



(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)



1-0028423

(51)⁷ C08J 9/228; B29K 23/00; B29L 31/00; (13) B
C08F 236/02; C08L 53/02; C08F 297/04;
C08J 9/00; C08J 9/14; B29C 44/02;
C08F 236/10

(21) 1-2011-00406

(22) 15/07/2009

(86) PCT/CN2009/000797 15/07/2009

(87) WO/2010/006509 21/01/2010

(30) 200810132355.0 15/07/2008 CN

(45) 25/05/2021 398

(43) 25/08/2011 281A

(73) CHINA PETROCHEMICAL CORPORATION (CN)

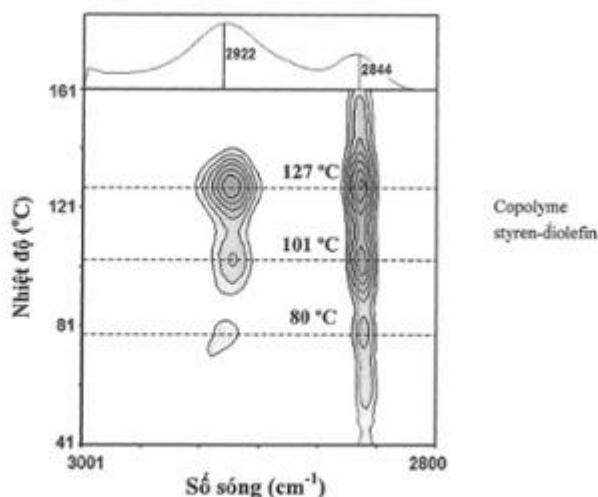
22A Chaoyangmenbei Street Chaoyang District Beijing 100728, China

(72) LIANG, Hongwen (CN); ZHANG, Aimin (CN); ZHOU, Lixin (CN); XIA, Jinkui (CN); ZHANG, Zhibin (CN); ZHOU, Weiping (CN).

(74) Công ty TNHH T&T INVENMARK Sở hữu trí tuệ Quốc tế (T&T INVENMARK CO., LTD.)

(54) PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ COPOLYME ĐIOLEFIN MONOME STYREN

(57) Sáng chế đề cập đến copolyme điolefin monome styren bao gồm vi khối monome polystyren và vi khối polyđiolefin, trong đó hàm lượng của đơn vị monome styren là 10-80% trọng lượng, tỷ lệ của đơn vị điolefin có cấu trúc ở vị trí 1,2 ít hơn 30% tổng đơn vị điolefin, và trọng lượng phân tử trung bình số (Mn) của copolyme là 25.000-500.000. Sáng chế còn đề xuất phương pháp sản xuất vật xốp và vật xốp thu được bằng phương pháp này.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến copolyme điolefin monome styren có thể tạo xốp bằng cách phun, phương pháp điều chế, và sử dụng chúng. Cụ thể, sáng chế đề cập đến copolyme điolefin monome styren bao gồm vi khối của monome polystyren và vi khối của monome polyđiolefin, phương pháp sản xuất vật xốp và vật xốp thu được bằng phương pháp này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Đã biết rõ rằng, copolyme styren/butađien khối (styren/butadien block copolymes-SBS) là chất đàn hồi dẻo nhiệt trên cơ sở monome styren được tạo ra sớm nhất trên thị trường. SBS có thể được sử dụng để tạo ra đế giày, chất kết dính và sản phẩm đàn hồi, và để cải biến bitum và chất dẻo. Lĩnh vực ứng dụng nhiều nhất của SBS là sản xuất đế giày, và SBS được sử dụng cho đế giày chiếm hơn 50% mức tiêu thụ SBS của thế giới.

SBS thông thường là copolyme khối được tách pha, và độ nhớt trượt khi nóng chảy chúng hoàn toàn không nhạy với nhiệt và tốc độ chuyển dịch. Trong quá trình xử lý SBS, sự rối rắm về vật lý của styren sẽ dẫn đến sự không đồng nhất về độ nhớt khi nóng chảy chúng (các đoạn PB có độ nhớt thấp hơn, và bề mặt chung của pha PB và PS có độ nhớt cao hơn), sao cho AC làm chất làm chảy được phân tán không đều, dẫn đến lỗ xốp không đều. Do đó, các sản phẩm thu được bằng cách tạo xốp SBS không đáp ứng các yêu cầu đối với đế giày về độ bền nứt, độ bền kéo, độ bền mài mòn, v.v.. Để cải thiện đặc tính của vật xốp SBS, như độ bền kéo, độ bền nứt, độ bền dung môi hóa học, độ bền mài mòn và các đặc tính tương tự, một cách tiếp cận là thêm chất liên kết ngang trong quá trình tạo xốp, nhưng cách tiếp cận này gặp phải hai khó khăn mà khó khắc phục: một là việc thêm chất liên kết ngang – chất liên kết ngang thông thường được phân hủy ở nhiệt độ thấp hơn 140°C, trong khi nhiệt độ dẻo hóa của SBS là lớn

hơn 170°C; hai là pha polybutadien của SBS thông thường có mật độ liên kết đôi cao làm cho hiện tượng “đốt cháy” (phản ứng tỏa nhiệt của mạch rất nhanh) có thể xuất hiện dưới tác động của chất liên kết ngang, và việc sản xuất có thể hầu như không tiến hành hoặc có các vấn đề về an toàn hoặc tạo ra sản phẩm ít thích hợp hơn. Vì việc tạo xốp liên kết ngang hóa học SBS, không kể đến việc tạo xốp bằng cách phun, không thể đạt được, nên để giày được sản xuất từ SBS có tỷ trọng cao và độ bền mài mòn thấp, và do đó thay thế dần bằng các nguyên liệu khác như EVA, polyuretan (PU), v.v..

Copolymer diolefin monomer styren ngẫu nhiên và việc điều chế chúng cũng được mô tả trong nhiều tài liệu khoa học và patent. Đơn yêu cầu cấp patent Trung quốc số CN 101113188A mô tả phương pháp liên tục để điều chế copolymer dien/vinylaren ngẫu nhiên tiếp hợp. Vinylaren có thể là styren, dien được tiếp hợp có thể là 1,3-butadien, và copolymer có trọng lượng phân tử nằm trong khoảng từ 200.000 đến 800.000, và chỉ số đa phân tán $M_w/M_n=1,6$ đến 2,5. Copolymer này được tạo ra cho talông lốp xe ô tô. Trọng lượng phân tử lớn của copolymer này làm cho độ nhớt nóng chảy của nó quá lớn để tạo xốp, không kể đến việc xử lý phun.

Patent Mỹ số 4.367.325 mô tả copolymer styren/butadien ngẫu nhiên và quy trình điều chế chúng. Copolymer styren/butadien ngẫu nhiên này chứa hàm lượng monomer styren nằm trong khoảng từ 3 đến 30%, và hàm lượng cấu trúc ở vị trí 1,2 trong đơn vị monomer butadien nằm trong khoảng từ 70 đến 90%. Copolymer này có thể được sử dụng để tạo ra lốp xe ô tô, và có lực cản lăn thấp và độ chống trượt ẩm cao. Copolymer này có độ nhớt nóng chảy cao và do đó không thể xử lý phun.

Ngoài ra, copolymer styren/butadien ngẫu nhiên thông thường không thể được tái xử lý sau khi đã được liên kết ngang hóa học.

Vật xốp EVA được sử dụng hiện nay có đặc tính chủ yếu là dẻo về độ bền kéo, độ bền nứt, sự biến dạng dư, độ bền mài mòn, độ chống trượt, v.v., và do đó không thể đáp ứng đầy đủ các yêu cầu được áp dụng cho quá trình sản xuất giày. Khi được sử dụng làm nguyên liệu thô của đế giày, polyuretan cũng có

những nhược điểm, như chi phí sản xuất cao, độ tính lớn của monome cho polyuretan, tính phức tạp của quá trình tạo xốp, độ chống trượt ẩm dưới, dễ nứt, gãy gót giày, v.v., và cũng không thể tạo xốp bằng cách phun.

Do đó, mong muốn tạo ra copolyme diolefin monome styren có thể tạo xốp bằng cách phun hữu ích, ví dụ, để ứng dụng làm đế giày.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Thông qua sự nghiên cứu cấu trúc phân tử và những thử nghiệm rộng rãi, các tác giả sáng chế đã phát hiện rằng copolyme diolefin monome styren có trọng lượng phân tử thích hợp và hàm lượng thích hợp của monome styren và chứa vi khối của monome polystyren và vi khối của monome polydiolefin có đặc tính tạo xốp bằng cách phun. Lý do là các copolyme này có độ nhớt nóng chảy thấp trong quá trình xử lý nhiệt sao cho chúng có thể được xử lý phun tiện lợi và chất làm chảy hóa học có thể dễ tạo ra lỗ xốp nhỏ và đồng nhất. Trong khi giãn nở hóa học, vi khối polydiolefin được phân bố đồng nhất tạo ra số vị trí liên kết ngang hóa học thích hợp. Mạng phân tử copolyme được tạo ra nhờ các vị trí liên kết ngang này bằng chất liên kết ngang cùng với sự liên kết ngang vật lý được tạo ra nhờ chức năng vi khối monome polystyren làm ổn định các lỗ xốp nhỏ được tạo ra bởi chất làm chảy hóa học. Các tác giả sáng chế còn thấy rằng, khi vi khối polydiolefin được phân bố đồng nhất trong vi khối monome polystyren, thì copolyme diolefin monome styren theo sáng chế về cơ bản tránh được phản ứng liên kết ngang mạch tỏa nhiệt nhanh do sự kết tụ polybutadien, và do đó trong quá trình liên kết ngang, không có hiện tượng “đốt cháy” bởi SBS xảy ra. Sự nghiên cứu cấu trúc copolyme này đảm bảo rằng vật xốp được tạo ra từ các copolyme này có tính đàn hồi đầy đủ giống với tính đàn hồi của vật liệu cao su, và liên kết ngang vật lý được tạo ra nhờ vi khối monome polystyren làm cho các nguyên liệu này vẫn giữ được khả năng tái xử lý có được bởi SBS thông thường. Do đó, copolyme diolefin monome styren theo sáng chế thân thiện với môi trường. Copolyme diolefin monome styren theo sáng chế có thể được sử dụng để tạo ra đế giày, và copolyme này có thể được xử lý với chi phí

thấp nhờ thiết bị tạo xốp bằng cách phun hiện tại. Nhờ đó, sáng chế được tạo ra.

Mục đích của sáng chế là đề xuất copolyme diolefin monome styren bao gồm vi khối của monome polystyren và vi khối của monome polydiolefin.

Mục đích khác của sáng chế là đề xuất phương pháp điều chế copolyme diolefin monome styren bao gồm vi khối của monome polystyren và vi khối của monome polydiolefin theo sáng chế.

Mục đích khác nữa của sáng chế là đề xuất việc sử dụng copolyme diolefin monome styren bao gồm vi khối của monome polystyren và vi khối của monome polydiolefin theo sáng chế.

Mục đích khác nữa của sáng chế là đề xuất vật xốp được tạo ra từ copolyme diolefin monome styren theo sáng chế.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 thể hiện phổ ^1H NMR của copolyme styren-butadien trong Ví dụ 1.

Fig.2 thể hiện phổ tương quan hồng ngoại hai chiều của styren -butadien copolyme trong Ví dụ 2.

Fig.3 thể hiện phổ tương quan hồng ngoại hai chiều của SBS ba khối thông thường.

Fig.4 thể hiện phổ tương quan hồng ngoại hai chiều của copolyme styren-butadien hoàn toàn ngẫu nhiên.

Fig.5 thể hiện phổ tương quan hồng ngoại hai chiều của SIS.

Fig.6 thể hiện phổ tương quan hồng ngoại hai chiều của copolyme vi khối styren-isopren.

Fig.7 thể hiện phổ tương quan hồng ngoại hai chiều của SIBS.

Fig.8 thể hiện phổ tương quan hồng ngoại hai chiều của copolyme vi khối styren-isopren-butadien.

Fig.9 thể hiện ảnh hiển vi của kính hiển vi điện tử quét của vật xốp thu được trong Ví dụ 8.

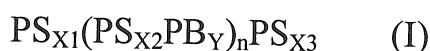
Mô tả chi tiết sáng chế

Theo khía cạnh thứ nhất, sáng chế đề xuất copolyme điolefin monome styren bao gồm vi khối của monome polystyren và vi khối của monome polyđiolefin.

Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ “vi khối của monome polystyren” được dự định nghĩa là đoạn monome polystyren có mức polyme hóa nằm trong khoảng từ 2 đến 100, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 3 đến 70. Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ “vi khối của monome polyđiolefin” được dự định nghĩa là đoạn polyđiolefin có mức polyme hóa nằm trong khoảng từ 2 đến 400, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 3 đến 330.

Theo một phương án, copolyme điolefin monome styren bao gồm vi khối của monome polystyren và vi khối của monome polyđiolefin theo sáng chế có hàm lượng đơn vị monome styren nằm trong khoảng từ 10 đến 80% trọng lượng, tỷ lệ của đơn vị điolefin được polyme hóa ở vị trí 1,2 trên tổng đơn vị điolefin ít hơn 30%, và trọng lượng phân tử trung bình số (M_n) nằm trong khoảng từ 25.000 đến 500.000.

Theo một phương án, copolyme điolefin monome styren bao gồm vi khối của monome polystyren và vi khối của monome polyđiolefin theo sáng chế có cấu trúc mạch thẳng, và có thể có công thức (I):



trong đó,

PS là đoạn polyme của monome styren,

PB là đoạn polyme của monome điolefin,

X_1 , X_2 , X_3 và Y mỗi nhóm là mức polyme hóa của đoạn polyme tương ứng, và

X_1 là số nguyên nằm trong khoảng từ 0 đến 150,

X_2 , mỗi khi xuất hiện độc lập là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 150, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 đến 100, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1 đến 70,

Y , mỗi khi xuất hiện độc lập là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 500, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 đến 400, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng

từ 1 đến 330,

X3 là số nguyên nằm trong khoảng từ 0 đến 150, và

n là số nguyên nằm trong khoảng từ 5 đến 3000, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10 đến 3000,

với điều kiện là ít nhất 30% mol, tốt hơn là ít nhất 50% mol, tốt hơn là ít nhất 70% mol, tốt hơn nữa là ít nhất 90% mol, tốt hơn nữa là ít nhất 95% mol, tốt hơn nữa là ít nhất 98% mol, tốt hơn nữa là ít nhất 99% mol của đơn vị dẫn xuất từ monome styren nằm trong đoạn monome polystyren có mức polyme hóa nằm trong khoảng từ 2 đến 100, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 3 đến 70, và ít nhất 30% mol, tốt hơn là ít nhất 50% mol, tốt hơn là ít nhất 70% mol, tốt hơn nữa là ít nhất 90% mol, tốt hơn nữa là ít nhất 95% mol, tốt hơn nữa là ít nhất 98% mol, và tốt hơn nữa là ít nhất 99% mol đơn vị dẫn xuất từ monome diolefin nằm trong đoạn polydiolefin có mức polyme hóa nằm trong khoảng từ 2 đến 400, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 3 đến 330.

Theo một phương án khác, copolyme diolefin monome styren bao gồm vi khối của monome polystyren và vi khối của monome polydiolefin theo sáng chế có cấu trúc dạng sao nhiều nhánh, và có thể có công thức (II):



trong đó,

PS, PB, X1, X2, X3, Y và n như được định nghĩa đối với công thức (I) nêu trên,

R là chất gắn kết “nhân” dạng sao,

m là số nguyên nằm trong khoảng từ 3 đến 10,

với điều kiện là ít nhất 30% mol, tốt hơn là ít nhất 50% mol, tốt hơn là ít nhất 70% mol, tốt hơn nữa là ít nhất 90% mol, tốt hơn nữa là ít nhất 95% mol, tốt hơn nữa là ít nhất 98% mol, tốt hơn nữa là ít nhất 99% mol của đơn vị dẫn xuất từ monome styren nằm trong đoạn monome polystyren có mức polyme hóa nằm trong khoảng từ 2 đến 100, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 3 đến 70, và ít nhất 30% mol, tốt hơn là ít nhất 50% mol, tốt hơn là ít nhất 70% mol, tốt hơn nữa là ít nhất 90% mol, tốt hơn nữa là ít nhất 95% mol, tốt hơn nữa là ít nhất

98% mol, và tốt hơn nữa là ít nhất 99% mol đơn vị dẫn xuất từ monome diolefin nằm trong đoạn polydiolefin có mức polyme hóa nằm trong khoảng từ 2 đến 400, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 3 đến 330.

Theo một phương án khác, copolyme diolefin monome styren bao gồm vi khối của monome polystyren và vi khối của monome polydiolefin theo sáng chế là hỗn hợp của phân tử mạch thẳng và phân tử dạng sao có từ 3 đến 10 nhánh.

Theo một phương án được ưu tiên, nhiều đoạn $PS_{x2}PB_Y$ tạo thành khối hình nêm diolefin monome styren, mà thành phần của nó thay đổi từ từ, và đoạn $(PS_{x2}PB_Y)_n$ này gồm nhiều khối hình nêm nêu trên.

Copolyme diolefin monome styren theo sáng chế có lượng đơn vị dẫn xuất từ monome styren nằm trong khoảng từ 10 đến 80% trọng lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 20 đến 80% trọng lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 30 đến 75% trọng lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 30 đến 60% trọng lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 35 đến 60% trọng lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 35 đến 50% trọng lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 40 đến 48% trọng lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 50 đến 70% trọng lượng. Ví dụ về monome styren bao gồm nhưng không giới hạn ở, styren, metyl styren, etyl styren, butyl styren, tert-butyl styren, dimetyl styren, clostyren, bromostyren, metoxy styren, axetoxystyren, α -metyl styren và hỗn hợp của chúng, tốt hơn là styren, p-metyl styren và p-tert-butyl styren.

Copolyme theo sáng chế còn chứa đơn vị dẫn xuất từ monome diolefin. Ví dụ về monome diolefin bao gồm nhưng không giới hạn ở, 1,3-butadien, 2-metyl-1,3-butadien, 1,3-hexadien, 2,3-dimetyl-1,3-butadien và hỗn hợp của chúng, và tốt hơn là 1,3-butadien và 2-metyl-1,3-butadien. Trong copolyme của sáng chế, tỷ lệ của đơn vị diolefin được polyme hóa ở vị trí 1,2 trên tổng đơn vị diolefin có thể ít hơn 30% mol, tốt hơn là ít hơn 25% mol, tốt hơn là ít hơn 20% mol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 5 đến 20% mol, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 10 đến 20% mol.

Copolyme diolefin monome styren theo sáng chế có trọng lượng phân tử trung bình số (M_n) nằm trong khoảng từ 25.000 đến 500.000. tốt hơn là nằm

trong khoảng từ 25.000 đến 300.000, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 25.000 đến 250.000, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 30.000 đến 180.000. Copolyme diolefin monome styren theo sáng chế có thể có sự phân bố trọng lượng phân tử, M_w/M_n , nằm trong khoảng từ 1,01 đến 1,40, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1,01 đến 1,30, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1,01 đến 1,20, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1,01 đến 1,15, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1,01 đến 1,10.

Trong copolyme của sáng chế, monome styren được polyme hóa và monome diolefin được polyme hóa có mặt chủ yếu trong mạch phân tử polyme dưới dạng vi khối, sao cho mức độ phân tách pha giữa khu vực pha monome polystyren và khu vực pha polydiolefin là rất thấp và, tại cùng một thời điểm, khu vực pha monome polystyren đơn có trọng lượng phân tử thấp. Do đó, polyme này có độ nhớt trượt thấp và nhiệt độ dẻo hóa thấp, và có thể được trộn với chất hỗ trợ xử lý và tạo khuôn phun ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ phân hủy của chất liên kết ngang như DCP (140°C). Ngoài ra, vì khu vực pha polydiolefin được phân tán cao, nên hiện tượng “đốt cháy” không dễ xảy ra khi liên kết ngang.

Ưu tiên không có sự phân tách pha hoàn toàn giữa pha monome polystyren và pha polydiolefin trong polyme theo sáng chế.

Theo một phương án được ưu tiên, copolyme theo sáng chế về cơ bản gồm vi khối của monome polystyren và vi khối của monome polydiolefin. Thuật ngữ “về cơ bản gồm vi khối của monome polystyren và vi khối của monome polydiolefin” nghĩa là vi khối của monome polystyren cùng với vi khối của monome polydiolefin bao gồm ít nhất 90% trọng lượng, tốt hơn là ít nhất 95% trọng lượng, tốt hơn là ít nhất 98% trọng lượng, và tốt hơn là ít nhất 99% trọng lượng tổng copolyme.

Copolyme diolefin monome styren bao gồm vi khối của monome polystyren và vi khối của monome polydiolefin theo sáng chế có phổ tương quan hồng ngoại hai chiều cửa sổ di chuyển khác với phổ của copolyme khối diolefin monome styren và copolyme ngẫu nhiên diolefin monome styren đã biết.

Như có thể thấy từ các Fig, copolyme theo sáng chế có phổ tương quan hồng ngoại hai chiều của số di chuyển có hai hoặc ba đỉnh quá độ nhiệt liên tục trong khoảng nhiệt độ nằm trong khoảng từ 70 đến 150°C trong khoảng số sóng nằm trong khoảng từ 2842 đến 2848cm⁻¹, trong khi cả copolyme khối điolefin monome styren và copolyme điolefin monome styren đều có một hoặc nhiều đỉnh quá nhiệt riêng biệt trong khoảng nêu trên.

Theo khía cạnh thứ hai, sáng chế đề xuất phương pháp điều chế copolyme điolefin monome styren mạch thẳng chứa vi khối của monome polystyren và vi khối của monome polyđiolefin, phương pháp này bao gồm các bước:

- 1) thêm một lượng dung môi và chất hoạt hóa vào thiết bị phản ứng polyme hóa và làm nóng chúng đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50 đến 110°C;
- 2) thêm từ 0 đến 45% trọng lượng monome styren vào thiết bị phản ứng này;
- 3) bổ sung lượng mong muốn chất khơi mào vào thiết bị phản ứng này và để phản ứng tiếp tục trong từ 0 đến 30 phút;
- 4) sau khi trộn hoàn toàn từ 10 đến 100% trọng lượng monome styren với tất cả monome điolefin, bổ sung hỗn hợp thu được vào thiết bị phản ứng này trong khoảng thời gian nằm trong khoảng từ 5 đến 180 phút, liên tục, từng đợt, hoặc gián đoạn, với nhiệt độ phản ứng bên trong thiết bị phản ứng được kiểm soát khi thêm để nhiệt độ phản ứng tối đa khác với nhiệt độ ban đầu không nhiều hơn 50°C, tốt hơn là không lớn hơn 30°C, và tốt hơn là không lớn hơn 20°C;
- 5) thêm từ 0 đến 45% trọng lượng còn lại của monome styren vào thiết bị phản ứng này và để phản ứng tiếp tục trong từ 2 đến 30 phút nữa; và
- 6) ở giai đoạn cuối của phản ứng, kết thúc phản ứng và thu hồi copolyme được tạo ra.

Dung môi hữu ích cho phương pháp của sáng chế có thể là dung môi bất kỳ thường được sử dụng để sản xuất dung dịch cao su polybutadien-styren. Các ví dụ bao gồm nhưng không giới hạn ở, xyclohexan, n-hexan, benzen, toluen, xylen và hexan, và hỗn hợp của chúng. Theo phương pháp này, lượng dung môi được sử dụng có thể là lượng mà nồng độ monome nằm trong khoảng từ 5 đến

30% trọng lượng, tính theo tổng trọng lượng của hỗn hợp phản ứng.

Chất khơi mào hữu ích theo phương pháp của sáng chế bao gồm nhiều alkylolithi thường được sử dụng trong quá trình polyme hóa anion, như n-butyllithi và sec-butyllithi. Lượng chất khơi mào được sử dụng có thể được chọn tùy thuộc vào trọng lượng phân tử mong muốn của sản phẩm, và điều này nằm trong hiểu biết của chuyên gia trong lĩnh vực này.

Ví dụ về chất hoạt hóa hữu ích trong phương pháp của sáng chế là tetrahydrofuran (THF), và nó có thể được sử dụng với lượng nằm trong khoảng từ 50 đến 1200, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 80 đến 500, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 100 đến 300, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 120 đến 220, và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 150 đến 200 mg THF/kg dung môi polyme hóa.

Tùy ý, phương pháp của sáng chế còn sử dụng chất cải biến vi cấu trúc. Các ví dụ bao gồm hợp chất bazơ Lewis, như tetrametyl etylendiamin, dietyl ete của etylen glycol, và các chất tương tự, và chúng có thể được sử dụng với lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 50 mg/kg dung môi polyme hóa.

Trong phương pháp của sáng chế, monome styren chứa từ 10 đến 80% trọng lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 20 đến 80% trọng lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 30 đến 75% trọng lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 30 đến 60% trọng lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 35 đến 60% trọng lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 35 đến 50% trọng lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 40 đến 48% trọng lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 50 đến 70% trọng lượng, tổng monome, với sự cân bằng là monome diolefin.

Trong bước 3) của phương pháp này, hỗn hợp monome có thể được thêm vào thiết bị phản ứng polyme hóa trong khoảng thời gian nằm trong khoảng từ 5 đến 180 phút, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10 đến 120 phút, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 15 đến 90 phút, và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 20 đến 60 phút. Khi kết thúc việc thêm monome trong bước 3) và trong bước tùy ý 4), phản ứng này tùy ý được tiếp tục trong từ 5 đến 120 phút nữa, và tốt hơn là từ 10 đến 60 phút.

Trong quá trình polyme hóa, nhiệt độ phản ứng này được kiểm soát nằm trong khoảng từ 50 đến 110°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 60 đến 100°C, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 70 đến 90°C.

Ở cuối quá trình polyme hóa, chất kết thúc được thêm vào để kết thúc phản ứng. Chất kết thúc hữu ích theo sáng chế có thể là chất bất kỳ thường được sử dụng trong lĩnh vực này, như nước, rượu và các hợp chất khác chứa hydro hoạt động.

Cuối cùng, copolyme thu được có thể được thu hồi bằng các kỹ thuật đã biết rõ bởi các chuyên gia trong lĩnh vực này. Ví dụ, có thể bổ sung lượng chất chống oxy hóa thông thường vào hỗn hợp phản ứng, và sau đó làm đông tụ và làm khô sản phẩm để tạo thành copolyme thành phẩm.

Copolyme dạng sao theo sáng chế có thể được điều chế bằng phương pháp bao gồm các bước:

- 1) thêm một lượng dung môi và chất hoạt hóa vào thiết bị phản ứng polyme hóa và làm nóng chúng đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50 đến 110°C;
- 2) thêm từ 0 đến 45% trọng lượng monome styren vào thiết bị phản ứng này;
- 3) bổ sung lượng mong muốn chất khơi mào vào thiết bị phản ứng này và để phản ứng tiếp tục trong từ 0 đến 30 phút;
- 4) sau khi trộn hoàn toàn từ 55 đến 100% trọng lượng monome styren và 90 đến 100% trọng lượng monome diolefin, bổ sung hỗn hợp thu được vào thiết bị phản ứng này trong khoảng thời gian nằm trong khoảng từ 5 đến 180 phút, liên tục, từng đợt, hoặc gián đoạn, với nhiệt độ phản ứng bên trong thiết bị phản ứng được kiểm soát khi thêm để nhiệt độ phản ứng tối đa khác với nhiệt độ ban đầu không nhiều hơn 50°C, tốt hơn là không lớn hơn 30°C, và tốt hơn là không lớn hơn 20°C;
- 5) tùy ý, thêm từ 0 đến 10% trọng lượng còn lại của monome diolefin vào thiết bị phản ứng này và để phản ứng tiếp tục trong từ 5 đến 30 phút;
- 6) bổ sung lượng mong muốn của chất gắn kết vào hỗn hợp phản ứng này và để phản ứng tiếp tục trong từ 5 đến 60 phút;

7) ở giai đoạn cuối của phản ứng, kết thúc phản ứng và thu hồi copolyme được tạo ra.

Trừ bước 6) đối với phản ứng nối, phương pháp nêu trên sử dụng cùng nguyên liệu và điều kiện xử lý như nêu trên cho phương pháp điều chế copolyme thẳng theo sáng chế.

Để điều chế copolyme dạng sao theo sáng chế, các điều kiện tổng hợp được kiểm soát sao cho đoạn cuối mạch sống được sử dụng cho phản ứng nối là đoạn polyđiolefin hoặc đoạn polycopolyme diolefin monome styren với hàm lượng đơn vị diolefin cao, để làm tăng mức độ nối và hiệu quả nối.

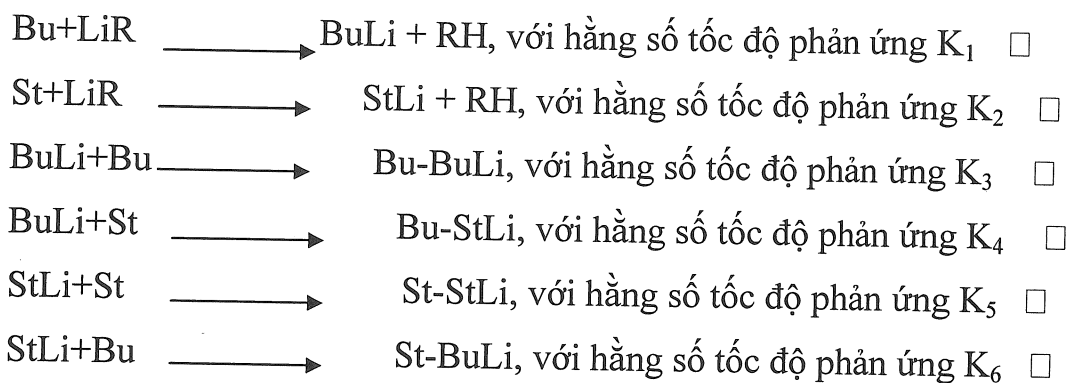
Các chất gắn kết và các điều kiện xử lý khác nhau đã biết rõ bởi các chuyên gia trong lĩnh vực này có thể được sử dụng trong bước nối 6). Ví dụ, chất gắn kết này có thể là silic tetraclorea, divinylbenzen, diclodimetylsilican, tetraetoxysilican, hoặc diphenyldimetoxysilican, tỷ lệ đương lượng của chất gắn kết trên đoạn cuối mạch sống có thể thay đổi nhiều, và phản ứng nối có thể được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50 đến 110°C, ví dụ, từ 5 đến 60 phút.

Với phương pháp nêu trên, bằng cách chọn lượng chất gắn kết, có thể thu được sản phẩm về cơ bản gồm copolyme dạng sao (trong trường hợp này, tỷ lệ đương lượng của chất gắn kết trên đoạn cuối mạch sống khoảng 1: 1 hoặc lớn hơn) và thu được sản phẩm gồm copolyme dạng sao và copolyme thẳng (trong trường hợp này, tỷ lệ đương lượng của chất gắn kết trên đoạn cuối mạch sống ít hơn 1: 1, ví dụ ít hơn 0,95: 1).

Theo một phương án, có thể điều chế riêng biệt copolyme thẳng và copolyme về cơ bản là dạng sao trước, và sau đó trộn cả hai theo tỷ lệ theo nhu cầu, để thu được chế phẩm gồm copolyme thẳng và copolyme về cơ bản là dạng sao.

Không cần đến lý thuyết cụ thể, cơ chế được mô tả dưới đây có thể giúp hiểu cách tạo ra copolyme diolefin monome styren bao gồm vi khối của monome polystyren và vi khối của monome polyđiolefin theo sáng chế.

Lấy quá trình điều chế copolyme styren-butadien làm ví dụ, cho rằng có sáu phản ứng khác nhau sau đây trong quá trình polyme hóa:



trong đó, Bu là monome butadien hoặc dạng được polyme hóa của nó, St là monome styren hoặc dạng được polyme hóa của nó, và LiR là alkyllithi làm chất khơi mào.

Các hằng số tốc độ phản ứng của các phản ứng này có mối quan hệ sau:

$$K_1 > K_2 > K_5 > K_3 > K_6 > K_4$$

Khi monome được thêm theo cách gián đoạn, ở giai đoạn đầu của phản ứng polyme hóa, monome styren và monome butadien trong hỗn hợp monome sẽ phản ứng với chất khơi mào alkyllithi như butyllithi để tạo thành các dạng khơi mào sống, BuLi và StLi. Vì butadien có điểm sôi thấp, nên tại thời điểm cung cấp, phần lớn các phân tử butadien được bay hơi để các dạng này tham gia vào phản ứng khơi mào phần lớn là styren, và do đó phản ứng khơi mào này tạo ra chủ yếu là StLi. StLi sẽ phản ứng ưu tiên với styren trong monome được trộn, và do đó sản phẩm được tạo ra chủ yếu là khối polystyren. Khi nồng độ của monome styren trong hệ polyme hóa giảm đến mức đủ thấp, monome butadien sẽ tham gia vào phản ứng tạo copolyme khối xen kẽ styren-butadien và, vì nồng độ của monome styren còn giảm, nên khối polybutadien sẽ được tạo ra chủ yếu. Sau khi thêm gián đoạn các nguyên liệu nữa, quá trình nêu trên được lặp lại. Do đó, tạo ra copolyme diolefin monome styren bao gồm vi khối của monome polystyren và vi khối của monome polydiolefin.

Trong các phương pháp theo sáng chế, nếu việc thêm gián đoạn hoặc thêm từng đợt nguyên liệu được sử dụng, thì khoảng cách bổ sung hỗn hợp monome sẽ được kiểm soát để tốc độ mà monome được tiêu thụ trong quá trình polyme hóa có thể so sánh với hoặc lớn hơn so với tốc độ mà monome được thêm vào; nếu việc thêm liên tục nguyên liệu được sử dụng, khoảng cách bổ sung hỗn hợp

monome sẽ được kiểm soát để tốc độ mà monome được tiêu thụ trong quá trình polyme hóa có thể so sánh với hoặc hơi lớn hơn so với tốc độ mà monome được thêm vào. Theo cách này, polyme $(PS_{x_2}PB_Y)_n$, chứa nhiều vi khối polystyren và vi khối polybutadien có thể được tạo ra. Nhiều đoạn $PS_{x_2}PB_Y$ sẽ tạo ra khối hình nêm diolefin monome styren, mà thành phần của chúng thay đổi từ từ, và đoạn $(PS_{x_2}PB_Y)_n$ gồm nhiều khối hình nêm này.

Theo khía cạnh thứ ba, sáng chế đề xuất việc sử dụng copolyme diolefin monome styren theo sáng chế.

Copolyme diolefin monome styren theo sáng chế có thể được trộn với các chất phụ gia khác nhau ở nhiệt độ thấp hơn 110°C , và sau đó tạo xốp bằng cách phun trong khuôn ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 170 đến 195°C . Quá trình tạo xốp giống với quá trình được sử dụng cho EVA, và thiết bị tạo xốp có thể giống với thiết bị được sử dụng cho EVA. Theo một phương án, vật xốp có thể được điều chế từ copolyme theo sáng chế bằng phương pháp bao gồm các bước: trộn copolyme theo sáng chế với chất phụ gia như axit stearic, kẽm stearat, và bột talc, chất liên kết ngang như dicumyl peroxit (DCP), chất làm chảy như azodicarbonamit (chất làm chảy AC hoặc AC) trong thiết bị trộn bên trong ở 80°C trong 5 đến 10 phút; ép hỗn hợp thu được trong thiết bị trộn mở thành tấm và sau đó tạo viên kết trong máy ép đùn quay riêng ở 90°C ; đưa viên kết thu được vào thiết bị phun quay riêng và sau đó phun nó ở 90°C vào khuôn ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 170 đến 195°C ; giữ ở nhiệt độ này trong 200 đến 500 giây; và sau đó hạ áp suất và mở khuôn, để loại bỏ vật xốp.

Theo khía cạnh thứ tư, sáng chế đề xuất vật xốp được điều chế bằng cách tạo xốp copolyme theo sáng chế.

Trong vật xốp theo sáng chế, có sự tồn tại cả điểm liên kết ngang vật lý do sự rối rắm của styren và điểm liên kết ngang hóa học, sao cho vật xốp có độ bền kéo, độ bền nứt và độ bền mài mòn tốt, và có thể tái xử lý. Tại cùng thời điểm này, vật xốp theo sáng chế có độ chống trượt hoàn hảo. Vật xốp theo sáng chế có thể được sử dụng để sản xuất giày đế cát (sand bench shoes) và dép lê, để sản xuất phần đế giữa của giày du lịch và giày thể thao, để sản xuất phần đế ngoài

của giày da, làm vật liệu trang trí bên trong xe cộ, hoặc làm chất cách nhiệt được sử dụng trong các hoàn cảnh khác nhau.

Hiệu quả của sáng chế

1) Copolyme diolefin monome styren có thể được điều chế bằng cách sử dụng các dụng cụ hiện tại để điều chế chất đàn hồi dẻo nhiệt trên cơ sở monome styren mà không cần cải tạo các dụng cụ sản xuất.

2) Trong vật xốp chứa copolyme diolefin monome styren, các điểm rời rã vật lý của polyme styren có thể thay thế cho các điểm liên kết ngang hóa học, để lượng chất liên kết ngang hóa học được sử dụng có thể được giảm đáng kể. Đối với những lĩnh vực ứng dụng mà không yêu cầu độ bền mài mòn và độ bền nhiệt cao, thì có thể cho phép mở rộng sự vắng mặt của chất liên kết ngang hóa học, nhờ đó tạo ra khả năng mà vật xốp có thể được tái sử dụng hoàn toàn và có thể tạo ra vật xốp ít mùi vị hoặc không mùi vị, thân thiện với môi trường.

3) Vật xốp chứa copolyme diolefin monome styren giữ được các đặc tính cao su của chúng, có tính năng nhiệt độ thấp tốt hơn so với vật xốp EVA, và tiện lợi cho cơ thể.

4) Vật xốp chứa copolyme diolefin monome styren có độ chống trượt ướt hoàn hảo.

5) Vật xốp chứa copolyme diolefin monome styren có sự biến dạng dư thấp và tính đàn hồi tốt, và độ bền mài mòn, độ bền kéo của chúng khi gãy tốt và độ bền nứt tốt hơn so với vật xốp EVA. Tùy vào hàm lượng monome riêng lẻ, vật xốp polyme nêu trên có độ cứng thay đổi lớn.

6) Copolyme diolefin monome styren có thể được tạo xốp bằng cách phun trong khuôn, và các lỗ đồng nhất.

7) Vật xốp chứa copolyme diolefin monome styren có thể được sử dụng để sản xuất giày đế cát (sand bench shoes) và dép lê, để sản xuất phần đế giữa của giày du lịch và giày thể thao, để sản xuất phần đế ngoài của giày da, làm vật liệu trang trí bên trong xe cộ, hoặc làm chất cách nhiệt được sử dụng trong các hoàn cảnh khác nhau.

8) Vật xốp chứa copolyme diolefin monome styren có thể được tạo ra với

chi phí có thể so sánh với chi phí của EVA, nhưng có các đặc tính tốt hơn, làm cho chúng được quan tâm hơn trên thị trường.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ sau được đưa ra để minh họa thêm cho sáng chế, nhưng không làm giới hạn sáng chế theo cách bất kỳ.

Ví dụ 1

Thiết bị phản ứng polyme hóa 10 lít được thổi nitơ được nạp 3,5 lít hỗn hợp gồm xyclohexan và dầu dịch tàn dư (với tỷ lệ trộn xyclohexan trên dầu dịch tàn dư là 9:1), chứa tetrahydrofuran với lượng 200mg/kg. Hỗn hợp này được làm nóng đến 50°C, và 8,9mmol n-BuLi được thêm vào đó. Sau khi khuấy trong 5 phút, monome hỗn hợp gồm 105g styren và 245g butadien được thêm liên tục vào thiết bị phản ứng này trong 60 phút, với nhiệt độ phản ứng tối đa được kiểm soát dưới 100°C trong khi thêm. Khi thêm xong hỗn hợp monome này, phản ứng được tiếp tục trong 20 phút nữa, và 5ml nước được thêm vào để kết thúc phản ứng. 0,2% trọng lượng chất chống oxy hóa 1076 và 0,4% trọng lượng chất chống oxy hóa 168, tính theo trọng lượng polyme, được thêm vào hỗn hợp phản ứng và khuấy trong 5 phút. Cuối cùng, sản phẩm được thêm vào hỗn hợp chứa hơi và nước, nhờ đó dung môi bay hơi, và polyme được tách ra dưới dạng chất rắn và được tạo huyền phù trong nước. Chất rắn được phân tách, khử nước bằng máy ép đùn-làm khô, và tách hơi trong hộp khô, để tạo ra copolyme styren/butadien 1. Copolyme này được thấy là có trọng lượng phân tử là 31.000 (M_n), sự phân bố trọng lượng phân tử là 1,02, hàm lượng cấu trúc 1,2 trong đơn vị diolefin là 17,5%, và độ cứng Shore C là 65. Polyme này là copolyme styren và butadien ngẫu nhiên, và phổ NMR của nó được trình bày trên Fig.1. Sản phẩm này có thể được sử dụng cho vật liệu chống rung cao.

Ví dụ 2

Thiết bị phản ứng polyme hóa 10L được thổi nitơ được nạp 3,5 lít hỗn hợp gồm xyclohexan và dầu dịch tàn dư (với tỷ lệ trộn xyclohexan trên dầu dịch tàn dư là 9:1), chứa tetrahydrofuran với lượng 200mg/kg. Hỗn hợp này được làm

nóng đến 50°C, và 2,71mmol n-BuLi được thêm vào đó. Sau khi khuấy trong 5 phút, monome hỗn hợp gồm 175g styren và 175g butadien được thêm theo cách gián đoạn liên tục vào thiết bị phản ứng này trong 20 phút, với nhiệt độ phản ứng tối đa được kiểm soát dưới 100°C trong khi thêm. Khi thêm xong hỗn hợp monome này, phản ứng được tiếp tục trong 25 phút nữa, và 5ml nước được thêm vào để kết thúc phản ứng. 0,2% trọng lượng chất chống oxy hóa 1076 và 0,4% trọng lượng chất chống oxy hóa 168, tính theo trọng lượng polyme, được thêm vào hỗn hợp phản ứng và khuấy trong 5 phút. Cuối cùng, sản phẩm được thêm vào hỗn hợp chứa hơi và nước, nhờ đó dung môi bay hơi, và polyme được tách ra dưới dạng chất rắn và được tạo huyền phù trong nước. Chất rắn được phân tách, khử nước bằng máy ép đùn-làm khô, và tách hơi trong hộp khô, để tạo thành copolyme styren/butadien 2. Copolyme này được thấy là có trọng lượng phân tử là 140.000 (M_n), sự phân bố trọng lượng phân tử là 1,01, hàm lượng cấu trúc 1,2 trong đơn vị diolefin là 15,6%, và độ cứng Shore C là 80. Phổ hồng ngoại tương quan hai chiều của số di chuyển của copolyme này được trình bày trên Fig.2.

Đối với phương pháp xác định phổ hồng ngoại tương quan hai chiều của số di chuyển, xem tài liệu viện dẫn “Molecular Chain Movements and Transitions of SEBS above Room Temperature Studied by Moving-Window Two-Dimensional Correlation Infrared Spectroscopy”, Tao Zhou, et al., *Macromolecules*, 2007, 40, 9009-9017.

Để so sánh, phổ hồng ngoại tương quan hai chiều của số di chuyển đối với copolyme styren/butadien SBS ba khối (S:B=30:70), copolyme styren/butadien hoàn toàn ngẫu nhiên (S:B=30:70), copolyme styren/2-metyl-1,3-butadien SIS ba khối (S:I=50:50), copolyme styren/2-metyl-1,3-butadien vi khối (SI)_n (S:I=50:50), SIBS ba khối (S:I:B=50:25:25) và vi khối (SIB)_n (S:I:B=50:25:25) được đưa ra trên Fig.3, 4, 5, 6, 7 và 8.

Có thể thấy từ Fig.3 rằng phổ hồng ngoại tương quan hai chiều của SBS ba khối tương đối đơn giản. 70°C là nhiệt độ nóng chảy của vi tinh thể của khối polybutadien; 126°C là nhiệt độ chuyển tiếp thủy tinh của khối polystyren;

144°C là nhiệt độ dòng nhót của khối polystyren. Fig.4 đến 8 trình bày sự quá độ nhiệt khác nhau do cấu trúc phân tử khác nhau của copolyme.

Có thể thấy từ Fig.2 mà phổ hồng ngoại tương quan hai chiều của polyme này có đỉnh quá độ nhiệt riêng biệt ở 80°C, 101°C và 126°C. 80°C là nhiệt độ chuyển pha thủy tinh của đoạn copolyme ngẫu nhiên styren-butadien. 101°C là nhiệt độ chuyển pha thủy tinh của khối polystyren ngắn; và 126°C là nhiệt độ dòng nhót của khối polystyren ngắn.

Có thể biết được từ kết quả phổ tương quan hồng ngoại hai chiều của sơ đồ chuyển là polyme thu được trong Ví dụ này có cấu trúc vi khối thông thường với các đoạn copolyme ngẫu nhiên styren-điolefin lẫn với vi khối.

Ví dụ so sánh 1

Thiết bị phản ứng polyme hóa 10L được thổi nitơ được nạp 3,5 lít hỗn hợp gồm xyclohexan và dầu dịch tàn dư (với tỷ lệ trộn xyclohexan trên dầu dịch tàn dư là 9:1), chứa tetrahydrofuran với lượng 200mg/kg. Hỗn hợp này được làm nóng đến 50°C, và 2,65mmol n-BuLi được thêm vào đó. Sau khi khuấy trong 5 phút, monome hỗn hợp gồm 175g styren và 175g butadien được thêm liên tục vào thiết bị phản ứng này trong 9 phút, với nhiệt độ phản ứng tối đa được kiểm soát dưới 100°C trong khi thêm. Khi thêm xong hỗn hợp monome này, phản ứng được tiếp tục trong 20 phút nữa, và 5ml nước được thêm vào để kết thúc phản ứng. 0,2% trọng lượng chất chống oxy hóa 1076 và 0,4% trọng lượng chất chống oxy hóa 168, tính theo trọng lượng polyme, được thêm vào hỗn hợp phản ứng và khuấy trong 5 phút. Cuối cùng, sản phẩm được thêm vào hỗn hợp chứa hơi và nước, nhờ đó dung môi bay hơi, và polyme được tách ra dưới dạng chất rắn và được tạo huyền phù trong nước. Chất rắn được phân tách, khử nước bằng máy ép đùn-làm khô, và tách hơi trong hộp khô, để tạo thành copolyme styren/butadien so sánh 1. Trong sản phẩm này, các đoạn styren và các đoạn butadien ở trạng thái được tách pha hoàn toàn. Copolyme so sánh 1 này được thấy là có trọng lượng phân tử là 146.000 (M_n), sự phân bố trọng lượng phân tử là 1,01, hàm lượng của cấu trúc 1,2 trong tổng đơn vị điolefin là 13,0%, độ cứng Shore C là 89, và độ bền kéo khi gãy là 17,8MPa. Polyme này có nhiệt độ dẻo

hóa là 135°C. Khi các chất hỗ trợ xử lý như DCP và AC được thêm vào ở nhiệt độ trên nhiệt độ dẻo hóa của polyme, 135°C, việc liên kết ngang xảy ra trong thiết bị trộn bên trong và xốp được tạo ra. Tuy nhiên, khi giảm nhiệt độ xử lý đến 110°C, polyme và chất hỗ trợ xử lý không thể được trộn đồng nhất, và hỗn hợp thu được không thể được sử dụng cho vật xốp. Khi polyme được trộn với chất hỗ trợ xử lý trong thiết bị trộn mở ở 110°C và sau đó tạo xốp ở 185°C, hiện tượng đốt cháy xảy ra trong sản phẩm.

Ví dụ 3

Thiết bị phản ứng polyme hóa 10L được thổi nitơ được nạp 3,5 lít hỗn hợp gồm xyclohexan và dầu dịch tàn dư (với tỷ lệ trộn xyclohexan trên dầu dịch tàn dư là 9:1), chứa tetrahydrofuran với lượng 200mg/kg. Hỗn hợp này được làm nóng đến 50°C, và 3,9mmol n-BuLi được thêm vào đó. Sau khi khuấy trong 5 phút, monome hỗn hợp gồm 157,5g styren và 182,9g 2-metyl-1,3-butadien được thêm vào theo cách gián đoạn liên tục vào thiết bị phản ứng này trong 30 phút, với nhiệt độ phản ứng tối đa được kiểm soát dưới 100°C trong khi thêm. Khi thêm xong hỗn hợp monome này, phản ứng được tiếp tục trong 20 phút nữa, và 9,6g 2-metyl-1,3-butadien nữa được thêm vào thiết bị phản ứng này. Sau khi polyme hóa trong 20 phút, 0,875mmol silic tetraclorea làm chất gắn kết được thêm vào. Sau khi phản ứng nổi được thực hiện trong 30 phút, 5ml nước được thêm vào để kết thúc phản ứng. 0,2% trọng lượng chất chống oxy hóa 1076 và 0,4% trọng lượng chất chống oxy hóa 168, tính theo trọng lượng polyme, được thêm vào hỗn hợp phản ứng và khuấy trong 5 phút. Cuối cùng, sản phẩm được thêm vào hỗn hợp chứa hơi và nước, nhờ đó dung môi bay hơi, và polyme được tách ra dưới dạng chất rắn và được tạo huyền phù trong nước. Chất rắn được phân tách, khử nước bằng máy ép đùn-làm khô, và tách hơi trong hộp khô, để tạo thành copolyme styren/2-metyl-1,3-butadien dạng sao, được thấy là có trọng lượng phân tử trung bình mỗi nhánh là 48.600 (M_n), số nhánh trung bình là 3,70, trọng lượng phân tử polyme là 180.000 (M_n), sự phân bố trọng lượng phân tử là 1,02, và độ cứng Shore C là 52.

100 phần trọng lượng polyme này được trộn với 4,1 phần trọng lượng AC,

0,26 phần trọng lượng DCP, 2,25 phần trọng lượng ZnO, 0,45 phần trọng lượng kẽm stearat, 0,25 phần trọng lượng axit stearic, 10 phần trọng lượng bột talc, 1 phần trọng lượng parafin và 3 phần trọng lượng EBS trong thiết bị trộn mở ở 110°C, và sau đó tạo viên kết bằng máy ép đùn quay riêng ở 110°C. Viên kết thu được được phun ở 110°C vào khuôn ở 185°C để tạo xốp. Vật xốp có thể được sử dụng để sản xuất đế ngoài của giày da.

Ví dụ 4

Thiết bị phản ứng polyme hóa 10L được thổi nitơ được nạp 3,5 lít hỗn hợp gồm xyclohexan và dầu dịch tàn dư (với tỷ lệ trộn xyclohexan trên dầu dịch tàn dư là 9:1), chứa tetrahydrofuran với lượng 200mg/kg. Hỗn hợp này được làm nóng đến 50°C, và 6,2mmol n-BuLi được thêm vào đó. Sau khi khuấy trong 5 phút, monome hỗn hợp gồm 175g styren và 166,3g butadien được thêm theo cách gián đoạn liên tục vào thiết bị phản ứng này trong 40 phút, với nhiệt độ phản ứng tối đa được kiểm soát dưới 100°C trong khi thêm. Khi thêm xong hỗn hợp monome này, phản ứng được tiếp tục trong 20 phút nữa, và 8,7g butadien nữa được thêm vào thiết bị phản ứng này. Sau khi polyme hóa trong 20 phút, 11,6mmol divinyl benzen làm chất gắn kết được thêm vào. Sau khi phản ứng nối được thực hiện trong 30 phút, 5ml nước được thêm vào để kết thúc phản ứng. 0,2% trọng lượng chất chống oxy hóa 1076 và 0,4% trọng lượng chất chống oxy hóa 168, tính theo trọng lượng polyme, được thêm vào hỗn hợp phản ứng và khuấy trong 5 phút. Cuối cùng, sản phẩm được thêm vào hỗn hợp chứa hơi và nước, nhờ đó dung môi bay hơi, và polyme được tách ra dưới dạng chất rắn và được tạo huyền phù trong nước. Chất rắn được phân tách, khử nước bằng máy ép đùn-làm khô, và tách hơi trong hộp khô, để tạo thành copolyme styren/butadien dạng sao. Copolyme này được thấy là copolyme styren-butadien dạng sao 6 nhánh, có trọng lượng phân tử trung bình số là 150.000, sự phân bố trọng lượng phân tử là 1,07, hàm lượng của cấu trúc 1,2 trong đơn vị diolefin là 13,2%, và độ cứng Shore C là 55.

100 phần trọng lượng polyme này được trộn với 4,1 phần trọng lượng AC, 0,26 phần trọng lượng DCP, 2,25 phần trọng lượng ZnO, 0,45 phần trọng lượng

kẽm stearat, 0,25 phần trọng lượng axit stearic, 10 phần trọng lượng bột talc, 1 phần trọng lượng parafin và 3 phần trọng lượng EBS trong thiết bị trộn mở ở 110°C, và sau đó tạo viên kết bằng máy ép đùn quay riêng ở 110°C. Viên kết thu được được phun ở 110°C vào khuôn ở 185°C để tạo xốp. Vật xốp có thể được sử dụng để sản xuất đế giữa của giày du lịch và giày thể thao.

Ví dụ 5

Thiết bị phản ứng polyme hóa 10L được thổi nitơ được nạp 3,5 lít hỗn hợp gồm xyclohexan và dầu dịch tàn dư (với tỷ lệ trộn xyclohexan trên dầu dịch tàn dư là 9:1), chứa tetrahydrofuran với lượng 200mg/kg. Hỗn hợp này được làm nóng đến 50°C, và 2,30mmol n-BuLi được thêm vào đó. Sau khi khuấy trong 5 phút, monome hỗn hợp gồm 157,5g styren và 192,5g butadien được thêm theo cách gián đoạn liên tục vào thiết bị phản ứng này trong 45 phút, với nhiệt độ phản ứng tối đa được kiểm soát dưới 100°C trong khi thêm. Khi thêm xong hỗn hợp monome này, phản ứng được tiếp tục trong 20 phút nữa, và 5ml nước được thêm vào để kết thúc phản ứng. 0,2% trọng lượng chất chống oxy hóa 1076 và 0,4% trọng lượng chất chống oxy hóa 168, tính theo trọng lượng polyme, được thêm vào hỗn hợp phản ứng và khuấy trong 5 phút. Cuối cùng, sản phẩm được thêm vào hỗn hợp chứa hơi và nước, nhờ đó dung môi bay hơi, và polyme được tách ra dưới dạng chất rắn và được tạo huyền phù trong nước. Chất rắn được phân tách, khử nước bằng máy ép đùn-làm khô, và tách hơi trong hộp khô, để tạo thành copolyme styren/butadien. Copolyme này là copolyme styren/butadien trong đó đơn vị styren có mặt ở dạng vi khối. Polyme này được thấy là có trọng lượng phân tử là 111.000 (M_n), sự phân bố trọng lượng phân tử là 1,05, hàm lượng cấu trúc 1,2 trong đơn vị diolefin là 16,0%, và độ cứng Shore C là 75.

Polyme này được hóa hợp với DCP, chất làm chảy, bột talc, kẽm stearat, kẽm oxit. Sau đó, hỗn hợp này được thêm vào thiết bị trộn bên trong, trộn trong đó dưới 75°C trong 10 phút, và sau đó tạo viên kết bằng máy ép đùn quay riêng dưới 110°C. Viên kết thu được được phun dưới 110°C vào khuôn ở 180°C để tạo xốp. Vật xốp có thể được sử dụng làm vật liệu cách nhiệt bên ngoài cho đường ống.

Ví dụ 6

Thiết bị phản ứng polyme hóa 10L được thổi nitơ được nạp 3,5 lít hỗn hợp gồm xyclohexan và dầu dịch tàn dư (với tỷ lệ trộn xyclohexan trên dầu dịch tàn dư là 9:1), chứa tetrahydrofuran với lượng 200mg/kg. Hỗn hợp này được làm nóng đến 50°C, và 3,8mmol n-BuLi được thêm vào đó. Sau khi khuấy trong 5 phút, monome hỗn hợp gồm 175g styren và 166,25g 2-metyl-1,3-butadien được thêm theo cách gián đoạn liên tục vào thiết bị phản ứng này trong 25 phút, với nhiệt độ phản ứng tối đa được kiểm soát dưới 100°C trong khi thêm. Khi thêm xong hỗn hợp monome này, phản ứng được tiếp tục trong 20 phút nữa, và 8,75g 2-metyl-1,3-butadien nữa được thêm vào thiết bị phản ứng này. Sau khi tiếp tục polyme hóa trong 20 phút, 0,825mmol silic tetraclorua làm chất gắn kết được thêm vào đó. Phản ứng nối được thực hiện trong 30 phút, và 5ml nước được thêm vào để kết thúc phản ứng. 0,2% trọng lượng chất chống oxy hóa 1076 và 0,4% trọng lượng chất chống oxy hóa 168, tính theo trọng lượng polyme, được thêm vào hỗn hợp phản ứng và khuấy trong 5 phút. Cuối cùng, sản phẩm được thêm vào hỗn hợp chứa hơi và nước, nhờ đó dung môi bay hơi, và polyme được tách ra dưới dạng chất rắn và được tạo huyền phù trong nước. Chất rắn được phân tách, khử nước bằng máy ép đùn-làm khô, và tách hơi trong hộp khô, để tạo thành copolyme styren/2-metyl-1,3-butadien dạng sao. Polyme dạng sao này được thấy là có trọng lượng phân tử trên mỗi nhánh là 47.000 (M_n), số nhánh trung bình là 3,72, trọng lượng phân tử polyme là 175.000 (M_n), sự phân bố trọng lượng phân tử là 1,02, và độ cứng Shore C là 65. Polyme này có thể được tạo xốp bằng cách phun trong khuôn ở 185°C, và vật xốp có thể được sử dụng làm vật liệu trang trí bên trong xe cộ.

Ví dụ 7

Thiết bị phản ứng polyme hóa 10L được thổi nitơ được nạp 3,5 lít hỗn hợp gồm xyclohexan và dầu dịch tàn dư (với tỷ lệ trộn xyclohexan trên dầu dịch tàn dư là 9:1), chứa tetrahydrofuran với lượng 200mg/kg. Hỗn hợp này được làm nóng đến 50°C, và 1,67mmol n-BuLi được thêm vào đó. Sau khi khuấy trong 5 phút, monome hỗn hợp gồm 140g tert-butyl styren và 210g butadien được

thêm theo cách gián đoạn liên tục vào thiết bị phản ứng này trong 55 phút, với nhiệt độ phản ứng tối đa được kiểm soát dưới 100°C trong khi thêm. Khi thêm xong hỗn hợp monome này, phản ứng được tiếp tục trong 20 phút nữa, và 5ml nước được thêm vào để kết thúc phản ứng. 0,2% trọng lượng chất chống oxy hóa 1076 và 0,4% trọng lượng chất chống oxy hóa 168, tính theo trọng lượng polyme, được thêm vào hỗn hợp phản ứng và khuấy trong 5 phút. Cuối cùng, sản phẩm được thêm vào hỗn hợp chứa hơi và nước, nhờ đó dung môi bay hơi, và polyme được tách ra dưới dạng chất rắn và được tạo huyền phù trong nước. Chất rắn được phân tách, khử nước bằng máy ép đùn-làm khô, và tách hơi trong hộp khô, để tạo thành copolyme tert-butyl styren/butađien, trong đó các đơn vị tert-butyl styren có mặt ở dạng vi khối. Polyme được thấy là có trọng lượng phân tử là 234.000 (M_n), sự phân bố trọng lượng phân tử là 1,08, hàm lượng cấu trúc 1,2 trong đơn vị diolefin là 15,5%, và độ cứng Shore C là 68. Polyme này có thể được tạo xốp bằng cách phun vào khuôn ở 185°C, và vật xốp có thể được sử dụng để sản xuất vật liệu đàn hồi cao.

Ví dụ 8

Copolyme styren/butađien 2 thu được từ Ví dụ 2 được điều chế theo công thức được nêu trong bảng 1 dưới đây, và vật liệu kết hợp được trộn trong thiết bị trộn bên trong ở 90°C và sau đó tạo viên kết bằng máy ép đùn quay riêng. Viên kết được phun dưới 110°C vào khuôn ở 180°C để tạo xốp, để tạo thành vật xốp. Quá trình tạo xốp này giống với quá trình được sử dụng cho EVA bình thường. Các đặc tính của vật xốp thu được được nêu trong bảng 2 dưới đây. Ảnh hiển vi của kính hiển vi điện tử quét của mặt cắt ngang của vật xốp được trình bày trên Fig.9. Có thể thấy rằng có thể thu được vật xốp có các lỗ đồng nhất từ copolyme styren/butađien. Vật xốp thu được trong Ví dụ này có thể được sử dụng để sản xuất giấy đế cát và dép lê.

Ví dụ so sánh 2

EVA có sẵn trên thị trường được điều chế theo công thức nêu trong bảng 1 dưới đây và xử lý bằng quy trình được mô tả trong Ví dụ 8, để tạo thành vật liệu xốp. Các đặc tính của vật liệu xốp thu được được nêu trong bảng 2.

Bảng 1. Công thức của vật liệu tạo xốp

	Copolymer styren/butađien 2	EVA	AC	DCP	ZnO	Znst	St	TA	Parafin	EBS
Ví dụ 8	100	-	4,1	0,26	2,25	0,45	0,25	10	1	3
Ví dụ so sánh 2	-	100	4,1	0,17	2,25	0,45	0,25	10	1	3

Chú thích: St: axit stearic,

ZnO: kẽm oxit,

Znst: kẽm stearat,

TA: bột talc,

EBS: N,N-etylenbissstearamit

Bảng 2. Các đặc tính của vật liệu xốp

Đặc tính	Ví dụ 8	Ví dụ so sánh 2	Ví dụ 1	Ví dụ 3	Ví dụ 4	Ví dụ 5	Ví dụ 6	Ví dụ 7
Tỷ trọng sau khi tạo xốp (g/cm ³)	0,16	0,16	0,16	0,162	0,15	0,12	0,25	0,16
Độ cứng Shore C	50	50	25	40	48	55	65	35
Độ bền kéo khi gãy (MPa)	2,2	1,5	-	2,1	1,8	2,3	3,0	1,7
Độ đàn hồi (%)	42	36	10	45	48	25	12	58
Sự biến dạng dư (%)	18	32	100	16	18	22	10	16
Ăn mòn (g)	0,6	0,6	-	0,1	0,1	-	-	-
Độ bền nứt 180° (MPa)	1,9	1,6	-	1,8	1,8	1,5	-	-
Độ chống trượt khô	>1,0	0,6	-	0,7	0,7	-	-	-
Độ chống trượt ướt	0,8	0,4	-	0,6	0,6	-	-	-

- Độ cứng được xác định theo GB/T10807-2006.

- Độ đàn hồi được xác định theo GB/T6670-1997.

- Sự biến dạng dư được xác định theo GB6669-86.

- Độ bền mài mòn được xác định theo GB11208-89.

- Độ chống trượt được xác định theo GB/T3903.6-2005.

Ví dụ 9

Thiết bị phản ứng polyme hóa 10L được thổi nitơ được nạp 3,5 lít hỗn hợp gồm xyclohexan và dầu dịch tàn dư (với tỷ lệ trộn xyclohexan trên dầu dịch tàn dư là 9:1), chứa tetrahydrofuran với lượng 200mg/kg. Hỗn hợp này được làm nóng đến 50°C, và 2,71mmol n-BuLi được thêm vào đó. Sau khi khuấy trong 5

phút, monome hỗn hợp gồm 192,5g styren và 157,5g butadien được thêm theo cách gián đoạn liên tục vào thiết bị phản ứng này trong 20 phút, với nhiệt độ phản ứng tối đa được kiểm soát dưới 100°C trong khi thêm. Khi thêm xong hỗn hợp monome này, phản ứng được tiếp tục trong 25 phút nữa, và 5ml nước được thêm vào để kết thúc phản ứng. 0,2% trọng lượng chất chống oxy hóa 1076 và 0,4% trọng lượng chất chống oxy hóa 168, tính theo trọng lượng polyme, được thêm vào hỗn hợp phản ứng và khuấy trong 5 phút. Cuối cùng, sản phẩm được thêm vào hỗn hợp chứa hơi và nước, nhờ đó dung môi bay hơi, và polyme được tách ra dưới dạng chất rắn và được tạo huyền phù trong nước. Chất rắn được phân tách, khử nước bằng máy ép đùn-làm khô, và tách hơi trong hộp khô, để tạo thành copolyme styren/butadien 9. The copolyme được thấy là có trọng lượng phân tử là 145.000 (M_n).

Ví dụ 10

Thiết bị phản ứng polyme hóa 10L được thổi nitơ được nạp 3,5 lít hỗn hợp gồm xyclohexan và dầu dịch tàn dư (với tỷ lệ trộn xyclohexan trên dầu dịch tàn dư là 9:1), chứa tetrahydrofuran với lượng 200mg/kg. Hỗn hợp này được làm nóng đến 50°C, và 2,10mmol n-BuLi được thêm vào đó. Sau khi khuấy trong 5 phút, monome hỗn hợp gồm 245g styren và 105g butadien được thêm theo cách gián đoạn liên tục vào thiết bị phản ứng này trong 45 phút, với nhiệt độ phản ứng tối đa được kiểm soát dưới 100°C trong khi thêm. Khi thêm xong hỗn hợp monome này, phản ứng được tiếp tục trong 20 phút nữa, và 5ml nước được thêm vào để kết thúc phản ứng. 0,2% trọng lượng chất chống oxy hóa 1076 và 0,4% trọng lượng chất chống oxy hóa 168, tính theo trọng lượng polyme, được thêm vào hỗn hợp phản ứng và khuấy trong 5 phút. Cuối cùng, sản phẩm được thêm vào hỗn hợp chứa hơi và nước, nhờ đó dung môi bay hơi, và polyme được tách ra dưới dạng chất rắn và được tạo huyền phù trong nước. Chất rắn được phân tách, khử nước bằng máy ép đùn-làm khô, và tách hơi trong hộp khô, để tạo thành copolyme styren/butadien. Copolyme styren/butadien này là loại mà trong đó các đơn vị styren có mặt ở dạng vi khối, và được thấy là có trọng lượng phân tử là 191.000 (M_n).

Polyme này được hóa hợp với DCP, chất làm chảy, bột talc, kẽm stearat, và kẽm oxit. Sau đó, vật liệu kết hợp được thêm vào thiết bị trộn bên trong, trộn trong đó dưới 75°C trong 10 phút, và sau đó tạo viên kết bằng máy ép đùn quay riêng dưới 110°C. Viên kết thu được được phun dưới 110°C vào khuôn ở 180°C để tạo xốp. Vật xốp có thể được sử dụng làm vật liệu cách nhiệt ngoài của đường ống.

Ví dụ 11

Thiết bị phản ứng polyme hóa 10L được thổi nitơ được nạp 3,5 lít hỗn hợp gồm xyclohexan và dầu dịch tàn dư (với tỷ lệ trộn xyclohexan trên dầu dịch tàn dư là 9:1), chứa tetrahydrofuran với lượng 200mg/kg. Hỗn hợp này được làm nóng đến 50°C, và 3,4mmol n-BuLi được thêm vào đó. Sau khi khuấy trong 5 phút, monome hỗn hợp gồm 227,5g styren và 122,5g isopren được thêm liên tục vào thiết bị phản ứng này trong 25 phút, với nhiệt độ phản ứng tối đa được kiểm soát dưới 100°C trong khi thêm. Khi thêm xong hỗn hợp monome này, phản ứng được tiếp tục trong 20 phút nữa, và 0,825mmol silic tetrachlorua làm chất gắn kết được thêm vào đó. Sau khi tiếp tục phản ứng nổi trong 30 phút, 5ml nước được thêm vào để kết thúc phản ứng. 0,2% trọng lượng chất chống oxy hóa 1076 và 0,4% trọng lượng chất chống oxy hóa 168, tính theo trọng lượng polyme, được thêm vào hỗn hợp phản ứng và khuấy trong 5 phút. Cuối cùng, sản phẩm được thêm vào hỗn hợp chứa hơi và nước, nhờ đó dung môi bay hơi, và polyme được tách ra dưới dạng chất rắn và được tạo huyền phù trong nước. Chất rắn được phân tách, khử nước bằng máy ép đùn-làm khô, và tách hơi trong hộp khô, để tạo styren/isopren copolyme dạng sao. Polyme dạng sao này được thấy là có trọng lượng phân tử trên mỗi nhánh là 118.000 (Mn), số nhánh trung bình là 3,72, và trọng lượng phân tử polyme là 438.900 (Mn). Polyme này có thể được tạo xốp vào khuôn ở 185°C theo cách tạo khuôn ép. Vật xốp có thể được sử dụng làm vật liệu trang trí bên trong xe cộ.

Các patent, đơn yêu cầu cấp patent và các phương pháp thử nghiệm được nêu trong bản mô tả này được đưa vào đây bằng cách viện dẫn.

Trong khi sáng chế đã được mô tả bằng cách viện dẫn về các phương án

làm ví dụ, nhưng người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này cần hiểu rằng những thay đổi và cải biến khác nhau có thể được tạo ra mà không nằm ngoài phạm vi của sáng chế. Do đó, sáng chế này không bị giới hạn ở các phương án cụ thể được mô tả trong phần ví dụ thực hiện sáng chế, mà sáng chế sẽ bao gồm tất cả các phương án nằm trong phạm vi của yêu cầu bảo hộ đi kèm theo.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp điều chế copolyme có các vi khối monome polystyren và vi khối monome polyđiolefin, phương pháp này bao gồm các bước sau:

1) bổ sung ít nhất là một dung môi và ít nhất là một chất hoạt hóa vào thiết bị phản ứng polyme hóa, và làm nóng chúng đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50 đến 110°C;

2) bổ sung ít nhất là một chất khơi mào vào thiết bị phản ứng này, và để phản ứng tiếp tục trong khoảng thời gian từ 0 đến 30 phút;

3) chuẩn bị hỗn hợp bao gồm monome styren và lượng đầu tiên của monome điolefin, và bổ sung hỗn hợp này vào thiết bị phản ứng trong khoảng thời gian nằm trong khoảng từ 5 đến 180 phút một cách liên tục, trong đó tốc độ mà tại đó các monome được tiêu thụ trong quá trình polyme hóa tương đương hoặc lớn hơn tốc độ mà tại đó hỗn hợp được bổ sung, và ngoài ra trong đó nhiệt độ phản ứng trong suốt quá trình bổ sung chênh lệch với nhiệt độ bắt đầu không lớn hơn 50°C;

4) tùy ý, bổ sung lượng thứ hai của monome điolefin vào thiết bị phản ứng, và để phản ứng tiếp tục diễn ra trong từ 5 đến 30 phút;

5) bổ sung ít nhất là một chất kết hợp vào thiết bị phản ứng, và để phản ứng tiếp tục diễn ra trong khoảng thời gian từ 5 đến 60 phút; và

6) thu hồi copolyme,

trong đó không có chất cải biến vi cấu trúc nào được sử dụng trong phương pháp này và trong copolyme thu được, ít nhất là 50% mol của monome styren được polyme hóa và ít nhất là 50% mol của điolefin được polyme hóa có mặt trong các mạch phân tử của copolyme này dưới dạng các vi khối.

2. Phương pháp điều chế copolyme có các vi khối monome polystyren và vi khối monome polyđiolefin bao gồm các bước sau:

1) bổ sung ít nhất là một dung môi và ít nhất là một chất hoạt hóa vào thiết bị phản ứng polyme hóa, và làm nóng chúng đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50 đến 110°C;

2) bổ sung ít nhất là một chất khơi mào vào thiết bị phản ứng này, và để phản ứng tiếp tục trong khoảng thời gian từ 0 đến 30 phút;

3) chuẩn bị hỗn hợp bao gồm monome styren và monome diolefin, và bổ sung hỗn hợp này vào thiết bị phản ứng trong khoảng thời gian nằm trong khoảng từ 5 đến 180 phút một cách liên tục, trong đó tốc độ mà tại đó các monome được tiêu thụ trong quá trình polyme hóa tương đương hoặc lớn hơn tốc độ mà tại đó hỗn hợp được bổ sung, và trong đó nhiệt độ phản ứng trong suốt quá trình bổ sung chênh lệch với nhiệt độ bắt đầu không lớn hơn 50°C;

4) tùy ý bổ sung lượng bổ sung của monome styren vào thiết bị phản ứng, và để phản ứng tiếp tục diễn ra trong khoảng thời gian từ 2 đến 30 phút; và

5) thu hồi copolyme,

trong đó không có chất cải biến vi cấu trúc nào được sử dụng trong phương pháp này và trong copolyme thu được, ít nhất là 50% mol của monome styren được polyme hóa và ít nhất là 50% mol của diolefin được polyme hóa có mặt trong các mạch phân tử của copolyme này dưới dạng các vi khối.

3. Phương pháp theo điểm 2, trong đó ít nhất một dung môi được chọn từ nhóm chỉ gồm có xyclohexan, n-hexan, các hexan, benzen, toluen và các xylen.

4. Phương pháp theo điểm 2, trong đó ít nhất một chất khơi mào được chọn từ alkylolithi.

5. Phương pháp theo điểm 2, trong đó ít nhất một chất hoạt hóa là tetrahydrofuran, và có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 50 đến 1200mg chất hoạt hóa/kg dung môi polyme hóa ở bước (1).

6. Phương pháp sản xuất vật xốp, phương pháp này bao gồm bước trộn copolyme được điều chế bằng quy trình theo điểm 2 với chất hỗ trợ xử lý, chất liên kết ngang và chất làm chảy, và tùy ý với phế liệu xử lý của copolyme nêu trên, copolyme etylen-vinyl axetat (EVA) và phế liệu xử lý của EVA, ở nhiệt độ thấp hơn 110°C; tạo viên hỗn hợp thu được ở nhiệt độ thấp hơn 110°C; và sau đó phun viên thu được bằng máy đúc áp lực vào khuôn đúc và để nó tạo thành vật xốp.

7. Phương pháp theo điểm 6, trong đó phương pháp này bao gồm bước trộn: 100

phần trọng lượng copolyme nêu trên, từ 0 đến 50 phần trọng lượng phế liệu xử lý của copolyme nêu trên, 0 đến 60 phần trọng lượng copolyme etylen-vinyl axetat (EVA) và phế liệu của chúng, từ 0,05 đến 10 phần trọng lượng chất làm chảy, từ 0,05 đến 1 phần trọng lượng chất liên kết ngang, từ 0 đến 100 phần trọng lượng chất độn, và từ 0 đến 5 phần trọng lượng chất trợ tháo khuôn.

8. Vật xốp thu được bằng phương pháp theo điểm 6.

9. Phương pháp theo điểm 1, trong đó lượng đầu tiên của monome diolefin là nằm trong khoảng từ 90 đến 100% trọng lượng của tổng lượng monome diolefin được sử dụng để điều chế copolyme.

10. Phương pháp theo điểm 1, trong đó ít nhất một dung môi được chọn từ nhóm chỉ gồm có xyclohexan, n-hexan, các hexan, benzen, toluen, các xylen.

11. Phương pháp theo điểm 1, trong đó ít nhất một chất khơi mào được chọn từ alkylithi.

12. Phương pháp theo điểm 1, trong đó ít nhất một chất hoạt hóa là tetrahydrofuran, và có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 50 đến 1200mg chất hoạt hóa/kg dung môi polyme hóa ở bước (1).

13. Phương pháp sản xuất vật xốp, phương pháp này bao gồm bước trộn copolyme được điều chế bằng quy trình theo điểm 1 với chất hỗ trợ xử lý, chất liên kết ngang và chất làm chảy, và tùy ý với phế liệu xử lý của copolyme nêu trên ở nhiệt độ thấp hơn 110°C; tạo viên hỗn hợp thu được ở nhiệt độ thấp hơn 110°C; và sau đó phun viên thu được bằng máy đúc áp lực vào khuôn đúc và để nó tạo thành vật xốp.

14. Phương pháp theo điểm 13, trong đó phương pháp này bao gồm bước trộn: 100 phần trọng lượng copolyme nêu trên, từ 0 đến 50 phần trọng lượng phế liệu xử lý của copolyme nêu trên, 0 đến 60 phần trọng lượng copolyme etylen-vinyl axetat (EVA) và phế liệu của chúng, từ 0,05 đến 10 phần trọng lượng chất làm chảy, từ 0,05 đến 1 phần trọng lượng chất liên kết ngang, từ 0 đến 100 phần trọng lượng chất độn, và từ 0 đến 5 phần trọng lượng chất trợ tháo khuôn.

15. Vật xốp thu được bằng phương pháp theo điểm 14.

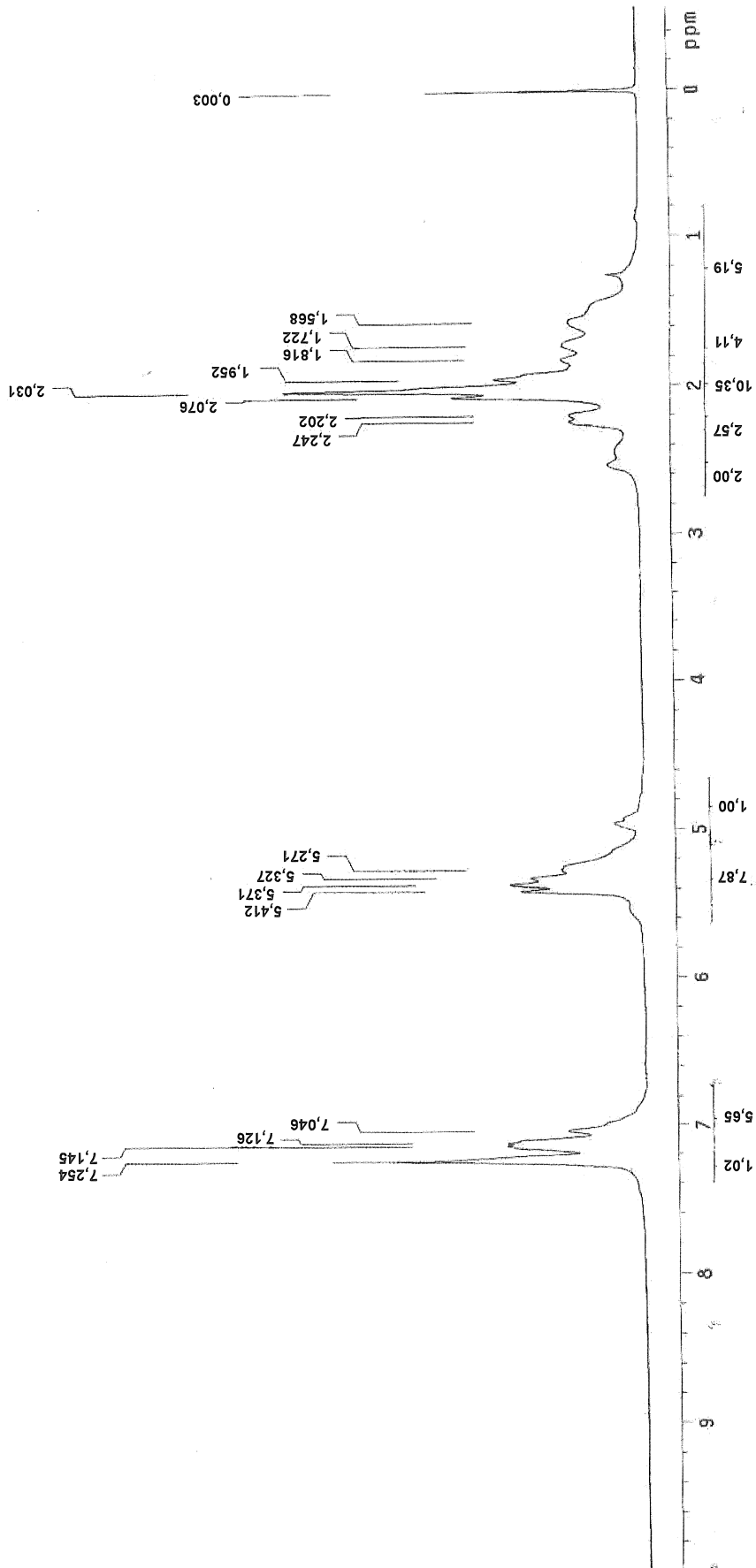


FIG. 1

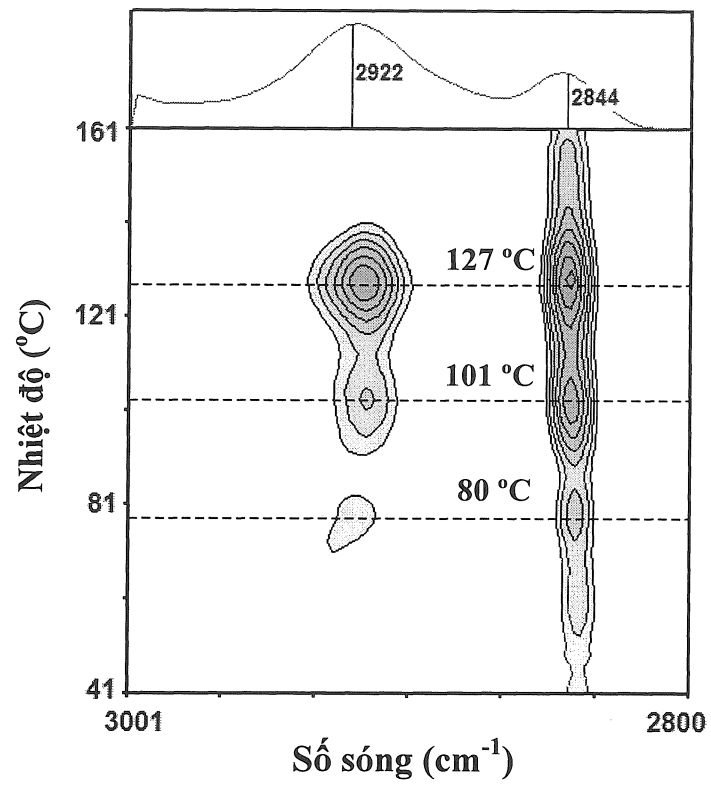


FIG.2

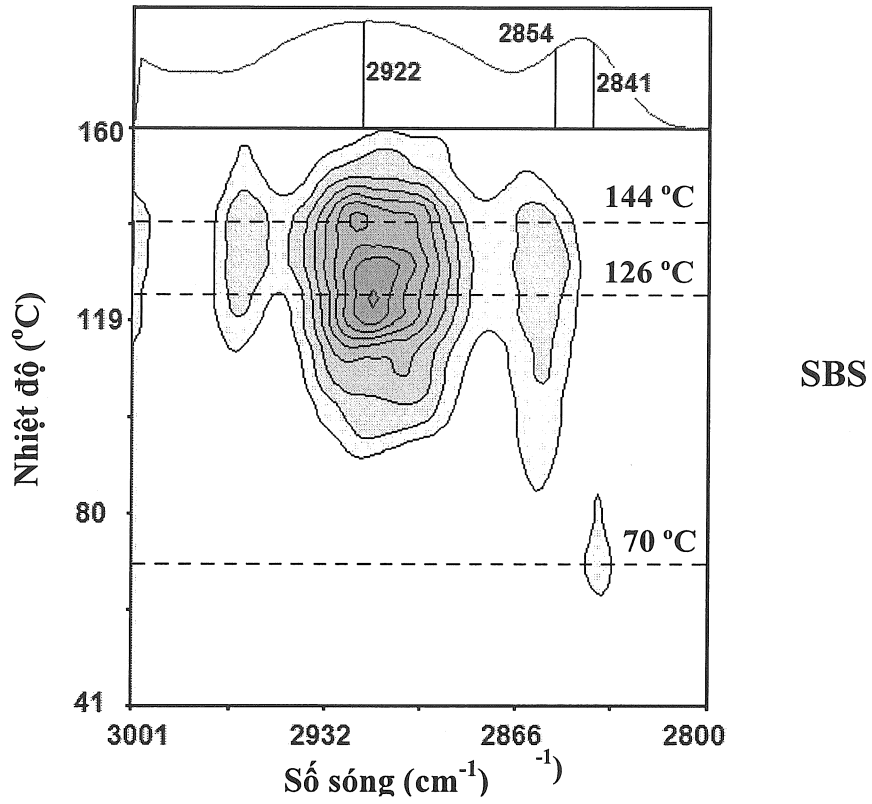


FIG.3

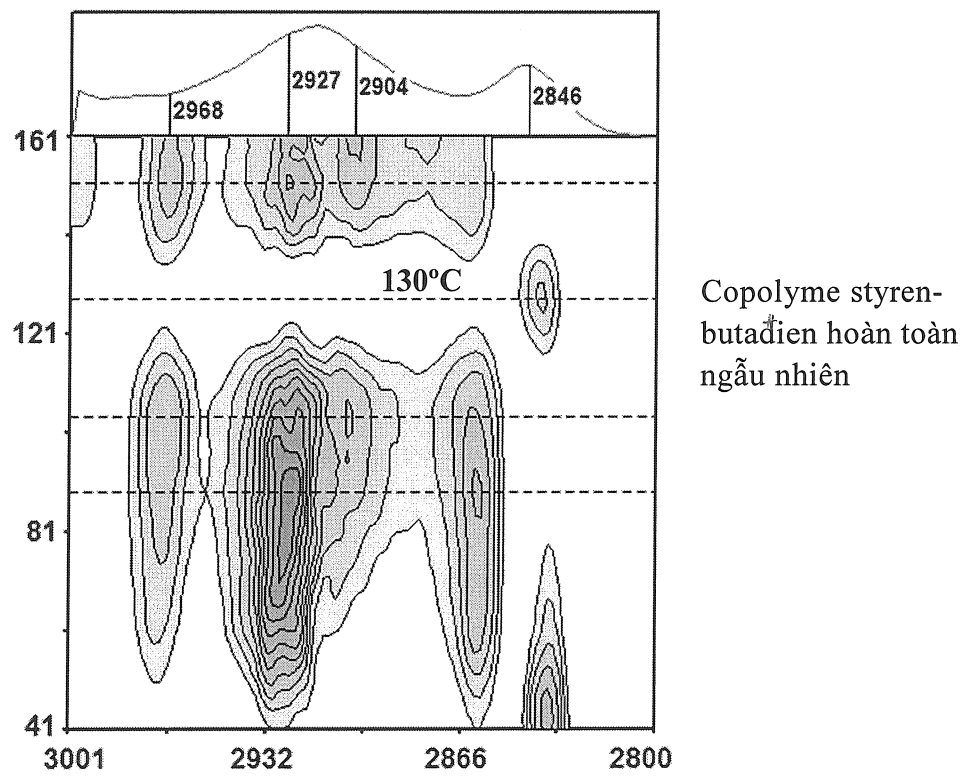


FIG.4

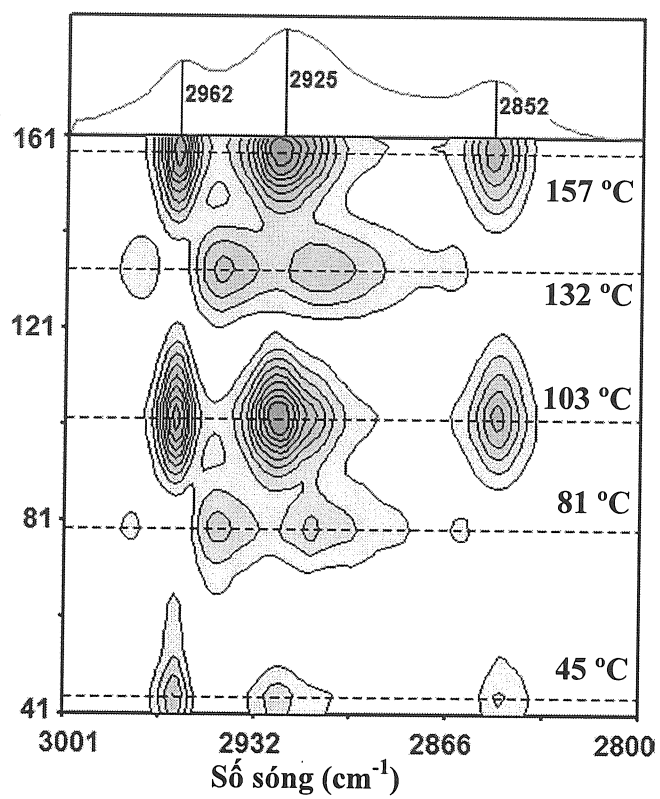


FIG.5

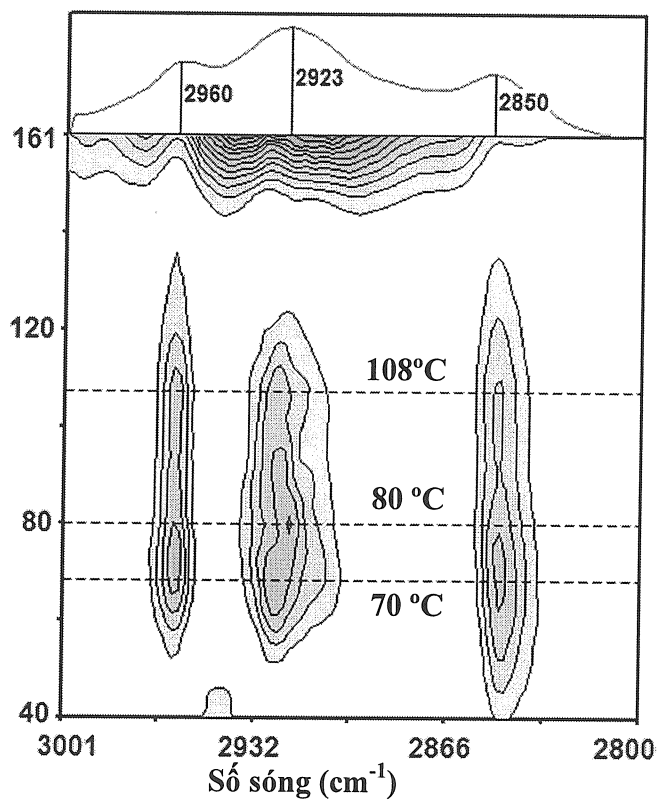
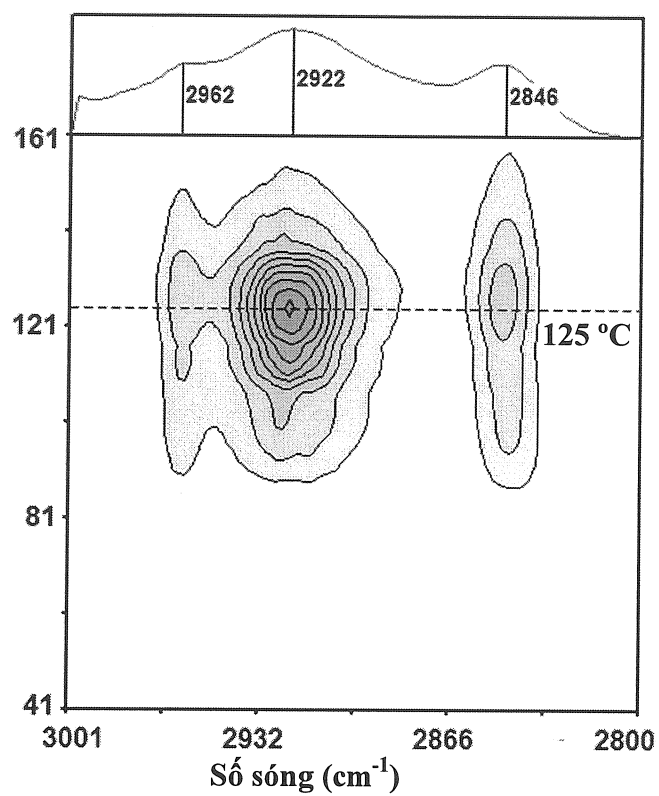


FIG.6



SIBS

FIG.7

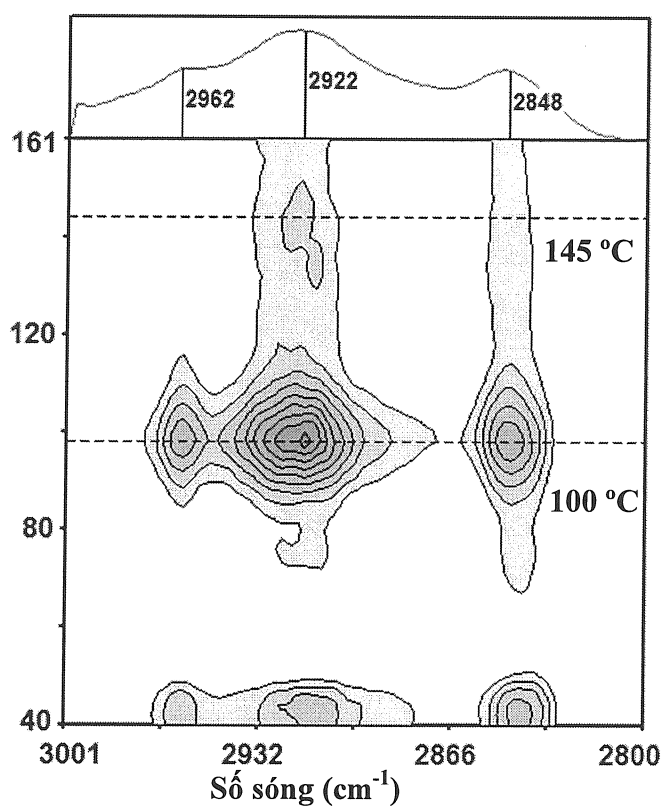
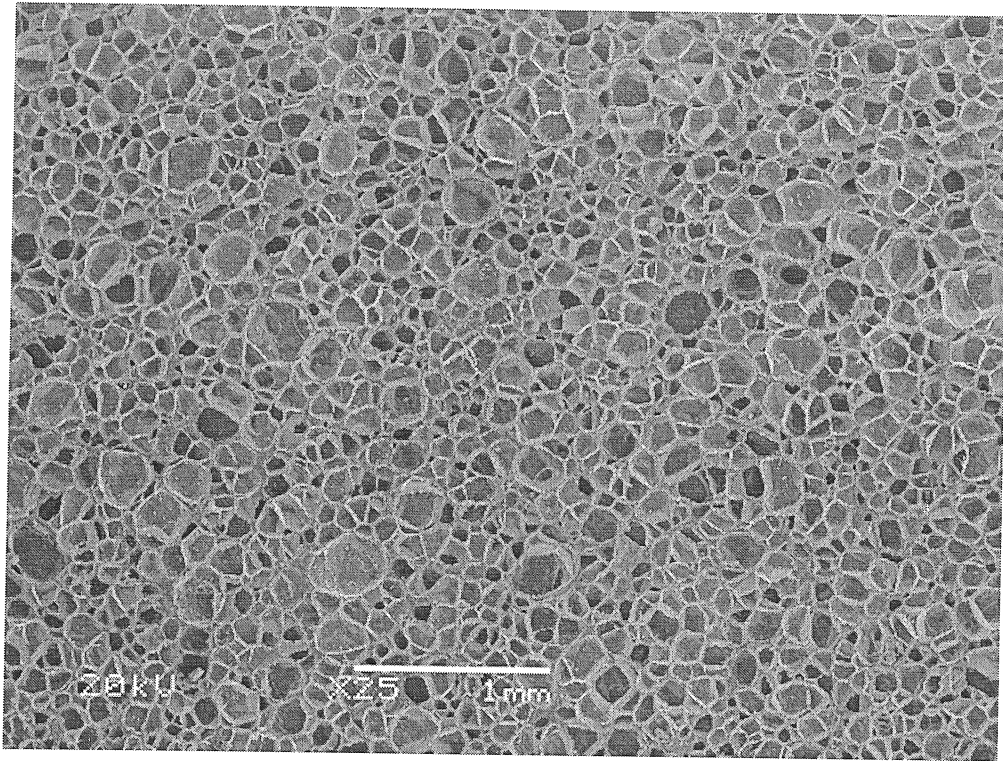
 $(\text{SIB})_n$

FIG.8

**FIG.9**