



(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)



1-0032223

(51)^{2019.01} **B29B 7/88**; B29B 9/12; B29C 44/34; (13) **B**
B29C 48/00; B29C 48/04; B29C 48/05;
B29C 48/345; B29C 48/385; B29K
101/12; B29K 105/04; B29K 75/00;
C08J 9/12; C08J 9/16; C08J 9/18; C08J
9/236; C08J 9/34; B29B 9/06

(21) 1-2017-03152

(22) 09/02/2016

(86) PCT/EP2016/052676 09/02/2016

(87) WO 2016/131671 25/08/2016

(30) 15155374.0 17/02/2015 EP

(45) 25/06/2022 411

(43) 25/01/2018 358A

(73) BASF SE (DE)

Carl-Bosch-Strasse 38, 67056 Ludwigshafen, Germany

(72) RUDOLPH, Hans (DE); YAMAMOTO, Etsuhiro (JP); NEGISHI, Eiji (JP);
NOMURA, Akira (JP); TOMATA, Tatsuro (JP).

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

(54) QUY TRÌNH SẢN XUẤT HẠT XÓP POLYURETAN Dẻo NHIỆT

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất hạt xốp polyuretan dẻo nhiệt bao gồm các bước:

- làm nóng chảy polyuretan dẻo nhiệt trong máy ép đùn thứ nhất E1,
- bơm chất tạo bọt dạng khí vào máy ép đùn thứ hai E2,
- tắm chất tạo bọt dạng khí đồng đều vào khối nóng chảy polyuretan dẻo nhiệt trong máy ép đùn thứ ba E3, và
- ép đùn khối nóng chảy polyuretan dẻo nhiệt đã được tắm qua khuôn đĩa và tạo hạt khối nóng chảy này trong thiết bị tạo hạt dưới nước trong điều kiện nhiệt độ và áp suất để tạo thành hạt xốp polyuretan dẻo nhiệt.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất viên trương nở từ khối nóng chảy polyme chứa chất tạo bọt.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Viên trương nở từ polyme dẻo nhiệt, cụ thể là viên trương nở từ polyuretan dẻo nhiệt (TPU, thermoplastic polyurethane), có tính đàn hồi, tính ma sát và có nhiều ứng dụng hữu ích. Ví dụ về các ứng dụng của viên trương nở từ polyuretan dẻo nhiệt bao gồm đệm tập thể dục có thể tái sử dụng, dụng cụ bảo vệ cơ thể, chi tiết bọc trong kết cấu ô tô, vật hấp thụ âm và giảm rung, bao gói hoặc trong đế giày. Độ đàn hồi cao và tính đồng đều tốt trong cấu trúc của viên này là yếu tố quyết định quan trọng đối với tất cả các lĩnh vực ứng dụng này.

WO 2007/082838 bộc lộ quy trình sản xuất polyuretan dẻo nhiệt trương nở chứa chất tạo bọt. Bước đầu tiên của quy trình này bao gồm ép đùn polyuretan dẻo nhiệt thành các viên. Các viên này được tẩm chất tạo bọt trong huyền phù chứa nước dưới áp suất trong bước thứ hai và trương nở trong bước thứ ba. Theo phương án khác của quy trình này, polyuretan dẻo nhiệt được nóng chảy trong máy ép đùn cùng với chất tạo bọt và khối nóng chảy được tạo viên mà không sử dụng thiết bị để ngăn ngừa sự tạo bọt. Các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi được sử dụng làm chất tạo bọt trong quá trình sản xuất thông qua ép đùn.

WO 2013/153190 đề cập đến phương pháp sản xuất hạt trương nở từ khối nóng chảy polyme chứa chất nổ đẩy, bao gồm các bước: a) ép khối nóng chảy polyme chứa chất nổ đẩy thông qua đĩa có lỗ được kiểm soát nhiệt độ nằm trong khoảng từ 150°C đến 280°C trong buồng tạo hạt; b) nghiền khối nóng chảy polyme đã được ép qua đĩa có lỗ được kiểm soát nhiệt độ thành các hạt trương nở bằng dụng cụ cắt; c) tháo các hạt từ buồng tạo hạt bằng dòng chất lưu, trong đó chất nổ đẩy chứa CO₂ hoặc N₂ hoặc hỗn hợp của CO₂ và N₂, và chất lưu được kiểm soát nhiệt độ nằm trong khoảng từ 10°C đến 60°C và có áp suất nằm trong khoảng từ 0,7 bar (7x10⁴ Pa) đến 20 bar (2x10⁶ Pa) cao hơn áp

suất môi trường xung quanh được làm cho chảy qua buồng tạo hạt, và trong đó áp suất và nhiệt độ của chất lưu trong buồng tạo hạt cũng như nhiệt độ của đĩa có lỗ được chọn sao cho các hạt trong chất lưu dưới áp suất được trương nở bởi chất nổ đẩy chứa trong hạt theo cách tạo thành các hạt trương nở có lớp vỏ kín.

Nếu chỉ sử dụng một máy ép đùn để sản xuất hạt xốp polyuretan dẻo nhiệt (E-TPU) thì đôi khi khó kiểm soát được tất cả các thông số xử lý, như nhiệt độ, áp suất và tốc độ quay, để đạt được tính chất sản phẩm mong muốn, như kích thước lỗ hồng, mật độ, bề dày của lớp vỏ và tỷ lệ lỗ hồng độc lập. Thời gian lưu và sự biến thiên tốc độ quay trong quy trình sản xuất bị giới hạn.

Mục đích của sáng chế là nhằm giải quyết các vấn đề nêu trên và đề xuất quy trình chính xác và linh hoạt để sản xuất hạt xốp polyuretan dẻo nhiệt.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Nhằm giải quyết vấn đề nêu trên, sáng chế đề xuất quy trình sản xuất hạt xốp polyuretan dẻo nhiệt bao gồm các bước:

- a) làm nóng chảy polyuretan dẻo nhiệt trong máy ép đùn thứ nhất E1,
- b) bơm chất tạo bọt dạng khí vào máy ép đùn thứ hai E2,
- c) tẩm chất tạo bọt dạng khí đồng đều vào khối nóng chảy polyuretan dẻo nhiệt trong máy ép đùn thứ ba E3,
- d) ép đùn khối nóng chảy polyuretan dẻo nhiệt đã được tẩm qua khuôn đĩa và tạo hạt khối nóng chảy này trong thiết bị tạo hạt dưới nước trong điều kiện nhiệt độ và áp suất để tạo thành hạt xốp polyuretan dẻo nhiệt.

Mô tả chi tiết sáng chế

Trong bước a), polyuretan dẻo nhiệt được làm nóng chảy trong máy ép đùn thứ nhất E1, tốt hơn là máy ép đùn một trục vít. Độ nhớt nóng chảy của polyuretan dẻo nhiệt (TPU) được kiểm soát trong khoảng nhất định bằng cách điều chỉnh các thông số như nhiệt độ, áp suất và tốc độ quay sao cho độ nhớt phù hợp với định lượng khí và nạp liệu ổn định cho máy ép đùn thứ hai E2.

Việc sử dụng máy ép đùn E1 chỉ với mục đích làm nóng chảy TPU sẽ giúp cho có thể chọn được khoảng TPU rộng không phụ thuộc vào độ cứng và phân tử lượng.

Polyuretan dẻo nhiệt có thể là polyuretan dẻo nhiệt (TPU) mong muốn bất kỳ đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này. Polyuretan dẻo nhiệt và phương pháp sản xuất chúng được mô tả tổng quát, ví dụ trong ấn phẩm: Gerhard W. Becker and Dietrich Braun, *Kunststoffhandbuch*, volume 7, "Polyurethane", Carl Hanser Verlag, Munich, Vienna, 1993.

Trong bước b), chất tạo bọt dạng khí được bơm vào khối nóng chảy polyuretan dẻo nhiệt trong máy ép đùn thứ hai E2, tốt hơn là máy ép đùn hai trục vít. Tốt hơn là, chất tạo bọt dạng khí là CO₂ và /hoặc N₂ và tốt hơn nữa là hỗn hợp của CO₂ và N₂. Ngoài ra, chất đồng tạo bọt có thể được thêm vào khối nóng chảy polyme. Chất đồng tạo bọt hữu ích bao gồm các alkan như là etan, propan, butan, pentan, rượu như là etanol, isopropanol, các hydrocacbon được halogen hóa hoặc các CFC hoặc hỗn hợp của chúng. Việc chỉ sử dụng CO₂ và /hoặc N₂ và hỗn hợp của chúng làm chất tạo bọt là đặc biệt có lợi vì các khí này là khí trơ không bắt lửa, nên không có khả năng tạo ra khí gây nổ trong quá trình sản xuất. Việc sử dụng riêng máy ép đùn E2 để bơm chất tạo bọt dạng khí có khả năng kéo dài thời gian bơm chất tạo bọt dạng khí.

Nếu không sử dụng bước c) thì chất tạo bọt dạng khí phải được phân tán chính xác bằng cách kiểm soát thông số của máy ép đùn thứ hai và phải tiến hành làm mát ở nửa sau của máy ép đùn thứ hai E2 bằng cách điều chỉnh hình dạng trục vít và kiểm soát nhiệt độ.

Ba máy ép đùn E1, E2 và E3 được kết nối thành chuỗi, tốt hơn là máy ép đùn E1 được kết nối trực tiếp với máy ép đùn E2 và máy ép đùn E2 được kết nối trực tiếp với máy ép đùn E3. Tốt hơn nữa là máy ép đùn một trục vít được sử dụng làm máy ép đùn E1 và máy ép đùn E3 và máy ép đùn hai trục vít được sử dụng làm máy ép đùn E2.

Tiến hành tẩm chất tạo bọt dạng khí đồng đều vào khối nóng chảy polyuretan dẻo nhiệt trong máy ép đùn thứ ba E3. Làm ổn định và làm mát TPU nhờ tốc độ quay chậm và tốc độ trượt chậm bằng cách kiểm soát các thông số của máy ép đùn thứ ba E3 có bộ làm mát trong trục vít có hình dạng đặc biệt, để thu được kích thước lỗ hồng, trọng lực, bề dày của lớp vỏ và tỷ lệ lỗ hồng độc lập. Sử dụng riêng máy ép đùn E3 để tẩm chất tạo bọt dạng khí vào khối nóng chảy polyuretan dẻo nhiệt có khả năng khuếch tán khí tốt hơn trong TPU nóng chảy.

Trong bước d), việc ép đùn khối nóng chảy polyuretan dẻo nhiệt đã được tẩm qua khuôn đĩa và tạo hạt khối nóng chảy này trong thiết bị tạo hạt dưới nước trong điều kiện nhiệt độ và áp suất để tạo thành hạt xốp polyuretan dẻo nhiệt (E-TPU).

Tốt hơn là, mật độ khối của hạt xốp polyuretan dẻo nhiệt được tạo ra ở bước d) nằm trong khoảng từ 30 đến 250 kg/m³, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 100 đến 200 kg/m³.

Tốt hơn là, nước trong thiết bị tạo hạt dưới nước có áp suất nằm trong khoảng từ 1 bar (10⁵ Pa) đến 20 bar (2x10⁶ Pa) và nhiệt độ trong khoảng từ 10°C đến 50°C để đạt được mật độ khối mong muốn của hạt xốp polyuretan dẻo nhiệt.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Vật liệu thô:

Elastollan 1180A (TPU có bán trên thị trường do BASF SE sản xuất)

Elastollan 1196A (TPU có bán trên thị trường do BASF Japa sản xuất)

Elastollan ET880 (TPU có bán trên thị trường do BASF Japan sản xuất)

Elastollan SP9324 (TPU có bán trên thị trường do BASF SE sản xuất)

Chất liên kết ngang chất tiền trùng hợp gốc polyete polyol - MDI

Chất kết dính cho dạng TPU

Elastan® C8008 C-B: 15%/MCP

Ví dụ 1 – 12 sử dụng cài đặt máy như sau:

3 kiểu máy ép đùn khác nhau được kết nối và được gắn các thiết bị sau:

1. Máy sấy nối với máy ép đùn thứ nhất.
2. Hệ thống định lượng khí nối với máy ép đùn thứ hai.
3. Hệ thống tạo viên dưới nước nối với máy ép đùn thứ ba.

TPU được làm nóng chảy trong máy ép đùn thứ nhất. Điều kiện nhiệt độ được điều chỉnh phụ thuộc vào loại TPU được sử dụng.

Nitơ và/hoặc cacbon dioxit được bơm vào máy ép đùn thứ 2 (máy ép đùn hai trục vít 46mmφ) sử dụng bơm phun.

Cài đặt nhiệt độ vùng gia nhiệt C1 đến C12 và AD (Bộ chỉnh lưu)

C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	AD
200	200	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	180	180

Điều kiện kiểm soát

Tốc độ quay: 47 vòng/phút

Áp suất tại cửa ra: 7,5MPa

Chất tạo bọt:

N₂ : Áp suất 8MPa (0,4 ~ 0,5% so với TPU)

CO₂ : Áp suất 4MPa (1,1 ~ 1,4% so với TPU)

Máy ép đùn thứ ba (máy ép đùn đơn 65mmφ có vít bốn đầu mỗi ren có khả năng làm lạnh) được sử dụng để khuếch tán khí trong TPU nóng chảy.

Cài đặt nhiệt độ của vùng gia nhiệt C1 đến C4 và AD (Bộ chỉnh lưu)

Trục vít	C1	C2	C3	C4	AD
160	170	190	190	190	180

Điều kiện kiểm soát

Tốc độ quay: 24 vòng/phút

Áp suất tại cửa vào: 8 MPa

Áp suất khuôn: 9 MPa

Tạo hạt dưới nước:

Cài đặt nhiệt độ của bộ chỉnh lưu (giữa bộ lọc và khuôn) và khuôn

Bộ chỉnh lưu	Khuôn
188	200

Ví dụ so sánh 13 – 15 sử dụng cài đặt máy như sau:

Các ví dụ so sánh chỉ được sử dụng một máy ép đùn để thực hiện làm nóng chảy TPU, định lượng khí và khuếch tán khí.

Cài đặt nhiệt độ cho vùng gia nhiệt C1 đến C12 và AD (Bộ chỉnh lưu)

C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	AD
160	180	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	180	180

Tạo hạt dưới nước:

Cài đặt nhiệt độ cho bộ chỉnh lưu (giữa bộ lọc và khuôn) và khuôn

Bộ chỉnh lưu	Khuôn
188	200

Điều kiện đúc:

Hạt xốp TPU từ ví dụ 1 – 15 được đúc bằng cách sử dụng chất kết dính PU Elastan C8008 và được ép 30 phút ở nhiệt độ 80°C. Tính chất vật lý của sản phẩm đúc được nêu trong Bảng 1.

Thử nghiệm

Mật độ khuôn đúc và độ bền nén được xác định theo JIS K 6767.

Độ bền kéo và độ giãn khi đứt được xác định theo JIS K 6400.

Độ bền chống xé rách và độ đàn hồi phục hồi được xác định theo JIS K 7311.

Độ biến dạng dư khí nén được xác định.

Bảng1: Tính chất vật lý của ví dụ 1 - 15

Ví dụ	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Gốc TPU		1180A			1180A		1196			ET880	SP9324	1180A	SP9324	1196A	
Khí		CO ₂			CO ₂ +N ₂		CO ₂			CO ₂	CO ₂	CO ₂ +N ₂	CO ₂ +N ₂	CO ₂ +N ₂	
Độ nhớt nóng chảy MFR [g/10 phút]	5,4	5,4	16	16	5,4	5,4	1,1	1,1	1,1	10,2	10,2	23	5,4	23	1,1
Chất liên kết ngang [%]	5	5	5	-	5	5	5	5	5	5	5	5	-	-	-
Mật độ khối của hạt	(g/l)	170	200	170	170	200	160	180	190	210	230	240	110	230	Không tương nờ
Độ bền nén	10%	0,05	0,06	0,05	0,05	0,07	0,11	0,12	0,13	0,05	0,06	0,07	0,03	0,05	
	25%	0,13	0,15	0,13	0,11	0,08	0,35	0,40	0,50	0,13	0,14	0,15	0,08	0,12	
	50%	0,28	0,30	0,27	0,25	0,15	0,75	0,90	0,95	0,24	0,25	0,27	0,16	0,24	
Môđun đàn hồi khí nén	(MPa)	0,40	0,50	0,40	0,39	0,40	0,90	0,90	1,00	0,52	0,53	0,54	0,19	0,49	
Độ đàn hồi	(%)	53	53	49	47	50	27	26	26	56	56	58	57	59	
Độ biến dạng dư khí nén (23°C×22 giờ)	(%)	23	20	37	50	33	27	22	20	16	15	17			

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình sản xuất hạt xốp polyuretan dẻo nhiệt, quy trình này bao gồm các bước:

a) làm nóng chảy polyuretan dẻo nhiệt trong máy ép đùn thứ nhất E1, máy ép đùn thứ nhất E1 này là máy ép đùn một trục vít,

b) bơm chất tạo bọt dạng khí vào máy ép đùn thứ hai E2, máy ép đùn thứ hai E2 này là máy ép đùn hai trục vít,

c) tẩm chất tạo bọt dạng khí đồng đều vào khối nóng chảy polyuretan dẻo nhiệt trong máy ép đùn thứ ba E3, máy ép đùn thứ ba E3 này là máy ép đùn một trục vít vận hành ở tốc độ quay chậm hơn và tốc độ trượt chậm hơn so với máy ép đùn thứ hai E2, và

d) ép đùn khối nóng chảy polyuretan dẻo nhiệt đã được tẩm qua khuôn đĩa và tạo hạt khối nóng chảy này trong thiết bị tạo hạt dưới nước trong điều kiện nhiệt độ và áp suất để tạo thành hạt xốp polyuretan dẻo nhiệt,

trong đó mật độ khối của hạt xốp polyuretan dẻo nhiệt tạo thành ở bước d) là từ 30 đến 250 kg/m³.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó chất tạo bọt dạng khí bao gồm CO₂, N₂ hoặc hỗn hợp của CO₂ và N₂.

3. Quy trình theo điểm 1, trong đó máy ép đùn một trục vít được sử dụng làm máy ép đùn thứ nhất E1 và máy ép đùn thứ ba E3 và máy ép đùn hai trục vít được sử dụng làm máy ép đùn thứ hai E2.

4. Quy trình theo điểm 1, trong đó nước trong thiết bị tạo hạt dưới nước có áp suất nằm trong khoảng từ 1 bar (10⁵ Pa) đến 20 bar (2x10⁶ Pa) và nhiệt độ nằm trong khoảng từ 10°C đến 50°C.

5. Quy trình theo điểm 1, trong đó mật độ khối của hạt xốp polyuretan dẻo nhiệt tạo thành trong bước d) là từ 100 đến 200 kg/m³.

6. Quy trình theo điểm 1, trong đó mật độ khối của hạt xốp polyuretan dẻo nhiệt tạo thành trong bước d) là từ 160 đến 230 kg/m³.
7. Quy trình theo điểm 1, trong đó polyuretan dẻo nhiệt còn bao gồm chất liên kết ngang là chất tiền trùng hợp gốc polyete polyol-MDI.
8. Quy trình theo điểm 7, trong đó chất tạo bọt dạng khí bao gồm CO₂, N₂, hoặc hỗn hợp của CO₂ và N₂.