



(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)



1-0033134

(51)<sup>8</sup> C08L 23/08

(13) B

(21) 1-2017-02163

(22) 23/11/2015

(86) PCT/US2015/062093 23/11/2015

(87) WO2016/089647 09/06/2016

(30) 62/086,354 02/12/2014 US

(45) 25/09/2022 414

(43) 25/10/2017 355A

(73) DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (US)

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

(72) HU, Yushan (US); WALTON, Kim L. (US).

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

(54) CHẾ PHẨM CHỨA POLYME TRÊN CƠ SỞ PROPYLEN, SẢN PHẨM ĐƯỢC  
SẢN XUẤT TỪ CHẾ PHẨM NÀY VÀ PHƯƠNG PHÁP ĐÚC CHẾ PHẨM

(57) Sáng chế đề cập đến chế phẩm chứa polyme trên cơ sở propylen; ionome polyme etylen; chất lưu hóa là chất tạo liên kết ngang và có khả năng phản ứng với ionome polyme etylen; và chất tương hợp là hỗn hợp khối kết tinh bao gồm các thành phần: (1) polyme etylen kết tinh, (2) polyme alpha-olefin kết tinh có nguồn gốc từ C<sub>3-10</sub> α-olefin, và (3) copolyme khối chứa khối etylen kết tinh với lượng nằm trong khoảng từ 10 đến 90% trọng lượng, khối này chứa ít nhất 85% trọng lượng đơn vị có nguồn gốc từ etylen và khối alpha-olefin kết tinh với lượng nằm trong khoảng từ 10 đến 90% trọng lượng, khối này chứa ít nhất 90% trọng lượng đơn vị có nguồn gốc từ C<sub>3-10</sub> α-olefin. Sản phẩm được làm từ nó và phương pháp đúc chế phẩm này cũng được đề xuất.

### **Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập**

Sáng chế đề cập đến phương pháp lưu hóa động lực chế phẩm hỗn hợp, phương pháp sản xuất chế phẩm này và sản phẩm chứa chế phẩm này.

### **Tình trạng kỹ thuật của sáng chế**

Polypropylen (polypropylene: PP) thường được sử dụng trong lĩnh vực bao gói ở dạng màng mỏng và đồ chứa để bao gói sản phẩm là thực phẩm hoặc sản phẩm không phải thực phẩm. Vật liệu bao gói bằng polypropylen tạo ra nhiều lợi ích như độ cứng cao, độ trong tốt, và tính năng ở nhiệt độ cao. Polypropylen hoặc polyolefin dẻo nhiệt (thermoplastic polyolefin: TPO) thường được sử dụng trong ngành ô tô làm panen của khung xe bên trong và bên ngoài. Các panen và chi tiết này mang lại các lợi ích bao gồm trọng lượng nhẹ, kiểu dáng linh hoạt và chi phí thấp. Tuy nhiên, các panen này có nhược điểm là khả năng in kém, khả năng sơn kém cũng như tính chống xước và chống xây xước kém.

Do đó, cần phát triển các sản phẩm polypropylen tạo ra lợi ích về trọng lượng nhẹ, kiểu dáng linh hoạt, độ bền gắn kết mong muốn và chi phí thấp trong khi đồng thời tạo ra các đặc tính bao gồm khả năng in, khả năng sơn thích hợp và/hoặc độ bền chống xước được cải thiện.

### **Bản chất kỹ thuật của sáng chế**

Sáng chế đề xuất chế phẩm chứa polyme trên cơ sở propylen; ionome polyme etylen; chất lưu hóa là chất tạo liên kết ngang và có khả năng phản ứng với ionome polyme etylen; và chất tương hợp là hỗn hợp khối kết tinh bao gồm các thành phần: (1) polyme etylen kết tinh, (2) polyme alpha-olefin kết tinh có nguồn gốc từ C<sub>3-10</sub> α-olefin, và (3) copolyme khối chứa khối etylen kết tinh với lượng nằm trong khoảng từ 10 đến 90% trọng lượng, khối này chứa ít nhất 85% trọng lượng đơn vị có nguồn gốc từ etylen và khối alpha-olefin kết tinh với lượng nằm trong khoảng từ 10 đến 90% trọng lượng, khối này chứa ít nhất 90% trọng

lượng đơn vị có nguồn gốc từ  $C_{3-10}$   $\alpha$ -olefin.

Sáng chế cũng đề xuất phương pháp bao gồm bước nghiền chế phẩm chứa polypropylen, ionome polyme etylen, chất tương hợp để tương hợp polypropylen với ionome, và chất lưu hóa, chất tương hợp này là hỗn hợp khối kết tinh bao gồm các thành phần: (1) polyme etylen kết tinh, (2) polyme  $\alpha$ -olefin kết tinh có nguồn gốc từ  $C_{3-10}$   $\alpha$ -olefin, và (3) copolyme khối chứa khối etylen kết tinh với lượng nằm trong khoảng từ 10 đến 90% trọng lượng, khối này chứa ít nhất 85% trọng lượng đơn vị có nguồn gốc từ etylen và khối  $\alpha$ -olefin kết tinh với lượng nằm trong khoảng từ 10 đến 90% trọng lượng, khối này chứa ít nhất 90% trọng lượng đơn vị có nguồn gốc từ  $C_{3-10}$   $\alpha$ -olefin; lưu hóa ionome trong quá trình nghiền; và đúc chế phẩm này.

#### **Mô tả chi tiết sáng chế**

Sáng chế đề xuất chế phẩm chứa polypropylen, ionome polyme, chất tương hợp để tương hợp polypropylen với ionome này, và chất lưu hóa. Chất lưu hóa tạo điều kiện thuận lợi cho sự tạo liên kết ngang của ionome. Chế phẩm này được lưu hóa động lực và chế phẩm lưu hóa thu được có tính chống xước/xây xát tốt, độ dai khi kéo tốt và độ bám dính tốt với lớp nền polypropylen. Sáng chế còn đề xuất phương pháp bao gồm bước trộn lẫn chế phẩm nêu trên ở nhiệt độ hữu hiệu để tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình lưu hóa ionome trong chế phẩm. Không bị ràng buộc bởi lý thuyết này, chắc chắn là quá trình lưu hóa ionome tạo ra sự đảo pha trong chế phẩm làm cho polypropylen, thành phần thường có mặt trong chế phẩm với lượng nhỏ hơn lượng ionome trong pha liên tục (nghĩa là chất nền) của chế phẩm. Sau đó, chế phẩm này được đúc để tạo thành sản phẩm mong muốn.

#### **Polyme trên cơ sở propylen**

Như đã nêu trên đây, chế phẩm chứa polyme trên cơ sở propylen có thể được gọi là polypropylen. Polyme trên cơ sở propylen có thể được chọn từ polyme polypropylen đồng nhất, copolyme polypropylen ngẫu nhiên (random copolymer polypropylene: rcPP), copolyme polypropylen có độ bền va đập

(polyme polypropylen đồng nhất (hPP) + ít nhất một chất cải biến độ bền va đập đàn hồi) (ICPP) hoặc polypropylen có độ bền va đập cao (high impact polypropylene: HIPP), polypropylen có độ bền nóng chảy cao (high melt strength polypropylene: HMS-PP), polypropylen isotactic (isotactic polypropylene: iPP), polypropylen syndiotactic (syndiotactic polypropylene: sPP), hoặc hỗn hợp chứa ít nhất một trong số các polyme trên cơ sở propylen nêu trên.

Polypropylen có thể ở dạng isotactic của polyme polypropylen đồng nhất, mặc dù các dạng khác của polypropylen cũng có thể được sử dụng (ví dụ, syndiotactic hoặc atactic). Tuy nhiên, các copolyme polypropylen có độ bền va đập (ví dụ, các copolyme trong đó bước copolyme hóa thứ hai cho etylen phản ứng với propylen được sử dụng) và copolyme ngẫu nhiên (thiết bị phản ứng cũng được cải biến và thường chứa 1,5-7% trọng lượng etylen được copolyme hóa bằng propylen) cũng có thể được sử dụng trong các chế phẩm được bộc lộ ở đây. Phân bản luận chi tiết về các polyme polypropylen khác nhau được nêu trong tài liệu: Modern Plastics Encyclopedia/89, mid October 1988 Issue, Volume 65, Number 11, pp. 86-92, toàn bộ tài liệu này được đưa vào đây bằng cách viện dẫn. Trọng lượng phân tử và do đó tốc độ dòng nóng chảy của polypropylen để sử dụng trong sáng chế thay đổi tùy theo ứng dụng. Tốc độ dòng nóng chảy của polypropylen hữu ích ở đây thường nằm trong khoảng từ 0,1 g/10 phút, được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D1238 ở nhiệt độ 230°C và 2,16 kg) đến 100 g/10 phút, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,5 g/10 phút đến 80 g/10 phút, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 4 g/10 phút đến 70 g/10 phút. Ví dụ, tốc độ dòng nóng chảy có thể nằm trong khoảng từ 20 g/10 phút đến 50 g/10 phút, từ 20 g/10 phút đến 40 g/10 phút, và/hoặc từ 30 g/10 phút đến 40 g/10 phút.

Tốt hơn, nếu polyme trên cơ sở propylen có mặt trong chế phẩm với lượng nằm trong khoảng từ 20 đến 90% trọng lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 30 đến 70% trọng lượng, tính trên tổng trọng lượng của chế phẩm. Polyme trên cơ sở propylen có thể có mặt với lượng bằng hoặc ít hơn lượng ionome polyme. Ví dụ, lượng polyme trên cơ sở propylen có thể nhỏ hơn 50% trọng lượng của tổng trọng lượng của chế phẩm (ví dụ, và ít nhất 15% trọng lượng và/hoặc ít nhất 31% trọng

lượng của tổng trọng lượng của chế phẩm). Ví dụ, lượng này có thể nằm trong khoảng từ 31% trọng lượng đến 50% trọng lượng và/hoặc từ 31% trọng lượng đến 45% trọng lượng.

Theo một phương án, polypolyme trên cơ sở propylen có thể được sử dụng dưới dạng hỗn hợp của hai polypropylen khác nhau gồm polypropylen thứ nhất và polypropylen thứ hai có trọng lượng phân tử khác nhau. Polypropylen thứ nhất có tốc độ dòng nóng chảy nằm trong khoảng từ 0,1 đến 15 g/10 phút, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 đến 5 g/10 phút, khi được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D1238 ở nhiệt độ 230°C, trong khi polypropylen thứ hai có tốc độ dòng nóng chảy nằm trong khoảng từ 20 đến 50 g/10 phút, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 25 đến 40 g/10 phút, khi được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D 1238 ở nhiệt độ 230°C và 2,16kg.

Polyme trên cơ sở propylen có thể là polyme polypropylen đồng nhất, hoặc có thể là copolyme ngẫu nhiên hoặc thậm chí là copolyme có độ bền va đập (đã chứa pha cao su). Các ví dụ về polyme trên cơ sở propylen này bao gồm VISTAMAXX™ (sản phẩm của công ty ExxonMobil Chemical Company), VERSIFY™ (sản phẩm của công ty Dow Chemical Company), polyme trên cơ sở propylen-sản phẩm của công ty Braskem với nhiều tên thương mại và/hoặc nhãn hiệu khác nhau, và PROFAX® (sản phẩm của công ty Lyondell Basell).

#### Ionome polyme

Chế phẩm theo sáng chế chứa ionome polyme như ionome chứa etylen còn được gọi là ionome polyme etylen. Ví dụ, ionome etylen này chứa copolyme etylen của axit acrylic được trung hòa bằng muối kim loại (ví dụ, bằng cách sử dụng cation). Sự có mặt của ionome có thể tạo điều kiện thuận lợi cho sự phát triển độ bền chống xước trong các sản phẩm được sản xuất từ chế phẩm này.

Copolyme etylen của axit acrylic là polyme có thể chứa các đơn vị lặp lại với lượng nằm trong khoảng từ 5 đến 50% trọng lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10 đến 20% trọng lượng, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 12 đến 15% trọng lượng, theo trọng lượng của monome phân cực như axit acrylic, axit

alkyl acrylic, hoặc alkyl acrylat (các ví dụ bổ sung được đưa ra dưới đây), hoặc hỗn hợp của chúng, so với tổng trọng lượng của copolyme etylen. Nhóm alkyl có thể có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon. Phần còn lại của copolyme là polyme etylen. Các polyme etylen bao gồm copolyme etylen- $\alpha$ -olefin (đã xác định trên đây) có thể được sử dụng trong copolyme etylen của axit acrylic hoặc trong ionome etylen (được thể hiện chi tiết dưới đây). Copolyme etylen của axit acrylic là copolyme ngẫu nhiên hoặc copolyme khối và tốt hơn nếu là copolyme ngẫu nhiên.

Ví dụ về các monome phân cực này bao gồm axit acrylic, axit metacrylic, axit etacrylic, metyl acrylat, etyl acrylat, metyl metacrylat, etyl metacrylat, propyl acrylat, propyl metacrylat, isopropyl acrylat, isopropyl metacrylat, butyl acrylat, butyl metacrylat, isobutyl acrylat, isobutyl metacrylat, tert-butyl acrylat, tert-butyl metacrylat, octyl acrylat, octyl metacrylat, undexyl acrylat, undexyl metacrylat, octadecyl acrylat, octadecyl metacrylat, dodexyl acrylat, dodexyl metacrylat, 2-ethylhexyl acrylat, 2-ethylhexyl metacrylat, isobornyl acrylat, isobornyl metacrylat, lauryl acrylat, lauryl metacrylat, 2-hydroxyethyl acrylat, 2-hydroxyethyl metacrylat, glycidyl acrylat, glycidyl metacrylat, poly(etylen glycol)acrylat, poly(etylen glycol)metacrylat, poly(etylen glycol) metyl ete acrylat, poly(etylen glycol) metyl ete metacrylat, poly(etylen glycol) behenyl ete acrylat, poly(etylen glycol) behenyl ete metacrylat, poly(etylen glycol) 4-nonylphenyl ete acrylat, poly(etylen glycol) 4-nonylphenyl ete metacrylat, poly(etylen glycol) phenyl ete acrylat, poly(etylen glycol) phenyl ete metacrylat, dimetyl maleat, dietyl maleat, dibutyl maleat, dimetyl fumarat, dietyl fumarat, dibutyl fumarat, dimetyl fumarat, axit vinyl axetic, vinyl axetat, vinyl propionat, hoặc hỗn hợp của chúng.

Copolyme etylen có thể chứa tối đa 35% trọng lượng của comonome tùy ý như cacbon monoxit, lưu huỳnh dioxit, acrylonitril, andehyt maleic, dieste của axit maleic, axit (meth)acrylic, axit maleic, monoeste của axit maleic, axit itaconic, axit fumaric, monoeste của axit fumaric, muối của các axit này, glycidyl acrylat, glycidyl metacrylat, và glycidyl vinyl ete, hoặc hỗn hợp của chúng.

Theo một phương án, gốc axit của copolyme etylen được trung hòa bằng cation để tạo ra ionome. Việc làm trung hòa, ví dụ, bằng ion kim loại, có thể với

lượng nằm trong khoảng từ 0,1 đến 100% trọng lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10 đến 90% trọng lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 20 đến 80% trọng lượng, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 20 đến 40% trọng lượng, so với tổng hàm lượng axit carboxylic. Các ion kim loại có thể là ion kim loại hóa trị một, hóa trị hai, hóa trị ba, đa hóa trị, hoặc hỗn hợp của hai hoặc nhiều loại này. Các ví dụ bao gồm Li, Na, K, Ag, Hg, Cu, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Cd, Sn, Pb, Fe, Co, Zn, Ni, Al, Sc, Hf, Ti, Zr, Ce, hoặc hỗn hợp của chúng. Nếu các ion kim loại có đa hóa trị, chất tạo phức như các gốc stearat, oleat, salixylat, và phenolat có thể được sử dụng. Ví dụ về các ion kim loại là Na, Ca hoặc Zn.

Ionome cũng có thể hỗn hợp của ionome có mức độ trung hòa lớn hơn 20% và, ví dụ, copolyme của axit etylen (meth)acrylic để đạt được mức độ trung hòa mong muốn.

Ví dụ về các copolyme etylen được trung hòa để tạo ra ionome bao gồm etylen/metyl acrylat (ethylene/methyl acrylate: EMA), etylen/etyl acrylat (ethylene/ethyl acrylate: EEA), etyl acrylat (ethyl acrylate: EA), etylen/butyl acrylat (ethylene/butyl acrylate: EBA), etylen/isobutyl acrylat/axit methacrylic, etylen/metyl acrylat/andehyt maleic, etylen/butyl acrylat/glycidyl metacrylat (ethylene/butyl acrylate/glycidyl methacrylate: EBAGMA) và etylen/butyl acrylat/cacbon monoxit (ethylene/butyl acrylate/carbon monoxide: EBACO), và butylacrylat (butylacrylate: BA). Ví dụ về các ionome etylen có bán trên thị trường bao gồm các sản phẩm của công ty E. I. du Pont de Nemours and Company (DuPont), Wilmington, Del., được bán trên thị trường với tên thương mại là SURLYN® và sản phẩm của công ty Dow Chemical Company, được bán trên thị trường với tên thương mại là AMPLIFY™ IO.

Ionome polyme etylen có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 20 đến 90% trọng lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 30 đến 70% trọng lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 40 đến 65% trọng lượng, tính trên tổng trọng lượng của chế phẩm. Theo một phương án, ionome etylen có mặt trong chế phẩm với lượng lớn hơn lượng polyme trên cơ sở propylen.

### Chất tương hợp

Chế phẩm theo sáng chế còn chứa chất tương hợp để tương hợp polypropylen với ionome. Theo một phương án được ưu tiên, chất tương hợp chứa hỗn hợp copolyme khối kết tinh (CBC). Thuật ngữ “hỗn hợp khối kết tinh” (crystalline block composite: CBC) để chỉ các polyme có ba thành phần: polyme trên cơ sở etylen kết tinh (polyme etylen kết tinh: CEP) (còn được gọi ở đây là polyme mềm), polyme alpha-olefin kết tinh (polyme alpha-olefin kết tinh: CAOP) (còn được gọi ở đây polyme cứng), và copolyme khối chứa khối etylen kết tinh (crystalline ethylene block: CEB) và khối alpha-olefin kết tinh (crystalline alpha-olefin block: CAOB), trong đó CEB của copolyme khối có cùng thành phần với CEP trong hỗn hợp khối và CAOB của copolyme khối có cùng thành phần với CAOP của hỗn hợp khối. CAOP và CAOB có nguồn gốc từ  $C_{3-10}$   $\alpha$ -olefin, như ít nhất một thành phần được chọn từ nhóm bao gồm các hợp chất  $C_{3-10}$   $\alpha$ -olefin. Alpha-olefin cũng có mặt trong cả CAOP và CAOB. Ngoài ra, sự phân tách thành phần giữa lượng CEP và CAOP về cơ bản là giống như sự phân tách thành phần giữa các khối tương ứng trong copolyme khối.

Khi được sản xuất theo quy trình liên tục, tốt hơn nếu hỗn hợp khối kết tinh có chỉ số đa phân tán ((polydispersity index: PDI) hoặc  $M_w/M_n$ ) nằm trong khoảng từ 1,7 đến 15, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1,8 đến 10, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1,8 đến 5, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1,8 đến 3,5. Hỗn hợp khối kết tinh này được mô tả, ví dụ, trong các công bố đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số 2011/0313106, 2011/0313108 và 2011/0313108, tất cả các tài liệu này được công bố ngày 22 tháng 12 năm 2011, được đưa vào đây bằng cách viện dẫn đối với phần mô tả của hỗn hợp khối kết tinh, quy trình sản xuất chúng và phương pháp phân tích chúng.

CAOB để chỉ các khối có độ kết tinh cao của các đơn vị alpha olefin được polyme hóa trong đó monome có mặt với lượng lớn hơn 90% mol, tốt hơn là với lượng lớn hơn 93% mol, tốt hơn nữa là với lượng lớn hơn 95% mol, và tốt hơn là với lượng lớn hơn 96% mol. Nói theo cách khác, hàm lượng comonome trong CAOB nhỏ hơn 10% mol, và tốt hơn là nhỏ hơn 7% mol, và tốt hơn nữa là nhỏ



hơn 5% mol, và tốt nhất nếu nhỏ hơn 4% mol. Ví dụ, CAO B có thể chứa một  $C_{3-10}$   $\alpha$ -olefin với lượng ít nhất 90% trọng lượng (ví dụ, nằm trong khoảng từ 90,0% trọng lượng đến 99,9% trọng lượng, từ 95,0% trọng lượng đến 99,9% trọng lượng, và/hoặc từ 98,0% trọng lượng đến 99,9% trọng lượng). CAO B chứa polypropylen kết tinh có điểm nóng chảy tương ứng bằng  $80^{\circ}\text{C}$  và cao hơn, tốt hơn là bằng  $100^{\circ}\text{C}$  và cao hơn, tốt hơn nữa là bằng  $115^{\circ}\text{C}$  và cao hơn, và tốt nhất là bằng  $120^{\circ}\text{C}$  và cao hơn. Theo một số phương án, CAO B chứa tất cả hoặc gần như tất cả các đơn vị propylen.

CEB để chỉ các khối của đơn vị etylen được polyme hóa. Hàm lượng comonome (ví dụ, một trong số các hợp chất  $C_{3-10}$   $\alpha$ -olefin) trong CEB có thể nhỏ hơn hoặc bằng 10% mol, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1% mol đến 10% mol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 2% mol đến 7% mol và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 2% mol đến 5% mol. Ví dụ, CEB có thể chứa các đơn vị có nguồn gốc từ etylen với lượng ít nhất 85% trọng lượng (ví dụ, từ 85,0% trọng lượng đến 99,0% trọng lượng, từ 87,0% trọng lượng đến 95,0% trọng lượng, và/hoặc từ 89,0% trọng lượng đến 93,0% trọng lượng). Phần còn lại có thể là ít nhất một  $C_{3-10}$   $\alpha$ -olefin, như khi CAO B chứa propylen ( $C_3$ ), phần còn lại trong CEB cũng là propylen. Tốt hơn, nếu CEB này có điểm nóng chảy tương ứng bằng  $75^{\circ}\text{C}$  và cao hơn, tốt hơn nữa là bằng  $90^{\circ}\text{C}$ , và  $100^{\circ}\text{C}$  và cao hơn.

Theo một phương án, hỗn hợp polyme khối kết tinh chứa propylen, 1-buten hoặc 4-metyl-1-penten và một hoặc nhiều comonome. Tốt hơn, nếu hỗn hợp khối này chứa propylen và etylen ở dạng polyme hóa và/hoặc một hoặc nhiều comonome  $C_{4-10}$   $\alpha$ -olefin, và/hoặc một hoặc nhiều comonome có thể copolyme hóa khác hoặc chúng chứa 4-metyl-1-penten và etylen và/hoặc một hoặc nhiều comonome  $C_{4-10}$   $\alpha$ -olefin, hoặc chúng chứa 1-buten và etylen, propylen và/hoặc một hoặc nhiều comonome  $C_5-C_{10}$   $\alpha$ -olefin và/hoặc một hoặc nhiều comonome có thể copolyme hóa khác. Các comonome thích hợp khác được chọn từ diolefin, olefin vòng, và diolefin vòng, các hợp chất vinyl halogen hóa, và hợp chất vinyliden thơm. Tốt hơn, nếu monome là propylen và comonome là etylen. Ví dụ, copolyme khối có thể chứa khối polypropylen isotactic kết tinh và khối etylen-

propylen kết tinh (nghĩa là copolyme khối iPP-EP).

Hàm lượng comonome trong hỗn hợp polyme khối kết tinh có thể được xác định bằng cách sử dụng kỹ thuật thích hợp bất kỳ, trong đó kỹ thuật trên cơ sở phổ cộng hưởng từ hạt nhân (nuclear magnetic resonance: NMR) được ưu tiên.

Các hỗn hợp khối và hỗn hợp khối kết tinh có điểm nóng chảy  $T_m$  cao hơn  $85^{\circ}\text{C}$ , tốt hơn là cao hơn  $120^{\circ}\text{C}$ , và tốt hơn nữa là cao hơn  $125^{\circ}\text{C}$ . Theo một phương án,  $T_m$  nằm trong khoảng từ  $100^{\circ}\text{C}$  đến  $170^{\circ}\text{C}$ , tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ  $120^{\circ}\text{C}$  đến  $160^{\circ}\text{C}$ . Tốt hơn, nếu tốc độ dòng nóng chảy (melt flow ratio: MFR) của hỗn hợp khối và hỗn hợp khối kết tinh nằm trong khoảng từ 0,1 đến 1000 dg/10 phút, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 100 dg/10 phút và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 3 đến 60 dg/10 phút. Ví dụ, MFR có thể nằm trong khoảng từ 2 đến 10 g/10 phút và/hoặc từ 2 đến 5 g/10 phút. MFR được xác định ở nhiệt độ  $230^{\circ}\text{C}$  và 2,16 kg, theo tiêu chuẩn ASTM D 1238.

Theo một phương án, hỗn hợp khối và hỗn hợp khối kết tinh có trọng lượng phân tử trung bình khối lượng ( $M_w$ ) nằm trong khoảng từ 10000 đến 2500000 g/mol, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 35000 đến 1000000 và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 50000 đến 300000, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 50000 đến 200000 g/mol.

Hỗn hợp polyme khối kết tinh chứa copolyme mềm (nghĩa là CEP) với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 95% trọng lượng, polyme cứng (nghĩa là CAOP) với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 95% trọng lượng, và copolyme khối với lượng nằm trong khoảng từ 5 đến 99% trọng lượng. Tốt hơn nữa nếu hỗn hợp polyme khối kết tinh chứa copolyme mềm với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 79% trọng lượng, copolyme cứng với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 79% trọng lượng và copolyme khối với lượng nằm trong khoảng từ 20 đến 99% trọng lượng và tốt hơn nữa nếu chứa copolyme mềm với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 49% trọng lượng, copolyme cứng với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 49% trọng lượng và copolyme khối với lượng nằm trong khoảng từ 50 đến 99% trọng lượng. Tỷ lệ % trọng lượng được tính theo tổng trọng lượng của hỗn hợp khối kết tinh. Tổng tỷ lệ % trọng lượng của copolyme mềm, copolyme cứng

và copolyme khối bằng 100%. Theo một phương án, các copolyme khối của hỗn hợp khối kết tinh chứa các khối etylen kết tinh (crystalline ethylene block: CEB) với lượng nằm trong khoảng từ 5 đến 95% trọng lượng và các khối alpha-olefin kết tinh (crystalline alpha-olefin block: CAOB) với lượng nằm trong khoảng từ 95 đến 5% trọng lượng. Các copolyme khối chứa CEB với lượng nằm trong khoảng từ 10% trọng lượng đến 90% trọng lượng và CAOB với lượng nằm trong khoảng từ 90% trọng lượng đến 10% trọng lượng. Tốt hơn nữa nếu các copolyme khối chứa CEB với lượng nằm trong khoảng từ 25 đến 75% trọng lượng và CAOB với lượng nằm trong khoảng từ 75 đến 25% trọng lượng, và đặc biệt tốt hơn nữa nếu chứa CEB với lượng nằm trong khoảng từ 30 đến 70% trọng lượng và CAOB với lượng nằm trong khoảng từ 70 đến 30% trọng lượng. Theo một phương án làm ví dụ, tỷ lệ trọng lượng của CEB với CAOB nằm trong khoảng từ 0,9:1,1 đến 1,1:0,9.

Theo một số phương án, các hỗn hợp khối kết tinh có chỉ số hỗn hợp khối kết tinh (Crystalline Block Composite Index: CBCI) lớn hơn 0 nhưng nhỏ hơn 1,0 và/hoặc 0,9 (ví dụ, nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,8). Theo các phương án khác, CBCI lớn hơn 0,4 và nhỏ hơn 1,0. Theo một số phương án, CBCI nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,9, nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,8, nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,7 hoặc nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,6. Ngoài ra, CBCI có thể nằm trong khoảng từ 0,4 đến 0,8, nằm trong khoảng từ 0,5 đến 0,8, hoặc nằm trong khoảng từ 0,6 đến 0,9. Theo một số phương án, CBCI nằm trong khoảng từ 0,3 đến 0,9, nằm trong khoảng từ 0,3 đến 0,8, hoặc nằm trong khoảng từ 0,5 đến 0,8. Theo các phương án khác, CBCI nằm trong khoảng từ 0,4 đến nhỏ hơn 1,0, nằm trong khoảng từ 0,5 đến nhỏ hơn 1,0, hoặc nằm trong khoảng từ 0,6 đến nhỏ hơn 1,0, nằm trong khoảng từ 0,7 đến nhỏ hơn 1,0, nằm trong khoảng từ 0,8 đến nhỏ hơn 1,0, hoặc nằm trong khoảng từ 0,9 đến nhỏ hơn 1,0.

Hỗn hợp khối kết tinh có thể có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 20% trọng lượng, tốt hơn là từ 2 đến 15% trọng lượng, và tốt hơn nữa là từ 3 đến 10% trọng lượng, tính trên tổng trọng lượng của chế phẩm.

Ngoài hỗn hợp khối kết tinh (CBC), chế phẩm cũng có thể chứa chất đàn

hồi tùy ý, thể này chứa polypropylen hoặc polyetylen. Chất đàn hồi tùy ý có thể là copolyme etylen- $\alpha$ -olefin hoặc copolyme polypropylen- $\alpha$ -olefin (khác với CBC), hoặc copolyme tương tự, hoặc hỗn hợp chứa ít nhất một trong số các chất đàn hồi nêu trên. Ví dụ, chế phẩm cũng có thể chứa chất đàn hồi để tạo độ dẻo cho chế phẩm này.

Các copolyme etylen- $\alpha$ -olefin để sử dụng trong chế phẩm có thể được tạo ra với chất xúc tác một vị trí như chất xúc tác metaloxen hoặc chất xúc tác được không chế về mặt hình học, và thường có điểm nóng chảy thấp hơn 105°C, tốt hơn là thấp hơn 90°C, tốt hơn nữa là thấp hơn 85°C, đặc biệt tốt hơn nữa là thấp hơn 80°C và tốt hơn nữa là thấp hơn 75°C. Điểm nóng chảy được xác định bằng phương pháp đo nhiệt lượng bằng tia quét vi phân (differential scanning calorimetry: DSC) như được mô tả, ví dụ, trong patent Mỹ số 5.783.638. Tốt hơn, nếu  $\alpha$ -olefin là C<sub>3-20</sub>  $\alpha$ -olefin mạch thẳng, mạch nhánh hoặc mạch vòng. Các ví dụ về C<sub>3-20</sub>  $\alpha$ -olefin bao gồm propen, 1-buten, 4-metyl-1-penten, 1-hexen, 1-octen, 1-dexen, 1-dodexen, 1-tetradexen, 1-hexadexen, và 1-octadexen. Các hợp chất  $\alpha$ -olefin cũng có thể có cấu trúc vòng như xyclohexan hoặc xyclopentan, tạo thành  $\alpha$ -olefin như 3-xyclohexyl-1-propen (allyl xyclohexan) và vinyl xyclohexan.

Các copolyme etylen- $\alpha$ -olefin được tạo nhánh đồng nhất làm ví dụ bao gồm etylen/propylen, etylen/buten, etylen/1-hexen, etylen/1-octen, etylen/styren, và hợp chất tương tự. Các trime làm ví dụ bao gồm etylen/propylen/1-octen, etylen/propylen/buten, etylen/buten/1-octen, và etylen/buten/styren. Các copolyme có thể là copolyme ngẫu nhiên hoặc copolyme khối.

Ví dụ về các chất đồng trùng hợp etylen- $\alpha$ -olefin được tạo nhánh đồng nhất có bán trên thị trường có thể sử dụng trong chế phẩm theo sáng chế bao gồm copolyme etylen- $\alpha$ -olefin mạch thẳng, được tạo nhánh đồng nhất (ví dụ, TAFMER® -sản phẩm của công ty Mitsui Petrochemicals Company Limited và Exact™-sản phẩm của công ty ExxonMobil Chemical Company), và các polyme etylen- $\alpha$ -olefin gần như mạch thẳng, được tạo nhánh đồng nhất (ví dụ, polyetylen AFFINITY™ và ENGAGE™, sản phẩm của công ty Dow Chemical Company). Hỗn hợp của các chất đồng trùng hợp bất kỳ trong số các chất đồng trùng hợp này

cũng có thể được sử dụng trong chế phẩm. Hỗn hợp làm ví dụ là AFFINITY™ PL1880G - sản phẩm của công ty Dow Chemical Company.

Copolymer polypropylen- $\alpha$ -olefin có thể chứa polymer trên cơ sở propylen khối hoặc ngẫu nhiên. Chất đàn hồi polypropylen ngẫu nhiên thường chứa các đơn vị có nguồn gốc từ propylen với lượng lớn hơn hoặc bằng 90% mol. Phần còn lại của các đơn vị trong copolymer trên cơ sở propylen này có nguồn gốc từ các đơn vị của ít nhất một  $\alpha$ -olefin.

Tốt hơn, nếu thành phần  $\alpha$ -olefin của copolymer trên cơ sở propylen- $\alpha$ -olefin là etylen (được cho là  $\alpha$ -olefin theo mục đích của sáng chế này) hoặc C<sub>4-20</sub>  $\alpha$ -olefin mạch thẳng, mạch nhánh hoặc mạch vòng. Các ví dụ về C<sub>4-20</sub>  $\alpha$ -olefin bao gồm 1-buten, 4-metyl-1-penten, 1-hexen, 1-octen, 1-dexen, 1-dodexen, 1-tetradexen, 1-hexadexen, và 1-octadexen. Các hợp chất  $\alpha$ -olefin cũng có thể có cấu trúc vòng như cyclohexan hoặc cyclopentan, tạo thành  $\alpha$ -olefin như 3-cyclohexyl-1-propen (allyl cyclohexan) và vinyl cyclohexan. Mặc dù  $\alpha$ -olefin không thuộc nghĩa cổ điển của thuật ngữ này, một số olefin vòng như norbornen và các olefin liên quan, cụ thể là 5-etyliden-2-norbornen, là các  $\alpha$ -olefin và có thể được sử dụng thay cho một số hoặc tất cả các  $\alpha$ -olefin đã mô tả trên đây. Tương tự, styren và các olefin liên quan của nó (ví dụ,  $\alpha$ -methylstyren và hợp chất tương tự) là các  $\alpha$ -olefin theo mục đích của sáng chế này.

Các copolymer trên cơ sở propylen ngẫu nhiên làm ví dụ bao gồm nhưng không chỉ giới hạn ở, propylen/etylen, propylen/1-buten, propylen/1-hexen, propylen/1-octen, và hợp chất tương tự. Các trimer làm ví dụ bao gồm etylen/propylen/1-octen, etylen/propylen/1-buten, và monome etylen/propylen/dien (ethylene/propylene/diene monomer: EPDM).

Theo một phương án, copolymer polypropylen ngẫu nhiên có T<sub>m</sub> cao hơn 120°C, và/hoặc nhiệt nóng chảy lớn hơn 70 J/g (cả hai thông số này đều được xác định bằng phương pháp DSC) và tốt hơn là, nhưng không nhất thiết, được xác định bằng phương pháp xúc tác Ziegler-Natta.

Theo phương án khác, chất đàn hồi polyolefin là chất đồng trùng hợp

propylen- $\alpha$ -olefin và đặc trưng bởi sự có mặt của trình tự propylen gần như isotactic. Các chất đồng trùng hợp propylen- $\alpha$ -olefin bao gồm chất đàn hồi trên cơ sở propylen (propylene-based elastomer: PBE). Thuật ngữ “trình tự propylen gần như isotactic” để chỉ các trình tự có bộ ba isotactic (mm) được xác định bằng phổ  $^{13}\text{C}$  NMR là lớn hơn 0,85; theo phương án khác, bộ ba này lớn hơn 0,90; theo một phương án khác, bộ ba này lớn hơn 0,92; và theo phương án khác, bộ ba này lớn hơn 0,93. Bộ ba isotactic là đã được biết rõ trong lĩnh vực này và được mô tả, ví dụ, trong patent Mỹ số 5.504.172 và công bố đơn quốc tế số WO 00/01745, thuật ngữ này để chỉ trình tự isotactic theo đơn vị bộ ba trong mạch phân tử copolyme được xác định bằng phổ  $^{13}\text{C}$  NMR.

Copolyme trên cơ sở propylen- $\alpha$ -olefin chứa các đơn vị có nguồn gốc từ propylen và các đơn vị polyme có nguồn gốc từ một hoặc nhiều comonome  $\alpha$ -olefin. Các comonome làm ví dụ được sử dụng để sản xuất copolyme trên cơ sở propylen- $\alpha$ -olefin là  $\alpha$ -olefin có 2 nguyên tử cacbon và  $\alpha$ -olefin có từ 4 đến 10 nguyên tử cacbon; ví dụ, các  $\alpha$ -olefin có 2, 4, 6 và 8 nguyên tử cacbon.

Chất đồng trùng hợp propylen- $\alpha$ -olefin chứa một hoặc nhiều comonome alpha-olefin với lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 40% trọng lượng. Tất cả các giá trị riêng biệt và các khoảng nhỏ hơn nằm trong khoảng từ 1 đến 40% trọng lượng được bao gồm và bộc lộ ở đây. Chất đồng trùng hợp propylen- $\alpha$ -olefin có thể có tốc độ dòng nóng chảy nằm trong khoảng từ 0,1 đến 500 g/10 phút, được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D-1238 (ở nhiệt độ 230°C/2,16kg). Chất đồng trùng hợp propylen- $\alpha$ -olefin có độ kết tinh nằm trong khoảng từ ít nhất 1% trọng lượng (nhiệt nóng chảy ( $H_f$ ) bằng ít nhất 2 J/g) đến 30% trọng lượng ( $H_f$  nhỏ hơn 50 J/g). Chất đồng trùng hợp propylen- $\alpha$ -olefin thường có tỷ trọng nhỏ hơn 0,895 g/cm<sup>3</sup>. Chất đồng trùng hợp propylen- $\alpha$ -olefin này có điểm nóng chảy ( $T_m$ ) thấp hơn 120°C và nhiệt nóng chảy ( $H_f$ ) nhỏ hơn 70 J/g, khi được xác định bằng phương pháp đo nhiệt lượng bằng tia quét vi phân (DSC) như được mô tả trong patent Mỹ số 7.199.203. Chất đồng trùng hợp propylen- $\alpha$ -olefin có sự phân bố trọng lượng phân tử (molecular weight distribution: MWD), được xác định bằng cách chia trọng lượng phân tử trung bình theo khối lượng cho trọng lượng phân tử

trung bình theo số lượng ( $M_w/M_n$ ) là nhỏ hơn hoặc bằng 3,5; hoặc nhỏ hơn hoặc bằng 3,0; hoặc nằm trong khoảng từ 1,8 đến 3,0.

Các chất đồng trùng hợp propylen- $\alpha$ -olefin này còn được mô tả trong các patent Mỹ số 6.960.635 và 6.525.157, toàn bộ nội dung của các tài liệu này được đưa vào đây bằng cách viện dẫn. Các chất đồng trùng hợp propylen- $\alpha$ -olefin này là sản phẩm bán trên thị trường của công ty Dow Chemical Company, với tên thương mại là VERSIFY™, hoặc là sản phẩm bán trên thị trường của công ty ExxonMobil Chemical Company, với tên thương mại là Vistamaxx™.

Elastome tùy ý có thể được sử dụng trong chế phẩm với lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 50% trọng lượng, tốt hơn nếu lượng này nằm trong khoảng từ 2 đến 30% trọng lượng, tính trên tổng trọng lượng của chế phẩm.

#### Chất lưu hóa

Chế phẩm theo sáng chế còn chứa chất lưu hóa là chất được dùng để tạo liên kết ngang của chế phẩm. Chất lưu hóa là chất phản ứng đa chức bất kỳ có khả năng phản ứng với nhựa chứa axit carboxylic. Các ví dụ bao gồm các hợp chất chứa hydroxyl đa chức như etylen glycol, các amin đa chức như trietylen tetramin và các epoxy đa chức như nhựa epoxy bisphenol A. Được quan tâm nhất về mặt thương mại là các amin và epoxy đa chức. Các ví dụ minh họa về chất lưu hóa amin bao gồm trietylen tetramin, metylen dianilin, và hỗn hợp của guanidin và hexametylen diamin carbamat. Hỗn hợp của guanidin và hexametylen diamin carbamat là các phương án được ưu tiên của amin. Ví dụ về mặt thương mại của hợp chất lưu hóa trên cơ sở amin là Diak™ #1, sản phẩm của công ty E. I. du Pont de Nemours and Company. Các ví dụ minh họa về chất lưu hóa epoxy bao gồm nhựa epoxy bisphenol A, 3,4 epoxy xyclohexyl metyl-3,4-epoxy xyclohexyl carboxylat, và các copolyme olefin chứa nhóm oxiran. Các copolyme olefin chứa nhóm oxiran là được ưu tiên. Ví dụ về các monome chứa oxiran không no có khả năng copolyme hóa với olefin là glycidyl acrylat, glycidyl metacrylat, và chất tương tự, hoặc hỗn hợp của chúng. Glycidyl acrylat hoặc glycidyl metacrylat có thể được copolyme hóa với olefin trong thiết bị phản ứng dạng ống và/hoặc dạng

nồi hấp gốc tự do ở áp suất cao hoặc được ghép trên hợp chất ghép copolyme trên cơ sở olefin. Một hoặc nhiều, tốt hơn là một, hợp chất ghép được ghép vào polyme olefin. Copolyme có thể là trime và có thể chứa cả axit carboxylic không no cũng như dẫn xuất của axit carboxylic không no, ngoài polyolefin.

Hàm lượng của hợp chất được ghép trong chất lưu hóa là nằm trong khoảng từ 2 đến 20% trọng lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 3 đến 15% trọng lượng, so với tổng trọng lượng của chất lưu hóa (nghĩa là copolyme olefin được ghép).

Quá trình ghép có thể được khơi mào bằng cách phân hủy chất khơi mào để tạo thành các gốc tự do, bao gồm các hợp chất chứa azo, carboxylic peroxyaxit và peroxyeste, alkyl hydroperoxit, và dialkyl và diaxyl peroxit, ngoài các chất khác. Nhiều hợp chất trong số các hợp chất này và các đặc tính của chúng đã được mô tả (xem tài liệu: J. Branderup, E. Immergut, E. Grulke, eds. "Polymer Handbook," 4th ed., Wiley, New York, 1999, Section II, pp. 1-76.). Polyme olefin chứa oxiran được copolyme hóa từ các chất đã liệt kê trên đây. Thuật ngữ "polyme olefin" để chỉ polyme etylen, polyme trên cơ sở propylen, hỗn hợp của các polyme etylen khác nhau, hỗn hợp của các polyme trên cơ sở propylen khác nhau hoặc hỗn hợp của ít nhất một polyme etylen và ít nhất một polyme trên cơ sở propylen. Tốt hơn, nếu polyme olefin có độ kết tinh nằm trong khoảng từ 5 đến 75% trọng lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 10 đến 30% trọng lượng.

Polyme olefin có thể là polyme đồng nhất etylen hoặc propylen hoặc chất đồng trùng hợp của propylen và ít nhất một  $C_4$ - $C_{20}$ - $\alpha$ -olefin và/hoặc  $C_4$ - $C_{18}$ -diolefin. Tốt hơn, nếu polyme etylen là chất đồng trùng hợp của etylen và ít nhất một  $C_3$ - $C_{20}$ - $\alpha$ -olefin và/hoặc  $C_4$ - $C_{18}$ -diolefin. Tốt nhất, nếu polyme etylen là chất đồng trùng hợp của etylen và  $C_3$ - $C_{20}$ - $\alpha$ -olefin có tỷ trọng tối đa bằng 0,902 g/cm<sup>3</sup>. Khi được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ "chất đồng trùng hợp" để chỉ các polyme được điều chế bằng cách polyme hóa ít nhất hai loại monome khác nhau. Do đó, thuật ngữ chung chất đồng trùng hợp này bao gồm các copolyme, thường được dùng để chỉ các polyme được điều chế từ hai thành phần monome khác nhau, và các polyme được điều chế từ nhiều hơn hai monome khác nhau.



Chất đồng trùng hợp có thể chất đồng trùng hợp ngẫu nhiên hoặc chất đồng trùng hợp khối.

Các  $\alpha$ -olefin được ưu tiên có từ 4 đến 10 nguyên tử cacbon, trong đó 1-buten, 1-hexen, 4-metyl-1-penten và 1-octen được ưu tiên nhất. Các diolefin được ưu tiên là isopren, butadien, 1,4-pentadien, 1,4-hexadien, 1,5-hexadien, 1,7-octadien, 1, 9-decadien, dicyclopentadien, metylen-norbornen, và 5-etyliden-2-norbornen. Các chất đồng trùng hợp có thể chứa các comonome khác như  $C_2$ - $C_{20}$  monome không no loại axetylen.

Chỉ số dòng nóng chảy ( $I_2$ ) của chất lưu hóa nằm trong khoảng từ 0,5 đến 25 g/10 phút, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 đến 15 g/10 phút, khi được xác định ở nhiệt độ 190°C và 2,16 kg theo tiêu chuẩn ASTM D 1238. Ví dụ,  $I_2$  nằm trong khoảng từ 1 đến 10 g/10 phút và/hoặc từ 3 đến 7 g/10 phút.

Lượng chất lưu hóa nằm trong khoảng từ 1 đến 20% trọng lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 3 đến 15% trọng lượng và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 4 đến 10% trọng lượng, tính trên tổng trọng lượng của chế phẩm. Chất tương hợp và chất lưu hóa có thể có mặt trong chế phẩm với tỷ lệ nằm trong khoảng từ 0,8:1,2 đến 1,2:0,8 và/hoặc từ 0,9:1,1 đến 1,1:0,9.

#### Chế phẩm

Chế phẩm theo sáng chế có thể còn chứa các chất phụ gia khác như chất trợ tháo khuôn, chất chống oxy hóa, chất chống ozon, chất tạo màu, chất ổn định nhiệt, chất ổn định tử ngoại, chất phụ gia trượt, chất độn gia cường, chất độn dẫn điện, các sợi, chất hoạt động bề mặt, hoặc chất tương tự.

Theo một phương án của phương pháp sản xuất chế phẩm này, các thành phần được trộn lẫn nóng chảy hoặc trộn lẫn hòa tan trong thiết bị mà ở đó các thành phần được tác dụng lực cắt, lực kéo và/hoặc kéo giãn. Phương pháp trộn lẫn nóng chảy là được ưu tiên. Việc trộn lẫn nóng chảy có thể được tiến hành trong các thiết bị mà trong đó các lực nêu trên được tác dụng vào chế phẩm bằng (được tác dụng bởi) một trục vít, nhiều trục vít, các trục vít ăn khớp quay đồng thời hoặc quay ngược chiều, các trục vít không ăn khớp quay đồng thời hoặc quay ngược

chiều, các trục vít chuyển động tịnh tiến qua lại, các trục vít có chốt, thùng có chốt, trục lăn, con trượt, các rôto dạng xoắn, hoặc tổ hợp bao gồm ít nhất một trong số các phương án nêu trên.

Việc trộn liên quan đến các lực nêu trên có thể được tiến hành trong các thiết bị như máy ép đùn có một hoặc nhiều trục vít, máy trộn Buss, Henschel, helicon, Haake Rheomix, máy trộn Ross, Banbury, máy nghiền lăn, các máy đúc như máy đúc áp lực, máy tạo hình trong chân không, máy đúc thổi, hoặc máy tương tự, hoặc tổ hợp bao gồm ít nhất một trong số các máy nêu trên. Tốt hơn, nếu việc trộn được tiến hành trong máy Banbury hoặc máy Haake Rheomix và sau đó chế phẩm được đúc áp lực hoặc đúc ép.

Như đã nêu trên đây, trong quá trình trộn, chế phẩm được gia nhiệt đến nhiệt độ mà khi đó quá trình lưu hóa diễn ra. Sự lưu hóa ngắn (hóa cứng) diễn ra trong quá trình nghiền chế phẩm. Khoảng thời gian để trộn cũng đủ để tạo ra thể lưu hóa có các đặc tính thích hợp. Theo một phương án, chế phẩm được gia nhiệt đến nhiệt độ cao hơn 150°C, tốt hơn là cao hơn 170°C, và tốt hơn nữa là cao hơn 190°C trước khi bắt đầu trộn chế phẩm này. Lượng trộn tùy thuộc vào lượng nguyên liệu chứa trong thiết bị trộn và được tiến hành trong khoảng thời gian dài hơn 5 phút, tốt hơn là dài hơn 10 phút và tốt hơn là dài hơn 15 phút. Việc xử lý nhiệt sau khi trộn cũng có thể được tiến hành đối với chế phẩm.

Theo một phương án, chế phẩm khi trộn được đúc thành sản phẩm có hình dạng mong muốn. Sau đó, sản phẩm đúc thu được được xử lý nhiệt sau khi trộn để lưu hóa thêm. Việc xử lý nhiệt này có thể được tiến hành bằng cách sử dụng phương pháp dẫn lưu, đối lưu hoặc bức xạ. Việc xử lý nhiệt có thể được tiến hành sau khi bố trí lớp phủ là sơn trên sản phẩm. Việc xử lý nhiệt bao gồm tổ hợp của bước bức xạ và đối lưu là được ưu tiên. Quá trình bức xạ có thể bao gồm bức xạ viba và/hoặc bức xạ tần số radio.

Theo một phương án, chế phẩm có thể được sử dụng làm một phần của vật liệu dạng lớp. Lớp thứ nhất chứa chế phẩm này có thể được đúc. Lớp thứ hai và/hoặc thứ ba được bố trí trên mặt đối diện của lớp thứ nhất có thể được đúc hoặc ép đùn riêng biệt. Sau đó, lớp thứ hai và/hoặc lớp thứ ba được bố trí trên mặt

đổi diện của lớp thứ nhất để tạo ra vật liệu dạng lớp. Theo một phương án, vật liệu dạng lớp này có thể được sản xuất bằng cách ép đùn đồng thời.

Theo một phương án làm ví dụ, trong quá trình tạo ra vật liệu dạng lớp, chế phẩm dùng làm mỗi lớp tương ứng được nạp vào các thiết bị ép đùn riêng biệt. Các chế phẩm từ các thiết bị ép đùn tương ứng này được nạp vào một khuôn và được ép đùn đồng thời để tạo ra màng nhiều lớp. Sau đó, màng được ép đùn đồng thời này có thể được thổi hoặc đúc để tạo ra sản phẩm (có độ dày mong muốn) từ màng nhiều lớp. Theo một phương án, màng nhiều lớp sau khi được ép đùn đồng thời được cán mỏng trong máy nghiền lăn có hai hoặc nhiều trục.

Chế phẩm được bộc lộ ở đây có lợi ở chỗ các sản phẩm được sản xuất từ chế phẩm này có tính chống xây xát và chống xước. Chúng có các tính chất cơ học và độ dẻo tốt, có thể sử dụng trong lĩnh vực ô tô.

Chế phẩm được bộc lộ ở đây và phương pháp sản xuất sản phẩm từ chế phẩm này được minh họa trong các ví dụ không làm giới hạn sau đây.

### **Ví dụ thực hiện sáng chế**

#### **Điều chế hỗn hợp khối kết tinh**

Hỗn hợp khối kết tinh (CBC) 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. Thiết bị phản ứng thứ nhất có thể tích khoảng 12 galon (45,4 lít) trong khi thiết bị phản ứng thứ hai có thể tích khoảng 26 galon (98,4 lít). Mỗi thiết bị phản ứng là thiết bị thủy lực hoàn toàn và được vận hành ở điều kiện trạng thái ổn định. Các monome, dung môi, chất xúc tác, chất đồng xúc tác-1, chất đồng xúc tác-2, và CSA-1 chảy vào thiết bị phản ứng thứ nhất theo các điều kiện xử lý được nêu trong Bảng 1. Sau đó, các chất trong thiết bị phản ứng thứ nhất, như được mô tả trong Bảng 1 dưới đây, chảy vào thiết bị phản ứng thứ hai được bố trí nối tiếp với thiết bị phản ứng thứ nhất. Chất xúc tác bổ sung, chất đồng xúc tác-1, và chất đồng xúc tác-2 được cho thêm vào thiết bị phản ứng thứ hai. Bảng 2 dưới đây thể hiện các đặc tính phân tích của CBC.

Cụ thể, chất xúc tác-1 ([rel-2',2''-(1R,2R)-1,2-

xylcohexanediylbis(metylenoxy- $\kappa$ O)] bis[3-(9H-carbazol-9-yl)-5-metyl[1,1'-biphenyl]-2-olato- $\kappa$ O]](2-)]dimetyl-hafini) và chất đồng xúc tác-1, hỗn hợp của các muối metyldi(C<sub>14-18</sub> alkyl)amoni của tetrakis(pentafluorophenyl)borat, được điều chế bằng phản ứng của trialkylamin mạch dài (Armeen™ M2HT, sản phẩm của Akzo-Nobel, Inc.), HCl và Li[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], như được bộc lộ về cơ bản trong patent Mỹ số 5.919.983, Ví dụ 2, được mua từ công ty Boulder Scientific và được sử dụng mà không cần tinh chế thêm.

CSA-1 (dietyl kẽm hoặc DEZ) và chất đồng xúc tác-2 (metylalumoxan được cải biến (MMAO)) được mua từ công ty Akzo Nobel và được sử dụng mà không cần tinh chế thêm.

Dung môi dùng cho phản ứng polyme hóa là hỗn hợp hydrocacbon (ISOPAR®E) có thể mua từ công ty ExxonMobil Chemical Company và được tinh chế qua các tầng rây phân tử 13-X trước khi sử dụng.

Theo Bảng 1, các điều kiện của quy trình sản xuất CBC được thể hiện.

Bảng 1

| Điều kiện                                      | Thiết bị phản ứng thứ nhất | Thiết bị phản ứng thứ hai |
|------------------------------------------------|----------------------------|---------------------------|
| Thiết bị phản ứng điều chỉnh nhiệt độ (°C)     | 118                        | 110                       |
| Tốc độ nạp dung môi (pao/giờ)                  | 145                        | 145                       |
| Tốc độ nạp propylen (pao/giờ)                  | 2,3                        | 31                        |
| Tốc độ nạp etylen (pao/giờ)                    | 27,8                       | 0                         |
| Nồng độ propylen trong thiết bị phản ứng (g/l) | 1,04                       | 2,03                      |
| Dòng chất xúc tác (pao/giờ)                    | 1,16                       | 0,95                      |
| Nồng độ chất xúc tác (ppm)                     | 5                          | 200                       |
| Dòng chất đồng xúc tác-1 (pao/giờ)             | 1,50                       | 0,93                      |
| Dòng chất đồng xúc tác-2 (pao/giờ)             | 0,91                       | 0                         |
| Dòng DEZ (pao/giờ)                             | 1,10                       | 0                         |
| Năng suất (pao/giờ)                            | 29                         | 31                        |

Theo Bảng 2 dưới đây, CBC thu được có các tính chất sau.

Bảng 2

|         | MFR<br>(230°C<br>/<br>2,16<br>kg) | Tỷ lệ<br>%<br>trọng<br>lượng<br>PP khi<br>tách<br>bằng<br>phươn<br>g pháp<br>HTLC | Mw<br>Kg/mo<br>l | Mw/M<br>n | Tổng<br>tỷ lệ<br>%<br>trọng<br>lượng<br>g C <sub>2</sub> | Tm<br>(°C)<br>Đỉnh<br>1<br>(Đỉnh<br>2) | Tc<br>(°C)<br>) | Entalp<br>y nóng<br>chảy<br>(J/g) | Tg<br>(°C<br>) |
|---------|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------|-----------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------|-----------------|-----------------------------------|----------------|
| CB<br>C | 3,6                               | 13,2                                                                              | 146              | 2,76      | 46,7                                                     | 130<br>(114)                           | 97              | 126                               | -11            |

Các phương pháp xác định chất của polyme, phần bản luận về các phương pháp được sử dụng này cũng có thể được tìm thấy, ví dụ, trong patent Mỹ số 8.785.554.

Tốc độ dòng nóng chảy (MFR) được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D-1238 (230°C; 2,16 kg). Kết quả được thể hiện theo g/10 phút.

Sự phân bố trọng lượng phân tử (MWD) được xác định bằng cách sử dụng phương pháp sắc ký thẩm gel (Gel Permeation Chromatography: GPC). Cụ thể, các phép đo GPC thông thường được sử dụng để xác định trọng lượng phân tử trung bình khối lượng (Mw) và trọng lượng phân tử trung bình số lượng (Mn) của polyme, và để xác định MWD (được tính theo Mw/Mn). Các mẫu được phân tích bằng thiết bị GPC ở nhiệt độ cao (Polymer Laboratories, Inc. model PL220). Phương pháp này sử dụng tiêu chuẩn hiệu chỉnh đa năng đã biết rõ, dựa trên khái niệm về thể tích thủy động lực, và việc hiệu chỉnh được thực hiện bằng cách sử dụng chất chuẩn là polystyren (PS) có sự phân bố trọng lượng phân tử hẹp, cùng với 4 cột A hỗn hợp có thể tích 20μm (cột A hỗn hợp chứa gel PL, sản phẩm của công ty Agilent (trước đây là công ty Polymer Laboratory Inc.)) vận hành với

nhệt độ của hệ thống bằng 140°C. Các mẫu được điều chế với nồng độ “2mg/ml” trong dung môi 1,2,4-triclobenzen. Tốc độ dòng bằng 1,0 ml/phút, và thể tích bơm mẫu là 100 microlit.

Như đã bàn luận, việc xác định trọng lượng phân tử được suy luận bằng cách sử dụng chất chuẩn là polystyren có sự phân bố trọng lượng phân tử hẹp (sản phẩm của công ty Laboratories) kết hợp với thể tích giải hấp của chúng. Trọng lượng phân tử polyetylen tương đương được xác định bằng cách sử dụng hệ số Mark-Houwink thích hợp đối với polyetylen và polystyren (như được Williams và Ward mô tả trong tài liệu: Journal of Polymer Science, Polyme Letters, Vol. 6, (621) 1968) để thu được công thức sau:

$$M_{\text{polyetylen}} = a * (M_{\text{polystyren}})^b.$$

Trong công thức này,  $a = 0,4316$  và  $b = 1,0$  (như được mô tả trong tài liệu của Williams và Ward, J. Polym. Sc., Polym. Let., 6, 621 (1968)). 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.

Phương pháp đo nhiệt lượng bằng tia quét vi phân (DSC) được sử dụng để xác định độ kết tinh trong các polyme. 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 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 -60°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 lần hai ( $T_m$  cực đại), và nhiệt độ kết tinh ( $T_c$ ) được xác định theo đường cong làm nguội thứ nhất ( $T_c$  cực đại).

Phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân  $^{13}\text{C}$  (Nuclear Magnetic Resonance: NMR) được thực hiện bằng cách sử dụng các mẫu được điều chế bằng cách cho khoảng 2,7g hỗn hợp của tetracloetan- $\text{d}_2$ /orthodiclobenzen với tỷ lệ 50/50 nghĩa là 0,025M trong crom axetylaxetonat (chất hồi phục) vào 0,21g mẫu trong 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  $150^\circ\text{C}$ . Thu được số liệu bằng cách sử dụng phổ kế Bruker 400 MHz được trang bị đầu dò Cryo Bruker Dual DUL ở nhiệt độ cao. Thu được các số liệu bằng cách sử dụng 320 lần chuyển tiếp cho mỗi tệp dữ liệu, độ trễ lặp xung là 7,3 giây (độ trễ 6 giây + thời gian thu nhận 1,3 giây), góc lật bằng  $90^\circ$ , và ngắt bằng cách tác dụng xung ngược lên đầu nối của với nhiệt độ của mẫu bằng  $125^\circ\text{C}$ . Tất cả các phép đo được thực hiện trên các mẫu ở chế độ khóa, không quay. Các mẫu được làm đồng nhất ngay trước khi gắn vào bộ đổi mẫu NMR được gia nhiệt ( $130^\circ\text{C}$ ), và được để cân bằng nhiệt trong đầu dò trong 15 phút trước khi thu nhận số liệu. Hàm lượng comonome trong hỗn hợp polyme khối kết tinh được xác định bằng cách sử dụng kỹ thuật này.

Phương pháp sắc ký lỏng ở nhiệt độ cao (High Temperature Liquid Chromatography: HTLC) được thực hiện theo các phương pháp được bộc lộ trong patent Mỹ số 8.076.147 và công bố đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số 2011-152499, cả hai tài liệu này được đưa vào đây bằng cách viện dẫn. 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, Spain.

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-methylphenol (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  $160^\circ\text{C}$ . 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.

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 công 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 0,01 ml/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 2 ml 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. Lấp 2 vòng có thể tích 60 $\mu$ l trên van chuyển mạch có 10 cổng. Tải 30 $\mu$ 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 là được 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 duy trì. Giá trị IR so với thời gian 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. Thu được 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 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.

Tính thành phần của hỗn hợp khối kết tinh là tổng tỷ lệ % trọng lượng propylen từ mỗi thành phần trong polyme theo Công thức 1 để thu được tổng tỷ lệ % trọng lượng của propylen và/hoặc etylen (của polyme toàn phần). Công thức tính cân bằng khối lượng này có thể được dùng để định lượng lượng PP và PE có mặt trong copolyme khối. Công thức tính cân bằng khối lượng này cũng có thể được sử dụng để định lượng lượng PP và PE trong hỗn hợp hai thành phần hoặc được mở rộng đến hỗn hợp ba thành phần hoặc n thành phần. Đối với hỗn hợp khối kết tinh, tổng lượng PP hoặc PE chứa trong các khối có mặt trong khối và các polyme PP và PE không liên kết.

$$Wt \% C3_{Overall} = w_{PP}(wt\%C3_{PP}) + w_{PE}(wt\%C3_{PE}) \quad \text{Công thức 1}$$

trong đó

$w_{PP}$  = tỷ lệ theo trọng lượng của PP trong polyme

$w_{PE}$  = tỷ lệ theo trọng lượng của PE trong polyme

$wt\%C3_{PP}$  = tỷ lệ % trọng lượng của propylen trong thành phần PP hoặc khối

$wt\%C3_{PE}$  = tỷ lệ % trọng lượng của propylen trong thành phần PE hoặc khối.

Cần lưu ý rằng tốt hơn nếu tổng tỷ lệ % trọng lượng của propylen ( $C_3$ ) được xác định từ phương pháp  $C^{13}$  NMR hoặc một số phương pháp xác định thành phần khác là tổng lượng  $C_3$  có mặt trong polyme toàn phần. Tỷ lệ % trọng lượng của propylen trong khối PP ( $wt\%C3_{PP}$ ) được thiết lập bằng 100 hoặc giá trị đã biết khác từ điểm nóng chảy theo phương pháp DSC của nó, phương pháp NMR, hoặc phương pháp đánh giá thành phần khác, giá trị này có thể được đưa vào vị trí của nó. Tương tự, tỷ lệ % trọng lượng của propylen trong khối PE ( $wt\%C3_{PE}$ ) được thiết lập bằng 100 hoặc giá trị đã biết khác từ điểm nóng chảy theo phương pháp DSC của nó, phương pháp NMR, hoặc phương pháp đánh giá thành phần khác, giá trị này có thể được đưa vào vị trí của nó

Chỉ số hỗn hợp khối kết tinh (CBCI) được xác định dựa trên phương pháp được thể hiện trong Bảng 3 dưới đây. Cụ thể, CBCI cho kết quả đánh giá lượng copolyme khối trong hỗn hợp khối kết tinh với giả thiết rằng tỷ lệ của CEB với

CAOB trong copolyme hai khối là giống như tỷ lệ của etylen kết tinh với alpha-olefin kết tinh trong toàn bộ hỗn hợp khối kết tinh. Giả thiết này là đúng đối với các copolyme khối olefin thông kê này với điều kiện là động học chất xúc tác riêng rẽ và cơ chế polyme hóa để tạo ra hai khối bằng sự xúc tác chuyển mạch như được mô tả trong bản mô tả này. Sự phân tích CBCI này cho thấy rằng lượng PP tách được là nhỏ hơn nếu polyme là hỗn hợp đơn của polyme đồng nhất propylen (trong ví dụ này là CAOP) và polyetylen (trong ví dụ này là CEP). Do đó, phần polyetylen chứa lượng thích hợp của propylen mà lượng này sẽ không có mặt nếu polyme là hỗn hợp đơn của polypropylen và polyetylen. Để tính lượng “propylen thêm” này, tiến hành tính sự cân bằng khối lượng để ước tính lượng CBCI theo lượng của các phần polypropylen và polyetylen và tỷ lệ % trọng lượng propylen có mặt trong mỗi phần này được tách bằng phương pháp sắc ký lỏng ở nhiệt độ cao (high temperature liquid chromatography: HTLC).

CBCI tính được được thể hiện trong Bảng 3 sau đây:

Bảng 3

| Dòng # | Biến số                                            | Nguồn                | CBC1   |
|--------|----------------------------------------------------|----------------------|--------|
| 1      | Tổng tỷ lệ % trọng lượng C3                        | Xác định được        | 53,3   |
| 2      | Tỷ lệ % trọng lượng C3 trong polyme/ khối PP       | Xác định được        | 99,0   |
| 3      | Tỷ lệ % trọng lượng C3 trong polyme/khối PE        | Xác định được        | 10,0   |
| 4      | Tỷ lệ theo trọng lượng PP (trong khối hoặc polyme) | Công thức 2 dưới đây | 0,487  |
| 5      | Tỷ lệ theo trọng lượng PE (trong khối hoặc polyme) | 1-dòng 4             | 0,514  |
|        | Phân tích bằng phương pháp tách HTLC               |                      |        |
| 6      | Tỷ lệ theo trọng lượng PP tách được                | Xác định được        | 0,132  |
| 7      | Tỷ lệ theo trọng lượng của phần PE                 | Xác định được        | 0,868  |
| 8      | Tỷ lệ % trọng lượng C3 trong phần PE               | Công thức 4 dưới đây | 46,350 |
| 9      | Tỷ lệ theo trọng lượng hai khối-PP trong phần PE   | Công thức 6          | 0,408  |

|    |                                               |                         |       |
|----|-----------------------------------------------|-------------------------|-------|
|    |                                               | dưới đây                |       |
| 10 | Tỷ lệ theo trọng lượng của PE trong phần PE   | 1-dòng 10               | 0,592 |
| 11 | Tỷ lệ theo trọng lượng hai khối trong phần PE | 10/dòng 4               | 0,840 |
| 12 | Chỉ số hỗn hợp khối kết tinh (CBCI)           | Công thức 7<br>dưới đây | 0,729 |

Theo Bảng 3 trên đây, trước tiên, chỉ số hỗn hợp khối kết tinh (CBCI) được xác định bằng cách tính tổng tỷ lệ % trọng lượng propylen từ mỗi thành phần trong polyme theo Công thức 1 dưới đây, từ đó thu được tổng tỷ lệ % trọng lượng, như được bàn luận trên đây đối với phương pháp hiệu chỉnh thành phần của hỗn hợp khối kết tinh. Cụ thể, công thức tính cân bằng khối lượng là như sau:

$$Wt\%C3_{Overall} = w_{PP}(wt\%C3_{PP}) + w_{PE}(wt\%C3_{PE}) \quad \text{Công thức 1}$$

trong đó

$w_{PP}$  = tỷ lệ theo trọng lượng của PP trong polyme

$w_{PE}$  = tỷ lệ theo trọng lượng của PE trong polyme

$wt\%C3_{PP}$  = tỷ lệ % trọng lượng của propylen trong thành phần PP hoặc khối

$wt\%C3_{PE}$  = tỷ lệ % trọng lượng của propylen trong thành phần PE hoặc khối

Để tính tỷ lệ của PP với PE trong hỗn hợp khối kết tinh:

Dựa vào Công thức 1, tổng tỷ lệ theo trọng lượng của PP có mặt trong polyme có thể được tính bằng cách sử dụng Công thức 2 theo sự cân bằng khối lượng của tổng lượng C3 xác định được trong polyme này. Theo cách khác, cũng có thể ước lượng theo sự cân bằng khối lượng của lượng monome và comonome đã sử dụng trong quá trình polyme hóa. Nói chung, lượng này là lượng PP và PE có mặt trong polyme, bất kể nó có mặt trong các thành phần không liên kết hoặc trong copolyme hai khối hay không. Để trộn thuận tiện, tỷ lệ theo trọng lượng của PP và tỷ lệ theo trọng lượng của PE tương ứng với lượng riêng biệt của polyme PP và PE có mặt. Đối với hỗn hợp khối kết tinh, giả sử rằng tỷ lệ theo trọng lượng

của PP với PE cũng tương ứng với tỷ lệ khối trung bình giữa PP và PE có mặt trong copolyme khối thống kê này.

$$w_{PP} = \frac{wt\%C3_{Overall} - wt\%C3_{PE}}{wt\%C3_{PP} - wt\%C3_{PE}} \quad \text{Công thức 2}$$

trong đó

$w_{PP}$  = tỷ lệ theo trọng lượng của PP có mặt trong polyme toàn phần

$wt\%C3_{PP}$  = tỷ lệ % trọng lượng của propylen trong thành phần PP hoặc khối

$wtC3_{PE}$  = tỷ lệ % trọng lượng của propylen trong thành phần PE hoặc khối

Để ước tính lượng khối trong hỗn hợp khối kết tinh, áp dụng các công thức từ 3 đến 5, và lượng PP chiết được là lượng được xác định bằng phương pháp phân tích HTLC được dùng để xác định lượng polypropylen có mặt trong copolyme hai khối. Lượng tách được hoặc chiết được đầu tiên trong phương pháp phân tích HTLC là 'PP không liên kết' và thành phần của nó là đại diện của khối cứng PP có mặt trong copolyme hai khối. Bằng cách thay thế toàn bộ tỷ lệ % trọng lượng C3 của polyme toàn phần ở phía bên trái của Công thức 3, và tỷ lệ theo trọng lượng của PP (chiết được bằng phương pháp HTLC) và tỷ lệ theo trọng lượng của PE (tách được bằng phương pháp HTLC) vào phía bên phải của công thức 3, tỷ lệ % trọng lượng của C3 trong phần chiết PE có thể được tính bằng cách sử dụng Công thức 4 và 5. Phần PE được mô tả là phần được tách từ PP không liên kết và chứa hai khối và PE không liên kết. Thành phần của PP tách được được cho là bằng tỷ lệ % trọng lượng propylen trong khối iPP như đã mô tả trước đó.

$$wt\%C3_{Overall} = w_{PP\text{ isolated}}(wt\%C3_{PP}) + w_{PE\text{-fraction}}(wt\%C3_{PE\text{-fraction}}) \quad \text{Công thức 3}$$

$$wt\%C3_{PE\text{-fraction}} = \frac{wt\%C3_{Overall} - w_{PP\text{ isolated}}(wt\%C3_{PP})}{w_{PE\text{-fraction}}} \quad \text{Công thức 4}$$

$$w_{PE\text{-fraction}} = 1 - w_{PP\text{ isolated}} \quad \text{Công thức 5}$$

trong đó

$w_{PP\text{ isolated}}$  = tỷ lệ theo trọng lượng của PP chiết được bằng phương pháp HTLC

$w_{PE-fraction}$  = tỷ lệ theo trọng lượng của PE tách được bằng phương pháp HTLC, chứa hai khối và PE không liên kết

$w_{t\%C3PP}$  = tỷ lệ % trọng lượng của propylen trong PP; lượng này cũng bằng lượng propylen có mặt trong khối PP và trong PP không liên kết

$w_{t\%C3PE-fraction}$  = tỷ lệ % trọng lượng của propylen trong phần PE tách được bằng phương pháp HTLC

$w_{t\%C3Overall}$  = tổng tỷ lệ % trọng lượng propylen trong polyme toàn phần

Lượng tỷ lệ % trọng lượng C3 trong phần polyetylen thu được bằng phương pháp HTLC là lượng propylen có mặt trong phần copolyme khối, có nghĩa là cao hơn lượng có mặt trong 'polyetylen không liên kết'. Để tính lượng propylen 'bổ sung' có mặt trong phần polyetylen, cách duy nhất để có lượng PP có mặt trong phần này chính là mạch polyme PP cần được liên kết với mạch polyme PE (hoặc sẽ được tách với tỷ lệ PP được tách bằng phương pháp HTLC). Do đó, khối PP vẫn được hấp thụ bằng khối PE cho đến khi tỷ lệ PE được tách ra.

Lượng PP có mặt trong hai khối được tính bằng cách sử dụng Công thức 6.

$$w_{PP-diblock} = \frac{w_{t\%C3PE-fraction} - w_{t\%C3PE}}{w_{t\%C3PP} - w_{t\%C3PE}} \quad \text{Công thức 6}$$

trong đó

$w_{t\%C3PE-fraction}$  = tỷ lệ % trọng lượng của propylen trong phần PE tách được bằng phương pháp HTLC (Công thức 4)

$w_{t\%C3PP}$  = tỷ lệ % trọng lượng của propylen trong thành phần PP hoặc khối (đã xác định trên đây)

$w_{t\%C3PE}$  = tỷ lệ % trọng lượng của propylen trong thành phần PE hoặc khối (đã xác định trên đây)

$w_{PP-diblock}$  = tỷ lệ theo trọng lượng của PP trong hai khối được tách bằng phần PE theo phương pháp HTLC

Lượng hai khối có mặt trong phần PE này có thể được ước tính bằng cách giả sử rằng tỷ lệ khối PP với khối PE là bằng tổng tỷ lệ của PP với PE có mặt trong polyme toàn phần. Ví dụ, nếu tổng tỷ lệ của PP với PE bằng 1:1 trong polyme toàn phần, cũng giả sử rằng tỷ lệ của PP với PE trong hai khối bằng 1:1.

Do đó, tỷ lệ theo trọng lượng của hai khối có mặt trong phần PE sẽ là tỷ lệ theo trọng lượng của PP trong hai khối ( $w_{PP-diblock}$ ) nhân với hai. Cách khác để tính là chia tỷ lệ theo trọng lượng của PP trong hai khối ( $w_{PP-diblock}$ ) cho tỷ lệ theo trọng lượng của PP trong polyme toàn phần (Công thức 2).

Để ước tính thêm lượng hai khối có mặt trong polyme toàn phần, lượng ước tính được của hai khối trong phần PE được nhân với tỷ lệ theo trọng lượng của phần PE xác định được từ HTLC. Để ước tính chỉ số hỗn hợp khối kết tinh, lượng copolyme hai khối được xác định bằng Công thức 7. Để ước tính chỉ số CBCI, tỷ lệ theo trọng lượng của hai khối trong phần PE tính được bằng cách sử dụng Công thức 6 được chia cho tổng tỷ lệ theo trọng lượng của PP (như được tính theo Công thức 2) và sau đó nhân với tỷ lệ theo trọng lượng của phần PE. Giá trị của CBCI có thể nằm trong khoảng từ 0 đến 1, trong đó 1 sẽ tương ứng với 100% hai khối và 0 sẽ tương ứng với vật liệu như hỗn hợp truyền thống hoặc copolyme ngẫu nhiên.

$$CBCI = \frac{w_{PP-diblock}}{w_{PP}} \cdot w_{PE-fraction} \quad \text{Công thức 7}$$

trong đó

$w_{PP-diblock}$  = tỷ lệ theo trọng lượng của PP trong hai khối được tách bằng phần PE theo phương pháp HTLC (Công thức 6)

$w_{PP}$  = tỷ lệ theo trọng lượng của PP trong polyme

$w_{PE-fraction}$  = tỷ lệ theo trọng lượng của PE tách được bằng HTLC, chứa hai khối và PE không liên kết (Công thức 5)

Ví dụ, nếu polyme iPP-PE (nghĩa là khối polypropylen isotactic và khối propylen-etylen) chứa tổng cộng là 53,3% trọng lượng C3 và được điều chế trong điều kiện để sản xuất PE polyme với 10% trọng lượng C3 và polyme iPP chứa 99% trọng lượng C3, tỷ lệ theo trọng lượng của PP và PE tương ứng nằm trong khoảng từ 0,487 đến 0,514 (khi được tính bằng cách sử dụng Công thức 2).

Điều chế các chế phẩm làm ví dụ

Bảng 4 thể hiện chi tiết các vật liệu được sử dụng trong các chế phẩm làm ví dụ.

Bảng 4

| Vật liệu                   | Mô tả                                                                                                                                                                         |
|----------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| CBC                        | Copolymer khối EP/iPP đã bàn luận trên đây (tỷ lệ khoảng 50/50, 90% C2 trong EP, MFR 3,6)                                                                                     |
| LOTADER®<br>AX8840         | Copolymer glycidyl metacrylat etylen, MI* = 5 g/10 phút (ở nhiệt độ 190°C và 2,16 kg, theo tiêu chuẩn ASTM D 1238), 8% GMA, thu được từ Arkema                                |
| AMPLIFY™<br>IO 3801        | Ionome etylen, được trung hòa bằng natri, MI* = 1,3 g/10 phút (ở nhiệt độ 190°C và 2,16 kg, tiêu chuẩn ASTM D 1238), hàm lượng axit acrylic bằng 8,8% trước khi làm trung hòa |
| PP H110-02N<br>(“PP H110”) | Homo polypropylen (PP), MFR = 2 g/10 phút (ở nhiệt độ 230°C và 2,16 kg, theo tiêu chuẩn ASTM D 1238), thu được Braskem                                                        |
| PP D221,00<br>(“PP D221”)  | Homo PP, MFR = 35 g/10 phút (ở nhiệt độ 230°C và 2,16 kg, theo tiêu chuẩn ASTM D 1238), thu được từ Braskem                                                                   |
| Irganox® B225              | Chất chống oxy hóa (sản phẩm của BASF)                                                                                                                                        |

Việc trộn lẫn các thành phần polyme được thực hiện trên máy trộn Haake Rheomix 3000 với tốc độ quay 50 vòng/phút (revolutions per minute: rpm). Mô men quay cuối của máy trộn Haake được thể hiện trong Bảng 5 dưới đây. Mô men quay cuối được thay đổi ít nhất khi chế phẩm chứa Lotader® 8840. Các nguyên liệu ban đầu được trộn khô trước khi cho vào máy trộn. Cụ thể, các nguyên liệu ban đầu được trộn khô trước khi cho vào máy trộn, với tổng khối lượng là 200 gam. Máy trộn được gia nhiệt sơ bộ đến nhiệt độ 190°C và việc trộn được tiến hành trong 5 phút sau khi con trượt được siết chặt. Lượng của mỗi thành phần trong các Bảng từ 5 đến 8 được tính theo phần trọng lượng.

Theo Bảng 5, Ví dụ thực hiện từ 1 đến 3 và các Ví dụ so sánh từ A đến D được thực hiện theo các chế phẩm sau:



Bảng 5

| Các ví dụ         | PP D221 | PP H110 | AMPLIFY™<br>IO 3801 | CBC | Lotader®<br>8840 | Irganox®<br>B225 | Mô men quay cuối để trộn Haake (gf) |
|-------------------|---------|---------|---------------------|-----|------------------|------------------|-------------------------------------|
| Ví dụ thực hiện 1 | 26,4    | --      | 61,6                | 6,0 | 6,0              | 0,2              | 3100                                |
| Ví dụ thực hiện 2 | 44,0    | --      | 44,0                | 6,0 | 6,0              | 0,2              | 2800                                |
| Ví dụ thực hiện 3 | 35,2    | --      | 52,8                | 6,0 | 6,0              | 0,2              | 3200                                |
| Ví dụ so sánh A   | 30,0    | --      | 70,0                | --  | --               | 0,2              | 2481                                |
| Ví dụ so sánh B   | 28,2    | --      | 65,8                | 6,0 | --               | 0,2              | 2436                                |
| Ví dụ so sánh C   | 28,2    | --      | 65,8                | --  | 6,0              | 0,2              | 3200                                |
| Ví dụ so sánh D   | --      | 55,8    | 30,0                | --  | 6,0              | 0,2              | 3200                                |

Trong Bảng 6 và Bảng 7 dưới đây, chế phẩm theo các Ví dụ thực hiện từ 1 đến 3 và các Ví dụ so sánh từ A đến E được đánh giá theo các đặc tính sau:

Bảng 6

|         | PP<br>D221 | PP<br>H110 | AMPLIFY™<br>IO 3801 | CBC | Lotader®<br>8840 | Irganox®<br>B225 | Tính chống<br>xước/xây xát<br>ban đầu | Độ<br>cứng<br>(Shore<br>D) | Môđun<br>2% (psi) | Độ dẻo<br>(inso*pao<br>lực) | Độ giãn<br>dài giới<br>hạn<br>(%) |
|---------|------------|------------|---------------------|-----|------------------|------------------|---------------------------------------|----------------------------|-------------------|-----------------------------|-----------------------------------|
| Ví dụ 1 | 26,4       | --         | 61,6                | 6,0 | 6,0              | 0,2              | E                                     | 53,4                       | 38827             | 2,7                         | 19,2                              |
| Ví dụ 2 | 44,0       | --         | 44,0                | 6,0 | 6,0              | 0,2              | D                                     | 60,8                       | 56158             | 19,9                        | 113                               |
| Ví dụ 3 | 35,2       | --         | 52,8                | 6,0 | 6,0              | 0,2              | D                                     | 59,2                       | 52255             | 10,5                        | 67                                |
| Ví dụ A | 30,0       | --         | 70,0                | --  | --               | 0,2              | E                                     | 54,7                       | 32679             | 1,3                         | 13,6                              |
| Ví dụ B | 28,2       | --         | 65,8                | 6,0 | --               | 0,2              | E                                     | 53,8                       | 35210             | 6,7                         | 58,6                              |
| Ví dụ C | 28,2       | --         | 65,8                | --  | 6,0              | 0,2              | E                                     | 55,0                       | 36473             | 0,6                         | 6,5                               |
| Ví dụ D | --         | 55,8       | 30,0                | --  | 6,0              | 0,2              | A                                     | 57,1                       | 65149             | 18                          | 89                                |
| Ví dụ E | PP D221    |            |                     |     |                  |                  | A                                     | 68,8                       | 108406            | 2,1                         | 8,2                               |

Bảng 7

|         | PP<br>D221 | AMPLIFY™<br>IO 3801 | CBC | Lotader<br>® 8840 | Irganox®<br>B225 | Độ bám dính với<br>lớp nền PP D221 |
|---------|------------|---------------------|-----|-------------------|------------------|------------------------------------|
| Ví dụ 1 | 26,4       | 61,6                | 6,0 | 6,0               | 0,2              | Rất tốt, không có<br>sự tách lớp   |
| Ví dụ 2 | 44,0       | 44,0                | 6,0 | 6,0               | 0,2              | Rất tốt, không có<br>sự tách lớp   |
| Ví dụ 3 | 35,2       | 52,8                | 6,0 | 6,0               | 0,2              | Rất tốt, không có<br>sự tách lớp   |
| Ví dụ A | 30,0       | 70,0                | --  | --                | 0,2              | Kém, có sự tách<br>lớp             |
| Ví dụ B | 28,2       | 65,8                | 6,0 | --                | 0,2              | Kém, có sự tách<br>lớp             |
| Ví dụ C | 28,2       | 65,8                | --  | 6,0               | 0,2              | Rất tốt, không có<br>sự tách lớp   |

Chế phẩm theo các Ví dụ thực hiện 1, 2, và 3 có tổ hợp các đặc tính của mỗi đặc tính trong số tính chống xước/sây sật được cải thiện, độ dai khi kéo tốt, và độ bám dính tốt với lớp nền polypropylen (PP) làm bằng PP D221. Liên quan đến độ bám dính với lớp nền PP, thử nghiệm chứng minh độ bám dính giữa các

lớp và khi sản xuất của các vật liệu dạng lớp cụ thể, cụ thể là giữa các chế phẩm theo sáng chế và lớp nền PP. Chế phẩm theo Ví dụ so sánh A có tính chống xước/sây sát tốt nhưng có độ dẻo kém và độ bám dính với PP kém. Chế phẩm theo Ví dụ so sánh B có tính chống xước/sây sát tốt và độ dẻo hợp lý nhưng độ bám dính với PP kém. Chế phẩm theo Ví dụ so sánh C có tính chống xước/sây sát và độ bám dính với PP tốt nhưng có độ dẻo kém. Chế phẩm theo Ví dụ so sánh D cho thấy rằng thu được tính chống xước/sây sát kém khi lượng ionome giảm đi và lượng propylen tăng lên. Chế phẩm theo Ví dụ so sánh E có tính chống xước/sây sát kém và độ dẻo kém. Không bị giới hạn bởi lý thuyết, giả thuyết rằng đối với chế phẩm theo các Ví dụ thực hiện từ 1 đến 3, sự đảo pha sau khi lưu hóa của thành phần ionome tạo ra pha polypropylen liên tục chứa các vùng ionome được tạo liên kết ngang, nhờ đó cải thiện độ bám dính với lớp nền polypropylen. Giả thuyết thêm rằng CBC có thể có tác dụng làm chất tương hợp để cải thiện độ dai khi kéo trong các chế phẩm theo Ví dụ thực hiện bằng cách tạo ra tính tương hợp giữa ionome và polypropylen trong các chế phẩm.

Từ Bảng 6, có thể thấy rằng chế phẩm theo các Ví dụ thực hiện từ 1 đến 3 có độ dẻo lớn hơn 2,2 inso\*paolực, giá trị này lớn hơn độ dẻo của các ví dụ so sánh không chứa CBC. Các chế phẩm này cũng có độ giãn dài khi kéo giới hạn và môđun cát tuyến 2% tăng lên, khi so sánh với các chế phẩm so sánh không chứa CBC. Ngoài ra, các chế phẩm chứa ionome với lượng nằm trong khoảng từ 40 đến 65% trọng lượng có độ cứng Shore D nằm trong khoảng từ 55 đến 63. Hơn nữa, có thể thấy từ Bảng 7 rằng chế phẩm theo các Ví dụ thực hiện từ 1 đến 3 có độ bám dính tốt hơn với lớp nền PP so với các chế phẩm so sánh không chứa Lotader® 8840.

Độ cứng được xác định theo độ cứng Shore D. Các phép đo được thực hiện trong khoảng thời gian 15 giây.

Các thử nghiệm tính chống xước/sây sát được tiến hành với thiết bị thử nghiệm tính chống xước/sây sát Ford 5 Finger trong đó có năm đầu nhọn hình cầu để tạo vết xước có kích thước 0,5mm được sử dụng để thử nghiệm và tải trọng tĩnh tiêu chuẩn có thể thay đổi trong khoảng từ 1,38 đến 11,03 Newton (N) bằng

cách cho thêm các tấm tải trọng. Tốc độ tạo các vết xước được kiểm soát bằng máy bơm không khí nén và bằng khoảng 100 mm/s. Tải trọng mà khi đó quan sát được vết xước được ghi lại. “A” là ký hiệu cho tải trọng nhỏ nhất và “E” là ký hiệu cho tải trọng lớn nhất. Các mẫu được xử lý và thử nghiệm trong môi trường được kiểm soát ở nhiệt độ 23°C và độ ẩm 50%. Bảng 8 thể hiện các tải trọng khác nhau được sử dụng cho thử nghiệm tính chống xước/sây sát Ford 5 Finger.

Bảng 8

|               |                 |
|---------------|-----------------|
| #A—140,8 gam  | #A—1,38 Newton  |
| #B—278,5 gam  | #B—2,73 Newton  |
| #C—554,9 gam  | #C—5,44 Newton  |
| #D—693,3 gam  | #D—6,78 Newton  |
| #E—1124,3 gam | #E—11,03 Newton |

Đặc tính ứng suất-biến dạng theo ứng suất đơn trục xác định được bằng cách sử dụng các mẫu kéo tế vi ASTM D1708. Chiều dài đo của các mẫu là 22mm và các mẫu được kéo giãn bằng thiết bị Instron với tỷ lệ 554% trong một phút ở nhiệt độ 23°C. Độ bền kéo và độ giãn dài khi đứt được ghi lại theo giá trị trung bình của 5 mẫu. Các tấm dùng cho thử nghiệm mẫu kéo tế vi được tạo ra bằng cách đúc ép bằng cách sử dụng máy ép Tetrahedron. Polyme được làm nóng chảy trước ở nhiệt độ 190°C trong 1 phút với lực 5 kilo pao và sau đó được ép trong 5 phút với lực 30 kilo pao và sau đó được tôi trong bể nước đá. Độ dày tấm danh định bằng 2,9mm.

Các tấm đã gắn kết các mặt với nhau được dùng để thử nghiệm lực bám dính theo kiểu bóc tách kiểu chữ T. Các chế phẩm dùng cho thử nghiệm này được thể hiện trong Bảng 7. Theo Bảng 7, mỗi chế phẩm được sản xuất ở dạng vật liệu dạng lớp bằng cách gắn kết nóng chảy hai tấm được đúc ép để tạo ra cặp gắn kết mà sau đó được thử nghiệm. Tấm đúc ép dùng để gắn kết nóng chảy có độ dày 1mm được cắt từ mẫu thử nghiệm bóc tách bằng cách sử dụng khuôn và tách ra để thử nghiệm. Tốt hơn, nếu tất cả các mẫu để thử nghiệm bóc tách không có vùng gắn kết sao cho lực bám dính thực (ví dụ, lực bám dính ở mặt phân cách ở mỗi gắn kết) có thể được xác định. Cũng tốt hơn nếu lực bám dính bị ảnh hưởng bởi

lực uốn của mẫu ở mức tối thiểu. Do đó, độ dày bằng 1-mm được chọn để làm cân bằng giữa việc làm giảm đến mức tối thiểu mức độ kéo lớp này trong khi thử nghiệm bóc tách (điều này cần tăng độ dày mẫu đến mức tối đa) và làm giảm đến mức tối thiểu lực uốn các lớp này (điều này cần làm giảm độ dày mẫu đến mức tối thiểu).

Việc chuẩn bị mẫu được mô tả chi tiết như sau:

Bước thứ nhất: các tấm riêng biệt được đúc ép ở nhiệt độ 190°C với áp lực 25000 psi (172,4 Mpa) trong 5 phút.

Bước thứ hai: xếp chồng các cặp tấm đúc được trong bước thứ nhất và đúc lại ở nhiệt độ 190°C với áp lực tiếp xúc 200 psi (1,4 MPa) trong 10 phút.

Bước thứ ba: các tấm đã gắn kết được xử lý trong môi trường theo tiêu chuẩn ASTM trong 48 giờ trước khi thử nghiệm bóc tách. Các tấm đã gắn kết được cắt thành các dải 25mm có chiều dài 250mm, bằng máy đột dập NAEF® có cạnh dài khoảng 75mm.

Phương pháp thử nghiệm bóc tách kiểu chữ T: phương pháp thử nghiệm này được sử dụng để xác định độ bền tróc ở góc 180° đối với màng đã được bóc tách sơ bộ một phần với tốc độ kéo căng không đổi bằng 254 mm/phút. Tất cả các phép đo được tiến hành ở nhiệt độ trong phòng được kiểm soát ở 23°C. Các dải được kẹp và bóc tách bằng thiết bị INSTRON Model 1122, sản phẩm của công ty INSTRON-MET Corporation. Thiết bị INSTRON được vận hành với các dụng cụ kẹp khí nén, tách hai cạnh của mẫu ở góc 180°, để lại vùng đã gắn kết ở góc 90° với mỗi cạnh, bắt đầu từ khoảng cách ban đầu giữa hai dụng cụ kẹp bằng khoảng 50mm, và sử dụng tốc độ tách không đổi bằng 254 mm/phút. Mỗi mẫu được kéo 75mm. Đường cong ứng suất-biến dạng được ghi lại đối với 5 cặp mẫu độc lập. Tải trọng cực đại trung bình được ghi lại theo độ bám dính trung bình giữa mốc đánh dấu khi bắt đầu bóc tách và điểm cuối khi tải trọng cao nhất và được tính trung bình. Các kết quả được thể hiện trong Bảng 7 trên đây.

## YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chế phẩm chứa polyme trên cơ sở propylen bao gồm:

polyme trên cơ sở propylen;

ionome polyme etylen;

chất lưu hóa là chất tạo liên kết ngang và có khả năng phản ứng với ionome polyme etylen; và

chất tương hợp là hỗn hợp khối kết tinh bao gồm các thành phần:

(1) polyme etylen kết tinh,

(2) polyme alpha-olefin kết tinh có nguồn gốc từ C<sub>3-10</sub> α-olefin, và

(3) copolyme khối chứa khối etylen kết tinh với lượng nằm trong khoảng từ 10 đến 90% trọng lượng, khối này chứa ít nhất 85% trọng lượng đơn vị có nguồn gốc từ etylen và khối alpha-olefin kết tinh với lượng nằm trong khoảng từ 10 đến 90% trọng lượng, khối này chứa ít nhất 90% trọng lượng đơn vị có nguồn gốc từ C<sub>3-10</sub> α-olefin; trong đó chế phẩm này được lưu hóa trong quá trình nghiền ở nhiệt độ cao hơn 170°C và trong đó chế phẩm đã lưu hóa có độ dẻo nằm trong khoảng từ 2 đến 15 inso\*pao lực, môđun cát tuyến 2% nằm trong khoảng từ 35000 đến 55000 psi (từ 241,3MPa đến 379,2 MPa) và độ cứng Shore D nằm trong khoảng từ 55 đến 63

2. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó polyme trên cơ sở propylen được chọn từ polyme polypropylen đồng nhất, copolyme polypropylen ngẫu nhiên, copolyme polypropylen có độ bền va đập, polypropylen có độ bền va đập cao, polypropylen có độ bền nóng chảy cao, polypropylen isotactic, polypropylen syndiotactic, hoặc hỗn hợp chứa ít nhất một trong số các polypropylen nêu trên và trong đó polyme trên cơ sở propylen có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 20 đến 90% trọng lượng, tính trên tổng trọng lượng của chế phẩm.

3. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó ionome polyme etylen chứa copolyme etylen của axit acrylic được trung hòa bằng muối kim loại và trong đó ionome polyme

etylen có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 20 đến 90% trọng lượng, tính trên tổng trọng lượng của chế phẩm.

4. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó hỗn hợp copolyme khối kết tinh có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 20% trọng lượng, tính trên tổng trọng lượng của chế phẩm.

5. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó chế phẩm này còn chứa chất đàn hồi; và trong đó chất đàn hồi này là copolyme etylen- $\alpha$ -olefin được tạo nhánh đồng nhất, copolyme trên cơ sở propylen- $\alpha$ -olefin, hoặc hỗn hợp chứa ít nhất một trong số các chất đàn hồi nêu trên và trong đó chất đàn hồi này có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 50% trọng lượng, tính trên tổng trọng lượng của chế phẩm.

6. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó chất lưu hóa được chọn từ nhóm bao gồm a) hợp chất chứa oxiran; b) nhựa epoxy bisphenol A hoặc nhựa epoxy vòng béo; c) copolyme của monome chứa đơn vị oxiran và monome olefin; d) copolyme glycidyl metacrylat-olefin; e) hợp chất amin; f) hỗn hợp của guanidin và hexametylen diamin carbamat; g) trietylen tetramin; h) metylen dianilin và g) hỗn hợp của chúng.

7. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó polyme trên cơ sở propylen có mặt với lượng nhỏ hơn lượng ionome polyme etylen.

8. Sản phẩm được sản xuất từ chế phẩm chứa polyme trên cơ sở propylen theo điểm 1.

9. Phương pháp đúc chế phẩm polyme trên cơ sở propylen bao gồm các bước: nghiền chế phẩm chứa polypropylen, ionome polyme etylen, chất tương hợp để tương hợp polypropylen với ionome, và chất lưu hóa, chất tương hợp này là hỗn hợp khối kết tinh bao gồm các thành phần:

- (1) polyme etylen kết tinh,
- (2) polyme alpha-olefin kết tinh có nguồn gốc từ C<sub>3-10</sub> α-olefin, và
- (3) copolyme khối chứa khối etylen kết tinh với lượng nằm trong khoảng từ 10 đến 90% trọng lượng, khối này chứa ít nhất 85% trọng lượng đơn vị có nguồn gốc từ etylen và khối alpha-olefin kết tinh với lượng nằm trong khoảng từ 10 đến 90% trọng lượng, khối này chứa ít nhất 90% trọng lượng đơn vị có nguồn gốc từ C<sub>3-10</sub> α-olefin;

lưu hóa ionome trong quá trình nghiền; trong đó trong quá trình nghiền, nhiệt độ cao hơn 170°C và trong đó chế phẩm đã lưu hóa có độ dẻo nằm trong khoảng từ 2 đến 15 inso\*pao lực, môđun cát tuyến 2% nằm trong khoảng từ 35000 đến 55000 psi (từ 241,3MPa đến 379,2 MPa) và độ cứng Shore D nằm trong khoảng từ 55 đến 63; và  
đúc chế phẩm này.