



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0038899

(51)⁷ C08G 18/69; C08G 18/76; C08L 75/14; (13) B
C08G 18/86; C08G 18/87; C08G 18/32;
C08G 18/82

(21) 1-2018-03943

(22) 17/03/2017

(86) PCT/EP2017/056333 17/03/2017

(87) WO 2017/162529 28/09/2017

(30) 16161310.4 21/03/2016 EP; 17160616.3 13/03/2017 EP

(45) 26/02/2024 431

(43) 25/06/2019 375A

(73) BASF SE (DE)

Carl-Bosch-Str. 38, 67056 Ludwigshafen am Rhein, Germany

(72) POESEL, Elmar (DE); POPPENBERG, Johannes (DE); ELING, Berend (NL);
NIMTZ, Fritz (DE); FINK, Irina (DE).

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

(54) POLYURETAN LIÊN KẾT NGANG, COMPOSIT CHỨA POLYURETAN LIÊN KẾT NGANG VÀ HỖN HỢP TRỘN CHỨA POLYURETAN LIÊN KẾT NGANG

(57) Sáng chế đề cập đến polyuretan liên kết ngang thu được bằng quy trình trong đó (a) polyisoxyanat được trộn với (b) các hợp chất polyme có ít nhất hai nguyên tử hydro phản ứng với các nhóm isoxyanat và bao gồm (b1) ít nhất một copolyme khối dien có ít nhất hai nguyên tử hydro phản ứng với isoxyanat và có mạch chính polydien và ít nhất một mạch bên hoặc mạch đầu tận cùng gồm có polyete và/hoặc polyeste, trong đó tỷ lệ trọng lượng của mạch chính polydien là, trên cơ sở tổng trọng lượng của copolyme khối dien b1), nằm trong khoảng từ 25 đến 95% trọng lượng, và tùy ý (b2) các hợp chất polyme khác có ít nhất hai nguyên tử hydro phản ứng với isoxyanat, tùy ý (c) chất xúc tác, tùy ý (d) chất lưu hóa, tùy ý (e) chất kéo dài mạch và/hoặc chất liên kết ngang, tùy ý (f) chất tạo khí và tùy ý (g) chất phụ trợ và/hoặc chất phụ gia để thu được hỗn hợp phản ứng, hỗn hợp này được hóa rắn để thu được polyuretan liên kết ngang và các liên kết đôi của copolyme khối dien (b1) được liên kết ngang. Sáng chế cũng đề cập đến composit và hỗn hợp trộn gồm có polyuretan liên kết ngang và cao su.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến polyuretan liên kết ngang thu được bằng quy trình trong đó (a) polyisoxyanat được trộn với (b) các hợp chất polyme có trung bình ít nhất 1,5 nguyên tử hydro phản ứng với các nhóm isoxyanat và bao gồm (b1) ít nhất một copolyme khối diện có trung bình ít nhất 1,5 nguyên tử hydro phản ứng với isoxyanat và có mạch chính polydien và ít nhất một mạch bên hoặc mạch đầu tận cùng gồm có polyete và/hoặc polyeste, trong đó tỷ lệ trọng lượng của mạch chính polydien là, trên cơ sở tổng trọng lượng của copolyme khối diện b1), nằm trong khoảng từ 25 đến 95% trọng lượng, và tùy ý (b2) các hợp chất polyme khác có trung bình ít nhất 1,5 nguyên tử hydro phản ứng với isoxyanat, tùy ý (c) chất xúc tác, tùy ý (d) chất lưu hóa, tùy ý (e) chất kéo dài mạch và/hoặc chất liên kết ngang, tùy ý (f) chất tạo khí và tùy ý (g) chất phụ trợ và/hoặc chất phụ gia để thu được hỗn hợp phản ứng, hỗn hợp này được hóa rắn để thu được polyuretan liên kết ngang và các liên kết đôi của copolyme khối diện (b1) được liên kết ngang. Sáng chế cũng đề cập đến hỗn hợp (composit) và hỗn hợp trộn (vật liệu trộn hợp, blend) gồm có polyuretan liên kết ngang và cao su và cũng đề cập đến việc sử dụng polyuretan liên kết ngang làm lớp xe hoặc các bộ phận của lớp xe, lớp bọc ngoài cáp, đế giày, ống cuộn hoặc ống cao su.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các chất đàn hồi sản xuất được từ cao su được sử dụng trong nhiều lĩnh vực ứng dụng, ví dụ, trong sản xuất lớp xe cho xe cộ, để sản xuất đế giày, để sản xuất trục lăn, ví dụ, trong các nhà máy công nghiệp, hoặc để sản xuất đệm, con dấu, găng tay lớp bọc ngoài cáp.

Để sử dụng trong các ứng dụng này và các ứng dụng khác, cũng có thể sử dụng polyuretan. Tuy nhiên, trong trường hợp này, phát hiện ra rằng độ bền của cao su và polyuretan nằm trong các giới hạn khác nhau. Do đó, cao su có tính chống trượt ướt cao, cho phép lớp xe có tính chống lăn thấp và tính mài mòn thấp. Mặt khác, độ bền

của polyuretan là, cụ thể là, ứng suất tương đối cao và độ cứng tương đối cao. Ngoài ra, polyuretan rất ổn định về mặt hóa học, ví dụ, với sự có mặt của các dung môi.

Do đó, mong muốn kết hợp các đặc tính có lợi của cao su và polyuretan. Điều này có thể được thực hiện bằng cách sử dụng vật liệu hỗn hợp gồm có cao su và polyuretan. Vấn đề ở đây là tính dính bám giới hạn của hai vật liệu này.

Ngoài ra, có nhiều nỗ lực làm cho các đặc tính của polyuretan phù hợp với các đặc tính của cao su. Do đó, US 4104265 đề xuất chức hóa polybutadien bằng các nhóm hydroxyl, trộn nó với chất lưu hóa chứa lưu huỳnh và cho nó phản ứng với polyisoxyanat ở bước thứ nhất ở nhiệt độ thấp hơn 120°C thu được polyuretan không liên kết ngang và tiếp theo lưu hóa chất này bằng cách gia nhiệt đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 145 đến 200°C. US 4104265 đề xuất sử dụng vật liệu này trong sản xuất lốp xe, ví dụ, làm thành bên hoặc gai của lốp xe. Các bất lợi là tính tương hợp thấp với các thành phần khác để sản xuất polyuretan và các đặc tính cơ học kém tạo thành của polyuretan liên kết ngang thu được. Điều này được phản ánh, ví dụ, trong một phản ứng không thích hợp duy nhất của các polyol với isoxyanat và kết quả là chỉ có sự gia tăng trọng lượng phân tử không thích hợp. Tuy nhiên, đặc biệt trong trường hợp của polyuretan dẻo nhiệt, phản ứng hoàn toàn của các hợp chất khởi đầu là chủ yếu do thiếu sự liên kết ngang hóa học.

Để cải thiện tính tương hợp, EP 1710263 đề xuất sản xuất tiền polyme isoxyanat từ các hợp chất chứa các nhóm isoxyanat và các polydienol và tiếp theo chuyển hóa tiền polyme này thành polyuretan, song các đặc tính cơ học vẫn còn khả năng cải thiện.

WO 2007025690 mô tả hỗn hợp lưu hóa gồm có polyme cao su và polyuretan dẻo nhiệt trên cơ sở dien. Các đặc tính cơ học của các vật liệu này vẫn còn khả năng cải thiện.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất vật liệu kết hợp các đặc tính của cao su và polyuretan và trong trường hợp đó thể hiện các đặc tính cao như tính chống trượt ướt cao, tính chống lún thấp, tính mài mòn thấp, ứng suất cao và cũng như các đặc tính tốt khi sờ vào. Ngoài ra, mục đích của sáng chế là đề xuất vật liệu hỗn hợp gồm có polyuretan và cao su thể hiện tính dính bám cao và có thể được sử dụng, ví dụ, trong sản xuất lốp xe.

Mục đích này đạt được bằng quy trình sản xuất polyuretan liên kết ngang, trong đó (a) polyisoxyanat được trộn với (b) các hợp chất polyme có trung bình ít nhất 1,5 nguyên tử hydro phản ứng với các nhóm isoxyanat và bao gồm (b1) ít nhất một copolyme khối dien có trung bình ít nhất 1,5 nguyên tử hydro phản ứng với isoxyanat và có mạch chính polydien và ít nhất một mạch bên hoặc mạch đầu tận cùng gồm có polyete và/hoặc polyeste, trong đó tỷ lệ trọng lượng của mạch chính polydien là, trên cơ sở tổng trọng lượng của copolyme khối dien b1), nằm trong khoảng từ 25 đến 95% trọng lượng, và tùy ý (b2) các hợp chất polyme khác có trung bình ít nhất 1,5 nguyên tử hydro phản ứng với isoxyanat, tùy ý (c) chất xúc tác, tùy ý (d) chất lưu hóa, tùy ý (e) chất kéo dài mạch và/hoặc chất liên kết ngang, tùy ý (f) chất tạo khí và tùy ý (g) chất phụ trợ và/hoặc chất phụ gia để thu được hỗn hợp phản ứng, hỗn hợp này được hóa rắn để thu được polyuretan liên kết ngang và các liên kết đôi của copolyme khối dien (b1) được liên kết ngang. Mục đích này còn đạt được bằng composit và hỗn hợp trộn (blend) gồm có polyuretan liên kết ngang và cao su và cũng đề cập đến việc sử dụng polyuretan liên kết ngang làm lớp xe hoặc các bộ phận của lốp xe, lớp bọc ngoài cáp, đế giày, ống cuộn hoặc ống cao su.

Nhằm mục đích của sáng chế, hỗn hợp của các thành phần a) và b) và tùy ý c) đến g) ở các chuyển hóa phản ứng nhỏ hơn 90%, trên cơ sở các nhóm isoxyanat, sẽ được gọi là hỗn hợp phản ứng. Ngoài ra, polyuretan liên kết ngang, nhằm mục đích của sáng chế, được hiểu là polyuretan thu được bằng cách liên kết ngang các liên kết đôi trong polyuretan liên kết ngang. Tốt hơn nếu ở đây ít nhất 2%, đặc biệt tốt hơn nếu ít nhất 10% và cụ thể là ít nhất 15%, liên kết đôi được bao gồm ban đầu được liên kết

ngang. Polyuretan liên kết ngang này có thể được sản xuất bằng quy trình của sáng chế theo điểm 1. Nhằm mục đích của sáng chế, polyuretan liên kết ngang được hiểu là polyuretan chứa các liên kết đôi, với khả năng liên kết ngang các liên kết đôi này để tạo ra polyuretan liên kết ngang.

Polyuretan liên kết ngang về cơ bản được phân biệt bởi tính hòa tan của nó trong dimethylformamit ở 40°C. Ở đây, sự liên kết ngang dẫn đến sự suy giảm đáng kể tính hòa tan và tính trương nở. Nhằm mục đích này, tính hòa tan và/hoặc tính trương nở của mẫu polyuretan liên kết ngang trước hết được xác định. Nhằm mục đích này, mẫu vật liệu có kích thước 0,5 cm x 1 cm x 2 cm được cân và bảo quản trong 100 ml dimethylformamit ở 40°C trong 24 giờ. Tiếp theo, mẫu được lấy ra, dung môi dư được thấm hút và khối lượng của mẫu trương nở được xác định. Dung môi cũng được cho bay hơi và khối lượng của polyme hòa tan được xác định. Nếu hơn 30% (theo trọng lượng) trọng lượng ban đầu của polyme liên kết ngang được hòa tan, sự liên kết ngang của polyuretan liên kết ngang được xác định từ tỷ lệ vật liệu hòa tan. Ở đây, polyuretan liên kết ngang, nhằm mục đích theo sáng chế, có mặt khi tỷ lệ các thành phần mẫu hòa tan tốt hơn nếu giảm ít nhất 10% trọng lượng, đặc biệt tốt hơn nếu giảm ít nhất 30% trọng lượng và cụ thể là giảm ít nhất 50% trọng lượng, trên cơ sở tổng trọng lượng của phần hòa tan của mẫu polyuretan liên kết ngang.

Ở độ hòa tan 30% trọng lượng và thấp hơn của polyuretan liên kết ngang trong dung dịch, sự liên kết ngang được xác định từ sự trương nở. Ở đây, polyuretan liên kết ngang, nhằm mục đích của sáng chế, có mặt khi tỷ lệ dung môi trong mẫu trương nở, mà tỷ lệ này có thể được xác định bằng khác biệt trọng lượng trước và sau thử nghiệm trương nở, tốt hơn nếu giảm ít nhất 10% trọng lượng, đặc biệt tốt hơn nếu giảm ít nhất 15% trọng lượng và cụ thể là giảm ít nhất 20% trọng lượng.

Sự liên kết ngang của các liên kết đôi của polyuretan liên kết ngang theo sáng chế có thể được tác động ở đây bằng chất lưu hóa hóa học thông thường như chất lưu hóa chứa lưu huỳnh hoặc chất lưu hóa bao gồm các chất khơi mào gốc tự do như các peroxit hoặc AIBN. Ngoài ra, sự liên kết ngang cũng có thể được tác động bằng cách chiếu xạ bằng bức xạ năng lượng cao, ví dụ, tia UV, chùm electron hoặc bức xạ β

hoặc γ . Phương pháp liên kết ngang có thể có khác là liên kết ngang bằng nhiệt ở nhiệt độ lớn hơn 150°C với sự có mặt của oxy. Vì lý do này, polyuretan chứa các liên kết đôi nhưng không chứa chất liên kết ngang hóa học (d) cũng được gọi là polyuretan liên kết ngang nhằm mục đích của sáng chế. Tốt hơn nếu sự liên kết ngang theo sáng chế được thực hiện bằng chất liên kết ngang hóa học hoặc bằng cách chiếu xạ bằng bức xạ năng lượng cao, tốt hơn nếu bằng chất liên kết ngang hóa học và cụ thể là bằng chất lưu hóa chứa lưu huỳnh.

Nếu sự liên kết ngang được thực hiện bằng chất lưu hóa hóa học thông thường thì chất lưu hóa này có thể có mặt đầu tiên trong hỗn hợp phản ứng để tạo ra polyuretan liên kết ngang. Trong trường hợp này, sự liên kết ngang có thể được khởi đầu bằng sự tỏa nhiệt trong sản xuất polyuretan. Điều này, ví dụ, có thể hữu ích trong sản xuất các chất đàn hồi rót được và đặc biệt là các hỗn hợp của các chất đàn hồi rót được với cao su. Điều này có ưu điểm ở chỗ chỉ cần một bước phản ứng để sản xuất polyuretan liên kết ngang. Ngoài ra, sự dính bám đặc biệt tốt giữa cao su và polyuretan liên kết ngang được đảm bảo trong sản xuất các thành phần của hỗn hợp. Điều này có thể được cải thiện hơn nữa bằng cách lưu hóa đồng thời trong đó cao su và polyuretan liên kết ngang được liên kết ngang trong một bước. Ở đây, hỗn hợp phản ứng để sản xuất polyuretan được bổ sung vào hỗn hợp cao su bao gồm hỗn hợp lưu hóa và sự lưu hóa polyuretan liên kết ngang và hỗn hợp cao su được bắt đầu. Sự lưu hóa có thể còn tùy ý được thực hiện trong máy ép hoặc đúc nhiệt.

Theo cách khác, cần cẩn thận để đảm bảo sự lưu hóa không bắt đầu trong quá trình phản ứng của hỗn hợp phản ứng để tạo ra polyuretan liên kết ngang. Điều này có thể, ví dụ, được tác động bằng cách kiểm soát nhiệt độ trong khuôn đúc. Tiếp theo, sự lưu hóa, ví dụ, trong sản xuất các thể hỗn hợp (thể composit), có thể được tác động, ví dụ, trong sản xuất các thể hỗn hợp, tiếp theo có thể được tác động trong điều kiện lưu hóa thông thường độc lập với việc sản xuất polyuretan liên kết ngang. Ví dụ về trường hợp này là chất dính nóng chảy có độ dính bám với cao su được cải thiện, với nguyên liệu để sản xuất polyuretan liên kết ngang được chọn sao cho chất dính dung hợp được bao gồm chất lưu hóa có thể hoạt hóa bằng nhiệt được tạo ra. Sự liên kết ngang được bắt đầu bằng cách làm nóng chảy ở nhiệt độ lớn hơn 140°C .

Ngoài ra, trong trường hợp của polyuretan có thể xử lý bằng dẻo nhiệt, chất lưu hóa (d) có thể được đưa vào sau khi sản xuất polyuretan liên kết ngang. Việc này có thể được thực hiện, ví dụ, bằng cách ép đùn, ví dụ, trong máy ép đùn vít kép. Ở đây, cần đảm bảo rằng nhiệt độ ép đùn là thấp hơn nhiệt độ khởi đầu liên kết ngang. Ngoài ra, chất lưu hóa cũng có thể được tác động bằng cách khuếch tán vào trong, ví dụ, bằng cách làm trương nở polyuretan liên kết ngang trong dung môi chứa chất lưu hóa hóa học.

Theo phương án khác, ép đùn được thực hiện ở nhiệt độ mà tại đó sự liên kết ngang khởi đầu song chỉ kết thúc sau định dạng cuối polyuretan liên kết ngang. Theo cách này, ví dụ, có thể ép đùn ống cao su hoặc lớp bọc ngoài cáp mà tiếp theo tự động liên kết ngang.

Polyuretan liên kết ngang theo sáng chế cũng có thể bao gồm một hoặc nhiều polyme khác, tốt hơn là ở dạng hỗn hợp trộn (blend). Tốt hơn nếu polyme khác này là cao su. Ví dụ, hỗn hợp trộn này có thể thu được bằng cách ép đùn polyme liên kết ngang và polyme khác hoặc bằng cách hòa tan polyme khác trong một trong số các thành phần a) đến h). Polyme khác tốt hơn là một hoặc nhiều polyme được chọn từ các cao su khác. Tỷ lệ polyme khác, trên cơ sở tổng trọng lượng của các thành phần a) đến h), tốt hơn là lên đến 100% trọng lượng, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10 đến 50% trọng lượng. Theo phương án được ưu tiên khác của sáng chế, polyuretan liên kết ngang không chứa các polyme khác. Sự liên kết ngang của cao su tốt hơn là cũng xảy ra trong quá trình liên kết ngang của polyuretan liên kết ngang, để hỗn hợp trộn được liên kết ngang có các liên kết hóa học giữa các phân tử của polyuretan và của cao su được thu nhận. Kiểu vị trí liên kết ngang có thể được kiểm soát bằng cách chọn lọc và kết hợp có chủ đích các chất xúc tiến lưu hóa và lượng lưu huỳnh.

Mô tả chi tiết sáng chế

Nhằm mục đích của sáng chế, thuật ngữ cao su ở đây bao hàm các chất đàn hồi biến dạng dẻo như, ví dụ, cao su butadien (BR), cao su styren-butadien (SBR), cao su isopren (IR), cao su styren-isopren-butadien (SIBR), cao su acrylonitril-butadien

(NBR), cao su clopren (CR), cao su isobuten-isopren (IIR), cao su tự nhiên (NR), các cao su này có thể có mặt ở dạng tinh khiết hoặc trong các hỗn hợp trộn với chất khác. Các chất đàn hồi trong trường hợp này tùy ý bao gồm các chất độn có bán trên thị trường như muội than, silic oxit, đá phấn, oxit kim loại, chất dẻo hóa, chất chống oxy hóa, chất ổn định ozon và/hoặc polyme dẻo nhiệt như chất dẻo nhiệt chứa styren, ví dụ, polystyren hoặc polystyren-acrylonitril (SAN), etylen-vinyl axetat (EVA), polyetylen, polypropylen, polycacbonat, polyuretan dẻo nhiệt (TPU), polyvinyl clorua (PVC) hoặc chất đàn hồi dẻo nhiệt trên cơ sở copolyme khối styren-butadien-styren hoặc copolyme khối styren-isopren-styren hoặc hỗn hợp trộn của các chất dẻo nhiệt nêu trên với chất khác. Cao su có thể còn chứa chất lưu hóa thông thường (d).

Nhằm mục đích của sáng chế, thuật ngữ cao su chỉ các hỗn hợp cao su được liên kết ngang. Ở đây, thuật ngữ cao su được liên kết ngang chỉ các chất đàn hồi tinh khiết hoặc các hỗn hợp trộn chất đàn hồi hoặc các chất đàn hồi hoặc các hỗn hợp trộn chất đàn hồi mà có thể tùy ý chứa chất độn, cụ thể là polyme dẻo nhiệt được trộn với chất xúc tiến lưu hóa và/hoặc chất liên kết ngang, ví dụ, các chất trên cơ sở lưu huỳnh hoặc peroxit, và được lưu hóa theo phương pháp thông thường. Các hỗn hợp cao su này được mô tả, ví dụ, trong P.A. Ciullo, "The rubber formulary", Hoyes Publications, 1999, ISBN: 0-8155-1434-4. Đặc biệt tốt hơn nếu cao su này là cao su được lưu hóa bao gồm cao su butadien (BR), cao su styren-butadien (SBR), cao su isopren (IR), cao su styren-isopren-butadien (SIBR), cao su acrylonitril-butadien (NBR), cao su clopren (CR), cao su isobuten-isopren (IIR), và cao su tự nhiên (NR) hoặc các hỗn hợp của chúng được trộn với chất xúc tiến lưu hóa và/hoặc chất liên kết ngang trên cơ sở lưu huỳnh hoặc peroxit và được lưu hóa theo phương pháp thông thường. Cụ thể là, cao su acrylonitril-butadien hoặc cao su styren-butadien được lưu hóa được sử dụng làm cao su.

Ở đây, tất cả các polyisoxyanat hai chức hoặc chức cao hơn đã biết để sản xuất polyuretan có thể được sử dụng làm polyisoxyanat a). Các chất này bao gồm isoxyanat hai chức hoặc đa chức béo, vòng béo và thơm đã biết trong lĩnh vực này và cũng như hỗn hợp bất kỳ của chúng. Các ví dụ là diphenylmetan 4,4'-diisoxyanat, diphenylmetan 2,4'-diisoxyanat, các hỗn hợp của monome diphenylmetan diisoxyanat

và các chất tương đồng của diphenylmetan diisoxyanat có nhiều hơn hai vòng (MDI polyme), tetrametylen diisoxyanat, hexametylen diisoxyanat (HDI), các hỗn hợp của hexametylen diisoxyanat và các chất tương đồng của hexametylen diisoxyanat có nhiều hơn hai vòng (HDI nhiều vòng), isophoron diisoxyanat (IPDI), tolylen 2,4- hoặc 2,6-diisoxyanat (TDI), naphtylen diisoxyanat (NDI) hoặc các hỗn hợp của isoxyanat đã nêu. Tốt hơn nếu sử dụng tolylen diisoxyanat (TDI), diphenylmetan diisoxyanat (MDI) và cụ thể là các hỗn hợp của diphenylmetan diisoxyanat và polyphenylenpolymetylen polyisoxyanat (MDI thô). Isoxyanat cũng có thể được cải biến, ví dụ, bằng cách đưa vào uretdion, carbamat, isoxyanurat, carbodiimit, allophanat và cụ thể là các nhóm uretan.

Đặc biệt tốt hơn nếu sử dụng isoxyanat đối xứng làm polyisoxyanat (a). Ở đây, polyisoxyanat được gọi là isoxyanat đối xứng khi công thức cấu trúc của chúng chứa ít nhất một mặt phẳng gương. Các ví dụ về isoxyanat đối xứng này là diphenylmetan 4,4'-diisoxyanat, 4,4'-H12-MDI, hexametylen diisoxyanat, 2,6-TDI và naphtylen 1,5-diisoxyanat (1,5-NDI).

Ở đây, thành phần isoxyanat A cũng có thể được sử dụng ở dạng tiền polyme isoxyanat chứa các nhóm isoxyanat. Các tiền polyme polyisoxyanat này có thể thu được bằng cách cho lượng dư polyisoxyanat như được mô tả ở trên dưới dạng thành phần A1 phản ứng với các hợp chất của thành phần (b) và/hoặc (d), ví dụ, ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 30 đến 100°C, tốt hơn là khoảng 80°C, để tạo ra tiền polyme. Tốt hơn nếu ở đây sử dụng các tỷ lệ trộn sao cho hàm lượng nhóm isoxyanat của tiền polyme (sau đây còn gọi là hàm lượng NCO) nằm trong khoảng từ 3 đến 35% trọng lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 4 đến 30% trọng lượng và cụ thể là nằm trong khoảng từ 5 đến 20% trọng lượng.

Để sản xuất các tiền polyme, 4,4'-MDI tốt hơn là được phản ứng với MDI được cải biến bằng uretonimin và các polyol thương mại trên cơ sở polyeste, ví dụ, có nguồn gốc từ axit adipic, hoặc polyete, ví dụ, có nguồn gốc từ etylen oxit và/hoặc propylen oxit.

Đặc biệt tốt hơn nếu sử dụng 4,4'-MDI làm isoxyanat.

Các hợp chất polyme (b) có trung bình ít nhất 1,5 nguyên tử hydro phản ứng với các nhóm isoxyanat bao gồm ít nhất một copolyme khối diện b1) có trung bình ít nhất 1,5 nguyên tử hydro phản ứng với isoxyanat và có mạch chính polydien và ít nhất một mạch bên hoặc mạch đầu tận cùng gồm có polyete và/hoặc polyeste. Các ví dụ là các mạch alkylen oxit, các mạch este và cụ thể là các nhóm este có thể thu được bằng cách mở vòng este vòng như ϵ -caprolacton, 1,6-dioxaxyclododecan-7,12-dion (CAS777-95-7) và oxaxyclodecan-2-on. Ở đây, tỷ lệ theo trọng lượng của mạch polydien, trên cơ sở tổng trọng lượng của copolyme khối diện b1), nằm trong khoảng từ 25 đến 95% trọng lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 40 đến 93 và đặc biệt tốt hơn là nằm trong khoảng từ 50 đến 90% trọng lượng. Tỷ lệ theo trọng lượng của mạch polyete và/hoặc polyeste nằm trong khoảng từ 5 đến 75% trọng lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 7 đến 60% trọng lượng và cụ thể là nằm trong khoảng từ 10 đến 50% trọng lượng. Mạch polydien gồm có, ví dụ, polybutadien, polyisopren, copolyme của butadien và isopren hoặc copolyme của butadien và/hoặc isopren và các monome không no khác như styren. Ở đây, tỷ lệ butadien và/hoặc isopren trong mạch chính polydien có các monome không no khác là ít nhất 50% trọng lượng, tốt hơn là ít nhất 70% trọng lượng và cụ thể là ít nhất 90% trọng lượng. Đặc biệt tốt hơn nếu polybutadien được sử dụng làm mạch chính polydien. Theo phương án được đặc biệt ưu tiên, không có các đơn vị monome khác cách xa mạch polydien và mạch polyete và/hoặc polyeste được chứa trong copolyme khối diện b1).

Các copolyme khối diện b1) theo sáng chế tốt hơn là có trọng lượng phân tử trung bình số nằm trong khoảng từ 600 đến 20000 g/mol, đặc biệt tốt hơn là nằm trong khoảng từ 750 đến 10000 g/mol và cụ thể là nằm trong khoảng từ 1000 đến 7500 g/mol. Ở đây, số lượng nguyên tử hydro phản ứng với isoxyanat/phân tử, tốt hơn là nhóm chức hydroxyl, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1,5 đến 5, đặc biệt tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2,0 đến 3,5 và cụ thể là nằm trong khoảng từ 2,0 đến 3,0. Tốt hơn nếu ít nhất 50%, đặc biệt tốt hơn nếu ít nhất 70 và cụ thể là tất cả, các nhóm hydroxyl là các nhóm hydroxyl bậc một. Nếu việc xử lý dẻo nhiệt polyuretan liên kết ngang được thực hiện thì số lượng nguyên tử hydro trung bình trong hợp chất b1)

phản ứng với isoxyanat cần nằm trong khoảng từ 1,5 đến 2,2, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1,8 đến 2,2, đặc biệt tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1,9 đến 2,1 và cụ thể là nằm trong khoảng từ 1,95 đến 2,01.

Copolymer khối dien b1) được thu bắt đầu từ polymer dien được cải biến bằng các nhóm hydroxyl. Copolymer này có bán trên thị trường. Các polydienol thích hợp, cụ thể là polybutadienol, được điều chế bằng cách trùng hợp gốc tự do có kiểm soát hoặc bằng cách trùng hợp anion hoặc là polybutadien được cải biến bằng hydroxyl điều chế được bắt đầu từ polybutadien lỏng, ví dụ, từ các sản phẩm được mua dưới tên thương mại Lithene®, từ Synthomer, Essex, UK.

Ở đây, polymer dien có thể được điều chế bằng cách, ví dụ, trùng hợp anion bắt đầu từ chất khởi đầu hai chức hoặc đa chức, ví dụ, 1,4-dilithiobutan. Việc điều chế polybutadien đầu tận cùng hydroxyl được mô tả, ví dụ, trong DD 154609 và DD 159775.

Polydienol được cải biến bằng hydroxyl có thể được điều chế từ các polymer polydienol không chức hóa, ví dụ, polybutadien, có, nói chung, trọng lượng phân tử trung bình số nằm trong khoảng từ 500 đến 15000 g/mol, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 750 đến 10000 g/mol, đặc biệt tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1000 đến 7500 g/mol và cụ thể là nằm trong khoảng từ 1000 đến 2000 g/mol. Một khả năng là epoxy hóa từng phần các liên kết đôi có mặt và tiếp theo mở các epoxit này bằng các chất ái nhân thích hợp. Việc epoxy hóa polydien được mô tả, ví dụ, trong Perera, Ind. Eng. Chem. Res. 1988, 27, 2196-2203. Các sản phẩm được epoxy hóa có thể được thu bằng cách cho các polymer polydien phản ứng với axit percarboxylic. Ở đây, axit percarboxylic có thể được sử dụng trực tiếp hoặc được tạo ra *in situ* từ axit carboxylic và hydro peroxit. Ví dụ, axit carboxylic đơn giản nhất là axit formic có thể được sử dụng để epoxy hóa.

Các polymer polydien được epoxy hóa có thể được chuyển hóa bằng các chất ái nhân thích hợp như nước, rượu hoặc amin thành các polymer polydien có nhóm chức hydroxyl. Các rượu như etanol và butanol được ưu tiên. Các chất xúc tác thích hợp

cho phản ứng này là các axit mạnh như các axit vô cơ, ví dụ, như được mô tả trong EP 0585265 B1, bo triflorua, ví dụ, như được mô tả trong US 5,242,989, hoặc axit triflometansulfonic, ví dụ, như được mô tả trong WO 96/20234 và cũng như Li, J. *Macromol. Sci, Part A*, 2013, 50, 297-301.

Trái ngược với các polyme dien có đầu tận cùng hydroxyl sản xuất được bằng cách trùng hợp anion hoặc gốc tự do, các polydien polyol sau khi chức hóa có các nhóm hydroxyl không có tính chọn lọc làm các nhóm kết thúc mà được phân bố ngẫu nhiên trên khung chính của polydien polyol.

Để sản xuất copolyme khối dien b1) có ít nhất hai nguyên tử hydro phản ứng với isoxyanat, các polyme polydien có nhóm chức hydroxyl được phản ứng với alkylen oxit trong điều kiện alkoxy hóa tạo ra khối ete. Ở đây, alkylen oxit thông thường, ví dụ, etylen oxit hoặc propylen oxit, có thể được phản ứng bằng cách sử dụng chất xúc tác. Về chất xúc tác, có thể sử dụng chất xúc tác bazơ thông thường như kali hydroxit chất xúc tác xyanua kim loại kép. Khối polyeste có thể được thu, ví dụ, bằng cách phản ứng với các axit dicarboxylic béo hoặc thơm và các rượu polyhydric trong điều kiện este hóa.

Copolyme khối dien (b1) tốt hơn là chứa các nhóm kết thúc thu được bằng cách phản ứng với este vòng. Nhằm mục đích này, các polyme polydien được sản xuất bằng cách trùng hợp anion hoặc gốc tự do hoặc các polyme polydien sau khi chức hóa thu được bằng cách epoxy hóa là polyeste được cải biến bằng cách copolyme hóa mở vòng với este vòng, ví dụ, ϵ -caprolacton, 1,6-dioxaxyclododecan-7,12-dion hoặc oxaxyclodecan-2-on, tốt hơn là ϵ -caprolacton, với sự có mặt của chất xúc tác. Chất xúc tác được sử dụng là chất xúc tác titan như titan tetrabutoxit, như được mô tả trong JP-A 60023418.

Về các hợp chất polyme khác (b2) có trung bình ít nhất 1,5 nguyên tử hydro phản ứng với isoxyanat, có thể sử dụng đều là các hợp chất đã biết có các nguyên tử hydro phản ứng với isoxyanat, ví dụ, các hợp chất có nhóm chức trung bình nằm trong khoảng từ 2 đến 8 và trọng lượng phân tử trung bình số nằm trong khoảng từ 400 đến

15000 g/mol. Do đó, có thể sử dụng, ví dụ, các hợp chất được chọn từ nhóm bao gồm polyete polyol, polyeste polyol và hỗn hợp của chúng.

Polyeteol được điều chế, ví dụ, từ epoxit như propylen oxit và/hoặc etylen oxit hoặc từ tetrahydrofuran bằng cách sử dụng các hợp chất khởi đầu có hydro hoạt tính như rượu béo, phenol, amin, axit carboxylic, nước hoặc các hợp chất trên cơ sở vật liệu tự nhiên, ví dụ, sucroza, sorbitol hoặc manitol, bằng cách sử dụng chất xúc tác. Ở đây, có thể sử dụng chất xúc tác bazơ hoặc chất xúc tác xyanua kim loại kép, như được mô tả, ví dụ, trong PCT/EP2005/010124, EP 90444 hoặc WO 05/090440.

Polyesteol, ví dụ, được điều chế từ các axit dicarboxylic béo hoặc thơm và các rượu polyhydric, polythioete polyol, polyeste amit, polyaxetal chứa hydroxyl và/hoặc polycarbonat béo chứa hydroxyl, tốt hơn là với sự có mặt của chất xúc tác este hóa. Các polyol có thể có khác được chỉ rõ, ví dụ, trong "Kunststoffhandbuch, volume 7, Polyuretan", Carl Hanser Verlag, 3rd edition 1993, chapter 3.1. Theo phương án được ưu tiên, các hợp chất polyme (b2) có trung bình ít nhất 1,5 nguyên tử hydro phản ứng với isoxyanat bao gồm polytetrametylen glycol (polyTHF) có trọng lượng phân tử trung bình tốt hơn là nằm trong khoảng từ 400 đến 6000 g/mol, đặc biệt tốt hơn là nằm trong khoảng từ 500 đến 2500 g/mol và cụ thể là nằm trong khoảng từ 800 đến 2000 g/mol.

Tỷ lệ các hợp chất polyme (b2) có ít nhất hai nguyên tử hydro phản ứng với isoxyanat, trên cơ sở tổng trọng lượng của thành phần b), tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0 đến 70% trọng lượng, đặc biệt tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0 đến 50% trọng lượng và cụ thể là nằm trong khoảng từ 0 đến 40% trọng lượng. Theo phương án được đặc biệt ưu tiên, không có các hợp chất polyme khác (b2) có ít nhất hai nguyên tử hydro phản ứng với isoxyanat được sử dụng.

Việc xác định trọng lượng phân tử của các hợp chất của thành phần b) được thực hiện bằng cách xác định số nhóm OH.

Về chất xúc tác c), có thể sử dụng các hợp chất thông thường thúc đẩy mạnh mẽ phản ứng của các hợp chất polyme (b) có ít nhất hai nguyên tử hydro phản ứng với các nhóm isoxyanat và tùy ý chất kéo dài mạch và chất liên kết ngang (e) và chất tạo khí hóa học (f) với các polyisoxyanat hữu cơ, tùy ý được cải biến (a).

Được lấy làm ví dụ là các amidin như 2,3-dimetyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin, các amin bậc ba như trietylamin, tributylamin, dimethylbenzylamin, N-metylmorpholin, N-etylmorpholin, N-xyclohexylmorpholin, N,N,N',N'-tetrametyletyldiamin, N,N,N',N'-tetrametyl-butandiamin, N,N,N',N'-tetrametylhexandiamin, pentametyldietylentriamin, bis(dimetylaminoetyl) ete, bis(dimetylaminoethyl)ure, dimetylpiperazin, 1,2-dimetylimidazol, 1-azabixyclo[3.3.0]octan và tốt hơn là 1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan và các hợp chất alkanolamin như trietanolamin, triisopropanolamin, N-metyldietanolamin và N-etyldietanolamin và dimetyletanolamin. Các khả năng khác là các hợp chất hữu cơ-kim loại, tốt hơn là các hợp chất hữu cơ-thiếc như các muối thiếc (II) của axit carboxylic hữu cơ, ví dụ, thiếc (II) axetat, thiếc (II) octoat, thiếc (II) etylhexanoat và thiếc (II) laurat, và các muối dialkyl thiếc (IV) của axit carboxylic hữu cơ, ví dụ, dibutyl thiếc diaxetat, dimetyl thiếc dilaurat, dibutyl thiếc dilaurat, dibutyl thiếc maleat và dioctyl thiếc diaxetat, và cũng như bismut carboxylat như bismut (III) neodecanoat, bismut 2-ethylhexanoat và bismut octanoat, hoặc hỗn hợp của chúng. Các hợp chất hữu cơ-kim loại có thể được sử dụng một mình hoặc tốt hơn là kết hợp với các amin bazơ mạnh. Khi thành phần (b) là este, ưu tiên sử dụng duy nhất các chất xúc tác amin. Theo phương án được đặc biệt ưu tiên, chất xúc tác duy nhất có thể được đưa vào được sử dụng làm chất xúc tác (c).

Nếu chất xúc tác (c) được sử dụng, nó có thể, ví dụ, được sử dụng với nồng độ nằm trong khoảng từ 0,001 đến 5% trọng lượng, cụ thể là nằm trong khoảng từ 0,05 đến 2% trọng lượng, làm chất xúc tác hoặc kết hợp chất xúc tác, trên cơ sở trọng lượng của thành phần (b).

Về chất lưu hóa (d), sử dụng các chất lưu hóa thông thường, ví dụ, các chất lưu hóa trên cơ sở lưu huỳnh hoặc các peroxit. Các ví dụ về chất lưu hóa chứa lưu huỳnh

là lưu huỳnh nguyên tố hoặc chất lưu hóa cho lưu huỳnh như amin disulfua, polyme polysulfua hoặc sản phẩm cộng lưu huỳnh-olefin và cũng như hỗn hợp của chúng. Ở đây, chất lưu hóa trên cơ sở lưu huỳnh được sử dụng, ví dụ, với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 6% trọng lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,75 đến 4,0% trọng lượng, trong mỗi trường hợp trên cơ sở tổng trọng lượng của các thành phần (a), (b), (c), (d) và (e). Chất lưu hóa peroxit được sử dụng, ví dụ, với lượng nằm trong khoảng từ 0,01 đến 20% trọng lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,05 đến 10% trọng lượng và đặc biệt tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 0,1 đến 5% trọng lượng, trong mỗi trường hợp trên cơ sở tổng trọng lượng của các thành phần (a), (b), (c), (d) và (e).

Về chất lưu hóa chứa peroxit, có thể sử dụng các peroxit hữu cơ trên cơ sở alkoxy như di-tert-butyl peroxit, dicumyl peroxit, 2,5-bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethylhexan, -bis(tert-butylperoxy)diisopropylbenzen, tert-butyl cumyl peroxit và 2,5-dimetyl-2,5-(di-tert-butylperoxy)-3-hexyn. Các đồng tác nhân phản ứng như các acrylat đa chức hoặc các metacrylat este, các hợp chất vòng béo hoặc các bismaleimit thường được sử dụng ngoài các peroxit. Các peroxit hoạt tính thường được sử dụng với lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 20% trọng lượng, trên cơ sở tổng trọng lượng của các thành phần (a), (b), (c) và (e), và các đồng tác nhân thường được sử dụng với lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 50% trọng lượng, trên cơ sở tổng trọng lượng của các thành phần (a), (b), (c) và (e).

Theo sáng chế, trong sản xuất polyuretan theo sáng chế, chất làm chậm lưu hóa như, ví dụ, anhydrit phtalic, anhydrit benzoic, dẫn xuất sulfonamit hoặc phtalimitsulfenamit (ví dụ, N-xyclohexylthiophtalimit (CTP)), cũng có thể được sử dụng.

Về chất chuyển mạch, chất kéo dài mạch hoặc chất liên kết ngang (e), có thể sử dụng các chất có trọng lượng phân tử nằm trong khoảng từ 62 đến 400 g/mol, đặc biệt tốt hơn là nằm trong khoảng từ 62 đến 350 g/mol, với chất chuyển mạch có một nguyên tử hydro phản ứng với isoxyanat, chất kéo dài mạch có 2 nguyên tử hydro phản ứng với isoxyanat và chất liên kết ngang có 3 nguyên tử hydro phản ứng với

isoxyanat. Các chất này có thể được sử dụng riêng hoặc tốt hơn là ở dạng hỗn hợp. Tốt hơn nếu sử dụng các diamin, diol và/hoặc triol có trọng lượng phân tử nhỏ hơn 400, đặc biệt tốt hơn là nằm trong khoảng từ 62 đến 400 và cụ thể là nằm trong khoảng từ 62 đến 350. Các khả năng là, ví dụ, các diamin và diol béo, vòng béo và/hoặc aryl béo hoặc thơm có từ 2 đến 14, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2 đến 10, nguyên tử cacbon, ví dụ, diethyltoluendiamin (DETA), m-phenylendiamin, etylen glycol, 1,2-propandiol, 2-metyl-1,3-propandiol, 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, 1,10-decandiol và bis(2-hydroxyetyl)hydroquinon (HQEE), 1,2-, 1,3-, 1,4-dihydroxyxyclohexan, bisphenol A bis(hydroxyetyl) ete, dietylen glycol, dipropylen glycol, tripropylen glycol, triol như 1,2,4-, 1,3,5-trihydroxyxyclohexan, glyxerol và trimetylolpropan, dietanolamin, trietanolamin polyalkylen oxit chứa hydroxyl trọng lượng phân tử thấp trên cơ sở etylen oxit và/hoặc 1,2-propylen oxit và diol và/hoặc triol nêu trên làm phân tử khởi đầu. Đặc biệt tốt hơn nếu sử dụng polyalkylen oxit chứa hydroxyl trọng lượng phân tử thấp trên cơ sở etylen oxit và/hoặc 1,2-propylen oxit, đặc biệt tốt hơn nếu trên cơ sở etylen, và các chất khởi đầu ba nhóm chức, cụ thể là glyxerol và trimetylolpropan, làm chất liên kết ngang (e). Các chất kéo dài mạch (e) được đặc biệt ưu tiên là etylen glycol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, 2-metyl-1,3-propandiol, 1,4-butandiol, dietylen glycol, bis(2-hydroxyetyl)hydroquinon và dipropylen glycol.

Nếu chất kéo dài mạch và/hoặc chất liên kết ngang (e) được sử dụng, tỷ lệ chất kéo dài mạch và/hoặc chất liên kết ngang (e) thường nằm trong khoảng từ 1 đến 50, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2 đến 20% trọng lượng, trên cơ sở tổng trọng lượng của các thành phần (a), (b), (c) và (e). Tốt hơn nếu không sử dụng các chất liên kết ngang (e).

Về chất chuyển mạch, có thể sử dụng, ví dụ, 1-octanol. Nếu chất chuyển mạch được sử dụng, chúng thường được sử dụng với lượng nằm trong khoảng từ 0,1 đến 5% trọng lượng, trên cơ sở tổng trọng lượng của các thành phần từ (b) đến (e).

Khi polyuretan theo sáng chế ở dạng bột polyuretan, các hỗn hợp phản ứng theo sáng chế còn bao gồm chất tạo khí (f). Ở đây, có thể sử dụng tất cả các chất tạo khí đã

biết để sản xuất polyuretan. Các chất này bao gồm chất tạo khí hóa học và/hoặc vật lý. Các chất tạo khí này được mô tả, ví dụ, trong "Kunststoffhandbuch, volume 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3rd edition 1993, chapter 3.4.5. Ở đây, chất tạo khí hóa học được hiểu là các hợp chất tạo ra các sản phẩm dạng khí bằng cách phản ứng với isoxyanat. Ví dụ về chất tạo khí này là nước hoặc axit carboxylic. Ở đây, chất tạo khí vật lý được hiểu là các hợp chất được hòa tan hoặc nhũ hóa trong các nguyên liệu dùng để sản xuất polyuretan và bay hơi trong điều kiện tạo polyuretan. Các chất này, ví dụ, là hydrocacbon, hydrocacbon được halogen hóa và các hợp chất khác, ví dụ, các alkan được perfluor hóa như perfluorhexan, clofluorocacbon, và ete, este, keton, axetal và/hoặc cacbon dioxit lỏng. Các ví dụ được ưu tiên về chất tạo khí vật lý là propan, n-butan, isobutan và xyclobutan, n-pentan, isopentan và xyclopentan, xyclohexan, dimetyl ete, metyl etyl ete, metyl butyl ete, metyl format, tert-butanol, axeton và cũng như các floalkan có thể được phân hủy trong tầng đối lưu và do đó không gây hại cho tầng ozon, ví dụ, triflometan, diflometan, 1,1,1,3,3-pentaflorbutan, 1,1,1,3,3-pentaflorpropan, 1,1,1,2,3-pentaflorpropen, 1-clo-3,3,3-triflorpropen, 1,1,1,2-tetrafloretan, difloretan và 1,1,1,2,3,3,3-heptaflorpropan và cũng như perflualkan như C_3F_8 , C_4F_{10} , C_5F_{12} , C_6F_{14} , và C_7F_{16} . Đặc biệt tốt hơn nếu sử dụng các hydrocacbon, tốt hơn là pentan, cụ thể là xyclopentan. Chất tạo khí vật lý được nêu có thể được sử dụng một mình hoặc kết hợp với chất khác.

Chất tạo khí ở đây có thể được sử dụng với lượng bất kỳ. Tốt hơn nếu chất tạo khí được sử dụng với lượng sao cho bột polyuretan thu được có khối lượng riêng nằm trong khoảng từ 10 đến 850 g/l, đặc biệt tốt hơn là nằm trong khoảng từ 20 đến 800 g/l và cụ thể là nằm trong khoảng từ 25 đến 500 g/l. Đặc biệt tốt hơn nếu sử dụng chất tạo khí bao gồm nước. Tốt hơn nếu không sử dụng chất tạo khí f).

Chất phụ trợ và/hoặc chất phụ gia (g) cũng có thể tùy ý được bổ sung vào hỗn hợp phản ứng để sản xuất bột polyuretan. Về chất phụ trợ và/hoặc chất phụ gia E, được lấy làm ví dụ là chất hoạt động bề mặt, chất ổn định bột, chất điều hòa ô, chất giải phóng khuôn khác, chất độn, thuốc nhuộm, chất màu, chất ức chế thủy phân, chất chống cháy, chất hút mùi, và chất kháng nấm và/hoặc kháng khuẩn.

Các chất hoạt động bề mặt có thể có, ví dụ, là các hợp chất đóng vai trò hỗ trợ việc làm đồng nhất nguyên liệu và cũng có thể thích hợp để điều hòa cấu trúc ô. Được lấy làm ví dụ là các chất nhũ hóa như các muối natri của dầu thầu dầu sulfat hoặc của các axit béo và cũng như các muối của axit béo với amin, ví dụ, diethylamin oleat, dietanolamin stearat, dietanolamin rixinoleat, các muối của axit sulfonic, ví dụ, các muối kim loại kiềm hoặc amoni của axit dodexylbenzensulfonic hoặc axit dinaphtylmetandisulfonic, và axit rixinoleic; chất ổn định bọt như copolyme siloxan-oxyalkylen và polysiloxan hữu cơ khác, alkylphenol được etoxyl hóa, rượu béo được etoxyl hóa, dầu parafin, este dầu thầu dầu hoặc este rixinoleic, dầu đỏ Thổ Nhĩ Kỳ và dầu lạc, và chất điều hòa ô như parafin, rượu béo và dimethylpolysiloxan. Oligome acrylat có các gốc polyoxyalkylen và floalkan làm các nhóm bên cũng thích hợp để cải thiện tác dụng nhũ hóa, cấu trúc ô và/hoặc ổn định bọt. Chất hoạt động bề mặt thường được sử dụng với lượng nằm trong khoảng từ 0,01 đến 5 phần theo trọng lượng, trên cơ sở 100 phần theo trọng lượng của thành phần B và tùy ý C. Tốt hơn nếu không sử dụng chất hoạt động bề mặt.

Về chất giải phóng khuôn khác thích hợp, được lấy làm ví dụ là: các sản phẩm phản ứng của este của axit béo với polyisoxyanat, các muối của polysiloxan bao gồm các nhóm amino, và các axit béo, các muối của các axit carboxylic (vòng) béo no hoặc không no có ít nhất 8 nguyên tử cacbon và các amin bậc ba và cũng như, cụ thể là, chất giải phóng khuôn nội như carboxylic este và/hoặc carboxylic amit điều chế được bằng cách este hóa hoặc amit hóa hỗn hợp của axit montanic và ít nhất một axit carboxylic béo có ít nhất 10 nguyên tử cacbon với ít nhất alkanolamin hai chức, polyol và/hoặc polyamin có trọng lượng phân tử nằm trong khoảng từ 60 đến 400 g/mol, như được bộc lộ, ví dụ, trong EP 153 639, các hỗn hợp của amin hữu cơ, các muối kim loại của axit stearic và các axit hữu cơ monocarboxylic và/hoặc dicarboxylic hoặc các anhydrit của chúng, như được bộc lộ, ví dụ, trong DE-A-3 607 447, hoặc các hỗn hợp của hợp chất imino, muối kim loại của axit carboxylic và tùy ý axit carboxylic, như được bộc lộ, ví dụ, trong US 4 764 537. Tốt hơn nếu các hỗn hợp phản ứng theo sáng chế không bao gồm chất giải phóng khuôn khác bất kỳ. Đặc biệt khi cần tạo sự dính bám với cao su, tốt hơn nếu không sử dụng chất giải phóng khuôn.

Chất độn, cụ thể là chất độn gia cố, được hiểu là chất độn hữu cơ và vô cơ thông thường, vật liệu gia cố, chất tăng trọng, chất bao, v.v., đã biết. Các ví dụ cụ thể là: chất độn vô cơ như chất khoáng chứa silic, ví dụ, silicat phiến như antigorit, bentonit, serpentinit, honblen, amphibol, chrysotil và bột talc, oxit kim loại như caolan, nhôm oxit, titan oxit, kẽm oxit và sắt oxit, các muối kim loại như đá phấn và barit, và chất màu vô cơ như cadi sulfua, kẽm sulfua và cũng như thủy tinh, v.v.. Tốt hơn nếu sử dụng caolan (đất sét sứ), nhôm silicat và kết tủa đồng thời bari sulfat và nhôm silicat. Cũng có thể bổ sung sợi vô cơ, ví dụ, sợi thủy tinh. Các chất độn hữu cơ có thể có, ví dụ: muội than, melamin, nhựa thông (rosin), nhựa xyclopentadienyl và polyme ghép và cũng như sợi xenluloza, polyamit, polyacrylonitril, polyuretan, sợi polyeste trên cơ sở dicarboxylic este thơm và/hoặc béo và cụ thể là sợi cacbon.

Các chất độn vô cơ và hữu cơ có thể được sử dụng riêng hoặc dưới dạng hỗn hợp và có lợi nếu được bổ sung vào hỗn hợp phản ứng với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 50% trọng lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 đến 40% trọng lượng, trên cơ sở trọng lượng của các thành phần từ A đến D. Trong trường hợp này, các hạt chất độn cũng có thể được cải biến bề mặt để ngăn ngừa sự kết tụ của các hạt. Các cải biến này là đã biết và thường được sử dụng trong sản xuất cao su. Trong trường hợp này, các hạt chất độn, cụ thể là các hạt silicat, có thể được cải biến bề mặt bằng chất bao liên kết vật lý hoặc chất bao liên kết hóa học. Các chất bao vật lý được mô tả, ví dụ, trong EP 341383 và chất bao hóa học, ví dụ, với silanol, silan hữu cơ, silicon hoặc closilan, được mô tả trong EP672731. Đặc biệt tốt hơn nếu sử dụng silicat đã được cải biến bề mặt bằng bis(trietoxysilylpropyl)tetrasulan.

Trong sản xuất polyuretan liên kết ngang theo sáng chế, các hợp chất polyme (b) có ít nhất hai nhóm phản ứng với isoxyanat, chất xúc tác (c) bất kỳ được sử dụng, chất lưu hóa (d) bất kỳ có mặt, chất kéo dài mạch và/hoặc chất liên kết ngang (e) bất kỳ được sử dụng, chất tạo khí (f) bất kỳ được sử dụng và chất phụ trợ và/hoặc chất phụ gia (g) bất kỳ được sử dụng thường được trộn để tạo ra thành phần polyol và được phản ứng ở dạng này với polyisoxyanat (a).

Về cao su, có thể sử dụng các cao su được nêu ban đầu. Tốt hơn nếu cao su butadien (BR), cao su styren-butadien (SBR), cao su isopren (IR), cao su styren-isopren-butadien (SIBR), cao su acrylonitril-butadien (NBR), cao su clopren (CR), cao su isobuten-isopren (IIR), cao su tự nhiên (NR), các cao su này có thể có mặt ở dạng tinh khiết hoặc trong các hỗn hợp trộn với nhau, được sử dụng làm cao su. Ở đây, các chất đàn hồi tùy ý bao gồm các chất độn thương mại như muội than, silic oxit, đá phấn, oxit kim loại, chất dẻo hóa, chất chống oxy hóa, chất ổn định ozon và/hoặc polyme dẻo nhiệt như chất dẻo nhiệt chứa styren, ví dụ, polystyren hoặc polystyren-acrylonitril (SAN), etylen-vinyl axetat (EVA), polyetylen, polypropylen, polycacbonat, polyuretan dẻo nhiệt (TPU), polyvinyl clorua (PVC) hoặc chất đàn hồi dẻo nhiệt trên cơ sở copolyme khối styren-butadien-styren hoặc copolyme khối styren-isopren-styren hoặc hỗn hợp trộn của các chất dẻo nhiệt đã nêu với chất khác. Đặc biệt tốt hơn nếu sử dụng polybutadien, polyisopren hoặc copolyme của isopren và butadien, cụ thể là polybutadien, làm cao su (h). Nếu cao su có mặt, tỷ lệ cao su (h), trên cơ sở tổng trọng lượng của các thành phần a) đến h), tốt hơn là lên đến 100% trọng lượng và đặc biệt tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10 đến 50% trọng lượng. Theo phương án được ưu tiên khác của sáng chế, polyuretan liên kết ngang không chứa cao su (h) bất kỳ.

Để sản xuất polyuretan liên kết ngang theo sáng chế, các tiền polyme polyisoxyanat được trộn với các hợp chất polyme có các nhóm phản ứng với isoxyanat, chất xúc tác (c), chất lưu hóa (d), chất kéo dài mạch và/hoặc chất liên kết ngang (e), chất tạo khí (f) và chất phụ trợ và/hoặc chất phụ gia (g) bất kỳ được sử dụng và được phản ứng. Ở đây, tỷ lệ trộn được chọn sao cho tỷ lệ đương lượng của các nhóm NCO của polyisoxyanat (a) với tổng số nguyên tử hydro phản ứng của các thành phần (b) và, nếu có mặt, (e) và (f) tốt hơn là 0,65-2,0:1, tốt hơn là 0,7-1,5:1 và cụ thể là 0,9-1,1:1. Ở đây, tỷ lệ 1:1 tương ứng với chỉ số isoxyanat 100.

Việc sản xuất polyuretan liên kết ngang theo sáng chế tốt hơn là được thực hiện bằng quy trình một lần duy nhất, ví dụ, có hỗ trợ của kỹ thuật áp suất cao và áp suất thấp. Polyuretan có thể được sản xuất trong khuôn đúc kim loại hở hoặc kín hoặc bằng cách cho hỗn hợp phản ứng liên tục qua băng chuyền hoặc trong thùng.

Đặc biệt có lợi nếu sử dụng quy trình hai thành phần trong đó, như được chỉ ra ở trên, thành phần polyol được sản xuất và trộn với polyisoxyanat a).

Phản ứng của các thành phần về nguyên tắc được thực hiện trong các điều kiện phản ứng đã biết. Đặc biệt nếu polyuretan là polyuretan dẻo nhiệt, phản ứng có thể được thực hiện theo mẻ hoặc liên tục, ví dụ, trong quy trình băng chuyền hoặc quy trình ép đùn hỗn hợp phản ứng. Các quy trình thích hợp, ví dụ, được mô tả trong EP 0 922 552 A1 hoặc WO 2006/082183 A1.

Trong phản ứng sản xuất polyuretan dẻo nhiệt, ví dụ, phản ứng này được thực hiện sao cho nhiệt độ xử lý thấp hơn 240°C , ví dụ, nằm trong khoảng từ 100°C đến 220°C , tốt hơn là nằm trong khoảng từ 110°C đến 190°C , tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 120°C đến 170°C , đặc biệt tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 130°C đến 150°C . Tốt hơn nếu phản ứng được thực hiện bằng quy trình ép đùn hỗn hợp phản ứng.

Theo sáng chế đối với quy trình này, cụ thể là trong sản xuất polyuretan dẻo nhiệt, có thể bao gồm các bước khác, ví dụ, xử lý sơ bộ các thành phần hoặc sau xử lý polyuretan thu được. Ví dụ, polyuretan dẻo nhiệt thu được sau phản ứng có thể được xử lý nhiệt.

Polyuretan liên kết ngang theo sáng chế có các đặc tính cao như tính chống trượt ướt cao, tính chống lún thấp, tính mài mòn thấp, ứng suất cao và cũng như các đặc tính tốt khi sờ vào. Ngoài ra, polyuretan liên kết ngang theo sáng chế có các đặc tính cơ học cao như tính đàn hồi cao, tính phục hồi tốt, độ bền nén cao và tính ổn định kích thước cao, ngay cả ở nhiệt độ cao, và do đó thích hợp để sử dụng trong sản xuất lốp xe các bộ phận của lốp xe, lớp bọc ngoài cáp, con dấu, đế giày, trục lăn hoặc ống cao su.

Theo phương án được đặc biệt ưu tiên, hỗn hợp của polyuretan liên kết ngang và cao su được sản xuất. Nhằm mục đích này, polyuretan liên kết ngang được đặt lên cao su hoặc tốt hơn là mủ cao su và được liên kết ngang. Việc này có thể được thực hiện

theo các biến thể được mô tả trong phần đầu. Ở đây, polyuretan liên kết ngang và cao su tốt hơn là được liên kết ngang đồng thời, tốt hơn là bằng cách sử dụng chất lưu hóa hóa học thông thường. Các phần hỗn hợp theo sáng chế gồm có cao su và polyuretan liên kết ngang có các giá trị dính bám cao có thể được sử dụng, ví dụ, làm lớp xe hoặc đế giày. Ở đây, các đặc tính cao su cao như tính chống trượt ướt có thể được kết hợp với các đặc tính cơ học tốt của polyuretan, ví dụ, ứng suất được cải thiện, cách này có thể thu được, ví dụ, lớp xe có tính chống lăn giảm và độ kẹp chặt cao, đặc biệt trong điều kiện ướt.

Cách khác để cải thiện độ dính bám giữa polyuretan và cao su là sử dụng polyuretan liên kết ngang làm lớp trung gian giữa cao su tốt hơn là mũ cao su bao gồm chất lưu hóa và polyuretan thông thường. Ở đây, thể hỗn hợp gồm có cao su và polyuretan liên kết ngang có thể được sản xuất ở bước thứ nhất. Polyuretan dẻo nhiệt nóng chảy hoặc hỗn hợp phản ứng để sản xuất polyuretan được đặt vào polyuretan liên kết ngang và tiếp theo được phản ứng hoàn toàn tạo ra polyuretan. Tiếp theo, sự liên kết ngang có thể được tác động bằng các điều kiện thích hợp trong hoặc sau khi sản xuất thể hỗn hợp, mà bằng cách này, ví dụ, độ dính bám giữa cao su và polyuretan có thể được gia tăng.

Hỗn hợp trộn của polyuretan liên kết ngang và cao su có thể thu được theo cách tương tự. Ở đây, polyuretan liên kết ngang dẻo nhiệt và cao su được ép đùn đồng thời ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ mà dẫn đến khởi đầu liên kết ngang và tiếp theo được liên kết ngang. Ở đây, chất lưu hóa thông thường tốt hơn là được bao gồm trong quá trình ép đùn đồng thời. Các hỗn hợp trộn này theo sáng chế cũng có các đặc tính cơ học cao như tính đàn hồi cao, tính phục hồi tốt, độ bền nén cao và tính ổn định kích thước cao, ngay cả ở nhiệt độ cao.

Điều ngạc nhiên là phát hiện ra rằng polyuretan dẻo nhiệt theo sáng chế hoặc polyuretan dẻo nhiệt thu được bằng quy trình theo sáng chế là rất thích hợp để sản xuất vật liệu dạng bột. Ở đây, polyuretan dẻo nhiệt theo sáng chế có thể được xử lý theo cách đã biết để thu được vật liệu dạng bột. Các chất phụ gia như chất tạo khí, chất điều hòa ô, chất hoạt động bề mặt, chất tạo nhân, chất độn, vi cầu rỗng và/hoặc

chất giải phóng khuôn là tùy ý được sử dụng ở đây. Các quy trình và chất phụ gia thích hợp được mô tả, ví dụ, trong WO2014/198779 A1, trong WO 2007/082838 A1 hoặc trong WO 94/20568 A1.

Do đó, sáng chế đề xuất, theo khía cạnh khác, sử dụng polyuretan dẻo nhiệt như được mô tả ở trên hoặc polyuretan dẻo nhiệt có thể thu được hoặc thu được bằng cách đúc các hạt bột và cũng như các bột hạt thu được từ đó, với các màng dạng bột, sản phẩm ép dạng bột hoặc các hạt bột và bột hạt thu được từ đó được gia cố bằng chất độn.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ưu điểm của sáng chế được minh họa ở dưới bằng các ví dụ:

1. Ví dụ sản xuất

Các nguyên liệu sau được sử dụng:

Polyol 1: polybutadien polyol điều chế được bằng trùng hợp anion và có nhóm chức 1,9, với các nhóm OH bậc một duy nhất và số lượng OH là 53,8

Polyol 2: polybutadien polyol điều chế được bằng trùng hợp gốc tự do và có nhóm chức 2,4, với các nhóm OH bậc một duy nhất và số lượng OH là 52,5

Polyol 3: polyol được điều chế từ polyol 1, chiếm 30% trọng lượng polycaprolacton

Polyol 4: polyol được điều chế từ polyol 2, chiếm 30% trọng lượng polycaprolacton

Polyol 5: polyete polyol có số lượng OH là 55,8 các nhóm OH bậc một duy nhất (trên cơ sở tetrametylen oxit, nhóm chức: 2)

Isoxyanat 1: isoxyanat thơm (diphenylmetan 4,4'-diisoxyanat)

Isoxyanat 2: hỗn hợp của tiền polyme isoxyanat thơm trên cơ sở MDI và polypropylen glycol và MDI được cải biến bằng carbodiimit, hàm lượng NCO khoảng 26% trọng lượng

Chất kéo dài mạch 1 (KV 1): 1,4-butandiol

Chất kéo dài mạch 2 (KV 2): 1,5-pentandiol

Chất kéo dài mạch 3 (KV 3): 1,6-hexandiol

Chất kéo dài mạch 4 (KV 4): glyxerol

Chất chuyển mạch 1 (KR 1): 1-octanol

Chất khử bọt: chất khử bọt Xiameter từ Dow Corning

Chất xúc tác: chất xúc tác kim loại

Cao su 1: cao su tự nhiên (Neorub 340 P[®], có bán trên thị trường từ Weber & Schaer)

Cao su 2: cao su nitril-butadien (Perbunan NT 3445, có bán trên thị trường từ Lanxess)

Cao su 3: cao su styren-butadien (Buna[®] SBR 1500, có bán trên thị trường từ Trinseo)

Chất độn 1: silic oxit kết tủa được cải biến bằng silan hữu cơ chứa lưu huỳnh

Chất phụ gia 1: phenol án ngữ không gian

Chất phụ gia 2: phenol án ngữ không gian

Thành phần lưu hóa 1 (VZ1): lưu huỳnh

Thành phần lưu hóa 2 (VZ2): *N*-xyclohexyl-2-benzothiazylsulfenamid (80%)

Thành phần lưu hóa 3 (VZ3): kẽm oxit

Chế phẩm cao su 1 (KF1): chế phẩm cao su thông thường trên cơ sở cao su styren-butadien, cao su tự nhiên, muội than, silicat, silan hữu cơ chứa lưu huỳnh, VZ1, VZ2, VZ3

ϵ -Caprolacton được làm khô trên CaH_2 và tiếp theo pha loãng ở 130°C trong điều kiện áp suất giảm, được bảo quản ở -30°C trong agon (argon) và được sử dụng trong vòng 14 ngày. Titan tetrabutoxit được hòa tan trong toluen nguyên chất thu

được 50% độ mạnh theo thể tích dung dịch và dung dịch này được bảo quản trong agon.

Điều chế polyol 3

2733 g (1,242 mol) polyol 1 được làm khô trong ba giờ ở 100°C trong điều kiện áp suất giảm trong bình phản ứng bằng thép 5 l và 1179 g (10,35 mol) ϵ -caprolacton cất được bổ sung vào trong môi trường khí nitơ. Các thành phần được trộn đồng nhất bằng cách khuấy ở 250 vòng/phút và 120°C, trước khi 430 l dung dịch titan tetrabutoxit (15 ppm titan, 50% theo thể tích trong toluen) được bổ sung vào và bình phản ứng được đậy kín. Sau khi khuấy trong 4 giờ ở 120°C, sản phẩm được làm ráo nước.

Điều chế polyol 4

1367 g (506,4 mmol) polyol 2 được làm khô trong ba giờ ở 100°C trong điều kiện áp suất giảm trong bình phản ứng bằng thép 5 l và 462,7 g (4,059 mol) ϵ -caprolacton cất được bổ sung vào trong môi trường khí nitơ. Các thành phần được trộn đồng nhất bằng cách khuấy ở 250 vòng/phút và 150°C, trước khi 840 μ l dung dịch titan tetrabutoxit (15 ppm titan, 10% theo thể tích trong toluen) được bổ sung vào và bình phản ứng được đậy kín. Sau khi khuấy trong 4 giờ ở 150°C, sản phẩm được làm ráo nước.

Xác định số lượng hydroxyl (số lượng OH)

Số lượng hydroxyl của polyol 3 và 4 (số lượng OH) được xác định theo DIN 53240 2 và được thể hiện trong Bảng 1. Các giá trị khác biệt không đáng kể giữa số lượng OH đối với polyol là do các mẻ phản ứng khác nhau của polyol 1 hoặc 2 với ϵ -caprolacton.

Ví dụ về tổng hợp TPU:

Polyuretan dẻo nhiệt được tổng hợp từ diphenylmetan 4,4-diisoxyanat, chất kéo dài mạch 1,6-hexandiol với polybutadiendiol gắn mũ polycaprolacton tương ứng với số liệu trong Bảng 1 bằng cách khuấy bình phản ứng. Sau khi đạt tới nhiệt độ phản

ứng 80°C, dung dịch được rót vào đĩa nóng đã gia nhiệt ở 125°C và đĩa TPU thu được được tạo hạt sau khi xử lý nhiệt (80°C, 15 giờ).

Kết hợp polyol 3 và 5 cho phép TPU được rót ra ở nhiệt độ cao hơn. Trong trường hợp của TPU 8, nhiệt độ là 110°C trong quá trình đúc.

Chất hạt này được xử lý tiếp trên máy cán hoặc máy nhào hoặc tiếp theo được xử lý tiếp bằng đúc phun thu được mẫu thử.

Các chế phẩm

Bảng 1: Các ví dụ tổng hợp

	TPU so sánh 1	TPU so sánh 2	TPU 1	TPU 2	TPU 3	TPU 4	TPU 5	TPU 6	TPU 7
Số lượng OH của polyol	53,70	53,70	34,20	polyol 3: 34,20, polyol 4: 37,78	34,20	34,80	33,60	33,60	polyol 3: 33,65, polyol 5: 56,00
Polyol 1 [g]	1000,0	1000,0							
Polyol 3 [g]			1000,0	833,3	1000,0	1000,0	1086,3	1049,5	600,0
Polyol 4 [g]				166,7					

Polyol 5 [g]									400,0
Isoxyanat 1 [g]	204,3	209,3	157,5	158,9	162,5	261,5	309,8	350,1	211,5
KV 1 [g]								92,0	
KV 2 [g]							95,2		
KV 3 [g]	39,9	39,6	38,4	38,4	38,0	82,3			55,0
KV 4 [g]		0,2			0,2				
KR 1 [g]		1,0			1,0				

Chất phụ gia 1 [g]		8,00			8,00	8,00	8,69	8,39	6,40
Chất phụ gia 2 [g]									6,40
Chỉ số	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Điểm nóng chảy* [°C]	40 đến 60°C	40 đến 60°C	>100°C	>100°C	>100°C	>100°C	>100°C	>100°C	>100°C

*Tính nóng chảy được đánh giá trên máy cán. TPU so sánh 1 và 2 trên cơ sở polyol 1 nóng chảy ở nhiệt độ rất thấp, biểu thị trọng lượng phân tử rất thấp. Vật liệu này dính bám rất mạnh với bề mặt kim loại của máy cán mà không tấm cán nào có thể thu được. Trái lại, các TPU trên cơ sở polyol 3 có điểm nóng chảy cao hơn và các tấm cán có thể thu được. Do tính không tương hợp của các monome, không có trọng lượng phân tử cao phù hợp thu được trong các Ví dụ so sánh 1 và 2. Ngoài ra, 5 phần theo trọng lượng TPU từ 1 đến 7 được hòa tan trong 95% trọng lượng DMF. Quan sát bằng mắt thường dung dịch này cho thấy rằng polyme hòa tan hoàn toàn.

Liên kết ngang bằng dicumyl peroxit

Như được chỉ ra trong bảng 3, nguyên liệu cho thành phần polyol được gia nhiệt và trộn ở 50°C trong khoảng 30 phút, tiếp theo dicumyl peroxit được bổ sung vào thành phần polyol trong các ví dụ theo sáng chế và được trộn với isoxyanat trong 1 phút. Hỗn hợp được rót vào khuôn bậc có độ sâu 2, 6 và 10 mm và được gia nhiệt đến 50°C và tháo ván bằng thanh nhựa. Sau 30 phút, chất đàn hồi đã hóa rắn được lấy ra khỏi khuôn. Sau khi bảo quản ở nhiệt độ trong phòng trong 18 giờ, đĩa được bảo quản ở 160°C trong 30 phút. Tiếp theo, đĩa được gia nhiệt đến 80°C trong 2 giờ nữa. Trước khi xác định đặc điểm, polyuretan chất đàn hồi được bảo quản ở 23°C ở độ ẩm không khí 50% trong ít nhất 7 ngày.

	So sánh1	Ví dụ 1	Ví dụ 2	So sánh2	Ví dụ 3	Ví dụ 4
Cat [g]	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Chất khử bột [g]	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
KV1 [g]	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Polyol 3 [g]	95	95	95			
Polyol 4 [g]				95	95	95
Dicumyl peroxit [g]		0,2	0,3		0,2	1,0
Iso 2	x	x	x	x	x	x
Chỉ số	100	100	100	100	100	100
Shore A	69	71	70	69	68	78
Độ bền kéo	10	10	11	6	5	6
Độ dài khi đứt	380	170	130	220	140	70
CS (24 giờ/70°C /30 phút) [%]	54	30	21	25	17	17
CS (24 giờ/70°C /30 phút) [%]	98	55	41	57	45	25

Bảng 3 cho thấy, so với sự liên kết ngang bằng nhiệt đơn thuần theo các ví dụ so sánh, sự nén ép được cải thiện đáng kể ở độ cứng và độ bền kéo tương tự và cũng như độ dài khi đứt thấp hơn do sự liên kết ngang đối với việc liên kết ngang được thực hiện bằng cách sử dụng peroxit.

Các ví dụ về hỗn hợp trộn của cao su và TPU

Sản xuất

TPU tương ứng cùng với cao su tương ứng với thành phần từ bảng 3 được trộn trong máy nhào phòng thí nghiệm 200 g ở 180°C và 50 vòng/phút trong 10 phút. Tiếp theo, các hỗn hợp trộn được bảo quản ở nhiệt độ trong phòng trong ít nhất 24 giờ.

Các chế phẩm

Bảng 3: Các ví dụ về tổng hợp hỗn hợp trộn

	Hỗn hợp trộn 1	Hỗn hợp trộn 2	Hỗn hợp trộn 3	Hỗn hợp trộn 4	Hỗn hợp trộn 5
TPU	TPU 4	TPU 5	TPU 5	TPU 5	TPU 6
Cao su 1	30 %	25%			50%
Cao su 2			33 %		
Cao su 3				33 %	

Ví dụ về tổng hợp hỗn hợp trộn TPV hoặc TPV-cao su

Ví dụ sản xuất trên máy cán phòng thí nghiệm

TPU 3 được cán ở 130°C trên máy cán phòng thí nghiệm thu được đệm. Chất phụ gia lưu hóa tương ứng với số liệu trong Bảng 4 (ví dụ 7) được bổ sung vào. Tiếp theo, tấm cán thu được được bảo quản ở nhiệt độ trong phòng trong thời gian từ 3 đến 12 giờ.

Lưu hóa

Trong phương pháp ép lưu hóa được gia nhiệt bằng hơi, TPV hoặc TPV/cao su được đặt trong khung thép 15 cm × 15 cm có độ dày nằm trong khoảng từ 1,8 đến 2 mm và được lưu hóa ở 100 bar, 150 đến 170°C trong 10 đến 25 phút theo tính lưu hóa xác định được bằng máy đo lưu hóa.

Các ví dụ về điều kiện lưu hóa

Bảng 4: Các điều kiện lưu hóa để sản xuất TPV

	So sánh 3	So sánh 4	So sánh 5	Ví dụ 5	Ví dụ 6	Ví dụ 7	Ví dụ 8	Ví dụ 9
TPU/hỗn hợp trộn	So sánh 1	So sánh 2	So sánh 2	TPU 1	TPU 2	TPU 3	TPU 3	TPU 7
VZ 1 [phr] (phần/100 phần cao su)	2	2	2	2	2	2	2	2
VZ 2 [phr]	1	1	1	1	1	1	1	1
VZ 3 [phr]	2	2	2	2	2	2	2	2
Chất độn 1 [phr]	0	0	2	0	0	0	2	0
Áp suất [bar]	100 (10 ⁷ Pa)	100 (10 ⁷ Pa)	100 (10 ⁷ Pa)	100 (10 ⁷ Pa)	100 (10 ⁷ Pa)	100 (10 ⁷ Pa)	100 (10 ⁷ Pa)	100 (10 ⁷ Pa)
Nhiệt độ [°C]	170	170	170	170	170	170	170	170
Thời gian [phút]	25	25	25	25	25	25	25	25

Bảng 5: Các điều kiện lưu hóa để sản xuất hỗn hợp trộn TPV/cao su

	Ví dụ 10	Ví dụ 11	Ví dụ 12	Ví dụ 13	Ví dụ 14
TPU/ hỗn hợp trộn	Hỗn hợp trộn 1	Hỗn hợp trộn 3	Hỗn hợp trộn 4	Hỗn hợp trộn 5	Hỗn hợp trộn 2
VZ 1 [phr]	2	2	2	2	2
VZ 2 [phr]	1	1	1	1	1

VZ 3 [phr]	2	2	2	2	2
Áp suất [bar]	100 (10 ⁷ Pa)	100 (10 ⁷ Pa)	100 (10 ⁷ Pa)	100 (10 ⁷ Pa)	100 (10 ⁷ Pa)
Nhiệt độ [°C]	170	170	170	150	170
Thời gian [phút]	25	25	25	30	25

Các ví dụ về đặc tính cơ học

Bảng 6: Các ví dụ về đặc tính của chất lưu hóa

	Ví dụ 5	Ví dụ 6	Ví dụ 7	Ví dụ 8	Ví dụ 9	Ví dụ 10	Ví dụ 11	Ví dụ 12	Ví dụ 13	Ví dụ 14
	TPU 1	TPU 2	TPU 3	TPU 3	TPU 5	Hỗn hợp trộn 1	Hỗn hợp trộn 3	Hỗn hợp trộn 4	Hỗn hợp trộn 5	Hỗn hợp trộn 2
Khối lượng riêng [g/cm ³]	1,033	1,029	1,033	1,035	1,054	1,035	1,044	1,030	1,002	1,042
Shore A	61	60	67	69	66	66	69	64	57	67
Độ bền kéo [MPa]	7	6	7	9	10	10	11	7	16	10
Độ dài khi đứt [%]	400	360	340	350	500	420	380	330	540	400
Độ bền đứt [kN/m]	13	12	14	12	15	15	13	16	11	15
Ứng suất E [MPa]	5	6	4	6	5		6	4		7
TMA Onset nhiệt độ [°C]	210	219	227	214	221	197	398	425	208	224

* Trong trường hợp của các ví dụ so sánh 1, 2 và 3, có sự tạo bọt rất nhiều trong quá trình lưu hóa. Kết quả là, không có đặc tính cơ học nào của đĩa có thể đo được.

Ví dụ về hỗn hợp TPV/cao su

Trên máy cán phòng thí nghiệm, TPU hoặc hỗn hợp trộn TPU/cao su được trộn ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 80 đến 130°C với hệ chất xúc tiến lưu hóa theo số liệu trong các bảng 4 đến 9 và được cán thu được đệm có độ dày 3-4 mm.

Trước hết, chế phẩm cao su (KF1) với chất phụ gia lưu hóa và tiếp theo là chế phẩm TPU được đặt vào khung thép không gỉ (kích thước $7 \times 13 \times 19$ mm), để vật liệu được ép dày hơn ít nhất 1 mm so với khung thép không gỉ. Dải rộng 2 cm của màng Mylar được đặt giữa chế phẩm cao su và chế phẩm TPU ở chu vi để cho phép kẹp dùng cho thử nghiệm bóc vỏ được siết chặt sau đó trong vùng này.

Bảng 7: Các ví dụ về sản xuất TPV hoặc TPV/cao su trên cao su

	So sánh 3	So sánh 4	So sánh 5	So sánh 6
Chất phụ gia trong TPU				
TPU [phr]	100 TPU 3	100 TPU 3	100 TPU 7	100 hỗn hợp trộn 2
VZ 1 [phr]	2	2	2	2
VZ 2 [phr]	1	1	1	1
VZ 3 [phr]	2	2	2	2
Chất độn 1 [phr]	0	2	0	2
Chế phẩm cao su được sử dụng				
	KF1	KF1	KF1	KF1
Điều kiện lưu hóa				
Áp suất [bar]	100 (10^7 Pa)	100 (10^7 Pa)	100 (10^7 Pa)	100 (10^7 Pa)
Nhiệt độ [°C]	170	170	170	170
Thời gian [phút]	25	25	25	25

Xác định độ dính bám

Hai lớp riêng, gồm có PU và cao su, được lưu hóa trên toàn chiều dài mặt phẳng của chúng trong máy ép (tương ứng với đĩa thử). Màng Mylar 2 cm được đặt giữa hai

lớp này dọc theo mặt dọc để cho phần mẫu ở vị trí mà sau đó chúng được kéo bằng máy. Đĩa mẫu được cắt thành các mảnh rộng 20 mm thu được tổng cộng 5 mẫu thử.

Mâm cặp dưới trước hết được tháo ra để biến dạng kế có thể được lấy ra khỏi bộ phận thử (hướng dưới đường cắt). Tiếp theo, ổ đĩa được kẹp vào mâm cặp trên và mâm cặp dưới được lắp bằng kẹp.

Mẫu thử được đặt lên máy cán và một lớp (tốt hơn là lớp cao su) được kéo về phía màng Mylar bằng kẹp nhíp qua hai trục lăn và được cố định trong mâm dưới. Mâm cặp sẽ đi xuống và kéo một lớp khỏi lớp còn lại.

Lực cực đại $F_{\max}$ tính bằng N và độ biến dạng tính bằng mm đến đứt được ghi lại dưới dạng giá trị trung bình từ 5 phép thử.

Kết quả của phép thử bóc vỏ 90°C được nêu trong bảng 11. Dòng cuối thể hiện lực cực đại mà máy có thể đo mà không đứt tại biên pha hoặc ở một trong hai vật liệu.

Bảng 8: Ví dụ về độ dính bám (phép thử bóc vỏ 90°C)

	So sánh 3	So sánh 4	So sánh 5	So sánh 6
Lực cực đại tại biên pha [N]				
Lực cực đại khi hỏng vật liệu [N]			367	364
Lực cực đại khi không hỏng vật liệu [N]	449	469		

Phương pháp đo:

Các phương pháp đo sau, ví dụ, có thể được sử dụng để xác định đặc điểm của vật liệu: DSC, DMA, TMA, NMR, FT-IR, GPC.

Độ cứng Shore A	DIN 7619-1,
Độ bền kéo	DIN 53 504,
Độ dài khi đứt	DIN 53 504,

Độ bền đứt	DIN 53 515,
Biến dạng dư khi nén (CS)	DIN ISO 815,
Ứng suất E	DIN 53 504 (thanh kéo S1),
Độ mài mòn	DIN 4649

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Polyuretan liên kết ngang thu được bằng quy trình trong đó
 - a) polyisoxyanat được trộn với
 - b) các hợp chất polyme có trung bình ít nhất 1,5 nguyên tử hydro phản ứng với các nhóm isoxyanat và bao gồm
 - b1) ít nhất một copolyme khối dien có trung bình ít nhất 1,5 nguyên tử hydro phản ứng với isoxyanat và có mạch chính polydien và ít nhất một mạch bên hoặc mạch đầu tận cùng gồm có polyete và/hoặc polyeste, trong đó tỷ lệ trọng lượng của mạch chính polydien là, trên cơ sở tổng trọng lượng của copolyme khối dien b1), nằm trong khoảng từ 25 đến 95% trọng lượng và
 - b2) tùy ý các hợp chất polyme khác có ít nhất hai nguyên tử hydro phản ứng với isoxyanat,
 - c) tùy ý chất xúc tác,
 - d) tùy ý chất lưu hóa,
 - e) tùy ý chất kéo dài mạch, chất chuyển mạch và/hoặc chất liên kết ngang,
 - f) tùy ý chất tạo khí và
 - g) tùy ý chất phụ trợ và/hoặc chất phụ gia,
 - h) tùy ý cao su

để thu được hỗn hợp phản ứng và hỗn hợp này được hóa rắn để thu được polyuretan liên kết ngang và các liên kết đôi của copolyme khối dien b1) được liên kết ngang, trong đó sự liên kết ngang của các liên kết đôi của copolyme khối dien b1) được tác động bằng chất lưu hóa chứa lưu huỳnh hoặc bằng chất lưu hóa chứa peroxit (d) và/hoặc bằng cách chiếu xạ bằng bức xạ năng lượng cao.
2. Polyuretan liên kết ngang theo điểm 1, trong đó sự liên kết ngang của các liên kết đôi của copolyme khối dien b1) được tác động bằng chất lưu hóa chứa lưu huỳnh hoặc bằng chất lưu hóa chứa peroxit và chất lưu hóa được bổ sung chỉ sau khi tạo ra polyuretan.

3. Polyuretan liên kết ngang theo điểm 1 hoặc 2, trong đó diisoxyanat đối xứng được sử dụng làm polyisoxyanat.
4. Polyuretan liên kết ngang theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó sản phẩm phản ứng của polybutadienol và este vòng được sử dụng làm copolyme khối diện b1) có ít nhất hai nguyên tử hydro phản ứng với isoxyanat.
5. Polyuretan liên kết ngang theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó copolyme khối diện b1) có ít nhất hai nguyên tử hydro phản ứng với isoxyanat có trọng lượng phân tử trung bình số nằm trong khoảng từ 500 đến 20000 g/mol và nhóm chức OH trung bình nằm trong khoảng từ 1,8 đến 5,0.
6. Polyuretan liên kết ngang theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó copolyme khối diện b1) có ít nhất hai nguyên tử hydro phản ứng với isoxyanat có ít nhất 50% nhóm OH ban đầu, trên cơ sở số nhóm OH trong copolyme khối diện.
7. Polyuretan liên kết ngang theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó chất kéo dài mạch và/hoặc chất liên kết ngang d) được chọn từ nhóm bao gồm etylen glycol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, 2-metyl-1,3-propandiol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, dietylen glycol, glyxerol, trimetylolpropan, glyxerol được etoxyl hóa và/hoặc propoxyl hóa, trimetylolpropan được etoxyl hóa và/hoặc propoxyl hóa, dipropylen glycol, bis(2-hydroxyetyl)hydroquinon và hỗn hợp của hai hoặc nhiều thành phần trong số các thành phần này.
8. Polyuretan liên kết ngang theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7, trong đó chất phụ trợ và chất phụ gia chứa silicat có thể được cải biến bề mặt.
9. Polyuretan liên kết ngang theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 8, trong đó việc tạo ra polyuretan được thực hiện ở chỉ số isoxyanat nằm trong khoảng từ 90 đến 110.

10. Composit chứa polyuretan liên kết ngang theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 9 và cao su.
11. Hỗn hợp trộn chứa polyuretan liên kết ngang theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 9 và cao su.
12. Quy trình sản xuất composit theo điểm 10, trong đó polyuretan liên kết ngang và cao su được cho tiếp xúc và được liên kết ngang.