



(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)



1-0036083

(51)⁷ C08G 18/76; B22C 1/22; C08G 18/08; (13) B
C08G 8/24; C08G 18/67; B22C 1/16;
C08G 18/54

(21) 1-2019-03847

(22) 21/12/2017

(86) PCT/EP2017/084267 21/12/2017

(87) WO 2018/115382 28/06/2018

(30) 10 2016 125 624.2 23/12/2016 DE

(45) 26/06/2023 423

(43) 25/09/2019 378A

(73) HÜTTENES-ALBERTUS CHEMISCHE WERKE GESELLSCHAFT MIT
BESCHRÄNKTER HAFTUNG (DE)

Wiesenstraße 23, 40549 Düsseldorf, Germany

(72) LADÉGOURDIE, Gérard (MR); NITSCH, Ursula (DE); JENRICH, Klaus (DE).

(74) Công ty Luật TNHH T&G (TGVN)

(54) NHỰA PHENOL VÀ QUY TRÌNH SẢN XUẤT NÓ, THÀNH PHẦN NHỰA
PHENOL, HỆ CHẤT KẾT DÍNH HAI THÀNH PHẦN, HỖN HỢP HOÁ RẮN VÀ
VẬT PHẨM ĐƯỢC TẠO RA TỪ HỖN HỢP NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến nhựa phenol để dùng trong thành phần nhựa phenol của hệ chất kết dính hai thành phần cho quy trình hộp nguội polyuretan, thành phần nhựa phenol, hệ chất kết dính hai thành phần để dùng trong quy trình hộp nguội polyuretan, hỗn hợp hoá rắn bằng cách cho tiếp xúc với amin bậc ba. Ngoài ra, sáng chế đề cập đến vật phẩm được chọn từ nhóm bao gồm bộ phận cấp liệu, khuôn đúc và lõi đúc, được tạo ra từ hỗn hợp vật liệu đổ khuôn tương ứng, và quy trình sản xuất nhựa phenol.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến nhựa phenol để dùng trong thành phần nhựa phenol của hệ chất kết dính hai thành phần cho quy trình hộp nguội polyuretan, hệ chất kết dính hai thành phần để dùng trong quy trình hộp nguội polyuretan, hỗn hợp vật liệu đổ khuôn để hoá rắn bằng cách cho tiếp xúc với amin bậc ba, việc sử dụng nhựa phenol tương ứng, thành phần phenol tương ứng, hệ chất kết dính hai thành phần tương ứng hoặc hỗn hợp vật liệu đổ khuôn tương ứng. Ngoài ra, sáng chế đề cập đến vật phẩm được chọn từ nhóm bao gồm bộ phận cấp liệu, khuôn đúc và lõi đúc, được tạo ra từ hỗn hợp vật liệu đổ khuôn tương ứng, quy trình sản xuất nhựa phenol, và quy trình sản xuất vật phẩm từ nhóm bao gồm bộ phận cấp liệu, khuôn đúc và lõi đúc.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Trong quá trình sản xuất bộ phận cấp liệu, khuôn đúc và lõi đúc, vật liệu để khuôn thường được gắn kết bằng cách sử dụng hệ chất kết dính hai thành phần mà được hoá rắn nguội với sự tạo thành polyuretan. Hệ chất kết dính này cấu thành từ hai thành phần: nhựa phenol trong dung dịch trong dung môi và có ít nhất hai nhóm OH trong phân tử (thành phần nhựa phenol), và isoxyanat trong dung dịch trong dung môi hoặc không chứa dung môi và có ít nhất hai nhóm isoxyanat trong phân tử (thành phần isoxyanat). Trong hỗn hợp vật liệu đổ khuôn đã tạo hình, hai thành phần này, được bổ sung riêng biệt vào hỗn hợp vật liệu đổ khuôn bao gồm vật liệu đế khuôn, phản ứng trong phản ứng bổ sung để tạo thành chất kết dính polyuretan hoá rắn. Quá trình hoá rắn này diễn ra với sự có mặt của chất xúc tác bazơ, tốt hơn là ở dạng amin bậc ba, mà được đưa vào khuôn tạo hình với khí mang sau khi hỗn hợp vật liệu đổ khuôn đã được tạo hình.

Thành phần nhựa phenol là nhựa phenol trong dung dịch trong dung môi, nghĩa là, sản phẩm ngưng tụ của một hoặc nhiều (tuỳ ý được thể) phenol với một hoặc nhiều aldehyt (cụ thể là formaldehyt). Vì độ nhớt cao của nhựa phenol, cần phải cho nhựa phenol của thành phần nhựa phenol được hoà tan trong dung môi, do trái lại sẽ không có

khả năng gia công tiếp. Cụ thể, việc trộn đồng nhất thành phần nhựa phenol với thành phần isoxyanat và vật liệu đế khuôn sẽ không thể hoặc chỉ có thể thực hiện với cố gắng rất lớn. Ngoài ra, độ hoà tan của nhựa phenol làm giảm hoạt tính bằng thành phần isoxyanat, và vì vậy, phản ứng không bắt đầu trước khi chất xúc tác được bổ sung. Do đó, thành phần nhựa phenol is thường ở dạng dung dịch có hàm lượng nhựa phenol nằm trong khoảng từ 40% đến 60%, tính theo tổng khối lượng của thành phần nhựa phenol.

Thành phần isoxyanat được sử dụng là isoxyanat (thường là polyisoxyanat) có ít nhất hai nhóm isoxyanat trong phân tử, ở dạng không hoà tan hoặc trong dung dịch trong dung môi. Được ưu tiên là isoxyanat thiom (thường là polyisoxyanat). Trong trường hợp thành phần isoxyanat ở dạng dung dịch, hàm lượng isoxyanat thường lớn hơn 70%, tính theo tổng khối lượng của thành phần isoxyanat.

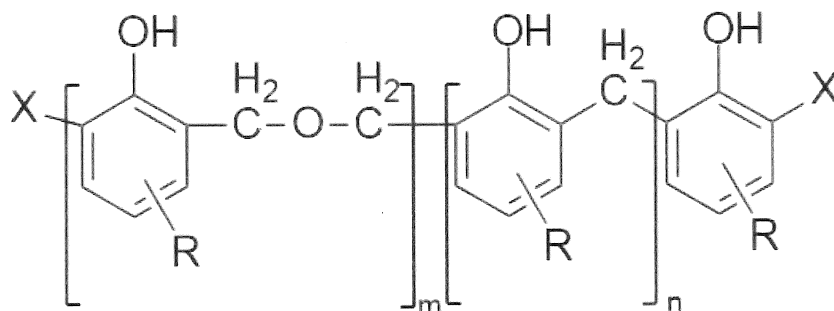
Để sản xuất bộ phận cấp liệu, lõi đúc và khuôn đúc bằng quy trình hộp nguội polyuretan (cũng được gọi là “quy trình hộp nguội uretan”), hỗn hợp vật liệu đổ khuôn trước tiên được điều chế, bằng cách trộn vật liệu đế khuôn dạng hạt với hai thành phần của hệ chất kết dính hai thành phần được mô tả trên đây. Tỷ phần của hai thành phần của hệ chất kết dính hai thành phần ở đây tốt hơn là được bố trí sao cho tạo ra, tính theo số nhóm OH, theo tỷ phần gần như tỷ lượng hoặc lượng dư nhóm NCO. Hệ chất kết dính hai thành phần thông thường hiện tại có lượng dư nhóm NCO lên đến 20%, tính theo số nhóm OH. Tổng lượng chất kết dính (bao gồm các phụ gia và dung môi có mặt trong các thành phần chất kết dính) thường nằm trong khoảng từ 1% đến 2% trong trường hợp lõi đúc và khuôn đúc, tính theo khối lượng vật liệu đế khuôn được sử dụng, và thường trong khoảng từ 5% đến 18% trong trường hợp bộ phận cấp liệu, tính theo các hợp phần khác của hỗn hợp nạp liệu.

Tiếp theo, hỗn hợp vật liệu đổ khuôn được tạo hình. Tiếp theo là, bước tách khí nhanh bằng amin bậc ba làm chất xúc tác, bằng việc hoá rắn của hỗn hợp vật liệu đổ khuôn đã được tạo hình. Lượng chất xúc tác ở dạng amin bậc ba cần có nằm trong khoảng từ 0,035% đến 0,11%, tùy theo mỗi trường hợp dựa vào khối lượng vật liệu đổ khuôn được sử dụng. Dựa trên khối lượng chất kết dính, lượng chất xúc tác cần có, ở dạng amin bậc ba, thường nằm trong khoảng từ 3% đến 15%, tùy thuộc vào bản chất của amin bậc

ba được sử dụng. Tiếp theo, bộ phận cấp liệu, lõi đúc hoặc khuôn đúc có thể được lấy ra khỏi khuôn tạo hình và được sử dụng để đúc kim loại, ví dụ như đúc động cơ.

Hệ chất kết dính hai thành phần mà được hoá rắn nguội với sự tạo thành polyuretan, như được mô tả trên đây, cũng được sử dụng trong quy trình không nung polyuretan. Trong quy trình này, bước hoá rắn diễn ra bằng việc tiếp xúc với chất xúc tác lỏng ở dạng dung dịch của amin bậc ba mà được bổ sung vào hỗn hợp vật liệu đổ khuôn.

Công bố đơn quốc tế số WO 2016/165916 A1 mô tả chế phẩm nhựa phenol để dùng trong quy trình hộp nguội polyuretan và/hoặc quy trình không nung polyuretan. Chế phẩm nhựa phenol được mô tả bao gồm resol phenol được ngưng tụ ở vị trí ortho có nhóm metylol ete hoá và/hoặc tự do, formaldehyt tự do, một hoặc nhiều sản phẩm phản ứng giữa formaldehyt với một hoặc nhiều hợp chất chất phản ứng C-H-axit, và các hợp phần khác. Resol phenol được ngưng tụ ở vị trí ortho được mô tả trong tài liệu này có công thức được nêu dưới đây, resol thu được bằng cách ngưng tụ phenol đơn lẻ, vì vậy toàn bộ các gốc R là giống nhau. Trong công thức được nêu trên đây, R là hydro hoặc phân tử thế ở vị trí meta hoặc para so với nhóm hydroxyl phenol.



Hệ chất kết dính hai thành phần để dùng trong quy trình hộp nguội polyuretan đã được mô tả, ví dụ trong US 3,409,579, US 4,546,124, DE 10 2004 057 671, EP 0 771 599, EP 1 057 554, và DE 10 2010 051 567.

Trong quá trình lựa chọn dung môi cho thành phần nhựa phenol và khi phù hợp với thành phần isoxyanat, cần phải lưu ý rằng dung môi, mặc dù không liên quan trong phản ứng giữa isoxyanat và nhựa phenol với sự có mặt của chất xúc tác, có thể có ảnh hưởng nhất định đến phản ứng này. Một vấn đề cụ thể là trên thực tế hai thành phần chất

kết dính, nhựa phenol và isoxyanat, có độ phân cực khác nhau đáng kể. Độ phân cực khác nhau giữa isoxyanat và nhựa phenol giới hạn số lượng dung môi mà có thể được sử dụng để tương thích với cả hai thành phần chất kết dính. Độ tương thích này là cần thiết để đạt được việc phản ứng hoàn toàn và hoá rắn của hệ chất kết dính. Dung môi phân cực loại proton hoặc không proton, mặc dù thường là dung môi tốt cho nhựa phenol, cũng chỉ phù hợp một phần với isoxyanat. Dung môi thơm, mặc dù tương thích với isoxyanat, nhưng có khả năng phù hợp thấp với nhựa phenol. Dung môi thơm có nhược điểm, ngoài ra, còn giải phóng các chất độc sau khi đúc, như benzen, xylen hoặc toluen.

Do đó, trên thực tế thường sử dụng hỗn hợp gồm dung môi phân cực và không phân cực, chứa thơm mà đã được điều chỉnh cho hệ chất kết dính cụ thể (nhựa phenol và isoxyanat). Các hợp phần riêng rẽ của hỗn hợp dung môi trong bản mô tả này, trong trường hợp bất kỳ đều không có khoảng điểm sôi quá thấp, vì vậy, dung môi – đặc biệt khi cát nóng được sử dụng – bị bay hơi quá nhanh, với hệ quả là làm giảm độ linh động và khả năng nén của cát.

Về các dung môi không phân cực, chứa thơm, cho đến nay được ưu tiên sử dụng hỗn hợp gồm hydrocacbon thơm có điểm sôi cao, nghĩa là, hỗn hợp gồm hydrocacbon thơm có khoảng điểm sôi trên lớn hơn 150°C ở áp suất khí quyển. Dung môi phân cực được sử dụng bao gồm các este có điểm sôi đủ cao, như hỗn hợp gồm dimetyl adipat, dimetyl succinat và dimetyl glutarat, cũng được biết trong thương mại là DBE (este dibazo).

Vì lý do kinh tế và môi trường, có lợi nếu ngăn ngừa hoặc làm giảm việc phát thải tăng trong lò đúc do dung môi hữu cơ. Việc phát thải trong quá trình đúc, kể cả việc phát thải dạng hơi và dạng khí trước khi đúc, cấu thành gánh nặng đáng kể, mà thường không thể bắt giữ được bằng các biện pháp bảo vệ như tủ hút hoặc các thiết bị tương tự.

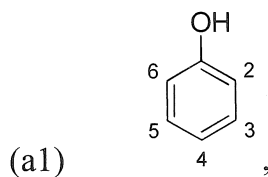
DE 1 999 125 115 A1 đề xuất việc sử dụng alkyl silicat. Bằng cách này có thể đặc biệt đạt được việc làm giảm đáng kể việc phát thải chất có hại sau khi đúc. Tuy nhiên, vì độ phân cực thấp của alkyl silicat, cho đến nay chưa thể thực hiện toàn bộ quy trình mà không cần bổ sung dung môi phân cực, hữu cơ, do nhựa phenol được sử dụng cho đến nay không có đủ tính trộn lẫn với alkyl silicat.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Do đó, mục đích của sáng chế nhằm tìm ra nhựa phenol, để dùng trong thành phần nhựa phenol của hệ chất kết dính hai thành phần cho quy trình hộp nguội polyuretan, mà có tính trộn lẫn hoặc độ tan với dung môi không phân cực được cải thiện, đặc biệt là alkyl silicat, mà không có tác dụng bất lợi với các đặc tính khác của nhựa phenol, hệ chất kết dính hai thành phần được tạo ra từ nó, hoặc vật phẩm hoặc hỗn hợp vật liệu đổ khuôn được tạo ra từ hệ chất kết dính hai thành phần này.

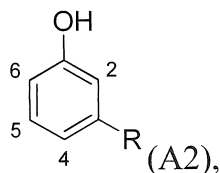
Mục đích này đạt được bằng nhựa phenol để dùng trong thành phần nhựa phenol của hệ chất kết dính hai thành phần cho quy trình hộp nguội polyuretan, trong đó nhựa phenol này bao gồm:

(a) resol có đơn vị cấu trúc sau:



trong đó tại một, hai hoặc ba vị trí trong số các vị trí 2, 4 và 6, thay cho liên kết với hydro, có một liên kết với đơn vị cấu trúc khác của resol,

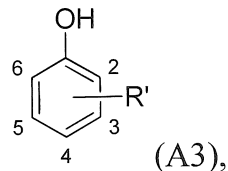
(a2) một hoặc nhiều đơn vị cấu trúc có công thức (A2)



trong đó phần tử thế R là gốc (a2-i) được thế hoặc không được thế, (a2-ii) béo, (a2-iii) phân nhánh hoặc không phân nhánh, (a2-iv) bão hoà hoặc không bão hoà có tổng số từ 1 đến 35 nguyên tử cacbon, bao gồm các phần tử thế bất kỳ, và

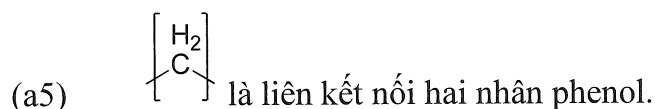
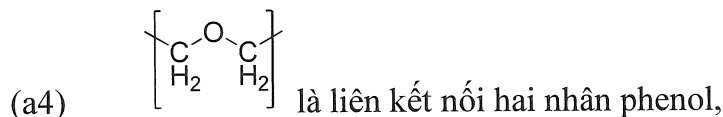
trong đó tại một, hai hoặc ba vị trí trong số các vị trí 2, 4 và 6, thay cho liên kết với hydro, có một liên kết với đơn vị cấu trúc khác của resol,

(a3) một hoặc nhiều đơn vị cấu trúc có công thức (A3)



trong đó phần tử thế R' được thế tại vị trí 2 hoặc 4 và là gốc (a3-i) được thế hoặc không được thế, (a3-ii) béo, (a3-iii) phân nhánh hoặc không phân nhánh, (a3-iv) bão hoà hoặc không bão hoà có tổng số từ 1 đến 15 nguyên tử cacbon, bao gồm các phần tử thế bất kỳ, và

trong đó tại một, hai hoặc ba trong số các vị trí 2, 4 và 6 còn lại, thay cho liên kết với hydro, có một liên kết với đơn vị cấu trúc khác của resol,



Mô tả chi tiết sáng chế

Đã bất ngờ phát hiện ra rằng nhựa phenol theo sáng chế có tính trộn lẫn hoặc độ tan rất cao trong dung môi không phân cực. Khi nhựa phenol theo sáng chế được sử dụng trong thành phần nhựa phenol của hệ chất kết dính hai thành phần cho quy trình hộp ngộp polyuretan, thì theo đó có thể thực hiện toàn bộ mà không cần dung môi phân cực hữu cơ. Nhựa phenol theo sáng chế, trong hỗn hợp cần để sản xuất thành phần nhựa phenol của hệ chất kết dính hai thành phần cho quy trình hộp ngộp polyuretan, có tính trộn lẫn được rất cao với alkyl silicat, như tetraetyl silicat, mà không quan sát thấy dung dịch bị đục.

Do đó, bằng cách sử dụng nhựa phenol theo sáng chế có thể làm giảm hoặc loại bỏ việc giải phóng ra dung môi thơm.

Ngoài ra, bất ngờ là, để hoà tan nhựa phenol, có thể sử dụng các dung môi không phân cực mà tại cùng thời điểm cũng là dung môi tốt cho isoxyanat (đặc biệt là polyisoxyanat). Do vậy, có thể thực hiện mà không cần sử dụng hỗn hợp dung môi gồm có dung môi phân cực và không phân cực.

Được ưu tiên theo sáng chế là nhựa phenol, trong đó, trong resol của hợp phần (a), tỷ lệ mol của đơn vị cấu trúc

a1 với a2 nằm trong khoảng từ 10:1 đến 99:1, tốt hơn là từ 15:1 đến 50:1,

và/hoặc

a1 với a3 nằm trong khoảng từ 1:1 đến 10:1, tốt hơn nằm trong khoảng từ 1,5:1 đến 3,5:1,

và/hoặc

a2 với a3 nằm trong khoảng từ 5:1 đến 30:1, tốt hơn là từ 10:1 đến 20:1,

và/hoặc

a4 với a5 nằm trong khoảng từ 90:10 đến 10:90.

Được ưu tiên hơn là nhựa phenol theo sáng chế trong đó tỷ phần của resol của hợp phần (a) nằm trong khoảng từ 30 đến 75 % trọng lượng, tính theo tổng khối lượng của nhựa phenol. Trong nhựa phenol theo sáng chế, ví dụ, có thể có thêm resol khác hoặc novolac cũng như resol theo sáng chế, hoặc nhựa phenol theo sáng chế chứa một tỷ phần monome tự do.

Cũng được ưu tiên là nhựa phenol theo sáng chế, còn bao gồm

(b) tỷ phần monome thơm tự do, tốt hơn là tỷ phần trong khoảng từ 0 đến 20 % trọng lượng, tốt hơn là 0 đến 10 % trọng lượng và tốt hơn nữa là 0 đến 1,9 % trọng lượng, tính theo tổng khối lượng của nhựa phenol

và/hoặc

(c) tỷ phần formaldehyt, tốt hơn là tỷ phần trong khoảng từ 0 đến 1,0 % trọng lượng, tốt hơn là 0,0 đến 0,2 % trọng lượng, tốt hơn nữa là 0,0 đến 0,02 % trọng lượng, tính theo tổng khối lượng của nhựa phenol

và/hoặc

(d) tỷ phần của resol khác hoặc novolac, tốt hơn là tỷ phần trong khoảng từ 0 đến 50 % trọng lượng, tính theo tổng khối lượng của nhựa phenol.

Cũng được ưu tiên theo sáng chế là nhựa phenol, trong đó phần tử thế R của đơn vị cấu trúc có công thức (A2) là gốc có 5 đến 15 nguyên tử cacbon.

Được ưu tiên theo sáng chế là nhựa phenol

trong đó phần tử thế R trong đơn vị cấu trúc hoặc ít nhất trong một trong số các đơn vị cấu trúc có công thức (A2) là gốc (a2-i) không được thế, (a2-ii) béo, (a2-iii) không phân nhánh có tổng số từ 1 đến 35 nguyên tử cacbon, tốt hơn là có tổng số từ 5 đến 15 nguyên tử cacbon,

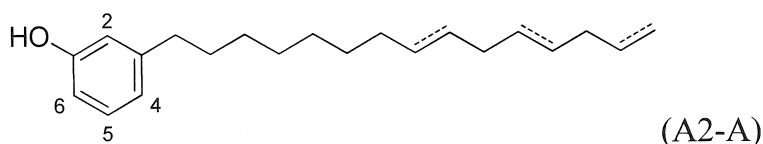
và/hoặc

trong đó phần tử thế R trong đơn vị cấu trúc hoặc ít nhất trong một trong số các đơn vị cấu trúc có công thức (A2) là (a2-iv) đơn hoặc đa bất bão hoà, tốt hơn là đơn, đôi hoặc ba bất bão hoà.

Được ưu tiên là nhựa phenol theo sáng chế trong đó phần tử thế R trong đơn vị cấu trúc hoặc ít nhất trong một trong số các đơn vị cấu trúc có công thức (A2) là gốc (a2-i) không được thế, (a2-ii) béo, (a2-iii) không phân nhánh có tổng số 15 nguyên tử cacbon

là (a2-iv) là ba bất bão hoà, trong đó liên kết đôi được bố trí tốt hơn là ở vị trí 8, 11 và 14.

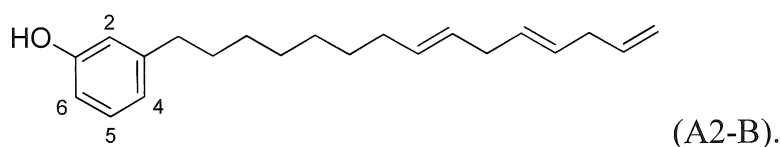
Được đặc biệt ưu tiên theo sáng chế nếu đơn vị cấu trúc có công thức (A2) là một hoặc nhiều đơn vị cấu trúc có công thức (A2-A):



trong đó một, hai hoặc toàn bộ các liên kết được thể hiện bằng đường nét đứt là một liên kết đôi.

Còn được ưu tiên hơn nữa theo sáng chế nếu, trong resol theo sáng chế, đơn vị cấu trúc (a2) gồm có các đơn vị cấu trúc khác nhau có công thức (A2-A), trong đó một, hai hoặc toàn bộ các liên kết được thể hiện bằng đường nét đứt là một liên kết đôi.

Được đặc biệt ưu tiên theo sáng chế nếu đơn vị cấu trúc hoặc một đơn vị cấu trúc có công thức (A2) là đơn vị cấu trúc có công thức (A2-B):



Các phenol được ưu tiên này theo sáng chế là nổi bật về độ tan đặc biệt dễ dàng trong dung môi không phân cực. Bất ngờ là các dung dịch này có độ nhớt đặc biệt thấp cho dù chỉ bổ sung một chút dung môi.

Cũng được ưu tiên theo sáng chế là nhựa phenol, trong đó phần tử thế R' của đơn vị cấu trúc có công thức (A3) là gốc có 1 đến 9 nguyên tử cacbon.

Được ưu tiên theo sáng chế là nhựa phenol.

trong đó phần tử thế R' trong đơn vị cấu trúc hoặc ít nhất trong một trong số các đơn vị cấu trúc có công thức (A3) được bố trí ở vị trí ortho so với OH của phenol

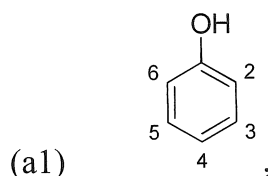
và/hoặc

trong đó phần tử thế R' trong đơn vị cấu trúc hoặc ít nhất trong một trong số các đơn vị cấu trúc có công thức (A3) là gốc (a3-i) không được thế, (a3-iii) phân nhánh hoặc không phân nhánh, (a3-iv) bão hoà alkyl có tốt hơn từ 1 đến 9 nguyên tử cacbon, tốt hơn nữa là có 1, 4, 8 hoặc 9 nguyên tử cacbon.

Được ưu tiên theo sáng chế là nhựa phenol, trong đó phần tử thế R' trong đơn vị cấu trúc hoặc ít nhất trong một trong số các đơn vị cấu trúc có công thức (A3) được bố trí ở vị trí ortho so với OH của phenol, và phần tử thế R' là nhóm metyl.

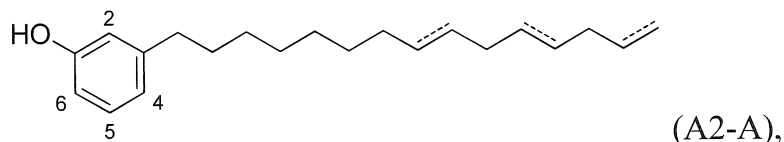
Được đặc biệt ưu tiên theo sáng chế là nhựa phenol để dùng trong thành phần nhựa phenol của hệ chất kết dính hai thành phần cho quy trình hộp ngủi polyuretan, trong đó nhựa phenol này bao gồm:

(a) resol có đơn vị cấu trúc sau:



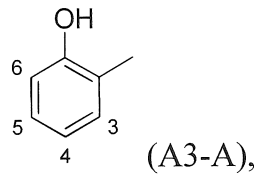
trong đó tại một, hai hoặc ba vị trí trong số các vị trí 2, 4 và 6, thay cho liên kết với hydro, có một liên kết với đơn vị cấu trúc khác của resol,

(a2) một hoặc nhiều đơn vị cấu trúc có công thức (A2-A)

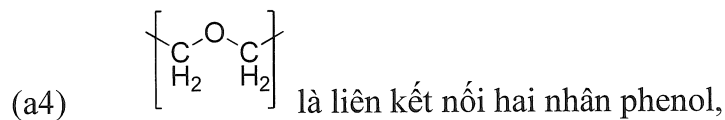


trong đó một, hai hoặc toàn bộ các liên kết được thể hiện bằng đường nét đứt là một liên kết đôi và trong đó tại một, hai hoặc ba trong số các vị trí 2, 4 và 6, thay cho liên kết với hydro, có một liên kết với đơn vị cấu trúc khác của resol,

(a3) một hoặc nhiều đơn vị cấu trúc có công thức (A3-A)

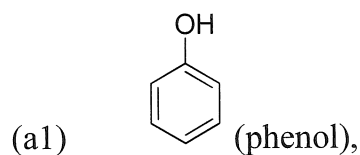


trong đó tại một, hai hoặc ba vị trí trong số các vị trí 2, 4 và 6, thay cho liên kết với hydro, có một liên kết với đơn vị cấu trúc khác của resol,

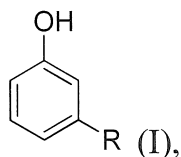


Được đặc biệt ưu tiên theo sáng chế là nhựa phenol để dùng trong thành phần nhựa phenol của hệ chất kết dính hai thành phần cho quy trình hợp nguội polyuretan, trong đó nhựa phenol này bao gồm:

(a) resol được điều chế bằng cách đa ngưng tụ:

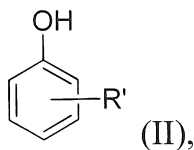


(a2) một hoặc nhiều hợp chất có công thức (I)



trong đó phần tử thế R là gốc (a2-i) được thế hoặc không được thế, (a2-ii) béo, (a2-iii) phân nhánh hoặc không phân nhánh, (a2-iv) bão hoà hoặc không bão hoà có tổng số từ 1 đến 35 nguyên tử cacbon, bao gồm các phần tử thế bất kỳ, và

(a3) một hoặc nhiều hợp chất có công thức (II)



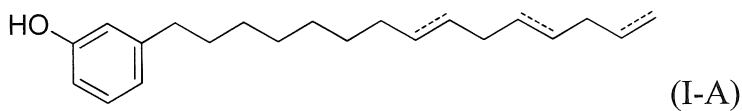
trong đó phần tử thế R' được thế ở vị trí 2 hoặc 4 và là gốc (a3-i) được thế hoặc không được thế, (a3-ii) béo, (a3-iii) phân nhánh hoặc không phân nhánh, (a3-iv) bão hoà hoặc không bão hoà có tổng số từ 1 đến 15 nguyên tử cacbon, bao gồm các phần tử thế bất kỳ, và

formaldehyt.

Theo sáng chế, việc đa ngưng tụ phenol với formaldehyt tốt hơn là diễn ra trong môi trường axit yếu, sử dụng chất xúc tác kim loại thích hợp. Chất xúc tác kim loại thích hợp là muối của ion hoá trị hai của các kim loại như Mn, Zn, Cd, Mg, Co, Ni, Fe, Pb, Ca, và Ba. Được ưu tiên để sử dụng là kẽm axetat, mà thường được sử dụng ở dạng kẽm axetat dihydrat. Lượng được sử dụng không bị giới hạn. Lượng kẽm axetat dihydrat thông thường nằm trong khoảng từ 0,02 đến 0,3 % trọng lượng, tốt hơn là 0,02 đến 0,2 % trọng lượng, tính theo tổng lượng phenol và formaldehyt.

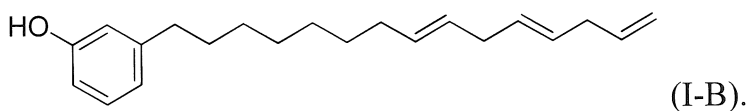
Các phương án của gốc R và R' được xác định trên đây như được ưu tiên, trong đơn vị cấu trúc có công thức (A2) và (A3), là hợp lệ với hợp chất (I) và (II) tương ứng.

Được đặc biệt ưu tiên với hợp chất có công thức (I) là hợp chất có công thức (I-A)



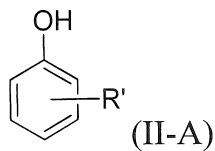
trong đó một, hai hoặc toàn bộ các liên kết được thể hiện bằng đường nét đứt là một liên kết đôi.

Đặc biệt tốt hơn là hợp chất có công thức (I) là hợp chất có công thức (I-B)



Đặc biệt tốt hơn là hợp chất có công thức (I) là cardanol.

Rất tốt hơn là hợp chất có công thức (II) là hợp chất có công thức (II-A)



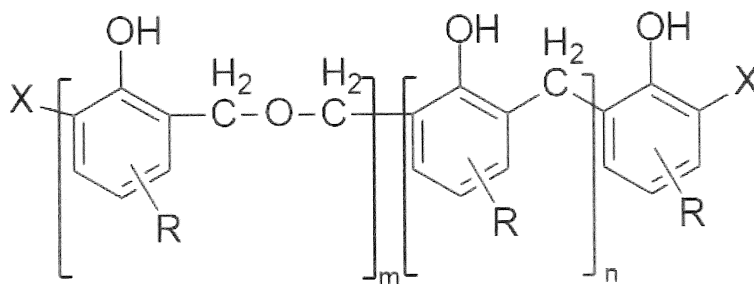
trong đó phần tử thế R' trong đơn vị cấu trúc hoặc ít nhất trong một trong số các đơn vị cấu trúc có công thức (II-A) được bố trí ở vị trí ortho so với OH của phenol

và/hoặc

trong đó phần tử thế R' trong đơn vị cấu trúc hoặc ít nhất trong một trong số các đơn vị cấu trúc có công thức (II-A) là gốc (a3-i) không được thế, (a3-iii) phân nhánh hoặc không phân nhánh, (a3-iv) bão hoà alkyl, có tốt hơn từ 1 đến 9 nguyên tử cacbon, tốt hơn nữa là có 1, 4, 8 hoặc 9 nguyên tử cacbon.

Đặc biệt tốt hơn là hợp chất có công thức (II) là ortho-cresol.

Để cho rõ ràng có thể chỉ ra rằng, khi xem xét bản mô tả của Công bố đơn quốc tế số WO2016/165916 A1, thấy rằng hợp chất có công thức được mô tả dưới đây



trong đó mỗi gốc R đều là là hydro hoặc phần tử thế ở vị trí meta hoặc para so với nhóm hydroxyl phenol, ví dụ như metyl, *n*-butyl, *isobutyl*, *tert*-butyl, octyl, nonyl, pentadecenyl, pentadecadienyl và pentadecatrienyl, và tổng của m và n ít nhất bằng 2 và tỷ lệ m/n ít nhất bằng 1, và X là hydro, CH₂OH hoặc nhóm metylol ete hoá, là không theo sáng chế.

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề cập đến thành phần nhựa phenol để dùng làm thành phần của hệ chất kết dính hai thành phần cho quy trình hộp ngụy polyuretan, bao gồm

- nhựa phenol theo sáng chế

và cả

- dung môi cho nhựa phenol.

Được ưu tiên theo sáng chế là thành phần nhựa phenol, trong đó dung môi được chọn từ nhóm bao gồm alkyl silicat, alkyl silicat oligome, alkyl silicat polyme, C10-C13-alkylbenzen, isoparafin, hydrocacbon thơm, hydrocacbon béo, và hỗn hợp bao gồm ít nhất một trong số các hợp chất này,

và/hoặc

trong đó dung môi được chọn sao cho nhựa phenol ở 25°C được trộn lẫn với dung môi với tỷ lệ trọng lượng giữa nhựa phenol và dung môi nằm trong khoảng từ 7:3 đến 3:7, tốt hơn là từ 6:4 đến 4:6, tốt hơn nữa là từ 5,5:4,5 đến 4,5:5,5, và tạo thành dung dịch đồng nhất.

Cụ thể dưới đây – bắt đầu từ tetraetyl (ortho)silicat được ưu tiên – là một loạt các alkyl silicat, alkyl silicat oligome, alkyl silicat polyme được ưu tiên đặc biệt:

Tetraalkyl silicat: tetraetyl (ortho)silicat; tetra-n-propyl silicat; tetrabutyl glycol silicat

Trialkyl silicat: trietyl silicat; trialkyl silicat (đặc biệt là trietyl silicat) với nhóm chức aryl trên nguyên tử oxy thứ tư (Si-O-Ar; Ar = gốc aryl)

Dialkyl silicat: dietyl silicat; dialkyl silicat với nhóm chức aryl trên nguyên tử oxy thứ ba và/hoặc thứ tư (Si-O-Ar)

Monoalkyl silicat: monoethyl silicat; monoalkyl silicat với nhóm chức aryl trên second và/hoặc nguyên tử oxy thứ ba và/hoặc thứ tư (Si-O-Ar)

Silicat được thể:

(a) aryl- hoặc alkyl-alkoxy-silan, nghĩa là, hợp chất loại $R_1n=1-3Si(OR_2)m=4-n$ với R_1 = alkyl hoặc gốc aryl, và R_2 = gốc alkyl; ví dụ, dimethyl-dimetoxy-silan ($R_1 = CH_3$; $n = 2$; $R_2 = CH_3$; $m = 4-n = 2$);

(b) nhóm chức silan hữu cơ, nghĩa là, hợp chất loại $R_1n=1-3Si(OR_2)m=4-n$ với nhóm chức R_1 như 3-aminopropyl hoặc 3-ureidopropyl hoặc 3-glycidylloxypropyl và R_2 = gốc alkyl; ví dụ, 3-aminopropyl-trietoxysilan, 3-ureidopropyl-trietoxysilan hoặc 3-glycidylloxypropyl-trimethoxysilan

ethyl polysilicat: ethyl este của axit polysilixic hoặc axit oligosilixic, hỗn hợp gồm ethyl este của các axit polysilixic hoặc axit oligosilixic khác nhau, tốt hơn là với tỷ phần SiO_2 lớn hơn 35 % trọng lượng, tốt hơn là lớn hơn 39 % trọng lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 40 đến 42 % trọng lượng (hàm lượng SiO_2 có thể được xác định theo AN-SAA 0851).

Cụ thể, ethyl este của axit polysilixic hoặc axit oligosilixic và hỗn hợp của chúng là nổi bật về điểm bốc cháy cao. Dung môi có điểm bốc cháy cao là được ưu tiên, do chúng giúp cải thiện độ an toàn trong quá trình vận hành.

Cũng hoặc khác với dung môi không phân cực nêu trên, dung môi được sử dụng may cũng bao gồm hợp chất được chọn từ nhóm bao gồm

- alkyl este của axit béo, tốt hơn là metyl este của axit béo, tốt hơn nữa là metyl este của dầu thực vật, tốt hơn nữa là metyl este của dầu hạt nho,
- este dầu gỗ thông
- alkylen cacbonat, tốt hơn là propylen cacbonat,

- xycloalkan
- formal vòng

và

- axit C₂ đến C₆ dicarboxylic, ví dụ, axit 1,2-etandioic (axit oxalic, axit C₂-dicarboxylic), axit 1,3-propandioic (axit malonic, axit C₃-dicarboxylic), axit 1,4-butandioic (axit succinic, axit C₄-dicarboxylic), axit 1,5 pentandioic (axit glutaric, axit C₅-dicarboxylic) hoặc axit 1,6-hexandioic (axit adipic, axit C₆-dicarboxylic); dialkyl este của axit C₄-C₆-dicarboxylic là được ưu tiên đặc biệt, đặc biệt là dimetyl este của axit C₄-C₆-dicarboxylic (hỗn hợp này là đã biết với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này được gọi là “este daxit” hoặc “DBE”).

Cũng được ưu tiên theo sáng chế là thành phần nhựa phenol, trong đó dung môi có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 30 đến 70 % trọng lượng, tốt hơn nằm trong khoảng từ 40 đến 60 % trọng lượng, tốt hơn nữa nằm trong khoảng từ 45 đến 55 % trọng lượng, tính theo tổng lượng thành phần nhựa phenol.

Vì tính tan dễ dàng của nhựa phenol theo sáng chế trong dung môi không phân cực, thành phần nhựa phenol theo sáng chế có độ bền bảo quản đặc biệt tốt. Thậm chí ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ -15 đến 0°C, dung dịch cũng không bị đục.

Được ưu tiên theo sáng chế là thành phần nhựa phenol, trong đó thành phần nhựa phenol có độ nhớt ở 20°C nhỏ hơn 1000 mPa•s, tốt hơn là nhỏ hơn 500 mPa•s, đặc biệt là tốt hơn là nhỏ hơn 150 mPa•s.

Đã phát hiện từ các nghiên cứu của các tác giả sáng chế là trong trường hợp thành phần nhựa phenol theo sáng chế có thể thu được độ nhớt đặc biệt thấp. Độ nhớt thấp cải thiện khả năng gia công của thành phần nhựa phenol và thúc đẩy việc trộn đồng nhất trong quá trình sản xuất hỗn hợp vật liệu đổ khuôn.

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề cập đến hệ chất kết dính hai thành phần để dùng trong quy trình hộp ngụy polyuretan, bao gồm thành phần nhựa phenol và thành phần isoxyanat riêng biệt (tốt hơn là thành phần polyisoxyanat), trong đó thành phần nhựa phenol bao gồm nhựa phenol theo sáng chế và/hoặc là thành phần nhựa phenol theo sáng chế.

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề cập đến hỗn hợp vật liệu đổ khuôn để hoá rắn bằng cách cho tiếp xúc với amin bậc ba hoặc hỗn hợp gồm hai hoặc nhiều amin bậc ba, trong đó hỗn hợp vật liệu đổ khuôn được tạo ra bằng cách trộn các thành phần của hệ chất kết dính hai thành phần theo sáng chế.

Amin được ưu tiên theo sáng chế để sử dụng để hoá rắn hỗn hợp vật liệu đổ khuôn trong quy trình hộp ngụy polyuretan là trietylamin, dimetyletylamin, dietylmetylamin, dimetylisopropylamin, dimetylpropylamin, hoặc hỗn hợp của các amin nêu trên.

Được ưu tiên theo sáng chế là hỗn hợp vật liệu đổ khuôn còn bao gồm vật liệu đế khuôn hoặc hỗn hợp gồm hai hoặc nhiều vật liệu đế khuôn, trong đó tỷ lệ giữa tổng khối lượng vật liệu đế khuôn với tổng khối lượng của các hợp phần khác của hỗn hợp vật liệu đổ khuôn nằm trong khoảng từ 100:10 đến 100:0,4, tốt hơn là từ 100:3 đến 100:0,5, và tốt hơn nữa là từ 100:1,5 đến 100:0,6.

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề cập đến việc sử dụng nhựa phenol theo sáng chế, thành phần nhựa phenol theo sáng chế, hệ chất kết dính hai thành phần theo sáng chế hoặc của hỗn hợp vật liệu đổ khuôn theo sáng chế để gắn kết vật liệu đế khuôn hoặc hỗn hợp gồm vật liệu đế khuôn trong quy trình hộp ngụy polyuretan.

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề cập đến vật phẩm từ nhóm bao gồm bộ phận cấp liệu, khuôn đúc và lõi đúc, được tạo ra từ hỗn hợp vật liệu đổ khuôn theo sáng chế.

Bất ngờ là đã phát hiện ra rằng bằng cách sử dụng vật phẩm theo sáng chế có thể làm giảm hoặc tránh được hoàn toàn việc giải phóng, phát sinh trong quá trình đúc, các chất thơm như benzen, xylen hoặc toluen, nếu dung môi thơm thường được sử dụng được thay thế một phần hoặc toàn bộ bằng alkyl silicat.

Các vật phẩm, như bộ phận cấp liệu, khuôn đúc và lõi đúc, được sản xuất từ hỗn hợp vật liệu đổ khuôn thường đòi hỏi độ bền cao trong quá trình tách khí của nó (độ bền này được gọi là “độ bền ban đầu” hoặc “độ bền tức thời”) và tăng chậm, sau khi kết thúc quá trình tách khí, đến trị số độ bền cuối cùng. Trên thực tế, mong muốn có độ bền ban đầu cực kỳ cao, nhằm cho phép vật phẩm được lấy ra khỏi khuôn tạo hình càng sớm càng tốt sau khi tách khí, và để lại khuôn tạo hình trống sẵn sàng cho quy trình mới. Đặc biệt, trong trường hợp loại bỏ và gia công tiếp tự động vật phẩm được tạo ra từ hỗn hợp vật liệu đổ khuôn, bằng người máy, đã chứng minh được rằng có lợi nếu vật phẩm không chỉ có độ bền mà còn có độ đàn hồi cao. Do tay của người máy thường được sử dụng với độ nhạy vừa phải và do đó, không thể đáp ứng với các độ lệch rất nhỏ của vật phẩm được tạo ra hoặc ở vị trí của nó, sự cố thường xuyên là vật phẩm được tạo ra bị phá huỷ bởi tay của người máy nếu vật phẩm không đủ độ đàn hồi để làm cho nó bù lại độ không chính xác của người máy.

Bất ngờ là đã phát hiện ra rằng vật phẩm theo sáng chế được tạo ra từ hỗn hợp vật liệu đổ khuôn theo sáng chế có độ bền ban đầu, cũng như “độ bền tức thời” cao, kết hợp với độ đàn hồi cao (khả năng thay thế chỗ nứt vỡ cao). Kết quả là, vật phẩm theo sáng chế được tạo ra từ hỗn hợp vật liệu đổ khuôn theo sáng chế có ưu điểm mang tính chất quyết định. Vật phẩm theo sáng chế được tạo ra từ vật liệu đổ khuôn theo sáng chế có thể được tháo dỡ và gia công tiếp một cách tự động, và việc loại bỏ xảy ra do hệ quả của việc làm vỡ vật phẩm có thể được làm giảm một cách đáng kể.

Để sản xuất vật phẩm, các thành phần của hệ chất kết dính hai thành phần trước tiên được trộn với vật liệu để khuôn (chịu lửa) để tạo ra hỗn hợp vật liệu đổ khuôn. Nếu việc đổ khuôn được tạo ra bằng quy trình không nung PU, chất xúc tác thích hợp cũng được bổ sung vào chính hỗn hợp vật liệu đổ khuôn.

Tốt hơn là được bổ sung cho mục đích này vào hỗn hợp vật liệu đổ khuôn là dung dịch amin. Tốt hơn là các amin này có pK_b nằm trong khoảng từ 4 đến 11. Ví dụ về chất xúc tác thích hợp là 4-alkylpyridin, trong đó nhóm alkyl bao gồm 1 đến 4 nguyên tử cacbon, isoquinoline, arylpyridin, như phenylpyridin, pyridin, acrylin, 2-metoxypyridin, pyridazin, quinolin, n-metylimidazol, 4,4'-bipyridin, phenylpropylpyridin, 1-metyl-

benzimidazol, 1,4-thiazin, N,N-dimetylbenzylamin, tribenzylamin, N,N-dimetyl-1,3-propandiamin, N,N-dimetyletanolamin, và trietanolamin. Chất xúc tác có thể tùy ý được pha loãng với dung môi trơ, ví dụ như 2,2,4-trimetyl-1,3-pentandiol diisobutyrat, hoặc với este của axit béo. Lượng chất xúc tác được bổ sung được chọn trong khoảng từ 0,1 đến 15 % trọng lượng, tính theo trọng lượng của thành phần polyol.

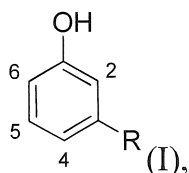
Tiếp theo, hỗn hợp vật liệu đổ khuôn được đưa theo cách thông thường vào khuôn, tại đó nó được nén. Tiếp theo, hỗn hợp vật liệu đổ khuôn được hoá rắn để tạo thành vật phẩm. Trong quá trình hoá rắn, tốt hơn là vật phẩm phải giữ được hình dáng bên ngoài của nó.

Trong quá trình sản xuất lõi đúc, điều đặc biệt là cần phải cho lõi đúc được nối với nhau hoặc với khuôn đúc. Việc nối này thường được thực hiện bằng chốt kim loại, được ghim vào lõi và nối chúng với nhau. Đã bất ngờ phát hiện ra rằng vật phẩm theo sáng chế được tạo ra từ hỗn hợp vật liệu đổ khuôn theo sáng chế ít bị nứt vỡ trong quá trình gia công tiếp và đặc biệt trong quá trình nối với chốt kim loại, nhờ độ đàn hồi tăng lên.

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất nhựa phenol, bao gồm các bước sau:

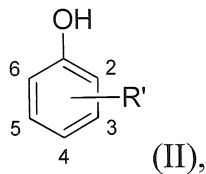
(A) cung cấp hoặc điều chế phenol,

(B) cung cấp hoặc điều chế một hoặc nhiều hợp chất có công thức chung (I)



trong đó phần tử thế R là gốc (a2-i) được thế hoặc không được thế, (a2-ii) béo, (a2-iii) phân nhánh hoặc không phân nhánh, (a2-iv) bão hoà hoặc không bão hoà có tổng số từ 1 đến 35 nguyên tử cacbon, bao gồm các phần tử thế bất kỳ,

(C) cung cấp hoặc điều chế một hoặc nhiều hợp chất có công thức chung (II)



trong đó phân tử thế R' được thế tại vị trí 2 hoặc 4 và là gốc (a3-i) được thế hoặc không được thế, (a3-ii) béo, (a3-iii) phân nhánh hoặc không phân nhánh, (a3-iv) bão hoà hoặc không bão hoà có tổng số từ 1 đến 12 nguyên tử cacbon, bao gồm các phân tử thế bất kỳ,

(D) cung cấp hoặc điều chế formaldehyt, và

(E) kết hợp bằng cách ngưng tụ các hợp chất được cung cấp hoặc điều chế ở các bước (A) đến (D).

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề cập đến nhựa phenol được tạo ra bằng quy trình theo sáng chế để sản xuất nhựa phenol.

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề cập đến các quy trình sản xuất vật phẩm từ nhóm bao gồm bộ phận cấp liệu, khuôn đúc và lõi đúc, bao gồm các bước:

- cung cấp hoặc tạo ra vật liệu để khuôn hoặc hỗn hợp gồm hai hoặc nhiều vật liệu để khuôn,
- trộn vật liệu để khuôn hoặc hỗn hợp gồm hai hoặc nhiều vật liệu để khuôn với thành phần nhựa phenol và thành phần isoxyanat (hoặc thành phần polyisoxyanat) của hệ chất kết dính hai thành phần theo sáng chế, để tạo thành hỗn hợp vật liệu đổ khuôn thích hợp để hoá rắn bằng cách cho tiếp xúc với amin bậc ba dạng khí hoặc với hỗn hợp gồm hai hoặc nhiều amin bậc ba dạng khí,
- tạo hình hỗn hợp vật liệu đổ khuôn,
- cho hỗn hợp vật liệu đổ khuôn đã tạo hình tiếp xúc với amin bậc ba dạng khí hoặc với hỗn hợp gồm hai hoặc nhiều amin bậc ba dạng khí bằng quy trình hợp

ngươi polyuretan, vì vậy hỗn hợp vật liệu đổ khuôn đã tạo hình hoá rắn để tạo thành vật phẩm từ nhóm bao gồm bộ phận cấp liệu, khuôn đúc hoặc lõi đúc.

Trong ngữ cảnh của sáng chế, được ưu tiên cho hai hoặc nhiều khía cạnh được xác định trên đây được ưu tiên để thực hiện cùng lúc; đặc biệt được ưu tiên là tổ hợp của các khía cạnh và các dấu hiệu tương ứng mà hiển nhiên từ các điểm yêu cầu bảo hộ kèm theo.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế được giải thích rõ hơn dưới đây bằng các ví dụ.

Ví dụ 1: Điều chế nhựa phenol theo sáng chế:

Bình phản ứng được lắp bình ngưng, nhiệt kế và thiết bị khuấy được nạp các chất sau:

20 phần trọng lượng là phenol

15 phần trọng lượng là ortho-cresol

0,025 phần trọng lượng là kẽm axetat dihydrat

0,015 phần trọng lượng là kẽm stearat.

Bình ngưng này được đặt ở nhiệt độ hồi lưu. Nhiệt độ được làm tăng, tăng liên tục trong thời gian một giờ, đến 110°C và được giữ ở nhiệt độ này.

Trong thời gian 90 phút, 17 phần trọng lượng paraformaldehyt (91%) được bổ sung trong 20 phần.

Tiếp theo, khuấy tiếp hỗn hợp phản ứng và 3,0 phần trọng lượng cardanol được bổ sung. Hỗn hợp phản ứng được đun nóng ở 110°C trong 30 phút nữa.

Tiếp theo, bình ngưng này được đổi thành chưng cất khí quyển và nhiệt độ được tăng trong thời gian một giờ đến 125 - 126°C, để loại bỏ bằng cách chưng cất các hợp phần dễ bay hơi ra khỏi dung dịch sản phẩm.

Tiếp theo, tiến hành bước chưng cất chân không, trong đó các hợp phần dễ bay hơi còn lại được loại bỏ.

Nhựa phenol theo sáng chế thu được với hiệu suất khoảng 80%.

Ví dụ 2: Điều chế nhựa phenol không theo sáng chế:

Bình phản ứng được lắp bình ngưng, nhiệt kế và thiết bị khuấy được nạp các chất sau:

20 phần trọng lượng là phenol

15 phần trọng lượng là ortho-cresol

0,025 phần trọng lượng là kẽm axetat dihydrat

0,015 phần trọng lượng là kẽm stearat.

Bình ngưng này được đặt ở nhiệt độ hồi lưu. Nhiệt độ được làm tăng, tăng liên tục trong thời gian một giờ, đến 110°C và được giữ ở nhiệt độ này.

Trong thời gian 90 phút, 17 phần trọng lượng paraformaldehyt (91%) được bổ sung trong 20 phần.

Tiếp theo, hỗn hợp phản ứng được đun nóng ở 110°C trong 30 phút nữa.

Tiếp theo, bình ngưng này được đổi thành chưng cất khí quyển và nhiệt độ được tăng trong thời gian một giờ đến 125 - 126°C, để loại bỏ bằng cách chưng cất các hợp phần dễ bay hơi ra khỏi dung dịch sản phẩm.

Tiếp theo, tiến hành bước chưng cất chân không, trong đó các hợp phần dễ bay hơi còn lại được loại bỏ.

Nhựa phenol/o-cresol thu được với hiệu suất khoảng 80%.

Ví dụ 3: Điều chế nhựa phenol không theo sáng chế:

Bình phản ứng được lắp bình ngưng, nhiệt kế và thiết bị khuấy được nạp các chất sau:

33 phần trọng lượng là phenol

0,025 phần trọng lượng là kẽm axetat dihydrat

0,015 phần trọng lượng là kẽm stearat.

Bình ngưng này được đặt ở nhiệt độ hồi lưu. Nhiệt độ được làm tăng, tăng liên tục trong thời gian một giờ, đến 110°C và được giữ ở nhiệt độ này.

Trong thời gian 90 phút, 17 phần trọng lượng paraformaldehyt (91%) được bổ sung trong 20 phần.

Tiếp theo, hỗn hợp phản ứng được đun nóng ở 110°C trong 30 phút nữa.

Tiếp theo, bình ngưng này được đổi thành chưng cất khí quyển và nhiệt độ được tăng trong thời gian một giờ đến 125 - 126°C, để loại bỏ bằng cách chưng cất các hợp phần dễ bay hơi ra khỏi dung dịch sản phẩm.

Tiếp theo, tiến hành bước chưng cất chân không, trong đó các hợp phần dễ bay hơi còn lại được loại bỏ.

Nhựa phenol thu được với hiệu suất khoảng 80%.

Ví dụ 4: Xác định tính trộn lẫn của nhựa được điều chế trong các ví dụ 1 đến 3 với tetraetyl silicat:

100 g nhựa thử nghiệm được nạp vào cốc thủy tinh và tetraetyl silicat được bổ sung từng phần cho đến khi dung dịch nhựa thu được trở nên đục ở 25°C. Ở đây cần đảm

bảo rằng sau mỗi lần bổ sung từng phần tetraethyl silicat, việc khuấy diễn ra trong thời gian đủ lâu để tạo ra dung dịch đồng nhất.

Sau khi bổ sung các phần tetraethyl silicat thứ nhất, hỗn hợp thu được được đun nóng đến 60°C và làm nguội xuống 25°C trước khi bổ sung tiếp. Việc bổ sung các phần tetraethyl silicat được lặp lại nhiều lần cho đến khi quan sát thấy không thể dừng việc đục của nhựa dù đã khuấy dung dịch trong thời gian đủ dài (> 90 phút) ở 25°C.

Việc đo được lặp lại ba lần và thu được giá trị trung bình của chúng.

Kết quả được thể hiện trong Bảng 1 dưới đây:

Nhựa	Độ trộn lẫn tối đa: 100 g nhựa phenol với tối đa x g tetraethyl silicat (TEOS) * ở 25°C
từ ví dụ 1	150 g TEOS / 100 g nhựa phenol
từ ví dụ 2	100 g TEOS / 100 g nhựa phenol
từ ví dụ 3	66 g TEOS / 100 g nhựa phenol

* Giới hạn của tính trộn lẫn được cho là đạt được khi hỗn hợp vẫn đục.

Từ kết quả thấy rõ ràng là nhựa phenol theo sáng chế từ ví dụ 1 có tính trộn lẫn với tetraethyl silicat cao hơn nhựa phenol không theo sáng chế từ các ví dụ 2 và 3.

Ví dụ 5: Xác định lực làm nứt vỡ, việc thay thế chỗ nứt vỡ, và độ bền tức thời:

Nhựa phenol được điều chế trong các ví dụ 1 và 2 được trộn theo tỷ lệ 1:1 với hỗn hợp gồm 13 phần trọng lượng DBE và 37 phần trọng lượng tetraethyl silicat. Thành phần nhựa phenol thu được được sử dụng để sản xuất mẫu thử nghiệm.

Hỗn hợp vật liệu đổ khuôn được tạo ra sử dụng thành phần nhựa phenol được điều chế, vật liệu đế khuôn, và thành phần polyisoxyanat. Trong quy trình hộp nguội, mẫu thử nghiệm ở dạng thanh uốn khúc được tạo ra như được mô tả dưới đây, và tiến hành xác định độ bền uốn ban đầu của chúng.

Thành phần isoxyanat được điều chế bằng cách trộn 80 phần diphenylmetan diisoxyanat (ví dụ, Lupranat M20S, baF), 19 phần tetraetyl silicat và 1 khối phụ gia theo patent Đức DE 102012201971.

Việc sản xuất mẫu thử nghiệm (mẫu thử nghiệm độ bền mẫu chuẩn +GF+) được tiến hành theo dải dữ liệu VDG P73. Vì mục đích này, vật liệu đế khuôn được nạp vào bể trộn. Tiếp theo, thành phần nhựa phenol và thành phần polyisoxyanat được cân vào bể trộn theo cách sao cho chúng không bị trộn trực tiếp với nhau. Vật liệu đế khuôn, thành phần nhựa phenol được điều chế, và thành phần polyisoxyanat tiếp theo được trộn trong máy trộn kiểu cánh quạt (Multiserw, model RN10/P) trong 2 phút với tốc độ khoảng 220 vòng/phút để tạo ra hỗn hợp vật liệu đổ khuôn.

Các mẫu thử nghiệm được tạo ra sử dụng máy bắn lõi phổ thông LUT được lắp với LUT/G Gasomat, cả hai được mua từ Multiserw. Ngay sau khi sản xuất các mẫu như được mô tả trên đây, hỗn hợp vật liệu đổ khuôn hoàn chỉnh được đưa vào đầu bắn của máy bắn lõi.

Các thông số của quy trình bắn lõi như sau: thời gian bắn: 3 giây, thời gian trễ sau khi bắn: 5 giây, áp suất bắn: 4 ba (400 kPa). Để hoá rắn, mẫu thử nghiệm được tách khí trong 10 giây ở áp suất tách khí là 2 ba (200 kPa) bằng dimetylpropylamin (DMPA). Tiếp theo, chúng được làm sạch bằng không khí trong 9 giây với áp suất làm sạch là 4 ba (400 kPa) và tiến hành xác định việc thay thế chỗ nứt vỡ, lực làm nứt vỡ, và độ bền tức thời của mẫu thử nghiệm được tạo ra.

Độ bền tức thời được đo bằng cách sử dụng dụng cụ thử nghiệm Multiserw LRu-2e ở các thời gian đã định (15 giây, 1 giờ, 24 giờ; xem bảng 2) sau khi kết thúc quá trình làm sạch.

Lực làm nứt vỡ và việc thay thế chỗ nứt vỡ được đo bằng cách sử dụng dụng cụ thử nghiệm Multiserw LRu-DMA ở các thời gian đã định (15 giây, 1 giờ, 24 giờ; xem bảng 2) sau khi kết thúc quá trình làm sạch.

Kết quả đo được nêu trong bảng dưới đây, bảng 2.

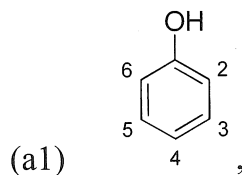
Bảng 2:

Lực làm nứt vỡ [N]	15 s (tức thì)	1 giờ	24 giờ
Nhựa phenol từ ví dụ 1	102	161	183
Nhựa phenol từ ví dụ 2	119	162	187
Việc thay thế chỗ nứt vỡ [mm]	15 s (tức thì)	1 giờ	24 giờ
Nhựa phenol từ ví dụ 1	0,87	0,48	0,55
Nhựa phenol từ ví dụ 2	0,62	0,46	0,53
Độ bền tức thời [N/cm²]	15s (tức thì)	1 giờ	24 giờ
Nhựa phenol từ ví dụ 1	268	381	390
Nhựa phenol từ ví dụ 2	307	386	426

YÊU CẦU BẢO HỘ

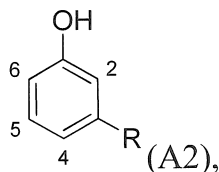
1. Nhựa phenol để dùng trong thành phần nhựa phenol của hệ chất kết dính hai thành phần cho quy trình hộp ngội polyuretan, trong đó nhựa phenol này bao gồm:

(a) resol có đơn vị cấu trúc sau:



trong đó tại một, hai hoặc ba vị trí trong số các vị trí 2, 4 và 6, thay cho liên kết với hydro, có một liên kết với đơn vị cấu trúc khác của resol,

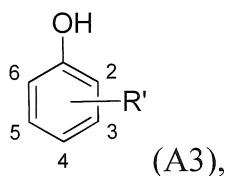
(a2) một hoặc nhiều đơn vị cấu trúc có công thức (A2):



trong đó phần tử thế R là gốc (a2-i) không được thế, (a2-ii) béo, (a2-iii) phân nhánh hoặc không phân nhánh, (a2-iv) bão hoà hoặc không bão hoà có tổng số từ 5 đến 35 nguyên tử cacbon, và

trong đó tại một, hai hoặc ba vị trí trong số các vị trí 2, 4 và 6, thay cho liên kết với hydro, có một liên kết với đơn vị cấu trúc khác của resol,

(a3) một hoặc nhiều đơn vị cấu trúc có công thức (A3):



trong đó phần tử thế R' được thế tại vị trí 2 hoặc 4 và là gốc (a3-i) không được thế, (a3-ii) béo, (a3-iii) phân nhánh hoặc không phân nhánh, (a3-iv) bão hoà hoặc không bão hoà có tổng số từ 1 đến 15 nguyên tử cacbon, và

trong đó tại một, hai hoặc ba trong số các vị trí 2, 4 và 6 còn lại, thay cho liên kết với hydro, có một liên kết với đơn vị cấu trúc khác của resol,

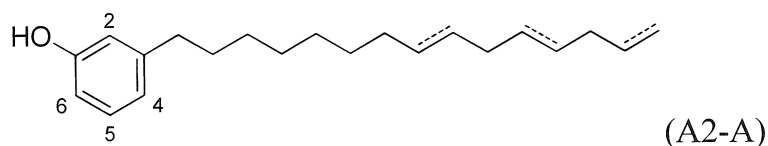


2. Nhựa phenol theo điểm 1, trong đó phần tử thế R trong đơn vị cấu trúc hoặc ít nhất trong một trong số các đơn vị cấu trúc có công thức (A2) là gốc (a2-i) không được thế, (a2-ii) béo, (a2-iii) không phân nhánh có tổng số từ 5 đến 35 nguyên tử cacbon.

3. Nhựa phenol theo điểm 1, trong đó phần tử thế R trong đơn vị cấu trúc hoặc ít nhất trong một trong số các đơn vị cấu trúc có công thức (A2) là (a2-iv) đơn hoặc đa bất bão hoà.

4. Nhựa phenol theo điểm 1, trong đó phần tử thế R trong đơn vị cấu trúc hoặc ít nhất trong một trong số các đơn vị cấu trúc có công thức (A2) là gốc (a2-i) không được thế, (a2-ii) béo, (a2-iii) không phân nhánh có tổng số 15 nguyên tử cacbon (a2-iv) là ba bất bão hoà.

5. Nhựa phenol theo điểm 1, trong đó đơn vị cấu trúc có công thức (A2) là một hoặc nhiều đơn vị cấu trúc có công thức (A2-A):



trong đó một, hai hoặc toàn bộ các liên kết được thể hiện bằng đường nét đứt là một liên kết đôi, trong đó tại một, hai hoặc ba vị trí trong số các vị trí 2, 4 và 6, thay cho liên kết với hydro, có một liên kết với đơn vị cấu trúc khác của resol.

6. Nhựa phenol theo điểm 1, trong đó phần tử thế R' trong đơn vị cấu trúc hoặc ít nhất trong một trong số các đơn vị cấu trúc có công thức (A3) được bố trí ở vị trí ortho so với OH của phenol.

7. Nhựa phenol theo điểm 1, trong đó phần tử thế R' trong đơn vị cấu trúc hoặc ít nhất trong một trong số các đơn vị cấu trúc có công thức (A3) là gốc alkyl (a3-i) không được thế, (a3-iii) phân nhánh hoặc không phân nhánh, (a3-iv) bão hoà có từ 1 đến 9 nguyên tử cacbon.

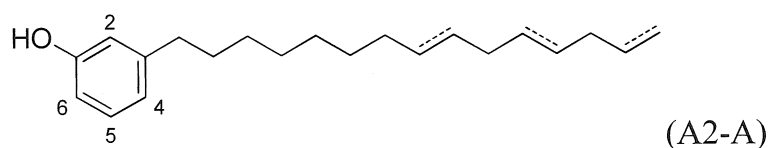
8. Nhựa phenol theo điểm 1, trong đó tỷ lệ mol giữa đơn vị cấu trúc a1 với a2 trong resol của hợp phần (a) nằm trong khoảng từ 10:1 đến 99:1.

9. Nhựa phenol theo điểm 1, trong đó tỷ lệ mol giữa đơn vị cấu trúc a1 với a3 trong resol của hợp phần (a) nằm trong khoảng từ 1:1 đến 10:1.

10. Nhựa phenol theo điểm 1, trong đó tỷ lệ mol giữa đơn vị cấu trúc a2 với a3 trong resol của hợp phần (a) nằm trong khoảng từ 5:1 đến 30:1.

11. Nhựa phenol theo điểm 1, trong đó tỷ lệ mol giữa đơn vị cấu trúc a4 với a5 trong resol của hợp phần (a) nằm trong khoảng từ 90:10 đến 10:90.

12. Nhựa phenol theo điểm 1, trong đó đơn vị cấu trúc có công thức (A2) là một hoặc nhiều đơn vị cấu trúc có công thức (A2-A):



trong đó một, hai hoặc toàn bộ các liên kết được thể hiện bằng đường nét đứt là một liên kết đôi

và trong đó,

phần tử thế R' trong đơn vị cấu trúc hoặc ít nhất trong một trong số các đơn vị cấu trúc có công thức (A3) được bố trí ở vị trí ortho so với OH của phenol, và phần tử thế R' là nhóm metyl.

13. Thành phần nhựa phenol để dùng làm thành phần của hệ chất kết dính hai thành phần cho quy trình hộp nguội polyuretan, bao gồm:

- nhựa phenol theo điểm 1 và cả
- dung môi cho nhựa phenol.

14. Hệ chất kết dính hai thành phần để dùng trong quy trình hộp nguội polyuretan, bao gồm thành phần nhựa phenol và thành phần isoxyanat được tách ra từ nó, trong đó thành phần nhựa phenol bao gồm nhựa phenol theo điểm 1.

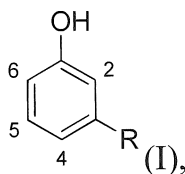
15. Hỗn hợp hoá rắn bằng cách cho tiếp xúc với amin bậc ba hoặc với hỗn hợp gồm hai hoặc nhiều amin bậc ba, trong đó hỗn hợp này có thể điều chế được bằng cách trộn các thành phần của hệ chất kết dính hai thành phần theo điểm 14.

16. Nhựa phenol theo điểm 1 để gắn kết vật liệu đế khuôn hoặc hỗn hợp gồm vật liệu đế khuôn trong quy trình hộp nguội polyuretan.

17. Vật phẩm, được chọn từ nhóm bao gồm bộ phận cấp liệu, khuôn đúc và lõi đúc, được tạo ra từ hỗn hợp theo điểm 15.

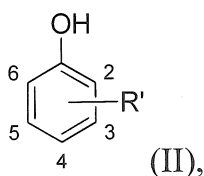
18. Quy trình sản xuất nhựa phenol, bao gồm các bước sau:

- (A) cung cấp hoặc điều chế phenol,
- (B) cung cấp hoặc điều chế một hoặc nhiều hợp chất có công thức chung (I)



trong đó phần tử thế R là gốc (a2-i) không được thế, (a2-ii) béo, (a2-iii) phân nhánh hoặc không phân nhánh, (a2-iv) bão hoà hoặc không bão hoà có tổng số từ 5 đến 35 nguyên tử cacbon,

(C) cung cấp hoặc điều chế một hoặc nhiều hợp chất có công thức chung (II):



trong đó phần tử thế R' được thế tại vị trí 2 hoặc 4 và là gốc (a3-i) không được thế, (a3-ii) béo, (a3-iii) phân nhánh hoặc không phân nhánh, (a3-iv) bão hoà hoặc không bão hoà có tổng số từ 1 đến 12 nguyên tử cacbon,

(D) cung cấp hoặc điều chế formaldehyt,

(E) cung cấp ion kim loại hóa trị hai làm chất xúc tác kim loại, và

(F) kết hợp bằng cách ngưng tụ các hợp chất được cung cấp hoặc điều chế ở các bước (A) đến (D) bằng cách sử dụng ion kim loại được cung cấp ở bước (E) làm chất xúc tác kim loại, trong đó quá trình đa ngưng tụ được diễn ra trong môi trường axit yếu.

19. Nhựa phenol theo điểm 9, trong đó tỷ lệ mol của đơn vị cấu trúc a1 với a3 trong resol của hợp phần (a) nằm trong khoảng từ 1,5:1 đến 3,5:1.

20. Nhựa phenol theo điểm 10, trong đó tỷ lệ mol giữa đơn vị cấu trúc a2 với a3 trong resol của hợp phần (a) nằm trong khoảng từ 10:1 đến 20:1.