



(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



1-0030714

(51)⁷ C08G 63/672; C08L 75/06; C08G 18/10; (13) B
C08G 18/42

-
- (21) 1-2013-03556 (22) 19/03/2012
(86) PCT/CN2012/000342 19/03/2012 (87) WO 2013/060089 A1 02/05/2013
(30) 201110330803.X 27/10/2011 CN
(45) 25/01/2022 406 (43) 25/02/2014 311A
(73) SHANDONG DONGDA INOV POLYURETHANE CO., LTD. (CN)
D#803 High & New Technology Innovation Service Center, No.135 Zhengtong
Road, Zibo Development Zone, Zibo, Shandong 255086, China
(72) LI, Jian (CN); CHEN, Hailiang (CN); LIU, Zhaoyang (CN).
(74) Công ty TNHH Sở hữu trí tuệ WINCO (WINCO CO., LTD.)
-

(54) POLYETE-ESTE POLYOL VÀ PHƯƠNG PHÁP SỬ DỤNG POLYETE-ESTE
POLYOL

(57) Sáng chế đề cập đến polyete-este polyol và phương pháp sử dụng chất này. Polyete-este polyol có trọng lượng phân tử từ 1000 đến 2000 được điều chế bằng phản ứng ngưng tụ của polypropylen-oxit polyete polyol có trọng lượng phân tử từ 400 đến 1000, diaxit và diol phân tử nhỏ trong điều kiện phản ứng nhất định. Polyete-este polyol điều chế được được trộn lẫn với diisoxyanat và được cho phản ứng ở nhiệt độ từ 75 đến 85°C trong 3 giờ, sau đó bọt khí được loại bỏ ra khỏi hỗn hợp trong chân không để thu được chất tiền polyme polyuretan. Vật phẩm đàn hồi polyuretan thu được bằng cách cho chất tiền polyme polyuretan phản ứng với chất lưu hóa là diamin thơm. Polyete-este polyol thu được có cả liên kết este và liên kết ete và có nhóm hydroxyl bậc một ở cuối mạch nên có khả năng phản ứng cao. Vật phẩm đàn hồi polyuretan được làm từ polyete-este polyol có cả đặc tính cơ học rất tốt của sản phẩm polyeste polyuretan và độ bền thủy phân rất tốt của sản phẩm polyete polyuretan.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế này thuộc lĩnh vực công nghệ tổng hợp hóa học. Sáng chế đề cập đến polyete-este polyol và phương pháp sử dụng chất này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Thế đàn hồi polyuretan là vật liệu polyme hỗn hợp giữa chất dẻo và cao su. Vật liệu này có độ bền mài mòn rất tốt, độ bền cơ học tốt, tính chịu dầu, độ bền nhiệt thấp, chịu được sự lão hóa do ozon và các đặc tính khác, và do đó là vật liệu được sử dụng rộng rãi trong các trục lăn bằng cao su, đệm kín dầu, lốp xe ô tô và các lĩnh vực khác. Thế đàn hồi polyuretan được chia thành hai loại: loại polyeste và loại polyete, do các polyol khác nhau được sử dụng. Cả hai loại sản phẩm đàn hồi polyuretan đều có các ưu điểm và nhược điểm riêng của chúng. Thế đàn hồi polyuretan trên cơ sở polyeste có các đặc tính cơ học rất tốt như: độ bền kéo, độ bền chống kéo đứt và tính chịu dầu, v.v.. Nhưng do sự tác động của liên kết este ở mức cao trong cấu trúc nên nó có độ bền thủy phân tương đối thấp. Thế đàn hồi polyuretan loại polyete có liên kết ete trong phân tử nên nó có độ bền thủy phân tốt nhưng các đặc tính cơ học lại tương đối kém. Do đó, vẫn rất cần có polyol có cả hai loại ưu điểm để điều chế các thế đàn hồi polyuretan.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp điều chế polyete-este polyol và phương pháp sử dụng chất này. Cụ thể, mục đích của sáng chế là điều chế và thu được polyete-este polyol và còn thu được các chất tiền polyme polyuretan dùng để điều chế thế đàn hồi polyuretan. Thế đàn hồi polyuretan này có các đặc tính cơ học rất tốt và độ bền thủy phân của nó cũng được cải thiện đáng kể.

Polyete-este polyol theo sáng chế thu được bằng phương pháp điều chế sau đây. Gia nhiệt hỗn hợp bao gồm diaxit với lượng nằm trong khoảng từ 22,4 đến 53,6% trọng lượng, polyete polyol với lượng nằm trong khoảng từ 20 đến 66,6% trọng lượng, và diol phân tử nhỏ với lượng nằm trong khoảng từ 11 đến 26,4% trọng lượng, cùng với chất xúc tác titanat IV dioxit với lượng 50 phần triệu (ppm) trong bình phản ứng

có nitor bảo vệ. Tăng nhiệt độ lên 140°C và làm ngưng tụ hơi ẩm. Kiểm soát nhiệt độ đỉnh cột hồi lưu nằm trong khoảng từ 100 đến 102°C. Tăng dần nhiệt độ bình phản ứng đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 160 đến 180°C. Duy trì nhiệt độ này trong khoảng thời gian từ 2 đến 3 giờ. Tăng tiếp nhiệt độ bình đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 220 đến 230°C và làm ngưng tụ toàn bộ hơi ẩm. Duy trì nhiệt độ này trong 2 giờ. Loại nước hỗn hợp đa ngưng tụ bằng quá trình sục khí nitor. Khi chỉ số axit của hỗn hợp trong bình nhỏ hơn 0,6 mgKOH/g và hàm lượng ẩm nhỏ hơn 0,05%, sản phẩm đạt yêu cầu. Làm lạnh và tháo sản phẩm để thu được polyete-este polyol.

Sáng chế còn đề cập đến phương pháp sử dụng polyete-este polyol thu được để điều chế thể đàn hồi polyuretan.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế đề cập đến polyete-este polyol thu được bằng phương pháp điều chế sau đây. Gia nhiệt hỗn hợp bao gồm diaxit với lượng nằm trong khoảng từ 22,4 đến 53,6% trọng lượng, polyete polyol với lượng nằm trong khoảng từ 20 đến 66,6% trọng lượng, và diol phân tử nhỏ với lượng nằm trong khoảng từ 11 đến 26,4% trọng lượng, cùng với chất xúc tác titanat IV dioxit với lượng 50 ppm trong bình phản ứng có nitor bảo vệ. Tăng nhiệt độ lên 140°C và làm ngưng tụ hơi ẩm. Kiểm soát nhiệt độ đỉnh cột hồi lưu nằm trong khoảng từ 100 đến 102°C. Tăng dần nhiệt độ bình phản ứng đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 160 đến 180°C. Duy trì nhiệt độ này trong khoảng thời gian từ 2 đến 3 giờ. Tăng tiếp nhiệt độ bình đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 220 đến 230°C và làm ngưng tụ toàn bộ hơi ẩm. Duy trì nhiệt độ này trong 2 giờ. Loại nước hỗn hợp đa ngưng tụ bằng quá trình sục khí nitor. Khi chỉ số axit của hỗn hợp trong bình nhỏ hơn 0,6 mgKOH/g và hàm lượng ẩm nhỏ hơn 0,05%, sản phẩm đạt yêu cầu. Làm lạnh và tháo sản phẩm để thu được polyete-este polyol.

Tốt hơn nếu axit dicarboxylic là axit adipic, axit suxinic, axit terephthalic hoặc anhydrit phtalic, tốt hơn nữa nếu là axit adipic hoặc axit suxinic, và đặc biệt tốt hơn nếu là axit adipic.

Tốt hơn nếu rượu dihydric phân tử nhỏ là một hoặc nhiều chất trong số etylen glycol, butylen glycol, propylen glycol hoặc dietylen glycol.

Tốt hơn nếu polyete polyol là polypropylenoxit polyol có độ chức nằm trong khoảng từ 2 đến 3 và có trọng lượng phân tử trung bình số lượng nằm trong khoảng từ

400 đến 1000.

Polyete-este polyol thu được theo sáng chế có trọng lượng phân tử trung bình số lượng nằm trong khoảng từ 1000 đến 2000. Polyete-este polyol này chứa cả liên kết este và liên kết ete. Polyete-este polyol thu được bằng phương pháp này có nhóm hydroxyl bậc một ở cuối mạch. Chất này có khả năng phản ứng cao.

Phương pháp sử dụng polyete-este polyol: trộn đều hỗn hợp bao gồm este của polyete-este polyol với lượng nằm trong khoảng từ 77,2 đến 83,4% trọng lượng và diisoxyanat với lượng nằm trong khoảng từ 16,6 đến 22,8% trọng lượng. Để hỗn hợp này phản ứng trong 3 giờ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 75 đến 85°C và loại bỏ bọt khí trong chân không. Kiểm tra và khẳng định rằng hàm lượng chất tiền polyme isoxyanat là 4,5% bằng phương pháp chuẩn độ bằng dung dịch chứa di-n-butylamin và axit clohydric để thu được chất tiền polyme polyuretan. Cho chất tiền polyme polyuretan này phản ứng với chất lưu hóa là diamin thơm để thu được thể đàn hồi polyuretan. Chất tiền polyme polyuretan này và chất lưu hóa là diamin thơm được sử dụng để điều chế thể đàn hồi polyuretan bằng kỹ thuật đã biết. Tốt hơn nếu diisoxyanat là một hoặc nhiều chất trong số TDI-80, TDI-100, MDI-50 hoặc MDI-100.

Các sản phẩm làm từ thể đàn hồi polyuretan thu được từ polyete-este polyol theo sáng chế có thể được dùng để sản xuất trực lẫn bằng cao su polyuretan, thiết bị đúc bằng polyuretan, sàng bằng polyuretan và thiết bị xoáy bằng polyuretan.

Các hiệu quả đạt được của sáng chế là ở chỗ: polyete-este polyol thu được chứa cả liên kết este và liên kết ete và có nhóm hydroxyl bậc một ở cuối mạch nên có khả năng phản ứng cao. Thể đàn hồi polyuretan thu được từ polyete-este polyol có cả đặc tính cơ học rất tốt của các sản phẩm polyeste polyuretan và độ bền thủy phân rất tốt của các sản phẩm polyete polyuretan.

Ví dụ thực hiện sáng chế

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

Các nguyên liệu được sử dụng là như sau:

DL-1000: polypropylen oxit ete diol, có trọng lượng phân tử trung bình số lượng bằng 1000

DL-400: polypropylen oxit ete diol, có trọng lượng phân tử trung bình số lượng bằng 400

MN-500: polypropylen oxit ete triol, có trọng lượng phân tử trung bình số lượng bằng 500

ODX-150: polyeste diol, có trọng lượng phân tử trung bình số lượng bằng 1500

AA: axit adipic

DEG: dietylen glycol

EG: etylen glycol

TDI-80: chứa 2,4 - tolulen isoxyanat este với lượng 80% và 2,6 - toluen diisoxyanat với lượng 20%

TDI-100: chứa 2,4 - toluen diisoxyanat với lượng lớn hơn 97,5%

MDI-100: 4,4' - diphenyl metan diisoxyanat

MDI-50: chứa 2,4' - diphenylmetan diisoxyanat với lượng 50% và 4,4' - diphenyl metan diisoxyanat este với lượng 50%

MOCA: 3,3' - diclo-4,4'- diaminodiphenyl metan

Ví dụ 1

Điều chế polyete-este polyol: Gia nhiệt hỗn hợp bao gồm polyete polyol có trọng lượng phân tử bằng 1000 (DL-1000) với lượng 66,6% trọng lượng, etylen glycol (EG) với lượng 11% trọng lượng, axit adipic (AA) với lượng 22,4% trọng lượng, cùng với chất xúc tác tetrabutyltitanat với lượng 50ppm trong bình phản ứng có nitor bảo vệ. Tăng nhiệt độ lên 140°C và làm ngưng tụ hơi ẩm. Kiểm soát nhiệt độ đỉnh cột hồi lưu ở 100°C. Tăng dần nhiệt độ bình phản ứng lên 160°C. Duy trì nhiệt độ này trong 3 giờ. Tăng tiếp nhiệt độ bình phản ứng lên 230°C và làm ngưng tụ toàn bộ hơi ẩm. Duy trì nhiệt độ này trong 2 giờ. Loại nước hỗn hợp đa ngưng tụ bằng quy trình sục khí nitor. Khi chỉ số axit của polyete polyol nhỏ hơn 0,6 mgKOH/g và hàm lượng ẩm nhỏ hơn 0,05%, sản phẩm đạt yêu cầu. Làm lạnh và tháo sản phẩm để thu được polyete-este polyol có trọng lượng phân tử trung bình số lượng bằng 1500.

Sử dụng polyete-este polyol: polyete-este polyol điều chế được trên đây với lượng 81,2% trọng lượng được cho thêm diisoxyanat (TDI-100) với lượng 18,8% trọng lượng. Để hỗn hợp này phản ứng trong 3 giờ ở nhiệt độ 80°C. Loại bỏ bọt khí trong chân không. Lấy mẫu sản phẩm để phát hiện hàm lượng isoxyanat. Thu được chất tiền polyme polyuretan khi phát hiện được hàm lượng -NCO bằng 4,5%. Chất tiền

polyme polyuretan này và MOCA có thể được sử dụng để điều chế thể đàn hồi polyuretan có độ cứng Shore A90 bằng quy trình đã biết rõ.

Ví dụ 2

Điều chế polyete-este polyol: Gia nhiệt hỗn hợp bao gồm polyete polyol có trọng lượng phân tử bằng 400 (DL-400) với lượng 26,7% trọng lượng, etylen glycol (EG) với lượng 24,2% trọng lượng, axit adipic (AA) với lượng 49,1%, cùng với chất xúc tác tetrabutyltitanat với lượng 50ppm trong bình phản ứng có nitor bảo vệ. Tăng nhiệt độ lên 140°C và làm ngưng tụ hơi ẩm. Kiểm soát nhiệt độ đỉnh cột hồi lưu ở 102°C. Tăng dần nhiệt độ bình phản ứng lên 180°C. Duy trì nhiệt độ này trong 2 giờ. Tăng tiếp nhiệt độ bình phản ứng lên 220°C và làm ngưng tụ toàn bộ hơi ẩm. Duy trì nhiệt độ này trong 2 giờ. Loại nước hỗn hợp đa ngưng tụ bằng quy trình sục khí nitor. Khi chỉ số axit của polyete polyol nhỏ hơn 0,6 mgKOH/g và hàm lượng ẩm nhỏ hơn 0,05%, sản phẩm đạt yêu cầu. Làm nguội và xả sản phẩm này để thu được polyete-este polyol có trọng lượng phân tử trung bình số lượng bằng 1000.

Sử dụng polyete-este polyol: polyete-este polyol điều chế được trên đây với lượng 77,2% trọng lượng được cho thêm diisoxyanat (TDI-100) với lượng 22,8% trọng lượng. Để hỗn hợp này phản ứng trong 3 giờ ở nhiệt độ 80°C. Loại bỏ bọt khí trong chân không. Lấy mẫu sản phẩm để phát hiện hàm lượng isoxyanat. Thu được chất tiền polyme polyuretan khi phát hiện được hàm lượng -NCO bằng 4,5%. Chất tiền polyme polyuretan này và MOCA có thể được sử dụng để điều chế thể đàn hồi polyuretan có độ cứng Shore A 92 bằng quy trình đã biết rõ.

Ví dụ 3

Điều chế polyete-este polyol: Gia nhiệt hỗn hợp bao gồm polyete polyol có trọng lượng phân tử bằng 400 (DL-400) với lượng 20% trọng lượng, dietylen glycol (DEG) với lượng 26,4% trọng lượng, axit adipic (AA) với lượng 53,6% trọng lượng, cùng với chất xúc tác tetrabutyltitanat với lượng 50ppm trong bình phản ứng có nitor bảo vệ. Tăng nhiệt độ lên 140°C và làm ngưng tụ hơi ẩm. Kiểm soát nhiệt độ đỉnh cột hồi lưu ở 100°C. Tăng dần nhiệt độ bình phản ứng lên 180°C. Duy trì nhiệt độ này trong 2 giờ. Tăng tiếp nhiệt độ bình phản ứng lên 220°C và làm ngưng tụ toàn bộ hơi ẩm. Duy trì nhiệt độ này trong 2 giờ. Loại nước hỗn hợp đa ngưng tụ bằng quy trình

sục khí nitơ. Khi chỉ số axit của polyete polyol nhỏ hơn 0,6 mgKOH/g và hàm lượng ẩm nhỏ hơn 0,05%, sản phẩm đạt yêu cầu. Làm nguội và xả sản phẩm này để thu được polyete-este polyol có trọng lượng phân tử trung bình số lượng bằng 2000.

Sử dụng polyete-este polyol: polyete-este polyol điều chế được trên đây với lượng 83,4% trọng lượng được cho thêm diisoxyanat (TDI-100) với lượng 16,6% trọng lượng. Để hỗn hợp này phản ứng trong 3 giờ ở nhiệt độ 80°C. Loại bỏ bọt khí trong chân không. Lấy mẫu sản phẩm để phát hiện hàm lượng isoxyanat. Thu được chất tiền polyme polyuretan khi phát hiện được hàm lượng -NCO bằng 4,5%. Chất tiền polyme polyuretan này và MOCA có thể được sử dụng để điều chế thể đàn hồi polyuretan có độ cứng Shore A88 bằng quy trình đã biết rõ.

Ví dụ so sánh 1

Polyeste diol (ODX-150) có trọng lượng phân tử trung bình số lượng bằng 1500 với lượng 81,2% trọng lượng được cho thêm diisoxyanat (TDI-100) với lượng 18,8% trọng lượng. Để hỗn hợp này phản ứng trong 3 giờ ở nhiệt độ 80°C. Loại bỏ bọt khí trong chân không. Lấy mẫu để xác định hàm lượng isoxyanat. Thu được chất tiền polyme polyuretan khi phát hiện được hàm lượng -NCO bằng 4,5%. Chất tiền polyme polyuretan này và MOCA có thể được sử dụng để điều chế thể đàn hồi polyuretan có độ cứng Shore A93 bằng quy trình đã biết rõ.

Kết quả thử nghiệm tính năng của mẫu thử nghiệm thu được từ các ví dụ và ví dụ so sánh được thể hiện trong bảng sau.

Mục	Ví dụ 1	Ví dụ 2	Ví dụ 3	Ví dụ so sánh 1
Độ cứng Shore A	90	92	88	93
Độ bền kéo (Mpa)	47,0	50,9	48,5	52,2
Độ giãn dài (%)	800	780	800	750
Độ bền chống kéo đứt (KN/m)	85,3	88,1	85,1	90,2

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Polyete-este polyol, khác biệt ở chỗ, chất này thu được bằng phương pháp điều chế sau đây: gia nhiệt hỗn hợp bao gồm diaxit với lượng nằm trong khoảng từ 22,4 đến 53,6% trọng lượng, polyete polyol với lượng nằm trong khoảng từ 20 đến 66,6% trọng lượng, và diol phân tử nhỏ với lượng nằm trong khoảng từ 11 đến 26,4% trọng lượng, cùng với chất xúc tác titanat IV dioxit với lượng 50 ppm trong bình phản ứng có nitor bảo vệ, tăng nhiệt độ lên 140°C và làm ngưng tụ hơi ẩm, kiểm soát nhiệt độ đỉnh cột hồi lưu ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100 đến 102°C, tăng dần nhiệt độ bình phản ứng đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 160 đến 180°C, duy trì nhiệt độ này trong thời gian từ 2 đến 3 giờ, tăng tiếp nhiệt độ bình phản ứng đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 220 đến 230°C và làm ngưng tụ toàn bộ hơi ẩm, duy trì nhiệt độ này trong khoảng thời gian từ 2 đến 3 giờ, loại nước hỗn hợp đa ngưng tụ bằng quy trình sục khí nitor, khi chỉ số axit của hỗn hợp trong bình phản ứng nhỏ hơn 0,6 mgKOH/g và hàm lượng ẩm nhỏ hơn 0,05%, sản phẩm đạt yêu cầu, làm lạnh và tháo sản phẩm để thu được polyete-este polyol, trong đó polyete polyol là polypropylen oxit ete polyol có độ chức nằm trong khoảng từ 2 đến 3 và có trọng lượng phân tử trung bình số lượng nằm trong khoảng từ 400 đến 1000.
2. Polyete-este polyol theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, diaxit là axit adipic, axit suxinic, axit terephthalic hoặc anhydrit phtalic.
3. Polyete-este polyol theo điểm 2, khác biệt ở chỗ, diaxit là axit adipic hoặc axit suxinic.
4. Polyete-este polyol theo điểm 3, khác biệt ở chỗ, diaxit là axit adipic.
5. Polyete-este polyol theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, diol phân tử nhỏ là một hoặc nhiều chất trong số glycol, butylen glycol, propylen glycol hoặc dietylen glycol.
6. Phương pháp sử dụng polyete-este polyol nêu trong điểm 1, khác biệt ở chỗ, phương pháp này bao gồm các bước: trộn đều hỗn hợp bao gồm các este của polyete-este polyol với lượng nằm trong khoảng từ 77,2 đến 83,4% trọng lượng và diisoxyanat với lượng nằm trong khoảng từ 16,6 đến 22,8% trọng lượng, cho hỗn hợp này phản ứng trong 3 giờ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 75 đến 85°C, loại bỏ bọt khí trong chân không để thu được chất tiền polyme polyuretan, cho chất tiền polyme polyuretan này phản ứng với chất lưu hóa là diamin thơm để thu được thể đàn hồi polyuretan.

7. Phương pháp theo điểm 6, khác biệt ở chỗ, diisoxyanat là một hoặc nhiều chất trong số TDI-80, TDI-100, MDI-50 hoặc MDI-100.

8. Phương pháp theo điểm 6, khác biệt ở chỗ, thể đàn hồi polyuretan được sử dụng để sản xuất trực lẫn bằng cao su polyuretan, thiết bị đúc bằng polyuretan, sàng bằng polyuretan và thiết bị xoáy bằng polyuretan.