



(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)



1-0026062

(51)⁷ C08G 18/79; C08G 18/12; C08G 18/20; (13) B
C08G 18/34; C08G 18/42; C08G 18/02;
C08G 18/32

(21) 1-2016-03330

(22) 11/02/2015

(86) PCT/EP2015/052838 11/02/2015

(87) WO 2015/124476 27/08/2015

(30) PCT/CN2014/072268 19/02/2014 CN

(45) 26/10/2020 391

(43) 25/01/2017 346A

(73) BASF SE (DE)

67056 Ludwigshafen, Germany

(72) LIANG, Zhen Peng (CN).

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

(54) QUY TRÌNH SẢN XUẤT VẬT ĐÚC POLYURETAN VÀ VẬT ĐÚC
POLYURETAN THU ĐƯỢC BẰNG QUY TRÌNH NÀY

(57) Sáng chế đề xuất quy trình sản xuất vật đúc polyuretan, trong đó (a) polyisoxyanat hữu cơ được trộn với (b) polyol bao gồm polyesterol, (c) chất tạo bọt tùy ý, (d) chất kéo dài mạch và/hoặc chất liên kết ngang, (e) chất xúc tác amin, (f) carbodiimit, (g) ít nhất một thành phần được chọn từ nhóm bao gồm (i) este của axit carboxylic đơn chức, và (ii) este của axit carboxylic đa chức, và tùy ý (h) các chất bổ trợ và/hoặc các chất phụ gia khác, để tạo thành hỗn hợp phản ứng, hỗn hợp được đưa vào khuôn và thực hiện phản ứng để tạo thành vật đúc polyuretan.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề xuất quy trình sản xuất vật đúc polyuretan, trong đó (a) polyisoxyanat hữu cơ được trộn với (b) polyol bao gồm polyesterol, (c) chất tạo bọt tùy ý, (d) chất kéo dài mạch và/hoặc chất liên kết ngang, (e) chất xúc tác amin, (f) carbodiimit có công thức chung $Z-N=C=N-Z$, trong đó Z là gốc hữu cơ và nguyên tử nitơ của nhóm carbodiimit $-N=C=N-$ liên kết với nguyên tử cacbon bậc ba hoặc nguyên tử cacbon của hệ thơm tại vị trí trên vòng liền kề với liên kết C-N trong hệ thơm mang gốc hữu cơ được liên kết qua nguyên tử cacbon bậc hai hoặc bậc ba với hệ thơm, (g) ít nhất một thành phần được chọn từ nhóm bao gồm (i) este của axit carboxylic đơn chức, và (ii) este của axit carboxylic đa chức, hằng số phân ly (đầu tiên) (pK) của mỗi axit nằm trong khoảng 0,5 đến 5, và tùy ý (h) các chất bổ trợ và/hoặc các chất phụ gia khác, để tạo thành hỗn hợp phản ứng, hỗn hợp được đưa vào khuôn và thực hiện phản ứng để tạo thành vật đúc polyuretan, trong đó polyesterol bao gồm polyesterol (b1) thu được bằng cách este hóa axit dicarboxylic béo có 2 đến 10 nguyên tử cacbon và ít nhất một rượu chức cao có 5 đến 20 nguyên tử cacbon và tùy ý một rượu chức cao có 2 đến 4 nguyên tử cacbon trong đó ít nhất 20% theo trọng lượng của rượu chức cao là rượu chức cao có 5 nguyên tử cacbon hoặc nhiều hơn, trên cơ sở tổng lượng rượu chức cao trong thành phần (b1), và tùy ý polyesterol (b2) thu được bằng cách este hóa axit dicarboxylic béo hoặc thơm có 2 đến 10 nguyên tử cacbon và ít nhất một rượu chức cao có 2 đến 4 nguyên tử cacbon và nhỏ hơn 20% theo trọng lượng của ít nhất một rượu chức cao có 5 hoặc nhiều hơn nguyên tử cacbon, trên cơ sở tổng lượng rượu chức cao trong thành phần (b2), và tùy ý polyesterol khác (b3) trong đó thành phần axit bao gồm ít nhất một axit dime. Sáng chế còn đề cập đến vật đúc polyuretan thu được bằng quy trình này và việc sử dụng vật đúc polyuretan này làm đế giày, cụ thể là giày cao cổ cho quân đội mà thường được bảo quản trong nhiều năm trước khi sử dụng.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Polyuretan polyeste được sử dụng, ví dụ, dưới dạng chất đàn hồi dạng nén hoặc dạng bột trong, ví dụ, các ứng dụng giày. Trong bản mô tả này, polyuretan polyeste có đặc điểm cơ học tốt hơn so với polyuretan polyete. Ngoài ra, polyuretan PESOL có khả năng chống phỏng được cải thiện khi có mặt của vật liệu hữu cơ như isooctan. Khả năng chống phỏng này là yêu cầu quan trọng để sử dụng giày bảo hộ và không thể được đáp ứng nếu sử dụng polyete polyuretan. Nhược điểm của polyuretan polyeste là chúng dễ bị thủy phân đặc biệt trong môi trường nóng ẩm. Hiện tượng thủy phân này không chỉ diễn ra trong quá trình sử dụng mà còn trong quá trình bảo quản. Điều này đặc biệt gây bất lợi ở vùng mà thời trang không có vai trò quan trọng và giày cao cổ thường được lưu trữ trong vài năm như giày cao cổ quân đội.

Polyuretan dựa trên polyesterol thường được sản xuất bằng cách sử dụng polyesterol thu được bằng cách đa trùng ngưng các axit C4-C6-dicarboxylic với rượu đa chức. Tuy nhiên, các polyuretan này có nhược điểm là chúng có độ bền thủy phân không tốt. Để cải thiện độ bền thủy phân của polyuretan dựa trên polyesterol, axit C4-C6-dicarboxylic, ví dụ, được thay thế bằng nhiều axit dicarboxylic kỵ nước. Vì vậy, US 2005124711 mô tả polyuretan polyeste vi tế bào có nguồn gốc từ polyesterol thu được từ axit béo dime. Tuy nhiên, biện pháp được bộc lộ trong US 2005124711 không dẫn đến cải thiện nhiều độ bền thủy phân.

WO 2004/050735 mô tả việc sử dụng polyesterol dựa trên hỗn hợp của axit orthophthalic và axit dicarboxylic có 8-12 nguyên tử cacbon để cải thiện độ bền thủy phân.

Nhược điểm của polyeste đã cải thiện độ bền thủy phân này là vật liệu thô được sử dụng đắt tiền. Ngoài ra, đặc tính cơ học kém hơn so với polyuretan dựa trên polyesterol cổ điển thu được bằng cách đa trùng ngưng các axit C4-C6-dicarboxylic với rượu đa chức.

US 20020120027 bộc lộ quy trình trong đó các este của axit monobazơ hoặc polybazơ carboxylic được sử dụng theo tỷ lệ dưới tỷ lượng hóa học so với chất xúc tác amin được dùng để cải thiện độ bền thủy phân. Nhược điểm của quy trình này là kết

quả cải thiện độ bền thủy phân chỉ tồn tại trong thời gian ngắn (khoảng 9 ngày ở 70°C và 95% độ ẩm tương đối).

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế đề xuất polyuretan dựa trên polyesterol và có độ bền thủy phân được cải thiện và đặc tính cơ học tốt. Mục đích khác của sáng chế đề xuất vật đúc polyuretan đáp ứng được các tiêu chuẩn trong thử nghiệm thủy phân khi sử dụng SATRA TM344 (bảo quản ở 70°C và 95% độ ẩm tương đối) trong ít nhất 28 ngày với độ bền kéo duy trì lớn hơn 80% so với giá trị ban đầu. Ngoài ra, mục đích của sáng chế là đề xuất vật đúc polyuretan thích hợp làm vật liệu làm đế giày để sản xuất giày cao cổ cho quân đội.

Mục đích của sáng chế có thể đạt được bằng vật đúc polyuretan mà có thể được sản xuất bằng quy trình, trong đó (a) polyisoxyanat hữu cơ được trộn với (b) polyol bao gồm polyesterol, (c) chất tạo bọt tùy ý, (d) chất kéo dài mạch và/hoặc chất liên kết ngang, (e) chất xúc tác amin, (f) carbodiimit có công thức chung $Z-N=C=N-Z$, trong đó Z là gốc hữu cơ và nguyên tử nitơ của nhóm carbodiimit $-N=C=N-$ liên kết với nguyên tử cacbon bậc ba hoặc nguyên tử cacbon của hệ thơm tại vị trí trên vòng liên kề với liên kết C-N trong hệ thơm mang gốc hữu cơ được liên kết qua nguyên tử cacbon bậc hai hoặc bậc ba với hệ thơm, (g) ít nhất một thành phần được chọn từ nhóm bao gồm (i) este của axit carboxylic đơn chức, và (ii) este của axit carboxylic đa chức, hằng số phân ly (đầu tiên) (pK) của mỗi axit nằm trong khoảng 0,5 đến 5, và tùy ý (h) các chất bổ trợ và/hoặc các chất phụ gia khác, để tạo thành hỗn hợp phản ứng, hỗn hợp được đưa vào khuôn và thực hiện phản ứng để tạo thành vật đúc polyuretan, trong đó polyesterol bao gồm polyesterol (b1) thu được bằng cách este hóa axit dicarboxylic béo có 2 đến 10 nguyên tử cacbon và ít nhất một rượu chức cao có 5 đến 20 nguyên tử cacbon và tùy ý một rượu chức cao có 2 đến 4 nguyên tử cacbon trong đó ít nhất 20% theo trọng lượng của rượu chức cao là rượu chức cao có 5 nguyên tử cacbon hoặc nhiều hơn, trên cơ sở tổng lượng rượu chức cao hơn trong thành phần (b1), và tùy ý polyesterol (b2) thu được bằng cách este hóa axit dicarboxylic béo hoặc thơm có 2 đến 10 nguyên tử cacbon và ít nhất một rượu chức cao có 2 đến 4 nguyên tử cacbon và ít hơn 20% theo trọng lượng của ít nhất một rượu chức cao có 5 hoặc nhiều

nguyên tử cacbon, trên cơ sở tổng lượng rượu chức cao trong thành phần (b2), và tùy ý polyesterol khác (b3) trong đó thành phần axit bao gồm ít nhất một axit dime.

Mô tả chi tiết sáng chế

Cụ thể, vật đúc polyuretan theo sáng chế là thể đàn hồi. Thể đàn hồi này bao gồm thể đàn hồi polyuretan nén, cũng dùng để chỉ nhựa đúc, và bột polyuretan đàn hồi, tốt hơn là bột polyuretan liền khối. Với mục đích của sáng chế, thuật ngữ bột polyuretan đàn hồi dùng để chỉ bột polyuretan theo DIN 7726 mà sau khi biến dạng ngắn khoảng 50% độ dày theo DIN 53 577 không có biến dạng thừa nhiều hơn 2% độ dày ban đầu của chúng sau 10 phút. Với mục đích của sáng chế, bột polyuretan liền khối là bột polyuretan theo DIN 7726 có vùng ngoài mà, do quy trình tạo hình, có tỷ trọng cao hơn lõi. Tỷ trọng bột toàn thể trung bình trên lõi và vùng ngoài tốt hơn là nằm trong khoảng từ > 150 g/l đến 850 g/l, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 180 g/l đến 750 g/l, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 200 g/l đến 650 g/l. Tỷ trọng của thể đàn hồi polyuretan nén nằm trong khoảng từ > 850 g/l đến 1400 g/l, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 900 đến 1300 g/l và cụ thể là nằm trong khoảng từ 950 đến 1200 g/l.

Các polyisoxyanat hữu cơ và/hoặc được cải biến (a) được dùng để tạo ra vật đúc polyuretan theo sáng chế bao gồm isoxyanat nhị chức hoặc đa chức béo, xycloaliphatic và thơm đã biết đến trong lĩnh vực kỹ thuật (cấu tử a-1) và cũng bao gồm hỗn hợp bất kỳ của chúng. Ví dụ là diisoxyanat diphenylmetan đơn thể (MDI), ví dụ diphenylmetan 4,4'-diisoxyanat, diphenylmetan 2,4'-diisoxyanat, hỗn hợp của diisoxyanat diphenylmetan đơn thể và chất đồng đẳng của diisoxyanat diphenylmetan có nhiều hơn hai vòng (MDI polyme), tetrametylen diisoxyanat, hexametylen diisoxyanat (HDI), isophoron diisoxyanat (IPDI), tolylen 2,4- hoặc 2,6-diisoxyanat (TDI) hoặc hỗn hợp isoxyanat đã nêu.

Ưu tiên sử dụng 4,4'-MDI. 4,4'-MDI được dùng tốt hơn là có thể bao gồm từ 0 đến 20% theo trọng lượng là 2,4'-MDI và lượng nhỏ, lên đến khoảng 10% theo trọng lượng, là polyisoxyanat được cải biến allophanat hoặc uretonimin. Lượng nhỏ polyphenylenpolymetylen polyisoxyanat (MDI polyme) cũng có thể được dùng. Tổng lượng các polyisoxyanat nhóm chức cao tốt hơn là không nên vượt quá 5% theo trọng lượng isoxyanat đã dùng.

Thành phần polyisoxyanat (a) tốt hơn là được dùng ở dạng chất tiền trùng hợp polyisoxyanat. Chất tiền trùng hợp polyisoxyanat thu được bằng cách cho polyisoxyanat (a-1) của loại được mô tả ở trên, ví dụ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 30 đến 100°C, tốt hơn là ở khoảng 80°C, phản ứng với polyol (a-2), để tạo thành chất tiền trùng hợp.

Polyol (a-2) được người có hiểu biết trung bình biết đến và được mô tả, ví dụ, trong "Kunststoffhandbuch", volume 7, Polyuretan, Carl Hanser Verlag, 3rd edition 1993, chapter 3.1. Ưu tiên sử dụng polyesterol được mô tả trong b) làm polyol (a-2).

Chất kéo dài mạch hoặc chất liên kết ngang thông thường tùy ý được bổ sung vào polyesterol đã nêu trên khi điều chế chất tiền trùng hợp isoxyanat. Các chất này được mô tả bên dưới trong (d).

Polyol (b) bao gồm polyesterol. Làm polyesterol, sử dụng được thực hiện từ polyesterol có ít nhất hai nguyên tử hydro có hoạt tính phản ứng với nhóm isoxyanat. Polyesterol tốt hơn là có trọng lượng phân tử trung bình số lớn hơn 450 g/mol, đặc biệt tốt hơn là nằm trong khoảng từ > 500 đến < 6000 g/mol và cụ thể là nằm trong khoảng từ 600 đến 3500 g/mol. Tốt hơn là thành phần (b) chỉ chứa polyestepolyol.

Polyol polyeste để sản xuất polyuretan gốc polyeste nói chung có thể được điều chế từ axit dicarboxylic hữu cơ ví dụ axit hữu cơ có từ 2 đến 12 nguyên tử cacbon, tốt hơn là axit dicarboxylic béo có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon và đặc biệt tốt hơn là từ 4 đến 6 nguyên tử cacbon, và rượu polyhydric, tốt hơn là diol, có từ 2 đến 12 nguyên tử cacbon, tốt hơn là từ 2 đến 6 nguyên tử cacbon.

Để điều chế polyol polyeste, axit hữu cơ, ví dụ thơm và tốt hơn là béo, polycarboxylic và/hoặc dẫn xuất và rượu polyhydric có thể được đa trùng ngưng khi không có mặt chất xúc tác hoặc tốt hơn là khi có mặt của chất xúc tác este hóa, thuận lợi trong môi trường khí trơ, ví dụ nitơ, cacbon monoxit, heli, acgon v.v, nóng chảy ở nhiệt độ nằm trong khoảng 150 đến 250°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 180 đến 220°C, tùy ý trong áp suất giảm, đến số axit mong muốn, tốt hơn là nhỏ hơn 10, đặc biệt tốt hơn là nhỏ hơn 2 và thậm chí được ưu tiên nữa là nhỏ hơn 1. Theo phương án được ưu tiên, hỗn hợp este hóa được đa trùng ngưng ở nhiệt độ đã nêu trên đến số axit nằm trong khoảng từ 80 đến 30, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 40 đến 30, trong áp

suất không khí và tiếp theo trong áp suất nhỏ hơn 500 mbar (50000 Pa), tốt hơn là nằm trong khoảng từ 50 đến 150 mbar (5000 đến 15000 Pa). Các chất xúc tác este hóa có thể là, ví dụ, chất xúc tác sắt, cadimi, coban, chì, kẽm, antimon, magie, titan và thiếc ở dạng kim loại, oxit kim loại hoặc muối kim loại. Tuy nhiên, sự đa trùng ngưng cũng có thể được thực hiện trong pha lỏng khi có mặt của chất pha loãng và/hoặc chất cuốn theo như benzen, toluen, xylen hoặc clobenzen để chưng cất đồng sôi nước ngưng tụ. Để điều chế polyol polyeste, axit hữu cơ polycarboxylic và/hoặc dẫn xuất và rượu polyhydric thuận lợi được đa trùng ngưng theo tỷ lệ phân tử là 1 : 1-1,8, tốt hơn là 1 : 1,05-1,2.

Polyol polyeste thu được tốt hơn là có nhóm chức nằm trong khoảng từ 2 đến 4, cụ thể là nằm trong khoảng 2 đến 3, và trọng lượng phân tử trung bình số nằm trong khoảng từ 480 đến 8000 g/mol, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 700 đến 5000 g/mol và cụ thể là nằm trong khoảng 1000 đến 3000 g/mol.

Polyesterol thích hợp khác là polyesterol được cải biến polyme, tốt hơn là polyesterol ghép. Polyesterol này là polyesterol polyme mà thường có hàm lượng của polyme dẻo nhiệt tốt hơn là nằm trong khoảng từ 5 đến 60% theo trọng lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10 đến 55% theo trọng lượng, đặc biệt tốt hơn là nằm trong khoảng từ 15 đến 50% theo trọng lượng và cụ thể là nằm trong khoảng từ 20 đến 40% theo trọng lượng. Các polyesterol polyme này được mô tả trong WO 05/098763 và EP-A-250 351, ví dụ, và thường được điều chế bằng cách polyme hóa gốc tự do các monome olefin thích hợp, ví dụ styren, acrylonitril, (met)acrylat, axit (met)acrylic và/hoặc acrylamit, trong polyesterol làm gốc ghép. Các mạch bên thường được tạo bằng cách truyền các gốc tự do từ mạch polyme đang phát triển đến polyesterol hoặc polyeterol. Polyesterol polyme bao gồm, ngoài copolyme ghép, chủ yếu là homopolyme của các olefin phân tán trong polyesterol không đổi.

Theo phương án được ưu tiên, acrylonitril, styren, tốt hơn là acrylonitril và styren, được dùng làm monome. Các monome tùy ý được trùng hợp khi có mặt của monome khác, macrome, tức là polyol có thể polyme hóa gốc tự do, không no, chất làm chậm và có sử dụng chất khơi mào gốc tự do, thường là hợp chất azo hoặc peroxit, trong polyesterol hoặc polyeterol làm pha liên tục. Quy trình này được mô tả, ví dụ,

trong DE 111 394, US 3 304 273, US 3 383 351, US 3 523 093, DE 1 152 536 và DE 1 152 537.

Trong polyme hóa gốc tự do, các macrome được kết hợp kèm vào mạch copolyme. Việc này tạo thành các copolyme khối có khối polyeste và khối poly(acrylonitril-styren) ở giao diện của pha liên tục và pha phân tán hoạt động như chất tương hợp pha và khử kết tụ của các hạt polyesterol polyme. Tỷ lệ của các macrome thường nằm trong khoảng từ 1 đến 20% theo trọng lượng, trên cơ sở tổng trọng lượng của monome được dùng để điều chế polyol polyme.

Nếu polyol polyme được bao gồm, sẽ tốt hơn là có mặt với các polyesterol khác. Tỷ lệ của polyol polyme đặc biệt tốt hơn là lớn hơn 5% theo trọng lượng, trên cơ sở tổng trọng lượng của thành phần (b). Các polyesterol polyme có thể, ví dụ, được bao gồm ở lượng nằm trong khoảng từ 7 đến 90% theo trọng lượng hoặc nằm trong khoảng từ 11 đến 80% theo trọng lượng, trên cơ sở tổng trọng lượng của thành phần (b).

Polyol (b) bao gồm ít nhất một polyesterol (b1) thu được bằng cách este hóa axit dicarboxylic béo có 2 đến 10, nguyên tử cacbon và ít nhất một rượu chức cao hơn có 5 đến 20 nguyên tử cacbon và tùy ý một rượu chức cao hơn có 2 đến 4 nguyên tử cacbon trong đó ít nhất 20% theo trọng lượng, tốt hơn là ít nhất 30% theo trọng lượng và tốt hơn nữa là ít nhất 40% theo trọng lượng và đặc biệt hơn 50% theo trọng lượng của rượu chức cao hơn là rượu chức cao hơn có 5 hoặc nhiều nguyên tử cacbon. Ngoài polyesterol (b1) theo phương án được ưu tiên polyol (b) bao gồm polyesterol (b2) thu được bằng cách este hóa axit dicarboxylic béo hoặc thơm có 2 đến 10 nguyên tử cacbon và ít nhất một rượu chức cao hơn có 2 đến 4 nguyên tử cacbon và nhỏ hơn 20% theo trọng lượng, tốt hơn là nhỏ hơn 10% theo trọng lượng và tốt hơn nữa là nhỏ hơn 5% theo trọng lượng là ít nhất một rượu chức cao hơn có 5 hoặc nhiều hơn nguyên tử cacbon, trên cơ sở tổng lượng rượu chức cao hơn trong thành phần (b2). Tốt hơn là số nguyên tử cacbon chỉ tính toán cho cấu trúc có lượng các nguyên tử cacbon liên kết lớn nhất, tức là số nguyên tử cacbon trong mạch alkyl thẳng hoặc phân nhánh. Điều này có nghĩa là theo phương án được ưu tiên này số nguyên tử cacbon thích hợp trong cấu trúc được xác định chỉ bằng cách xem các nguyên tử cacbon kết nối với nhau theo mạch alkyl thẳng hoặc phân nhánh. Trong trường hợp cấu trúc này được ngắt bằng di

nguyên tử như cấu trúc ete, ví dụ như trong dietylen glycol, chỉ cấu trúc cacbon lớn nhất mà các nguyên tử cacbon kết nối với nhau trong trường hợp này là cấu trúc etylen được xem có hai nguyên tử cacbon.

Các axit dicarboxylic có thể là, ví dụ: axit succinic, axit glutaric, axit adipic, axit suberic, axit azelaic, axit sebaxic, axit decandicarboxylic, axit maleic, axit fumaric, axit phtalic, axit isophtalic và axit terephtalic. Các axit dicarboxylic có thể được dùng riêng hoặc kết hợp với nhau. Thay cho các axit dicarboxylic tự do, cũng sẽ có thể dùng dẫn xuất axit dicarboxylic tương ứng như các este dicarboxylic của rượu có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon hoặc anhidrit dicarboxylic. Ưu tiên sử dụng các hỗn hợp axit dicarboxylic của axit succinic, glutaric và adipic theo tỷ lệ trọng lượng là, ví dụ, 20-35 : 35-50 : 20-32 và cụ thể là axit adipic. Các polyol polyeste từ lacton, ví dụ ϵ -caprolacton, hoặc axit hydroxycarboxylic, ví dụ axit ω -hydroxycaproic, cũng có thể được dùng. Với tính toán ở trên các polyestepolyol này được xem là axit.

Các ví dụ về rượu dihydric và polyhydric, cụ thể là 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 và trimetylolpropan. Ưu tiên sử dụng etandiol, dietylen glycol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol và neopentylglycol trong đó 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol và neopentylglycol được xem là các diol có 5 nguyên tử cacbon hoặc nhiều hơn.

Theo phương án được ưu tiên các polyol (b) còn bao gồm polyol polyeste (b3) trên cơ sở axit dime. Trong các polyol polyeste (b3) thành phần axit bao gồm axit dime. Polyesterol (b3) thu được bằng cách phản ứng axit dime, tùy ý axit dicarboxylic thơm hoặc béo có 2 đến 15 nguyên tử cacbon và ít nhất một rượu chức cao hơn có 2 đến 20 nguyên tử cacbon. Axit dicarboxylic và rượu dihydric hoặc polyhydric tốt hơn là các hợp chất đã xác định ở trên có thể được dùng.

Thuật ngữ axit béo dime đã được biết đến trong lĩnh vực và dùng để chỉ sản phẩm dime hóa của các axit béo đơn hoặc đa bất bão hòa và/hoặc các este của chúng. Các axit béo dime được ưu tiên là dime của C10 đến C30, tốt hơn nữa là C12 đến C24, đặc biệt C14 đến C22, và đặc biệt mạch alkyl C18. Các axit béo dime thích hợp bao gồm sản phẩm dime hóa của axit oleic, axit linoleic, axit linolenic, axit palmitoleic, và axit elaidic. Các sản phẩm dime hóa của hỗn hợp axit béo không no thu được trong

quá trình thủy phân chất béo và dầu tự nhiên, ví dụ dầu hướng dương, dầu đậu nành, dầu oliu, dầu hạt cải, dầu hạt bông và dầu gỗ thông, cũng có thể được dùng. Hydro hóa, ví dụ bằng cách sử dụng chất xúc tác niken, các axit béo dime cũng có thể được dùng.

Ngoài các axit béo dime, dime hóa thường dẫn đến lượng axit béo oligomeric thay đổi (được gọi là "trime") và sản phẩm dư của axit béo đơn thể (được gọi là "monome"), hoặc các este của chúng, có mặt. Lượng monome có thể, ví dụ, được giảm bằng cách chưng cất. Các axit béo dime thích hợp có hàm lượng dicarboxylic (hoặc dime) lớn hơn 60%, tốt hơn là lớn hơn 75%, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 80 đến 96%, cụ thể nằm trong khoảng 85 đến 92%, và đặc biệt nằm trong khoảng 87 đến 89% theo trọng lượng. Hàm lượng trime thích hợp là nhỏ hơn 40%, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2 đến 25%, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng 5 đến 15%, cụ thể là nằm trong khoảng 7 đến 13%, và đặc biệt nằm trong khoảng 9 đến 11% theo trọng lượng. Hàm lượng monome tốt hơn là nhỏ hơn 10%, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,2 đến 5%, cụ thể là nằm trong khoảng 0,5 đến 3%, và đặc biệt nằm trong khoảng 1 đến 2% theo trọng lượng. Tất cả các giá trị % theo trọng lượng ở trên trên cơ sở tổng trọng lượng của trime, dime và monome có mặt.

Theo phương án được ưu tiên hàm lượng axit dime trong polyesterol (b3), trên cơ sở tổng lượng diacid trong polyol (b3) ít nhất là 20% theo trọng lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 30 đến 90% theo trọng lượng và cụ thể là nằm trong khoảng 40 đến 80% theo trọng lượng. Polyesterol (b3) trên cơ sở axit dime có bán trên thị trường ví dụ với nhãn hiệu Priplast® từ Corda International Plc.

Trọng lượng phân tử của polyesterol (b3) tốt hơn là nằm trong khoảng từ 450 đến 6000 g/mol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng 1000 đến 3000 g / mol và tốt nhất là nằm trong khoảng 1500 đến 2500 g/mol. Tốt hơn nữa là polyesterol (b3) có giá trị hydroxyl nằm trong khoảng từ 10 đến 100, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng 30 đến 80, cụ thể là nằm trong khoảng 40 đến 70, và đặc biệt nằm trong khoảng 50 đến 60 mg KOH/g. Ngoài ra, polyesterol (b3) tốt hơn là có giá trị axit nhỏ hơn 2, tốt hơn nữa là nhỏ hơn 1,7, cụ thể là nhỏ hơn 1,3, và đặc biệt nhỏ hơn 1,0.

Ngoài các polyesterol, polyol khác có trọng lượng phân tử trung bình số lớn hơn 500 g/mol, ví dụ polyeterol, cũng có thể được dùng là polyol (b), tuy nhiên, theo

phương án được ưu tiên chỉ polyesterol được dùng là polyol (b). Theo phương án được ưu tiên hơn về cơ bản chỉ polyesterol (b1) và (b2) và tùy ý (b3) được dùng là thành phần (b). Nếu các polyol polyeste ghép là một phần của polyol (b) chỉ polyol mang được xem xét đánh giá liệu polyol ghép được xem là một trong các polyol (b1), (b2) hoặc (b3).

Tốt hơn là hàm lượng polyesterol (b1) nằm trong khoảng 15 đến 60% theo trọng lượng, được ưu tiên hơn là nằm trong khoảng 20 đến 50% theo trọng lượng, hàm lượng polyesterol (b2) nằm trong khoảng 20 đến 80% theo trọng lượng, được ưu tiên hơn là nằm trong khoảng 35 đến 70% theo trọng lượng và hàm lượng polyesterol (b3) nằm trong khoảng 5 đến 20% theo trọng lượng, được ưu tiên hơn là nằm trong khoảng 10 đến 15% theo trọng lượng, trên cơ sở tổng trọng lượng polyesterol (b1), (b2) và (b3).

Ngoài ra, các chất tạo bọt c) có trong quy trình sản xuất vật đúc dạng bọt polyuretan. Các chất tạo bọt c) này có thể bao gồm nước. Ngoài nước, các hợp chất hoạt động hóa học và/hoặc vật lý đã biết thường có thể được dùng thêm là chất tạo bọt c). Với mục đích của sáng chế, các chất tạo bọt hóa học là hợp chất phản ứng với isoxyanat để tạo thành sản phẩm khí, ví dụ nước hoặc axit formic. Các chất tạo bọt vật lý là hợp chất được hòa tan hoặc tạo nhũ hóa được trong vật liệu khởi động để sản xuất polyuretan và bay hơi trong điều kiện tạo thành polyuretan. Các chất này là, ví dụ, hydrocacbon, hydrocacbon halogen hóa và các hợp chất khác, ví dụ alkan được perflo hóa, ví dụ perflohexan, các cloflo cacbon và ete, este, xeton, axetal hoặc hỗn hợp của chúng, ví dụ hydrocacbon béo (xyclo) có từ 4 đến 8 nguyên tử cacbon, hoặc hydrocacbon flo hóa như Solkane[®] 365 mfc từ Solvay Fluorides LLC. Theo phương án được ưu tiên, hỗn hợp chứa ít nhất một trong các chất tạo bọt và nước được dùng là chất tạo bọt và cụ thể là nước được dùng là chất tạo bọt để. Nếu nước không được dùng là chất tạo bọt, ưu tiên sử dụng loại trừ các chất tạo bọt vật lý.

Hàm lượng nước, theo phương án được ưu tiên, nằm trong khoảng từ 0,1 đến 2% theo trọng lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,2 đến 1,5% theo trọng lượng, đặc biệt tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,3 đến 1,2% theo trọng lượng, trên cơ sở tổng trọng lượng các thành phần a) đến h).

Theo phương án được ưu tiên khác, các vi cầu rỗng chứa chất tạo bọt vật lý được thêm là chất tạo bọt bổ sung vào phản ứng của thành phần a) đến h). Vi cầu rỗng cũng có thể được dùng kết hợp với chất tạo bọt đã nêu trên.

Vi cầu rỗng thường bao gồm vỏ là polyme dẻo nhiệt và được nạp đầy trong lõi chất lỏng, sôi thấp trên cơ sở các alkan. Sự sản xuất các vi cầu rỗng này được mô tả, ví dụ, trong US 3 615 972. Vi cầu rỗng thường có đường kính nằm trong khoảng từ 5 đến 50 μm . Các ví dụ về vi cầu rỗng thích hợp thu được ở nhãn hiệu Expancell® từ Akzo Nobel.

Các vi cầu rỗng thường được bổ sung với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 5% theo trọng lượng, trên cơ sở tổng trọng lượng của thành phần b), c) và d).

Các chất kéo dài mạch và/hoặc chất liên kết ngang d), sử dụng chất có trọng lượng phân tử tốt hơn là nhỏ hơn 450 g/mol, đặc biệt tốt hơn là nằm trong khoảng từ 60 đến 400 g/mol, với chất kéo dài mạch có 2 nguyên tử hydro có hoạt tính phản ứng với isoxyanat và chất liên kết ngang có 3 nguyên tử hydro có hoạt tính phản ứng với isoxyanat. Các chất này tốt hơn là có thể được dùng riêng lẻ hoặc ở dạng hỗn hợp. Ưu tiên sử dụng các diol và/hoặc triol có trọng lượng phân tử dưới 400, đặc biệt tốt hơn là nằm trong khoảng từ 60 đến 300 và cụ thể là nằm trong khoảng từ 60 đến 150. Các khả năng là, ví dụ, diol béo, xycloaliphatic và/hoặc araliphatic có từ 2 đến 14, tốt hơn là từ 2 đến 10, nguyên tử cacbon, ví dụ etylen glycol, 1,3-propandiol, 1,10-decandiol, 1,2-, 1,3-, 1,4-dihydroxyxyclohexan, dietylen glycol, dipropylen glycol và 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol và bis(2-hydroxyetyl)hydroquinon, triol, như 1,2,4-, 1,3,5-trihydroxyxyclohexan, glyxerol và trimetylolpropan và oxit polyalkylen chứa hydroxyl trọng lượng phân tử thấp trên cơ sở etylen oxit và/hoặc 1,2-propylen oxit và diol đã nêu trên và/hoặc triol là phân tử chất môi. Cụ thể là ưu tiên sử dụng monoetylen glycol, 1,4-butandiol, dietylen glycol, glyxerol hoặc các hỗn hợp của chúng là chất kéo dài mạch (d).

Nếu các chất kéo dài mạch, chất liên kết ngang hoặc hỗn hợp của chúng được dùng, chúng thuận lợi được sử dụng với lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 60% theo trọng lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1,5 đến 50% theo trọng lượng và cụ thể là nằm trong khoảng từ 2 đến 40% theo trọng lượng, trên cơ sở trọng lượng của thành phần b) và d).

Các chất xúc tác để tạo ra bột polyuretan, ưu tiên sử dụng hợp chất tăng mạnh phản ứng của polyol (b) và tùy ý chất kéo dài mạch và chất liên kết ngang (d) với polyisoxyanat hữu cơ, tùy ý được cải biến (a). Các chất này bao gồm chất xúc tác amin. Có thể kể ra, ví dụ, các amidin như 2,3-dimetyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin, amin bậc ba như trietylamin, tributylamin, dimetylbenzylamin, N-metylmorpholin, N-etylmorpholin, N-xyclohexylmorpholin, N,N,N',N'-tetrametyletyldiamin, N,N,N',N'-tetrametylbutanediamin, N,N,N',N'-tetrametylhexanediamin, pentametyldietyltri-amin, bis(dimetylaminetyl) ete, bis(dimetylaminpropyl)ure, dimetylpiperazin, 1,2-dimetylimidazol, 1-azabixyclo[3.3.0]octan và tốt hơn là 1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan và hợp chất alkanolamin như trietanolamin, triisopropanolamin, N-metyldietanolamin và N-etyldietanolamin và dimetyletanolamin. Ưu tiên sử dụng trietylamin, tributylamin, dimetylbenzylamin, N-metylmorpholin, N-etylmorpholin, N-xyclohexylmorpholin, N,N,N',N'-tetrametyletyldiamin, N,N,N',N'-tetrametylbutandiamin, N,N,N',N'-tetrametylhexandiamin, pentametyldietyltri-amin, bis(dimetylaminetyl) ete, bis(dimetylaminpropyl)ure, dimetylpiperazin, 1,2-dimetylimidazol, 1-azabixyclo[3.3.0]octan, 1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan, 1,8-diazabixyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) và hỗn hợp của chúng là chất xúc tác amin. Cụ thể là, 1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan được dùng là chất xúc tác amin.

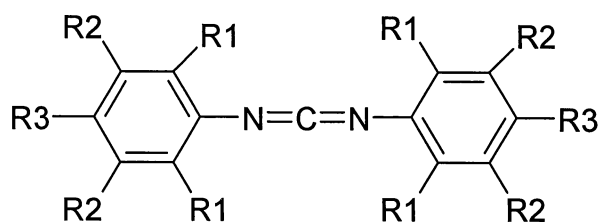
Ngoài các chất xúc tác amin, cũng sẽ có thể dùng hợp chất có hoạt tính xúc tác, khác như hợp chất kim loại hữu cơ, tốt hơn là hợp chất thiếc hữu cơ như muối thiếc (II) của axit carboxylic hữu cơ, ví dụ muối thiếc (II) axetat, thiếc (II) octoat, thiếc (II) ethylhexanoat và thiếc (II) laurat, và dialkyltin(IV) của axit carboxylic hữu cơ, ví dụ dibutyltin diaxetat, dibutyltin dilaurat, dibutyltin maleat và dioctyltin diaxetat, và cũng carboxyl hóa bismut như bismut(III) neodecanoat, bismut 2-ethylhexanoat và bismut octanoat, hoặc hỗn hợp của chúng là chất xúc tác. Ưu tiên sử dụng loại trừ chất xúc tác amin.

Ưu tiên sử dụng nằm trong khoảng từ 0,001 đến 5% theo trọng lượng, cụ thể là nằm trong khoảng từ 0,05 đến 2% theo trọng lượng, là chất xúc tác hoặc hỗn hợp chất xúc tác, trên cơ sở trọng lượng của thành phần b).

Carbodiimit (g), sử dụng hợp chất có công thức chung $Z-N=C=N-Z$, trong đó Z là gốc hữu cơ và nguyên tử nitơ của nhóm carbodiimit $-N=C=N-$ hoặc được liên kết với nguyên tử cacbon bậc ba hoặc nguyên tử cacbon của hệ thơm mà ở các vị trí vòng của hệ thơm liền kề với liên kết C-N đỡ gốc được liên kết qua nguyên tử cacbon bậc hai hoặc bậc ba với hệ thơm. Các ví dụ về gốc Z thích hợp là nhóm tert-butyl, nhóm isopropyl và nhóm aryl được thế bằng nhóm lớn.

Đã thấy hiệu quả sử dụng nhóm phenyl được thế bằng các phần tử thế ở vị trí 2 và 6 là nhóm lớn, trong đó các phần tử thế lần lượt là nhóm lớn như nhóm tert-butyl hoặc tốt hơn là nhóm isopropyl.

Theo phương án được ưu tiên, hợp chất có công thức chung (1),



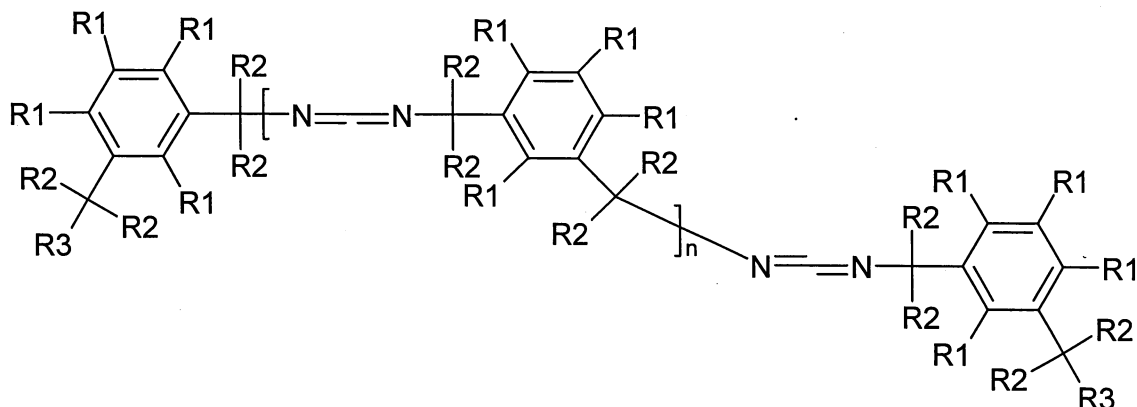
[1]

trong đó $R1$ là nhóm isopropyl hoặc isobutyl hoặc hỗn hợp của chúng và mỗi $R2$ đến $R3$ là nguyên tử hydro hoặc gốc hữu cơ, được dùng là carbodiimit bị án ngữ không gian (b). Theo công thức 1, $R2$ tốt hơn là nguyên tử hydro.

Theo công thức 1, $R3$ tốt hơn là nguyên tử hydro hoặc gốc 1-metyl-1-phenyletyl, gốc phenoxy hoặc gốc tert-butyl.

$R1$ theo công thức 1 đặc biệt tốt hơn là gốc isopropyl.

Theo phương án được ưu tiên, hợp chất có công thức chung (2),



[2]

trong đó các gốc R1 đồng nhất hoặc khác nhau và mỗi gốc là gốc hữu cơ, tốt hơn là nguyên tử hydro,

các gốc R2 đồng nhất hoặc khác nhau và mỗi gốc là gốc alkyl, tốt hơn là nhóm metyl, và

các gốc R3 đồng nhất hoặc khác nhau và mỗi gốc là nguyên tử hydro, gốc alkyl hoặc được chọn từ nhóm bao gồm gốc $-NCO$, $-NHCONHR^4$, $-NHCONR^4R^5$ và $-NHCOOR^6$, trong đó R^4 và R^5 đồng nhất hoặc khác nhau và mỗi gốc là gốc alkyl, xycloalkyl hoặc aralkyl và R^6 là R^4 hoặc gốc alkoxypolyoxalkylen và n là số nguyên từ 0 đến 10,

được dùng là carbodiimit bị án ngữ không gian (b).

Các polyisoxyanat được cải biến uretonimin hoặc carbodiimit công nghiệp, thu được, ví dụ, với nhãn hiệu Lupranat[®] MM103, với mục đích sáng chế, không được bao gồm giữa các hợp chất được mô tả trên có công thức chung $Z-N=C=N-Z$.

Các carbodiimit được dùng, ví dụ, để cải thiện đặc điểm thủy phân. Các carbodiimit đã biết và có bán trên thị trường với nhãn hiệu Elastostab H01 hoặc Stabaxol I.

Các este của axit carboxylic đơn hoặc đa chức được dùng là thành phần (g). Este của axit carboxylic monobazơ (i), và/hoặc este của axit carboxylic polybazơ (ii) bao gồm ít nhất một este của axit carboxylic monobazơ (i), và/hoặc este của axit carboxylic polybazơ (ii) axit. Các giá trị pK, như được xác định ở dung dịch chứa nước tại 25°C, của hằng số phân ly (đầu tiên) của axit carboxylic này thường nằm trong khoảng từ 0,5 đến 5, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 4 và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1 đến 3. Các ví dụ về thành phần axit thích hợp bao gồm axit alkylmonocarboxylic như axit formic, axit alkylpolycarboxylic, như axit oxalic, axit malonic, axit maleic, axit fumaric và axit xitric, axit arylmonocarboxylic như axit [alpha]-naphthoic và axit arylpolycarboxylic, như chất đồng phân và dẫn xuất được thế alkyl của axit phthalic, axit trimellitic, và axit pyromellitic, chất đồng phân của axit naphthalen-dicarboxylic, và các este vòng đôi của axit [alpha]-hydroxycarboxylic như axit mandelic hoặc axit lactic. Các axit alkylpolycarboxylic C2-C4 no tốt hơn là được

dùng; axit oxalic đặc biệt được ưu tiên. Các ví dụ về thành phần rượu thích hợp bao gồm monool và polyol béo như metanol, etanol, propanol, iso-propanol, etylen glycol, 1,2- và 1,3-propandiol, chất đồng phân của butanol, 2-buten-1,4-diol, 2-butylen-1,4-diol, neopentyl glycol, glyxerol, trimetylolpropan và pentaerythritol. Các ví dụ về rượu aryl thích hợp bao gồm phenol và dẫn xuất thế của nó, naphthol và dẫn xuất thế alkyl của nó, hydroquinon, resorcinol, trihydroxybenzen, và tất cả các polyol polyete và polyete este đã nêu trong (d) chất kéo dài mạch và/hoặc chất liên kết ngang. Các monool béo được ưu tiên, đặc biệt là metanol, etanol, n- hoặc i-propanol, hoặc n-, i- hoặc tert.-butanol. Được ưu tiên nhất là các este axit oxalic như dietyloxalat.

Theo phương án được ưu tiên hợp chất (g) bao gồm (g1) ít nhất một este của axit carboxylic monobazơ (i), và/hoặc este của axit carboxylic polybazơ (ii) axit có hằng số phân ly (đầu tiên) (pK) nằm trong khoảng 0,5 đến 4, tốt hơn là nằm trong khoảng 1 đến 3, như được bộc lộ ở trên, và (g2) một este vòng. Tốt hơn là este vòng có 5 đến 8, tốt hơn nữa là 5 hoặc 6 nguyên tử trong cấu trúc vòng và có thể mang các phần tử thế như nhóm béo hoặc có thể không thế. Các ví dụ về este vòng này là sản phẩm este hóa vòng của axit 4-hydroxy butanoic (γ -butyrolacton), axit 5-hydroxy pentanoic và axit 6-hydroxyhexanoic. Ngoài ra các cacbonat vòng như etylen cacbonat, 1,2 propylen cacbonat hoặc 1,3 propylen cacbonat có thể được ứng dụng làm este vòng (g2).. Được ưu tiên nhất làm vòng este (g2) là γ -butyrolacton hoặc 1,2 propylen cacbonat. Tốt hơn là tỷ lệ trọng lượng giữa hợp chất (g1) và hợp chất (g2) là 1 : 15 đến 15 với 1, tốt hơn nữa là 1 : 10 đến 10 : 1. Tốt hơn là hợp chất (g) được dùng với lượng nằm trong khoảng từ 0,01 đến 10% theo trọng lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng 0,05 đến 5% theo trọng lượng, trên cơ sở tổng trọng lượng các hợp chất (a) đến (h).

Các chất bổ trợ và/hoặc chất phụ gia (h) cũng có thể tùy ý được thêm vào hỗn hợp phản ứng để tạo ra bột polyuretan. Đề cập đến ví dụ là các chất làm nhả khuôn, chất độn, thuốc nhuộm, chất màu, chất ức chế thủy phân, chất khử mùi và chất kháng nấm và/hoặc kìm vi khuẩn.

Các chất làm nhả khuôn thích hợp, đề cập đến ví dụ là: sản phẩm phản ứng của các este axit béo với polyisoxyanat, muối của polysiloxan chứa nhóm amin và axit béo, muối của axit carboxylic béo (xyclo) no hoặc không no có ít nhất 8 nguyên tử

cacbon và amin bậc ba và cũng, cụ thể là, chất làm nhả khuôn bên trong như các este carboxylic và/hoặc carboxamit được điều chế bằng cách este hóa hoặc amit hóa hỗn hợp của axit montanic và ít nhất một axit carboxylic béo có ít nhất 10 nguyên tử cacbon bằng ít nhất alkanolamin nhị chức, polyol và/hoặc polyamin có trọng lượng phân tử nằm trong khoảng từ 60 đến 400 g/mol, như được bộc lộ, ví dụ, trong EP 153 639, hỗn hợp của amin hữu cơ, muối kim loại của axit stearic và axit monocarboxylic và/hoặc dicarboxylic hữu cơ hoặc anhidrit của chúng, như được bộc lộ, ví dụ, trong DE-A-3 607 447, hoặc hỗn hợp của hợp chất imino, muối kim loại của axit carboxylic và tùy ý axit carboxylic, như được bộc lộ, ví dụ, trong US 4 764 537. Các hỗn hợp phản ứng theo sáng chế tốt hơn là không bao gồm chất làm nhả khuôn khác bất kỳ.

Với các mục đích của sáng chế, chất độn, cụ thể là chất độn tăng cường, là chất độn vô cơ và hữu cơ thông thường, vật liệu tăng cường, chất gia trọng, chất phủ, v.v., thực chất đã biết. Các ví dụ cụ thể là: chất độn vô cơ như khoáng chứa silic, ví dụ silicat dạng tấm như antigorit, bentonit, serpentinit, hockblen, amphibol, chrysotil và đá talc, oxit kim loại như cao lanh, nhôm oxit, titan oxit, kẽm oxit và sắt oxit, muối kim loại như đá phấn và barit, và chất màu vô cơ như cadimi sulfua, kẽm sulfua và cũng như thủy tinh, v.v. Ưu tiên sử dụng cao lanh (sét trắng), nhôm silicat và các kết tủa đồng thời của bari sulfat và nhôm silicat. Các chất độn hữu cơ có thể là, ví dụ: muội than, melamin, rosin, nhựa xyclopentadienyl và polyme ghép và cũng như sợi xenluloza, sợi polyamit, sợi polyacrylonitril, sợi polyuretan và sợi polyeste trên cơ sở các este dicarboxylic thơm và/hoặc béo và cụ thể là sợi cacbon.

Các chất độn vô cơ và hữu cơ có thể được dùng riêng rẽ hoặc dạng hỗn hợp và thuận lợi được thêm vào hỗn hợp phản ứng với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 50% theo trọng lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 đến 40% theo trọng lượng, trên cơ sở trọng lượng của thành phần a) đến (h).

Các chất ức chế thủy phân, sẽ có thể dùng chất ức chế thủy phân thông thường như epoxit và oxazolidin.

Trong quy trình theo sáng chế, các thành phần khởi động (a) đến (h) được trộn với nhau ở lượng sao cho tỷ lệ tương đương của nhóm NCO của polyisoxyanat (a) với tổng các nguyên tử hydro có hoạt tính của thành phần (b), (c) và (d) nằm trong khoảng

từ 1 : 0,8 đến 1 : 1,25, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 : 0,9 đến 1 : 1,15. Trong bản mô tả này, tỷ lệ 1 : 1 tương ứng với chỉ số isoxyanat 100. Với mục đích của sáng chế, chỉ số isoxyanat là tỷ lệ hệ số tỷ lượng của các nhóm isoxyanat với nhóm có hoạt tính phản ứng với isoxyanat, nhân với 100.

Để sản xuất các nhựa polyuretan đúc theo sáng chế, các thành phần của hệ nhựa polyuretan đúc được trộn, tốt hơn là ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 30 đến 90°C, đặc biệt tốt hơn là nằm trong khoảng từ 40 đến 80°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 45 đến 70°C và cụ thể là nằm trong khoảng từ 50 đến 60°C. Hỗn hợp sau đó được lưu hóa, tốt hơn là trong khuôn, để có nhựa polyuretan đúc. Nhiệt độ khuôn thường nằm trong khoảng từ 0 đến 130°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 60 đến 120°C và đặc biệt tốt hơn là nằm trong khoảng từ 80 đến 110°C. Việc trộn các thành phần thường trong máy áp suất thấp. Các nhựa polyuretan đúc đã hồ có thể còn chịu xử lý nhiệt ở nhiệt độ tăng, ví dụ nằm trong khoảng từ 50 đến 120°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 60 đến 110°C và cụ thể là nằm trong khoảng từ 80 đến 100°C, trong thời gian thường nằm trong khoảng từ 10 đến 24 tiếng sau khi loại bỏ khỏi khuôn để cải thiện thêm đặc điểm cơ học. Trong bản mô tả này, hỗn hợp phản ứng để tạo ra nhựa polyuretan đúc gần như không bao gồm chất tạo bọt (c). "Gần như không bao gồm chất tạo bọt" có nghĩa là không có chất tạo bọt phụ được thêm vào. Tuy nhiên, polyol có thể, do phương pháp sản xuất nó, bao gồm các lượng nhỏ nước, ví dụ. Các hợp chất có nhóm có hoạt tính phản ứng với isoxyanat tốt hơn là bao gồm chất làm khô, ví dụ zeolit, để loại trừ dạng tích tụ của nước trong thành phần và vì vậy tạo bọt của polyuretan.

Nhựa polyuretan đúc theo sáng chế tốt hơn là được dùng làm các thiết bị kỹ thuật trong các ứng dụng dùng trong công nghiệp hoặc nông nghiệp như trục lăn hoặc con lăn hoặc làm thiết bị kỹ thuật trong khai mỏ, ví dụ sàng.

Các vật đúc bọt polyuretan theo sáng chế tốt hơn là được sản xuất bằng quy trình một lần bằng cách sử dụng kỹ thuật áp suất thấp hoặc áp suất cao trong khuôn gia nhiệt thuận lợi, khép kín. Khuôn thường bao gồm kim loại, ví dụ nhôm hoặc thép. Các kỹ thuật gia công được mô tả, ví dụ, bởi Piechota và Röhr trong "Integralschaumstoff", Carl-Hanser-Verlag, Munich, Vienna, 1975, hoặc trong "Kunststoff-handbuch", volume 7, Polyuretan, 3rd edition, 1993, chapter 7.

Các thành phần khởi động (a) đến (h) cho mục đích này tốt hơn là được trộn ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 15 đến 90°C, đặc biệt tốt hơn là nằm trong khoảng từ 25 đến 55°C, và hỗn hợp phản ứng được đưa vào khuôn, tùy ý trong siêu áp suất. Việc trộn có thể được thực hiện cơ học bằng máy khuấy hoặc vít khuấy hoặc ở áp suất cao theo quy trình phun dòng ngược. Nhiệt độ đúc thuận lợi nằm trong khoảng từ 20 đến 160°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 30 đến 120°C, đặc biệt tốt hơn là nằm trong khoảng từ 30 đến 60°C. Theo mục đích của sáng chế, hỗn hợp của các thành phần a) đến h) ở chuyển hóa phản ứng ít hơn 90%, trên cơ sở nhóm isoxyanat, dùng để chỉ hỗn hợp phản ứng. Theo phương án được ưu tiên các hợp chất được trộn sơ bộ ở dạng thành phần isoxyanat chứa isoxyanat (a) và thành phần polyol chứa polyol (b), nếu có mặt chất tạo bọt (c), chất kéo dài mạch và/hoặc chất liên kết ngang (d), chất xúc tác (e) và carbodiimit (f). Hợp chất (g) và hợp chất (h) có thể được thêm vào thành phần isoxyanat hoặc thành phần polyol. Theo phương án được ưu tiên thành phần isoxyanat bao gồm hợp chất (g) trong khi thành phần polyol bao gồm hợp chất (h). Để sản xuất polyuretan polyeste theo sáng chế hợp chất polyol và hợp chất isoxyanat được trộn và được xử lý như kế hoạch ở trên.

Lượng hỗn hợp phản ứng đưa vào khuôn được chọn sao cho vật đúc thu được, cụ thể là bọt liên khối, có tỷ trọng tốt hơn là nằm trong khoảng từ 150 g/l đến 850 g/l, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 180 g/l đến 750 g/l, đặc biệt tốt hơn là nằm trong khoảng từ 200 g/l đến 700 g/l và cụ thể là nằm trong khoảng từ 200 đến 650 g/l. Độ nén để tạo ra bọt polyuretan liên khối theo sáng chế nằm trong khoảng từ 1,1 đến 8,5, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1,6 đến 7,0.

Vật đúc bọt polyuretan theo sáng chế tốt hơn là được dùng làm đế giày và đặc biệt tốt hơn là làm đế giữa, ví dụ cho giày xuống phố, giày thể thao, xăng đan và ủng. Ngoài ra, bọt polyuretan theo sáng chế có thể được dùng ở trong xe, ví dụ ở ô tô làm bánh lái, gối đỡ đầu hoặc tay nắm cần số hoặc làm chỗ tựa cánh tay ghế. Các ứng dụng có thể khác là chỗ tựa cánh tay trên ghế hoặc làm yên xe mô tô. Nhựa polyuretan đúc có thể được dùng, ví dụ, làm đế ngoài giày hoặc làm nút bịt. Cụ thể là, vật đúc polyuretan theo sáng chế được dùng làm đế giày, cụ thể là cho giày bảo hộ hoặc giày cao cổ cho quân đội. Đế giày này có thể là đế dạng nén hoặc đế dạng bọt, cụ thể là bọt polyuretan liên khối. Ngạc nhiên là vật đúc polyuretan theo sáng chế, đặc biệt bọt

polyuretan theo sáng chế qua thử nghiệm thủy phân bằng cách sử dụng SATRA TM344 (bảo quản ở 70°C và 95% độ ẩm tương đối) trong ít nhất 28 ngày với sự lưu độ bền kéo căng nhiều hơn 80% giá trị ban đầu được đo theo DIN 53504 và duy trì mài mòn thấp. Việc này tương ứng với thời hạn sử dụng trong khí hậu bình thường có hơi ẩm thấp và 20°C ít nhất là khoảng 8 năm và trong khí hậu nhiệt đới có hơi ẩm cao và 30°C là khoảng 4 năm.

Sáng chế được minh họa bên dưới với sự hỗ trợ của các ví dụ:

Các vật liệu khởi động được dùng:

Polyol 1: Polyol polyeste trên cơ sở axit adipic, monoetylen glycol (MEG) và 1,4-butandiol (BD) (tỷ lệ trọng lượng MEG : BD = 2:1) có số OH là 56 mg KOH/g

Polyol 2: Polyesterol trên cơ sở axit adipic, monoetylen glycol, dietylen glycol và trimetylolpropan và có số OH là 60 mg KOH/g và nhóm chức là 2,65

Polyol 3: Polyol polyeste trên cơ sở axit adipic, 1,4-butandiol và 1,5 pentan diol (PD) (tỷ lệ trọng lượng BD : PD = 1:1,2) có số OH là 70 mg KOH/g

Polyol 4: Polyol polyeste trên cơ sở axit adipic, 1,4-butandiol và neopentylglycol (NPG) (tỷ lệ trọng lượng BD : NPG = 1:1,7 có số OH là 56 mg KOH/g

Polyol 5: Polyesterol gốc axit dime, trên cơ sở axit adipic và axit dime, số OH là 56 mg KOH/g được bán với nhãn hiệu Priplast® 3192 từ Corda International Plc.

Polyol 6: Polyesterol gốc axit dime trên cơ sở axit dime, axit adipic, monoetylen glycol và butandiol (tỷ lệ trọng lượng BD : MEG : axit dime = 1 : 1,4 : 4,9) số OH là 56 mg KOH/g,

Xúc tác 1: Trietylendiamin độ bền 33% được hòa tan trong monoetylen glycol

Xúc tác 2: Trietylendiamin được phong bế bằng axit

Chất liên kết ngang: số OH 270 mg KOH/g, nhóm chức = 3

KV: Monoetylen glycol

Chất làm ổn định 1: Chất làm ổn định tế bào Dabco DC 193 từ Air Products

HS:Elastostab H01® từ BASF Polyuretans GmbH

ISO: Chất tiền trùng hợp trên cơ sở 4,4'-MDI, MDI được cải biến carbodiimide, polyol 1 và polyol 2, có hàm lượng NCO của 18% theo trọng lượng chứa 7% theo trọng lượng γ -butyrolacton và 1% theo trọng lượng diethylxalat

Các chế phẩm cho các ví dụ so sánh và các ví dụ theo sáng chế được tạo ra theo các bảng bên dưới. Gia công vật đúc polyuretan dạng bột được thực hiện trên thiết bị áp suất thấp EMB F20, với nhiệt độ của hỗn hợp polyol và isoxyanat là khoảng 45°C.

Tỷ lệ trộn điều kiện tối ưu của thành phần polyol và isoxyanat (ISO được dùng làm isoxyanat cho tất cả các ví dụ và ví dụ so sánh) được xác định bằng phương pháp thử nghiệm độ thấm, là tình trạng kỹ thuật trong công nghiệp giấy. Sau khi tỷ lệ trộn điều kiện tối ưu được xác định, hỗn hợp tương ứng được đưa vào khuôn để sản xuất các tấm thử nghiệm.

Các vật liệu được thử trong điều kiện tiêu chuẩn về nhiệt độ và độ ẩm trong ít nhất 2 ngày trước khi biểu thị đặc trưng cơ học được thực hiện. Trong bản mô tả này, độ bền kéo căng được đo theo DIN 53504. Để xác định đặc điểm thủy phân, các mẫu thử nghiệm đã sản xuất theo DIN 53504 (SATRA TM344) được lưu trữ ở 70°C và 95% độ ẩm không khí tương đối và độ bền kéo căng của mẫu được đo sau 21, 28 và 35 ngày lão hóa vì thủy phân (ZF 21d HL; ZF 28 d HL và ZF35 d HL). Mài mòn được đo theo DIN53516.

Công thức để giữa

	C1	C2	Ví dụ 1	C3	Ví dụ 2
Polyol 1	84,83	63,62	56,12	42,42	37,42
Polyol 3	-	21,21	18,71	42,42	37,42
Polyol 5	-	-	10	-	10
KV	8,88	8,88	8,88	8,88	8,88
Xúc tác 1	1	1	1	1	1
Chất liên kết ngang	2,49	2,49	2,49	2,49	2,49
HS	2	2	2	2	2
Chất hoạt động bề mặt	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
nước	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Đặc tính cơ học					
Tỷ trọng (g/cm ³)	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50

Độ cứng (Trụ A)	52	51	51	50	49
Độ bền kéo căng (N/mm ²)	5,6	5,4	5,7	5,8	6,1
Sự lưu độ bền kéo căng sau 21 ngày thủy phân (% giá trị ban đầu)	-	109	118	107	111
Sự lưu độ bền kéo căng sau 28 ngày thủy phân (% giá trị ban đầu)	14	63	126	84	110

Công thức để ngoài

	C4	C5	C6	Ví dụ 3
Polyol 1	90	60	45	40
Polyol 4	-	-	45	40
Polyol 6	-	30	-	10
KV	4,5	4,5	4,5	4,5
Xúc tác 1	1,5	1,5	1,5	1,5
Chất liên kết ngang	1	1	1	1
HS	2	2	2	2
Chất dẻo hóa	3	3	3	3
Nước	0,05	0,05	0,05	0,05
Đặc tính cơ học				
Tỷ trọng (g/cm ³)	1,0	1,0	1,0	1,0
Độ cứng (trụ A)	64	63	63	64
Mài mòn (mm ³)	52	54	47	87
Mài mòn sau 21 ngày thủy phân (mm ³)	57	94	61	90
Mài mòn sau 28 ngày thủy phân (mm ³)	113	188	81	100
Mài mòn sau 35 ngày thủy phân (mm ³)	283	313	187	137
Độ bền kéo căng (N/mm ²)	14,2	13,2	13,7	12,9
Sự lưu độ bền kéo căng sau 21 ngày thủy phân (% giá trị ban đầu)	91	88	110	109
Sự lưu độ bền kéo căng sau 28 ngày thủy phân (% giá trị ban đầu)	71	58	82	115
Sự lưu độ bền kéo căng sau 35 ngày thủy phân (% giá trị ban đầu)	37	20	56	94

Công thức tỷ trọng đơn

	C7	Ví dụ 4
Polyol 1	91,05	56,15
Polyol 4	-	25
Polyol 6	-	10
MKV	5	5
Xúc tác 1	0,9	0,9
Xúc tác 2	0,3	0,3
HS	2	2
Niax L5305	0,3	0,3
Nước	0,35	0,35
Đặc tính cơ học		
Tỷ trọng (g/cm ³)	0,6	0,63
Độ cứng (trụ A)	44	46
Mài mòn (mm ³)	242	50
Mài mòn sau 21 ngày thủy phân (mm ³)	450	120
Mài mòn sau 28 ngày thủy phân (mm ³)	569	194
Mài mòn sau 35 ngày thủy phân (mm ³)	bị phá hủy	313
Độ bền kéo căng (N/mm ²)	6,8	6,3
Sự lưu độ bền kéo căng sau 21 ngày thủy phân (% giá trị ban đầu)	79	110
Sự lưu độ bền kéo căng sau 28 ngày thủy phân (% giá trị ban đầu)	40	102
Sự lưu độ bền kéo căng sau 35 ngày thủy phân (% giá trị ban đầu)	bị phá hủy	86

Có thể thấy rằng vật đúc polyuretan polyeste theo sáng chế thể hiện lão hóa vì thủy phân vượt trội. Đặc biệt khi axit dime được ứng dụng thêm khả năng chống thủy phân còn tăng. Ngược lại, axit dime được dùng mà không có polyol (b1) khả năng chống thủy phân không thể tăng.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình sản xuất vật đúc polyuretan, trong đó:

- a) polyisoxyanat hữu cơ được trộn với:
- b) polyol bao gồm polyesterol,
- c) chất tạo bọt tùy ý,
- d) chất kéo dài mạch và/hoặc chất liên kết ngang,
- e) chất xúc tác amin,
- f) carbodiimit có công thức chung $Z-N=C=N-Z$, trong đó Z là gốc hữu cơ và nguyên tử nitơ của nhóm carbodiimit $-N=C=N-$ liên kết với nguyên tử cacbon bậc ba hoặc nguyên tử cacbon của hệ thơm mà tại các vị trí trên vòng liên kề với liên kết C-N trong hệ thơm mang gốc hữu cơ liên kết qua nguyên tử cacbon bậc hai hoặc bậc ba với hệ thơm,
- g) ít nhất một thành phần được chọn từ nhóm bao gồm (i) este của axit carboxylic đơn chức, và (ii) este của axit carboxylic đa chức, hằng số phân ly (đầu tiên) (pK) của mỗi axit nằm trong khoảng 0,5 đến 5, và tùy ý
- h) các chất bổ trợ và/hoặc các chất phụ gia khác,

để tạo thành hỗn hợp phản ứng, hỗn hợp được đưa vào khuôn và thực hiện phản ứng để tạo thành vật đúc polyuretan, trong đó tổng trọng lượng của các polyesterol (b1), (b2) và (b3) bao gồm:

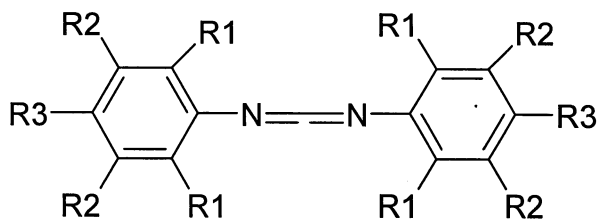
15 đến 60% trọng lượng là polyesterol (b1) thu được bằng cách este hóa axit dicarboxylic béo có 2 đến 10 nguyên tử cacbon và ít nhất một rượu chức cao có 5 đến 20 nguyên tử cacbon và tùy ý một rượu chức cao có 2 đến 4 nguyên tử cacbon trong đó ít nhất 20% theo trọng lượng của rượu chức cao hơn là rượu chức cao có 5 hoặc nhiều nguyên tử cacbon, trên cơ sở tổng lượng rượu chức cao trong thành phần (b1), và

20 đến 80% theo trọng lượng là polyesterol (b2) thu được bằng cách este hóa axit dicarboxylic béo hoặc thơm có 2 đến 10 nguyên tử cacbon và ít nhất một rượu chức cao hơn có 2 đến 4 nguyên tử cacbon và nhỏ hơn 20% theo trọng lượng ít nhất là một

rượu chức cao hơn có 5 hoặc nhiều nguyên tử cacbon, trên cơ sở tổng lượng rượu chức cao hơn trong thành phần (b2), và

5 đến 20% theo trọng lượng là polyesterol khác (b3) trong đó thành phần axit bao gồm ít nhất một axit dime.

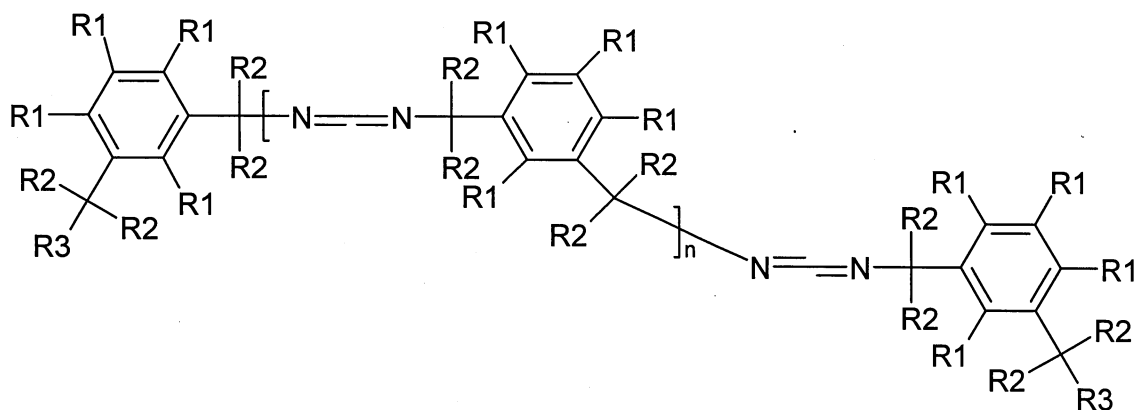
2. Quy trình theo điểm 1, trong đó hợp chất có công thức chung (1),



[1]

trong đó R1 là nhóm isopropyl hoặc isobutyl và mỗi R2 và R3 là nguyên tử hydro hoặc gốc hữu cơ, được dùng làm carbodiimide (f).

3. Quy trình theo điểm 1, trong đó hợp chất có công thức chung (2),



[2]

trong đó các gốc R1 giống nhau hoặc khác nhau và mỗi gốc là gốc hữu cơ, tốt hơn là nguyên tử hydro,

các gốc R2 giống nhau hoặc khác nhau và mỗi gốc là gốc alkyl, tốt hơn là nhóm methyl, và

các gốc R3 giống nhau hoặc khác nhau và mỗi gốc là nguyên tử hydro, gốc alkyl hoặc được chọn từ nhóm bao gồm các gốc -NCO, -NHCONHR⁴, -NHCONR⁴R⁵ và -NHCOOR⁶, mà R⁴ và R⁵ giống nhau hoặc khác nhau và mỗi gốc là gốc alkyl, xycloalkyl hoặc aralkyl và R⁶ là R⁴ hoặc gốc alkoxypolyoxalkylen, và

n là số nguyên nằm trong khoảng từ 0 đến 10,

được dùng làm carbodiimit (f).

4. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó carbodiimit có các nhóm phản ứng với isoxyanat.

5. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó carbodiimit có các nhóm polyete thu được bằng cách polyme hóa alkylen oxit.

6. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó hàm lượng carbodiimit (f) nằm trong khoảng 0,1 đến 5 phần trọng lượng, tính theo tổng trọng lượng các hợp chất (b) đến (g).

7. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó este của axit carboxylic đơn chức (i), và/hoặc este của axit carboxylic đa chức (ii) bao gồm (g1) ít nhất một este của axit carboxylic đơn chức (i), và/hoặc este của axit carboxylic đa chức (ii) axit có hằng số phân ly (đầu tiên) (pK) nằm trong khoảng từ 0,5 đến 4 và (g2) một este vòng.

8. Quy trình theo điểm 7, trong đó tỷ lệ giữa hợp chất (g1) và hợp chất (g2) nằm trong khoảng từ 1 : 15 đến 15 với 1.

9. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 8, trong đó tổng hàm lượng hợp chất (g), tính theo tổng trọng lượng các hợp chất (a) đến (h) nằm trong khoảng 0,01 đến 10% theo trọng lượng.

10. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 9, trong đó polyesterol bao gồm polyesterol (b3) và trong đó polyesterol (b3) thu được bằng cách cho axit dime, tùy ý diaxit thơm hoặc béo có 2 đến 15 nguyên tử cacbon phản ứng với ít nhất một rượu chức cao có 2 đến 20 nguyên tử cacbon..

11. Quy trình theo điểm 10, trong đó axit dime thu được bằng cách dime hóa axit béo không no.

12. Quy trình theo điểm 10 hoặc 11, trong đó hàm lượng của axit dime, tính theo tổng lượng axit dime và axit thơm hoặc béo trong polyesterol có từ 2 đến 20 nguyên tử cacbon (b3) là ít nhất 10% theo mol.

13. Vật đúc polyuretan thu được bằng quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 12.
14. Vật đúc polyuretan theo điểm 13, trong đó vật đúc này là đế giày.