



(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)



1-0046063

(51)^{2020.01} C08G 18/61; C08G 18/40; C08G 18/42; (13) B
C08G 18/76; C08G 18/66; C08G 18/73;
C08G 18/75; C08G 18/32

(21) 1-2020-05350

(22) 08/02/2019

(86) PCT/US2019/017234 08/02/2019

(87) WO2019/164684 A1 29/08/2019

(30) 18382113.1 26/02/2018 EP

(45) 26/05/2025 446

(43) 25/12/2020 393A

(73) Lubrizol Advanced Materials, Inc. (US)

9911 Brecksville Road, Cleveland, Ohio 44141-3247, United States of America

(72) Daniel SALVATELLA RADRESA (ES); Trinidad PIEDRA CLEMENTE (ES).

(74) Công ty TNHH Lê & Lê (LE & LE)

(54) CHẾ PHẨM POLYURETAN DẪO NHIỆT, SẢN PHẨM CHỨA CHẾ PHẨM
POLYURETAN DẪO NHIỆT VÀ PHƯƠNG PHÁP LÀM GIẢM BIẾN DẠNG DƯ
KHI NÉN CỦA POLYURETAN DẪO NHIỆT

(21) 1-2020-05350

(57) Sáng chế đề cập đến chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt bao gồm sản phẩm phản ứng của polyisoxyanat, chất kéo dài mạch bao gồm ete hydroquinon bis (2-hydroxyetyl), và polycaprolacton polyeste polyol khởi đầu bởi spiroglycol mà có % biến dạng dư khi nén giảm. Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến sản phẩm chứa chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt và phương pháp làm giảm biến dạng dư khi nén của polyuretan dẻo nhiệt.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt mới có biến dạng dư khi nén thấp bất ngờ.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

“Biến dạng dư khi nén” của polyuretan dẻo nhiệt là số đo khả năng chống biến dạng cố định của vật liệu sau khi được nén. Biến dạng này thường được biểu thị dưới dạng tỷ lệ phần trăm nén ban đầu sau khi vật liệu đã được phép thu hồi lực tác dụng. Biến dạng dư khi nén thấp là quan trọng đối với vật liệu polyuretan dẻo nhiệt sử dụng trong các ứng dụng chịu sự nén kéo dài vì vậy vật liệu sẽ không được làm phẳng cố định sau khi chịu lực nén lặp đi lặp lại hoặc liên tục. Vật liệu polyuretan dẻo nhiệt có biến dạng dư khi nén giảm là hữu dụng trong các ứng dụng bất kỳ trong đó vật liệu sẽ chịu nén, ví dụ, vật liệu làm sàn, giày dép, lớp phủ in, đệm, chi tiết bịt kín, bọt biển, bọt, dây và cáp, băng chuyen, cũng như các ứng dụng khác.

Sáng chế đề xuất chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt có biến dạng dư khi nén giảm bất ngờ.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề xuất chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt bao gồm sản phẩm phản ứng của (a) polyisoxyanat, (b) chất kéo dài mạch bao gồm ete hydroquinon bis (2-hydroxyetyl), và (c) thành phần polyol bao gồm polycaprolacton polyol khởi đầu bởi spiroglycol. Chế phẩm theo sáng chế cho thấy % biến dạng dư khi nén thấp bất ngờ khi so sánh với các chế phẩm được tạo ra từ các thành phần khác.

Mô tả chi tiết sáng chế

Chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt theo sáng chế bao gồm sản phẩm phản ứng của (a) polyisoxyanat, (b) chất kéo dài mạch bao gồm ete hydroquinon bis (2-hydroxyetyl), và (c) thành phần polyol bao gồm polycaprolacton polyol khởi đầu bởi spiroglycol. Thành phần polyol có thể còn bao gồm polysiloxan polyol. Theo một phương án, chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt bao gồm sản phẩm phản ứng của (a) polyisoxyanat, (b) chất kéo dài

mạch gồm có ete hydroquinon bis (2-hydroxyetyl), và (c) thành phần polyol bao gồm polycaprolacton polyol khởi đầu bởi spiroglycol. Theo phương án này, thành phần polyol cũng có thể bao gồm polysiloxan polyol. Theo một phương án khác, chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt bao gồm sản phẩm phản ứng của (a) polyisoxyanat, (b) chất kéo dài mạch bao gồm ete hydroquinon bis (2-hydroxyetyl), và (c) thành phần polyol gồm có polycaprolacton polyol khởi đầu bởi spiroglycol. Theo một phương án khác, chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt bao gồm sản phẩm phản ứng của (a) polyisoxyanat, (b) chất kéo dài mạch gồm có ete hydroquinon bis (2-hydroxyetyl), và (c) thành phần polyol gồm có polycaprolacton polyol khởi đầu bởi spiroglycol.

Polyisoxyanat

Các chế phẩm TPU mô tả ở đây được tạo ra bằng cách sử dụng polyisoxyanat, polyisoxyanat này có thể được chọn từ một hoặc nhiều polyisoxyanat hoặc diisoxyanat. Ví dụ về polyisoxyanat hữu dụng gồm diisoxyanat thơm như 4,4'-metylenbis(phenyl isoxyanat) (MDI), m-xylene diisoxyanat (XDI), phenylen-1,4-diisoxyanat, naphtalen-1,5-diisoxyanat, 3,3'-dimetyl-4,4'-biphenylen diisoxyanat (TODI), 1,5-naphtalen diisoxyanat (NDI), và toluen diisoxyanat (TDI); cũng như diisoxyanat béo như hexametylen diisoxyanat (HDI), 1,4-bis(isoxyanatometyl)cyclohexane (H6XDI), isophoron diisoxyanat (IPDI), 1,4-xyclohexyl diisoxyanat (CHDI), decan-1,10-diisoxyanat, lysin diisoxyanat (LDI), 1,4-butan diisoxyanat (BDI), isophoron diisoxyanat (PDI), và dixyclohexylmetan-4,4'-diisoxyanat (H12MDI). Các hỗn hợp của hai hoặc nhiều polyisoxyanat có thể được sử dụng. Theo một số phương án, polyisoxyanat bao gồm hoặc gồm có MDI. Theo một số phương án, polyisoxyanat bao gồm hoặc gồm có HDI.

Chất kéo dài mạch

Các chế phẩm TPU được mô tả cũng bao gồm chất kéo dài mạch. Chất kéo dài mạch thông thường được sử dụng để tạo ra polyuretan dẻo nhiệt bao gồm các hợp chất polyhydroxy tương đối nhỏ, ví dụ các glycol béo thấp hoặc mạch ngắn có từ 2 đến 20, hoặc từ 2 đến 12, hoặc từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon, như etylen glycol, dietylen glycol, propylen glycol, dipropylen glycol, 1,4-butandiol (BDO), 1,6-hexandiol (HDO), 1,3-butandiol, 1,5-pentandiol, neopentylglycol, 1,4-xyclohexandimetanol (CHDM), 2,2-bis[4-(2-hydroxyetoxy) phenyl]propan (HEPP), hexametylendiol, heptandiol, nonandiol,

dodecandiol, 3-metyl-1,5-pentandiol, etylendiamin, butandiamin, hexametylendiamin, và hydroxyetyl resorxinol (HER), và chất tương tự, cũng như các hỗn hợp của chúng. Đã phát hiện ra rằng việc sử dụng ete hydroquinon bis (2-hydroxyetyl), cũng được biết dưới dạng ete hydroquinon bis(2-hydroxyetyl) (HQEE), kết hợp với polycaprolacton polyol được mô tả ở đây tạo ra % biến dạng dư khi nén thấp bất ngờ so với vật liệu polyuretan dẻo nhiệt tương tự khác. Theo một số phương án của sáng chế, thành phần chất kéo dài mạch bao gồm ete hydroquinon bis (2-hydroxyetyl). Theo các phương án khác, thành phần chất kéo dài mạch gồm có ete hydroquinon bis (2-hydroxyetyl) và không chứa tất cả các chất kéo dài mạch glycol khác.

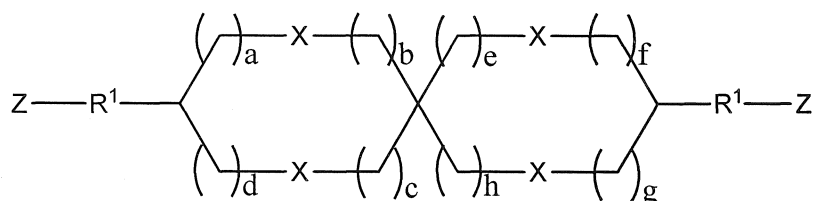
Thành phần polyol

Chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt theo sáng chế được tạo ra bằng cách sử dụng thành phần polyol bao gồm polycaprolacton polyol khởi đầu bởi spiroglycol. Polycaprolacton polyol khởi đầu bởi spiroglycol bao gồm sản phẩm phản ứng của monome caprolacton với diol vòng xoắn bão hòa được thế alkylen, diamine vòng xoắn bão hòa được thế alkylen hoặc hỗn hợp của chúng.

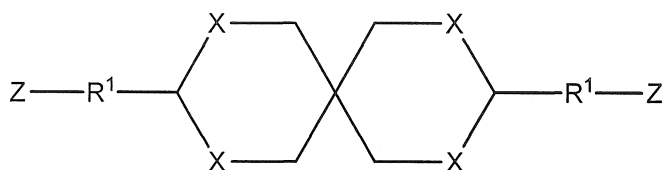
Polycaprolacton polyol khởi đầu bởi spiroglycol hữu dụng trong sáng chế được tạo ra từ các monome caprolacton như ϵ -caprolacton hoặc 2-oxepanon và chất khơi mào có hai nhóm chức bao gồm diol vòng xoắn bão hòa được thế alkylen, diamine vòng xoắn bão hòa được thế alkylen, hoặc hỗn hợp của chúng, trong đó hợp chất vòng xoắn được thế alkylen chứa hai vòng có từ 5 đến 7 nguyên tử cho một vòng, và trong đó mỗi vòng được thế bằng nhóm alkylen có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon, được kết thúc bởi nhóm hydroxy hoặc amin trong đó amin là amin bậc nhất hoặc amin bậc hai.

Theo một phương án, hợp chất vòng xoắn được thế alkylen bao gồm diol vòng xoắn bão hòa được thế alkylen, diamine vòng xoắn bão hòa được thế alkylen, hoặc hỗn hợp của chúng, và trong đó hợp chất vòng xoắn được thế alkylen chứa hai vòng có từ 5 đến 7 nguyên tử cho một vòng, và trong đó mỗi vòng được thế bằng nhóm alkylen có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon, được kết thúc bởi nhóm hydroxy hoặc amin trong đó amin là amin bậc nhất hoặc amin bậc hai. Theo một phương án, hợp chất vòng xoắn được thế alkylen là dị vòng xoắn chứa 2 nguyên tử khác loại trong mỗi vòng, và các nguyên tử khác loại là oxy, nitơ, lưu huỳnh hoặc phospho. Theo một phương án, hợp chất vòng xoắn được thế alkylen là dị vòng xoắn chứa 2 nguyên tử khác loại trong mỗi vòng và các

Theo một phương án, hợp chất vòng xoắn được thể alkylen có công thức cấu trúc:



Theo một phương án, hợp chất vòng xoắn được thể alkylen có công thức cấu trúc:

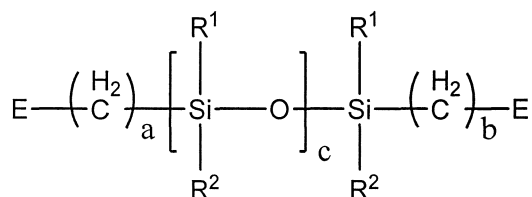


trong đó mỗi X độc lập được chọn từ O, CHR², NR², S, PR², trong đó mỗi R² là nguyên tử hydro hoặc nhóm alkyl có từ 1 đến khoảng 6 nguyên tử cacbon, mỗi R¹ là alkylen có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon và mỗi Z được chọn từ -OH hoặc -NHR³ trong đó R³ là nguyên tử hydro hoặc nhóm alkyl có từ 1 đến khoảng 6 nguyên tử cacbon. Theo một phương án, X được chọn giống nhau từ O, CHR², NR², S, PR², trong đó mỗi R² là nguyên tử hydro hoặc nhóm alkyl có từ 1 đến khoảng 6 nguyên tử cacbon. Theo một phương án, X là O, R¹ là 1,1-dimetyletyl, và Z là -OH.

Chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt theo sáng chế có thể còn bao gồm polysiloxan polyol. Polysiloxan polyol thích hợp bao gồm α - ω -hydroxyl hoặc amin hoặc axit cacboxylic hoặc thiol hoặc polysiloxan kết thúc bởi epoxy. Các ví dụ bao gồm poly(dimetysiloxan) kết thúc bởi nhóm hydroxyl hoặc amin hoặc axit cacboxylic hoặc thiol hoặc epoxy. Theo một số phương án, polysiloxan polyol là các polysiloxan kết thúc bởi hydroxyl. Theo một số phương án, polysiloxan polyol có khối lượng phân tử trung bình số nằm trong khoảng từ 300 đến 5000, hoặc từ 400 đến 3000.

Polysiloxan polyol có thể thu được bằng phản ứng khử hydro giữa polysiloxan hydrua và rượu đa chức béo hoặc rượu polyoxyalkylen để đưa các nhóm hydroxy rượu lên trên khung chính polysiloxan.

Theo một số phương án, các polysiloxan có thể được đại diện bởi một hoặc nhiều hợp chất có công thức sau đây:



trong đó: mỗi R¹ và R² độc lập là nhóm alkyl có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon, nhóm benzyl, hoặc nhóm phenyl; mỗi E là OH hoặc NHR³ trong đó R³ là hydro, nhóm alkyl có 1 đến 6 nguyên tử cacbon, hoặc nhóm xyclo-alkyl có từ 5 đến 8 nguyên tử cacbon; mỗi a và b độc lập là số nguyên nằm trong khoảng từ 2 đến 8; c là số nguyên nằm trong khoảng từ 3 đến 50. Trong các polysiloxan chứa amino, ít nhất một trong số

các nhóm E là NHR^3 . Trong các polysiloxan chứa hydroxyl, ít nhất một trong số các nhóm E là OH. Theo một số phương án, cả R^1 và R^2 đều là các nhóm methyl.

Các ví dụ thích hợp bao gồm poly(dimetysiloxan) kết thúc bởi α,ω -hydroxypropyl và poly(dimetysiloxan) kết thúc bởi α,ω -amino propyl, cả hai đều là các vật liệu có sẵn trên thị trường. Các ví dụ khác bao gồm các copolyme của các vật liệu poly(dimetysiloxan) với poly(alkylen oxit). Theo một phương án, polysiloxan bao gồm hoặc gồm có dihydroxypolydimethyl siloxan.

Thành phần polyol có thể bao gồm hỗn hợp của polycaprolacton polyol khởi đầu bởi spiroglycol và polysiloxan polyol. Theo một phương án, thành phần polyol gồm có hỗn hợp của polycaprolacton polyol khởi đầu bởi spiroglycol và polysiloxan polyol.

Theo một số phương án, thành phần polyol có thể bao gồm các polyol đã biết khác như polyester polyol, polyete polyol, hoặc polycacbonat polyol. Tuy nhiên, theo một số phương án, thành phần polyol không chứa polyester polyol, polyete polyol, hoặc polycacbonat polyol khác.

Thành phần polyisoxyanat và thành phần chất kéo dài mạch của sáng chế tạo ra "đoạn cứng" của polyuretan dẻo nhiệt. Theo một số phương án của sáng chế, chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt có lượng đoạn cứng nằm trong khoảng từ 20% khối lượng đến 50% khối lượng, ví dụ, từ 20% khối lượng đến 45% khối lượng, hoặc thậm chí còn từ 25% khối lượng đến 40% khối lượng, hoặc thậm chí còn từ 25% khối lượng đến 38% khối lượng trên cơ sở tổng khối lượng của tất cả các chất phản ứng.

Để tạo ra chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt theo sáng chế, ba chất phản ứng (polycaprolacton polyol khởi đầu bởi spiroglycol, polyisoxyanat, và chất kéo dài mạch benzen glycol) có thể được cho phản ứng cùng nhau. Các quy trình đã biết bất kỳ để cho phản ứng ba chất phản ứng này có thể được sử dụng để tạo ra polyuretan dẻo nhiệt theo sáng chế. Theo một phương án, quy trình này được gọi là quy trình "một lần" trong đó tất cả ba chất phản ứng được bổ sung vào thiết bị phản ứng ép đùn và được cho phản ứng. Lượng đương lượng của diisoxyanat với tổng lượng đương lượng của các thành phần chứa hydroxyl, tức là hợp chất trung gian polyol và chất kéo dài mạch glycol, có thể nằm trong khoảng từ 0,95 đến 1,10, hoặc nằm trong khoảng từ 0,96 đến 1,02, và thậm chí nằm trong khoảng từ 0,97 đến 1,05.

TPU theo sáng chế cũng có thể được điều chế bằng cách sử dụng quy trình tiền polyme. Theo cách tiền polyme, hợp chất trung gian polyol thường được phản ứng với lượng dư của một hoặc nhiều diisoxyanat để tạo ra dung dịch tiền polyme có các diisoxyanat tự do hoặc chưa phản ứng trong đó. Sau đó, chất kéo dài mạch, như nêu trên, được bổ sung với đương lượng thường tương đương với các nhóm đầu isoxyanat cũng như với các hợp chất diisoxyanat tự do hoặc chưa phản ứng bất kỳ. Bởi vậy, tỷ lệ tương đương tổng thể giữa tổng diisoxyanat với tổng đương lượng của hợp chất trung gian polyol và chất kéo dài mạch nằm trong khoảng từ 0,95 đến 1,10, hoặc nằm trong khoảng từ 0,96 đến 1,02 và thậm chí nằm trong khoảng từ 0,97 đến 1,05. Thông thường, cách tiền polyme có thể được thực hiện trong thiết bị thông thường bất kỳ bao gồm thiết bị ép đùn. Theo các phương án như vậy, hợp chất trung gian polyol được cho phản ứng với lượng dư của diisoxyanat ở phần thứ nhất của thiết bị ép đùn để tạo ra dung dịch tiền polyme và sau đó chất kéo dài mạch được bổ sung ở phần phía sau và được cho phản ứng với dung dịch tiền polyme này. Thiết bị ép đùn thông thường bất kỳ có thể được sử dụng, bao gồm thiết bị ép đùn có các vít chắn có tỷ lệ giữa chiều dài với đường kính ít nhất là 20 và theo một số phương án ít nhất là 25.

Quy trình được mô tả để điều chế TPU theo sáng chế bao gồm cả quy trình “tiền polyme” lẫn quy trình “một lần”, theo kiểu gián đoạn hoặc kiểu liên tục. Tức là, theo một số phương án thì TPU có thể được tạo ra bằng cách cho phản ứng các thành phần cùng nhau trong quy trình polyme hóa “một lần” trong đó tất cả các thành phần bao gồm các chất phản ứng được bổ sung cùng nhau đồng thời hoặc gần như đồng thời vào thiết bị ép đùn được gia nhiệt và được cho phản ứng để tạo ra TPU. Trong khi theo các phương án khác thì TPU có thể được tạo ra bằng cách cho phản ứng trước tiên thành phần polyisoxyanat với một phần của thành phần polyol tạo ra tiền polyme, và tiếp đó hoàn tất phản ứng bằng cách cho tiền polyme này phản ứng với các chất phản ứng còn lại, dẫn đến TPU.

Do đó, sáng chế cũng đề xuất phương pháp tạo ra polyuretan dẻo nhiệt bao gồm bước cho phản ứng (a) polyisoxyanat, (b) thành phần chất kéo dài mạch bao gồm hoặc gồm có ete hydroquinon bis (2-hydroxyetyl), và (c) thành phần polyol bao gồm polycaprolacton polyol khởi đầu bởi spiroglycol mà là sản phẩm phản ứng của monome caprolacton với hợp chất vòng xoắn được thế alkylen, trong đó hợp chất vòng xoắn được thế alkylen này chứa hai vòng có từ 5 đến 7 nguyên tử cacbon cho một vòng, và trong đó

mỗi vòng được thế bằng nhóm alkylen có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon, được kết thúc bởi nhóm hydroxy hoặc amin trong đó amin là amin bậc một hoặc amin bậc hai. Do đó, sáng chế cũng đề xuất phương pháp tạo ra polyuretan dẻo nhiệt bao gồm bước cho phản ứng (a) polyisoxyanat, (b) thành phần chất kéo dài mạch bao gồm hoặc gồm có ete hydroquinon bis (2-hydroxyetyl), và (c) thành phần polyol bao gồm polysiloxan polyol và polycaprolacton polyol khởi đầu bởi spiroglycol mà là sản phẩm phản ứng của monome caprolacton với hợp chất vòng xoắn được thế alkylen, trong đó hợp chất vòng xoắn được thế alkylen này chứa hai vòng có từ 5 đến 7 nguyên tử cacbon cho một vòng, và trong đó mỗi vòng được thế bằng nhóm alkylen có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon, được kết thúc bởi nhóm hydroxy hoặc amin trong đó amin là amin bậc một hoặc amin bậc hai.

Sau khi ra khỏi thiết bị ép đùn, chế phẩm thường được tạo viên và được chứa trong bao gói chống ẩm và cuối cùng được bán ở dạng viên. Cần hiểu rằng chế phẩm sẽ không luôn cần được tạo viên, mà đúng hơn có thể được ép đùn trực tiếp từ thiết bị ép đùn phản ứng qua khuôn ép thành biên dạng thành phẩm.

Tùy ý, có thể mong muốn sử dụng các chất xúc tác như thiếc (II) và kim loại cacboxylat khác cũng như amin bậc ba. Ví dụ về chất xúc tác thích hợp mà cụ thể gia tốc phản ứng giữa các nhóm NCO của các diisoxyanat và các nhóm hydroxy của các polyol và chất kéo dài mạch là amin bậc ba thông thường được biết từ giải pháp kỹ thuật đã biết, ví dụ trietylamin, dimetylxyclohexylamin, N-metylmorpholin, N,N'-dimetylpiperazin, 2-(dimetylaminoetoxy)etanol, diazabicyclo[2.2.2]octan và chất tương tự, và cụ thể cả các hợp chất hữu cơ kim loại, như este titan, hợp chất sắt, ví dụ sắt (III) axetylaxetonat, hợp chất thiếc, ví dụ thiếc (II) diacetat, thiếc (II) dioctoat, thiếc (II) dilaurat, hoặc muối dialkyl thiếc của axit carboxylic béo, ví dụ dibutyl thiếc diacetat, dibutyl thiếc dilaurat, hoặc chất tương tự, phenyl thủy ngân propionat, chì octoat, sắt axetylaxetonat, magie axetylaxetonat, hoặc hợp chất bismut như bismut octoat, bismut laurat, và chất tương tự.

Các loại thành phần tùy ý khác nhau có thể có mặt trong phản ứng polyme hóa, và/hoặc được kết hợp trong chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt được mô tả ở đây. Các thành phần này bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, chất chống oxy hóa, chất diệt sinh vật gây hại, chất tương hợp, chất phụ gia khử tĩnh điện tiêu tán điện, chất độn/chất gia cường, chất làm chậm ngọn lửa và chất làm chậm cháy, chất diệt nấm, chất cải biến độ bền va đập, chất nhuộm màu, chất màu, chất dẻo hóa, polyme, chất cải biến lưu biến, chất phụ gia trượt và chất ổn định UV. Tất cả các chất phụ gia nêu trên có thể được sử dụng với

lượng hiệu quả thông thường đối với các chất này. Các chất phụ gia bổ sung này có thể được kết hợp trong các thành phần của, hoặc trong hỗn hợp phản ứng để điều chế chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt, hoặc sau khi tạo ra chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt. Theo quy trình khác, tất cả các vật liệu có thể được trộn với chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt và tiếp đó được làm nóng chảy hoặc chúng có thể được kết hợp trực tiếp trong hỗn hợp nóng chảy của chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt.

Chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt theo sáng chế và hỗn hợp bất kỳ của chúng có thể được tạo thành các màng đơn lớp hoặc màng nhiều lớp. Các màng này có thể được tạo ra bởi phương pháp bất kỳ trong số các phương pháp thông thường được biết trong lĩnh vực kỹ thuật này bao gồm ép đùn, đồng ép đùn, phủ ép đùn, xếp lớp, thổi và đúc hoặc dạng kết hợp bất kỳ của chúng.

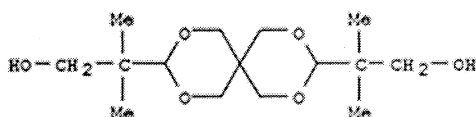
Chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt theo sáng chế hoặc hỗn hợp bất kỳ của chúng cũng có thể được sử dụng để sản xuất sản phẩm đúc bằng cách sử dụng quy trình đúc bất kỳ hiện được biết trong lĩnh vực kỹ thuật này hoặc được phát triển sau đây. Quy trình đúc bao gồm nhưng không chỉ giới hạn ở đúc khuôn, đúc khuôn ghép tạo hình nguội, đúc ép, đúc bọt, đúc phun, đúc phun được trợ giúp bởi khí, đồng ép đùn biên dạng, ép đùn biên dạng, đúc quay, ép đùn tâm, đúc tháo, kỹ thuật phun, tạo hình bằng nhiệt, đúc chuyên, tạo hình chân không, đúc tiếp xúc hoặc ép ướt, đúc thổi, đúc thổi ép đùn, đúc thổi phun và đúc thổi căng phun hoặc các dạng kết hợp của chúng.

Chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt của sáng chế cũng có thể được sử dụng để tạo ra sản phẩm bằng cách ép đùn. Tức là sáng chế đề xuất sản phẩm được tạo ra bằng cách ép TPU nóng chảy qua khuôn để tạo ra hình dạng có mặt cắt ngang cố định.

Sáng chế cũng đề xuất phương pháp làm giảm biến dạng dư khi nén của polyuretan dẻo nhiệt hoặc sản phẩm bao gồm bước điều chế chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt bao gồm (a) polyisoxyanat, (b) thành phần chất kéo dài mạch bao gồm ete hydroquinon bis (2-hydroxyetyl), và (c) thành phần polyol bao gồm polycaprolacton polyol khởi đầu bởi spiroglycol mà là sản phẩm phản ứng của monome caprolacton với hợp chất vòng xoắn được thế alkylen, trong đó hợp chất vòng xoắn được thế alkylen chứa hai vòng có từ 5 đến 7 nguyên tử cacbon cho một vòng, và trong đó mỗi vòng được thế bằng nhóm alkylen có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon, được kết thúc bởi nhóm hydroxy hoặc amin trong đó amin là amin bậc một hoặc amin bậc hai. Thành phần polyol có thể còn bao gồm

polysiloxan polyol. Theo một phương án khác, sáng chế đề xuất phương pháp làm giảm biến dạng dư khi nén của polyuretan dẻo nhiệt hoặc sản phẩm bao gồm bước điều chế chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt bao gồm (a) polyisoxyanat, (b) thành phần chất kéo dài mạch gồm có ete hydroquinon bis (2-hydroxyetyl), và (c) thành phần polyol bao gồm polycaprolacton polyol khởi đầu bởi spiroglycol mà là sản phẩm phản ứng của monome caprolacton với hợp chất vòng xoắn được thế alkylen, trong đó hợp chất vòng xoắn được thế alkylen chứa hai vòng có từ 5 đến 7 nguyên tử cacbon cho một vòng, và trong đó mỗi vòng được thế bằng nhóm alkylen có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon, được kết thúc bởi nhóm hydroxy hoặc amin trong đó amin là amin bậc một hoặc amin bậc hai. Theo phương án này, thành phần polyol có thể còn bao gồm polysiloxan polyol. Vẫn theo một phương án khác, sáng chế đề xuất phương pháp làm giảm biến dạng dư khi nén của polyuretan dẻo nhiệt hoặc sản phẩm bao gồm bước điều chế chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt bao gồm (a) polyisoxyanat, (b) thành phần chất kéo dài mạch bao gồm ete hydroquinon bis (2-hydroxyetyl), và (c) thành phần polyol gồm có polycaprolacton polyol khởi đầu bởi spiroglycol mà là sản phẩm phản ứng của monome caprolacton với hợp chất vòng xoắn được thế alkylen, trong đó hợp chất vòng xoắn được thế alkylen chứa hai vòng có từ 5 đến 7 nguyên tử cacbon cho một vòng, và trong đó mỗi vòng được thế bằng nhóm alkylen có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon, được kết thúc bởi nhóm hydroxy hoặc amin trong đó amin là amin bậc một hoặc amin bậc hai.

Sáng chế được minh họa thêm bởi các ví dụ dưới đây. Trong các ví dụ này, SPG-PCL đề cập đến polyeste polyol khởi đầu bởi spiroglycol được tạo ra từ việc polyme hóa mở vòng monome epsilon caprolacton và spiroglycol, có công thức:



BDO-PCL đề cập đến polycaprolacton được tạo ra từ việc polyme hóa mở vòng epsilon caprolacton và butandiol, PDMS đề cập đến dihydroxy polydimetyl siloxan, HQEE đề cập đến chất kéo dài mạch ete hydroquinon bis (2-hydroxyetyl), BDO đề cập đến chất kéo dài mạch 1,4-butandiol, MDI đề cập đến 4,4'-metylenbis(phenyl isoxyanat), HDI đề cập đến hexametylen diisoxyanat, và H6XDI đề cập đến 1,4-bis(isoxyanatometyl)xyclohexan (H6XDI).

Một loạt các chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt so sánh được tạo ra bằng cách cho phản ứng các thành phần nêu trong Bảng 1.

Bảng 1

	A	B	C	D	E
Loại polyeste	SPG-PCL	SPG-PCL	BDO-PCL	BDO-PCL	BDO-PCL
Polyeste MW ¹	3000	3000	2000	2000	2000
Polysiloxan polyol	PDMS	PDMS	PDMS	PDMS	PDMS
Chất kéo dài mạch	BDO	HDO	HQEE	BDO	HQEE
Isoxyanat	MDI	MDI	MDI	MDI	H6XDI
% khối lượng đoạn cứng	39	39	38	52	39
Chất xúc tác ² (ppm)	25	25	25	100	100

¹ Lý thuyết

² Bismut neodecanoat

Một loạt các chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt theo sáng chế được tạo ra bằng cách cho phản ứng các thành phần nêu trong Bảng 2.

Bảng 2

	1	2	3	4	5	6
Loại polyeste	SPG-PCL	SPG-PCL	SPG-PCL	SPG-PCL	SPG-PCL	SPG-PCL
Polyeste	3000	3000	3000	2000	3000	3000
Polysiloxan polyol	PDMS	PDMS		PDMS	PDMS	PDMS
Chất kéo dài mạch	HQEE	HQEE	HQEE	HQEE	HQEE	HQEE
Isoxyanat	MDI	HDI	MDI	MDI	MDI	H6XDI
% khối lượng đoạn cứng	39	39	39	39	31	39
Chất xúc tác (ppm)	25	100	25	25	25	100

Các chế phẩm ví dụ tạo ra ở trên được đánh giá đối với % biến dạng dư khi nén theo ASTM D395. Các kết quả được nêu trong Bảng 3.

Bảng 3

Biến dạng dư khi nén ở	A	B	C	D	E	1	2	3	4	5	6
% 100°C trong 70 giờ	62	53	39	48	56	37	35	36	36	38	36
% 125°C trong 22 giờ	88	63	52	65	80	35	33	34	35	37	46

Các ví dụ theo sáng chế có biến dạng dư khi nén thấp hơn bất ngờ so với các chế phẩm so sánh.

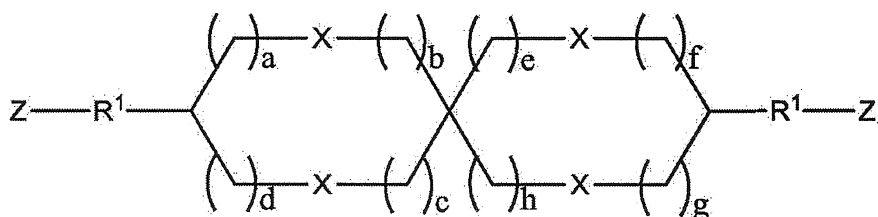
Tất cả các giá trị khối lượng phân tử nêu ở đây là khối lượng phân tử trung bình khối trừ khi có quy định khác. Tất cả các giá trị khối lượng phân tử đã được xác định bởi số hydroxyl theo ASTM D4274-99 trừ khi có quy định khác.

Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ chuyển tiếp “bao gồm”, mà đồng nghĩa với “gồm”, “chứa”, hoặc “khác biệt bởi”, là gồm cả hoặc kết thúc mở và không loại trừ các thành phần hoặc các bước của phương pháp không được đề cập bổ sung. Tuy nhiên, trong mỗi sự đề cập “bao gồm” ở đây, dự tính rằng thuật ngữ này cũng bao hàm, dưới dạng các phương án khác, các cụm từ “cơ bản gồm có” và “gồm có”, trong đó “gồm có” loại trừ thành phần hoặc bước bất kỳ không được xác định và “cơ bản gồm có” cho phép bao gồm các thành phần hoặc bước không được đề cập bổ sung mà không tác động quan trọng đến các đặc tính cần thiết hoặc cơ bản và đặc tính mới của chế phẩm hoặc phương pháp được xem xét.

Trong khi các phương án đại diện nhất định và các chi tiết đã được thể hiện đối với mục đích minh họa sáng chế, người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này sẽ thấy rằng các thay đổi và cải biến khác nhau có thể được tiến hành trong đó mà không xa rời khỏi phạm vi của sáng chế. Trong trường hợp này, phạm vi của sáng chế được giới hạn chỉ bởi yêu cầu bảo hộ sau đây.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt bao gồm sản phẩm phản ứng của: (a) polyisoxyanat (b) thành phần chất kéo dài mạch bao gồm hydroquinon bis (2-hydroxyetyl) ete; và (c) thành phần polyol bao gồm polycaprolacton polyol khởi đầu bởi spiroglycol mà là sản phẩm phản ứng của monome caprolacton với hợp chất vòng xoắn được thế alkylen, trong đó hợp chất vòng xoắn được thế alkylen có công thức:

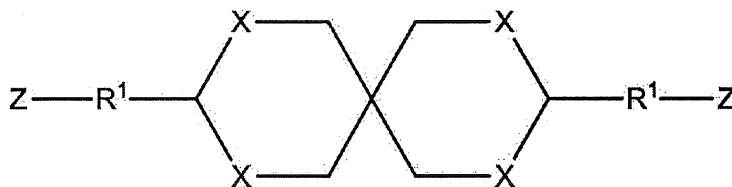


trong đó mỗi X là O, mỗi R¹ là nhóm alkylen chứa từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon; và mỗi Z là -OH, trong đó a, b, c, d, e, f, g, và h độc lập là các số nguyên nằm trong khoảng từ 0 đến 2, miễn là tổng a, b, c, và d nằm trong khoảng từ 1 đến 3, và tổng của e, f, g, và h nằm trong khoảng từ 1 đến 3.

2. Chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt theo điểm 1, trong đó a bằng g, b bằng h, c bằng e, và d bằng f.

3. Chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt theo điểm 1, trong đó hợp chất vòng xoắn được thế alkylen chứa hai vòng có 6 cạnh, X là O, R¹ là 1,1-dimetyletyl, Z là -OH, và trong đó hoặc (i) a là 0, b là 1, c là 1, d là 0, e là 1, f là 0, g là 0, và h là 1; hoặc (ii) a là 1, b là 0, c là 0, d là 1, e là 0, f là 1, g là 1 và h là 0.

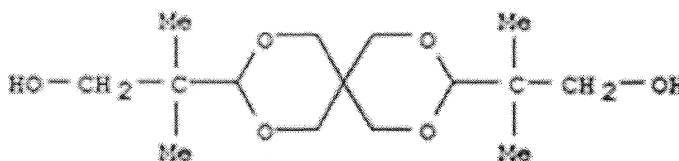
4. Chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt theo điểm 1, trong đó hợp chất vòng xoắn được thế alkylen có công thức:



trong đó mỗi X là O, mỗi R¹ là nhóm alkylen chứa từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon; và mỗi Z là -OH.

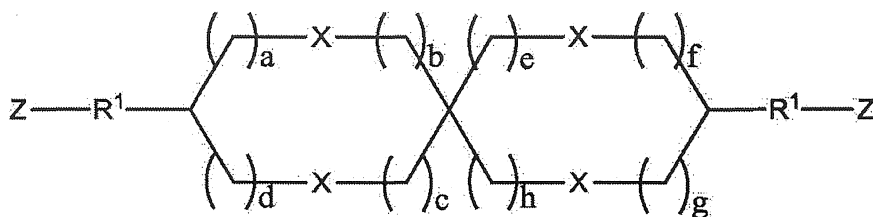
5. Chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt theo điểm 4 trong đó X là O, R¹ là 1,1-dimetyletyl và Z là -OH.

6. Chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó spiroglycol là



7. Chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó polyisoxyanat là 4,4'-metylenbis(phenyl isoxyanat).
8. Chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt theo điểm 6, trong đó polyisoxyanat là 4,4'-metylenbis(phenyl isoxyanat).
9. Chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó polyisoxyanat là hexametylen diisoxyanat.
10. Chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt theo điểm 6, trong đó polyisoxyanat là hexametylen diisoxyanat.
11. Chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó thành phần polyol còn bao gồm polysiloxan polyol.
12. Chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt theo điểm 10, trong đó thành phần polyol còn bao gồm polysiloxan polyol.
13. Chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt theo điểm 11, trong đó polysiloxan polyol bao gồm polydimetylsiloxan chứa nhóm chức hydroxy.
14. Chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt theo điểm 11, trong đó polysiloxan polyol bao gồm dihydroxypolydimetyl siloxan.
15. Sản phẩm có biến dạng dư khi nén giảm, trong đó sản phẩm này bao gồm chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 14.
16. Sản phẩm theo điểm 15, trong đó chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt có độ cứng Shore A nằm trong khoảng từ 85A đến 95A.
17. Phương pháp làm giảm biến dạng dư khi nén của polyuretan dẻo nhiệt bao gồm các bước:

điều chế chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt bao gồm (a) polyisoxyanat (b) thành phần chất kéo dài mạch bao gồm hydroquinon bis (2-hydroxyetyl) ete; và (c) thành phần polyol, bao gồm polycaprolacton polyol khởi đầu bởi spiroglycol mà là sản phẩm phản ứng của monome caprolacton với hợp chất vòng xoắn được thế alkylen, trong đó hợp chất vòng xoắn được thế alkylen có công thức:



trong đó mỗi X là O, mỗi R¹ là nhóm alkylen chứa từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon và mỗi Z là -OH, trong đó a, b, c, d, e, f, g, và h độc lập là một số nguyên nằm trong khoảng từ 0 đến 2, miễn là tổng a, b, c, và d nằm trong khoảng từ 1 đến 3, và tổng của e, f, g, và h nằm trong khoảng từ 1 đến 3.

18. Phương pháp theo điểm 17, trong đó thành phần polyol còn bao gồm polysiloxan polyol.

19. Phương pháp theo điểm 18, trong đó polysiloxan polyol bao gồm dihydroxypolydimetyl siloxan.