong quá trình sản xuất bột polyuretan cứng gặp khó khăn. Các kỹ thuật đã được phát triển sau đó trong đó polyete polyol có độ nhớt thấp thu được bằng cách ngưng tụ glyxerol kết hợp với rượu một lần hoặc rượu hai lần (Tài liệu sáng chế 3 và 4).

Các hợp chất cloflocacbon là chất tạo bột truyền thống được sử dụng trong bột polyuretan cứng trong khoảng thời gian dài. Tuy nhiên, do chúng có nguy cơ làm cạn kiệt tầng ozon và làm trái đất nóng lên ở mức cao, việc sử dụng hợp chất cloflocacbon đã bị hạn chế hoặc cấm và hợp chất này được thay thế dần bằng các chất tạo bột khác, ví dụ, các chất tạo bột trên cơ sở hydrocacbon như pentan, isopentan và xyclopentan, và nước. Trong quá trình sử dụng nước làm chất tạo bột, các vật liệu bột được sản xuất bằng cách tạo ra cacbon dioxit nhờ phản ứng giữa isoxyanat và nước. Tuy nhiên, các vật liệu bột này có nhược điểm là tính giòn do sự tạo ra các liên kết ure đồng thời. Do đó, việc sản xuất bột polyuretan cứng cần sử dụng chất tạo bột trên cơ sở hydrocacbon.

Tuy nhiên, khi các chất tạo bột trên cơ sở hydrocacbon được sử dụng để tạo ra chế phẩm nhựa trộn sơ bộ chứa polyete polyol đã ngưng tụ nêu trên, chế phẩm nhựa trộn sơ bộ này bị tách thành các pha, cụ thể là có tính ổn định khi bảo quản kém do polyete polyol ngưng tụ có tính ưa nước rất cao.

Tính ổn định khi bảo quản của chế phẩm nhựa trộn sơ bộ có thể được đảm bảo bằng cách làm gia tăng tính tương hợp giữa chất tạo bột và hợp chất polyol. Tuy nhiên, đã có báo cáo rằng tính tương hợp rất cao dẫn đến sự giảm tính dẫn nhiệt của bột thu được (Tài liệu không phải sáng chế 1).

Tài liệu sáng chế 1: JP-A-H02-172938

Tài liệu sáng chế 2: JP-A-H07-216082

Tài liệu sáng chế 3: WO 2008/053780

Tài liệu sáng chế 4: WO 2009/131141

Tài liệu không phải sáng chế 1: *Proceedings of the Polyuretans 1995 Conference*, trang 292, S. Matsumoto et al.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đã được tạo ra để giải quyết các vấn đề gặp phải trong lĩnh vực này như đã nêu trên. Sáng chế đề xuất chế phẩm nhựa trộn sơ bộ chứa hợp chất polyol và chất tạo bọt trên cơ sở hydrocacbon trong khi vẫn có tính ổn định khi bảo quản tốt, thu được hợp chất polyol mà không cần sử dụng phản ứng polyme hóa mở vòng của ete vòng.

Ví dụ, sáng chế đề xuất đối tượng được nêu trong các mục từ [1] đến [11] sau đây.

[1] Chế phẩm nhựa trộn sơ bộ chứa ít nhất một hợp chất polyol và chất tạo bọt trên cơ sở hydrocacbon, khác biệt ở chỗ,

hợp chất polyol chứa polyete este polyol (A) thu được bằng cách cho polyete polyol phản ứng với axit béo và/hoặc este của axit béo, polyete polyol này thu được bằng cách ngưng tụ rượu polyhydric chứa rượu ba lần hoặc rượu nhiều lần hơn với lượng lớn hơn hoặc bằng 50%.

[2] Chế phẩm nhựa trộn sơ bộ được mô tả trong mục [1], trong đó hợp chất polyol chứa:

- (1) polyete este polyol (A) với lượng ít nhất 10 phần trọng lượng; và
- (2) hợp chất polyol bổ sung với lượng nằm trong khoảng từ 0 đến 90 phần trọng lượng (trong đó tổng lượng của thành phần (1) và (2) là 100 phần trọng lượng).

[3] Chế phẩm nhựa trộn sơ bộ được mô tả trong mục [1], trong đó rượu ba lần hoặc rượu nhiều lần hơn là glyxerol.

[4] Chế phẩm nhựa trộn sơ bộ được mô tả trong mục [1], trong đó rượu polyhydric là glyxerol.

[5] Chế phẩm dùng để tạo bọt polyuretan cứng chứa chế phẩm nhựa trộn sơ bộ được mô tả trong mục bất kỳ trong số các mục từ [1] đến [4], và polyisoxyanat.

[6] Bọt polyuretan cứng thu được bằng cách cho chế phẩm nhựa trộn sơ bộ được mô tả trong mục bất kỳ trong số các mục từ [1] đến [4], phản ứng với

polyisoxyanat.

[7] Chế phẩm nhựa trộn sơ bộ được mô tả trong mục bất kỳ trong số các mục từ [1] đến [4], trong đó polyete este polyol (A) có chỉ số hydroxyl nằm trong khoảng từ 200 đến 600mg KOH/g.

[8] Chế phẩm nhựa trộn sơ bộ được mô tả trong mục bất kỳ trong số các mục từ [1] đến [4], trong đó polyete este polyol (A) có độ nhớt ở nhiệt độ 25°C không lớn hơn 50000 mPa·s.

[9] Chế phẩm nhựa trộn sơ bộ được mô tả trong mục bất kỳ trong số các mục từ [1] đến [4], trong đó polyete este polyol (A) có số nhóm chức trung bình lớn hơn hoặc bằng 3.

[10] Chế phẩm nhựa trộn sơ bộ được mô tả trong mục bất kỳ trong số các mục từ [1] đến [4], trong đó axit béo và/hoặc este của axit béo chứa axit béo không no và/hoặc este của axit béo không no với lượng lớn hơn hoặc bằng 50% trọng lượng.

[11] Chế phẩm nhựa trộn sơ bộ được mô tả trong mục bất kỳ trong số các mục từ [1] đến [4], trong đó axit béo và/hoặc este của axit béo chứa axit béo no có từ 10 đến 14 nguyên tử cacbon và/hoặc hợp chất este của axit béo no có từ 10 đến 14 nguyên tử cacbon, với lượng lớn hơn hoặc bằng 50% trọng lượng.

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Theo sáng chế, có thể dễ dàng thu được các polyete este polyol có số nhóm hydroxyl lớn trong khi vẫn có độ nhớt thấp. Polyete este polyol có thể được trộn lẫn cùng với chất tạo bột trên cơ sở hydrocacbon để có tính tương hợp rất tốt, nhờ đó thu được chế phẩm nhựa trộn sơ bộ có tính ổn định khi bảo quản rất tốt. Chế phẩm nhựa trộn sơ bộ này có thể dùng để sản xuất bột polyuretan cứng. Bột polyuretan cứng thu được bằng cách sử dụng chế phẩm nhựa trộn sơ bộ này có thể được dùng làm vật liệu cách nhiệt trong các sản phẩm như panen xây dựng, tủ lạnh, tủ đông và ống dẫn, và làm chi tiết đỡ trong các cấu trúc như nhà và xe.

Mô tả chi tiết sáng chế

1. Chế phẩm nhựa trộn sơ bộ

Chế phẩm nhựa trộn sơ bộ theo sáng chế chứa ít nhất một hợp chất polyol và chất tạo bột trên cơ sở hydrocacbon. Hợp chất polyol này chứa polyete este polyol (A)

thu được bằng cách cho polyete polyol phản ứng với axit béo và/hoặc este của axit béo, polyete polyol này thu được bằng cách ngưng tụ rượu polyhydric chứa rượu ba lần hoặc rượu nhiều lần hơn với lượng lớn hơn hoặc bằng 50% mol (tổng lượng (các) rượu polyhydric bằng 100% mol).

Trong bản mô tả này, thuật ngữ "chế phẩm nhựa trộn sơ bộ" là chế phẩm được sử dụng trong quá trình sản xuất bột polyuretan cứng mà không chứa polyisoxyanat được mô tả sau đây.

(1) Hợp chất polyol

Polyete este polyol (A)

Polyete este polyol (A) theo sáng chế là hợp chất polyol dùng để sản xuất bột polyuretan cứng mà không cần sử dụng phản ứng polyme hóa mở vòng của hợp chất ete vòng như etylen oxit, propylen oxit, butylen oxit hoặc tetrahydrofuran. Chế phẩm nhựa trộn sơ bộ chứa polyete este polyol (A) và chất tạo bột trên cơ sở hydrocacbon có tính ổn định khi bảo quản rất tốt có thể là do polyete este polyol (A) thu được bằng cách ngưng tụ hợp chất polyete với axit béo cụ thể và nhờ đó thu được tính kỵ nước cao.

Thông thường, polyete este polyol (A) có thể thu được bằng cách ete hóa rượu polyhydric chứa rượu ba lần hoặc rượu nhiều lần hơn với lượng 50% mol bằng cách ngưng tụ loại nước để tạo ra polyete polyol, và sau đó este hóa polyete polyol này bằng axit béo và/hoặc este của axit béo bằng cách ngưng tụ loại nước.

Polyete polyol

Rượu polyhydric

Không có giới hạn cụ thể về rượu polyhydric. Khi tính đến giới hạn dưới của nhiệt độ phản ứng, các rượu polyhydric có điểm sôi cao hơn hoặc bằng 160°C là được ưu tiên.

Theo sáng chế, việc sử dụng rượu ba lần hoặc rượu nhiều lần hơn làm cho hợp chất polyol có đủ số nhóm chức để sử dụng trong quá trình sản xuất bột polyuretan cứng. Tỷ lệ của rượu ba lần hoặc rượu nhiều lần hơn thường là không nhỏ hơn 50% mol so với lượng (các) rượu polyhydric là 100% mol. Để tạo ra hợp chất polyol có số nhóm chức lớn hơn, tốt hơn nếu tỷ lệ này nằm trong khoảng từ 70 đến 100% mol, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 90 đến 100% mol. Nếu tỷ lệ rượu ba lần hoặc rượu

nhiều lần hơn nhỏ hơn 50% mol, hợp chất polyol thu được không có đủ số nhóm chức và việc sử dụng hợp chất polyol này gây ra hiện tượng co ngót của bột polyuretan cứng.

Ví dụ về rượu ba lần hoặc rượu nhiều lần hơn bao gồm glyxerol, trimetyloletan, trimetylolpropan, 1,2,6-hexantriol, pentaerythritol, diglyxerol, ditrimetylolpropan, dipentaerythritol, metyl glucosit và glucoza. Rượu ba lần dạng lỏng là có lợi do chúng dễ sử dụng. Do đó, tốt hơn nếu glyxerol và diglyxerol được sử dụng, và tốt hơn nữa nếu glyxerol có độ nhớt thấp được sử dụng.

Theo sáng chế, các rượu polyhydric có thể bao gồm cả rượu hai lần để làm giảm độ nhớt của hợp chất polyol.

Tỷ lệ của rượu hai lần có thể nằm trong khoảng từ 50% mol đến 0% mol, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 30 đến 0% mol, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 10 đến 0% mol, so với lượng các rượu polyhydric là 100% mol.

Không có giới hạn cụ thể về rượu hai lần, và ví dụ về các rượu này bao gồm etylen glycol, dietylen glycol, trietylen glycol, propylen glycol, 1,3-propandiol, dipropylen glycol, tripropylen glycol, 1,2-butandiol, 1,3-butandiol, 1,4-butandiol, 2,3-butandiol, 1,5-pentandiol, neopentyl glycol, 1,6-hexandiol, hexylen glycol, 1,7-heptandiol, 1,8-octandiol, 1,9-nonandiol, 1,10-decandiol, 1,4-xyclohexandiol, isosorbit, bisphenol A, catechol, 4-t-butylcatechol, hydroquinon, 2-t-butylhydroquinon, resorxinol, rượu p-hydroxyphenetylic, 1,4-dihydroxynaphtalen, 1,4-dihydroxyanthraquinon, polyetylen glycol 200 và polyetylen glycol 400. Các rượu hai lần có bán trên thị trường có thể được sử dụng, ví dụ về các rượu này bao gồm ACTOCOL KB-280, ACTOCOL KB-300, ACTOCOL ES-41, ACTOCOL ES-01, ACTOCOL D-280 và ACTOCOL D-400, sản phẩm của công ty Mitsui Chemicals, Inc.

Các rượu polyhydric có thể được sử dụng một mình, hoặc hai hoặc nhiều rượu này có thể được sử dụng kết hợp.

Tốt hơn, nếu glyxerol được sử dụng làm rượu polyhydric do glyxerol là chất lỏng và dễ xử lý khi nó được nạp vào và còn do việc sử dụng glyxerol là cách dễ dàng để thu được hợp chất polyol có đủ số nhóm chức bằng cách ngưng tụ.

Chất xúc tác ete hóa ngưng tụ

Phản ứng ngưng tụ loại nước của rượu polyhydric được tiến hành bằng cách sử dụng chất xúc tác ete hóa ngưng tụ. Tốt hơn là sử dụng các chất xúc tác đã biết được

sử dụng trong phản ứng ngưng tụ của glyxerol như các chất xúc tác có tính kiềm, chất xúc tác có tính axit và chất xúc tác có tính axit dạng rắn. Không có giới hạn cụ thể về nồng độ chất xúc tác. Ví dụ, tốt hơn nếu nồng độ chất xúc tác nằm trong khoảng từ 0,01 đến 10% mol so với tổng số nhóm hydroxyl của tất cả các thành phần rượu như glyxerol, tuy nhiên không có giới hạn cụ thể về nồng độ này.

Ví dụ về các chất xúc tác có tính kiềm bao gồm các hydroxit, muối cacbonat và các oxit của kim loại kiềm và kim loại kiềm thổ như natri, lithi, kali, canxi, xesi và magie, và các chất xúc tác phosphazen như tris[tris(dimethylamino)phosphoranylidene] phosphoric triamit (PZO), tetrakis[tris(dimethylamino)phosphoranylideneamino] phosphoni hydroxit (PZN) và tris[tris(dimethylamino)phosphoranylideneamino] phosphin sulfua (PZS).

Ví dụ về các chất xúc tác có tính axit bao gồm iot, hydro iodua, axit sulfuric, axit phosphoric, axit flosulfuric, axit phosphotungstic, axit metansulfonic, axit triflometansulfonic, axit octansulfonic, axit 1,1,2,2-tetrafloetansulfonic, axit benzensulfonic và axit para-toluensulfonic.

Không có giới hạn cụ thể về chất xúc tác có tính axit dạng rắn và các chất xúc tác thông thường này bất kỳ có thể được sử dụng. Các ví dụ bao gồm các chất xúc tác thu được bằng cách thấm ướt các muối silicat như muối silicat smectit, đất sét axit, đất sét hoạt hóa và vermiculit bằng các axit vô cơ hoặc hữu cơ, sau đó làm khô. Ví dụ về các axit vô cơ bao gồm axit clohydric, axit sulfuric, axit nitric, axit phosphoric, axit polyphosphoric, axit phosphor và axit percloric. Ví dụ về các axit hữu cơ bao gồm axit formic, axit axetic, axit oxalic, axit monocloaxetic, axit trifloaxetic, axit triflometansulfonic, axit para-toluensulfonic, axit boric, axit tungstic, axit molybdic, axit vanadic, axit cromic và axit dị đa.

Phản ứng ete hóa ngưng tụ loại nước

Phản ứng ngưng tụ của rượu polyhydric có thể được tiến hành bằng cách sử dụng loại thiết bị phản ứng bất kỳ miễn là thiết bị này được lắp dụng cụ có khả năng chung cất nước sinh ra trong phản ứng. Ví dụ về các thiết bị phản ứng là thiết bị sao cho cột chưng cất được nối với phần trên của bình phản ứng và thiết bị ngưng tụ khác được nối với cột này.

Cột chưng cất được sử dụng để đun hồi lưu các thành phần vẫn cần được cho tham gia phản ứng như rượu polyhydric làm chất ban đầu và các sản phẩm có trọng

lượng phân tử thấp trở lại thiết bị phản ứng trong khi xả ra các thành phần không cần thiết như nước được sinh ra trong phản ứng bằng thiết bị ngưng tụ. Không có giới hạn cụ thể về số công đoạn theo lý thuyết trong cột chưng cất nhưng số công đoạn này thường nằm trong khoảng từ 1 đến 20. Không có giới hạn cụ thể về vật chèn trong cột chưng cất nhưng các vật chèn như vòng Raschig, vòng kẹp Berl, vật chèn loại McMahon, vật chèn loại Canon, vật chèn loại Stedman, vật chèn loại Sulzer và vật chèn loại Dixon có thể thường được sử dụng. Không có giới hạn cụ thể về nhiệt độ của cột chưng cất và nhiệt độ này có thể được kiểm soát đến mức thích hợp bằng cách sử dụng cột làm nguội hoặc cột gia nhiệt.

Thiết bị ngưng tụ được sử dụng để ngưng tụ nước và các phân đoạn có điểm sôi thấp do phản ứng phụ tạo ra. Các sản phẩm này thường được ngưng tụ bằng cách sử dụng môi trường làm nguội. Không có giới hạn cụ thể về nhiệt độ của môi trường làm nguội nhưng nhiệt độ này thường nằm trong khoảng từ -30°C đến 60°C .

Không có giới hạn cụ thể về nhiệt độ phản ứng trong quá trình ngưng tụ loại nước, miễn là quá trình ngưng tụ loại nước có thể được khơi mào ở nhiệt độ này. Nhiệt độ phản ứng thường nằm trong khoảng từ 160 đến 280°C , và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 200 đến 270°C . Không có giới hạn cụ thể về áp suất trong quá trình phản ứng, và phản ứng có thể được tiến hành ở áp suất bình thường, áp suất giảm hoặc áp suất tăng miễn là phần lớn rượu polyhydric sẽ không bị chưng cất cùng với nước.

Trong trường hợp có nhiều rượu polyhydric được sử dụng, tất cả các rượu này có thể được trộn lẫn với nhau và có thể được cho phản ứng với sự có mặt của chất xúc tác. Theo cách khác, một số rượu có thể được ngưng tụ trước và các rượu còn lại có thể được bổ sung hoặc nhỏ giọt trong quá trình phản ứng ngưng tụ.

Không có giới hạn cụ thể về chỉ số hydroxyl của polyete polyol khi kết thúc quá trình este hóa, miễn là polyete este polyol (A) thu được bằng quá trình este hóa sẽ có chỉ số hydroxyl nằm trong khoảng từ 200 đến 600mg KOH/g . Tốt hơn, nếu chỉ số hydroxyl của polyete polyol nằm trong khoảng từ 400 đến 1400mg KOH/g , và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 600 đến 1200mg KOH/g .

Khi chỉ số hydroxyl quá thấp, polyete polyol có độ nhớt rất cao và do đó độ nhớt của hợp chất polyol sau khi este hóa tăng lên. Khi chỉ số hydroxyl quá cao, quá trình ngưng tụ được tiến hành ở mức độ không đủ, điều này làm cho khó thu được độ cứng cần thiết của bọt polyuretan cứng.

Tinh chế polyete polyol

Polyete polyol thu được có thể được tinh chế để loại bỏ chất xúc tác, hoặc có thể được este hóa ngưng tụ trong bước tiếp theo một cách trực tiếp mà không cần quá trình tinh chế cụ thể bất kỳ. Kỹ thuật bất kỳ trong số các kỹ thuật tinh chế đã biết có thể được chọn theo loại chất xúc tác được sử dụng.

Khi chất xúc tác là chất xúc tác có tính kiềm như kali hydroxit, natri hydroxit, kali cacbonat hoặc chất xúc tác phosphazen, chất xúc tác này có thể được loại bỏ bằng cách trung hòa kiềm bằng axit như axit clohydric, axit axetic hoặc axit oxalic, sau đó lọc, hoặc bằng cách loại bỏ các cation bằng cách sử dụng nhựa trao đổi cation. Trong trường hợp chất xúc tác có tính axit như axit sulfuric, axit para-toluensulfonic, axit clohydric hoặc axit phosphoric, chất xúc tác này có thể được loại bỏ bằng cách trung hòa axit bằng bazơ như natri hydroxit, kali hydroxit hoặc kali cacbonat, sau đó lọc, hoặc bằng cách loại bỏ các anion bằng cách sử dụng nhựa trao đổi anion. Trong trường hợp hợp chất polyol có màu, thành phần tạo màu có thể được loại bỏ bằng cách hấp phụ vào chất hấp phụ như than hoạt tính.

Axit béo và/hoặc este của axit béo

Không có giới hạn cụ thể về các axit béo và/hoặc este của axit béo. Tuy nhiên, các axit béo có từ 10 đến 24 nguyên tử cacbon và/hoặc các hợp chất este của axit béo có từ 10 đến 24 nguyên tử cacbon là được ưu tiên. Ví dụ về các axit béo và/hoặc este của axit béo này bao gồm axit capric, axit lauric, axit myristic, axit palmitic, axit stearic, axit oleic, axit linolic, axit linolenic, axit arachidic, axit arachidonic, axit behenic và axit lignoxeric; các hợp chất este của các axit béo này; các axit béo thu được bằng cách thủy phân dầu và chất béo tự nhiên như axit béo của dầu đậu tương, axit béo của dầu cọ, axit béo của dầu hạt cọ, axit béo của dầu dừa, axit béo của dầu hướng dương, axit béo của dầu hạt cải và axit béo của dầu hạt bông; và các hợp chất este của các axit béo này. Ví dụ về các hợp chất este bao gồm este metyl, este etyl và este propyl.

Để thu được hợp chất polyol lỏng có tính tương hợp cao với chất tạo bọt trên cơ sở hydrocacbon, tốt hơn nếu axit béo và/hoặc este của axit béo có số nguyên tử cacbon trên đây được sử dụng với tỷ lệ không nhỏ hơn 50% trọng lượng, tốt hơn nữa là không nhỏ hơn 70% trọng lượng, và vẫn tốt hơn nữa là không nhỏ hơn 80% trọng lượng so với tổng lượng của (các) axit béo và/hoặc (các) este của axit béo được sử dụng trong

sáng chế. Nếu axit béo có số nguyên tử cacbon nhỏ hơn hoặc bằng 9 được sử dụng với lượng lớn hơn 50% trọng lượng so với tổng lượng (các) axit béo và/hoặc (các) este của axit béo, tính kỵ nước cũng được giảm đi làm cho hợp chất polyol có thể bị tách ra khi nó được trộn lẫn cùng với chất tạo bột trên cơ sở hydrocacbon. Nếu axit béo có số nguyên tử cacbon lớn hơn hoặc bằng 25 và/hoặc este của axit béo này được sử dụng với lượng lớn hơn 50% trọng lượng, độ kết tinh của hợp chất polyol cũng tăng lên làm cho hợp chất polyol trở thành chất rắn, do đó việc tạo ra vật liệu bột polyuretan gặp khó khăn.

Nếu các axit béo và/hoặc este của axit béo chứa lượng lớn axit béo no có từ 16 đến 24 nguyên tử cacbon, xuất hiện nguy cơ là polyete este polyol (A) thu được có thể bị hóa rắn. Do đó, tốt hơn là khi các axit béo và/hoặc este của axit béo chứa axit béo no và/hoặc este của axit béo no, các thành phần của axit béo chứa axit béo no có từ 10 đến 14 nguyên tử cacbon và/hoặc hợp chất este của axit béo no có từ 10 đến 14 nguyên tử cacbon, với lượng lớn hơn hoặc bằng 50% trọng lượng.

Cũng tốt hơn nếu các axit béo hoặc este của axit béo chứa axit béo không no và/hoặc este của axit béo không no, với lượng lớn hơn hoặc bằng 50% trọng lượng.

Phản ứng este hóa ngưng tụ

Phản ứng este hóa có thể được tiến hành bằng cách sử dụng loại thiết bị phản ứng bất kỳ miễn là thiết bị này được lắp dụng cụ có khả năng chung cất nước sinh ra trong phản ứng. Ví dụ, phản ứng ngưng tụ có thể được thực hiện ở nhiệt độ cao trong khí trơ như khí nitơ khi không có mặt dung môi, hoặc có thể được thực hiện bằng phương pháp polyme hóa đã biết như polyme hóa dung dịch. Không có giới hạn cụ thể về nhiệt độ trong quá trình ngưng tụ ở nhiệt độ cao khi không có mặt dung môi, miễn là quá trình ngưng tụ loại nước hoặc ngưng tụ tách rượu có thể diễn ra ở nhiệt độ này. Nhiệt độ nằm trong khoảng từ 160°C đến 260°C thường được ưu tiên. Áp suất trong quá trình phản ứng có thể là áp suất bất kỳ trong số áp suất tăng, áp suất bình thường hoặc áp suất giảm miễn là quá trình ngưng tụ loại nước hoặc ngưng tụ loại rượu có thể thực hiện được. Theo quan điểm về hiệu suất phản ứng, tốt hơn nếu phản ứng được tiến hành ở áp suất bình thường hoặc áp suất giảm.

Quá trình este hóa có thể được xúc tác bằng các chất xúc tác, ví dụ, các chất xúc tác chứa thiếc như thiếc octoat và dibutyltin dilaorat, các chất xúc tác chứa titan như titan tetra-butoxit mạch thẳng, titan tetraisopropoxit và titan lactat, và các chất xúc tác

khác như chất xúc tác este hóa đã biết như chất xúc tác bismut.

Polyete este polyol (A)

Polyete este polyol (A) theo sáng chế có chỉ số axit nằm trong khoảng từ 0 đến 5mg KOH/g, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0 đến 3mg KOH/g, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0 đến 2mg KOH/g. Chỉ số axit bất kỳ lớn hơn 5mg KOH/g là không có lợi do khả năng phản ứng trong phản ứng tạo uretan bị giảm đi.

Tốt hơn, nếu polyete este polyol (A) theo sáng chế có chỉ số hydroxyl nằm trong khoảng từ 200 đến 600mg KOH/g, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 300 đến 550mg KOH/g. Chỉ số hydroxyl bất kỳ nhỏ hơn 200mg KOH/g dẫn đến làm mềm bột, và khó thu được bột cứng. Nếu chỉ số hydroxyl lớn hơn 600mg KOH/g, lượng axit béo cần được đưa vào là nhỏ. Cụ thể là axit béo và polyete polyol không phản ứng có thể vẫn còn và tách ra khỏi hợp chất polyol.

Tốt hơn, nếu polyete este polyol (A) theo sáng chế có độ nhớt ở nhiệt độ 25°C không lớn hơn 50000 mPa·s, và tốt hơn nữa là không lớn hơn 20000 mPa·s. Khi độ nhớt lớn hơn 50000 mPa·s, hợp chất polyol trở nên quá đặc nên khó tạo ra bột polyuretan. Khi độ nhớt nhỏ hơn hoặc bằng 20000 mPa·s, hợp chất polyol có thể được xử lý dễ dàng hơn.

Ngoài ra, tốt hơn nếu polyete este polyol (A) có số nhóm chức trung bình lớn hơn hoặc bằng 3, và tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 3,5. Nếu số nhóm chức trung bình nhỏ hơn 3, polyete este polyol không đảm bảo được độ bền cần thiết cho bột polyuretan cứng do số nhóm chức quá nhỏ. Để thu được bột polyuretan có đủ độ bền, tốt hơn nữa nếu số nhóm chức trung bình lớn hơn hoặc bằng 3,5.

Hợp chất polyol bổ sung

Hợp chất polyol theo sáng chế chứa polyete este polyol (A). Cụ thể là hợp chất polyol này có thể là polyete este polyol (A) ở dạng một mình hoặc hỗn hợp của hai hoặc nhiều hợp chất polyol bao gồm polyete este polyol và (các) hợp chất polyol bổ sung. Khi các hợp chất polyol chứa hợp chất polyol bổ sung, tốt hơn nếu lượng polyete este polyol (A) bằng ít nhất 10 phần trọng lượng (nằm trong khoảng từ 10 đến 100 phần trọng lượng), tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 20 đến 100 phần trọng lượng, và lượng hợp chất polyol bổ sung nằm trong khoảng từ 0 đến 90 phần trọng lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0 đến 80 phần trọng lượng so với tổng lượng hợp chất polyol được sử dụng trong sáng chế là 100 phần trọng lượng.

Không có giới hạn cụ thể về các hợp chất polyol bổ sung, miễn là các hợp chất polyol này khác với polyete este polyol (A) và có các nhóm hydroxyl ở đầu phân tử. Các ví dụ bao gồm các hợp chất polyol đã biết như polyete polyol, polyeste polyol và polyme polyol (hợp chất polyol được phân tán trong polyme).

Ví dụ về các polyete polyol được sử dụng làm hợp chất polyol bổ sung bao gồm các polyete polyol thu được bằng cách polyme hóa cộng đối với các alkylen oxit thành rượu polyhydric, amin thơm và amin béo.

Các rượu polyhydric có thể là rượu bất kỳ trong số các rượu được sử dụng để sản xuất polyete polyol. Các ví dụ cụ thể bao gồm etylen glycol, dietylen glycol, trietylen glycol, propylen glycol, dipropylen glycol, tripropylen glycol, trimetylolpropan, trimetyloetan, glyxerol, pentaerythritol, alpha-metyl glucosit, maltoza, sorbitol và sucroza. Các rượu này có thể được sử dụng một mình, hoặc nhiều rượu này có thể được sử dụng kết hợp.

Ví dụ về các amin thơm bao gồm tolylendiamin (sau đây được viết tắt là "TDA") và/hoặc TDA thô, và diphenylmetandiamin (sau đây được viết tắt là "MDA") và/hoặc MDA thô.

Ví dụ về các amin béo bao gồm etylendiamin, trietanolamin và isopropanolamin. Các amin này có thể được sử dụng một mình, hoặc nhiều amin này có thể được sử dụng kết hợp.

Các alkylen oxit có thể là oxit bất kỳ trong số các alkylen oxit được sử dụng để sản xuất polyete polyol. Ví dụ, các alkylen oxit có từ 2 đến 8 nguyên tử cacbon có thể được sử dụng. Các ví dụ cụ thể bao gồm etylen oxit, propylen oxit và butylen oxit. Cụ thể, tốt hơn nếu propylen oxit và butylen oxit được sử dụng. Các oxit này có thể được sử dụng một mình, hoặc nhiều oxit này có thể được sử dụng kết hợp.

Các polyete polyol có bán trên thị trường có thể được sử dụng, với các ví dụ bao gồm GR-84T, DA-401P, GR-33F và T-700S (tên nhãn hiệu: ACTOCOL; sản phẩm của công ty Mitsui Chemicals, Inc.).

Ví dụ về các polyeste polyol được sử dụng làm hợp chất polyol bổ sung bao gồm các hợp chất thu được bằng cách este hóa các anhydrit của axit như axit carboxylic thơm và axit carboxylic béo bằng rượu polyhydric hoặc amin béo, sau đó polyme hóa alkylen oxit, và các hợp chất này thu được bằng phản ứng ngưng tụ của axit carboxylic thơm hoặc axit carboxylic béo với các rượu polyhydric.

Ví dụ về các axit carboxylic thơm bao gồm axit phthalic, axit terephthalic, axit isophthalic và axit pyromelitic. Ví dụ về các anhydrit của axit carboxylic thơm bao gồm anhydrit phthalic và anhydrit pyromelitic.

Ví dụ về các axit carboxylic béo bao gồm axit adipic, axit succinic và axit maleic. Ví dụ về các anhydrit của axit carboxylic béo bao gồm anhydrit succinic và anhydrit maleic.

Các polyeste polyol có bán trên thị trường có thể được sử dụng, ví dụ về các hợp chất này bao gồm RMK-342 (tên nhãn hiệu: MAXIMOL; sản phẩm của công ty Kawasaki Kasei Chemicals Ltd.).

Ví dụ về các polyme polyol bao gồm các hợp chất polyme polyol thu được từ polyete polyol.

Các polyme polyol có thể thu được bằng cách polyme hóa phân tán hợp chất không no trong polyete polyol bằng cách sử dụng chất khơi mào gốc như azobisisobutyronitril, nhờ đó tạo ra hệ phân tán của các hạt polyme vinyl trong polyete polyol. Các hạt polyme vinyl này có thể là các hạt polyme vinyl của hợp chất không no, và tốt hơn nếu là các hạt polyme được tạo ra bằng cách ghép ít nhất một phần hợp chất không no với polyete polyol là môi trường phân tán trong quá trình polyme hóa phân tán.

Hợp chất không no là hợp chất có liên kết không no trong phân tử. Ví dụ về các hợp chất này bao gồm acrylonitril, styren và acrylamit. Các hợp chất không no này có thể được sử dụng một mình, hoặc hai hoặc nhiều hợp chất này có thể được sử dụng kết hợp. Quá trình sản xuất polyme polyol có thể liên quan đến các chất phụ gia như chất ổn định phân tán và chất chuyển mạch, ngoài hợp chất không no.

Không có giới hạn cụ thể về chỉ số hydroxyl của hợp chất polyol bổ sung, miễn là quá trình tạo ra bột polyuretan cứng có thể thực hiện được. Tuy nhiên, tốt hơn nếu chỉ số hydroxyl nằm trong khoảng từ 200mg KOH/g đến 800mg KOH/g.

(2) Chất xúc tác tạo uretan

Các chất xúc tác được bổ sung vào chế phẩm nhựa trộn sơ bộ theo sáng chế có thể là chất xúc tác tạo uretan bất kỳ thường được sử dụng trong quá trình tạo bột uretan như các hợp chất amin, hợp chất aziridin, hợp chất amoni bậc bốn, muối kim loại kiềm, hợp chất chì, hợp chất thiếc, hợp chất alcolat, hợp chất phenolat, halogenua kim loại và các hợp chất phức chất kim loại.

Ví dụ cụ thể về các amin bao gồm trimethylaminoethylpiperazin, triethylamin, tripropylamin, N-methylmorpholin, N-ethylmorpholin, triethylendiamin, N,N,N',N'-tetramethylhexamethylenediamin, N,N,N',N',N'-pentamethyldiethylentriamin (Polycat-5), dimethylxyclohexylamin (Polycat-8), diazobicycloundecen và 1,3,5-tris(dimethylaminopropyl)hexahydro-s-triazin (Polycat-41).

Ví dụ về các hợp chất aziridin là hợp chất 2-ethylaziridin.

Ví dụ về các hợp chất amoni bậc bốn bao gồm các muối carboxylat của amin bậc ba.

Ví dụ về các muối kim loại kiềm bao gồm kali octoat và natri axetat.

Ví dụ về các hợp chất chì bao gồm chì naphtenat và chì octoat.

Ví dụ về các hợp chất thiếc bao gồm dibutyltin diacetat và dibutyltin dilaurat.

Ví dụ về các hợp chất alcolat bao gồm natri metoxit và natri etoxit.

Ví dụ về các hợp chất phenolat bao gồm kali phenoxit, lithi phenoxit và natri phenoxit.

Ví dụ về các halogenua kim loại bao gồm sắt clorua, kẽm clorua, kẽm bromua và thiếc clorua.

Ví dụ về các hợp chất phức chất kim loại bao gồm các hợp chất phức chất kim loại như muối kim loại axetylaxeton.

Các chất xúc tác này có thể được sử dụng một mình, hoặc hai hoặc nhiều chất này có thể được sử dụng kết hợp. Tốt hơn, nếu lượng chất xúc tác nằm trong khoảng từ 0,001 đến 10 phần trọng lượng, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 5 phần trọng lượng so với tổng lượng các hợp chất polyol được sử dụng trong sáng chế là 100 phần trọng lượng.

(3) Chất tạo bọt trên cơ sở hydrocacbon

Tốt hơn, nếu chất tạo bọt trên cơ sở hydrocacbon được bổ sung vào chế phẩm nhựa trộn sơ bộ theo sáng chế là các hydrocacbon có từ 3 đến 8 nguyên tử cacbon. Các ví dụ cụ thể bao gồm propan, n-butan, isobutan, n-pentan, isopentan, neopentan, n-hexan, isohexan, n-heptan, isoheptan, xyclopentan, xyclohexan và xycloheptan. Các hydrocacbon này có thể được sử dụng một mình, hoặc nhiều hydrocacbon này có thể được sử dụng kết hợp. Trong số các hydrocacbon này, tốt hơn nếu xyclopentan và isopentan có thể được sử dụng. Cụ thể, xyclopentan là được ưu tiên.

Theo sáng chế, nước có thể được sử dụng làm chất tạo bọt bổ sung. Nước này

thường là nước trao đổi ion hoặc nước cất. Trong một số trường hợp, nước dùng trong công nghiệp có thể được sử dụng làm chất này.

Theo sáng chế, hợp chất cloflocarbon có thể được sử dụng làm chất tạo bọt bổ sung. Ví dụ về các hợp chất cloflocarbon này bao gồm HCFC-141b, HFC-245fa và HFC-365mfc.

Tốt hơn, nếu lượng chất tạo bọt nằm trong khoảng từ 1 đến 50 phần trọng lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 2 đến 40 phần trọng lượng, và đặc biệt tốt hơn là nằm trong khoảng từ 5 đến 30 phần trọng lượng so với tổng lượng các hợp chất polyol là 100 phần trọng lượng.

(4) Các chất phụ gia

Chất ổn định tạo bọt

Chế phẩm nhựa trộn sơ bộ theo sáng chế có thể chứa chất ổn định tạo bọt, nếu cần. Các chất ổn định tạo bọt có thể là chất hoạt động bề mặt hữu cơ chứa silic thông thường. Các ví dụ cụ thể bao gồm dẫn xuất silicon (polydimethylsiloxan được cải biến bằng alkylen oxit kết thúc mạch bằng nhóm chức như nhóm alkoxy hoặc nhóm OH hoạt tính). Ví dụ về các chất ổn định tạo bọt còn bao gồm các chất còn được gọi là chất hoạt động bề mặt không ion như polyoxyetylen octadexylamin và alkylolamit của axit béo mạch dài. Ví dụ cụ thể về các chất ổn định tạo bọt bao gồm các chất có tên thương mại là SZ-1127, SZ-1142, SZ-1605, SZ-1642, SZ-1645, SZ-1649, SZ-1655, SZ-1675, SZ-1694, SZ-1711, L-580, L-5740, L-5420, L-5421, L-5440, SF-2935F, SF-2938F, SF-2940F, SF-2945F, SF-2908, SRX-294A, SH-190, SH-192 và SH-193 (sản phẩm của công ty Toray Dow Corning Silicone Co., Ltd.); F-327, F-345, F-305, F-388 và F-394 (sản phẩm của công ty Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.); và TG-B-8404, TG-B-8461, TG-B-8462, TG-B-8466, TG-B-8467 và TG-B-8474 (chất ổn định tạo bọt chứa silicon, sản phẩm của công ty Evonik Japan Co., Ltd.). Các chất ổn định tạo bọt này có thể được sử dụng một mình, hoặc hai hoặc nhiều chất này có thể được sử dụng kết hợp. Tốt hơn, nếu lượng chất ổn định tạo bọt nằm trong khoảng từ 0,1 đến 10 phần trọng lượng, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1 đến 5 phần trọng lượng so với tổng lượng hợp chất polyol là 100 phần trọng lượng.

Chất kéo dài mạch hoặc chất tạo liên kết ngang

Chế phẩm nhựa trộn sơ bộ theo sáng chế có thể chứa chất kéo dài mạch hoặc chất tạo liên kết ngang, nếu cần. Khi các thành phần này được sử dụng, tốt hơn nếu

lượng của chúng nằm trong khoảng từ 0,1 đến 5 phần trọng lượng, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 3 phần trọng lượng so với tổng lượng hợp chất polyol là 100 phần trọng lượng.

Ví dụ về các chất kéo dài mạch bao gồm các rượu hai lần như etylen glycol, propylen glycol, dietylen glycol, trietylen glycol, 1,3-butandiol và 1,4-butandiol.

Ví dụ về các chất tạo liên kết ngang bao gồm các rượu polyhydric như glyxerol và diglyxerol; các hợp chất alkanolamin như trietanolamin, dietanolamin và monoetanolamin; các hợp chất amin béo như etylendiamin, dietyltriemin và trietyltetramin; các amin thơm như anilin, 2,4-tolylendiamin và 2,6-tolylendiamin; các rượu thơm như bisphenol A, bisphenol F, hydroquinon, resorxin, novolac và resol; pentaerytritol và sorbitol.

Các chất phụ gia khác

Nhiều chất phụ gia khác có thể được bổ sung vào chế phẩm nhựa trộn sơ bộ của sáng chế, tùy theo ứng dụng hoặc mục đích. Ví dụ về các chất phụ gia này bao gồm chất làm chậm cháy, chất chống oxy hóa, chất tạo màu và chất làm giảm độ nhớt.

Chế phẩm nhựa trộn sơ bộ theo sáng chế có tính tương hợp rất tốt với chất tạo bột trên cơ sở hydrocacbon và còn có tính ổn định khi bảo quản rất tốt.

2. Chế phẩm dùng để tạo bột polyuretan cứng

Chế phẩm dùng để tạo bột polyuretan cứng theo sáng chế chứa chế phẩm nhựa trộn sơ bộ và hợp chất polyisoxyanat.

Hợp chất polyisoxyanat

Không có giới hạn cụ thể về hợp chất polyisoxyanat và các hợp chất polyisoxyanat hai chức hoặc nhiều chức hơn bất kỳ có thể được sử dụng. Các ví dụ bao gồm diphenylmetan diisoxyanat (sau đây được viết tắt là "MDI"), polyme MDI, tolylen diisoxyanat (sau đây được viết tắt là "TDI"), hexametylen diisoxyanat (sau đây được viết tắt là "HDI"), xylen diisoxyanat (sau đây được viết tắt là "XDI"), norbornen diisoxyanat (sau đây được viết tắt là "NBDI"), dicyclohexylmetan diisoxyanat (sau đây được viết tắt là "H12MDI"), xylylen diisoxyanat hydro hóa (sau đây được viết tắt là "H6XDI") và isophoron diisoxyanat (sau đây được viết tắt là "IPDI"). Các hợp chất polyisoxyanat này có thể được sử dụng một mình, hoặc hai hoặc nhiều hợp chất này có thể được sử dụng kết hợp. Cụ thể, tốt hơn nếu hợp chất polyisoxyanat dùng để sản xuất bột polyuretan cứng là TDI và/hoặc MDI.

Hợp chất TDI có thể chỉ là một chất đồng phân hoặc là hỗn hợp các chất đồng phân. Cụ thể, chất đồng phân ở vị trí 2,4 (100% 2,4-TDI), chất đồng phân ở vị trí 2,4/chất đồng phân ở vị trí 2,6 = 80/20 hoặc 65/35 (theo khối lượng), hỗn hợp các chất đồng phân này, hoặc TDI thô chứa hắc ín đa chức (ví dụ, TDI-TRC, sản phẩm của công ty Mitsui Chemicals, Inc.) có thể được sử dụng.

Các ví dụ được ưu tiên của hợp chất MDI bao gồm các hợp chất trên cơ sở chất đồng phân ở vị trí 4,4' (4,4'-MDI), và polyme MDI chứa thành phần có ba vòng hoặc nhiều vòng hơn (ví dụ, loạt sản phẩm COSMONATE của công ty Mitsui Chemicals, Inc.).

Cũng có thể sử dụng các hợp chất polyisoxyanat được cải biến như polyisoxyanurat, hợp chất polyisoxyanat được cải biến bằng carbodiimide, các hợp chất polyisoxyanat được tiền polyme hóa (các chất tiền polyme hóa thu được từ polyisoxyanat và hợp chất polyol nêu trên và có nhóm isoxyanat ở đầu phân tử) và các hợp chất polyisoxyanat được cải biến bằng urethodion. Hợp chất polyisoxyanat và các sản phẩm được cải biến của nó có thể được sử dụng một mình, hoặc hai hoặc nhiều chất này có thể được sử dụng kết hợp.

Theo sáng chế, chế phẩm nhựa trộn sơ bộ và hợp chất polyisoxyanat có thể được sử dụng theo tỷ lệ bất kỳ mà không có giới hạn. Chúng thường được sử dụng với tỷ lệ mol giữa các nhóm isoxyanat trong hợp chất polyisoxyanat và các nhóm hydro hoạt tính trong chế phẩm nhựa trộn sơ bộ nằm trong khoảng từ 50:100 đến 300:100, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 90:100 đến 150:100. Tỷ lệ giữa số mol của nhóm isoxyanat với số mol của nhóm hydro hoạt tính trong chế phẩm nhựa trộn sơ bộ bằng 100 được viết dưới dạng chỉ số NCO.

3. Bọt polyuretan cứng

Bọt polyuretan cứng theo sáng chế có thể được sản xuất bằng cách cho chế phẩm dùng để tạo bọt polyuretan cứng (cụ thể là chế phẩm nhựa trộn sơ bộ và hợp chất polyisoxyanat) phản ứng và tạo bọt với sự có mặt của chất xúc tác tạo uretan, chất tạo bọt trên cơ sở hydrocacbon và tùy ý là chất ổn định tạo bọt theo phương pháp đã biết.

Chế phẩm này có thể được tạo bọt trong điều kiện bất kỳ, nhưng tốt hơn là được tạo bọt trong khuôn có hình dạng của sản phẩm mong muốn hoặc có hình dạng tương tự với hình dạng của sản phẩm mong muốn. Tốt hơn, nếu việc trộn lẫn polyisoxyanat

và chế phẩm nhựa trộn sơ bộ diễn ra ngay trước khi tạo bọt.

Các thành phần có thể được trộn lẫn cùng nhau bằng phương pháp trộn động học, phương pháp trộn tĩnh học, hoặc kết hợp cả hai phương pháp này.

Ví dụ về các phương pháp trộn động học bao gồm phương pháp trộn có dao khuấy hoặc dụng cụ tương tự. Ví dụ về các phương pháp trộn tĩnh học bao gồm phương pháp trộn trong buồng trộn của đầu máy của thiết bị tạo bọt, và trộn trong ống nạp chất lỏng có dụng cụ như máy trộn tĩnh học.

Tốt hơn, nếu phương pháp trộn tĩnh học được chọn để thực hiện việc trộn ngay sau khi tạo bọt và trộn lẫn thành phần lỏng với thành phần khí như chất tạo bọt lý học, trong khi việc trộn lẫn các thành phần có thể được bảo quản dưới dạng hỗn hợp được tiến hành bằng phương pháp trộn động học. Nhiệt độ trộn lẫn và áp suất có thể được xác định thích hợp, nếu cần, theo chất lượng mong muốn của bọt polyuretan cứng, và các loại và thành phần hóa học của nguyên liệu ban đầu. Việc gia nhiệt có thể được thực hiện trước khi trộn lẫn, nếu cần. Ví dụ, bọt polyuretan cứng có thể thu được bằng cách trộn lẫn các thành phần ban đầu kèm theo khuấy ở nhiệt độ chất lỏng nằm trong khoảng từ 10 đến 50°C, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 15 đến 30°C, và nạp hỗn hợp này vào khuôn hở hoặc khuôn kín có nhiệt độ có thể kiểm soát dưới áp suất cao, nếu cần. Trong trường hợp này, tốt hơn nếu nhiệt độ khuôn (khuôn bằng kim loại) nằm trong khoảng từ 20 đến 110°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 30 đến 60°C, và đặc biệt tốt hơn là nằm trong khoảng từ 45 đến 55°C.

Thuật ngữ "bọt polyuretan cứng" được sử dụng trong sáng chế này dùng để chỉ bọt polyuretan có chỉ số hydroxyl (OHV) không nhỏ hơn 200 và nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh (T_g) không nhỏ hơn 100°C.

Bọt polyuretan cứng thu được từ chế phẩm dùng để tạo bọt polyuretan cứng theo sáng chế có độ bền nén, độ ổn định kích thước, độ dẫn nhiệt, đặc tính cách nhiệt và đặc tính tạo hình rất tốt. Do đó, bọt polyuretan cứng theo sáng chế có thể được sử dụng làm vật liệu cách nhiệt trong các sản phẩm như panen xây dựng, tủ lạnh, tủ đông và ống dẫn, và làm chi tiết đỡ trong các cấu trúc như nhà và xe, kể cả xe ô tô.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế sẽ được mô tả dựa trên các ví dụ sau đây. Tuy nhiên, phạm vi của sáng chế không bị giới hạn bởi các ví dụ này.

Trừ khi được chỉ rõ theo cách khác, "(các) phần" thể hiện "(các) phần trọng lượng". Các phân tích và phép đo trong các ví dụ và ví dụ so sánh được thực hiện theo các phương pháp sau đây.

Đặc tính của polyete este polyol

Chỉ số hydroxyl: chỉ số hydroxyl được xác định theo trọng lượng của kali hydroxit tính bằng mg tương ứng với các nhóm hydroxyl có mặt trong 1g polyete polyol. Phép đo được tiến hành theo Tiêu chuẩn JIS K1557, phần 6.4 "Chỉ số hydroxyl".

Chỉ số axit: chỉ số axit được xác định theo Tiêu chuẩn JIS K6901, phần 5.3.2 "chỉ số axit riêng phần".

Độ nhớt: độ nhớt được xác định ở nhiệt độ 25°C bằng cách sử dụng nhớt kế kiểu quay có tấm dạng nón (nhớt kế loại E).

Trọng lượng phân tử: khoảng 0,05g polyete polyol thu được được cân trọng lượng. Sau khi cho thêm 0,5g N,O-bis(trimethylsilyl)axetamid, thể tích được điều chỉnh đến 10ml bằng cách cho thêm hỗn hợp lỏng dimetylformamid (sau đây được viết tắt là "DMF")/tetrahydrofuran (sau đây được viết tắt là "THF") (DMF:THF = 1:9 (theo trọng lượng)). Hỗn hợp lỏng này được phân tích trên thiết bị sắc ký thẩm gel (gel permeation chromatograph: GPC) HLC-8020 (sản phẩm của TOSOH CORPORATION) trong các điều kiện sau.

Dung môi rửa giải: THF

Tốc độ dòng của dung môi rửa giải: 0,8ml/phút

Nhiệt độ của dung môi rửa giải: 40°C

Nhiệt độ cột: 40°C

Các cột: TSKgel G-3000H, G-2000H và G-1000H, sản phẩm của TOSOH CORPORATION được nối với nhau.

Thiết bị phát hiện: thiết bị phát hiện RI (chỉ số khúc xạ vi phân)

Mẫu chuẩn: Polystyren

Số nhóm chức trung bình: dựa trên trọng lượng phân tử xác định được bằng phương pháp GPC và chỉ số hydroxyl thu được bằng phương pháp đo chỉ số hydroxyl, số nhóm hydroxyl trung bình được tính toán bằng cách sử dụng công thức sau:

Số nhóm chức trung bình = (trọng lượng phân tử × chỉ số hydroxyl)/(56108 + 74 × chỉ số hydroxyl)

Tính ổn định khi bảo quản của chế phẩm nhựa trộn sơ bộ

Chế phẩm nhựa trộn sơ bộ chứa xyclopentan làm chất tạo bọt được điều chế bằng cách trộn lẫn các chất ban đầu theo tỷ lệ thành phần của chế phẩm nhựa trộn sơ bộ được mô tả trong Bảng 1. Sau khi các chất ban đầu đã được trộn lẫn, chế phẩm nhựa trộn sơ bộ được để yên trong phòng ở nhiệt độ 25°C trong 1 tuần và sau đó được đánh giá hiện tượng tách lớp bằng mắt thường. Trong Bảng 1, "AA" thể hiện rằng chế phẩm không bị tách lớp và "BB" có nghĩa là chế phẩm bị tách lớp.

Thử nghiệm khả năng phản ứng

Chế phẩm nhựa trộn sơ bộ được trộn lẫn cùng với polyisoxyanat. Thời gian từ khi trộn lẫn hợp chất polyol và polyisoxyanat bắt đầu (0 giây), thời gian tạo kem, thời gian tạo gel và thời gian không dính được xác định.

Thời gian tạo kem (Cream time: CT) (giây): Thời gian cho đến khi hỗn hợp lỏng của hợp chất polyol và polyisoxyanat bắt đầu nổi bọt.

Thời gian tạo gel (Gel time: GT) (giây): Thời gian cho đến khi hỗn hợp lỏng đã được tạo bọt trở nên quánh và gel hóa dần và tạo ra sợi nhỏ khi nhúng thanh kim loại hoặc thủy tinh mỏng vào phần trên của hỗn hợp lỏng này và nhắc lên nhanh.

Thời gian không dính (Tack-free time: TFT) (giây): khoảng thời gian cho đến khi quá trình tạo bọt kết thúc và bọt này trở nên không dính.

Đặc tính của bọt polyuretan cứng

Tỷ trọng của lớp lõi: Tỷ trọng của lớp lõi được xác định bằng phương pháp đã được mô tả trong tiêu chuẩn JIS K-6400. Tỷ trọng của lớp lõi để chỉ tỷ trọng biểu kiến theo Tiêu chuẩn trong công nghiệp của Nhật Bản (Japanese Industrial Standards: JIS). Theo sáng chế, mẫu bọt hình hộp chữ nhật được cắt từ mẫu bọt được sử dụng làm mẫu đo.

Độ dẫn nhiệt: độ dẫn nhiệt được xác định theo tiêu chuẩn JIS A-1412-2 bằng cách sử dụng thiết bị TCA-8, sản phẩm của Anacon.

Độ bền nén: theo tiêu chuẩn JIS K-7220, chất dẻo xốp dạng cứng – xác định đặc tính ép, bọt thu được được cắt thành miếng có kích thước 80 × 80 × 40mm và được thử nghiệm để xác định độ bền nén theo hướng song song với hướng giãn nở.

Sự thay đổi kích thước ở nhiệt độ thấp: mẫu thử nghiệm bằng bọt polyuretan cứng có kích thước 80mm × 80mm × 20mm được để yên trong buồng điều chỉnh nhiệt ở nhiệt độ -30°C trong 48 giờ. Sự thay đổi kích thước của mẫu thử nghiệm được xác

định.

Ví dụ 1

Điều chế polyete polyol

Bình phản ứng có trang bị cột chưng cất và thiết bị ngưng tụ được nạp 600g dietylen glycol (27,0% mol so với tổng lượng của các rượu polyhydric) và 22,6g natri hydroxit. Trong môi trường nitơ, các chất được gia nhiệt đến nhiệt độ 250°C. Sau khi nhiệt độ tăng lên, 1406g glyxerol (73,0% mol so với tổng lượng của các rượu polyhydric) được nhỏ giọt trong khoảng thời gian 5 giờ, và quá trình ngưng tụ loại nước được thực hiện tiếp ở áp suất bình thường trong 18 giờ. Sau đó, axit oxalic dihydrat được thêm vào với lượng mol bằng một nửa lượng mol của natri hydroxit, và quá trình trung hòa được thực hiện ở nhiệt độ 120°C trong 1 giờ. Polyete polyol tạo thành có chỉ số hydroxyl bằng 806mg KOH/g.

Điều chế polyete este polyol

Bình phản ứng có trang bị thiết bị ngưng tụ được nạp 750g polyete polyol và 424,6g axit oleic có độ tinh khiết 72,1% (sản phẩm của công ty Wako Pure Chemical Industries, Ltd.). 0,1g titan tetra-butoxit mạch thẳng được thêm vào làm chất xúc tác. Phản ứng este hóa được thực hiện ở nhiệt độ 200°C trong 15 giờ, và muối trung hòa đã kết tủa được loại bỏ bằng cách sử dụng giấy lọc 5B ở áp suất 0,35MPa. Polyete este polyol (1) thu được là chất lỏng có vẫn màu nâu và có chỉ số hydroxyl bằng 420mg KOH/g, chỉ số axit bằng 0,39mg KOH/g và độ nhớt ở nhiệt độ 25°C bằng 2670 mPa.s. Số nhóm chức trung bình trong hợp chất polyol bằng 3,8.

Tạo ra bột polyuretan cứng

Chế phẩm nhựa trộn sơ bộ được tạo ra với tỷ lệ thành phần được thể hiện trong Bảng 1 được mô tả sau đây. Chế phẩm này được bảo quản trong chai thủy tinh được bịt kín ở nhiệt độ 25°C trong 1 tuần. Sau đó, chế phẩm nhựa trộn sơ bộ này được đánh giá bằng mắt thường về hiện tượng tách lớp bất kỳ. Sau khi khẳng định rằng chế phẩm này không có hiện tượng tách lớp, COSMONATE M-200 làm hợp chất isoxyanat được cho thêm vào chế phẩm này và nhiệt độ được điều chỉnh đến 20°C. Lượng isoxyanat được thêm vào sao cho chỉ số NCO sẽ bằng 110. Hỗn hợp này được khuấy bằng dao khuấy trong 5 giây.

Hỗn hợp lỏng đã khuấy được cho vào hộp tạo bột có kích thước 200 × 200 ×

200mm, và thời gian tạo kem (CT), thời gian tạo gel (GT) và thời gian không dính (TFT) được xác định. Theo cách riêng biệt, lượng cần thiết của hỗn hợp lỏng thu được bằng cách khuấy được rót vào panen thẳng đứng có kích thước $400 \times 300 \times 50\text{mm}$, panen này đã được gia nhiệt ở nhiệt độ 40°C . Panel này được đậy kín bằng nắp, và hỗn hợp được để hóa rắn trong 5 phút và được lấy ra khỏi khuôn. Mẫu thu được được thử nghiệm bằng phương pháp nêu trên để xác định tỷ trọng của lớp lõi, độ dẫn nhiệt, độ bền nén và tính ổn định kích thước ở nhiệt độ thấp. Kết quả thu được được thể hiện trong Bảng 1.

Ví dụ 2

Điều chế polyete polyol

Bình phản ứng có trang bị cột chưng cất và thiết bị ngưng tụ được nạp 500g dietylen glycol (22,4% mol so với tổng lượng của các rượu polyhydric) và 22,6g natri hydroxit. Trong môi trường nitơ, các chất được gia nhiệt đến nhiệt độ 250°C . Sau khi nhiệt độ tăng lên, 1500g glyxerol (77,6% mol so với tổng lượng của các rượu polyhydric) được nhỏ giọt trong khoảng thời gian 5 giờ, và quá trình ngưng tụ loại nước được thực hiện tiếp ở áp suất bình thường trong 18 giờ. Sau đó, axit sulfuric được thêm vào với lượng mol bằng một nửa lượng mol của natri hydroxit, và quá trình trung hòa được thực hiện ở nhiệt độ 120°C trong 1 giờ. Tiếp đó, quá trình loại nước được tiến hành ở nhiệt độ 110°C và áp suất giảm trong 4 giờ. Polyete polyol thu được có chỉ số hydroxyl bằng 795mg KOH/g.

Điều chế polyete este polyol

Bình phản ứng có trang bị thiết bị ngưng tụ được nạp 750g polyete polyol và 423,3g axit oleic có độ tinh khiết 72,1% (sản phẩm của công ty Wako Pure Chemical Industries, Ltd.). 0,1g titan tetra-butoxit mạch thẳng được thêm vào làm chất xúc tác. Phản ứng este hóa được thực hiện ở nhiệt độ 200°C trong 14,5 giờ, và muối trung tính đã kết tủa được loại bỏ bằng cách sử dụng giấy lọc 5B ở áp suất 0,35MPa. Polyete este polyol (2) thu được là chất lỏng có vân màu nâu và có chỉ số hydroxyl bằng 430mg KOH/g, chỉ số axit bằng 0,48mg KOH/g và độ nhớt ở nhiệt độ 25°C bằng 5100 mPa.s. Số nhóm chức trung bình trong hợp chất polyol bằng 4,1.

Tạo ra bột polyuretan cứng

Bột polyuretan cứng được tạo ra và các đặc tính khác nhau được xác định theo cách tương tự như trong Ví dụ 1, chỉ khác là tỷ lệ thành phần được thay đổi như được mô tả trong Bảng 1. Các kết quả được mô tả trong Bảng 1.

Ví dụ 3

Điều chế polyete polyol

Bình phản ứng có trang bị cột chưng cất và thiết bị ngưng tụ được nạp 667g dietylen glycol (30,3% mol so với tổng lượng của các rượu polyhydric) và 22,6g natri hydroxit. Trong môi trường nitơ, các chất được gia nhiệt đến nhiệt độ 250°C. Sau khi nhiệt độ tăng lên, 1333g glyxerol (69,7% mol so với tổng lượng của các rượu polyhydric) được nhỏ giọt trong khoảng thời gian 5 giờ, và quá trình ngưng tụ loại nước được thực hiện tiếp ở áp suất bình thường trong 24 giờ. Sau đó, axit oxalic dihydrat được thêm vào với lượng mol bằng một nửa lượng mol của natri hydroxit, và quá trình trung hòa được thực hiện ở nhiệt độ 120°C trong 1 giờ. Tiếp đó, quá trình loại nước được tiến hành ở nhiệt độ 110°C và áp suất giảm trong 4 giờ. Muối trung tính đã kết tủa được loại bỏ bằng cách sử dụng giấy lọc 5B ở áp suất 0,35MPa. Polyete polyol tạo thành có chỉ số hydroxyl bằng 791mg KOH/g.

Điều chế polyete este polyol

Bình phản ứng có trang bị thiết bị ngưng tụ được nạp 630g polyete polyol và 373,5g axit oleic có độ tinh khiết 72,1% (sản phẩm của công ty Wako Pure Chemical Industries, Ltd.). 0,1g titan tetra-butoxit mạch thẳng được thêm vào làm chất xúc tác. Phản ứng este hóa được thực hiện ở nhiệt độ 200°C trong 13 giờ. Polyete este polyol (3) tạo thành là chất lỏng có vân màu nâu và có chỉ số hydroxyl bằng 424mg KOH/g, chỉ số axit bằng 0,49mg KOH/g và độ nhớt ở nhiệt độ 25°C bằng 1990 mPa.s. Số nhóm chức trung bình trong hợp chất polyol bằng 3,7.

Tạo ra bột polyuretan cứng

Bột polyuretan cứng được tạo ra và các đặc tính khác nhau được xác định theo cách như trong Ví dụ 1, chỉ khác là tỷ lệ thành phần được thay đổi như được mô tả trong bảng 1. Các kết quả được mô tả trong Bảng 1.

Ví dụ 4

Điều chế polyete polyol

Bình phản ứng có trang bị cột chưng cất và thiết bị ngưng tụ được nạp 667g dipropylen glycol (25,6% mol so với tổng lượng của các rượu polyhydric) và 22,6g natri hydroxit. Trong môi trường nitơ, các chất được gia nhiệt đến nhiệt độ 250°C. Sau khi nhiệt độ tăng lên, 1333g glyxerol (74,4% mol so với tổng lượng của các rượu polyhydric) được nhỏ giọt trong khoảng thời gian 5 giờ, và quá trình ngưng tụ loại nước được thực hiện tiếp ở áp suất bình thường trong 18 giờ. Sau đó, axit oxalic dihydrat được thêm vào với lượng mol bằng một nửa lượng mol của natri hydroxit, và quá trình trung hòa được thực hiện ở nhiệt độ 120°C trong 1 giờ. Tiếp đó, quá trình loại nước được tiến hành ở nhiệt độ 110°C và áp suất giảm trong 4 giờ. Polyete polyol tạo thành có chỉ số hydroxyl bằng 777mg KOH/g.

Điều chế polyete este polyol

Bình phản ứng có trang bị thiết bị ngưng tụ được nạp 700g polyete polyol và 379,7g axit oleic có độ tinh khiết 72,1% (sản phẩm của công ty Wako Pure Chemical Industries, Ltd.). 0,1g titan tetra-butoxit mạch thẳng được thêm vào làm chất xúc tác. Phản ứng este hóa được thực hiện ở nhiệt độ 200°C trong 13,5 giờ, và muối trung tính đã kết tủa được loại bỏ bằng cách sử dụng giấy lọc 5B ở áp suất 0,35MPa. Polyete este polyol (4) tạo thành là chất lỏng có vân màu nâu và có chỉ số hydroxyl bằng 432mg KOH/g, chỉ số axit bằng 0,39mg KOH/g và độ nhớt ở nhiệt độ 25°C bằng 2160 mPa.s. Số nhóm chức trung bình trong hợp chất polyol bằng 3,9.

Tạo ra bột polyuretan cứng

Bột polyuretan cứng được tạo ra và nhiều đặc tính khác nhau được xác định theo cách như trong Ví dụ 1, chỉ khác là tỷ lệ thành phần được thay đổi như được mô tả trong bảng 1. Các kết quả được mô tả trong Bảng 1.

Ví dụ 5

Điều chế polyete polyol

Bình phản ứng có trang bị cột chưng cất và thiết bị ngưng tụ được nạp 2024g glyxerol và 7,05g natri hydroxit. Trong môi trường nitơ, các chất được gia nhiệt đến nhiệt độ 260°C và quá trình ngưng tụ loại nước được thực hiện ở áp suất bình thường trong 17 giờ. Sau đó, axit oxalic dihydrat được thêm vào với lượng mol bằng một nửa lượng mol của natri hydroxit, và quá trình trung hòa được thực hiện ở nhiệt độ 120°C trong 1 giờ. Tiếp đó, quá trình loại nước được tiến hành ở nhiệt độ 110°C và áp suất

giảm trong 4 giờ. Muối trung tính đã kết tủa được loại bỏ bằng cách sử dụng giấy lọc 5B ở áp suất 0,35MPa. Polyete polyol tạo thành có chỉ số hydroxyl bằng 1044mg KOH/g.

Điều chế polyete este polyol

Bình phản ứng có trang bị thiết bị ngưng tụ được nạp 540g polyete polyol và 496,5g axit oleic với độ tinh khiết 72,1% (sản phẩm của công ty Wako Pure Chemical Industries, Ltd.). 0,1g titan tetra-butoxit mạch thẳng được thêm vào làm chất xúc tác. Phản ứng este hóa được thực hiện ở nhiệt độ 240°C trong 4 giờ, nhờ đó thu được polyete este polyol. Polyete este polyol (5) thu được là chất lỏng có vân màu nâu và có chỉ số hydroxyl bằng 449mg KOH/g, chỉ số axit bằng 0,56mg KOH/g và độ nhớt ở nhiệt độ 25°C bằng 19600 mPa·s. Số nhóm chức trung bình trong hợp chất polyol bằng 4,2.

Tạo ra bột polyuretan cứng

Bột polyuretan cứng được tạo ra và nhiều đặc tính khác nhau được xác định theo cách như trong Ví dụ 1, chỉ khác là tỷ lệ thành phần được thay đổi như được mô tả trong bảng 1. Các kết quả được mô tả trong Bảng 1.

Ví dụ 6

Điều chế polyete polyol

Bình phản ứng có trang bị cột chưng cất và thiết bị ngưng tụ được nạp 5060g glyxerol và 17,63g natri hydroxit. Trong môi trường nitơ, các chất được gia nhiệt đến nhiệt độ 260°C và quá trình ngưng tụ loại nước được thực hiện ở áp suất bình thường trong 21 giờ. Sau đó, axit oxalic dihydrat được thêm vào với lượng mol bằng một nửa lượng mol của natri hydroxit, và quá trình trung hòa được thực hiện ở nhiệt độ 120°C trong 1 giờ. Sau đó, quá trình loại nước được tiến hành ở nhiệt độ 120°C và áp suất bình thường trong 4 giờ. Muối trung tính đã kết tủa được loại bỏ bằng cách sử dụng giấy lọc 5B ở áp suất 0,35MPa. Polyete polyol tạo thành có chỉ số hydroxyl bằng 990mg KOH/g.

Điều chế polyete este polyol

Bình phản ứng có trang bị thiết bị ngưng tụ được nạp 2100g polyete polyol và 2163g axit oleic có độ tinh khiết 72,1% (sản phẩm của công ty Wako Pure Chemical Industries, Ltd.). 0,4g titan tetra-butoxit mạch thẳng được thêm vào làm chất xúc tác.

Phản ứng este hóa được thực hiện ở nhiệt độ 240°C trong 7 giờ, nhờ đó thu được polyete este polyol. Polyete este polyol (6) thu được là chất lỏng có vẫn màu nâu và có chỉ số hydroxyl bằng 400mg KOH/g, chỉ số axit bằng 0,58mg KOH/g và độ nhớt ở nhiệt độ 25°C bằng 15300 mPa.s. Số nhóm chức trung bình trong hợp chất polyol bằng 4,6.

Tạo ra bột polyuretan cứng

Bột polyuretan cứng được tạo ra và các đặc tính khác nhau được xác định theo cách như trong Ví dụ 1, chỉ khác là tỷ lệ thành phần được thay đổi như được mô tả trong bảng 1. Các kết quả được mô tả trong Bảng 1.

Ví dụ 7

Điều chế polyete polyol

Bình phản ứng có trang bị cột chưng cất và thiết bị ngưng tụ được nạp 5060g glyxerol và 17,63g natri hydroxit. Trong môi trường nitơ, các chất được gia nhiệt đến nhiệt độ 260°C và quá trình ngưng tụ loại nước được thực hiện ở áp suất bình thường trong 27 giờ. Sau đó, axit oxalic dihydrat được thêm vào với lượng mol bằng một nửa lượng mol của natri hydroxit, và quá trình trung hòa được thực hiện ở nhiệt độ 120°C trong 1 giờ. Tiếp đó, quá trình loại nước được tiến hành ở nhiệt độ 120°C và áp suất bình thường trong 4 giờ. Muối trung tính đã kết tủa được loại bỏ bằng cách sử dụng giấy lọc 5B ở áp suất 0,35 MPa. Polyete polyol tạo thành có chỉ số hydroxyl bằng 951mg KOH/g.

Điều chế polyete este polyol

Bình phản ứng có trang bị thiết bị ngưng tụ được nạp 561g polyete polyol điều chế được trong Ví dụ 6 và 500g axit béo của dầu hạt cọ (chứa 0,1% axit béo no có 10 nguyên tử cacbon, 52,3% axit béo no có 12 nguyên tử cacbon, 17,3% axit béo no có 14 nguyên tử cacbon, 9,1% axit béo no có 16 nguyên tử cacbon, 2,4% axit béo no có 18 nguyên tử cacbon và 18,8% axit béo không no). 0,1g titan tetra-butoxit mạch thẳng được thêm vào làm chất xúc tác. Phản ứng este hóa được thực hiện ở nhiệt độ 240°C trong 6,5 giờ, nhờ đó thu được polyete este polyol. Polyete este polyol (7) thu được là chất lỏng trong suốt màu nâu và có chỉ số hydroxyl bằng 396mg KOH/g, chỉ số axit bằng 0,6mg KOH/g và độ nhớt ở nhiệt độ 25°C bằng 14400 mPa.s. Số nhóm chức

trung bình trong hợp chất polyol bằng 4,5.

Tạo ra bột polyuretan cứng

Bột polyuretan cứng được tạo ra và nhiều đặc tính khác nhau được xác định theo cách như trong Ví dụ 1, chỉ khác là tỷ lệ thành phần được thay đổi như được mô tả trong bảng 1. Các kết quả được mô tả trong Bảng 1.

Ví dụ so sánh 1

Điều chế polyete polyol

Bình phản ứng có trang bị cột chưng cất và thiết bị ngưng tụ được nạp 650g dietylen glycol và 45,2g natri hydroxit. Trong môi trường nitơ, các chất được gia nhiệt đến nhiệt độ 250°C. Sau khi nhiệt độ tăng lên, 1300g glyxerol được nhỏ giọt trong khoảng thời gian 5 giờ, và quá trình ngưng tụ loại nước được tiến hành tiếp ở áp suất bình thường trong 8 giờ. Sau đó, axit oxalic dihydrat được thêm vào với lượng mol bằng một nửa lượng mol của natri hydroxit, và quá trình trung hòa được thực hiện ở nhiệt độ 120°C trong 1 giờ. Tiếp đó, quá trình loại nước được tiến hành ở nhiệt độ 110°C và áp suất 10 mmHg (1,33kPa) trong 4 giờ. Muối trung tính đã kết tủa được loại bỏ bằng cách sử dụng giấy lọc 5B ở áp suất 0,35MPa, nhờ đó thu được polyete polyol (8). Polyete polyol (8) này có chỉ số hydroxyl bằng 783mg KOH/g và độ nhớt ở nhiệt độ 25°C bằng 3050 mPa·s. Số nhóm chức trung bình trong hợp chất polyol bằng 4,9.

Tạo ra bột polyuretan cứng

Chế phẩm nhựa trộn sơ bộ được tạo ra theo tỷ lệ thành phần được mô tả trong Bảng 1, và tính ổn định khi bảo quản của nó được đánh giá bằng cách để yên chế phẩm này ở nhiệt độ 25°C trong 1 tuần. Quan sát hiện tượng tách lớp và thấy rằng quá trình tạo bột không thể thực hiện được.

Ví dụ so sánh 2

Tạo ra bột polyuretan cứng

Bột polyuretan cứng được tạo ra và nhiều đặc tính khác nhau được xác định theo cách như trong Ví dụ 1, chỉ khác là tỷ lệ thành phần được thay đổi như được mô tả trong Bảng 1. Các kết quả được mô tả trong Bảng 1. Bột thu được trong Ví dụ so sánh 2 không có lợi như các bột thu được trong các ví dụ thực hiện sáng chế do độ dẫn nhiệt cao của nó.

Bảng 1- Các hóa chất tạo thành chế phẩm nhựa trộn sơ bộ và đặc tính của bột polyuretan cứng

	Ví dụ 1	Ví dụ 2	Ví dụ 3	Ví dụ 4	Ví dụ 5	Ví dụ 6	Ví dụ 7	Ví dụ so sánh 1	Ví dụ so sánh 2
Tỷ lệ thành phần của chế phẩm nhựa trộn sơ bộ	(Phần trọng lượng)	(Phần trọng lượng)	(Phần trọng lượng)	(Phần trọng lượng)	(Phần trọng lượng)	(Phần trọng lượng)	(Phần trọng lượng)	(Phần trọng lượng)	(Phần trọng lượng)
Hợp chất polyol	Hợp chất polyol (1)	Hợp chất polyol (2)	Hợp chất polyol (3)	Hợp chất polyol (4)	Hợp chất polyol (5)	Hợp chất polyol (6)	Hợp chất polyol (7)	Hợp chất polyol (8)	
	20	20	20	20	20	20	20	20	
GR-84T	25	25	25	25	25	25	25	45	45
DA-401P	35	35	35	35	35	35	35	35	35
GR-33F	10	10	10	10	10	10	10	10	10
T-700S	5	5	5	5	5	5	5	5	5
RMK-342	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Nước	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
SF-2938F	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
TG-B-8474	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Polycat-8	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35
Polycat-5	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Polycat-41	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Xyclopentan	14,3	14,3	14,3	14,3	14,3	14,3	14,3	14,3	14,3

Chỉ số	110	110	110	110	110	110	110	-	110
isoxyanat (M-200)									
Tính ổn định khi bảo quản của chế phẩm nhựa trộn sơ bộ	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	BB	AA
Khả năng phản ứng									
Thời gian tạo kem (giây)	9	9	9	10	9	10	9		10
Thời gian tạo gel (giây)	46	47	48	53	52	52	48		60
Thời gian không dính (giây)	70	70	73	81	78	71	70		79
Các đặc tính của bột									
Tỷ trọng của lớp lõi (kg/m ³)	34,1	33,4	34,1	34	34,4	33,1	33,4		33,4
Độ dẫn nhiệt (mW/m·K)	20,1	20,21	20,2	20,29	20,21	20,39	20,31		20,41
Độ bền nén (kPa)	148	132	137	139	134	139	144		148

Mức độ thay đổi kích thước ở nhiệt độ thấp (%)	≤1,0	≤1,0	≤1,0	≤1,0	≤1,0	≤1,0	≤1,0	≤1,0
--	------	------	------	------	------	------	------	------

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chế phẩm nhựa trộn sơ bộ chứa ít nhất một hợp chất polyol và chất tạo bọt trên cơ sở hydrocacbon, khác biệt ở chỗ;

hợp chất polyol này chứa polyete este polyol (A) thu được bằng cách cho polyete polyol phản ứng với axit béo và/hoặc este của axit béo, polyete polyol này thu được bằng cách ngưng tụ rượu polyhydric chứa rượu ba lần hoặc rượu nhiều lần hơn với lượng lớn hơn hoặc bằng 50% mol,

trong đó rượu ba lần hoặc rượu nhiều lần hơn là glyxerol, chất tạo bọt trên cơ sở hydrocacbon là xyclopentan, và

trong đó nước cũng được sử dụng làm chất tạo bọt.

2. Chế phẩm nhựa trộn sơ bộ theo điểm 1, trong đó hợp chất polyol chứa:

(1) polyete este polyol (A) với lượng ít nhất 10 phần trọng lượng; và

(2) hợp chất polyol bổ sung với lượng nằm trong khoảng từ 0 đến 90 phần trọng lượng (trong đó tổng lượng của thành phần (1) và (2) là 100 phần trọng lượng).

3. Chế phẩm nhựa trộn sơ bộ theo điểm 1, trong đó rượu polyhydric là glyxerol.

4. Chế phẩm dùng để tạo bọt polyuretan cứng chứa chế phẩm nhựa trộn sơ bộ được mô tả theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3 và hợp chất polyisoxyanat.

5. Bọt polyuretan cứng thu được bằng cách cho chế phẩm nhựa trộn sơ bộ được mô tả theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3 phản ứng với hợp chất polyisoxyanat.

6. Chế phẩm nhựa trộn sơ bộ theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó polyete este polyol (A) có chỉ số hydroxyl nằm trong khoảng từ 200 đến 600mg KOH/g.

7. Chế phẩm nhựa trộn sơ bộ theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó polyete este polyol (A) có độ nhớt ở nhiệt độ 25°C không lớn hơn 50000

mPa·s.

8. Chế phẩm nhựa trộn sơ bộ theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó polyete este polyol (A) có số nhóm chức trung bình lớn hơn hoặc bằng 3.

9. Chế phẩm nhựa trộn sơ bộ theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó axit béo và/hoặc este của axit béo chứa axit béo không no và/hoặc este của axit béo không no với lượng lớn hơn hoặc bằng 50% trọng lượng.

10. Chế phẩm nhựa trộn sơ bộ theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó axit béo và/hoặc este của axit béo chứa axit béo no có từ 10 đến 14 nguyên tử cacbon và/hoặc hợp chất este của axit béo no có từ 10 đến 14 nguyên tử cacbon, với lượng lớn hơn hoặc bằng 50% trọng lượng.