



(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)



1-0038645

(51)⁷ C08G 18/48; C08K 3/00; C08G 18/79; (13) B
C08G 18/20; C08G 18/72

(21) 1-2018-02652

(22) 07/11/2016

(86) PCT/EP2016/076813 07/11/2016

(87) WO 2017/089103 01/06/2017

(30) PCT/CN2015/095284 23/11/2015 CN

(45) 26/02/2024 431

(43) 27/08/2018 365A

(73) HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS LICENSING (SWITZERLAND) GMBH
(CH)

Klybeckstrasse 200, 4057 Basel, Switzerland

(72) BEISELE, Christian (DE); CHEN, Hongyan (CN); HISHIKAWA, Satoru (JP).

(74) Công ty TNHH Ban Ca (BANCA)

(54) QUY TRÌNH SẢN XUẤT SẢN PHẨM DÙNG NGOÀI TRỜI VÀ SẢN PHẨM
THU ĐƯỢC TỪ QUY TRÌNH NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất sản phẩm dùng ngoài trời, trong đó chế phẩm
đóng rắn được sử dụng, chế phẩm này chứa:

(A) hỗn hợp của các homopolyme của polyisoxyanat chứa:

(a1) từ 50 phần trăm đến 90 phần trăm ít nhất một homopolyme của polyisoxyanat béo
theo khối lượng, và

(a2) từ 10 phần trăm đến 50 phần trăm ít nhất một homopolyme của polyisoxyanat béo
theo khối lượng, mỗi loại đều tính theo tổng khối lượng của (a1) và (a2),

(B) ít nhất một polyol được chọn từ nhóm bao gồm polyete polyol và polyeste polyol,

(C) ít nhất một chất độn được chọn từ nhóm bao gồm cát thạch anh, bột thạch anh, silic
đioxit, nhôm oxit, oxit titan, ziriconi oxit, $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$, dolomit $[CaMg(CO_3)_2]$,
 $AlO(OH)$, silic nitrit, bo nitrit, nhôm nitrit, silic cacbua, bo cacbua, đá phấn, canxi
cacbonat, barit, thạch cao, hydromagnesit, zeolit, đá talc, mica, cao lanh và volastonit,
trong đó ít nhất một chất độn có thể được silan hóa.

Ngoài ra, sáng chế đề cập đến sản phẩm thu được từ quy trình này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chế phẩm polyuretan (PU) đóng rắn được, quy trình sản xuất các sản phẩm dùng ngoài trời, chẳng hạn các hệ thống cách điện cho kỹ thuật điện, trong đó chế phẩm PU được sử dụng, và các sản phẩm thu được từ quy trình này. Các sản phẩm dùng ngoài trời thể hiện các đặc tính cơ học, điện và điện môi tốt và có thể dùng ví dụ như là làm vật cách điện, sứ xuyên, thiết bị chuyển mạch, biến áp đo điện.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các chế phẩm nhựa epoxy được sử dụng rộng rãi để chế tạo các hệ thống cách điện cho kỹ thuật điện. Tuy nhiên, hầu hết các chế phẩm nhựa này sử dụng anhydrit làm chất đóng rắn. Do khung pháp lý về hóa chất phát triển, người ta hy vọng rằng việc sử dụng anhydrit trong các loại nhựa epoxy sẽ được hạn chế trong tương lai gần, do nhãn R42 của chúng (chất nhạy cảm với hô hấp). Do đó, một số anhydrit đã được đưa vào danh sách ứng viên SVHC (Substances of Very High Concern – các chất rất đáng lo ngại) của bộ quy định REACH. Rất có khả năng trong một vài năm tới, các chất này sẽ không được sử dụng trừ khi được cấp phép đặc biệt. Do metyl hexahydrophthalic anhydrit (MHHPA) và hexahydrophthalic anhydrit (HHPA) được sử dụng rộng rãi như chất đóng rắn chính cho các loại nhựa epoxy vòng béo dùng ngoài trời trong các ứng dụng cách điện, tương lai đòi hỏi nhu cầu về các giải pháp thay thế mà không bị xem là SVHC. Do các anhydrit đã biết được dán nhãn R42 và thậm chí các loại anhydrit chưa biết cũng được dự đoán bởi các nhà độc chất học là sẽ dán nhãn R42, giải pháp không chứa anhydrit được mong đợi.

Chế phẩm polyuretan vòng béo như được đề xuất trong sổ tay “Polyurethane” (Kunststoff Handbuch, Band 7, 3. Auflage, ISBN 3-446-16263-1, Hrsg. G. Oertel, trang 499-501) cũng có thể được sử dụng để sản xuất các hệ thống cách điện dùng ngoài trời. Tuy nhiên, các chế phẩm này chứa isoxyanat hoặc tiền chất polyme của isoxyanat và

các polyol chứa lượng đáng kể isoxyanat tự do mà cũng được xem là chất nhạy cảm với hô hấp (nhãn R42). Do đó, các chế phẩm polyuretan vòng béo cũng không phải là phương án tốt để giải quyết vấn đề REACH. Giải pháp không R42 được mong đợi.

Chế phẩm PU để sản xuất các sản phẩm cách điện được bọc được đề xuất trong đơn sáng chế Hoa Kỳ số US 3941855. Isoxyanat béo và vòng béo isoxyanat được sử dụng trong chế phẩm này. Tuy nhiên, chế phẩm được bọc lộ chứa isoxyanat tự do mà được dán nhãn R42.

Chế phẩm PU để sản xuất các sản phẩm cứng bền màu được đề xuất trong đơn sáng chế Hoa Kỳ số US 20110281965. Các sản phẩm bền màu rất hữu ích để thay thế cho kính khoáng trong sản xuất tấm cửa sổ cho phương tiện và phi cơ, trong sản xuất các ống kính quang học và ống kính quang cảnh, hoặc là hợp chất gắn cho các linh kiện điện tử hoặc quang điện tử. Tuy nhiên, tài liệu này không đề cập đến việc sử dụng chế phẩm được bọc lộ trong các hệ thống cách điện trong kỹ thuật điện cao thế và trung thế.

Theo đó, có nhu cầu về chế phẩm mà không bị dán nhãn R42 và có thể được sử dụng trong các ứng dụng đúc hoặc đóng gói để sản xuất các hệ thống cách điện cho kỹ thuật điện cao thế và trung thế, chẳng hạn như thiết bị chuyển mạch hoặc biến áp, thích hợp để sử dụng ngoài trời.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục tiêu của sáng chế là đề xuất chế phẩm PU phù hợp để sản xuất các sản phẩm chịu các điều kiện ngoài trời, chẳng hạn như hệ thống cách điện ngoài trời cho các kỹ thuật điện cao thế và trung thế. Chế phẩm này sẽ không bị dán nhãn R42 và không chứa SVHC, và được phân biệt bởi khả năng thấm nước thấp, độ bền phá hủy khuếch tán nước tốt, phân cách tốt và khả năng chống xói mòn và thời gian bảo quản trong bình dài (thời gian chờ tốt). Mục tiêu khác của sáng chế là đề xuất các sản phẩm được đóng gói thu được từ quy trình bọc kín hoặc đóng gói mà thể hiện các đặc tính cơ học, điện học và điện môi tốt, và có thể được sử dụng trong các ứng dụng dùng ngoài trời, ví dụ, làm vật cách điện, sứ xuyên, thiết bị chuyển mạch, biến áp đo điện trong kỹ thuật điện cao thế và trung thế.

Đáng ngạc nhiên là, người ta thấy rằng việc sử dụng hỗn hợp của homopolyme của isoxyanat, polyol và các chất độn nhất định đem lại hệ thống PU đáp ứng các mục tiêu trên.

Mô tả chi tiết sáng chế

Theo đó, sáng chế đề cập đến chế phẩm đóng rắn được chứa:

(A) hỗn hợp của các homopolyme của polyisoxyanat chứa:

(a1) từ 50 phần trăm đến 90 phần trăm ít nhất một homopolyme của polyisoxyanat béo theo khối lượng, và

(a2) từ 10 phần trăm đến 50 phần trăm ít nhất một homopolyme của polyisoxyanat vòng béo theo khối lượng, mỗi loại dựa trên tổng khối lượng của (a1) và (a2),

(B) ít nhất một polyol được lựa chọn từ nhóm bao gồm polyete polyol và polyeste polyol,

(C) ít nhất một chất độn được lựa chọn từ nhóm bao gồm cát thạch anh, bột thạch anh, silic đioxit, oxit nhôm, oxit titan, ziriconi oxit, $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$, dolomit [$CaMg(CO_3)_2$], $AlO(OH)$, silic nitrit, bo nitrit, nhôm nitrit, silic cacbua, bo cacbua, đá phấn, canxi cacbonat, barit, thạch cao, hydromagnesit, zeolit, đá talc, mica, cao lanh và volastonit, trong đó ít nhất một chất độn có thể được silan hóa.

Trong bản mô tả này, thuật ngữ "chứa" và biến thể của nó không được chủ định loại trừ sự có mặt của bất kỳ thành phần, bước hoặc quy trình bổ sung nào, cho dù nó có được bộc lộ ở đây hay không. Để tránh nhầm lẫn, tất cả các chế phẩm được yêu cầu bảo hộ ở đây mặc dù sử dụng thuật ngữ "chứa" có thể bao gồm phụ gia, tá dược, hoặc hợp chất bổ sung bất kỳ, trừ khi được thể hiện rõ là trái ngược. Ngược lại, thuật ngữ "bao gồm chủ yếu" nếu xuất hiện ở đây, không bao gồm phạm vi của bất kỳ viện dẫn nào trước đó không bao gồm bất kỳ thành phần, bước hoặc thủ tục nào khác, trừ những thành phần không thiết yếu cho khả năng hoạt động và thuật ngữ "bao gồm", nếu được sử dụng, không bao gồm bất kỳ thành phần, bước hoặc quy trình nào không được mô tả

hoặc liệt kê cụ thể. Thuật ngữ "hoặc", trừ khi được nêu với nghĩa khác, đề cập đến các nhân tố được liệt kê riêng lẻ cũng như trong bất kỳ sự kết hợp nào.

Từ “một” được sử dụng ở đây để đề cập đến một hoặc nhiều hơn một đối tượng (tức là ít nhất một). Ví dụ “một loại nhựa” nghĩa là một hoặc nhiều hơn một loại nhựa.

Thuật ngữ "trong một phương án", "theo một phương án," và tương tự nhìn chung có nghĩa là tính năng, cấu trúc hoặc đặc tính cụ thể sau thuật ngữ đó được bao gồm trong ít nhất một phương án của sáng chế, và có thể được bao gồm trong nhiều hơn một phương án của sáng chế. Quan trọng là, các thuật ngữ này không nhất thiết đề cập đến cùng một phương án.

Nếu bản mô tả ghi rõ một thành phần hoặc tính năng “có thể” được bao gồm hoặc có đặc tính, thành phần hoặc tính năng cụ thể đó không nhất thiết phải được bao gồm hoặc có đặc tính đó.

Cần thấy rõ ràng là thuật ngữ “polyuretan (PU)”, như sử dụng ở đây, không bị giới hạn đến các polyme mà chỉ bao gồm các liên kết uretan hoặc polyuretan. Những người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực sản xuất polyuretan hiểu rõ rằng polyuretan polyme cũng có thể bao gồm, ví dụ, các nhóm alophanat và uretdion, và các liên kết khác ngoài các liên kết uretan.

Thuật ngữ polyisoxyanat được hiểu có nghĩa là hợp chất mà có hai hoặc nhiều nhóm isoxyanat. Diisoxyanat, chẳng hạn hexametylen diisoxyanat (HDI) hoặc izophoron diisoxyanat (IPDI), được đề cập chung như polyisoxyanat, bởi chúng mang nhiều hơn một nhóm isoxyanat.

Theo một phương án của sáng chế, polyisoxyanat bao gồm các chất có công thức $Q(NCO)_n$ trong đó n là, ví dụ, số từ 2 đến 5, tốt hơn là 2 và 3 và Q là nhóm hydrocarbon béo chứa, ví dụ, từ 2 đến 12 nguyên tử cacbon, hoặc nhóm vòng béo hydrocarbon chứa, ví dụ, từ 5 đến 18 nguyên tử cacbon.

Các ví dụ của polyisoxyanat béo bao gồm, nhưng không giới hạn ở etylen diisoxyanat, 1,4-tetrametylen diisoxyanat, hexametylen-1,6-diisoxyanat, và 1,12-dodecan diisoxyanat.

Các ví dụ của vòng béo polyisoxyanat bao gồm, nhưng không giới hạn ở xyclobutan-1,3-diisoxyanat, xyclohexan-1,3- diisoxyanat, xyclohexan-1,4-diisoxyanat và hỗn hợp của các đồng phân này; izophoron diisoxyanat, 2,4- và 2,6-hexahydrotoluen diisoxyanat và hỗn hợp của các đồng phân này, và dixyclohexylmetan-4,4'-diisoxyanat (MDI hydro hóa hoặc HMDI).

Thuật ngữ homopolyme của polyisoxyanat béo hoặc vòng béo polyisoxyanat như sử dụng trong ngữ cảnh của sáng chế nghĩa là polyisoxyanat oligome khối lượng phân tử cao hơn mà được điều chế từ polyisoxyanat bằng cách sử dụng các phản ứng thích hợp, chẳng hạn như dime hóa hoặc trime hóa, ví dụ, bằng cách tạo thành các nhóm uretdion, isoxyanurat, biuret hoặc alophanat. Homopolyme của polyisoxyanat được tạo thành bằng cách phản ứng một phần của các isoxyanat, ví dụ, diisoxyanat, chẳng hạn như HDI hoặc IPDI, để tạo thành các dime, trime hoặc hỗn hợp của dime và trime của diisoxyanat. Các homopolyme phù hợp của polyisoxyanat béo và homopolyme của vòng béo polyisoxyanat, và hỗn hợp của chúng, có thể được điều chế theo các quy trình đã biết. Các quy trình này được mô tả, ví dụ, trong công bố đơn sáng chế Hoa Kỳ số US-A-20110281965, được đính kèm ở đây để tham chiếu.

Theo một phương án ưu tiên của sáng chế, ít nhất một homopolyme của polyisoxyanat béo (a1) là homopolyme của hexametylen-1,6-diisoxyanat (HDI).

Theo một phương án ưu tiên của sáng chế, ít nhất một homopolyme của vòng béo polyisoxyanat (a2) là homopolyme của izophoron diisoxyanat (IPDI).

Các hỗn hợp phù hợp (A) của các homopolyme của HDI và IPDI được sử dụng theo sáng chế có thể được điều chế theo các phương pháp đã biết, như mô tả, ví dụ, trong công bố đơn sáng chế Hoa Kỳ số US-A-20110281965, hoặc có sẵn trên thị trường, ví dụ, như DESMODUR® XP 2489 từ Bayer Material Science.

Các hỗn hợp (A) của các homopolyme của polyisoxyanat béo và các homopolyme của vòng béo polyisoxyanat có thể được áp dụng theo sáng chế, nếu độ nhớt của chúng cho phép xử lý theo các phương pháp đã biết là đổ khuôn, bao kín, đóng gói, hoặc ngâm tẩm. Độ nhớt phù hợp là nằm trong khoảng từ 2000 đến 60'000 mPa s ở 23°C, tốt hơn là từ 8'000 đến 40'000 mPa s ở 23°C. Người ta thấy rằng việc xử lý là khả thi mà không cần thêm vào dung môi hoặc chất pha loãng, nếu độ nhớt của chế

phẩm của các homopolyme này là nằm trong khoảng đã mô tả ở trên. Đáng ngạc nhiên là, thu được các sản phẩm dùng ngoài trời, ví dụ, hệ thống cách điện cho kỹ thuật điện cao thế và trung thế, thể hiện các đặc tính cơ học, điện và điện môi tốt.

Ít nhất một polyol (B) phù hợp để sử dụng theo sáng chế bao gồm các polyete polyol và polyeste polyol. Các polyol này có thể được sử dụng đơn lẻ hoặc trong cách thức kết hợp phù hợp như hỗn hợp.

Ít nhất một polyol (B) phù hợp để phản ứng với thành phần (A). Tốt hơn là ít nhất một polyol (B) có số nhóm chức trung bình đối với nhóm OH từ 2,0 đến 6,0. Tỷ lệ tương đương của các nhóm isoxyanat của các homopolyme của polyisoxyanat (A) so với các nhóm hydroxyl phản ứng isoxyanat của ít nhất một polyol (B) là, ví dụ, từ 0,5:1 đến 1:0,5, tốt hơn là 1:1.

Phản ứng của thành phần (A) với polyeste polyol là ít nhất một polyol (B), tốt hơn là được thực hiện bằng cách duy trì tỷ lệ tương đương của các nhóm isoxyanat đối với các nhóm hydroxyl phản ứng isoxyanat, ví dụ, từ 0,5:1 đến 1:0,5, tốt hơn là từ 0,7:1 đến 1:0,7, đặc biệt là từ 0,9:1 đến 1:0,9.

Polyeste polyol là ít nhất một polyol (B) là các hợp chất có ít nhất hai, tốt hơn là nhiều hơn hai nhóm este, và ít nhất hai nhóm hydroxyl, tốt hơn là nhiều hơn hai nhóm hydroxyl trên mỗi nguyên tử.

Polyeste polyol là ít nhất một polyol (B) là có sẵn trên thị trường, hoặc có thể được điều chế theo các phương pháp đã biết, ví dụ bằng cách este hóa, nếu khả dụng áp với sự có mặt của chất xúc tác, ví dụ axit, bazơ hoặc hợp chất kim loại chuyển tiếp. Este hóa được thực hiện ở nhiệt độ, ví dụ, từ 80°C đến 260°C, tốt hơn là, từ 100°C đến 230°C, cho đến khi sản phẩm hoàn thiện thể hiện các đặc tính mong muốn, ví dụ số hydroxyl hoặc số axit mong muốn. Do nguyên liệu ban đầu phù hợp để điều chế polyeste polyol, có thể xem xét, ví dụ, các axit dicarboxylic béo hoặc axit vòng béo dicarboxylic, các axit dicarboxylic bão hòa hoặc chưa bão hòa, anhydrit của chúng, và rượu polyhydric béo hoặc vòng béo, tốt hơn là diol và triol.

Các axit dicarboxylic phù hợp để điều chế polyeste polyol được chọn từ nhóm bao gồm, ví dụ, axit succinic, axit glutaric, axit adipic, axit pimelic, axit suberic, axit

azelaic, axit sebaxic, axit decandicarboxylic, axit maleic, axit fumaric, axit itaconic, axit hexahydrophthalic và axit tetrahydrophthalic, mà có thể được sử dụng đơn lẻ hoặc dạng hỗn hợp của ít nhất hai hợp chất khác nhau.

Các rượu polyhydric phù hợp để điều chế polyester polyol được chọn từ nhóm bao gồm, ví dụ, 1,2-etandiol, 1,2- và 1,3-propandiol, đồng phân của của butandiol, pentandiol, hexandiol, heptandiol và octandiol, 2-butyl-2-etyl-1,3-propandiol, 1,10-decandiol, 1,12-dodecandiol, 1,2- và 1,4-xyclohexandiol, 1,4-xyclohexan dimetanol, 4,4'-(1-metyletylyden)bisxyclohexanol, 1,2,3-propantriol (glyxerol), 1,1,1-trimetyloletan, 1,2,6,hexantriol, 1,1,1-trimetylolpropan, 2,2-bis(hydroxymetyl)-1,3-propandiol, polyete diol thấp phân tử, chẳng hạn dietylen glycol và dipropylen glycol và hỗn hợp của các rượu này.

Theo các phương án nhất định, polyester polyol được điều chế bằng cách phản ứng axit suxinic hoặc axit adipic với 1,3-butandiol, 1,4-butandiol, 2,2-dimetyl-1,3-propandiol, 2,2,4-trimetyl-1,5-pentandiol, dietylenglycol, glyxerin hoặc 1,1,1-trimetylolpropan.

Các polyester polyol có thể được điều chế theo phương pháp đã biết từ lacton và rượu polyhydric đơn bằng cách phản ứng mở vòng. Lacton phù hợp để điều chế các polyester polyol này là, ví dụ, β -propiolacton, γ -butyrolacton, δ -valerolacton, ϵ -caprolacton, 3,5,5- và 3,3,5-trimetylcaprolacton hoặc hỗn hợp của chúng. Tốt hơn là ϵ -caprolacton. Các rượu polyhydric đề cập ở trên có thể được sử dụng độc lập hoặc dạng hỗn hợp của ít nhất hai rượu polyhydric khác nhau. Việc điều chế các lacton polyester polyol này bằng cách polyme hóa mở vòng thường được sử dụng với sự có mặt của chất xúc tác, ví dụ, các axit Lewis hoặc Broenstedt, hợp chất thiếc hoặc titan hữu cơ ở nhiệt độ từ 20°C đến 200°C, tốt hơn là từ 50°C đến 200°C.

Số nhóm chức trung bình của polyester polyol đối với các nhóm hydroxyl là, ví dụ, từ 2,0 đến 6,0, tốt hơn là từ 2,0 đến 4,0, đặc biệt từ 2,2 đến 3,5.

Số OH của polyester polyol là, ví dụ, từ 100 mg đến 850 mg KOH/g, tốt hơn là từ 350 mg đến 800 mg KOH/g, đặc biệt từ 400 đến 750 mg KOH/g. Số OH có thể được xác định theo DIN 53240 T.2.

Số axit của polyeste polyol là, ví dụ, 5 hoặc thấp hơn 5, tốt hơn là 3 hoặc thấp hơn 3. Số axit có thể được xác định theo DIN 3682.

Polyete polyol là ít nhất một polyol (B) là các hợp chất mà có ít nhất hai, tốt hơn là nhiều hơn hai nhóm ete, và ít nhất hai nhóm hydroxy, tốt hơn là nhiều hơn hai nhóm hydroxyl trên phân tử. Ít nhất hai nhóm ete bao gồm chuỗi chính của polyete polyol.

Polyete polyol là ít nhất một polyol (B) có sẵn trên thị trường, hoặc có thể được điều chế theo phương pháp đã biết, ví dụ, bằng cách alkoxy hóa hợp chất khởi tạo polyhydric phù hợp với alkylen oxit. Một cách phù hợp, các chất xúc tác bazơ hoặc axit được sử dụng để thực hiện alkoxy hóa. Các chất xúc tác bazơ được xem xét là, ví dụ, hydroxit kiềm, chẳng hạn như natri hoặc kali hydroxit, hoặc rượu kiềm, chẳng hạn natri metylat. Các chất xúc tác axit được xem xét là, ví dụ, các axit Lewis, chẳng hạn antimon pentaclorit hoặc bo triflorit eterat, hoặc các xyanua kim loại kép (double metal cyanides - DMC), chẳng hạn thiếc hexaxyno cobaltat. Ở đây cũng xem xét các hợp chất khởi tạo polyhydric dùng trong điều chế các hợp chất polyete polyol có, ví dụ, 2 đến 6, tốt hơn là 3 hoặc 4 nguyên tử hydrogen hoạt tính, chẳng hạn rượu béo với 3 đến 6 nguyên tử cacbon. Các rượu béo phù hợp được lựa chọn từ nhóm bao gồm, ví dụ, etylen glycol, propylen glycol, 1,3-butandiol, 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, neopentyl glycol, dietylen glycol, dipropylen glycol, 1,2,3-propan triol (glyxerol), diglyxerol, 1,1,1-trimetylol etan, 1,2,6-hexantriol, 1,1,1-trimetylol propan, 2,2-bis(hydroxymetyl)-1,3-propandiol (pentaerythritol), 1,2,4- và 1,3,5-trihydroxy xyclohexan và sorbitol. Các amin béo phù hợp được lựa chọn từ nhóm bao gồm, ví dụ, etylen diamin, 1,3-propylen diamin và butylen diamin bao gồm tất cả các đồng phân của chúng, pentylen diamin và hexylen diamin, trong đó một nguyên tử nitơ có thể được thế bởi mono C₁-C₄alkyl. Do C₁-C₄alkyl metyl hoặc etyl có thể được đề cập. Các polyamin béo cũng được lựa chọn từ nhóm bao gồm, ví dụ, dietylen triamin và trietylen tetramin được xem xét. Một nhóm hợp chất khởi tạo polyhydric khác là alkanolamin, ví dụ, etanolamin, dialkanolamin, chẳng hạn dietanolamin, và trialkanolamin, chẳng hạn trietanolamin. Các hợp chất khởi tạo có thể được sử dụng độc lập hoặc dạng hỗn hợp của ít nhất hai hợp chất khác nhau. Các alkylen oxit cho phản ứng alkoxy hóa là, ví dụ, etylen oxit và propylen oxit, mà được chuyển hóa thành hợp chất khởi tạo polyhydric để tạo thành polyete polyol.

Trong một phương án của sáng chế polyete polyol được sử dụng như các chất bổ sung của etylenoxit và/hoặc propylenoxit với 1,2,3-propantriol, 1,1,1-trimetylolpropan, etylendiamin và/hoặc pentaerythritol.

Số nhóm chức trung bình của polyete polyol đối với các nhóm hydroxy là, ví dụ, từ 3,0 đến 6,0, tốt hơn là từ 3,0 đến 5,0, đặc biệt từ 4,0 đến 5,0.

Số OH của polyeste polyol là, ví dụ, từ 80 đến 1000 mg KOH/g, tốt hơn là từ 110 đến 800 mg KOH/g, đặc biệt từ 150 đến 600 mg KOH/g. Số OH có thể được xác định theo DIN 53240 T.2.

Phản ứng của thành phần (A) với polyete polyol là ít nhất một polyol (B), tốt hơn là được thực hiện bằng cách duy trì tỷ lệ tương đương của các nhóm isoxyanat đối với các nhóm hydroxy phản ứng isoxyanat, ví dụ, từ 0,5:1 đến 1:0,5, tốt hơn là từ 0,7:1 đến 1:0,7, đặc biệt từ 0,8:1 đến 1:0,8.

Trong một phương án của sáng chế, ít nhất một polyol (B) là ít nhất một polyete polyol. Tốt hơn là, ít nhất một polyete polyol (B) là một trong các etylen oxit polyete polyol, propylen oxit polyete polyol, và copolyme của etylen và propylen oxit với các nhóm cuối hydroxyl được dẫn xuất từ các hợp chất khởi tạo polyhydric.

Khối lượng phân tử của ít nhất một polyete polyol (B) là, ví dụ, từ 200 đến 10.000, tốt hơn là từ 500 đến 5.000.

Ít nhất một chất độn (C) có sẵn trên thị trường hoặc có thể được điều chế theo các quy trình đã biết, ví dụ, bằng cách silan hóa các chất độn phù hợp với epoxy silan hoặc amino silan. Silic đioxit phù hợp là, ví dụ, silic đioxit dạng tinh thể hoặc vô định hình, đặc biệt là silic đioxit nung chảy.

Tốt hơn là ít nhất một chất độn (C) được chọn, ví dụ, từ nhóm gồm cát thạch anh, bột thạch anh, silic đioxit dạng tinh thể, silic đioxit vô định hình, silic đioxit nung chảy, volastonit, nhôm oxit, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{AlO}(\text{OH})$, và canxi cacbonat, trong đó ít nhất một chất độn có thể được silan hóa.

Lượng chất độn (C) được silan hóa trong chế phẩm thành phẩm có thể khác nhau rất lớn và phụ thuộc vào việc sử dụng chế phẩm. Trường hợp chế phẩm được dùng cho việc sản xuất các hệ thống cách điện cho kỹ thuật điện cao thế và trung thế, lượng chất

độn (C) là, ví dụ, từ 30 phần trăm theo khối lượng đến 75 phần trăm theo khối lượng, tính theo tổng khối lượng của chế phẩm đông rắn được. Trong một phương án, lượng chất độn (C) là, ví dụ, từ 40 phần trăm theo khối lượng đến 75 phần trăm theo khối lượng, tính theo tổng khối lượng của chế phẩm đông rắn được. Trong phương án khác, lượng chất độn (C) là, ví dụ, từ 50 phần trăm theo khối lượng đến 70 phần trăm theo khối lượng, tính theo tổng khối lượng của chế phẩm đông rắn được. Theo một phương án khác nữa, lượng chất độn (C) là, ví dụ, từ 50 phần trăm theo khối lượng to 60 phần trăm theo khối lượng, tính theo tổng khối lượng của chế phẩm đông rắn được.

Các chất phụ gia khác có thể được lựa chọn từ các chất hỗ trợ chế biến để cải thiện các đặc tính lưu biến của chế phẩm đông rắn được. Các hợp chất hydrophobic bao gồm silic, chất làm ướt/chất phân tán, chất làm dẻo, thuốc nhuộm, bột màu, chất pha loãng phản ứng hoặc không phản ứng, chất tăng tính linh hoạt, chất xúc tác, chất chống oxy hóa, chất ổn định ánh sáng, chất chống cháy, xơ, thuốc diệt nấm, thuốc chống đông cứng, chất tăng cường độ dẻo, chất chống tạo bọt, chất chống tĩnh điện, chất bôi trơn, chất chống lắng, chất khử nước và các chất giải phóng khuôn và các chất phụ gia khác thường được sử dụng trong các ứng dụng điện. Những chất phụ gia này đã được biết rõ bởi những người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này.

Trong một phương án chế phẩm đông rắn được chứa:

(A) hỗn hợp của các homopolyme của isoxyanat chứa:

(a1) từ 50 phần trăm theo khối lượng đến 90 phần trăm theo khối lượng của ít nhất một homopolyme của hexametylen-1,6-diisoxyanat, và

(a2) từ 10 phần trăm theo khối lượng đến 50 phần trăm theo khối lượng của ít nhất một homopolyme của izophoron diisoxyanat, đều tính theo tổng khối lượng của (a1) và (a2),

(B) ít nhất một polyete polyol chọn từ các etylen oxit polyete polyol, propylen oxit polyete polyol và copolyme của etylen và propylen oxit với các nhóm cuối hydroxyl chiết xuất từ các hợp chất khởi tạo polyhydric, và

(C) ít nhất một chất độn lựa chọn từ nhóm bao gồm cát thạch anh, bột thạch anh, silic đioxit dạng tinh thể, silic đioxit vô định hình, silic đioxit nung chảy, volastonit,

nhôm oxit, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{AlO}(\text{OH})$, và canxi cacbonat, trong đó ít nhất một chất độn có thể được silan hóa.

Chế phẩm đóng rắn được theo sáng chế không bị dán nhãn R42 và không chứa SVHC, và được phân biệt bởi khả năng thấm nước thấp, độ bền phá hủy khuếch tán nước tốt, phân cách tốt và khả năng chống xói mòn và thời gian bảo quản trong bình dài (khả năng thấm nước thấp, độ bền phá hủy khuếch tán nước tốt, phân cách tốt và khả năng chống xói mòn và thời gian bảo quản trong bình dài (thời gian chờ tốt).

Chế phẩm đóng rắn được theo sáng chế có thể được sử dụng thuận lợi cho việc sản xuất các hệ thống cách điện cho kỹ thuật điện cao thế và trung thế, cụ thể là, các hệ thống cách điện phải chịu môi trường ngoài trời, ví dụ, vật cách điện ngoài trời, sứ xuyên, biến áp đo điện ngoài trời và biến áp phân phối, thiết bị chuyển mạch ngoài trời, thiết bị tự đóng điện, công tắc ngắt tải và cách điện đầu máy.

Các chế phẩm đóng rắn được cũng có thể được dùng để sản xuất các sản phẩm dùng ngoài trời khác, ví dụ, các sản phẩm composit, chẳng hạn ống nước và bình chứa nước, hoặc chất phủ cho các lò lõi rỗng.

Nhiệt độ chuyển pha thủy tinh của các sản phẩm được sản xuất từ chế phẩm nhựa đóng rắn được theo sáng chế có thể được điều chỉnh theo mong muốn, ví dụ, trong khoảng từ 50°C đến 170°C .

Nhìn chung, các hệ thống cách điện được sản xuất bằng các quy trình đúc, đóng kín, đóng gói và ngâm tẩm chẳng hạn đúc trọng lực, đúc chân không, gel hóa áp suất tự động (Automatic pressure gelation - APG), gel hóa áp suất chân không (Vacuum pressure gelation VPG), ngâm, và tương tự.

Quy trình đặc trưng để sản xuất các hệ thống cách điện cho kỹ thuật điện cao thế và trung thế là gel hóa áp suất tự động (automatic pressure gelation - APG).

Trong quy trình APG đặc trưng, một dây dẫn kim loại hoặc một miếng chèn, được gia nhiệt trước và sấy khô, được đặt vào khuôn nằm trong buồng chân không. Sau khi đóng khuôn bằng hệ thống mở và đóng, chế phẩm đóng rắn được phun vào khuôn từ một đầu vào nằm ở đáy khuôn bằng cách tác động áp lực lên bề trộn chế phẩm. Trước khi phun, chế phẩm đóng rắn được thường được giữ ở nhiệt độ vừa phải từ 40 đến 60°C

để đảm bảo tuổi thọ của bể chứa thích hợp, trong khi nhiệt độ của khuôn được giữ ở khoảng 120°C hoặc cao hơn để thu được sản phẩm đúc trong thời gian ngắn hợp lý. Sau khi phun các sản phẩm đông rắn được vào khuôn nóng, chế phẩm hóa cứng khi áp suất áp lên các chế phẩm trong bể trộn được giữ ở khoảng 0,1 đến 0,5 MPa.

Các sản phẩm đúc lớn từ hơn 10 kg chế phẩm có thể được sản xuất thuận tiện bằng quy trình APG trong thời gian ngắn, ví dụ, từ 15 đến 60 phút. Thông thường, sản phẩm đúc ra khỏi khuôn được hóa rắn sau trong một lò hóa rắn riêng biệt để hoàn thành phản ứng của chế phẩm.

Sáng chế cũng đề cập đến quy trình sản xuất các sản phẩm dùng ngoài trời, trong đó chế phẩm đông rắn được sử dụng, chế phẩm này chứa:

(A) hỗn hợp của các homopolyme của polyisoxyanat chứa:

(a1) từ 50 phần trăm đến 90 phần trăm ít nhất một homopolyme của polyisoxyanat béo theo khối lượng, và

(a2) từ 10 phần trăm đến 50 phần trăm ít nhất một homopolyme của polyisoxyanat vòng béo theo khối lượng, đều tính theo tổng khối lượng của (a1) và (a2),

(B) ít nhất một polyol lựa chọn từ nhóm bao gồm polyete polyol và polyeste polyol, và

(C) ít nhất một chất độn lựa chọn từ nhóm bao gồm cát thạch anh, bột thạch anh, silic đioxit, nhôm oxit, titan oxit, ziriconi oxit, $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$, dolomit [$CaMg(CO_3)_2$], $AlO(OH)$, silic nitrit, bo nitrit, nhôm nitrit, silic cacbua, bo cacbua, đá phấn, canxi cacbonat, barit, thạch cao, hydromagnesit, zeolit, đá talc, mica, cao lanh và volastonit, trong đó ít nhất một chất độn có thể được silan hóa.

Các định nghĩa và ưu tiên nêu trên cũng được áp dụng cho quy trình sản xuất các sản phẩm dùng ngoài trời theo sáng chế.

Quy trình theo sáng chế là, một cách cụ thể, hữu ích để sản xuất các sản phẩm được đóng gói cho việc sử dụng ngoài trời thể hiện các đặc tính cơ học, điện học và điện môi tốt.

Trong một phương án của quy trình theo sáng chế, các sản phẩm dùng ngoài trời là các hệ thống cách điện cho kỹ thuật điện cao thế và trung thế, cụ thể là, các hệ thống cách điện sản xuất bằng cách đúc, đóng kín, đóng gói và ngâm tẩm chẳng hạn đúc trọng lực, đúc chân không, gel hóa áp suất tự động (Automatic pressure gelation - APG), gel hóa áp suất chân không (Vacuum pressure gelation VPG), cuốn dây, kéo tạo hình và ngâm. Tốt hơn là gel hóa áp suất tự động (automatic pressure gelation - APG) và đúc chân không, đặc biệt là gel hóa áp suất tự động (automatic pressure gelation - APG).

Các ví dụ của các sản phẩm dùng ngoài trời, mà cũng có thể được sản xuất theo quy trình của sáng chế, là các vật cách điện lõi rỗng bằng cách cuốn dây, hoặc các thanh cách điện composit bằng cách kéo tạo hình.

Theo đó, sáng chế cũng hướng đến các sản phẩm dùng ngoài trời, thu được bằng quy trình theo sáng chế, ví dụ, sản phẩm hệ thống cách điện. Nhiệt độ chuyển pha thủy tinh của sản phẩm là trong cùng một khoảng với các chế phẩm nhựa epoxy nhiệt rắn gốc anhydrit đã biết. Độ bền uốn của sản phẩm là 110 MPa hoặc cao hơn.

Những cách sử dụng khả thi của các sản phẩm hệ thống cách nhiệt được sản xuất theo sáng chế là, ví dụ, thiết bị đóng điện ngoài trời, thiết bị ngắt tải ngoài trời, biến áp đo điện ngoài trời, biến áp phân phối ngoài trời, vật cách điện ngoài trời, sứ xuyên ngoài trời, cách điện đường sắt và các sản phẩm điện để sử dụng trong nhà yêu cầu khả năng phân cách cao và khả năng chống xói mòn và/hoặc độ bền khuếch tán nước, ví dụ, DDT cho các thiết bị phát điện năng lượng gió ở bờ biển.

Cụ thể, các sản phẩm được sản xuất theo quy trình của sáng chế được dùng cho các hệ thống cách điện trung thế vào cao thế (1 kV đến 145 kV).

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ sau đây nhằm mục đích minh họa cho sáng chế. Trừ phi được khẳng định khác, nhiệt độ được nêu là độ C, các phần là các phần theo khối lượng và phần trăm là phần trăm theo khối lượng. Phần theo khối lượng là đề cập đến các phần theo lượng theo tỷ lệ của kilogram đối với lít.

Mô tả các thành phần:

CY184: Nhựa epoxy vòng béo có độ nhớt thấp đương lượng epoxy từ 5,8 đến 6,1 Eq/kg. Nhà cung cấp: Huntsman, Thụy Sĩ.

HY1235BD: Chất làm cứng anhydrit vòng béo dạng lỏng, đã được điều chỉnh. Nhà cung cấp: Huntsman, Đức

DY062: Benzyldimetylamin, chất xúc tác cho epoxy / anhydrit. Nhà cung cấp: Huntsman, Trung Quốc.

W12EST: Silic đioxit được xử lý bằng epoxysilan. Nhà cung cấp: Quarzwerke, Đức.

Apyral 2E: ATH-chất độn. Nhà cung cấp: Nabaltek, Đức

DESMODUR® XP 2489: Hỗn hợp của homopolyme của hexametylen-1,6-diisoxyanat (70 phần trăm theo khối lượng) và của homopolyme của izophoron-diisoxyanat 30 phần trăm theo khối lượng. Nhà cung cấp: Bayer, Đức

Poly G 73-490: Polypropylen glycol, Giá trị OH: 480 đến 500 mg KOH, độ nhớt: 10 Pa s ở 25°C, khối lượng phân tử: 515 g/mol, nhóm chức: 4,5. Nhà cung cấp: American Arch, Hoa Kỳ

Benton SD-2: Chất chống dị ứng nền bentonit. Nhà cung cấp: Elementis Specialties, Hoa Kỳ

Byk 088: Chất khử bọt. Nhà cung cấp: Byk-Chemie, Đức

Byk W969: Chất làm ướt. Nhà cung cấp: Byk-Chemie, Đức

Bột UOP L: Chất chống muối nước (rây phân tử, zeolith). Nhà cung cấp: Honeywell, Hoa Kỳ

Dabco 33LV: Hỗn hợp của 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (trietylen diamin) (33 phần trăm theo khối lượng) và dipropylen glycol (67 phần trăm theo khối lượng), chất xúc tác cho polyuretan. Nhà cung cấp: Air products, Hoa Kỳ

Ví dụ so sánh 1:

CY184 được điều chế ở 80°C trong lò trong 0,5h. Trong một bình thép, 180g HY1235BD được thêm vào 200g CY184 gia nhiệt trước trong khi khuấy trong 5 phút. Sau đó, 740g W12EST được thêm vào hỗn hợp được khuấy theo các phần trong 20 phút. Sau đó, chế phẩm trong bình được gia nhiệt trong lò ở 80°C trong 0,5h, bình được đưa ra khỏi lò, 1,2g DY062 được thêm vào, và việc khuấy được tiếp tục trong 5 phút. Một mẫu nhỏ hỗn hợp mà không có chất độn (W12EST) được dùng để đo thời gian Gel hóa ở 140°C. Chấm dứt việc khuấy và khử khí chế phẩm trong bình cẩn thận bằng chân không trong khoảng 2 đến 3 phút. Chế phẩm được đổ vào trong khuôn nhôm nóng xử lý với chất giải khuôn QZ13 và gia nhiệt trước đến 80°C, để chuẩn bị các mẫu thử có độ dày 4 mm, 6 mm và 10 mm để thử nghiệm. Chế phẩm trong khuôn được khử khí cẩn thận bằng chân không trong khoảng 1 đến 2 phút, và hóa rắn trong lò ở 80°C trong 6h, và ở 140°C trong 10h nữa. Sau khi hóa rắn, mẫu thử được lấy ra khỏi khuôn và để lạnh đến nhiệt độ môi trường xung quanh.

Ví dụ so sánh 2:

Xem trang 500 của sách “Polyurethane” (Kunststoff Handbuch, Band 7, 3. Aufl., ISBN 3-446-16263-1, Hrsg. G. Oertel).

Ví dụ 1:

Buồng phân tán chân không 3L và buồng trộn được gia nhiệt trước ở 100°C. Sau đó, 500g Poly G73-490, 15g Benton SD-2, 5g Byk 088, 15g Byk W969, 10g bột UOP L được cân chính xác và đặt vào trong buồng gia nhiệt trước. Buồng được đóng và khuấy với tốc độ trộn ở 200 rpm và tốc độ phân tán ở 1500 rpm trong 2h trong chân không cho đến khi chế phẩm đồng nhất. Ngưng khuấy và làm lạnh buồng đến 60°C. Sau đó, thêm vào 955g DESMODUR® XP2489 và 1,5 Dabco 33LV vào chế phẩm và tiếp tục khuấy trong 5 phút. Ngưng khuấy lần nữa và thêm vào 1500g (50 phần trăm theo khối lượng) chất độn khô được gia nhiệt trước W12EST vào chế phẩm. Mẫu nhỏ hỗn hợp mà không có chất độn (W12EST) được dùng để đo thời gian Gel hóa ở 140°C. Tiếp tục khuấy với

tốc độ trộn ở 200 rpm và tốc độ phân tán ở 1500 rpm trong 2h trong chân không cho đến khi chế phẩm đồng nhất và không có bong bóng được tạo thành.

Ngưng khuấy và chế phẩm được phun dưới áp lực vào khuôn nhôm nóng xử lý với chất giải phóng khuôn và gia nhiệt trước đến 80°C, để điều chế mẫu thử chiều dày 4 mm, 7 mm và 10 mm để thử nghiệm. Chế phẩm trong khuôn được hóa rắn trong lò ở nhiệt độ 80°C trong 3h, ở 120°C trong 3h nữa và ở 160°C trong 10h nữa. Sau khi hóa rắn, mẫu thử được đưa ra khỏi khuôn và để lạnh đến nhiệt độ môi trường xung quanh.

Ví dụ 2:

Lặp lại ví dụ 1, nhưng 1910g (56 phần trăm theo khối lượng) Apyral 2E gia nhiệt trước được sử dụng thay vì 1500g (50 phần trăm theo khối lượng) W12EST.

Bảng 1: Dữ liệu thử nghiệm

Ví dụ	Ví dụ so sánh 1	Ví dụ so sánh 2	Ví dụ 1	Ví dụ 2
Gel hóa ở 140°C ¹⁾ [phút]	3,4	Không có thông tin	13	13
Tuổi thọ bồn 40°C ²⁾	OK	Không có thông tin	OK	OK
Độ bền uốn ³⁾ [MPa]	146	140 (DIN 53452)	167	74
T _g ⁴⁾ [°C]	111	150	102	102
Thử nghiệm khuếch tán nước ⁵⁾	P ở 12 kV	P ở 12 kV (DIN VDE 0441/1)	P ở 12 kV	P ở 12 kV
Phân cách điện trở ⁶⁾	P	P ở 4,5 kV (DIN VDE 0441/1)	F	P
R 42	F	F	P	P
Thành phần độc tố	F (DY 062)		P	P

1) Phương pháp Gel hóa thường; mẫu thử không có chất độn

2) Mục tiêu > 6 h

3) ISO 527

4) IEC 1006; Đo nhiệt lượng quét vi sai trên Mettler SC 822e (khoảng: 20 đến 250°C ở 10°C /phút)

5) IEC 62217; đun sôi trong 100h

6) IEC 60587; Phân cách ở 3,5 kV (Vượt qua 4 trên 5 mẫu thử)

P = vượt qua thử nghiệm; F = không vượt qua thử nghiệm

Ví dụ so sánh 1 dựa trên sự đóng rắn anhydrit, và đại diện cho chế phẩm trong lĩnh vực dùng để đúc, đóng kín và đóng gói kể từ hơn 40 năm. Nó thể hiện tốt trong mọi khía cạnh, ngoại trừ việc anhydrit được sử dụng có dán nhãn R 42 (có thể gây nhạy cảm với hô hấp) và liệt vào SVHC.

Các ví dụ so sánh 2 là hệ thống PU dựa trên IPDI và polyete polyol, và đại diện cho chế phẩm trong lĩnh vực có liên quan nhất sử dụng cho các sản phẩm dùng ngoài trời. Nó thể hiện tốt trong mọi khía cạnh, ngoại trừ IPDT tự do được dán nhãn R 42 (có thể gây nhạy cảm với hô hấp).

Các chế phẩm theo sáng chế là các ví dụ 1 và 2 đều thể hiện tuổi thọ bền dài, và vượt qua thử nghiệm khuếch tán nước. Hiệu quả cơ học có thể so được với các hệ thống trong lĩnh vực hiện đang được sử dụng.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình sản xuất sản phẩm dùng ngoài trời trong đó sử dụng chế phẩm đóng rắn được, chế phẩm này chứa:

(A) hỗn hợp của các homopolyme của polyisoxyanat chứa:

(a1) từ 50 phần trăm đến 90 phần trăm ít nhất một homopolyme của polyisoxyanat béo theo khối lượng, và

(a2) từ 10 phần trăm đến 50 phần trăm ít nhất một homopolyme của polyisoxyanat vòng béo theo khối lượng, mỗi loại đều tính theo tổng khối lượng của (a1) và (a2),

(B) ít nhất một polyol được chọn từ nhóm bao gồm polyete polyol và polyeste polyol, và

(C) ít nhất một chất độn được chọn từ nhóm bao gồm cát thạch anh, bột thạch anh, silic đioxit, nhôm oxit, titan oxit, ziricon oxit, $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$, dolomit [$CaMg(CO_3)_2$], $AlO(OH)$, silic nitrit, bo nitrit, nhôm nitrit, silic cacbua, bo cacbua, đá phấn, canxi cacbonat, barit, thạch cao, hydromagnesit, zeolit, đá talc, mica, cao lanh và volastonit, trong đó ít nhất một chất độn có thể được silan hóa, và

trong đó sản phẩm ngoài trời là hệ thống cách điện cho kỹ thuật điện được sản xuất bằng cách đưa chế phẩm đóng rắn vào quy trình đúc, đóng kín, đóng gói hoặc ngâm tẩm.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó hệ thống cách điện cho kỹ thuật điện được sản xuất bằng quy trình gel hóa áp suất tự động (automatic pressure gelation - APG), hoặc đúc chân không.

3. Sản phẩm thu được từ quy trình theo điểm 1 hoặc 2.

4. Sản phẩm thu được từ quy trình theo điểm 1 hoặc 2, để sử dụng trong các hệ thống chuyển mạch trung thế và cao thế và như là biến áp đo điện trung thế và cao thế.