



(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)



1-0030331

(51)⁷ C08L 23/16; C08L 53/00; C08K 5/14; (13) B
C08K 5/3435

(21) 1-2015-01798

(22) 31/12/2012

(86) PCT/CN2012/087961 31/12/2012

(87) WO2014/101154 03/07/2014

(45) 25/12/2021 405

(43) 26/10/2015 331A

(73) DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (US)

2040 Dow Center, Midland, Michigan 48674, United States of America

(72) PENG Shu wen (CN); SUN Yabin (CN); SOEDIONO Mahalia (ID); LAI Shih-Yaw (US).

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

(54) HỖN HỢP CAO SU LƯU HÓA DẸO NHIỆT VỚI COPOLYME KHỐI ĐƯỢC
LIÊN KẾT NGANG

(57) Sáng chế đề xuất hỗn hợp bao gồm hoặc thu được từ hỗn hợp phản ứng gồm polyme propylen thứ nhất, copolyme khối olefin, và hợp phần lưu hóa. Hợp phần lưu hóa này bao gồm (i) copolyme α -olefin/propylen thứ hai, (ii) chất ức chế lưu hóa sớm, và (iii) chất liên kết ngang. Sáng chế cũng đề xuất hỗn hợp cao su lưu hóa dẻo nhiệt.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến hỗn hợp cao su lưu hóa dẻo nhiệt.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Đã biết cao su lưu hóa dẻo nhiệt (TPV: Thermoplastic Vulcanizate). TPV là hỗn hợp polyme có chất nền dẻo nhiệt mà trong nó một thể đàn hồi rắn nhiệt được phân bố. Cụm từ “thể đàn hồi rắn nhiệt” được dùng để chỉ thể đàn hồi hóa rắn hoặc “đông cứng” không thuận nghịch khi làm nóng, thường là do phản ứng liên kết ngang không thuận nghịch. Các thể đàn hồi rắn nhiệt phổ biến bao gồm cao su có monome etylen-propylen (EPM: Ethylene-Propylene Monomer) liên kết ngang và cao su có monome etylen-propylen-diên (EPDM: Ethylene-Propylene-Diene Monomer) liên kết ngang.

Các TPV thương mại thường được sản xuất bởi quy trình tự lưu hóa một thể đàn hồi trong chất nền dẻo nhiệt (tức là, liên kết ngang bằng peroxit, nhựa phenol hoặc hệ lưu hóa lưu huỳnh, trong khi đảo trộn mạnh). Các ví dụ về các TPV bao gồm cao su EPM rắn nhiệt trong chất nền polypropylen dạng tinh thể.

Lĩnh vực kỹ thuật này luôn có nhu cầu về các TPV có các tính chất được cải thiện như độ bền nhiệt cao, tính năng ở nhiệt độ thấp được cải thiện, và độ giãn dài được cải thiện.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề cập đến các hỗn hợp TPV có thể đàn hồi rắn nhiệt là copolyme khối olefin liên kết ngang. Các hỗn hợp TPV theo sáng chế có độ bền nhiệt được cải thiện, tính năng ở nhiệt độ thấp được cải thiện, và độ giãn dài được cải thiện so với TPV thông thường.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất hỗn hợp bao gồm hoặc thu được từ hỗn hợp phản ứng gồm polyme propylen thứ nhất, copolyme khối olefin, và hợp phần lưu hóa. Hợp phần lưu hóa này gồm (i) copolyme α -olefin/propylen thứ hai, (ii) chất ức chế lưu hóa sớm, và (iii) chất liên kết ngang.

Sáng chế cũng đề xuất hỗn hợp cao su lưu hóa dẻo nhiệt. Theo một phương án, hỗn hợp cao su lưu hóa dẻo nhiệt này có pha liên tục chứa polyme propylen thứ nhất. Pha không liên tục phân tán trong pha liên tục này. Pha không liên tục này chứa copolyme khối olefin liên kết ngang.

Mô tả chi tiết sáng chế

1. Hỗn hợp

Sáng chế đề xuất hỗn hợp. Theo một phương án, hỗn hợp này bao gồm polyme propylen thứ nhất, copolyme khối olefin, và hợp phần lưu hóa. Hợp phần lưu hóa này chứa polyme propylen thứ hai là copolyme α -olefin/propylen, chất ức chế lưu hóa sớm, và chất liên kết ngang. Hỗn hợp này còn chứa hỗn hợp phản ứng polyme propylen thứ nhất, copolyme khối olefin, và hợp phần lưu hóa.

A. Polyme propylen thứ nhất

Hỗn hợp theo sáng chế chứa polyme propylen thứ nhất. Polyme propylen thứ nhất này có thể là homopolyme propylen hoặc copolyme α -olefin/propylen. Theo một phương án, polyme propylen thứ nhất này là copolyme α -olefin/propylen ngẫu nhiên (hoặc α -olefin/propylen ngẫu nhiên thứ nhất). Copolyme α -olefin/propylen ngẫu nhiên là một copolyme mà trong đó monome được phân bố một cách ngẫu nhiên trong toàn bộ mạch polyme và gồm một lượng lớn tính theo %mol các đơn vị có nguồn gốc từ propylen, cùng với phần còn lại là các đơn vị có nguồn gốc từ các đơn vị có ít nhất một α -olefin. Sự có mặt của comonome trong copolyme làm thay đổi mức độ kết tinh, và do vậy làm thay đổi các đặc tính vật lý của propylen. Hợp phần α -olefin của copolyme propylen ngẫu nhiên này có thể là etylen (trong Phần mô tả này, etylen được xem là α -olefin) hoặc $C_{4-20}\alpha$ -olefin mạch thẳng, mạch nhánh hoặc vòng. Các ví dụ không nhằm giới hạn về các $C_{4-20}\alpha$ -olefin thích hợp bao gồm 1-buten, 4-metyl-1-penten, 1-hexen, 1-octen, 1-đexen, 1-đođexen, 1-tetrađexen, 1-hexađexen, và 1-octađexen. Các α -olefin này có thể còn chứa cấu trúc vòng như xyclohexen hoặc xyclopenten, tạo nên α -olefin như 3-xyclohexyl-1-propen (allyl xyclohexan) và vinyl xyclohexan.

Theo một phương án, polyme propylen thứ nhất là copolyme α -olefin/propylen ngẫu nhiên có tỷ trọng nằm trong khoảng từ $0,85\text{g/cm}^3$ đến $0,95\text{g/cm}^3$ và tốc độ dòng

nóng chảy (MFR: Melt Flow Rate) nằm trong khoảng từ 2g/10 phút đến 25g/10 phút.

Theo một phương án, polyme propylen thứ nhất là copolyme etylen/propylen ngẫu nhiên thứ nhất có 15 phần trăm khối lượng các đơn vị có nguồn gốc từ etylen, copolyme này có tỷ trọng là $0,9\text{g/cm}^3$, trọng lượng phân tử khoảng 170000, và MFR bằng 12g/10 phút ở 230°C dưới tải trọng 2,16kg. Ví dụ không nhằm giới hạn về copolyme etylen/propylen ngẫu nhiên thứ nhất là thương phẩm C715-12 có bán của hãng Dow Chemical Company, Midland, Michigan, USA.

Polyme propylen thứ nhất này có thể là sự kết hợp của hai hoặc nhiều phương án được mô tả.

B. Copolyme khối olefin

Hỗn hợp theo sáng chế chứa copolyme khối olefin. Cụm từ “copolyme khối olefin (hoặc “OBC: Copolyme khối olefin”), khi được sử dụng trong Phần mô tả, chỉ copolyme phân đoạn hoặc đa khối và bao gồm hai hoặc nhiều đoạn hoặc khối riêng biệt về mặt hóa học (được gọi là “các khối”) liên kết theo kiểu mạch thẳng, tức là polyme bao gồm các đơn vị khác biệt về mặt hóa học được liên kết tiếp nối với nhau bằng liên kết etylen đã trùng hợp, chứ không phải là liên kết theo kiểu ghép hợp hoặc mạch bên. Theo các phương án nhất định, các khối này khác nhau về hàm lượng hoặc loại comonome được kết hợp trong nó, tỷ trọng, mức độ kết tinh, kích cỡ tinh thể có thể được mong muốn cho polyme của hỗn hợp này, loại hoặc mức độ đồng phân cấu hình (đồng hướng hoặc luân phiên), tính đều cục bộ hoặc tính không đều cục bộ, lượng phân nhánh, bao gồm phân nhánh mạch dài hoặc siêu phân nhánh, tính đồng nhất, hoặc tính chất hóa học hoặc vật lý bất kỳ. Copolyme khối olefin được đặc tả bởi các phân bố khác thường của chỉ số đa phân tán (PDI hoặc M_w/M_n), sự phân bố theo chiều dài khối, và/hoặc sự phân bố theo số lượng khối do quy trình khác thường này tạo ra các copolyme. Đặc biệt hơn, khi được sản xuất trong một quy trình liên tục, các phương án của OBC có thể có PDI nằm trong khoảng từ 1,7 đến 8; hoặc nằm trong khoảng từ 1,7 đến 3,5; hoặc nằm trong khoảng từ 1,7 đến 2,5; và nằm trong khoảng từ 1,8 đến 2,5; hoặc nằm trong khoảng từ 1,8 đến 2,1. Khi được sản xuất trong quy trình kiểu từng mẻ hoặc quy trình bán liên tục, phương án của OBC có thể có PDI nằm trong khoảng từ 1,0 đến 2,9; hoặc nằm trong khoảng từ 1,3 đến 2,5; hoặc nằm trong khoảng từ 1,4 đến 2,0; hoặc nằm trong khoảng từ 1,4 đến 1,8.

Theo một phương án, OBC là copolyme đa khối etylen/ α -olefin. Copolyme đa khối etylen/ α -olefin bao gồm một phần lớn tính theo mol là các đơn vị có nguồn gốc từ etylen, etylen chiếm ít nhất là 50%mol, hoặc ít nhất là 60%mol, hoặc ít nhất là 70%mol, hoặc ít nhất là 80%mol cùng với phần còn lại là copolyme đa khối bao gồm comonome. Copolyme đa khối etylen/ α -olefin này còn bao gồm etylen và comonome α -olefin có thể trùng hợp được ở dạng đã trùng hợp, được đặc tả bởi nhiều (tức là, hai hoặc nhiều) khối hoặc các đoạn gồm hai hoặc nhiều đơn vị monome có thể trùng hợp được khác nhau về các tính chất hoá học hoặc vật lý (chất đồng trùng hợp khối), và là một copolyme đa khối. Theo một số phương án, copolyme đa khối có thể được đại diện bởi công thức sau:



trong đó n ít nhất bằng 1, tốt hơn là một số nguyên lớn hơn 1, như 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, hoặc cao hơn; “A” thể hiện cho đoạn hoặc khối cứng; và “B” thể hiện cho đoạn hoặc khối mềm. Các A và các B được liên kết với nhau theo kiểu hình mạch thẳng, chứ không phải theo kiểu hình mạch nhánh hoặc mạch bên. Các đoạn “cứng” chỉ các khối đơn vị đã trùng hợp trong đó etylen có mặt với lượng lớn hơn 95 phần trăm khối lượng theo một số phương án, và theo các phương án khác là lớn hơn 98 phần trăm khối lượng. Nói cách khác, hàm lượng comonome trong các đoạn cứng nhỏ hơn 5 phần trăm khối lượng theo một số phương án, và theo các phương án khác, nhỏ hơn 2 phần trăm khối lượng tính theo tổng khối lượng của các đoạn cứng. Theo một số phương án, các đoạn cứng bao gồm toàn bộ, hoặc gần như toàn bộ là etylen.

Mặt khác, các đoạn “mềm” chỉ các khối đơn vị đã trùng hợp trong đó hàm lượng comonome lớn hơn 5 phần trăm khối lượng tính theo tổng khối lượng của các đoạn mềm theo một số phương án, lớn hơn 8 phần trăm khối lượng, lớn hơn 10 phần trăm khối lượng, hoặc lớn hơn 15 phần trăm khối lượng theo các phương án khác. Theo một số phương án, hàm lượng comonome trong các đoạn mềm có thể là lớn hơn 20 phần trăm khối lượng, lớn hơn 25 phần trăm khối lượng, lớn hơn 30 phần trăm khối lượng, lớn hơn 35 phần trăm khối lượng, lớn hơn 40 phần trăm khối lượng, lớn hơn 45 phần trăm khối lượng, lớn hơn 50 phần trăm khối lượng, hoặc lớn hơn 60 phần trăm khối lượng theo các phương án khác.

Do các khối hoặc các đoạn khác khu biệt tương ứng được tạo ra từ hai hoặc nhiều monome được kết hợp thành các mạch polyme đơn, nên polyme không thể tách chiết được một cách hoàn toàn bằng cách sử dụng các kỹ thuật chiết chọn lọc tiêu chuẩn. Ví dụ, polyme gồm các vùng tương đối kết tinh (các đoạn có tỷ trọng cao) và các vùng tương đối vô định hình (các đoạn có tỷ trọng thấp) không thể chiết hoặc cắt phân đoạn được một cách có chọn lọc bằng cách sử dụng các dung môi khác nhau. Theo một phương án, lượng polyme có thể chiết được bằng cách sử dụng dialkyl ete hoặc dung môi alkan là nhỏ hơn 10, hoặc nhỏ hơn 7, hoặc nhỏ hơn 5, hoặc nhỏ hơn 2, phần trăm tổng khối lượng polyme.

Ngoài ra, OBC nêu trên có PDI thích ứng với sự phân bố Schultz-Flory chứ không phải là sự phân bố Poisson. OBC này được tạo ra bởi quy trình trùng hợp được mô tả trong WO 2005/090427 và USSN 11/376,835 tạo ra sản phẩm có cả sự phân bố khối đa phân tán cũng như sự phân bố đa phân tán về kích cỡ khối. Điều này cho phép tạo ra sản phẩm OBC có các tính chất vật lý khác biệt. Lý thuyết về các lợi ích của sự phân bố khối đa phân tán trước đây đã được mô hình hóa và được bàn luận trong các ấn phẩm: Potemkin, Physical Review E (1998) 57 (6), trang 6902-6912, và Dobrynin, J. Chem.Phys. (1997) 107 (21), trang 9234-9238.

Theo một phương án, copolyme đa khối etylen/ α -olefin được xác định là có (A) M_w/M_n nằm trong khoảng từ 1,7 đến 3,5, ít nhất một điểm nóng chảy, T_m , tính theo độ C, và tỷ trọng, d , theo đơn vị gam/cm³, trong đó các giá trị số T_m và d tương ứng với mối liên quan:

$$T_m > -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2$$

trong đó d nằm trong khoảng từ 0,866g/cm³, hoặc 0,87g/cm³ đến 0,89g/cm³, hoặc 0,91g/cm³, hoặc 0,93g/cm³, và T_m nằm trong khoảng từ 113°C, hoặc 115°C, hoặc 117°C, hoặc 118°C đến 120°C, hoặc 121°C, hoặc 125°C.

Theo một phương án, copolyme đa khối etylen/ α -olefin được xác định là có (B) M_w/M_n nằm trong khoảng từ 1,7 đến 3,5, và được đặc tả bởi nhiệt dung hợp, ΔH theo đơn vị J/g, và giá trị delta, ΔT , tính theo độ C được xác định là mức chênh lệch nhiệt

độ giữa pic DSC cao nhất và pic cắt phân đoạn phân tích tinh thể cao nhất (“CRYSTAF”), trong đó các giá trị số ΔT và ΔH có mối quan hệ sau:

$$\Delta T > -0,1299 (\Delta H) + 62,81 \text{ đối với } \Delta H \text{ lớn hơn không và lên tới } 130\text{J/g}$$

$$\Delta T = 48^\circ\text{C} \text{ đối với } \Delta H \text{ lớn hơn } 130\text{J/g}$$

trong đó pic CRYSTAF được xác định bằng cách sử dụng ít nhất 5 phần trăm polyme tích lũy, và trường hợp dưới 5 phần trăm polyme có pic CRYSTAF có thể nhận diện được, thì nhiệt độ CRYSTAF là 30°C .

Theo một phương án, copolyme đa khối etylen/ α -olefin được xác định là có (C) khả năng hồi phục đàn hồi, Re, tính theo phần trăm khi kéo giãn 300 phần trăm và 1 chu kỳ được đo với màng được đúc ép bằng chất đồng trùng hợp etylen/ α -olefin, và có tỷ trọng, d, theo đơn vị gam/cm³, trong đó các giá trị số Re và d thỏa mãn mối quan hệ dưới đây khi chất đồng trùng hợp etylen/ α -olefin hầu như không có pha liên kết ngang:

$$\text{Re} > 1481 - 1629(d).$$

Theo một phương án, copolyme đa khối etylen/ α -olefin được xác định là có (D) một phân đoạn trọng lượng phân tử rửa giải trong khoảng từ 40°C đến 130°C khi cắt phân đoạn bằng cách sử dụng TREF, khác biệt ở chỗ, phân đoạn này có hàm lượng mol comonome cao hơn ít nhất 5 phần trăm so với hàm lượng comonome của phân đoạn chất đồng trùng hợp etylen ngẫu nhiên tương đương rửa giải trong cùng khoảng nhiệt độ này, trong đó chất đồng trùng hợp etylen ngẫu nhiên tương đương nêu trên có cùng loại comonome và có hệ số nóng chảy, tỷ trọng và hàm lượng mol comonome (tính theo toàn bộ polyme) nằm trong khoảng 10 phần trăm của hàm lượng mol của chất đồng trùng hợp etylen/ α -olefin.

Theo một phương án, copolyme đa khối etylen/ α -olefin được xác định là có (E) mô đun cắt giữ ở 25°C , $G'(25^\circ\text{C})$, và mô đun cắt giữ ở 100°C , $G'(100^\circ\text{C})$, trong đó tỷ số giữa $G'(25^\circ\text{C})$ và $G'(100^\circ\text{C})$ nằm trong khoảng từ 1:1 đến 9:1.

Theo một phương án, copolyme đa khối etylen/ α -olefin được xác định là có (F) phân đoạn phân tử rửa giải trong khoảng từ 40°C đến 130°C khi cắt phân đoạn bằng

cách sử dụng TREF, khác biệt ở chỗ, phân đoạn này có chỉ số khối ít nhất là 0,5 và lên tới khoảng 1 và sự phân bố trọng lượng phân tử, M_w/M_n , lớn hơn khoảng 1,3.

Theo một phương án, copolyme đa khối etylen/ α -olefin được xác định là có (G) chỉ số khối trung bình lớn hơn không và lên tới khoảng 1,0 và sự phân bố trọng lượng phân tử, M_w/M_n lớn hơn khoảng 1,3.

Copolyme đa khối etylen/ α -olefin có thể có sự kết hợp bất kỳ của các tính chất (A)-(G) nêu trên.

Các ví dụ không nhằm giới hạn về các comonome thích hợp bao gồm α -olefin mạch thẳng/mạch nhánh có từ 3 tới 30 nguyên tử cacbon, như propylen, 1-buten, 1-penten, 3-metyl-1-buten, 1-hexen, 4-metyl-1-penten, 3-metyl-1-penten, 1-octen, 1-đexen, 1-đodexen, 1-tetradexen, 1-hexadexen, 1-octadexen và 1-eicosen; các xyclo-olefin có từ 3 tới 30, hoặc từ 3 tới 20, nguyên tử cacbon, như xyclopenten, xyclohepten, norbornen, 5-metyl-2-norbornen, tetra-xyclođodexen, và 2-metyl-1,4,5,8-đimetano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahyđronaphtalen; các đi- và mono- polyolefin, như butadien, izopren, 4-metyl-1,3-pentadien, 1,3-pentadien, 1,4-pentadien, 1,5-hexadien, 1,4-hexadien, 1,3-hexadien, 1,3-octadien, 1,4-octadien, 1,5-octadien, 1,6-octadien, 1,7-octadien, etyliđennorbornen, vinyl norbornen, đixyclopentadien, 7-metyl-1,6-octadien, 4-etyliđen-8-metyl-1,7-nonadien, và 5,9-đimetyl-1,4,8-decatrien; và 3-phenylpropen, 4-phenylpropen, 1,2-đifloroetylen, tetrafloroetylen, và 3,3,3-trifloro-1-propen.

Theo một phương án, comonome trong copolyme đa khối etylen/ α -olefin được chọn từ propylen, octen, buten và hexen.

Theo một phương án, chất đồng trùng hợp đa khối etylen/ α -olefin là copolyme đa khối etylen/octen.

Hỗn hợp OBC có thể là sự kết hợp của hai hoặc nhiều phương án được nêu trong Phần mô tả.

C. Hợp phần lưu hóa

Hỗn hợp theo sáng chế chứa hợp phần lưu hóa. Hợp phần lưu hóa này chứa polyme propylen thứ hai là copolyme α -olefin/propylen (copolyme α -olefin/propylen thứ hai), chất ức chế lưu hóa sớm; và chất liên kết ngang.

i. Copolymer α -olefin/propylen thứ hai

Hợp phần lưu hóa theo sáng chế chứa polymer propylen thứ hai là copolymer α -olefin/propylen ("copolymer α -olefin/propylen thứ hai"). Polymer propylen thứ hai này khác với polymer propylen thứ nhất được mô tả ở trên. Nói cách khác, copolymer α -olefin/propylen thứ hai có một hoặc nhiều tính chất khác với các tính chất đã mô tả ở trên cho polymer propylen thứ nhất như: tỷ trọng, tốc độ dòng nóng chảy, mức độ đồng phân cấu hình, mức độ kết tinh, và/hoặc hệ chất xúc tác. Các ví dụ không nhằm giới hạn về các comonomer thích hợp cho copolymer α -olefin/propylen bao gồm C_2 , và C_4 tới $C_{10}\alpha$ -olefin, ví dụ, C_2 , C_4 , C_6 và $C_8\alpha$ -olefin. Copolymer α -olefin/propylen thứ hai chứa từ 1% khối lượng tới 40% khối lượng comonomer α -olefin.

Theo một phương án, copolymer α -olefin/propylen thứ hai của hợp phần lưu hóa là copolymer etylen/propylen (hoặc copolymer etylen/propylen thứ hai). Theo một phương án tiếp theo, copolymer etylen/propylen thứ hai là copolymer etylen/propylen ngẫu nhiên.

Copolymer etylen/propylen thứ hai được đặc tả là có các mạch propylen gần như đồng hướng. Cụm từ "các mạch propylen gần như đồng hướng" chỉ các mạch có bộ ba đồng hướng (mm) đo được bằng ^{13}C NMR là lớn hơn 0,85, hoặc lớn hơn 0,90, hoặc lớn hơn 0,92, hoặc lớn hơn 0,93. Các bộ ba đồng hướng là đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này và được mô tả trong, ví dụ, patent Hoa Kỳ số 5,504,172 và Công bố đơn Quốc tế WO 2000/01745, mô tả các mạch đồng hướng liên quan tới đơn vị bộ ba trong mạch phân tử copolymer xác định được bằng phổ ^{13}C NMR.

Copolymer etylen/propylen thứ hai có tốc độ dòng nóng chảy (MFR) nằm trong khoảng từ 0,1 đến 25g/10 phút, được đo theo tiêu chuẩn ASTM D-1238 (ở 230°C/2,16Kg). Toàn bộ các trị số riêng biệt và các khoảng con nằm trong khoảng từ 0,1 đến 25g/10 phút đều được đề xuất và mô tả; ví dụ, MFR có thể nằm trong khoảng từ là giới hạn dưới là 0,1, 0,2, hoặc 0,5, đến giới hạn trên là 25, 15, 10, 8, hoặc 5 g/10 phút. Ví dụ, copolymer etylen/propylen thứ hai có thể có MFR nằm trong khoảng từ 0,1 đến 10, hoặc theo phương án khác nằm trong khoảng từ 0,2 đến 10g/10 phút.

Copolymer etylen/propylen thứ hai có mức độ kết tinh nằm trong khoảng từ ít nhất là 1 đến 30% khối lượng (nhiệt dung hợp nằm trong khoảng ít nhất là 2 đến nhỏ

gồm (A) từ 60 tới nhỏ hơn 100, từ 80 tới 99, và tốt hơn nữa là từ 85 tới 99% khối lượng đơn vị có nguồn gốc từ propylen, và (B) từ lớn hơn không tới 40, tốt hơn là từ 1 tới 20, từ 4 tới 16, và thậm chí tốt hơn nữa là từ 4 tới 15% khối lượng đơn vị có nguồn gốc từ etylen và tùy ý một hoặc nhiều $C_{4-10}\alpha$ -olefin; và chứa trung bình ít nhất là 0,001, ít nhất là 0,005 và tốt hơn nữa là ít nhất là 0,01 nhánh mạch dài/tổng cộng 1000 nguyên tử cacbon, trong đó cụm từ "nhánh mạch dài" dùng để chỉ độ dài mạch có nhiều hơn ít nhất một (1) nguyên tử cacbon so với nhánh mạch ngắn, và trong đó cụm từ "nhánh mạch ngắn" dùng để chỉ độ dài mạch có ít hơn hai (2) nguyên tử cacbon so với số nguyên tử cacbon trong comonome. Ví dụ, chất đồng trùng hợp propylen/1-octen có các mạch chính với các nhánh mạch dài có độ dài ít nhất là bảy (7) nguyên tử cacbon, nhưng các mạch chính này cũng có nhánh mạch ngắn có độ dài chỉ gồm sáu (6) nguyên tử cacbon. Số lượng tối đa các nhánh mạch dài trong copolyme etylen/propylen chất đồng trùng hợp không nhiều hơn 3 nhánh mạch dài/tổng cộng 1000 nguyên tử cacbon.

Theo một phương án, copolyme etylen/propylen thứ hai có một, một số, hoặc toàn bộ các tính chất sau:

tỷ trọng nằm trong khoảng từ $0,86\text{g/cm}^3$ đến $0,89\text{g/cm}^3$;

tốc độ dòng nóng chảy nằm trong khoảng từ 1g/10 phút đến 25g/10phút được đo theo tiêu chuẩn ASTM D-1238 (ở $230^\circ\text{C}/2,16\text{Kg}$);

hiệt độ nóng chảy (pic T_m trong DSC) nằm trong khoảng từ 55°C đến 116°C ; và

sự phân bố trọng lượng phân tử (MWD) nằm trong khoảng từ 1,8 đến 3,0.

Ví dụ không nhằm giới hạn về copolyme etylen/propylen thứ hai thích hợp là thương phẩm có bán của hãng Dow Chemical Company, dưới tên thương mại VERSIFY™.

Copolyme α -olefin/propylen thứ hai có thể là sự kết hợp của hai hoặc nhiều phương án được mô tả.

ii. Chất ức chế lưu hóa sớm

Hợp phần lưu hóa này bao gồm chất ức chế lưu hóa sớm. Cụm từ “lưu hóa sớm

hơn 50 J/gam (J/g)), toàn bộ các trị số riêng biệt và các khoảng con nằm trong khoảng này đều được đề xuất và mô tả. Ví dụ, mức độ kết tinh có thể nằm trong khoảng từ giới hạn dưới là 1, 2,5, hoặc 3% khối lượng (lần lượt tương ứng với ít nhất là 2, 4, hoặc 5 J/g) đến giới hạn trên là 30, 24, 15 hoặc 7% khối lượng (lần lượt tương ứng với nhỏ hơn 50, 40, 24,8 hoặc 11J/g). Ví dụ, copolyme etylen/propylen thứ hai có thể có mức độ kết tinh nằm trong khoảng từ ít nhất là 1 đến 24, 15, 7, hoặc 5% khối lượng (lần lượt tương ứng với ít nhất là 2 đến nhỏ hơn 40, 24,8, 11, hoặc 8,3J/g). Mức độ kết tinh được đo theo phương pháp DSC, như được mô tả ở trên. Copolyme etylen/propylen thứ hai bao gồm đơn vị có nguồn gốc từ propylen và đơn vị polyme có nguồn gốc từ comonome etylen và C₄-C₁₀α-olefin tùy ý. Các comonome được lấy làm ví dụ gồm các C₂, và C₄ tới C₁₀α-olefin; ví dụ, các C₂, C₄, C₆ và C₈α-olefin.

Copolyme etylen/propylen thứ hai gồm từ 1 tới 40% khối lượng comonome etylen. Toàn bộ các trị số riêng biệt và các khoảng con nằm trong khoảng từ 1 đến 40% khối lượng đều được đề xuất và mô tả; ví dụ, hàm lượng comonome có thể nằm trong khoảng từ giới hạn dưới là 1, 3, 4, 5, 7 hoặc 9% khối lượng đến giới hạn trên là 40, 35, 30, 27, 20, 15, 12 hoặc 9% khối lượng. Ví dụ, copolyme etylen/propylen thứ hai gồm từ 1 tới 35% khối lượng, hoặc, theo các phương án khác, từ 1 tới 30% khối lượng, hoặc từ 3 tới 27% khối lượng, hoặc từ 3 tới 20% khối lượng, hoặc từ 3 tới 15% khối lượng comonome etylen.

Copolyme etylen/propylen thứ hai có sự phân bố trọng lượng phân tử (MWD), được xác định là khối lượng phân tử trung bình khối chia cho khối lượng phân tử trung bình số (M_w/M_n) bằng hoặc nhỏ hơn 3,5; theo phương án khác bằng hoặc nhỏ hơn 3,0; hoặc theo phương án khác nữa nằm trong khoảng từ 1,8 đến 3,0.

Theo một phương án, copolyme etylen/propylen thứ hai là copolyme etylen/propylen được xúc tác bằng phối tử heteroaryl, có tâm kim loại, không phải là metallocen. Copolyme etylen/propylen thứ hai như vậy còn được mô tả trong các patent Hoa Kỳ số 6,960,635 và 6,525,157. Copolyme etylen/propylen thứ hai như vậy là thương phẩm của hãng Dow Chemical Company, dưới tên thương mại VERSIFY, hoặc của hãng ExxonMobil Chemical Company, dưới tên thương mại VISTAMAXX.

Theo một phương án, copolyme etylen/propylen thứ hai còn khác biệt là bao

sớm” chỉ việc liên kết ngang sớm trong khi trộn hợp và/hoặc xử lý. Sự lưu hóa sớm xảy ra khi chất liên kết ngang bị phân hủy nhiệt. Nó khơi mào phản ứng liên kết ngang mà phản ứng này có thể xảy ra một cách không kiểm soát được và tạo ra các hạt gel trong khối chất liệu dẻo nhiệt. Các hạt gel có tác động bất lợi tới tính đồng nhất của polyme được liên kết ngang. Ngoài ra, sự lưu hóa sớm dẫn tới việc chất liệu dẻo nhiệt có độ nhớt nóng chảy cao khiến cho khó xử lý và đòi hỏi sự gia tăng không được mong muốn về mặt năng lượng xử lý. Do đó, “chất ức chế lưu hóa sớm” làm giảm, hoặc loại trừ, sự liên kết ngang sớm và/hoặc không kiểm soát được trong OBC.

Các ví dụ không nhằm giới hạn về chất ức chế lưu hóa sớm thích hợp bao gồm 2,2,6,6-tetrametylpiperidinoxyl (TEMPO) và 4-hydroxy-2,2,6,6-tetrametylpiperidinoxyl (4-hydroxy-TEMPO) và sự kết hợp của chúng.

Theo một phương án, chất ức chế lưu hóa sớm là 4-hydroxyl-TEMPO.

iii. Chất liên kết ngang

Hợp phần lưu hóa này bao gồm chất liên kết ngang. Chất liên kết ngang liên kết các mạch polyme OBC riêng biệt với nhau. Không muốn gắn liền bởi lý thuyết cụ thể, song điều tin chắc là copolyme α -olefin/propylen thứ hai có tác dụng làm chất mang cho hợp phần lưu hóa và ngăn ngừa sự phân cắt beta của polyme propylen thứ nhất trong quá trình liên kết ngang của OBC.

Theo một phương án, chất liên kết ngang là peroxit. Peroxit có thể là dialkyl peroxit. Các ví dụ không nhằm giới hạn về dialkyl peroxit thích hợp bao gồm: đicumyl peroxit, đi-t-butyl peroxit, t-butyl cumyl peroxit, 2,5-đimetyl-2,5-di(t-butylperoxy)-hexan, 2,5-đimetyl-2,5-di(t-amylperoxy)-hexan, 2,5-đimetyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexyn-3, 2,5-đimetyl-2,5-di(t-amylperoxy)hexyn-3, đi[(t-butylperoxy)-isopropyl]-benzen, đi-t-amyl peroxit, 1,3,5-tri-[(t-butylperoxy)-isopropyl]benzen, 1,3-đimetyl-3-(t-butylperoxy)butanol, 1,3-đimetyl-3-(t-amylperoxy) butanol và hỗn hợp của chúng.

Theo một phương án, peroxit là 2,5-đimetyl, 2,5-di-t-butylperoxy hexan.

Hợp phần lưu hóa này có thể tùy ý bao gồm chất trợ xúc tác lưu hóa. Một chất trợ xúc tác lưu hóa thích hợp và không nhằm giới hạn là tri-allyl isoxyanurat (TAIC).

Theo một phương án, hợp phần lưu hóa này có từ 78 tới 99% khối lượng

copolyme etylen/propylen, từ 0% khối lượng hoặc lớn hơn 0% khối lượng tới 2% khối lượng chất ức chế lưu hóa sớm, và từ 1 tới 20% khối lượng peroxit. Phần trăm khối lượng được tính theo tổng khối lượng của hợp phần lưu hóa.

D. Các chất phụ gia

Hỗn hợp theo sáng chế có thể bao gồm một hoặc nhiều chất phụ gia tùy chọn. Các ví dụ không nhằm giới hạn về các chất phụ gia thích hợp bao gồm chất chống oxy hóa, dầu pha độn (dầu khoáng hoặc dầu parafin), chất độn (nhôm trihydrat, magie hydroxit), chất làm ổn định ánh sáng tử ngoại, và hỗn hợp bất kỳ của chúng.

Theo một phương án, hỗn hợp theo sáng chế gồm:

(A) 5% khối lượng, hoặc 14% khối lượng tới 36% khối lượng, hoặc 50% khối lượng polyme propylen thứ nhất;

(B) 15% khối lượng, hoặc 27% khối lượng, hoặc 35% khối lượng tới 64% khối lượng, hoặc 76% khối lượng OBC;

(C) 1% khối lượng, hoặc 3% khối lượng, hoặc 4% khối lượng tới 18% khối lượng, hoặc 25% khối lượng, hoặc 36% khối lượng hoặc 40% khối lượng copolyme etylen/propylen thứ hai;

(D) 0% khối lượng, hoặc 0,01% khối lượng, hoặc 0,05% khối lượng tới 0,5% khối lượng, hoặc 1% khối lượng chất ức chế lưu hóa sớm; và

(E) 0,25% khối lượng, hoặc 0,1% khối lượng, hoặc 0,5% khối lượng tới 2,5% khối lượng, hoặc 5,0% khối lượng chất liên kết ngang. Phần trăm khối lượng được tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp này.

Theo một phương án, hỗn hợp theo sáng chế bao gồm các hợp phần (A)-(E) như đã nêu trên cùng với một, một số, hoặc toàn bộ các chất phụ gia dưới đây:

(F) 0% khối lượng, hoặc lớn hơn 0% khối lượng, hoặc 0,1% khối lượng, hoặc 0,5% khối lượng tới 1% khối lượng, hoặc 2 % khối lượng chất chống oxy hóa ;

(G) 0% khối lượng, hoặc lớn hơn 0% khối lượng, hoặc 1% khối lượng tới 33% khối lượng, hoặc 50% khối lượng dầu pha độn;

(H) 0% khối lượng, hoặc lớn hơn 0% khối lượng, hoặc 1% khối lượng tới 33% khối lượng, hoặc 50% khối lượng chất độn; và

(I) 0% khối lượng hoặc lớn hơn 0% khối lượng, hoặc 0,1 tới 1% khối lượng chất làm ổn định UV. Phần trăm khối lượng được tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp này.

Hỗn hợp theo sáng chế có thể là sự kết hợp của hai hoặc nhiều phương án được mô tả.

2. Cao su lưu hóa dẻo nhiệt

Theo một phương án, hỗn hợp phản ứng của hỗn hợp theo sáng chế tạo ra hỗn hợp cao su lưu hóa dẻo nhiệt. Cụm từ "cao su lưu hóa dẻo nhiệt" (hoặc "TPV"), khi được sử dụng trong Phần mô tả, chỉ thể đàn hồi dẻo nhiệt trong đó pha thể đàn hồi đã lưu hóa được phân tán trong vật liệu dẻo nhiệt. Hỗn hợp TPV này bao gồm ít nhất một vật liệu dẻo nhiệt và ít nhất một vật liệu thể đàn hồi đã lưu hóa (tức là, liên kết ngang). Vật liệu dẻo nhiệt tạo ra nền mang, hoặc một pha liên tục, và thể đàn hồi đã lưu hóa tạo ra pha không liên tục; tức là, các vùng thể đàn hồi đã lưu hóa được phân tán trong nền mang dẻo nhiệt. Theo một phương án, các vùng của thể đàn hồi đã lưu hóa được phân tán đều trong toàn bộ pha liên tục của vật liệu dẻo nhiệt.

Hỗn hợp cao su lưu hóa dẻo nhiệt theo sáng chế bao gồm polyme propylen thứ nhất và OBC đã liên kết ngang. Polyme propylen thứ nhất là pha liên tục của cao su lưu hóa dẻo nhiệt. OBC đã liên kết ngang là pha không liên tục được phân tán trong toàn bộ polyme propylen thứ nhất.

OBC được liên kết ngang nhờ hợp phần lưu hóa như được mô tả chi tiết ở dưới.

Theo một phương án, hỗn hợp cao su lưu hóa dẻo nhiệt này cũng bao gồm copolyme α -olefin/propylen thứ hai.

TPV được điều chế bằng cách trộn nóng chảy OBC với polyme propylen thứ nhất và bổ sung hợp phần lưu hóa ở nhiệt độ trợ giúp cho việc liên kết ngang của OBC. Hỗn hợp TPV này có thể được điều chế bởi phương pháp thích hợp bất kỳ để trộn các polyme bao gồm việc trộn bằng thiết bị khuấy trộn Banbury. Một hoặc nhiều chất phụ gia tùy chọn cũng có thể được bổ sung trong quá trình trộn này.

Theo một phương án, hợp phần lưu hóa là hỗn hợp trộn trước (cũng được gọi là hỗn hợp gốc). Nói cách khác, hợp phần lưu hóa được điều chế trước khi bổ sung hợp phần lưu hóa vào OBC và polyme propylen thứ nhất. Hợp phần lưu hóa được tạo ra

bằng cách trộn nóng chảy copolyme α -olefin/propylen thứ hai ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 110°C đến 130°C. Sau khi copolyme α -olefin/propylen thứ hai được làm nóng chảy, chất ức chế lưu hóa sớm và chất liên kết ngang được bổ sung vào thiết bị khuấy trộn. Trộn tiếp ở nhiệt độ này từ 1 tới 5 phút. Hợp phần lưu hóa trộn trước này sau đó được để nguội xuống nhiệt độ môi trường và sau đó cắt thành các mẫu nhỏ.

Theo một phương án, hỗn hợp TPV theo sáng chế được điều chế nhờ việc liên kết ngang động. Cụm từ “liên kết ngang động” là quy trình mà nhờ nó hỗn hợp của chất liên kết ngang và polyme được nhai nghiền khi việc liên kết ngang của polyme xảy ra. Thuật ngữ “động” chỉ việc hỗn hợp bị tác động lực cắt trong bước liên kết ngang. Trái lại, cụm từ “liên kết ngang tĩnh” chỉ quy trình trong đó polyme là bất động (trong một khoảng trống tương đối cố định) trong quá trình liên kết ngang. Ưu điểm của việc liên kết ngang động là các hỗn hợp thể đàn hồi dẻo nhiệt có thể được tạo ra khi hỗn hợp trộn chứa tỷ lệ thích hợp của polyme trên cơ sở propylen và OBC chẳng hạn. Điều đã được phát hiện ra là có lợi, nếu hợp phần lưu hóa tạo ra việc liên kết ngang động đồng nhất và làm giảm, hoặc loại trừ, sự lưu hóa sớm trong khi liên kết ngang động.

Theo một phương án, polyme propylen thứ nhất và OBC được cấp vào máy nhào trộn Haake ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 170°C đến 180°C và được trộn cho đến khi được làm nóng chảy. Hợp phần lưu hóa (hỗn hợp trộn trước) sau đó được bổ sung vào. Các chất phụ gia khác tùy chọn có thể được bổ sung ở giai đoạn này. Nhiệt độ được tăng lên 185°C để khơi mào việc liên kết ngang của OBC. Các thiết bị ngào trộn của máy nhào trộn Haake được quay với tốc độ nằm trong khoảng từ 80 vòng/phút đến 90 vòng/phút để lưu hóa động hỗn hợp này và liên kết ngang cho OBC. Hỗn hợp đã được trộn được lấy ra khỏi máy trộn này là hỗn hợp cao su lưu hóa dẻo nhiệt.

Trong quá trình lưu hóa động, có lợi nếu copolyme α -olefin/propylen có tác dụng làm chất mang cho chất liên kết ngang và thúc đẩy liên kết ngang động. Cũng có lợi, nếu copolyme α -olefin/propylen thứ hai cũng có tác dụng làm chất trợ tương hợp cho OBC và polyme propylen thứ nhất.

Theo một phương án, hỗn hợp TPV theo sáng chế gồm:

5% khối lượng tới 50% khối lượng polyme propylen thứ nhất;

15% khối lượng tới 76% khối lượng OBC đã liên kết ngang; và

1% khối lượng tới 40% khối lượng copolyme etylen/propylen thứ hai. Phần trăm khối lượng được tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp TPV này.

Theo một phương án, hỗn hợp TPV này gồm 0% khối lượng hoặc lớn hơn 0% khối lượng tới 50% khối lượng dầu.

Theo một phương án, hỗn hợp TPV này không có EPDM.

Theo một phương án, hỗn hợp TPV này không có styren.

Theo một phương án, hỗn hợp TPV này có độ bền kéo nằm trong khoảng từ 4MPa đến 20MPa.

Theo một phương án, hỗn hợp TPV này có độ giãn dài khi đứt nằm trong khoảng từ 200% đến 900%.

Hỗn hợp TPV theo sáng chế có thể là sự kết hợp của hai hoặc nhiều phương án được mô tả.

3. Sản phẩm

Sáng chế đề xuất sản phẩm. Sản phẩm theo sáng chế làm từ hỗn hợp TPV theo sáng chế. Các ví dụ không nhằm giới hạn về các sản phẩm thích hợp bao gồm bọt, lớp xe, ống dẫn, đai, đệm, nút tổng hợp, các ứng dụng trên ô tô (nóc xe hơi/xe tải, bộ phận bịt kín cửa, bộ phận bịt kín thân, bộ phận bịt kín kính), lớp lót nắp đậy, gioăng, chất bịt kín, các profin được ép đùn, và các bộ phận được đúc.

Các định nghĩa

Trừ khi có chỉ dẫn khác được chỉ ra một cách cụ thể, trái ngược với phần mô tả hoặc thông thường trong lĩnh vực kỹ thuật này, tất cả các phần và phần trăm đều dựa trên cơ sở khối lượng, và tất cả các phương pháp thử nghiệm đều đang hiện hành kể từ ngày nộp đơn của sáng chế này.

Cụm từ "hỗn hợp" khi được sử dụng trong phần mô tả, chỉ hỗn hợp của các chất liệu bao gồm hỗn hợp, cũng như các sản phẩm phản ứng và các sản phẩm phân hủy được tạo ra từ các chất liệu của hỗn hợp này.

Cụm từ “bao gồm”, “gồm”, “có” và các cụm từ tương đương của chúng là không loại trừ sự có mặt của hợp phần hoặc phương pháp bất kỳ. Cụm từ “gồm chủ yếu là” là loại trừ hợp phần hoặc phương pháp khác bất kỳ, trừ hợp phần hoặc phương pháp cần thiết để vận hành. Cụm từ “bao gồm” sẽ không bao gồm hợp phần hoặc phương pháp không được tuyên bố cụ thể.

Cụm từ “polyme trên cơ sở etylen” khi được sử dụng trong phần mô tả, dùng để chỉ polyme gồm, ở dạng đã trùng hợp, một lượng lớn của monome etylen (tính theo khối lượng polyme), và tùy ý có thể chứa một hoặc nhiều comonome.

Cụm từ “chất đồng trùng hợp etylen/ α -olefin”, khi được sử dụng trong phần mô tả, dùng để chỉ chất đồng trùng hợp gồm, ở dạng đã trùng hợp, một lượng lớn của monome etylen (tính theo khối lượng chất đồng trùng hợp), và ít nhất một α -olefin.

Cụm từ “copolyme etylen/ α -olefin” khi được sử dụng trong phần mô tả, dùng để chỉ copolyme gồm, ở dạng đã trùng hợp, một lượng lớn của monome etylen (tính theo khối lượng copolyme), và α -olefin, là hai loại monome duy nhất.

Cụm từ “chất đồng trùng hợp,” khi được sử dụng trong phần mô tả, dùng để chỉ polyme được điều chế bởi việc trùng hợp ít nhất hai loại monome khác nhau. Do vậy, cụm từ chung cho chất đồng trùng hợp sẽ bao gồm các copolyme (được sử dụng để chỉ các polyme được điều chế từ hai loại monome khác nhau), và các polyme được điều chế từ nhiều hơn hai loại monome khác nhau.

Cụm từ “polyme trên cơ sở olefin” khi được sử dụng trong phần mô tả, dùng để chỉ polyme gồm, ở dạng đã trùng hợp, một lượng lớn của monome olefin, ví dụ, etylen hoặc propylen (tính theo khối lượng polyme), và tùy ý có thể chứa một hoặc nhiều comonome.

Cụm từ “polyme,” khi được sử dụng trong phần mô tả, dùng để chỉ hợp chất polyme được điều chế bằng cách trùng hợp monome, trong đó chúng cùng loại hoặc khác loại. Do vậy, cụm từ chung cho polyme sẽ bao hàm cụm từ homopolyme (được sử dụng để chỉ các polyme được điều chế từ duy nhất một loại monome, cùng với thực tế là các vi lượng tạp chất có thể được đưa vào trong cấu trúc polyme này), và cụm từ chất đồng trùng hợp như được xác định ở dưới.

Cụm từ “polyme trên cơ sở propylen”, khi được sử dụng trong phần mô tả,

dùng để chỉ polyme gồm, ở dạng đã trùng hợp, một lượng lớn của monome propylen (tính theo khối lượng polyme), và tùy ý có thể chứa một hoặc nhiều comonome.

Cụm từ “copolyme etylen/propylen”, khi được sử dụng trong phần mô tả, dùng để chỉ polyme gồm, ở dạng đã trùng hợp, một lượng lớn của monome propylen (tính theo khối lượng polyme), monome etylen, và tùy ý có thể chứa một hoặc nhiều monome bổ sung.

Các phương pháp thử nghiệm

ATREF

Phép phân tích cắt phân đoạn rửa giải tăng nhiệt độ (ATREF: Analytical temperature rising elution fractionation) được tiến hành theo phương pháp được mô tả trong Patent Hoa Kỳ số 4,798,081 và trong các ấn phẩm: Wilde, L.; Ryle, T. R.; Knobloch, D. C.; Peat, I. R.; Determination of Branching Distribution in Polyethylene and Ethylene Copolymers, J. Polym. Sci., 20, 441-455 (1982). Hỗn hợp cần phân tích được hòa tan trong triclobenzen và để kết tinh trong cột chứa chất mang trơ (đạn bằng thép không rỉ) bởi việc làm giảm chậm nhiệt độ xuống 20°C với tốc độ làm nguội 0,1°C/phút. Cột được lắp cùng với bộ dò hồng ngoại. Đường cong sắc ký đồ ATREF sau đó được tạo ra bằng cách rửa giải mẫu polyme kết tinh từ cột bởi việc tăng chậm nhiệt độ của dung môi rửa giải (triclobenzen) từ 20 lên 120°C với tốc độ 1,5°C/phút.

Phân tích ^{13}C NMR

Các mẫu được điều chế bằng cách bổ sung khoảng 3g hỗn hợp 50/50 của tetracloetan- d^2 /orthodiclobenzen vào 0,4g mẫu trong ống NMR loại 10mm. Các mẫu được hòa tan và được làm đồng nhất bằng cách gia nhiệt ống và các chất trong nó lên 150°C. Dữ liệu được thu thập bằng cách sử dụng quang phổ kế JEOL EclipseTM 400 MHz hoặc quang phổ kế Varian Unity Plus.TM. 400 MHz, tương ứng với tần số cộng hưởng ^{13}C là 100,5MHz. Dữ liệu được thu thập bằng cách sử dụng 4000 chuyển tiếp cho tệp dữ liệu với độ trễ xung 6 giây. Để đạt được tín hiệu tạp âm tối thiểu cho phép phân tích định lượng, nhiều tệp dữ liệu được bổ sung cùng với nhau. Độ rộng của phổ là 25000Hz với kích cỡ tệp tối thiểu là với quy mô dữ liệu 32K. Các mẫu được phân tích ở 130°C trong đầu dò dạng dải rộng 10mm. Sự kết hợp comonome được xác định

bằng cách sử dụng phương pháp thử nghiệm Randall (Randall, J. C.; JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys., C29, 201-317 (1989)).

Chỉ số nén (cho OBC)

Chỉ số nén được đo theo tiêu chuẩn ASTM D 395. Mẫu được điều chế bằng cách xếp chồng các đĩa tròn có đường kính 25,4mm có độ dày 3,2mm, 2,0mm, và 0,25mm cho đến khi tổng độ dày đạt 12,7mm. Các đĩa này được cắt từ các mảnh đúc ép 12,7cm x 12,7cm được đúc bằng máy ép nóng dưới các điều kiện sau: áp suất không trong 3 phút ở 190°C, tiếp đó là 86MPa trong 2 phút ở 190°C, tiếp đó là làm nguội bên trong máy ép bằng nước chảy lạnh ở 86MPa.

Chỉ số kéo

Chỉ số kéo được đo theo tiêu chuẩn ASTM D 412. Mẫu kéo được cắt từ tấm có độ dày khoảng $2 \pm 0,3$ mm bằng dao cắt Die C được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D412. Thử nghiệm kéo được thực hiện theo tiêu chuẩn ASTM D412. Mẫu kéo được giữ trong buồng mô phỏng môi trường (70°C) của INSTRON trong 10 phút để gia nhiệt sơ bộ. Sau đó, mẫu thử này được kéo giãn 100% trong 10 phút nữa, giải phóng nhanh mà không cho phép bật ngược lại. Sau đó, mẫu được để nghỉ trong 10 phút. Khi kết thúc giai đoạn nghỉ 10 phút, khoảng cách được đo giữa các vết đánh dấu mẫu. Chỉ số kéo (TensileSet) được tính toán theo công thức dưới đây:

$$TensileSet = 100[L - L_0] / L_0$$

L là khoảng cách giữa các vết đánh dấu mẫu sau khoảng thời gian 10 phút hồi phục.

Phương pháp chuẩn CRYSTAF

Sự phân bố mạch nhánh được xác định bằng cách chưng cất phân đoạn phân tích kết tinh (CRYSTAF) nhờ sử dụng thiết bị CRYSTAF 200 là thương phẩm có bán của hãng PolymerChar, Valencia, Spain. Các mẫu được hòa tan trong 1,2,4-triclobenzen ở 160°C (0,66 mg/mL) trong 1 giờ và được để ổn định 95°C trong 45 phút. Nhiệt độ lấy mẫu nằm trong khoảng từ 95 đến 30°C với tốc độ làm nguội 0,2°C/phút. Bộ dò hồng ngoại được sử dụng để đo nồng độ dung dịch polyme. Nồng độ chất hòa tan tích tụ được đo theo polyme kết tinh trong khi nhiệt độ giảm. Dẫn xuất phân tích của profin tích tụ phản ánh sự phân bố phân nhánh mạch ngắn của polyme.

Diện tích và nhiệt độ pic CRYSTAF được nhận diện bởi modul phân tích pic nằm trong phần mềm CRYSTAF (Version 2001.b, PolymerChar, Valencia, Spain). CRYSTAF nhận diện nhiệt độ pic là điểm tối đa trên đường cong dW/dT và diện tích nằm giữa các điểm uốn dương lớn nhất ở cả hai phía pic được nhận diện trong đường cong dẫn xuất. Để tính toán đường cong CRYSTAF, các thông số xử lý được ưu tiên là với giới hạn nhiệt độ là 70°C và với các thông số làm bằng nằm trên giới hạn nhiệt độ 0,1, và nằm dưới giới hạn nhiệt độ 0,3.

Cụm từ "mức độ kết tinh" dùng để chỉ tính đều đặn bố trí các nguyên tử hoặc phân tử tạo cấu trúc kết tinh. Mức độ kết tinh polyme có thể được kiểm tra bằng cách sử dụng DSC. Tme chỉ nhiệt độ mà ở đó sự nóng chảy kết thúc và Tmax chỉ nhiệt độ nóng chảy đỉnh pic, cả hai đều được xác định bởi người có trình độ trung bình trong lĩnh vực này bằng cách phân tích DSC nhờ sử dụng dữ liệu từ bước gia nhiệt. Một phương pháp thích hợp để phân tích DSC sử dụng thiết bị Q1000(TM) DSC của hãng TA Instruments, Inc. Việc hiệu chuẩn DSC được thực hiện theo cách dưới đây. Trước tiên, đường nền được tạo ra bằng cách gia nhiệt hộp đo từ -90°C lên 290°C mà không có mẫu bất kỳ trong khay DSC bằng nhôm. Sau đó, 7 miligam mẫu indi mới được phân tích bằng cách gia nhiệt mẫu lên 180°C , làm nguội mẫu xuống 140°C với tốc độ làm nguội $10^{\circ}\text{C}/\text{phút}$, tiếp đó là duy trì mẫu theo kiểu đẳng nhiệt ở 1410°C trong 1 phút, tiếp đó gia nhiệt mẫu từ 140°C lên 180°C với tốc độ gia nhiệt $10^{\circ}\text{C}/\text{phút}$. Nhiệt dung hợp và sự bắt đầu nóng chảy của mẫu indi được xác định và theo dõi với bước $0,5^{\circ}\text{C}$ từ $156,6^{\circ}\text{C}$ đối với sự bắt đầu nóng chảy và với bước $0,5\text{J/g}$ từ $28,71\text{J/g}$ đối với nhiệt dung hợp. Sau đó, nước đã được khử ion được phân tích bằng cách làm nguội giọt nhỏ của mẫu mới trong khay DSC nằm trong khoảng từ 25°C đến 30°C với tốc độ làm nguội $10^{\circ}\text{C}/\text{phút}$. Mẫu này được giữ đẳng nhiệt ở 30°C trong 2 phút và được gia nhiệt lên 30°C với tốc độ gia nhiệt $10^{\circ}\text{C}/\text{phút}$. Sự bắt đầu nóng chảy được xác định và theo dõi với bước $0,5^{\circ}\text{C}$ từ 0°C .

Mẫu polyme được ép thành màng mỏng ở nhiệt độ 190°C . Khoảng 5 tới 8mg mẫu được cân và được đặt trong khay DSC. Một nắp chụp được đặt lên khay để đảm bảo môi trường kín. Khay mẫu được đặt trong ô mẫu DSC và sau đó gia nhiệt với tốc độ cao khoảng $100^{\circ}\text{C}/\text{phút}$ tới nhiệt độ lớn hơn nhiệt độ làm nóng chảy polyme khoảng 30°C . Mẫu được giữ ở nhiệt độ này trong khoảng 3 phút. Sau đó, mẫu được

làm lạnh với tốc độ $10^{\circ}\text{C}/\text{phút}$ xuống -40°C , và giữ đẳng nhiệt ở nhiệt độ này trong 3 phút. Do đó, mẫu được gia nhiệt với tốc độ $10^{\circ}\text{C}/\text{phút}$ cho đến khi nóng chảy hoàn toàn. Đường cong entalpy thu được được phân tích về các pic nhiệt độ nóng chảy, sự bắt đầu và pic nhiệt độ kết tinh, nhiệt dung hợp và nhiệt kết tinh, T_{me} , T_{max} , và chỉ số quan tâm bất kỳ khác từ các biểu đồ nhiệt tương ứng như được mô tả trong Patent Hoa Kỳ số 5,960,635. Hệ số được sử dụng để quy đổi nhiệt dung hợp thành phần trăm khối lượng mức độ kết tinh danh định là $165 \text{ J/g}=100\%$ khối lượng mức độ kết tinh. Với hệ số quy đổi này, tổng mức độ kết tinh của copolyme trên cơ sở propylen- (đơn vị: phần trăm khối lượng mức độ kết tinh) được tính toán theo công thức nhiệt dung hợp chia cho 165 J/g và nhân với 100 phần trăm.

Tỷ trọng được đo theo tiêu chuẩn ASTM D792.

Phương pháp tiêu chuẩn DSC

Các kết quả của phép đo nhiệt lượng quét vi sai được xác định bằng cách sử dụng thiết bị TAI model Q1000 DSC được lắp cùng với bộ phận làm mát RCS và bộ tự lấy mẫu. Dòng khí sục nitơ $50\text{mL}/\text{phút}$ được sử dụng. Mẫu được ép thành màng mỏng và được làm nóng chảy máy ép ở khoảng 175°C và sau đó được làm mát bằng không khí xuống nhiệt độ trong phòng (25°C), 3-10 mg chất liệu này sau đó được cắt thành đĩa có đường kính 6mm, được cân một cách chính xác, được đặt trong khay nhôm sáng (khoảng 50mg), và sau đó gấp nếp. Tính năng nhiệt của mẫu được nghiên cứu với profin nhiệt độ dưới đây. Mẫu được gia nhiệt nhanh tới 180°C và giữ đẳng nhiệt trong 3 phút để loại bỏ tồn dư nhiệt từ trước bất kỳ. Sau đó, mẫu được làm lạnh xuống -40°C với tốc độ làm lạnh $10^{\circ}\text{C}/\text{phút}$ giữ ở -40°C trong 3 phút. Sau đó, mẫu này được gia nhiệt lên 150°C với tốc độ gia nhiệt $10^{\circ}\text{C}/\text{phút}$. Các đường cong làm lạnh và gia nhiệt lần hai được ghi lại.

Pic nóng chảy DSC được đo là giá trị tối đa về lưu lượng nhiệt (W/g) đối với đường nền tuyến tính nằm trong khoảng -30°C và kết thúc nóng chảy. Nhiệt dung hợp được đo bằng diện tích nằm dưới đường cong nóng chảy trong khoảng giữa -30°C và kết thúc nóng chảy nhờ sử dụng đường nền tuyến tính.

Trừ khi có chỉ dẫn khác được chỉ ra cụ thể, điểm nóng chảy (T_m) của mỗi polyme được xác định từ đường cong nhiệt thứ hai thu được từ DSC, như được mô tả

ở trên (pic Tm). Nhiệt độ kết tinh (T_c) được đo từ đường cong làm lạnh thứ nhất (pic T_c).

DMA

Phép phân tích cơ động lực (DMA) được đo trên các đĩa được đúc ép được tạo thành trong máy ép nóng ở 180°C với áp lực 10MPa trong 5 phút và sau đó làm nguội máy ép này bằng nước với tốc độ $90^\circ\text{C}/\text{phút}$. Thử nghiệm được tiến hành bằng cách sử dụng biến kế biến dạng được kiểm soát ARES (thiết bị TA) được lắp cùng với bộ kẹp côngxon kẹp cho thử nghiệm xoắn.

Tấm 1,5mm được ép và cắt thành thành có kích thước 32 x 12mm. Mẫu được kẹp ở cả hai đầu giữa các đầu kẹp cách nhau 10mm (khoảng tách kẹp ÄL) và lần được gia nhiệt trong các bước liên tiếp từ -100°C tới 200°C (5°C mỗi bước). Ở mỗi nhiệt độ mô đun xoắn G' được đo với tần số góc 10 rad/s, biên độ biến dạng được duy trì nằm trong khoảng từ 0,1 phần trăm đến 4 phần trăm để đảm bảo rằng sự xoắn thỏa đáng và việc đo được duy trì ở chế độ tuyến tính.

Lực tĩnh ban đầu 10g được duy trì (chế độ tự kéo) để ngăn ngừa sự chùng của mẫu khi sự giãn nở nhiệt xảy ra. Kết quả là, sự tách kẹp ÄL tăng theo nhiệt độ, đặc biệt ở trên điểm nóng chảy hoặc chảy mềm của mẫu polyme. Dừng thử nghiệm ở nhiệt độ tối đa hoặc khi khe hở giữa các đầu kẹp đạt 65mm.

Cụm từ "% độ giãn dài" khi được áp dụng cho bột là sự giãn nở nhiệt tuyến tính mà mẫu có thể đạt được trước khi gãy vỡ. Bột được thử nghiệm bằng phương pháp tương tự được sử dụng để xác định độ bền kéo, và kết quả được biểu hiện theo phần trăm độ dài ban đầu của mẫu bột theo các phương pháp theo tiêu chuẩn ASTM D-3574, Thử nghiệm E.

Phương pháp GPC

Hệ sắc ký thẩm gel bao gồm thiết bị Polymer Laboratories Model PL-210 hoặc thiết bị Polymer Laboratories Model PL-220. Cột và các ngăn carousel được vận hành ở 140°C , ba cột Polymer Laboratories 10-micron Mixed-B được sử dụng. Dung môi là 1,2,4-triclobenzen. Các mẫu được điều chế với nồng độ 0,1gam polyme trong 50 mililit dung môi chứa 200ppm hydroxytoluen đã butyl hóa (BHT). Mẫu được điều chế

bởi việc quay từ từ trong 2 giờ ở 160°C. Thể tích tiêm được áp dụng là 100 microlit và tốc độ chảy là 1,0mL/phút.

Việc hiệu chuẩn chế độ cột GPC được thực hiện với 21 chuẩn polystyren có sự phân bố trọng lượng phân tử hẹp có các trọng lượng phân tử nằm trong khoảng từ 580 đến 8400000, được bố trí trong 6 hỗn hợp "cocktail" với ít nhất một nhóm mười tách giữa các trọng lượng phân tử riêng biệt. Các chuẩn được mua từ hãng Polymer Laboratories (Shropshire, UK). Các chuẩn polystyren được điều chế với 0,025 gam trong 50 mililit dung môi cho các trọng lượng phân tử bằng hoặc lớn hơn 1000000, và 0,05 gam trong 50 mililit dung môi cho các trọng lượng phân tử nhỏ hơn 1000000. Các chuẩn polystyren được hòa tan ở 80°C cùng với khuấy nhẹ trong 30 phút. Các hỗn hợp chuẩn hẹp được chạy đầu tiên và theo thứ tự giảm dần từ trọng lượng phân tử cao nhất xuống tới sự thoái biến tối thiểu. Các trọng lượng phân tử pic chuẩn polystyren được quy đổi thành các trọng lượng phân tử polyetylen nhờ sử dụng công thức sau (như được mô tả trong ấn phẩm: Williams and Ward, J. Polym. Sci., Polym.Let., 6, 621 (1968)): $M_{\text{polyetylen}} = 0,431(M_{\text{polystyren}})$.

Việc tính toán trọng lượng phân tử tương đương polyetylen được thực hiện nhờ sử dụng phần mềm Viscotek TriSEC Version 3.0.

Tốc độ dòng nóng chảy, hoặc MFR được đo theo tiêu chuẩn ASTM D 1238, Condition 230°C/2,16 kg.

Hệ số nóng chảy, hoặc MI, được đo theo tiêu chuẩn ASTM D 1238, Condition 190°C/2,16 kg.

Chung cất phân đoạn polyme bằng TREF

Việc chung cất phân đoạn TREF quy mô lớn được tiến hành bằng cách hoà tan 15-20g polyme trong 2 lít 1,2,4-triclorbenzen (TCB) bởi việc khuấy trong 4 giờ ở 160°C. Dung dịch polyme này được tác động bởi 15psi (100kPa) nitơ vào cột thép cỡ 3 inso 4 phút (7,6cm x 12cm) được nhồi hỗn hợp 60:40 (thể tích: thể tích) hạt thủy tinh loại kỹ thuật, hình cầu loạt qua sàng 30-40 (600-425µm) (có bán của hãng Potters Industries, HC 30 Box 20, Brown wood, Tex, 76801) và dây cắt ngắn bằng thép không rỉ, đường kính 0,028" (0,7mm) (có bán của hãng Pellets, Inc. 63 Industrial Drive, North Tonawanda, N.Y., 14120). Cột này được được ngâm trong bao dầu được kiểm

soát nhiệt, được thiết lập vào ban đầu là 160°C. Cột này được làm nguội is đầu tiên được làm lạnh đều xuống 125°C, sau đó làm nguội từ từ xuống 20°C với mức 0,04°C trên phút và giữ trong giờ. TCB mới được đưa vào với mức khoảng 65mL/phút trong khi nhiệt độ được tăng lên với mức 0,167°C trên phút.

Các phần khoảng 2000mL chất tách từ cột TREF điều chế được thu gom trong bộ thu gom phana đoạn gia nhiệt 16 trạm. Polyme được cô trong mỗi phân đoạn sử dụng bộ bốc hơi quay cho đến khi còn lại khoảng 50 tới 100mL dung dịch polyme. Các dung dịch đã cô được để yên qua đêm trước khi bổ sung metanol dư, lọc, và rửa (khoảng 300-500mL metanol bao gồm lần rửa cuối). Bước lọc bước được thực hiện trong lọc có trợ giúp chân không 3 vị trí nhờ sử dụng giấy lọc phủ polytetrafluoroetylen 5,0µm (có bán của hãng Osmonics Inc., Cat# Z50WP04750). Các phân đoạn đã lọc được làm khô qua đêm trong lò chân không ở 60°C và được cân trên cân phân tích trước khi thử nghiệm tiếp.

Độ bền kéo

Các tấm cho thử nghiệm cơ học được tạo ra bằng cách đúc ép các mảnh polyme ở 180°C và thời gian ép 10 phút dưới áp suất 10MPa. Các tấm được cắt thành các mẫu hình chuông nhờ sử dụng dao Die C. Các thử nghiệm độ bền kéo được tiến hành theo tiêu chuẩn ASTM D412 ở nhiệt độ trong phòng. Tốc độ kéo 50 mm/phút.

TMA

Phân tích cơ nhiệt: Các mẫu được đúc ép thành các màng mỏng 1,8mm, sau đó được quét với mức 5°C/phút từ 50°C lên 200°C trong thiết bị phana tích cơ nhiệt (TMA Q400) với lực tác động 0,5N.

Một số phương án theo sáng chế sẽ được mô tả chi tiết trong các ví dụ dưới đây.

Ví dụ thực hiện sáng chế

1. Vật liệu

Các vật liệu được sử dụng trong các ví dụ được đưa ra trong Bảng 1 ở dưới.

Bảng 1

Hợp phần	Mô tả	Nguồn cấp
OBC 1	Copolymer đa khối etylen-octen Tỷ trọng: 0,866 g/cm ³ T _m : 119°C MI: 0,50g/10 phút 18% mol octen trong đoạn mềm	Dow Chemical
OBC 2	Copolymer đa khối etylen-octen Tỷ trọng: 0,887 g/cm ³ T _m : 119°C MI: 5,0g/10 phút 18% mol octen trong đoạn mềm	Dow Chemical
INSPIRE™ C715-2 (PP)	Copolymer etylen/propylen ngẫu nhiên Tỷ trọng: 0,90g/cm ³ MFR 12,0g/10 phút	Dow Chemical
Luperox 101 peroxide	2,5-bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethylhexan	Akema
VERSIFY™ 2300	Copolymer etylen/propylen ngẫu nhiên Tỷ trọng: 0,866 g/cm ³ MFR: 2,0g/10 phút Mức độ kết tinh: 13%	Dow Chemical
TAIC	Tri allyl isoxyanurat	Dow Chemical
4-hydroxy- TEMPO	4-hydroxyl-2,2,6,6-tetrametyl-1-piperidinyloxy	Dow Chemical
Irganox 1010	Pentaerytritol tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionat	Ciba
Irgfos 168	Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphit	Ciba
Santoprene 201-64	Cao su lưu hóa dẻo nhiệt (TPV) Độ cứng, shore A: 64 Tỷ trọng: 0,97g/cm ³	Advanced Elastomer
Sunpar 2280	Dầu parafin	Sunoco
Nordel IP4760	EPDM	Dow Chemical

2. Điều chế hợp phần lưu hóa

Điều chế hợp phần lưu hóa trộn trước - copolymer etylen/propylen VERSIFY 2300 được cấp vào máy nhào trộn Haake loại 50ml (của hãng Thermo Co) ở 120°C.

Sau khi copolyme etylen/propylen VERSIFY 2300 nóng chảy, 4-hydroxyl-TEMPO và LUPEROX 101 tiếp đó được cấp vào máy nhào trộn này và được trộn trong khoảng 2 phút. Hợp phần lưu hóa focman (hỗn hợp gốc) được lấy ra khỏi máy nhào trộn Haake và để nguội xuống nhiệt độ trong phòng và sau đó cắt thành các mẫu nhỏ.

3. Hỗn hợp phản ứng và tạo hỗn hợp TPV

Điều chế hỗn hợp TPV: OBC và homopolyme propylen được cấp vào máy nhào trộn Haake at 175°C và được trộn trong 5 phút. Sau đó, dầu và chất phụ gia khác được nạp vào. Khi mômen ở mức không đổi, nhiệt độ được tăng lên 185°C, sau đó hợp phần lưu hóa (từ bước trên) được cấp vào máy trộn. Tốc độ quay 80 vòng/phút. Hỗn hợp đã trộn này được lấy ra khỏi máy nhào trộn và được làm nguội xuống nhiệt độ trong phòng. Hỗn hợp TPV focman được cắt thành các mẫu để đúc và các thử nghiệm khác.

4. Các mẫu so sánh và các ví dụ theo sáng chế được đưa ra trong Bảng 2 dưới đây.

Bảng 2

Hợp phần (gam)	Ví dụ so sánh1	Ví dụ so sánh2	Ví dụ so sánh3	Ví dụ theo sáng ché 1	Ví dụ theo sáng ché 2	Ví dụ theo sáng ché 3	Ví dụ theo sáng ché 4	Ví dụ theo sáng ché 5	Ví dụ theo sáng ché 6	Ví dụ theo sáng ché 7	Ví dụ theo sáng ché 8	Ví dụ theo sáng ché 9	Ví dụ so sánh4	Ví dụ theo sáng ché 10	Ví dụ theo sáng ché 11	Ví dụ theo sáng ché 12
Công thức																
OBC 1	50				29,53		32,09	32,09	28	25	35,1	17,6		21,8	18,5	20
OBC 2				29,5 3		32,09										
IP4760 (EPDM)		21,8	18,5													
PP		6,18	9,5	15,9	15,9	17,28	17,28	17,28	14,9	13	9,4	5		6,18	9,5	8
Luperox 101*						0,48	0,48	0,48								
VERSIY 2300MB*		5	5	4,43	4,43				7	6	5,7	5		5	5	5
Irganox 1010				0,05	0,05	0,05	0,05	0,05		0,04						
Irganox 168				0,1	0,1	0,1	0,1	0,1		0,08						
4-hydroxy-TEMPO								0,2								

Sunpar2280		15,9	15,9								6,33		21,4		15,9	15,9	15,9
TAIC		1	1										1		1	1	1
Santoprene 201-64														50			
Các tính chất cơ học của các cao su lưu hóa dẻo nhiệt																	
Độ bền kéo (Mpa)	15,6	5,0	4,7	9,4	14,0	7,2	12,4	12,9	15,7	7,3	10,9	4,7	5,9	5,4	5,4	4,9	
Độ giãn dài (%)	720	490	505	776	848	495	537	570	736	625	485	468	312	625	473	478	
TMA (5°C/phút, tải chất 5g, điểm bắt đầu) (°C)	92			152	154	154	155	160									
Độ cứng, shore A	64	64	70	88	88	85	88	90	88	82	77	57	67	64	72	63	
Chỉ số kéo ở 70°C	n/a	13,3	13,2		20,3				24,7	18,7	13,6	13,9	11,2	12,2	16,0	12,0	
MI (g/10 phút) 10kg @190°C	0,5 (2,16 kg @190°C)	0,5	0,9	28,8	11,6	20,8	2,7	4,0	14,5	40,1	N/A	8,5	20,0	3,8	13,4	10,0	

*Lưu ý: mẻ trộn hợp phần lưu hóa gồm 89% khối lượng VERSIFY 2300, 10% khối lượng peroxit (Luperox 101) và 1% khối lượng 4-hydroxy-TEMPO (tính theo tổng khối lượng hỗn hợp gốc)

5. Nhận xét

Như được thể hiện trong Bảng 2, các Ví dụ theo sáng chế 1-9 là các hỗn hợp TPV có OBC được liên kết ngang động mà không có dầu. So với OBC nguyên chất (OBC 1, mẫu so sánh 1), tất cả các Ví dụ theo sáng chế 1-9 đều có sự cân bằng tốt giữa tính chất cơ học (độ giãn do kéo trên 400%) và độ chảy (MI lớn hơn 10g/10 phút). Đồng thời, độ bền nhiệt được cải thiện một cách đáng kể đối với các Ví dụ theo sáng chế 1-9.

Các mẫu so sánh 2 và 3 là các mẫu TPV có EPDM được liên kết ngang động (NORDEL IP4760) dưới dạng pha cao su (pha phân tán). Các Ví dụ theo sáng chế 10-12 là các TPV có OBC được liên kết ngang động và cũng được độn dầu. Khi so sánh các ví dụ theo sáng chế 10-12 với các mẫu so sánh 2-3, các Ví dụ theo sáng chế 10-12 có sự cân bằng được cải thiện giữa các tính chất cơ học và độ chảy.

Ví dụ so sánh 4 là mẫu TPV thương mại (Santoprene 201-64 của hãng AES, EXXONMOBIL). Khi so sánh các Ví dụ theo sáng chế 10-12 với mẫu so sánh 4, đã thấy rằng các TPV dựa trên cơ sở nhựa OBC có độ giãn dài tốt hơn nhiều, trong khi các tính chất là tương đương với thương phẩm TPV Santoprene 201-64.

Ngoài ra, các Ví dụ theo sáng chế 1-9 và 10-12 cũng thể hiện rằng độ chảy mềm có thể điều chỉnh được bằng cách thay đổi các hàm lượng dầu và OBC, cho phép không gian thiết kế mở rộng hơn.

Điều đặc biệt được lưu ý là sáng chế không chỉ giới hạn ở các phương án và các minh họa trong Phần mô tả, mà bao gồm cả các dạng được cải biến của các phương án này bao gồm các phần của các phương án và sự kết hợp của các dấu hiệu của các phương án khác nhau nằm trong phạm vi của Yêu cầu bảo hộ kèm theo.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Hỗn hợp bao gồm hoặc thu được từ hỗn hợp phản ứng gồm:

polyme propylen thứ nhất;

copolyme khối olefin; và hợp phần lưu hóa gồm:

i) copolyme α -olefin/propylen thứ hai;

ii) chất ức chế lưu hóa sớm; và

iii) chất liên kết ngang.

2. Hỗn hợp theo điểm 1, trong đó polyme propylen thứ nhất là copolyme etylen/propylen thứ nhất.

3. Hỗn hợp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó copolyme khối olefin là copolyme đa khối etylen/octen.

4. Hỗn hợp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 3, trong đó copolyme α -olefin/propylen thứ hai là copolyme etylen/propylen thứ hai.

5. Hỗn hợp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 4, trong đó chất ức chế lưu hóa sớm được chọn từ nhóm bao gồm 2,2,6,6-tetrametylpiperidinoxyl (TEMPO) và 4-hydroxy-2,2,6,6-tetrametylpiperidinoxyl (4-hydroxy-TEMPO), và các tổ hợp của chúng.

6. Hỗn hợp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 5, trong đó chất liên kết ngang là peroxit.

7. Hỗn hợp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 6, trong đó hợp phần lưu hóa còn bao gồm chất trợ xúc tác lưu hóa.

8. Hỗn hợp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 6 gồm:

14% khối lượng tới 50% khối lượng copolyme etylen/propylen thứ nhất;

35% khối lượng tới 76% khối lượng copolyme khối olefin;

3% khối lượng tới 36% khối lượng copolyme etylen/propylen thứ hai;

0,01% khối lượng tới 1,0% khối lượng chất ức chế lưu hóa sớm; và

0,1% khối lượng tới 5,0% khối lượng peroxit.

9. Hỗn hợp theo điểm 8, trong đó hỗn hợp này còn chứa chất phụ gia được chọn từ nhóm bao gồm chất chống oxy hóa, dầu pha độn, chất độn, chất làm ổn định ánh sáng tử ngoại, và hỗn hợp bất kỳ của chúng.

10. Hỗn hợp cao su lưu hóa dẻo nhiệt chứa hỗn hợp theo điểm 1, trong đó hỗn hợp cao su lưu hóa dẻo nhiệt này có:

pha liên tục chứa polyme propylen thứ nhất mà là copolyme etylen/propylen thứ nhất;

pha không liên tục phân tán trong pha liên tục, trong đó pha không liên tục này chứa copolyme khối olefin mà là copolyme đa khối α -olefin/etylen liên kết ngang; và

chất trợ tương hợp, là copolyme α -olefin/propylen thứ hai mà là copolyme etylen/propylen thứ hai mà khác với copolyme etylen/propylene thứ nhất;

trong đó hỗn hợp cao su lưu hóa dẻo nhiệt này gồm:

5% khối lượng tới 50% khối lượng copolyme etylen/propylen thứ nhất;

15% khối lượng tới 76% khối lượng copolyme đa khối α -olefin/etylen liên kết ngang; và

1% khối lượng tới 40% khối lượng copolyme etylen/propylen thứ hai.

11. Hỗn hợp cao su lưu hóa dẻo nhiệt theo điểm 10, trong đó hỗn hợp này có độ bền kéo nằm trong khoảng từ 4MPa đến 20MPa.

12. Hỗn hợp cao su lưu hóa dẻo nhiệt theo điểm 10 hoặc 11, trong đó hỗn hợp này có độ giãn dài khi đứt nằm trong khoảng từ 200% đến 900%.