



(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)



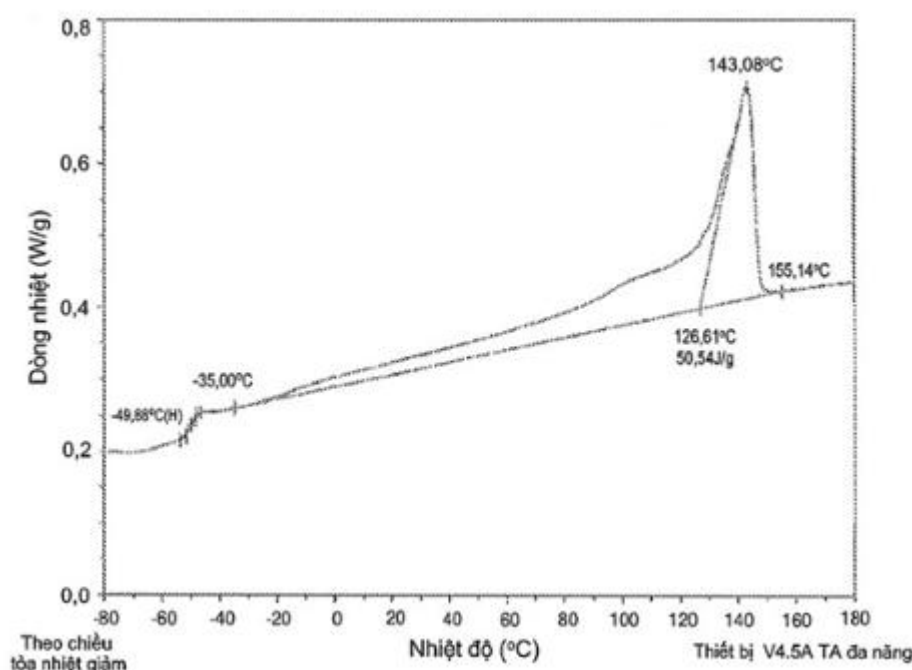
1-0032497

(51)⁸ C08L 53/00; C08L 23/16; C08F 297/08; (13) B
C08L 23/14

(21) 1-2017-02616 (22) 11/12/2015
(86) PCT/US2015/065232 11/12/2015 (87) WO2016/105977 30/06/2016
(30) 62/096,013 23/12/2014 US
(45) 25/07/2022 412 (43) 25/09/2017 354A
(73) DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (US)
2040 Dow Center Midland, MI 48674, United States of America
(72) WU, Xiaosong (CN); LI PI SHAN, Colin (CA); WALTON, Kim L. (US);
MARCHAND, Gary R. (US).
(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) CHẾ PHẨM CAO SU LƯU HÓA DẸO NHIỆT CHỨA HỖN HỢP KHỐI

(57) Sáng chế đề cập đến chế phẩm cao su lưu hóa dẻo nhiệt chứa (A) hỗn hợp khối với lượng lớn hơn 15% trọng lượng, hỗn hợp này chứa (i) chất đồng trùng hợp etylen/alpha-olefin/dien trong đó alpha-olefin là monome alpha-olefin có từ 3 đến 10 nguyên tử cacbon và dien là monome dien có từ 2 đến 25 nguyên tử cacbon, (ii) polyme trên cơ sở propylen, và (iii) copolyme khối chứa khối mềm và khối cứng trong đó khối mềm có cùng thành phần với polyme etylen/alpha-olefin/dien và khối cứng có cùng thành phần với polyme trên cơ sở propylen; và (B) lượng còn lại là hệ có hoạt tính lưu hóa và tùy ý ít nhất một trong số các chất gồm thể đàn hồi có thể lưu hóa, polyolefin dẻo nhiệt, và dầu.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Các phương án của sáng chế đề cập đến hỗn hợp khối chứa polyme trên cơ sở propylen, polyme etylen/alpha-olefin/dien, và copolyme khối có khối propylen và khối etylen/alpha-olefin/dien để sử dụng trong cao su lưu hóa dẻo nhiệt, sản phẩm chứa hỗn hợp này và phương pháp sản xuất.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Cao su lưu hóa dẻo nhiệt (thermoplastic vulcanizate: TPV) có thể chứa các hạt cao su được phân tán mịn trong chất nền dẻo nhiệt. Các tính chất lý học của TPV có thể bị ảnh hưởng bởi nhiều yếu tố bao gồm, ví dụ, cấu trúc phân tử của pha cao su, các đặc tính của chất nền dẻo nhiệt, mức độ lưu hóa, và/hoặc sự có mặt của các chất độn. Chế phẩm TPV chứa thể đàn hồi (cao su) có thể lưu hóa, polyolefin dẻo nhiệt, và copolyme khối có đoạn mạch “mềm” và đoạn mạch “cứng” làm gia tăng các đặc tính của nó đã được bàn luận, ví dụ, trong patent Mỹ số 8.476.366. Tuy nhiên, nhu cầu hiện nay là có thể sử dụng hỗn hợp khối đơn (và các đặc tính gia tăng liên quan của nó) bao gồm cả dien (và các đặc tính liên quan của nó) có tác dụng tương tự như các thành phần riêng biệt của chế phẩm TPV để làm gia tăng mức độ tạo liên kết ngang giữa các thành phần, cải thiện độ biến dạng sau khi nén (ví dụ, với độ cứng Shore A tương đương), và/hoặc làm đơn giản hóa phương pháp sản xuất chế phẩm/sản phẩm TPV (ví dụ, bằng cách làm giảm tổng số thành phần cần thiết trong chế phẩm TPV).

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Các phương án của sáng chế có thể được thực hiện bằng cách điều chế chế phẩm cao su lưu hóa dẻo nhiệt chứa (A) hỗn hợp khối với lượng lớn hơn 15% trọng lượng, hỗn hợp này chứa (i) chất đồng trùng hợp etylen/alpha-olefin/dien trong đó alpha-olefin là monome alpha-olefin có từ 3 đến 10 nguyên tử cacbon và dien là monome dien có từ 2 đến 25 nguyên tử cacbon, (ii) polyme trên cơ sở propylen, và (iii) copolyme khối chứa khối mềm và khối cứng, trong đó khối mềm có cùng thành phần với polyme etylen/alpha-olefin/dien và khối cứng có cùng thành phần với polyme

trên cơ sở propylen; và (B) lượng còn lại là hệ có hoạt tính lưu hóa và tùy ý ít nhất một trong số các chất gồm thể đàn hồi có thể lưu hóa, polyolefin dẻo nhiệt, và dầu.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Fig.1 thể hiện tập hợp của hai profin nhiệt độ của điểm nóng chảy theo phép đo nhiệt lượng bằng tia quét vi phân (DSC) của hỗn hợp khối trong các Ví dụ thực hiện từ 1 đến 4. Profin DSC thứ nhất là profin của quá trình gia nhiệt lần thứ hai và profin DSC thứ hai là profin của quá trình làm nguội lần thứ nhất. Cụ thể, đối với hỗn hợp khối, bằng cách sử dụng phương pháp DSC để phân tích, quá trình gia nhiệt lần thứ nhất, quá trình làm nguội lần thứ nhất, và quá trình gia nhiệt lần thứ hai được tiến hành lần lượt.

Mô tả chi tiết sáng chế

Các phương án của sáng chế đề cập đến hỗn hợp khối chứa chất đồng trùng hợp etylen/alpha-olefin/dien, polyme trên cơ sở propylen, và copolyme/chất đồng trùng hợp khối (copolyme và chất đồng trùng hợp được sử dụng thay thế lẫn nhau ở đây) để sử dụng trong cao su lưu hóa dẻo nhiệt (TPV). Thông thường, trong chế phẩm TPV, thể đàn hồi có thể lưu hóa có thể được tạo liên kết ngang (nghĩa là được lưu hóa) với polyolefin dẻo nhiệt với sự có mặt của hệ có hoạt tính lưu hóa (ví dụ, chất tạo liên kết ngang là một phần của hệ có hoạt tính lưu hóa). Theo các phương án, các thành phần của hỗn hợp khối có thể được tạo liên kết ngang với sự có mặt của hệ có hoạt tính lưu hóa, để làm đơn giản hóa phương pháp sản xuất của nó. Tùy ý, thể đàn hồi có thể lưu hóa và/hoặc polyolefin dẻo nhiệt bổ sung có thể được cho thêm vào chế phẩm TPV để điều chỉnh các đặc tính của nó, trong khi chế phẩm TPV này chứa hỗn hợp khối với lượng lớn hơn 15% trọng lượng.

Đối với copolyme khối của hỗn hợp khối, hai pha khác nhau được kết hợp trong copolyme khối. Thuật ngữ hai pha khác nhau có nghĩa là copolyme khối bao gồm ít nhất là khối thứ nhất và khối thứ hai có các tính chất hóa học hoặc lý học khác với khối thứ nhất. Khi được sử dụng trong bản mô tả này, các copolyme khối chứa trình tự (“khối” và “đoạn mạch”) của đơn vị monome, được liên kết cộng hóa trị với các trình tự của loại khác. Các copolyme khối có thể là đa khối được liên kết theo ít nhất một

trong nhiều cách khác nhau, như A-B ở dạng hai khối và A-B-A ở dạng ba khối, v.v., trong đó A và B là các khối khác nhau. Mỗi khối trong các copolyme khối có thể được mô tả dưới dạng đoạn mạch “cứng” hoặc đoạn mạch “mềm”, ví dụ, như được bàn luận trong patent Mỹ số 8.569.422. Có thể có nhiều loại cấu trúc của copolyme khối, chẳng hạn các ví dụ bao gồm sự liên kết cộng hóa trị của các khối dẻo cứng (có thể là dạng gần như kết tinh hoặc thủy tinh) với các khối của thể đàn hồi (như thể đàn hồi dẻo nhiệt).

Copolyme khối trên cơ sở ít nhất hai khối khác nhau, một trong hai khối này là khối etylen/alpha-olefin/dien và khối còn lại là khối trên cơ sở propylen. Khối etylen/alpha-olefin/dien có thể là cao su nhóm M. Nhóm M để chỉ sự phân loại theo tiêu chuẩn ASTM D1418 và sự khác biệt của nhóm M bao gồm các cao su có mạch no thuộc loại polymetylen. Ví dụ, khối etylen/alpha-olefin/dien có thể bao gồm cao su etylen-propylen-dien (nhóm M), còn được gọi là EPDM. Phần lớn các cao su etylen/alpha-olefin/dien được sản xuất, ví dụ, đặc biệt là khi nó có độ kết tinh thấp, có thể kết khối và tạo khối với nhau và không thể ở dạng viên (chảy tự do), trong khi dạng hạt là thích hợp để nạp vào quy trình sản xuất TPV liên tục. Do đó, các phương án bao gồm hỗn hợp khối có copolyme khối chứa khối etylen/alpha-olefin/dien kết hợp với đoạn mạch “mềm” dạng vô định hình và chứa đoạn mạch “cứng” ở dạng kết tinh và/hoặc nửa kết tinh, để cho phép tạo viên dễ dàng trong quá trình sản xuất và có thể được duy trì ở dạng viên (chảy tự do).

Chế phẩm TPV có thể chứa copolyme khối trong hỗn hợp khối có đặc tính phục hồi đàn hồi được cải thiện và vẫn duy trì được đặc tính bền kéo tốt.

Các thuật ngữ

Thuật ngữ “chế phẩm” và các thuật ngữ tương tự để chỉ hỗn hợp hoặc hợp phần của hai hoặc nhiều thành phần. Ví dụ, một chế phẩm là hỗn hợp của ít nhất là polyolefin dẻo nhiệt và chất đồng trùng hợp khối.

Thuật ngữ “hỗn hợp”, “hỗn hợp polyme” và các thuật ngữ tương tự để chỉ hỗn hợp của hai hoặc nhiều polyme. Hỗn hợp này có thể trộn lẫn được hoặc không trộn lẫn được. Hỗn hợp này có thể bị tách pha hoặc không bị tách pha. Hỗn hợp này có thể

chứa hoặc không chứa một hoặc nhiều cấu hình vùng, khi được xác định bằng kính hiển vi điện tử truyền qua, phương pháp tán xạ ánh sáng, phương pháp tán xạ tia X, và phương pháp khác bất kỳ đã biết trong lĩnh vực này.

Thuật ngữ “polyme” để chỉ hợp chất được điều chế bằng cách polyme hóa các monome, thuộc loại giống nhau hoặc khác nhau. Do vậy, thuật ngữ chung polyme này bao gồm thuật ngữ polyme đồng nhất, thường được sử dụng để chỉ các polyme được điều chế từ chỉ một loại monome, và thuật ngữ chất đồng trùng hợp như được xác định dưới đây. Thuật ngữ này cũng bao gồm tất cả các dạng chất đồng trùng hợp, ví dụ, chất đồng trùng hợp ngẫu nhiên, chất đồng trùng hợp khối, chất đồng trùng hợp đồng nhất, chất đồng trùng hợp không đồng nhất, v.v..

Các thuật ngữ “chất đồng trùng hợp” và “copolyme” để chỉ polyme được điều chế bằng cách polyme hóa ít nhất hai loại monome khác nhau. Các thuật ngữ chung này bao gồm cả hai loại copolyme cổ điển, nghĩa là 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, ví dụ, trime, tetrapolyme, v.v..

Thuật ngữ “polyme trên cơ sở etylen” và các thuật ngữ tương tự để chỉ polyme chứa lượng chủ yếu là monome etylen được polyme hóa (so với tổng trọng lượng của các monome có thể polyme hóa), và tùy ý có thể chứa ít nhất một comonome được polyme hóa khác với etylen (như ít nhất một comonome được chọn từ C_{3-10} α -olefin và dien) để tạo ra chất đồng trùng hợp trên cơ sở etylen. Ví dụ, khi polyme trên cơ sở etylen là copolyme, lượng etylen lớn hơn 50% trọng lượng, so với tổng trọng lượng của copolyme. Khi polyme trên cơ sở etylen là chất đồng trùng hợp etylen/comonome/dien, lượng etylen lớn hơn lượng comonome và lượng dien. Thuật ngữ “đơn vị có nguồn gốc từ etylen” và các thuật ngữ tương tự để chỉ các đơn vị polyme được tạo ra từ quá trình polyme hóa etylen.

Thuật ngữ “polyme trên cơ sở alpha-olefin” và các thuật ngữ tương tự để chỉ polyme chứa lượng chủ yếu là monome alpha-olefin được polyme hóa (so với tổng trọng lượng của các monome có thể polyme hóa), và tùy ý chứa ít nhất một comonome alpha-olefin khác được polyme hóa khác với monome alpha-olefin được polyme hóa để tạo ra chất đồng trùng hợp trên cơ sở alpha-olefin. Thuật ngữ monome và

comonome alpha-olefin có nghĩa là một trong số các hợp chất C_{3-10} α -olefin. Thuật ngữ “các đơn vị có nguồn gốc từ α -olefin” và các thuật ngữ tương tự để chỉ các đơn vị polyme được tạo ra từ quá trình polyme hóa các monome α -olefin, cụ thể là ít nhất một trong số các hợp chất C_{3-10} α -olefin. Ví dụ, polyme trên cơ sở alpha-olefin có thể là polyme trên cơ sở propylen, và tùy ý chứa ít nhất một comonome được chọn từ C_2 và C_{4-10} α -olefin.

Thuật ngữ “polyme trên cơ sở propylen” và các thuật ngữ tương tự để chỉ polyme chứa lượng chủ yếu là monome propylen được polyme hóa (so với tổng lượng của các monome có thể polyme hóa), và tùy ý chứa ít nhất một comonome được polyme hóa khác với propylen để tạo ra chất đồng trùng hợp trên cơ sở propylen. Ví dụ, khi polyme trên cơ sở propylen là copolyme, lượng propylen lớn hơn 50% trọng lượng, so với tổng trọng lượng của copolyme này. Thuật ngữ “đơn vị có nguồn gốc từ propylen” và các thuật ngữ tương tự để chỉ các đơn vị của polyme được tạo ra từ quá trình polyme hóa các monome propylen. Thuật ngữ “đơn vị có nguồn gốc từ α -olefin” và các thuật ngữ tương tự để chỉ các đơn vị của polyme được tạo ra từ quá trình polyme hóa các monome α -olefin, cụ thể là ít nhất một trong số các hợp chất C_{3-10} α -olefin.

Thuật ngữ "hỗn hợp khối" (block composite: BC) để chỉ các polyme chứa chất đồng trùng hợp mềm có tổng hàm lượng comonome (như một trong số các hợp chất C_2 và C_{4-10} α -olefin và/hoặc một trong số dien) là lớn hơn 10% mol và nhỏ hơn 95% mol, polyme cứng có hàm lượng monome (như propylen), và copolyme khối (ví dụ, hai khối có đoạn mạch mềm và đoạn mạch cứng), trong đó đoạn mạch cứng của copolyme khối có thành phần gần giống với polyme cứng trong hỗn hợp khối và đoạn mạch mềm của copolyme khối có thành phần gần giống với copolyme mềm của hỗn hợp khối. Thuật ngữ đoạn mạch/khối "cứng" để chỉ các khối kết tinh của các đơn vị được polyme hóa. Thuật ngữ đoạn mạch/khối “mềm” để chỉ các khối vô định hình, gần như vô định hình, hoặc đàn hồi của các đơn vị được polyme hóa.

Thuật ngữ đoạn mạch “cứng” để chỉ các khối kết tinh ở mức cao của các đơn vị được polyme hóa trong đó monome có mặt với lượng lớn hơn 90% mol, lớn hơn 93% mol, lớn hơn 95% mol, và/hoặc lớn hơn 98% mol. Nói theo cách khác, tổng hàm

lượng comonome trong đoạn mạch cứng là nhỏ hơn 2% mol, nhỏ hơn 5% mol, nhỏ hơn 7% mol, và/hoặc nhỏ hơn 10% mol. Theo một số phương án, các đoạn mạch cứng chứa toàn bộ hoặc gần như toàn bộ các đơn vị propylen. Mặt khác, các đoạn mạch “mềm” để chỉ các khối vô định hình, gần như vô định hình hoặc đàn hồi của các đơn vị được polyme hóa trong đó tổng hàm lượng comonome (như một trong số các hợp chất C_2 và C_{4-10} α -olefin và/hoặc một trong số dien) là lớn hơn 10% mol và nhỏ hơn 90% mol (ví dụ, lớn hơn 20% mol và nhỏ hơn 80% mol và/hoặc lớn hơn 33% mol và nhỏ hơn 75% mol). Các copolyme khối chứa khối cứng có độ kết tinh cao là polyme có các khối cứng có điểm nóng chảy cao hơn 100°C. Lĩnh vực sử dụng của các copolyme khối này bao gồm các chế phẩm, cao su, và chất tạo liên kết ngang cho thể đàn hồi TPV.

Thuật ngữ "kết tinh" để chỉ polyme hoặc khối polyme có điểm chuyển tiếp bậc một hoặc điểm nóng chảy kết tinh (T_m) khi được xác định bằng phương pháp đo nhiệt lượng bằng tia quét vi phân (differential scanning calorimetry: DSC) hoặc kỹ thuật tương đương. Thuật ngữ này có thể được sử dụng thay thế lẫn nhau với thuật ngữ "nửa kết tinh". Thuật ngữ "kết tinh được" để chỉ monome có thể polyme hóa sao cho polyme tạo thành là tinh thể. Các polyme propylen dạng tinh thể có thể có, nhưng không chỉ giới hạn ở, tỷ trọng nằm trong khoảng từ 0,88 g/cm³ đến 0,91 g/cm³ và điểm nóng chảy nằm trong khoảng từ 100°C đến 170°C. Thuật ngữ "vô định hình" để chỉ polyme không có điểm nóng chảy kết tinh khi được xác định bằng phương pháp đo nhiệt lượng bằng tia quét vi phân (DSC) hoặc kỹ thuật tương đương.

Thuật ngữ "isotactic" để chỉ các đơn vị lặp lại của polyme có ít nhất 70% nguyên tố hóa trị năm isotactic khi được xác định bằng phương pháp phân tích ¹³C-NMR. Thuật ngữ "isotactic ở mức cao" để chỉ các polyme có ít nhất 90% nguyên tố hóa trị năm isotactic. Ví dụ, khối cứng của copolyme khối có thể là polypropylen isotactic.

Hỗn hợp khối

Hỗn hợp khối bao gồm chất đồng trùng hợp etylen/ α -olefin/dien, polyme trên cơ sở propylen, và copolyme/chất đồng trùng hợp khối. Copolyme khối bao gồm khối mềm có cùng thành phần với chất đồng trùng hợp etylen/ α -olefin/dien và khối cứng có cùng thành phần với polyme trên cơ sở propylen. Hỗn hợp khối là đơn

thành phần có thể tồn tại dưới dạng hỗn hợp được tạo viên để sử dụng trong việc tạo ra chế phẩm TPV. Do đó, theo các phương án làm ví dụ, chế phẩm TPV có thể được tạo ra bằng cách cho thêm hỗn hợp khối dưới dạng viên và gia nhiệt các viên này với sự có mặt của hệ có hoạt tính lưu hóa. Tùy ý, thể đàn hồi có thể lưu hóa và/hoặc polyolefin dẻo nhiệt có thể được cho thêm vào chế phẩm TPV.

Copolymer khối bao gồm ít nhất là khối mềm và khối cứng có các tính chất hóa học và/hoặc lý học khác với khối mềm. Khối mềm có nguồn gốc từ ít nhất là etylen, alpha-olefin thứ nhất, và dien thứ nhất, và khối cứng có nguồn gốc từ ít nhất là polymer trên cơ sở propylen (ví dụ, polymer trên cơ sở propylen dạng tinh thể, loại trừ dien). Các thuật ngữ “chất đồng trùng hợp khối”, “copolymer khối”, “copolymer giả khối”, “chất đồng trùng hợp giả khối”, “copolymer đoạn mạch”, và “chất đồng trùng hợp đoạn mạch” để chỉ polymer khối chứa hai hoặc nhiều vùng khác biệt về mặt hóa học (được gọi là “khối” hoặc “đoạn mạch”) được ghép nối theo cách tuyến tính, nghĩa là polymer chứa các đơn vị khác biệt về mặt hóa học được ghép nối (được liên kết cộng hóa trị) giữa các đầu đối với nhóm chức được polymer hóa, chứ không phải theo kiểu nhô ra hoặc ghép. Các copolymer khối có thể là copolymer đa khối (như hai khối) tuyến tính hoặc các copolymer đa khối dạng hình sao (trong đó tất cả các khối được liên kết với cùng một nguyên tử hoặc gốc hóa học), trong khi các đơn vị polymer khác biệt liên kế được ghép nối giữa các đầu với nhau (ví dụ, được liên kết cộng hóa trị giữa các đầu với nhau). Các khối này khác nhau về lượng hoặc loại comonomer được kết hợp trong đó, tỷ trọng, mức độ kết tinh, loại kết tinh (ví dụ, polyetylen so với polypropylen), kích thước tinh thể tạo thành polymer của chế phẩm này, loại hoặc mức độ tactic (isotactic hoặc syndiotactic), tính đồng đều vùng hoặc tính không đồng đều vùng, mức độ phân nhánh, bao gồm cả sự phân nhánh mạch dài hoặc siêu phân nhánh, tính đồng nhất, và/hoặc tính chất hóa học hoặc lý học khác bất kỳ. Copolymer khối có thể khác biệt với các copolymer ngẫu nhiên thông thường, hỗn hợp lý học của các polymer, và các copolymer khối được điều chế bằng cách cho thêm monomer lần lượt.

Chất đồng trùng hợp etylen/alpha-olefin/dien có thể được đặc trưng bởi cao su nhóm M. Monomer alpha-olefin có thể có từ 3 đến 10 nguyên tử cacbon (nghĩa là $C_3 - C_{10}$ olefin). Khối mềm của copolymer khối có thể là khối etylen/alpha-olefin/dien, trong khi khối này có thể được đặc trưng bởi khối cao su nhóm M. Chất đồng trùng

hợp etylen/alpha-olefin/dien và khối có thể có hàm lượng alpha-olefin nằm trong khoảng từ 40% trọng lượng đến 80% trọng lượng, so với tổng trọng lượng của chất đồng trùng hợp và khối tương ứng. Hàm lượng alpha-olefin trong chất đồng trùng hợp và khối mềm là bằng nhau. Chất đồng trùng hợp etylen/alpha-olefin/dien và khối có thể có hàm lượng dien nằm trong khoảng từ 0,1% trọng lượng đến 10,0% trọng lượng, so với tổng trọng lượng của chất đồng trùng hợp và khối tương ứng. Hàm lượng alpha-olefin trong chất đồng trùng hợp và khối mềm là bằng nhau.

Ví dụ, chất đồng trùng hợp và khối mềm có thể có hàm lượng alpha-olefin nằm trong khoảng từ 40% trọng lượng đến 80% trọng lượng, hàm lượng dien nằm trong khoảng từ 0,1% trọng lượng đến 10% trọng lượng, và lượng còn lại là etylen, so với tổng trọng lượng của khối mềm. Chất đồng trùng hợp etylen/alpha-olefin/dien có thể được cho là polyme trên cơ sở etylen hoặc polyme trên cơ sở alpha-olefin, tính theo lượng etylen so với alpha-olefin trong đó. Tương tự, khối etylen/alpha-olefin/dien có thể được cho là khối polyme trên cơ sở etylen hoặc khối polyme trên cơ sở alpha-olefin, tính theo lượng etylen so với alpha-olefin trong đó.

Monome alpha-olefin dùng cho chất đồng trùng hợp và khối mềm có thể có từ 3 đến 10 nguyên tử cacbon (nghĩa là $C_3 - C_{10}$ olefin). Các ví dụ bao gồm propylen, isobutylen, 1-buten, 1-penten, 1-hexan, 1-octen, 2-etyl-1-hexen, và 1-dodexen. Các hợp chất C_3-C_{10} olefin bao gồm các hợp chất béo và thơm chứa nhóm không no vinyl, cũng như các hợp chất vòng như xyclobuten, xyclopenten, dixyclopentadien, và norbornen, bao gồm nhưng không chỉ giới hạn ở, norbornen được thế bằng nhóm hydrocarbyl hoặc nhóm xyclohydrocarbyl. Chính monome alpha-olefin này có mặt trong chất đồng trùng hợp và khối mềm.

Monome dien dùng cho chất đồng trùng hợp và khối mềm có thể có từ 2 đến 25 nguyên tử cacbon (nghĩa là $C_2 - C_{25}$ dien), có từ 2 đến 20 nguyên tử cacbon (nghĩa là $C_2 - C_{20}$ dien), từ 5 đến 15 nguyên tử cacbon (nghĩa là $C_5 - C_{15}$ dien), và/hoặc từ 8 đến 12 nguyên tử cacbon (nghĩa là $C_8 - C_{12}$ dien). Các hợp chất dien làm ví dụ bao gồm isopren, butadien, clopren etylden norbornen, dixyclopentadien, 1,4-hexadien, 1,4-pentadien, 1,5-hexadien, 2,5-dimetyl-1,5-hexadien, 1,4-octadien, xyclopentadien, xyclohexadien, xyclooctadien, dixyclopentadien, 1-vinyl-1-xyclopenten, 1-vinyl-1-

xyclohexen, 3-metyl-bixyclo (4,2,1) nona-3,7-dien, 3-etylbixyclonondien, metyl tetrahydroinden, 5-etyliden-2-norbornen, 5-butylden-2-norbornen, 2-metallyl-5-norbornen, 2-isopropenyl-5-norbornen, 5-(1,5-hexadienyl)-2-norbornen, 5-(3,7-octadienyl)-2-norbornen, và 3-metyl-trixyclo-(5,2,1,0^{sup}.2.6)-3,8-decadien. Ví dụ, etylen/polyolefin/dien là cao su etylen-propylen-dien (nhóm M), còn được gọi là EPDM. Các hợp chất dien được dùng để điều chế EPDM bao gồm 1,4-hexadien (1,4-hexadiene: HD), 5-etyliden-2-norbornen (5-ethylidene-2-norbornene: ENB), 5-vinyliden-2-norbornen (5-vinylidene-2-norbornene: VNB), 5-metylen-2-norbornen (5-methylene-2-norbornene: MNB), và dixyclopentadien (dicyclopentadiene: DCPD). Chính hợp chất monome dien này có mặt trong chất đồng trùng hợp và khối mềm.

Khối cứng của copolyme khối có cùng thành phần với polyme trên cơ sở propylen. Mỗi polyme trên cơ sở propylen và khối cứng chứa polypropylen với lượng ít nhất 50% trọng lượng (ví dụ, ít nhất 60% trọng lượng, ít nhất 70% trọng lượng, ít nhất 80% trọng lượng, ít nhất 90% trọng lượng, và/hoặc ít nhất 95% trọng lượng). Theo các phương án làm ví dụ, hàm lượng propylen nằm trong khoảng từ 90% trọng lượng đến 100% trọng lượng và/hoặc từ 95% trọng lượng đến 100% trọng lượng. Polyme trên cơ sở propylen có thể là polyme đồng nhất hoặc chất đồng trùng hợp. Khối cứng có thể là khối polyme đồng nhất của polypropylen hoặc khối chất đồng trùng hợp của polypropylen. Thuật ngữ chất đồng trùng hợp để chỉ polyme (và khối) chứa polypropylen với lượng ít nhất 50% trọng lượng (ví dụ, ít nhất 60% trọng lượng, ít nhất 70% trọng lượng, ít nhất 80% trọng lượng, ít nhất 90% trọng lượng, và/hoặc ít nhất 95% trọng lượng) và lượng còn lại là monome alpha-olefin là ít nhất một chất được chọn từ nhóm bao gồm C₂ và C₄ - C₁₀ olefin, sao cho tổng lượng propylen và ít nhất một monome alpha-olefin bằng 100% trọng lượng. Ví dụ, polyme có thể là copolyme propylen-etylen, propylen-butylen, và/hoặc copolyme propylen-octen. Ví dụ, polyme trên cơ sở propylen có thể là polyme đồng nhất hoặc chất đồng trùng hợp dạng tinh thể và khối cứng có thể là khối polyme đồng nhất hoặc chất đồng trùng hợp dạng tinh thể. Ví dụ, polyme trên cơ sở propylen có thể là polyme đồng nhất của polypropylen như polypropylen isotactic (isotactic polypropylene: iPP) và khối cứng có thể là polyme đồng nhất của polypropylen như khối polypropylen isotactic.

Khối mềm có thể có mặt trong chất đồng trùng hợp khối với lượng nằm trong

khoảng từ 1% trọng lượng đến 99% trọng lượng của tổng trọng lượng chất đồng trùng hợp khối này. Ví dụ, các đoạn mạch mềm có thể có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 5% trọng lượng đến 95% trọng lượng, từ 10% trọng lượng đến 90% trọng lượng, từ 15% trọng lượng đến 85% trọng lượng, từ 20% trọng lượng đến 80% trọng lượng, từ 25% trọng lượng đến 75% trọng lượng, từ 30% trọng lượng đến 70% trọng lượng, từ 35% trọng lượng đến 65% trọng lượng, từ 40% trọng lượng đến 60% trọng lượng, và/hoặc từ 45% trọng lượng đến 55% trọng lượng của tổng trọng lượng chất đồng trùng hợp khối. Các đoạn mạch cứng có thể có mặt với lượng nằm trong khoảng tương tự, ví dụ, để tính lượng còn lại so với tổng các đoạn mạch trong chất đồng trùng hợp khối. Trong các chất đồng trùng hợp khối, tất cả các khối được đặc trưng bởi đoạn mạch cứng hoặc đoạn mạch mềm, so với tổng hàm lượng etylen và/hoặc alpha-olefin trong khối. Polyme được cho là chứa lượng chủ yếu là đoạn mạch cứng khi lượng đoạn mạch cứng có mặt là lớn hơn lượng đoạn mạch mềm có mặt. Tỷ lệ % trọng lượng của đoạn mạch mềm và tỷ lệ % trọng lượng của đoạn mạch cứng có thể được tính dựa trên số liệu thu được từ phương pháp DSC hoặc NMR. Các phương pháp này và số liệu tính toán được bộc lộ, ví dụ, trong patent Mỹ số 8.486.878.

Các copolyme/chất đồng trùng hợp khối bao gồm các khối xen kẽ chứa lượng khác nhau của dien (kể cả không chứa) và/hoặc α -olefin. Ví dụ, lượng propylen có thể có lượng khối cứng lớn hơn khối mềm và dien có thể chỉ được kết hợp vào khối mềm và không được kết hợp vào khối cứng. Bằng cách sử dụng copolyme khối, tổng lượng dien và alpha-olefin có thể được giảm đi mà không làm giảm các đặc tính của polyme sau đó. Điều này có nghĩa là một số dien và monome alpha-olefin được kết hợp vào khối copolyme chứ không phải theo kiểu đồng nhất hoặc ngẫu nhiên trong toàn bộ polyme, chúng được sử dụng hữu hiệu hơn và sau đó tỷ trọng liên kết ngang của chất đồng trùng hợp khối có thể được kiểm soát tốt hơn. Các thể đàn hồi có thể liên kết ngang này và các sản phẩm lưu hóa có nhiều đặc tính có lợi, ví dụ, độ bền kéo tương đối cao và khả năng hồi phục đàn hồi tốt hơn.

Hàm lượng comonome có thể được xác định bằng cách sử dụng kỹ thuật thích hợp bất kỳ, bao gồm các kỹ thuật trên cơ sở phổ cộng hưởng từ hạt nhân (nuclear magnetic resonance: NMR). Đối với các polyme hoặc hỗn hợp các polyme có đường cong TREF phạm vi tương đối rộng, tốt hơn nếu trước tiên polyme được cắt phân đoạn

bằng cách sử dụng phương pháp cắt phân đoạn rửa giải tăng nhiệt độ (TREF) thành các phân đoạn, mỗi phân đoạn này có khoảng nhiệt độ rửa giải nhỏ hơn hoặc bằng 10°C. Điều này có nghĩa là mỗi phân đoạn được rửa giải có khoảng nhiệt độ thu gom nhỏ hơn hoặc bằng 10°C. Bằng cách sử dụng kỹ thuật này, các chất đồng trùng hợp khối nêu trên có ít nhất một phân đoạn có hàm lượng mol comonome cao hơn phân đoạn tương ứng của chất đồng trùng hợp tương đương.

Các copolyme khối có thể được xác định tính chất theo sự phân bố riêng của tính đa phân tán của polyme (PDI hoặc M_w/M_n) và sự phân bố theo chiều dài khối (ví dụ, với hai hoặc ba thành phần khối khác nhau). Các copolyme khối có thể chứa các khối xen kẽ có hàm lượng comonome khác nhau (bao gồm cả các khối polyme đồng nhất). Các copolyme khối có thể chứa các khối cuối. Ví dụ, dựa trên hiệu quả của việc sử dụng một hoặc nhiều chất chuyển mạch kết hợp với chất xúc tác polyme hóa trên cơ sở phức chất kim loại có hoạt tính cao trong hai hoặc nhiều vùng hoặc thiết bị phản ứng polyme hóa vận hành trong các điều kiện polyme hóa khác nhau. Các copolyme khối có thể có chỉ số PDI nằm trong khoảng từ 1,7 đến 3,5 (ví dụ, từ 1,8 đến 2,5, từ 1,8 đến 2,2, và/hoặc từ 1,8 đến 2,1). Các copolyme khối có thể có chiều dài khối có sự phân bố trong phạm vi rộng nhất, chứ không phải chiều dài khối giống nhau hoặc gần như giống nhau. Các copolyme khối/chất đồng trùng hợp giả khối có thể có chỉ số PDI khớp với sự phân bố Schultz-Flory chứ không phải sự phân bố Poisson, trong khi sự phân bố theo kích thước khối của các khối polyme có tỷ trọng hoặc hàm lượng comonome khác nhau là kiểu phân bố Schultz-Flory.

Hỗn hợp khối có thể có chỉ số hỗn hợp khối (Block Composite Index: BCI), như được xác định dưới đây, là lớn hơn 0 và nhỏ hơn 0,500. Ví dụ, chỉ số BCI có thể nằm trong khoảng từ 0,020 đến 0,400, từ 0,050 đến 0,300, từ 0,050 đến 0,200, và/hoặc từ 0,050 đến 0,100.

Ví dụ, hỗn hợp khối có thể có (1) chỉ số PDI ít nhất bằng 1,3, ít nhất bằng 1,5, ít nhất bằng 1,7, ít nhất bằng 2,0, và/hoặc ít nhất bằng 2,4, cho đến giá trị tối đa bằng 5,0, 3,5, và/hoặc 2,7; (2) nhiệt nóng chảy bằng 80 J/g hoặc thấp hơn; (3) tổng hàm lượng etylen ít nhất bằng 50% trọng lượng và/hoặc 60% trọng lượng (ví dụ, nhỏ hơn 85% trọng lượng); (4) tổng hàm lượng dien nhỏ hơn 10% trọng lượng, nhỏ hơn 5%

trọng lượng, và/hoặc nhỏ hơn 1% trọng lượng; (5) nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh T_g thấp hơn -25°C và/hoặc thấp hơn -30°C ; và/hoặc (6) một và chỉ duy nhất một giá trị T_m (ví dụ, xem Fig.1).

Hỗn hợp khối có thể có tốc độ dòng nóng chảy (melt flow rate: MFR) nằm trong khoảng từ 0,01 đến 2000 g/10 phút, từ 0,01 đến 1000 g/10 phút, từ 0,01 đến 500 g/10 phút, và/hoặc từ 0,01 đến 100 g/10 phút. Theo một số phương án, hỗn hợp khối có thể có MFR nằm trong khoảng từ 0,1 đến 50 g/10 phút, từ 1 đến 30 g/10 phút, từ 5 đến 25 g/10 phút, từ 10 đến 25 g/10 phút, và/hoặc từ 15 đến 20 g/10 phút. Tỷ trọng của hỗn hợp khối có thể nằm trong khoảng từ 0,80 đến 0,99 g/cm³ và/hoặc từ 0,85 g/cm³ đến 0,97 g/cm³. Ví dụ, tỷ trọng của hỗn hợp khối có thể nằm trong khoảng từ 0,860 đến 0,925 g/cm³ hoặc từ 0,867 đến 0,910 g/cm³.

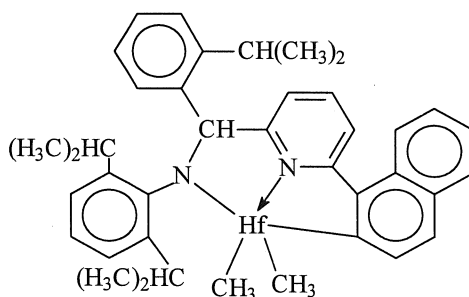
Các quy trình có thể sử dụng để điều chế hỗn hợp khối và copolyme khối là một phần của chúng là các quy trình như được mô tả, ví dụ, trong công bố đơn quốc tế số WO 2007/035485. Ví dụ, các polyme có thể được điều chế bằng quy trình bao gồm bước cho monome hoặc hỗn hợp các monome có thể polyme hóa cộng tiếp xúc với chế phẩm chứa ít nhất một chất xúc tác polyme hóa cộng, chất đồng xúc tác, và chất chuyển mạch trong điều kiện polyme hóa cộng. Quy trình này khác biệt bởi sự tạo ra ít nhất một số mạch polyme phát triển trong các điều kiện xử lý khác biệt trong hai hoặc nhiều thiết bị phản ứng vận hành trong điều kiện polyme hóa ở trạng thái ổn định hoặc trong hai hoặc nhiều vùng của thiết bị phản ứng vận hành trong điều kiện polyme hóa kiểu dòng bịt kín. Các chất ngắt mạch như hydro có thể được sử dụng, nếu cần, để kiểm soát độ nhớt hoặc trọng lượng phân tử của polyme trong thiết bị phản ứng.

Hỗn hợp khối và copolyme được mô tả ở đây được điều chế bằng cách sử dụng phương pháp khác biệt với phương pháp polyme hóa anion và phương pháp polyme hóa gốc tự do được kiểm soát. Cụ thể, các phương pháp này cần việc bổ sung monome lần lượt với quá trình polyme hóa với tính chất hoàn toàn tương đối và các loại monome có thể được sử dụng hữu ích trong các phương pháp này bị giới hạn. Ví dụ, trong quá trình polyme hóa anion của styren và butadien để tạo ra copolyme khối loại SBS, mỗi mạch polyme cần lượng theo hệ số tỷ lệ của chất khơi mào và các polyme tạo thành có sự phân bố trọng lượng phân tử M_w/M_n rất hẹp, tốt hơn là nằm

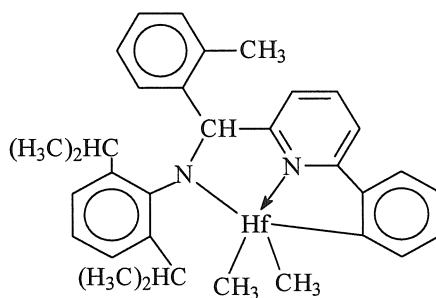
trong khoảng từ 1,0 đến 1,3. Nghĩa là chiều dài của khối polyme là gần như giống nhau. Ngoài ra, quá trình polyme hóa anion và polyme hóa gốc tự do là tương đối chậm, làm cho hiệu quả kinh tế của quá trình này kém, và không dễ dàng thích ứng với quá trình polyme hóa của α -olefin. Cụ thể, copolyme khối được mô tả ở đây được sản xuất có hiệu quả và có chất xúc tác (nghĩa là trong quá trình có nhiều hơn một phân tử polyme được tạo ra đối với mỗi chất xúc tác hoặc phân tử chất khơi mào). Trong một số polyme này, rất cần có một số hoặc tất cả các khối polyme chứa các polyme vô định hình như copolyme của etylen và comonome, đặc biệt là copolyme ngẫu nhiên vô định hình chứa etylen và α -olefin (monome) có ba hoặc nhiều nguyên tử cacbon. Cuối cùng, sẽ tốt hơn nếu điều chế copolyme khối hoặc copolyme giả khối trong đó phân đoạn chủ yếu của các phân tử polyme có số khối được kiểm soát, đặc biệt là hai khối hoặc ba khối mà trong đó chiều dài khối có sự phân bố trong phạm vi rộng nhất, chứ không phải chiều dài khối giống nhau hoặc gần như giống nhau

Các chất xúc tác và chất chuyển mạch làm đại diện để điều chế copolyme khối là như sau.

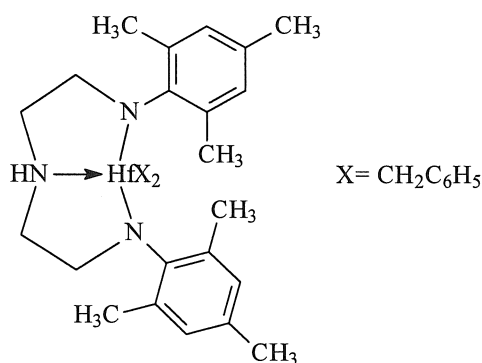
Chất xúc tác (A1) là [N-(2,6-di(1-metyletyl)phenyl)amido)(2-isopropylphenyl)(α -naphtalen-2-diyl(6-pyridin-2-diyl)metan)]hafini dimetyl, được điều chế theo phương pháp đã được bộc lộ trong các công bố đơn quốc tế số WO 2003/040195 và WO 2004/024740.



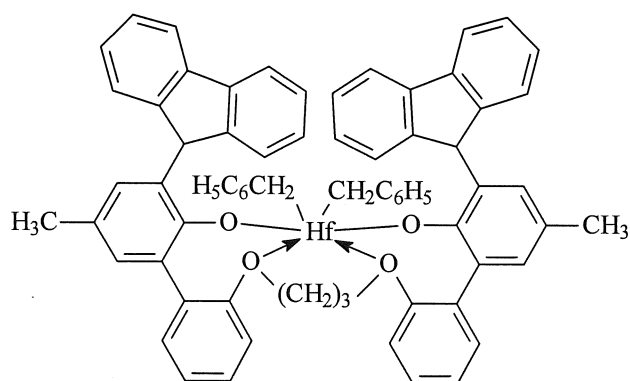
Chất xúc tác (A2) là [N-(2,6-di(1-metyletyl)phenyl)amido)(2-metylphenyl)(1,2-phenylen-(6-pyridin-2-diyl)metan)]hafini dimetyl, được điều chế theo phương pháp đã được bộc lộ trong các công bố đơn quốc tế số WO 2003/040195 và WO 2004/024740.



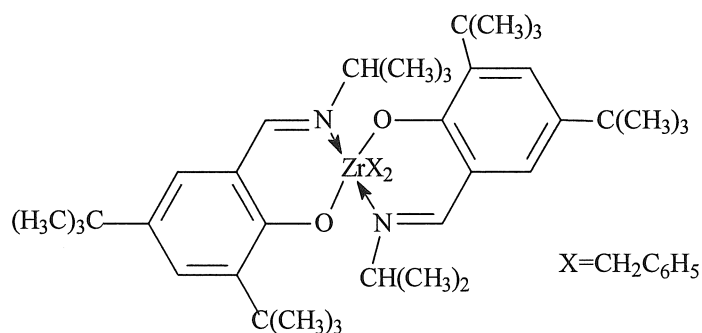
Chất xúc tác (A3) là bis[N,N''-(2,4,6-tri(metylphenyl)amido)etylendiamin]hafini dibenzyl.



Chất xúc tác (A4) là bis((2-oxoyl-3-(dibenzo-1H-pyrol-1-yl)-5-(metyl)phenyl)-2-phenoxy)methyl)xyclohexan-1,2-diyl ziricon (IV) dibenzyl, được điều chế bằng phương pháp về cơ bản là giống với phương pháp đã được bộc lộ trong công bố đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số 2004/0010103.



Chất xúc tác (A5) là (bis-(1-metyletyl)(2-oxoyl-3,5-di(t-butyl)phenyl)immino)ziricon dibenzyl.



Quy trình điều chế chất xúc tác (A5) được tiến hành như sau.

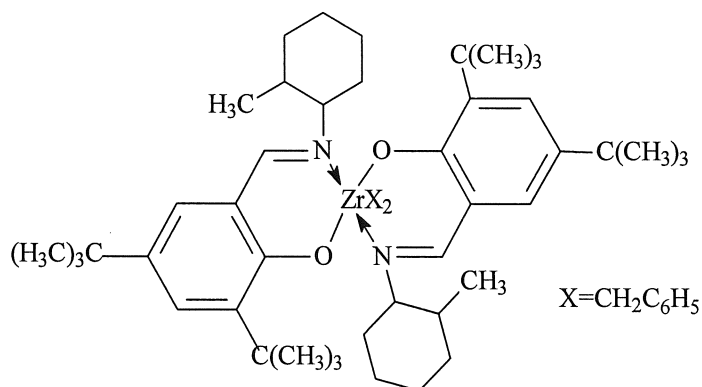
a) Điều chế (1-methylethyl)(2-hydroxy-3,5-di(t-butyl)phenyl)imin

Cho thêm 3,5-di-t-butylsalixylaldehyt (3,00g) vào 10ml isopropylamin. Dung dịch này nhanh chóng chuyển thành màu vàng tươi. Sau khi khuấy ở nhiệt độ môi trường trong 3 giờ, các chất dễ bay hơi được loại bỏ trong chân không để thu được chất rắn kết tinh màu vàng tươi (hiệu suất 97%).

b) Điều chế (bis-(1-methylethyl)(2-oxoyl-3,5-di(t-butyl)phenyl)immino) ziricon dibenzyl

Cho thêm từ từ dung dịch chứa (1-methylethyl)(2-hydroxy-3,5-di(t-butyl)phenyl)imin (605mg, 2,2mmol) trong 5ml toluen vào dung dịch chứa $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ (500mg, 1,1mmol) trong 50ml toluen. Khuấy dung dịch màu vàng sẫm tạo thành trong 30 phút. Loại bỏ dung môi dưới áp suất giảm để thu được sản phẩm mong muốn dưới dạng chất rắn màu nâu hơi đỏ.

Chất xúc tác (A6) là bis-(1-(2-methylcyclohexyl)ethyl)(2-oxoyl-3,5-di(t-butyl)phenyl)immino) ziricon dibenzyl



Quy trình điều chế chất xúc tác (A6) được tiến hành như sau.

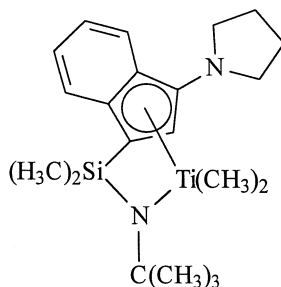
a) Điều chế (1-(2-methylcyclohexyl)ethyl)(2-oxoyl-3,5-di(t-butyl)phenyl)imin

Hòa tan 2-methylcyclohexylamin (8,44ml, 64,0mmol) trong metanol (90ml), và cho thêm di-t-butylsalicaldehyt (10,00g, 42,67mmol) vào. Khuấy hỗn hợp phản ứng trong 3 giờ và sau đó làm lạnh đến nhiệt độ -25°C trong 12 giờ. Thu hồi chất kết tủa rắn màu vàng tạo thành bằng cách lọc và rửa bằng metanol nguội (2 x 15ml), và sau đó làm khô dưới áp suất giảm. Thu được 11,17g chất rắn màu vàng. Kết quả phân tích bằng phương pháp ^1H NMR phù hợp với sản phẩm mong muốn dưới dạng hỗn hợp của các chất đồng phân.

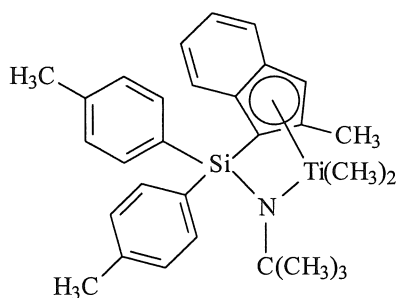
b) Điều chế bis-(1-(2-methylcyclohexyl)ethyl)(2-oxoyl-3,5-di(t-butyl)phenyl)immino) ziricon dibenzyl

Cho thêm từ từ dung dịch chứa (1-(2-methylcyclohexyl)ethyl)(2-oxoyl-3,5-di(t-butyl)phenyl)imin (7,63g, 23,2mmol) trong 200ml toluen vào dung dịch chứa $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ (5,28g, 11,6mmol) trong 600ml toluen. Khuấy dung dịch màu vàng sẫm tạo thành trong 1 giờ ở nhiệt độ 25°C . Pha loãng thêm dung dịch này bằng 680ml toluen để thu được dung dịch có nồng độ 0,00783M.

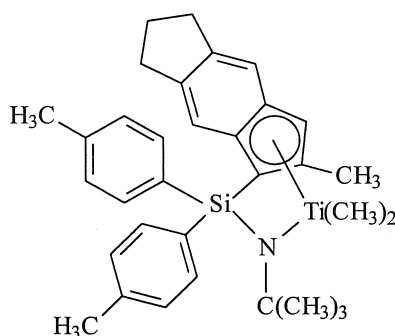
Chất xúc tác (A7) là (t-butylamido)dimetyl(3-N-pyrol-1,2,3,3a,7a-η-inden-1-yl)silantitan dimetyl được điều chế bằng phương pháp về cơ bản là giống với phương pháp đã được bộc lộ trong patent Mỹ số 6.268.444:



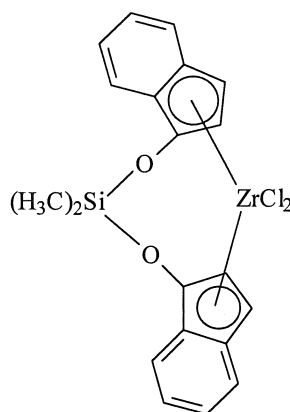
Chất xúc tác (A8) là (t-butylamido)di(4-methylphenyl)(2-methyl-1,2,3,3a,7a-η-inden-1-yl)silantitan dimetyl được điều chế bằng phương pháp về cơ bản là giống với phương pháp đã được bộc lộ trong công bố patent Mỹ số 2003/004286:



Chất xúc tác (A9) là (t-butylamido)di(4-metylphenyl)(2-metyl-1,2,3,3a,8a-η-s-indacen-1-yl)silantitan dimetyl được điều chế bằng phương pháp về cơ bản là giống với phương pháp đã được bộc lộ trong công bố patent Mỹ số 2003/004286:



Chất xúc tác (A10) là bis(dimetyldisiloxan)(inden-1-yl)ziricon diclorua, sản phẩm của Sigma-Aldrich:



Các chất chuyển mạch làm ví dụ có thể được sử dụng bao gồm dietyl kẽm, di(i-butyl) kẽm, di(n-hexyl) kẽm, trietyl nhôm, trioctyl nhôm, trietyl gali, i-butyl nhôm bis(dimetyl(t-butyl)siloxan), i-butyl nhôm bis(di(trimetylsilyl)amit), n-octyl nhôm di(pyridin-2-metoxit), bis(n-octadexyl)i-butyl nhôm, i-butyl nhôm bis(di(n-pentyl)amit), n-octyl nhôm bis(2,6-di-t-butylphenoxit), n-octyl nhôm di(etyl(1-

naphtyl)amit), etyl nhôm bis(t-butyl dimethylsiloxit), etyl nhôm di(bis(trimethylsilyl)amit), etyl nhôm bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azaxycloheptaneamit), n-octyl nhôm bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azaxycloheptanamit), n-octyl nhôm bis(dimethyl(t-butyl)siloxit), etyl kẽm (2,6-diphenylphenoxit), và etyl kẽm (t-butoxit).

Chế phẩm cao su lưu hóa dẻo nhiệt

Chế phẩm cao su lưu hóa dẻo nhiệt (TPV) bao gồm ít nhất một hỗn hợp khối và hệ có hoạt tính lưu hóa. Hỗn hợp khối chứa trong đó toàn bộ hoặc một phần polyme dẻo nhiệt để thiết lập cơ sở của pha chất nền polyme cho toàn bộ chế phẩm TPV. Hỗn hợp khối còn chứa toàn bộ hoặc một phần của toàn bộ thể đàn hồi (cao su) có thể lưu hóa để thiết lập pha cao su cho toàn bộ chế phẩm TPV. Tùy ý, chế phẩm TPV có thể chứa polyme dẻo nhiệt và/hoặc thể đàn hồi có thể lưu hóa bổ sung. Theo các phương án làm ví dụ, với nỗ lực để làm đơn giản hóa phương pháp sản xuất chế phẩm, chế phẩm TPV không chứa chất bất kỳ trong số polyme dẻo nhiệt và thể đàn hồi có thể lưu hóa bổ sung hoặc chỉ chứa một trong số các chất gồm polyme dẻo nhiệt hoặc thể đàn hồi có thể lưu hóa.

Chế phẩm TPV chứa hỗn hợp khối với lượng lớn hơn 15% trọng lượng, ví dụ, chế phẩm TPV có thể chứa hỗn hợp khối với lượng lớn hơn 15% trọng lượng và tối đa là 70% trọng lượng. Ví dụ, lượng chế phẩm TPV có thể nằm trong khoảng từ 16% trọng lượng đến 70% trọng lượng, từ 20% trọng lượng đến 70% trọng lượng, từ 25% trọng lượng đến 70% trọng lượng, từ 25% trọng lượng đến 60% trọng lượng, từ 25% trọng lượng đến 55% trọng lượng, từ 30% trọng lượng đến 55% trọng lượng, từ 35% trọng lượng đến 55% trọng lượng, và/hoặc từ 45% trọng lượng đến 55% trọng lượng. Theo các phương án làm ví dụ, lượng hỗn hợp khối lớn hơn 40% trọng lượng. Trong hỗn hợp khối, copolyme khối có thể chiếm ít nhất 5% trọng lượng của tổng trọng lượng hỗn hợp khối. Ví dụ, lượng copolyme khối có thể nằm trong khoảng từ 5% trọng lượng đến 50% trọng lượng, từ 5% trọng lượng đến 40% trọng lượng, từ 5% trọng lượng đến 30% trọng lượng, từ 5% trọng lượng đến 20% trọng lượng, và/hoặc từ 5% trọng lượng đến 15% trọng lượng, so với tổng trọng lượng hỗn hợp khối.

Trong hỗn hợp khối, chất đồng trùng hợp etylen/alpha-olefin/dien có thể chiếm ít nhất 15% trọng lượng của tổng trọng lượng hỗn hợp khối. Ví dụ, lượng chất đồng

trùng hợp etylen/alpha-olefin/dien có thể nằm trong khoảng từ 15% trọng lượng đến 70% trọng lượng, từ 20% trọng lượng đến 60% trọng lượng, từ 30% trọng lượng đến 60% trọng lượng, từ 35% trọng lượng đến 55% trọng lượng, và/hoặc từ 40% trọng lượng đến 55% trọng lượng, so với tổng trọng lượng hỗn hợp khối. Trong hỗn hợp khối, polyme trên cơ sở propylen có thể chiếm ít nhất 15% trọng lượng của tổng trọng lượng hỗn hợp khối. Ví dụ, lượng polyme trên cơ sở propylen có thể nằm trong khoảng từ 15% trọng lượng đến 70% trọng lượng, từ 20% trọng lượng đến 60% trọng lượng, từ 30% trọng lượng đến 60% trọng lượng, từ 35% trọng lượng đến 55% trọng lượng, và/hoặc từ 40% trọng lượng đến 55% trọng lượng, so với tổng trọng lượng của hỗn hợp khối.

Chế phẩm TPV chứa hệ có hoạt tính lưu hóa. Hệ có hoạt tính lưu hóa này có thể chiếm tối đa 10% trọng lượng của tổng trọng lượng chế phẩm TPV. Ví dụ, hệ có hoạt tính lưu hóa có thể có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 0,1% trọng lượng đến 10,0% trọng lượng, từ 0,1% trọng lượng đến 9,0% trọng lượng, từ 1,0% trọng lượng đến 8,0% trọng lượng, từ 1,0% trọng lượng đến 5,0% trọng lượng, và/hoặc từ 1,0% trọng lượng đến 2,5% trọng lượng. Hệ có hoạt tính lưu hóa có thể chứa ít nhất một chất xúc tác và/hoặc ít nhất một chất tạo liên kết ngang, như chất tạo liên kết ngang bất kỳ có khả năng lưu hóa thể đàn hồi và/hoặc trợ giúp cho quá trình lưu hóa của thể đàn hồi. Các chất xúc tác làm ví dụ bao gồm chất xúc tác trên cơ sở thiếc, chất xúc tác trên cơ sở amin, và chất xúc tác trên cơ sở kẽm. Ví dụ, chất tạo liên kết ngang có thể có khả năng lưu hóa thể đàn hồi mà gần như không làm thoái biến và/hoặc lưu hóa polyme dẻo nhiệt được sử dụng trong chế phẩm TPV. Ví dụ, chất tạo liên kết ngang có thể có tính chọn lọc theo hướng làm lưu hóa ít nhất một trong số các khối trong chất đồng trùng hợp khối. Các chất tạo liên kết ngang làm ví dụ bao gồm peroxit, nhựa phenol, azit, các sản phẩm của phản ứng aldehyt-amin, các gốc được ghép vinyl silan, hydro-silic hóa, ure được thế, guanidin được thế; xanthat được thế; dithiocarbamat được thế; hợp chất chứa lưu huỳnh, (như thiazol, imidazol, sulfenamid, thiuramidisulfua, paraquinondioxime, dibenzoparaquinondioxime, và lưu huỳnh); và hỗn hợp của chúng.

Chế phẩm TPV có thể được kéo dài mạch bằng dầu, ví dụ, có thể chứa ít nhất một dầu được trộn lẫn trong đó. Ví dụ, dầu (nghĩa là tổng lượng dầu) có thể chiếm từ 1% trọng lượng đến 70% trọng lượng (ví dụ, từ 20% trọng lượng đến 70% trọng

lượng, từ 20% trọng lượng đến 60% trọng lượng, từ 20% trọng lượng đến 50% trọng lượng, và/hoặc từ 25% trọng lượng đến 45% trọng lượng) của tổng trọng lượng của chế phẩm TPV. Ví dụ, lượng dầu có thể nằm trong khoảng từ 25% trọng lượng đến 40% trọng lượng và/hoặc từ 25% trọng lượng đến 35% trọng lượng, so với tổng trọng lượng của chế phẩm TPV. Các dầu làm ví dụ bao gồm dầu bất kỳ thường được sử dụng để sản xuất chế phẩm cao su EPDM được kéo dài mạch. Các ví dụ bao gồm cả dầu naphten và dầu parafin. Ví dụ, dầu này có thể là dầu khoáng trong suốt.

Chế phẩm TPV có thể chứa lượng bổ sung của ít nhất một thể đàn hồi có thể lưu hóa là thành phần khác biệt (ví dụ, được cho thêm riêng biệt) với hỗn hợp khối. Nếu được thêm vào, chế phẩm TPV có thể chứa thể đàn hồi có thể lưu hóa với lượng nằm trong khoảng từ 1% trọng lượng đến 50% trọng lượng (ví dụ, từ 5% trọng lượng đến 40% trọng lượng, từ 5% trọng lượng đến 30% trọng lượng, từ 10% trọng lượng đến 25% trọng lượng, và/hoặc từ 15% trọng lượng đến 25% trọng lượng). Ví dụ, lượng thể đàn hồi có thể lưu hóa có thể nằm trong khoảng từ 17% trọng lượng đến 25% trọng lượng. Các thể đàn hồi làm ví dụ bao gồm cao su thiên nhiên, copolyme etylen/propylen (EPM), copolyme etylen/propylen/dien (EPDM), copolyme styren/butadien, polyetylen clo hóa, và cao su silicon. Thể đàn hồi có thể lưu hóa làm ví dụ bao gồm copolyme etylen-propylen-dien (EPDM) không tham gia quá trình liên quan đến sự tạo ra chất đồng trùng hợp khối. Các copolyme EPDM làm ví dụ bao gồm các copolyme có bán trên thị trường với tên nhãn hiệu là NORDEL™, sản phẩm của công ty Dow Chemical Company.

Chế phẩm TPV có thể chứa polymer dẻo nhiệt tùy ý là thành phần khác biệt (ví dụ, được cho thêm riêng biệt) với hỗn hợp khối. Nếu được thêm vào, chế phẩm TPV có thể chứa ít nhất một polymer dẻo nhiệt với lượng nằm trong khoảng từ 1% trọng lượng đến 50% trọng lượng (ví dụ, từ 5% trọng lượng đến 40% trọng lượng, từ 5% trọng lượng đến 30% trọng lượng, từ 10% trọng lượng đến 25% trọng lượng, và/hoặc từ 15% trọng lượng đến 25% trọng lượng). Các polymer dẻo nhiệt tùy ý làm ví dụ bao gồm polyetylen (kể cả các polymer trên cơ sở polyetylen và polyetylen mạch nhánh), polypropylen (kể cả các polymer trên cơ sở polypropylen và polypropylen mạch nhánh), polycacbonat, hỗn hợp khối bao gồm các copolyme/chất đồng trùng hợp khối của olefin (khác với chất đồng trùng hợp khối bao gồm khối etylen/alpha-olefin/dien

đã bàn luận trên đây), polystyren, polyetylen terephtalat (kể cả polyetylen terephtalat có mạch nhánh), và nylon (kể cả nylon có mạch nhánh). Ví dụ, chế phẩm TPV có thể chứa polyolefin dẻo nhiệt tùy ý, polyolefin này có nguồn gốc từ monome alpha-olefin có từ 2 đến 20 nguyên tử cacbon (nghĩa là $C_2 - C_{20}$ olefin), từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon (nghĩa là $C_2 - C_{10}$ olefin), và/hoặc từ 2 đến 5 nguyên tử cacbon (nghĩa là $C_2 - C_5$ olefin). Ví dụ, polyolefin dẻo nhiệt có thể bao gồm các monome etylen, propylen và/hoặc butylen. Polyolefin dẻo nhiệt có thể là polyolefin trên cơ sở polypropylen, polyetylen, hoặc polybutylen. Polyolefin dẻo nhiệt có thể là polyme đồng nhất của polypropylen như polypropylen isotactic (iPP). Theo các phương án, polyolefin dẻo nhiệt có thể là tinh thể và có điểm nóng chảy cao hơn 100°C .

Các đặc tính của TPV có thể được cải biến trước khi hoặc sau khi lưu hóa, ví dụ, bằng cách cho thêm các thành phần được sử dụng để trộn của cao su EPDM, nhựa polyme dẻo nhiệt, và/hoặc các hỗn hợp của chúng. Các chất cải biến làm ví dụ bao gồm chất độn dạng hạt như các hạt vô cơ hoặc hữu cơ (kể cả các sợi vô cơ hoặc hữu cơ, các hạt có kích thước cỡ nano, và muội than), zeolit, silic oxit dạng keo hoặc kết tủa vô định hình, titan dioxit, chất tạo màu, đất sét, bột talc, canxi cacbonat, volastonit, mica, montmorilonit, hạt thủy tinh, hạt cầu thủy tinh rỗng, sợi thủy tinh, kẽm oxit và axit stearic, chất ổn định, chất chống thoái biến, chất làm chậm ngọn lửa, chất trợ gia công, chất kết dính, chất tăng dính, chất kéo dài mạch là dầu (bao gồm cả dầu parafin hoặc dầu naphthelen), và các polyme tự nhiên và tổng hợp khác, chất dẻo hóa, sáp, sợi không liên tục (như xenluloza gỗ), và dầu làm chất kéo dài mạch. Tương tự, các chất đồng trùng hợp khối có thể được kết hợp với các chất phụ gia và chất phụ trợ. Các chất phụ gia thích hợp bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở chất độn, chất tăng dính, chất kéo dài mạch là dầu (bao gồm cả dầu parafin hoặc dầu naphthelen), và các polyme tự nhiên và tổng hợp khác. Ngoài ra, một lượng nhỏ của polyme khác có thể được sử dụng làm chất mang cho chất bất kỳ trong số các chất phụ gia này. Ví dụ về polyme này sẽ là polyetylen, ví dụ, nhựa AFFINITY[®] (sản phẩm của công ty Dow Chemical Company) và nhựa EXACT[®] (sản phẩm của công ty ExxonMobil Chemical Company).

TPV có thể được sử dụng để tạo ra nhiều loại sản phẩm hữu ích khác nhau bằng các phương pháp xử lý polyme đã biết như ép đùn (ví dụ, ép đùn tấm mỏng và ép đùn

định hình), đúc áp lực, đúc, đúc quay, và đúc thổi. Thông thường, ép đùn là quá trình trong đó polyme được đẩy liên tục dọc theo trục vít qua các vùng có nhiệt độ và áp suất cao mà ở đó nó được làm nóng chảy và ép, và cuối cùng bị ép qua khuôn. Thiết bị ép đùn có thể là thiết bị ép đùn có một trục vít, thiết bị ép đùn có nhiều trục vít, thiết bị ép đùn dạng đĩa, hoặc thiết bị ép đùn dạng chày đập. Khuôn có thể là khuôn dạng màng mỏng, khuôn dạng màng thổi, khuôn dạng tấm mỏng, khuôn dạng ống, khuôn dạng ống mềm, hoặc khuôn ép đùn định hình. Đúc áp lực là phương pháp được sử dụng rộng rãi để sản xuất nhiều chi tiết dẻo dẹt cho nhiều ứng dụng khác nhau. Thông thường, đúc áp lực là quá trình trong đó polyme được làm nóng chảy và phun với áp lực cao vào khuôn, khuôn này có hình dạng đảo ngược với hình dạng mong muốn, để tạo ra các chi tiết có hình dạng và kích thước mong muốn. Đúc thường là quá trình trong đó polyme được làm nóng chảy và đưa vào khuôn, khuôn này có hình dạng đảo ngược với hình dạng mong muốn, để tạo ra các chi tiết có hình dạng và kích thước mong muốn. Quá trình đúc có thể sử dụng áp lực hoặc không sử dụng áp lực. Đúc quay là quá trình thường được sử dụng để sản xuất sản phẩm bằng chất dẻo dạng rỗng. Phương pháp đúc quay có thể khác với các phương pháp gia công khác ở chỗ tất cả các công đoạn gia nhiệt, làm nóng chảy, tạo hình dạng và làm nguội đều diễn ra sau khi polyme được cho vào khuôn, do đó, không có áp lực bên ngoài tác dụng trong khi tạo hình. Phương pháp đúc thổi có thể được sử dụng để tạo ra các đồ chứa bằng chất dẻo dạng rỗng. Quá trình này thường bao gồm bước cho polyme đã dẻo hóa vào giữa khuôn, làm phồng polyme này so với thành khuôn bằng chốt thổi, và hóa rắn sản phẩm bằng cách làm nguội. Có ba phương pháp đúc thổi cơ bản là: đúc thổi ép đùn, đúc thổi áp lực, và đúc thổi kéo căng.

Các chế phẩm TPV có thể là hữu dụng để tạo ra nhiều loại sản phẩm như lốp xe, ống mềm, đai lốp, vòng đệm, sản phẩm đúc, đế giày, và chi tiết đúc. Chi tiết đúc có thể được tạo ra bằng cách đúc áp lực, đúc thổi ép đùn, hoặc đúc thổi áp lực. Chi tiết đúc có thể được tạo xấp bằng chất tạo khí về mặt hóa học hoặc lý học. Chế phẩm TPV có thể là hữu dụng cho nhiều ứng dụng cần có độ bền nóng chảy cao như phần lớn các sản phẩm đúc thổi, sản phẩm xấp và dây cáp.

Tạo ra cao su lưu hóa dẻo nhiệt

Các cao su lưu hóa dẻo nhiệt có thể được tạo ra bằng cách trộn cao su dẻo và

cao su lưu hóa bằng phương pháp lưu hóa động lực. Nhiều loại thiết bị trộn có thể được sử dụng tạo ra TPV bằng phương pháp lưu hóa động lực. Thiết bị trộn làm ví dụ bao gồm: máy trộn theo mẻ, như máy trộn BRABENDER®, máy trộn Banbury, máy trộn liên tục như máy trộn FARREL, và thiết bị ép đùn có một hoặc nhiều trục vít như COPERION ZSK 53. Một hoặc nhiều thiết bị trộn này, kể cả các thiết bị ép đùn, có thể được sử dụng nối tiếp nhau.

Ít nhất là hỗn hợp khối và chất có hoạt tính lưu hóa (và polyme dẻo nhiệt và/hoặc thể đàn hồi có thể lưu hóa tùy ý, nếu có) có thể được cho thêm vào máy trộn gia nhiệt dưới dạng các dòng nạp liệu riêng biệt, hỗn hợp khô hoặc hỗn hợp nước cái. Khi thiết bị ép đùn được sử dụng để điều chế chế phẩm TPV, nếu cần dầu bổ sung, dầu này có thể được cho thêm vào từ cổng nạp được bố trí trong máy trộn nóng chảy bằng cách sử dụng bơm kiểu bánh răng hoặc thiết bị tương tự. Chất phụ gia hoặc nguyên liệu bổ sung, kể cả các nhựa và thể đàn hồi khác, có thể được cho thêm vào bằng cơ cấu cấp liệu phụ trên máy trộn nóng chảy, hoặc thiết bị tương tự.

Nhiệt độ lưu hóa làm ví dụ đối với TPV là đã được người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này biết rõ. Nhiệt độ lưu hóa làm ví dụ có thể phụ thuộc vào polyme dẻo nhiệt và chất lưu hóa và/hoặc chất hoạt hóa. Nhiệt độ lưu hóa có thể nằm trong khoảng từ 80°C đến 300°C. Ví dụ, khi polyme đồng nhất của polypropylen được sử dụng làm polyme dẻo nhiệt và chất có hoạt tính lưu hóa là nhựa phenol, nhiệt độ lưu hóa nằm trong khoảng từ 170°C đến 270°C và/hoặc từ 190°C đến 250°C có thể được sử dụng. Quá trình gia nhiệt và nhai nghiền ở các nhiệt độ lưu hóa này có thể là thích hợp để kết thúc phản ứng lưu hóa trong thời gian vài phút hoặc ít hơn, nhưng nếu cần thời gian lưu hóa ngắn hơn, có thể sử dụng nhiệt độ cao hơn. Có thể thu được thể phân tán mong muốn của các hạt cao su liên kết ngang riêng biệt (trong trường hợp này là chất đồng trùng hợp khối cao su) và các đặc tính cuối bằng cách chọn kiểu dáng và tốc độ của trục vít. Quá trình lưu hóa có thể được kiểm soát bằng cách theo dõi nhiệt độ nóng chảy hoặc năng lượng trộn hoặc mômen trộn cần thiết trong quá trình này. Nếu cần, có thể cho thêm các thành phần bổ sung như chất ổn định, chất trợ gia công, dầu, chất dẻo hóa, và/hoặc polyme dẻo nhiệt bổ sung sau khi quá trình lưu hóa động lực kết thúc.

Theo một số phương án, TPV được tạo ra bằng cách sử dụng quy trình trộn theo một bước hoặc hai bước hoặc nhiều bước. Ví dụ, trong quá trình trộn theo một bước bằng cách sử dụng chất có hoạt tính lưu hóa là nhựa phenol, nhiệt độ trộn lẫn có thể được duy trì thấp hơn 220°C chẳng hạn, để tránh làm phá vỡ chất có hoạt tính lưu hóa là nhựa phenol. Trong quá trình trộn theo hai bước, khi chất lưu hóa không cần chất hoạt hóa lưu hóa, hỗn hợp trộn sơ bộ của TPV sẽ không chứa chất lưu hóa bất kỳ. Nếu chất lưu hóa cần chất hoạt hóa lưu hóa, chất hoạt hóa lưu hóa này có thể được cho thêm vào hỗn hợp trộn sơ bộ của TPV và chất có hoạt tính lưu hóa có thể được cho thêm vào trong khi tiến hành bước thứ hai và nhiệt độ trong bước thứ hai có thể được duy trì thấp hơn 220°C.

Sau khi đi ra từ thiết bị trộn, TPV có thể được nghiền, cắt ngắn, ép đùn, tạo viên, đúc áp lực, hoặc gia công bằng kỹ thuật mong muốn khác bất kỳ.

Liên quan đến chế phẩm TPV, sẽ tốt hơn nếu chế phẩm này dùng cho nhiều ứng dụng cần có độ bền kéo, độ biến dạng sau khi nén, và/hoặc độ dẻo toàn phần được cải thiện. Chắc chắn là các đặc tính này có thể được cải thiện bằng cách làm giảm cỡ hạt của cao su và/hoặc làm tăng độ bám dính bề mặt giữa pha cao su và pha chất dẻo. Các cao su lưu hóa dẻo nhiệt từ polypropylen và EPDM có thể được cải biến bằng copolyme polypropylen ngẫu nhiên hoặc copolyme etylen-/alpha-olefin ngẫu nhiên được polyme hóa bằng chất xúc tác một vị trí bao gồm chất xúc tác metaloxen để cải thiện tính chất lý học của TPV. Tuy nhiên, các chất tương hợp này thường cải thiện độ giãn dài và độ dẻo giới hạn, mà không cải thiện độ biến dạng sau khi nén. Do đó, các phương án liên quan đến việc sử dụng hỗn hợp khối, trong đó chế phẩm TPV tạo thành có thể tạo ra sự cải thiện ít nhất là độ biến dạng sau khi nén có thể được thực hiện trong khi vẫn có độ bền kéo và/hoặc độ dẻo toàn phần tốt và/hoặc được cải thiện.

Nếu không được chỉ rõ theo cách khác, theo nghĩa rõ ràng của ngữ cảnh, hoặc đã biết trong lĩnh vực này, toàn bộ các phần và tỷ lệ % được tính theo trọng lượng và tất cả các phương pháp thử nghiệm đều là phương pháp phổ biến vào ngày nộp đơn của đơn sáng chế này. Tất cả chỉ số trọng lượng phân tử đều tính theo trọng lượng phân tử trung bình theo số lượng, trừ khi được chỉ rõ theo cách khác. Các khoảng trị số trong bản mô tả này là giá trị xấp xỉ.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các phương pháp xác định tính chất

Các phương pháp (thử nghiệm) xác định tính chất làm ví dụ đối với hỗn hợp khối, copolyme khối, và phương pháp điều chế chúng đã được bàn luận trong các patent Mỹ số 8.569.422, 8.476.366, và/hoặc 8.716.400. Các phương pháp xác định tính chất làm ví dụ đối với các cao su lưu hóa dẻo nhiệt và phương pháp điều chế chúng đã được bàn luận trong patent Mỹ số 8.476.366.

Phương pháp đo nhiệt lượng bằng tia quét vi phân (Differential Scanning Calorimetry: DSC) được sử dụng để xác định độ kết tinh trong các polyme (ví dụ, các polyme (PE) trên cơ sở etylen). Cân khoảng 5 đến 8mg mẫu polyme và cho vào chén DSC. Đậy kín nắp trên chén này để đảm bảo môi trường kín. Chén mẫu được cho vào ngăn DSC và sau đó gia nhiệt với tốc độ khoảng 10°C/phút đến 180°C đối với PE (230°C đối với polypropylen hoặc PP). Mẫu được duy trì ở nhiệt độ này trong 3 phút. Sau đó, làm nguội mẫu với tốc độ 10°C/phút tới nhiệt độ -90°C đối với PE (-40°C đối với PP), và duy trì đẳng nhiệt ở nhiệt độ này trong 3 phút. Tiếp đó, mẫu được gia nhiệt với tốc độ 10°C/phút cho đến khi quá trình nóng chảy kết thúc (gia nhiệt lần hai). Độ kết tinh theo tỷ lệ % được tính bằng cách chia nhiệt nóng chảy (heat of fusion: H_f), xác định được từ đường cong gia nhiệt lần hai cho nhiệt nóng chảy theo lý thuyết bằng 292 J/g đối với PE (165 J/g đối với PP), và nhân giá trị này với 100 (ví dụ, tỷ lệ % độ kết tinh của PE = $(H_f / 292 \text{ J/g}) \times 100$). Trừ khi được chỉ rõ theo cách khác, (các) điểm nóng chảy (T_m) của mỗi polyme được xác định theo đường cong gia nhiệt (T_m cực đại). Entalpy được tính đối với đường gốc tuyến tính được vẽ từ đầu đến cuối của đỉnh nóng chảy; nhiệt độ bắt đầu thông thường đối với cao su polyolefin là -35°C.

Phương pháp sắc ký lỏng ở nhiệt độ cao (High Temperature Liquid Chromatography: HTLC) được thực hiện theo các phương pháp đã được bộc lộ, ví dụ, trong công bố đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số 2010/0093964. Các mẫu được phân tích bằng phương pháp được mô tả dưới đây.

Phổ sắc ký SEC ở nhiệt độ cao Waters GPCV2000 được định dạng lại để lắp với thiết bị HT-2DLC. Hai bơm Shimadzu LC-20AD được nối với van phun trong

GPCV2000 qua máy trộn kép. Cột HPLC có kích thước thứ nhất (D1) được nối giữa vòi phun và van chuyển mạch có 10 cổng (Valco Inc). Cột SEC có kích thước thứ hai (D2) được nối giữa van 10 cổng và bộ phát hiện LS (Varian Inc.), IR (nồng độ và thành phần), RI (chỉ số khúc xạ), và IV (độ nhớt thực). Bộ phát hiện RI và IV được lắp sẵn trong GPCV2000. Bộ phát hiện IR5 được cung cấp bởi công ty PolymerChar, Valencia, Tây Ban Nha.

Cột: Cột D1 là cột graphit Hypercarb ở nhiệt độ cao ($2,1 \times 100\text{mm}$) được mua từ công ty Thermo Scientific. Cột D2 là cột PLRapid-H được mua từ công ty Varian ($10 \times 100\text{mm}$).

Các chất phản ứng: triclobenzen (trichlorobenzene: TCB) loại dùng cho HPLC được mua từ công ty Fisher Scientific. 1-Decanol và decan được mua từ công ty Aldrich. 2,6-Di-*tert*-butyl-4-metylphenol (Ionol) cũng được mua từ công ty Aldrich.

Chuẩn bị mẫu: cho 0,01 – 0,15g mẫu polyolefin vào lọ của thiết bị lấy mẫu tự động Waters có dung tích 10ml. Sau đó, cho thêm 7ml 1-decanol hoặc decan cùng với 200 ppm Ionol vào lọ này. Sau khi phun heli vào lọ mẫu trong thời gian khoảng 1 phút, đặt lọ mẫu này lên thiết bị lắc được gia nhiệt ở 160°C . Hòa tan mẫu bằng cách lắc lọ ở nhiệt độ này trong 2 giờ. Sau đó, chuyển lọ này đến thiết bị lấy mẫu tự động để bơm mẫu. Cần lưu ý rằng thể tích thực tế của dung dịch là nhiều hơn 7ml do sự giãn nở vì nhiệt của dung môi.

HT-2DLC: Tốc độ dòng trong cột D1 là 0,01 ml/phút. Chế phẩm của pha động là 100% dung môi rửa giải yếu (1-decanol hoặc decan) trong 10 phút vận hành đầu tiên. Sau đó, chế phẩm này được tăng mức độ rửa giải lên 60% (TCB) trong 489 phút. Các số liệu thu được trong 489 phút theo khoảng thời gian của phổ sắc ký thô. Van 10 cổng chuyển mạch mỗi 3 phút để tạo ra các phổ sắc ký SEC trong thời gian $489/3 = 163$ phút. Gradient sau khi rửa giải được sử dụng để làm sạch sau thời gian thu nhận số liệu trong 489 phút và làm cân bằng cột cho lần thực hiện tiếp theo:

Bước làm sạch:

1. 490 phút: dòng = 0,01 phút; // Duy trì tốc độ dòng không đổi bằng

0,01ml/phút trong thời gian từ 0 đến 490 phút.

2. 491 phút: dòng = 0,20 phút; // tăng tốc độ dòng đến 0,20 ml/phút.
3. 492 phút: tỷ lệ % B = 100; // tăng thành phần pha động đến 100% TCB.
4. 502 phút: tỷ lệ % B = 100; // rửa cột bằng cách sử dụng 2ml TCB.

Bước làm cân bằng:

5. 503 phút: tỷ lệ % B = 0; // thay đổi thành phần pha động thành 100% 1-decanol hoặc decan
6. 513 phút: tỷ lệ % B = 0; // làm cân bằng cột bằng cách sử dụng 2ml dung môi rửa giải yếu
7. 514 phút: tốc độ dòng = 0,2 ml/phút; // duy trì tốc độ dòng không đổi bằng 0,2 ml/phút trong thời gian từ 491 đến 514 phút
8. 515 phút: dòng = 0,01 ml/phút; //tốc độ dòng thấp đến 0,01 ml/phút.

Sau bước 8, tốc độ dòng và thành phần pha động là giống như các điều kiện ban đầu của gradien rửa giải. Tốc độ dòng trong cột D2 bằng 2,51 ml/phút. Lắp 2 vòng có thể tích 60 μ l trên van chuyển mạch có 10 cổng. Tải 30 μ l dung môi rửa giải từ cột D1 lên cột SEC bằng mỗi cổng chuyển mạch của van này. Các tín hiệu IR, LS15 (tín hiệu tán xạ ánh sáng ở góc 15°), LS90 (tín hiệu tán xạ ánh sáng ở góc 90°), và tín hiệu IV (độ nhớt thực) được thu bằng thiết bị EZChrom qua bộ chuyển đổi tương tự-số SS420X. Các phổ sắc ký được xuất ra theo định dạng ASCII và được nhập vào chương trình phần mềm tại gia MATLAB để rút gọn dữ liệu. Bằng cách sử dụng đường cong hiệu chỉnh thích hợp của chế phẩm polyme và thể tích duy trì, của các polyme là tính chất tương tự của khối cứng và khối mềm chứa trong hỗn hợp khối được phân tích. Việc hiệu chỉnh các polyme cần thu hẹp về thành phần (cả về trọng lượng phân tử và thành phần hóa học) và mở rộng khoảng trọng lượng phân tử hợp lý để bao gồm cả chế phẩm quan tâm trong quá trình phân tích. Việc phân tích các số liệu thô tính được là như sau, phổ sắc ký HPLC với kích thước thứ nhất được định dạng lại bằng cách vẽ đồ thị tín hiệu IR của mỗi đường cắt (từ phổ sắc ký SEC IR toàn phần của các đường cắt)

theo hàm số của thể tích rửa giải. Giá trị IR so với thể tích rửa giải cột D1 được chuẩn hóa bằng tín hiệu IR toàn phần để thu được đồ thị tỷ lệ trọng lượng với thể tích rửa giải cột D1. Tỷ lệ IR metyl/IR đo được từ các phổ sắc ký IR đo được và IR metyl được định dạng lại. Tỷ lệ này được chuyển đổi thành thành phần bằng cách sử dụng đường cong hiệu chỉnh của tỷ lệ % trọng lượng PP (bằng phương pháp NMR) so với metyl/kết quả đo thu được từ các thử nghiệm SEC. Thu được MW từ sắc ký đồ IR và sắc ký đồ LS được định dạng lại. Tỷ lệ này được chuyển đổi thành MW sau khi hiệu chỉnh cả bộ phát hiện IR và LS bằng cách sử dụng chất chuẩn PE. Tỷ lệ % trọng lượng của PP tách được được xác định theo diện tích tương ứng với thành phần của khối cứng tính theo đỉnh tách được và thể tích duy trì khi được xác định theo đường cong hiệu chỉnh thành phần.

Phân tích phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^{13}C (Nuclear Magnetic Resonance: NMR) để xác định các đặc tính của chất đồng trùng hợp khối được thực hiện bằng cách tạo ra mẫu bằng cách cho khoảng 3g hỗn hợp của tetracloetan- d^2 /orthodiclobenzen với tỷ lệ 50/50 vào 0,4g mẫu vào ống NMR 10mm. Các mẫu được hòa tan và làm đồng nhất bằng cách gia nhiệt ống này và các chất chứa trong nó đến nhiệt độ 150°C . Thu được dữ liệu bằng cách sử dụng phổ kế JEOL Eclipse™ 400MHz hoặc phổ kế Varian Unity Plus™ 400MHz, tương ứng với tần số cộng hưởng ^{13}C bằng 100,5MHz. Thu được dữ liệu bằng cách sử dụng 4000 lần chuyển tiếp cho mỗi tệp dữ liệu với độ trễ lặp xung là 6 giây. Để đạt được tỷ số tín hiệu trên mức nhiễu ở mức tối thiểu để phân tích định lượng, nhiều tệp dữ liệu được ghép với nhau. Chiều rộng quang phổ là 25000Hz với kích thước tệp nhỏ nhất bằng 32K điểm dữ liệu. Các mẫu được phân tích ở nhiệt độ 130°C trong đầu dò dải rộng 10mm. Sự kết hợp của comonome được xác định bằng cách sử dụng phương pháp bộ ba Randall (Randall, J.C.; JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys., C29, 201-317 (1989), tài liệu này được đưa vào đây bằng cách viện dẫn toàn bộ nội dung của nó.

Phương pháp sắc ký thẩm gel (Gel Permeation Chromatography: GPC) là hệ thống bao gồm thiết bị Model PL-210 là sản phẩm của Polymer Laboratories hoặc thiết bị Model PL-220 là sản phẩm của Polymer Laboratories. Cột sắc ký và bộ phận quay được vận hành ở nhiệt độ 140°C . Ba cột B hỗn hợp, cỡ hạt $10\mu\text{m}$, là sản phẩm của Polymer Laboratories được sử dụng. Dung môi là 1,2,4-triclobenzen. Các mẫu được

điều chế với nồng độ polyme bằng 0,1g trong 50ml dung môi, dung môi này chứa 200 ppm hydroxytoluen butyl hóa (butylated hydroxytoluene: BHT). Các mẫu được điều chế bằng cách khuấy nhẹ trong 2 giờ ở nhiệt độ 160°C. Thể tích bơm mẫu được sử dụng là 100μl và tốc độ dòng là 1,0ml/phút.

Việc hiệu chỉnh thông số đặt trước của cột GPC được thực hiện với 21 mẫu chất chuẩn polystyren có sự phân bố trọng lượng phân tử hẹp, có trọng lượng phân tử nằm trong khoảng từ 580 đến 8400000, được đưa vào 6 hỗn hợp “trộn lẫn” có ít nhất mười khoảng cách giữa các trọng lượng phân tử riêng biệt. Các chất chuẩn này được mua từ Polymer Laboratories (Shropshire, Vương quốc Anh). Chất chuẩn polystyren được điều chế với lượng 0,025g trong 50ml dung môi đối với trọng lượng phân tử lớn hơn hoặc bằng 1000000 và với lượng 0,05g trong 50ml dung môi đối với trọng lượng phân tử nhỏ hơn 1000000. Các chất chuẩn polystyren được hòa tan ở nhiệt độ 80°C kết hợp khuấy nhẹ trong 30 phút. Hỗn hợp chất chuẩn có sự phân bố trọng lượng phân tử hẹp được xác định trước và theo thứ tự giảm từ thành phần có trọng lượng phân tử cao nhất để làm giảm đến mức tối thiểu hiện tượng phân hủy. Trọng lượng phân tử cực đại của chất chuẩn polystyren được biến đổi thành trọng lượng phân tử của polyetylen bằng cách sử dụng công thức sau (như được mô tả trong tài liệu của Williams và Ward, J. Polym. Sci., Polym.Let., 6, 621 (1968)): $M_{\text{polypropylen}} = 0,645(M_{\text{polystyren}})$. Việc tính trọng lượng phân tử tương đương của polyetylen được thực hiện bằng cách sử dụng chương trình phần mềm VISCOTEK TriSEC, phiên bản 3.0.

Chỉ số nóng chảy và tốc độ dòng nóng chảy: Chỉ số nóng chảy (I_2) tính theo g/10 phút, được thực hiện theo tiêu chuẩn ASTM D 1238, trong điều kiện nhiệt độ 190°C/2,16kg. MFR của nhựa PP được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D 1238, trong điều kiện nhiệt độ 230°C/2,16kg.

Độ cứng Shore A được xác định bằng cách sử dụng tiêu chuẩn ASTM D2240. Cụ thể, các phép đo được thực hiện với dụng cụ đo độ cứng loại Shore A. Dụng cụ đo độ cứng này được đặt lên tám mẫu có độ dày khoảng 3mm.

Đặc tính bền kéo được xác định bằng cách sử dụng tiêu chuẩn ASTM D1708. Cụ thể, môđun 100% (MPa), độ bền kéo khi đứt (%), và độ giãn dài khi đứt (%) được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D1708.

Độ biến dạng sau khi nén được xác định bằng cách sử dụng tiêu chuẩn ASTM D395 với (1) độ biến dạng 25% trên cơ sở 22 giờ ở nhiệt độ 70°C, và (2) độ biến dạng 25% trên cơ sở 70 giờ ở nhiệt độ 120°C. Độ biến dạng sau khi nén là số đo mức độ phục hồi của mẫu sau khi nén và được tính theo công thức $CS = (H_0 - H_2) / (H_0 - H_1)$, trong đó H_0 là độ dày ban đầu của mẫu, H_1 là độ dày của thanh đệm được sử dụng, và H_2 là độ dày cuối của mẫu sau khi loại bỏ lực nén.

Độ bền chống xé rách được xác định bằng cách sử dụng tiêu chuẩn ASTM D624.

Tỷ trọng được xác định bằng cách sử dụng tiêu chuẩn ASTM D792.

Điều chế hỗn hợp khối

Hỗn hợp khối được điều chế bằng cách sử dụng chất xúc tác được nạp liên tục vào cả hai thiết bị phản ứng. Khối mềm được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ nhất và khối cứng có độ kết tinh thấp được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ hai. Tỷ lệ thành phần giữa khối mềm và khối cứng là 50:50. ENB mới được cho thêm từ từ với số gia 0,1 pao/giờ vào dòng dung môi được nạp vào thiết bị phản ứng thứ hai cho đến khi được kết hợp vào polyme với nồng độ bằng 0,9% trọng lượng. ENB được kết hợp vào khối mềm, vô định hình.

Hỗn hợp khối được điều chế bằng cách sử dụng hai thiết bị phản ứng dạng thùng có khuấy liên tục (continuous stirred tank reactor: CSTR) được bố trí nối tiếp nhau. Mỗi thiết bị phản ứng là thiết bị thủy lực hoàn toàn và được vận hành ở điều kiện trạng thái ổn định. Mẫu A1 được điều chế bằng cách cho các monome, chất xúc tác, chất đồng xúc tác-1, chất đồng xúc tác-2, và SA chảy vào thiết bị phản ứng theo các điều kiện xử lý được nêu trong Bảng 1. Hai vòi phun ở cửa nạp được dùng để nạp chất xúc tác, chất đồng xúc tác-1, chất đồng xúc tác-2, và chất chuyển mạch (shuttling agent: SA) -1, riêng biệt vào các thiết bị phản ứng. Để điều chế hỗn hợp khối, chất xúc tác là $[[\text{rel-2',2''}-(1\text{R},2\text{R})-1,2\text{-xylcohexandiylbis(metylenoxy-}\kappa\text{O})] \text{ bis}[3-(9\text{H-carbazol-9-yl})-5\text{-metyl}[1,1'\text{-biphenyl]}-2\text{-olato-}\kappa\text{O}]](2-)]\text{dimetyl-hafini}$). Chất đồng xúc tác-1 là hỗn hợp của các muối metyldi(C₁₄₋₁₈ alkyl)amoni của tetrakis(pentaflorophenyl)borat, được điều chế bằng phản ứng của trialkylamin mạch dài

(Armeen™ M2HT, sản phẩm của Akzo-Nobel, Inc.) được sử dụng. Chất đồng xúc tác-2 là muối C_{14-18} alkyl dimethylamoni hỗn hợp của bis(tris(pentafluorophenyl)-aluminum)-2-undecylimidazolid, được điều chế theo phương pháp nêu trong patent Mỹ số 6.395.671, Ví dụ 16. Chất SA-1 là dung dịch diethyl kẽm (diethylzinc: DEZ) có thể chứa methylalumoxan được cải biến (MMAO-3A) nồng độ 1-3% mol, sản phẩm của Akzo Nobel Chemicals. Khi thoát ra từ thiết bị phản ứng, nước và/hoặc các chất phụ gia có thể được vào dung dịch polyme.

Các điều kiện của quy trình điều chế hỗn hợp khối là như sau:

Bảng 1

Điều kiện	Thiết bị phản ứng thứ nhất	Thiết bị phản ứng thứ hai
Thiết bị phản ứng có kiểm soát nhiệt độ (°C)	94,94	100,09
Tốc độ nạp dung môi (pao/giờ)	228,97	343,04
Tốc độ nạp etylen (pao/giờ)	9,74	--
Tốc độ nạp propylen (pao/giờ)	10,47	29,78
Tốc độ nạp ENB (pao/giờ)	0,53	--
Nồng độ propylen trong thiết bị phản ứng (g/l)	1,52	14,88
Tốc độ nạp hydro (sccm) ¹	9,70	9,73
Lưu lượng chất xúc tác (pao/giờ)	1,67	2,70
Nồng độ chất xúc tác (ppm)	600	600
Lưu lượng chất đồng xúc tác-1 (pao/giờ)	1,01	1,74
Nồng độ chất đồng xúc tác-1 (ppm)	8000	8000
Lưu lượng chất đồng xúc tác-2 (pao/giờ)	0,37	--
Nồng độ chất đồng xúc tác-2 (ppm)	1992	--
Lưu lượng SA1 (pao/giờ) ²	0,59	--
Nồng độ SA1 (ppm)	30000	--

¹ – tiêu chuẩn cm³/phút.

² – SA1 bao gồm DEZ và MMAO nồng độ 1-3% mol.

Profin nhiệt độ điểm nóng chảy theo DSC (gia nhiệt lần thứ hai và làm nguội lần thứ nhất) của hỗn hợp khối tạo thành được thể hiện trên Fig.1. Tỷ trọng của hỗn hợp khối bằng 0,877 g/cm³.

Hỗn hợp khối chứa copolyme khối iPP-EPDM, polyme EPDM, và polyme iPP (polypropylen isotactic). Chỉ số của hỗn hợp khối này bằng 0,088, như được bàn luận dưới đây. Tỷ lệ của polyme EPDM với polyme iPP được điều chỉnh bằng khoảng 1:1.

Các đặc tính của hỗn hợp khối được thể hiện trong Bảng 2 dưới đây.

Bảng 2

	MFR (g/10 phút ở nhiệt độ 230°C và 2,1 kg)	Mw (kg/mol)	Mw/Mn	Tổng tỷ lệ C ₂ (% trọng lượng)	Tổng tỷ lệ ENB (% trọng lượng)	Tm (°C)	Tc (°C)	Tg (°C) ¹	Entalpy nóng chảy (J/g)
Hỗn hợp khối	18	149	3,0	19,8	0,9	143	95	-50	50,5

Thành phần của hỗn hợp khối được thể hiện trong Bảng 3 dưới đây. Cụ thể, tổng tỷ lệ % trọng lượng C₂ được kết hợp vào copolyme khối thu được từ thiết bị phản ứng thứ nhất và tổng tỷ lệ % trọng lượng C₂ được kết hợp vào polyme khối thu được từ thiết bị phản ứng thứ hai, tính theo tổng trọng lượng của mẫu hỗn hợp khối, được thể hiện trong Bảng 3. Trong khi đó tổng tỷ lệ % hàm lượng C₂ của copolyme khối được thể hiện trong Bảng 2 trên đây. Ngoài ra, tỷ lệ % trọng lượng ENB trong copolyme khối thu được từ thiết bị phản ứng thứ nhất và tỷ lệ % trọng lượng ENB trong copolyme khối thu được từ thiết bị phản ứng thứ hai, tính theo tổng trọng lượng của hỗn hợp khối, được thể hiện trong Bảng 3. Hơn nữa, tỷ lệ % tổng trọng lượng của copolyme khối được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ nhất và tổng trọng lượng của copolyme khối được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ hai (với tổng cộng là 100% trọng lượng), được thể hiện trong Bảng 3.

Bảng 3

	Tỷ lệ % trọng lượng C ₂ trong copolyme khối thu được từ thiết bị phản ứng thứ nhất	Tỷ lệ % trọng lượng C ₂ trong copolyme khối thu được từ thiết bị phản ứng thứ hai	Tỷ lệ % trọng lượng ENB trong copolyme khối thu được từ thiết bị phản ứng thứ nhất	Tỷ lệ % trọng lượng ENB trong copolyme khối thu được từ thiết bị phản ứng thứ hai	Tỷ lệ % trọng lượng của copolyme khối được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ nhất	Tỷ lệ % trọng lượng của copolyme khối được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ hai
Hỗn hợp khối	40,8	0,25	1,5	0,0	50	50

Ngoài ra, việc xác định tính chất của hỗn hợp khối liên quan đến việc xác định chỉ số hỗn hợp khối (BCI) ước tính, giá trị này được tóm tắt trong Bảng 4 dưới đây.

Bảng 4

Ví dụ	Tỷ lệ trọng lượng của EPDM mềm	Tỷ lệ trọng lượng của iPP cứng	Chỉ số hỗn hợp khối
Polyme toàn phần	0,482	0,518	0,088

Để xác định chỉ số BCI, công đoạn thứ nhất là điều chế các mẫu được cắt phân đoạn, kết quả thu được được tóm tắt trong Bảng 5 dưới đây. Quy trình điều chế các mẫu được cắt phân đoạn bao gồm các bước sau:

Hòa tan 2-4g polyme trong 200ml o-xylene trong điều kiện hồi lưu trong 2 giờ. Sau đó, dung dịch này được làm nguội trong bể nước được kiểm soát nhiệt độ đến 25°C để cho phép kết tinh phân đoạn xylene không hòa tan. Khi dung dịch được làm nguội và phân đoạn không hòa tan kết tủa ra khỏi dung dịch, việc tách phân đoạn xylene hòa tan ra khỏi phân đoạn xylene không hòa tan được thực hiện bằng cách lọc qua giấy lọc. Dung môi o-xylene còn lại được làm bay hơi ra khỏi phần nước lọc. Cả phân đoạn xylene hòa tan (xylene soluble: XS) và phân đoạn xylene không hòa tan

(xylene insoluble: XI) được làm khô trong lò chân không ở nhiệt độ 100°C trong 60 phút và sau đó được cân.

Cụ thể, polyme toàn phần được chiết để tạo ra phân đoạn xylen không hòa tan và phân đoạn xylen hòa tan. Bảng 5 thể hiện kết quả phân tích thu được. Sự phân bố trọng lượng phân tử của các polyme là tương đối hẹp, nằm trong khoảng từ 2,3 đến 3,0. Khối EPDM liên kết với khối iPP có thể làm gia tăng độ tan của mạch trong dung môi và/hoặc cản trở sự kết tinh của khối iPP.

Các kết quả được tóm tắt dưới đây:

Bảng 5

Phân đoạn	Tỷ lệ % trọng lượng polyme thu được khi chiết xylen	Mw Kg/mol	Mw/Mn	Tỷ lệ % trọng lượng C ₂	Tỷ lệ % trọng lượng ENB	Tm (°C)	Tc (°C)	Tg (°C)	Entalpy nóng chảy (J/g)
Polyme toàn phần	--	149	3,0	19,8	0,9	143	95	-50,0	50,5
Phân đoạn không hòa tan	52,9	205	2,5	3,5	0,3	144	99	-8,5	52,2
Phân đoạn hòa tan	47,1	90,5	2,3	41,6	1,5	93	24	-48,0	3,4

Trong phân tích này, phân đoạn xylen hòa tan là lượng ước tính của polyme mềm không kết tinh. Trái lại, phân đoạn không hòa tan có thể chứa lượng polyme iPP và hai khối iPP-EPDM. Do sự kết tinh và rửa giải của mạch polyme được kiểm soát bằng trình tự propylen kết tinh được dài nhất của nó, copolyme hai khối sẽ kết tủa cùng với polyme iPP. Quá trình này có thể được kiểm chứng, ví dụ, bằng phương pháp

phân tích NMR và/hoặc DSC cho thấy lượng etylen đáng kể, và không giải thích được theo cách khác, có mặt trong phân đoạn “không hòa tan”. Trong quá trình tách hỗn hợp cao su iPP và EPDM thông thường, PP isotactic sẽ được tách hoàn toàn bằng phương pháp phân tích này. Việc etylen “bổ sung” có mặt trong phân đoạn không hòa tan xác nhận rằng phân đoạn của hai khối có mặt. Bằng cách tính đến sự cân bằng của tổng khối lượng monome giữa các phân đoạn, có thể ước tính được chỉ số hỗn hợp khối.

Dấu hiệu chỉ thị khác về sự có mặt của hai khối là sự tăng trọng lượng phân tử của phân đoạn không tan khi lượng iPP tăng lên. Do các mạch polyme được liên kết phối trí trong khi đi từ thiết bị phản ứng thứ nhất đến thiết bị phản ứng thứ hai, dự kiến rằng trọng lượng phân tử của polyme sẽ tăng lên.

Chỉ số hỗn hợp khối (BCI) được dựa trên việc chứng minh rằng các phân đoạn không hòa tan chứa lượng thích hợp của etylen mà lượng này sẽ không có mặt nếu polyme là hỗn hợp đơn của polyme đồng nhất của iPP và copolyme EP. Để tính lượng “etylen bổ sung” này, có thể tiến hành tính sự cân bằng khối lượng để ước tính chỉ số hỗn hợp khối từ lượng phân đoạn xylen hòa tan và phân đoạn xylen không hòa tan và tỷ lệ % trọng lượng etylen có mặt trong mỗi phân đoạn này. Để tính lượng “etylen bổ sung” này, có thể tiến hành tính sự cân bằng khối lượng để ước tính chỉ số hỗn hợp khối từ lượng phân đoạn xylen không hòa tan và phân đoạn xylen hòa tan và tỷ lệ % trọng lượng etylen có mặt trong mỗi phân đoạn này.

Tính tổng tỷ lệ % trọng lượng etylen từ mỗi phân đoạn theo Công thức 1 để thu được tổng tỷ lệ % trọng lượng etylen (trong polyme). Công thức cân bằng khối lượng này cũng có thể được sử dụng để xác định lượng của mỗi thành phần trong hỗn hợp hai thành phần hoặc được mở rộng đến hỗn hợp ba thành phần hoặc n thành phần.

$$\% \text{ trọng lượng } C_{2\text{toàn phần}} = W_{\text{không hòa tan}} (\% \text{ trọng lượng } C_{2\text{không hòa tan}}) + W_{\text{hòa tan}} (\% \text{ trọng lượng } C_{2\text{hòa tan}})$$

Công thức 1

Áp dụng các công thức từ 2 đến 4 để tính lượng khối mềm (tạo ra nguồn etylen bổ sung) có mặt trong phân đoạn không hòa tan. Bằng cách thay thế tỷ lệ % trọng lượng C_2 của phân đoạn không hòa tan ở vế trái của công thức 2, tỷ lệ % trọng lượng

của iPP cứng và tỷ lệ % trọng lượng của EP mềm có thể được tính bằng cách sử dụng công thức 3 và 4. Cần lưu ý rằng tỷ lệ % trọng lượng etylen trong EP mềm được điều chỉnh để bằng tỷ lệ % trọng lượng etylen trong phân đoạn xylen hòa tan. Tỷ lệ % trọng lượng etylen trong khối iPP được điều chỉnh bằng 0 hoặc nếu đã biết theo cách khác từ phương pháp đo điểm nóng chảy theo DSC hoặc thành phần khác của nó, giá trị này có thể được điền vào vị trí của nó.

$$\% \text{ trọng lượng } C_{2\text{toàn phần hoặc xylen không hòa tan}} = W_{\text{iPP cứng}} (\% \text{ trọng lượng } C_{2\text{iPP}}) + W_{\text{EP mềm}} (\% \text{ trọng lượng } C_{2\text{EP mềm}})$$

Công thức 2

$$W_{\text{iPP cứng}} = \frac{\% \text{ trọng lượng } C_{2\text{toàn phần hoặc xylen không hòa tan}} - \% \text{ trọng lượng } C_{2\text{EP mềm}}}{\% \text{ trọng lượng } C_{2\text{iPP cứng}} - \% \text{ trọng lượng } C_{2\text{EP mềm}}}$$

Công thức 3

$$W_{\text{EP mềm}} = 1 - W_{\text{iPP cứng}}$$

Công thức 4

Sau khi tính lượng etylen ‘bổ sung’ có mặt trong phân đoạn không hòa tan, cách duy nhất để có copolyme EP có mặt trong phân đoạn không hòa tan là mạch polyme EP phải được liên kết với khối polyme iPP (hoặc sẽ được chiết vào phân đoạn xylen hòa tan). Do đó, khi khối iPP kết tinh, nó có thể làm giảm khả năng hòa tan và/hoặc ngăn ngừa sự hòa tan của khối EP.

Cụ thể, đối với hỗn hợp khối được sử dụng ở đây, chỉ số BCI được tính như được thể hiện trong Bảng 6 dưới đây.

Bảng 6

Dòng #	Biến số	Nguồn	Hỗn hợp khối
1	Tổng tỷ lệ % trọng lượng C2 toàn phần	Xác định được	19,8
2	Tỷ lệ % trọng lượng C2 trong khối/polyme PP	Xác định được	0,25
3	Tỷ lệ % trọng lượng C2 trong khối/polyme EP	Xác định được	40,8
4	Tỷ lệ trọng lượng của iPP (trong khối hoặc polyme)	Tính được	0,518
5	Tỷ lệ trọng lượng của EP (trong khối hoặc polyme)	Tính được	0,482
6	Phân tích bằng phương pháp tách HTLC	--	--
7	Tỷ lệ trọng lượng của phân đoạn xylen hòa tan	Xác định được	0,471
8	Tỷ lệ trọng lượng của phân đoạn xylen không hòa tan	Xác định được	0,529
9	Tỷ lệ % trọng lượng C2 trong phân đoạn xylen không hòa tan	Xác định được	3,5
10	Tỷ lệ trọng lượng của PP trong phân đoạn không hòa tan	Tính được	0,920
11	Tỷ lệ trọng lượng của EP trong phân đoạn không hòa tan	1-Dòng 10	0,080
12	Tỷ lệ trọng lượng của hai khối trong phân đoạn không hòa tan	Dòng 11/ Dòng 5	0,166
13	Chỉ số hỗn hợp khối (BCI)	Tính được	0,088

Để ước tính chỉ số hỗn hợp khối, lượng tương đối của mỗi khối phải được tính đến. Để tính gần đúng giá trị này, tỷ lệ giữa EPDM mềm và iPP cứng được sử dụng. Tỷ lệ của polyme EPDM mềm và polyme iPP cứng có thể được tính bằng cách sử dụng Công thức 2 theo sự cân bằng khối lượng của tổng lượng etylen xác định được trong polyme. Theo cách khác, giá trị này cũng có thể được ước tính từ sự cân bằng khối lượng của lượng monome và comonome tiêu thụ trong quá trình polyme hóa. Tỷ lệ trọng lượng của iPP cứng và tỷ lệ trọng lượng của EPDM mềm được tính bằng cách sử dụng Công thức 2 và giả sử rằng iPP cứng không chứa etylen. Tỷ lệ % trọng

lượngetylen trong EPDM mềm là lượng etylen có mặt trong phân đoạn xylen hòa tan.

Thuật ngữ chỉ số hỗn hợp khối (BCI) xác định được ở đây là bằng tỷ lệ % trọng lượng của copolyme khối chia cho 100% (nghĩa là tỷ lệ trọng lượng). Giá trị của chỉ số hỗn hợp khối có thể nằm trong khoảng từ 0 đến 1, trong đó 1 sẽ tương ứng với 100% copolyme khối và 0 sẽ tương ứng với vật liệu như hỗn hợp truyền thống hoặc copolyme ngẫu nhiên. Đối với ví dụ được mô tả trên đây, chỉ số BCI của hỗn hợp khối bằng 0,088. Đối với phân đoạn không hòa tan, chỉ số BCI bằng 1,000, và đối với phân đoạn hòa tan, chỉ số BCI được gán giá trị bằng 0.

Ví dụ, nếu polyme iPP-EPDM chứa tổng cộng 47% trọng lượng C₂ và quá trình được thực hiện trong điều kiện để tạo ra polyme EPDM mềm với lượng 67% trọng lượng của C₂ và polyme đồng nhất của iPP không chứa etylen, lượng EPDM mềm và iPP cứng tương ứng bằng 70% trọng lượng và 30% trọng lượng. Nếu tỷ lệ % trọng lượng của EPDM bằng 70% trọng lượng và của iPP bằng 30% trọng lượng, tỷ lệ tương đối của khối EPDM:iPP có thể được thể hiện là 2,33:1. Do đó, người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này có thể tiến hành chiết xylen của polyme và thu hồi 40% trọng lượng phân đoạn không hòa tan và 60% trọng lượng phân đoạn hòa tan, kết quả này là bất ngờ và từ đó có thể kết luận rằng phân đoạn copolyme khối theo sáng chế có mặt. Nếu hàm lượng etylen trong phân đoạn không hòa tan được xác định sau đó bằng 25% trọng lượng C₂, các Công thức từ 2 đến 4 có thể được sử dụng để tính lượng etylen bổ sung này và thu được hàm lượng polyme EPDM mềm bằng 37,3% trọng lượng và hàm lượng polyme iPP cứng là 62,7% trọng lượng có mặt trong phân đoạn không hòa tan.

Tùy thuộc vào phương pháp ước tính thành phần của polyme toàn phần và sai số trong các phép đo phân tích được sử dụng để ước tính thành phần của khối cứng và khối mềm, sai số tương đối có thể nằm trong khoảng từ 5 đến 10% giá trị của chỉ số hỗn hợp khối tính được. Các kết quả ước tính này bao gồm tỷ lệ % trọng lượng của C₂ trong khối iPP cứng khi được xác định từ điểm nóng chảy theo DSC, phương pháp phân tích NMR, hoặc các điều kiện của quy trình; tỷ lệ % trọng lượng trung bình của C₂ trong khối mềm khi được ước tính từ thành phần của xylen hòa tan, hoặc bằng phương pháp NMR, hoặc theo điểm nóng chảy theo DSC của khối mềm (nếu phát hiện được). Nhưng nói chung, việc tính chỉ số hỗn hợp khối hợp lý để tính lượng etylen ‘bổ sung’ không mong muốn có mặt trong phân đoạn không hòa tan, cách duy nhất để có copolyme EP có mặt trong phân đoạn không hòa tan là mạch polyme EPDM phải được

liên kết với khối polyme iPP (hoặc sẽ được chiết vào phân đoạn xylen hòa tan).

Tạo ra cao su lưu hóa dẻo nhiệt

Các nguyên liệu chính được sử dụng là như sau:

EPDM 1	Etylen-propylen-dien-metylen có hàm lượng etylen bằng 50% khối lượng khi được xác định theo tiêu chuẩn ASTM 3900, hàm lượng dien của etylden norbornen bằng 7,5% khối lượng khi được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D6047, lượng còn lại là propylen, và độ nhớt Mooney ở nhiệt độ 125°C bằng 65 theo tiêu chuẩn ASTM D1646 (sản phẩm NORDEL™ 5565 của công ty Dow Chemical Company).
EPDM 2	Etylen-propylen-dien có hàm lượng etylen bằng 50% khối lượng khi được xác định theo tiêu chuẩn ASTM 3900, hàm lượng dien của etylden norbornen bằng 4,9% khối lượng khi được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D6047, và độ nhớt Mooney ở nhiệt độ 125°C bằng 70 theo tiêu chuẩn ASTM D1646 (sản phẩm NORDEL™ 4570 của công ty Dow Chemical Company).
Polyolefin	Polyme đồng nhất của polypropylen có tốc độ dòng nóng chảy bằng 0,5g/10 phút khi được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D1238 (sản phẩm Profax 6823 của công ty LyondellBasell).
Dầu	Dầu khoáng trong suốt (sản phẩm Hydrobrite® 550 PO của công ty Sonneborn).
Nhựa phenol	Nhựa có hoạt tính nhiệt octylphenol, làm một phần của hệ có hoạt tính lưu hóa (sản phẩm SP-1045 của SI Group).
Thiếc	Chất xúc tác thiếc (II) clorua, làm một phần của hệ có hoạt tính lưu hóa (sản phẩm thiếc (II) clorua khan của công ty Mason Corporation).

Kẽm

Kẽm oxit, làm một phần của hệ có hoạt tính lưu hóa (sản phẩm KADOX®-911 của Horsehead Corporation).

Chất chống oxy hóa

Hệ chất ổn định (sản phẩm Irganox® B 225 của công ty BASF Corporation).

Các chế phẩm theo Ví dụ thực hiện từ 1 đến 4 và Ví dụ so sánh A được điều chế theo khoảng thành phần dưới đây:

Bảng 7

	Ví dụ thực hiện 1 (% trọng lượng)	Ví dụ thực hiện 2 (% trọng lượng)	Ví dụ thực hiện 3 (% trọng lượng)	Ví dụ thực hiện 4 (% trọng lượng)	Ví dụ so sánh A (% trọng lượng)
Hỗn hợp khối	45,0	44,3	36,8	36,3	--
EPDM 1	20,3	19,9	16,6	16,4	--
EPDM 2	--	--	--	--	42,5
Polyolefin	--	--	--	--	21,2
Dầu	30,4	29,9	43,0	42,4	31,9
Nhựa phenol	2,4	4,0	2,0	3,3	2,5
Thiếc	0,7	0,7	0,6	0,6	0,7
Kẽm	0,8	0,8	0,7	0,7	0,8
Chất chống oxy hóa	0,4	0,4	0,3	0,3	0,4

Theo Bảng 7, lượng nhựa phenol được tăng lên trong chế phẩm theo Ví dụ thực hiện 2 so với chế phẩm theo Ví dụ thực hiện 1 và trong chế phẩm theo Ví dụ thực hiện 4 so với chế phẩm theo Ví dụ thực hiện 3. Lượng dầu được tăng lên (khoảng 42% trọng lượng) trong cả chế phẩm theo Ví dụ thực hiện 3 và 4 so với chế phẩm theo Ví dụ thực hiện 1 và 2 tương ứng. Chế phẩm theo Ví dụ so sánh A sử dụng hỗn hợp của polyolefin và EPDM 2 có hàm lượng ENB thấp hơn (sao cho tổng hàm lượng ENB là tương đương trong tất cả các ví dụ, như trong các Ví dụ thực hiện, ENB có nguồn gốc từ cả hỗn hợp khối và EPDM 1).

Quy trình điều chế chế phẩm TPV theo các Ví dụ thực hiện từ 1 đến 4 và Ví dụ

so sánh A, theo thành phần trong Bảng 7, là như sau:

(1) Các viên của thể đàn hồi được tắm dầu parafin trong bình thủy tinh ở nhiệt độ 50°C trong 24 giờ để làm giảm đến mức tối thiểu sự hút công suất do trượt và làm giảm thời gian trộn.

(2) Thùng của máy trộn Haake được gia nhiệt đến nhiệt độ 190°C.

(3) Máy trộn được vận hành với tốc độ 35 vòng/phút.

(4) Thể đàn hồi đã tắm dầu và hỗn hợp khối (dưới dạng viên) hoặc polyolefin (Profax 6823, MFR 0,5, polyme đồng nhất của polypropylen, sản phẩm của Lyondell Basell) được cho thêm vào máy trộn.

(5) Các nguyên liệu được trộn trong 4 phút với tốc độ 75 vòng/phút.

(6) Chất lưu hóa (nhựa phenol, thiếc (II) clorua, và kẽm oxit) được cho thêm vào hỗn hợp nóng chảy, và tiếp tục trộn trong 3 phút nữa.

(7) Chất chống oxy hóa được thêm vào, và tiếp tục trộn trong 1 phút nữa.

(8) Thể nóng chảy được lấy ra từ máy trộn trong và được trộn tiếp trên máy nghiền có 2 trục ở nhiệt độ 190°C. Thể nóng chảy này được cho đi qua máy trộn và tấm tạo thành được cán thành mẫu có dạng hình trụ nhọn đầu trước khi được cho đi qua máy nghiền theo chiều dọc. Quá trình này được lặp lại 6 lần và sau đó lấy mẫu ra khỏi máy nghiền dưới dạng tấm.

(9) Tấm thu được từ máy nghiền được gia nhiệt sơ bộ trong máy ép gia nhiệt (190°C) trong 2 phút ở áp suất 2000 psi (13790 kPa). Sau đó, tấm này được đúc ép ở nhiệt độ 190°C với áp suất 55000 psi (379212 kPa) trong 4 phút và được làm nguội trong 4 phút ở áp suất 55000 psi (379212 kPa). Quá trình này tạo ra các tấm thử nghiệm có độ dày nằm trong khoảng từ 1/16 inso đến 1/8 inso (từ 0,16cm đến 0,32cm).

Theo Bảng 8 dưới đây, độ cứng Shore A, đặc tính bền kéo, độ biến dạng sau khi nén, và độ bền chống xé rách được xác định đối với các mẫu thu được từ mỗi Ví dụ 1 và 2 và Ví dụ so sánh A và B.

Bảng 8

	Ví dụ thực hiện 1	Ví dụ thực hiện 2	Ví dụ thực hiện 3	Ví dụ thực hiện 4	Ví dụ so sánh A
Độ cứng Shore A	62	61	52	56	60
Độ biến dạng sau khi nén trong 22 giờ ở nhiệt độ 70°C (%)	45	43	42	36	55
Độ biến dạng sau khi nén trong 70 giờ ở nhiệt độ 120°C (%)	74	70	66	57	79
100% Môđun (MPa)	316	322	226	271	289
Độ bền kéo khi đứt (%)	708	735	397	563	424
Độ giãn dài khi đứt (%)	431	415	285	311	286

Chế phẩm theo các Ví dụ thực hiện từ 1 đến 4 có sự cải thiện đáng kể so với chế phẩm theo Ví dụ so sánh A, ví dụ, về độ biến dạng sau khi nén. Như được thể hiện, quá trình sản xuất TPV có thể được đơn giản hóa và/hoặc các đặc tính tạo thành được cải thiện bằng cách sử dụng hỗn hợp khối được mô tả ở đây. Ví dụ, theo Bảng 8, độ cứng Shore A của chế phẩm theo Ví dụ thực hiện 1, 2 và 4 và Ví dụ so sánh A là tương đương. Ngoài ra, quan sát thấy có sự cải thiện đáng kể đối với độ biến dạng sau khi nén (điều này thể hiện khả năng hồi phục đàn hồi tốt hơn) và độ bền kéo của chế phẩm theo các Ví dụ thực hiện 1, 2, và 4 so với chế phẩm theo Ví dụ so sánh A tương ứng.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chế phẩm cao su lưu hóa dẻo nhiệt chứa:

(A) hỗn hợp khối với lượng lớn hơn 15% trọng lượng, hỗn hợp này chứa:

(i) chất đồng trùng hợp etylen/alpha-olefin/dien, alpha-olefin là monome alpha-olefin có từ 3 đến 10 nguyên tử cacbon, và dien là monome dien có từ 2 đến 25 nguyên tử cacbon,

(ii) polyme trên cơ sở propylen, và

(iii) copolyme khối chứa khối mềm và khối cứng, khối mềm có cùng thành phần với polyme etylen/alpha-olefin/dien, và khối cứng có cùng thành phần với polyme trên cơ sở propylen; và

(B) lượng còn lại là hệ có hoạt tính lưu hóa và tùy ý ít nhất một trong số các chất gồm thể đàn hồi có thể lưu hóa, polyolefin dẻo nhiệt, và dầu.

2. Chế phẩm cao su lưu hóa dẻo nhiệt theo điểm 1, trong đó lượng hỗn hợp khối lớn hơn 25% trọng lượng và tối đa bằng 70% trọng lượng, so với tổng trọng lượng của chế phẩm cao su lưu hóa dẻo nhiệt.

3. Chế phẩm cao su lưu hóa dẻo nhiệt theo điểm 1, trong đó chế phẩm này còn chứa dầu.

4. Chế phẩm cao su lưu hóa dẻo nhiệt theo điểm 3, trong đó lượng hỗn hợp khối nằm trong khoảng từ 25% trọng lượng đến 70% trọng lượng, lượng dầu nằm trong khoảng từ 1% trọng lượng đến 70% trọng lượng, và lượng hệ có hoạt tính lưu hóa nằm trong khoảng từ 0,1% trọng lượng đến 10,0% trọng lượng, so với tổng trọng lượng của chế phẩm cao su lưu hóa dẻo nhiệt.

5. Chế phẩm cao su lưu hóa dẻo nhiệt theo điểm 3, trong đó chế phẩm này còn chứa thể đàn hồi có thể lưu hóa,

trong đó lượng hỗn hợp khối nằm trong khoảng từ 25% trọng lượng đến 70% trọng lượng, lượng thể đàn hồi có thể lưu hóa nằm trong khoảng từ 1% trọng lượng đến 50% trọng lượng, lượng dầu nằm trong khoảng từ 20% trọng lượng đến 70%

trọng lượng, và lượng hệ có hoạt tính lưu hóa nằm trong khoảng từ 0,1% trọng lượng đến 10,0% trọng lượng, so với tổng trọng lượng của chế phẩm cao su lưu hóa dẻo nhiệt.

6. Chế phẩm cao su lưu hóa dẻo nhiệt theo điểm 5, trong đó lượng hỗn hợp khối nằm trong khoảng từ 25% trọng lượng đến 55% trọng lượng, lượng thể đàn hồi có thể lưu hóa nằm trong khoảng từ 10% trọng lượng đến 25% trọng lượng, lượng dầu nằm trong khoảng từ 20% trọng lượng đến 50% trọng lượng, và lượng hệ có hoạt tính lưu hóa nằm trong khoảng từ 0,1% trọng lượng đến 10,0% trọng lượng, so với tổng trọng lượng của chế phẩm cao su lưu hóa dẻo nhiệt.

7. Chế phẩm cao su lưu hóa dẻo nhiệt theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó hỗn hợp khối chứa chất đồng trùng hợp etylen/alpha-olefin/dien với lượng nằm trong khoảng từ 15% trọng lượng đến 70% trọng lượng, polyme trên cơ sở propylen với lượng nằm trong khoảng từ 15% trọng lượng đến 70% trọng lượng, và copolyme khối với lượng nằm trong khoảng từ 5% trọng lượng đến 50% trọng lượng.

8. Chế phẩm cao su lưu hóa dẻo nhiệt theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7, trong đó chỉ số hỗn hợp khối của hỗn hợp khối này nằm trong khoảng từ 0,050 đến 0,300.

9. Chế phẩm cao su lưu hóa dẻo nhiệt theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 8, trong đó chất đồng trùng hợp etylen/alpha-olefin/dien là cao su etylen-propylen-dien và khối mềm là khối cao su etylen-propylen-dien.

10. Chế phẩm cao su lưu hóa dẻo nhiệt theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 9, trong đó polyme trên cơ sở propylen là polypropylen isotactic và khối cứng là khối polypropylen isotactic.

FIG. 1

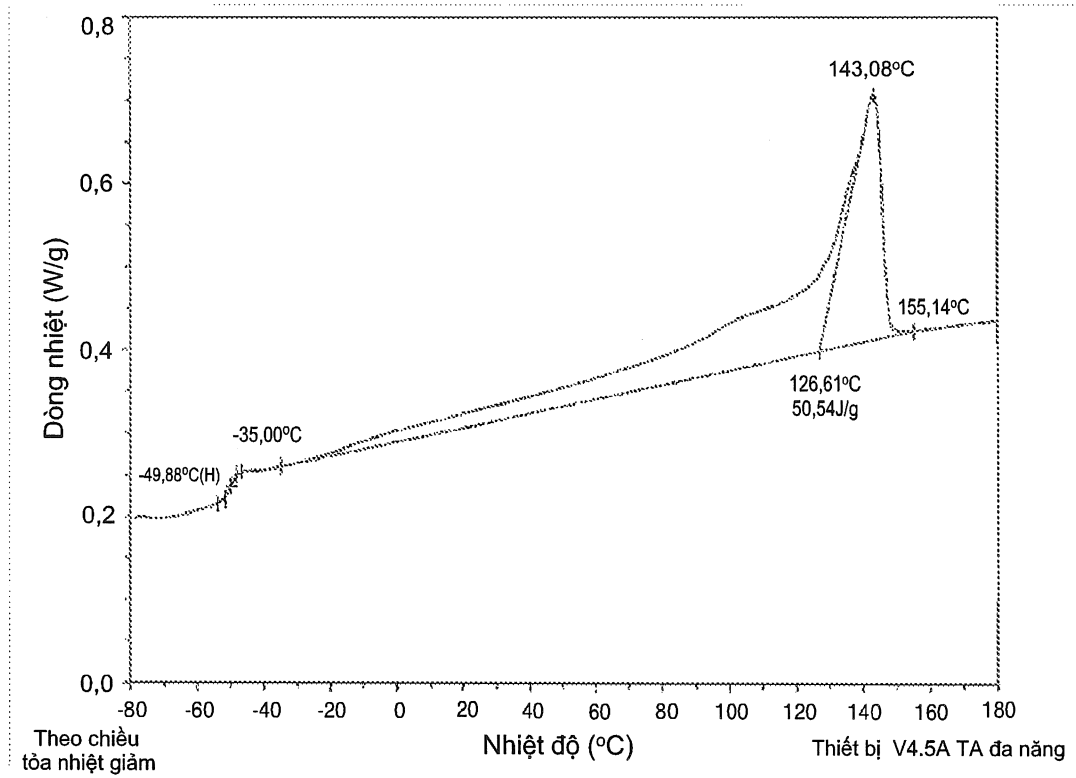


FIG. 2

