(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) **1-0038650**

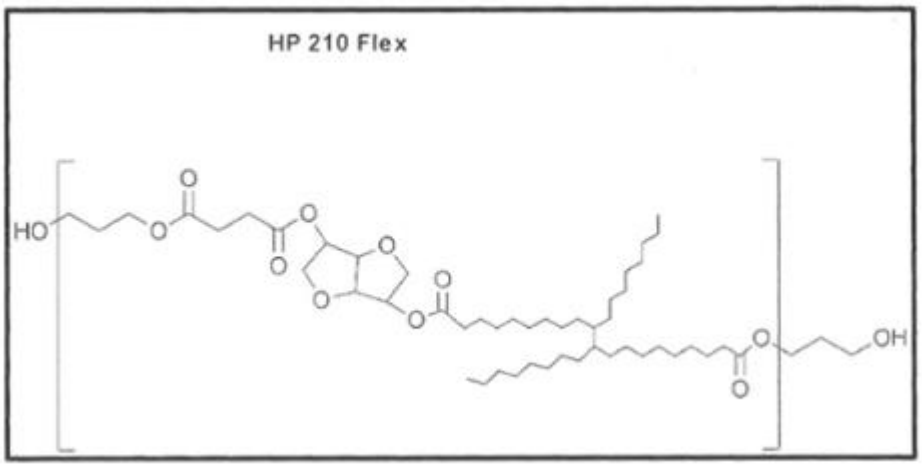
(51)[7] **C08G 18/42**; C08G 18/10; C08G 18/12; C08G 18/28; C09D 175/06; C08G 18/34; C08G 18/66; C08G 18/75; C08G 18/08; C08G 18/32

(13) **B**

(21) 1-2019-01941
(22) 25/09/2017
(86) PCT/US2017/053184 25/09/2017
(87) WO2018/058016 29/03/2018
(30) 62/399,423 25/09/2016 US
(45) 26/02/2024 431
(43) 25/07/2019 376A
(73) PTT GLOBAL CHEMICAL PUBLIC COMPANY LIMITED (TH)
555/1 Energy Complex, Building A, 14th-18th Floor, Vibhavadi Rangsit Road, Chatuchak, Bangkok, Thailand
(72) TERWILLEGAR, Arne, Matthew (US); DENNISTON, Charliss (US).
(74) Công ty Luật TNHH T&G (TGVN)

(54) HỆ POLYURETAN HAI THÀNH PHẦN, THỂ PHÂN TÁN POLYURETAN CHỨA NƯỚC VÀ POLYURETAN DẺO NHIỆT ĐƯỢC TẠO RA BẰNG CÁCH CHO HỆ POLYURETAN HAI THÀNH PHẦN NÀY PHẢN ỨNG

(57) Sáng chế đề cập đến hệ polyuretan hai thành phần, polyuretan dẻo nhiệt, thể phân tán polyuretan và uretan acrylat có thể hóa rắn bởi UV có nguồn gốc từ polyeste polyol. Polyeste polyol với hàm lượng cao các vật liệu sinh học có thể tái tạo được tạo ra theo sáng chế cho thấy không có vấn đề về màu sắc hoặc mùi và được sử dụng trong sản xuất polyuretan hai thành phần, uretan dẻo nhiệt, thể phân tán polyuretan và polyeste và polyeste/uretan acrylat với các tính chất vật lý nổi trội.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế thuộc lĩnh vực sản xuất polyuretan hai thành phần, uretan dẻo nhiệt, thể phân tán polyuretan, polyeste acrylat và polyeste uretan acrylat với các tính chất vật lý nổi trội. Cụ thể hơn, sáng chế đề cập đến quy trình tổng hợp polyuretan hai thành phần, uretan dẻo nhiệt, thể phân tán polyuretan, polyeste acrylat và polyeste uretan acrylat bằng cách sử dụng polyeste polyol tính năng cao với tỷ lệ cao của hàm lượng có thể tái tạo sinh học có nguồn gốc từ các nguồn sinh học.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Polyeste polyol đã được sản xuất trong vài thập kỷ bằng cách sử dụng các monome có nguồn gốc từ các hydrocacbon hóa thạch để sử dụng trong hệ uretan bao gồm polyuretan hai thành phần, uretan dẻo nhiệt, thể phân tán polyuretan, polyeste acrylat và polyeste uretan acrylat. Trong những năm gần đây, đã có sự quan tâm ngày càng tăng trong công nghiệp uretan để thay thế các monome có nguồn gốc từ dầu mỏ được sử dụng trong quá trình tổng hợp polyeste polyol bằng các monome có thể tái tạo có nguồn gốc từ các nguồn sinh học. Các ví dụ về các monome có thể tái tạo sinh học là hữu ích trong quá trình tổng hợp polyeste polyol bao gồm, nhưng không bị giới hạn ở 1,3-propandiol, axit suxinic, axit dime, và isosorbit. Bằng cách sử dụng hỗn hợp các monome có thể tái tạo sinh học, có thể sản xuất polyeste polyol với hàm lượng trên cơ sở sinh học là 95% hoặc lớn hơn hữu ích trong hệ uretan.

Một số sản phẩm thương mại và vật liệu có nguồn gốc từ các nguồn sinh học có thể tái tạo cung cấp giải pháp thay thế cho các sản phẩm và vật liệu tương tự hiện có có nguồn gốc từ các nguồn dầu mỏ. Mặc dù có mong muốn sử dụng các sản phẩm thương mại có nguồn gốc từ các nguồn sinh học có thể tái tạo, nhưng đã có một lo ngại rằng các tính chất vật lý của các sản phẩm và vật liệu có nguồn gốc từ các nguồn sinh học có thể tái tạo có thể không thể đáp ứng các tính chất vật lý của các sản phẩm và vật liệu tương tự có nguồn gốc từ các nguồn dầu mỏ. Cảm nhận phổ biến về các sản phẩm và vật liệu có nguồn gốc từ các nguồn sinh học có thể tái tạo bao gồm sự e ngại màu sắc kém, mùi

hôi và tính năng kém. Kết quả là, đã có sự miễn cưỡng trong việc sử dụng các sản phẩm và vật liệu có nguồn gốc từ các nguồn sinh học. Tốt nhất, các sản phẩm và vật liệu có nguồn gốc từ nguồn sinh học được pha loãng với các sản phẩm và vật liệu tương tự có nguồn gốc từ nguồn dầu mỏ để đạt được các tính chất vật lý mong muốn như độ bền kéo, độ giãn dài, độ bám dính và khả năng chống mài mòn. Mục đích của sáng chế là phát triển một phương pháp sản xuất nhằm tạo ra polyeste polyol không chỉ chứa một tỷ lệ rất cao hàm lượng tái tạo sinh học mà còn thể hiện các tính chất cơ học vượt trội và phù hợp lý tưởng để sử dụng trong các hệ uretan tính năng cao.

Sáng chế đề xuất quy trình sản xuất một số polyeste polyol bằng cách sử dụng vật liệu có nguồn gốc từ các nguồn sinh học. Các polyeste polyol có nguồn gốc từ các nguồn sinh học theo sáng chế là hữu ích trong một số ứng dụng bao gồm tổng hợp polyuretan hai thành phần, uretan dẻo nhiệt, thể phân tán polyuretan, polyeste acrylat và polyeste uretan acrylat với các tính chất vật lý mong muốn.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề xuất quy trình sản xuất hệ polyuretan bao gồm polyuretan hai thành phần, uretan dẻo nhiệt, thể phân tán polyuretan, polyeste acrylat và polyeste uretan acrylat. Hệ polyuretan theo sáng chế có nguồn gốc từ polyeste polyol với tỷ lệ cao của hàm lượng có thể tái tạo sinh học.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất quy trình sản xuất polyeste polyol với tỷ lệ cao của hàm lượng có thể tái tạo sinh học. Theo một khía cạnh được ưu tiên của phương án này, polyeste polyol được tạo ra theo sáng chế chứa ít nhất 50% hàm lượng có thể tái tạo sinh học. Nói chung, theo phương án này, polyeste polyol được tạo ra bằng cách sử dụng axit carboxylic đa chức và rượu polyhydric. Theo một khía cạnh được ưu tiên, axit carboxylic đa chức là axit dicarboxylic và rượu polyhydric là diol. Theo một khía cạnh được ưu tiên khác nữa của phương án này, cả axit dicarboxylic và diol được sử dụng để sản xuất polyeste polyol đều có nguồn gốc từ các nguồn sinh học có thể tái tạo. Theo một khía cạnh của phương án này, axit suxinic có nguồn gốc từ các nguồn sinh học được sử dụng làm nguồn axit dicarboxylic. Theo một khía cạnh khác của phương án này, axit adipic có nguồn gốc từ các nguồn sinh học hoặc nguồn dầu mỏ được

sử dụng làm nguồn axit dicarboxylic. Theo một khía cạnh của phương án này, 1,3-propandiol có nguồn gốc từ các nguồn sinh học được sử dụng làm nguồn diol trong quá trình sản xuất polyeste polyol. Theo một khía cạnh khác nữa của phương án này, isosorbit có nguồn gốc từ các nguồn sinh học được sử dụng làm nguồn diol. Theo một khía cạnh khác của phương án này, axit dime được sử dụng trong quá trình sản xuất polyeste polyol mềm dẻo có nguồn gốc từ các nguồn sinh học.

Theo một phương án khác của sáng chế, polyeste polyol thông dụng có tên HP 210 (High Performance (tính năng cao) 210) với trị số hydroxyl là 200 – 220 và độ chức là ~2,1 được đề xuất. Theo một khía cạnh của phương án này, polyeste HP 210 thông dụng được tạo ra bằng cách sử dụng axit suxinic, 1,3-propandiol và isosorbit có thể tái tạo. HP 210 đem lại điểm khởi đầu tốt với sự cân bằng của độ mềm dẻo và độ cứng cần thiết để sản xuất các loại polyuretan khác nhau theo sáng chế. Theo một khía cạnh của phương án này, polyeste polyol cứng và được liên kết ngang cao có tên HP 310 (High Performance 310) với trị số hydroxyl là 310-340 và độ chức là 2,5 được đề xuất. Theo một khía cạnh khác nữa của phương án này, phiên bản mềm dẻo của polyeste polyol có tên HP 210 Flex (High Performance 210 Flex) được đề xuất. Polyeste polyol HP 210 Flex là giống với polyeste polyol HP 210 với trị số hydroxyl là 200 -220 và độ chức là ~2,1 nhưng có thêm độ mềm dẻo được tạo ra cho khung polyme.

Theo một phương án khác của sáng chế, quy trình sản xuất uretan hai thành phần được đề xuất. Theo một khía cạnh của phương án này, polyeste polyol được tạo ra bằng cách sử dụng axit suxinic, axit isophtalic và 1,6-hexandiol được cho phản ứng với isoxyanat để tạo thành uretan hai thành phần. Theo một khía cạnh khác của phương án này, polyeste polyol được tạo ra bằng cách sử dụng axit adipic, axit isophtalic và 1,6-hexandiol được cho phản ứng với isoxyanat để tạo thành uretan hai thành phần. Theo một khía cạnh khác nữa của phương án này, polyeste polyol HP 210 được tạo ra bằng cách sử dụng axit suxinic có thể tái tạo, 1,3-propandiol có thể tái tạo, và isosorbit có thể tái tạo được cho phản ứng với isoxyanat để tạo thành uretan thông dụng. Theo một khía cạnh khác nữa của phương án này, polyeste polyol cứng và được liên kết ngang cao HP 310 được cho phản ứng với isoxyanat để tạo thành polyuretan có cấu trúc vật lý cứng. Theo một khía cạnh khác nữa của phương án này, polyeste polyol mềm dẻo HP 210 Flex

được cho phản ứng với isoxyanat để tạo thành polyuretan mềm dẻo. Các thuật ngữ uretan hai thành phần, uretan thông dụng và polyuretan mềm dẻo được sử dụng trong bản mô tả này là đã biết rõ đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này.

Theo một phương án khác của sáng chế, quy trình được đề xuất để điều chế thể phân tán polyuretan sử dụng một hoặc nhiều loại polyeste polyol. Theo một khía cạnh của phương án này, polyeste polyol thông dụng được sử dụng để điều chế thể phân tán polyuretan. Theo khía cạnh khác theo sáng chế, polyeste polyol cứng và được liên kết ngang cao được sử dụng để điều chế thể phân tán polyuretan. Theo một khía cạnh khác của phương án này, polyeste polyol mềm dẻo được sử dụng để điều chế thể phân tán polyuretan.

Theo một phương án khác của sáng chế, quy trình được đề xuất để điều chế uretan dẻo nhiệt bằng cách sử dụng một hoặc nhiều loại polyeste polyol. Theo một khía cạnh của phương án này, polyeste polyol thông dụng HP 56 được sử dụng để điều chế uretan dẻo nhiệt.

Theo một phương án khác nữa theo sáng chế, quy trình sản xuất polyeste acrylat và polyeste uretan acrylat bằng cách sử dụng polyeste polyol có nguồn gốc từ các nguồn sinh học được đề xuất.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Các hình vẽ và bảng sau đây được đưa vào để minh họa các khía cạnh nhất định theo sáng, và không được xem là các phương án loại trừ. Đối tượng được bộc lộ có thể được sửa đổi, thay đổi, kết hợp và tương đương đáng kể về hình thức và chức năng, như được thực hiện bởi các người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này và có dựa vào phần mô tả này.

Fig.1 thể hiện cấu trúc hóa học tổng quát của polyeste polyol tính năng cao (HP 56, và HP 210) được tạo ra bằng cách sử dụng axit suxinic, isosorbit và 1,3-propandiol có thể tái tạo sinh học. Được thể hiện trên hình vẽ này là cấu trúc của tiền chất polyme bao gồm isosorbit và axit suxinic và cấu trúc của sản phẩm polyeste polyol đại diện.

Fig.2 thể hiện cấu trúc hóa học của polyeste polyol mềm dẻo tính năng cao HP 210 Flex được tạo ra bằng cách sử dụng axit suxinic có thể tái tạo sinh học, isosorbit có thể tái tạo sinh học, 1,3-propandiol có thể tái tạo sinh học và axit dime Radiacid 0976.

Fig.3 thể hiện cấu trúc hóa học của uretan dẻo nhiệt được tạo ra bằng cách sử dụng polyeste polyol thông dụng tính năng cao HP 56, isoxyanat MDI và 1,4-butandiol.

Fig.4 thể hiện cấu trúc hóa học của thể phân tán polyuretan được tạo ra bằng cách sử dụng polyeste polyol thông dụng tính năng cao HP 210, polyeste polyol mềm dẻo tính năng cao HP 210 Flex, polyeste polyol chứa axit isophtalic (IPA), axit adipic (AA) và 1,6-hexandiol (HDO) và polyeste polyol chứa axit isophtalic (IPA), axit suxinic (SAC) và 1,6-hexandiol (HDO).

Fig.5 thể hiện cấu trúc hóa học của uretan acrylat được tạo ra bằng cách sử dụng polyeste polyol thông dụng tính năng cao HP 210.

Fig.6 thể hiện sự so sánh độ bền kéo của các polyuretan khác nhau được điều chế theo sáng chế. Ban đầu, các polyeste polyol khác nhau được điều chế và sau đó được cho phản ứng với isoxyanat như được mô tả trong ví dụ 16 để tạo ra polyuretan tương ứng. Polyuretan HP 210 có nguồn gốc từ HP 210 Polyol được mô tả trong ví dụ 3. Polyuretan HP 310 có nguồn gốc từ HP 310 Polyol được mô tả trong ví dụ 4. Polyuretan HP 210 Flex có nguồn gốc từ HP 210 Flex Polyol được mô tả trong ví dụ 5. Polyuretan HDO AA có nguồn gốc từ polyeste polyol thu được bằng phản ứng của 1,6-hexandiol với axit adipic như trong ví dụ 9. Polyuretan HDO SAC có nguồn gốc từ polyeste polyol thu được bằng phản ứng của 1,6-hexandiol với axit suxinic như trong ví dụ 8. Độ bền kéo của các chế phẩm polyuretan khác nhau được xác định theo quy trình được mô tả trong ASTM D638.

Fig.7 thể hiện sự so sánh độ giãn dài khi chảy dẻo của các polyuretan khác nhau được điều chế theo sáng chế. Ban đầu, các polyeste polyol khác nhau được điều chế và sau đó được cho phản ứng với isoxyanat như được mô tả trong ví dụ 16 tạo ra polyuretan tương ứng. Polyuretan HP 210 có nguồn gốc từ HP 210 Polyol được mô tả trong ví dụ 3. Polyuretan HP 310 có nguồn gốc từ Polyeste polyol HP 310 được mô tả trong ví dụ 4. Polyuretan 210 Flex có nguồn gốc từ HP 210 Flex Polyol được mô tả trong ví dụ 5. Polyuretan HDO AA có nguồn gốc từ polyeste polyol thu được bằng phản ứng của 1,6-hexandiol với axit adipic như trong ví dụ 9. Polyuretan HDO SAC có nguồn gốc từ polyeste polyol thu được bằng phản ứng của 1,6-hexandiol với axit suxinic như trong ví

dụ 8. Độ bền kéo của các chế phẩm polyuretan khác nhau được xác định theo quy trình được mô tả trong ASTM D638.

Fig.8 thể hiện sự so sánh màu sắc của uretan acrylat có chứa các vật liệu có nguồn gốc sinh học được điều chế theo sáng chế (được thể hiện bên trái) và uretan acrylat có nguồn gốc từ dầu mỏ có bán trên thị trường (được thể hiện bên phải). HP 210 polyeste polyol được điều chế theo quy trình được mô tả trong Ví dụ 3 được xử lý bằng isophoron diisoxyanat và các chất phản ứng khác theo quy trình được mô tả trong ví dụ 20 để tạo thành uretan acrylat có chứa vật liệu có nguồn gốc sinh học.

Mô tả chi tiết sáng chế

Thuật ngữ "trên cơ sở sinh học" như được sử dụng ở đây dùng để chỉ polyeste polyol với ít nhất khoảng 50% khối lượng hoặc nhiều hơn các hàm lượng thu được trực tiếp hoặc gián tiếp từ các monome có nguồn gốc từ vật liệu có thể tái tạo. Thuật ngữ "có thể tái tạo sinh học" cũng được sử dụng thay thế lẫn nhau với thuật ngữ "trên cơ sở sinh học" và "có thể tái tạo".

Như được định nghĩa trong sáng chế, vật liệu sinh học có thể tái tạo bao gồm bất kỳ vật liệu nào có nguồn gốc từ thực vật hoặc động vật trái ngược với các vật liệu có nguồn gốc từ vật liệu hóa dầu. Thuật ngữ "vật liệu sinh học có thể tái tạo" cũng được sử dụng thay thế lẫn nhau với thuật ngữ "sinh khối". Thuật ngữ "sinh khối" như được sử dụng trong sáng chế dùng để chỉ các hydrat cacbon, đường, glyxerol và vật liệu lignoxenluloza có nguồn gốc từ tài nguyên thực vật có thể tái tạo có thể được sử dụng trong sản xuất lên men các monome hữu ích trong sáng chế. Các monome như axit suxinic, 1,3-propandiol và dẫn xuất của nó có nguồn gốc từ các vật liệu sinh học có thể tái tạo được gọi là "có nguồn gốc sinh khối" hoặc "trên cơ sở sinh học" hoặc "có thể tái tạo sinh học" hoặc "có thể tái tạo". Mặt khác, axit suxinic, 1,3-propandiol và các dẫn xuất của nó có nguồn gốc từ vật liệu hóa dầu được gọi là "có nguồn gốc hóa dầu" hoặc "trên cơ sở hóa dầu".

Các monome trên cơ sở sinh học hữu ích trong sáng chế có thể được phân biệt với các monome được sản xuất theo các phương pháp truyền thống liên quan đến vật liệu dầu mỏ trên cơ sở hàm lượng cacbon-14 của chúng theo phương pháp ASTM-

D6866 do Hiệp hội Thử nghiệm và Vật liệu Hoa Kỳ cung cấp (American Society of Testing and Materials). Bức xạ vũ trụ tạo ra ^{14}C ("cacbon phóng xạ") trong tầng bình lưu bằng cách bắn phá nơ-tron của nitơ. Các nguyên tử ^{14}C kết hợp với nguyên tử oxy trong khí quyển tạo thành $^{14}CO_2$ nặng, mà ngoại trừ trong phân rã phóng xạ, không thể phân biệt với cacbon dioxit thông thường. Nồng độ CO_2 và tỷ lệ $^{14}C/^{12}C$ là đồng nhất trên toàn cầu và do thực vật sử dụng, nên tỷ lệ $^{14}C/^{12}C$ được giữ lại bởi sinh khối trong khi hàm lượng ^{14}C trong vật liệu hóa thạch, có nguồn gốc từ biến đổi năng lượng quang hợp, đã phân rã do thời gian bán hủy ngắn 5730 năm của nó. Bằng phương pháp phân tích tỷ lệ ^{14}C trên ^{12}C, có thể xác định tỷ lệ cacbon có nguồn gốc từ nhiên liệu hóa thạch so với cacbon có nguồn gốc sinh khối. Công bố đơn sáng chế quốc tế số WO2009/155085 A2 và bằng sáng chế Mỹ số 6,428,767 cung cấp chi tiết về việc sử dụng phương pháp ASTM-D6866 để xác định phần trăm hàm lượng cacbon có nguồn gốc sinh khối trong chế phẩm hóa học. Các chi tiết liên quan đến phương pháp xác định niên đại bằng cacbon được bộc lộ trong bằng sáng chế Mỹ số 6,428,767, được đưa vào đây bằng cách viện dẫn. Ghi chú ứng dụng từ Perkin Elmer có tiêu đề "Differentiation between Fossil and Biofuels by Liquid Scintillation Beta Spectrometry – Direct Method" cung cấp các chi tiết về các phương pháp liên quan đến tiêu chuẩn ASTM Standard D6866.

Trong bước thứ nhất, sáng chế đề xuất quy trình điều chế polyeste polyol bằng cách sử dụng một hoặc nhiều axit dicarboxylic monome và một hoặc nhiều diol. Theo các phương án được ưu tiên, axit dicarboxylic monome và diol có nguồn gốc từ các nguồn sinh học có thể tái tạo. Trong bước thứ hai, sáng chế đề xuất quy trình sản xuất một hoặc các hệ polyuretan khác bằng cách sử dụng polyeste polyol được tạo ra trong bước thứ nhất theo sáng chế. Theo một phương án, sáng chế đề xuất quy trình sản xuất hệ polyuretan hai thành phần bằng cách sử dụng một hoặc các polyeste polyol khác với ít nhất 50% thành phần trên cơ sở sinh học. Theo một phương án khác, sáng chế đề xuất quy trình sản xuất một hoặc các thể phân tán polyuretan khác bằng cách sử dụng polyeste polyol với ít nhất 50% thành phần trên cơ sở sinh học. Theo một phương án khác, sáng chế đề xuất quy trình sản xuất polyeste uretan acrylat bằng cách sử dụng polyeste polyol với ít nhất 50% thành phần trên cơ sở sinh học.

Polyeste polyol trên cơ sở sinh học được điều chế bằng phản ứng của axit carboxylic đa chức monome và rượu polyhydric có nguồn gốc từ các nguồn sinh học trong phản ứng este hóa. Theo một phương án được ưu tiên theo sáng chế, axit carboxylic đa chức là axit dicarboxylic và rượu polyhydric là diol. Phản ứng este hóa có thể được thực hiện với một loạt các monome để tổng hợp polyeste. Một số axit carboxylic đa chức và rượu polyhydric có thể được sử dụng. Danh sách các axit carboxylic đa chức (hoặc các alkyl este của chúng) thích hợp cho sáng chế bao gồm nhưng không giới hạn ở: axit suxinic, axit glutaric, axit pimelic, axit undecanoic, axit dodecanoic, axit dodecandioic, axit subaric, axit azelaic, axit sebaxic, axit adipic, anhydrit phtalic; dimetyl terephtalat, axit terephtalic, axit isophtalic, anhydrit 1,8-naphtalic, axit 1,8-naphtalic dicarboxylic, 1,8-dimetyl naphtalat, dimetyl isophtalat, axit phtalic, chất kết lắng dimetyl terephtalat, chất kết lắng anhydrit phtalic, anhydrit pyromellitic, anhydrit mellitic, axit mellitic, anhydrit trimellitic, anhydrit 3,3′4,4′-benzophenon tetracarboxylic, axit 3,3′4,4′-benzophenon tetracarboxylic, axit trimellitic, polyme tái chế polyetylen terephtalat, polyme tái chế polybutylen terephtalat, polyme nguyên sinh polyetylen terephtalat, polyme nguyên sinh polybutylen terephtalat, hỗn hợp của chúng và các chất tương tự.

Các ví dụ được ưu tiên của rượu polyhydric thích hợp để sử dụng trong điều chế polyeste polyol bao gồm glyxerin, etylen glycol, dietylen glycol, trietylen glycol, tetraetylen glycol, propylen glycol, dipropylen glycol, tripropylen glycol, tetrapropylen glycol, trimetylen glycol, 1,1,1-trimetylol etan, 1,2,3-trimetylolpropan, pentaerythritol, và poly(oxyalkylen) polyol trong đó mỗi đơn vị lặp lại chứa hai đến bốn nguyên tử cacbon có nguồn gốc từ phản ứng trùng hợp cộng etylen oxit, propylen oxit, hoặc butylen oxit và các hỗn hợp của chúng.

Polyeste polyol trên cơ sở sinh học có trị số hydroxyl (OH) nằm trong khoảng từ 25 đến 330, đặc biệt là từ 40 đến 130, đặc biệt hơn là từ 50 đến 100.

Polyeste polyol chứa 30,8% isosorbit, 49,8% axit suxinic và 19,3% 1,3-propandiol sẽ có trị số hydroxyl lý thuyết là 56,1 và độ chức OH là 2,0. Polyeste polyol này có thể được sử dụng để tổng hợp số lượng hoặc sản phẩm polyuretan bất kỳ. Tuy

nhiên, nếu tất cả các chất phản ứng được phản ứng ban đầu trong quy trình một giai đoạn, các nhóm hydroxyl treo sẽ là bậc hai; vì các nhóm hydroxyl bậc nhất của 1,3-propandiol sẽ ưu tiên phản ứng trước. Mặc dù polyeste polyol thu được là đủ, song đây không phải là vật liệu khởi đầu lý tưởng cho quá trình tổng hợp hệ polyuretan. Sáng chế đề xuất quy trình hai giai đoạn được cải biến để sản xuất polyeste polyol với các đặc tính mong muốn.

Theo sáng chế, trong phản ứng liên quan đến axit suxinic, 1,3-propandiol và isosorbit, thay vì phản ứng cả ba thành phần trong một bước để đạt được chỉ số axit mong muốn, 1,3-propandiol được bổ sung vào trong hai giai đoạn hoặc theo một khía cạnh được ưu tiên của phương án này, 1,3-propandiol chỉ được bổ sung vào trong giai đoạn thứ hai. Trong giai đoạn thứ nhất, tất cả các isosorbit sẽ phản ứng với axit suxinic và khi 1,3-propandiol được bổ sung vào trong giai đoạn thứ hai, nó sẽ tạo ra polyeste polyol cuối cùng trong đó các nhóm hydroxyl còn lại sẽ chủ yếu là các nhóm hydroxyl bậc nhất. Nhìn chung, mong muốn rằng việc bổ sung 1,3-propandiol trong giai đoạn thứ hai sẽ có tác dụng trans-este hóa các nhóm chức axit của isosorbit sucxinat polyeste và do đó sẽ tái tạo các hydroxyl bậc hai. Tuy nhiên, bản chất bị cản trở của các liên kết isosorbit sẽ có tác dụng làm giảm tốc độ transeste hóa và kết quả là polyeste polyol tạo ra sẽ có những lợi ích sau trong quá trình một bước: (1) đa số các nhóm hydroxyl là các nhóm hydroxyl bậc nhất; (2) polyeste polyol thu được có độ ổn định thủy phân tăng; (3) quá trình phản ứng có thời gian chu kỳ giảm (thời gian nấu cần thiết để phản ứng polyeste); và (4) đáng ngạc nhiên là các sản phẩm uretan thu được từ việc sử dụng polyeste polyol được điều chế theo sáng chế có các đặc tính cơ học vượt trội

Việc cải thiện hơn nữa về tính năng cơ học của polyeste polyol được điều chế như được mô tả có thể đạt được bằng cách bổ sung một lượng nhỏ vật liệu ba chức. Nếu khối lượng phân tử của polyeste polyol thu được quá cao, nó sẽ không còn là chất lỏng hoặc chất rắn vô định hình khi hoàn thành quá trình tổng hợp. Thay vào đó, nó sẽ tạo thành gel polyme hóa trong lò phản ứng và sẽ không thể sử dụng làm vật liệu thô để tổng hợp uretan. Tuy nhiên, nếu một phần của vật liệu ba chức được giữ cho đến khi kết thúc và sau đó được trộn sau, sản phẩm polyeste polyol vẫn là chất lỏng và đáng ngạc nhiên là thể hiện tính năng của vật liệu được liên kết ngang cao. Hơn nữa, ngay cả khi

việc bổ sung tất cả các monome liên kết ngang tạo ra polyeste polyol có các đặc tính chất lỏng khả thi, thì độ nhớt và tính chất vật lý thu được của uretan sẽ kém hơn polyeste trải qua quá trình trong đó một phần của monome ba chức được trộn ở cuối quá trình sản xuất polyeste polyol.

Sáng chế cũng đề cập đến việc tổng hợp hệ polyuretan từ polyeste polyol được mô tả theo sáng chế khi được kết hợp với polyisoxyanat, (các) chất xúc tác, và một hoặc nhiều chất phụ gia hoặc hợp chất phụ trợ tùy ý như các tác nhân liên kết ngang và các chất độn.

Các polyisoxyanat có thể được sử dụng trong sáng chế bao gồm polyisoxyanat béo, vòng béo, aryl béo và thơm có ít nhất 2 nhóm isoxyanat. Để sản xuất bọt dạng tấm (slabstock) mềm dẻo, polyisoxyanat thơm được ưu tiên. Các ví dụ về polyisoxyanat thơm thích hợp bao gồm các chất đồng phân 4,4′, 2,4′ và 2,2′ của diphenylmetan diisoxyanat (MDI), hỗn hợp của chúng và hỗn hợp MDI monome và polyme, toluen-2,4- và 2,6-diisoxyanat (TDI), m- và p-phenylendiisoxyanat, clophenylen-2,4-diisoxyanat, diphenylen-4,4′-diisoxyanat, 4,4′-diisoxyanat-3,3′-dimetyldiphenyl, 3-metyldiphenyl-metan-4,4′-diisoxyanat và diphenyletediisoxyanat và 2,4,6-triisoxyanatotoluen và 2,4,4′-triisoxyanatodiphenylete.

Các hỗn hợp của isoxyanat có thể được sử dụng, như các hỗn hợp có bán trên thị trường của các chất đồng phân 2, 4 và 2, 6 của toluen diisoxyant. Các hỗn hợp TDI/MDI cũng có thể được sử dụng. Các tiền chất polyme trên cơ sở MDI hoặc TDI được tạo ra bởi polyol cũng có thể được sử dụng. Các tiền chất polyme kết thúc bằng isoxyanat được điều chế bằng phản ứng của lượng dư polyisoxyanat với các polyol, bao gồm các polyol được amin hóa hoặc các imin/enamin của chúng, hoặc các polyamin.

Các ví dụ về polyisoxyanat béo bao gồm etylen diisoxyanat, 1,6-hexametylen diisoxyanat (HDI), isophoron diisoxyanat (IPDI), xyclohexan 1,4-diisoxyanat, 4,4′-dixyclohexylmetan diisoxyanat (H_{12}MDI), các chất tương tự đã bão hòa của các isoxyanat thơm nêu trên và các hỗn hợp của chúng.

Các polyisoxyanat được ưu tiên là toluen-2, 4- và 2, 6-diisoxyanat hoặc MDI hoặc hỗn hợp của TDI/MDI hoặc tiền chất polyme được tạo ra từ đó.

Một hoặc nhiều chất xúc tác cho phản ứng của polyeste polyol với polyisoxyanat có thể được sử dụng. Chất xúc tác uretan thích hợp bất kỳ có thể được sử dụng, bao gồm các hợp chất amin bậc ba, amin với các nhóm phản ứng isoxyanat và các hợp chất hữu cơ kim loại. Các chất xúc tác amin bậc ba làm ví dụ bao gồm trietylendiamin, N-metylmorpholin, N, N-dimetylxyclohexylamin, pentametyldietylentriamin, tetrametyletylendiamin, bis (dimetylaminoetyl)ete, 1-metyl-4-dimetylaminoetyl-piperazin, 3-metoxy-N-dimetylpropylamin, N-etylmorpholin; dimetyletanolamin, N-cocomorpholin, N,N-dimetyl-N′,N′-dimetyl isopropylpropylendiamin, N,N-dietyl-3-dietylamino-propylamin và dimetylbenzylamin. Các chất xúc tác hữu cơ kim loại làm ví dụ bao gồm chất xúc tác bismut hữu cơ, thủy ngân hữu cơ, chì hữu cơ, sắt (III) hữu cơ và thiếc hữu cơ, với chất xúc tác thiếc hữu cơ được ưu tiên trong số đó. Chất xúc tác thiếc thích hợp bao gồm thiếc (II) clorua, muối thiếc của axit carboxylic như dibutyl thiếc dilaurat, và thiếc (II) octoat, cũng như các hợp chất hữu cơ kim loại khác. Chất xúc tác để trime hóa polyisoxyanat, dẫn đến polyisoxyanurat, như alkoxit kim loại kiềm cũng có thể tùy ý được sử dụng ở đây. Lượng chất xúc tác amin nói chung có thể thay đổi từ 0,02 đến 5 phần trăm trong công thức. Lượng chất xúc tác hữu cơ kim loại thường có thể thay đổi từ 0,001 đến 1 phần trăm trong công thức.

Tác nhân liên kết ngang hoặc kéo dài mạch có thể được bổ sung vào dưới dạng chất phụ gia hoặc hợp chất phụ trợ, nếu muốn. Các tác nhân liên kết ngang hoặc kéo dài mạch bao gồm các rượu polyhydric có khối lượng phân tử thấp như etylen glycol, dietylen glycol, 1,4-butandiol và glyxerin; amin polyol có khối lượng phân tử thấp như dietanolamin và trietanolamin; các polyamin như etylen diamin, xylylendiamin, và metylen-bis(o-cloanilin).

Các sản phẩm polyuretan được tạo ra liên tục hoặc không liên tục, bằng cách bơm, rót, phun, đúc và cán. Các sản phẩm polyuretan này được sản xuất trong điều kiện đúc hoặc nở tự do, có hoặc không có chất giải phóng, lớp phủ trong khuôn, hoặc lớp lót

hoặc lớp bao bất kỳ đặt trong khuôn. Bọt dạng tấm mềm dẻo được điều chế thuận tiện bằng cách trộn các thành phần bọt và phân phối chúng vào máng hoặc khu vực khác nơi hỗn hợp phản ứng sẽ phản ứng, nở tự do trong khí quyển (đôi khi dưới màng hoặc lớp mềm dẻo khác) và hóa rắn. Trong sản xuất bọt dạng tấm mềm dẻo quy mô thương mại phổ biến, các thành phần bọt hoặc các hỗn hợp khác nhau được bơm độc lập vào đầu trộn, nơi chúng được trộn và phân phối trên băng tải được lót bằng giấy hoặc chất dẻo. Sự tạo bọt và hóa rắn xảy ra trên băng tải để tạo thành khối bọt. Các bọt thu được thường có tỷ trọng từ 10 kg/m^3 đến tối đa 80 kg/m^3. Khoảng được ưu tiên là từ 10 kg/m^3 đến 60 kg/m^3 và tốt hơn nữa là tỷ trọng từ 10 kg/m^3 đến 50 kg/m^3. Theo một phương án được ưu tiên hơn nữa, bọt dạng tấm mềm dẻo có tỷ trọng 40 kg/m^3 hoặc ít hơn.

Theo một phương án khác, sáng chế đề xuất quy trình sản xuất thể phân tán polyuretan. Trong quá trình sản xuất thể phân tán polyuretan, có thể sử dụng số lượng polyeste polyol bất kỳ với hàm lượng có thể tái tạo sinh học mong muốn. Theo khía cạnh được ưu tiên nhất định của phương án này, năm loại polyeste polyol sau đây được sử dụng trong sáng chế: (1) polyeste đối chứng được tổng hợp từ axit isophtalic, axit adipic và 1,6-hexandiol với trị số hydroxyl nằm trong khoảng 200 – 220 và độ chức theo lý thuyết là 2,0; (2) polyeste polyol trên cơ sở sinh học, tiêu chuẩn, gồm axit isophtalic, axit suxinic và 1,6-hexandiol với trị số hydroxyl nằm trong khoảng 200 – 220 và độ chức theo lý thuyết là 2,0; (3) vật liệu polyeste polyol tính năng cao, thông dụng, bao gồm HP 210 nêu trên với trị số hydroxyl nằm trong khoảng 200 – 220 và độ chức theo lý thuyết là 2,1; (4) vật liệu polyeste polyol tính năng cao mềm dẻo HP 110 Flex nêu trên với trị số hydroxyl là khoảng 78 và độ chức theo lý thuyết là 2,1; (5) vật liệu polyeste polyol tính năng cao HP 56 nêu trên với trị số hydroxyl khoảng 728 và độ chức theo lý thuyết là 2,1.

Bằng cách sử dụng polyeste polyol được mô tả trong đoạn nêu trên, có thể tổng hợp thể phân tán polyuretan bằng cách sử dụng isoxyanat như isophoron diisoxyanat (IPDI), amin trietyl amin (TEA) trung hòa và etylen diamin kéo dài mạch và theo quy trình xử lý axeton hoặc NMP. Thông thường, đối với quy trình xử lý axeton, polyeste polyol và axeton được nạp vào bình thủy tinh và bình thủy tinh này được làm ấm đến nhiệt độ hồi lưu trong môi trường nitơ. Trong bước tiếp theo, axit 2,2-

bis(hydroxymetyl)propionic (DMPA) và TEA được bổ sung vào, sau đó bổ sung từ từ IPDI và chất xúc tác để bắt đầu phản ứng. Trong quá trình phản ứng, việc chuẩn độ xác định isoxyanat được thực hiện để đảm bảo đạt được thông số kỹ thuật phù hợp của sản phẩm cuối cùng. Sau khi đạt được thông số kỹ thuật mong muốn, nước được bổ sung vào, tiếp đó bổ sung etylen diamin. Vào cuối phản ứng, axeton được chưng cất để thu được thể phân tán polyuretan. Tuy nhiên, cần phải hiểu rằng thể phân tán polyuretan theo phương án hiện tại có thể được tạo ra bằng cách sử dụng các loại polyeste polyol khác có nguồn gốc từ nguồn sinh học có thể tái tạo và bằng cách sử dụng isoxyanat thay thế.

Theo một phương án khác, sáng chế đề xuất quy trình sản xuất uretan acrylat sử dụng polyeste polyol thông dụng có nguồn gốc từ các nguồn sinh học có thể tái tạo nêu trên, isophoron diisoxyanat (IPDI) và 2-hydroxyetyl acrylat (HEA). Tuy nhiên, cần phải hiểu rằng uretan acrylat theo phương án hiện tại có thể được tạo ra bằng cách sử dụng các loại polyeste polyol khác có nguồn gốc từ các nguồn sinh học có thể tái tạo và sử dụng các isoxyanat thay thế và các monome acrylat chức hydroxyl thay thế.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các chú thích chung

Xác định chỉ số axit: Khoảng 1,00 - 2,00 gam mẫu được bổ sung vào bình Erlenmeyer, tiếp đó bổ sung khoảng 75 ml toluen. Mẫu được hòa tan bằng thanh khuấy. Bình có thể được gia nhiệt để hòa tan mẫu. Sau khi mẫu được hòa tan, 75 ml dung dịch chỉ số axit bao gồm 2/3 (thể tích/thể tích) toluen và 1/3 (thể tích/thể tích) metanol và 3-5 ml phenolphtalein 2% trong etanol trong tổng thể tích 1.000 ml được bổ sung vào. Sau khi bổ sung dung dịch chỉ số axit, dung dịch được chuẩn độ bằng kali hydroxit (KOH) 0,1N trong metanol đến điểm cuối màu hồng. Chỉ số axit được tính theo công thức sau: Chỉ số axit = [V x N x 56,1] / Khối lượng mẫu (g) trong đó V là thể tích tính bằng mililít của dung dịch KOH được bổ sung vào và N là nồng độ đương lượng của dung dịch KOH.

Xác định trị số hydroxyl: Dung dịch chất phản ứng anhydrit axetic được điều chế bằng cách trộn 60 ml anhydrit axetic, 7,2g axit p-toluensulfonic và 180 ml etyl axetat.

Dung dịch pyridin-nước được điều chế bằng cách bổ sung khoảng 3 ml pyridin cho mỗi 1 ml nước. Để xác định trị số hydroxyl, khoảng 0,75 đến 5,0 gam mẫu được cân trong bình axetyl hóa 250 ml. Khối lượng của mẫu được sử dụng để phân tích trị số hydroxyl phụ thuộc vào trị số hydroxyl kỳ vọng. 5ml chất phản ứng anhydrit axetic được bổ sung vào mỗi bình và gắn vào bình ngưng tụ không khí. Mẫu trống chất phản ứng được điều chế song song, không có mẫu nhưng có thể tích tương ứng của chất phản ứng. Các bình được nhúng đến mức chất lỏng trong bể 70-72°C và được tạo xoáy cho đến khi tất cả các vật liệu rắn được nóng chảy và trộn kỹ. Sau khi gia nhiệt dung dịch ở 70-72°C trong một giờ, các bình được lấy ra và làm nguội trong ít nhất 10 phút trong bể nhiệt độ trong phòng. 2 ml nước DI được bổ sung vào mỗi bình, qua thiết bị ngưng tụ không khí, tiếp đó bổ sung 10 ml dung dịch pyridin-nước thông qua thiết bị ngưng tụ không khí. Các bình được tạo xoáy mạnh để trộn kỹ các chất. Các bình được đưa trở lại bể 70-72°C trong 10 phút để hoàn thành quá trình thủy phân chất phản ứng anhydrit axetic dư và được tạo xoáy với các khoảng thời gian cách đều. Các bình được lấy ra và làm lạnh trong bể làm mát trong ít nhất 10 phút. Thiết bị ngưng tụ được loại bỏ và 1ml dung dịch chất chỉ thị màu đỏ cresol - màu xanh thymol được bổ sung vào bình. Thanh khuấy từ được bổ sung vào các bình và các mẫu và mẫu trống được chuẩn độ bằng cách sử dụng kali hydroxit 0,5N trong metanol. Điểm kết thúc của mẫu trống là màu xanh đậm không có vết màu đỏ. Điểm kết thúc của mẫu phụ thuộc vào màu của mẫu, nhưng thường là màu xanh xám đậm với sự biến mất của vết màu đỏ cuối cùng. Các mẫu được gia nhiệt dưới nước nóng để giải phóng dấu vết axit còn sót lại bất kỳ ngay trước khi kết thúc việc chuẩn độ. Trị số hydroxyl được tính như sau: [(ml KOH trong mẫu trống - ml KOH trong mẫu) * N KOH * 56,1] / gam mẫu.

Xác định phần trăm isoxyanat: Phần trăm isoxyanat được xác định bằng quy trình sau. Trong một bình, 40 ml dibutylamin được bổ sung vào 500 ml toluen và dung dịch thu được gọi là dung dịch DBA. Khi xác định phần trăm isoxyanat, 1,0-3,0 gam mẫu thử được bổ sung vào 50 ml toluen trong bình Erlenmeyer 250 ml và đặt trên đĩa khuấy cho đến khi mẫu thử được hòa tan hoàn toàn. Khi mẫu được hòa tan hoàn toàn, 20 ml dung dịch DBA và 2 giọt chất chỉ thị màu xanh bromophenol được bổ sung vào, sau đó chuẩn độ bằng axit clohydric 0,5N trong isopropanol cho đến khi màu tím của dung dịch chuyển sang điểm cuối màu vàng sáng. "Mẫu trống" chỉ chứa 50 ml toluen, 20 ml dung

dịch DBA và chất chỉ thị màu xanh bromophenol được điều chế và chuẩn độ theo cùng một cách. Tổng thể tích axit clohydric 0,5N được bổ sung vào để đạt đến điểm cuối cho cả hai dung dịch "mẫu trống" và "mẫu" được ghi lại. Phần trăm isoxyanat của mẫu thử được tính theo công thức sau: Phần trăm isoxyanat = [(thể tích của axit clohydric 0,5N được bổ sung vào "mẫu trống" - thể tích của axit clohydric 0,5N được bổ sung vào "mẫu") x 2,101] / khối lượng mẫu.

Việc xác định tổng hàm lượng chất rắn của các mẫu polyuretan được thực hiện theo phương pháp trong ASTM D4906-95. Việc xác định độ nhớt của các mẫu polyuretan được thực hiện theo phương pháp trong ASTM D445-15a. Việc xác định độ cứng của các mẫu polyuretan được thực hiện theo phương pháp trong ASTM D2240. Việc xác định đặc tính bám dính của các mẫu polyuretan được thực hiện theo phương pháp trong ASTM D3359. Việc xác định đặc tính kéo của các mẫu polyuretan được thực hiện theo phương pháp trong ASM D638. Các quy trình ASTM để xác định các tính chất vật lý khác nhau của các mẫu polyuretan là đã biết bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này.

Ví dụ 1

Polyeste polyol HDO-SAC-axit isophtalic (Myr113-132)

1456 gam 1,6-hexandiol ("HDO") được bổ sung vào hỗn hợp chứa 393 gam axit isophtalic và 652 gam axit suxinic ("SAC") và được nấu ở 205°C cho đến khi chỉ số axit xuống dưới 20. Tại thời điểm này, 0,63 gam chất xúc tác Reaxis C-256 được bổ sung vào và tiếp tục nấu ở 205°C cho đến khi chỉ số axit đạt giá trị dưới 1. Trị số hydroxyl của polyeste polyol HDO-axit isophtalic-SAC thu được được thấy là 206,7.

Ví dụ 2

Polyeste polyol HDO-AA-axit isophtalic (Myr113-137)

1391 gam 1,6-hexandiol ("HDO") được bổ sung vào hỗn hợp chứa 747 gam axit adipic ("AA") và 364 gam axit isophtalic và được nấu ở 205°C cho đến khi chỉ số axit xuống dưới 20. Tại thời điểm này, 0,63 gam chất xúc tác Reaxis C-256 được bổ sung vào và tiếp tục nấu ở 205°C cho đến khi chỉ số axit đạt giá trị dưới 1. Trị số hydroxyl của polyeste polyol thu được được thấy là 215.

Ví dụ 3

Polyeste polyol HP 210 (Myr113-128)

Trong bình thủy tinh, 1223 gam isosorbit có thể tái tạo sinh học, 240 gam 1,3-propandiol có thể tái tạo sinh học, 224 gam trimetylol propan, 1976 gam axit suxinic có thể tái tạo sinh học, 9,9 gam Anox 1315 (Addivant; chất chống oxy hóa để làm giảm đến mức tối thiểu sự tạo màu) và 0,68 gam chất xúc tác Reaxis C-256 được bổ sung vào và được nấu ở 210°C dưới nitơ trong 13 giờ để đạt tới chỉ số axit khoảng 120. Trong quá trình nấu ban đầu này, axit suxinic có thể tái tạo sinh học phản ứng với nhóm hydroxyl bậc hai trên isosorbit có thể tái tạo sinh học thay cho nhóm hydroxyl bậc nhất trên 1,3-propandiol có thể tái tạo sinh học và trimetylol propan. Vào cuối quá trình nấu ban đầu này, 875 gam 1,3-propandiol có thể tái tạo sinh học được bổ sung vào và việc nấu được tiếp tục ở 205°C cho đến khi chỉ số axit đạt dưới 20. Tại thời điểm này, 0,68 gam chất xúc tác Reaxis C-256 được bổ sung vào và việc nấu được tiếp tục cho đến khi chỉ số axit là dưới 1. Trị số hydroxyl của sản phẩm cuối cùng là 253,6.

Polyeste polyol HDO-AA-axit isophtalic, polyeste polyol HDO-SAC-axit isophtalic và polyeste polyol tính năng cao 210 (HP 210) được thử nghiệm về độ pH, tổng hàm lượng chất rắn và độ nhớt của chúng và các kết quả được nêu trong Bảng 1.

Ví dụ 4

Polyeste polyol HP 310 (Myr113-140)

92 gam HP 210 polyol được điều chế như được mô tả trong ví dụ 3 nêu trên được trộn với 8 gam trimetylol propan dưới nitơ ở 80°C. Trị số hydroxyl của sản phẩm thu được là 333.

Ví dụ 5

Polyeste polyol HP 210 Flex (Myr113- 130)

Trong bình thủy tinh, 358 gam isosorbit có thể tái tạo sinh học, 47 gam 1,3-propandiol có thể tái tạo sinh học, 434 gam axit suxinic có thể tái tạo sinh học, 3,9 gam Anox 1315 (chất chống oxy hóa để làm giảm đến mức tối thiểu sự tạo màu) và 0,3 gam chất xúc tác Reaxis C-256 được bổ sung vào và được nấu ở 210°C dưới nitơ trong 9 giờ

để đạt tới chỉ số axit khoảng 120. Trong quá trình nấu ban đầu này, axit suxinic phản ứng với nhóm hydroxyl bậc hai trên isosorbit có thể tái tạo sinh học thay cho nhóm hydroxyl bậc nhất trên 1,3-propandiol có thể tái tạo sinh học và trimetylol propan. Vào cuối quá trình nấu ban đầu này, 65,7 gam trimetylol propan, 410 gam 1,3-propandiol và 701 gam Radiacid 0976 (Oleon; axit dime để làm tăng tính mềm dẻo) được bổ sung vào và việc nấu được tiếp tục ở 205°C cho đến khi chỉ số axit đạt dưới 20. Tại thời điểm này, 0,3 gam chất xúc tác Reaxis C-256 được bổ sung vào và việc nấu được tiếp tục cho đến khi chỉ số axit là dưới 1. Trị số hydroxyl của sản phẩm cuối cùng là 253,6. Cũng có thể sử dụng axit trime như PRIPOL 1040 (Croda International Plc., East York Shire, United Kingdom) thay cho axit dime trong quá trình điều chế polyeste polyol mềm dẻo.

Ví dụ 6

Polyeste polyol HP 110 Flex (Myr173-46)

Trong bình thủy tinh, 248 gam isosorbit có thể tái tạo sinh học, 262 gam axit suxinic có thể tái tạo sinh học, 641 gam Radiacid 0976 (Oleon; axit dime để làm tăng tính mềm dẻo), 3,2 gam Anox 1315 (Addivant; chất chống oxy hóa để làm giảm đến mức tối thiểu sự tạo màu) và 0,24 gam chất xúc tác Reaxis C-256 được bổ sung vào và được nấu ở 210°C dưới nitơ trong 9 giờ để đạt tới chỉ số axit khoảng 120. Trong quá trình nấu ban đầu này, axit suxinic phản ứng với nhóm hydroxyl bậc hai trên isosorbit thay cho nhóm hydroxyl bậc nhất trên 1,3-propandiol có thể tái tạo sinh học và trimetylol propan. Vào cuối quá trình nấu ban đầu này, 22,8 gam trimetylol propan, 304 gam 1,3-propandiol có thể tái tạo sinh học và 132 gam axit suxinic có thể tái tạo sinh học được bổ sung vào và việc nấu được tiếp tục ở 205°C cho đến khi chỉ số axit đạt dưới 20. Tại thời điểm này, 0,24 gam chất xúc tác Reaxis C-256 được bổ sung vào và việc nấu được tiếp tục cho đến khi chỉ số axit là dưới 1. Trị số hydroxyl của sản phẩm cuối cùng là 78.

Ví dụ 7

Polyeste polyol HP 56 (Myr160-44)

Trong bình thủy tinh, 722 gam isosorbit, 1247 gam axit suxinic, 160 gam 1,3-propandiol, 5 gam Anox 1315 (Addivant; chất chống oxy hóa để làm giảm đến mức tối thiểu sự tạo màu) và 0,5 gam chất xúc tác Reaxis C-256 được bổ sung vào và được nấu ở 210°C dưới nitơ trong 9 giờ để đạt tới chỉ số axit khoảng 150. Trong quá trình nấu ban

đầu này, axit suxinic phản ứng với nhóm hydroxyl bậc hai trên isosorbit thay cho nhóm hydroxyl bậc nhất trên 1,3-propandiol. Vào cuối quá trình nấu ban đầu này, 331 gam 1,3-propandiol được bổ sung vào và việc nấu được tiếp tục ở 205°C cho đến khi chỉ số axit đạt dưới 20. Tại thời điểm này, 0,5 gam chất xúc tác Reaxis C-256 được bổ sung vào và việc nấu được tiếp tục cho đến khi chỉ số axit là dưới 1. Trị số hydroxyl của sản phẩm cuối cùng là 72,8.

Ví dụ 8

Polyeste polyol HDO-SAC

1378 gam 1,6-hexandiol được bổ sung vào hỗn hợp chứa 1122 gam axit suxinic và được nấu ở 205°C cho đến khi chỉ số axit là dưới 20. Tại thời điểm này, 0,63 gam chất xúc tác Reaxis C-256 được bổ sung vào và việc nấu ở 205°C được tiếp tục cho đến khi chỉ số axit đạt giá trị dưới 1. Trị số hydroxyl của polyeste polyol HDO-SAC thu được được thấy là 108.

Ví dụ 9

Polyeste polyol HDO-Adipat

1261 gam 1,6-hexandiol được bổ sung vào hỗn hợp chứa 1239 gam axit adipic và được nấu ở 205°C cho đến khi chỉ số axit xuống dưới 20. Tại thời điểm này, 0,63 gam chất xúc tác Reaxis C-256 được bổ sung vào và việc nấu ở 205°C được tiếp tục cho đến khi chỉ số axit đạt giá trị dưới 1. Trị số hydroxyl của polyeste polyol thu được được thấy là 95.

Ví dụ 10

Thể phân tán polyuretan polyeste polyol HDO-Adipic-Isophtalic (Myr113-144)

Trong môi trường nitơ, 100 gam polyeste polyol HDO-AA-axit isophtalic được điều chế như trong ví dụ 2 nêu trên, 56,6 gam axeton, 12,8 gam axit 2,2-bis(hydroxymetyl)propionic (DMPA) và 8,7 gam trimetylamin (TEA) được bổ sung vào bình thủy tinh và khuấy cho đến khi DMPA được hòa tan. Trong bước tiếp theo, 96,6 gam isophoron diisoxyanat được bổ sung từ từ trong 15 phút, tiếp đó bổ sung 0,08 gam dibutyl thiếc dilaureat và phản ứng được cho tiến hành cho đến khi phần trăm của isoxyanat là dưới 5% hoặc giữ không đổi. Trong bước tiếp theo, 363,9 gam nước được

bổ sung vào theo hàm mũ, tiếp đó bổ sung 8,2 gam etylen diamin. Nhiệt độ được tăng từ từ để chưng cất hết axeton.

Ví dụ 11

Thể phân tán polyuretan polyeste polyol HDO-SAC-Isophtalic (Myr113-146)

Trong môi trường nitơ, 100 gam polyeste polyol HDO-SAC-axit isophtalic được điều chế như trong ví dụ 1 nêu trên, 55,4 gam axeton, 12,4 gam axit 2,2-bis(hydroxymetyl)propionic (DMPA) và 8,4 gam trimetylamin (TEA) được bổ sung vào bình thủy tinh và khuấy cho đến khi DMPA được hòa tan. Trong bước tiếp theo, 93 gam isophoron diisoxyanat được bổ sung từ từ trong 15 phút, tiếp đó bổ sung 0,08 gam dibutyl thiếc dilaureat và phản ứng được cho tiến hành cho đến khi phần trăm của isoxyanat là dưới 5% hoặc giữ không đổi. Trong bước tiếp theo, 356,3 gam nước được bổ sung vào theo hàm mũ, tiếp đó bổ sung 7,9 gam etylen diamin. Nhiệt độ được tăng từ từ để chưng cất hết axeton.

Ví dụ 12

Thể phân tán polyuretan polyeste polyol HP 210 (Myr113-148)

Trong môi trường nitơ, 100 gam polyeste polyol HP 210 thông dụng được điều chế như trong ví dụ 3 nêu trên, 60,7 gam axeton, 13,7 gam axit 2,2-bis(hydroxymetyl)propionic (DMPA) và 9,3 gam trimetylamin (TEA) được bổ sung vào bình thủy tinh và khuấy cho đến khi DMPA được hòa tan. Trong bước tiếp theo, 110,3 gam isophoron diisoxyanat được bổ sung từ từ trong 15 phút, tiếp đó bổ sung 0,09 gam dibutyl thiếc dilaureat và phản ứng được cho tiến hành cho đến khi phần trăm của isoxyanat là dưới 5% hoặc giữ không đổi. Trong bước tiếp theo, 390 gam nước được bổ sung vào theo hàm mũ, tiếp đó bổ sung 9,4 gam etylen diamin. Nhiệt độ được tăng từ từ để chưng cất hết axeton.

Thể phân tán polyuretan được mô tả trong các ví dụ 10, 11, và 12 được thử nghiệm về độ cứng lắc đập (ASTM D4366), độ bám dính khắc chéo (ASTM D3359), và độ cứng (ASTM D2240). Các kết quả từ các phân tích vật lý này được nêu trong các bảng 1 và 2.

Ví dụ 13

Thể phân tán polyuretan polyeste polyol HP 110 Flex

Bình phản ứng sạch được nạp 131,15 gam Vestanat H12MDI (Evonik Corporation, Parsippany, NJ, USA) và việc khuấy được bắt đầu. 728,57 gam HP 110 Flex được bổ sung vào, và phản ứng được gia nhiệt đến 75°C. Sau đó, 0,051 gam dibutyl thiếc dilaureat được bổ sung vào, và phản ứng được để cho tỏa nhiệt. Sau khi sự tỏa nhiệt giảm, lượng isoxyanat được kiểm tra và 106 gam N-metyl-2-pyrolidon được bổ sung vào phản ứng. Nhiệt độ được điều chỉnh để duy trì nhiệt độ khoảng 90°C và 67,1 gam axit 2,2-bis(hydroxymetyl)propionic (DMPA) được bổ sung vào bình phản ứng. Phản ứng được cho tiến hành trong khi theo dõi lượng isoxyanat. Khi lượng isoxyanat nằm trong khoảng mong muốn cho thấy sự kết thúc phản ứng của tiền chất polyme, bình phản ứng được làm nguội xuống khoảng 78°C. Sau đó, tiền chất polyme được chuyển vào thùng chứa tiền chất polyme và 1,0 đương lượng trietylamin (TEA) được bổ sung vào. Nhiệt độ được giữ khoảng 78°C. Khối lượng thích hợp của nước để đạt được 35% hàm lượng chất rắn trong PUD cuối cùng được bổ sung vào thùng phân tán, ngoài 0,02% khối lượng của chất khử bọt DEE FO® PI40 (Munzing) trên mỗi mẻ. Dung dịch tiền chất polyme/TEA được bổ sung đều đặn vào nước trong thùng phân tán kết hợp với khuấy thích hợp để phân tán. Thể phân tán được trộn trong 10 phút khi mà việc bổ sung tiền chất polyme được hoàn tất, và sau đó dung dịch chứa nước với 15% hydrazin được bổ sung vào thể phân tán kết hợp với khuấy trộn mạnh. Phản ứng được theo dõi sự kết thúc bằng cách kiểm tra lượng isoxyanat sử dụng FTIR. Khi vết isoxyanat vẫn còn, phản ứng được làm nguội và được cho chảy qua túi lọc 100µm.

Ví dụ 14

Thể phân tán polyuretan polyeste polyol HDO – AA

Bình phản ứng sạch được nạp 131,15 gam Vestanat H12MDI (Evonik Corporation, Parsippany, NJ, USA) và việc khuấy được bắt đầu. 728,57 gam polyeste polyol Piothane® 67-1000 (Panolam Industries International LLC, Shelton CT) có nguồn gốc từ 1,6-hexandiol và axit adipic) được bổ sung vào, và phản ứng được gia nhiệt đến 75°C. Sau đó, 0,051 gam dibutyl thiếc dilaureat được bổ sung vào, và phản ứng được để cho tỏa nhiệt. Sau khi sự tỏa nhiệt giảm, lượng isoxyanat được kiểm tra và 106 gam N-metyl-2-pyrolidon được bổ sung vào phản ứng. Nhiệt độ được điều chỉnh

để duy trì nhiệt độ khoảng 90°C và 67,1 gam axit 2,2-bis(hydroxymetyl)propionic (DMPA) được bổ sung vào bình phản ứng. Phản ứng được cho tiến hành trong khi theo dõi lượng isoxyanat. Khi lượng isoxyanat nằm trong khoảng mong muốn cho thấy sự kết thúc phản ứng của tiền chất polyme, bình phản ứng được làm nguội xuống khoảng 78°C. Sau đó, tiền chất polyme được chuyển vào thùng chứa tiền chất polyme và 1,0 đương lượng trietylamin (TEA) được bổ sung vào. Nhiệt độ được giữ khoảng 78°C. Khối lượng thích hợp của nước để đạt được 35% hàm lượng chất rắn trong PUD cuối cùng được bổ sung vào thùng phân tán, ngoài 0,02% khối lượng của chất khử bọt DEE FO® PI40 (Munzing) trên mỗi mẻ. Dung dịch tiền chất polyme/TEA được bổ sung đều đặn vào nước trong thùng phân tán kết hợp với khuấy thích hợp để phân tán. Thể phân tán được trộn trong 10 phút khi mà việc bổ sung tiền chất polyme được hoàn tất, và sau đó dung dịch chứa nước với 15% hydrazin được bổ sung vào thể phân tán kết hợp với khuấy trộn mạnh. Phản ứng được theo dõi sự kết thúc bằng cách kiểm tra lượng isoxyanat sử dụng FTIR. Khi vết isoxyanat vẫn còn, phản ứng được làm nguội và được cho chảy qua túi lọc 100µm.

Ví dụ 15

Thể phân tán polyuretan polycacbonat polyol

Bình phản ứng sạch được nạp 131,15 gam Vestanat H12MDI (Evonik) và việc khuấy được bắt đầu. Hỗn hợp gồm các polycacbonat polyol Oxymer HD-112 và Oxymer HD-56 (Perstrop Holdings AB, Sweden) kết hợp với trimetyol propan được tạo ra để đạt được độ chức và trị số hydroxyl giống như HP 110 Flex. 728,57 gam vật liệu polycacbonat này được bổ sung vào bình phản ứng, và phản ứng được gia nhiệt đến 75°C. Sau đó, 0,051 gam dibutyl thiếc dilaureat được bổ sung vào, và phản ứng được để cho tỏa nhiệt. Sau khi sự tỏa nhiệt giảm, lượng isoxyanat được kiểm tra và 106 gam N-metyl-2-pyrolidon được bổ sung vào phản ứng. Nhiệt độ được điều chỉnh để duy trì nhiệt độ khoảng 90°C và 67,1 gam axit 2,2-bis(hydroxymetyl)propionic (DMPA) được bổ sung vào bình phản ứng. Phản ứng được cho tiến hành trong khi theo dõi lượng isoxyanat. Khi lượng isoxyanat nằm trong khoảng mong muốn cho thấy sự kết thúc phản ứng của tiền chất polyme, bình phản ứng được làm nguội xuống khoảng 78°C. Sau đó, tiền chất polyme được chuyển vào thùng chứa tiền chất polyme và 1,0 đương lượng trietylamin (TEA) được bổ sung vào. Nhiệt độ được giữ khoảng 78°C. Khối lượng thích

hợp của nước để đạt được 35% hàm lượng chất rắn trong PUD cuối cùng được bổ sung vào thùng phân tán, ngoài 0,02% khối lượng của chất khử bọt DEE FO® PI40 (Munzing) trên mỗi mẻ. Dung dịch tiền chất polyme/TEA được bổ sung đều đặn vào nước trong thùng phân tán kết hợp với khuấy thích hợp để phân tán. Thể phân tán được trộn trong 10 phút khi mà việc bổ sung tiền chất polyme được hoàn tất, và sau đó dung dịch chứa nước với 15% hydrazin được bổ sung vào thể phân tán kết hợp với khuấy trộn mạnh. Phản ứng được theo dõi sự kết thúc bằng cách kiểm tra lượng isoxyanat sử dụng FTIR. Khi vết isoxyanat vẫn còn, phản ứng được làm nguội và được cho chảy qua túi lọc 100µm.

Để kiểm tra độ ổn định thủy phân, các màng đã hóa rắn sau đó được cắt thành các dải đồng nhất. Các dải này sau đó được đặt vào buồng ẩm ở độ ẩm tương đối 100% và 120°F (48,89°C) trong 500 giờ. Các dải được lấy ra định kỳ và đo độ bền kéo. Dữ liệu được thể hiện trong Bảng 3.

Ví dụ 16

Tạo ra vật đúc uretan

Polyeste polyol HP 210, HP 310, HP 210 Flex, HDO-axit adipic và HDO-axit suxinic được điều chế như được mô tả trong các ví dụ 3, 4, 5, 8, và 9 nêu trên được bảo quản trong các điều kiện khô. Vật đúc uretan sau đó được tạo ra bằng cách trộn bằng tay một lượng thích hợp của polyeste polyol, 100 ppm dibutyl thiếc dilaureat (DBTDL) và isoxyanat với chỉ số là 1,05 (tỷ lệ đương lượng NCO/OH). Hỗn hợp này được rót vào khuôn xương chó và bắt đầu hóa rắn ở 40°C với nỗ lực để giảm sự giữ bọt. Sau quá trình gel hóa ban đầu, vật đúc hình xương chó được để hóa rắn qua đêm ở nhiệt độ trong phòng và sau đó được hóa rắn sau ở 90°C trong bốn giờ. Thử nghiệm cơ học cuối cùng được thực hiện ít nhất bảy ngày sau khi đúc ban đầu (Fig.6 và 7).

Ví dụ 17

Điều chế polyuretan dẻo nhiệt (TPU)

TPU được điều chế bằng cách sử dụng phương pháp một mẻ rót. Trước khi điều chế TPU, polyeste polyol HP 56 và 1,4-butandiol đã được khử ẩm, nếu cần, bằng cách sấy khô trong chân không đến hàm lượng nước <0,05%. TPU được điều chế với chỉ số

1,02 isoxyanat (tỷ lệ đương đượng NCO/OH) nhắm đích nồng độ đoạn cứng 34%. Máy trộn tốc độ (Speed Mixer) được sử dụng để trộn 39,61 gam HP 56, 3,27 gam 1,4-butandiol, và 17,12 gam Mondur M (MDI từ Covestro). HP 56 và 1,4-butandiol đã được gia nhiệt trước đó đến 100°C trong khi Mondur M được gia nhiệt đến 70°C. Thời gian trộn cho TPU này là 40 giây, thời gian gel hóa là 86 giây và nhiệt độ ép là 120°C. TPU cuối cùng được hóa rắn ở 120°C trong 2 giờ, sau đó hóa rắn ở 100°C trong 20 giờ và sau đó được để hóa rắn thêm ở nhiệt độ phòng trong 7 ngày.

Độ bền kéo, sự giảm độ bền kéo ở nhiệt độ cao và sự giảm độ giãn dài ở nhiệt độ cao của TPU được điều chế theo quy trình được mô tả trong ví dụ này được xác định theo quy trình được mô tả trong ASTM D412. Độ bền xé rách thẳng của TPU được điều chế theo quy trình được mô tả trong ví dụ này được xác định theo quy trình được mô tả trong ASTM D6246. Độ bền dung môi của TPU được điều chế theo quy trình được mô tả trong ví dụ này được xác định bằng cách ngâm các dải 1 inso trong dung môi trong ba ngày và đo phần trăm tăng khối lượng vào cuối ba ngày. Kết quả của các phân tích vật lý và hóa học này được nêu trong Bảng 4.

Ví dụ 18

Tạo ra lớp phủ uretan hai thành phần

Đối với thử nghiệm này, việc đúc được thực hiện trên các tấm Taber thép bằng cách sử dụng một thanh Meyer 5. Hệ này bao gồm các polyol thử nghiệm, bao gồm HP 210, HP 210 Flex và polycacbonat polyol Oxymer HD-112 đối chứng với trime HDI ở chỉ số 1,05. Hệ này được xúc tác bằng DBTDL với 100 ppm và chất hoạt động bề mặt được bổ sung cho việc chảy và làm phẳng. Hệ này được áp dụng trong dung môi MEK với 70% chất rắn. Việc hóa rắn được cho phép ở điều kiện môi trường xung quanh qua đêm, tiếp theo là 4 giờ ở 80°C và một tuần ở nhiệt độ trong phòng. Thử nghiệm mài mòn được thực hiện bằng cách sử dụng bánh xe CS-27 với khối lượng 1000g theo phương pháp thử nghiệm khả năng chống mài mòn tiêu chuẩn ASTM D4060. Các bánh xe được điều hòa cho 50 chu kỳ sau mỗi 500 chu kỳ thử nghiệm. Kết quả kiểm tra độ mài mòn được nêu trong Bảng 5.

Ví dụ 19

Polyeste Acrylat

1046 gam HP 210 và 17,4 gam axit p-toluensulfonic được bổ sung vào bình phản ứng. Một ống phun khí với lớp phủ nitơ được áp dụng cho bình được trang bị bình ngưng trên cửa xả, hồi lưu vào bẫy Dean Stark. Nhiệt độ được đặt đến 80°C. 1,39 gam 4-metoxyphenol và 1,39 gam hydroxytoluen được butyl hóa được hòa tan vào 344 gam axit acrylic và bổ sung vào bình phản ứng. Khoảng 200 ml heptan được bổ sung vào bình phản ứng cũng như vào phễu bổ sung phía trên bẫy Dean Stark để cho phép bổ sung heptan khi cần. Nhiệt độ được tăng lên tối đa 102 cho phản ứng tiến hành và nước ngưng tụ được thu gom trong Dean Stark. Khi nước hình thành chậm, chỉ số axit được theo dõi. Khi đạt được AV không đổi, heptan được chưng cất bằng chân không. Chỉ số axit là 25,2 đã được đo, và 94,4 gam Cardura E10P thu được được bổ sung vào và nhiệt độ được đặt đến 110°C. Khi chỉ số axit giảm xuống còn 8,4 mg/kg OH, polyeste acrylat được làm lạnh và rót.

Ví dụ 20

Uretan Acrylat (Myr113-99)

114,5 gam HP 210 polyol được điều chế theo cách giống như trong ví dụ 3 được trộn trước với 67,2 gam 1,6-hexandiol diacrylat, tạo ra một lượng hơi dư của vật liệu được trộn trước để tính cho vật liệu bị giữ lại khi di chuyển trong quá trình bổ sung. 96,6 gam isophoron diisoxyanat, 0,13 gam hydroxytoluen butyl hóa (chất ức chế) và 0,05 gam chất xúc tác dibutyl thiếc dilaureat được bổ sung vào bình thủy tinh và đun nóng ở 70°C trong không khí, tiếp đó bổ sung 50,5 gam 2-hydroxyetyl acrylat, giữ sự tỏa nhiệt trong kiểm soát. Sau khi tất cả 2-hydroxyetyl acrylat được bổ sung vào, phản ứng được được giữ ở 70°C trong 10 phút, tiếp đó bổ sung 173 gam hỗn hợp đã trộn trước gồm HP 210 và 1,6-hexandiol diacrylat. Dung dịch thu được được gia nhiệt tới 90°C cho đến khi phần trăm isoxyanat giảm xuống dưới 0,1%.

Để kiểm tra tính năng của uretan acrylat thu được, oligome thử nghiệm, cũng như epoxy acrylat và đối chứng polyeste acrylat đã được pha trộn đến 80% với 1,6-hexandiol diacrylat. 1% chất khơi mào quang TPO được bổ sung vào đó. Các thành phần nhựa sau đó được đưa vào ống Tygon và được hóa rắn dưới đèn UV. Cuối cùng, "các thanh" đúc

được lấy ra bằng cách cắt ống ra và sau đó cắt ngang nhựa đã hóa rắn thành các thanh nhỏ hơn. Những mẫu vật này đã trải qua phân tích độ bền kéo bằng cách sử dụng Instron.

Bảng 1. Tính chất hóa học của các thể phân tán polyuretan khác nhau được điều chế như trong các ví dụ 10, 11 và 12			
Thành phần polyeste polyol	pH	Tổng chất rắn, %	Độ nhớt, cps
HDO/AA/axit isophtalic	8,7	36,9	450
HDO/SAC/axit isophtalic	9,0	38,4	917
HP 210	8,0	37,5	33

Bảng 2. Tính chất vật lý của các thể phân tán polyuretan khác nhau được điều chế như trong các ví dụ 10, 11 và 12				
Thành phần polyeste polyol	Độ cứng lắc đập (giây)	Độ bám dính khắc chéo	Độ cứng Shore	
			A	D
HDO/AA/axit isophtalic	106	4	74	33
HDO/SAC/axit isophtalic	111	4	59	28
HP 210	206	3	82	60

Bảng 3: Sự giảm độ bền kéo của thể phân tán polyuretan sau khi lão hóa do ẩm (các ví dụ 13-15)					
Mẫu	Ban đầu (psi)	72 giờ (psi)	168 giờ (psi)	378 giờ (psi)	500 giờ (psi)
HP 110 Flex	4210 (29,03 MPa)	3760 (25,92 MPa)	3830 (26,41 MPa)	3250 (22,41 MPa)	3120 (21,51 MPa)
Piothane® 67-1000 HDO adipat	4880 (33,65 MPa)	4300 (29,65 MPa)	4170 (28,75 MPa)	n/a*	n/a*
Oxymer HD 56/ Oxymer HD 112 Polycacbonat	3550 (24,48 MPa)	3310 (22,82 MPa)	3400 (23,44 MPa)	3240 (22,34 MPa)	3350 (23,1 MPa)

Màng PUD bị phá hủy hoàn toàn

Bảng 4. Tính chất vật lý và hóa học của chế phẩm uretan dẻo nhiệt như trong ví dụ 17	
Độ bền kéo	8366 psi (57,68 MPa)
Độ bền kéo ở 50°C	3814 psi (26,3 MPa)
Độ giãn dài ở 50°C	375%
Độ bền kéo ở 70°C	2732 psi (18,84 MPa)
Độ giãn dài ở 70°C	528%
Độ bền xé rách thẳng	4316 psi (29,76 MPa)
Hấp thụ dung môi, etyl axetat	28,8%
Hấp thụ dung môi, toluen	1,10%
Hấp thụ dung môi, dầu	0,40%

Bảng 5 – Kết quả thử nghiệm mài mòn (ví dụ 18)	
Bản chất của Polyol	Sự giảm tổng cộng, 1000 chu kỳ
Polycacbonat (Oxymer HD-112)	2,6 mg
HP 210	9,4 mg
HP 210 Flex	0,0 mg*

*HP 210 Flex vẫn không thể hiện sự giảm khối lượng bất kỳ trong 5000 chu kỳ.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Hệ polyuretan hai thành phần bao gồm:

thành phần isoxyanat; và

thành phần polyol bao gồm polyeste polyol chứa ít nhất 50% hàm lượng có thể tái tạo sinh học;

trong đó polyeste polyol này bao gồm, ở dạng phản ứng, axit suxinic có thể tái tạo sinh học, 1,3-propandiol có thể tái tạo sinh học, isosorbit có thể tái tạo sinh học, và axit dime hoặc trime tùy ý;

trong đó polyeste polyol này được tạo ra bằng quy trình bao gồm phản ứng ban đầu trong đó axit suxinic có thể tái tạo sinh học phản ứng với các nhóm hydroxyl bậc hai của isosorbit có thể tái tạo sinh học, và

trong đó phần lớn các nhóm hydroxyl của polyeste polyol là các nhóm hydroxyl bậc nhất.

2. Hệ theo điểm 1, trong đó polyeste polyol này bao gồm, ở dạng phản ứng, axit suxinic có thể tái tạo sinh học, 1,3-propandiol có thể tái tạo sinh học, isosorbit có thể tái tạo sinh học, và axit dime.

3. Hệ theo điểm 2, trong đó vật liệu polyuretan được tạo thành từ hệ polyuretan hai thành phần này có khả năng chống mài mòn là trên 1000 chu kỳ mà không giảm khối lượng khi đo trong thử nghiệm mài mòn.

4. Hệ theo điểm 1, trong đó polyeste polyol này bao gồm, ở dạng phản ứng, axit suxinic có thể tái tạo sinh học, 1,3-propandiol có thể tái tạo sinh học, isosorbit có thể tái tạo sinh học, và axit trime.

5. Hệ theo điểm 1, trong đó thành phần isoxyanat bao gồm isoxyanat béo.

6. Hệ theo điểm 1, trong đó thành phần isoxyanat bao gồm isoxyanat thơm.

7. Hệ theo điểm 1, trong đó vật liệu polyuretan được tạo thành từ hệ polyuretan hai thành phần này có độ bền kéo ít nhất là 1000 psi (6,89 MPa).

8. Hệ theo điểm 1, trong đó polyeste polyol có trị số hydroxyl nằm trong khoảng từ 25 đến 330.

9. Thể phân tán polyuretan chứa nước bao gồm polyuretan được tạo ra bằng cách cho hệ theo điểm 1 phản ứng.

10. Thể phân tán theo điểm 9, trong đó polyeste polyol bao gồm, ở dạng phản ứng, axit suxinic có thể tái tạo sinh học, 1,3-propandiol có thể tái tạo sinh học, isosorbit có thể tái tạo sinh học, và axit dime.

11. Thể phân tán theo điểm 9, trong đó polyeste polyol bao gồm, ở dạng phản ứng, axit suxinic có thể tái tạo sinh học, 1,3-propandiol có thể tái tạo sinh học, isosorbit có thể tái tạo sinh học, và axit trime.

12. Thể phân tán theo điểm 9, trong đó polyuretan có độ cứng lắc đập ít nhất là 200 giây.

13. Thể phân tán theo điểm 9, trong đó polyuretan có mức giảm độ bền kéo không lớn hơn 50% sau 500 giờ trong buồng ẩm với độ ẩm tương đối 100% và nhiệt độ là 120°F (48,89°C).

14. Polyuretan dẻo nhiệt được tạo ra bằng cách cho hệ theo điểm 1 phản ứng.

15. Polyuretan theo điểm 14, có độ bền xé rách ít nhất là 2000 psi (13,79 MPa).

16. Polyuretan theo điểm 14, có mức hấp thụ etyl axetat không lớn hơn 40%.

17. Polyuretan theo điểm 14, có mức hấp thụ toluen không lớn hơn 10%.

18. Polyuretan theo điểm 14, trong đó thành phần isoxyanat bao gồm isoxyanat béo.

19. Polyuretan theo điểm 14, trong đó thành phần isoxyanat bao gồm isoxyanat thơm.

20. Polyuretan theo điểm 14, trong đó polyuretan có độ bền kéo ít nhất là 1000 psi (6,89 MPa).

Fig.1

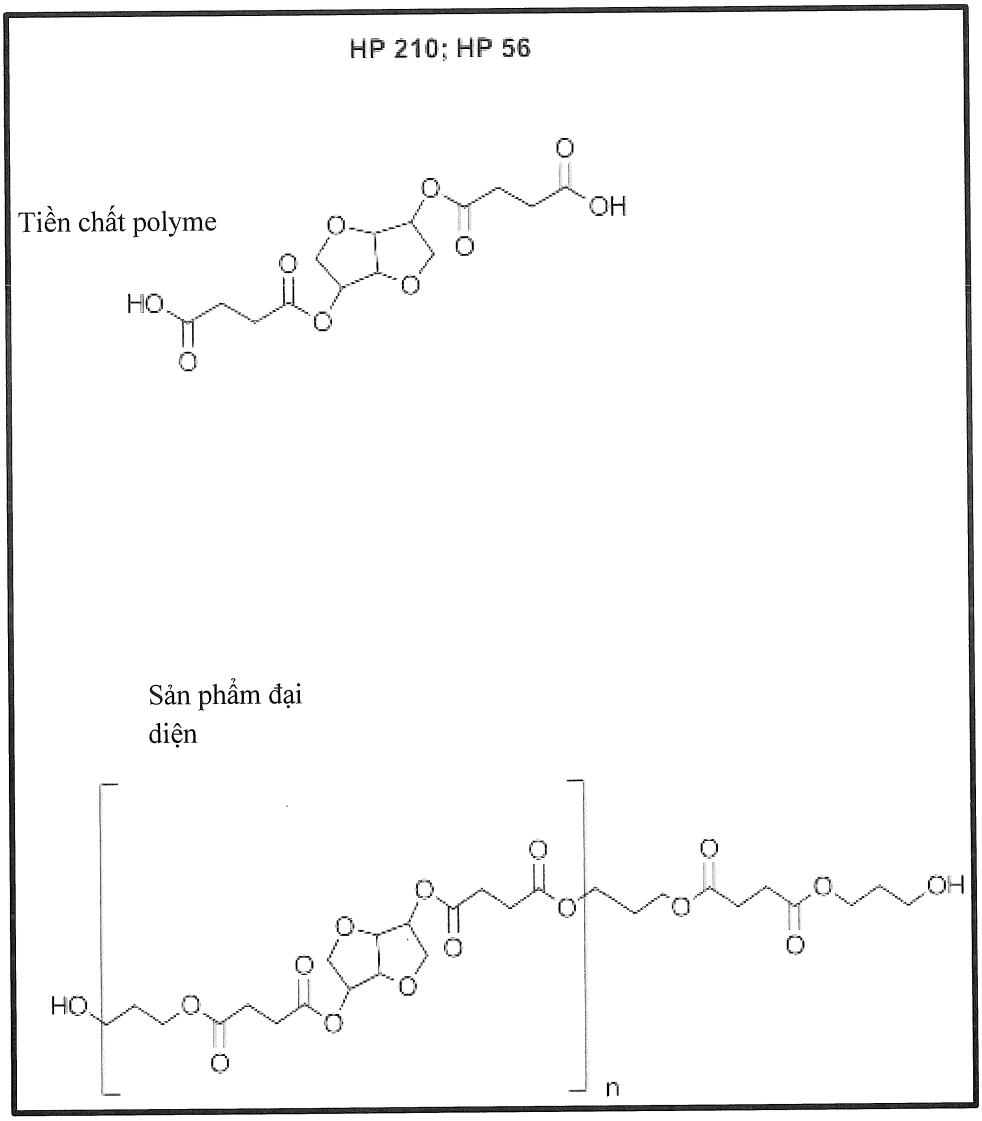


Fig.2

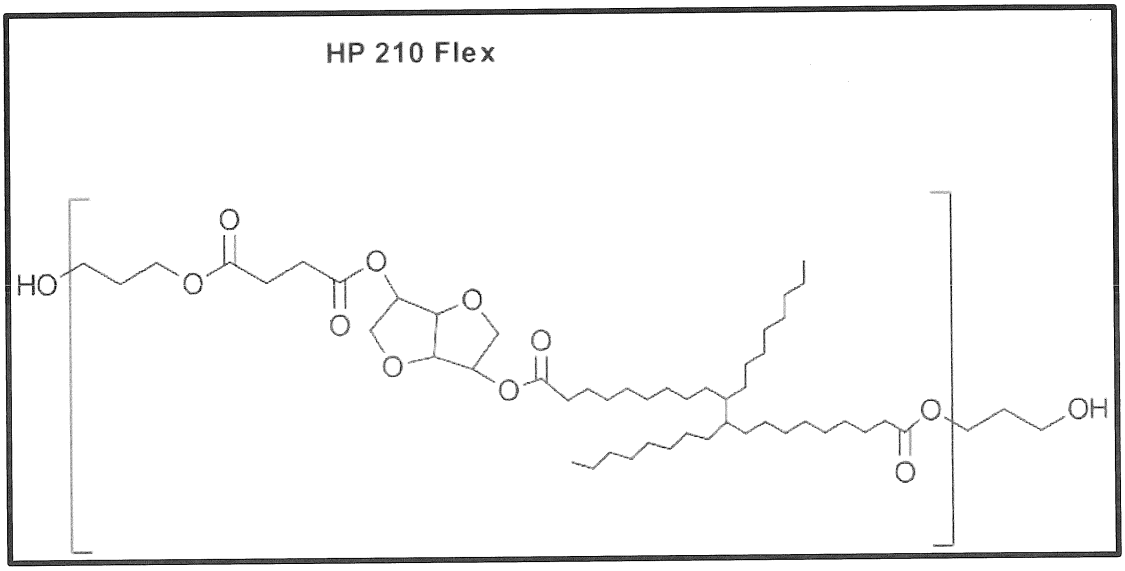


Fig.3

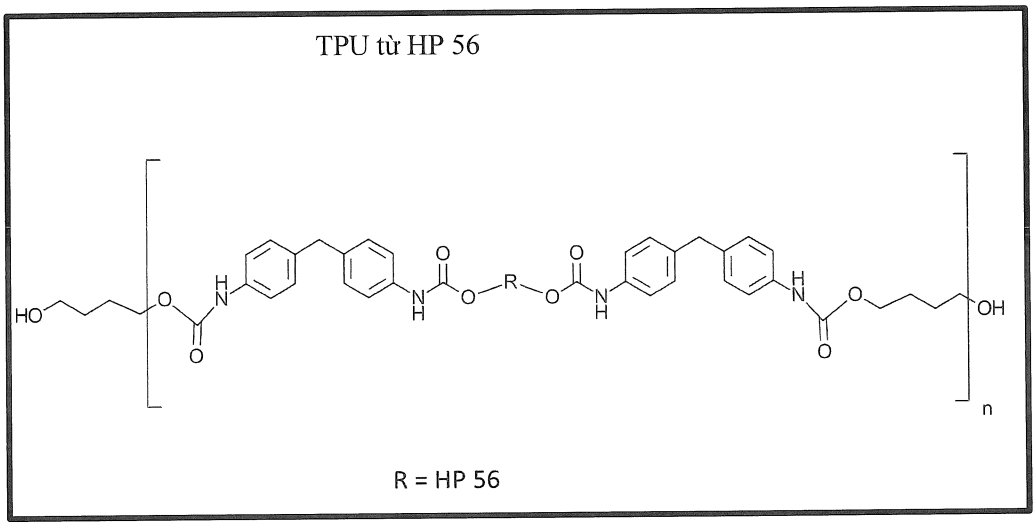
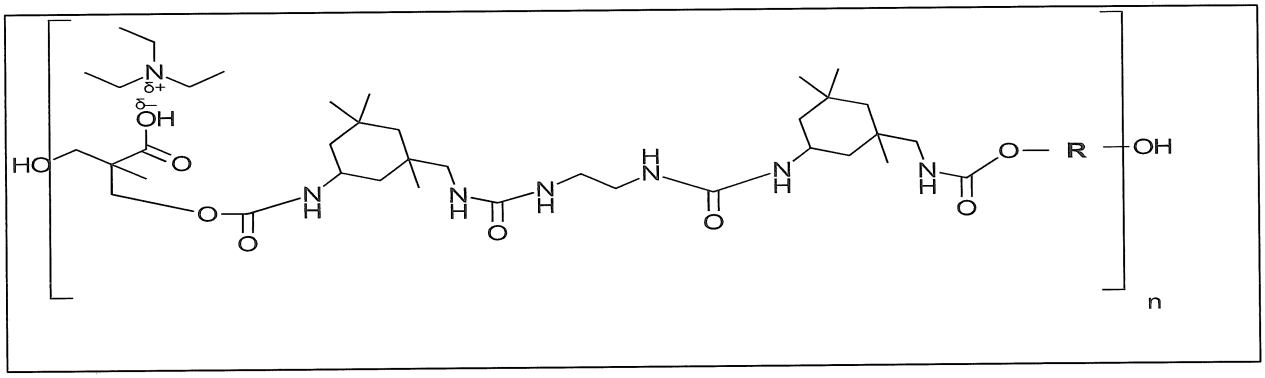


Fig.4



R = HP 210, HP 210 Flex, IPA/AA/HDO hoặc IPA/SAC/HDO

Fig.5

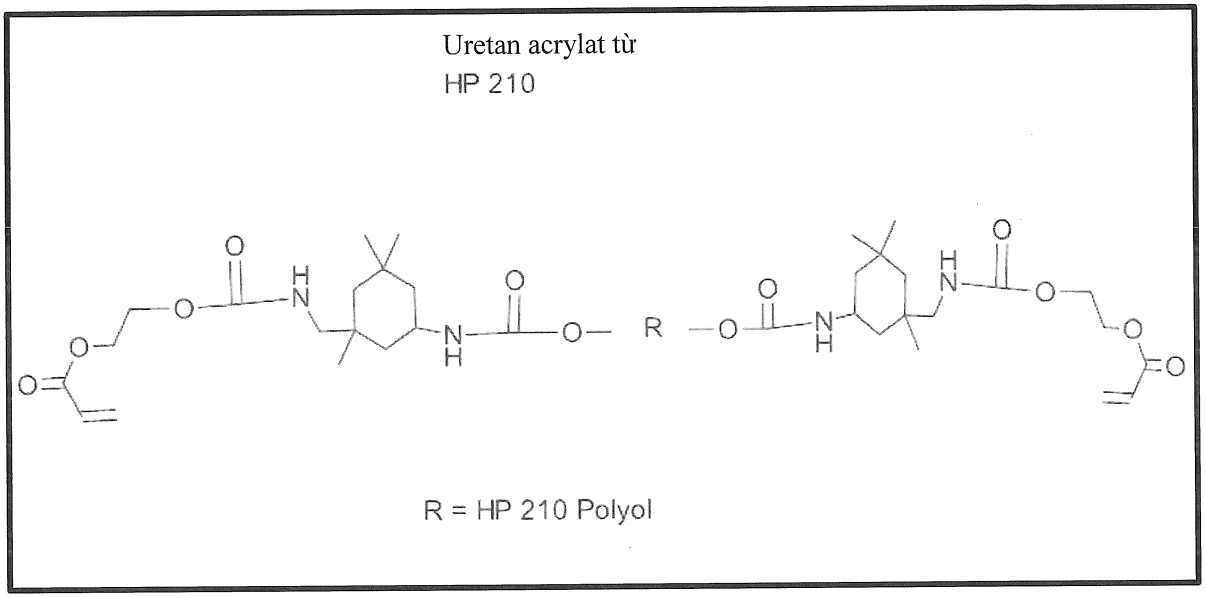


Fig.6

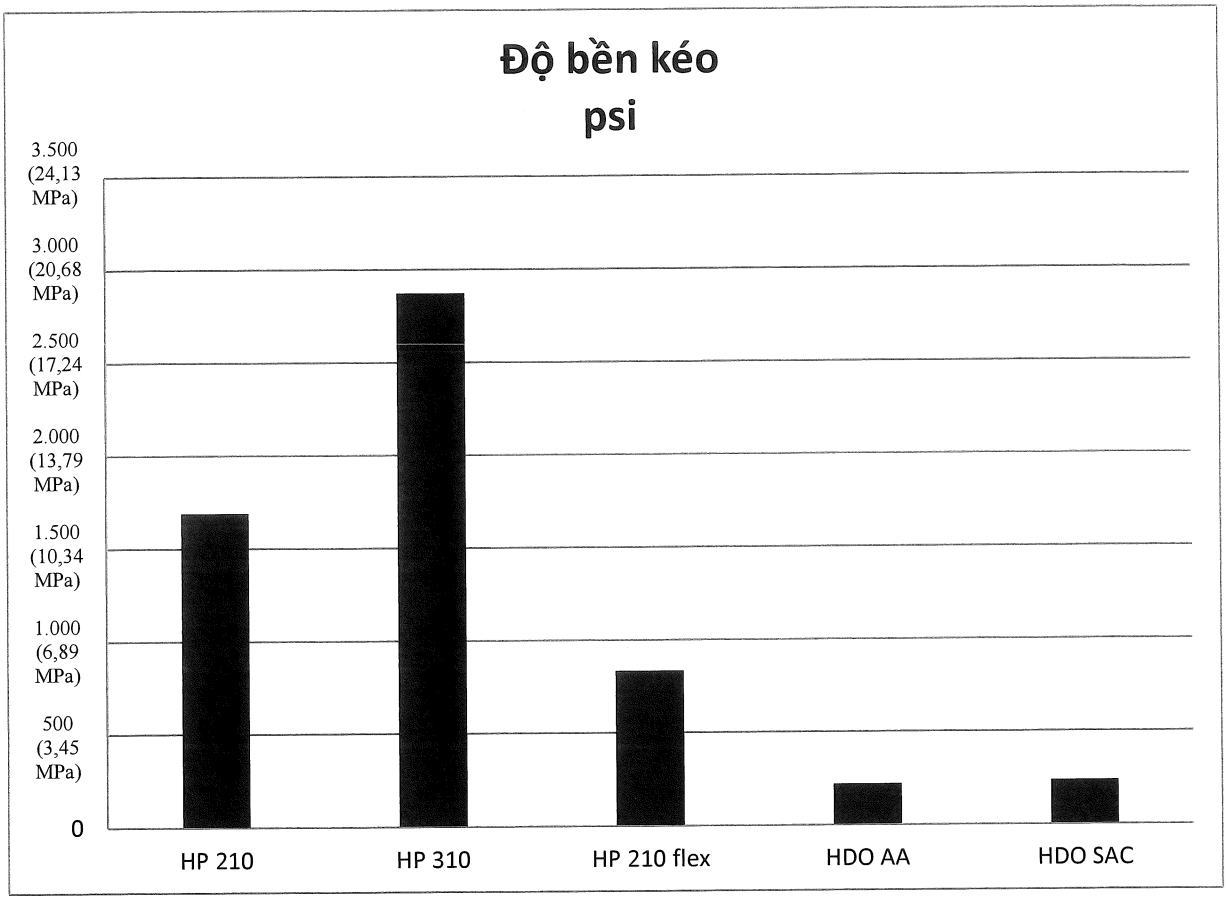
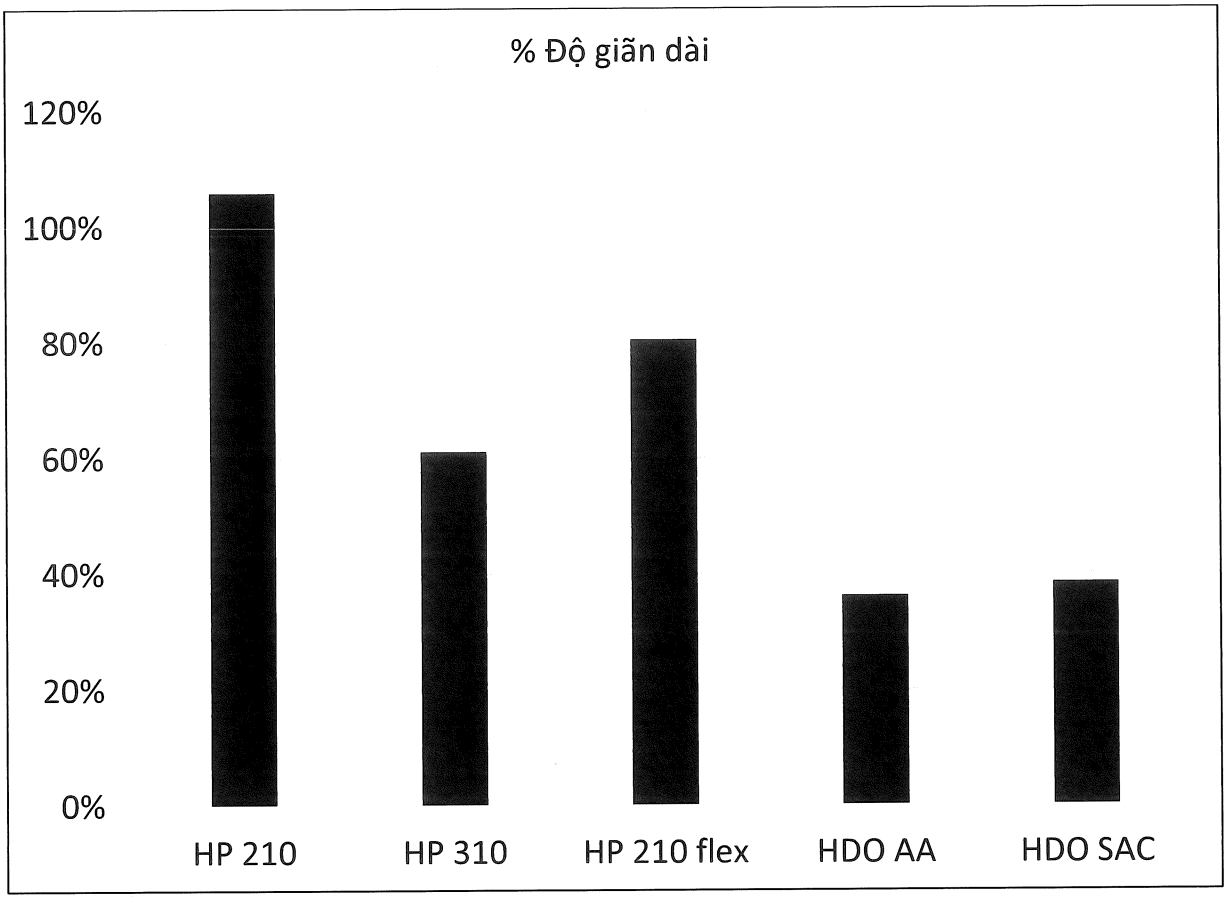

Độ bền kéo
psi
3.500 (24,13 MPa)
3.000 (20,68 MPa)
2.500 (17,24 MPa)
2.000 (13,79 MPa)
1.500 (10,34 MPa)
1.000 (6,89 MPa)
500 (3,45 MPa)
0
HP 210
HP 310
HP 210 flex
HDO AA
HDO SAC

Fig.7


% Độ giãn dài
120%
100%
80%
60%
40%
20%
0%
HP 210
HP 310
HP 210 flex
HDO AA
HDO SAC

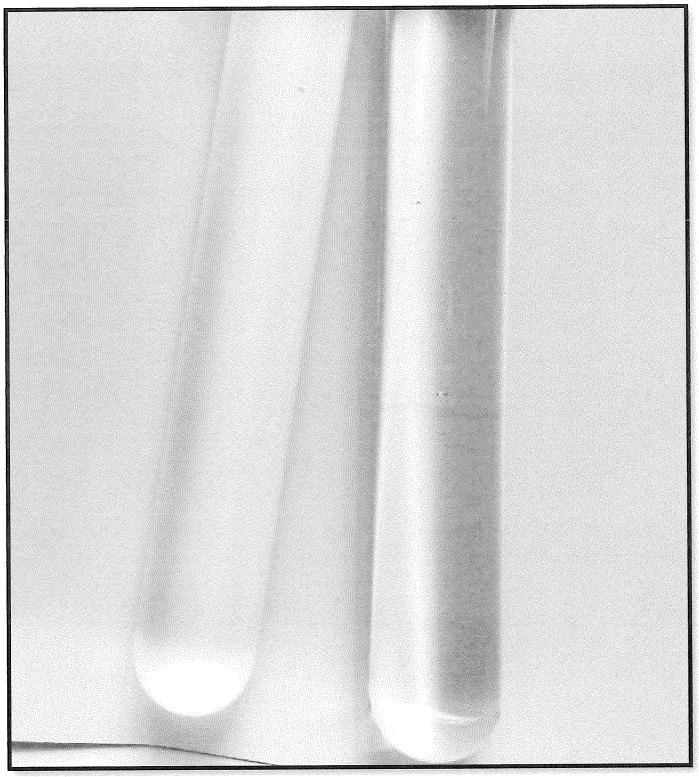



Fig.8