



(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) 
1-0020968

(51)⁷ **B29C 44/34, C08J 9/12, 9/18**

(13) **B**

(21)	1-2011-03251	(22)	21.05.2010		
(86)	PCT/EP2010/057035	21.05.2010	(87)	WO2010/136398	02.12.2010
(30)	09161079.0	26.05.2009	EP		
(45)	27.05.2019	374	(43)	25.07.2012	292
(73)	BASF SE (DE) 67056 Ludwigshafen, Germany				
(72)	BRAUN, Frank (DE), PRISSOK, Frank (DE)				
(74)	Công ty Luật TNHH T&G (TGVN)				

(54) **QUY TRÌNH SẢN XUẤT POLYURETAN GIÃN NỖ VÀ POLYURETAN GIÃN NỖ THU ĐƯỢC THEO QUY TRÌNH NÀY**

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất polyuretan giãn nở chứa nước làm chất tạo bọt, quy trình này bao gồm ít nhất bước (A) lưu giữ polyuretan trong nước, sao cho nước được hấp thụ bởi polyuretan, để thu được polyuretan giãn nở. Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến quy trình sản xuất polyuretan đã được giãn nở và polyuretan giãn nở có thể thu được nhờ quy trình này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất polyuretan giãn nở chứa nước làm chất tạo bọt, quy trình này bao gồm ít nhất bước (A) lưu giữ polyuretan trong nước, sao cho nước được hấp thụ bởi polyuretan, để thu được polyuretan giãn nở, và cũng đề xuất quy trình sản xuất polyuretan đã được giãn nở bao gồm bước (A) đã nêu và ít nhất bước (B) làm bay hơi nước có trong polyuretan ở bước (A), để thu được polyuretan đã được giãn nở.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Đã biết đến các quy trình để sản xuất polyme dẻo nhiệt giãn nở hoặc đã được giãn nở.

US 6,342,540 B1 bộc lộ quy trình sản xuất polyme styren giãn nở chứa nước làm chất tạo bọt. Nhằm mục đích này, trộn chất nóng chảy polystyren với nước làm chất tạo bọt với sự có mặt của chất hỗ trợ nhũ hóa trong máy ép đùn, và được ép đùn. Việc thực hiện quy trình này là phức tạp.

EP 1 347 008 A2 bộc lộ quy trình sản xuất các vật đã được giãn nở của vật liệu chất dẻo dễ bị vi sinh vật phá hủy, bao gồm các bước: trộn vật liệu chất dẻo ở trạng thái nóng chảy với nước trong máy ép đùn, ép đùn hỗn hợp này, và làm mát các sản phẩm ép đùn tạo thành.

WO 2007/030719 A2 bộc lộ quy trình sản xuất bọt polystyren bao gồm khoáng sét nano không chứa các chất cải biến. Để tạo ra bọt polystyren này, hỗn hợp chứa nước và đất sét được đề cập được nhũ tương hóa trong hỗn hợp bao gồm polystyren và styren đã được tiền polyme hóa, và tiếp đó là polyme hoá chất tiền polyme này. Sau đó, các chất bọt polystyren được tạo ra qua bước tách nước có mặt trong polyme.

WO 2008/087078 A1 bộc lộ hệ lưỡng chất bao gồm elastome và polyuretan dẻo nhiệt đã được tạo bọt, và cũng bộc lộ quy trình dùng để sản xuất nó. Từ mục

đích này, polyuretan dẻo nhiệt dưới dạng hạt được gia nhiệt trong lò phản ứng kín đến trên điểm hóa mềm với nước, với chất tạo huyền phù, và với chất tạo bọt. Theo WO 2008/087078, các chất lỏng hữu cơ hoặc các khí vô cơ, hoặc hỗn hợp chứa các chất này, được dùng làm chất tạo bọt.

WO 2007/082838 A1 bộc lộ chất tạo bọt dựa trên polyuretan dẻo nhiệt, và cũng bộc lộ quy trình để sản xuất chúng. Theo tài liệu này, các hạt polyuretan dẻo nhiệt đã được giãn nở được sản xuất nhờ quy trình tạo huyền phù hóa hoặc quy trình ép đùn. Trong trường hợp của quy trình tạo huyền phù, polyuretan dẻo nhiệt dưới dạng hạt được gia nhiệt trong lò phản ứng kín đến trên điểm hóa mềm của hạt, với nước, với chất tạo huyền phù, và với chất tạo bọt. Ở đây, các hạt polyme được tắm bằng chất tạo bọt. Hơi hoặc không khí nóng được sử dụng để tạo bọt cho các hạt giãn nở đã nêu.

U.S. 4,613,629 bộc lộ quy trình sản xuất các polyme dẻo nhiệt được tạo bọt. Nhằm mục đích này, polyme dẻo nhiệt rắn được xử lý bằng dung dịch bao gồm dung môi mang và dung dịch ngâm chiết đã được xử lý. Theo U.S. 4,613,629, các polyme thích hợp, ví dụ, là các polyme acrylic, polystyren, polycarbonat, các copolyme acrylonitril-butadien-styren, và các polyme khác. Theo các ví dụ thực hiện của U.S. 4,613,629, hỗn hợp của axeton, nước và polyetylen glycol được dùng làm dung dịch xử lý. U.S. 4,613,629 không bộc lộ quy trình điều chế polyuretan giãn nở.

DE 2 158 608 bộc lộ phương pháp xử lý chất thải polyamit. Đối với mục đích này, polyamit được nghiền và được đưa vào khuôn đúc cùng với chất lỏng hòa tan polyamit trong điều kiện gia nhiệt có điểm sôi dưới điểm nóng chảy của polyamit, và được ép trước khi đạt đến điểm nóng chảy của polyamit, và sau đó giải phóng trong điều kiện bốc hơi chất lỏng. DE 2158608 không bộc lộ quy trình điều chế polyuretan giãn nở.

EP 1275687 A2 bộc lộ nhựa polyeste giãn nở. Đối với mục đích này, nhựa này đầu tiên được ép đùn vào các dải, các dải này được phân tán trong chất làm phân tán. EP1275687 A2 cũng không bộc lộ phương pháp sản xuất polyuretan giãn nở.

Trong quy trình đã biết từ tình trạng kỹ thuật, chất tạo bọt được sử dụng để tạo bọt polyme dẻo nhiệt tương ứng, và ở đây các chất tạo bọt phù hợp theo tình trạng kỹ thuật là các chất lỏng hữu cơ hoặc các khí hữu cơ hoặc vô cơ, ví dụ, là hydrocacbon, và các khí như nitơ, cacbon đioxit, v.v.. Nhược điểm của các chất tạo bọt này là chúng độc và/hoặc dễ cháy. Nhược điểm khác của các chất tạo bọt khí là việc thực hiện quy trình này khá phức tạp.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất các quy trình có thể sản xuất polyuretan giãn nở hoặc polyuretan đã được giãn nở và sử dụng chất tạo bọt không độc và không dễ cháy và, trong các điều kiện chuẩn, không phải chất khí mà là chất lỏng. Mục đích khác của sáng chế là đề xuất các quy trình tương ứng có đặc điểm đặc biệt là việc thực hiện quy trình này đơn giản.

Theo sáng chế, các mục đích này đạt được qua quy trình sản xuất polyuretan giãn nở chứa nước làm chất tạo bọt, bao gồm ít nhất bước:

- (A) lưu giữ polyuretan trong nước, sao cho nước được hấp thụ bởi polyuretan, để thu được polyuretan giãn nở, trong đó sau bước (A) lượng nước của polyuretan giãn nở bằng ít nhất 5% trọng lượng; và cũng qua quy trình sản xuất polyuretan đã được giãn nở, bao gồm bước (A) nêu trên và ít nhất bước:
- (B) làm bay hơi nước có trong polyuretan từ bước (A), để thu được polyuretan đã được giãn nở.

Sáng chế đề xuất quy trình sản xuất polyuretan giãn nở chứa nước làm các chất tạo bọt.

Mô tả chi tiết sáng chế

Theo sáng chế, polyuretan dẻo nhiệt phù hợp, dưới đây được đề cập bằng thuật ngữ viết tắt TPU, là đã biết đối với các chuyên gia trong lĩnh vực. TPU và các quy trình để sản xuất nó đã được mô tả rộng rãi, ví dụ, bởi "Gerhard B. Becker and Dietrich Braun, Kunststoff Handbuch [Plastics Handbook], volume 7

"Polyurethane" [Polyurethane], Carl Hanser Verlag Munich, Vienna, 1993".

Tất cả các khối lượng mol được đề cập trong bản mô tả này, được tính theo [kg/mol], là khối lượng mol trung bình.

Theo các phương án ưu tiên, TPU được sản xuất bởi phản ứng giữa hỗn hợp của isoxyanat (a) với hợp chất (b) có tính phản ứng với các isoxyanat, tốt hơn là với khối lượng mol từ 0,5 kg/mol đến 10 kg/mol, và, nếu thích hợp, với chất mở rộng chuỗi (c), tốt hơn là với khối lượng mol từ 0,05 kg/mol đến 0,5 kg/mol. Theo các phương án ưu tiên khác, để sản xuất TPU, ít nhất một chất điều hòa chuỗi (c1), và một chất xúc tác (d) và, nếu thích hợp, ít nhất một chất độn, chất bổ trợ, và/hoặc chất phụ gia cũng được bổ sung vào hỗn hợp. Các nhóm chất được biểu thị bởi các chữ thường và, nếu thích hợp, cũng bởi các số cũng được xem là các thành phần.

Các thành phần (a), (b), (c), (c1), (d), và (e) thường được sử dụng trong quá trình sản xuất các TPU được mô tả qua ví dụ dưới đây và bao gồm các nhóm chất dưới đây: isoxyanat (a), hợp chất (b) phản ứng với isoxyanat, chất mở rộng chuỗi (c), chất điều hòa chuỗi (c1), các chất xúc tác (d), và/hoặc ít nhất một chất độn, chất bổ trợ, và/hoặc chất phụ gia thông thường.

Việc sản xuất TPU luôn đòi hỏi hỗn hợp bao gồm isoxyanat (a) và hợp chất (b) có tính phản ứng với isoxyanat. Việc bổ sung tiếp các thành phần (c), (c1), (d), và (e) là tùy ý và có thể xảy ra riêng biệt hoặc bằng cách sử dụng các biến thể có thể có bất kỳ. Ở đây, thành phần có nghĩa là chất riêng lẻ hoặc hỗn hợp chứa các chất trong thành phần này.

Các thành phần isoxyanat (a), hợp chất (b) có tính phản ứng với isoxyanat, và chất mở rộng chuỗi (c), và cũng là chất điều hòa chuỗi (c1), nếu chúng được sử dụng, được gọi là các thành phần cấu trúc.

Theo các phương án ưu tiên, isoxyanat hữu cơ (a) được sử dụng bao gồm các isoxyanat béo, vòng béo, béo thơm, và/hoặc thơm, và cũng được ưu tiên diisoxyanat. Ví dụ diisoxyanat được ưu tiên là tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta-, và/hoặc octametylen diisoxyanat, 2-methylpentametylen 1,5-diisoxyanat, 2-ethylbutylen 1,4-diisoxyanat, pentametylen 1,5-diisoxyanat, butylen 1,4-

diisoxyanat, 1-isoxyanato-3,3,5-trimethyl-5-isoxyanatometylcyclohexan (isophoron diisoxyanat, IPDI), 1,4- và/hoặc 1,3-bis(isoxyanatometyl)cyclohexan (HXDI), cyclohexan 1,4-diisoxyanat, 1-metylcyclohexan 2,4- và/hoặc 2,6-diisoxyanat, và/hoặc đixyclohexylmetan 4,4'-, 2,4'-, và 2,2'-diisoxyanat, diphenylmetan 2,2'-; 2,4'-, và/hoặc 4,4'-diisoxyanat (MDI), naphtylen 1,5-diisoxyanat (NDI), tolylen 2,4-và/hoặc 2,6-diisoxyanat (TDI), diphenylmetan diisoxyanat, 3,3'-đimetyldiphenyl diisoxyanat, 1,2-diphenyletan diisoxyanat, và phenylen diisoxyanat.

Theo các phương án ưu tiên, các hợp chất (b) được sử dụng là có tính phản ứng với các isoxyanat bao gồm các polyesteol, polyeteol, và/hoặc polycacbonatdiol, mà thuật ngữ chung thông thường khác cho nó là "các rượu polyhydric".

Tốt hơn là, TPU được tạo ra từ ít nhất một rượu polyete, và đặc biệt là ưu tiên sử dụng ít nhất một polyetediol. Polyetediol được đặc biệt ưu tiên là polyetylen glycol và polypropylen glycol. Tốt hơn là rượu polyete được sử dụng với khối lượng mol nằm trong khoảng từ 0,6 kg/mol đến 2,5 kg/mol, đặc biệt tốt hơn là với khối lượng mol từ 1,2 đến 1,9 kg/mol. Các rượu polyete được sử dụng riêng biệt hoặc nếu không là dưới dạng hỗn hợp chứa các rượu polyete khác nhau. Theo sáng chế, polytetrahydrofuran không phù hợp do tính phân cực của nó quá thấp.

Theo các phương án thay thế, TPU được tạo ra từ rượu polyeste. Theo một phương án ưu tiên, polyestediol được sử dụng nhằm mục đích này. Một polyestediol được ưu tiên được tạo ra từ axit adipic và 1,4-butandiol. Các phương án ưu tiên của các rượu polyeste có khối lượng mol từ 0,6 kg/mol đến 2,5 kg/mol.

Theo các phương án thực hiện ưu tiên hơn, độ chức trung bình của các rượu polyhydric là nằm trong khoảng từ 1,8 đến 2,3, tốt hơn nữa là từ 1,9 đến 2,2, đặc biệt là 2.

Chất mở rộng chuỗi (c) được sử dụng trong các phương án ưu tiên bao gồm các hợp chất béo, béo thơm, thơm, và/hoặc vòng béo, và trong các phương án thực hiện được ưu tiên hơn nữa có khối lượng mol từ 0,05 kg/mol đến 0,5 kg/mol. Theo

một số phương án ưu tiên, chất mở rộng chuỗi (c) là các hợp chất có hai nhóm chức, ví dụ, các điamin và/hoặc alkandiol có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon trong gốc alkylen, cụ thể là 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, và/hoặc di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta-, octa-, nona-, và/hoặc decaalkylen glycol có từ 3 đến 8 nguyên tử cacbon, và oligo- và/hoặc polypropylen glycol tương ứng. Theo các phương án khác, các hỗn hợp của chất mở rộng chuỗi được sử dụng để sản xuất TPU.

Một vài phương án thực hiện sử dụng chất điều hòa chuỗi (c1), thường có khối lượng mol từ 0,03 kg/mol đến 0,5 kg/mol. Chất điều hòa chuỗi là các hợp chất chỉ có một nhóm chức liên quan tới isoxyanat. Các ví dụ về chất điều hòa chuỗi là rượu một lần, amin đơn chức, tốt hơn là metylamin, và/hoặc các rượu polyhydric (monohydric polyol). Chất điều hòa chuỗi có thể được sử dụng để điều chỉnh các đặc tính chảy nếu muốn trong các hỗn hợp bao gồm các thành phần riêng lẻ.

Lượng được sử dụng của chất điều hòa chuỗi theo các phương án ưu tiên là từ 0% trọng lượng đến 5% trọng lượng, tốt hơn nữa là từ 0,1% trọng lượng đến 1% trọng lượng, dựa trên hợp chất b) có tính phản ứng với isoxyanat. Chất điều hòa chuỗi được sử dụng ngoài chất mở rộng chuỗi hoặc thay cho chúng.

Theo các phương án thực hiện khác, ít nhất một chất xúc tác (d) được sử dụng để sản xuất TPU và đặc biệt là làm tăng tốc phản ứng giữa các nhóm NCO của diisoxyanat (a) và các hợp chất có tính phản ứng với isoxyanat, tốt hơn là các nhóm hydroxy của các thành phần cấu trúc (b), (c), và (c1). Theo các phương án ưu tiên, chất xúc tác đã được chọn từ nhóm gồm amin bậc ba, như trietylamin, dimetylcyclohexylamin, N-metylmorpholin, N,N'-dimethylpiperazin, 2-(dimethylaminoethoxy)etanol, diazabicyclo[2,2,2]octan, và các chất tương tự. Theo các phương án thực hiện ưu tiên hơn, ít nhất một chất xúc tác đã được chọn từ nhóm gồm các hợp chất hữu cơ kim loại và các ví dụ có thể được đề cập là các este titan, hợp chất sắt, như sắt(III) axetylaxetonat, hợp chất thiếc, như diaxetat chứa thiếc, dioctat chứa thiếc, dilaurat chứa thiếc, hoặc muối dialkyltin của axit carboxylic béo, như dibutyltin diaxetat, dibutyltin dilaurat, hoặc chất tương tự.

Một vài phương án thực hiện sử dụng chất xúc tác riêng biệt, và các phương án thực hiện khác sử dụng hỗn hợp của các chất xúc tác. Theo các phương án ưu tiên, lượng được sử dụng làm chất xúc tác hoặc hỗn hợp chứa các chất xúc tác là từ 0,0001% trọng lượng đến 0,1% trọng lượng dựa trên hợp chất (b) có tính phản ứng với isoxyanat, tốt hơn là hợp chất polyhydroxy.

Các chất ổn định thủy phân, như carbodiimide polyme và phân tử lượng thấp, cũng có thể được bổ sung vào các thành phần cấu trúc từ (a) đến (c) và, nếu thích hợp, (cl), hoặc bên cạnh các chất xúc tác (d) hoặc không sử dụng các chất xúc tác.

Theo phương án thực hiện khác, TPU có thể bao gồm các hợp chất phospho. Các hợp chất phospho được sử dụng trong một phương án ưu tiên bao gồm các hợp chất phospho hữu cơ của phospho hóa trị ba, như phosphit và phosphonit. Các ví dụ về hợp chất phospho phù hợp là triphenyl phosphit, diphenyl alkyl phosphit, phenyl dialkyl phosphit, tris(nonylphenyl) phosphit, trilauryl phosphit, trioctadecyl phosphit, distearyl pentaerytritol diphosphit, tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphit, diisodexyl pentaerytritol diphosphit, di(2,4-di-tert-butylphenyl) pentaerytritol diphosphit, tristearyl sorbitol triphosphit, tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl) 4,4'-diphenylen diphosphonit, triisodexyl phosphit, diisodexylphenyl phosphit, và diphenyl isodexyl phosphit, hoặc hỗn hợp của nó.

Các phương án ưu tiên đặc biệt bao gồm các hợp chất phospho là khó cho thủy phân vì thủy phân các hợp chất phospho thành axit tương ứng có thể dẫn đến làm hỏng polyuretan, đặc biệt là đến polyeste uretan. Do đó, đặc biệt là đối với polyeste uretan, các hợp chất phospho phù hợp là các hợp chất chống thủy phân đặc biệt. Các phương án ưu tiên về các hợp chất phospho chống thủy phân là dipolypropylen glycol phenyl phosphit, triisodexyl phosphit, triphenyl monodexyl phosphit, triisononyl phosphit, tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphit, tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl) 4,4'-diphenylen diphosphonit, và di(2,4-di-tert-butylphenyl) pentaerytritol diphosphit, hoặc hỗn hợp của chúng.

Để điều chỉnh độ cứng Shore của TPU, tỷ lệ phân tử gam giữa các

thành phần cấu trúc (b) và (c) có thể được thay đổi tương đối rộng. Theo các phương án ưu tiên, tỷ lệ phân tử gam giữa thành phần (b) với tổng lượng của chất mở rộng chuỗi (c) được sử dụng thay đổi từ 10 : 1 đến 1 : 10, tốt hơn là từ 5 : 1 đến 1 : 8, tốt hơn nữa là từ 3 : 1 đến 1 : 4, và độ cứng của TPU ở đây tăng lên khi hàm lượng của chất mở rộng chuỗi (c) tăng. Vì vậy, các giá trị độ cứng Shore có thể được điều chỉnh từ A44 đến D80, và ưu tiên đặc biệt được thực hiện cho độ cứng Shore từ A44 đến A90. Độ cứng Shore được xác định theo DIN 53505.

Theo các phương án thực hiện ưu tiên hơn, phản ứng để tạo ra TPU xảy ra bằng cách sử dụng các chỉ số thông thường. Chỉ số này được xác định qua tỷ số của tổng số lượng các nhóm isoxyanat được sử dụng trong thành phần (a) trong phản ứng với số lượng nhóm có tính phản ứng với isoxyanat, tức là các nguyên tử hydro hoạt hóa, trong các thành phần (b) và (c). Nếu chỉ số này là 100, thì chỉ một nguyên tử hydro có hoạt tính, tức là một chức có tính phản ứng với isoxyanat, trong các thành phần (b) và (c), cho từng nhóm isoxyanat trong thành phần (a). Nếu các chỉ số này là trên 100, thì có nhiều hơn các nhóm isoxyanat có mặt so với các nhóm có tính phản ứng với isoxyanat, ví dụ các nhóm OH. Theo các phương án ưu tiên đặc biệt, phản ứng để tạo ra TPU sử dụng chỉ số từ 60 đến 120, và tốt hơn nữa là chỉ số từ 80 đến 110.

Tốt hơn là, TPU được sản xuất bởi một trong số các quy trình đã biết được đưa ra dưới đây. Các phương án ưu tiên là quy trình liên tục, ví dụ sử dụng máy ép đùn phản ứng, quy trình sản xuất đai, quy trình một bước, hoặc quy trình chất tiền polyme. Các phương án thực hiện tương tự được ưu tiên là quy trình mẻ hoặc quy trình chất tiền polyme. Trong các quy trình này, các thành phần chất phản ứng (a) và (b) và cả, nếu thích hợp, (c), (c1), (d), và/hoặc (e) có thể được trộn với với nhau liên tiếp hoặc đồng thời, sau đó phản ứng của các thành phần (a) và (b) bắt đầu ngay lập tức. Trong quy trình máy ép đùn, các thành phần cấu trúc (a) và (b) và ngoài ra, nếu thích hợp, các thành phần (c), (c1), (d), và/hoặc (e) được đưa vào riêng biệt hoặc dưới dạng hỗn hợp vào trong máy ép đùn và ví dụ được phản ứng ở nhiệt độ từ 100°C đến 280°C, tốt hơn là từ 140°C đến 250°C. TPU tạo ra được ép đùn, làm nguội, và được tạo viên tròn. Có thể, nếu thích

hợp, có lợi đối với TPU tạo ra ở điều kiện nhiệt trước khi xử lý tiếp ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 80°C đến 120°C, tốt hơn là ở từ 100°C đến 110°C, trong khoảng thời gian từ 1 đến 24 giờ, vì vậy mang lại cho hỗn hợp này cơ hội để tiếp tục phản ứng ở nhiệt độ không đổi.

Polyuretan giãn nở có thể được sản xuất theo sáng chế có thể còn bao gồm các phụ gia thông thường đã được biết đến đối với các chuyên gia trong lĩnh vực, các ví dụ về chúng là các chất được lựa chọn từ nhóm gồm các chất tạo nhân, các chất ổn định UV, các chất dẻo hóa, các chất phủ, các chất kỵ nước, các chất chống oxy hoá, chất ổn định nhiệt, chất làm chậm ngọn lửa, chất ổn định thủy phân, chất màu hữu cơ và/hoặc vô cơ, các hạt không thấm nhiệt, và các hỗn hợp của chúng.

Nói chung, lượng được sử dụng của các phụ gia có mặt tùy ý này là từ 0,0001 đến 20% trọng lượng, tốt hơn là từ 0,001 đến 10% trọng lượng, mỗi trường hợp dựa trên toàn bộ polyuretan giãn nở.

Các polyuretan giãn nở được sử dụng trong quy trình theo sáng chế có thể có hình dạng ba chiều bất kỳ đã được biết đến đối với các chuyên gia trong lĩnh vực. Các phương án ưu tiên bao gồm các polyuretan dưới dạng tấm, các ví dụ về chúng là các tấm có độ dày từ 1 đến 100 mm, polyuretan dưới dạng khối, hoặc tốt hơn là các polyuretan dạng hạt thích hợp, nhất là dưới dạng các hạt hoặc các viên. Các hạt hoặc các viên thích hợp, và các phương pháp sản xuất chúng là đã biết đối với các chuyên gia trong lĩnh vực và được mô tả qua ví dụ trong "Handbuch der technischen Polymerchemie" [Handbook of technical polymer chemistry] bởi Adolf Echte, VCH (1993).

Do đó, tốt hơn là sáng chế đề xuất quy trình trong đó ít nhất một polyuretan được sử dụng ở dạng các hạt hoặc các viên ở bước (A).

Các hạt hoặc các viên được đặc biệt ưu tiên bao gồm các polyuretan, ví dụ, dạng hình cầu có đường kính từ 0,1 đến 10 mm, tốt hơn là từ 0,2 đến 5 mm.

Bước (A):

Bước (A) của quy trình theo sáng chế để sản xuất polyuretan giãn nở chứa nước làm chất tạo bọt bao gồm bước lưu giữ polyuretan trong nước, sao

cho nước được hấp thụ bởi polyuretan, để thu được polyuretan giãn nở, trong đó sau bước (A), lượng nước của polyuretan giãn nở bằng ít nhất 5% khối lượng.

Theo sáng chế, "lưu giữ polyuretan" có nghĩa là polyuretan được cho tiếp xúc với nước, sao cho phần trăm diện tích bề mặt của polyuretan mà tiếp xúc trực tiếp với nước tốt hơn bằng ít nhất 50%, đặc biệt tốt hơn là ít nhất 80%. Theo một phương án ưu tiên, điều này đạt được bằng cách ngâm polyuretan tương ứng ở dạng ba chiều nêu trên, ví dụ dưới dạng các hạt hoặc các viên, trong nước, sao cho polyuretan tốt hơn là được bao quanh hoàn toàn bằng nước. Theo sáng chế, điều này có thể đạt được trong thiết bị hoặc lò phản ứng bất kỳ mà các chuyên gia trong lĩnh vực biết là thích hợp, ví dụ trong bình khuấy.

Theo phương án ưu tiên của quy trình theo sáng chế, bước (A) được tiến hành bởi quy trình tạo huyền phù.

Do đó, sáng chế cũng đề cập đến quy trình trong đó bước (A) được tiến hành bởi quy trình tạo huyền phù.

Với quy trình tạo huyền phù, nhìn chung polyuretan được gia nhiệt dưới dạng hạt với nước, chất phụ gia huyền phù và chất tạo bọt trong lò phản ứng kín tới điểm hóa mềm của hạt. Nhờ vậy, các hạt polyme được tắm bằng chất tạo bọt.

Tốt hơn là, các chất tạo bọt thích hợp cho các phương án ưu tiên này của bước (A) là các hợp chất vô cơ, ví dụ được chọn từ nhóm gồm nitơ, không khí, cacbon đioxit, amoniac, khí trơ và các hỗn hợp của nó.

Tốt hơn là, lượng chất tạo bọt nêu trên hoặc hỗn hợp của nó là từ 0,1 đến 40, đặc biệt tốt hơn là 0,5 đến 35 và đặc biệt tốt hơn là từ 1 đến 30 phần khối lượng, so với 100 phần khối lượng của polyuretan hiện có.

Quy trình tạo huyền phù nhìn chung được tiến hành theo từng bước trong bình thấm, ví dụ trong lò phản ứng khuấy. Polyuretan, ví dụ như hạt mini được đưa vào trong lò phản ứng, với cả, nước và dung môi huyền phù khác và chất tạo bọt và một cách tùy ý chất phụ gia huyền phù, một cách tương ứng. Các phụ gia huyền phù thích hợp là dễ tan trong nước, các chất ổn định vô cơ như tricanxi phosphat, magie pyrophosphat, cacbonat kim loại, rượu polyvinyl và chất

hoạt động bề mặt như natriđodecyl arylsulfonat. Nói chung, chúng được sử dụng với lượng từ 0,005 đến 10% trọng lượng, so với polyuretan.

Polyuretan đã được thấm bởi quy trình tạo huyền phù được ưu tiên có thể được giãn nở ở bước (B).

Theo sáng chế, bước (A) của quy trình theo sáng chế có thể sử dụng nước được tinh chế, ví dụ, bằng cách chưng cất, làm mềm, hoặc thẩm thấu, hoặc loại nguồn nước chính hoặc nước uống đã biết, bao gồm, ví dụ, các tạp chất dưới dạng khoáng chất.

Theo một phương án ưu tiên của quy trình theo sáng chế, tỷ lệ theo trọng lượng của polyuretan với nước ở bước (A) là nằm trong khoảng từ 0,01 đến 1, đặc biệt tốt hơn là từ 0,1 đến 0,8.

Bước lưu giữ ở bước (A) của quy trình theo sáng chế được tiến hành trong một khoảng thời gian được quyết định theo cách sao cho ít nhất một polyuretan hấp thụ đủ lượng nước, là hàm của polyuretan được sử dụng, hình dạng và kích thước của các polyme này được sử dụng ở dạng các tấm hoặc các hạt, và nhiệt độ và/hoặc áp suất.

Tốt hơn nếu khoảng thời gian lưu giữ ở bước (A) là từ 1 đến 300 giờ, tốt hơn là từ 2 đến 200 giờ, đặc biệt tốt hơn là từ 4 đến 170 giờ.

Nhiệt độ mà tại đó bước (A) của quy trình theo sáng chế được tiến hành nói chung từ 5 đến 90°C, tốt hơn là từ 10 đến 60°C, đặc biệt tốt hơn là từ 20 đến 40°C, ví dụ nhiệt độ xung quanh.

Nếu quy trình tạo huyền phù được ưu tiên được sử dụng, nhiệt độ mà tại đó bước (A) được tiến hành nói chung là ít nhất 90°C. Nhiệt độ thấm cần gần nhiệt độ làm mềm của polyuretan. Ưu tiên là nhiệt độ thấm từ 90 đến 300°C, đặc biệt là từ 100 đến 250°C.

Áp suất mà tại đó bước (A) của quy trình theo sáng chế được tiến hành nói chung là từ 0,5 đến 5 bar (0,5-5x10⁵Pa), tốt hơn là từ 0,8 đến 2 bar (0,8-2x10⁵Pa), đặc biệt tốt hơn là từ 0,9 đến 1,2 bar (0,9-1,2x10⁵Pa), ví dụ áp suất khí quyển.

Nếu quy trình tạo huyền phù được ưu tiên được sử dụng, áp suất đạt

được (áp suất thẩm) trong lò phản ứng kín tùy thuộc vào lượng và loại chất tạo bọt và trên nhiệt độ, và nói chung từ 2 đến 100 bar ($2-100 \times 10^5 \text{Pa}$) (tuyệt đối). Nếu cần, áp suất có thể được điều chỉnh bởi van điều khiển áp suất hoặc ức chế chất tạo bọt.

Khoảng thời gian cho bước (A) của quy trình theo sáng chế được tiến hành là hầu như đủ dài để cho phép polyuretan hấp thụ lượng nước phù hợp để cho phép sự chuyển hoá của nó, ở bước giãn nở sau đó tùy chọn, đối với polyuretan đã được giãn nở với các tính chất mong muốn. Trong quy trình theo sáng chế, hàm lượng nước của polyuretan giãn nở sau bước (A) bằng ít nhất 5% trọng lượng, tốt hơn là ít nhất 10% trọng lượng, đặc biệt tốt hơn là ít nhất 15% trọng lượng. Hàm lượng nước tối đa nhìn chung bằng 200% trọng lượng, tốt hơn là 150% trọng lượng. Hàm lượng nước sau bước (A) được xác định qua việc tăng trọng lượng của polyuretan được lưu giữ trong nước.

Lợi ích của quy trình theo sáng chế bao gồm bước (A) là ở chỗ nước, hoàn toàn không có mối nguy cơ độc hại hoặc về mặt công nghệ, có thể được đưa vào làm chất tạo bọt trong polyuretan. Một lợi ích ở đây là việc phân bố nước trong sản phẩm từ bước (A) tốt hơn là hoàn toàn đồng đều với kết quả, không kể những cái khác, sự giãn nở của polyuretan giãn nở được điều chế theo sáng chế tạo ra polyme đã được giãn nở với sự phân bố tỷ trọng đặc biệt đồng đều, như đồng nhất.

Sau bước (A) của quy trình theo sáng chế, polyuretan giãn nở tạo ra có thể không có nước bề mặt bám dính bất kỳ, ví dụ, bằng cách lau hoặc làm khô cơ học trong thiết bị sấy đối lưu, như thiết bị sấy hơi.

Sáng chế cũng đề xuất polyuretan giãn nở thu được qua quy trình theo sáng chế. Các dấu hiệu và các phương án ưu tiên được đề cập liên quan tới quy trình này áp dụng tương ứng cho polyuretan giãn nở.

Sáng chế cũng đề xuất quy trình sản xuất polyuretan đã được giãn nở, bao gồm bước (A) của sáng chế và ít nhất bước:

(B) làm bay hơi nước có trong polyuretan từ bước (A), để thu được polyuretan đã được giãn nở.

Theo sáng chế, quy trình này dùng để sản xuất polyuretan đã được giãn nở

từ polyuretan giãn nở được sản xuất theo bước (A).

Do đó, sáng chế cũng đề xuất quy trình sản xuất polyuretan đã được giãn nở, bao gồm ít nhất các bước:

(A) lưu giữ polyuretan trong nước, sao cho nước được hấp thụ bởi polyuretan, để thu được polyuretan giãn nở, trong đó sau bước (A), lượng nước của polyuretan giãn nở bằng ít nhất 5% trọng lượng, và

(B) làm bay hơi nước có trong polyuretan từ bước (A), để thu được polyuretan đã được giãn nở.

Bước làm bay hơi nước có trong polyuretan, theo bước (B) của quy trình theo sáng chế, có thể đạt được qua việc thiết lập nhiệt độ thích hợp và/hoặc áp suất thích hợp. Nhờ nhiệt độ phổ biến ở bước (B), nước có mặt được gia nhiệt, sao cho nó ít nhất bay hơi phần nào, và vì vậy polyuretan giãn nở từ bước (A) được chuyển hóa thành polyuretan đã được giãn nở qua sự tăng thể tích được gắn liền với ít nhất mức độ bay hơi phần nào. Quy trình bay hơi có thể được thúc đẩy thêm qua việc áp dụng tùy chọn áp suất thấp hơn áp suất khí quyển.

Nói chung, việc gia nhiệt ở bước (B) của quy trình theo sáng chế có thể đạt được bằng các phương pháp bất kỳ đã biết đối với các chuyên gia trong lĩnh vực, các ví dụ về chúng là sử dụng hơi nóng, khí nóng, chất truyền nhiệt hữu cơ, như dầu khoáng, cho tiếp xúc với bức xạ tần số cao, như bức xạ vi ba, hoặc dạng kết hợp của các phương pháp nêu trên.

Theo một phương án ưu tiên của quy trình theo sáng chế, việc làm bay hơi ở bước (B) đạt được qua việc chiếu bức xạ cao tần. Nói chung, bức xạ điện môi có thể hoạt động bằng cách sử dụng vi ba trong dải tần số từ 0,2 GHz đến 100 GHz. Các tần số 0,915, 2,45, và 5,8 GHz là sẵn có trong công nghiệp, và đặc biệt ưu tiên sử dụng tần số 2,45 GHz.

Nguồn bức xạ điện môi là manhêtron, và cũng có thể sử dụng nhiều manhêtron đồng thời cho các mục đích chiếu bức xạ. Việc phân bố trường cần đồng nhất nhất có thể được trong quá trình chiếu bức xạ.

Quy trình chiếu bức xạ là có lợi nếu được tiến hành theo cách sao cho năng lượng được hấp thụ bởi polyuretan thu được ở bước (A) là từ 1 đến 400

kW, tốt hơn là từ 5 đến 300 kW, trong mỗi trường hợp dựa trên 1 kg nước trong polyme. Nếu năng lượng thấp hơn được hấp thụ, không xảy ra sự tạo bọt. Nếu các hoạt động này được tiến hành nằm trong khoảng nêu trên, thì hỗn hợp tạo bọt nhiều hơn một cách nhanh chóng khi năng lượng được hấp thụ tăng. Nếu năng lượng được hấp thụ bởi polyuretan thu được ở bước (A) là trên khoảng 400 kW cho một kg nước, thì không làm tăng thêm đáng kể tốc độ tạo bọt.

Theo phương án mà ưu tiên hơn, việc làm bay hơi ở bước (B) đạt được bằng cách sử dụng hơi để xử lý polyuretan giãn nở chứa nước làm chất tạo bọt. Do đó, sáng chế còn đề xuất quy trình trong đó việc làm bay hơi ở bước (B) đạt được qua việc xử lý bằng hơi ở nhiệt độ từ 100 đến 200°C.

Nói chung, điều này có thể đạt được trong các lò phản ứng bất kỳ đã biết đối với các chuyên gia trong lĩnh vực kỹ thuật, ví dụ, trong lò phản ứng kín áp, như thiết bị tạo bọt sơ bộ bằng áp suất. Theo một phương án ưu tiên đặc biệt của quy trình theo sáng chế, polyuretan giãn nở thu được ở bước (A) và tốt hơn là được lấy ở dạng hạt được nạp, ở bước (B), vào thiết bị tạo bọt sơ bộ bằng áp suất và sau đó được xử lý bằng hơi.

Polyuretan thu được ở bước (A) được gia nhiệt ở bước (B) của quy trình theo sáng chế, để làm bay hơi, ít nhất đến mức nào đó, nước trong polyuretan, để thu được polyuretan đã được giãn nở.

Đối với mục đích của sáng chế, "làm bay hơi ít nhất tới mức nào đó" có nghĩa là ít nhất 60% trọng lượng, tốt hơn là ít nhất 70% trọng lượng, đặc biệt tốt hơn là ít nhất 80% trọng lượng nước được hấp thụ ở bước (A) được làm bay hơi ở bước (B).

Do đó, bước (B) của quy trình theo sáng chế nói chung đạt được ở nhiệt độ từ 60 đến 200°C, tốt hơn là từ 80 đến 180°C, đặc biệt tốt hơn là từ 100 đến 160°C.

Tốt hơn là, nhiệt độ của hơi được sử dụng ở bước (B) nhìn chung là từ 100 đến 200°C, tốt hơn là từ 110 đến 180°C, đặc biệt tốt hơn là từ 120 đến 170°C.

Nói chung, bước (B) được tiến hành cho tới khi quy trình giãn nở đã đưa ra polyuretan đã được giãn nở theo tỷ trọng mong muốn. Qua ví dụ này, tỷ trọng

thể tích của các hạt ưu tiên được tạo ra từ polyuretan đã được giãn nở là từ 10 đến 600 g/L, tốt hơn là từ 15 đến 500 g/L, đặc biệt tốt hơn là từ 20 đến 400 g/L.

Theo phương án ưu tiên, bước (B) của quy trình theo sáng chế có thể được tiến hành theo cách mà huyền phù nóng từ bước (A) được giãn nở đột ngột mà không cần làm nguội (quy trình giãn nở nổ), trong đó chất tạo bọt đã được làm mềm chứa các hạt tạo bọt trực tiếp thành các hạt đã được giãn nở, xem ví dụ WO 94/20568.

Tốt hơn là, các phương án ưu tiên của bước (B) của quy trình theo ứng dụng này được tiến hành, nếu ở bước (A), quy trình tạo huyền phù được ưu tiên được sử dụng.

Do đó, tốt hơn là sáng chế đề cập đến quy trình theo sáng chế, trong đó bước (B) được tiến hành theo cách mà huyền phù nóng từ bước (A) được giãn nở đột ngột mà không cần làm nguội.

Theo các phương án ưu tiên này của bước (B), nhìn chung huyền phù được giãn nở qua vòi phun khí, van hoặc một thiết bị phù hợp khác. Thiết bị này có thể giãn nở huyền phù trực tiếp đến áp suất khí quyển, ví dụ 1013 mbar. Theo phương án ưu tiên, huyền phù này được giãn nở trong bình chuyển, áp suất của nó là thích hợp để tạo bọt các hạt polyuretan, nhưng có thể trên áp suất khí quyển. Thích hợp là, thiết bị này giãn nở tới áp suất ví dụ 0,5 đến 5, đặc biệt là từ 1 đến 3 bar (tuyệt đối). Trong quá trình giãn nở, áp suất thẩm trong bình thẩm có thể được giữ không đổi bằng cách ức chế chất tạo bọt. Nói chung, thiết bị này làm lạnh huyền phù sau khi giãn nở, tách các hạt đã được giãn nở của polyuretan từ chất phụ gia huyền phù, loại bỏ chất phụ gia huyền phù bám dính trước hoặc sau đó, và rửa và sấy khô tất cả các hạt.

Tốt hơn là, đường kính của các hạt thu được ở bước (B), bao gồm polyuretan đã được giãn nở, tốt hơn là từ 0,5 đến 15 mm, đặc biệt tốt hơn là từ 0,7 đến 10 mm, đặc biệt tốt hơn nữa là từ 1 đến 8 mm.

Polyuretan giãn nở được sản xuất ở bước (A) hoặc polyuretan đã được giãn nở được sản xuất ở bước (B) có thể, ví dụ, được xử lý ở các bước tiếp theo để tạo ra các bọt. Các quy trình nhằm mục đích này đã được biết đối với các

chuyên gia trong lĩnh vực, ví dụ là tạo bột sơ bộ polyuretan giãn nở ở bước thứ nhất bằng cách sử dụng hơi hoặc thiết bị tạo bột sơ bộ hở hoặc kín để tạo ra polyme đã được giãn nở styren tương ứng, và làm chảy polyuretan đã được giãn nở, tốt hơn là dưới dạng các hạt hoặc các viên, trong khuôn đúc thẩm khí được, bằng hơi để tạo ra các sản phẩm đúc hoặc các tấm.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1

100 phần khối lượng của polyuretan dẻo nhiệt A (xem thành phần trong Bảng 1) ở dạng hạt với đường kính trung bình 3 mm được lưu giữ trong 48 giờ trong 250 phần khối lượng nước. Sau đó, các hạt này được loại bỏ và nước bề mặt bám dính được loại bỏ qua sấy khô trong dòng không khí. Việc tăng trọng lượng thu được từ việc lưu giữ trong nước là 60% trọng lượng, dựa trên các hạt ban đầu. Các hạt chứa nước được xử lý trong 20 giây bằng hơi có áp suất 10 bar ($10 \times 10^5 \text{ Pa}$) trong thiết bị tạo bột sơ bộ bằng áp suất, nhờ đó chúng giãn nở. Tỷ trọng thể tích của các hạt đã được giãn nở là 300 g/L.

Ví dụ 2

100 phần khối lượng của polyuretan dẻo nhiệt B (xem thành phần trong Bảng 1) dưới dạng hạt với đường kính trung bình 3 mm được lưu giữ trong 48 giờ trong 250 phần khối lượng nước. Sau đó, các hạt này được loại bỏ và nước bám dính được loại bỏ qua sấy khô trong dòng không khí. Việc tăng trọng lượng thu được từ việc lưu giữ trong nước là 2% trọng lượng, dựa trên các hạt ban đầu. Các hạt chứa nước được xử lý trong 20 giây với hơi có áp suất 10 bar ($10 \times 10^5 \text{ Pa}$) trong thiết bị tạo bột sơ bộ bằng áp suất, nhờ đó chúng giãn nở.

Bảng 1

TPU	Thành phần [mol]				Độ cứng Shore (DIN 53505)
	Polyetylen glycol (1650 g/mol)	PTHF ^a (1000 g/mol)	Butan-1,4-điol	4,4'-MDI ^b	
A	0,61	-	2,11	2,72	A85
B	-	1,00	1,60	2,60	A85

a Polytetrahydrofuran

b 4,4'-diphenylmetan diisoxyanat

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình sản xuất polyuretan giãn nở chứa nước làm chất tạo bọt, quy trình này bao gồm ít nhất bước:

(A) lưu giữ polyuretan trong nước, sao cho nước được hấp thụ bởi polyuretan, để thu được polyuretan giãn nở, trong đó sau bước (A), hàm lượng nước của polyuretan giãn nở bằng ít nhất 5% trọng lượng.

2. Quy trình sản xuất polyuretan đã được giãn nở, quy trình này bao gồm bước (A) theo điểm 1 và ít nhất bước:

(B) làm bay hơi nước có trong polyuretan từ bước (A), để thu được polyuretan đã được giãn nở.

3. Quy trình theo điểm 1 hoặc 2, trong đó ở bước (A), tỷ lệ theo trọng lượng giữa polyuretan với nước là từ 0,01 đến 1.

4. Quy trình theo điểm 2 hoặc 3, trong đó việc làm bay hơi ở bước (B) diễn ra thông qua việc xử lý bằng hơi ở nhiệt độ từ 100 đến 200°C.

5. Quy trình theo điểm 2 hoặc 3, trong đó việc làm bay hơi ở bước (B) diễn ra thông qua việc chiếu bức xạ cao tần.

6. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó polyuretan được sử dụng ở bước (A) là dưới dạng các hạt hoặc các viên.

7. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó bước (A) được tiến hành bởi quy trình tạo huyền phù.

8. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm 2, 3, 6 và 7, trong đó bước (B) được tiến hành theo cách trong đó huyền phù nóng từ bước (A) được giãn nở đột ngột mà không cần làm nguội.

9. Polyuretan giãn nở, trong đó polyuretan này có thể thu được bằng quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm 1 và từ 3 đến 8.