



(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)



1-0023905

(51)⁷ C08G 18/34

(13) B

(21) 1-2014-02887

(22) 27/02/2013

(86) PCT/EP2013/053861 27/02/2013

(87) WO2013/127814 06/09/2013

(30) 12157236.6 28/02/2012 EP; 12161392.1 27/03/2012 EP

(45) 25/06/2020 387

(43) 25/03/2015 324A

(73) BASF SE (DE)

67056 Ludwigshafen, Germany

(72) Frank PRISSOK (DE); Michael HARMS (DE)

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

(54) QUY TRÌNH SẢN XUẤT XỐP POLYME CỨNG, XỐP POLYME CỨNG VÀ HỖN HỢP POLYOL

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất xốp polyme cứng bao gồm bước cho các thành phần từ A đến C phản ứng trong điều kiện có mặt của thành phần D hoặc cho một chất tiền trùng hợp có nhóm chức isoxyanat của các thành phần A và B phản ứng với thành phần trong điều kiện có mặt của thành phần D, tổng lượng là 100% trọng lượng,

(A) từ 35 đến 65% trọng lượng của ít nhất một thành phần polyisoxyanat A,

(B) từ 5 đến 50% trọng lượng của ít nhất một thành phần polyol B,

(C) từ 1 đến 59% trọng lượng của ít nhất một thành phần axit polycacboxylic C,

và

(D) từ 0,01 đến 3% trọng lượng của ít nhất một thành phần bazơ Lewis D,

trong đó phản ứng xảy ra có sự giải phóng cacbon đioxit.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất xốp polyme cứng, đến xốp polyme cứng có thể thu được và đến việc sử dụng xốp polyme cứng đó.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các loại xốp polyme, như xốp polyuretan và xốp polyuretan-polyure dựa trên các di- hoặc polyisoxyanat đã được biết đến rộng rãi. Các pha polyuretan cứng có nhiệt độ nóng chảy thấp hơn đáng kể so với pha polyamit cứng điều này có ảnh hưởng mang tính quyết định đến việc sử dụng các vật liệu đó ở nhiệt độ cao.

Cũng đã biết là cho các axit cacboxylic phản ứng với các isoxyanat sẽ tạo thành các carbamic anhydrit pha trộn, với phản ứng từng phần tiếp theo để tạo thành các amit. Phản ứng này và cơ chế phản ứng đã được mô tả, ví dụ bởi R. W. Hoffman trong Synthesis 2001, Số 2, 243 - 246 và I. Scott trong Tetrahedron Letters, Tập 27, Số 11, trang 1251 - 1254, 1986.

Các hợp chất oligome sử dụng phản ứng giữa diisoxyanat và axit dicarboxylic đã được mô tả bởi K. Onder trong Rubber Chemistry and Technology, Tập 59, trang 615 - 622 và bởi T. O. Ahn trong Polyme Tập 39, Số 2, trang 459 - 456, 1998.

Tài liệu EP 0 527 613 A2 mô tả việc sản xuất các loại xốp chứa các nhóm amit. Những loại xốp này được tạo ra bằng cách sử dụng các polyisoxyanat hữu cơ và các axit hữu cơ đa chức. Xốp được tạo ra sử dụng phản ứng cộng hợp bằng cách cho polyisoxyanat hữu cơ phản ứng với sản phẩm phản ứng của polyoxyalkylen và của thành phần axit polycarboxylic hữu cơ. Hai nhóm isoxyanat phản ứng với hợp chất mà sẽ tạo ra cacbon đioxit. Hợp chất này là sản phẩm phản ứng của polyoxyalkylen polyamin hoặc của một thành phần polyol với một thành phần axit polycarboxylic hữu cơ. Polyoxyalkylenpolyamin hoặc thành phần polyol có phân tử lượng trung bình nằm trong khoảng từ 200 đến 5000 g/mol. Nhiệt độ bắt đầu cho phản ứng ít nhất là 150°C, còn thời gian phản ứng nằm trong khoảng từ nửa giờ đến mười hai giờ.

Tài liệu DE 42 02 758 A1 mô tả xốp chứa uretan và các nhóm amit có thể thu được bằng cách sử dụng các axit polyhydroxycarboxylic có chiều dài mạch từ 8 đến 200 nguyên tử cacbon. Những axit polyhydroxycarboxylic này được sản xuất thuận lợi nhờ

các axit béo chưa bão hòa được epoxit hóa mở vòng với các hợp chất chứa hydroxyl, như nước, rượu hoặc các axit hydroxycarboxylic. Tỷ trọng xốp nằm trong khoảng từ 33 đến 190 kg/m³.

Tài liệu JP 2006-137870 A mô tả quy trình sản xuất xốp polyamit và việc sử dụng xốp polyamit này. Thành phần polyisoxyanat và thành phần axit polyester polycarboxylic được cho phản ứng với nhau có sử dụng phosphin oxit làm chất xúc tác. Hỗn hợp phản ứng được gia nhiệt ít nhất đến 170°C.

Các loại xốp polyuretan-polyamit đã biết đều bất lợi do nguyên liệu ban đầu hoặc chỉ phản ứng ở nhiệt độ tương đối cao hoặc không phản ứng đến hết, và tỷ trọng của chúng không phù hợp với các công thức polyuretan tiêu chuẩn.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất xốp polyme cứng có tính ổn định về mặt kích thước thậm chí ở nhiệt độ cao trong điều kiện có mặt của hơi ẩm và/hoặc ở áp suất cao, sao cho chúng thậm chí có thể được sử dụng trong môi trường động cơ, truyền động hoặc xả khí, và các phương pháp sản xuất xốp này. Xốp polyme cứng còn có các tính chất có lợi liên quan đến tính đàn hồi bền, độ bền mài mòn, độ bền kéo, độ bền xé rách và ứng suất nén. Một mục đích khác của sáng chế là đề xuất xốp polyme cứng bao gồm các nhóm polyamit có thể thu được bằng phản ứng của các thành phần diisoxyanat với các thành phần axit dicarboxylic trong thời gian ngắn và tốt hơn nếu không cần các chất tạo khí bổ sung.

Theo sáng chế, có thể đạt được những mục đích này nhờ quy trình sản xuất xốp polyme cứng bao gồm bước cho các thành phần từ A đến C phản ứng trong điều kiện có mặt của thành phần D hoặc cho chất tiền trùng hợp có nhóm chức isoxyanat của các thành phần A và B phản ứng với thành phần C trong điều kiện có mặt của thành phần D, tổng lượng là 100% trọng lượng,

(A) từ 35 đến 65% trọng lượng, tốt hơn nếu từ 40 đến 62% trọng lượng và đặc biệt tốt từ 42 đến 55% trọng lượng của ít nhất một thành phần polyisoxyanat A,

(B) từ 5 đến 50% trọng lượng, tốt hơn nếu từ 10 đến 40% trọng lượng và đặc biệt tốt từ 15 đến 30% trọng lượng của ít nhất một thành phần polyol B,

(C) từ 1 đến 59% trọng lượng, tốt hơn nếu từ 2 đến 50% trọng lượng và đặc biệt tốt từ 5 đến 45% trọng lượng của ít nhất một thành phần axit polycarboxylic C, và

(D) từ 0,01 đến 3% trọng lượng, tốt hơn nếu từ 0,02 đến 2% trọng lượng và đặc biệt tốt từ 0,05 đến 1% trọng lượng của ít nhất một thành phần bazơ Lewis D,

trong đó phản ứng xảy ra có giải phóng cacbon đioxit. Ngoài các thành phần từ A đến D, có thể còn có thêm các thành phần khác trong hỗn hợp phản ứng.

Quy trình của sáng chế liên quan đến phản ứng của một nhóm axit cacboxylic với một nhóm isoxyanat để tạo thành carbamic anhydrit pha trộn mà nó sẽ phản ứng tiếp để tạo thành amit. Việc loại bỏ CO₂ ra khỏi các carbamic anhydrit bằng cách sử dụng các bazơ Lewis làm chất xúc tác sẽ tạo ra các xốp polyme với tốc độ tương tự như, ví dụ xốp polyme có gốc là polyuretan. Do phản ứng này giải phóng khí thối từ bản thân các thành phần đó nên có thể tiến hành phản ứng mà không cần có nước và chất tạo khí.

Mô tả chi tiết sáng chế

Trong phạm vi của sáng chế xốp polyme cứng có thể được hiểu là, trong quá trình sản xuất xốp polyme cứng, hỗn hợp phản ứng sẽ trải qua quá trình thay đổi thể tích cho đến khi phản ứng kết thúc, thậm chí ngay cả sau khi phản ứng chính đã kết thúc, do lưới xốp vẫn còn nhớt và khí vẫn còn có thể tiếp tục nở ra bên trong xốp. Có thể có lợi cho xốp polyme cứng nếu có các khoang/lỗ hổng trong xốp polyme và cả trên bề mặt của xốp polyme.

Xốp polyme cứng của sáng chế có ứng suất nén không nhỏ hơn 80 kPa tại mức biến dạng tương đối 10%, tốt hơn nếu không nhỏ hơn 150 kPa và tốt hơn nữa nếu không nhỏ hơn 180 kPa. Xốp polyme cứng còn có hàm lượng khoang kín theo DIN ISO 4590 không ít hơn 70% và tốt hơn nếu cao hơn 85%. Thông tin chi tiết liên quan đến xốp polyme cứng của sáng chế có trong “Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyuretan”, Carl Hanser Verlag, Tái bản lần thứ ba, 1993, chương 6. Cũng có thể tham khảo DIN 7726 về xốp polyuretan.

Sáng chế sử dụng thành phần bazơ Lewis làm chất tăng tốc hoặc chất xúc tác trong phản ứng, khiến cho có thể tiến hành cộng hợp và đa trùng ngưng một cách đồng nhất và ở tốc độ cao để đảm bảo rằng không những việc tích tụ phân tử lượng và gel hóa polyme được tạo ra, mà cả việc tạo xốp giãn nở, đặc biệt là do cacbon đioxit được giải phóng, xảy ra một cách đồng thời sao cho tạo thành xốp đồng nhất ổn định và sau đó hóa

rắn. Tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng việc sử dụng một thành phần bazơ Lewis là đủ cho cả hai phản ứng cơ sở và rằng các phản ứng phối hợp với nhau sao cho việc sản xuất khí và hình thành xốp xảy ra đồng thời kèm với việc tăng độ nhớt dẫn đến việc tạo ra xốp đồng nhất. Khi độ nhớt tăng lên quá nhiều, sự hình thành xốp có thể bị suy giảm. Trong quá trình hình thành xốp, nếu độ nhớt tăng không đủ và/hoặc không diễn ra gel hóa, thì khí được tạo ra có thể bốc lên qua polyme lỏng và thoát ra từ đó và/hoặc tích tụ tại bề mặt, ngăn cản sự tạo thành kết cấu xốp đồng nhất. Các vấn đề này đã được khắc phục theo quy trình của sáng chế, kết quả là xốp polyme cứng có phân bố khoang đồng nhất trên toàn bộ tiết diện ngang của xốp polyme cứng.

Các tác giả sáng chế còn phát hiện ra rằng khi các thành phần được sử dụng với lượng theo sáng chế, thì sự tạo thành cacbon đioxit là đủ để tạo ra xốp polyme cứng phù hợp, loại bỏ nhu cầu bổ sung các chất tạo khí bên ngoài. Tuy nhiên, khi muốn xốp có tỷ trọng thấp, cũng có thể sử dụng bổ sung các chất tạo khí bên ngoài. Tốt hơn nếu không cần đến việc bổ sung các chất tạo khí bên ngoài. Tương tự, theo sáng chế, sẽ tránh được việc bổ sung nước cho hỗn hợp phản ứng hoặc tránh được sự có mặt của nước trong hỗn hợp phản ứng. Phản ứng tốt hơn nếu được tiến hành mà không có nước, tức là, không có sự có mặt của nước. Tốt hơn nếu không có nước trong hỗn hợp phản ứng.

Các thành phần riêng rẽ được sử dụng theo sáng chế bây giờ sẽ được giải thích cụ thể hơn.

Vì mục đích của sáng chế, ít nhất một thành phần polyisoxyanat, ở đây còn được gọi là thành phần A, bao gồm các isoxyanat đa chức thơm và/hoặc béo, ví dụ các diisoxyanat.

Có thể có lợi đối với thành phần polyisoxyanat có độ chức nhóm isoxyanat nằm trong khoảng từ 1,8 đến 5,0, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 1,9 đến 3,5 và tốt nhất nếu nằm trong khoảng từ 2,0 đến 3,0.

Tốt hơn nếu isoxyanat đa chức thích hợp bao gồm trung bình từ 2 đến không nhiều hơn 4 nhóm NCO. Ví dụ các isoxyanat thích hợp là 1,5-naphtylen diisoxyanat, xylylen diisoxyanat (XDI), tetrametylxlylen diisoxyanat (TMXDI), các dẫn xuất diphenyldimetylmethan diisoxyanat, di- và tetraalkyldiphenyldimethan diisoxyanat, 4,4'-dibenzyl diisoxyanat, 1,3-phenylen diisoxyanat, 1,4-phenylen diisoxyanat, các chất đồng phân của tolylen diisoxyanat (TDI), tùy ý dưới dạng hỗn hợp, 1-metyl-2,4-

diisoxyanatocyclohexan, 1,6-diisoxyanato-2,2,4-trimetylhexan, 1,6-diisoxyanato-2,4,4-trimetylhexan, 1-isoxyanatometyl-3-isoxyanato-1,5,5-trimetylxcyclohexan (IPDI), các diisoxyanat được clo hóa và brom hóa, các diisoxyanat chứa phospho, 4,4-diisoxyanatophenylperfluoretan, tetrametoxibutan 1,4-diisoxyanat, butan 1,4-diisoxyanat, hexan 1,6-diisoxyanat (HDI), đixyclohexylmetan diisoxyanat, xyclohexan 1,4-diisoxyanat, etylen diisoxyanat, bisisoxyanatoetyl phtalat, cả các polyisoxyanat có các nguyên tử halogen hoạt tính, như 1-clometylphenyl 2,4-diisoxyanat, 1-brom-metylphenyl 2,6-diisoxyanat, 3,3-bisclometyl ete 4,4-diphenyl diisoxyanat.

Các diisoxyanat quan trọng khác là trimetylhexametylen diisoxyanat, 1,12-diisoxyanatododecan và dime axit béo diisoxyanat.

4,4-diphenylmetan diisoxyanat (MDI), MDI được hydro hóa (H_{12} MDI) và metylen diphenyl diisoxyanat polime là đặc biệt thích hợp và metylen diphenyl diisoxyanat polyme thuận lợi nếu có độ chức không nhỏ hơn 2,2.

Quy trình của sáng chế bao gồm phản ứng của 35 - 65% trọng lượng của ít nhất một thành phần polyisoxyanat, tốt hơn nếu là 40 - 60% trọng lượng của ít nhất một thành phần polyisoxyanat và tốt hơn nữa nếu là 42 - 55% trọng lượng của ít nhất một thành phần polyisoxyanat. Cụ thể hơn, thành phần A có thể được cho tiếp xúc cùng với các thành phần cụ thể B, C và D, lần lượt hoặc trước tiên là với từng chất một. Ví dụ, các thành phần A và B có thể được cho phản ứng để tạo ra chất tiền trùng hợp có nhóm chức isoxyanat. Kết quả là chất tiền trùng hợp sẽ có độ chức isoxyanat tốt hơn nếu đạt từ 2,5 đến 3.

Theo một phương án khác của quy trình theo sáng chế, thành phần A có phân tử lượng trung bình nằm trong khoảng từ 100 g/mol đến 750 g/mol, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 130 g/mol đến 500 g/mol và đặc biệt tốt là nằm trong khoảng từ 250 g/mol đến 450 g/mol. Lý tưởng là, thành phần polyisoxyanat này có thể tạo ra tỷ trọng các liên kết amit cao trên mỗi đơn vị polime được sản xuất theo quy trình của sáng chế. Điều này có thể tạo ra pha cứng có các tính chất có lợi. Các amit có điểm nóng chảy cao hơn và nhiệt độ phân hủy cao hơn các uretan. Xốp polyme cứng có tỷ lệ các liên kết amit cao hơn do đó cũng có điểm nóng chảy cao hơn và nhiệt độ phân hủy cao hơn và do vậy đặc biệt phù hợp cho các ứng dụng có nhiệt độ cao, ví dụ như làm vật liệu cách nhiệt trong khoang động cơ xe cơ giới.

Vì mục đích của sáng chế, ít nhất một thành phần polyol B, ở đây còn được gọi là thành phần B, bao gồm các hợp chất hữu cơ có hai hoặc nhiều hơn hai nhóm hydroxyl tự do. Các hợp chất này tốt hơn nếu không có các nhóm chức hoặc các nhóm có hoạt tính khác, như các nhóm axit. Tốt hơn nếu thành phần polyol B là polyete polyol hoặc polyester polyol. Các ví dụ về các chất này là polyoxyalkylen, polyoxyalkenyl, polyester diol, polyesterol, polyete glycol, đặc biệt là polypropylen glycol, polyetylen glycol, polypropylen glycol, polypropylen etylen glycol, hoặc các hỗn hợp của chúng. Hỗn hợp có thể được hiểu là, ví dụ như copolyme, mà còn là hỗn hợp của các chất trùng hợp. Thành phần polyglycol tốt hơn nếu có phân tử lượng trung bình nằm trong khoảng từ 200 g/mol đến 6000 g/mol, đặc biệt tốt nếu nằm trong khoảng từ 250 g/mol đến 3000 g/mol và còn tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 300 g/mol đến 800 g/mol.

Theo một phương án khác theo quy trình của sáng chế, thành phần B có số OH từ 10 mg KOH/g đến 1000 mg KOH/g. Cụ thể hơn, thành phần B có thể có số OH từ 30 mg KOH/g đến 500 mg KOH/g.

Các thành phần A và (B + C) có thể được sử dụng theo tỷ lệ mol của các nhóm isoxyanat trong thành phần A đối với các nhóm có hoạt tính isoxyanat, như các nhóm hydroxyl hoặc các nhóm axit cacboxylic trong các thành phần B và C tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 10:1 đến 1:2, tốt hơn nữa nếu từ 5:1 đến 1:1,5 và đặc biệt tốt từ 3:1 đến 1:1.

Vì mục đích của sáng chế, ít nhất một hợp chất axit polycacboxylic, tốt hơn nếu là thành phần axit dicacboxylic, ở đây còn được gọi là thành phần C, chứa hợp chất hữu cơ có ít nhất hoặc đúng hai nhóm cacboxyl, -COOH , hoặc axit anhydrit của chúng. Các nhóm cacboxyl có thể liên kết với các gốc alkyl hoặc xycloalkyl hoặc các gốc thơm. Có thể cân nhắc axit polycacboxylic béo, thơm, thơm béo hoặc alkyl thơm, những chất này có thể còn chứa các nguyên tử khác loại, đặc biệt là các nguyên tử nitơ và các nhóm chức khác, ví dụ như các nhóm hydroxyl hoặc các nhóm xeton. Có thể sử dụng thành phần axit poly- hoặc dicacboxylic trong các quy trình của sáng chế từ 1 đến 59% trọng lượng, có lợi nếu từ 2 đến 50% trọng lượng và tốt hơn nữa nếu từ 5 đến 45% trọng lượng trong phản ứng. Tốt hơn nếu thành phần C không chứa bất kỳ nhóm hydroxyl nào ngoài các nhóm cacboxyl. Do đó tốt hơn nếu không cân nhắc đến các axit polyhydroxy cacboxylic. Có thể đặc biệt thuận lợi nếu sử dụng các axit poly- hoặc dicacboxylic chỉ có các nhóm cacboxyl và/hoặc các anhydrit của chúng làm nhóm chức. Tương tự như vậy, ví dụ, theo

một phương án khác cũng có thể sử dụng các muối hoặc các este của thành phần C, ví dụ muối được tạo thành bởi cacboxylat và ion của kim loại kiềm thổ. Tốt hơn nếu, các nhóm axit tự do có mặt trong phản ứng. Các ví dụ bao gồm các axit polycarboxylic phù hợp là các axit C₃₋₁₂alkanepolycarboxylic hoặc các axit đicacboxylic, ví dụ axit malonic, axit succinic, axit glutaric, axit adipic hoặc các axit đicacboxylic cao hơn, cũng có thể được thế C₁₋₃alkyl. Các ví dụ về các axit poly- hoặc đicacboxylic thơm phù hợp là axit phthalic, axit isophthalic, axit terephthalic. Các khả năng khác bao gồm axit poly- hoặc đicacboxylic béo chưa bão hòa, như axit fumaric hoặc axit maleic và các axit đicacboxylic chứa xeton, như axit oxaloaxetic.

Tốt hơn nếu thành phần C được sử dụng trong phản ứng làm chất hòa tan, ít nhất là một phần, tốt hơn nếu là toàn bộ trong thành phần B. Thậm chí ngay cả khi các axit polycarboxylic ở dạng rắn ở nhiệt độ phản ứng chỉ đơn giản là đưa vào phản ứng hoặc chính xác hơn là vào hỗn hợp phản ứng.

Vì mục đích của sáng chế, ít nhất một thành phần bazơ Lewis, ở đây còn được gọi là thành phần D, có thể được hiểu là hợp chất có khả năng cung cấp các cặp electron, ví dụ theo ý nghĩa của thuật ngữ “bazơ Lewis” trong hóa học. Tốt hơn nếu cặp electron tự do ở trong hợp chất, nhưng cũng có thể liên kết với một kim loại hoặc một hợp chất kim loại hữu cơ.

Bazơ Lewis tốt hơn nếu được sử dụng theo lượng từ 0,02 đến 2% trọng lượng và tốt hơn nữa nếu từ 0,05 đến 1% trọng lượng.

Tổng lượng của các thành phần từ A đến D cộng lại thành 100% trọng lượng. Điều này có nghĩa là hỗn hợp phản ứng có thể, nhưng không cần chứa các thành phần khác ngoài các thành phần từ A đến D. Việc nêu định lượng cho các thành phần từ A đến D được chuẩn hóa theo tổng số cuối cùng của các thành phần này.

Theo một phương án ưu tiên của quy trình theo sáng chế, thành phần bazơ Lewis được lựa chọn từ nhóm bao gồm N-metylimidazol, melamin, guanidin, axit xyanuric, đixyandiamit hoặc các dẫn xuất của chúng. Lý tưởng nếu bazơ Lewis có thể tạo ra việc hình thành cacboxylat từ axit cacboxylic, sao cho cacboxylat này có thể phản ứng nhanh với thành phần điiisoxyanat. Bazơ Lewis cũng có chức năng như một chất xúc tác để tách CO₂ trong phản ứng của thành phần điiisoxyanat với thành phần axit đicacboxylic. Tác động hợp lực đặc biệt có lợi có thể xảy ra do kết quả của việc hình thành cacboxylat và

việc tách CO₂ bằng cách sử dụng bazơ Lewis, và do đó chỉ cần có một chất xúc tác hoặc chất tăng tốc.

Quy trình sản xuất xốp polyme cứng có thể được tiến hành ở nhiệt độ bắt đầu nằm trong khoảng từ ít nhất là 15°C đến tối đa 100°C, tốt hơn nếu nằm trong khoảng ít nhất đạt 15°C đến tối đa 80°C, đặc biệt tốt là ở nhiệt độ bắt đầu từ ít nhất 25°C đến tối đa 75°C và tốt hơn nữa nếu ở nhiệt độ bắt đầu từ ít nhất 30°C đến tối đa 70°C. Phản ứng của các thành phần được nêu trên đây có thể xảy ra ở áp suất khí quyển. Điều này sẽ giảm bớt, ví dụ các yêu cầu về năng lượng để sản xuất xốp polyme cứng. Tương tự như vậy có thể tránh được các tác động bất lợi của nhiệt độ cao hơn khi hình thành nên phần lõi lưu hóa sớm, và việc tạo khí/hình thành xốp và việc tăng độ nhớt cũng phù hợp với nhau, như đã được mô tả trên đây.

Lò phản ứng và hỗn hợp phản ứng được điều khiển đến nhiệt độ mà tại đó phản ứng được bắt đầu. Nhiệt độ này có thể tăng lên trong quá trình phản ứng. Thông thường, bộ phận chứa nơi phản ứng xảy ra không được gia nhiệt hoặc làm nguội một cách độc lập, và do đó nhiệt của phản ứng được chuyển sang môi trường thông qua các vách của bộ phận chứa hoặc không khí. Do phản ứng được tăng tốc bởi thành phần bazơ Lewis được sử dụng trong quy trình của sáng chế trong đó bazơ Lewis có chức năng như một chất xúc tác, quy trình của sáng chế đề xuất phản ứng khác hoàn chỉnh và nhanh giữa các thành phần diisoxyanat và các thành phần axit dicarboxylic để tạo ra thành phần amit. Nhưng có lợi ở chỗ là không cần phải tiến hành phản ứng trong điều kiện nhiệt độ cao, ví dụ như đã được mô tả trong tài liệu EP 0 527 613 A2.

Theo một phương án khác của quy trình theo sáng chế, phản ứng có thể được tiến hành với các axit dicarboxylic mạch ngắn và các di- hoặc polyisoxyanat. Điều này khiến cho có thể sản xuất được, ví dụ như copolyme khối.

Theo một phương án ưu tiên của quy trình theo sáng chế, phản ứng để tạo thành xốp polyme dẻo nhiệt bắt đầu sau ít nhất 3 đến 90 giây, đặc biệt là sau 5 đến 70 giây và tốt nhất nếu sau 5 đến 40 giây. Sự bắt đầu của phản ứng được hiểu là các thành phần A, B, C và D phản ứng để tạo thành (các) sản phẩm tương ứng sau khi cho chúng tiếp xúc với nhau. Có lợi nếu không cần đến các thành phần hoặc lò phản ứng được gia nhiệt từ bên ngoài.

Theo một phương án khác của quy trình theo sáng chế, tỷ trọng xốp polyme cứng tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 10 g/l đến 200 g/l, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 12 g/l đến 80 g/l và đặc biệt tốt là nằm trong khoảng từ 15 g/l đến 50 g/l. Điều này có thể thu được một cách thuận lợi tỷ trọng xốp mà rất khó có thể thu được tỷ trọng này với polyuretan. Nhưng lý tưởng là có thể sử dụng các thành phần diisoxyanat và cũng như các điều kiện tương tự trong sản xuất.

Theo một phương án khác của quy trình theo sáng chế, phản ứng xảy ra với chất ổn định xốp và chất ổn định này tốt hơn nếu bao gồm siloxan copolyme. Polysiloxan copolyme này tốt hơn nếu được lựa chọn từ nhóm bao gồm các polyete-polysiloxan copolyme, như các polyete-polydimetylsiloxan copolyme.

Sáng chế còn đề xuất xốp polyme thu được từ các polyisoxyanat, polyol hoặc các chất tiền trùng hợp có nhóm chức isoxyanat của chúng và cả axit các polycacboxylic làm monome, bao gồm các nhóm uretan và amit nhóm trong mạch chính của polyme và có tỷ trọng xốp từ 10 g/l đến 200 g/l, và cả việc sử dụng xốp polyme cứng nói trên để cách nhiệt hoặc làm xốp lõi.

Sáng chế còn đề xuất hỗn hợp polyol bao gồm các thành phần B, C và D như được xác định trên đây, trong đó thành phần C có thể là một chất hòa tan trong thành phần B và trong đó việc nêu định lượng cho các thành phần B, C và D trên đây, tổng số cuối cùng nằm trong khoảng từ 35 đến 65% trọng lượng, tốt hơn nếu từ 38 đến 60% trọng lượng và đặc biệt từ 45 đến 58% trọng lượng, là chỉ thể hiện các tỷ lệ định lượng giữa các thành phần B, C và D.

Vì mục đích của sáng chế, sản phẩm cộng hợp là một sản phẩm của phản ứng hóa học trong đó các chất phản ứng phản ứng với một hoặc nhiều chất với nhau mà không tạo ra phụ phẩm có phân tử lượng thấp, ví dụ như nước hoặc CO₂ trong khi hình thành, ví dụ uretan. Vì mục đích của sáng chế, sản phẩm đa trùng ngưng có thể được hiểu theo nghĩa là sản phẩm mà, trong phản ứng của hai chất phản ứng, sẽ tạo ra ít nhất một phụ phẩm có phân tử lượng thấp, ví dụ cacbon đioxit trong khi hình thành amit. Do đó, một thành phần polyglycol có thể kết hợp với một thành phần diisoxyanat để tạo thành một sản phẩm cộng hợp và một thành phần axit dicacboxylic có thành phần diisoxyanat để tạo thành một carbamic anhydrit với phản ứng tiếp theo để tạo thành hợp chất amit, nhờ sự tạo ra CO₂, trong phản ứng đa trùng ngưng.

Sáng chế còn đề xuất việc sử dụng xốp polyme cứng của sáng chế để cách nhiệt hoặc làm vật liệu chế tạo máy.

Để cách nhiệt, tốt hơn nếu được sử dụng để sản xuất các thiết bị làm lạnh hoặc đông lạnh, các thiết bị để điều chế hoặc chứa nước nóng hoặc các bộ phận của các thiết bị này, hoặc để cách nhiệt cho các tòa nhà, phương tiện hoặc thiết bị.

Đặc biệt trong các ứng dụng trên đây, xốp polyme cứng của sáng chế được sử dụng để tạo thành lớp cách nhiệt trong các bộ phận hoặc thiết bị, trong các tòa nhà hoặc phương tiện. Xốp polyme cứng của sáng chế cũng có thể được sử dụng để tạo thành toàn bộ hộp chứa hoặc vỏ ngoài của các thiết bị, các tòa nhà hoặc phương tiện.

Là vật liệu chế tạo máy, xốp polyme cứng của sáng chế tốt hơn nếu được sử dụng làm xốp lõi để sản xuất vật liệu hỗn hợp nhiều lớp. Vật liệu hỗn hợp nhiều lớp loại này thông thường có phần lõi là xốp polyme cứng và được ốp panen hoặc bọc bằng chất dẻo có sợi thủy tinh gia cường. Chất dẻo bọc hoặc ốp panen có thể được lựa chọn tự do. Nhựa epoxy hoặc các polyeste thường được cân nhắc.

Vật liệu hỗn hợp nhiều lớp loại này thường được ưu tiên sử dụng trong các ngành công nghiệp xe hơi, đóng tàu, xây dựng tòa nhà hoặc năng lượng gió.

Vì mục đích của sáng chế, phương tiện là các phương tiện đường hàng không, đường bộ hay đường thủy, đặc biệt là máy bay, ô tô hoặc tàu thủy.

Chuyên gia trong lĩnh vực kỹ thuật biết rõ các ứng dụng khác của xốp polyme cứng của sáng chế.

Các ví dụ dưới đây sẽ giải thích sáng chế chi tiết hơn.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ sau đây minh họa việc sản xuất và các tính chất của xốp polyme cứng. Các vật liệu của sáng chế được sản xuất trong phòng thí nghiệm bằng cách sử dụng máy trộn. Trừ phi có chỉ dẫn khác, phản ứng được tiến hành ở nhiệt độ môi trường (22°C) là nhiệt độ bắt đầu, nghĩa là, các thành phần được cho phản ứng ở nhiệt độ môi trường trong lò phản ứng hoặc bộ phận chứa không được kiểm soát nhiệt độ, và nhiệt của phản ứng được chuyển sang môi trường.

Xốp polyme cứng dưới đây được tạo ra trong phòng thí nghiệm theo bảng 1. Các thành phần axit dicarboxylic rắn ở nhiệt độ phòng trước tiên được làm nóng chảy và

được hòa tan trong thành phần polyol. Sau đó hỗn hợp axit điol-điacboxylic được cho phản ứng với polyisoxyanat. Các khối xốp vuông có thể tích 20 l được tạo ra và sau đó được thử nghiệm cơ học. Thành phần của các chất xuất phát và cả kết quả thử nghiệm đều được ghi lại trong bảng 1.

Ngoài xốp polyme cứng của sáng chế trong các ví dụ 1, 2 và 3, hai xốp polyme cứng thông thường cho đến nay được sản xuất từ các thành phần đã biết như các ví dụ so sánh 1 và 2. Điều này yêu cầu sử dụng hỗn hợp của nhiều polyol và hỗn hợp của nhiều chất xúc tác để có được xốp polyme cứng có thể dùng được.

Không cần nhiều đến các thành phần polyol và chất xúc tác đó nữa trong quy trình của sáng chế. Đã thu được xốp polyme cứng có các tính chất nổi bật chỉ với một thành phần polyol và một chất xúc tác đơn lẻ, như được thể hiện trong các bảng dưới đây.

Bảng 1

	Ví dụ 1	Ví dụ 2	Ví dụ 3	Ví dụ so sánh 1	Ví dụ so sánh 2
axit 1	9,8				
axit 2		13,5			
axit 3			34,9		
axit 4				0,6	
polyol 1	28,7	31,5	17,1		7,5
polyol 2				18,3	
polyol 3				5,7	
polyol 4				3	
polyol 5					22,9
polyol 6					2,2
polyol 7					6,7
iso 1	61	54	46,8		58,3
iso 2				57,6	
chất ổn định 1	0,4	0,8	0,8		
chất ổn định 2				0,8	
chất ổn định 3					0,2
chất ổn định 4					0,5
cat 1	0,1	0,2	0,4		0,1
cat 2				0,9	
cat 3				0,5	
cat 4					0,2
chất tạo khí 1				3,0	
chất tạo khí 2					1,5
phụ gia				9,5	

Giải thích:

axit 1: axit pentandioic M=132 g/mol

axit 2: axit metylensucxinic M=130 g/mol

axit 3: hỗn hợp axit điacboxylic có phân tử lượng trung bình là 800 g/mol

axit 4: 85 phần axit metanoic trong 15 phần nước

polyol 1: polypropylen glycol có phân tử lượng (MW) trung bình là 420 g/mol

polyol 2: polyeste diol (axit phtalic-axit oleic polyeste diol) có trọng lượng mol trung bình là 600 g/l

polyol 3: polyesterol (axit phtalic-axit oleic polyeste diol) có trọng lượng mol trung bình là 510 g/l và độ chức trung bình là 2,2

polyol 4: polyetylen glycol có phân tử lượng (MW) trung bình là 600 g/mol

polyol 5: polypropylen glycol có phân tử lượng (MW) trung bình là 500 g/mol

polyol 6: polypropylen glycol có phân tử lượng (MW) trung bình là 1040 g/mol

polyol 7: polypropylen glycol có phân tử lượng (MW) trung bình là 1070 g/mol

phụ gia: tri-2-cloisopropyl phosphat

chất tạo khí 1: n-pentan

chất tạo khí 2: nước

iso 1: polymeic metylendiphenylen diisoxyanat có trọng lượng mol trung bình là 337 g/mol và độ chức là 2,7

iso 2: polymeic metylendiphenylen diisoxyanat có trọng lượng mol trung bình là 362 g/mol và độ chức là 2,8

chất ổn định 1: polyete-polysiloxan copolyme

chất ổn định 2: polyete-polydimetylsiloxan

chất ổn định 3: silicon-glycol copolyme

chất ổn định 4: polyete-polydimetylsiloxan copolyme

cat 1: 1-metylimidazol

cat 2: 30 phần bis(2-dimetylaminioetyl) ete trong dipropylen glycol

cat 3: 40 phần kali format, 6 phần nước, 54 phần monoetylen glycol

cat 4: N,N-dimetylxyclohexylamin

Ví dụ 1 (theo sáng chế)

53 phần axit pentandioic và 159 phần polypropylen glycol có MW là 420 g/mol cùng được gia nhiệt ở nhiệt độ trên 100°C trong buồng gia nhiệt cho đến khi toàn bộ axit pentandioic axit nóng chảy. Sau đó hỗn hợp axit-polyol này được đồng nhất hóa và làm nguội xuống nhiệt độ phòng trước khi được trộn lẫn với 2,1 phần polyete-polysiloxan copolyme và 0,7 phần 1-metylimidazol. Sau khi bổ sung 337 phần metylendiphenylen diisoxyanat polyme thì trộn mạnh bằng máy khuấy phòng thí nghiệm trong 10 giây. Ngay sau đó, hệ này được rót vào khuôn hình lập phương, tại đó diễn ra quá trình tạo xốp giãn nở. Các mẫu thử nghiệm được lấy từ xốp polyamit-polyuretan được tạo ra theo cách đó và được tiến hành các thử nghiệm cơ học/nhiệt học.

Ví dụ 2 (theo sáng chế)

75 phần axit metylensuccinic và 175 phần polypropylen glycol có MW là 420 g/mol cùng được gia nhiệt đến 170°C trong buồng gia nhiệt cho đến khi toàn bộ axit metylensuccinic nóng chảy. Sau đó hỗn hợp axit-polyol này được đồng nhất hóa và làm nguội xuống 35°C trước khi được trộn lẫn với 4 phần polyete-polysiloxan copolyme và 1,2 phần 1-metylimidazol. Trộn mạnh với 300 phần metylendiphenylen diisoxyanat polyme bằng máy khuấy phòng thí nghiệm trong 10 giây. Các mẫu thử nghiệm được tạo ra và được tiến hành thử nghiệm như được mô tả trong ví dụ 1.

Ví dụ 3 (theo sáng chế)

234,5 phần hỗn hợp axit dicarboxylic có trọng lượng mol trung bình là 850 g/l và 115 phần polypropylen glycol có MW là 420 g/mol cùng được gia nhiệt đến 40°C trong buồng gia nhiệt. Hỗn hợp axit-polyol này được trộn với 5,4 phần polyete-polysiloxane copolyme và 2,7 phần 1-metylimidazol. Sau đó, 315 phần metylendiphenylen diisoxyanat polyme được cân vào, tiếp đó là trộn bằng máy khuấy phòng thí nghiệm. Các mẫu thử nghiệm được tạo ra và được tiến hành thử nghiệm như được mô tả trong ví dụ 1.

So sánh với ví dụ 1

Các thành phần theo bảng 1 trong cột ví dụ so sánh 1 ngoại trừ iso 2 được cân vào cùng với nhau theo tỷ lệ cho một qui mô mẻ tổng cộng là 350 phần và sau đó được đồng nhất hóa. Hỗn hợp này được trộn mạnh với 490 phần iso 2 bằng cách sử dụng máy khuấy phòng thí nghiệm và sau đó được rót vào khuôn hình lập phương. Xốp cứng tăng lên trong khuôn và được để ở đó cho đến khi lưu hóa hoàn toàn.

So sánh với ví dụ 2

Các thành phần theo bảng 1 trong cột ví dụ so sánh 2 ngoại trừ iso 1 được cân vào cùng với nhau theo tỷ lệ cho một qui mô mẻ tổng cộng là 400 phần và sau đó được đồng nhất hóa. Hỗn hợp này được trộn mạnh với 680 phần iso 1 bằng cách sử dụng máy khuấy phòng thí nghiệm và sau đó được rót vào khuôn hình lập phương. Xốp cứng tăng lên trong khuôn và được để ở đó cho đến khi lưu hóa hoàn toàn.

Các tính chất của các sản phẩm thu được

Bảng 2

	Ví dụ 1	Ví dụ 2	Ví dụ so sánh 1
Tỷ trọng	44	34	48
Độ bền nén	0,25	0,25	0,12
Biến dạng tương đối	5,1	8,7	10

Tỷ trọng: tỷ trọng phần lõi [kg/m^3]

Độ bền nén tính bằng N/mm^2 theo DIN 53421 / DIN EN ISO 604

Biến dạng tương đối [%] theo DIN 53421 / DIN EN ISO 604

Bảng 2 cho thấy là các ví dụ của sáng chế tạo cho xốp cứng với cùng dải tỷ trọng có độ bền kéo cao hơn. Tương tự các giá trị biến dạng tương đối của xốp theo sáng chế cũng tốt hơn.

Bảng 3

	Ví dụ 1	Ví dụ 2	Ví dụ so sánh 2
Tỷ trọng	44	34	39
Độ dẫn nhiệt	23,7	23,2	32
CCC	91	86	92

Tỷ trọng: tỷ trọng phần lõi [kg/m^3]

Độ dẫn nhiệt: độ dẫn nhiệt [$\text{mW/m}^{\circ}\text{K}$] Hesto A50 (nhiệt độ trung bình 23°C)

CCC: hàm lượng khoang kín [%] theo DIN ISO 4590

Bảng 3 cho thấy xốp cứng theo sáng chế có độ dẫn nhiệt thấp hơn so với xốp cứng với cùng dải tỷ trọng và có hàm lượng khoang kín có thể so sánh được.

Bảng 4

	Ví dụ 1	Ví dụ 2	Ví dụ 3	Ví dụ so sánh 1
Tỷ trọng	44	34	46	48
CCC	91	86	80	92
TGA	265	285	270	214

Tỷ trọng: tỷ trọng phần lõi [kg/m^3]

CCC: hàm lượng khoáng kín [%] theo DIN ISO 4590

TGA: phân tích nhiệt trọng [°C] theo DIN EN ISO 11358, được đánh giá trên cơ sở giá trị tuyệt đối tại 95% trọng lượng mẫu xuất phát

Xốp theo sáng chế chứng tỏ là có tính ổn định nhiệt cao hơn trong phân tích nhiệt trọng so với xốp cứng có tỷ trọng và hàm lượng khoáng kín có thể so sánh được.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình sản xuất xốp polyme cứng bao gồm bước: cho các thành phần từ A đến C phản ứng trong điều kiện có mặt của thành phần D hoặc cho chất tiền trùng hợp có nhóm chức isoxyanat của các thành phần A và B phản ứng với thành phần C trong điều kiện có mặt của thành phần D, tổng lượng là 100% trọng lượng,

(A) từ 35 đến 65% trọng lượng của ít nhất một thành phần polyisoxyanat A,

(B) từ 5 đến 50% trọng lượng của ít nhất một thành phần polyol B,

(C) từ 5 đến 45% trọng lượng của ít nhất một axit polycacboxylic của thành phần C, và

(D) từ 0,05 đến 1% trọng lượng của ít nhất một thành phần bazơ Lewis D, trong đó thành phần bazơ Lewis D là N-metylimidazol, và

trong đó phản ứng xảy ra có sự giải phóng cacbon đioxit.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó thành phần polyol B nói trên có phân tử lượng trung bình nằm trong khoảng từ 200 g/mol đến 6000 g/mol.

3. Quy trình theo điểm 1 hoặc 2, trong đó thành phần A nói trên có phân tử lượng trung bình nằm trong khoảng từ 100 g/mol đến 750 g/mol.

4. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó thành phần B nói trên có số OH nằm trong khoảng từ 10 mg KOH/g đến 1000 mg KOH/g.

5. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó xốp polyme cứng có tỷ trọng nằm trong khoảng từ 10 g/l đến 200 g/l.

6. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó phản ứng xảy ra trong điều kiện có mặt của chất ổn định xốp mà tốt hơn nếu chứa siloxan copolyme.

7. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó thành phần polyol B nói trên là polyete polyol hoặc polyeste polyol.

8. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7, trong đó thành phần C được sử dụng trong phản ứng làm chất hòa tan trong thành phần B.

9. Xốp polyme cứng thu được bằng quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 8.

10. Hỗn hợp polyol bao gồm các thành phần B, C và D theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4 hoặc theo điểm 7, trong đó thành phần C có thể là chất hòa tan trong thành phần B và trong đó việc nêu định lượng cho các thành phần B, C và D, tổng cộng lượng của chúng nằm trong khoảng từ 35 đến 65% trọng lượng, chỉ thể hiện các tỷ lệ định lượng giữa các thành phần B, C và D.