(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) **1-0030617**

(51)[7] **C08G 18/76**; C09J 175/16; C08G 18/42 (13) **B**

(21) 1-2017-03907 (22) 03/03/2016
(86) PCT/US2016/020598 03/03/2016 (87) WO 2016/144676 A1 15/09/2016
(30) 15382112.9 12/03/2015 EP
(45) 25/01/2022 406 (43) 26/03/2018 360A
(73) LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC. (US)
9911 Brecksville Road, Cleveland, Ohio 44141-3247, United States of America
(72) Barbara M. GALISTEO ALMIRON (ES); Daniel SALVATELLA RADRESA (ES); Jesus Santamaria SERNA (ES); Gonzalo LOWENBERG (ES).
(74) Công ty TNHH Lê & Lê (LE & LE)

(54) CHẾ PHẨM POLYURETAN DẺO NHIỆT DẠNG TINH THỂ VÀ CHẤT KẾT DÍNH NÓNG CHẢY CHỨA CHẾ PHẨM NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt dạng tinh thể và chất kết dính nóng chảy chứa chế phẩm này trong đó polyuretan dẻo nhiệt dạng tinh thể theo sáng chế cung cấp các tính chất vượt trội bao gồm điểm nóng chảy, sức kháng nhiệt, sức kháng ăn mòn, tính đàn hồi cao hơn, và thời gian gia công nhanh hơn.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt dạng tinh thể có thể sử dụng làm chất kết dính nóng chảy, trong đó polyuretan dẻo nhiệt dạng tinh thể theo sáng chế cung cấp các tính chất vượt trội bao gồm nhiệt độ nóng chảy, sức kháng nhiệt, sức kháng ăn mòn, tính đàn hồi cao hơn, và thời gian xử lý nhanh hơn.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Chất kết dính nóng chảy (HMA), còn được gọi là keo hồ nóng, là các hệ kết dính có trạng thái rắn ở nhiệt độ phòng, trở nên hơi dính hoặc dính khi làm nóng, và thường hóa rắn nhanh chóng ở nhiệt độ phòng để phát triển sức mạnh và sự gắn kết bên trong nó. Chất kết dính nóng chảy là một phần, chất kết dính dẻo nóng không chứa dung môi được đặc trưng bởi độ nhớt thấp đến trung bình khi được áp dụng ở nhiệt độ phân bố được yêu cầu. Một khi được áp dụng, chất kết dính nóng chảy nguội và hóa rắn để tạo ra sự liên kết mạnh mẽ giữa các đồ vật. Ở trạng thái rắn, chất kết dính nóng chảy có thể khác nhau về các tính chất vật lý từ mềm, cao su và rất dính đến cứng và rất cứng. Các liên kết được tạo bằng các chất kết dính nóng chảy dẻo nhiệt có thể nghịch đảo được. Dưới ứng suất nhiệt đủ cao, các chất kết dính nóng chảy dẻo nhiệt sẽ hóa lỏng và mất đi độ bền dính kết.

Chất kết dính nóng chảy trên cơ sở polyuretan dẻo nhiệt (TPU) thông thường, ví dụ, TPU sử dụng polycaprolacton là thành phần polyol, được đặc trưng bởi các điểm nóng chảy nằm trong khoảng từ 60 đến70°C. Ngoài ra, các chế phẩm TPU thông thường này có thời gian tinh thể hóa trên 20 phút. Các tính chất, chẳng hạn điểm nóng chảy cao hơn, làm tăng sức kháng nhiệt và sức kháng ăn mòn, tính đàn hồi, và thời gian xử lý nhanh hơn (ví dụ quá trình nấu chảy và sự kết tinh) là điều mong muốn đối với các chế phẩm TPU được sử dụng làm các chất kết dính nóng chảy.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế bao gồm chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt dạng tinh thể có thể sử dụng làm chất kết dính nóng chảy. Polyuretan dẻo nhiệt dạng tinh thể chứa sản phẩm phản ứng của thành phần isoxyanat, thành phần polyol, trong đó thành phần polyol chứa polybutandiol sucxinat, tùy ý, thành phần chất kéo dài mạch, và tùy ý, một chất xúc tác.

Trong một phương án của sáng chế, chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt dạng tinh thể bao gồm sản phẩm phản ứng của thành phần polyisoxyanat, thành phần polyol, đặc biệt là, polybutandiol sucxinat, tùy ý một thành phần chất kéo dài mạch, và tùy ý, một chất xúc tác.

Trong một phương án khác, chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt dạng tinh thể bao gồm sản phẩm phản ứng của thành phần polyisoxyanat và polybutandiol sucxinat có khối lượng phân tử nằm trong khoảng từ 3.000 đến 6.000 Daltons, ví dụ trong khoảng từ 4.000 đến 6.000 Daltons, tùy ý một thành phần chất kéo dài mạch, và tùy ý, một chất xúc tác.

Trong một phương án của sáng chế, chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt dạng tinh thể chứa sản phẩm phản ứng của thành phần isoxyanat, polybutandiol sucxinat và có đến khoảng 20% theo khối lượng một co-polyeste, tùy ý một thành phần kéo dài mạch, và tùy ý, một chất xúc tác.

Trong một phương án của sáng chế, chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt dạng tinh thể bao gồm sản phẩm phản ứng của thành phần isoxyanat, polybutandiol sucxinat và có đến khoảng 50% theo khối lượng một co-polyeste, tùy ý một thành phần kéo dài mạch, và tùy ý, một chất xúc tác.

Trong một phương án, chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt dạng tinh thể có thể có điểm nóng chảy nằm trong khoảng từ 80°C đến 130°C và Tg nằm trong khoảng từ -25°C đến -35°C.

Trong một phương án hữu dụng, chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt dạng tinh thể có thể có thời gian kết tinh lại sau khi nấu chảy ít hơn năm phút.

Sáng chế cũng bao gồm chất kết dính nóng chảy chứa chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt dạng tinh thể như đã mô tả trong sáng chế này.

Các thành phần này sẽ được mô tả chi tiết hơn dưới đây.

Các chế phẩm TPU được mô tả trong sáng chế chỉ ra các tính chất khác nhau mà khiến cho chúng vượt trội để sử dụng trong các ứng dụng chất kết dính nóng chảy so với TPU thông thường. Các đặc trưng của TPU hoặc sáng chế bao gồm điểm nóng chảy cao hơn và Tg thấp hơn so với TPU thông thường. TPU theo sáng chế tạo ra sức kháng nhiệt, sức kháng mài mòn, tính đàn hồi được cải thiện, và thời gian kết tinh nhanh hơn so với các chất kết dính nóng chảy từ TPU khác.

Mô tả chi tiết sáng chế

Các đặc trưng và các phương án được ưu tiên khác nhau sẽ được mô tả dưới đây bằng cách minh họa không giới hạn.

Sáng chế đề cập đến chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt dạng tinh thể, chế phẩm này có thể được sử dụng làm chất kết dính nóng chảy. Chế phẩm TPU thường được chế tạo từ phản ứng của a) một thành phần polyol, b) một thành phần polyisoxyanat, và c) tùy ý, một thành phần kéo dài mạch. Phản ứng có thể được thực hiện có hoặc không có sự có mặt của chất xúc tác.

Chế phẩm TPU của sáng chế bao gồm thành phần isoxyanat. Thành phần isoxyanat có thể bao gồm một hoặc nhiều polyisoxyanat. Trong một số phương án hữu dụng, thành phần polyisoxyanat bao gồm một hoặc nhiều diisoxyanat. Các polyisoxyanat thích hợp bao gồm các diisoxyanat thơm, các diisoxyanat béo, hoặc kết hợp của chúng. Trong một số phương án, thành phần polyisoxyanat bao gồm một hoặc nhiều diisoxyanat thơm. Trong một số phương án, thành phần polyisoxyanat cơ bản không có, hoặc thậm chí hoàn toàn không có, các diisoxyanat béo. Trong các phương án khác, thành phần polyisoxyanat bao gồm một hoặc

nhiều diisoxyanat béo. Trong một số phương án, thành phần polyisoxyanat cơ bản không có, hoặc thậm chí hoàn toàn không có, các diisoxyanat thơm. Trong một số phương án, hỗn hợp của các diisoxyanat béo và thơm có thể được sử dụng.

Ví dụ về các polyisoxyanat có thể sử dụng bao gồm các diisoxyanat thơm chẳng hạn 4,4′-metylenbis(phenyl isoxyanat) (MDI), 1,6-hexametylen diisoxyanat (HDI), m-xylen diisoxyanat (XDI), phenylen-1,4-diisoxyanat, naphtalen-1,5-diisoxyanat, và toluen diisoxyanat (TDI); cũng như là các diisoxyanat béo chẳng hạn isophoron diisoxyanat (IPDI), 1,4-xyclohexyl diisoxyanat (CHDI), decan-1,10-diisoxyanat, lysin diisoxyanat (LDI), 1,4-butan diisoxyanat (BDI), isophoron diisoxyanat (PDI), 3,3'-dimetyll-4,4'-biphenylen diisoxyanat (TODI), 1,5-naphtalen diisoxyanat (NDI), và dixyclohexylmetan-4,4′-diisoxyanat (H12MDI). Các isome của các diisoxyana này có thể cũng được sử dụng. Hỗn hợp của hai hoặc nhiều polyisoxyanat có thể được sử dụng. Trong một số phương án, polyisoxyanat là MDI và/hoặc H12MDI. Trong một số phương án, polyisoxyanat chứa chủ yếu là MDI. Trong một số phương án, polyisoxyanat chứa chủ yếu là H12MDI.

Chế phẩm TPU được mô tả trong sáng chế cũng được chế tạo bằng cách sử dụng b) thành phần polyol. Polyol, còn có thể được mô tả là các chất trung gian có nhóm hydroxyl cuối mạch, có thể sử dụng trong sáng chế bao gồm các polyeste polyol, polyete polyol, và các hỗn hợp của chúng.

Các chất trung gian polyeste có nhóm hydroxyl cuối mạch bao gồm các polyeste mạch thẳng có khối lượng phân tử trung bình số (M_n) nằm trong khoảng từ 500 đến 10.000, ví dụ, từ 3.000 đến 6.000 Daltons, còn ví dụ từ 4.000 đến 6.000 Daltons. Khối lượng phân tử được xác định bằng cách phân tích các nhóm chức cuối mạch và có liên quan đến khối lượng phân tử trung bình số. Các chất trung gian polyeste có thể được sản xuất bởi (1) phản ứng este hóa của một hoặc nhiều glycol với một hoặc nhiều axit hoặc anhydrit dicarboxylic hoặc (2) phản ứng chuyển vị este, tức là, phản ứng của một hoặc nhiều glycol với các este của axit dicarboxylic. Tỉ lệ mol được ưu tiên thường là dư hơn một mol glycol so với axit

để thu được các mạch thẳng có các nhóm hydroxyl cuối mạch chiếm ưu thế. Các axit dicarboxylic của polyeste mong muốn có thể là béo, vòng béo, thơm, hoặc kết hợp của chúng. Các axit dicarboxylic thích hợp có thể được sử dụng một mình hoặc trong hỗn hợp thường có tổng cộng từ 4 đến 15 nguyên tử cacbon và bao gồm: sucxinic, glutaric, adipic, pimelic, suberic, azelaic, sebacic, isophtalic, terephtalic, xyclohexan dicarboxylic, và các chất tương tự. Các anhydrit của các axit dicarboxylic nêu trên chẳng hạn các anhydrit phtalic, anhydrit tetrahydrophtalic, hoặc các chất tương tự, có thể cũng được sử dụng. Các glycol được phản ứng để tạo thành chất trung gian polyeste mong muốn có thể là béo, thơm, hoặc các kết hợp của chúng, và có tổng cộng từ 2 đến 20 hoặc từ 2 đến 12 nguyên tử cacbon. Các ví dụ thích hợp bao gồm etylen glycol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, 1,3-butandiol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, 2,2-dimetyll-1,3-propandiol, 1,4-xyclohexandimetanol, decametylen glycol, dodecametylen glycol, và các hỗn hợp của chúng.

Các chất trung gian polyete có nhóm hydroxyl cuối mạch bao gồm các polyete polyol được dẫn xuất từ diol hoặc polyol có tổng cộng từ 2 đến 15 nguyên tử cacbon. Trong một số phương án, polyete có nhóm hydroxyl cuối mạch là alkyl diol hoặc glycol mà được phản ứng với một ete bao gồm một alkylen oxit có từ 2 đến 6 nguyên tử cacbon, thường là etylen oxit hoặc propylen oxit hoặc các hỗn hợp của chúng. Ví dụ, polyete có nhóm hydroxyl cuối mạch có thể được điều chế bằng cách đầu tiên cho phản ứng propylen glycol với propylen oxit, sau đó phản tứng tiếp với etylen oxit. Các nhóm hydroxyl bậc một tạo thành từ etylen oxit hoạt động hơn các nhóm hydroxyl bậc hai và do đó được ưu tiên. Các polyete polyol thương mại hữu dụng bao gồm poly(etylen glycol) bao gồm etylen oxit được phản ứng với etylen glycol, poly(propylen glycol) bao gồm propylen oxit được phản ứng với propylen glycol, poly(tetrametylen glycol) bao gồm nước được phản ứng với tetrahydrofuran mà có thể được mô tả là tetrahydrofuran được polyme hóa, và còn được gọi là PTMEG.

Trong một phương án hữu dụng, thành phần polyol của sáng chế bao gồm một polyeste trên cơ sở axit sucxinic: polybutan diol sucxinat. Axit sucxinic được

sử dụng để tạo ra polyeste có thể được dẫn xuất từ các nguồn sinh khối, nguồn dầu mỏ, hoặc các hỗn hợp của chúng. Khi axit sucxinic thu được từ các nguồn dầu mỏ, axit malic thường được tạo thành dưới dạng sản phẩm phụ và được đưa vào như là một tạp chất vào axit sucxinic. Ví dụ, axit sucxinic thu được từ các nguồn dầu mỏ có thể chứa từ 1.500 ppm đến 5.000 ppm axit malic. Axit sucxinic thu được từ các nguồn sinh khối có thể chứa ít hơn 1.500 ppm axit malic và trong một số trường hợp ít hơn 1.000 ppm axit malic. Trong một số trường hợp, axit sucxinic thu được từ các nguồn sinh khối có thể chứa 0ppm axit malic.

Trong một phương án hữu dụng, polybutan diol sucxinat có khối lượng phân tử nằm trong khoảng từ 1.000 đến 12.000 Daltons. Trong một phương án hữu dụng khác, polybutan diol sucxinat có khối lượng phân tử nằm trong khoảng từ 3.000 đến 6.000 Daltons, ví dụ từ 4.000 đến 6.000, ví dụ nữa từ 4.400 đến 6.000, ví dụ nữa, từ 5.000 đến 6.000. Trong các phương án khác, polybutandiol sucxinat có khối lượng phân tử 4.000, ví dụ, 4.400 hoặc lớn hơn, ví dụ nữa, 5.000 hoặc lớn hơn. Như được thể hiện bởi dữ liệu trong sáng chế, polybutandiol sucxinat với khối lượng phân tử nằm trong các khoảng được ưu tiên này cung cấp điểm nóng chảy và thời gian kết tinh lại mong muốn một cách bất ngờ.

Trong chế phẩm của sáng chế, polybutan diol sucxinat chứa ít nhất 50% khối lượng của tổng thành phần polyol. Trong một số phương án, polybutan diol chứa ít nhất 60%, ít nhất 70%, ít nhất 75%, ít nhất 80%, ít nhất 90%, ít nhất 95%, hoặc 100% tổng thành phần polyol. Trong một số phương án, thành phần polyol chủ yếu bao gồm polybutandiol sucxinat.

Thành phần polyol của sáng chế có thể còn chứa đến khoảng 50% khối lượng co-polyol, ví dụ lên đến khoảng 40% khối lượng, ví dụ nữa, lên đến khoảng 30% khối lượng, thậm chí ví dụ, lên đến khoảng 20% khối lượng, và thậm chí ví dụ nữa, lên đến khoảng 10% khối lượng. Các co-polyol thích hợp, khi có mặt, có thể chứa một hoặc nhiều polyeste có nhóm hydroxyl cuối mạch, một hoặc nhiều polyete có nhóm hydroxyl cuối mạch, hoặc các hỗn hợp của chúng. Trong một phương án hữu dụng, co-polyeste chứa polyhexandiol sucxinat, polypropandiol

sucxinat, hoặc các kết hợp của chúng, có thể được sử dụng như một phần của tổng thành phần polyol cùng với polybutan diol sucxinat. Trong một số phương án, co-polyeste, chẳng hạn polyhexandiol sucxinat, prolypropandiol sucxinat, hoặc các kết hợp của chúng có thể được đồng trùng hợp với polybutandiol sucxinat. Trong phương án này, polyeste được đồng trùng hợp sẽ có khối lượng phân từ nằm trong khoảng từ 3.000 đến 6.000 Daltons, lớn hơn 5.000 Daltons, hoặc từ 5.000 đến 6.000 Daltons. Trong các phương án khác, một hỗn hợp vật lý được tạo với polybutandiol sucxinat và co-polyeste. Trong một phương án hữu dụng, mà thành phần polyol được sử dụng để tạo ra chế phẩm TPU chứa cả polybutandiol sucxinat và copolyeste, copolyeste có mặt với lượng không lớn hơn 20% khối lượng của tổng thành phần polyol. Trong một phương án thay thế, co-polyete, ví dụ, polytetrametylen glycol, có thể được sử dụng lên đến 50% của tổng thành phần polyol. Sự kết hợp của các co-polyol có thể được sử dụng miễn là tổng co-polyeste không vượt quá 20% khối lượng của tổng thành phần polyol hoặc tổng co-polyete không vượt 50% khối lượng của tổng thành phần polyol. Trong một số phương án, thành phần polyol về cơ bản không chứa các co-polyol. Trong các phương án khác, thành phần polyol hoàn toàn không chứa các co-polyol. Trong một phương án mà thành phần polyol bao gồm cả thành phần polyeste và polyete, thành phần polyeste có thể chủ yếu chứa polybutandiol sucxinat.

Chế phẩm TPU được mô tả trong sáng chế được chế tạo bằng cách sử dụng tùy ý c) thành phần kéo dài mạch. Các chất kéo dài mạch thích hợp bao gồm các diol, diamin, và sự kết hợp của chúng.

Các chất kéo dài mạch thích hợp bao gồm các hợp chất polyhydroxy tương đối nhỏ, ví dụ các glycol ít béo và mạch ngắn có từ 2 đến 20, hoặc 2 đến 12, hoặc 2 đến 10 nguyên tử cacbon. Các ví dụ thích hợp bao gồm etylen glycol, dietylen glycol, propylen glycol, dipropylen glycol, 1,4-butandiol (BDO), 1,6-hexandiol (HDO), 1,3-butandiol, 1,5-pentandiol, neopentylglycol, 1,4-xyclohexandimetanol (CHDM), 2,2-bis[4-(2-hydroxyetoxy) phenyl]propan (HEPP), hexametylendiol, heptandiol, nonandiol, dodecandiol, 3-metyll-1,5-pentandiol, etylendiamin, butandiamin, hexametylendiamin, và hydroxyetyl resorcinol (HER), và các chất

tương tự, cũng như là các hỗn hợp của chúng. Trong một số phương án, chất kéo dài mạch bao gồm BDO, HDO, 3-metyll-1,5-pentandiol, hoặc sự kết hợp của chúng. Trong một số phương án, chất kéo dài mạch bao gồm BDO. Các glycol khác, chẳng hạn các glycol thơm có thể được sử dụng. Trong một số phương án, chế phẩm được tạo thành bằng cách chỉ sử dụng ít hơn 8% khối lượng, ví dụ, ít hơn 5%, ví dụ nữa, ít hơn 4%, thậm chí ví dụ, ít hơn 3%, ví dụ nữa, ít hơn 2%, ví dụ nữa, ít hơn 1%, và thậm chí ví dụ nữa, ít hơn 0,5% khối lượng của tổng các chất phản ứng của chất kéo dài mạch. Trong một số phương án, các TPU đã mô tả trong sáng chế về cơ bản không chứa hoặc thậm chí hoàn toàn không chứa chất kéo dài mạch, ví dụ 1,4 butan diol.

Tùy ý, một hoặc nhiều chất xúc tác polyme hóa có thể có mặt trong phản ứng polyme hóa. Nói chung, chất xúc tác thông thường bất kỳ có thể được sử dụng để phản ứng the diisoxyanat với các chất trung gian polyol hoặc chất kéo dài mạch. Ví dụ về các chất xúc tác thích hợp mà cụ thể làm tăng tốc phản ứng giữa các nhóm NCO của diisoxyanat và các nhóm hydroxy của các polyol và các chất kéo dài mạch là các amin bậc ba thông thường đã biết đến trong lĩnh vực kỹ thuật, ví dụ, triethylamin, dimetyllxyclohexylamin, N-metyllmorpholin, N,N′-dimetyllpiperazin, 2-(dimetyllaminoetoxy)etanol, diazabixyclo[2,2,2]octan và các chất tương tự, và đặc biệt là các hợp chất hữu cơ kim loại, chẳng hạn titan este, các hợp chất sắt, ví dụ sắt axetylaxetonat, các hợp chất thiếc, ví dụ thiếc diaxetat, thiếc octoat, thiếc dilaurat, các hợp chất của bismut, ví dụ bismut trineodecanoat, hoặc các muối dialkyl thiếc của các axit carboxylic béo, ví dụ dibutyl thiếc diaxetat, dibutyltin dilaurat, hoặc các chất tương tự. Lượng chất xúc tác thường được sử dụng nằm trong khoảng từ 0,001 đến 0,1 phần khối lượng trên 100 phần khối lượng của thành phần polyol. Trong một số phương án, phản ứng để tạo thành TPU của sáng chế về cơ bản không chứa hoặc hoàn toàn không chứa chất xúc tác.

Các loại thành phần tùy ý khác có thể có mặt trong quá trình phản ứng polyme hóa, và/hoặc được đưa vào chất đàn hồi TPU đã mô tả ở trên để cải thiện quá trình gia công và các tính chất khác. Các chất phụ gia này bao gồm nhưng

không giới hạn bởi các chất chống oxy hóa, chẳng hạn các loại phenolic, chất điều chỉnh tính lưu biến, chẳng hạn silic bốc khói kỵ nước hoặc ưa nước, và các chất kích thích bám dính, chẳng hạn axit malonic, axit fumaric, cao su được clo hóa, copolyme vinyl clorua/vinyl axetat, terpolyme vinyl clorua/vinyl axetat/axit maleic. Các chất phụ gia khác có thể được sử dụng để tăng cường hiệu quả của chế phẩm TPU hoặc sản phẩm hỗn hợp, chẳng hạn các nhựa khác, bao gồm nhưng không giới hạn bởi coumaron-inden hoặc terpen-phenolic mà có thể giúp làm tăng sự bám dính của chất kết dính nóng chảy khi nóng và làm chậm thời gian kết tinh lại. Tất cả các chất phụ gia được mô tả ở trên có thể được sử dụng với lượng có hiệu quả thông thường đối với các hợp chất này.

Các chất phụ gia bổ sung này có thể được kết hợp vào các thành phần, hoặc vào hỗn hợp phản ứng để, điều chế nhựa TPU, hoặc sau khi chế tạo nhựa TPU. Trong một quy trình khác, tất cả các nguyên liệu có thể được trộn lẫn với nhựa TPU và sau đó được nấu chảy hoặc chúng có thể được kết hợp trực tiếp vào chất nóng chay của nhựa TPU.

TPU theo sáng chế có thể được sản xuất bằng các phương pháp đã biết hoặc chưa được nghiên cứu bất kỳ được biết đến bởi người có trình độ trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật.

Ví dụ, các thành phần của sáng chế này: (a) thành phần diisoxyanat, (b) thành phần polyol, và (c) thành phần kéo dài mạch tùy ý được phản ứng với nhau để tạo thành TPU có thể sử dụng trong sáng chế. Các quy trình đã biết bất kỳ để phản ứng các chất phản ứng có thể được sử dụng để chế tạo TPU. Trong một phương án, quy trình này được gọi là quy trình "một công đoạn" khi mà tất cả các chất phản ứng được bổ sung vào máy ép đùn phản ứng và phản ứng với nhau. Lượng khối lượng đương lượng của diisoxyanat so với lượng khối lượng đương lượng của các thành phần chứa hydroxyl, tức là, chất trung gian polyol và, nếu có, chất kéo dài mạch glycol, có thể nằm trong khoảng từ 0,5 đến1,10, hoặc, nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,0, hoặc nằm trong khoảng từ 0,5 đến 0,90. Nhiệt

độ phản ứng sử dụng chất xúc tác uretan có thể nằm trong khoảng từ 175 đến 245°C, và trong một phương án khác nằm trong khoảng từ 180 đến 220°C.

Đối với một ví dụ khác, TPU có thể cũng được điều chế bằng cách sử dụng quy trình tiền polyme. Trong quy trình tiền polyme, thành phần polyol được phản ứng thường với một lượng dư đương lượng của một hoặc nhiều diisoxyanat để tạo ra dung dịch tiền polyme có diisoxyanat tự do hoặc không phản ứng trong đó. Phản ứng thường được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 80 đến 220°C, hoặc từ 150 đến 200°C với sự có mặt của chất xúc tác uretan thích hợp. Tiếp theo, chất kéo dài mạch, như đã nêu trên, được bổ sung với một lượng đương lượng thường bằng với các nhóm cuối mạch isoxyanat cũng như là các hợp chất diisoxyanat tự do hoặc không phản ứng bất kỳ. Toàn bộ tỉ lệ đương lượng của tổng diisoxyanat so với tổng đương lượng của chất trung gian polyol và chất kéo dài mạch do đó có thể nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,10, hoặc, từ 0,5 đến 1,0, hoặc từ 0,5 đến 0,90. Nhiệt độ phản ứng kéo dài mạch thường nằm trong khoảng từ 180 đến 250°C hoặc từ 200 đến 240°C. Thông thường, quy trình tiền polyme có thể được thực hiện trong thiết bị thông thường bất kỳ bao gồm máy ép đùn. Trong các phương án này, các chất trung gian polyol được phản ứng với lượng dư đương lượng diisoxyanat trong phần đầu tiên của máy ép đùn để tạo ra dung dịch tiền polyme và sau đó chất kéo dài mạch được bổ sung vào phần sản phẩm ra và phản ứng với dung dịch tiền polyme. Máy ép đùn thông thường bất kỳ có thể được sử dụng, bao gồm các máy ép đùn được trang bị trục vít chắn ngang có tỉ lệ chiều dài so với đường kính ít nhất bằng 20 và trong một số phương án ít nhất bằng 25.

Trong một phương án, các thành phần được trộn trong một máy ép đùn trục vít đơn hoặc đôi với nhiều vùng nhiệt và nhiều cửa cấp liệu nằm giữa đầu cấp liệu và đầu khuôn của nó. Các thành phần có thể được bổ sung tại một hoặc nhiều cửa cấp liệu và chế phẩm TPU tạo thành đi ra khỏi đầu khuôn của máy ép đùn có thể được tạo hạt.

Việc điều chế các polyuretan khác nhau theo các quy trình và phương pháp thông thường và vì như đã nêu trên, loại polyuretan thông thường bất kỳ có thể được sử dụng, hàm lượng khác nhau về các thành phần cụ thể của chúng, tỉ lệ chất phản ứng khác nhau, nhiệt độ quy trình, các chất xúc tác trong hàm lượng của nó, thiết bị polyme hóa chẳng hạn các loại máy ép đùn khác nhau, và các thành phần tương tự, tất cả thường là thông dụng, và được biết rõ trong lĩnh vực kỹ thuật và trong tài liệu chuyên ngành.

Quy trình được mô tả để điều chế TPU của sáng chế bao gồm cả quy trình "tiền-polyme" và quy trình "một công đoạn", theo cách hoặc theo mẻ hoặc liên tục. Tức là, trong một số phương án, TPU có thể được chế tạo bằng cách cho phản ứng các thành phần cùng với nhau trong quy trình polyme hóa "một công đoạn" trong đó tất cả các thành phần, bao gồm các chất phản ứng được bổ sung đồng thời hoặc cơ bản đồng thời với nhau vào máy ép đùn đã được làm nóng và được phản ứng để tạo thành TPU. Trong khi trong các phương án khác, TPU có thể được điều chế bằng cách đầu tiên cho phản ứng thành phần polyisoxyanat với một số phần của thành phần polyol tạo ra tiền chất polyme, và sau đó hoàn thành phản ứng bằng cách cho phản ứng tiền chất polyme với các chất phản ứng còn lại, tạo thành TPU.

Sau khi đi ra khỏi máy ép đùn, chế phẩm thường được đóng gói trong bao bì chống ẩm và cuối cùng được bán dưới dạng hạt. Điều này được hiểu rằng chế phẩm không phải lúc nào cũng cần phải được đóng thành hạt, mà có thể được đùn trực tiếp từ máy ép đùn phản ứng thông qua khuôn đúc tạo thành dạng sản phẩm cuối cùng.

Trong một phương án hữu dụng của sáng chế, TPU có lượng tinh thể cao, ví dụ, lớn hơn 80% tinh thể, ví dụ nữa, lớn hơn 90% tinh thể. Trong một phương án, các tinh thể trong chế phẩm TPU được tạo ra bởi thành phần polyol, ví dụ, thành phần polyeste; ví dụ nữa, polybutan diol sucxinat.

Các TPU của sáng chế như đã được mô tả được sử dụng làm chất kết dính nóng chảy. Chất kết dính nóng chảy là dạng rắn ở nhiệt độ phòng nhưng, khi áp

nhiệt vào, chảy thành dạng chất lỏng hoặc chất lưu. Khi làm nguội, chất kết dính trở lại dạng rắn của nó. Các đoạn cứng được tạo ra khi làm nguội chất kết dính truyền tất cả tính kết dính (cường độ, độ dai, độ trượt và sức kháng nhiệt) cho chất kết dính cuối cùng.

Đối với các chất kết dính nóng chảy, điểm nóng chảy của TPU và thời gian kết tinh lại hoặc thời gian hóa rắn (lượng thời gian để TPU kết tinh hoàn toàn hoặc hóa rắn sau khi nóng chảy) là các đặc điểm rất quan trọng. Các TPU có điểm nóng chảy cao hơn tạo ra các chất kết dính có sức kháng nhiệt, sức kháng ăn mòn, và tính đàn hồi tốt hơn so với các TPU có điểm nóng chảy thấp hơn. Ngoài ra, thời gian kết tinh lại rất quan trọng vì nó xác định lượng thời gian đòi hỏi cho quy trình trong sản xuất các sản phẩm. Trong một phương án hữu dụng, điểm nóng chảy được đo bằng phân tích cơ học động học (DMA) của chất kết dính nóng chảy chứa polyuretan dẻo nhiệt như được mô tả trong sáng chế nằm trong khoảng từ 80°C đến 130°C, ví dụ, từ 90°C đến 130°C, ví dụ nữa, từ 110°C đến 125°C, và ví dụ nữa, từ 110°C đến 115°C. Thời gian kết tinh lại được xác định là lượng thời gian nằm giữa đỉnh nóng chảy đối với chất kết dính nóng chảy TPU và đỉnh kết tinh lại khi được đo bằng phương pháp phân tích nhiệt quét vi sai (DSC). Thời gian kết tinh lại của chất kết dính nóng chảy chứa TPU được mô tả trong sáng chế tốt hơn là 5 phút hoặc ít hơn, ví dụ, 4 phút hoặc ít hơn, ví dụ nữa, 3 phút hoặc ít hơn.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Bảng 1 liệt kê các polyuretan được điều chế trong quy trình polyme hóa một công đoạn trong đó thành phần polyol, thành phần diisoxyanat, chất chống oxy hóa và chất xúc tác (nếu được sử dụng) được làm nóng đến nhiệt độ 130°C cùng với khuấy. Sau khi phản ứng đạt tới 130°C nhiệt được loại bỏ. Vật liệu được rót vào khuôn và được đặt vào trong lò ở nhiệt độ 120°C trong ba giờ để hóa cứng. Trong các ví dụ dưới đây, PBS là poly(butandiol) sucxinat; PPBS là poly(propan:butan diol) sucxinat được đồng trùng hợp với tỉ lệ khối lượng diol được xác định; và PHBS là poly(hexan:butan diol) sucxinat được đồng trùng hợp

với tỉ lệ khối lượng diol được xác định. Tất cả các mẫu chứa 0,20% khối lượng chất chống oxy hóa Irganox 1010. Chất xúc tác A là bismut trineodecanoat và chất xúc tác B là thiếc octoat. Hỗn hợp polyeste, polyete là hỗn hợp vật lý trong các phần đã lưu ý.

Bảng 1

Ví dụ	Polyeste	Polyete	Isoxyanat	NCO/OH	Chất xúc tác	Polyeste MW
C-1	PBS		MDI	0,980	A	1400
C-2	PBS		MDI	0,910	A	2000
C-3	PBS		MDI	0,500		1400
C-4	PBS		MDI	0,500		2300
C-5	PPBS (25:75)		MDI	1,00	A	4000
C-6	PBHS		MDI	0,85	A	3313
7	PBS		MDI	0,910	A	4400
8	PBS		MDI	1,020	B	5600
9	PBS		MDI	0,93	A	4400
10	PBS		HDI	0,95	A	4400
11	PBS		H12MDI	0,98	A	5600
12	PBS		MDI	0,600		5600
13	PBS(90%)	PTHF(10%)	MDI	0,98	A	5600
14	PBS(70%)	PTHF(30%)	MDI	0,98	A	5600
15	PBS(50%)	PTHF(50%)	MDI	0,98	A	5600

Các mẫu được điều chế theo các ví dụ ở trên, được làm nóng chảy và đỉnh nhiệt độ nóng chảy và thời gian để mẫu kết tinh lại được đo. Kết quả được trình bày trong bảng 2.

Bảng 2

Ví dụ	Đỉnh nóng chảy (°C)	Thời gian kết tinh lại (phút)
C-1	103	17,2
C-2	107	10,1
C-3	105	6,5
C-4	108	5,7
C-5	87,7	24,95
C-6	94,8	16,78
7	122	3,9
8	114	3,2
9	113,1	2,9
10	114,7	1,8
11	114,2	2,6
12	123	1,0
13	113,3	2,93
14	121,6	3,27
15	120,7	3,75

Bất ngờ là, các TPU được điều chế theo sáng chế đã cho thấy điểm nóng chảy cao hơn và thời gian kết tinh lại nhanh hơn.

Mỗi tài liệu được đề cập ở trên được kết hợp bằng cách tham chiếu, bao gồm bất kỳ đơn yêu cầu cấp bằng độc quyền sáng chế nộp trước, dù không được liệt kê ở trên, mà được yêu cầu hưởng quyền ưu tiên từ nó. Việc đề cập bất kỳ tài liệu nào không phải là đề cập đến tài liệu tình trạng kỹ thuật hoặc là hiểu biết thông thường của người có trình độ trung bình về lĩnh vực kỹ thuật. Ngoại trừ trong các Ví dụ, hoặc khi có chỉ định rõ ràng, tất cả các số lượng bằng số trong bản mô tả này quy định lượng nguyên liệu, điều kiện phản ứng, khối lượng phân tử, số nguyên tử cacbon, và các đại lượng tương tự, được hiểu là được điều chỉnh bởi từ "khoảng". Cần hiểu rằng số lượng, phạm vi, và các giới hạn tỉ lệ trên và dưới được đưa ra trong tài liệu này có thể được kết hợp một cách độc lập. Tương tự, phạm vi và số lượng mỗi thành phần trong sáng chế có thể được sử dụng cùng với phạm vi hoặc số lượng của bất kỳ thành phần nào khác.

Khi được sử dụng trong tài liệu này, thuật ngữ "bao gồm", đồng nghĩa với "gồm" "chứa" hoặc "đặc trưng bởi", là bao gồm hoặc không hạn chế và không loại trừ các thành phần bổ sung, các thành phần chưa được mô tả hoặc các bước trong phương pháp. Tuy nhiên, trong mỗi quan hệ của "bao gồm" ở đây, dự tính được là thuật ngữ này còn bao hàm, như các phương án thay thế, cụm từ "chủ yếu chứa" và "chứa", trong đó "chứa" loại trừ thành phần hoặc bước bất kỳ không cụ thể và "chủ yếu chứa" cho phép gồm các thành phần hoặc bước bổ sung chưa được đề cập mà không ảnh hưởng cốt yếu tới các đặc tính cơ bản và mới của chế phẩm hoặc phương pháp đang được xem xét.

Trong khi một số phương án đại diện và các chi tiết được chỉ ra với mục đích minh họa đối tượng của sáng chế, sẽ rõ ràng với người có trình độ trung bình về lĩnh vực kỹ thuật là những thay đổi và biến thể khác có thể được thực hiện mà không nằm ngoài phạm vi của sáng chế. Về mặt này, phạm vi của sáng chế chỉ bị giới hạn bởi các điểm yêu cầu bảo hộ dưới đây.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt dạng tinh thể chứa:

sản phẩm phản ứng của (a) thành phần polyisoxyanat, (b) thành phần polyol, thành phần polyol này chứa polybutandiol sucxinat có khối lượng phân tử nằm trong khoảng từ 3.000 đến 6.000, trong đó khối lượng phân tử được xác định bằng thử nghiệm các nhóm chức cuối mạch; (c) tùy ý, chất xúc tác; và (d) tùy ý, chất kéo dài mạch.

2. Chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt dạng tinh thể theo điểm 1, trong đó polybutandiol sucxinat có khối lượng phân tử nằm trong khoảng từ 4.000 đến 6.000.

3. Chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt dạng tinh thể theo điểm 1 hoặc 2, trong đó thành phần polyol còn bao gồm hexandiol sucxinat.

4. Chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt dạng tinh thể theo điểm 1 hoặc 2, trong đó thành phần polyol còn chứa đến khoảng 50% khối lượng copolyete.

5. Chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt dạng tinh thể theo điểm 4, trong đó copolyete bao gồm polytetrametylen glycol.

6. Chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt dạng tinh thể theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó thành phần kéo dài mạch bao gồm 1,4-butandiol và/hoặc thành phần polyisoxyanat được chọn từ diphenyl-metan diisoxyanat, hexametalyn diisoxyanat, metylen dixyclohexyl diisoxyanat, và các isome và các hỗn hợp của chúng.

7. Chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt dạng tinh thể theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó chất xúc tác tùy ý được chọn từ bismut trineodecanoat và thiếc octoat.

8. Chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt dạng tinh thể theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7, trong đó chế phẩm có điểm nóng chảy nằm trong khoảng từ 80°C đến 130°C.

9. Chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt dạng tinh thể theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 8, trong đó chế phẩm có điểm nóng chảy nằm trong khoảng từ 110°C đến 115°C.

10. Chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt dạng tinh thể theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 9, trong đó polyuretan dẻo nhiệt dạng tinh thể có thời gian kết tinh lại ít hơn năm phút.

11. Chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt dạng tinh thể theo điểm 1, trong đó thành phần polyol còn chứa đến 20% khối lượng copolyeste.

12. Chất kết dính nóng chảy chứa chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt dạng tinh thể được xác định theo một trong các điểm từ 1 đến 11.

13. Chế phẩm kết dính nóng chảy chứa:

polyuretan dẻo nhiệt chứa sản phẩm phản ứng của (a) thành phần polyisoxyanat; (b) thành phần polyol, thành phần polyol này bao gồm polybutandiol sucxinat có khối lượng phân tử nằm trong khoảng từ 3.000 đến 6.000, trong đó khối lượng phân tử được xác định bằng thử nghiệm các nhóm chức cuối mạch; (c) tùy ý, chất xúc tác, trong đó phản ứng về cơ bản là không chứa butan diol.

14. Chế phẩm kết dính nóng chảy theo điểm 13 trong đó thành phần polyol chủ yếu chứa polybutandiol sucxinat.

15. Chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt dạng tinh thể chứa:

sản phẩm phản ứng của (a) thành phần polyisoxyanat, (b) thành phần polyol, trong đó thành phần polyol này chứa sản phẩm phản ứng của axit sucxinic và butan diol và có khối lượng phân tử nằm trong khoảng từ 3.000 đến 6.000, trong đó khối lượng phân tử được xác định bằng thử nghiệm các nhóm chức cuối mạch; (c) tùy ý, chất xúc tác; và (d) tùy ý, thành phần kéo dài mạch.