



(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)



1-0026842

(51)⁷ C08L 23/10; C08J 3/24

(13) B

(21) 1-2016-03424

(22) 12/03/2015

(86) PCT/US2015/020123 12/03/2015

(87) WO2015/138692 17/09/2015

(30) 14/211,387 14/03/2014 US

(45) 25/12/2020 393

(43) 26/12/2016 345A

(73) FINA TECHNOLOGY, INC. (US)

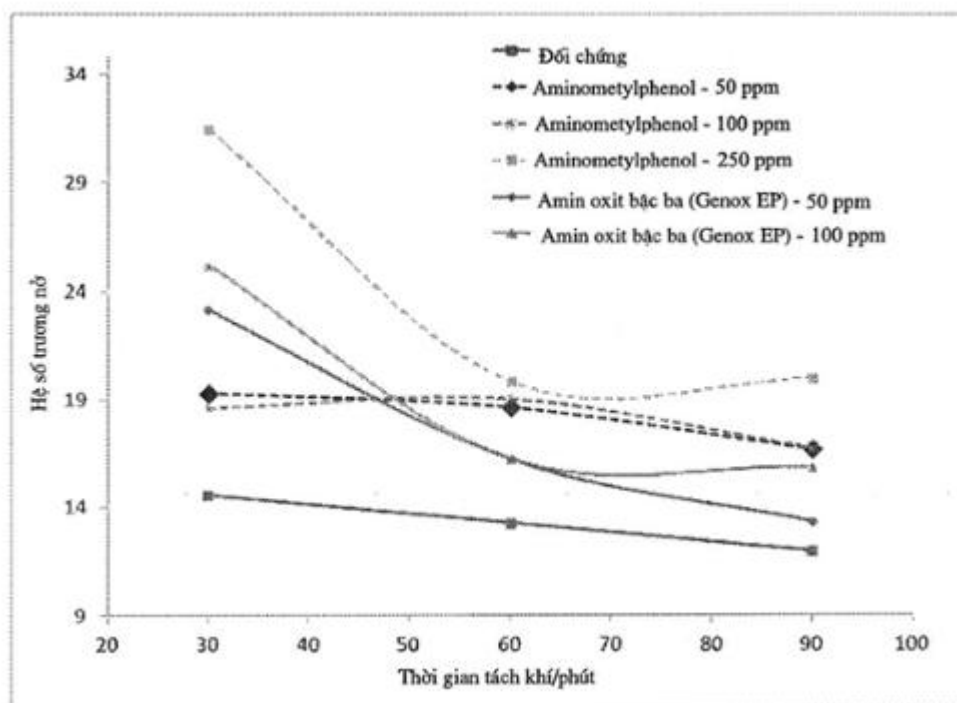
P.O. Box 674412, Houston, TX 77267-4412, United States of America

(72) WANG, Wei (CN); KNOEPPEL, David (US); BLUHM, Madison (US).

(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT POLYSTYREN CHỊU VA ĐẬP

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất polystyren chịu va đập bao gồm bước tạo ra hệ thống phản ứng polystyren chịu va đập (HIPS), trong đó hệ thống phản ứng HIPS này có thiết bị tách khí nằm sau thiết bị phản ứng và đưa chất làm chậm vào hệ thống phản ứng HIPS trước thiết bị tách khí.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất polystyren chịu va đập và các polyme được gia cường bằng thể đàn hồi khác của các hợp chất vinyl thơm (gọi chung là “HIPS”).

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các polyme được gia cường bằng thể đàn hồi của các hợp chất vinyl thơm, HIPS (high impact polystyrene - polystyren chịu va đập), như styren, alpha-methylstyren và styren được thể bởi vòng đã được phát hiện ra là có ứng dụng thương mại rộng rãi. Ví dụ, các polyme styren được gia cường bằng thể đàn hồi có các hạt riêng rẽ của thể đàn hồi liên kết ngang phân tán trong khắp chất nền polyme styren có thể là hữu ích đối với nhiều ứng dụng khác nhau bao gồm các ứng dụng bao gói thực phẩm, vật dụng văn phòng, các điểm trưng bày quảng cáo và các khu vực mua hàng, đồ gia dụng và hàng tiêu dùng, vách ngăn xây dựng, và bao gói mỹ phẩm. Việc đưa thể đàn hồi vào chất nền styren dẫn đến việc cải thiện một loạt tính chất vật lý và cơ học (ví dụ, độ bền chịu va đập) và các polyme như vậy được gọi chung là các polystyren chịu va đập.

Tính hữu dụng của một HIPS cụ thể tùy thuộc vào việc polyme có sự kết hợp của một vài tính chất cơ học, nhiệt, và/hoặc vật lý khiến cho vật liệu này trở nên thích hợp đối với một ứng dụng cụ thể. Các tính chất này phần nào có liên quan đến mức độ đưa chất đàn hồi vào chất nền polyme. Có nhiều yếu tố trong quá trình trùng hợp có thể ảnh hưởng đến các tính chất của polyme. Một trong số các yếu tố như vậy là mức độ liên kết ngang trong pha cao su mà có thể được phản ánh bằng hệ số trương nở thấp, có thể dẫn đến việc làm giảm độ bền chịu va đập, và độ bền chống rạn nứt do ứng suất môi trường.

Việc liên kết ngang một phần có thể là điều mong muốn để cho cao su có tính nhớt từ thấp đến trung bình nhằm làm ổn định hình thái học hạt cao su thông qua quy trình tách khí. Tuy nhiên, việc tạo liên kết ngang dư thừa có thể làm thay đổi tính đàn hồi của pha đàn hồi và có ảnh hưởng bất lợi đến các tính chất cuối của

HIPS như độ bền chịu va đập và độ bền chống rạn nứt do ứng suất môi trường. Một ví dụ thể hiện mối liên quan giữa mật độ liên kết ngang của cao su và độ bền chống rạn nứt do ứng suất môi trường ESCR (environmental stress cracking resistance) được minh họa trên Fig.1, trong đó mật độ liên kết ngang được xác định gián tiếp thông qua hệ số trương nở và ESCR thông qua biến dạng dư tại thời điểm phá hoại.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp sản xuất polystyren chịu va đập bao gồm bước chuẩn bị hệ thống phản ứng polystyren chịu va đập (HIPS), trong đó hệ thống phản ứng HIPS này có thiết bị tách khí nằm sau thiết bị phản ứng và đưa chất làm chậm vào hệ thống phản ứng HIPS trước thiết bị tách khí.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Nhằm hiểu rõ hơn sáng chế và các ưu điểm của nó, phần mô tả vắn tắt dưới đây liên quan tới các hình vẽ và phần mô tả chi tiết sáng chế, trong đó các số chỉ dẫn giống nhau biểu thị các chi tiết giống nhau.

Fig.1 là đồ thị thể hiện mối quan hệ biến dạng dư tại thời điểm phá hoại (%) theo hệ số trương nở như được thể hiện trong ấn phẩm: Journal of Applied Polymer Science 121, 2011, 1697.

Fig.2 là đồ thị thể hiện mối quan hệ thời gian tách khí tính theo phút theo hệ số trương nở và Mz như được mô tả trong ví dụ 1.

Fig.3 là đồ thị thể hiện mối quan hệ thời gian tách khí tính theo phút theo hệ số trương nở như được mô tả trong ví dụ 2.

Mô tả chi tiết sáng chế

Cần phải hiểu ngay từ đầu là mặc dù việc minh họa một hoặc nhiều phương án được đưa ra dưới đây, song các hệ thống và/hoặc phương pháp được mô tả này có thể được thực hiện nhờ sử dụng nhiều kỹ thuật bất kỳ, hiện đã biết hoặc hiện có. Phần mô tả sẽ không nhằm mục đích giới hạn phạm vi của sáng chế mà chỉ nhằm minh họa các phương án thực hiện, các hình vẽ, và các kỹ thuật được minh họa dưới đây, bao gồm các dấu hiệu làm ví dụ và các phương án thực hiện được minh

họa và được mô tả trong phần mô tả, nhưng có thể được cải biến nằm trong phạm vi của Yêu cầu bảo hộ kèm theo cùng với các biến thể đầy đủ tương đương của chúng.

HIPS là chữ viết tắt chỉ polyme vinyl thơm được gia cường bằng thể đàn hồi bất kỳ. Các monome vinyl thơm có thể bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, styren, alpha-methylstyren và styren được thế bởi vòng. HIPS có thể còn bao gồm các comonome, bao gồm methylstyren; styren đã được halogen hoá; styren đã alkyl hóa; acrylonitril; các este của axit (met)acrylic cùng với các rượu có 1 tới 8 nguyên tử cacbon; các hợp chất N-vinyl như vinylcarbazol, anhydrit maleic; các hợp chất chứa hai liên kết đôi có thể trùng hợp được như divinylbenzen hoặc butandiol diacrylat; hoặc các hỗn hợp của chúng. Comonome này có thể có mặt với lượng hữu hiệu để mang lại cho chế phẩm này một hoặc nhiều tính chất được mong muốn cho người sử dụng. Lượng hữu hiệu này có thể xác định được bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này với sự trợ giúp của phần mô tả này. Ví dụ, comonome này có thể có mặt trong chế phẩm polyme styren với lượng nằm trong khoảng từ 1% khối lượng đến 99,9% khối lượng tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp phản ứng, theo phương án khác là nằm trong khoảng từ 1% khối lượng đến 90% khối lượng, theo phương án khác là nằm trong khoảng từ 1% khối lượng đến 50% khối lượng.

Chất đàn hồi thường được gắn chìm trong chất nền polystyren. Ví dụ về các chất đàn hồi gồm các monome dien liên hợp bao gồm, mà không chỉ giới hạn ở, 1,3-butadien, 2-metyl-1,3-butadien, 2-clo-1,3-butadien, 2-metyl-1,3-butadien, và 2-clo-1,3-butadien. Theo cách khác, HIPS chứa monome dien liên hợp béo làm thể đàn hồi. Ví dụ không nhằm giới hạn về các monome dien liên hợp béo thích hợp bao gồm các dien có 4 tới 9 nguyên tử cacbon như monome butadien. Các hỗn hợp hoặc các copolyme của các monome dien cũng có thể được sử dụng. Tương tự, các hỗn hợp hoặc tổ hợp của một hoặc nhiều thể đàn hồi có thể được sử dụng. Theo một phương án, thể đàn hồi này bao gồm homopolyme của monome dien, theo cách khác, thể đàn hồi này bao gồm polybutadien. Thể đàn hồi này có thể có mặt trong HIPS với lượng hữu hiệu để tạo ra một hoặc nhiều tính chất được mong muốn cho người sử dụng. Lượng hữu hiệu này có thể xác định được bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này với sự trợ giúp của phần mô tả này. Ví dụ, thể đàn hồi

này có thể có mặt trong HIPS với lượng nằm trong khoảng từ 1% khối lượng đến 20% khối lượng, theo phương án khác là nằm trong khoảng từ 2% khối lượng đến 15% khối lượng, theo phương án khác là nằm trong khoảng từ 5% khối lượng đến 11% khối lượng tính theo tổng khối lượng của HIPS.

Theo một phương án, HIPS thích hợp để dùng theo sáng chế có thể có tốc độ dòng nóng chảy nằm trong khoảng từ 1 g/10 phút đến 40 g/10 phút, theo phương án khác là nằm trong khoảng từ 1,5 g/10 phút đến 20 g/10 phút, theo phương án khác là nằm trong khoảng từ 2 g/10 phút đến 15 g/10 phút khi được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D-1238; độ bền va đập nằm trong khoảng từ 5 inơ-pao (0,56 Nm) đến 200 inơ-pao (22,59 Nm), theo phương án khác là nằm trong khoảng từ 50 inơ-pao (5,64 Nm) đến 180 inơ-pao (20,33 Nm), theo phương án khác là nằm trong khoảng từ 100 inơ-pao (11,29 Nm) đến 150 inơ-pao (16,94 Nm) khi được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D-3029; độ bền va đập Izod nằm trong khoảng từ 0,4 fút-pao/inơ (0,54 Nm) đến 5 fút-pao/inơ (6,75 Nm), theo phương án khác là nằm trong khoảng từ 1 fút-pao/inơ (1,35 Nm) đến 4 fút-pao/inơ (5,40 Nm), theo phương án khác là nằm trong khoảng từ 2 fút-pao/inơ (2,70 Nm) đến 3,5 fút-pao/inơ (4,72 Nm) khi được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D-256; độ bền kéo nằm trong khoảng từ 2000 psi (13800 KPa) đến 10000 psi (69000 KPa), theo phương án khác là nằm trong khoảng từ 2800 psi (19320 KPa) đến 8000 psi (55200 KPa), theo phương án khác là nằm trong khoảng từ 3000 psi (20700 KPa) đến 5000 psi (34500 KPa) khi được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D-638; mô đun kéo nằm trong khoảng từ 100000 psi (690000 KPa) đến 500000 psi (3450000 KPa), theo phương án khác là nằm trong khoảng từ 200000 psi (1380000 KPa) đến 450000 psi (3105000 KPa), theo phương án khác là nằm trong khoảng từ 250000 psi (1725000 KPa) đến 380000 psi (2622000 KPa) khi được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D-638; độ giãn dài nằm trong khoảng từ 0,5% đến 90%, theo phương án khác là nằm trong khoảng từ 5% đến 70%, theo phương án khác là nằm trong khoảng từ 35% đến 60% khi được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D-638; độ bền chịu uốn nằm trong khoảng từ 3000 psi (20700 KPa) đến 15000 psi (103500 KPa), theo phương án khác là nằm trong khoảng từ 4000 psi (27600 KPa) đến 10000 psi (69000 KPa), theo phương án khác là nằm trong khoảng từ 6000 psi (41400 KPa) đến 9000 psi

(62100 KPa) khi được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D-790; mô đun uốn nằm trong khoảng từ 200000 psi (1380000 KPa) đến 500000 psi (3450000 KPa), theo phương án khác là nằm trong khoảng từ 230000 psi (1587000 KPa) đến 400000 psi (2760000 KPa), theo phương án khác là nằm trong khoảng từ 250000 psi (1725000 KPa) đến 350000 psi (2415000 KPa) khi được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D-790; giới hạn biến dạng nhiệt ủ nằm trong khoảng từ 180°F (82,2°C) đến 215°F (101,7°C), theo phương án khác là nằm trong khoảng từ 185°F (85°C) đến 210°F (98,9°C), theo phương án khác là nằm trong khoảng từ 190°F (87,8°C) đến 205°F (96,1°C) khi được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D-648; nhiệt độ hóa mềm Vicat nằm trong khoảng từ 195°F (90,6°C) đến 225°F (107,2°C), theo phương án khác là nằm trong khoảng từ 195°F (90,6°C) đến 220°F (104,4°C), theo phương án khác là nằm trong khoảng từ 200°F (93,3°C) đến 215°F (101,7°C) khi được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D-1525; và độ bóng 60° nằm trong khoảng từ 30 đến 100, theo phương án khác là nằm trong khoảng từ 40 đến 98, theo phương án khác là nằm trong khoảng từ 50 đến 95 khi được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D-523.

Theo một phương án, phản ứng trùng hợp để tạo ra HIPS có thể được tiến hành theo quy trình trùng hợp dung dịch hoặc trùng hợp khối. Quá trình trùng hợp khối, còn được gọi là quá trình polyme hóa khối dùng để chỉ quá trình trùng hợp của monome mà không có mặt của môi trường bất kỳ khác với monome này và chất xúc tác hoặc chất khơi mào quá trình trùng hợp. Quá trình trùng hợp dung dịch chỉ quy trình trùng hợp trong đó các monome và chất khơi mào quá trình trùng hợp được hòa tan trong dung môi lỏng không monome vào lúc bắt đầu phản ứng trùng hợp. Chất lỏng này thường cũng là một dung môi cho polyme hoặc copolyme thu được.

Quy trình trùng hợp có thể là quy trình kiểu từng mẻ hoặc quy trình liên tục. Theo một phương án, phản ứng trùng hợp có thể được tiến hành áp dụng quy trình sản xuất liên tục trong thiết bị trùng hợp bao gồm một thiết bị phản ứng đơn hoặc nhiều thiết bị phản ứng. Ví dụ, chế phẩm polyme có thể được điều chế nhờ sử dụng thiết bị phản ứng kiểu dòng hướng lên. Các thiết bị phản ứng và các điều kiện để tạo ra chế phẩm polyme đã được mô tả trong patent Mỹ số 4,777,210.

Theo một phương án khác nữa, phản ứng trùng hợp có thể được tiến hành trong nhiều thiết bị phản ứng với mỗi thiết bị phản ứng có một khoảng nhiệt độ tối ưu. Ví dụ, phản ứng trùng hợp có thể được tiến hành trong hệ thống thiết bị phản ứng sử dụng thiết bị phản ứng trùng hợp thứ nhất và thứ hai là các thiết bị phản ứng kiểu thùng có khuấy liên tục CSTR (Continuously Stirred Tank Reactor) hoặc các thiết bị phản ứng kiểu dòng lý tưởng. Theo một phương án, thiết bị phản ứng trùng hợp để tạo ra HIPS theo sáng chế bao gồm nhiều thiết bị phản ứng có thể có thiết bị phản ứng thứ nhất (ví dụ, CSTR), còn được gọi là thiết bị phản ứng tiền trùng hợp, và thiết bị phản ứng thứ hai (ví dụ, CSTR hoặc thiết bị kiểu dòng lý tưởng).

Dòng tháo sản phẩm từ thiết bị phản ứng thứ nhất có thể được nhắc đến trong phần mô tả dưới tên gọi chất tiền trùng hợp. Khi chất tiền trùng hợp này đạt mức độ chuyển hóa được mong muốn, nó có thể được cho đi qua phương tiện gia nhiệt vào thiết bị phản ứng thứ hai để trùng hợp tiếp. Dòng tháo sản phẩm đã trùng hợp từ thiết bị phản ứng thứ hai này có thể được xử lý tiếp và đã được mô tả chi tiết trong các ấn phẩm chuyên ngành. Khi hoàn thành phản ứng trùng hợp, HIPS được thu hồi từ thiết bị phản ứng thứ hai và sau đó được xử lý như cho qua quá trình tách khí.

Mặc dù không muốn gắn liền với lý thuyết, song điều tin chắc là phản ứng tạo liên kết ngang có thể xảy ra trong pha đàn hồi khi khối polyme nóng chảy chạy qua bộ phận tách khí của thiết bị phản ứng trùng hợp. Việc tiếp xúc với nhiệt độ tương đối cao trong bộ phận tách khí (kể cả bộ gia nhiệt sơ bộ cho quá trình tách khí) có thể khơi mào việc tạo liên kết ngang của chất đàn hồi, như các mạch polybutadien, thông qua cơ chế gốc tự do.

Theo một phương án của sáng chế, số lượng liên kết ngang (khi được đo bằng hệ số trương nở của HIPS) có thể được kiểm soát bằng cách thêm chất làm chậm hóa học vào khối polyme nóng chảy trước khi tách khí để làm chậm phản ứng tạo liên kết ngang. Theo các phương án nhất định của sáng chế, do bản chất gốc tự do của phản ứng tạo liên kết ngang, nên chất làm chậm tạo liên kết ngang có thể là một tác nhân chuyển mạch. Theo một phương án, tác nhân chuyển mạch có thể là mercaptan, thiol, hoặc halocacbon, như cacbon tetraclorea, và các hỗn hợp của chúng. Ví dụ về tác nhân chuyển mạch mercaptan bao gồm n-octyl mercaptan, t-

octyl mercaptan, n-dexyl mercaptan, n-dodexyl mercaptan (NDM), t-dodexyl mercaptan, tridexyl mercaptan, tetradexyl mercaptan, n-hexadexyl mercaptan, t-nonyl mercaptan, etyl mercaptan, isopropyl mercaptan, t-butyl mercaptan, xyclohexyl mercaptan, benzyl mercaptan và hỗn hợp của chúng. Etylbenzen là một phương án tùy chọn khác để làm tác nhân chuyển mạch của chất làm chậm. Theo các phương án nhất định của sáng chế, nồng độ của tác nhân chuyển mạch được bổ sung vào khối polyme nóng chảy nằm trong khoảng từ 50 đến 150 ppm (theo khối lượng), 50 đến 1000 ppm (theo khối lượng) hoặc nằm trong khoảng từ 1 ppm đến 1% (theo khối lượng). Theo cách khác, chất làm chậm có thể là chất tẩy tạp gốc tự do như chất chống oxy hóa phenol. Chất làm chậm này cũng có thể chất đồng liên kết ngang, được chọn từ monome (met)acrylic đa chức, hợp chất alyl hoặc muối kim loại của axit monocarboxylic không no. Việc sử dụng chất đồng liên kết ngang cùng với chất làm chậm phenol không những làm chậm sự lưu hóa sớm trong pha đàn hồi mà còn làm giảm mô đun đàn hồi và làm tăng độ giãn dài của cao su. Chất làm chậm này cũng có thể cải thiện hiệu quả sử dụng cao su và các tính chất vật lý của HIPS. Chất làm chậm tạo liên kết ngang được chọn có thể là một trong số các tác nhân chuyển mạch, chất tẩy tạp gốc tự do hoặc các chất đồng phản ứng hoặc hỗn hợp bất kỳ của chúng. Theo các phương án nhất định của sáng chế, nồng độ của chất tạo liên kết ngang được bổ sung vào khối polyme nóng chảy nằm trong khoảng từ 50 đến 150 ppm (theo khối lượng), 50 đến 1000 ppm (theo khối lượng) hoặc nằm trong khoảng từ 1 ppm đến 1% (theo khối lượng).

Theo một phương án khác của sáng chế, chất làm chậm này là amin oxit bậc ba, như N,N,N-trialkylamin oxit, trong đó ít nhất một N là nhóm metyl và các N còn lại là các mạch béo no có 14 tới 24 nguyên tử cacbon. Theo một phương án của sáng chế, một N là nhóm metyl và hai N còn lại là các mạch béo no có 14 tới 24 nguyên tử cacbon. Theo các phương án nhất định, amin oxit bậc ba có thể được đưa vào trước thiết bị tách khí cùng với việc sử dụng dung môi như dung môi béo hoặc thơm. Các ví dụ về chúng lần lượt là heptan hoặc etylbenzen. Dung dịch amin oxit bậc ba/dung môi có thể là đồng nhất hoặc huyền phù. Theo các phương án nhất định của sáng chế, nồng độ của amin oxit bậc ba được bổ sung vào khối polyme

nóng chảy nằm trong khoảng từ 50 đến 150 ppm (theo khối lượng), 50 đến 1000 ppm (theo khối lượng) hoặc nằm trong khoảng từ 1 ppm đến 1% (theo khối lượng).

Theo một phương án khác nữa, thay vì amin oxit bậc ba, một amin bậc ba có thể được sử dụng làm chất làm chậm. Mặc dù không muốn gắn liền với lý thuyết, song điều tin chắc là với sự có mặt của các peroxit và oxy và dưới nhiệt độ cao, các amin oxit bậc ba được tạo ra từ amin tương ứng. Một ví dụ về amin bậc ba như vậy là 2,6-di-tert-butyl -4-(dimethylamino)methylphenol. Theo các phương án nhất định của sáng chế, nồng độ của amin bậc ba được bổ sung vào khối polyme nóng chảy nằm trong khoảng từ 50 đến 150 ppm (theo khối lượng), 50 đến 1000 ppm (theo khối lượng) hoặc nằm trong khoảng từ 1 ppm đến 1% (theo khối lượng).

Theo các phương án nhất định của sáng chế, hệ số trương nở của HIPS được cải thiện 15 tới 25 đơn vị so với khi không sử dụng chất làm chậm.

Theo một phương án, HIPS cũng có thể bao gồm các chất phụ gia khi cần để mang lại các tính chất vật lý được mong muốn, như, làm tăng độ bóng hoặc màu sắc. Ví dụ về các chất phụ gia bao gồm, mà không chỉ giới hạn ở, các chất làm ổn định, bột talc, chất chống oxy hóa, chất làm ổn định UV, chất làm trơn, chất dẻo hoá, chất kiểm soát tia cực tím, chất oxy hóa, chất chống oxy hóa, chất chống tĩnh điện, chất hấp thụ ánh sáng tia cực tím, chất làm chậm ngọn lửa, dầu gia công, chất chống dính khuôn, chất tạo màu, chất màu/thuốc nhuộm, chất độn, và các chất tương tự. Các chất phụ gia này có thể được sử dụng hoặc là ở dạng đơn lẻ hoặc dưới dạng kết hợp để tạo ra các chế phẩm có công thức thành phần khác nhau. Ví dụ, chất làm ổn định hoặc chất ổn định có thể được sử dụng để giúp cho việc bảo vệ chế phẩm polyme không bị thoái biến do tiếp xúc quá mức với nhiệt độ và/hoặc ánh sáng tia cực tím. Các chất phụ gia có thể được bổ sung sau khi thu hồi HIPS, ví dụ, trong quá trình hóa hợp như tạo viên.

Các chất phụ gia này có thể được dùng với lượng hữu hiệu để mang lại các tính chất được mong muốn. Lượng bổ hữu hiệu và các quy trình để đưa các chất phụ gia vào các chế phẩm polyme là đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này. Ví dụ, các chất phụ gia có thể có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 0,1% khối lượng đến 50% khối lượng, theo phương án khác là nằm trong khoảng từ 1 % khối lượng đến 40% khối lượng, theo phương án khác là nằm

trong khoảng từ 2% khối lượng đến 30% khối lượng tính theo tổng khối lượng của chế phẩm.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các phương án đã được mô tả một cách tổng quát, các ví dụ nêu dưới đây được đưa ra dưới dạng các phương án cụ thể và để minh họa việc thực hiện và các ưu điểm của sáng chế. Cần phải hiểu rằng các ví dụ này được đưa ra chỉ nhằm mục đích minh họa và không nhằm giới hạn phần mô tả hoặc Yêu cầu bảo hộ theo cách bất kỳ.

Ví dụ 1

Mẻ trùng hợp HIPS được thực hiện để thử nghiệm hiệu lực của Saret SR516, nó là hỗn hợp của chất đồng phản ứng và chất làm chậm sự lưu hóa sớm có bán từ hãng Sartomer. Mẻ trùng hợp HIPS được thực hiện với công thức thành phần và các điều kiện như được liệt kê trong bảng 1. SR516 (1000 ppm tính theo khối lượng liệu cấp) được hòa tan trước trong etylbenzen (EB) và được bổ sung vào hỗn hợp phản ứng 15 phút trước khi kết thúc phản ứng trùng hợp với mức độ chuyển hóa được mong muốn (70~75%). Sau phản ứng kiểu từng mẻ này, polyme được tách khí (để loại bỏ các monome tồn dư và các thành phần dễ bay hơi khác) trong lò chân không ở 225°C và áp suất nhỏ hơn 10 torr (1333 Pa). Polyme sản phẩm đã được tách khí này sau đó được đo hệ số trương nở.

Bảng 1. Công thức thành phần và các điều kiện vận hành của mẻ trùng hợp HIPS

RPM	150
Loại chất khơi mào	Lupesrol 233-M75
Profin nhiệt độ (°C)	110 (30 phút), 130 (3 giờ), 150 (1 giờ) hoặc đạt mức độ chuyển hóa 70%
Nồng độ chất khơi mào (ppm)	225
Styren (% khối lượng)	91,6
Nồng độ liệu cấp cao su (% khối lượng) *	6,4 (Lanxess Taktene 550 hoặc Firestone D55)

Dầu khoáng trong liệu cấp (%khối lượng)	20
Irganox 1076 (ppm)	800

* Nồng độ cao su trong polyme sản phẩm phụ thuộc vào mức độ chuyển hóa thực tế sau khi trùng hợp và tách khí

Mức tạo liên ngang của cao su trong HIPS được đánh giá bằng cách làm trương nở pha gel trong toluen. Pha gel là hỗn hợp gồm PB đã ghép hợp PS, PB và PS đã liên kết ngang một phần nằm trong các hạt cao su, nó được xác định sau khi loại bỏ chất nền PS bằng cách hoà tan. Trong phần mô tả, thuật ngữ "hệ số trương nở" được dùng để chỉ số đo gián tiếp mật độ liên kết ngang của cao su, tức là mức trương nở càng lớn, mức liên kết ngang PB càng thấp.

Trong một thử nghiệm riêng, SR516 được thay thế bằng NDM và tất cả các dấu hiệu còn lại đều là không đổi. So với phản ứng đường cơ sở không sử dụng chất làm chậm, cả hai thử nghiệm sử dụng SR516 và NDM đều có hệ số trương nở cao (tiêu chuẩn đánh giá mức tạo liên kết ngang trong các hạt cao su của HIPS) với cùng một thời gian tách khí. Hệ số trương nở từ mẻ phản ứng SR516 luôn đứng đầu trong cả ba lần tách khí. Các kết quả GPC đã chứng tỏ rằng các trọng lượng phân tử của pha polystyren từ phản ứng sử dụng SR516 là tương ứng với phản ứng đường cơ sở trong khi phản ứng sử dụng NDM tạo ra các trọng lượng phân tử thấp hơn được mong đợi. Các kết quả của ví dụ 1 có thể thấy được trong Fig.2.

Ví dụ 2

Các mẻ phản ứng HIPS tương tự như Ví dụ 1 được thực hiện để thử nghiệm hiệu lực của 2,6-đi-tert-butyl-4-(đimetyl-amino)metyl phenol (hoặc, aminometylphenol). Trong một thử nghiệm, 50 ppm (tính theo liệu cấp) của aminometylphenol (hòa tan trong EB) được cấp vào phản ứng HIPS 15 phút trước khi kết thúc phản ứng và trước khi tách khí. Hệ số trương nở được kiểm tra theo thời gian tách khí, là một số đo gián tiếp sự thay đổi mật độ liên kết ngang của cao su trong quá trình tách khí. Cùng với việc bổ sung aminometylphenol, hệ số trương nở của các hạt cao su được lưu giữ trong khoảng thời gian tách khí từ 16 tới 90 phút. So với đối chứng (không sử dụng chất làm chậm hóa học), aminophenol có tính năng làm chậm tạo liên kết ngang một cách rõ rệt. Trong một thử nghiệm khác,

nồng độ cao của aminometylphenol (1000 ppm, tính theo liệu cấp) được bổ sung vào phản ứng này. Không thu hồi được gel cao su sau khi ly tâm và không thể xác định được hệ số trương nở.

Mức độ ảnh hưởng của nồng độ aminometylphenol tới mức tạo liên kết ngang cao su cũng được nghiên cứu. Các kết quả đã cho thấy (Fig.3) rằng 50~100 ppm aminophenol có thể làm tăng hệ số trương nở lên tới 5 đơn vị ngay cả với thời gian tách khí dài nhất. Việc sử dụng nồng độ thấp dẫn đến việc làm giảm hiệu quả về hệ số trương nở. Mặt khác, nồng độ cao hơn của aminophenol cho phép có được hệ số trương nở cao tới 32. Các kết quả này phù hợp với sự quan sát ban đầu khi 1000 ppm aminophenol được sử dụng, hệ số trương nở không thể đo được, ngay cả với thời gian tách dài nhất (90 phút).

Để nghiên cứu mức độ ảnh hưởng của amin oxit bậc ba, một amin oxit bậc ba béo được chọn là N,N,N-trialkylamin oxit (CAS# 204933-93-7), được thử nghiệm trong các quá trình trùng hợp kiểu từng mẻ. Với nồng độ 50~100 ppm (tính theo liệu cấp), amin oxit béo đã tạo ra sự cải thiện về hệ số trương nở, có hiệu lực tương đương như aminometylphenol, sau 90 phút tách khí. Hiệu lực của amin oxit béo này dường như là tốt hơn ngay cả với thời gian tách khí ngắn hơn (Fig.3). Các nghiên cứu khác trong phòng thí nghiệm đối với amin oxit bậc ba đã cho thấy rằng việc bổ sung amin oxit bậc ba trong liệu cấp dường như không cải thiện hệ số trương nở khi bổ sung hóa chất ở giai đoạn cuối của quá trình trùng hợp.

Ví dụ 3

Mẻ trùng hợp HIPS được thực hiện với 50 ppm (tính theo liệu cấp) của aminometylphenol (đã hòa tan trong EB) được cấp vào phản ứng 15 phút trước khi kết thúc mẻ trùng hợp. Việc sử dụng aminometylphenol cho phép cải thiện hệ số trương nở tối đa 5 đơn vị so với mẻ trùng hợp đối chứng không được bổ sung aminometylphenol (Bảng 2). Việc đo GPC cho thấy rằng trọng lượng phân tử của HIPS chứa aminometylphenol là gần giống như ở quá trình trùng hợp đối chứng. Độ giãn dài kéo và độ bền chịu va đập của HIPS cùng với hệ số trương nở cao được cải thiện.

Bảng 2. Các tính chất vật lý của HIPS được điều chế bằng cách sử dụng Aminometylphenol (90 phút tách khí)

	Đối chứng	50 ppm aminometyl phenol
Mn	120840	123868
Mw	260517	255939
Mz	410142	397981
Độ đa phân tán	2,2	2,1
MW đỉnh (pic)	252092	234226
Hệ số trương nở	12,7	18,5
Hàm lượng gel (%)	29,6	24,4
Hàm lượng cao su (% theo mức độ chuyển hóa)	11,1	10,4
Hàm lượng cao su (% theo chuẩn độ)	11,5	10,8
Gel/Cao su	2,7	2,3
Môđun kéo (psi)	2,37E+05	2,52E+05
Ứng suất đàn hồi (psi)	3135	3218
Độ bền kéo khi đứt (psi)	2941	2914
Độ bền kéo tối đa (psi)	3145,	3218,4
Độ giãn dài khi đứt (psi)	39,7	42,7
Kiểu kéo đứt - không khía	Đứt hoàn toàn	Đứt hoàn toàn
Độ bền va đập Izod - không khía (fút-pao/inso)	4,4	5,1
STDEV không khía	1,0	0,3
Cỡ hạt cao su (μm)	2,1	2,3
Độ nở	1,2	1,2

Mẻ trùng hợp HIPS cũng được chạy với 250 ppm (tính theo liệu cấp) amin oxit bậc ba (Genox EP, được phân tán trong EB) được cấp vào phản ứng 15 phút trước khi kết thúc mẻ trùng hợp. Đã thấy (Bảng 3) rằng cả độ bền chịu va đập Izod lẫn độ giãn dài căng của HIPS đều cao hơn, với cùng hàm lượng cao su và cỡ hạt cao su so sánh được nhưng có hệ số trương nở cao hơn.

Bảng 3. Các tính chất vật lý của HIPS được điều chế bằng cách sử dụng Amin oxit bậc ba (Genox EP) (45 phút tách khí)

	Đối chứng	250 ppm Genox
Hệ số trương nở	14,8	27,0
Hàm lượng gel (%)	23,9	10,2
Hàm lượng cao su (% theo mức độ chuyển hóa)	9	9
Mn	116832	120233
Mw	245764	251549
Mz	390970	399734
Độ đa phân tán	2,1	2,1
MW đỉnh (pic)	224970	231991
Môđun kéo (psi)	2,78E+0,5	2,77E+0,5
Ứng suất đàn hồi (psi)	3410	3252
Độ bền kéo khi đứt (psi)	3353	2882
Độ bền kéo tối đa (psi)	3560	3302
Độ giãn dài khi đứt (psi)	21	29
Kiểu kéo đứt - không khía	Đứt hoàn toàn	Đứt hoàn toàn
Độ bền va đập Izod - không khía (fút-pao/inso)	3,4	4,7
STDEV không khía	0,5	0,8
Cỡ hạt cao su (μm)	3,0	3,3
Độ nở	1,2	1,1

Mặc dù các phương án khác nhau đã được thể hiện và được mô tả, song các cải biến của chúng có thể được tạo ra bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này mà không nằm ngoài phạm vi của sáng chế. Các phương án được mô tả trong phần mô tả chỉ nhằm làm ví dụ, và không nhằm giới hạn sáng chế. Nhiều biến thể và cải biến của sáng chế được mô tả là có thể có và nằm trong phạm vi của sáng chế. Với các khoảng trị số hoặc các giới hạn được nêu một cách cụ thể, thì sẽ phải hiểu rằng các khoảng và các giới hạn như vậy sẽ bao gồm các

khoảng và các giới hạn tương ứng nằm trong các khoảng hoặc các giới hạn được nêu cụ thể này (ví dụ, khoảng từ 1 đến 10 sẽ bao gồm, 2, 3, 4, v.v.; trị số lớn hơn 0,10 sẽ bao gồm 0,11, 0,12, 0,13, v.v.). Ví dụ, khi một khoảng số với một giới hạn dưới, R_L , và một giới hạn trên, R_U , được nêu, thì trị số bất kỳ rơi trong khoảng này là được đề cập cụ thể. Cụ thể, các số sau nằm trong khoảng được quy định cụ thể bằng công thức: $R = R_L + k * (R_U - R_L)$, trong đó k là một biến số nằm trong khoảng từ 1% đến 100% với số gia 1%, tức là k bằng 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, ...50%, 51%, 52%, ..., 95%, 96%, 97%, 98%, 99%, hoặc 100%. Hơn nữa, khoảng số bất kỳ được xác định bởi hai chỉ số R như được xác định ở trên cũng được đề cập cụ thể. Việc sử dụng thuật ngữ "tùy ý" đối với phần tử bất kỳ của yêu cầu bảo hộ là được dự định để chỉ rằng phần tử này có thể là cần thiết, hoặc theo một phương án khác là không cần thiết. Cả hai phương án tùy chọn như vậy đều được dự định để nằm trong phạm vi của sáng chế. Việc sử dụng các thuật ngữ bao hàm như gồm, bao gồm, có, v.v. cần được hiểu là để mô tả cho các thuật ngữ hẹp hơn như gồm có, chủ yếu gồm, gồm chủ yếu là, v.v..

Do đó, phạm vi yêu cầu bảo hộ của sáng chế không bị giới hạn bởi phần mô tả ở trên mà chỉ được giới hạn bởi Yêu cầu bảo hộ ở dưới, với phạm vi của nó bao gồm tất cả các phương án tương đương. Mỗi và mọi điểm yêu cầu bảo hộ được kết hợp vào Phần mô tả dưới dạng một phương án của sáng chế. Do vậy, Yêu cầu bảo hộ là phần mô tả tiếp và bổ sung thêm các phương án của sáng chế. Sự mô tả trích dẫn không phải là một sự thừa nhận về tình trạng kỹ thuật của sáng chế, nhất là trích dẫn bất kỳ có thể có ngày công bố sau ngày ưu tiên của đơn này.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất polystyren chịu va đập bao gồm các bước:
chuẩn bị hệ thống phản ứng polystyren chịu va đập (HIPS), trong đó hệ thống phản ứng HIPS này có thiết bị tách khí nằm sau thiết bị phản ứng;
đưa chất làm chậm vào hệ thống phản ứng HIPS trước thiết bị tách khí, trong đó chất làm chậm bao gồm chất tẩy tạp gốc tự do.
2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó chất làm chậm còn bao gồm tác nhân chuyển mạch.
3. Phương pháp theo điểm 2, trong đó tác nhân chuyển mạch là mercaptan, thiol, hoặc halocacbon.
4. Phương pháp theo điểm 3, trong đó tác nhân chuyển mạch là mercaptan được chọn từ nhóm bao gồm n-octyl mercaptan, t-octyl mercaptan, n-dexyl mercaptan, n-dodexyl mercaptan (NDM), t-dodexyl mercaptan, tridexyl mercaptan, tetradexyl mercaptan, n-hexadexyl mercaptan, t-nonyl mercaptan, etyl mercaptan, isopropyl mercaptan, t butyl mercaptan, xyclohexyl mercaptan, benzyl mercaptan và hỗn hợp của chúng.
5. Phương pháp theo điểm 3, trong đó tác nhân chuyển mạch là cacbon tetraclorea.
6. Phương pháp sản xuất polystyren chịu va đập bao gồm các bước:
chuẩn bị hệ thống phản ứng polystyren chịu va đập (HIPS), trong đó hệ thống phản ứng HIPS này có thiết bị tách khí nằm sau thiết bị phản ứng;
đưa chất làm chậm bao gồm tác nhân chuyển mạch vào hệ thống phản ứng HIPS trước thiết bị tách khí, trong đó tác nhân chuyển mạch này là etylbenzen, và trong đó nồng độ của chất làm chậm trong khối polyme nóng chảy trước thiết bị tách khí nằm trong khoảng từ 50 ppm đến 1000 ppm.
7. Phương pháp theo điểm 1, trong đó chất tẩy tạp gốc tự do là chất chống oxy hóa phenol.

8. Phương pháp theo điểm 1, trong đó chất làm chậm còn bao gồm chất đồng liên kết ngang.

9. Phương pháp theo điểm 8, trong đó chất đồng liên kết ngang là monome (met)acrylic đa chức, hợp chất alyl hoặc muối kim loại của axit monocarboxylic không no.

10. Phương pháp sản xuất polystyren chịu va đập bao gồm các bước:

chuẩn bị hệ thống phản ứng polystyren chịu va đập (HIPS), trong đó hệ thống phản ứng HIPS này có thiết bị tách khí nằm sau thiết bị phản ứng;

đưa chất làm chậm vào hệ thống phản ứng HIPS trước thiết bị tách khí, trong đó chất làm chậm là amin oxit bậc ba hoặc amin bậc ba.

11. Phương pháp theo điểm 10, trong đó chất làm chậm là amin oxit bậc ba, trong đó amin oxit bậc ba này là N,N,N-trialkylamin oxit, và trong đó một N là nhóm methyl và hai N kia là các mạch béo no có 14 tới 24 nguyên tử cacbon.

12. Phương pháp theo điểm 10, trong đó chất làm chậm là amin oxit bậc ba, và trong đó amin oxit bậc ba này được đưa vào cùng với dung môi béo hoặc thơm.

13. Phương pháp theo điểm 12, trong đó dung môi là heptan hoặc etylbenzen.

14. Phương pháp theo điểm 10, trong đó chất làm chậm là amin oxit bậc ba thơm.

15. Phương pháp theo điểm 1, trong đó chất làm chậm là amin bậc ba, trong đó peroxit và oxy có mặt trong hệ thống phản ứng, và trong đó amin bậc ba này tạo ra amin oxit bậc ba tương ứng trong hệ thống phản ứng này.

16. Phương pháp theo điểm 15, trong đó amin bậc ba có công thức là 2,6-di-tert-butyl-4-(dimethylamino)methylphenol.

17. Phương pháp theo điểm 1, trong đó hệ số trương nở của HIPS lớn hơn 15 tới 25 đơn vị so với khi không sử dụng chất làm chậm.

18. Phương pháp theo điểm 1, trong đó nồng độ của chất làm chậm trong khối polyme nóng chảy trước thiết bị tách khí nằm trong khoảng từ 1 ppm đến 1% (theo khối lượng).

19. Phương pháp theo điểm 18, trong đó nồng độ của chất làm chậm trong khối polyme nóng chảy trước thiết bị tách khí nằm trong khoảng từ 50 đến 1000 ppm (theo khối lượng).

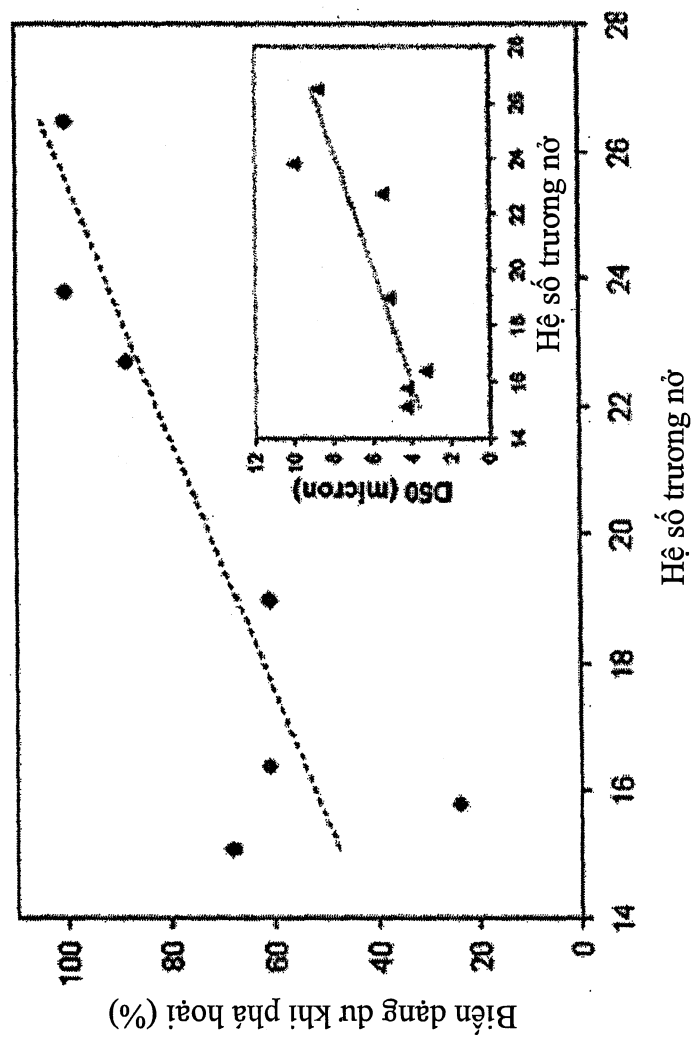


FIG. 1

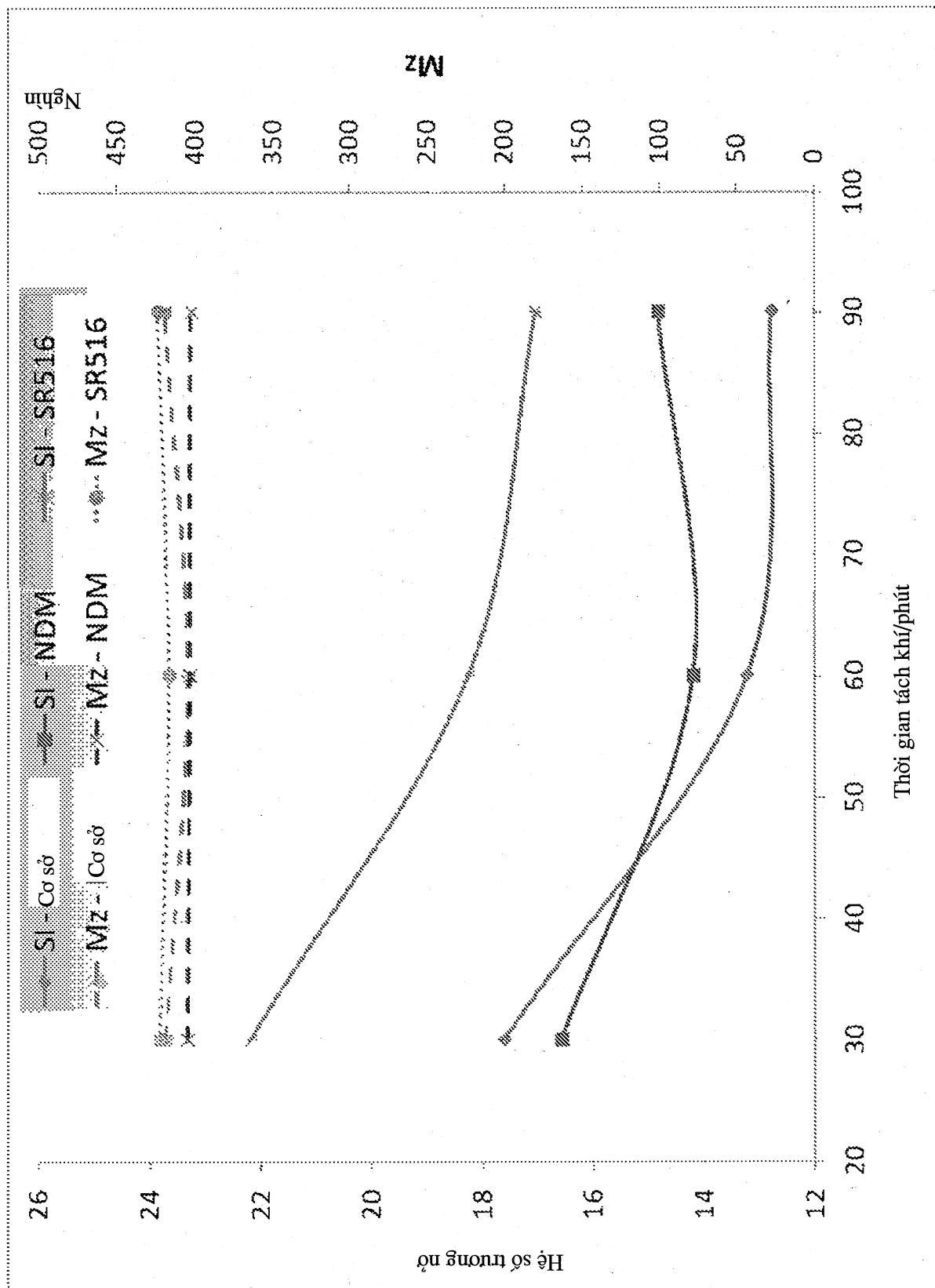


FIG. 2

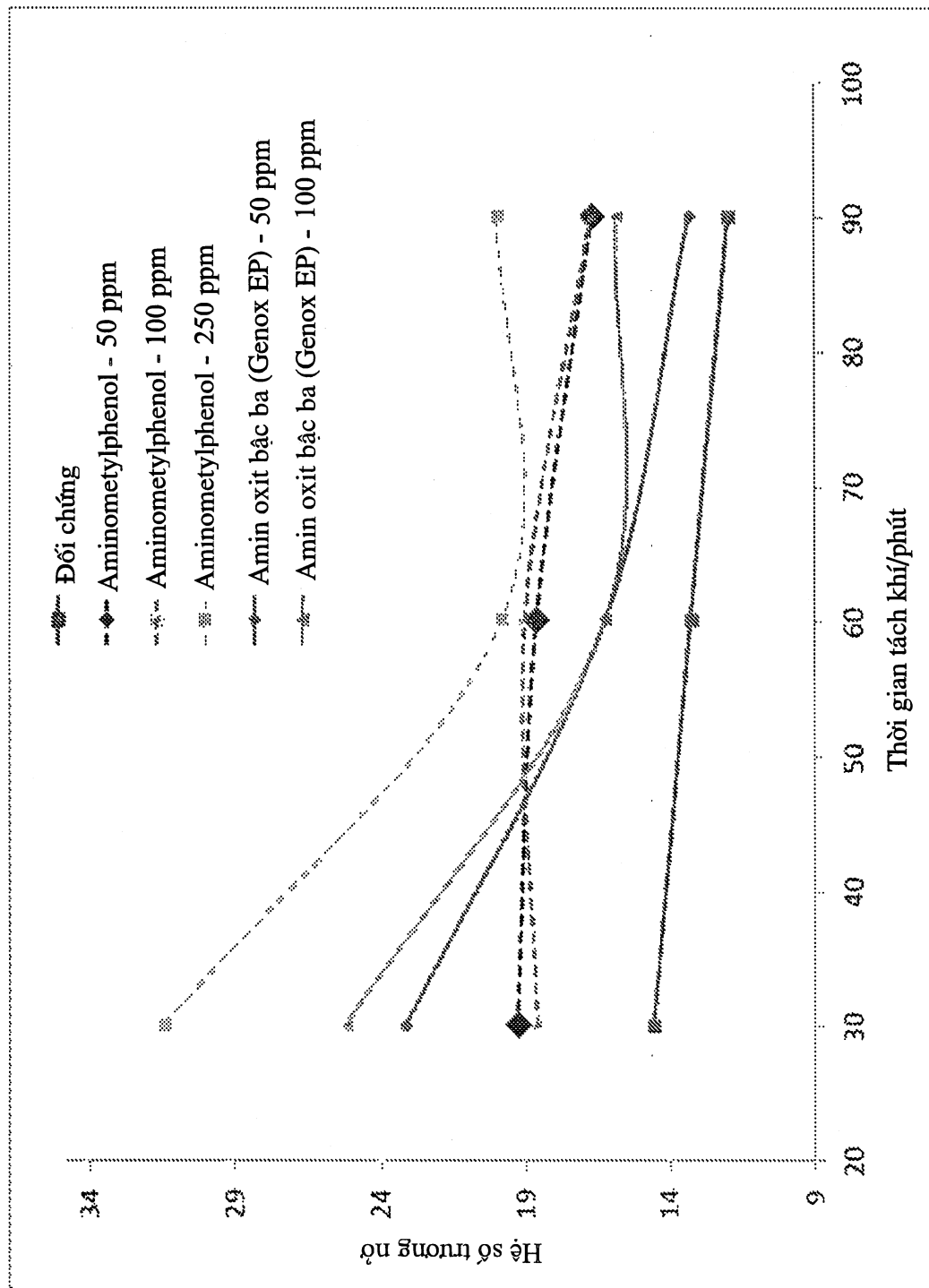


FIG. 3