



(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)



1-0031506

(51)⁷ C08G 18/50; C08G 18/48; C08G 18/66; (13) B
C08G 18/76; E21B 36/00; C08G 59/50;
C08G 65/333; C09D 171/02; C09D
175/04; C08G 18/32; C08G 18/79

(21) 1-2017-03518

(22) 10/03/2016

(86) PCT/EP2016/055095 10/03/2016

(87) WO 2016/142452 15/09/2016

(30) 15158590.8 11/03/2015 EP

(45) 25/04/2022 409

(43) 25/01/2018 358A

(73) BASF SE (DE)

Carl-Bosch-Strasse 38, 67056 Ludwigshafen am Rhein, Germany

(72) KAMM, Andre (DE); THOMAS, Hans-Josef (DE).

(74) Công ty TNHH Tầm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)

(54) QUY TRÌNH ĐIỀU CHẾ POLYURETAN NÉN CÓ ĐỘ ỔN ĐỊNH THỦY PHẦN
ĐƯỢC CẢI THIỆN VÀ POLYURETAN THU ĐƯỢC BẰNG QUY TRÌNH NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình điều chế polyuretan, bao gồm phản ứng của thành phần (Z1) bao gồm ít nhất hợp chất (P1) phản ứng với isoxyanat, và thành phần (Z2) bao gồm ít nhất polyisoxyanat, trong đó hợp chất (P1) có thể thu được hoặc đã thu được bằng phản ứng của ít nhất một polyepoxit với hợp chất (V1) được chọn từ nhóm bao gồm các polyeteamin và các polyeterol. Sáng chế còn đề cập đến các polyuretan có thể thu được hoặc đã thu được bằng quy trình này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình điều chế polyuretan, bao gồm phản ứng của thành phần (Z1) bao gồm ít nhất hợp chất (P1) có tính phản ứng với isoxyanat, và thành phần (Z2) bao gồm ít nhất polyisoxyanat, trong đó hợp chất (P1) có thể thu được hoặc đã thu được bằng phản ứng của ít nhất một polyepoxit với hợp chất (V1) được chọn từ nhóm bao gồm các polyetamin và các polyeterol. Sáng chế còn đề cập đến các polyuretan có thể thu được hoặc đã thu được bằng quy trình này, và việc sử dụng polyuretan theo sáng chế để phủ đường ống, dùng làm “các môi nối trong các ống dẫn dầu trong mỏ dầu khí” hoặc phủ thiết bị dưới biển, ví dụ “các cây thông noel”, cho các khu vực ngoài khơi, và dưới dạng polyuretan ghép thủy tinh.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các polyuretan được ứng dụng rộng rãi trong rất nhiều lĩnh vực khác nhau. Đối với các lĩnh vực khác nhau này, các polyuretan được tạo kiểu theo đặc tính của chúng, sao cho chúng có các đặc tính tối ưu về khía cạnh xử lý hoặc ứng dụng.

Ví dụ, các polyuretan được sử dụng cho các lớp phủ của các thân được tạo hình của vật thể, bao gồm để phủ đường ống.

Trong quá trình sản xuất dầu khoáng trên biển, các mỏ dầu khoáng được đưa lên từ từ từ các vị trí có độ sâu rất lớn. Dầu khoáng từ các vị trí sản xuất này có nhiệt độ lớn hơn 100°C (lên đến 150°C). Dầu này được bơm qua các đường ống từ vị trí sản xuất ngoài khơi vào đất liền. Để làm giảm nhiệt hao hụt của dầu, và do đó, ngăn cho các loại sáp kết tủa trong dầu trong thời gian ngừng sản xuất, đường ống thông thường được trang bị một lớp phủ polyuretan.

Kết quả là, ở những giếng dầu sâu hơn và theo đó nhiệt độ dầu cao hơn nữa, các lớp phủ đường ống gặp phải áp lực nhiệt càng cao. Áp lực nhiệt dưới nước này cần độ ổn định thủy phân cao hơn của lớp phủ.

WO 2005/056629 mô tả quy trình điều chế polyuretan được nạp đầy các hạt thủy tinh rỗng, để làm giảm lượng nhiệt hao hụt trong đường ống dẫn dầu. Trong WO 2005/056629, ưu tiên sử dụng isoxyanat thơm. Một nhược điểm của các polyete

polyuretan dựa trên isoxyanat thơm là ở chỗ liên kết uretan theo cách khác có thể bị thủy phân ở nhiệt độ tương đối cao.

Để khắc phục nhược điểm này, ví dụ, WO 2007/042411, WO 99/03922 và WO 2010/003788 đã mô tả các lớp phủ dựa trên các polyisoxyanurat. Các lớp phủ này có ưu điểm là chúng có độ ổn định nhiệt cao hơn. Tuy nhiên, độ ổn định về mặt thủy phân ở nhiệt độ cao chỉ tốt hơn ở một mức độ hạn chế so với các polyuretan thông thường. Tuy nhiên, các hệ thống này có nhược điểm là chúng phản ứng cực nhanh, vì vậy khi thực hiện việc nạp vào các thể tích lớn có thể với một chút khó khăn. Tương tự, đây là trường hợp mà các polyisoxyanurat tương đối dễ vỡ do mức độ liên kết ngang cao do vòng isoxyanurat tạo ra.

WO 2011/161047 mô tả quy trình trong đó rượu polyhydric có độ chức tương đối cao và phân tử lượng lớn được sử dụng kết hợp với nhựa epoxy. Nhược điểm của quy trình này là ở chỗ các rượu polyhydric có độ chức tương đối cao và phân tử lượng lớn có độ nhớt cao và khó điều chế. Hơn thế nữa, các nguyên liệu nêu trong WO 2011/161047 không có độ ổn định thủy phân đủ lâu thích hợp ở nhiệt độ yêu cầu.

US 4,647,624 mô tả các phản ứng của polyeterol với polyepoxit, trong đó các nguyên liệu ban đầu khác được sử dụng để điều chế rượu polyhydric của polyme. Các rượu polyhydric của polyme thu được này sau đó được cho phản ứng với isoxyanat, và tạo ra các xấp polyuretan cũng được mô tả. Theo ví dụ 2 của US 4,647,624, sản phẩm cộng hợp epoxy được tạo thành. Tuy nhiên, các số liệu tính toán cho thấy rằng không có phản ứng của các thành phần này diễn ra trong các điều kiện được thể hiện chi tiết trong ví dụ 2 của US 4,647,624; các chất phản ứng được sử dụng chỉ được trộn một cách đơn giản.

WO 2012/030339 mô tả một phương pháp mà tránh tạo ra độ ổn định thủy phân của các chất đàn hồi polyuretan thường thấp trong thời gian dài. Đối tượng được mô tả trong WO 2012/030339 là vật liệu epoxit có tính chất cơ học tốt, có độ ổn định thủy phân ở nhiệt độ 160°C. Các nguyên liệu thô hoặc các sản phẩm phản ứng được sử dụng để điều chế nhựa epoxy đàn hồi là đã biết đối với người có trình độ trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này, và được mô tả, ví dụ, trong EP 0 510 265. Nhược điểm của quy trình được nêu trong WO 2012/030339 cũng đã rõ ràng đối với người có trình độ trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này. Việc xử lý đối với các vật liệu epoxit này

được thấy là khá khó khăn, do các vật liệu này phải được xử lý và đóng rắn ở các nhiệt độ tương đối cao. Do việc xử lý này thường diễn ra trong mỏ hoặc ngoài khơi xa, rất khó thực hiện. Hơn thế nữa, các vật liệu này có thời gian tháo khuôn lâu, mà được phát hiện thấy là không khả thi về mặt kinh tế khi áp dụng.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Một mục đích của sáng chế là đề xuất các vật liệu có độ ổn định thủy phân được cải thiện ở nhiệt độ cao. Một mục đích khác của sáng chế là đề xuất các vật liệu có độ ổn định thủy phân được cải thiện ở nhiệt độ cao và đồng thời có tính chất cơ học cao đáp ứng yêu cầu trong ngành dầu và khí. Một mục đích khác của sáng chế là đề xuất các lớp phủ được tạo ra từ các vật liệu này.

Mục đích nêu trên của sáng chế đạt được bằng quy trình điều chế polyuretan, bao gồm phản ứng của ít nhất là các thành phần sau đây:

- (i) thành phần (Z1) bao gồm ít nhất hợp chất (P1) có tính phản ứng với isoxyanat, và
- (ii) thành phần (Z2) bao gồm ít nhất polyisoxyanat,

trong đó hợp chất (P1) có thể thu được hoặc đã thu được bằng phản ứng của ít nhất một polyepoxit với hợp chất (V1) được chọn từ nhóm bao gồm các polyetamin và các polyeterol.

Mô tả chi tiết sáng chế

Quy trình theo sáng chế bao gồm phản ứng của ít nhất là thành phần (Z1) và thành phần (Z2). Thành phần (Z1) bao gồm ít nhất một hợp chất (P1) có tính phản ứng với isoxyanat, có thể thu được hoặc đã thu được bằng phản ứng của ít nhất một polyepoxit với hợp chất (V1) được chọn từ nhóm bao gồm các polyetamin và các polyeterol. Thành phần (Z2) bao gồm ít nhất một polyisoxyanat.

Theo sáng chế, có thể sử dụng các thành phần khác, ví dụ các hợp chất khác có tính phản ứng với isoxyanat, ví dụ các rượu polyhydric, các chất kéo dài mạch hoặc các chất phụ gia. Do đó, theo phương án khác, sáng chế đề cập đến quy trình điều chế polyuretan như được mô tả ở trên, trong đó ít nhất một trong các thành phần sau đây được sử dụng trong phản ứng ngoài các thành phần (i) và (ii):

- (iii) hợp chất khác có tính phản ứng với isoxyanat,
- (iv) chất kéo dài mạch,
- (v) các chất phụ gia khác.

Trong quy trình theo sáng chế, hợp chất (P1) có tính phản ứng với isoxyanat được sử dụng, mà có thể thu được hoặc đã thu được bằng phản ứng của ít nhất một polyepoxit với hợp chất (V1) được chọn từ nhóm bao gồm các polyeteamin và các polyeterol. Như vậy, hợp chất (P1) có thể thu được hoặc đã thu được bằng phản ứng của ít nhất một polyepoxit với polyeteamin hoặc bằng phản ứng của ít nhất một polyepoxit với polyeterol. Theo sáng chế, hợp chất (P1) thu được dưới dạng sản phẩm phản ứng của ít nhất một polyepoxit với polyeteamin hoặc dưới dạng sản phẩm phản ứng của ít nhất một polyepoxit với polyeterol. Theo sáng chế, có thể tách hợp chất (P1) trước khi nó được sử dụng trong thành phần (Z1).

Đã phát hiện thấy rằng, đáng ngạc nhiên là, việc sử dụng sản phẩm phản ứng dựa trên polyeteamin hoặc polyeterol với polyepoxit làm thành phần rượu polyhydric trong chế phẩm polyuretan có thể thu được độ ổn định thủy phân tương đương với các chất đàn hồi epoxy tinh khiết được mô tả trong WO 2012/030339, nhưng ưu điểm xử lý của polyuretan có thể vẫn được tận dụng.

Các sản phẩm phản ứng của polyeteamin hoặc polyeterol và các polyepoxit tốt hơn là có số lượng nhóm OH tính toán theo lý thuyết nằm trong khoảng từ 0,5 mg KOH/g đến 75 mg KOH/g, được tính theo công thức sau:

$$OH = \frac{\frac{M_A}{EW} \cdot 56100 \frac{\text{mg KOH}}{\text{Đương lượng}}}{(M_A + M_B)}$$

với:

OH: số lượng nhóm OH tính toán theo lý thuyết của sản phẩm phản ứng theo sáng chế tính bằng mg KOH/g

M_A : khối lượng của polyeteamin, rượu polyhydric hoặc hỗn hợp của chúng tính bằng g

M_B : khối lượng hỗn hợp của nhựa epoxy hoặc epoxit tính bằng g

EW: đương lượng gam amino hoặc đương lượng gam OH của polyetamin hoặc rượu polyhydric hoặc hỗn hợp polyetamin hoặc hỗn hợp rượu polyhydric tính bằng g/đương lượng

Tốt hơn nữa là, các sản phẩm phản ứng theo sáng chế có số lượng nhóm OH tính toán theo lý thuyết nằm trong khoảng từ 5 mg KOH/g đến 65 mg KOH/g, tốt hơn nữa là từ 10 mg KOH/g đến 55 mg KOH/g và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 15 mg KOH/g đến 50 mg KOH/g.

Số liệu tính toán và phân định nghĩa này không tính đến số lượng nhóm OH bất kỳ có mặt trong nhựa epoxy.

Theo phương án khác, sáng chế đề cập đến quy trình điều chế polyuretan như được mô tả ở trên, trong đó hợp chất (P1) số lượng nhóm OH tính toán theo lý thuyết nằm trong khoảng từ 0,5 mg KOH/g đến 75 mg KOH/g.

Các sản phẩm phản ứng (P1) theo sáng chế có đương lượng gam epoxy nằm trong khoảng từ 180 đến 5000 g/đương lượng, được tính theo công thức sau:

$$EEWP = \frac{(M_A + M_B)}{\left(\frac{M_B}{EEW} - \frac{M_A}{EW}\right)}$$

EEWP: đương lượng gam epoxy tính toán theo lý thuyết của sản phẩm phản ứng theo sáng chế tính bằng g/đương lượng

M_A : khối lượng của polyetamin, rượu polyhydric hoặc hỗn hợp của chúng tính bằng g

M_B : khối lượng của hỗn hợp nhựa epoxy hoặc epoxit tính bằng g

EW: đương lượng gam amino hoặc đương lượng gam OH của polyetamin, rượu polyhydric hoặc hỗn hợp tính bằng g/đương lượng

EEW: đương lượng gam epoxy của hỗn hợp nhựa epoxy hoặc epoxit tính bằng g/đương lượng

Theo phương án khác, sáng chế đề cập đến quy trình điều chế polyuretan như được mô tả ở trên, trong đó hợp chất (P1) có đương lượng gam epoxy tính toán theo lý thuyết nằm trong khoảng từ 180 đến 5000 g/đương lượng.

Như đã giải thích ở trên, hợp chất (P1) theo sáng chế có thể thu được bằng phản ứng của ít nhất một polyepoxit với polyeteamin hoặc bằng phản ứng của ít nhất một polyepoxit với polyeterol.

Theo sáng chế, tỷ lệ giữa nhóm NH hoặc nhóm OH so với nhóm epoxy tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1:1,5 đến 1:75, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1:2 đến 1:50, đặc biệt tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1:2,5 đến 1:25 và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 1:3 đến 1:15.

Các polyepoxit, các polyeteamin và các polyeterol thích hợp là đã biết đối với người có trình độ trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này. Việc điều chế sản phẩm phản ứng của các polyeteamin hoặc các polyeterol với các polyepoxit có thể được thực hiện như đã biết đối với người có trình độ trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này. Việc điều chế sẽ bao gồm trộn polyepoxit hoặc hỗn hợp polyepoxit với polyeteamin, rượu polyhydric hoặc hỗn hợp của các polyeteamin và/hoặc các rượu polyhydric, và tùy ý bổ sung chất xúc tác. Phản ứng này có thể bị ảnh hưởng khi sử dụng các polyeteamin ở nhiệt độ trong phòng và không sử dụng chất xúc tác. Trong trường hợp sử dụng các polyeterol, chất xúc tác thích hợp sẽ cần cho phản ứng. Phản ứng này tốt hơn là được tiến hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50°C đến 180°C, tốt hơn nữa là từ 80°C đến 150°C và tốt nhất là từ 90°C đến 130°C.

Polyepoxit được sử dụng theo ngữ cảnh của sáng chế có thể là hợp chất mong muốn bất kỳ. Các polyepoxit này bao gồm trung bình trên một nhóm epoxy, tốt hơn là hai hoặc nhiều nhóm epoxy. Polyepoxit thích hợp đối với người có trình độ trung bình trong lĩnh vực biết rõ từ tài liệu chuyên ngành, ví dụ tài liệu: Handbook of Epoxy Resins (H. Lee, K. Neville, McGraw-Hill Book Company).

Trong ngữ cảnh của sáng chế, các hợp chất epoxit được sử dụng có thể hoặc bão hòa hoặc không bão hòa và béo, dạng vòng béo, thơm hoặc dị vòng, và cũng có thể có các nhóm hydroxyl. Các hợp chất này còn có thể bao gồm các phần tử thế không gây ra bất kỳ phản ứng phụ không mong muốn nào trong các điều kiện trộn và phản ứng, ví dụ các phần tử thế alkyl hoặc aryl, các gốc ete và các gốc tương tự. Tốt hơn là, các hợp chất epoxit này là polyglycidyl ete dựa vào rượu polyhydric, tốt hơn là rượu dihydric, các rượu, các phenol, các sản phẩm hydro hóa của các phenol và/hoặc của các novolak này (các sản phẩm phản ứng của các mono- hoặc polyhydric phenol

với các aldehyt, đặc biệt là formaldehyt, với sự có mặt của các chất xúc tác có tính axit). Đương lượng gam epoxy (EEW) của các hợp chất epoxit này tốt hơn là nằm trong khoảng từ 100 đến 2000, đặc biệt là nằm trong khoảng từ 170 đến 250. Đương lượng gam epoxy của một chất được xác định bằng lượng chất (tính theo gam) bao gồm 1 mol của vòng oxiran.

Các polyhydric phenol hữu ích tốt hơn là bao gồm các hợp chất sau: resorxinol, hydroquinon, 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan (bisphenol A), các hỗn hợp chất đồng phân của dihydroxydiphenylmetan (bisphenol F), tetrabromobisphenol A, 4,4'-dihydroxy-diphenylxyclohexan, 4,4'-dihydroxy-3,3-dimetyldiphenylpropan, 4,4'-dihydroxydiphenyl, 4,4'-dihydroxybenzophenol, bis(4-hydroxyphenyl)-1,1-etan, bis(4-hydroxyphenyl)-1,1-isobutan, bis(4-hydroxyphenyl)metan, bis(4-hydroxyphenyl) ete, bis(4-hydroxyphenyl) sulfon trong số những chất khác, và cả các sản phẩm clo hóa và brom hóa của các hợp chất nêu trên; bisphenol A là được ưu tiên đặc biệt.

Các polyglycidyl ete của các rượu polyhydric cũng thích hợp trong ngữ cảnh của sáng chế. Các ví dụ về các rượu polyhydric này bao gồm etylen glycol, dietylen glycol, trietylen glycol, 1,2-propylen glycol, polyoxypropylen glycol ($n = 1 - 20$), 1,3-propylen glycol, 1,4-butylen glycol, pentan-1,5-diol, hexan-1,6-diol, hexan-1,2,6-triol, glyxerol, trimetylolpropan, pentaerythritol, isosorbit và bis(4-hydroxyxyclohexyl)-2,2-propan. Cũng có thể sử dụng các polyglycidyl ete của các rượu polyhydric được alkoxy hóa.

Ngoài ra, cũng có thể sử dụng các polyglycidyl este của các axit polycarboxylic, đã thu được bằng phản ứng của epiclohydrin hoặc các hợp chất epoxy tương tự với axit béo, axit vòng béo hoặc axit polycarboxylic thơm, như axit oxalic, axit suxinic, axit adipic, axit glutaric, axit phtalic, axit terephtalic, axit hexahydrophtalic, axit 2,6-naphtalendicarboxylic và axit linolenic được dime hóa. Các ví dụ là diglycidyl adipat, diglycidyl phtalat và diglycidyl hexahydrophtalat.

Các sản phẩm thuộc loại này được bán bởi các nhà sản xuất khác nhau dưới tên thương mại Araldite®, D.E.R.®, Epilox® hoặc Baxxores®. Được đặc biệt ưu tiên là bisphenol A epoxit và bisphenol F epoxit và các dẫn xuất của nó, đặc biệt là các glycidyl ete, ví dụ diglycidyl ete bisphenol A, và các hỗn hợp với di- hoặc triepoxit béo nêu trên.

Theo sáng chế cũng có thể sử dụng các hỗn hợp của các polyepoxit khác nhau, ví dụ các hỗn hợp của hai hay ba polyepoxit.

Theo sáng chế, polyepoxit có thể được dùng ở dạng tinh khiết hoặc ở dạng của thành phần bao gồm polyepoxit và ít nhất một chất pha loãng. Các chất pha loãng thích hợp được người có trình độ trung bình trong lĩnh vực biết rõ, ví dụ, các dung môi không có tính phản ứng như etyl axetat, hydrocacbon, các chất pha loãng phản ứng như di- hoặc triepoxit mạch thẳng, độ nhớt thấp, các chất dẻo hóa như phthalat hoặc xitric este. Ngoài ra, các chất pha loãng trong ngữ cảnh của sáng chế này sẽ cần được hiểu theo nghĩa các chất pha loãng có tính phản ứng độ nhớt thấp, ví dụ monoglycidyl ete hoặc diglycidyl ete dựa vào di- hoặc triol mạch ngắn, ví dụ butan-1,4-diol, hexan-1,6-diol, trimetylolpropan, xyclohexan-1,4-dimetanol hoặc polyoxypropylen glycol.

Các polyeteamin và các quy trình điều chế chúng cũng đã được biết rõ bởi người có trình độ trung bình trong lĩnh vực. Được ưu tiên sử dụng là các polyeteamin có phân tử lượng nằm trong khoảng từ 500 đến 30000 g/mol. Các nguyên liệu thuộc loại này có sẵn trên thị trường từ các nhà sản xuất khác nhau. Ví dụ bao gồm Jeffamin®-D 2000; Jeffamin®-D4000; Jeffamin®-T3000, Jeffamin®-T5000; Polyeteamin D 2000; Polyeteamin T 5000; Poly A 27-2000; Poly A 37-5000,

Theo một phương án khác, sáng chế đề cập đến quy trình điều chế polyuretan như được mô tả ở trên, trong đó hợp chất (V1) là polyeteamin có phân tử lượng nằm trong khoảng từ 500 đến 30000 g/mol.

Tốt hơn là, các polyeteamin có phân tử lượng nằm trong khoảng từ 1000 đến 15000 g/mol, và tốt nhất là có phân tử lượng nằm trong khoảng từ 1500 đến 10000 g/mol.

Cũng như phân tử lượng, cũng có thể sử dụng đương lượng gam amino (AEW), được biết bởi người có trình độ trung bình trong lĩnh vực, khi mô tả các polyeteamin. Đương lượng gam này có thể được xác định bằng cách chuẩn độ hoặc bằng cách tính toán. Các polyeteamin này được sử dụng tốt hơn là có đương lượng gam amino nằm trong khoảng từ 80 đến 7500 g/đương lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 150 đến 3750 g/đương lượng, và tốt nhất là có đương lượng gam amino nằm trong khoảng từ 250 đến 2500 g/đương lượng.

Theo sáng chế cũng có thể sử dụng ít nhất một polyeterol.

Các polyeterol tốt hơn là có phân tử lượng trung bình số nằm trong khoảng từ 500 đến 30000 g/mol, tốt hơn là từ trên 500 g/mol đến dưới 12000 g/mol và đặc biệt là từ 600 g/mol đến 8000 g/mol.

Cũng như phân tử lượng, cũng có thể sử dụng số lượng nhóm OH, được biết bởi người có trình độ trung bình trong lĩnh vực, để mô tả các polyeterol. Số nhóm này có thể được xác định bằng cách chuẩn độ hoặc bằng cách tính toán. Các polyeterol được sử dụng tốt hơn là có số lượng nhóm OH nằm trong khoảng từ 5 đến 650 mg KOH/g, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 10 đến 600 mg KOH/g và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 15 đến 500 mg KOH/g.

Phân tử lượng có thể được xác định bằng sắc ký thẩm gel hoặc bằng cách xác định số lượng nhóm OH (hoặc đương lượng gam amino) của rượu polyhydric (hoặc polyetamin) và sau đó chuyển hóa bằng cách tính. Các phương pháp tương ứng được mô tả trong DIN 16945.

Theo một phương án khác, sáng chế đề cập đến quy trình điều chế polyuretan như được mô tả ở trên, trong đó hợp chất (V1) là polyeterol có phân tử lượng nằm trong khoảng từ 500 đến 30000 g/mol.

Các polyeterol được điều chế bằng các quy trình đã biết, ví dụ bằng cách polyme hóa anion bằng hydroxit kim loại kiềm hoặc các alkoxit kim loại kiềm làm chất xúc tác và bổ sung ít nhất một phân tử bắt đầu bao gồm 2 đến 8 nguyên tử hydro có tính phản ứng ở dạng liên kết, hoặc bằng cách polyme dạng cation với axit Lewis như ăng-ti-moan pentaclorua hoặc bo florua eterat, hoặc bằng các bazơ, ví dụ kali hydroxit, từ một hoặc nhiều alkylen oxit có 2 đến 4 nguyên tử cacbon trong gốc alkylen. Các alkylen oxit thích hợp, ví dụ, là 1,3-propylen oxit, 1,2- hoặc 2,3-butylen oxit và tốt hơn là etylen oxit và 1,2-propylen oxit. Ngoài ra, cũng có thể được sử dụng tetrahydrofuran monome. Ngoài ra, các chất xúc tác được sử dụng cũng có thể là các hợp chất xyanua đa kim loại, được gọi là chất xúc tác DMC. Các alkylen oxit có thể được dùng riêng, theo phương pháp tiếp nối xen kẽ hoặc dưới dạng hỗn hợp. Được ưu tiên sử dụng là 1,2-propylen oxit và các hỗn hợp của 1,2-propylen oxit và etylen oxit, khi etylen oxit được sử dụng với lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 50%, và tốt hơn

nữa là ở dạng của khối có đầu etylen oxit ("EO cap"), sao cho rượu polyhydric tạo ra có các nhóm đầu OH bậc một đến mức trên 70%.

Theo một phương án được đặc biệt ưu tiên, các hỗn hợp của các phân tử ban đầu được sử dụng, sao cho số trung bình của nguyên tử hydro có tính phản ứng trong các phân tử ban đầu là nằm trong khoảng từ 2 đến 6.

Các phân tử ban đầu hữu ích tốt hơn là bao gồm nước hoặc các rượu có từ 2 đến 8 nguyên tử hydro, như etylen glycol, propan-1,2- và -1,3-diol, dietylen glycol, dipropylen glycol, butan-1,4-diol, glyxerol hoặc trimetylolpropan, pentaerythritol, các rượu đường như sorbitol hoặc các đường như sucroza, các hợp chất amin, ví dụ etylendiamin, dietanolamin hoặc toluendiamin, hoặc các hỗn hợp của các phân tử ban đầu.

Rượu polyhydric polyete được đặc biệt ưu tiên, tốt hơn là rượu polyhydric polyoxypropylen-polyoxyetylen hoặc rượu polyhydric polyoxypropylen, tốt hơn là có độ chức từ 1,5 đến 5,8, tốt hơn là có độ chức từ 1,7 đến 5 và tốt nhất là có độ chức từ 1,85 đến 4,5, và phân tử lượng trung bình số có 1000 g/mol đến 12000 g/mol (hoặc số lượng nhóm OH nằm trong khoảng từ 7 đến 325 mg KOH/g), tốt hơn là từ 1500 g/mol đến 8000 g/mol (hoặc số lượng nhóm OH nằm trong khoảng từ 12 đến 190 mg KOH/g), đặc biệt là từ 2000 g/mol đến 6000 g/mol (hoặc số lượng nhóm OH nằm trong khoảng từ 17 đến 125 mg/KOH).

Polyisoxyanat được sử dụng có thể là diisoxyanat béo, vòng béo, thơm béo và/hoặc thơm. Ví dụ riêng bao gồm isoxyanat thơm sau đây: tolylen 2,4-diisoxyanat, các hỗn hợp của tolylen 2,4- và 2,6-diisoxyanat, diphenylmetan 4,4'-, 2,4'- và/hoặc 2,2'-diisoxyanat (MDI), các hỗn hợp của diphenylmetan 2,4'- và 4,4'-diisoxyanat, diphenylmetan 4,4'- và/hoặc 2,4-diisoxyanat, lỏng được biến đổi của uretan, carbodiimit hoặc uretonimin, 4,4'-diisoxyanatodiphenyletan, các hỗn hợp của metan diphenyl diisoxyanat dạng monome và các chất tương đồng polyxyclic cao của metan diphenyl diisoxyanat (polyme MDI), naphtylen 1,2- hoặc 1,5-diisoxyanat hoặc tiền polyme của các isoxyanat này và rượu polyhydric hoặc isoxyanat và các thành phần có tính phản ứng isoxyanat.

Diisoxyanat béo được sử dụng là diisoxyanat béo và/hoặc vòng béo thông thường, ví dụ tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- và/hoặc octametylen diisoxyanat,

2-methylpentametylen 1,5-diisoxyanat, 2-ethylbutylen 1,4-diisoxyanat, 1-isoxyanato-3,3,5-trimetyl-5-isoxyanatometylxcyclohexan (isophoron diisoxyanat, IPDI), 1,4- và/hoặc 1,3-bis(isoxyanatometyl)xcyclohexan (HXDI), xcyclohexan 1,4-diisoxyanat, 1-metyl-2,4- và/hoặc -2,6-xyclohexan diisoxyanat, 4,4'-, 2,4'- và/hoặc 2,2'-dixyclohexylmetan diisoxyanat hoặc các tiền polyme của các isoxyanat này.

Được ưu tiên theo sáng chế là sử dụng polyisoxyanat thom hoặc tiền polyme của polyisoxyanat thom. Theo một phương án khác, sáng chế do đó đề cập đến quy trình điều chế polyuretan như được mô tả ở trên, trong đó polyisoxyanat là polyisoxyanat thom.

Tiền polyme của polyisoxyanat có thể thu được bằng cách cho polyisoxyanat nêu trên dư, ví dụ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 30 đến 150°C, tốt hơn là ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50 đến 120°C và tốt nhất là ở nhiệt độ khoảng 80°C, phản ứng với rượu polyhydric để tạo ra tiền polyme. Được ưu tiên sử dụng là để điều chế tiền polyme theo sáng chế, polyisoxyanat và rượu polyhydric thông thường dựa vào các polyeste, ví dụ bắt nguồn từ axit adipic, hoặc các polyete, ví dụ bắt nguồn từ etylen oxit và/hoặc propylen oxit. Được đặc biệt được ưu tiên sử dụng là các polyeterol.

Rượu polyhydric được người có trình độ trung bình trong lĩnh vực biết và được mô tả, ví dụ, trong tài liệu: "Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyuretan", [Plastics Handbook, Volume 7, Polyurethane] Carl Hanser Verlag, 3rd edition 1993, chapter 3,1. Rượu polyhydric được sử dụng ở đây tốt hơn là các hợp chất polyme nêu trên có số nguyên tử hydro có tính phản ứng với isoxyanat. Rượu polyhydric được sử dụng tốt hơn là các polyeterol.

Tùy ý là, bổ sung chất kéo dài mạch thông thường hoặc tác nhân liên kết ngang vào rượu polyhydric đã nêu để điều chế tiền polyme isoxyanat. Các chất thuộc loại này được biết chủ yếu từ giải pháp kỹ thuật đã biết. Chất kéo dài mạch được sử dụng tốt hơn là butan-1,4-diol, dipropylen glycol và/hoặc tripropylen glycol. Ưu tiên lựa chọn tỷ lệ giữa polyisoxyanat hữu cơ với rượu polyhydric và chất kéo dài mạch sao cho tiền polyme isoxyanat có hàm lượng NCO nằm trong khoảng từ 2% đến 33,5%, tốt hơn là từ 10% đến 32%, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 12% đến 30% và tốt nhất là hàm lượng NCO nằm trong khoảng từ 15% đến 28%.

Theo một phương án được đặc biệt ưu tiên của sáng chế, thành phần isoxyanat hoặc tiền polyme isoxyanat có tỷ lệ giữa 4,4'-MDI được biến đổi bằng carbodiimide ít nhất bằng 2,5% trọng lượng, tốt hơn là ít nhất 7,5% trọng lượng và tốt nhất là ít nhất bằng 12,5% trọng lượng và không quá 30% trọng lượng. Tỷ lệ giữa 4,4'-MDI được biến đổi bằng carbodiimide ở đây dựa vào isoxyanat được sử dụng trong thành phần isoxyanat hoặc trong tiền polyme isoxyanat.

Theo một phương án khác, sáng chế đề cập đến quy trình điều chế polyuretan như được mô tả ở trên, trong đó polyisoxyanat này có hàm lượng NCO nằm trong khoảng từ 2% đến 33,5%.

Theo sáng chế, polyisoxyanat này có thể được dùng ở dạng tinh khiết hoặc ở dạng của thành phần, ví dụ tiền polyme isoxyanat. Theo một phương án khác, hỗn hợp bao gồm polyisoxyanat và ít nhất một dung môi có thể được dùng. Các dung môi thích hợp được người có trình độ trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật biết rõ.

Theo sáng chế, cũng có thể là, cũng như hợp chất (P1), các hợp chất khác có tính phản ứng với isoxyanat, ví dụ rượu polyhydric khác, được sử dụng.

Ví dụ, cũng có thể sử dụng các polyeterol hoặc polyesterol khác. Các polyeterol thích hợp là các polyeterol cụ thể được nêu trên.

Rượu polyhydric của polyeste thích hợp được người có trình độ trung bình trong lĩnh vực biết rõ. Rượu polyhydric của polyeste có thể được điều chế, ví dụ, từ các axit dicarboxylic hữu cơ có từ 2 đến 12 nguyên tử cacbon, tốt hơn là axit dicarboxylic béo có từ 4 đến 6 nguyên tử cacbon, và các rượu polyhydric, tốt hơn là các diol, có từ 2 đến 12 nguyên tử cacbon, tốt hơn là từ 2 đến 6 nguyên tử cacbon. Ví dụ về các axit dicarboxylic hữu ích bao gồm: axit succinic, axit glutaric, axit adipic, axit sebacic, axit azelaic, axit decandicarboxylic, axit maleic, axit fumaric, axit phthalic, axit isophthalic và axit terephthalic. Axit dicarboxylic có thể được dùng riêng rẽ hoặc trong hỗn hợp kết hợp với nhau. Ngoài axit dicarboxylic tự do, cũng có thể sử dụng các dẫn xuất của axit dicarboxylic tương ứng, ví dụ các dicarboxylic este của các rượu có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon hoặc các anhydrit dicarboxylic. Được ưu tiên sử dụng là các hỗn hợp axit dicarboxylic của axit succinic, axit glutaric và axit adipic theo tỷ lệ, ví dụ, 20 đến 35:35 với 50:20 đến 32 phần trọng lượng, và đặc biệt là axit adipic. Các ví dụ về các rượu di- và polyhydric, đặc biệt các

diol, là: etandiol, dietylen glycol, propan-1,2- hoặc -1,3-diol, dipropylen glycol, butan-1,4-diol, pentan-1,5-diol, hexan-1,6-diol, decan-1,10-diol, glyxerol và trimetylolpropan.

Được ưu tiên sử dụng là etandiol, dietylen glycol, butan-1,4-diol, pentan-1,5-diol và hexan-1,6-diol. Cũng có thể được sử dụng rượu polyhydric của polyeste được tạo thành từ các lacton, ví dụ ϵ -caprolacton, hoặc axit hydroxycarboxylic, ví dụ axit ω -hydroxycaproic.

Rượu polyhydric của polyeste có thể được điều chế bằng cách đa ngưng tụ axit polycarboxylic và/hoặc các dẫn xuất hữu cơ, ví dụ thion, tốt hơn là béo, và các rượu polyhydric ở dạng không có chất xúc tác hoặc tốt hơn là có mặt chất xúc tác este hóa, thích hợp là trong môi trường khí trơ, ví dụ nitơ, cacbon monoxit, heli, argon trong số những chất khác, ở nhiệt độ nóng chảy nằm trong khoảng từ 150 đến 250°C, tốt hơn là 180 đến 220°C, tùy ý là dưới áp suất giảm, xuống đến số axit mong muốn, tốt hơn là dưới 10, tốt hơn nữa là nhỏ hơn 2. Theo một phương án được ưu tiên, vì hỗn hợp este hóa được đa ngưng tụ ở những nhiệt độ nêu trên xuống đến số axit nằm trong khoảng từ 80 xuống 30, tốt hơn là 40 xuống 30, dưới áp suất chuẩn và sau đó dưới áp suất nhỏ hơn 500 mbar (50kPa), tốt hơn là từ 50 đến 150 mbar (5 đến 15 kPa). Các chất xúc tác este hóa hữu ích bao gồm, ví dụ, chất xúc tác sắt, cadmi, coban, chì, kẽm, ăng-ti-moan, magie, titan và thiếc ở dạng của kim loại, oxit kim loại hoặc muối kim loại. Tuy nhiên, sự đa ngưng tụ cũng có thể được tiến hành trong pha lỏng với sự có mặt của các chất pha loãng và/hoặc chất cuốn khí, ví dụ benzen, toluen, xylen hoặc clobenzen, để loại bỏ nước ngưng tụ bằng cách chưng cất đồng sôi. Để điều chế rượu polyhydric của polyeste, axit polycarboxylic và/hoặc các dẫn xuất hữu cơ và các rượu polyhydric được đa ngưng tụ có lợi theo tỷ lệ số mol nằm trong khoảng từ 1:1 đến 1,8, tốt hơn là từ 1:1,05 đến 1,2.

Rượu polyhydric của polyeste được sử dụng tốt hơn là có độ chức từ 2 đến 4, đặc biệt là từ 2 đến 3, và, ví dụ, phân tử lượng trung bình số nằm trong khoảng từ 480 đến 3000 g/mol, tốt hơn là từ 1000 đến 3000 g/mol.

Tốt nhất là, trong ngữ cảnh của sáng chế, chỉ có các thành phần rượu polyhydric khác được sử dụng là các polyeterol.

Theo sáng chế, cũng có thể sử dụng các thành phần khác, ví dụ các chất kéo dài mạch, tác nhân liên kết ngang, các chất phụ trợ và chất bổ sung hoặc các chất phụ gia, ví dụ các chất hoạt động bề mặt, thuốc nhuộm, chất màu, các chất ổn định oxy hóa, các chất ổn định UV, chất khử nước, các chất xúc tác, các phương tiện lưu giữ ẩn nhiệt và các vi hạt rỗng, chất khử bọt, các chất ổn định thủy phân. Các chất phụ trợ và các chất phụ gia thích hợp có thể được tìm thấy, ví dụ, trong tài liệu: the Kunststoffhandbuch, volume VII, được biên soạn bởi Vieweg and Höchtlen, Carl Hanser Verlag, Munich 1966 (trang 103-113).

Chất kéo dài mạch và/hoặc tác nhân liên kết ngang được sử dụng là các chất có phân tử lượng tốt hơn là nhỏ hơn 450 g/mol, tốt hơn nữa là từ 60 đến 400 g/mol, trong đó chất kéo dài mạch có hai nguyên tử hydro có tính phản ứng với isoxyanat và tác nhân liên kết ngang có 3 nguyên tử hydro có tính phản ứng với isoxyanat. Các tác nhân này tốt hơn là được sử dụng riêng hoặc ở dạng của các hỗn hợp. Được ưu tiên sử dụng là các diol và/hoặc các triol có phân tử lượng nhỏ hơn 400 g/mol, tốt hơn là từ 60 đến 300 g/mol và đặc biệt là từ 60 đến 150 g/mol. Ví dụ hữu ích bao gồm các diol béo, vòng béo và/hoặc thơm béo có từ 2 đến 14 và tốt hơn là 2 đến 10 nguyên tử cacbon, như etylen glycol, propan-1,3-diol, decan-1,10-diol, 1,2-, 1,3-, 1,4-dihydroxycyclohexan, dietylen glycol, dipropylen glycol và butan-1,4-diol, hexan-1,6-diol và bis(2-hydroxyetyl)hydroquinon, các triol như 1,2,4-, 1,3,5-trihydroxycyclohexan, glyxerol và trimetylolpropan, và các polyalkylen oxit phân tử lượng thấp chứa các nhóm hydroxyl và dựa vào etylen oxit và/hoặc 1,2-propylen oxit và các diol và/hoặc các triol nêu trên làm các phân tử ban đầu. Ngoài ra, chất kéo dài mạch được sử dụng cũng có thể là các amin thơm, ví dụ dietyltoluendiamin, 3,3'-diclo-4,4'-diaminodiphenylmetan, 3,5-diamino-4-cloisobutyl benzoat, 4-metyl-2,6-bis(metylthio)-1,3-diaminobenzen, trimetylen glycol di-p-aminobenzoat. Chất kéo dài mạch dạng amin thơm thuộc loại này có thể mua được từ các nhà sản xuất khác nhau và thường được người có trình độ trung bình trong lĩnh vực này biết rõ bằng các chữ viết tắt khác nhau, ví dụ MOCA, MBOCA, MCDEA, DETA. Chất kéo dài mạch được sử dụng tốt hơn là monoetylen glycol, butan-1,4-diol, dietylen glycol, glyxerol, trimetylolpropan hoặc các hỗn hợp của nó.

Theo sáng chế, quy trình này được thực hiện sao cho, trong trường hợp sử dụng chất kéo dài mạch dạng amin, có phản ứng giữa chất kéo dài mạch chiếm ưu thế với isoxyanat và chỉ một mức độ nhỏ của phản ứng, nếu cần, của chất kéo dài mạch với hợp chất (P1). Các quy trình thuộc loại này được người có trình độ trung bình trong lĩnh vực biết rõ; ví dụ, việc bổ sung được xác định của chất kéo dài mạch dạng amin có thể được trì hoãn cho đến khoảng trộn. Các quy trình thuộc loại này tất nhiên cũng có thể thực hiện với chất kéo dài mạch khác.

Theo một phương án được ưu tiên theo sáng chế, tỷ lệ giữa chất kéo dài mạch trong thành phần (Z1) là nằm trong khoảng từ 0% đến 35% trọng lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 5% đến 30% trọng lượng và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 7,5% đến 25% trọng lượng.

Tùy ý cũng có thể bổ sung các chất phụ trợ và các chất phụ gia. Ví dụ về các chất này bao gồm các chất hoạt động bề mặt, thuốc nhuộm, chất màu, các chất ổn định thủy phân, các chất ổn định oxy hóa, các chất ổn định UV, chất khử nước, các chất xúc tác, các phương tiện lưu giữ ẩn nhiệt và các vi hạt rỗng.

Nếu các vi hạt rỗng được dùng làm các chất phụ gia, polyuretan tạo ra cũng được xem là polyuretan dạng xốp thủy tinh.

Các chất xúc tác được sử dụng để điều chế thân polyuretan có hình dạng tốt hơn là các hợp chất làm tăng tốc mạnh phản ứng của các hợp chất của thành phần Z1 mà bao gồm nhóm hydroxyl với chất polyisoxyanat hữu cơ tùy ý được biến đổi (Z2). Ví dụ về chất xúc tác này bao gồm các amidin, như 2,3-dimetyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin, các amin bậc ba, như trietylamin, tributylamin, dimethylbenzylamin, N-metyl-, N-etyl-, N-xyclohexylmorpholin, N,N,N',N'-tetrametyletyldiamin, N,N,N',N'-tetrametylbutandiamin, N,N,N',N'-tetrametylhexandiamin, pentametyldietylentriamin, tetrametyl diaminoetyl ete, bis(dimetylaminopropyl)ure, dimetylpiperazin, 1,2-dimetylimidazol, 1-azabixyclo[3.3.0]-octan và tốt hơn là 1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan, và các hợp chất alkanolamin như trietanolamin, triisopropanolamin, N-metyl- và N-etyldietanolamin và dimetyletanolamin.

Tương tự, các hợp chất kim loại hữu cơ là hữu ích. Được ưu tiên sử dụng là các hợp chất kim loại hữu cơ gốc thiếc, kẽm, bismut, titan, ziricon, mangan, sắt, coban,

đồng, nhôm. Ví dụ bao gồm các hợp chất thiếc hữu cơ, như các muối thiếc (II) của các axit carboxylic hữu cơ, ví dụ thiếc (II) axetat, thiếc (II) octoat, thiếc (II) etylhexanoat và thiếc (II) laurat, và các muối dialkyl thiếc (IV) của các axit carboxylic hữu cơ, ví dụ dibutyl thiếc diaxetat, dibutyl thiếc dilaurat, dibutyl thiếc maleat và dioctyltin diaxetat, và cả bismut carboxylat như bismut(III) neodecanoat, bismut 2-ethylhexanoat và bismut octoat, các hợp chất titan, ví dụ (trietanolaminato)titan(IV) isopropoxit hoặc bis(trietanolaminato)titan(IV) diisopropoxit hoặc các hỗn hợp của các hợp chất kim loại khác nhau. Các hợp chất kim loại hữu cơ có thể được sử dụng một mình hoặc kết hợp với các amin bazơ mạnh. Được ưu tiên sử dụng là các hợp chất kim loại hữu cơ duy nhất làm chất xúc tác cho phản ứng của Z1 và Z2.

Theo một phương án được ưu tiên theo sáng chế, tỷ lệ giữa các chất xúc tác trong thành phần (Z1) là nằm trong khoảng từ 0,00001% trọng lượng đến 5% trọng lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,0001% trọng lượng đến 2% trọng lượng và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 0,0005% trọng lượng đến 1% trọng lượng.

Trong ngữ cảnh của sáng chế này, thuật ngữ “các vi hạt rỗng” được hiểu là các hạt rỗng hữu cơ và vô cơ. Các hạt rỗng hữu cơ được sử dụng có thể, ví dụ, là các hạt nhựa dẻo rỗng, ví dụ là polyetylen, polypropylen, polyuretan, polystyren hoặc các hỗn hợp của chúng. Các hạt rỗng vô cơ có thể bao gồm, ví dụ, đất sét, nhôm silicat, thủy tinh hoặc các hỗn hợp của nó.

Các hạt rỗng này có thể có chân không hoặc chân không một phần bên trong hoặc được nạp không khí, các khí trơ, ví dụ nitơ, heli hoặc argon, hoặc các khí phản ứng, ví dụ oxy.

Thông thường, các hạt rỗng hữu cơ hoặc vô cơ có đường kính nằm trong khoảng từ 1 đến 1000 μm , tốt hơn là từ 5 đến 200 μm . Thông thường, các hạt rỗng hữu cơ hoặc vô cơ có khối lượng thể tích nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,5 g/cm^3 . Nhìn chung chúng có độ dẫn nhiệt nằm trong khoảng từ 0,03 đến 0,12 W/mK .

Các vi hạt rỗng được sử dụng tốt hơn là các vi hạt thủy tinh rỗng. Theo một phương án được đặc biệt ưu tiên, các vi hạt thủy tinh rỗng này có độ bền nén thủy tĩnh ít nhất bằng 20 bar (2000 kPa). Ví dụ, các vi hạt thủy tinh rỗng này được sử dụng có thể là 3M – Scotchlite® Glass Bubbles.

Các phương tiện lưu giữ ẩn nhiệt được sử dụng có thể là các chất ưa mỡ được bao nang và không được bao nang có sự chuyển rắn/lỏng ở trên 20°C, thông thường là sáp. Các chất này có thể được bao nang trong polyme. Trong quá trình sản xuất dầu thô, các phương tiện lưu giữ ẩn nhiệt hấp phụ nhiệt từ dầu thô ấm và nóng chảy. Trong trường hợp ngừng sản xuất ngắn, lớp cách nhiệt làm lạnh xuống từ từ từ bên ngoài, trong trường hợp làm đầy chất ưa béo của các phương tiện lưu giữ ẩn nhiệt cũng lạnh xuống, hóa rắn và giải phóng nhiệt được hấp phụ ngược lại dầu thô. Các giải pháp tương tự được mô tả trong DE 10256550, WO 2004/003424, US 6,000,438, WO 2002/016733 hoặc CN 101545565.

Cũng có thể bổ sung các tác nhân tạo xốp được biết là các chất phụ trợ và các chất phụ gia từ giải pháp kỹ thuật đã biết, ví dụ nước, pentan, xyclopentan v.v.. Tuy nhiên, ưu tiên là không sử dụng các tác nhân tạo xốp, đặc biệt là không bổ sung nước.

Ngoài ra, đặc biệt ưu tiên khi hàm lượng nước còn dư của các chất phản ứng được khử bằng cách bổ sung chất khử nước. Ví dụ chất khử nước thích hợp bao gồm các zeolit. Chất khử nước được sử dụng, ví dụ, với lượng nằm trong khoảng từ 0,1% đến 10% trọng lượng, dựa vào tổng khối lượng của thành phần rượu polyhydric.

Hỗn hợp phản ứng polyuretan theo sáng chế được tạo ra bằng cách cho thành phần (Z1) và thành phần (Z2) phản ứng với lượng sao cho tỷ lệ đương lượng của các nhóm NCO của các nhóm isoxyanat với tổng số nguyên tử hydro có tính phản ứng là trong khoảng cụ thể. Người có hiểu biết trong lĩnh vực sử dụng cụm từ “chỉ số”. Chỉ số này phản ánh tỷ lệ mol của các nhóm NCO với nguyên tử hydro có tính phản ứng. Chỉ số 100 trong bản mô tả này tương ứng với tỷ lệ bằng 1:1. Trong trường hợp chỉ số lớn hơn 100, có dư số mol của isoxyanat; trong trường hợp chỉ số nhỏ hơn 100, có dư nguyên tử hydro có tính phản ứng. Chỉ số này tốt hơn là nằm trong khoảng từ 50 đến 2500, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 60 đến 350, thậm chí tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 85 đến 130 và đặc biệt là nằm trong khoảng từ 90 đến 115.

Theo định nghĩa trên, các nhóm epoxy có mặt trong hợp chất (V1) theo sáng chế không được bao gồm trong việc tính toán chỉ số này.

Các thành phần ban đầu thông thường được trộn và được phản ứng ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 5°C đến 120°C, tốt hơn là từ 10°C đến 80°C, tốt hơn nữa là từ 20°C đến 60°C.

Theo khía cạnh khác, sáng chế còn đề cập đến việc sử dụng hợp chất (P1) có thể thu được hoặc đã thu được bằng phản ứng của ít nhất một polyepoxit với hợp chất (V1) được chọn từ nhóm bao gồm các polyeteamin và các polyeterol để điều chế polyuretan.

Như được giải thích, quy trình theo sáng chế tạo ra các polyuretan có độ ổn định thủy phân đặc biệt tốt, đặc biệt là độ ổn định thủy phân tốt ở nhiệt độ cao.

Theo một phương án khác, sáng chế đề cập đến các polyuretan như được mô tả ở trên, trong đó polyuretan là elastome đúc. Các polyuretan này có thể được sử dụng trong nhiều lĩnh vực kỹ thuật, ví dụ làm sàng trong khai thác mỏ, bánh và con lăn, lớp phủ con lăn v.v..

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề cập đến polyuretan có thể thu được hoặc đã thu được bằng quy trình điều chế polyuretan như được mô tả ở trên.

Theo một phương án khác, sáng chế đề cập đến polyuretan như được mô tả ở trên, trong đó polyuretan là polyuretan nén.

Các polyuretan theo sáng chế đặc biệt thích hợp để phủ đường ống, các môi nối trong các ống dẫn dầu trong các mỏ dầu khí và phủ thiết bị dưới biển.

Nếu như được mô tả ở trên, không sử dụng tác nhân tạo xốp, mà thu được dưới dạng sản phẩm theo sáng chế là các polyuretan nén và không có bọt polyuretan. Các điều kiện phản ứng thích hợp hoặc các quy trình điều chế để điều chế polyuretan hoặc các lớp phủ được người có trình độ trung bình trong lĩnh vực biết rõ.

Các thành phần có thể được trộn bằng các máy chế biến tiêu chuẩn. Theo một phương án được ưu tiên, việc trộn được thực hiện bằng máy tạo áp lực thấp hoặc máy tạo áp lực cao. Ở đây đối với các phần có thể được phủ để tạo ra hoặc qua khuôn đúc hoặc bằng phương pháp quay luân chuyển. Tuy nhiên, ưu tiên là sử dụng khuôn đúc. Khuôn đúc này liên quan đến việc rót hỗn hợp phản ứng vào khuôn bao gồm chi tiết được phủ, ví dụ đường ống. Sau khi polyuretan đã được lưu hóa, tháo khuôn ra. Vật liệu này có thể được sử dụng trực tiếp. Theo một phương án cụ thể của sáng chế, phần được phủ sau đó cho qua xử lý bằng nhiệt.

Trong phương pháp đúc quay, hỗn hợp phản ứng được áp dụng bằng cách rót nó lên trên chi tiết quay, ví dụ ống đường ống. Trong bản mô tả này, hỗn hợp phản

ứng thu được bằng các phương pháp trộn thông thường, ví dụ đầu trộn áp lực thấp. Theo một phương án cụ thể, việc xả thải qua khuôn dạng khe. Tốc độ chuyển động của đầu trộn hoặc ống nhìn chung được điều chỉnh sao cho đạt được lớp polyuretan có độ dày mong muốn với tốc độ tổng ra không đổi. Cho mục đích này, tốt hơn là hỗn hợp phản ứng này bao gồm các chất phụ gia sol-gel thuận nghịch, chất này ngăn cản hỗn hợp phản ứng không nhỏ giọt khỏi chi tiết quay.

Theo cách khác, việc phủ có thể được thực hiện gián tiếp. Cho mục đích này, hỗn hợp phản ứng của các thành phần được rót vào khuôn và sau đó được tháo khuôn. Như vậy, vật đúc được tạo ra sau đó được áp dụng vào chi tiết ống cần được phủ, ví dụ bằng cách nối bằng vít hoặc liên kết kết dính.

Độ dày của lớp polyuretan tốt hơn là từ 5 đến 200 mm, tốt hơn là 10 đến 150 mm và đặc biệt là từ 20 đến 100 mm. Tùy ý là có thể áp dụng một hoặc nhiều lớp khác, ví dụ lớp cách điện và/hoặc lớp bên ngoài của nhựa dẻo nhiệt, vào lớp polyuretan. Tốt hơn là, không áp dụng các lớp khác vào lớp polyuretan.

Lớp phủ polyuretan theo sáng chế đặc trưng cho đặc tính cơ học tuyệt vời, như độ giãn dài khi nghiền và độ bền kéo, và độ ổn định thủy phân tuyệt vời.

Chi tiết được phủ, ví dụ chi tiết ống dẫn, ví dụ ống dẫn, có thể là chi tiết ống dẫn không được phủ được làm bằng thép, nhưng cũng có thể sử dụng các chi tiết ống dẫn đã có một hoặc nhiều lớp phủ. Tốt hơn là, trong ngữ cảnh của sáng chế, chi tiết ống dẫn được phủ trực tiếp bằng hỗn hợp phản ứng polyuretan theo sáng chế. Theo cách khác, hỗn hợp phản ứng polyuretan theo sáng chế ví dụ cũng có thể được áp dụng vào chi tiết ống dẫn được phủ epoxy hoặc được phủ polypropylen (hoặc là được phủ polyetylen) được gắn kết dung hợp kiểu phun bột. Chi tiết ống dẫn này tùy ý cũng có thể đã được phủ bằng lớp polyuretan đầu tiên bao gồm các phương tiện lưu giữ ổn nhiệt, chẳng hạn. Sau đó, hỗn hợp phản ứng polyuretan này được lưu hóa để tạo ra lớp polyuretan, tùy ý với việc xử lý bằng nhiệt, ví dụ bằng bức xạ hoặc trong lò sấy.

Các chi tiết ống dẫn được phủ polyuretan trong ngữ cảnh của sáng chế sẽ được hiểu có nghĩa không chỉ là các lớp phủ đường ống được phủ thông thường, mà cả các vùng của các đường ống đã được hàn được phủ bằng polyuretan, được gọi là “các mối nối trong các ống dẫn dầu trong các mỏ dầu khí”, và các vật phẩm được phủ bằng polyuretan liên quan đến đường ống, như các mối nối, chỗ nối giếng khoan, “các cây

thông noel”, thiết bị thu gom đường ống, bơm và phao. Các chi tiết đường ống cũng sẽ bao gồm các cáp được phủ bằng polyuretan, tốt hơn là cáp ngoài khơi. Ngoài ra, trong ngữ cảnh của sáng chế, chi tiết ống dẫn được phủ bằng polyuretan còn bao gồm các đường ống mà đã được bọc để gia cố, như vật để làm cứng chỗ uốn hoặc bộ hạn chế chỗ uốn, trong trường hợp này vật để làm cứng chỗ uốn và bộ hạn chế chỗ uốn tương ứng với lớp phủ polyuretan. Tốt hơn là, chi tiết ống dẫn được phủ bằng polyuretan theo sáng chế được hiểu có nghĩa là chi tiết ống dẫn của đường ống ngoài khơi hoặc cáp ngoài khơi. “Ngoài khơi” có nghĩa là các vật phẩm này tiếp xúc với nước biển trong điều kiện sử dụng thông thường. Tốt hơn là, chi tiết ống dẫn được phủ bằng polyuretan theo sáng chế là ống được phủ bằng polyuretan của đường ống ngoài khơi, các mối nối trong các ống dẫn dầu trong mỏ dầu khí của đường ống ngoài khơi hoặc “cây thông noel” của đường ống ngoài khơi, đặc biệt là đường ống ngoài khơi để sản xuất dầu thô.

Như được giải thích, việc phủ các phần có thể được tiến hành trực tiếp hoặc gián tiếp, và trong trường hợp phủ gián tiếp, polyuretan được điều chế riêng và sau đó được áp dụng vào chi tiết được phủ, bằng các mối nối bằng vít, chẳng hạn. Tốt hơn là, polyuretan được rót hoặc được phun trực tiếp lên trên bề mặt của vật liệu cần được phủ. Nhìn chung, các bề mặt cần được phủ bao gồm các kim loại, như thép, sắt, đồng hoặc nhôm, hoặc bằng nhựa dẻo, ví dụ nhựa polypropylen hoặc epoxy. Để bám dính tốt hơn, tùy ý là có thể sử dụng các chất tăng cường bám dính thông thường, như các chất tăng cường bám dính bên trong mà được cho thêm vào các thành phần polyuretan, các chất tăng cường bám dính bên ngoài được áp dụng trực tiếp vào bề mặt cần được phủ, và/hoặc các chất tăng cường bám dính lý học. Cũng có thể xử lý trước bề mặt cần được phủ, ví dụ bằng cách xử lý bằng ngọn lửa hoặc xử lý bằng plasma.

Do vậy, theo khía cạnh khác, sáng chế còn đề cập đến việc sử dụng polyuretan có thể thu được hoặc đã thu được bằng quy trình điều chế polyuretan như được mô tả ở trên, hoặc polyuretan như được mô tả ở trên, để phủ đường ống, làm lớp phủ đường dẫn, các mối nối trong các ống dẫn dầu trong mỏ dầu khí hoặc cây thông noel cho các khu vực ngoài khơi.

Theo khía cạnh khác, sáng chế còn đề cập đến việc sử dụng polyuretan có thể thu được hoặc đã thu được bằng quy trình điều chế polyuretan như được mô tả ở trên,

hoặc polyuretan như được mô tả ở trên, dưới dạng polyuretan dạng xốp thủy tinh.

Các phương án khác của sáng chế có thể được suy ra từ các điểm yêu cầu bảo hộ và các ví dụ thực hiện. Sẽ rõ ràng rằng các dấu hiệu của đối tượng/quy trình/sử dụng theo sáng chế mà được đề cập ở trên và được giải thích dưới đây có thể được sử dụng không chỉ trong sự kết hợp cụ thể được cụ thể hóa mà còn trong sự kết hợp khác mà không vượt ra khỏi phạm vi bảo hộ của sáng chế. Ví dụ, sự kết hợp dấu hiệu được ưu tiên với dấu hiệu được đặc biệt ưu tiên, hoặc dấu hiệu mà không được đặc trưng bởi dấu hiệu bất kỳ khác có dấu hiệu được đặc biệt ưu tiên, v.v., còn ngụ ý bao gồm ngay cả khi sự kết hợp này không được đề cập một cách cụ thể.

Được đưa ra ở đây là các phương án minh họa của sáng chế, mà các phương án này không làm hạn chế sáng chế. Cụ thể hơn, sáng chế còn bao gồm các phương án mà phát sinh từ các tài liệu tham chiếu phụ thuộc và do vậy việc kết hợp các phương án được đưa ra ở đây.

1. Quy trình điều chế polyuretan, quy trình này bao gồm phản ứng của ít nhất các thành phần sau:

(i) thành phần (Z1) bao gồm ít nhất hợp chất (P1) có tính phản ứng với isoxyanat, và

(ii) thành phần (Z2) bao gồm ít nhất polyisoxyanat,

trong đó hợp chất (P1) có thể thu được hoặc đã thu được bằng phản ứng của ít nhất một polyepoxit với hợp chất (V1) được chọn từ nhóm bao gồm các polyetamin và các polyeterol.

2. Quy trình điều chế polyuretan theo phương án 1, trong đó ít nhất một trong các thành phần sau được sử dụng trong phản ứng ngoài thành phần (i) và (ii):

(iii) hợp chất khác có tính phản ứng với isoxyanat,

(iv) chất kéo dài mạch,

(v) các chất phụ gia khác.

3. Quy trình điều chế polyuretan theo phương án 1 hoặc 2, trong đó hợp chất (P1) có số lượng nhóm OH được tính theo lý thuyết nằm trong khoảng từ 0,5 mg KOH/g đến 75 mg KOH/g.

4. Quy trình điều chế polyuretan theo phương án bất kỳ trong số các phương án từ 1 đến 3, trong đó hợp chất (P1) có đương lượng gam epoxy tính theo lý thuyết nằm trong khoảng từ 180 đến 5000 g/đương lượng.

5. Quy trình điều chế polyuretan theo phương án bất kỳ trong số các phương án từ 1 đến 4, trong đó hợp chất (V1) là polyetamin có phân tử lượng nằm trong khoảng từ 500 đến 30000 g/mol.

6. Quy trình điều chế polyuretan theo phương án bất kỳ trong số các phương án từ 1 đến 5, trong đó hợp chất (V1) là polyeterol có phân tử lượng nằm trong khoảng từ 500 đến 30000 g/mol.

7. Quy trình điều chế polyuretan theo phương án bất kỳ trong số các phương án từ 1 đến 6, trong đó polyisoxyanat là polyisoxyanat thơm.

8. Quy trình điều chế polyuretan theo phương án bất kỳ trong số các phương án từ 1 đến 7, trong đó polyisoxyanat này có hàm lượng NCO nằm trong khoảng từ 2% đến 33,5%.

9. Quy trình điều chế polyuretan theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 8, trong đó chất xúc tác được sử dụng.

10. Quy trình điều chế polyuretan theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 9, trong đó tỷ lệ giữa các chất xúc tác trong thành phần (Z1) là nằm trong khoảng từ 0,00001% trọng lượng đến 5% trọng lượng.

11. Polyuretan có thể thu được hoặc đã thu được bằng quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 10.

12. Polyuretan theo điểm 11, trong đó polyuretan là polyuretan nén.

13. Polyuretan theo điểm 11 hoặc 12, trong đó polyuretan là elastome đúc.

14. Sử dụng hợp chất (P1) có thể thu được hoặc đã thu được bằng phản ứng của ít nhất một polyepoxit với hợp chất (V1) được chọn từ nhóm bao gồm các polyetamin và các polyeterol để điều chế polyuretan.

15. Sử dụng polyuretan có thể thu được hoặc đã thu được bằng quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 10, hoặc bằng polyuretan theo điểm bất kỳ

trong số các điểm từ 11 đến 13, để phủ đường ống, làm các mối trong các ống dẫn dầu trong mỏ dầu khí hoặc phủ thiết bị dưới biển cho các khu vực ngoài khơi.

16. Sử dụng polyuretan có thể thu được hoặc đã thu được bằng quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 10, hoặc bằng polyuretan theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 11 đến 13, dưới dạng polyuretan ghép thủy tinh.

17. Sử dụng polyuretan có thể thu được hoặc đã thu được bằng quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 10, hoặc bằng polyuretan theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 11 đến 13, trong các ứng dụng kỹ thuật hoặc công nghiệp.

Sáng chế được minh họa chi tiết dưới đây bằng các ví dụ thực hiện sáng chế, mà không làm giới hạn đối tượng của sáng chế.

Ví dụ thực hiện sáng chế

1. Nguyên liệu cấp

Poly 1: Jeffamin® T-403 polyeteamin có phân tử lượng khoảng 440 g/mol, AHEW bằng 81 g/đương lượng từ nhà cung cấp Huntsman.

Poly 2: Jeffamin® T-3000 polyeteamin có phân tử lượng khoảng 3000 g/mol và AHEW bằng 530 g/đương lượng từ nhà cung cấp Huntsman.

Poly 3: Jeffamin® T-5000 polyeteamin có phân tử lượng khoảng 5000 g/mol và AHEW bằng 952 g/đương lượng từ nhà cung cấp Huntsman.

Poly 4: Polyeteamin D-2000 từ BASF có phân tử lượng khoảng 2000 g/mol và AHEW bằng 500 g/đương lượng từ nhà cung cấp Huntsman.

Poly 5: Jeffamin® D-4000 polyeteamin có phân tử lượng khoảng 4000 g/mol và AHEW bằng 1000 g/đương lượng từ nhà cung cấp Huntsman.

Poly 6: Lupranol 2090 từ BASF Polyurethanes GmbH, rượu polyhydric ba chức có số lượng nhóm OH bằng 28 mg KOH/g.

Poly 7: polyeterol dựa vào sorbitol, propylen oxit và etylen oxit, có hàm lượng etylen oxit bằng 10% trọng lượng và số lượng nhóm OH bằng 43 mg KOH/g.

Poly 8: Lupranol 1005/1 từ BASF Polyurethanes GmbH; polypropylen glycol có phân tử lượng trung bình bằng 4000 g/mol và số lượng nhóm OH bằng 28 mg

KOH/g.

Poly 9: Polyeterol dựa vào trimetylolpropan và propylen oxit, có số lượng nhóm OH bằng 860 mg KOH/g.

Poly 10: Lupranol 1200 từ BASF Polyurethanes GmbH, polypropylen glycol có phân tử lượng trung bình bằng 450 g/mol và số lượng nhóm OH bằng 248 mg KOH/g.

Poly 11: Lupranol 2010/1 từ BASF Polyurethanes GmbH, có số lượng nhóm OH bằng 45 mg KOH/g.

Epoxit 1: EPON™ Resin 828 từ nhà cung cấp Momentive, nhựa epoxy 2 chức năng dựa vào bisphenol A và epiclohydrin, có EEW bằng 185 g/đương lượng.

Epoxit 2: Araldite® GY 250 từ nhà cung cấp Huntsman, nhựa epoxy dựa vào bisphenol A và epiclohydrin, có EEW bằng 185 g/đương lượng.

Epoxit 3: Epilox® 13-21 từ nhà cung cấp Leuna Harze, chất pha loãng phản ứng epoxit dựa vào butan-1,4-diol và epiclohydrin, có EEW bằng 132 g/đương lượng.

Epoxit 4: Epilox® 13-31 từ nhà cung cấp Leuna Harze, chất pha loãng phản ứng epoxit dựa vào trimetylolpropan và epiclohydrin và EEW bằng 136 g/đương lượng.

Epoxit 5: Epilox® M 985 từ nhà cung cấp Leuna Harze, diglyxidyl ete dựa vào polyoxypropylen, có EEW bằng 460 g/đương lượng.

Epoxit 6: IPOX® RD 19 từ nhà cung cấp ipox chemicals, polyoxypropylen diglyxidyl ete có EEW bằng 315 g/đương lượng.

Epoxit 7: IPOX® RD 21 từ nhà cung cấp ipox chemicals, poly(tetrametylen oxit) diglyxidyl ete có EEW bằng 420 g/đương lượng.

Epoxit 8: Epilox® A 19-03 từ nhà cung cấp Leuna-Harze có khối lượng đương lượng epoxy bằng 190 g/đương lượng.

DL: propylen cacbonat

DF: chất khử bọt

ZP: 50% bột nhão zeolit trong rượu polyhydric có số lượng nhóm OH bằng 80 mg KOH/g

KV1: butan-1,4-diol

AV1: 2-amino-1-propanol nguồn thông qua Aldrich

Kat 1: Lupragen N 201 từ BASF Polyurethanes GmbH

Kat 2: Fomrez UL 28 từ nhà cung cấp Momentive

Kat 3: 2,4,6-tris(dimethylaminometyl)phenol nguồn thông qua Aldrich

Kat 4: K-Kat XK 604 từ nhà cung cấp King Industries

Kat 5: Anchor® 1040 từ nhà cung cấp Air-Products

Kat 6: Tyzor® TE từ nhà cung cấp Dorf Ketal

ISO1: Lupranat MP 102 từ BASF Polyurethanes GmbH, có hàm lượng NCO bằng 23%

ISO2: Lupranat M 20 từ BASF Polyurethanes GmbH, có hàm lượng NCO bằng 31,5%

ISO3: Lupranat MM 103 từ BASF Polyurethanes GmbH, diphenylmetan 4,4'-diisoxyanat được biến đổi carbodiimide có hàm lượng NCO bằng 29,5%

ISO4: ISO 134/7 từ Polyurethanes GmbH có hàm lượng NCO bằng 26,2%

ISO5: Hỗn hợp của 30% ISO 1 và 70% ISO 2, có hàm lượng NCO bằng 28,9%

ISO6: hỗn hợp của 50% ISO 1 và 50% ISO 3, có hàm lượng NCO bằng 26,2%

ISO7: hỗn hợp của 70% ISO 1 và 30% ISO 2, có hàm lượng NCO bằng 25,5%

2. Phương pháp chung để điều chế sản phẩm phản ứng từ các polyeteamin và polyepoxit

Để điều chế sản phẩm phản ứng từ các polyeteamin và polyepoxit, bình 4 cổ có thiết bị khuấy, đường vào nitơ và bình ngưng ban đầu được nạp lượng thích hợp nhựa epoxy hoặc hỗn hợp epoxit, và sau đó nạp một lượng thích hợp polyeteamin hoặc hỗn hợp polyeteamin. Hỗn hợp phản ứng này được gia nhiệt từ từ đến nhiệt độ 125°C và giữ ở nhiệt độ này trong khoảng thời gian ít nhất là 3 giờ. Sau đó, nguyên liệu này

được làm lạnh xuống nhiệt độ nằm trong khoảng từ 60°C đến 80°C và gạn chất. Các Bảng 1a và 1b liệt kê một số ví dụ các sản phẩm phản ứng theo sáng chế.

Bảng 1a

	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8
Nhựa Momentive 828	88,1	78,7	78,7	64,9	64,9	48,1	52,6	35,7
Polyeteamin D 2000	11,9		21,3		35,1		47,4	
Jeffamin D-4000		21,3		35,1		51,9		64,3
EEWP (theo tính toán)	221	247	261	317	356	481	528	777
Số lượng nhóm OH (theo tính toán)	13,4	11,9	23,9	19,7	39,4	29,1	53,2	36,1
Độ nhớt ở nhiệt độ 50°C [Pas]	1,82	1,89	3,21	2,90	8,36	5,36	34,9	13,21

Bảng 1b

	B9	B10	B11	B12	B13	B14	B15	B16
Araldite GY 250	64,36	48,68	63,02	91,77	47,46			
Epoxit 3						35,92		
Epoxit 4							41,68	
Epoxit 7								78,95
Polyeteamin D 2000	35,64							
Jeffamin D-4000					52,54			
Jeffamin T-5000		51,32				64,08	58,32	21,05
Jeffamin T-3000			36,98					
Jeffamin T-403				8,23				
EEWP (theo tính toán)						488	408	603
Số lượng nhóm OH (theo tính toán)	359	478	369	253	490			
	39	30	39	57	29	38	34	12

3. Thử nghiệm độ ổn định trong khi lưu giữ ẩm

Việc sử dụng epoxit của bisphenol A và epichlorhydrin cho các ứng dụng ngoài khơi được mô tả cụ thể trong WO 2011/161047 và WO 2011/003529 làm chất bổ sung tùy ý. Tuy nhiên, chỉ có thể được sử dụng một lượng nhỏ nhựa epoxy trong các hệ thống này, vì nhựa epoxy không được đưa vào khuôn. Ngoài ra, việc sử dụng nhựa epoxy ở mức cao làm giảm sự giãn trong khi bảo quản trong nước hoặc hơi nước và ở nhiệt độ cao. Polyuretan elastome bình thường rất không thích hợp trong điều kiện hơi ẩm và ẩm ở nhiệt độ cao. Điều này được minh họa bằng ví dụ sau đây.

Cho mục đích này, các cấu tử của thành phần rượu polyhydric (rượu polyhydric, chất kéo dài mạch, bột nhão zeolit, chất khử bọt, các sản phẩm phản ứng theo sáng chế của các polyeteamin hoặc rượu polyhydric và polyepoxit v.v.) đầu tiên được trộn bằng thiết bị SpeedmixerTM từ nhà cung cấp Hauschild ở tốc độ 800 vòng/phút trong 20 giây và ở tốc độ 2000 vòng/phút trong 40 giây, và sau đó được khử khí dưới áp suất giảm. Sau đó bổ sung một lượng thích hợp của thành phần isoxyanat đã được khử khí vào hỗn hợp này, hỗn hợp này được trộn trong thiết bị SpeedmixerTM ở tốc độ 2000 vòng/phút trong 40 giây. Hỗn hợp phản ứng này sau đó được đưa vào khuôn đúc được gia nhiệt đến 70°C để tạo ra các mảng thử nghiệm có độ dày bằng 2 mm. Sau 2 giờ ở 70°C, các mảng thử nghiệm được tháo khuôn và, sau đó chúng được bảo quản trong điều kiện môi trường chuẩn trong 7 ngày, các mẫu kéo căng được rập - cắt ra khỏi các mảng thử nghiệm này, và độ bền kéo và độ giãn dài được xác định theo DIN 53504. Một phần khác của mẫu kéo căng này sau đó được bảo quản ở nhiệt độ 130°C trong hơi nước trong 5, 10 hoặc 15 giờ, và sau đó độ bền kéo và độ giãn dài được xác định theo DIN 53504.

Bảng 2 dưới đây thể hiện thành phần của các chế phẩm và các kết quả thử nghiệm.

Bảng 2

	V1	V2	B17	B18	B19	V3
Poly 6	85,32					
Epoxit 1		80,498				86,500
Nguyên liệu từ B9			80,498	86,500		
Nguyên liệu từ B10					86,500	
KV	13,00	17,000	17,000	11,000	11,000	11,000
ZP	1,50	2,000	2,000	2,500	2,500	2,500
DL		5,000	5,000			
DF		0,500	0,500			
Kat1	0,18					
Kat2		0,002	0,002	0,0005	0,0005	0,0005
ISO 4	X			X	X	X
ISO 5		X	X			
Các chỉ số	103	103	103	103	103	103
0 giờ 130°C/hơi nước						
Độ bền kéo [MPa]	16	20	28	21	18	n.m.
Độ giãn dài [%]	490	90	80	140	120	n.m.
5 giờ 130°C/hơi nước						
Độ bền kéo [MPa]	10	52	33	28	22	n.m.
Độ giãn dài [%]	390	5	50	150	130	n.m.
10 giờ 130°C/hơi nước						
Độ bền kéo [MPa]	6	24	36	28	22	n.m.
Độ giãn dài [%]	220	2	40	120	130	n.m.
15 giờ 130°C/hơi nước						
Độ bền kéo [MPa]	4	23	37	27	25	n.m.
Độ giãn dài [%]	110	1	40	130	150	n.m.

n.m. không thể đo được vì nguyên liệu quá mềm và không thể tháo khuôn được

Như có thể thấy rõ ràng từ các ví dụ so sánh và các ví dụ thực hiện sáng chế, polyuretan elastome bình thường không thể hiện bất kỳ độ bền cụ thể nào trong các điều kiện ẩm và ở nhiệt độ cao. Việc sử dụng nồng độ epoxit cao trong ví dụ V2 thể hiện các nguyên liệu này làm mất độ giãn dài đến mức độ rất đáng kể. Ngoài ra, không thể có trong ví dụ V3 để thu được nguyên liệu có thể được sử dụng để thử nghiệm. Nguyên liệu từ V3 là quá mềm và không thể dỡ khuôn được thậm chí sau khi lưu hóa ở 70°C trong 24 giờ. Điều này rõ ràng rằng hàm lượng nhựa epoxy cao không thể sử dụng trực tiếp được trong hệ thống polyuretan. Ví dụ theo sáng chế B17 – B19 cho thấy rằng các nguyên liệu có các đặc tính mỹ mãn trong điều kiện ẩm và ẩm mà không làm giảm sự giãn nở bên dưới mức tới hạn. Ngoài ra, rõ ràng từ các ví dụ thực hiện sáng chế rằng sự biến đổi thích hợp của các tiền polyme của isoxyanat cho phép các hệ thống theo sáng chế được cải thiện thêm, hoặc các nguyên liệu mà không thể đạt được bằng nhựa epoxy tinh khiết.

4. Các thử nghiệm – lưu giữ trong điều kiện ẩm

Các hệ thống được bộc lộ trong WO 2011/161047 mà có hàm lượng nhựa epoxy nằm trong khoảng từ 2% đến 15% trọng lượng, dựa vào thành phần rượu polyhydric, tương tự thể hiện độ ổn định thủy phân kém trong điều kiện lưu giữ lâu dài trong nước biển tổng hợp (theo ASTM D1141-98 “Standard Practice for the Perparation of Substitute Ocean Water”) ở nhiệt độ cao. Để tránh tác động không có lợi của hàm lượng nhựa epoxy cao trong các chế phẩm, người có hiểu biết trong lĩnh vực có thể đề xuất sử dụng nhựa epoxy gốc các polyeterol và epiclohydrin. Tuy nhiên, các nguyên liệu này có các đặc tính không có lợi, các đặc tính này được minh họa trong các ví dụ dưới đây.

Cho mục đích này, các cấu tử của thành phần rượu polyhydric (rượu polyhydric, chất kéo dài mạch, bột nhão zeolit, chất khử bọt, các sản phẩm phản ứng theo sáng chế của các polyeteamin hoặc rượu polyhydric và epoxit v.v.) đầu tiên được trộn bằng thiết bị Speedmixer™ từ nhà cung cấp Hauschild ở tốc độ 800 vòng/phút trong 20 giây và ở tốc độ 2000 vòng/phút trong 40 giây, và sau đó được khử khí dưới áp suất giảm. Sau đó, bổ sung một lượng thích hợp thành phần isoxyanat đã được khử khí vào hỗn hợp này, hỗn hợp này được trộn trong thiết bị Speedmixer™ ở tốc độ 2000 vòng/phút trong 40 giây. Hỗn hợp phản ứng này sau đó được đưa vào khuôn đúc

được gia nhiệt đến 70°C để tạo ra các mảng thử nghiệm có độ dày bằng 2 mm. Sau 2 giờ ở 70°C , các mảng thử nghiệm được tháo khuôn và, sau đó chúng được bảo quản trong điều kiện môi trường chuẩn trong 7 ngày, các mẫu kéo căng được rập - cắt ra khỏi các mảng thử nghiệm này, và độ bền kéo và độ giãn dài được xác định theo DIN 53504. Một phần khác của các mẫu kéo căng này sau đó được bảo quản trong nước biển tổng hợp trong bình áp lực ở nhiệt độ 120°C và, ở các khoảng thời gian cụ thể, các mẫu kéo căng được tháo ra, và độ bền kéo và độ giãn dài được xác định ở trạng thái mới được tháo ra. Ngoài ra, độ bền kéo của các nguyên liệu này dường như được xác định ở trạng thái khô. Cho mục đích này, các mẫu kéo căng, sau khi được lấy ra khỏi nước biển tổng hợp, được làm khô ở nhiệt độ 40°C trong ít nhất 16 giờ và sau đó được điều hòa trong điều kiện môi trường chuẩn trong 2 giờ nữa.

Các Bảng 4a và 4b dưới đây đưa ra thông tin về các kết quả. Thành phần là rõ ràng từ các Bảng 3a và 3b. Như có thể thấy từ các thử nghiệm V6 - V8, hàm lượng nhựa epoxy cao dựa vào các polyeterol và epiclohydrin thể hiện khả năng tương thích kém với hệ polyuretan. Nhựa epoxy di chuyển ra khỏi polyuretan trong khoảng thời gian 7 ngày lưu giữ. Trong một số trường hợp, hiệu quả này được phát hiện thấy sau khi dỡ khuôn. Trong khi đó, B23 cho thấy rằng việc sử dụng các nguyên liệu theo sáng chế cho phép một lượng lớn epoxit không thể tương thích này được đưa vào trong hệ polyuretan. Các thử nghiệm V4 và V5 cho thấy rằng sự kết hợp của các nhựa epoxy trong hỗn hợp rượu polyhydric được bộc lộ trong giải pháp kỹ thuật đã biết không tạo ra độ ổn định thủy phân thích hợp ở nhiệt độ cao. Các nguyên liệu theo sáng chế trong các ví dụ từ B20 đến 22 có độ ổn định thủy phân rất tốt ở nhiệt độ tương đối cao.

Bảng 3a

	V4	V5	V6	V7	V8	V9	V10
Poly 6							82,498
Poly 7	73,000	65,000					
Epoxit 2	15,000	15,000				82,498	
Epoxit 5			82,498				
Epoxit 6				82,498			
Epoxit 7					82,498		
Nguyên liệu							

từ ví dụ B10							
Nguyên liệu từ ví dụ B14							
Nguyên liệu từ ví dụ B15							
Nguyên liệu từ ví dụ B16							
KV	10,000	18,000	15,000	15,000	15,000	15,000	15,000
ZP	1,500	1,500	2,500	2,500	2,500	2,500	2,500
DL							
DF	0,500	0,500					
Kat1							
Kat2	0,005	0,005	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
ISO 2			X	X	X	X	X
ISO 6	X	X					
Các chỉ số	103	103	103	103	103	103	103

Bảng 3b

	B20	B21	B22	B23
Poly 6				
Poly 7				
Epoxit 2				
Epoxit 5				
Epoxit 6				
Epoxit 7				
Nguyên liệu từ B10		82,498		

Nguyên liệu từ ví dụ B14	82,498			
Nguyên liệu từ ví dụ B15			82,498	
Nguyên liệu từ ví dụ B16				82,498
KV	15,000	15,000	15,000	15,000
ZP	2,500	2,500	2,500	2,500
DL				
DF				
Kat1				
Kat2	0,002	0,002	0,002	0,002
ISO 2	X	X	X	X
ISO 6				
Các chỉ số	103	103	103	103

Bảng 4a

	V4	V5	V6	V7	V8	V9	V10
Chú giải	C	C	A	B	A	C	C
Các đặc tính cơ học							
Độ cứng [Shore A]	85	94	n.d.	91	n.d.	97	90
Độ cứng [Shore D]	n.d.	49	n.d.	31	n.d.	59	38
Độ bền kéo [MPa]	12	23	n.d.	12	n.d.	22	13
Độ giãn dài [%]	170	170	n.d.	90	n.d.	90	80
Thủy phân trong 7 ngày (120°C)							
Độ bền kéo [MPa]	12 (n.d.)	22 (n.d.)	n.d.	4 (6)	n.d.	48 (n.d.)	4 (8)

Độ giãn dài [%]	150 (n.d.)	160 (n.d.)	n.d.	120 (130)	n.d.	3 (n.d.)	170 (180)
Thủy phân trong 14 ngày (120°C)							
Độ bền kéo [MPa]	9 (n.d.)	18 (n.d.)	n.d.	2 (3)	n.d.	n.d.	F
Độ giãn dài [%]	170 (n.d.)	170 (n.d.)	n.d.	100 (120)	n.d.	n.d.	F
Thủy phân trong 28 ngày (120°C)							
Độ bền kéo [MPa]	5 (n.d.)	10 (n.d.)	n.d.	F	n.d.	n.d.	F
Độ giãn dài [%]	150 (n.d.)	100 (n.d.)	n.d.	F	n.d.	n.d.	F
Thủy phân trong 56 ngày (120°C)							
Độ bền kéo [MPa]	F	F	n.d.	F	n.d.	n.d.	F
Độ giãn dài [%]	F	F	n.d.	F	n.d.	n.d.	F

Bảng 4b

	B20	B21	B22	B23
Chú giải	C	C	C	D
Các đặc tính cơ học				
Độ cứng [Shore A]	94	96	94	87
Độ cứng [Shore D]	45	62	50	n.d.
Độ bền kéo [MPa]	15	26	20	9
Độ giãn dài [%]	70	60	60	80
Thủy phân trong 7 ngày (120°C)				
Độ bền kéo [MPa]	12 (19)	26 (32)	16 (27)	n.d.
Độ giãn dài [%]	50 (30)	40 (40)	30 (20)	n.d.
Thủy phân trong 14 ngày (120°C)				

Độ bền kéo [MPa]	9 (16)	21 (27)	13 (20)	n.d.
Độ giãn dài [%]	70 (30)	50 (40)	30 (20)	n.d.
Thủy phân trong 28 ngày (120°C)				
Độ bền kéo [MPa]	6 (13)	16 (20)	11 (22)	n.d.
Độ giãn dài [%]	70 (40)	50 (40)	40 (20)	n.d.
Thủy phân trong 56 ngày (120°C)				
Độ bền kéo [MPa]	4 (8)	11 (15)	9 (20)	n.d.
Độ giãn dài [%]	100 (80)	90 (70)	30 (20)	n.d.

Các chú giải liên quan đến bảng:

- A: nhựa epoxy không tương thích với hệ thống PU, sự di chuyển nhựa đáng kể (hấp hơi) ra ngoài tấm thử nghiệm, không thể đo được các đặc tính cơ học.
- B: nhựa epoxy tương thích với hệ thống PU không tốt, sự di chuyển nhựa dễ dàng (hấp hơi) ra ngoài tấm thử nghiệm, có thể đo được đặc tính cơ học.
- C: bên ngoài đồng đều, có thể thử nghiệm toàn bộ tính chất cơ học.
- D: bên ngoài đồng đều, không có sự di chuyển của sản phẩm phản ứng IPOX RD 21 và Jeffamin T-5000 ra khỏi nguyên liệu PU.
- F: nguyên liệu bị phá hủy do thủy phân – không thể đo được đặc tính cơ học
- (): giá trị trong các dấu ngoặc đơn mô tả giá trị của đặc tính cơ học sau khi làm khô ở nhiệt độ 40°C trong ít nhất 16 giờ
- n.d. không đo được đặc tính

5. Khả năng xử lý của các polyuretan

Ngoài ra, các nguyên liệu theo sáng chế có ưu điểm khác biệt xét về việc xử lý

so với hệ thống epoxit dạng elastome như được mô tả, ví dụ, trong WO 2012/030339. Các nguyên liệu được mô tả trong WO 2012/030339 được xử lý ở nhiệt độ tương đối cao và dường như cần nhiệt độ đúc cao. Vì các nguyên liệu cho ngành công nghiệp dầu và khí thường được áp dụng trong lĩnh vực này (ví dụ làm các mối trong các ống dẫn dầu trong mỏ dầu khí), điều này rất khó đạt được. Ngoài ra, các nguyên liệu có thời gian tháo khuôn lâu, điều này làm cho các hệ thống tương đối đắt đỏ. Ưu điểm của các nguyên liệu theo sáng chế được giải thích thêm trong các ví dụ thực hiện sáng chế dưới đây.

Các nguyên liệu theo sáng chế được tạo ra như sau: các cấu tử của thành phần rượu polyhydric (rượu polyhydric, chất kéo dài mạch, bột nhão zeolit, chất khử bọt, các sản phẩm phản ứng theo sáng chế của các polyetamin hoặc rượu polyhydric và epoxit v.v.) đầu tiên được trộn bằng thiết bị SpeedmixerTM từ nhà cung cấp Hauschild ở tốc độ 800 vòng/phút trong 20 giây và ở tốc độ 2000 vòng/phút trong 40 giây, và sau đó được khử khí dưới áp suất giảm. Hỗn hợp rượu polyhydric của ví dụ B25 sau đó được gia nhiệt đến nhiệt độ 50°C. Trong trường hợp của ví dụ B24, hoạt động được thực hiện ở nhiệt độ trong phòng. Sau đó bổ sung một lượng thích hợp thành phần isoxyanat đã được khử khí vào hỗn hợp này ở nhiệt độ 25°C (B24 và B25) và trộn trong thiết bị SpeedmixerTM ở tốc độ 2000 vòng/phút trong 40 giây. Nguyên liệu này sau đó được đưa vào khuôn có đường kính 5x5x1 cm đã được bảo quản ở nhiệt độ trong phòng và được lưu giữ ở nhiệt độ trong phòng. Sau 5 phút ở nhiệt độ trong phòng, tiến hành kiểm tra từng phút xem là nguyên liệu này đã đủ độ cứng để có thể đo được bằng dụng cụ đo Shore A trên thị trường hay không. Ở thời điểm mà tại đó có thể đo được độ cứng Shore A, nguyên liệu này được tháo khuôn và sau đó chứng minh được độ cứng tăng dần theo thời gian.

Việc sản xuất elastome gốc epoxit được tạo ra tương tự với quy trình được mô tả trong WO 2012/030339. Cho mục đích này, các tiền polyme epoxit được gia nhiệt đến nhiệt độ 50°C và được khử khí. Sau đó, bổ sung tác nhân liên kết ngang amin và chất xúc tác 2,4,6-tris(dimetylaminometyl)phenol với lượng thích hợp và được trộn bằng thiết bị Speedmixer từ nhà cung cấp Hauschild ở tốc độ 800 vòng/phút trong 30 giây và sau đó ở 2300 vòng/phút trong 60 giây và được rót vào khuôn có đường kính 5x5x1 cm mà đã được xử lý trước bằng nhiệt đến 100°C, và được bảo quản ở 100°C

trong khoảng gia nhiệt. Sau 10 phút ở nhiệt độ 100°C, tiến hành kiểm tra từng phút xem là nguyên liệu này đã đủ độ cứng để có thể đo được bằng dụng cụ đo Shore A trên thị trường hay không. Ở thời điểm mà tại đó có thể đo được độ cứng Shore A, nguyên liệu này được tháo khuôn và sau đó chứng minh được độ cứng tăng dần theo thời gian.

Bảng 5 dưới đây đưa ra thông tin dưới dạng thành phần của các hệ thống và tăng dần độ cứng theo thời gian.

Bảng 5

	B24	V11	B25	V12
Nguyên liệu từ ví dụ B9	80,500	100		
Nguyên liệu từ ví dụ B10			85,493	100
KV	17,000		12,000	
ZP	2,000		2,000	
DL	5,000			
DF	0,500		0,500	
Kat2	0,002			
AV1		10,5		7,9
Kat3		2,0		3,2
Kat4			0,007	
ISO 6			100	
ISO 7	100			
Các chỉ số	103	-	103	-
Thời gian [phút]		Độ cứng [Shore A]		
5			48	
7	40		54	
9	48		60	
11	52		65	

13	54	35	73	20
15	56	38	78	28
16		40		33
17	61		84	
18		42		40
19	67		89	
20		46	92	47
21	73			
22		52		51
24	84			
25		55		59
30	94	67		69

Các ví dụ thực hiện sáng chế rõ ràng cho thấy rằng các nguyên liệu theo sáng chế tạo nên độ cứng nhanh hơn nhiều, nên tháo khuôn nhanh hơn và do vậy sản lượng cao hơn. Ngoài ra, các nguyên liệu theo sáng chế dường như là có thể lưu hóa ở nhiệt độ khuôn thấp. Đây là ưu điểm vì nhiệt độ khuôn đúc cao không dễ đạt được trong quá trình xử lý trong mỏ dầu khí và được phát hiện là khó về mặt công nghệ.

6. Thử nghiệm độ ổn định thủy phân

Cũng như thời gian tháo khuôn ngắn, các nguyên liệu theo sáng chế có độ ổn định thủy phân có thể so sánh được với nhựa elastome epoxy đã được biết trong tài liệu chuyên ngành. Điều này được minh họa trong các ví dụ dưới đây.

Cho mục đích này, các cấu tử của thành phần rượu polyhydric (rượu polyhydric, chất kéo dài mạch, bột nhão zeolit, chất khử bọt, các sản phẩm phản ứng theo sáng chế là các polyetamin hoặc rượu polyhydric và polyepoxit v.v.) đầu tiên được trộn bằng thiết bị SpeedmixerTM từ nhà cung cấp Hauschild ở tốc độ 800 vòng/phút trong 20 giây và ở tốc độ 2000 vòng/phút trong 40 giây, và sau đó được khử khí dưới áp suất giảm. Sau đó bổ sung một lượng thích hợp thành phần isoxyanat đã được khử khí vào hỗn hợp này, hỗn hợp này được trộn trong thiết bị SpeedmixerTM ở tốc độ 2000 vòng/phút trong 40 giây. Hỗn hợp phản ứng này sau đó được đưa vào khuôn đúc đã được gia nhiệt đến 70°C để tạo ra các mảng thử nghiệm có độ dày bằng

2 mm. Sau 2 giờ ở 70°C, các mảng thử nghiệm được tháo khuôn và, sau đó chúng được bảo quản trong điều kiện môi trường chuẩn trong 7 ngày, các mẫu kéo căng được rập - cắt ra khỏi các mảng thử nghiệm này, và độ bền kéo và độ giãn dài được xác định theo DIN 53504. Một phần khác của các mẫu kéo căng này sau đó được bảo quản trong nước biển tổng hợp trong bình áp lực ở nhiệt độ 150°C và, ở các khoảng thời gian cụ thể, các mẫu kéo căng được tháo ra, và độ bền kéo và độ giãn dài được xác định ở trạng thái mới được tháo ra.

Việc sản xuất các elastome gốc epoxit được tạo ra tương tự với quy trình được mô tả trong WO 2012/030339. Cho mục đích này, các tiền polyme epoxit được gia nhiệt đến nhiệt độ 50°C và được khử khí. Sau đó, bổ sung tác nhân liên kết ngang amin và chất xúc tác 2,4,6-tris(dimethylaminometyl)phenol với lượng thích hợp và được trộn bằng thiết bị Speedmixer từ nhà cung cấp Hauschild ở tốc độ 800 vòng/phút trong 30 giây và sau đó ở tốc độ 2300 vòng/phút trong 60 giây. Hỗn hợp phản ứng này sau đó được đưa vào khuôn đúc đã được gia nhiệt đến nhiệt độ 100°C để tạo ra các mảng thử nghiệm có độ dày bằng 2 mm. Sau 2 giờ ở 100°C, các mảng thử nghiệm được tháo khuôn và, sau khi được bảo quản trong điều kiện môi trường chuẩn trong 7 ngày, các mẫu kéo căng được rập - cắt ra khỏi các mảng thử nghiệm này, và độ bền kéo và độ giãn dài được xác định theo DIN 53504. Một phần khác của các mẫu kéo căng này sau đó được bảo quản trong nước biển tổng hợp trong bình áp lực ở nhiệt độ 150°C và, ở các khoảng thời gian cụ thể, các mẫu kéo căng được tháo ra, và độ bền kéo và độ giãn dài được xác định ở trạng thái mới được tháo ra.

Bảng 6 dưới đây đưa ra thông tin về các kết quả. Như rõ ràng từ các ví dụ thực hiện sáng chế, các nguyên liệu theo sáng chế, cũng như độ ổn định mỹ mẫn trong điều kiện ẩm và ẩm, cũng thể hiện độ bền kéo tốt hơn nhiều so với các elastome dựa vào nhựa epoxy mà được mô tả trong giải pháp kỹ thuật đã biết, có độ ổn định có thể so sánh được trong điều kiện ẩm và ẩm.

Bảng 6

	B26	V13
Nguyên liệu từ ví dụ B10	76,665	100
KV	16,190	
ZP	1,905	
DL	4,762	
DF	0,476	
Kat2	0,002	
AV1		7,9
Kat3		1,6
ISO 2	100	-
Các chỉ số	103	-
Đặc tính cơ học		
Độ bền kéo [MPa]	25	8
Độ giãn dài [%]	90	90
Thủy phân trong 7 ngày (150°C)		
Độ bền kéo [MPa]	9	2
Độ giãn dài [%]	150	100
Thủy phân trong 14 ngày (150°C)		
Độ bền kéo [MPa]	7	2
Độ giãn dài [%]	220	90
Thủy phân trong 28 ngày (150°C)		
Độ bền kéo [MPa]	7	2
Độ giãn dài [%]	220	90
Thủy phân trong 56 ngày (150°C)		
Độ bền kéo [MPa]	7	2
Độ giãn dài [%]	220	90
Thủy phân trong 98 ngày (150°C)		

Độ bền kéo [MPa]	7	2
Độ giãn dài [%]	200	110

Ví dụ thực hiện sáng chế

Cũng như các sản phẩm phản ứng là các polyeteamin và epoxit, cũng có thể sử dụng các sản phẩm phản ứng là rượu polyhydric và epoxit. Điều này được giải thích trong các ví dụ sau đây:

Ví dụ B27:

Trong bình bốn cổ dung tích 1L lắp thiết bị khuấy, bộ cảm biến nhiệt, thiết bị ngưng hồi lưu, cái chặn và thiết bị gia nhiệt bằng bể dầu, 80 g Epoxit 8 (Epilox A 19-03, Leuna-Harze, đương lượng gam epoxy EEW = 190) và 410,2 g Poly 8 (Lupranol 1005/1) được cân lên. Hỗn hợp này được làm đồng nhất và được gia nhiệt đến 110°C trong khi làm sạch bằng N₂ và khuấy. Để đạt đến nhiệt độ này, bổ sung 2,0 g Kat 5 làm chất xúc tác, lấy mẫu ra để xác định EEW và gia nhiệt hỗn hợp phản ứng một cách cẩn thận đến 130°C. Xác định EEW bằng 1013 g/đương lượng. Sau một giờ ở nhiệt độ phản ứng (130 - 135°C) cũng được xác định, EEW bằng 2304 g/đương lượng (theo tính toán: 2270 g/đương lượng). Hỗn hợp phản ứng được để nguội xuống và gạn chất vào chai thủy tinh ở nhiệt độ khoảng 70°C. Thu được chất lỏng nhớt màu vàng nhạt hơi vân đục có các chỉ số sau đây:

EEW: 2606 g/đương lượng (đo được)

Số lượng nhóm OH: 24 mg KOH/g (theo tính toán)

Độ nhớt: 18,5 Pas (ở 22°C)

Ví dụ B28:

Trong bình bốn cổ dung tích 1L lắp thiết bị khuấy, bộ cảm biến nhiệt, thiết bị ngưng hồi lưu, cái chặn và thiết bị gia nhiệt bằng bể dầu, 200 g Epoxit 8 (Epilox A 19-03, Leuna-Harze, đương lượng gam epoxy EEW = 190) và 410,2 g Poly 8 (Lupranol 1005/1) được cân lên. Hỗn hợp này được làm đồng nhất và được gia nhiệt đến 110°C trong khi làm sạch bằng N₂ và khuấy. Để đạt đến nhiệt độ này, bổ sung 2,4 g Kat 5 làm chất xúc tác, lấy mẫu ra để xác định EEW và gia nhiệt hỗn hợp phản ứng một cách cẩn thận đến 130°C. Đo được EEW bằng 580. Sau một giờ ở nhiệt độ phản ứng (130 - 135°C), cũng đo được EEW bằng 773 (theo tính toán: 720 g/đương lượng). Hỗn hợp

phản ứng được để nguội xuống và gạn chất vào chai thủy tinh ở nhiệt độ khoảng 70°C. Thu được chất lỏng trong, màu vàng nhạt và hơi nhớt có các chỉ số sau đây:

EEW: 825 g/đương lượng (đo được)

Số lượng nhóm OH: 19 mg KOH/g (theo tính toán)

Độ nhớt: 3,7 Pas (ở 22°C)

Ví dụ B29

Trong bình phản ứng trong phòng thí nghiệm dung tích 3L, được lắp thiết bị khuấy MIG 3 cấp độ, bộ cảm biến nhiệt, thiết bị ngưng hồi lưu, thiết bị gia nhiệt bằng dầu, 1600,5 g bisphenol A diglycidyl ete (Epilox A 19-03, Leuna-Harze, đương lượng gam epoxy EEW = 190) và 381,2 g Poly10 (Lupranol 1200, BASF, OHZ 248) được cân lên. Hỗn hợp này được làm đồng nhất và được gia nhiệt đến 110°C trong khi làm sạch bằng N₂ và khuấy. Để đạt đến nhiệt độ này, bổ sung 6,0 g phức chất BF₃-amin (Anchor 1040, Air-Products) làm chất xúc tác, lấy mẫu ra để xác định EEW và gia nhiệt hỗn hợp phản ứng một cách cẩn thận đến 130°C. Đã đo được EEW bằng 218,9 (7,31% EpO). Thời điểm tỏa nhiệt được tính bằng cách giảm gia nhiệt bằng dầu và nhiệt độ phản ứng được giữ trong khoảng từ 130 đến 135°C. Sau một giờ ở nhiệt độ phản ứng, cũng đo được EEW bằng 287,4 (5,58% EpO). Sau 1 giờ nữa, EEW bằng 295,5 (5,41% EpO). Hỗn hợp phản ứng được để nguội xuống và gạn chất ở nhiệt độ khoảng 70°C. Thu được chất lỏng trong, màu vàng nhạt và nhớt có các chỉ số sau đây:

EEW: 296 g/đương lượng (đo được)

Số lượng nhóm OH: 67,3 mg KOH/g

Độ nhớt: 36 Pas (ở 22°C)

Ví dụ B30

Trong bình phản ứng trong phòng thí nghiệm dung tích 3L, được lắp thiết bị khuấy MIG 3 cấp độ, bộ cảm biến nhiệt, thiết bị ngưng hồi lưu, thiết bị gia nhiệt bằng dầu, 872,0 g bisphenol A diglycidyl ete (Epilox A 19-03, Leuna-Harze, đương lượng gam epoxy EEW = 190) và 1143,0 g Poly 11 (Lupranol 2010/1, BASF, OHZ 45) được cân lên. Hỗn hợp này được làm đồng nhất và được gia nhiệt đến 110°C trong khi làm sạch bằng N₂ và khuấy. Để đạt đến nhiệt độ này, bổ sung 6,16 g phức chất BF₃-amin

(Anchor 1040, Air-Products) làm chất xúc tác, lấy mẫu ra để xác định EEW và gia nhiệt hỗn hợp phản ứng một cách cẩn thận đến 130°C. Đã đo được EEW bằng 428,6 (3,37% EpO). Thời điểm tỏa nhiệt được tính bằng cách giảm gia nhiệt bằng dầu và nhiệt độ phản ứng được giữ trong khoảng từ 130 đến 135°C. Sau một giờ ở nhiệt độ phản ứng, cũng đo được EEW bằng 466,6 (3,43% EpO). Sau 2 giờ nữa, EEW bằng 546,2 (2,93% EpO). Hỗn hợp phản ứng được để nguội xuống và gạn chất ở nhiệt độ khoảng 70°C. Thu được chất lỏng trong, màu vàng hơi đỏ nhạt và hơi nhớt có các chỉ số sau đây:

EEW: 548 g/đương lượng (đo được)

Độ nhớt: 17,7 Pas (ở 22°C)

Số lượng nhóm OH: 36,6 mg KOH/g

Ví dụ B 31

Trong bình phản ứng trong phòng thí nghiệm dung tích 3L, được lắp thiết bị khuấy MIG 3 cấp độ, bộ cảm biến nhiệt, thiết bị ngưng hồi lưu, thiết bị gia nhiệt bằng dầu, 670,4 g bisphenol A diglycidyl ete (Epilox A 19-03, Leuna-Harze, đương lượng gam epoxy EEW = 190) và 1410,3 g Poly6 (Lupranol 2090, BASF, OHZ 28) được cân lên. Hỗn hợp này được làm đồng nhất và được gia nhiệt đến 110°C trong khi làm sạch bằng N₂ và khuấy. Để đạt đến nhiệt độ này, bổ sung 6,3 g phức chất BF₃-amin (Anchor 1040, Air-Products) làm chất xúc tác, lấy mẫu ra để xác định EEW và gia nhiệt hỗn hợp phản ứng một cách cẩn thận đến 130°C. Đã đo được EEW bằng 573 (2,79% EpO). Thời điểm tỏa nhiệt được tính bằng cách giảm gia nhiệt bằng dầu và nhiệt độ phản ứng được giữ trong khoảng từ 130 và 135°C. Sau một giờ ở nhiệt độ phản ứng, cũng đo được EEW bằng 632 (2,53% EpO). Sau thời gian phản ứng 1,5 giờ nữa, EEW bằng 884 (1,81% EpO). Hỗn hợp phản ứng được để nguội xuống và gạn chất ở nhiệt độ khoảng 70°C. Thu được chất lỏng trong, màu vàng nhạt và rất nhớt có các chỉ số sau đây:

EEW: 941 g/đương lượng (đo được)

Độ nhớt: 268 Pas (ở 22°C)

Số lượng nhóm OH: 29,4 mg KOH/g

Cũng có thể sử dụng các sản phẩm phản ứng theo sáng chế dựa vào rượu polyhydric và epoxit làm nguyên liệu thô để điều chế polyuretan theo sáng chế.

Cho mục đích này, các cấu tử của thành phần rượu polyhydric (rượu polyhydric, chất kéo dài mạch, bột nhão zeolit, chất khử bọt, các sản phẩm phản ứng theo sáng chế của rượu polyhydric và polyepoxit v.v.) đầu tiên được trộn bằng thiết bị SpeedmixerTM từ nhà cung cấp Hauschild ở tốc độ 800 vòng/phút trong 20 giây và ở tốc độ 2000 vòng/phút trong 40 giây, và sau đó được khử khí dưới áp suất giảm và được gia nhiệt đến 50°C. Sau đó, bổ sung một lượng thích hợp thành phần isoxyanat đã được khử khí (50°C) vào hỗn hợp này, được trộn trong thiết bị SpeedmixerTM ở tốc độ 2000 vòng/phút trong 40 giây. Hỗn hợp phản ứng này sau đó được đưa vào khuôn đúc được gia nhiệt đến 50°C để tạo ra các mảng thử nghiệm có độ dày bằng 2 mm. Sau khi đúc, nhiệt độ tăng lên đến 80°C và các nguyên liệu được lưu giữ ở nhiệt độ này trong 2 giờ. Sau đó, các mảng thử nghiệm được tháo khuôn và, sau đó chúng được bảo quản trong điều kiện môi trường chuẩn trong 7 ngày, các mẫu kéo căng được rập - cắt ra khỏi các mảng thử nghiệm này, và độ bền kéo và độ giãn dài được xác định theo DIN 53504. Một phần khác của các mẫu kéo căng này sau đó được bảo quản ở nhiệt độ 130°C trong hơi nước trong 5, 10 hoặc 15 giờ, và sau đó độ bền kéo và độ giãn dài được xác định theo DIN 53504.

Bảng 7

	B32	B33	B34
Poly 9		5,000	
Nguyên liệu từ ví dụ B27	81,000		
Nguyên liệu từ ví dụ B28		76,000	
Nguyên liệu từ ví dụ B30			81,000
KV	15,000	15,000	15,000
ZP	3,500	3,500	3,500
DF	0,500	0,500	0,500
Kat2	0,001	0,001	
Kat6			0,003
ISO 4	X	X	X
Các chỉ số	103	103	103

0 giờ ở nhiệt độ 130°C/hơi nước			
Độ bền kéo [MPa]	7	18	23
Độ giãn dài [%]	70	80	140
5 giờ ở nhiệt độ 130°C/hơi nước			
Độ bền kéo [MPa]	12	30	35
Độ giãn dài [%]	80	80	80
10 giờ ở nhiệt độ 130°C/hơi nước			
Độ bền kéo [MPa]	15	23	40
Độ giãn dài [%]	100	80	80
15 giờ ở nhiệt độ 130°C/hơi nước			
Độ bền kéo [MPa]	17	35	39
Độ giãn dài [%]	120	70	80

Ví dụ liên quan đến giải pháp kỹ thuật đã biết (các thử nghiệm V14-V16 và B35)

Đối với các thử nghiệm V14 – V16 & B35, bình bốn cổ dung tích 500mL được lắp thiết bị khuấy, đường vào nitơ và bình ngưng ban đầu được nạp một lượng thích hợp rượu polyhydric 6 cùng với epoxit 2, đã được trộn đồng nhất ở nhiệt độ trong phòng. Sau khi các thành phần đã được trộn đồng nhất, lấy mẫu ra để xác định độ nhớt của hỗn hợp ở nhiệt độ 23°C. Sau đó, nhiệt độ tăng lên đến 60°C trong các thử nghiệm V14 & V15 và giữ ở nhiệt độ này trong 3 giờ, tương tự theo cách được mô tả trong US 4,647,624 Ví dụ 2. Sau 3 giờ, hỗn hợp này được để nguội xuống và độ nhớt được xác định một lần nữa. Quy trình này tương tự với quy trình được nêu trong V16 & B35, ngoại trừ sử dụng nhiệt độ 130°C để tổng hợp và, trong trường hợp của B35, đạt đến nhiệt độ 100°C, bổ sung Kat 5 vào hỗn hợp này. Sau 3 giờ ở nhiệt độ 130°C, các nguyên liệu từ V16 & B35 được làm lạnh xuống và độ nhớt của hỗn hợp được xác định một lần nữa ở nhiệt độ 23°C.

Bảng 8

	V14	V15	V16	B35
Poly 6	285,00 g	180,00 g	180,00 g	179,25 g
Epoxit 2	15,00 g	120,00 g	120,00 g	120,00 g
Kat 5				0,75 g
Độ nhớt ở nhiệt độ 23°C sau khi trộn [mPas]	1290	2670	2670	2650
Độ nhớt ở nhiệt độ 23°C sau 3 giờ / 60°C [mPas]	1300	2580		
Độ nhớt ở nhiệt độ 23°C sau 3 giờ / 130°C [mPas]			2560	6760

Như có thể thấy từ ví dụ so sánh V14 – V16, không có sự thay đổi về độ nhớt của hỗn hợp vì không diễn ra phản ứng đáng kể giữa rượu polyhydric và polyepoxit. Trong trường hợp của B35, quan sát thấy sự tăng khác biệt về độ nhớt. Điều này có nghĩa là, trong ví dụ được mô tả trong patent Hoa Kỳ số 4,647,624, không có cấu trúc nào theo sáng chế được tạo ra; thay vào đó, vẫn có hỗn hợp của rượu polyhydric và polyepoxit, tương tự theo cách được mô tả trong ví dụ so sánh V4 & V5. Các nguyên liệu được mô tả trong V4 & V5 phản ánh tình trạng kỹ thuật của sáng chế và thể hiện các đặc tính thủy phân kém trong thời gian dài.

Ngoài ra, trở nên rõ ràng từ ví dụ V14 – V16 và B35 mà chất xúc tác thích hợp cần để điều chế sản phẩm phản ứng theo sáng chế từ các polyeterol và polyepoxit.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình điều chế polyuretan, quy trình này bao gồm phản ứng của ít nhất các thành phần sau:

- (i) thành phần (Z1) bao gồm ít nhất hợp chất (P1) phản ứng với isoxyanat, và
- (ii) thành phần (Z2) bao gồm ít nhất polyisoxyanat,

trong đó hợp chất (P1) thu được bằng phản ứng của một polyepoxit với hợp chất (V1) được chọn từ nhóm bao gồm các polyeteamin và các polyeterol,

trong đó tỷ lệ giữa các nhóm polyeteamin NH hoặc các nhóm polyeterol OH với các nhóm polyepoxit epoxy là nằm trong khoảng từ 1:1,5 đến 1:75, và

trong đó polyepoxit bao gồm ít nhất một polyepoxit có đương lượng epoxy nằm trong khoảng từ 100 đến 250.

2. Quy trình điều chế polyuretan theo điểm 1, trong đó ít nhất một trong các thành phần sau được sử dụng trong phản ứng ngoài các thành phần (i) và (ii):

- (iii) hợp chất khác phản ứng với isoxyanat,
- (iv) chất kéo dài mạch,
- (v) các chất phụ gia khác.

3. Quy trình điều chế polyuretan theo điểm 1, trong đó hợp chất (P1) có số lượng nhóm OH được tính theo lý thuyết nằm trong khoảng từ 0,5 mg KOH/g đến 75 mg KOH/g.

4. Quy trình điều chế polyuretan theo điểm 1, trong đó hợp chất (P1) có đương lượng gam epoxy tính theo lý thuyết nằm trong khoảng từ 180 đến 5000 g/đương lượng.

5. Quy trình điều chế polyuretan theo điểm 1, trong đó hợp chất (V1) là polyeteamin có phân tử lượng nằm trong khoảng từ 500 đến 30000 g/mol.

6. Quy trình điều chế polyuretan theo điểm 1, trong đó hợp chất (V1) là polyeterol có phân tử lượng nằm trong khoảng từ 500 đến 30000 g/mol.

7. Quy trình điều chế polyuretan theo điểm 1, trong đó polyisoxyanat là polyisoxyanat thơm.

8. Quy trình điều chế polyuretan theo điểm 1, trong đó polyisoxyanat này có hàm lượng NCO nằm trong khoảng từ 2% đến 33,5%.
9. Quy trình điều chế polyuretan theo điểm 1, trong đó chất xúc tác được sử dụng.
10. Quy trình điều chế polyuretan theo điểm 9, trong đó tỷ lệ của các chất xúc tác trong thành phần (Z1) là nằm trong khoảng từ 0,00001% trọng lượng đến 5% trọng lượng.
11. Polyuretan thu được bằng quy trình theo điểm 1 .
12. Polyuretan theo điểm 11, trong đó polyuretan là polyuretan nén.
13. Polyuretan theo điểm 11, trong đó polyuretan là elastome đúc.
14. Sản phẩm phản ứng của hợp chất (P1) phản ứng với isoxyanat và thành phần (Z2) ít nhất bao gồm polyisoxyanat, trong đó hợp chất (P1) thu được bằng cách cho polyepoxit phản ứng với hợp chất (V1) được chọn từ nhóm bao gồm các polyeteamin và các polyeterol, trong đó polyepoxit bao gồm ít nhất một polyepoxit có đương lượng epoxy nằm trong khoảng từ 100 đến 250, và tỷ lệ giữa các nhóm polyeteamin NH hoặc các nhóm polyeterol OH với các nhóm polyepoxit epoxy là nằm trong khoảng từ 1:1,5 đến 1:75.