



(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)



1-0024898

(51)⁷ C08G 18/12; C08J 9/08; C08G 18/42; (13) B
C08G 101/00; C08G 18/40

(21) 1-2014-02156

(22) 13/12/2012

(86) PCT/EP2012/075347 13/12/2012

(87) WO2013/102540 11/07/2013

(30) 12150016.9 02/01/2012 EP; 12160927.5 23/03/2012 EP

(45) 25/08/2020 389

(43) 26/01/2015 322A

(73) BASF SE (DE)

67056 Ludwigshafen, Germany

(72) Gunnar KAMPF (DE).

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

(54) QUY TRÌNH SẢN XUẤT BỘT POLYURETAN CỨNG, BỘT POLYURETAN CỨNG THU ĐƯỢC TỪ QUY TRÌNH NÀY VÀ HỢP PHẦN POLYOL ĐỂ SẢN XUẤT BỘT POLYURETAN NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình để sản xuất bột polyuretan cứng hoặc bột polyisoxyanurat cứng bằng cách sử dụng các polyeteeste polyol nhất định có gốc là các axit dicarboxylic thơm. Sáng chế còn đề cập đến bột polyuretan cứng có thể thu được theo quy trình này và hợp phần polyol để sản xuất bột polyuretan cứng này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất bột polyuretan cứng hoặc bột polyisoxyanurat cứng bằng cách sử dụng các polyeteeste polyol nhất định có gốc là các axit dicarboxylic thơm. Sáng chế còn đề cập đến bột polyuretan cứng có thể thu được theo quy trình này và hợp phần polyol để sản xuất bột polyuretan cứng này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Việc sản xuất bột polyuretan cứng bằng cách cho các di- hoặc polyisoxyanat hữu cơ cải biến hoặc hữu cơ phản ứng với các hợp chất có phân tử lượng tương đối cao có hai hoặc nhiều hơn hai nguyên tử hydro phản ứng, đặc biệt là với các polyete polyol từ quá trình trùng hợp alkylen oxit hoặc các polyeste polyol từ quá trình đa trùng ngưng các rượu với các axit dicarboxylic với sự có mặt của các chất xúc tác polyuretan, các chất mở rộng mạch và/hoặc chất liên kết ngang, các chất tạo khí và các chất phụ gia và phụ trợ khác là đã biết và được mô tả trong nhiều patent và tài liệu công bố.

Trong phạm vi của sáng chế, các thuật ngữ "polyeste polyol", "polyesterol", "rượu polyeste" và từ viết tắt "PESOL" được sử dụng hoán đổi với nhau.

Các polyeste polyol thông thường là các chất đa trùng ngưng của các axit dicarboxylic béo và/hoặc thơm và các alkandiol và/hoặc -triol, hoặc các ete diol. Tuy nhiên, cũng có thể xử lý mảnh polyeste, đặc biệt là mảnh polyetylen terephtalat (PET) và/hoặc polybutylen terephtalat (PBT). Toàn bộ loạt quy trình là đã biết và được mô tả nhằm mục đích này. Một số quy trình dựa trên sự chuyển hóa polyeste thành dieste của axit terephtalic, ví dụ dimetyl terephtalat. DE 100 37 14 A và US 5,051,528 A mô tả các quá trình chuyển hóa este này sử dụng metanol và các chất xúc tác chuyển hóa este.

Cũng biết được rằng các este có gốc axit terephtalic tốt hơn so với các este có gốc axit phtalic về đặc tính cháy, như được mô tả, ví dụ, trong WO 2010/043624.

Khi các polyeste polyol có gốc là axit carboxylic thơm hoặc các dẫn xuất của nó (như axit terephtalic hoặc phtalic anhydrit) được sử dụng để sản xuất bột polyuretan

(PU) cứng, độ nhớt cao của các polyeste polyol thường có ảnh hưởng bất lợi đáng kể, do kết quả là độ nhớt của các hỗn hợp với các polyeste tăng lên, điều này làm cho việc trộn với isoxyanat rõ ràng là khó khăn hơn.

EP 1 058 701A bộc lộ các polyeste polyol thơm có độ nhớt thấp, chúng thu được bằng cách chuyển hóa este hỗn hợp của các dẫn xuất axit phthalic, diol, polyol và các vật liệu gốc béo kỵ nước.

Ngoài ra, các hệ thống nhất định để sản xuất bột PU cứng, ví dụ các hệ thống sử dụng glyxerol làm thành phần polyeste của rượu có độ chức tương đối cao, có thể gia tăng các vấn đề do độ ổn định kích thước không đủ ở chỗ sản phẩm được tạo bột bị biến dạng đáng kể sau khi dỡ khuôn hoặc sau công đoạn tạo áp khi được xử lý bởi quy trình đại truyền kép.

Cho đến nay, vấn đề về đặc tính của bột PU cứng khi bắt lửa cũng chưa được giải quyết thỏa đáng cho tất cả các hệ thống. Ví dụ, hợp chất có độ chức có thể tạo thành khi bắt lửa khi sử dụng trimetylolpropan (TMP) làm thành phần polyeste của rượu có độ chức tương đối cao.

Vấn đề chung đối với việc sản xuất bột cứng là sự hình thành các lỗi bề mặt, nhất là ở bề mặt chung với các lớp ngoài bằng kim loại. Các lỗi bề mặt bột này gây ra sự hình thành bề mặt kim loại không đều trong các bộ phận nhiều lớp và theo đó thường dẫn tới sự không chấp nhận về trực quan của sản phẩm. Sự cải thiện về bề mặt bột làm giảm tần suất xuất hiện các lỗi bề mặt này và nhờ đó dẫn tới sự cải thiện về trực quan trên bề mặt của các chi tiết nhiều lớp.

Các bột polyuretan cứng thường thể hiện độ giòn cao khi cắt với sự gia tăng bụi và độ nhạy cao trên một phần của bột, và cả khi cưa trong đó đặc biệt là việc cưa các chi tiết composit có các lớp ngoài bằng kim loại và lõi của bột polyisoxyanurat có thể dẫn tới việc hình thành vết nứt trong bột.

Nhìn chung, còn có mong muốn tạo ra các hệ thống có tính tự phản ứng rất cao để có thể giảm thiểu việc sử dụng các chất xúc tác.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Một mục tiêu của sáng chế là đề xuất polyeste polyol có gốc axit dicarboxylic thơm để sản xuất bột PU cứng có độ giòn thấp. Một mục tiêu khác của sáng chế là đề

xuất hợp phần polyol bao gồm các polyeste polyol và có tính tự phản ứng cao.

Ngoài ra, các mục tiêu khác là cải thiện, hoặc ít nhất không làm giảm, dung sai kích thước của các sản phẩm cuối PU, và ngoài ra nữa là giảm, hoặc ít nhất không làm xấu hơn, việc tạo thành các hợp chất có độc khi bắt lửa. Ngoài ra, một mục đích của sáng chế là tăng cường các đặc tính xử lý liên quan đến sự phát triển của các lỗi bề mặt.

Ngoài ra, mục tiêu là để các polyeste polyol có độ nhớt thấp, để cho phép chúng được đo và trộn dễ dàng trong quá trình sản xuất các bột PU cứng. Độ hòa tan của các chất tạo khí, như của pentan, ví dụ, trong hợp phần polyol cũng cần phải rất tốt.

Mục tiêu này đạt được nhờ quy trình sản xuất bột polyuretan cứng hoặc bột polyisoxyanurat cứng bao gồm phản ứng của

- A) ít nhất một polyisoxyanat,
- B) ít nhất một polyeteeste polyol có thể thu được nhờ sự este hóa
 - b1) 10 đến 70% mol hợp phần axit dicarboxylic chứa
 - b11) 50 đến 100% mol, dựa trên hợp phần axit dicarboxylic, một hoặc nhiều axit dicarboxylic thơm hoặc các dẫn xuất của chúng,
 - b12) 0 đến 50% mol, dựa trên hợp phần axit dicarboxylic b1), một hoặc nhiều axit dicarboxylic béo hoặc dẫn xuất của chúng,
 - b2) 2 đến 30% mol một hoặc nhiều axit béo và/hoặc các dẫn xuất axit béo,
 - b3) 10 đến 70% mol một hoặc nhiều diol béo hoặc vòng béo có từ 2 đến 18 nguyên tử carbon hoặc các alkoxylat của chúng,
 - b4) 2 đến 50% mol polyete polyol có độ chức không nhỏ hơn 2, được điều chế bằng cách alkoxyl hóa polyol có độ chức lớn hơn 2,
 tất cả đều dựa trên tổng lượng các thành phần b1) đến b4), trong đó các thành phần b1) đến b4) này cộng lại thành 100% mol,
- C) tùy ý các polyeste polyol khác nữa mà khác với các polyol của thành phần B),
- D) ít nhất một polyete polyol, và
- E) tùy ý các chất làm chậm cháy,

- F) một hoặc nhiều chất tạo khí,
- G) chất xúc tác, và
- H) tùy ý các chất phụ gia hoặc phụ trợ khác,

trong đó tỷ lệ khối lượng của tổng các thành phần B) và tùy ý C) với thành phần D) ít nhất là 7.

Sáng chế còn đề xuất hợp phần polyol bao gồm các thành phần B) đến H) nêu trên, trong đó tỷ lệ khối lượng của tổng các thành phần B) và tùy ý C) với thành phần D) ít nhất là 7.

Sáng chế còn đề xuất bột polyuretan cứng và polyisoxyanurat cứng có thể thu được từ quy trình theo sáng chế, và sử dụng chúng để sản xuất các bộ phận nhiều lớp có các lớp ngoài cứng hoặc dẻo.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế sẽ được mô tả cụ thể hơn sau đây. Các kết hợp của các phương án ưu tiên không nằm ngoài phạm vi bảo hộ của sáng chế. Điều này áp dụng đặc biệt đối với các phương án mà có các thành phần A) đến H) riêng rẽ theo sáng chế, là các phương án ưu tiên. Các phương án được đưa ra sau đây trong phạm vi của các thành phần B) đến H) không chỉ đề cập đến quy trình theo sáng chế và bột cứng có thể thu được theo đó mà còn đề cập đến các hợp phần polyol theo sáng chế.

Thành phần B

Trong phạm vi của sáng chế, các thuật ngữ “polyeste polyol” và “polyesterol” được sử dụng hoán đổi lẫn nhau giống như các thuật ngữ “polyete polyol” và “polyeterol”.

Thành phần b11) tốt hơn nếu bao gồm ít nhất một hợp chất được chọn từ nhóm gồm axit terephthalic, dimetyl terephthalat (DMT), polyetylen terephthalat (PET), axit phtalic, phtalic anhydrit (PA) và axit isophtalic. Đặc biệt tốt hơn nếu thành phần b11) bao gồm ít nhất một hợp chất từ nhóm gồm axit terephthalic, dimetyl terephthalat (DMT), polyetylen terephthalat (PET) và phtalic anhydrit (PA). Đặc biệt tốt hơn nữa nếu thành phần b11) bao gồm phtalic anhydrit, dimetyl terephthalat (DMT), axit terephthalic hoặc các hỗn hợp của chúng. Thành phần b11) axit dicarboxylic thơm hoặc các

dẫn xuất của chúng tốt hơn nữa nếu được chọn lần lượt từ axit dicarboxylic thơm và các dẫn xuất của axit dicarboxylic nêu trên và đặc biệt là từ axit terephthalic và/hoặc dimethyl terephthalat (DMT). Axit terephthalic và/hoặc DMT trong thành phần b11) làm cho các polyete este B) có các đặc tính chống cháy đặc biệt tốt. Axit terephthalic là đặc biệt ưu tiên do, ngược lại với DMT, tránh được việc tạo ra các sản phẩm loại do hồng.

Nhìn chung, các axit dicarboxylic béo hoặc các dẫn xuất (thành phần b12)) được bao gồm trong hợp phần axit dicarboxylic b1) ở lượng nằm trong khoảng từ 0 đến 30% mol, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 0 đến 10% mol. Đặc biệt tốt hơn nếu hợp phần axit dicarboxylic b1) không bao gồm các axit dicarboxylic béo hoặc các dẫn xuất của chúng và theo đó gồm, tới 100% mol, một hoặc nhiều axit dicarboxylic thơm hoặc các dẫn xuất của chúng, phương án nêu trên được ưu tiên.

Thành phần b2) tốt hơn nếu được sử dụng với lượng nằm trong khoảng từ 3 đến 20% mol, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 5 đến 18% mol.

Thành phần b3) tốt hơn nếu được sử dụng với lượng nằm trong khoảng từ 20 đến 60% mol, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 25 đến 55% mol, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 30 đến 45% mol.

Thành phần b4) tốt hơn nếu được sử dụng với lượng nằm trong khoảng từ 2 đến 40% mol, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 8 đến 35% mol, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 15 đến 25% mol.

Theo một phương án của sáng chế, axit béo hoặc dẫn xuất axit béo b2) gồm có axit béo hoặc hỗn hợp axit béo, một hoặc nhiều glyxerol este của các axit béo hoặc của hỗn hợp các axit béo, và/hoặc một hoặc nhiều monoeste của axit béo, ví dụ diêzen sinh học hoặc các metyl este của axit béo, và đặc biệt tốt hơn nếu thành phần b2) gồm có axit béo hoặc hỗn hợp axit béo và/hoặc một hoặc nhiều monoeste của axit béo; cụ thể hơn là thành phần b2) gồm axit béo hoặc hỗn hợp axit béo và/hoặc diêzen sinh học, và thành phần b2) cụ thể gồm axit béo hoặc hỗn hợp axit béo.

Theo một phương án ưu tiên của sáng chế, axit béo hoặc dẫn xuất axit béo b2) được chọn từ nhóm gồm dầu thầu dầu, các axit béo polyhydroxy, axit rixinoleic, dầu được cải biến hydroxyl, dầu hạt nho, dầu nghệ đen, dầu hạt bí ngô, dầu hạt cây borage, dầu đậu nành, dầu mầm lúa mì, dầu hạt cải (cải dầu), dầu hạt hướng dương, dầu lạc,

dầu hạt mơ, dầu quả hồ trăn, dầu hạnh nhân, dầu ôliu, dầu hạt mắc-ca, dầu quả bơ, dầu hắc mai biển, dầu vừng, dầu cây gai dầu, dầu hạt dẻ, dầu cây báo xuân, dầu hoa hồng đại, dầu cây rum, dầu quả óc chó, mỡ động vật, ví dụ mỡ bò, các axit béo, các axit béo được cải biến hydroxyl, diêzen sinh học, các metyl este của axit béo và các este axit béo có gốc axit myristoleic, axit palmitoleic, axit oleic, axit vaccenic, axit petroselic, axit gadoleic, axit eruxic, axit nervonic, axit linoleic, axit α - và γ -linolenic, axit stearidonic, axit arachidonic, axit timnodonic, axit clupanodonic và axit cervonic, và các axit béo hỗn hợp.

Theo một phương án đặc biệt ưu tiên của sáng chế, axit béo hoặc dẫn xuất axit béo b2) là axit oleic, diêzen sinh học, dầu đậu nành, dầu hạt cải (cải dầu) hoặc mỡ động vật, đặc biệt tốt hơn nếu là axit oleic, diêzen sinh học, dầu đậu nành, dầu hạt cải (cải dầu) hoặc mỡ bò, cụ thể hơn là axit oleic hoặc diêzen sinh học và cụ thể nhất là axit oleic. Axit béo hoặc dẫn xuất axit béo giúp cải thiện, không kể những tính chất khác, độ hòa tan của chất tạo khí trong quá trình sản xuất bột polyuretan cứng.

Đặc biệt tốt hơn nếu thành phần b2) không bao gồm triglyxerit bất kỳ, đặc biệt là không bao gồm dầu hoặc chất béo. Glyxerol được giải phóng từ triglyxerit bởi quá trình este hóa/chuyển hóa este có ảnh hưởng bất lợi đến độ ổn định kích thước của bột cứng, như được đề cập ở trên. Do đó, các axit béo và các dẫn xuất axit béo ưu tiên trong phạm vi thành phần b2) là chính các axit béo và cả các alkyl monoeste của axit béo hoặc alkyl monoeste của các hỗn hợp axit béo, cụ thể là chính các axit béo và/hoặc diêzen sinh học.

Tốt hơn nếu diol béo hoặc diol vòng béo b3) được chọn từ nhóm gồm etylen glycol, dietylen glycol, propylen glycol, 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, 2-metyl-1,3-propandiol và 3-metyl-1,5-pentandiol và các alkoxylat của chúng. Đặc biệt tốt hơn nếu diol béo b3) là monoetylen glycol hoặc dietylen glycol, đặc biệt là dietylen glycol.

Cụ thể, thành phần b4) có thể được điều chế sử dụng kali hydroxit hoặc amin làm chất xúc tác. Tuy nhiên, việc sử dụng KOH yêu cầu bước xử lý tiếp bổ sung. Theo một phương án ưu tiên của sáng chế, chất xúc tác amin để điều chế thành phần b4) được chọn từ nhóm bao gồm dimetyletanolamin (DMEA), imidazol và các dẫn xuất imidazol và cả các hỗn hợp của chúng, tốt hơn nữa nếu là imidazol.

Tốt hơn nếu sử dụng polyete polyol b4) có độ chức lớn hơn 2, được điều chế bằng cách alkoxy hóa polyol có độ chức không nhỏ hơn 3.

Theo sáng chế, polyete polyol b4) có độ chức lớn hơn 2. Tốt hơn nếu nó có độ chức không nhỏ hơn 2,7 và cụ thể là không nhỏ hơn 2,9. Nhìn chung, nó có độ chức không lớn hơn 6, tốt hơn nếu không lớn hơn 5 và tốt hơn nữa nếu không lớn hơn 4.

Polyete polyol b4) tốt hơn nếu được chọn từ nhóm gồm các sản phẩm phản ứng của sorbitol, polyglyxerol, glyxerol, trimetylpropan (TMP), pentaerythritol hoặc các hỗn hợp của chúng với alkylene oxit.

Theo một phương án của sáng chế, polyete polyol b4) có thể thu được bằng cách cho polyol có độ chức lớn hơn 2 phản ứng với etylen oxit và/hoặc propylen oxit, tốt hơn nếu với etylen oxit. Đặc biệt tốt hơn nếu polyete polyol b4) có thể thu được nhờ phản ứng alkoxy hóa với etylen oxit, dẫn đến bọt polyuretan cứng có các đặc tính chống cháy được cải thiện.

Tốt hơn nếu polyete polyol b4) có thể thu được bằng cách alkoxy hóa, tốt hơn nếu là etoxy hóa, polyol được chọn từ nhóm gồm sorbitol, pentaerythritol, trimetylpropan, glyxerol, polyglyxerol và các hỗn hợp của chúng, và tốt hơn nữa nếu là polyol được chọn từ nhóm gồm trimetylpropan và glyxerol.

Theo một phương án cụ thể của sáng chế, polyete polyol b4) gồm sản phẩm phản ứng của glyxerol với etylen oxit và/hoặc propylen oxit, tốt hơn nếu với etylen oxit. Điều này dẫn đến độ ổn định bảo quản đặc biệt cao đối với thành phần B.

Theo một phương án cụ thể khác của sáng chế, polyete polyol b4) gồm sản phẩm phản ứng của trimetylpropan với etylen oxit và/hoặc propylen oxit, tốt hơn nếu với etylen oxit. Tương tự, điều này dẫn đến độ ổn định bảo quản đặc biệt cao đối với thành phần B).

Tốt hơn nếu polyete polyol b4) có số OH nằm trong khoảng từ 150 đến 1250mg KOH/g, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 300 đến 950mg KOH/g, đặc biệt tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 500 đến 800mg KOH/g. Trong khoảng này, có thể thu được các đặc tính cơ học và cả các đặc tính chống cháy đặc biệt tốt.

Tốt hơn nếu ít nhất là 200mmol, tốt hơn nữa nếu ít nhất là 400mmol, còn tốt hơn nữa nếu ít nhất là 600mmol, thậm chí còn tốt hơn nữa nếu ít nhất là 800mmol và vẫn

còn tốt hơn nữa nếu ít nhất là 1000mmol thành phần b4) được sử dụng cho mỗi kg polyeteeste polyol B).

Theo một phương án đặc biệt ưu tiên của sáng chế, polyete polyol b4) gồm sản phẩm phản ứng của trimetylolpropan hoặc glyxerol, tốt hơn nếu là glyxerol, với etylen oxit, trong đó số OH của polyete polyol b4) nằm trong khoảng từ 500 đến 800mg KOH/g và tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 500 đến 650mg KOH/g.

Theo một phương án đặc biệt ưu tiên của sáng chế, polyete polyol b4) gồm sản phẩm phản ứng của trimetylolpropan hoặc glyxerol, tốt hơn nếu là glyxerol, với etylen oxit, trong đó số OH của polyete polyol b4) nằm trong khoảng từ 500 đến 800mg KOH/g và tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 500 đến 650mg KOH/g, diol béo hoặc diol vòng béo b3) là dietylen glycol, và axit béo hoặc dẫn xuất axit béo b2) là axit oleic.

Độ chức trung bình theo trọng số số lượng của polyeteeste polyol B) tốt hơn nếu không nhỏ hơn 2, tốt hơn nữa nếu lớn hơn 2, còn tốt hơn nữa nếu lớn hơn 2,2 và cụ thể là lớn hơn 2,3, mà dẫn tới mật độ liên kết chéo cao hơn trên một phần của polyuretan được tạo ra nhờ đó và do đó dẫn tới các đặc tính cơ học tốt hơn trên một phần của bọt polyuretan.

Để điều chế các polyeteeste polyol, các polyaxit carboxylic béo và thơm và/hoặc các dẫn xuất và rượu polyhydric có thể được đa trùng ngưng khi không có mặt các chất xúc tác hoặc tốt hơn nếu có mặt chất xúc tác este hóa, thuận lợi nếu trong môi trường khí trơ, ví dụ nitơ, ở trạng thái nóng chảy ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 150 đến 280°C, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 180 đến 260°C, tùy ý dưới áp suất giảm, đến trị số axit mong muốn, trị số này thuận lợi nếu nhỏ hơn 10, tốt hơn nếu nhỏ hơn 2. Theo một phương án ưu tiên, hỗn hợp este hóa được đa trùng ngưng ở nhiệt độ nêu trên đến trị số axit nằm trong khoảng từ 80 đến 20, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 40 đến 20, dưới áp suất khí quyển và sau đó dưới áp suất nhỏ hơn 50 kPa (500 mbar), tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 4 đến 40 kPa (40 đến 400 mbar). Chất xúc tác este hóa có thể là, ví dụ, sắt, cadimi, coban, chì, kẽm, antimon, magie, titan và chất xúc tác thiếc dưới dạng kim loại, oxit kim loại hoặc các muối kim loại. Tuy nhiên, phản ứng đa trùng ngưng cũng có thể được tiến hành trong pha lỏng với sự có mặt của chất pha loãng và/hoặc chất cuốn theo như, ví dụ, benzen, toluen, xylen hoặc clobenzen để chưng cất nước ngưng tụ dưới dạng hỗn hợp đồng sôi.

Để điều chế các polyeteeste polyol, axit polycarboxylic hữu cơ và/hoặc các dẫn xuất và các rượu polyhydric thuận lợi là được đa trùng ngưng theo tỷ lệ mol là 1:1-2,2, tốt hơn nếu là 1:1,05-2,1 và đặc biệt tốt hơn nếu là 1:1,1-2,0.

Các polyeteeste polyol thu được thường có phân tử lượng trung bình số nằm trong khoảng từ 300 đến 3000, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 400 đến 1000 và cụ thể là nằm trong khoảng từ 450 đến 800.

Tỷ lệ của các polyeteeste polyol B) theo sáng chế thường ít nhất là 10% trọng lượng, tốt hơn nếu ít nhất là 20% trọng lượng, tốt hơn nữa nếu ít nhất là 40% trọng lượng và còn tốt hơn nữa nếu ít nhất là 50% trọng lượng, dựa trên tổng các thành phần B) đến H).

Để sản xuất bọt polyuretan cứng nhờ quy trình theo sáng chế, ngoài các polyeste polyol cụ thể được mô tả ở trên (các polyeteeste polyol B), cần sử dụng các thành phần cấu trúc có bản chất đã biết, chi tiết về các thành phần này có thể được đưa ra sau đây.

Thành phần A

Polyisoxyanat cho mục đích của sáng chế là hợp chất hữu cơ bao gồm hai hoặc nhiều hơn hai nhóm isoxyanat có tính phản ứng cho mỗi phân tử, nghĩa là, độ chức không nhỏ hơn 2. Khi polyisoxyanat được sử dụng hoặc hỗn hợp của hai hoặc nhiều hơn hai polyisoxyanat không có độ chức đồng nhất, thì độ chức trung bình theo trọng số số lượng của thành phần A) được sử dụng sẽ không nhỏ hơn 2.

Polyisoxyanat A) hữu dụng bao gồm các isoxyanat đa chức béo, vòng béo, thơm béo và tốt hơn nếu là thơm, đã được biết. Các isoxyanat đa chức loại này đã được biết hoặc có thể thu được nhờ các phương pháp đã được biết. Đặc biệt hơn là các isoxyanat đa chức có thể còn được sử dụng dưới dạng hỗn hợp, trong trường hợp này thành phần A) bao gồm các isoxyanat đa chức khác nhau. Số nhóm isoxyanat cho mỗi phân tử trong isoxyanat đa chức hữu dụng làm polyisoxyanat bằng hai (và như vậy các isoxyanat đa chức quan tâm sau đây được gọi là các diisoxyanat) hoặc lớn hơn hai.

Đặc biệt là phần sau đây có thể được nêu chi tiết: các alkylen diisoxyanat có từ 4 đến 12 nguyên tử cacbon trong gốc alkylen, như 1,12-dodecan diisoxyanat, 2-etyltetrametylen 1,4-diisoxyanat, 2-metylpentametylen 1,5-diisoxyanat, tetrametylen 1,4-diisoxyanat, và tốt hơn nếu là hexametylen 1,6-diisoxyanat; các diisoxyanat vòng

béo như xyclohexan 1,3- và 1,4-diisoxyanat và cả hỗn hợp mong muốn bất kỳ của các chất đồng phân này, 1-isoxyanato-3,3,5-trimetyl-5-isoxyanatometylxcyclohexan (IPDI), 2,4- và 2,6-hexahydrotolylene diisoxyanat và cả các hỗn hợp đồng phân tương ứng, 4,4'-, 2,2'- và 2,4'-dixyclohexylmetan diisoxyanat và cả các hỗn hợp đồng phân tương ứng, và tốt hơn nếu là các polyisoxyanat thơm, như 2,4- và 2,6-tolylene diisoxyanat và các hỗn hợp đồng phân tương ứng, 4,4'-, 2,4'- và 2,2'-diphenylmetan diisoxyanat và các hỗn hợp đồng phân tương ứng, hỗn hợp của 4,4'- và 2,2'-diphenylmetan diisoxyanat, polyphenylpolymetylen polyisoxyanat, hỗn hợp của 4,4'-, 2,4'- và 2,2'-diphenylmetan diisoxyanat và polyphenylpolymetylen polyisoxyanat (MDI thô) và hỗn hợp của MDI thô và tolylen diisoxyanat.

Đặc biệt thích hợp là 2,2'-, 2,4'- và/hoặc 4,4'-diphenylmetan diisoxyanat (MDI), 1,5-naphthylene diisoxyanat (NDI), 2,4- và/hoặc 2,6-tolylene diisoxyanat (TDI), 3,3'-dimetyl-biphenyl diisoxyanat, 1,2-diphenyletan diisoxyanat và/hoặc p-phenylene diisoxyanat (PPDI), tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- và/hoặc octametylen diisoxyanat, 2-metylpentametylen 1,5-diisoxyanat, 2-etylbutylene 1,4-diisoxyanat, pentametylen 1,5-diisoxyanat, butylene 1,4-diisoxyanat, 1-isoxyanato-3,3,5-trimetyl-5-isoxyanatometylxcyclohexan (isophoron diisoxyanat, IPDI), 1,4- và/hoặc 1,3-bis(isoxyanatometyl)xcyclohexan (HXDI), 1,4-xyclohexan diisoxyanat, 1-metyl-2,4- và/hoặc -2,6-xyclohexan diisoxyanat và 4,4'-, 2,4'- và/hoặc 2,2'-dixyclohexylmetan diisoxyanat.

Cũng được sử dụng thường xuyên là các polyisoxyanat cải biến, nghĩa là các sản phẩm thu được nhờ sự chuyển hóa hóa học các polyisoxyanat hữu cơ và có hai hoặc nhiều hơn hai nhóm isoxyanat phản ứng cho mỗi phân tử. Các polyisoxyanat bao gồm các nhóm este, ure, biuret, allophanat, carbodiimide, isoxyanurat, uretdion, cacbamat và/hoặc uretan có thể được đề cập cụ thể.

Các phương án sau được đặc biệt ưu tiên làm các polyisoxyanat của thành phần A):

- i) isoxyanat đa chức có gốc tolylen diisoxyanat (TDI), cụ thể là 2,4-TDI hoặc 2,6-TDI hoặc hỗn hợp của 2,4- và 2,6-TDI;
- ii) isoxyanat đa chức có gốc diphenylmetan diisoxyanat (MDI), cụ thể là 2,2'-MDI

hoặc 2,4'-MDI hoặc 4,4'-MDI hoặc MDI oligome, mà còn được biết đến là polyphenylpolymetylen isoxyanat, hoặc hỗn hợp của hai hoặc ba diphenylmetan diisoxyanat nêu trên, hoặc MDI thô, thu được khi sản xuất MDI, hoặc hỗn hợp của ít nhất một oligome của MDI và ít nhất một dẫn xuất MDI có phân tử lượng thấp nêu trên;

- iii) hỗn hợp của ít nhất một isoxyanat thơm theo phương án i) và ít nhất một isoxyanat thơm theo phương án ii).

Diphenylmetan diisoxyanat polyme đặc biệt được ưu tiên làm polyisoxyanat. Diphenylmetan diisoxyanat polyme (sau đây được gọi là MDI polyme) là hỗn hợp của MDI hai nhân và các sản phẩm ngưng tụ oligome và do đó là các dẫn xuất của diphenylmetan diisoxyanat (MDI). Polyisoxyanat tốt hơn nếu cũng có thể được cấu tạo từ hỗn hợp của các diisoxyanat thơm monome và MDI polyme.

MDI polyme, ngoài MDI hai nhân, bao gồm một hoặc nhiều sản phẩm ngưng tụ đa nhân của MDI có độ chức lớn hơn 2, cụ thể là 3 hoặc 4 hoặc 5. MDI polyme đã được biết và thường được gọi là polyphenylpolymetylen isoxyanat hoặc theo cách khác là MDI oligome. MDI polyme thường được cấu tạo từ hỗn hợp của isoxyanat gốc MDI có độ chức khác. MDI polyme thường được sử dụng ở dạng hỗn hợp với MDI monome.

Độ chức (trung bình) của polyisoxyanat bao gồm MDI polyme có thể thay đổi trong khoảng từ khoảng 2,2 đến khoảng 5, cụ thể là trong khoảng từ 2,3 đến 4, cụ thể là trong khoảng từ 2,4 đến 3,5. MDI thô, thu được dưới dạng sản phẩm trung gian trong quá trình sản xuất MDI, đặc biệt hơn nếu là hỗn hợp của các isoxyanat đa chức gốc MDI có các độ chức khác nhau.

Các isoxyanat đa chức hoặc hỗn hợp của hai hoặc nhiều hơn hai isoxyanat đa chức có gốc MDI là đã biết và có sẵn trên thị trường ví dụ từ BASF Polyurethanes GmbH dưới tên là Lupranat®.

Độ chức của thành phần A) tốt hơn nếu ít nhất là hai, cụ thể là ít nhất là 2,2 và tốt hơn nữa nếu ít nhất là 2,4. Độ chức của thành phần A) tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 2,2 đến 4 và tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 2,4 đến 3.

Hàm lượng nhóm isoxyanat của thành phần A) tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ

5 đến 10 mmol/g, cụ thể là nằm trong khoảng từ 6 đến 9 mmol/g và tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 7 đến 8,5 mmol/g. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực biết được mối quan hệ tương quan giữa hàm lượng nhóm isoxyanat tính theo mmol/g và cái được gọi là trọng lượng đương lượng tính theo g/đương lượng. Hàm lượng nhóm isoxyanat tính theo mmol/g thu được từ hàm lượng theo % trọng lượng theo ASTM D-5155-96 A.

Theo một phương án đặc biệt ưu tiên, thành phần A) gồm ít nhất một isoxyanat đa chức được chọn từ diphenylmetan 4,4'-diisoxyanat, diphenylmetan 2,4'-diisoxyanat, diphenylmetan 2,2'-diisoxyanat và diphenylmetan diisoxyanat oligome. Theo phương án ưu tiên này, thành phần (a1) tốt hơn nữa nếu bao gồm diphenylmetan diisoxyanat oligome và có độ chức ít nhất là 2,4.

Độ nhớt của thành phần A) được sử dụng có thể thay đổi trong giới hạn rộng. Độ nhớt của thành phần A) tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 100 đến 3000 mPa•s và tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 200 đến 2500 mPa•s.

Thành phần C

Các polyeste polyol C) thích hợp khác với các polyeteeste polyol B) và có thể được điều chế, ví dụ, từ các axit dicarboxylic hữu cơ có từ 2 đến 12 nguyên tử cacbon, tốt hơn nếu là axit dicarboxylic thơm, hoặc hỗn hợp của các axit dicarboxylic thơm và béo, và các rượu polyhydric, tốt hơn nếu là các diol, có từ 2 đến 12 nguyên tử cacbon và tốt hơn nếu có từ 2 đến 6 nguyên tử cacbon.

Các axit dicarboxylic có thể là, cụ thể: axit succinic, axit glutaric, axit adipic, axit suberic, axit azelaic, axit sebacic, axit decandicarboxylic, axit maleic, axit fumaric, axit phthalic, axit isophthalic và axit terephthalic. Tương tự, có thể sử dụng dẫn xuất của các axit dicarboxylic này, ví dụ như dimethyl terephthalat. Các axit dicarboxylic có thể được sử dụng hoặc ở dạng đơn lẻ hoặc ở dạng kết hợp với nhau. Cũng có thể sử dụng các dẫn xuất axit dicarboxylic tương ứng, ví dụ các dicarboxylic este của rượu có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon hoặc các dicarboxylic anhydrit, thay cho các axit dicarboxylic tự do. Để làm các axit dicarboxylic thơm, ưu tiên sử dụng axit phthalic, phthalic anhydrit, axit terephthalic và/hoặc axit isophthalic ở dạng hỗn hợp hoặc một mình. Để làm các axit dicarboxylic béo, ưu tiên sử dụng hỗn hợp axit dicarboxylic gồm axit succinic, glu-

taric và adipic với tỷ lệ trọng lượng là, ví dụ, 20-35:35-50:20-32 phần trọng lượng và cụ thể là axit adipic. Ví dụ về các rượu dihydric và polyhydric, cụ thể là các diol, là: etandiol, dietylen glycol, 1,2- hoặc 1,3-propandiol, dipropylen glycol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, 1,10-decandiol, glyxerol, trimetylolpropan và pentaerythritol. Ưu tiên sử dụng etandiol, dietylen glycol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol hoặc hỗn hợp của ít nhất hai trong số các diol đã nêu, cụ thể là hỗn hợp của 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol và 1,6-hexandiol. Cũng có thể sử dụng các polyeste polyol được dẫn xuất từ các lacton, ví dụ, ϵ -caprolacton, hoặc các axit hydroxycarboxylic, ví dụ, axit ω -hydroxycaproic.

Để điều chế các polyeste polyol C) khác, các nguyên liệu khởi đầu gốc sinh học và/hoặc các dẫn xuất của chúng cũng thích hợp, ví dụ dầu thầu dầu, các axit béo polyhydroxy, axit rixinoleic, dầu được cải biến hydroxyl, dầu hạt nho, dầu nghệ đen, dầu hạt bí ngô, dầu hạt cây borage, dầu đậu nành, dầu mầm lúa mỳ, dầu hạt cải (cải dầu), dầu hạt hướng dương, dầu lạc, dầu hạt mỡ, dầu quả hồ trăn, dầu hạnh nhân, dầu ôliu, dầu hạt mắc-ca, dầu quả bơ, dầu hắc mai biển, dầu vùng, dầu cây gai dầu, dầu hạt dẻ, dầu cây báo xuân, dầu hoa hồng đại, dầu cây rum, dầu quả óc chó, các axit béo, các axit béo được cải biến hydroxyl và các este axit béo có gốc axit myristoleic, axit palmitoleic, axit oleic, axit vaccenic, axit petroselic, axit gadoleic, axit eruxic, axit nervonic, axit linoleic, axit α - và γ -linolenic, axit stearidonic, axit arachidonic, axit timnodonic, axit clupanodonic và axit cervonic.

Tỷ lệ khối lượng của các polyeteeste polyol B) với các polyeste polyol C) thường ít nhất là 0,1, tốt hơn nếu ít nhất là 0,25, tốt hơn nữa nếu ít nhất là 0,5 và cụ thể là ít nhất là 0,8.

Một phương án đặc biệt ưu tiên không sử dụng các polyeste polyol C) bất kỳ khác.

Thành phần D

Một hoặc nhiều polyete polyol D) được sử dụng, theo sáng chế, làm thành phần D). Các polyeterol D) có thể được điều chế nhờ các phương pháp đã biết, ví dụ bằng phản ứng trùng hợp anion một hoặc nhiều alkylen oxit có từ 2 đến 4 nguyên tử cacbon sử dụng các hydroxit kim loại kiềm, ví dụ, natri hoặc kali hydroxit, hoặc các alkoxit

kim loại kiềm, ví dụ, natri metoxit, natri hoặc kali etoxit hoặc kali isopropoxit, hoặc các chất xúc tác alkoxyl hóa aminic, như dimetyletanolamin (DMEOA), imidazol và/hoặc các dẫn xuất imidazol, có sử dụng ít nhất một phân tử khởi đầu bao gồm từ 2 đến 8, tốt hơn nếu là từ 2 đến 6, nguyên tử hydro phản ứng ở dạng liên kết, hoặc bằng phản ứng trùng hợp cation sử dụng các axit Lewis, ví dụ, antimon pentaclorea, boron florua eterat, hoặc đất tầy.

Các alkylen oxit thích hợp là, ví dụ, tetrahydrofuran, 1,3-propylen oxit, 1,2- hoặc 2,3-butylen oxit, styren oxit và tốt hơn nếu là etylen oxit và 1,2-propylen oxit. Các alkylen oxit có thể được sử dụng riêng rẽ, tuần tự luân phiên hoặc dưới dạng hỗn hợp. Các alkylen oxit được ưu tiên là propylen oxit và etylen oxit, với ưu tiên đặc biệt là etylen oxit.

Các phân tử khởi đầu có thể là, ví dụ: nước, các axit dicarboxylic hữu cơ, như axit suxinic, axit adipic, axit phtalic và axit terephtalic, béo và thơm, tùy ý các diamin được thế N-monoalkyl, N,N-dialkyl và N,N'-dialkyl có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon trong gốc alkyl, ví dụ tùy ý là etylendiamin được thế monoalkyl và dialkyl, dietylentriamin, trietylentetramin, 1,3-propylendiamin, 1,3- hoặc 1,4-butyldiamin, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- và 1,6-hexametyldiamin, phenyldiamin, 2,3-, 2,4- và 2,6-tolyldiamin và 4,4'-, 2,4'- và 2,2'-diaminodiphenylmetan. Đặc biệt ưu tiên là các diamin bậc một được đề cập, ví dụ etylendiamin.

Các phân tử khởi đầu có thể khác là: alkanolamin như etanolamin, N-metyletanolamin và N-etyletanolamin, dialkanolamin, như dietanolamin, N-metyldietanolamin và N-etyldietanolamin và trialkanolamin, ví dụ, trietanolamin, và amoni-ac.

Ưu tiên sử dụng các rượu dihydric hoặc polyhydric, ví dụ, etandiol, 1,2- và 1,3-propandiol, dietylen glycol (DEG), dipropylen glycol, 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, glyxerol, trimetylolpropan, pentaerythritol, sorbitol và sucroza.

Các polyete polyol D), tốt hơn nếu là polyoxypropylen polyol và polyoxyetylen polyol, tốt hơn nữa nếu là polyoxyetylen polyol, có độ chức tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 2 đến 6, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 2 đến 4, cụ thể là từ 2 đến 3 và cụ thể là 2 và phân tử lượng trung bình số nằm trong khoảng từ 150 đến

3000 g/mol, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 200 đến 2000 g/mol và cụ thể là nằm trong khoảng từ 250 đến 1000 g/mol.

Một phương án ưu tiên của sáng chế sử dụng diol được alkoxyl hóa, tốt hơn nếu là diol được etoxyl hóa, ví dụ etylen glycol được etoxyl hóa, làm polyete polyol D), tốt hơn nếu polyetylen glycol được quan tâm.

Theo một phương án cụ thể của sáng chế, thành phần polyeterol D) chỉ gồm polyetylen glycol, tốt hơn nếu có phân tử lượng trung bình số nằm trong khoảng từ 250 đến 1000 g/mol.

Tỷ lệ của các polyete polyol D) thường nằm trong khoảng từ 0 đến 11% trọng lượng, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 2 đến 9% trọng lượng và tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 4 đến 8% trọng lượng, dựa trên tổng các thành phần B) đến H).

Tỷ lệ khối lượng của tổng các thành phần B) và C) với thành phần D) theo sáng chế là lớn hơn 7, tốt hơn nếu lớn hơn 7,5, tốt hơn nữa nếu lớn hơn 8, còn tốt hơn nữa nếu lớn hơn 10 và vẫn còn tốt hơn nữa nếu lớn hơn 12.

Tỷ lệ khối lượng của tổng các thành phần B) và C) với thành phần D) theo sáng chế còn nhỏ hơn 80, tốt hơn nếu nhỏ hơn 40, tốt hơn nữa nếu nhỏ hơn 30, còn tốt hơn nữa nếu nhỏ hơn 20, cũng còn tốt hơn nữa nếu nhỏ hơn 16 và vẫn còn tốt hơn nữa nếu nhỏ hơn 14.

Thành phần E

Để làm chất làm chậm cháy E), thường có thể sử dụng các chất làm chậm cháy đã biết từ tình trạng kỹ thuật. Các chất làm chậm cháy thích hợp là, ví dụ, các este được brom hóa, ete được brom hóa (Ixol) hoặc các rượu được brom hóa như rượu dibromoneopentyl, rượu tribromoneopentyl và PHT-4-diol và cả các phosphat được clo hóa như tris(2-cloetyl) phosphat, tris(2-clopropyl) phosphat (TCPP), tris(1,3-diclopropyl) phosphat, tricresyl phosphat, tris(2,3-dibrompropyl) phosphat, tetrakis(2-cloetyl) etylendiphosphat, dimetyl metanphosphonat, dietyl dietanolaminometylphosphonat và cả các polyol làm chậm cháy chứa halogen thương mại. Thông qua các phosphat hoặc phosphonat khác, có thể sử dụng dietyl etanphosphonat (DEEP), trietyl phosphat (TEP), dimetyl propylphosphonat (DMPP) hoặc diphenyl cresyl phosphat (DPK) làm các chất làm chậm cháy dạng lỏng.

Ngoài các chất làm chậm cháy nêu trên, cũng có thể sử dụng các chất làm chậm cháy vô cơ hoặc hữu cơ như phospho đỏ, các chế phẩm chứa phospho đỏ, nhôm oxit hydrat, antimon trioxit, arsen oxit, amoni polyphosphat và canxi sulfat, graphit giãn nở hoặc các dẫn xuất axit xyanuric như melamin, hoặc hỗn hợp của ít nhất hai chất làm chậm cháy, ví dụ các amoni polyphosphat và melamin và tùy ý tinh bột ngô hoặc amoni polyphosphat, melamin, graphit giãn nở và tùy ý các polyeste thơm để làm cho các bột polyuretan cứng có tính chống cháy.

Các chất làm chậm cháy ưu tiên không có các nhóm phản ứng isoxyanat. Các chất làm chậm cháy tốt hơn nếu là chất lỏng ở nhiệt độ trong phòng. Đặc biệt ưu tiên là TCPP, DEEP, TEP, DMPP và DPK.

Tỷ lệ của chất làm chậm cháy E) thường nằm trong khoảng từ 2 đến 50% trọng lượng, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 5 đến 30% trọng lượng và tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 8 đến 25% trọng lượng, dựa trên các thành phần B) đến H).

Thành phần F

Các chất tạo khí F) được sử dụng để sản xuất bột polyuretan cứng tốt hơn nếu bao gồm nước, axit formic và các hỗn hợp của chúng. Các chất này phản ứng với các nhóm isoxyanat để tạo thành cacbon đioxit và trong trường hợp axit formic là cacbon đioxit và cacbon monoxit. Do các chất tạo khí này giải phóng khí thông qua phản ứng hóa học với các nhóm isoxyanat, nên chúng được gọi là các chất tạo khí hóa học. Ngoài ra, các chất tạo khí vật lý như các hydrocacbon điểm sôi thấp có thể được sử dụng. Đặc biệt thích hợp là các chất lỏng trơ với các polyisoxyanat A) và có điểm sôi thấp hơn 100°C, tốt hơn nếu thấp hơn 50°C, ở áp suất khí quyển, sao cho chúng hóa hơi dưới các điều kiện của phản ứng đa cộng (polyaddition) tỏa nhiệt. Ví dụ về các chất lỏng tốt hơn nếu có thể được sử dụng, là các alkan như heptan, hexan, n-pentan và isopentan, tốt hơn nếu là các hỗn hợp công nghiệp của n-pentan và isopentan, n-butan và isobutan và propan, các xycloalkan như xyclopentan và/hoặc xyclohexan, các ete như furan, dimetyl ete và dietyl ete, các keton như axeton và metyl etyl keton, các alkyl carboxylat như metyl format, dimetyl oxalat và etyl axetat và các hydrocacbon được halogen hóa như metylen clorua, diclomonoflometan, diflometan, triflometan, difloetan, tetrafloetan, clodifloetan, 1,1-diclo-2,2,2-trifloetan, 2,2-diclo-2-floetan và heptaflopropan. Hỗn hợp của các chất lỏng có điểm sôi thấp này với nhau và/hoặc với

các hydrocacbon được thể hoặc không được thể khác cũng có thể được sử dụng. Các axit carboxylic hữu cơ như axit formic, axit axetic, axit oxalic, axit rixinoleic và các hợp chất chứa carboxyl là cũng thích hợp.

Tốt hơn nếu không sử dụng các hydrocacbon được halogen hóa bất kỳ làm các chất tạo khí. Tốt hơn nếu sử dụng nước, các hỗn hợp axit formic-nước hoặc axit formic làm các chất tạo khí hóa học và các hỗn hợp axit formic-nước hoặc axit formic là các chất tạo khí hóa học được đặc biệt ưu tiên. Các chất đồng phân pentan hoặc hỗn hợp của các chất đồng phân pentan tốt hơn nếu được sử dụng làm các chất tạo khí vật lý.

Các chất tạo khí hóa học có thể được sử dụng một mình, nghĩa là, không bổ sung các chất tạo khí vật lý, hoặc cùng với các chất tạo khí vật lý. Tốt hơn nếu các chất tạo khí hóa học được sử dụng cùng với các chất tạo khí vật lý, trong trường hợp đó việc sử dụng các hỗn hợp axit formic-nước hoặc axit formic tinh khiết cùng với các chất đồng phân pentan hoặc hỗn hợp của các chất đồng phân pentan được ưu tiên.

Các chất tạo khí được hòa tan hoàn toàn hoặc một phần trong hợp phần polyol (nghĩa là B+C+D+E+F+G+H) hoặc được đưa vào thông qua máy khuấy tĩnh ngay trước khi tạo bột cho hợp phần polyol. Thông thường là nước, các hỗn hợp axit formic-nước hoặc axit formic được hòa tan hoàn toàn hoặc một phần trong hợp phần polyol và chất tạo khí vật lý (ví dụ pentan) và phần dư bất kỳ của chất tạo khí hóa học được đưa vào “trực tuyến”.

Hợp phần polyol được trộn lẫn tại chỗ với pentan, có thể là một số chất tạo khí hóa học và cả với tất cả hoặc một số chất xúc tác. Các chất phụ gia và phụ trợ cũng như các chất làm chậm cháy đã được bao gồm trong hỗn hợp polyol.

Lượng chất tạo khí hoặc hỗn hợp chất tạo khí được sử dụng nằm trong khoảng từ 1 đến 45% trọng lượng, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 1 đến 30% trọng lượng và tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 1,5 đến 20% trọng lượng, tất cả dựa trên tổng các thành phần B) đến H).

Khi nước, axit formic hoặc hỗn hợp axit formic-nước được sử dụng làm chất tạo khí, tốt hơn nếu nó được bổ sung vào hợp phần polyol (B+C+D+E+F+G+H) với lượng nằm trong khoảng từ 0,2 đến 10% trọng lượng, dựa trên thành phần B). Việc bổ sung

nước, axit formic hoặc hỗn hợp axit formic-nước có thể diễn ra kết hợp với việc sử dụng các chất tạo khí khác được mô tả. Ưu tiên sử dụng axit formic hoặc hỗn hợp axit formic-nước kết hợp với pentan.

Thành phần G

Các chất xúc tác G) được sử dụng để điều chế bột polyuretan cứng đặc biệt là các hợp chất mà về cơ bản làm tăng tốc độ phản ứng của hợp chất các thành phần B) đến H) bao gồm các nguyên tử hydro phản ứng, cụ thể là nhóm hydroxyl, với polyisocyanat A).

Thuận lợi nếu sử dụng các chất xúc tác polyuretan bazơ, ví dụ các amin bậc ba như trietylamin, tributylamin, dimetylbenzylamin, dicyclohexylmetylamin, dimetylcyclohexylamin, N,N,N',N'-tetrametyldiaminodietyl ete, bis(dimetylaminopropyl)ure, N-metylmorpholin hoặc N-etylmorpholin, N-cyclohexylmorpholin, N,N,N',N'-tetrametyletyldiamin, N,N,N,N-tetrametylbutandiamin, N,N,N,N-tetrametylhexan-1,6-diamin, pentametyldietylentriamin, bis(2-dimetylaminooetyl) ete, dimetylpiperazin, N-dimetylaminooetylpiperidin, 1,2-dimetylimidazol, 1-azabicyclo[2.2.0]octan, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan (Dabco) và các hợp chất alkanolamin, như trietanolamin, triisopropanolamin, N-metyldietanolamin và N-etyldietanolamin, dimetylaminooetanol, 2-(N,N-dimetylaminooetoxy)etanol, N,N',N''-tris(dialkylaminooalkyl)hexahydrotriazin, ví dụ N,N',N''-tris(dimetylaminopropyl)-s-hexahydrotriazin, và trietyldiamin. Tuy nhiên, các muối kim loại như sắt(II) clorua, kẽm clorua, chì octoat và tốt hơn nếu là các muối thiếc như thiếc dioctoat, thiếc dietylhexoat và dibutyltin dilaurat và cả, cụ thể, hỗn hợp của amin bậc ba và các muối thiếc hữu cơ là cũng thích hợp.

Các chất xúc tác có thể khác nữa là: các amidin như 2,3-dimetyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin, các tetraalkylamoni hydroxit như tetrametylamoni hydroxit, các hydroxit kim loại kiềm như natri hydroxit và các alkoxit kim loại kiềm như natri metoxit và kali isopropoxit, các carboxylat kim loại kiềm và cả các muối kim loại kiềm của các axit béo mạch dài có từ 10 đến 20 nguyên tử cacbon và tùy ý các nhóm OH bên. Ưu tiên sử dụng khoảng từ 0,001 đến 10 phần trọng lượng chất xúc tác hoặc hỗn hợp chất xúc tác, dựa trên (nghĩa là, tính trên) 100 phần trọng lượng của thành phần B). Cũng có thể cho phép tiến hành các phản ứng mà không cần xúc tác. Trong trường hợp này, hoạt tính xúc tác của các polyol khởi đầu amin được tận dụng.

Khi, trong quá trình tạo bột, sử dụng lượng dư polyisoxyanat tương đối lớn, các chất xúc tác thích hợp khác cho phản ứng trime hóa của các nhóm NCO thừa với nhau là: chất xúc tác tạo thành các nhóm isoxyanurat, ví dụ các muối ion amoni hoặc các muối kim loại kiềm, cụ thể là các carboxylat kim loại kiềm hoặc amoni, một mình hoặc kết hợp với amin bậc ba. Sự tạo thành isoxyanurat dẫn tới các bột PIR chống cháy mà tốt hơn nếu được sử dụng trong bột cứng công nghiệp, ví dụ trong tòa nhà và kết cấu như các tấm cách nhiệt hoặc các bộ phận nhiều lớp.

Thông tin khác liên quan đến các nguyên liệu khởi đầu nêu trên và các nguyên liệu khởi đầu khác có thể được tìm thấy trong tài liệu kỹ thuật, ví dụ *Kunststoffhandbuch*, Volume VII, Polyurethane, Carl Hanser Verlag Munich, Vienna, 1st, 2nd and 3rd Editions 1966, 1983 và 1993.

Thành phần H

Các chất bổ trợ và/hoặc các chất phụ gia H) khác có thể tùy ý được bổ sung vào hỗn hợp phản ứng để sản xuất bột polyuretan cứng. Có thể đề cập đến là, ví dụ, chất hoạt động bề mặt, chất ổn định bột, chất điều chỉnh ô, chất độn, chất nhuộm, chất màu, chất ức chế thủy phân, các chất kháng nấm và kháng khuẩn.

Các chất hoạt động bề mặt có thể là, ví dụ, các hợp chất đóng vai trò trợ giúp quá trình đồng nhất hóa các nguyên liệu khởi đầu và cũng có thể thích hợp để điều chỉnh cấu trúc ô của các polyme. Có thể đề cập đến là, ví dụ, các chất nhũ hóa như muối natri của các sulfat dầu thầu dầu hoặc của các axit béo và cả các muối của axit béo với amin, ví dụ diethylamin oleat, dietanolamin stearat, dietanolamin rixinoleat, muối của các axit sulfonic, ví dụ các muối kim loại kiềm hoặc amoni của axit dinaphtylmetandisulfonic hoặc dodexylbenzendisulfonic và axit rixinoleic; các chất ổn định bột như các copolyme siloxan-oxyalkylen và các polysiloxan hữu cơ khác, các alkylphenol được etoxyl hóa, các rượu béo được etoxyl hóa, dầu parafin, các este dầu thầu dầu hoặc các este rixinoleic, dầu đỏ Thổ Nhĩ Kỳ và dầu lạc, và chất điều chỉnh ô như parafin, các rượu béo và dimethylpolysiloxan. Các acrylat oligome có các gốc polyoxyalkylen và floalkan làm các nhóm bên cũng thích hợp để cải thiện tác dụng nhũ hóa, cấu trúc ô và/hoặc để ổn định bột. Các chất hoạt động bề mặt thường được sử dụng với lượng nằm trong khoảng từ 0,01 đến 10 phần trọng lượng, dựa trên (nghĩa là, tính trên) 100 phần trọng lượng của thành phần B).

Cho mục đích của sáng chế, chất độn, cụ thể là các chất độn gia cố, là các chất độn hữu cơ và vô cơ thông thường, các vật liệu gia cố, các chất độn, các chất để cải thiện đặc tính mài mòn trong sơn, các chế phẩm phủ, v.v., đã được biết đến. Các ví dụ cụ thể là: chất độn vô cơ như các khoáng chất silic, ví dụ các tấm silicat như antigorit, serpentinit, hobsblen, amphibol, chrysotil và bột đá talc, oxit kim loại như cao lanh, nhôm oxit, titan oxit và sắt oxit, các muối kim loại, như đá phấn, barit và các chất nhuộm vô cơ như cadimi sulfua và kẽm sulfua và cả thủy tinh, v.v.. Ưu tiên sử dụng cao lanh (đất sét Trung Quốc), nhôm silicat và các đồng kết tủa của bari sulfat và nhôm silicat và cả các khoáng chất dạng sợi tự nhiên và tổng hợp như wollastonit, các sợi kim loại và cụ thể là các sợi thủy tinh có các chiều dài khác nhau, mà có thể được bao theo kích thước. Các chất độn hữu cơ có thể là, ví dụ: cacbon, melamin, colophan, nhựa xyclopentadienyl và các polyme ghép và cả các sợi xenluloza, polyamit, polyacrylonitril, polyuretan, các sợi polyeste có gốc là các dicarboxylic este thơm và/hoặc béo và cụ thể là các sợi cacbon.

Các chất độn vô cơ và hữu cơ có thể được sử dụng riêng rẽ hoặc dưới dạng hỗn hợp và thuận lợi nếu được bổ sung vào hỗn hợp phản ứng với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 50% trọng lượng, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 1 đến 40% trọng lượng, dựa trên trọng lượng của các thành phần A) đến H), mặc dù hàm lượng các miếng đệm, vải không dệt và vải dệt từ sợi tự nhiên và tổng hợp có thể đạt giá trị lên tới 80% trọng lượng, dựa trên trọng lượng của các thành phần A) đến H).

Thông tin khác liên quan đến các chất phụ gia và phụ trợ thông thường khác được đề cập ở trên có thể được tìm thấy trong tài liệu kỹ thuật, ví dụ tài liệu tham khảo bởi J.H. Saunders và K.C. Frisch "High Polymers" Volume XVI, Polyurethanes, Parts 1 and 2, Interscience Publishers 1962 và 1964, hoặc Kunststoff-Handbuch, Polyurethane, Volume VII, Hanser-Verlag, Munich, Vienna, 1st and 2nd Editions, 1966 and 1983.

Sáng chế còn đề xuất hợp phần polyol chứa:

polyeteeste polyol B) với lượng từ 10 đến 90% trọng lượng,

polyeste polyol khác C) với lượng từ 0 đến 60% trọng lượng,

polyete polyol D) với lượng từ 0,1 đến 11% trọng lượng,

chất làm chậm cháy E) với lượng từ 2 đến 50% trọng lượng,

chất tạo khí F) với lượng từ 1 đến 45% trọng lượng,

chất xúc tác G) với lượng từ 0,5 đến 10% trọng lượng, và

chất phụ gia và phụ trợ khác H) với lượng từ 0,5 đến 20% trọng lượng,

tất cả như được xác định trên đây và tất cả dựa trên tổng trọng lượng của các thành phần B) đến H), trong đó % trọng lượng cộng lại thành 100% trọng lượng, và trong đó tỷ lệ trọng lượng của tổng các thành phần B) và C) với thành phần D) ít nhất là 7.

Đặc biệt tốt hơn nếu hợp phần polyol chứa:

polyeteeste polyol B) với lượng từ 50 đến 90% trọng lượng,

polyeste polyol khác C) với lượng từ 0 đến 20% trọng lượng,

polyete polyol D) với lượng từ 2 đến 9% trọng lượng,

chất làm chậm cháy E) với lượng từ 5 to 30% trọng lượng,

chất tạo khí F) với lượng từ 1 đến 30% trọng lượng,

chất xúc tác G) với lượng từ 0,5 đến 10% trọng lượng, và

chất phụ gia và phụ trợ khác H) với lượng từ 0,5 đến 20% trọng lượng,

tất cả như được xác định trên đây và tất cả dựa trên tổng trọng lượng của các thành phần B) đến H), trong đó % trọng lượng cộng lại thành 100% trọng lượng, và trong đó tỷ lệ trọng lượng của tổng các thành phần B) và C) với thành phần D) ít nhất là 7,5.

Tỷ lệ khối lượng của sáng chế của tổng các thành phần B) và tùy ý C) với thành phần D) trong hợp phần polyol theo sáng chế còn tốt hơn nếu nhỏ hơn 80, tốt hơn nữa nếu nhỏ hơn 40, thậm chí tốt hơn nữa nếu nhỏ hơn 30, thậm chí còn tốt hơn nữa nếu nhỏ hơn 20, vẫn còn tốt hơn nữa nếu nhỏ hơn 16 và tốt nhất nếu nhỏ hơn 14.

Để sản xuất bột polyuretan cứng theo sáng chế, các polyisoxyanat hữu cơ được cải biến tùy ý A), các polyeteeste polyol cụ thể B) theo sáng chế, tùy ý các polyeste polyol khác C), các polyeterol D) và các thành phần khác từ E) đến H) được trộn với các lượng sao cho tỷ lệ đương lượng của nhóm NCO của polyisoxyanat A) với tổng

các nguyên tử hydro phản ứng của các thành phần B) và tùy ý C) và D) đến H) là 1-6:1, tốt hơn nếu là 1,6-5:1 và cụ thể là 2,5-3,5:1.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ sau đây nhằm minh họa sáng chế.

Các polyeste polyol quy định sau đây (các polyesterol 1 và 3) và các polyeteeste polyol (polyesterol 2 và polyesterol 4) được sử dụng.

Polyesterol 1 (chất so sánh): Sản phẩm este hóa gồm 34% mol axit terephthalic, 9% mol axit oleic, 40% mol dietylen glycol và 17% mol glyxerol với độ chức hydroxyl là 2,33, trị số hydroxyl là 244mg KOH/g và hàm lượng axit oleic là 20,3% trọng lượng trong polyesterol.

Polyesterol 2 (chất theo sáng chế): Sản phẩm este hóa gồm 31% mol axit terephthalic, 8% mol axit oleic, 43% mol dietylen glycol và 18% mol polyete có gốc glyxerol và etylen oxit có độ chức OH là 3 và trị số hydroxyl là 535mg KOH/g. Polyeste có độ chức hydroxyl là 2,31, trị số hydroxyl là 238mg KOH/g và hàm lượng axit oleic là 14,7% trọng lượng trong polyesterol.

Polyesterol 3 (chất so sánh): Sản phẩm este hóa gồm 30,5% mol phtalic anhydrit, 12% mol axit oleic, 39,5% mol dietylen glycol và 18% mol trimetylolpropan với độ chức hydroxyl là 2,22, trị số hydroxyl là 247mg KOH/g và hàm lượng axit oleic là 24,9% trọng lượng trong polyesterol.

Polyesterol 4 (chất theo sáng chế): Sản phẩm este hóa gồm 25% mol phtalic anhydrit, 15% mol axit oleic, 37% mol dietylen glycol và 23% mol polyete dựa trên trimetylolpropan và etylen oxit có độ chức OH là 3 và trị số hydroxyl là 610mg KOH/g. Polyeste có độ chức hydroxyl là 2,22, trị số hydroxyl là 244mg KOH/g và hàm lượng axit oleic là 24,5% trọng lượng trong polyesterol.

Xác định sự hóa rắn và độ giòn của bột polyuretan cứng

Sự hóa rắn được xác định nhờ thử nghiệm bu-lông (bolt test). Nhằm mục đích này, 2,5, 3, 4, 5, 6 và 7 phút sau khi trộn các thành phần của bột polyuretan trong cốc có mỏ chứa polystyren, bu-lông thép có mũ cầu bán kính 10 mm được ép bằng máy thử kéo/nén sâu 10 mm vào bột có hình nắm được tạo thành. Lực tối đa tính theo N

được yêu cầu ở đây là thông số đo độ hóa rắn của bột.

Độ giòn được xác định cho bột polyisoxyanurat cứng bằng cách xác định thời gian tại đó bề mặt của bột cứng thể hiện các vùng vỡ nhìn thấy được trong thử nghiệm bu-lông. Độ giòn còn được xác định theo cách chủ quan trực tiếp sau khi tạo bột bằng cách nén bột, và được xếp hạng theo thang từ 1 đến 6, trong đó 1 biểu thị bột gần như không giòn và 6 biểu thị bột có độ giòn cao.

Xác định tính tự phản ứng của các hệ polyuretan

Các hệ polyuretan được mô tả sau đây được điều chỉnh đến thời gian tạo sợi đơn nhất bằng cách thay đổi nồng độ chất xúc tác polyuretan. Khi hệ cần nồng độ chất xúc tác thấp hơn, điều này có nghĩa là hệ có tính tự phản ứng cao hơn.

Ví dụ theo sáng chế 1 và 2 và Ví dụ so sánh 1 và 2

Sản xuất bột polyuretan cứng (phương án 1)

Các isoxyanat và cả các thành phần phản ứng isoxyanat được tạo bột cùng với các chất tạo khí, các chất xúc tác và tất cả các chất phụ gia khác ở tỷ lệ trộn polyol:isoxyanat không đổi là 100:190.

Hợp phần polyol:

79 phần trọng lượng	polyesterol theo các ví dụ theo sáng chế hoặc các ví dụ so sánh,
6 phần trọng lượng	polyeterol từ etylen glycol được etoxyl hóa có độ chức hydroxyl là 2 và trị số hydroxyl là 190mg KOH/g,
13 phần trọng lượng	triscloisopropyl phosphat (TCPP) làm chất làm chậm cháy,
2,0 phần trọng lượng	chất ổn định Tegostab B8443 (chứa silicon).

Các chất phụ gia:

15,0 phần trọng lượng	S 80:20 pentan (gồm 80% trọng lượng n-pentan và 20% trọng lượng isopentan),
khoảng 1,9 phần trọng lượng	nước,
1,6 phần trọng lượng	dung dịch kali axetat (47% trọng lượng trong etylen glycol),

cộng với

dung dịch ete bis(2-dimethylaminoethyl) (70% trọng lượng trong dipropylen glycol) để điều chỉnh các thời gian tạo sợi, sau đây còn được gọi là chất xúc tác 1.

Thành phần isoxyanat:

190 phần trọng lượng Lupranat® M50 (metylen(diphenyl diisoxyanat) polyme (PMDI), có độ nhớt khoảng 500 mPa*s ở nhiệt độ 25°C từ BASF SE).

Các thành phần được trộn kỹ sử dụng máy khuấy phòng thí nghiệm. Tỷ trọng bột được điều chỉnh đến 32 +/- 1 g/L bằng cách thay đổi hàm lượng nước trong khi giữ lượng pentan không đổi là 15,0 phần. Thời gian tạo sợi cũng được điều chỉnh đến 49 +/- 1 giây bằng cách thay đổi tỷ lệ của dung dịch ete bis(2-dimethylaminoethyl) (70% trọng lượng trong dipropylen glycol) (chất xúc tác 1).

Các kết quả được tổng kết trong bảng 1.

Bảng 1:

	Polyesterol 1	Polyesterol 2	Polyesterol 3	Polyesterol 4
hóa rắn				
2,5 phút	36	39	32	35
3 phút	47	47	39	42
4 phút	66	63	57	56
tổng (2,5; 3 và 4 phút)	149	149	128	133
độ giòn (chủ quan)	6	2,5	6	2
vỡ trong thử nghiệm bu-lông	3 phút	không vỡ	2,5 phút	không vỡ
chất xúc tác 1	1	0,4	0,9	0,6

Ở đây, rõ ràng là các polyester polyol 2 và 4 theo sáng chế làm giảm độ giòn của vật liệu cách ly và tăng tính tự phản ứng của các hệ mà không gây ảnh hưởng bất lợi bất kỳ đến việc hóa rắn bột.

Ví dụ theo sáng chế 3 và 4 và Ví dụ so sánh 3 và 4

Sản xuất bột polyuretan cứng (phương án 2)

Việc tạo bột được thực hiện tương tự với phương án 1 ngoại trừ việc nước được sử dụng trong phương án 1 làm chất tạo khí hóa học được thay bằng dung dịch axit formic (85% trọng lượng trong nước) trong phương án 2 làm chất tạo khí hóa học.

Các thành phần được trộn kỹ sử dụng máy khuấy phòng thí nghiệm. Tỷ trọng bột được điều chỉnh đến 32 +/- 1 g/L bằng cách thay đổi lượng dung dịch axit formic (85% trọng lượng trong nước) trong khi giữ hàm lượng pentan không đổi là 15,0 phần. Thời gian tạo sợi cũng được điều chỉnh đến 51 +/- 1 giây bằng cách thay đổi tỷ lệ của dung dịch ete bis(2-dimethylaminoethyl) (70% trọng lượng trong dipropylene glycol; (chất xúc tác 1)).

Các kết quả được tổng kết trong bảng 2.

Bảng 2:

	Polyesterol 1	Polyesterol 2	Polyesterol 3	Polyesterol 4
hóa rắn				
2,5 phút	28	34	24	31
3 phút	36	42	31	38
4 phút	55	56	46	50
tổng (2,5; 3 và 4 phút)	119	132	101	119
độ giòn (chủ quan)	6	4,5	6	3
vỡ trong thử nghiệm bu-lông	2,5 phút	4 phút	3 phút	5 phút
chất xúc tác 1	3,2	1,6	2,7	2,2

Ở đây, rõ ràng là các polyesterol 2 và 4 theo sáng chế làm giảm độ giòn của vật liệu cách ly và tăng tính tự phản ứng của các hệ mà không gây ảnh hưởng bất lợi bất kỳ đến việc hóa rắn bột.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình sản xuất bột polyuretan cứng bằng phản ứng của:

- A) ít nhất một polyisoxyanat,
 - B) ít nhất một polyeteeste polyol có thể thu được bằng phản ứng este hóa của:
 - b1) 10 đến 70% mol hợp phần axit dicarboxylic chứa:
 - b11) 50 đến 100% mol, tính trên hợp phần axit dicarboxylic, một hoặc nhiều axit dicarboxylic thơm hoặc các dẫn xuất của chúng,
 - b12) 0 đến 50% mol, tính trên hợp phần axit dicarboxylic b1), một hoặc nhiều axit dicarboxylic béo hoặc dẫn xuất của chúng,
 - b2) 2 đến 30% mol một hoặc nhiều axit béo hoặc dẫn xuất axit béo,
 - b3) 10 đến 70% mol một hoặc nhiều diol béo hoặc vòng béo có từ 2 đến 18 nguyên tử cacbon hoặc các alkoxyolat của chúng,
 - b4) 2 đến 50% mol polyete polyol có độ chức không nhỏ hơn 2 và trị số hydroxyl nằm trong khoảng từ 300 đến 1250mg KOH/g, được điều chế bằng cách alkoxy hóa polyol có độ chức lớn hơn 2,
 tất cả tính trên tổng lượng các thành phần b1) đến b4), trong đó các thành phần b1) đến b4) này cộng lại thành 100% mol,
 - C) tùy ý các polyeste polyol khác nữa mà khác với các polyol của thành phần B),
 - D) ít nhất một polyeterol polyol,
 - E) tùy ý chất làm chậm cháy,
 - F) một hoặc nhiều chất tạo khí,
 - G) chất xúc tác, và
 - H) tùy ý chất phụ gia hoặc phụ trợ khác,
- trong đó tỷ lệ khối lượng của tổng các thành phần B) và tùy ý C) với thành phần D) ít nhất là 7.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó tỷ lệ khối lượng của các polyeteeste polyol B) với

các polyeste polyol khác C), khác với các polyol của thành phần B), ít nhất là 0,1.

3. Quy trình theo điểm 1 hoặc 2, trong đó quy trình này không sử dụng các polyeste polyol khác C).

4. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó rượu polyete b4) có độ chức lớn hơn 2.

5. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó rượu polyete b4) được điều chế bằng cách alkoxy hóa polyol được chọn từ nhóm gồm sorbitol, pentaerythritol, trimetylolpropan, glyxerol, polyglyxerol và các hỗn hợp của chúng.

6. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó rượu polyete b4) được điều chế bằng cách alkoxy hoá với etylen oxit.

7. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó thành phần b11) bao gồm một hoặc nhiều hợp chất được chọn từ nhóm gồm axit terephthalic, dimetyl terephthalat, polyetylen terephthalat, axit phthalic, phthalic anhydrit và axit isophthalic.

8. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7, trong đó hợp phần axit dicarboxylic b1) không bao gồm các axit dicarboxylic béo b12).

9. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 8, trong đó axit béo hoặc dẫn xuất axit béo b2) được chọn từ nhóm gồm dầu thầu dầu, các axit béo polyhydroxy, axit rixinoleic, dầu được cải biến hydroxyl, dầu hạt nho, dầu nghệ đen, dầu hạt bí ngô, dầu hạt cây borage, dầu đậu nành, dầu mầm lúa mì, dầu hạt cải dầu, dầu hạt hướng dương, dầu lạc, dầu hạt mơ, dầu quả hồ trăn, dầu hạnh nhân, dầu ôliu, dầu hạt mắc-ca, dầu quả bơ, dầu hắc mai biển, dầu vừng, dầu cây gai dầu, dầu hạt dẻ, dầu cây báo xuân, dầu hoa hồng đại, dầu cây rum, dầu quả óc chó, và các axit béo, các axit béo được cải biến hydroxyl và các este axit béo có gốc axit myristoleic, axit palmitoleic, axit oleic, axit vaccenic, axit petroselic, axit gadoleic, axit eruxic, axit nervonic, axit linoleic, axit α - và γ -linolenic, axit stearidonic, axit arachidonic, axit timnodonic, axit clupanodonic và axit cervonic.

10. Quy trình theo điểm 9, trong đó axit béo hoặc dẫn xuất axit béo b2) được chọn từ nhóm gồm axit oleic và methyl oleat.

11. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 10, trong đó các diol béo

hoặc diol vòng béo b3) được chọn từ nhóm gồm etylen glycol, dietylen glycol, propylen glycol, 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, 2-metyl-1,3-propandiol và 3-metyl-1,5-pentandiol và các alkoxylat của chúng.

12. Bọt polyuretan cứng thu được từ quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 11.

13. Hợp phần polyol để sản xuất bọt polyuretan cứng, hợp phần này bao gồm:

10 đến 90% trọng lượng polyeteeste polyol B),

0 đến 60% trọng lượng polyeste polyol khác C),

0,1 đến 11% trọng lượng polyete polyol D),

2 đến 50% trọng lượng chất làm chậm cháy E),

1 đến 45% trọng lượng chất tạo khí F),

0,5 đến 10% trọng lượng chất xúc tác G),

0,5 đến 20% trọng lượng chất phụ gia và phụ trợ khác H),

trong mỗi trường hợp như được xác định theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 11, trong đó tỷ lệ khối lượng của tổng các thành phần B) và C) với thành phần D) ít nhất là 7.