



(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)



1-0033751

(51)^{2020.01} C08G 18/10; C08G 18/76; C08G 18/72; (13) B
C08G 18/40; C08G 18/42

(21) 1-2020-05507

(22) 14/05/2019

(86) PCT/JP2019/019015 14/05/2019

(87) WO 2019/221090 21/11/2019

(30) 2018-092942 14/05/2018 JP

(45) 25/10/2022 415

(43) 25/02/2021 395

(73) DAINICHISEIKA COLOR & CHEMICALS MFG. CO., LTD. (JP)

7-6, Nihonbashi Bakuro-cho 1-chome, Chuo-ku, Tokyo 1038383, Japan

(72) KAWAMURA, Ryo (JP); SASAKI, Kazuya (JP); YAMADA, Toshiki (JP).

(74) Công ty TNHH một thành viên Sở hữu trí tuệ VCCI (VCCI-IP CO.,LTD)

(54) CHẤT TIỀN TRÙNG HỢP POLYURETAN, CHẤT DÍNH VÀ DA TỔNG HỢP NHÂN TẠO

(57) Sáng chế đề cập đến chất tiền trùng hợp polyuretan được sản xuất bằng cách cho phản ứng polyol và polyisoxyanat, trong đó polyol chứa polyete polyol (A) theo lượng bằng hoặc lớn hơn 30% khối lượng, polyeste polyol (B) chứa cấu trúc có nguồn gốc axit isophtalic và cấu trúc có nguồn gốc axit sebaxic làm các cấu trúc một phần thu được từ điaxit theo lượng bằng hoặc lớn hơn 30% khối lượng, và polyeste polyol (C) chỉ chứa cấu trúc có nguồn gốc axit sebaxic làm cấu trúc một phần thu được từ điaxit theo lượng bằng hoặc nhỏ hơn 20% khối lượng, trọng lượng phân tử trung bình số của polyete polyol (A) là 1100 đến 2400, và tỷ lệ của đương lượng isoxyanat của polyisoxyanat đối với đương lượng hydroxyl của polyol là bằng hoặc nhỏ hơn 2,1.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chất tiền trùng hợp polyuretan, chất dính và da tổng hợp nhân tạo.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Chất tiền trùng hợp polyuretan được sử dụng cho các chất dính, sơn, vật liệu bịt kín và tương tự, và cụ thể là, do lưu hóa với độ ẩm trong không khí, chất tiền trùng hợp polyuretan có thể lưu hóa nhờ độ ẩm có lợi thế là có thể sử dụng làm chất một thành phần. Chất tiền trùng hợp polyuretan như vậy là hợp chất có nhóm chức (chẳng hạn, nhóm isoxyanat) có khả năng phản ứng với nước (độ ẩm) tồn tại trong không khí hoặc trong nền mà nó được sử dụng cho nền này, để tạo ra cấu trúc liên kết ngang, và là chất lỏng hoặc chất rắn ở nhiệt độ trong phòng ở trạng thái chưa lưu hóa, và nhiều loại chất tiền trùng hợp polyuretan được phát triển theo mục đích dự kiến.

Chẳng hạn, tài liệu sáng chế 1 bộc lộ chất tiền trùng hợp polyuretan lỏng được sản xuất bằng cách cho phản ứng 4,4'-diphenylmetan diisoxyanat, ít nhất một polyete polyol, và ít nhất một polyeste polyol chứa gốc axit isophtalic và gốc axit adipic làm các cấu trúc riêng phần thu được từ diaxit chứ không phải thực chất chứa gốc axit phtalic và gốc axit terephtalic. Tài liệu này mô tả là chất tiền trùng hợp polyuretan lỏng có thể lưu hóa khi tiếp xúc với độ ẩm hoặc chất lưu hóa chứa hydro hoạt hóa, và hữu ích khi sản xuất chất dính không chứa dung môi mà thể hiện độ bám dính tốt vào bề mặt có năng lượng bề mặt thấp của,

chẳng hạn, ABS (copolyme acrylonitril-butadien-styren).

Ngoài ra, chất tiền trùng hợp polyuretan được sử dụng làm chất dính để sử dụng khi sản xuất da tổng hợp nhân tạo như da nhân tạo hay da tổng hợp. Các da tổng hợp nhân tạo đó được sử dụng trong các ứng dụng khác nhau cho giày, quần áo, túi, nội thất, các vật liệu bên trong xe (chẳng hạn, bảng dụng cụ, cửa xe, bảng điều khiển, ghế ngồi), v.v.. Da tổng hợp nhân tạo thường là vật liệu bản mỏng có lớp da, lớp dính và lớp nền, và khi tạo ra lớp dính, các chất tiền trùng hợp polyuretan khác nhau được sử dụng. Theo các mục đích sử dụng nói trên, cụ thể là, độ mềm dẻo tốt ở khu vực lạnh, tức là, độ mềm dẻo chịu lạnh được đòi hỏi, ngoài độ mềm tốt.

Tài liệu trích dẫn:

Tài liệu sáng chế:

Tài liệu sáng chế 1: JP 5563482

Nhiều nền sử dụng cho da tổng hợp nhân tạo có tính xốp, và khi chất tiền trùng hợp polyuretan thông thường được sử dụng cho các nền như vậy, nó có thể thâm nhập vào bên trong nền này và không tạo ra được lực dính bám. Đặc biệt, để gắn kết được vào các nền nói trên, sự thâm nhập này cần phải được ngăn chặn ở một mức độ nào đó, nhưng tài liệu 1 không mô tả một chút nào về vấn đề này.

Hơn nữa, khi khả năng lưu hóa được kiểm soát để đảm bảo thời gian lưu hóa (thời gian mở) ở một mức độ nào đó, có thể dẫn đến lợi thế là cải thiện khả năng gia công khi tạo hình thành các hình dáng phức tạp.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề được giải quyết bởi sáng chế

Từ vấn đề nêu trên, sáng chế đề xuất chất tiền trùng hợp polyuretan có khả năng thể hiện độ mềm và độ mềm dẻo chịu lạnh tốt và có khả năng lưu hóa lý tưởng.

Phương pháp giải quyết vấn đề:

Kết quả của các nghiên cứu chuyên sâu được tiến hành để giải quyết các vấn đề nêu trên là các tác giả sáng chế đã nhận thấy rằng chất tiền trùng hợp polyuretan được sản xuất bằng cách cho phản ứng polyol mà bao gồm ba loại cụ thể là các polyol và polyisoxyanat theo tỷ lệ đương lượng cụ thể có thể giải quyết các vấn đề này, và đã hoàn thành được sáng chế. Cụ thể, sáng chế là như dưới đây.

[1] Chất tiền trùng hợp polyuretan được sản xuất bằng cách cho phản ứng polyol và polyisoxyanat, trong đó polyol bao gồm polyete polyol (A) theo lượng bằng hoặc lớn hơn 30% khối lượng, polyeste polyol (B) chứa cấu trúc có nguồn gốc axit isophtalic và cấu trúc có nguồn gốc axit sebaxic làm các cấu trúc một phần thu được từ điaxit theo lượng bằng hoặc lớn hơn 30% khối lượng, và polyeste polyol (C) chỉ chứa cấu trúc có nguồn gốc axit sebaxic làm cấu trúc một phần thu được từ điaxit theo lượng bằng hoặc nhỏ hơn 20% khối lượng, trọng lượng phân tử trung bình số của polyete polyol (A) là 1100 đến 2400, và tỷ lệ của đương lượng isoxyanat của polyisoxyanat đối với đương lượng hydroxyl của polyol bằng hoặc nhỏ hơn 2,1.

[2] Chất tiền trùng hợp polyuretan theo mục [1], trong đó polyisoxyanat bao gồm 4,4'-diphenylmetan diisoxyanat.

[3] Chất tiền trùng hợp polyuretan theo mục [1] hoặc [2], trong đó tỷ lệ của đương lượng isoxyanat của thành phần polyisoxyanat đối với đương lượng

hydroxyl của polyol là 1,5 đến 2,1.

[4] Chất tiền trùng hợp polyuretan theo mục bất kỳ trong số các mục từ mục [1] đến [3], trong đó polyisoxyanat chứa diisoxyanat béo mạch thẳng có 4 đến 10 nguyên tử cacbon, và chứa diisoxyanat béo mạch thẳng có 4 đến 10 nguyên tử cacbon theo lượng là 10 đến 50 %mol.

[5] Chất tiền trùng hợp polyuretan theo mục bất kỳ trong số các mục từ mục [1] đến [4], trong đó polyete polyol (A) bao gồm polyete polyol (A-1) có trọng lượng phân tử trung bình số là 700 đến 1300 và polyete polyol (A-2) có trọng lượng phân tử trung bình số là 2700 đến 3300 theo tỷ lệ khối lượng là 30/70 đến 70/30.

[6] Chất tiền trùng hợp polyuretan theo mục bất kỳ trong số các mục từ mục [1] đến [5], có điểm hóa mềm nằm trong khoảng từ 30 đến 100°C và độ nhớt nóng chảy ở 100°C bằng hoặc nhỏ hơn 110 dPa.s.

[7] Chất tiền trùng hợp polyuretan theo mục bất kỳ trong số các mục từ mục [1] đến [6], bao gồm chất tạo liên kết ngang polyisoxyanat có nhóm isoxyanat cuối cùng có 3 đến 5 nhóm chức theo lượng bằng hoặc nhỏ hơn 30 phần khối lượng tính theo 100 phần khối lượng của chất tiền trùng hợp polyuretan.

[8] Chất dính chứa chất tiền trùng hợp polyuretan theo mục bất kỳ trong số các mục từ mục [1] đến [7].

[9] Chất dính theo mục [8], để sử dụng cho da tổng hợp nhân tạo.

[10] Da tổng hợp nhân tạo có lớp dính ở giữa lớp da và nền, trong đó lớp dính là lớp đã được lưu hóa của chất tiền trùng hợp polyuretan theo mục bất kỳ trong số các mục từ mục [1] đến [7].

Hiệu quả của sáng chế:

Sáng chế đề xuất chất tiền trùng hợp uretan có khả năng thể hiện độ mềm và độ mềm dẻo chịu lạnh tốt và có khả năng lưu hóa lý tưởng. Trong phần mô tả này, "khả năng lưu hóa lý tưởng" có nghĩa là đặc tính của chất tiền trùng hợp mà bắt đầu lưu hóa nhanh sau khi dính trong khi đảm bảo thời gian duy trì độ dính của nó cho đến khi gắn kết được với nền ở bước gắn kết với nền sau khi sử dụng chất tiền trùng hợp cho nền này.

Mô tả chi tiết sáng chế

Dưới đây, các phương án của sáng chế (phương án) được mô tả một cách chi tiết, nhưng sáng chế không bị giới hạn ở phương án này.

1. Chất tiền trùng hợp polyuretan

Chất tiền trùng hợp polyuretan theo phương án này được sản xuất bằng cách cho phản ứng polyol đặc hiệu và polyisoxyanat. Về polyol đặc hiệu, ít nhất ba loại gồm polyete polyol (A), polyeste polyol (B), và polyeste polyol (C) được sử dụng, và hàm lượng của ba loại này được điều chỉnh để tạo ra độ mềm và độ mềm dẻo chịu lạnh tốt và còn thể hiện khả năng lưu hóa lý tưởng. Chẳng hạn, coi như polyete polyol (A) có thể có tác dụng thể hiện độ mềm và độ mềm dẻo chịu lạnh tốt, và polyeste polyol (C) chứa cấu trúc có nguồn gốc axit sebaxic có thể có tác dụng thể hiện khả năng lưu hóa, và ngoài ra, polyeste polyol (B) chứa cấu trúc có nguồn gốc axit isophtalic và cấu trúc có nguồn gốc axit sebaxic có thể đảm bảo độ cân bằng tuyệt đối giữa hiệu quả của polyete polyol (A) và hiệu quả của polyeste polyol (C) do đó bộc lộ chủ yếu hiệu quả của sáng chế.

Ngoài ra, cấu tạo và lượng polyisoxyanat và polyol được tối ưu hóa để

bộc lộ một cách hiệu quả hơn hiệu quả của sáng chế.

Polyol

Polyol bao gồm polyete polyol (A) theo lượng bằng hoặc lớn hơn 30% khối lượng, polyeste polyol (B) chứa cấu trúc có nguồn gốc axit isophtalic và cấu trúc có nguồn gốc axit sebaxic làm các cấu trúc một phần thu được từ điaxit theo lượng bằng hoặc lớn hơn 30% khối lượng, và polyeste polyol (C) chỉ chứa cấu trúc có nguồn gốc axit sebaxic làm cấu trúc một phần thu được từ điaxit theo lượng bằng hoặc nhỏ hơn 20% khối lượng.

(1) Polyete polyol (A):

Như được mô tả ở trên, polyete polyol (A) trong polyol chiếm 30% khối lượng hoặc lớn hơn. Khi polyete polyol (A) nhỏ hơn 30% khối lượng, không thể đạt được độ mềm dẻo chịu lạnh tốt. Tốt hơn là, polyete polyol (A) là 35 đến 80% khối lượng, tốt hơn nữa là 40 đến 70% khối lượng.

Các ví dụ về polyete polyol (A) bao gồm polyoxytetrametylen glycol (PTMG), polyoxypropylen glycol (PPG), polyoxyetylen glycol (PEG), copolyme EO/PO, và copolyme EO/THF. Theo quan điểm về độ mềm dẻo chịu lạnh và độ mềm tốt, polyoxytetrametylen glycol (PTMG) được ưu tiên.

Trọng lượng phân tử trung bình số của polyete polyol (A), theo quan điểm về độ mềm dẻo chịu lạnh tốt, là 1100 đến 2400, tốt hơn là 1150 đến 2300, tốt hơn nữa là 1200 đến 2200.

Tốt hơn là, polyete polyol (A) bao gồm polyete polyol (A-1) có trọng lượng phân tử trung bình số là 700 đến 1300 và polyete polyol (A-2) có trọng lượng phân tử trung bình số là 2700 đến 3300 theo tỷ lệ khối lượng là 30/70 đến

70/30, tốt hơn nữa là theo tỷ lệ khối lượng là 40/60 đến 60/40. Khi chứa hai loại này theo tỷ lệ khối lượng là 30/70 đến 70/30, phân bố trọng lượng phân tử của polyete polyol (A) có thể rộng để tạo ra độ mềm dẻo chịu lạnh tốt một cách dễ dàng.

(2) Polyeste polyol (B):

Như được mô tả ở trên, polyeste polyol (B) trong polyol chiếm 30% khối lượng hoặc nhiều hơn. Khi polyeste polyol (B) nhỏ hơn 30% khối lượng, khó đạt được cả độ mềm dẻo chịu lạnh và khả năng lưu hóa tốt. Tốt hơn là, polyeste polyol (B) là 30 đến 60% khối lượng, tốt hơn nữa là 30 đến 50% khối lượng.

Trong số cấu trúc có nguồn gốc axit isophtalic và cấu trúc có nguồn gốc axit sebaxic làm các cấu trúc một phần thu được từ điaxit của polyeste polyol (B), cấu trúc có nguồn gốc axit isophtalic (gốc axit isophtalic) chủ yếu góp phần tạo ra độ mềm và khả năng lưu hóa, và cấu trúc có nguồn gốc axit sebaxic (gốc axit sebaxic) góp phần tạo ra khả năng lưu hóa lý tưởng. Cụ thể, các cấu trúc này được coi là có thể có tác dụng hiệp trợ polyete polyol (A) và polyeste polyol (C) có độ mềm dẻo chịu lạnh và độ mềm tốt hơn nữa để nhờ đó thể hiện hiệu quả hơn nữa khả năng lưu hóa lý tưởng.

Cấu trúc có nguồn gốc axit isophtalic và cấu trúc có nguồn gốc axit sebaxic để tạo ra các cấu trúc một phần thu được từ điaxit, theo quan điểm về độ mềm dẻo chịu lạnh tốt hơn, tốt hơn là sao cho tỷ lệ mol của nó (cấu trúc có nguồn gốc axit isophtalic/cấu trúc có nguồn gốc axit sebaxic) là 30/70 đến 70/30, tốt hơn nữa là 45/65 đến 65/45.

Tổng lượng của cấu trúc có nguồn gốc axit isophtalic và cấu trúc có nguồn gốc axit sebaxic để tạo ra các cấu trúc một phần thu được từ điaxit, làm

các thành phần axit của polyeste polyol (B), tốt hơn bằng hoặc lớn hơn 50% mol, tốt hơn nữa bằng hoặc lớn hơn 70% mol. Khi tổng lượng này bằng hoặc lớn hơn 70% mol, có thể sản xuất được cấu trúc bền. Thành phần axit khác để tạo ra các cấu trúc một phần thu được từ điaxit hơn là cấu trúc có nguồn gốc axit isophtalic và cấu trúc có nguồn gốc axit sebaxic để tạo ra các cấu trúc một phần thu được từ điaxit bao gồm điaxit như axit terephtalic, axit malonic, axit glutaric, axit pimelic, axit suberic, axit suxinic, axit adipic, axit azelaic, và đôđecan-điaxit.

Thành phần rượu để tạo thành polyeste polyol (B) bao gồm etylen glycol, dietylen glycol, trietylen glycol, propylen glycol, 1,2-propandioli, n-propandioli, 1,3-butandioli, 1,4-butandioli, 1,5-pentandioli, 1,6-hexandioli, hexylen glycol, 3-metyl-1,5-pentandioli, 2-etyl-1,3-hexandioli, 1,9-nonandioli, và neopentyl glycol.

Phân tử lượng của polyeste polyol (B), dưới dạng trọng lượng phân tử trung bình số, tốt hơn là 1500 đến 4000, tốt hơn nữa là 2000 đến 3500. Khi trọng lượng phân tử trung bình số là 1500 đến 4000, độ mềm dẻo chịu lạnh tốt có thể được đảm bảo. Chỉ một hoặc hai hoặc nhiều loại polyeste polyol (B) có thể được sử dụng hoặc riêng rẽ hoặc dưới dạng kết hợp.

Polyeste polyol (B) có thể được sản xuất, chẳng hạn, từ axit isophtalic để là cấu trúc có nguồn gốc axit phtalic, axit sebaxic để là cấu trúc có nguồn gốc axit sebaxic, và thành phần rượu được mô tả ở trên.

(3) Polyeste polyol (C):

Như được mô tả ở trên, polyeste polyol (C) trong polyol chiếm 20% khối lượng hoặc nhỏ hơn. Khi polyeste polyol (C) lớn hơn 20% khối lượng, có thể khó đạt được khả năng lưu hóa lý tưởng. Mặt khác, khi không có mặt polyeste

polyol (C), chất tiền trùng hợp không thể lưu hóa, hoặc sẽ mất quá nhiều thời gian và có thể khó đạt được khả năng lưu hóa tốt. Từ những quan điểm này, polyeste polyol (C) tốt hơn là 5 đến 20% khối lượng, tốt hơn nữa là 10 đến 15% khối lượng.

Polyeste polyol (C) chỉ chứa cấu trúc có nguồn gốc axit sebaxic làm cấu trúc một phần thu được từ điaxit chủ yếu góp phần thể hiện khả năng lưu hóa lý tưởng nhờ cấu trúc có nguồn gốc axit sebaxic của nó.

Thành phần rượu để tạo thành polyeste polyol (C) bao gồm etylen glycol, dietylen glycol, trietylen glycol, propylen glycol, 1,2-propandiol, n-propandiol, 1,3-butandiol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, hexylen glycol, 3-metyl-1,5-pentandiol, 2-etyl-1,3-hexandiol, 1,9-nonandiol, và neopentyl glycol.

Trọng lượng phân tử trung bình số của polyeste polyol (C) tốt hơn là 2000 đến 6000, tốt hơn nữa là 3000 đến 5000. Khi trọng lượng phân tử trung bình số là 2000 đến 6000, khả năng lưu hóa lý tưởng có thể được thể hiện để đảm bảo khả năng gia công tốt.

Polyeste polyol (C) có thể được sản xuất từ, chẳng hạn, axit sebaxic để là cấu trúc có nguồn gốc axit sebaxic, và thành phần rượu được mô tả trên đây.

Trong polyol theo phương án này, tổng hàm lượng của polyete polyol (A), polyeste polyol (B) và polyeste polyol (C) tốt hơn bằng hoặc lớn hơn 65% khối lượng, tốt hơn nữa là bằng hoặc lớn hơn 80% khối lượng, còn tốt hơn nữa là 100% khối lượng. Trong trường hợp mà tổng hàm lượng không phải là 100% khối lượng, polyol khác bao gồm acrylic polyol, polyolefin polyol, polybutadien polyol, polyisopren polyol, polyol cải biến bởi nhựa thông, polyetylen-butylen polyol, polycarbonat polyol, và polycaprolacton polyol.

Polyisoxyanat

Polyisoxyanat để sử dụng làm thành phần để tổng hợp chất tiền trùng hợp uretan theo phương pháp này, dù không giới hạn cụ thể ở đó, tốt hơn là polyisoxyanat hai chức như diisoxyanat béo, diisoxyanat vòng béo, hoặc diisoxyanat thơm.

Các ví dụ cụ thể về polyisoxyanat bao gồm tolylen diisoxyanat, 4-metoxi-1,3-phenylen diisoxyanat, 4-isopropyl-1,3-phenylen diisoxyanat, 4-clo-1,3-phenylen diisoxyanat, 4-butoxy-1,3-phenylen diisoxyanat, 2,4-diisoxyanat-diphenyl ete, metylen diisoxyanat, 4,4'-diphenylmetan diisoxyanat, jurylen diisoxyanat, 1,5-naphtalen diisoxyanat, benzidin diisoxyanat, o-nitrobenzidin diisoxyanat, 4,4'-diisoxyanat dibenzyl, 1,4-tetrametylen diisoxyanat, 1,5-pentametylen diisoxyanat, 1,6-hexametylen diisoxyanat, 1,10-decametylen diisoxyanat, 1,4-xyclohexylen diisoxyanat, xylylen diisoxyanat, 4,4'-metylenbis(xyclohexyl isoxyanat), 1,5-tetrahydronaphtalen diisoxyanat, isophoron diisoxyanat, và dixyclohexylmetan 4,4'-diisoxyanat. Đặc biệt, tốt hơn là có chứa 4,4'-diphenylmetan diisoxyanat.

Trong trường hợp đòi hỏi độ bền màu ánh sáng đối với mục đích sử dụng cho xe cộ hoặc tông màu xanh xám, tốt hơn là, diisoxyanat béo hoặc diisoxyanat vòng béo được kết hợp với 4,4'-diphenylmetan diisoxyanat.

Tốt hơn là, polyisoxyanat chứa diisoxyanat béo mạch thẳng có 4 đến 10 nguyên tử cacbon, và chứa diisoxyanat béo mạch thẳng có 4 đến 10 nguyên tử cacbon theo lượng là 10 đến 50% mol, tốt hơn nữa là 20 đến 40% mol. Khi diisoxyanat béo mạch thẳng có 4 đến 10 nguyên tử cacbon được chứa với lượng là 10 đến 50% mol, có thể thể hiện khả năng lưu hóa tốt hơn. Về diisoxyanat béo

mạch thẳng có 4 đến 10 nguyên tử cacbon, 1,5-pentametylen diisoxyanat và 1,6-hexametylen diisoxyanat được ưu tiên.

Tỷ lệ của polyol đối với polyisoxyanat là sao cho tỷ lệ của đương lượng isoxyanat của thành phần polyisoxyanat đối với đương lượng hydroxyl của polyol (tỷ lệ mol của NCO/OH) là bằng hoặc nhỏ hơn 2,1, tốt hơn là 1,5 đến 2,1, tốt hơn nữa là 1,7 đến 2,0. Khi NCO/OH lớn hơn 2,1, độ mềm và độ mềm dẻo chịu lạnh có thể dễ dàng giảm đi.

Chất tiền trùng hợp uretan theo phương pháp này có thể chứa chất tạo liên kết ngang polyisoxyanat có nhóm isoxyanat cuối cùng có 3 đến 5 nhóm chức làm thành phần điều chế trong đó dưới dạng được trộn vào trong chất tiền trùng hợp này. Theo quan điểm về khả năng lưu hóa và độ bám dính với nền, tốt hơn là, lượng của chất tạo liên kết ngang polyisoxyanat là nhỏ hơn hoặc bằng 30% khối lượng tính theo 100 phần khối lượng của chất tiền trùng hợp polyuretan, tốt hơn nữa là 2 đến 20% khối lượng.

Ngoài ra tốt hơn là, chất tiền trùng hợp uretan theo phương pháp này có điểm hóa mềm nằm trong khoảng từ 30 đến 100°C và độ nhớt nóng chảy ở 100°C bằng hoặc nhỏ hơn 110 dPa.s. Tốt hơn nữa là, điểm hóa mềm nằm trong khoảng 50 đến 80°C. Ngoài ra tốt hơn nữa là, độ nhớt nóng chảy ở 100°C là 40 đến 110 dPa.s. Khi điểm hóa mềm nằm trong khoảng 30 đến 100°C và khi độ nhớt ở 100°C bằng hoặc nhỏ hơn 110 dPa.s, khả năng gia công tốt có thể được đảm bảo.

Phương pháp sản xuất chất tiền trùng hợp polyuretan theo phương án này không bị giới hạn cụ thể. Chẳng hạn, polyol và polyisoxyanat được mô tả trên đây được trộn để cho NCO/OH bằng hoặc nhỏ hơn 2,1, và phản ứng ở 80 đến

120°C trong 60 đến 120 phút hoặc để tạo ra chất tiền trùng hợp polyuretan.

Chất tiền trùng hợp uretan theo phương pháp như được đề cập ở trên có thể được sử dụng một cách hiệu quả cho các chất dính được đề cập dưới đây, và còn dùng cho sơn và vật liệu bịt kín.

2. Chất dính

Chất dính theo phương pháp này chứa chất tiền trùng hợp polyuretan theo sáng chế. Chất dính theo phương pháp này có thể chứa chất bất kỳ trong số polyme dẻo nhiệt, nhựa dính, chất xúc tác, chất tạo màu, chất chống oxy hóa, chất hấp thụ tia UV, chất hoạt động bề mặt, chất làm chậm ngọn lửa, chất độn, chất tạo bọt, và tương tự ở lượng thích hợp, nếu cần, nhưng tốt hơn là được tạo bởi chất tiền trùng hợp polyuretan. Ngoài ra tốt hơn là, chất dính theo phương pháp này là để sử dụng cho da tổng hợp nhân tạo, tức là, chất dính dùng cho da tổng hợp nhân tạo.

Khi được sử dụng cho các bề mặt của các mặt dính, chất dính theo phương pháp này có thể dính vào các mặt dính một cách dễ dàng. Các mặt dính bao gồm các nền dùng cho da tổng hợp nhân tạo và, ngoài các nền đó, chẳng hạn, gồm các nền của các kim loại hoặc không phải là các kim loại (chẳng hạn, polycacbonat, thủy tinh).

3. Da tổng hợp nhân tạo

Da tổng hợp nhân tạo theo phương pháp này có lớp dính ở giữa lớp da và nền, trong đó lớp dính là lớp đã được lưu hóa của chất tiền trùng hợp polyuretan theo phương án này.

Các nền được biết đến thông thường dùng cho da tổng hợp nhân tạo có

thể được sử dụng làm nền, và các ví dụ về nó bao gồm vải dệt như vải chéo go hoặc vải dệt trơn, vải mặt nổi được sản xuất bằng cách kéo các sợi bông của các vải đó lên bằng máy, cũng như là vải tơ nhân tạo, vải nilon, vải polyeste, vải Kevlar, vải không dệt (polyeste, nylon, các nhựa mủ khác nhau), và các màng và các tấm khác nhau.

Không bị giới hạn cụ thể, lớp da có thể là lớp bất kỳ được tạo bởi sơn tạo ra lớp bề mặt như polyuretan gốc dung môi, polyuretan gốc nước, hoặc TPU.

Da tổng hợp nhân tạo có thể được sản xuất, chẳng hạn, như sau. Đầu tiên, sơn tạo ra lớp da để tạo ra lớp da được sử dụng cho giấy chống dính theo phương pháp đã biết bao gồm kỹ thuật tráng phủ comma, kỹ thuật mạ dùng dao, kỹ thuật phủ cán, kỹ thuật phủ có hoa văn, kỹ thuật phủ khuôn đúc, hoặc công nghệ phun phủ. Nó được làm khô một cách thỏa đáng để tạo ra lớp da. Chất tiền trùng hợp uretan theo sáng chế hoặc chất dính theo sáng chế được phủ theo phương pháp đã biết bao gồm kỹ thuật tráng phủ comma, kỹ thuật mạ dùng dao, hoặc kỹ thuật phủ cán lên trên lớp da. Sau đó, nó được gắn kết nhờ áp lực vào nền. Ngoài ra, nó được hóa già và được bóc khỏi giấy chống dính để thu được da tổng hợp nhân tạo theo phương pháp này.

Da tổng hợp nhân tạo theo phương pháp như được đề cập ở trên thích hợp dùng cho giày, quần áo, túi, nội thất, vật liệu bên trong xe cộ (chẳng hạn, bảng dụng cụ, cửa xe, bảng điều khiển, ghế ngồi), v.v..

Ví dụ thực hiện sáng chế

Tiếp theo, sáng chế được mô tả một cách chi tiết hơn với sự tham khảo các ví dụ và các ví dụ so sánh. Hiển nhiên là sáng chế không bị giới hạn ở các ví dụ. Trọng lượng phân tử trung bình số được đánh giá nhờ GPC (đương lượng

polystyren).

Các ví dụ 1 đến 10 (PU1 đến 10) và các ví dụ so sánh 1 đến 5 (PU11 đến 15)

Polyete polyol (A-1), polyete polyol (A-2), polyete polyol (A-3), polyeste polyol (B) có cấu trúc có nguồn gốc axit isophtalic và cấu trúc có nguồn gốc axit sebaxic làm các cấu trúc một phần thu được từ điaxit, polyeste polyol (C) có cấu trúc chỉ có nguồn gốc axit sebaxic làm cấu trúc một phần thu được từ điaxit, và polyisoxyanat được cho vào bình phản ứng thủy tinh dung tích 500ml được trang bị dụng cụ khuấy, nhiệt kế và cửa nạp khí, mỗi loại theo lượng đã định trước như thể hiện ở bảng 1 ($\text{NCO/OH} = 1,5$ đến $2,2$), sau đó được gia nhiệt và giảm áp suất, và khử nước, được làm sạch với khí nitơ, và phản ứng cùng với khuấy ở nhiệt độ bên trong là 120°C trong 90 phút để thu được các chất tiền trùng hợp polyuretan PU1 đến 15.

Các polyol và các polyisoxyanat được sử dụng trong các ví dụ và các ví dụ so sánh như sau.

- (1) Polyete polyol (A-1): polyTHF 1000 (từ BASF Corporation, polyoxytetrametylen glycol có trọng lượng phân tử trung bình số 1000)
- (2) Polyete polyol (A-2): polyTHF 3000 (từ BASF Corporation, polyoxytetrametylen glycol có trọng lượng phân tử trung bình số 3000)
- (3) Polyete polyol (A-3): polyTHF 1500 (từ BASF Corporation, polyoxytetrametylen glycol có trọng lượng phân tử trung bình số 1500)
- (4) Polyeste polyol (B): HS2F-305S (từ Hokoku Corporation, trọng lượng phân tử trung bình số 3100)
- (5) Polyeste polyol (C): HS2H-500S (từ Hokoku Corporation, trọng lượng phân tử trung bình số 500)

tử trung bình số 5000)

(6) Polyisoxyanat: 4,4'-diphenylmetan diisoxyanat (MDI)

Các ví dụ 11 đến 16 (PU16 đến 21)

Polyete polyol (A-1), polyete polyol (A-2), polyeste polyol (B) có cấu trúc có nguồn gốc axit isophtalic và cấu trúc có nguồn gốc axit sebaxic làm các cấu trúc một phần thu được từ điaxit, polyeste polyol (C) chỉ có cấu trúc có nguồn gốc axit sebaxic làm cấu trúc một phần thu được từ điaxit, và polyisoxyanat thể hiện ở bảng 2 được cho vào bình phản ứng thủy tinh dung tích 500 ml được trang bị dụng cụ khuấy, nhiệt kế và cửa nạp khí, mỗi loại với lượng đã định trước như thể hiện ở bảng 1 ($\text{NCO/OH} = 1,9$), rồi được gia nhiệt và giảm áp suất, và được loại nước, được làm sạch với khí nitơ, và phản ứng cùng với khuấy ở nhiệt độ bên trong là 100°C trong 120 phút để thu được các chất tiền trùng hợp polyuretan PU16 đến 21.

Các polyisoxyanat thể hiện ở bảng 2 như sau.

(7) MDI: 4,4'-diphenylmetan diisoxyanat

(8) 1,5-PDI: 1,5-pentametylen diisoxyanat (có tỷ lệ sinh khối là 70% trọng lượng)

(9) 1,6-HDI: 1,6-hexametylen diisoxyanat

(10) IPDI: isophoron diisoxyanat

(11) XDI: m-xylen diisoxyanat

Phép đo độ nhớt nóng chảy

Sử dụng nhớt kế kiểu BM (bởi Tokyo Keiki Corp.), độ nhớt nóng chảy của các chất tiền trùng hợp polyuretan PU1 đến 21 được đánh giá ở điều kiện

Rôto số 4/30 vòng/phút/100°C. Các chỉ số đánh giá như được nêu ở dưới đây.

Các kết quả được thể hiện ở bảng 1 và bảng 2.

A: 70 đến 90 dPa.s

B: 50 đến 69 dPa.s, hoặc 91 đến 110 dPa.s

C: 40 đến 49 dPa.s, hoặc 110 đến 120 dPa.s

D: nằm ngoài khoảng trên.

Phép đo điểm hóa mềm

Theo thử nghiệm đánh giá chất rắn-chất lỏng dựa theo "ASTM D 4359-90: Phương pháp thử nghiệm tiêu chuẩn để đánh giá một chất là chất lỏng hay chất rắn", điểm hóa mềm của các chất tiền trùng hợp polyuretan PU1 đến 21 được đánh giá. Các kết quả được thể hiện ở bảng 1 và bảng 2.

Sản xuất và đánh giá da tổng hợp nhân tạo

Tạo ra lớp da

Về da dùng cho da tổng hợp nhân tạo, nhựa uretan gốc dung môi Resamine NE-8875-30 (từ Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd.), làm thuốc nhuộm cho da tổng hợp nhân tạo, Seika Seven BS-780 (Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd.), và làm các dung môi pha loãng, methyl ethyl keton (MEK) và dimethylformamit (DMF) được trộn, và được phủ đều lên trên giấy chống dính theo lượng phủ là 250 $\mu\text{m}/\text{wet}$, sử dụng máy phủ có thanh lăn, và sau đó làm khô ở 120°C trong 5 phút để tạo ra lớp da có độ dày là 40 đến 50 μm .

Sản xuất da tổng hợp nhân tạo chuẩn để đánh giá độ mềm

Chất dính được chuẩn bị bằng cách trộn 100 phần khối lượng Resamine

UD-8351NT (chất dính nhựa polyuretan, từ Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd.) và 10 phần khối lượng chất tạo liên kết ngang C-50 (chất tạo liên kết ngang isoxyanat, từ Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd.) được phủ lên trên lớp da được tạo ra trên giấy chống dính để tạo ra lớp dính có độ dày 100 μm , sau đó được sấy sơ bộ ở 80°C trong 2 phút, và lớp dính thu được được gắn kết nhờ ép vào nền (vải dệt) sử dụng trục cán ở 40°C. Sau đó, nó được lão hóa ở điều kiện 50°C/48 giờ để tạo ra da tổng hợp nhân tạo chuẩn để đánh giá độ mềm.

Sản xuất da tổng hợp nhân tạo theo các ví dụ và các ví dụ so sánh

Chất tiền trùng hợp polyuretan PU1-21 được gia nhiệt ở 100°C được phủ lên lớp da được tạo ra trên giấy chống dính để có chiều dày lớp phủ là 100 μm , và sau đó được gắn kết nhờ áp lực với nền (vải dệt) sử dụng trục cán ở 100°C. Ở bước lão hóa, nó được lão hóa trong môi trường ở nhiệt độ 25°C và độ ẩm tương đối là 65% trong 5 ngày. Được bóc khỏi giấy chống dính, da tổng hợp nhân tạo để đánh giá có sử dụng các chất tiền trùng hợp polyuretan PU1-21 được sản xuất.

Đánh giá độ mềm

Độ mềm của da tổng hợp nhân tạo thu được được kiểm tra bằng cách sờ bằng tay, dựa theo da tổng hợp nhân tạo chuẩn được chuẩn bị làm đối chứng. Các chỉ số đánh giá như sau. A, B và C được chấp nhận.

A: Mềm hơn da tổng hợp nhân tạo chuẩn.

B: Mềm như da tổng hợp nhân tạo chuẩn.

C: Hơi cứng hơn da tổng hợp nhân tạo chuẩn.

D: Cứng hơn nhiều da tổng hợp nhân tạo chuẩn.

Thử nghiệm độ mềm dẻo chịu lạnh

Da tổng hợp nhân tạo được tạo ra ở trên được cắt thành tấm mẫu có chiều rộng là 50 mm và chiều dài là 150 mm (phạm vi quan sát 100 mm), và sử dụng máy thử uốn DeMattia (từ Yasuda Seiki Co., Ltd., Số Model: số 119-L DEMATTIA FLEXING TESTE), tấm mẫu được kiểm tra trong thử nghiệm độ bền uốn khúc ở nhiệt độ thấp -10°C trong môi trường -10°C và nằm trong khoảng độ bền uốn khúc khi kéo là 72 đến 108%. Các chỉ số đánh giá như sau. A, B và C được chấp nhận.

A: Không bị nứt sau khi uốn 40000 lần.

B: Không bị nứt sau khi uốn 30000 lần, nhưng bị nứt trước khi uốn 40000 lần.

C: Không bị nứt sau khi uốn 10000 lần, nhưng bị nứt trước khi uốn 30000 lần.

D: Bị nứt sau khi uốn 10000 lần.

Đánh giá khả năng lưu hóa

Khả năng lưu hóa của chất dính được đánh giá như sau. Sau khi lớp da được phủ với chất tiền trùng hợp polyuretan PU1-21, bề mặt lớp phủ được sờ bằng các ngón tay, và thời gian kéo dài cho đến khi bề mặt mất đi độ dính được cho là chỉ khả năng lưu hóa của chất dính. Thời gian lưu hóa nằm trong khoảng từ 3 đến 24 phút là chấp nhận được, và đặc biệt, thời gian nằm trong khoảng từ 7 đến 18 phút là tốt, và thời gian là 9 đến 12 phút là tốt hơn.

Bảng 1

		PU số															
		PU1	PU2	PU3	PU4	PU5	PU6	PU7	PU8	PU9	PU10	PU11	PU12	PU13	PU14	PU15	PU16
		Ví dụ 1	Ví dụ 2	Ví dụ 3	Ví dụ 4	Ví dụ 5	Ví dụ 6	Ví dụ 7	Ví dụ 8	Ví dụ 9	Ví dụ 10	Ví dụ so sánh 1	Ví dụ so sánh 2	Ví dụ so sánh 3	Ví dụ so sánh 4	Ví dụ so sánh 5	Ví dụ so sánh 6
Chế phẩm	(A-1)	30	42	18	20	27,5	30	30	0	15	30	37,5	35	20	30	6	54
	(A-2)	30	18	42	20	27,5	30	30	0	15	30	37,5	35	20	30	54	6
	(A-1)/(A-2)	50/50	70/30	30/70	50/50	50/50	50/50	50/50	-	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	10/90	90/10
	(A-3)	0	0	0	0	0	0	0	60	0	0	0	0	0	0	0	0
	Trọng lượng phân tử trung bình số của (A)	1500	1250	1875	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	2500	1071
	Polyeste Polyol (B)	30	30	30	50	30	30	30	30	60	30	15	30	30	30	30	30
	Polyeste Polyol (C)	10	10	10	10	20	10	10	10	10	10	10	0	30	10	10	10
	Poly-isoxyanat	24,5	28,3	20,7	21,3	23,4	22,0	27,1	24,5	19,6	19,4	27,0	26,8	20,1	28,4	16,9	32,1
	tỷ lệ mol NCO/OH	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,7	2,1	1,9	1,9	1,5	1,9	1,9	1,9	2,2	1,9	1,9
	Điểm hóa mềm (°C)	60	55	65	50	75	80	50	50	50	90	70	40	95	45	85	45
Các đặc tính của dung dịch	Độ nhớt nóng chảy	A	B	B	B	A	B	B	B	B	C	B	D	D	B	D	B
	Độ mềm	B	B	A	A	B	A	B	B	B	B	D	B	D	D	B	D
	Độ mềm dẻo chịu lạnh	A	B	A	A	B	A	B	C	B	B	C	B	D	D	B	D
	Khả năng lưu hóa (phút)	15	12	16	18	8	10	16	8	20	7	12	>30	5	18	>25	10

Trừ khi được định nghĩa khác, đơn vị của trị số ở cột chế phẩm ở bảng là phần khối lượng.

Bảng 2

			PU số					
			PU17	PU18	PU19	PU20	PU21	PU22
			Ví dụ 11	Ví dụ 12	Ví dụ 13	Ví dụ 14	Ví dụ 15	Ví dụ 16
Chế phẩm	Polyete Polyol (A)	(A-1)	30	30	30	30	30	30
		(A-2)	30	30	30	30	30	30
		(A-1)/ (A-2)	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50
		Trọng lượng phân tử trung bình số của (A)	1500	1500	1500	1500	1500	1500
	Polyeste Polyol (B)		30	30	30	30	30	30
	Polyeste Polyol (C)		10	10	10	10	10	10
	Poly- isoxyanat	MDI	17,2	17,2	17,2	17,2	12,3	12,3
		1,5-PDI	4,5	0	0	0	7,6	0
		1,6-HDI	0	4,9	0	0	0	8,2
		IPDI	0	0	6,5	0	0	0
		XDI	0	0	0	5,5	0	0
		Tỷ lệ của diisoxyanat béo mạch thẳng có 4 đến 10 nguyên tử cacbon (% mol)	30	30	0	0	50	50
	tỷ lệ mol NCO/OH		1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9
Các đặc tính của dung dịch	Điểm hóa mềm (°C)		55	55	50	50	55	55
	Độ nhớt nóng chảy		A	A	B	B	A	A
Các đặc tính của da	Độ mềm		A	B	B	B	B	B
	Độ mềm dẻo chịu lạnh		B	B	C	B	B	B
	Khả năng lưu hóa (phút)		16	16	20	20	22	24

Trừ khi được định nghĩa khác, đơn vị của trị số ở cột chế phẩm ở bảng là phân khối lượng.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chất tiền trùng hợp polyuretan được sản xuất bằng cách cho polyol phản ứng với polyisoxyanat, trong đó:

polyol bao gồm polyete polyol (A) ở lượng bằng hoặc lớn hơn 30% khối lượng, polyeste polyol (B) bao gồm cấu trúc có nguồn gốc từ axit isophtalic và cấu trúc có nguồn gốc từ axit sebaxic làm các cấu trúc riêng phần thu được từ điaxit ở lượng bằng hoặc lớn hơn 30% khối lượng, và polyeste polyol (C) chỉ chứa cấu trúc có nguồn gốc từ axit sebaxic làm cấu trúc riêng phần thu được từ điaxit ở lượng nằm trong khoảng từ 5 đến 20% khối lượng,

trọng lượng phân tử trung bình số của polyete polyol (A) là từ 1100 đến 2400, và

tỷ lệ của đương lượng isoxyanat của polyisoxyanat với đương lượng hydroxyl của polyol là bằng hoặc nhỏ hơn 2,1.

2. Chất tiền trùng hợp polyuretan theo điểm 1, trong đó polyisoxyanat bao gồm 4,4'-diphenylmetan diisoxyanat.

3. Chất tiền trùng hợp polyuretan theo điểm 1 hoặc 2, trong đó tỷ lệ của đương lượng isoxyanat của thành phần polyisoxyanat với đương lượng hydroxyl của polyol là từ 1,5 đến 2,1.

4. Chất tiền trùng hợp polyuretan theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó polyisoxyanat bao gồm diisoxyanat béo mạch thẳng có 4 đến 10 nguyên tử cacbon và bao gồm diisoxyanat béo mạch thẳng có 4 đến 10 nguyên tử cacbon ở lượng nằm trong khoảng từ 10 đến 50% mol.

5. Chất tiền trùng hợp polyuretan theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4,

trong đó polyete polyol (A) bao gồm polyete polyol (A-1) có trọng lượng phân tử trung bình số nằm trong khoảng từ 700 đến 1300 và polyete polyol (A-2) có trọng lượng phân tử trung bình số nằm trong khoảng từ 2700 đến 3300 theo tỷ lệ khối lượng từ 30/70 đến 70/30.

6. Chất tiền trùng hợp polyuretan theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, có điểm hóa mềm nằm trong khoảng từ 30 đến 100°C và độ nhớt nóng chảy ở 100°C là bằng hoặc nhỏ hơn 110 dPa.s.

7. Chất tiền trùng hợp polyuretan theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, chứa chất tạo liên kết ngang polyisoxyanat có nhóm isoxyanat kết thúc có 3 đến 5 nhóm chức ở lượng bằng hoặc nhỏ hơn 30 phần khối lượng tính theo 100 phần khối lượng của chất tiền trùng hợp polyuretan.

8. Chất dính chứa chất tiền trùng hợp polyuretan theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7.

9. Da tổng hợp nhân tạo có lớp dính ở giữa lớp da và nền, trong đó lớp dính là lớp đã được hóa rắn của chất tiền trùng hợp polyuretan theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7.