



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

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

(11)



1-0031999

(51)⁷ C08L 75/04; C08G 18/08; C08G 18/16; (13) B
C08G 18/20; C08G 18/24; C08G 18/48;
C08L 97/00; C08G 18/76; C08J 9/00;
C08J 9/04; C08J 9/14; C08G 101/00;
C08G 18/64

(21) 1-2017-02204

(22) 05/11/2015

(86) PCT/KR2015/011828 05/11/2015

(87) WO 2016/085145 02/06/2016

(30) 10-2014-0165485 25/11/2014 KR

(45) 25/05/2022 410

(43) 25/09/2017 354A

(73) CJ CHEILJEDANG CORPORATON (KR)

(Ssangnim-dong) 330, Dongho-ro, Jung-gu, Seoul 04560, Republic of Korea

(72) MOON, Sun Joo (KR); KIM, Da Eun (KR); PARK, Jeung Yil (KR); LEE, Sang Mok (KR); JUNG, Min Ho (KR); KIM, Young Ran (KR); KIM, Jung Min (KR); CHANG, Jin Hwa (KR).

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

(54) BỘT POLYURETAN CỨNG VÀ PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ BỘT
POLYURETAN NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến bột polyuretan cứng, mà là sản phẩm polyme hóa của hợp phần có chứa linhین axit mạnh, rượu đa chức, và isoxyanat, và phương pháp điều chế chúng. Bột polyuretan cứng này có thể được điều chế, bột polyuretan cứng có tính chất vật lý tốt và có khả năng thay thế một phần rượu đa chức bằng cách sử dụng linhین mà là nguyên liệu có nguồn gốc từ sinh khối, mà không có sự cải biến hóa học bổ sung.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến bột polyuretan cứng và phương pháp điều chế bột polyuretan cứng này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Với sự cạn kiệt đã được dự liệu của các nguồn tài nguyên nhiên liệu hóa thạch ví dụ như dầu mỏ hoặc than đá có sẵn dưới dạng nguyên liệu thô công nghiệp, sự chú ý tăng lên tập trung vào sinh khối có thể sử dụng được vĩnh cửu. Trong số các sinh khối, sinh khối lignoxenluloza có tính hữu dụng cao vì không có sự sử dụng cạnh tranh nào khác như sinh khối này của nguồn nguyên liệu thực phẩm. Sinh khối lignoxenluloza bao gồm các carbohydrat như xenluloza và linhin. Linhin là polyme phenol tự nhiên chiếm 15-20% sinh khối lignoxenluloza.

Bột polyuretan cứng có đặc tính cách nhiệt và đặc tính chậm cháy tốt, và do đó chúng được sử dụng rộng rãi trong vật liệu cách nhiệt cho tủ lạnh, tủ đông, và các tòa nhà thông thường khác, cũng như trong tấm cách nhiệt và các vật liệu tương tự. Thông thường, bột polyuretan cứng có thể được điều chế bằng phản ứng của rượu đa chức và isoxyanat trong sự có mặt của chất xúc tác.

Gần đây, đã có các nỗ lực để sử dụng linhin có nguồn gốc sinh khối trong việc điều chế bột polyuretan cứng. Ví dụ, lignosulfonat thu được bằng quy trình nghiền gỗ sulfit, linhin kiềm thu được bằng quy trình nghiền gỗ bằng soda, linhin giấy gói hàng loại dày từ quy trình sản xuất giấy gói hàng loại dày, và các sản phẩm tương tự có thể được sử dụng.

Tuy nhiên, các linhin này không dễ dàng hòa tan trong rượu đa chức và gây ra việc liên kết ngang dư thừa, mà làm hỏng các tính chất vật lý của bột polyuretan cứng. Để giải quyết các vấn đề này, có thể giảm trị số hydroxyl của linhin thông qua sự cải biến hóa học chẳng hạn như sự axetyl hóa hoặc sự este hóa, sao cho linhin có thể được sử dụng để điều chế polyuretan. Vì vậy, có nhu cầu về bột polyuretan cứng mà có thể được điều chế bằng cách thay thế một phần rượu đa chức có nguồn gốc dầu mỏ bằng linhin mà không có sự cải biến hóa học bổ sung.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề kỹ thuật

Sáng chế đề xuất bột polyuretan cứng mới và phương pháp điều chế bột polyuretan cứng này.

Giải pháp kỹ thuật

Theo một khía cạnh của sáng chế, sáng chế đề xuất bột polyuretan cứng mà là sản phẩm polyme hóa của hợp phần bao gồm linhlin thủy phân axit đặc, rượu đa chức, và isoxyanat.

Theo một khía cạnh của sáng chế, sáng chế đề xuất sản phẩm bao gồm bột polyuretan cứng đã mô tả ở trên.

Theo một khía cạnh của sáng chế, sáng chế đề xuất phương pháp điều chế bột polyuretan cứng, phương pháp này bao gồm bước cho linhlin thủy phân axit đặc, rượu đa chức, và isoxyanat phản ứng trong sự có mặt của chất ổn định bột, chất xúc tác, và chất tạo bột.

Hiệu quả của sáng chế

Như đã mô tả ở trên, theo một hoặc nhiều phương án, bột polyuretan cứng có các tính chất vật lý tốt có thể được điều chế bằng cách sử dụng linhlin có nguồn gốc sinh khối, mà không có sự cải biến hóa học bổ sung.

Mô tả chi tiết sáng chế

Các phương án ví dụ ở dưới đây của bột polyuretan cứng và phương pháp điều chế chúng sẽ được mô tả chi tiết hơn.

Theo một khía cạnh của sáng chế, bột polyuretan cứng được đề xuất là sản phẩm polyme hóa của hợp phần bao gồm linhlin thủy phân axit đặc, rượu đa chức, và isoxyanat. Bột polyuretan cứng có thể được điều chế mà không có sự cải biến hóa học bổ sung cần cho các linhlin thông thường, để có các tính chất vượt trội. Đặc biệt, bằng cách sử dụng linhlin thủy phân axit đặc, bột polyuretan cứng có thể được điều chế qua ít bước điều chế hơn, và tỉ trọng, độ bền nén, tính chậm cháy và các đặc tính tương tự của nó có thể được cải thiện, khi so sánh với các dạng polyuretan cứng thông thường được điều chế bằng cách sử dụng các linhlin khác.

Linhlin thủy phân axit đặc được sử dụng trong bột polyuretan cứng có thể được tách từ sản phẩm thủy phân thu được bằng cách thủy phân sinh khối lignoxenluloza bằng axit đặc. Ví dụ, linhlin thủy phân axit đặc có thể được điều chế bằng cách sử dụng

phương pháp dưới đây. Trước tiên, sinh khối lignoxenluloza có thể được trộn với axit đặc. Tiếp đó, hỗn hợp thu được có thể được pha loãng bằng cách bổ sung nước dư, sau đó lọc. Chất kết tủa thu được có thể được rửa bằng nước để thu được chất kết tủa có độ pH trung tính. Sau đó chất kết tủa trung tính này có thể được làm khô để thu được linhin dưới dạng bột khô.

Ví dụ, linhin thủy phân axit đặc dưới dạng bột khô có thể có độ pH nằm trong khoảng từ khoảng 4 đến 7. Bằng cách sử dụng linhin thủy phân axit đặc có độ pH nằm trong giới hạn nêu trên, bột polyuretan cứng có thể thu được với các tính chất vượt trội. Khi linhin thủy phân axit đặc có độ pH thấp hơn 3, bột polyuretan cứng có thể gây ra sự ăn mòn khi được sử dụng để bảo vệ thép gia cố.

Axit đặc được sử dụng để điều chế linhin thủy phân axit đặc có thể là axit clohydric. Tuy nhiên, các phương án không bị giới hạn ở đó. Ví dụ, axit đặc có thể là axit đặc bất kỳ sẵn có trong lĩnh vực mà không làm hỏng các tính chất vật lý của bột polyuretan cứng, và ví dụ, có thể là axit sulfuric, axit nitric, axit phosphoric, hoặc axit Lewis.

Lượng linhin thủy phân axit đặc được sử dụng để điều chế bột polyuretan cứng có thể nằm trong khoảng từ khoảng 1% theo khối lượng đến 40% theo khối lượng tính trên tổng khối lượng của hỗn hợp của rượu đa chức và linhin thủy phân axit đặc. Ví dụ, lượng linhin thủy phân axit đặc trong hỗn hợp rượu đa chức và linhin thủy phân axit đặc có thể nằm trong khoảng từ khoảng 10% theo khối lượng đến 35% theo khối lượng, và theo một số phương án, từ khoảng 10% theo khối lượng đến 30% theo khối lượng, và theo một số phương án khác, từ khoảng 10% theo khối lượng đến 20% theo khối lượng, tính trên tổng khối lượng của hỗn hợp rượu đa chức và linhin thủy phân axit đặc. Khi lượng linhin thủy phân axit đặc vượt quá 40% theo khối lượng, hỗn hợp của rượu đa chức và linhin thủy phân axit đặc có thể có độ nhớt tăng quá mức, và có thể có xu hướng hóa cứng, do đó làm cho khó có thể điều chế được bột polyuretan cứng.

Linhin thủy phân axit đặc dùng để điều chế bột polyuretan cứng có thể có trị số hydroxyl nằm trong giới hạn trị số hydroxyl của rượu đa chức. Tức là, linhin thủy phân axit đặc có thể có trị số hydroxyl thuộc cùng giới hạn với trị số hydroxyl của rượu đa chức được sử dụng để điều chế bột polyuretan cứng. Khi linhin thủy phân axit đặc có trị số hydroxyl thuộc cùng giới hạn với trị số hydroxyl của rượu đa chức, nó có

thể ngăn cản sự suy giảm các tính chất vật lý của bột polyuretan mà có khả năng xảy ra do việc sử dụng linhin thủy phân axit đặc.

Linhin thủy phân axit đặc dùng trong bột polyuretan cứng có thể có trị số hydroxyl bằng khoảng 500 mg KOH/g hoặc thấp hơn. Ví dụ, linhin thủy phân axit đặc dùng trong bột polyuretan cứng có thể có trị số hydroxyl nằm trong khoảng từ khoảng 300 mg KOH/g đến khoảng 500 mg KOH/g. Khi linhin thủy phân axit đặc có trị số hydroxyl thấp hơn 300 mg KOH/g, hỗn hợp của linhin thủy phân axit đặc và rượu đa chức có thể có độ nhớt tăng quá mức, hoặc bột polyuretan cứng có thể có độ bền cơ học giảm. Khi linhin thủy phân axit đặc có trị số hydroxyl lớn hơn 500 mg KOH/g, linhin thủy phân axit đặc có thể có sự phân bố khối lượng phân tử có lượng lớn là rượu không có khả năng phản ứng, dẫn đến độ giòn bị yếu đi của polyuretan. Theo đó, lượng lớn isoxyanat cần để phản ứng với hỗn hợp của linhin thủy phân axit đặc và rượu đa chức có thể tăng lên, và tỷ lệ mol của rượu đa chức với isoxyanat có thể vượt quá giới hạn thích hợp.

Ví dụ, bột polyuretan cứng được điều chế bằng cách sử dụng linhin thủy phân axit đặc, rượu đa chức, và isoxyanat có thể có tỉ trọng bằng khoảng 25,0 kg/m³ hoặc lớn hơn. Ví dụ, bột polyuretan cứng có thể có tỉ trọng nằm trong khoảng từ khoảng 25,0 kg/m³ đến khoảng 70 kg/m³. Khi bột polyuretan cứng có tỉ trọng thấp hơn 25,0 kg/m³, bột polyuretan cứng có thể có tính chậm cháy giảm hoặc độ bền cơ học giảm. Khi bột polyuretan cứng có tỉ trọng bằng 70 kg/m³ hoặc lớn hơn, chi phí cho bột polyuretan cứng có thể là quá mức.

Bột polyuretan cứng được điều chế bằng cách sử dụng hợp phần bao gồm linhin thủy phân axit đặc, rượu đa chức, và isoxyanat có thể có độ bền nén bằng khoảng 0,005 kgf/mm² hoặc lớn hơn, ví dụ, nằm trong khoảng từ khoảng 0,005 kgf/mm² đến khoảng 0,05 kgf/mm². Khi bột polyuretan cứng có độ bền nén thấp hơn 0,005 kgf/mm², bột polyuretan cứng có thể có tính chậm cháy giảm hoặc độ bền cơ học giảm. Khi bột polyuretan cứng có độ bền nén lớn hơn 0,05 kgf/mm², chi phí sản xuất chúng có thể là quá mức.

Theo một khía cạnh khác của sáng chế, sáng chế đề xuất vật phẩm bao gồm bột polyuretan cứng theo phương án bất kỳ đã được mô tả ở trên. Vật phẩm có thể là sản phẩm đúc bột polyuretan. Sản phẩm đúc bột polyuretan có thể là phụ tùng ô tô, phụ tùng máy móc, phụ tùng công nghiệp, dây điện, dây cáp, con lăn, ống vòi, ống, dây

curoa, màng, tấm, sản phẩm tách lớp, lớp phủ, chất dính, chất bịt kín, đồ thể thao, hàng hóa giải trí, phần của giày, phụ kiện, hàng hóa chăm sóc, hàng hóa gia dụng, hàng hóa y tế, vật liệu xây dựng, vật liệu kỹ thuật dân sự, vật liệu chống thấm, vật liệu bao bì, vật liệu cách nhiệt, vật liệu chống lạnh, bột cháo (tức là bột siêu hấp thụ), hoặc sản phẩm tương tự. Bột polyuretan cứng có thể bao gồm vật liệu dạng tấm trên một bề mặt hoặc cả hai bề mặt đối diện của nó. Vật liệu dạng tấm có thể là, ví dụ, giấy, gỗ, tấm thạch cao trang trí, nhựa, lá nhôm, hoặc tấm thép.

Theo một khía cạnh khác của sáng chế, phương pháp điều chế bột polyuretan cứng theo phương án bất kỳ trong số các phương án được mô tả ở trên bao gồm bước cho linhlin thủy phân axit đặc, rượu đa chức, và isoxyanat phản ứng trong sự có mặt của chất ổn định bột, chất xúc tác và chất tạo bột. Bằng phương pháp này, bột polyuretan cứng có thể được điều chế sao cho nó có các tính chất vượt trội, ví dụ, về tỉ trọng và độ bền nén.

Theo một số phương án của phương pháp điều chế, việc cho linhlin thủy phân axit đặc, rượu đa chức, và isoxyanat phản ứng có thể bao gồm: điều chế hỗn hợp sơ chế gồm có linhlin thủy phân axit đặc, rượu đa chức, chất ổn định bột, chất xúc tác, và chất tạo bột; và cho hỗn hợp sơ chế này phản ứng với isoxyanat.

Theo một số phương án, phương pháp điều chế có thể còn bao gồm bước, trước khi điều chế hỗn hợp sơ chế, trộn linhlin thủy phân axit đặc và rượu đa chức để tạo thành hỗn hợp.

Theo một số phương án của phương pháp điều chế, việc trộn linhlin thủy phân axit đặc và rượu đa chức có thể được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ khoảng 50°C đến khoảng 85°C trong thời gian từ khoảng 0,5 giờ đến khoảng 2 giờ. Bằng cách trộn ở nhiệt độ này, độ nhớt của rượu đa chức có thể được giảm đi, mà có thể làm thuận lợi cho việc trộn linhlin thủy phân axit đặc và rượu đa chức. Sau khi linhlin thủy phân axit đặc và rượu đa chức được trộn hoàn toàn, hỗn hợp có thể được làm nguội xuống nhiệt độ bằng khoảng 45°C hoặc thấp hơn để ngăn cản sự bay hơi của các nguyên liệu được bổ sung khác.

Trong phương pháp điều chế này, lượng linhlin thủy phân axit đặc có thể giống như được mô tả ở trên đối với các phương án của bột polyuretan cứng.

Rượu đa chức được sử dụng trong phương pháp điều chế này có thể là rượu đa chức polyete, rượu đa chức polyeste, rượu đa chức rượu polyolefin, rượu đa chức có

khối lượng phân tử thấp, rượu đa chức chậm cháy, rượu đa chức acrylic, hoặc rượu đa chức có nguồn gốc thực vật. Tuy nhiên, các phương án không bị giới hạn ở đó. Có thể sử dụng rượu đa chức bất kỳ đã biết trong lĩnh vực mà có thể được dùng trong việc điều chế bột polyuretan cứng.

Ví dụ về rượu đa chức polyete có thể bao gồm polyetylen glycol, polypropylen glycol, và polytetrametylen ete glycol. Ví dụ về rượu đa chức polyester có thể bao gồm rượu đa chức adipat, rượu đa chức polycaprolacton, rượu đa chức polyester thơm, và polycarbonat diol. Ví dụ, rượu đa chức adipat có thể là etylen glycol adipat, dietylen glycol adipat, butylen glycol adipat, và trimetylolpropan/dietylen glycol adipat. Ví dụ về rượu đa chức polyolefin có thể bao gồm rượu đa chức polybutadien, rượu đa chức polybutadien được hydro hóa, và rượu đa chức polyisopren được hydro hóa. Ví dụ về rượu đa chức có khối lượng phân tử thấp có thể bao gồm 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, 1,3-propanđiol, và 2-metyl-propan diol. Ví dụ về rượu đa chức chậm cháy có thể bao gồm rượu đa chức chứa phosphor, rượu đa chức chứa halogen, và rượu đa chức phenol. Ví dụ về rượu đa chức có nguồn gốc thực vật có thể bao gồm rượu đa chức có nguồn gốc từ dầu thầu dầu, dầu đậu nành, hoặc dầu cọ. Các rượu đa chức kể trên có thể được dùng riêng lẻ hoặc ở dạng kết hợp của ít nhất hai rượu đa chức trong số đó.

Rượu đa chức có thể có khối lượng phân tử nằm trong khoảng từ khoảng 400 đến khoảng 8.000. Ví dụ, rượu đa chức có thể có khối lượng phân tử nằm trong khoảng từ khoảng 450 đến 5.000, và theo một số phương án, khối lượng phân tử nằm trong khoảng từ khoảng 500 đến khoảng 3.000. Khi rượu đa chức có khối lượng phân tử thấp hơn 400, bột polyuretan cứng có thể có độ đàn hồi giảm hoặc độ bền nhiệt giảm. Khi rượu đa chức có khối lượng phân tử lớn hơn 8.000, rượu đa chức có thể có khả năng trộn lẫn với các rượu đa chức hoặc isoxyanat khác giảm, do đó có thể không thu được bột polyuretan đồng đều.

Rượu đa chức có thể có trị số hydroxyl nằm trong khoảng từ khoảng 20 mgKOH/g đến khoảng 500 mgKOH/g. Số lượng nhóm chức trong mỗi phân tử rượu đa chức có thể nằm trong khoảng từ 2,0 đến 8,0.

Trong phương pháp điều chế này, isoxyanat có thể có chỉ số isoxyanat nằm trong khoảng từ khoảng 50 đến khoảng 500. Chỉ số isoxyanat có thể được xác định bằng phương trình sau:

$$\text{Chỉ số isoxyanat} = 100 \times (\text{Lượng NCO đã dùng}) / (\text{Lượng NCO cần theo lý thuyết})$$

Ví dụ, isoxyanat có thể có chỉ số isoxyanat bằng khoảng 50 đến khoảng 300, và theo một số phương án, nằm trong khoảng từ khoảng 50 đến khoảng 200. Khi chỉ số isoxyanat vượt quá 500, bột polyuretan cứng có thể có độ giòn tăng và độ bền bám dính giảm. Khi chỉ số isoxyanat thấp hơn 50, bột polyuretan cứng có thể có độ chậm cháy giảm và độ bền nén giảm.

Isoxyanat được dùng trong phương pháp điều chế này không bị giới hạn cụ thể miễn là nó là polyisoxyanat có ít nhất hai hoặc nhiều nhóm isoxyanat trong mỗi phân tử. Ví dụ về polyisoxyanat có thể là isoxyanat béo, isoxyanat vòng béo, isoxyanat thơm, hoặc sản phẩm cải biến của chúng. Ví dụ về isoxyanat béo có thể là hexametylen diisoxyanat, lysin diisoxyanat, hoặc lysin triisoxyanat. Ví dụ, isoxyanat vòng béo có thể là isophoron diisoxyanat. Ví dụ về isoxyanat thơm có thể là toluen diisoxyanat, xylylen diisoxyanat, diphenylmetan diisoxyanat, diphenylmetan diisoxyanat polyme, triphenylmetan triisoxyanat, hoặc tris(isoxyanat phenyl)thiophosphat. Ví dụ về sản phẩm isoxyanat biến đổi có thể là tiền polyme uretan, hexametylen diisoxyanat biuret, hexametylen diisoxyanat trime, hoặc isophoron diisoxyanat trime. Ví dụ, isoxyanat có nguồn gốc thực vật, có nguồn gốc, ví dụ, từ dầu thầu dầu có thể được sử dụng. Các isoxyanat này có thể được sử dụng một mình hoặc ở dạng kết hợp của ít nhất hai chất trong số các chất nêu trên.

Để làm chất xúc tác uretan hóa, amin bậc ba có thể được dùng làm chất xúc tác được sử dụng trong phương pháp điều chế này. Muối kim loại và/hoặc muối amoni bậc bốn cũng có thể được sử dụng làm chất xúc tác trime hóa. Trong phương pháp điều chế này, khi sử dụng isoxyanat, chất xúc tác uretan hóa và chất xúc tác trime hóa có thể được sử dụng kết hợp. Ví dụ, amin bậc ba, và muối kim loại và/hoặc muối amoni bậc bốn có thể được sử dụng kết hợp.

Ví dụ về amin bậc ba có thể là N,N,N',N'-tetrametyletylenđiamin, N,N,N',N'-tetrametylpropylđiamin, N,N,N',N'',N''-pentametylđietylentriamin, N,N,N',N'',N''-pentametyl-(3-aminopropyl)etylenđiamin, N,N,N',N'',N''-pentametylđipropylenetriamin, N,N,N',N'-tetrametylguanidin, 1,3,5-tris(N,N'-đimetylaminopropyl)hexahydro-s-triazin, 1,8-điazabicyclo[5.4.0]undecen-7, trietylenđiamin, N,N,N',N'-tetrametylhexametylenđiamin, N,N'-đimetylpipezin, đimetylxclohexylamin, N-metylmorpholin, N-etylmorpholin, bis(2-đimetylaminooetyl)ete, 1-metylimidazol, 1,2-đimetylimidazol, 1-isobutyl-2-

metylimidazol, 1-dimetylaminopropylimidazol, hoặc N-metyl-N-(N,N-dimetylaminoethyl)etanolamin. Tuy nhiên, các phương án không bị giới hạn ở đó. Có thể sử dụng chất xúc tác amin bất kỳ sẵn có trong lĩnh vực.

Muối kim loại có thể là, ví dụ, muối kali, muối thiếc, hoặc muối chì. Ví dụ, muối kim loại có thể là kali axetat, kali 2-ethylhexanoat, đibutyltin đilaurat, thiếc octylat, chì octylat, hoặc bitmut 2-ethylhexanoat. Tuy nhiên, các phương án không bị giới hạn ở đó. Có thể sử dụng chất xúc tác kim loại bất kỳ sẵn có trong lĩnh vực.

Muối amoni bậc bốn có thể là, ví dụ hợp chất amoni bậc bốn thu được bằng phản ứng trao đổi anion của 2-ethylhexan với amoni cacbonat bậc bốn thu được bằng phản ứng của dieste axit carbonic với tetraalkylamoni halogenua chẳng hạn tetrametylamoni clorua; tetraalkylamoni hydroxit chẳng hạn tetrametylamoni hydroxit; muối axit hữu cơ tetraalkylamoni chẳng hạn như muối axit tetrametylamoni-2-ethylhexanoic, focmat 2-hydroxypropyl trimetylamoni, hoặc muối axit 2-hydroxypropyl trimetylamoni 2-ethylhexanoic; hoặc amin bậc ba như N,N,N',N'-tetrametyletylendiamin.

Lượng chất xúc tác có thể nằm trong khoảng từ 0,1 phần đến khoảng 5 phần khối lượng tính trên 100 phần khối lượng của hỗn hợp của linhlin thủy phân axit đặc và rượu đa chức. Tuy nhiên, các phương án không bị giới hạn ở đó. Lượng chất xúc tác có thể được điều chỉnh một cách thích hợp trong giới hạn mà bột polyuretan cứng có thể được điều chế để có các tính chất vật lý được cải thiện. Khả năng phản ứng của hỗn hợp của linhlin thủy phân axit đặc và rượu đa chức với isoxyanat có thể được kiểm soát theo lượng chất xúc tác được sử dụng. Có nghĩa là, có thể kiểm soát được thời gian cần thiết từ khi bắt đầu trộn đến khi kết thúc việc tạo bột như xác định được bằng mắt.

Chất tạo bột trong phương pháp điều này có thể là, ví dụ, chất tạo bột hydroclocflocacbon (HCFC), ví dụ HCFC-141b, HCFC-142b, HCFC-124, hoặc HCFC-22; chất tạo bột hydroxyflocacbon (HFC) ví dụ 1,1,1,2-tetrafloetan (HFC-134a), 1,1,1,3,3-pentaflopropan (HFC-245fa), 1,1,1,3,3-pentaflobutan (HFC-365mfc), 1,1,2,2-tetrafloetylđiflometylete (HFE-236pc), 1,1,2,2-tetrafloetylmetylete (HFE-254pc), hoặc 1,1,1,2,2,3,3-heptafloropropylmetylete (HFE-347mcc); chất tạo bột hydrocacbon chẳng hạn như butan, hexan, xyclohexan, pentan thông thường (n-pentan), iso-pentan, hoặc xyclopentan; nước; hoặc khí trơ chẳng hạn như không khí,

nitơ, cacbon đioxit. Tuy nhiên, các phương án không bị giới hạn ở đó. Có thể sử dụng chất tạo bọt bất kỳ sẵn có trong lĩnh vực. Khí trơ có thể bổ sung vào ở trạng thái lỏng, trạng thái siêu tới hạn, hoặc trạng thái dưới tới hạn. Chất tạo bọt kể trên, trừ nước, có thể được sử dụng riêng lẻ hoặc ở dạng kết hợp của ít nhất hai chất tạo bọt trong số đó.

Khi nước được sử dụng làm chất tạo bọt, lượng nước có thể nằm trong khoảng từ khoảng 0,5 phần đến khoảng 10 phần khối lượng, ví dụ, từ khoảng 0,5 phần đến khoảng 7 phần khối lượng, tính trên 100 phần khối lượng của linhin thủy phân axit đặc và rượu đa chức. Khi pentan (n-pentan, iso-pentan, và/hoặc xyclopentan) được sử dụng làm chất tạo bọt, lượng pentan (n-pentan, iso-pentan, và/hoặc xyclopentan) có thể nằm trong khoảng từ khoảng 0,5 phần đến khoảng 60 phần khối lượng, ví dụ, từ khoảng 0,5 phần đến khoảng 50 phần khối lượng, tính trên 100 phần khối lượng của hỗn hợp của linhin thủy phân axit đặc và rượu đa chức.

Chất ổn định bọt (chất hoạt động bề mặt) dùng trong phương pháp điều chế này có thể là, ví dụ, chất ổn định bọt gốc silic hoặc chất ổn định bọt gốc hợp chất chứa flo. Tuy nhiên, các phương án không bị giới hạn ở đó. Có thể sử dụng chất ổn định bọt bất kỳ trong lĩnh vực. Ví dụ, chất ổn định bọt gốc silic có thể được sử dụng để thu được bọt ổn định.

Ví dụ, chất ổn định bọt gốc silic có thể là hợp chất bao gồm copolyme của dimethylpolysiloxan và polyete, Ví dụ, SZ-1671, SZ-1718, SH-193, hoặc SZ-1642 (sẵn có từ hãng Dow Corning Toray Co., Ltd); L-6884, L-5440, hoặc L-5420 (sẵn có từ hãng Momentive); hoặc B8443, B8490, hoặc B8460 (sẵn có từ hãng Evonik).

Lượng chất ổn định bọt có thể nằm trong khoảng từ khoảng 0,1 phần đến khoảng 10 phần khối lượng tính trên 100 phần khối lượng của hỗn hợp của linhin thủy phân axit đặc và rượu đa chức. Ví dụ, lượng chất ổn định bọt có thể nằm trong khoảng từ khoảng 0,3 phần đến khoảng 5 phần khối lượng tính trên 100 phần khối lượng của hỗn hợp của linhin thủy phân axit đặc và rượu đa chức.

Theo một số phương án, trong phương pháp điều chế này, có thể tùy ý sử dụng chất chậm cháy.

Ví dụ về chất chậm cháy có thể là este axit phosphoric, chẳng hạn như trietyl phosphat, tributyl phosphat, triscloetyl phosphat, trisclopropyl phosphat (TCPP), triphenyl phosphat, tricresyl phosphat, hoặc axit polyphosphoric; hợp chất axit phosphoric như este phosphorơ; hoặc parafin được clo hóa.

Để đảm bảo cả tính chất cơ học được cải thiện và tính chậm cháy được cải thiện ở dạng cứng, lượng chất chậm cháy có thể nằm trong khoảng từ khoảng 10 phần đến khoảng 60 phần khối lượng tính trên 100 phần khối lượng của hỗn hợp của linhlin thủy phân axit đặc và rượu đa chức. Ví dụ, lượng chất chậm cháy có thể nằm trong khoảng từ khoảng 20 phần đến khoảng 40 phần khối lượng tính trên 100 phần khối lượng của hỗn hợp của linhlin thủy phân axit đặc và rượu đa chức.

Theo một số phương án, trong phương pháp điều chế này, có thể sử dụng thêm chất pha trộn bổ sung. Ngoài linhlin thủy phân axit đặc, rượu đa chức, isoxyanat, chất xúc tác, chất tạo bọt, và chất ổn định bọt đã được mô tả ở trên, có thể sử dụng thêm chất pha trộn bất kỳ. Ví dụ về chất pha trộn có thể là chất độn chẳng hạn như canxi cacbonat hoặc bari sulfat; chất chống lão hóa chẳng hạn như chất chống oxy hóa hoặc chất hấp thụ tia tử ngoại (UV); chất làm dẻo; chất tạo màu; chất chống nấm; chất phá vỡ bọt; chất phân tán; hoặc chất ngăn chặn sự mất màu.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Một hoặc nhiều phương án của sáng chế sẽ được mô tả chi tiết có tham chiếu đến các ví dụ dưới đây. Tuy nhiên, các ví dụ này chỉ nhằm mục đích minh họa và không nhằm làm giới hạn phạm vi của một hay nhiều phương án của sáng chế.

Điều chế bột polyuretan cứng

Ví dụ 1: Linhlin thủy phân axit đặc có nguồn gốc từ gỗ thông

Điều chế linhlin thủy phân axit đặc

Gỗ thông được sử dụng làm sinh khối lignoxenluloza. Sau khi gỗ thông được nghiền thành bột có đường kính bằng khoảng 0,8 mm hoặc nhỏ hơn, cây thông đã nghiền bột làm nguồn nguyên liệu được trộn với axit clohydric 42% theo tỷ lệ theo khối lượng bằng khoảng 1:5 (khối lượng/thể tích) và được khuấy ở nhiệt độ khoảng 20°C trong thời gian khoảng 5 giờ, và lượng nước dư được bổ sung vào hỗn hợp để pha loãng axit clohydric. Sau đó, dung dịch đã pha loãng được lọc qua sàng bằng thép không gỉ (325-ASTM). Phần dịch lọc thu được được rửa bằng nước để đạt đến độ pH bằng 4 hoặc cao hơn, và sau đó được làm khô trong lò 70°C để thu được linhlin thủy phân axit clohydric. Hàm lượng đường của linhlin thủy phân axit clohydric thấp hơn 5% theo khối lượng, và hàm lượng clo là khoảng 1% theo khối lượng hoặc thấp hơn.

Điều chế hỗn hợp sơ chế

Bổ sung 10 g linhlin thủy phân axit đặc đã được điều chế và 90 g rượu đa chức lỏng có sẵn trên thị trường (Lupranol[®] 3422, polypropylen glycol, Mw=600, sẵn có từ hãng BASF) vào trong lò phản ứng và khuấy ở tốc độ khoảng 300 vòng/phút ở nhiệt độ khoảng 85°C trong thời gian khoảng 1 giờ để điều chế hỗn hợp của linhlin thủy phân axit đặc và rượu đa chức. Hạ nhiệt độ của hỗn hợp xuống đến khoảng 45°C. 1,5 g chất ổn định bột silic (TEGOSTAB[®] B-8409, sẵn có từ hãng Evonik Industries), 2,0 g chất xúc tác amin (Dabco[®] 33-LV, sẵn có từ hãng Air Products và Chemicals, Inc.) là chất xúc tác chính, 0,3 g chất xúc tác thiếc (DBTDL, đibutyltin đilaurat, sẵn có từ hãng Sigma) là chất xúc tác bổ sung, và 28,5 g n-pentan là chất tạo bọt được bổ sung vào 100 g hỗn hợp để điều chế hỗn hợp sơ chế. Hợp phần của hỗn hợp sơ chế trong mỗi ví dụ được thể hiện trên Bảng 1.

Điều chế bột polyuretan cứng

Bột polyuretan cứng được điều chế bằng cách bổ sung 119 g isoxyanat (MDI polyme, Suprasec 5005, sẵn có từ hãng NISCHEM) vào hỗn hợp sơ chế. Lượng isoxyanat được bổ sung vào được xác định dựa trên lượng nhóm hydroxyl và lượng chất tạo bọt trong hỗn hợp sơ chế, sao cho có chỉ số isoxyanat bằng khoảng 100.

Hỗn hợp sơ chế và isoxyanat được cho nhanh vào bình chứa polyetylen dung tích 1 lít ở nhiệt độ trong phòng, và được khuấy ở tốc độ khoảng 3.000 vòng/phút trong thời gian khoảng 3 giây để tạo bọt trong bình chứa polyetylen dung tích 1 lít này, thu được bột polyuretan cứng.

Các ví dụ 2 - 10

Bột polyuretan cứng được điều chế theo cách giống như trong Ví dụ 1, ngoại trừ việc hợp phần của bột polyuretan cứng được thay đổi. Các hợp phần của bột polyuretan cứng được thể hiện trong Bảng 1.

Ví dụ So sánh 1

Bột polyuretan cứng được điều chế theo cách giống như trong Ví dụ 1, ngoại trừ việc không sử dụng linhlin thủy phân axit đặc, và sử dụng 100 g rượu đa chức có sẵn trên thị trường.

Ví dụ So sánh 2

Bột polyuretan cứng được điều chế theo cách giống như trong Ví dụ 1, ngoại trừ việc lượng linhlin thủy phân axit đặc được thay đổi thành 50 g.

Bảng 1

Ví dụ	Rượu đa chức có sẵn trên thị trường	Linhin	Chất ổn định bột	Chất xúc tác	Chất tạo bột	Isoxyanat
Ví dụ 1	90	10	1,5	2,3	28,5	119
Ví dụ 2	90	10	1,5	2,3	47,0	119
Ví dụ 3	90	10	1,5	2,3	1,0 (nước)	134
Ví dụ 4	80	20	1,5	2,3	28,5	115
Ví dụ 5	70	30	1,5	2,3	28,5	112
Ví dụ 6	70	30	1,5	2,3	47,0	112
Ví dụ 7	70	30	1,5	2,3	1,0 (nước)	127
Ví dụ 8	60	40	1,5	2,3	28,5	108
Ví dụ 9	60	40	1,5	2,3	47,0	108
Ví dụ 10	60	40	1,5	2,3	1,0 (nước)	124
Ví dụ So sánh 1	100	0	1,5	2,3	28,5	122
Ví dụ So sánh 2	50	50	1,5	2,3	28,5	105

Trong Bảng 1, lượng của các hợp phần riêng lẻ được thể hiện theo đơn vị gam (g). Trong các Ví dụ 3, 7, và 10, để làm chất tạo bột, nước được sử dụng thay cho n-pentan.

Ví dụ Đánh giá 1: Tính trị số hydroxyl

Hàm lượng của các nhóm hydroxyl trong linhin thủy phân axit đặc được xác định bằng phương pháp thử nghiệm (ASTM D 4274-99). Trị số hydroxyl được định nghĩa là khối lượng (theo miligam) của kali hydroxit (mgKOH) cần để trung hòa axit axetic trong hợp chất axetyl thu được từ 1 g rượu đa chức.

10 ml pyridin và 1,3 ml anhydrit axetic được bổ sung vào cả 0,2 g linhin thủy phân axit đặc và mẫu trống, mà sau đó được phản ứng trong bể nước ở nhiệt độ $98 \pm 2^\circ\text{C}$ trong thời gian khoảng 2 giờ và sau đó được làm nguội xuống nhiệt độ trong phòng. Sau khi 30 ml nước đã khử ion được bổ sung vào mỗi dung dịch phản ứng, các dung dịch phản ứng được chuyển sang các ống nón, và nước đã khử ion được bổ sung thêm vào mỗi ống nón đến dung lượng bằng khoảng 45,5 ml. Dịch nổi bề mặt được thu gom từ mỗi dung dịch phản ứng. 40 ml nước đã khử ion được bổ sung thêm vào chất kết tủa trong mỗi ống nón, sau đó ly tâm và thu gom thêm dịch nổi bề mặt. Dịch nổi bề mặt này được bổ sung vào dịch nổi bề mặt đã thu gom được trước đó. 1 ml dung dịch phenolphthalein 1% được bổ sung vào dịch nổi bề mặt đã thu gom được và

được chuẩn độ bằng dung dịch NaOH 0,5 N trong khi khuấy đến khi màu của dung dịch đổi sang hồng nhạt. Tại thời điểm chuẩn độ, lượng NaOH đã bổ sung vào được đo. Trị số hydroxyl được tính từ lượng NaOH đã bổ sung vào, sử dụng Công thức 2.

Công thức 2

$$\text{Trị số hydroxyl (mgKOH/g)} = [(Lượng (ml) \text{ dung dịch NaOH bổ sung vào mẫu trống} - \text{Lượng (ml) dung dịch NaOH bổ sung vào linhin}) \times \text{Nồng độ dung dịch NaOH (N)} \times 56,1] / \text{Lượng (g) linhin đã bổ sung vào}$$

Trị số hydroxyl của linhin thủy phân axit đặc có nguồn gốc gỗ thông của Ví dụ 1 bằng khoảng 350 mgKOH/g, và trị số hydroxyl của linhin thủy phân axit đặc có nguồn gốc gỗ thông của Ví dụ 13 bằng khoảng 419 mgKOH/g. Trị số hydroxyl của rượu đa chức có sẵn trên thị trường được sử dụng trong điều chế bột polyuretan cứng bằng khoảng 350-560 mgKOH/g, trị số hydroxyl của linhin thủy phân axit đặc nằm trong giới hạn của trị số hydroxyl của rượu đa chức có sẵn trên thị trường.

Ví dụ Đánh giá 2: Khả năng phản ứng

Thời gian tạo kem và thời gian tạo gel được đo, trong đó thời gian tạo kem là thời gian được tính từ thời gian bắt đầu (đặt là 0 (giây)) trộn hỗn hợp sơ chế và isoxyanat đến khi sự tạo bọt bắt đầu trong mỗi hợp phần tạo bọt nguồn, và trong đó thời gian tạo gel là thời gian được tính từ khi bắt đầu quá trình tạo bọt trong mỗi hợp phần tạo bọt nguồn đến khi bọt cứng ngừng tăng thêm. Các kết quả đo được thể hiện trên Bảng 2. Thời gian tạo kem và thời gian tạo gel càng ngắn, sự cải thiện khả năng phản ứng càng lớn.

Ví dụ Đánh giá 3: Đo tỉ trọng (tỉ trọng thả tự do trong cốc)

Vùng lõi của mỗi bọt polyuretan cứng được cắt thành hình lập phương có kích thước 70 mm (chiều dài) × 70 mm (chiều rộng) × 70 mm (chiều dày), và tỉ trọng của chúng (kg/m³) được tính dựa trên khối lượng và thể tích của nó. Kết quả được thể hiện trên Bảng 2.

Ví dụ Đánh giá 4: Đo độ bền nén

Độ bền nén của mỗi bọt polyuretan cứng khi được nén bằng 25% tương quan với độ dày ban đầu được đo bằng cách sử dụng phương pháp thử nghiệm JIS K-6400. Kết quả được thể hiện trên Bảng 2.

Bảng 2

Ví dụ	Khả năng phản ứng		Tỷ trọng [kg/m ³]	Độ bền nén [kgf/mm ²]
	Thời gian tạo kem [giây]	Thời gian tạo gel [giây]		
Ví dụ 1	65	200	26,4	0,013
Ví dụ 5	60	190	25,8	0,011
Ví dụ 8	60	190	25,5	0,009
Ví dụ So sánh 1	65	200	27,6	0,013
Ví dụ So sánh 2	-	-	-	-

Tham chiếu đến Bảng 2, bột polyuretan cứng của các Ví dụ 1, 5, và 8 có các tính chất vật lý tương tự và khả năng phản ứng được cải thiện khi so sánh với các tính chất vật lý và khả năng phản ứng của bột polyuretan cứng của Ví dụ So sánh 1 không bao gồm linhin.

Trong Ví dụ So sánh 2, do độ nhớt đã tăng lên của hỗn hợp sơ chế, bột polyuretan cứng không tạo thành đúng cách.

Do đó, cần hiểu rằng bột polyuretan cứng có thể được điều chế bằng cách thay thế chỉ một phần rượu đa chức bằng linhin thủy phân axit đặc, mà không có sự cải biến hóa học bổ sung của linhin thủy phân axit đặc.

Khả năng ứng dụng trong công nghiệp

Như đã mô tả ở trên, theo một hoặc nhiều phương án, bột polyuretan cứng có tính chất vượt trội có thể được điều chế bằng cách sử dụng linhin có nguồn gốc từ sinh khối, mà không có sự cải biến hóa học bổ sung của linhin.

Cần hiểu rằng các phương án được mô tả trong bản mô tả này chỉ được xem xét theo nghĩa mô tả và không nhằm mục đích giới hạn sáng chế. Phần mô tả các dấu hiệu hoặc khía cạnh trong mỗi phương án thường là phải được coi như là có sẵn các dấu hiệu hoặc khía cạnh tương tự khác trong các phương án khác.

Khi một hoặc nhiều phương án được mô tả có tham chiếu đến các hình vẽ, người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực sẽ hiểu rằng các thay đổi khác nhau về dạng và chi tiết có thể được tạo ra ở đó mà không nằm ngoài phạm vi như được xác định trong các yêu cầu bảo hộ dưới đây.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Bột polyuretan cứng mà là sản phẩm polyme hóa của hợp phần bao gồm bột linhlin thủy phân axit đặc có độ pH nằm trong khoảng từ 4 đến 7, rượu đa chức, và isoxyanat, trong đó lượng bột linhlin thủy phân axit đặc này nằm trong khoảng từ 1% theo khối lượng đến 40% theo khối lượng tính trên tổng khối lượng của hỗn hợp của rượu đa chức và bột linhlin thủy phân axit đặc.
2. Bột polyuretan cứng theo điểm 1, trong đó linhlin thủy phân axit đặc là linhlin được tách từ sản phẩm thủy phân thu được bằng cách thủy phân sinh khối lignoxenluloza bằng axit đặc.
3. Bột polyuretan cứng theo điểm 2, trong đó axit đặc được chọn từ nhóm gồm có axit clohydric, axit sulfuric, axit nitric, và axit Lewis.
4. Bột polyuretan cứng theo điểm 1, trong đó lượng bột linhlin thủy phân axit đặc nằm trong khoảng từ 10% theo khối lượng đến 30% theo khối lượng tính trên tổng khối lượng của hỗn hợp của rượu đa chức và linhlin thủy phân axit đặc.
5. Bột polyuretan cứng theo điểm 1, trong đó trị số hydroxyl của bột linhlin thủy phân axit đặc nằm trong giới hạn trị số hydroxyl của rượu đa chức cho bột polyuretan cứng.
6. Bột polyuretan cứng theo điểm 1, trong đó trị số hydroxyl của bột linhlin thủy phân axit đặc nằm trong khoảng từ 300 mg KOH/g đến 500 mg KOH/g.
7. Vật phẩm có chứa bột polyuretan cứng theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6.

8. Phương pháp điều chế bột polyuretan cứng, phương pháp này bao gồm bước cho bột linhlin thủy phân axit đặc có độ pH nằm trong khoảng từ 4 đến 7, rượu đa chức, và isoxyanat phản ứng trong sự có mặt của chất ổn định bột, chất xúc tác, và chất tạo bột,

trong đó lượng bột linhlin thủy phân axit đặc này nằm trong khoảng từ 1% theo khối lượng đến 40% theo khối lượng tính trên tổng khối lượng của hỗn hợp của rượu đa chức và bột linhlin thủy phân axit đặc.

9. Phương pháp theo điểm 8, trong đó việc cho bột linhlin thủy phân axit đặc, rượu đa chức, và isoxyanat phản ứng gồm có các bước:

điều chế hỗn hợp sơ chế gồm có bột linhlin thủy phân axit đặc, rượu đa chức, chất ổn định bột, chất xúc tác, và chất tạo bột; và

cho hỗn hợp sơ chế phản ứng với isoxyanat.

10. Phương pháp theo điểm 8, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước, trước khi điều chế hỗn hợp sơ chế, trộn bột linhlin thủy phân axit đặc và rượu đa chức để điều chế hỗn hợp.

11. Phương pháp theo điểm 10, trong đó việc trộn bột linhlin thủy phân axit đặc và rượu đa chức được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50°C đến 85°C trong thời gian nằm trong khoảng từ 0,5 giờ đến 2 giờ.