



(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) 
1-0022524

(51)⁷ **C08G 18/48**, 18/76, 18/66, 18/42,
18/32, 18/12

(13) **B**

-
- | | | | | | |
|------|--|------------|------------|-----------------|------------|
| (21) | 1-2013-03558 | (22) | 19.03.2012 | | |
| (86) | PCT/CN2012/000338 | 19.03.2012 | (87) | WO2013/060088A1 | 02.05.2013 |
| (30) | 201110330929.7 | 27.10.2011 | CN | | |
| (45) | 25.12.2019 | 381 | (43) | 25.02.2014 | 311 |
| (73) | SHANDONG INOV POLYURETHANE CO., LTD. (CN)
No. 5577, Baoshan Road, High-tech Zone, Zibo City, Shandong Province, China | | | | |
| (72) | CHEN, Hailiang (CN), ZHANG, Fang (CN), CHEN, Wei (CN), CHEN, Youliang (CN) | | | | |
| (74) | Công ty TNHH Sở hữu trí tuệ WINCO (WINCO CO., LTD.) | | | | |
-

(54) **PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ POLYURETAN CỨNG**

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp điều chế polyuretan cứng, trong đó chất kéo dài mạch được gia nhiệt ở nhiệt độ từ 100 đến 110°C để nóng chảy, và được trộn lẫn và phản ứng với chất tiền polyme theo tỷ lệ khối lượng từ 20 đến 29,4:100. Nhiệt độ trộn là từ 60 đến 75°C. Hỗn hợp tạo thành được rót vào khuôn và được lưu hóa ở nhiệt độ từ 100 đến 110°C trong 30 phút trước khi tháo khuôn. Cuối cùng, hỗn hợp này được lưu hóa ở nhiệt độ từ 90 đến 110°C trong thời gian từ 8 đến 10 giờ để thu được polyuretan cứng. Cụ thể, cho diisoxyanat (24,5-50% trọng lượng) phản ứng với polyme polyol (50-75,5% trọng lượng) ở nhiệt độ từ 80 đến 85°C trong thời gian từ 2 đến 3 giờ để thu được chất tiền polyme chứa isoxyanat với tỷ lệ 7-10%. Chất kéo dài mạch là chất kéo dài mạch trên cơ sở amin. Do đó, vấn đề về sự giảm độ cứng của sản phẩm do liên kết hydro giữa các phân tử bị phá vỡ và cường độ lực giữa các phân tử bị giảm đi khi polyuretan cứng ở nhiệt độ cao được giải quyết, và thu được polyuretan cứng có độ cứng lớn hơn nhiều so với độ cứng Shore D60 ở nhiệt độ trong phòng và còn lớn hơn nhiều so với độ cứng Shore D50 ở nhiệt độ 80°C.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp điều chế polyuretan. Cụ thể, sáng chế đề cập đến phương pháp điều chế polyuretan cứng.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Polyuretan có cấu trúc độc nhất của copolyme khối với các đoạn cứng và mềm để làm cho các sản phẩm của nó có đặc tính cơ học rất tốt, trong khi độ cứng của sản phẩm có thể được điều chỉnh trong khoảng rộng. Các đặc tính toàn diện rất tốt này giúp tạo ra nhiều loại cao su và chất dẻo khác được bán trên thị trường. Polyuretan có thể được sử dụng để tạo ra thể đàn hồi polyuretan có độ đàn hồi rất tốt và vật liệu cứng có độ cứng lớn hơn nhiều so với độ cứng Shore D60. Các vật liệu polyuretan cứng này thường được sử dụng để chịu tải trọng nặng và nhiệt độ cao tại vị trí làm việc, ở đó cần các sản phẩm polyuretan có độ cứng cao, thường là lớn hơn nhiều so với độ cứng Shore D60 và thậm chí lớn hơn nhiều so với độ cứng Shore D50 ở nhiệt độ 80°C. Sự thay đổi độ cứng của polyuretan thông thường là rất lớn giữa nhiệt độ cao và nhiệt độ thấp. Ở nhiệt độ trong phòng, dễ đạt được độ cứng lớn hơn nhiều so với độ cứng Shore D60, nhưng ở nhiệt độ 80°C, do liên kết hydro giữa các phân tử bị phá vỡ và sự giảm lực cường độ lực giữa các phân tử, độ cứng giảm đi nhanh chóng, thường là nhỏ hơn độ cứng Shore D40. Do độ cứng thấp nên không thể chịu được tải trọng nặng, vì thế sản phẩm không thể đáp ứng yêu cầu.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp điều chế polyuretan cứng để giải quyết vấn đề về liên kết hydro giữa các phân tử bị phá vỡ và cường độ lực giữa các phân tử bị giảm đi trong polyuretan cứng khi ở nhiệt độ cao làm cho độ cứng của sản phẩm bị giảm đi. Bằng cách sử dụng phương pháp này, thu được polyuretan cứng với độ cứng lớn hơn độ cứng Shore D60 ở nhiệt độ bình thường và còn lớn hơn độ cứng Shore D50 ở nhiệt độ 80°C.

Giải pháp kỹ thuật của sáng chế là polyuretan cứng được điều chế từ hỗn hợp của chất tiền polyme và chất kéo dài mạch. Chất tiền polyme thu được theo phương pháp điều chế sau: Cho diisoxyanat với lượng nằm trong khoảng từ 24,5 đến 50% trọng lượng

và polyme polyol với lượng nằm trong khoảng từ 50 đến 75,5% trọng lượng phản ứng trong khoảng thời gian từ 2 đến 3 giờ ở nhiệt độ trong khoảng từ 80 đến 85°C để thu được chất tiền polyme chứa isoxyanat với tỷ lệ khối lượng nằm trong khoảng từ 7 đến 10%. Hợp chất diisoxyanat này là một hoặc nhiều chất trong số toluen diisoxyanat hoặc diphenyl metan diisoxyanat. Polyme polyol nêu trên là một hoặc nhiều chất trong số polypropylen oxit ete polyol, polytetrahydrofuran ete polyol hoặc polycaprolacton polyol có độ chức nằm trong khoảng từ 2 đến 3 và khối lượng phân tử trung bình số nằm trong khoảng từ 300 đến 3000, trong đó polyme polyol có độ chức bằng 3 chiếm từ 10 đến 50% tổng khối lượng polyme polyol, tốt hơn là từ 20 đến 40%. Chất kéo dài mạch là chất kéo dài mạch trên cơ sở amin, tốt hơn nếu là MOCA, E-300 hoặc M-CDEA.

Polyuretan cứng được điều chế như sau:

Làm nóng chảy chất kéo dài mạch nêu trên bằng cách làm nóng ở nhiệt độ trong khoảng từ 100 đến 110°C. Tiếp đó, trộn chất này với chất tiền polyme nêu trên theo tỷ lệ khối lượng nằm trong khoảng 20~29,4:100 và để cho chúng phản ứng với nhau. Nhiệt độ trộn nằm trong khoảng từ 60 đến 75°C. Và sau đó rót hỗn hợp này vào khuôn và lưu hóa ở nhiệt độ trong khoảng từ 100 đến 110°C trong thời gian 30 phút. Tiếp đó tháo khuôn và cuối cùng, lưu hóa hỗn hợp ở nhiệt độ trong khoảng từ 90 đến 110°C trong khoảng thời gian từ 8 đến 10 giờ để thu được polyuretan cứng.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế đề xuất phương pháp điều chế polyuretan cứng, khác biệt ở chỗ, chất này được điều chế từ chất tiền polyme và chất kéo dài mạch.

Chất tiền polyme thu được theo phương pháp điều chế sau: Cho diisoxyanat với lượng nằm trong khoảng từ 24,5 đến 50% trọng lượng và polyme polyol với lượng nằm trong khoảng từ 50 đến 75,5% trọng lượng phản ứng trong khoảng thời gian từ 2 đến 3 giờ ở nhiệt độ trong khoảng từ 80 đến 85°C để thu được chất tiền polyme chứa isoxyanat với tỷ lệ khối lượng nằm trong khoảng từ 7 đến 10%. Hợp chất diisoxyanat này là một hoặc nhiều chất trong số toluen diisoxyanat hoặc diphenyl metan diisoxyanat. Polyme polyol nêu trên là một hoặc nhiều chất trong số polypropylen oxit ete polyol, polytetrahydrofuran ete polyol hoặc polycaprolacton polyol có độ chức nằm trong khoảng từ 2 đến 3 và khối lượng phân tử trung bình số nằm trong khoảng từ 300 đến 3000, trong đó polyme polyol có độ chức bằng 3 chiếm từ 10 đến 50% tổng khối lượng

polyme polyol, tốt hơn là từ 20 đến 40%. Chất kéo dài mạch là chất kéo dài mạch trên cơ sở amin, tốt hơn nếu là MOCA, E-300 hoặc M-CDEA.

Polyuretan cứng được điều chế như sau:

Làm nóng chảy chất kéo dài mạch nêu trên bằng cách gia nhiệt ở nhiệt độ trong khoảng từ 100 đến 110°C. Tiếp đó, trộn chất này với chất tiền polyme nêu trên theo tỷ lệ khối lượng nằm trong khoảng 20~29,4:100 và để cho chúng phản ứng với nhau. Nhiệt độ trộn nằm trong khoảng từ 60 đến 75°C. Và sau đó rót hỗn hợp này vào khuôn và lưu hóa ở nhiệt độ trong khoảng từ 100 đến 110°C trong 30 phút. Tiếp đó tháo khuôn và cuối cùng, lưu hóa hỗn hợp ở nhiệt độ trong khoảng từ 90 đến 110°C trong khoảng thời gian từ 8 đến 10 giờ để thu được polyuretan cứng

Tốt hơn, nếu toluen diisoxyanat là TDI-80 hoặc TDI-100 và tốt hơn nếu diphenylmetan diisoxyanat là MDI-50 hoặc MDI-100.

Polyuretan cứng thu được bằng phương pháp của sáng chế có độ cứng bằng độ cứng Shore D60-80. Đối với các sản phẩm polyuretan cứng được sử dụng ở nhiệt độ 80°C, độ cứng của nó có thể được duy trì ở mức cao hơn nhiều so với độ cứng Shore D50.

Các hiệu quả có lợi của sáng chế là: bằng cách cho thêm polyme polyol với lượng từ 10% đến 50% tổng khối lượng của polyme polyol và có độ chức bằng 3, các phân tử polyuretan cứng tạo ra một số liên kết ngang hóa học trong uretan để khắc phục sự tác động của việc liên kết hydro giữa các phân tử bị phá vỡ và cường lực giữa các phân tử bị giảm đi để đảm bảo rằng các sản phẩm làm từ polyuretan cứng có thể được sử dụng ở nhiệt độ cao.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các Ví dụ sau đây minh họa thêm sáng chế.

Các chất được sử dụng là như sau:

PPG220: polypropylen oxit ete diol, có khối lượng phân tử trung bình số bằng 2000

PPG330: polypropylen oxit ete triol, có khối lượng phân tử trung bình số bằng 3000

PPG210: polypropylen oxit ete diol, có khối lượng phân tử trung bình số bằng 1000

PPG400: polypropylen oxit ete diol, có khối lượng phân tử trung bình số bằng 400

PPG303: polypropylen oxit ete triol, có trọng lượng phân tử trung bình số bằng 300

PTMG2000: polytetrahydrofuran ete diol, có khối lượng phân tử trung bình số bằng 2000

PTMG1000: polytetrahydrofuran ete diol, có khối lượng phân tử trung bình số bằng 1000

PCL210: polycaprolacton diol, có khối lượng phân tử trung bình số bằng 1000

PCL220: polycaprolacton diol, có khối lượng phân tử trung bình số bằng 2000

MDI-50: 4,4'- diphenylmetan diisoxyanat với tỷ lệ 50%, 2,4' - diphenylmetan diisoxyanat với tỷ lệ 50%

MDI-100: 4,4'- diphenyl metan diisoxyanat

TDI-100: 2,4 - toluen diisoxyanat

TDI-80: 2,4 - toluen diisoxyanat với tỷ lệ 80%, 2,6 - toluen diisoxyanat với tỷ lệ 20%

M-CDEA: 4,4'- metylen - bis - (3-clo-2, 6-dietylen anilin)

MOCA: 3,3'- diclo-4, 4'- diaminodiphenyl metan

E-300: dimetylthiotoluendiamin.

Ví dụ 1

Điều chế chất tiền polyme: cho hỗn hợp bao gồm chất tiền polyme của polytetrahydrofuran polyol có trọng lượng phân tử bằng 1000 (PTMG1000) với lượng 37,75% trọng lượng, polypropylen oxit ete polyol có trọng lượng phân tử bằng 3000 (PPG330) với lượng 37,75% trọng lượng, và TDI-100 với lượng 24,5% trọng lượng, phản ứng trong thời gian 3 giờ ở nhiệt độ 80°C và sau đó loại bỏ bọt khí trong chân không (-0,095MPa) để thu được chất tiền polyme chứa isoxyanat với tỷ lệ khối lượng bằng 7,0%.

Điều chế polyuretan cứng: Trộn lẫn chất tiền polyme thu được và M-CDEA đã nóng chảy theo tỷ lệ khối lượng bằng 100:29,4 và duy trì phản ứng ở nhiệt độ 65°C. Rót hỗn hợp vào khuôn và lưu hóa ở nhiệt độ 100°C trong thời gian 30 phút. Tháo khuôn, lưu hóa hỗn hợp này ở nhiệt độ 110°C trong thời gian 8 giờ để thu được polyuretan cứng có độ cứng Shore D60 ở nhiệt độ 25°C.

Ví dụ 2

Điều chế chất tiền polyme: cho hỗn hợp bao gồm chất tiền polyme của polytetrahydrofuran polyol có trọng lượng phân tử bằng 2000 (PTMG2000) với lượng 53% trọng lượng, polypropylen oxit ete polyol có trọng lượng phân tử bằng 300 (PPG330) với lượng 13% trọng lượng, và TDI-80 với lượng 34% trọng lượng, phản ứng trong thời gian 2 giờ ở nhiệt độ 85°C và sau đó loại bỏ bọt khí trong chân không (-0,095MPa) để thu được chất tiền polyme chứa isoxyanat với tỷ lệ khối lượng bằng 8,5%.

Điều chế polyuretan cứng: Trộn lẫn chất tiền polyme thu được và E-300 đã nóng chảy theo tỷ lệ khối lượng bằng 100:20 và duy trì phản ứng ở nhiệt độ 60°C. Rót hỗn hợp vào khuôn và lưu hóa ở nhiệt độ 100°C trong thời gian 30 phút. Tháo khuôn, lưu hóa hỗn hợp này ở nhiệt độ 110°C trong thời gian 8 giờ để thu được polyuretan cứng có độ cứng Shore D70 ở nhiệt độ 25°C.

Ví dụ 3

Điều chế chất tiền polyme: cho hỗn hợp bao gồm polycaprolacton polyol có trọng lượng phân tử bằng 1000 (PCL210) với lượng 25% trọng lượng, polycaprolacton polyol có trọng lượng phân tử bằng 2000 (PCL220) với lượng 15% trọng lượng, polypropylen oxit ete có trọng lượng phân tử bằng 300 (PPG303) với lượng 10% trọng lượng, MDI-50 với lượng 40,3% trọng lượng, MDI-100 với lượng 9,7% khối lượng phản ứng trong thời gian 3 giờ ở nhiệt độ 80°C và sau đó loại bỏ bọt khí trong chân không (-0,095MPa) để thu được chất tiền polyme chứa isoxyanat có tỷ lệ khối lượng bằng 10%.

Điều chế polyuretan cứng: Trộn lẫn chất tiền polyme thu được và MOCA đã nóng chảy theo tỷ lệ khối lượng bằng 100:28,5 và duy trì phản ứng ở nhiệt độ 75°C. Rót hỗn hợp vào khuôn và lưu hóa ở nhiệt độ 110°C trong thời gian 30 phút. Tháo khuôn, lưu hóa hỗn hợp này ở nhiệt độ 110°C trong thời gian 8 giờ để thu được polyuretan cứng với độ cứng Shore D80 ở nhiệt độ 25°C.

Ví dụ 4

Điều chế chất tiền polyme: cho hỗn hợp bao gồm polycaprolacton polyol có trọng lượng phân tử bằng 1000 (PCL210) với lượng 25,5% trọng lượng, polycaprolacton polyol có trọng lượng phân tử bằng 2000 (PCL220) với lượng 25,5% trọng lượng, polypropylenoxit ete có trọng lượng phân tử bằng 300 (PPG303) với lượng 12,7% trọng lượng, TDI-100 với lượng 30,3% trọng lượng, TDI-80 với lượng 6% trọng lượng phản

ứng trong 3 giờ ở nhiệt độ 85°C và sau đó loại bỏ bọt khí trong chân không (-0,095MPa) để thu được chất tiền polyuretan chứa isoxyanat với tỷ lệ khối lượng bằng 8,8%.

Điều chế polyuretan cứng: Trộn lẫn chất tiền polyuretan thu được và MOCA đã nóng chảy theo tỷ lệ khối lượng bằng 100:25,5 và duy trì phản ứng ở nhiệt độ 75°C. Rót hỗn hợp vào khuôn và lưu hóa ở nhiệt độ 110°C trong thời gian 30 phút. Tháo khuôn, lưu hóa hỗn hợp này ở nhiệt độ 110°C trong thời gian 8 giờ để thu được polyuretan cứng có độ cứng Shore D75 ở nhiệt độ 25°C.

Ví dụ so sánh 1

Điều chế chất tiền polyuretan: cho hỗn hợp bao gồm polycaprolacton polyol có trọng lượng phân tử bằng 1000 (PCL210) với lượng 45,0% trọng lượng, polypropylen oxit polyol có trọng lượng phân tử bằng 400 (PPG400) với lượng 19,7% trọng lượng, và TDI-100 với lượng 35,3% trọng lượng phản ứng trong thời gian 3 giờ ở nhiệt độ 85°C và sau đó loại bỏ bọt khí trong chân không (-0,095MPa) để thu được chất tiền polyuretan chứa isoxyanat với tỷ lệ khối lượng bằng 8,8%.

Điều chế polyuretan cứng: trộn lẫn chất tiền polyuretan thu được và MOCA đã nóng chảy theo tỷ lệ khối lượng bằng 100:25,5 và duy trì phản ứng ở nhiệt độ 75°C. Rót hỗn hợp vào khuôn và lưu hóa ở nhiệt độ 110°C trong thời gian 30 phút. Tháo khuôn, lưu hóa hỗn hợp này ở nhiệt độ 110°C trong thời gian 8 giờ để thu được polyuretan cứng với độ cứng Shore D75 ở nhiệt độ 25°C.

Các đặc tính của polyuretan cứng thu được từ các Ví dụ và Ví dụ so sánh nêu trên được thể hiện trong bảng sau.

Mục	Ví dụ 1	Ví dụ 2	Ví dụ 3	Ví dụ 4	Ví dụ so sánh 1
Độ cứng Shore ở nhiệt độ 25°C	D60	D70	D80	D75	D75
Độ cứng Shore ở nhiệt độ 80°C	D54	D56	D67	D65	D38
Độ bền kéo (Mpa)	57,4	59,3	61,1	51,6	49,7
Độ giãn dài (%)	230	285	220	260	360
Độ bền chống kéo đứt (KN/m)	117,1	124,4	147,3	130,2	140,3

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp điều chế polyuretan cứng, khác biệt ở chỗ, polyuretan cứng này bao gồm chất tiền polyme và chất kéo dài mạch:

trong đó chất tiền polyme được điều chế theo phương pháp sau:

cho diisoxyanat với lượng nằm trong khoảng từ 24,5 đến 50% trọng lượng phản ứng với polyme polyol với lượng nằm trong khoảng từ 50 đến 75,5% trọng lượng trong khoảng thời gian từ 2 đến 3 giờ ở nhiệt độ trong khoảng từ 80 đến 85°C để thu được chất tiền polyme chứa isoxyanat với tỷ lệ khối lượng nằm trong khoảng từ 7 đến 10%;

diisoxyanat nêu trên là toluen diisoxyanat;

polyme polyol nêu trên là một hoặc nhiều chất trong số polypropylen oxit ete polyol, polytetrahydrofuran ete polyol hoặc polycaprolacton polyol có độ chức nằm trong khoảng từ 2 đến 3 và khối lượng phân tử trung bình số nằm trong khoảng từ 300 đến 3000, và polyme polyol có độ chức bằng 3 chiếm từ 26 đến 50% tổng khối lượng của polyme polyol;

chất kéo dài mạch nêu trên là chất kéo dài mạch trên cơ sở amin; và

trong đó phương pháp điều chế là như sau:

làm nóng chảy chất kéo dài mạch bằng cách gia nhiệt ở nhiệt độ trong khoảng từ 100 đến 110°C, tiếp đó trộn chất này với chất tiền polyme theo tỷ lệ khối lượng nằm trong khoảng từ 20 đến 29,4:100 và để cho chúng phản ứng với nhau ở nhiệt độ trong khoảng từ 60 đến 75°C, và sau đó rót hỗn hợp này vào khuôn và lưu hóa ở nhiệt độ trong khoảng từ 100 đến 110°C trong thời gian 30 phút, tiếp đó tháo khuôn, và cuối cùng lưu hóa hỗn hợp ở nhiệt độ trong khoảng từ 90 đến 110°C trong khoảng thời gian từ 8 đến 10 giờ để thu được polyuretan cứng.

2. Phương pháp điều chế polyuretan cứng theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, polyme polyol có độ chức bằng 3 chiếm từ 26 đến 40% tổng khối lượng của polyme polyol.

3. Phương pháp điều chế polyuretan cứng theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, toluen diisoxyanat nêu trên là TDI-80 (2,4 - toluen diisoxyanat với tỷ lệ 80%, 2,6 - toluen diisoxyanat với tỷ lệ 20%) hoặc TDI-100 (2,4 - toluen diisoxyanat).

4. Phương pháp điều chế polyuretan cứng theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, chất kéo dài

mạch trên cơ sở amin là MOCA (3,3'- diclo-4, 4'- diaminodiphenyl metan), E-300 (dimethylthiotoluendiamin), hoặc M-CDEA (4,4'- metylen - bis - (3-clo-2, 6-dietylen anilin)).