



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0033178

(51)^{2006.01} **B32B 27/36**; B05D 3/02; B05D 7/00; (13) **B**
C09D 133/00; C08L 23/12; C08L 53/00;
C09D 109/06; B05D 1/02; C08J 7/04

(21) 1-2017-00107

(22) 23/06/2014

(86) PCT/CN2014/080543 23/06/2014

(87) WO 2015/196342 30/12/2015

(45) 25/09/2022 414

(43) 25/05/2017 350A

(73) DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (US)

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

(72) TAO HAN (CN); JEFFREY C. MUNRO (US); LISA S. MADENJIAN (US); HONG YANG (CN).

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

(54) VẬT PHẨM ĐƯỢC SƠN

(57) Sáng chế đề cập đến vật phẩm được sơn bao gồm lớp sơn lót ở giữa lớp nền và lớp sơn, trong đó lớp nền là sản phẩm của chế phẩm tạo lớp nền chứa copolyme khối của olefin và polyme polypropylen có tỷ trọng nằm trong khoảng từ 0,89g/cm³ đến 0,92g/cm³. Lớp nền này không chứa (1) chất dẻo hóa trên cơ sở phtalat, (2) polyme chứa halogen, và (3) các đơn vị polyme nhỏ có thể thôi nhiễm và có nguồn gốc từ monome styren.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến vật phẩm được sơn bao gồm lớp sơn lót ở giữa lớp nền và lớp sơn, và lớp nền này được tạo ra bằng cách sử dụng chế phẩm trên cơ sở polyolefin.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Polyvinyl clorua (polyvinyl chloride: PVC) mềm được sử dụng rộng rãi để sản xuất các vật phẩm như đồ chơi, giày dép, sản phẩm gia công mặt định hình, lớp bề mặt của bảng dụng cụ, đồ nội thất, đồ thể thao và vật phẩm tương tự. Mọi quan tâm trong các ứng dụng này là sự thay thế PVC mềm bằng vật liệu được cho là thân thiện hơn với môi trường. Đặc biệt là đối với các đồ chơi dùng cho trẻ nhỏ, cần có vật liệu thay thế PVC mềm mà không chứa các thành phần, ví dụ, chất dẻo hóa trên cơ sở phthalat, mà sẽ thôi nhiễm hay nói cách khác là phát tán ra khỏi vật phẩm trong điều kiện sử dụng bình thường. Ngoài ra, các vật liệu thay thế cho PVC này phải có khả năng sơn được bằng lớp sơn lót (ví dụ, bước cần được thực hiện trong quá trình sản xuất trước đây có sử dụng lớp sơn lót) và mà không cần bước xử lý bề mặt khác, trong khi vẫn tạo ra độ cứng Shore A mong muốn cho vật phẩm tạo thành.

Các lớp nền polyolefin như lớp nền polypropylen đã được đề xuất. Tuy nhiên, do năng lượng bề mặt thấp và không có nhóm chức (có tính phân cực), việc phủ lớp phủ bề mặt (lớp sơn) cho các lớp nền polyolefin là công việc khó khăn và nhược điểm này dẫn đến việc thể đàn hồi polyolefin ít được chọn để sản xuất đồ chơi có thể sơn được. Việc cải thiện khả năng sơn được của lớp nền polyme thường được thực hiện bằng cách sử dụng các phương pháp xử lý sơ bộ bề mặt như xử lý bằng plasma, xử lý bằng ngọn lửa, xử lý bằng cách phóng điện, xử lý bằng chùm ion hoặc electron, khắc ăn mòn hóa học, và khử dầu mỡ bằng dung môi. Tuy nhiên, các phương pháp xử lý sơ bộ bề mặt này có nhiều nhược điểm. Ví dụ, phương pháp khử dầu mỡ bằng dung môi có thể tạo ra độ bám dính không đủ. Ngoài ra, việc ghép khối hoặc trộn lẫn với các thành phần phân cực như polyuretan có thể làm gia tăng hữu hiệu tính chất bám dính của bề mặt polyolefin dẻo nhiệt (thermoplastic polyolefine: TPO), nhưng các công nghệ ghép làm tăng thêm chi phí. Hơn nữa, phương pháp xử lý bằng plasma tạo ra sự gia tăng hiệu quả tạm thời trong việc xử lý bề mặt nhưng phương pháp này không hữu hiệu đối với các vật phẩm ba chiều. Do đó, cần tạo ra hợp chất TPO có độ bám dính tốt với sơn có các lớp sơn lót, mà không cần xử lý bề mặt hoặc sử dụng các thành phần phân cực.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề xuất vật phẩm được sơn bao gồm lớp sơn lót ở giữa lớp nền và lớp sơn, trong đó lớp nền là sản phẩm của chế phẩm tạo lớp nền chứa copolyme khối của olefin và polyme polypropylen có tỷ trọng nằm trong khoảng từ $0,89\text{g/cm}^3$ đến $0,92\text{g/cm}^3$. Lớp nền này không chứa (1) chất dẻo hóa trên cơ sở phtalat, (2) polyme chứa halogen, và (3) các đơn vị polyme nhỏ có thể thôi nhiễm và có nguồn gốc từ monome styren.

Mô tả chi tiết sáng chế

Các lớp nền được tạo ra bằng cách sử dụng chế phẩm chứa polyolefin có thể được sử dụng với các hệ sơn khác nhau (lớp sơn lót, lớp sơn nền, lớp sơn, lớp sơn cuối/lớp sơn bóng). Đã phát hiện được rằng khi sử dụng hệ sơn trên cơ sở lớp sơn lót, lớp nền được tạo ra bằng cách sử dụng copolyme khối của olefin (olefin block copolymer: OBC) và polypropylen tạo ra cả độ bám dính của sơn và độ bền mài mòn rất tốt. Ví dụ, lớp phủ bề mặt hoàn thiện (ví dụ, bề mặt ngoài cùng của vật phẩm được sơn) có độ bám dính của sơn rất tốt (nghĩa là điểm số bằng 0 theo tiêu chuẩn ISO 2409, trong đó điểm 0 là điểm đánh giá tốt nhất và điểm 5 là điểm đánh giá kém nhất) và có độ bền với sự tách lớp gắn kết (nghĩa là có thể vượt qua 10 chu trình của thử nghiệm mài mòn bằng tẩy).

Theo các phương án, chế phẩm để tạo ra lớp nền chứa copolyme khối của olefin (như copolyme của etylen và ít nhất một trong số các alpha-olefin khác như propylen, buten, octen, v.v.) và polypropylen (như ít nhất một trong số các chất polyme đồng nhất polypropylen (homopolymer polypropylene: hPP), copolyme polypropylen có độ bền va đập (impact copolymer polypropylen: ICP), và copolyme polypropylen ngẫu nhiên (random copolymer polypropylen: RCPP). Ví dụ, copolyme khối của olefin là copolyme của etylen và C_{3-20} alpha-olefin. Copolyme khối của olefin có thể bao gồm các đơn vị khác biệt về mặt hóa học được ghép nối giữa các đầu đối với nhóm chức etylen và nhóm chức C_{3-20} alpha-olefin được polyme hóa.

Ví dụ, chế phẩm để tạo ra lớp nền có thể chủ yếu bao gồm các hợp chất tạo ra copolyme khối của olefin (ví dụ, hỗn hợp polyme bao gồm copolyme khối của olefin và các polyme có cùng thành phần với copolyme khối của olefin) và polypropylen. Chế phẩm để tạo ra lớp nền chứa copolyme khối của olefin với lượng nằm trong khoảng từ 5% trọng lượng đến 95% trọng lượng (ví dụ, nằm trong khoảng từ 10% trọng lượng đến 90% trọng lượng, 15% trọng lượng đến 85% trọng lượng, 20% trọng lượng đến 80% trọng lượng, v.v.) và polypropylen với lượng nằm trong khoảng từ 5%

trọng lượng đến 95% trọng lượng (ví dụ, nằm trong khoảng từ 10% trọng lượng đến 90% trọng lượng, 15% trọng lượng đến 85% trọng lượng, 20% trọng lượng đến 80% trọng lượng, v.v.). Theo một phương án được lấy làm ví dụ, chế phẩm để tạo ra lớp nền chứa polypropylen với lượng ít nhất 15% trọng lượng và/hoặc ít nhất 19% trọng lượng và copolyme khối của olefin với lượng ít nhất 15% trọng lượng và/hoặc ít nhất 19% trọng lượng. Ví dụ, chế phẩm để tạo ra lớp nền chứa polypropylen với lượng ít nhất 19% trọng lượng và copolyme khối của olefin với lượng nhỏ hơn 81% trọng lượng.

Chế phẩm để tạo ra lớp nền có thể không chứa nhựa polyetylen (nhưng polyetylen có thể có mặt trong copolyme khối của olefin và/hoặc thành phần copolyme khối của olefin chứa copolyme khối của olefin này). Chế phẩm để tạo ra lớp nền có thể tùy ý chứa ít nhất một chất phụ gia. Các chất phụ gia làm ví dụ bao gồm chất độn (như CaCO_3 , bột talc, và silic oxit), chất làm trơn (như PDMS và erucamit), chất ổn định, chất trợ gia công, chất tạo màu, chất nhuộm, thuốc nhuộm, hạt vi cầu giãn nở được, hạt vi cầu bằng thủy tinh, chất tạo bột, chất làm chậm ngọn lửa, chất tương hợp, và chất phụ gia mà một người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này đã biết để sử dụng trong việc tạo ra các lớp nền có khả năng sơn được. Polyolefin được ghép MAH, silyl hóa, etylen etyl acrylat, etylen metyl acrylat, etylen vinyl axetat (hoặc các copolyme của chúng) có thể được thêm vào làm chất tương hợp. Lớp nền có thể được tạo ra bằng cách sử dụng phương pháp đúc áp lực, ép đùn, hoặc phương pháp khác bất kỳ để tạo ra chi tiết đúc.

Việc xử lý lớp sơn lót được tiến hành để xử lý bề mặt trước khi sơn lớp nền trên cơ sở polypropylen. Lớp sơn lót được sử dụng với lớp nền có thể là, ví dụ, lớp phủ của lớp sơn lót polypropylen clo hóa (chlorinated polypropylen: CPP). Ví dụ, lớp sơn lót CPP có thể ở ngay giữa lớp nền trên cơ sở copolyme khối của olefin/polypropylen và lớp sơn. Lớp sơn lót có thể được phủ bằng các phương pháp thông thường như phun, phết hoặc nhúng. Lớp sơn lót có thể được gắn kết với cả lớp sơn và copolyme khối của olefin hoặc polypropylen trong lớp nền, nhờ đó tạo ra cấu trúc ba thành phần nguyên khối với lớp sơn làm phần ngoài của cấu trúc và lớp nền làm phần bên trong. Lớp sơn có thể được phủ bằng các phương pháp thông thường như phun, phết hoặc nhúng. Ví dụ, lớp sơn lót có thể được tạo bởi chế phẩm sơn trên cơ sở styren-etylen-butylen-styren (styrene-ethylene-butylene-styrene: SEBS) và/hoặc styrene-butylen-styren (styrene-butylene-styrene: SBS) và/hoặc sơn acrylic hoặc sơn được cải biến bằng acrylic (như các chế phẩm được dùng để sơn chế phẩm trên cơ sở polypropylen). Lớp nền có thể được sơn mà không có bước xử lý bề mặt khác (nghĩa là bước xử lý bề mặt khác với lớp sơn lót) bằng sơn không chứa chất dẻo hóa trên cơ

sở phtalat.

Định nghĩa

Các thuật ngữ “chế phẩm”, “hỗn hợp” và thuật ngữ tương tự có nghĩa là sự trộn lẫn hoặc hỗn hợp của hai hoặc nhiều thành phần. Theo các phương án, sự trộn lẫn hoặc hỗn hợp của các chất bao gồm một ít nhất copolyme khối của olefin và polyme polypropylen và, tùy ý, một hoặc nhiều chất độn hoặc chất phụ gia.

Các thuật ngữ “hỗn hợp”, “hỗn hợp polyme” và thuật ngữ tương tự có nghĩa là hỗn hợp của hai hoặc nhiều thành phần. Hỗn hợp này có thể trộn lẫn được hoặc không trộn lẫn được. Hỗn hợp này có thể có hoặc không ở dạng pha rời. Hỗn hợp này có thể chứa hoặc không chứa một hoặc nhiều cấu hình chính như được xác định bằng phương pháp 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 kỹ thuật này. Các hỗn hợp này bao gồm cả hỗn hợp cơ học được tạo ra bằng cách trộn hai hoặc nhiều thành phần cùng nhau theo phương pháp cơ học bất kỳ, ví dụ, khuấy, trộn đảo, tạo nếp gấp, v.v., và hỗn hợp trộn tại chỗ hoặc hỗn hợp trộn trong bình phản ứng được tạo ra bằng cách tạo hình và/hoặc trộn lẫn các thành phần của hỗn hợp cùng nhau trong quá trình polyme hóa mà trong đó các thành phần polyme được tạo ra.

Thuật ngữ “polyme” có nghĩa là hợp chất polyme được điều chế bằng cách polyme hóa các monome thuộc loại giống nhau hoặc khác nhau.

Thuật ngữ “polyme đồng nhất” có nghĩa là polyme được điều chế bằng cách polyme hóa một loại monome.

Các thuật ngữ “polyme trên cơ sở olefin”, “polyolefin” và thuật ngữ tương tự có nghĩa là polyme chứa lượng chủ yếu là olefin, ví dụ etylen hoặc propylen, so với tổng trọng lượng của polyme này, ở dạng polyme hóa. Ví dụ về các polyme trên cơ sở olefin bao gồm các polyme trên cơ sở etylen và polyme trên cơ sở propylen.

Thuật ngữ “chất dẻo hóa” và các thuật ngữ tương tự có nghĩa là chất phụ gia có thể làm gia tăng độ mềm dẻo và/hoặc làm giảm nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh của polyme, do đó làm gia tăng độ mềm dẻo và cảm giác mềm của vật phẩm được làm từ polyme này. Các chất dẻo hóa được lấy làm ví dụ bao gồm dầu khoáng, abietat, adipat, alkyl sulfonat, azelat, benzoat, cloparafin, xitrat, epoxit, các ete glycol và este của chúng, glutarat, polybuten, rixinoleat, dầu hydrocacbon, isobutytrat, oleat, dẫn xuất pentaerytritol, phosphat, phtalat, este, sebacat, sulfonamit, tri- và pryromelitat, dẫn xuất biphenyl, stearat, difuran dieste, và các polyme chứa flo. Khi được sử dụng, lượng chất dẻo hóa trong hỗn hợp polyme có thể nằm trong khoảng từ 0 đến 15% trọng lượng, 0,5 đến 10% trọng lượng, hoặc từ 1 đến 5% trọng lượng của tổng trọng lượng của hỗn hợp polyme.

Thuật ngữ “chất dẻo hóa trên cơ sở phtalat” và các thuật ngữ tương tự có nghĩa là chất phụ gia trên cơ sở este của axit phtalic hoặc hợp chất tương tự. Các chất dẻo hóa trên cơ sở phtalat được lấy làm ví dụ bao gồm bis(2-ethylhexyl) phtalat, diisononyl phtalat, bis(n-butyl) phtalat, butyl benzyl phtalat và diisodexyl phtalat.

Thuật ngữ “không chứa” và các thuật ngữ tương tự có nghĩa là nếu chế phẩm (như đối với lớp nền hoặc sơn) chứa lượng bất kỳ của chất cụ thể thì lượng chất mà chế phẩm này chứa là nhỏ hơn lượng cho phép theo quy định cụ thể của chính phủ, tiêu chuẩn của khách hàng, hoặc quy định tương tự.

Tốc độ dòng nóng chảy (I_2 , tính theo số gam mẫu nóng chảy trong 10 phút hoặc g/10 phút) của polyme trên cơ sở propylen được xác định theo phương pháp của tiêu chuẩn ASTM D1238 (ở điều kiện nhiệt độ 230°C, 2,16 kilôgam hoặc kg).

Tỷ trọng (gam/xentimet khối hoặc g/cm³) của polyme trên cơ sở propylen được xác định bằng phương pháp theo tiêu chuẩn ASTM D792.

Polyme propylen

Propylen chứa ít nhất một chất trong số polyme đồng nhất polypropylen (hPP), copolyme polypropylen có độ bền va đập (ICP), và copolyme polypropylen ngẫu nhiên (RCPP). Polypropylen này có tỷ trọng nằm trong khoảng từ 0,89g/cm³ đến 0,92g/cm³ (ví dụ, từ 0,900g/cm³ đến 0,915g/cm³, 0,90g/cm³ đến 0,91g/cm³, 0,895g/cm³ đến 0,910g/cm³, v.v.). Các polyme polypropylen có thể có tốc độ dòng nóng chảy (MFR) nằm trong khoảng từ 0,1g/10 phút đến 120g/10 phút (ví dụ, từ 1g/10 phút đến 50g/10 phút, 2g/10 phút đến 30g/10 phút, v.v.). Polypropylen được lấy làm ví dụ bao gồm polyme đồng nhất polypropylen, copolyme polypropylen có độ bền va đập và copolyme polypropylen ngẫu nhiên là sản phẩm của các công ty Braskem, LyondellBasell, LG Chem, hoặc Total Petrochemicals.

Theo các phương án được lấy làm ví dụ, chế phẩm để tạo lớp nền chứa một trong số các chất gồm hPP, ICP, và RCPP với lượng ít nhất 5% trọng lượng, ít nhất 10% trọng lượng, ít nhất 15% trọng lượng, và/hoặc ít nhất 19% trọng lượng. Lượng còn lại có thể là copolyme khối của olefin. Lớp nền này có cả độ bám dính của sơn và độ bền mài mòn tốt.

Copolyme khối của olefin

Các thuật ngữ “copolyme khối của olefin”, “chất đồng trùng hợp đa khối” và “chất đồng trùng hợp đoạn mạch” dùng để chỉ polyme chứa hai hoặc nhiều vùng hoặc đoạn mạch khác biệt về mặt hóa học (được gọi là “khối”), ví dụ, được ghép nối theo cách tuyến tính, nghĩa là polyme chứa các đơn vị khác biệt về mặt hóa học được ghép nối giữa các đầu đối với nhóm chức etylen được polyme hóa, chứ không phải theo kiểu nhô ra hoặc ghép. Các khối này khác nhau về lượng hoặc loại comonome được

kết hợp, tỷ trọng, mức độ kết tinh, kích thước tinh thể tạo thành polyme của chế phẩm này, loại hoặc mức độ cấu trúc (đẳng cấu hoặc xen kẽ), 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, hoặc tính chất hóa học hoặc lý học khác bất kỳ.

So với chất đồng trùng hợp khối của các giải pháp đã biết, kể cả các chất đồng trùng hợp được tạo ra bằng cách cho thêm monome liên tục, các chất xúc tác chảy lỏng, hoặc các kỹ thuật polyme hóa anion, olefin được sử dụng trên thực tế trong các phương án được xác định tính chất theo sự phân bố đặc biệt của cả tính đa phân tán polyme (PDI hoặc M_w/M_n hoặc MWD), sự phân bố theo chiều dài khối, và/hoặc sự phân bố theo số khối, theo một phương án được ưu tiên, do hiệu quả của (các) chất liên kết kết hợp với nhiều chất xúc tác được sử dụng khi điều chế chúng. Các polyme này có thể có PDI nằm trong khoảng từ 1,0 đến 3,5. Cụ thể hơn, khi được tạo ra trong quá trình liên tục, tốt hơn nếu các polyme này có PDI nằm trong khoảng từ 1,7 đến 3,5, 1,8 đến 3, 1,8 đến 2,5, và/hoặc từ 1,8 đến 2,2. Khi được tạo ra trong quá trình theo mẻ hoặc nửa mẻ, tốt hơn nếu các polyme này có PDI nằm trong khoảng từ 1,0 đến 3,5, 1,3 đến 3, 1,4 đến 2,5, và/hoặc từ 1,4 đến 2.

Thuật ngữ "chất đồng trùng hợp đa khối của etylen" có nghĩa là chất đồng trùng hợp đa khối chứa etylen và một hoặc nhiều comonome có thể đồng trùng hợp, trong đó etylen chứa nhiều đơn vị monome được polyme hóa của ít nhất một khối hoặc đoạn mạch trong polyme này (ví dụ, ít nhất 90% mol, ít nhất 95% mol và/hoặc ít nhất 98% mol của khối này). So với tổng trọng lượng của polyme, chất đồng trùng hợp đa khối của etylen có hàm lượng etylen nằm trong khoảng từ 25 đến 97%, 40 đến 96%, 55 đến 95%, và/hoặc từ 65 đến 85%.

Do các đoạn mạch hoặc khối khác biệt tương ứng được tạo ra từ hai hoặc nhiều monome được ghép nối thành mạch polyme đơn, polyme này không thể được tách chiết hoàn toàn bằng cách sử dụng các kỹ thuật chiết chọn lọc chuẩn. Ví dụ, polyme chứa các vùng có độ kết tinh tương đối (đoạn mạch có tỷ trọng cao) và các vùng có mức độ vô định hình tương đối (đoạn mạch có tỷ trọng thấp) không thể được chiết hoặc tách chiết chọn lọc bằng cách sử dụng các dung môi khác nhau. Theo một phương án làm ví dụ, lượng polyme chiết được bằng cách sử dụng ete dialkyl hoặc dung môi alkan là nhỏ hơn 10%, nhỏ hơn 7%, nhỏ hơn 5%, và/hoặc nhỏ hơn 2%, của tổng trọng lượng polyme.

Ngoài ra, tốt hơn nếu các chất đồng trùng hợp đa khối được sử dụng trên thực tế của các phương án có sự phân bố Schutz-Flory điều chỉnh PDI chứ không phải sự phân bố Poisson. Việc sử dụng quá trình polyme hóa được mô tả trong Công bố đơn quốc tế số WO 2005/090427 và patent Mỹ số US 7.608.668 tạo ra sản phẩm có cả sự

phân bố khối đa phân tán cũng như sự phân bố các kích thước khối đa phân tán. Điều này dẫn đến sự tạo ra các sản phẩm polyme có các tính chất vật lý khác biệt và được cải thiện.

Theo một phương án khác, các polyme, đặc biệt là các polyme được tạo ra trong bình phản ứng polyme hóa trong dung dịch liên tục, có sự phân bố chiều dài khối với xác suất lớn nhất. Theo một phương án, các chất đồng trùng hợp đa khối của etylen được xác định là có ít nhất một trong số các đặc tính sau:

(a) Mw/Mn nằm trong khoảng từ 1,7 đến 3,5, ít nhất một điểm nóng chảy T_m tính theo $^{\circ}\text{C}$, và tỷ trọng d tính theo g/cm^3 , trong đó các trị số của T_m và d có mối quan hệ tương ứng theo hệ thức:

$$T_m > -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2, \text{ hoặc}$$

trong đó d nằm trong khoảng từ $0,850\text{g/cm}^3$, hoặc $0,860\text{g/cm}^3$, hoặc $0,866\text{g/cm}^3$, hoặc $0,87\text{g/cm}^3$, hoặc $0,880\text{g/cm}^3$ đến $0,89\text{g/cm}^3$, hoặc $0,91\text{g/cm}^3$, hoặc $0,925\text{g/cm}^3$, và T_m nằm trong khoảng từ 113°C , hoặc 115°C , hoặc 117°C , hoặc 118°C đến 120°C , hoặc 121°C , hoặc 125°C ; và/hoặc

(b) Mw/Mn nằm trong khoảng từ 1,7 đến 3,5, và được đặc trưng bởi nhiệt nóng chảy ΔH tính theo J/g, và đại lượng delta ΔT tính theo $^{\circ}\text{C}$ được xác định là hiệu số nhiệt độ giữa đỉnh DSC cao nhất và đỉnh CRYSTAF cao nhất, trong đó các trị số của ΔT và ΔH có mối quan hệ theo hệ thức sau:

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

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

trong đó đỉnh CRYSTAF được xác định bằng cách sử dụng ít nhất 5% polyme tích lũy, và nếu ít hơn hơn 5% polyme có đỉnh CRYSTAF có thể nhận biết thì nhiệt độ CRYSTAF bằng 30°C ; hoặc

(c) Mức độ hồi phục đàn hồi Re, tính theo tỷ lệ %, với mức độ biến dạng 300% và 1 chu trình được xác định với màng chất đồng trùng hợp etylen/ α -olefin được đúc áp lực, và có tỷ trọng d tính theo g/cm^3 , trong đó các trị số của Re và d đáp ứng mối liên hệ theo hệ thức sau đây khi chất đồng trùng hợp etylen/ α -olefin gần như không chứa pha được tạo liên kết ngang:

$$Re > 1481 - 1629(d); \text{ hoặc}$$

(d) Có tỷ lệ phân tử nóng chảy ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 40°C đến 130°C khi được tách chiết bằng cách sử dụng TREF, khác biệt ở chỗ, lượng này có hàm lượng comonome cao hơn ít nhất 5% mol so với hàm lượng của tỷ lệ chất đồng trùng hợp của etylen ngẫu nhiên nóng chảy ở cùng khoảng nhiệt độ này, trong đó chất đồng trùng hợp của etylen ngẫu nhiên tương đương nêu trên có cùng (các) comonome và có

chỉ số nóng chảy, tỷ trọng và hàm lượng mol của comonome (so với tổng trọng lượng của polyme) bằng khoảng 10% hàm lượng này của chất đồng trùng hợp etylen/ α -olefin; hoặc

(e) Có môđun tích trữ ở nhiệt độ 25°C, $G'(25^\circ\text{C})$, và môđun tích trữ ở nhiệt độ 100°C, $G'(100^\circ\text{C})$, trong đó tỷ lệ của $G'(25^\circ\text{C})$ với $G'(100^\circ\text{C})$ nằm trong khoảng từ 1:1 đến 9:1.

Chất đồng trùng hợp etylen/ α -olefin cũng có thể có ít nhất một trong số các đặc tính sau:

(f) Tỷ lệ phân tử nóng chảy ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 40°C đến 130°C khi được tách chiết bằng cách sử dụng TREF, khác biệt ở chỗ, lượng này có chỉ số khối ít nhất bằng 0,5 và tối đa bằng 1 và sự phân bố trọng lượng phân tử M_w/M_n lớn hơn khoảng 1,3; và/hoặc

(g) Chỉ số khối trung bình lớn hơn 0 và tối đa bằng khoảng 1,0 và sự phân bố trọng lượng phân tử M_w/M_n lớn hơn khoảng 1,3.

Cần hiểu rằng copolyme khối của olefin có thể có một, một vài hoặc tất cả hoặc tổ hợp bất kỳ của các đặc tính từ (a) đến (g).

Các monome được lấy làm ví dụ dùng để tạo ra chất đồng trùng hợp đa khối của etylen được sử dụng trên thực tế trong các phương án làm ví dụ bao gồm etylen và một hoặc nhiều monome có thể polyme hóa bổ sung chứ không phải etylen. Các comonome làm ví dụ bao gồm các α -olefin mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 3 đến 30 (ví dụ, 3 đến 20) nguyên tử cacbon như propylen, 1-buten, 1-penten, 3-metyl-1-buten, 1-hexen, 4-metyl-1-penten, 3-metyl-1-penten, 1-octen, 1-dexen, 1-dodexen, 1-tetradexen, 1-hexadexen, 1-octadexen và 1-eicosen; các xyclo-olefin có từ 3 đến 30 (ví dụ, 3 đến 20) nguyên tử cacbon như xyclopenten, xyclohepten, norbornen, 5-metyl-2-norbornen, tetraoxyclododexen, và 2-metyl-1,4,5,8-dimetano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydronaphtalen; các diolefin và polyolefin như butadien, isopren, 4-metyl-1,3-pentadien, 1,3-pentadien, 1,4-pentadien, 1,5-hexadien, 1,4-hexadien, 1,3-hexadien, 1,3-octadien, 1,4-octadien, 1,5-octadien, 1,6-octadien, 1,7-octadien, etylidenenorbornen, vinyl norbornen, dixyclopentadien, 7-metyl-1,6-octadien, 4-etyliden-8-metyl-1,7-nonadien, và 5,9-dimetyl-1,4,8-decatrien; và 3-phenylpropen, 4-phenylpropen, 1,2-difloetylen, tetrafloetylen, và 3,3,3-triflo-1-propen.

Các chất đồng trùng hợp đa khối của etylen khác có thể được sử dụng là chất đồng trùng hợp (copolyme) đàn hồi của etylen, C_{3-20} alpha-olefin, đặc biệt là propylen, và tùy ý, một hoặc nhiều monome dien. Các alpha olefin làm ví dụ để sử dụng trong các phương án được ký hiệu bằng công thức $\text{CH}_2=\text{CHR}^*$, trong đó R^* là nhóm alkyl

mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 1 đến 12 nguyên tử cacbon. Các hợp chất α -olefin làm ví dụ bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, propylen, isobutylen, 1-buten, 1-penten, 1-hexen, 4-metyl-1-penten, và 1-octen. Một hợp chất α -olefin cụ thể là propylen. Các polyme trên cơ sở propylen thường được đề cập trong lĩnh vực này là các polyme EP hoặc EPDM. Các hợp chất dien làm ví dụ dùng để điều chế các polyme này, đặc biệt là các polyme thuộc loại EPDM đa khối bao gồm các dien vòng hoặc đa vòng, có mạch thẳng hoặc mạch nhánh, được liên hợp hoặc không liên hợp, có từ 4 đến 20 nguyên tử cacbon. Các hợp chất dien làm ví dụ bao gồm 1,4-pentadien, 1,4-hexadien, 5-etyliden-2-norbornen, dicyclopentadien, cyclohexadien, và 5-butylyliden-2-norbornen. Một phương án cụ thể của hợp chất dien là 5-etyliden-2-norbornen.

Do các polyme chứa dien có các đoạn mạch hoặc khối xen kẽ chứa lượng nhiều hoặc ít của dien (bao gồm cả không chứa) và α -olefin (bao gồm cả không chứa), tổng lượng dien và α -olefin có thể được giảm đi mà không làm mất đi các đặc tính của polyme sau đó. Điều này là do các monome dien và α -olefin được ưu tiên kết hợp thành một loại khối polyme chứ không phải kết hợp đều hoặc ngẫu nhiên trong toàn bộ polyme này, chúng được sử dụng hữu hiệu hơn và sau đó tỷ trọng liên kết ngang của polyme có thể được kiểm soát tốt hơn. Các thể đàn hồi có thể tạo liên kết ngang và sản phẩm hóa rắn có các đặc tính có lợi bao gồm độ bền kéo cao hơn và mức độ hồi phục đàn hồi tốt hơn.

Các chất đồng trùng hợp đa khối của etylen hữu ích trong các phương án có tỷ trọng nhỏ hơn $0,90\text{g/cm}^3$, tốt hơn là nhỏ hơn $0,89\text{g/cm}^3$, tốt hơn nữa là nhỏ hơn $0,885\text{g/cm}^3$, đặc biệt tốt hơn là nhỏ hơn $0,88\text{g/cm}^3$ và đặc biệt tốt hơn nữa là nhỏ hơn $0,875\text{g/cm}^3$. Chất đồng trùng hợp đa khối của etylen có thể có tỷ trọng lớn hơn $0,85\text{g/cm}^3$ và/hoặc lớn hơn $0,86\text{g/cm}^3$. Tỷ trọng được xác định bằng phương pháp theo tiêu chuẩn ASTM D-792. Chất đồng trùng hợp đa khối của etylen có tỷ trọng thấp thường được đặc trưng bởi đặc tính vô định hình, mềm dẻo và có tính chất quang học tốt, ví dụ, khả năng truyền qua ánh sáng trông thấy và ánh sáng cực tím (UV) ở mức cao và khả năng truyền qua sương mù ở mức thấp.

Chất đồng trùng hợp đa khối của etylen có thể có môđun cát tuyến 2% nhỏ hơn khoảng 150, nhỏ hơn khoảng 140, nhỏ hơn khoảng 120, và/hoặc nhỏ hơn khoảng 100 mPa khi được xác định bằng phương pháp theo tiêu chuẩn ASTM D-882-02. Chất đồng trùng hợp đa khối của etylen có thể có môđun cát tuyến 2% lớn hơn 0 nhưng môđun này càng thấp, chất đồng trùng hợp này có thể được thích ứng để sử dụng trong các phương án càng tốt. Môđun cát tuyến là độ dốc của đường thẳng từ điểm

xuất phát của đồ thị ứng suất-mức độ biến dạng và cắt đường cong ở điểm quan tâm, và môđun này được dùng để mô tả độ cứng của vật liệu trong vùng không đàn hồi trên đồ thị. Các chất đồng trùng hợp đa khối của etylen có môđun thấp có thể được sử dụng do chúng tạo ra độ ổn định khi chịu ứng suất, ví dụ, ít bị nứt khi chịu ứng suất hoặc bị co ngót.

Các chất đồng trùng hợp đa khối của etylen có thể có điểm nóng chảy thấp hơn khoảng 125°C. Điểm nóng chảy này được xác định bằng phương pháp đo nhiệt lượng bằng tia quét vi phân (differential scanning calorimetry: DSC) đã được mô tả trong Công bố đơn quốc tế số WO 2005/090427 (Công bố đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số US 2006/0199930). Các chất đồng trùng hợp đa khối của etylen có điểm nóng chảy thấp thường có độ mềm dẻo và đặc tính dẻo nóng hữu ích trong việc sản xuất các môđun.

Các chất đồng trùng hợp đa khối của etylen được sử dụng, phương pháp điều chế và sử dụng chúng được mô tả đầy đủ hơn trong các patent Mỹ số US 7.579.408, 7.355.089, 7.524.911, 7.514.517, 7.582.716 và 7.504.347.

Theo các phương án làm ví dụ, copolyme khối của olefin có thể có tỷ trọng nằm trong khoảng từ 0,85g/cm³ đến 0,89g/cm³.

Các thành phần khác của chế phẩm

Chế phẩm để tạo ra lớp nền có thể tùy ý chứa "các chất phụ gia bổ sung". Ví dụ, các chất phụ gia và chất độn khác nhau có thể được kết hợp vào chế phẩm của các phương án này. Các chất này bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, chất dẻo hóa không phải chất dẻo hóa trên cơ sở phtalat (ví dụ, dầu, sáp, v.v.), chất kiểm soát độ ổn định, chất tạo mầm tinh thể, chất độn vô cơ, chất độn dẫn điện, chất màu, chất tạo màu, chất chống oxy hóa, chất tẩy tạp axit, chất hấp thụ hoặc chất làm ổn định tia tử ngoại, chất làm chậm ngọn lửa, chất trợ gia công, chất trợ ép đùn, chất chống tĩnh điện, chất phụ gia làm tăng độ dính (ví dụ, polyisobutylen), và chất phụ gia chống tạo khối. Các chất phụ gia và chất độn này thường không chứa chất bất kỳ mà nếu đưa thành phần này vào sẽ thôi nhiễm ra khỏi vật phẩm cuối trong điều kiện sử dụng bình thường của nó, ví dụ, nếu chất phụ gia chứa phtalat hoặc monome styren còn dư có thể thôi nhiễm từ đồ chơi dùng cho trẻ nhỏ trong khi chúng có thể cho đồ chơi này vào miệng. Ví dụ về các chất chống oxy hóa là các hợp chất phenol không tự do (ví dụ như IRGANOXTM 1010) và phosphit (ví dụ, IRGAFOSTM 168), cả hai loại sản phẩm này có bán trên thị trường từ công ty Ciba Geigy Corporation.

Các sáp làm ví dụ bao gồm sáp Fischer-Tropsch, sáp có nguồn gốc từ dầu mỏ, và sáp tổng hợp. Các sáp than nâu là loại sáp làm ví dụ khác. Phần lớn các sáp này thu được trong quá trình tinh luyện dầu bôi trơn trong đó các sáp này được tách từ nguyên

liệu dầu bôi trơn và được tinh luyện thành các phân đoạn khác nhau của sáp bao gồm parafin và sáp vi tinh thể. Ngoài sáp tổng hợp và/hoặc sáp có nguồn gốc từ dầu mỏ, nhiều loại sáp "tự nhiên" khác có thể được sử dụng như sáp carnauba, và sáp chứa hàm lượng triglyxerit cao có bán trên thị trường, thu được từ quá trình xử lý nguyên liệu chứa dầu tự nhiên như cây đậu tương, cây cọ và các cây trồng khác mà từ đó có thể thu được dầu.

Các chất phụ gia và chất độn được sử dụng theo cách có lợi với lượng tương đương về mặt chức năng mà người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này đã biết. Ví dụ, lượng chất chống oxy hóa được sử dụng là lượng có tác dụng ngăn không cho các thành phần polyme tham gia quá trình oxy hóa ở nhiệt độ và môi trường được sử dụng trong khi bảo quản và sử dụng cuối vật phẩm được làm từ thành phần này. Lượng chất chống oxy hóa này thường nằm trong khoảng từ 0,01 đến 10% trọng lượng, 0,02 đến 5% trọng lượng, và/hoặc từ 0,03 đến 2% trọng lượng so với trọng lượng của hỗn hợp polyme. Tương tự, lượng chất phụ gia bất kỳ trong số các chất phụ gia khác đã liệt kê là lượng tương đương về mặt chức năng.

Chế phẩm

Các chế phẩm có thể chứa copolyme etylen- α -olefin và/hoặc copolyme khối của olefin với lượng nằm trong khoảng từ 5% trọng lượng đến 95% trọng lượng, và polypropylen với lượng nằm trong khoảng từ 5% trọng lượng đến 95% trọng lượng.

Các chế phẩm được điều chế để có độ cứng Shore A nằm trong khoảng từ 50 đến 95 và có thể sơn được bằng sơn dùng để sơn chế phẩm trên cơ sở SEBS và SBS, hoặc sơn được cải biến bằng acrylic dùng để sơn các vật phẩm làm từ polypropylen có sử dụng lớp sơn lót. Các thông số độ cứng Shore A và khả năng sơn được này là hàm số, ít nhất một phần, của hàm lượng α -olefin của chế phẩm mà từ đó vật phẩm này được tạo ra. Hàm lượng α -olefin trong chế phẩm cuối được tính theo hàm lượng α -olefin trong copolyme etylen- α -olefin (dạng ngẫu nhiên hoặc dạng khối) và hàm lượng của mỗi thành phần là như sau:

$$C_{\alpha} = \sum_{k=1}^n C_{\alpha}^k W_{\alpha}^k / 100$$

trong đó C_{α} là hàm lượng tính theo tỷ lệ % mol của α -olefin trong chế phẩm cuối, C_{α}^k là hàm lượng tính theo tỷ lệ % mol của α -olefin trong k copolyme etylen- α -olefin và k có thể nằm trong khoảng từ 1 đến 4 copolyme etylen- α -olefin khác nhau, và W_{α}^k là tỷ lệ % trọng lượng của k copolyme etylen- α -olefin trong chế phẩm cuối.

C_{α}^k có thể thu được từ nhà cung cấp.

Theo một phương án, hàm lượng của comonome α -olefin trong chế phẩm cuối lớn hơn hoặc bằng 10% mol đối với chế phẩm trên cơ sở copolyme etylen- α -olefin chứa 1-octen mà sẽ được sơn bằng sơn dùng để sơn chế phẩm trên cơ sở SEBS và/hoặc sơn được cải biến bằng acrylic dùng để sơn các vật phẩm polypropylen. Theo một phương án, hàm lượng của comonome α -olefin trong chế phẩm cuối lớn hơn hoặc bằng 9,7% mol đối với các chế phẩm trên cơ sở etylen- α -olefin chứa 1-octen và các sơn dùng để sơn chế phẩm trên cơ sở SBS. Một số hỗn hợp làm ví dụ có hàm lượng octen trong hỗn hợp nhỏ hơn 10% mol, do có hàm lượng PP cao. Ví dụ, hỗn hợp INFUSE 9500/PP có tỷ lệ 50/50 sẽ chỉ có hàm lượng octen bằng 6% mol.

Các chế phẩm không chứa chất dẻo hóa trên cơ sở phtalat và không chứa styren, và các hỗn hợp này không cần sử dụng chất dẻo hóa trên cơ sở phtalat để đạt được độ cứng Shore A mong muốn. Về điểm này, các sơn được dùng để sơn lớp nền cũng không chứa hoặc gần như không chứa chất dẻo hóa trên cơ sở phtalat (ví dụ, tốt hơn là, nhưng không nhất thiết, không chứa ít nhất một trong số các thành phần sau: (i) polyme chứa halogen, và (ii) monome styren và/hoặc các đơn vị polyme nhỏ, có thể thôi nhiễm và có nguồn gốc từ monome styren. Theo một phương án, sơn này không chứa hoặc gần như không chứa ít nhất hai, tốt hơn nếu không chứa cả ba thành phần từ (i) đến (iii). Các sơn làm đại diện bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, các sơn chứa polyolefin clo hóa, hoặc copolyme styren-etylen/butylen hoặc polyme chứa amit (ví dụ, acrylamit), hoặc copolyme loại styren-acrylat (ví dụ, styren-butylacrylat), hoặc polyuretan (trên cơ sở béo hoặc thơm), hoặc hỗn hợp của hai hoặc nhiều chất này.

Theo một phương án, thể đàn hồi polyolefin được sử dụng trong chế phẩm này không được chức hóa bằng nhóm phân cực, và theo một phương án, thể đàn hồi polyolefin không chứa nhóm phenyl được liên kết với khung chính. Các chế phẩm này có khả năng gia công tốt và chúng đặc biệt thích ứng để sử dụng trong các lĩnh vực bị ảnh hưởng nếu thành phần của chế phẩm này, ví dụ, chất dẻo hóa trên cơ sở phtalat hoặc monome còn dư, thôi nhiễm hoặc phát tán theo cách khác ra khỏi vật phẩm được làm từ chế phẩm này trong quá trình sử dụng vật phẩm bình thường.

Các phương án này có thể được sử dụng trong lĩnh vực đồ chơi, giày dép, đồ nội thất, đồ thể thao, và lĩnh vực tương tự theo cách tương tự như chế phẩm đã biết chứa thể đàn hồi polyolefin. Ngoài các sản phẩm này, các phương án này cũng có thể được sử dụng để sản xuất các vật phẩm như, nhưng không chỉ giới hạn ở, sản phẩm đệm, đồ may mặc, ống mềm và hệ thống ống, các chi tiết của dụng cụ và thiết bị điện

tử dân dụng, và vật phẩm tương tự. Các chế phẩm này được sử dụng theo cách tương tự như các chế phẩm đã biết chứa thể đàn hồi polyolefin có và không có các chất độn và chất phụ gia khác nhau, ví dụ, ép đùn, đúc, dập nóng, v.v..

Nếu không được chỉ rõ theo cách khác, theo nghĩa rõ ràng của ngữ cảnh hoặc đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này, toàn bộ các phần và tỷ lệ % theo trọng lượng và tất cả các phương pháp thử nghiệm đều phổ biến vào ngày nộp đơn của đơn sáng chế này. Các khoảng trị số trong bản mô tả này là giá trị gần đúng, và do đó có thể bao gồm các giá trị nằm ngoài khoảng này, trừ khi được chỉ rõ theo cách khác. Các khoảng trị số bao gồm cả các giá trị nằm trong khoảng và cả giá trị giới hạn dưới và giới hạn trên, theo số gia của một đơn vị, với điều kiện là có sự tách biệt của ít nhất hai đơn vị giữa giá trị nhỏ bất kỳ và giá trị lớn bất kỳ. Ví dụ, nếu đặc tính thành phần, đặc tính lý học hoặc đặc tính khác, ví dụ như trọng lượng phân tử, độ nhớt, chỉ số nóng chảy, v.v., nằm trong khoảng từ 100 đến 1000, theo đó, tất cả các giá trị riêng biệt như 100, 101, 102, v.v., và các khoảng nhỏ hơn như từ 100 đến 144, 155 đến 170, 197 đến 200, v.v., rõ ràng được liệt kê. Đối với các khoảng chứa giá trị nhỏ hơn 1 hoặc chứa các phân số lớn hơn 1 (ví dụ, 1,1, 1,5, v.v.), một đơn vị được cho là bằng 0,0001, 0,001, 0,01 hoặc 0,1, khi thích hợp. Đối với các khoảng chứa một chữ số nhỏ hơn 10 (ví dụ, từ 1 đến 5), một đơn vị thường được cho là bằng 0,1. Đây chỉ là các ví dụ về các giá trị được dự định cụ thể, và tất cả các tổ hợp có thể có của các trị số nằm trong khoảng từ giá trị nhỏ nhất đến giá trị cao nhất đã liệt kê đều được cho là được thể hiện rõ ràng trong bản mô tả này. Các khoảng trị số được đưa ra trong bản mô tả này để thể hiện, ngoài các yếu tố khác, hàm lượng của các thành phần trong hỗn hợp, độ cứng Shore A của vật phẩm, và tốc độ dòng nóng chảy của polypropylen.

Các thử nghiệm sau đây được đưa ra để minh họa các phương án khác nhau. Các thử nghiệm này không nhằm làm giới hạn phạm vi của sáng chế khi được mô tả và yêu cầu bảo hộ theo cách khác. Tất cả các trị số đều là gần đúng, và tất cả các phần và tỷ lệ % đều tính theo trọng lượng, trừ khi được chỉ rõ theo cách khác.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Nguyên liệu:

Nguyên liệu polyolefin là polyolefin dẻo nhiệt và các chất phụ gia được sử dụng để tạo ra lớp nền thử nghiệm được liệt kê trong Bảng 1 dưới đây.

Bảng 1

Sản phẩm	Nhà sản xuất	Loại	Tỷ trọng (g/cm ³)	MFR, dg/phút	Độ cứng Shore	Tg (°C)	Tm (°C)	Điểm làm mềm Vicat (°C)
INFUSE™ 9500	Dow	OBC	0,877	5 ^a	69 (A)	-62	122	--
INFUSE™ 9530	Dow	OBC	0,887	5 ^a	83 (A)	-62	119	--
INFUSE™ 9100	Dow	OBC	0,877	1 ^a	75 (A)	-62	120	--
INFUSE™ 9010	Dow	OBC	0,877	0,5 ^a	71 (A)	-62	121	--
HDPE JREX HD592	JPO	HDPE	0,963	5,3 ^a	--	--	135	130
HDPE HMA 016	Exxon	HDPE	0,956	20 ^a	--	--	131	--
MOPLEN™ EP 332K	Lyondell Basell	rcPP	0,90	5 ^b	--	--	--	--
SEETEC M 1600	LG	icPP	0,90	25 ^b	100 (R)	--		152
Total PP 9712	Total	icPP	0,905	25 ^b	80 (R)	--	165	135
Total PPC 3650	Total	icPP	0,905	2 ^b	78 (R)	--	165	135
Total PP 3429	Total	hPP	0,905	4,3 ^b	103 (R)	--	166	--
Total PPR 3221	Total	rcPP	0,902	1,8 ^b	82 (R)	--	--	130
MB50-001	Multibase	siloxan 50% trong LDPE	--	--	--	--	--	--

MB50-002	Multibase	siloxan 50% trong PP	--	--	--	--	--	--
----------	-----------	----------------------------	----	----	----	----	----	----

^aĐược xác định ở nhiệt độ 190°C, 2,16kg

^bĐược xác định ở nhiệt độ 230°C, 2,16kg

Nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh và nhiệt độ nóng chảy được xác định bằng phương pháp DSC. Độ cứng được liệt kê theo độ cứng Shore A (A), độ cứng Shore D (D), hoặc độ cứng Rockwell (R). Hai sản phẩm MB50 là hỗn hợp nước cái chứa polydimethylsiloxan 50% có trọng lượng phân tử rất cao được phân tán trong nhựa dẻo nóng. Các hỗn hợp nước cái này được dùng làm chất phụ gia để cải thiện tính năng gia công và cải biến đặc tính bề mặt, bao gồm cả hệ số ma sát giảm và độ bền mài mòn và chống hư hại tốt hơn.

Các sản phẩm sơn sau đây được sử dụng (mỗi sản phẩm gồm nhiều thành phần và/hoặc nhiều lớp):

(1) Sản phẩm sơn PVC (của công ty Hang Cheung Petrochemical, Ltd.)

- (i) Lớp sơn lót polypropylen: polypropylen clo hóa trong dung dịch xylen.
- (ii) Sơn PVC mỏng- T510: hỗn hợp của xyclohexanon, xylen, và butyl axetat.
- (iii) Sơn PVC – loại 5300: nhựa nền là hỗn hợp của polyme axit acrylic, copolyme vinyl clorua-vinyl axetat, và nhựa alkyl.

(2) Sản phẩm sơn SBS (của công ty Hang Cheung Petrochemical, Ltd.)

- (i) Sơn SBS mỏng - T593: Hỗn hợp của xyclohexanon và metyl etyl keton.
- (ii) Sơn SBS loại 5900: sơn trên cơ sở polyme styren-butadien-styren (SBS).
- (iii) Sơn PU loại 6100: sơn trên cơ sở polyuretan.

(3) Sản phẩm sơn Peter-Lacke

- (i) Sơn PEHAFIX mỏng số 4 (mã sản phẩm: VPCH02008): Hỗn hợp của axeton, 2-butoxyetanol, và heptan.
- (ii) Lớp sơn lót không màu PEHAFIX (mã sản phẩm: VPCH07250): lớp sơn lót loại CPO.
- (iii) Sơn dầu cho kim loại PEHACRYL-PM 2C (mã sản phẩm: VPCH07875): sơn loại acrylic có khả năng phản ứng, có thể chứa muội than làm chất màu.

(iv) Chất làm tăng cứng PEHAPOL-L (mã sản phẩm: P85057): polyme đồng nhất hexametylen-1,6-diisoxyanat.

Chuẩn bị mẫu

(1) Tạo viên và ép đùn bằng thiết bị có hai trục vít

Việc trộn lẫn được thực hiện trên thiết bị ép đùn có hai trục vít ăn khớp và quay đồng thời Coperion ZSK 18, D = 18mm, L/D= 48. Thiết bị ép đùn này có 8 vùng điều chỉnh nhiệt độ và được trang bị khuôn 2 lỗ có kích thước 2mm, bể nước làm lạnh có chiều dài 2m và dao tia khí. Việc trộn được thực hiện với profin nhiệt độ được đặt ở 100/150/180/180/200/200/200/180°C. Tốc độ nạp liệu bằng 10kg/giờ, tốc độ trục vít là 800 vòng/phút, và mômen quay bằng khoảng 40%.

(2) Trộn khô

Các mẫu được trộn khô ở dạng viên và được nạp trực tiếp vào phễu nạp liệu của máy đúc áp lực.

(3) Đúc áp lực

Các tấm mẫu được đúc bằng cách sử dụng máy đúc áp lực loại 100 tấn Fanuc Roboshot S-2000 I 100BH, được trang bị khuôn dạng tấm (kích thước: 5cm × 5cm × 2mm). Profin nhiệt độ thùng được đặt ở 50/170/200/200/200/200°C. Nhiệt độ khuôn bằng 30°C và tốc độ phun bằng 30 mm/s. Các tấm đúc được duy trì ở áp lực 40MPa trong 20 giây và sau đó được làm lạnh trong 16 giây nữa.

(4) Sơn phun

4.1. Súng phun không khí: súng phun không khí được cấp liệu theo trọng lực (ANEST IWATA, Model: W-101-134G) được dùng để sơn các tấm mẫu. Súng phun có đường kính vòi phun 1,3mm, công suất phun chất lỏng bằng 140 ml/phút, chiều rộng vệt phun 205mm, và sử dụng áp lực phun mù bằng 28,0 psi (193,05kPa).

4.2. Buồng phủ và PPE: việc sơn phun được thực hiện trong buồng phủ được bố trí trong phòng thí nghiệm lớn SDC 1F có trang bị thiết bị bảo vệ cá nhân thích hợp bao gồm: máy thở 3M 7502 có bộ lọc cartridge 6001, kính PC an toàn loại 3M dùng trong phòng thí nghiệm, và găng tay xanh nitril Ansell.

4.3. Lò sấy: các mẫu đã sơn bằng sơn acrylic Peter-Lacke 2k được sấy khô (5 phút đối với lớp sơn lót và 20 phút đối với lớp sơn cuối) ở nhiệt độ 80°C trong lò chân không Thermo Scientific Lindberg hoặc Blue M. Các lò chân không này được nối với nguồn chân không tại chỗ.

(5) Xử lý bằng plasma

Việc xử lý bằng plasma được thực hiện ở ngoài phòng thí nghiệm nên không có các thông tin chi tiết về thiết bị và các thông số xử lý. Sự tăng mức năng lượng bề mặt của mẫu đã xử lý được khẳng định bằng bút đin. Năng lượng bề mặt tăng lên từ mức

thấp hơn 30 đin/cm đến mức cao hơn 40 đin/cm.

(6) Phương pháp xác định tính chất

6.1. Thử nghiệm độ bền mài mòn (thử nghiệm bằng tẩy): Thử nghiệm bằng tẩy được dùng để xác định độ bền mài mòn của lớp phủ bề mặt. Thử nghiệm này được thực hiện với phương pháp sau:

Đặt tẩy (tẩy Blaisdell #536-T/tẩy Sanford Magi Rub 1960 Peel off) vuông góc với vùng thử nghiệm lớp phủ bề mặt và tác dụng lực 7N (1,5 pao) hướng xuống. Chà sát hoặc tẩy dọc theo chiều dài đường thử nghiệm thích hợp (~3cm) theo một hướng. Đánh giá mức độ hư hại của lớp phủ (hoặc ghi lại số lần chà sát, tối đa là 10 lần, cần thiết để làm hư hại bề mặt).

6.2. Thử nghiệm độ bám dính (thử nghiệm khắc đường chéo song song): thử nghiệm khắc đường chéo song song là phương pháp thử nghiệm đã biết rõ để xác định độ bám dính của lớp phủ với lớp nền. Phương pháp thử nghiệm sau đây được sử dụng:

Sử dụng dụng cụ vạch dấu đường chéo song song để tạo ra 11 vết cắt thẳng song song, cách nhau 1mm, dọc theo lớp phủ bề mặt. Sau đó, tạo ra 11 vết cắt tương tự vuông góc với tập hợp vết cắt thứ nhất. Dán băng dính (3M #810) vào vùng đã vạch dấu và chà sát bằng các ngón tay để tạo ra áp lực tiếp xúc thích hợp. Giữ đầu còn lại của băng dính và kéo nhanh và nhẹ nhàng ở góc 135° so với bề mặt để loại bỏ băng dính ra khỏi bề mặt này. Đánh giá bề mặt về dấu hiệu bong tróc sơn bất kỳ. Theo phương pháp B của tiêu chuẩn ISO 2409 hoặc ASTM D3359, độ bám dính của sơn có thể được phân loại bằng cách sử dụng thang điểm. Đối với các mẫu được bàn luận dưới đây, hệ phân loại theo tiêu chuẩn ISO 2409 được sử dụng.

Ví dụ thực hiện và ví dụ so sánh

Các mẫu khác nhau trong phần ví dụ thực hiện sáng chế được chuẩn bị theo thành phần gần đúng được bàn luận dưới đây.

Ví dụ so sánh A: đánh giá khả năng sơn được của INFUSE™ 9500 và/hoặc polyetylen có tỷ trọng cao (high density polyethylene: HDPE) bằng cách sử dụng 7 chế phẩm mẫu khác nhau. Cụ thể, như được thể hiện trong Bảng 2, các hỗn hợp INFUSE™ 9500/ HDPE được sơn bằng cách sử dụng hai phương pháp: (1) sơn PVC không có bước xử lý sơ bộ, và (2) sơn acrylic Peter-Lacke (P-L) 2K có lớp sơn lót. Lượng của các thành phần trong Bảng 2 dưới đây được tính theo tỷ lệ % trọng lượng so với tổng trọng lượng của chế phẩm.

Bảng 2

Các thành phần (% trọng lượng)	1	2	3	4	5	6	7
INFUSE 9500	100	80	60	50	40	20	
HDPE JREX HD592		20	40	50	60	80	100
Tổng	100	100	100	100	100	100	100
Sơn PVC không có bước xử lý sơ bộ							
Độ bám dính	5		5	5	5	5	5
Độ mài mòn	1		1	1	1	1	1
Sơn Peter-Lacke có lớp sơn lót							
Độ bám dính	1		5	5	5	5	5
Độ mài mòn	4		2	2	1	1	1

Độ bám dính: 0 (tốt nhất) đến 5 (kém nhất)

Độ mài mòn: số lần chà xát để làm bong tróc sơn

Như được thể hiện trong Bảng 2, khi không có bước xử lý sơ bộ, sơn PVC gần như không có độ bám dính với các lớp nền INFUSE™ 9500/HDPE. Quan sát được hiện tượng tương tự với các mẫu được sơn P-L ngay cả khi được sơn lớp sơn lót CPP. Do không có sự tương tác mạnh bất kỳ giữa các lớp/giữa các phân tử của lớp nền INFUSE™ 9500/HDPE và sơn PVC mà không phải sự liên kết cơ học, độ bám dính của sơn với lớp nền là kém. Việc sử dụng lớp sơn lót CPP không tạo ra độ bám dính tốt giữa các lớp nền INFUSE™ 9500/HDPE và sơn acrylic Peter-Lacke 2K, mặc dù độ bám dính với INFUSE™ 9500 nguyên chất là tốt hơn độ bám dính với các hỗn hợp.

Ví dụ 1: đánh giá khả năng sơn được của INFUSE™ 9500 và/hoặc PP ICP bằng cách sử dụng 7 chế phẩm mẫu khác nhau. Cụ thể, như được thể hiện trong Bảng 3, các hỗn hợp INFUSE™ 9500/PP được sơn bằng cách sử dụng hai phương pháp: (1) sơn PVC không có lớp sơn lót, và (2) sơn acrylic Peter-Lacke 2k có lớp sơn lót. Lượng của các thành phần được thể hiện trong Bảng 3 dưới đây được tính theo tỷ lệ % trọng lượng so với tổng trọng lượng của chế phẩm.

Bảng 3

Các thành phần (% trọng lượng)	8(1)	9	10	11	12	13	14
INFUSE 9500	100	80	60	50	40	20	
PP ICP M 1600		20	40	50	60	80	100
Tổng	100	100	100	100	100	100	100

Sơn PVC không có bước xử lý sơ bộ							
Độ bám dính	5	5	5	5	5	5	5
Độ mài mòn	1	1	1	1	1	1	1
Sơn Peter-Lacke có lớp sơn lót							
Độ bám dính	1	0	0	0	0	0	5
Độ mài mòn	4	>10	>10	>10	>10	>10	>10

Độ bám dính: từ 0 (tốt nhất) đến 5 (kém nhất)

Độ mài mòn: số lần chà xát để làm bong tróc sơn

Như được thể hiện trong Bảng 3 trên đây, khi không xử lý sơ bộ, sơn PVC không gắn kết với các lớp nền INFUSE™ 9500/PP. Tuy nhiên, độ bám dính tạo ra khi sử dụng lớp sơn lót CPP và sơn acrylic Peter-Lacke 2K là khác nhau. Kết quả độ bám dính và độ mài mòn là rất tốt đối với hệ sơn này bằng cách sử dụng hỗn hợp của INFUSE™ 9500/PP. Độ tương hợp của CPP với PP được cải thiện tạo ra sự gắn kết tốt hơn của lớp sơn lót với lớp nền.

Ví dụ 2: đánh giá khả năng sơn được của các loại INFUSE™ OBC khác nhau và các loại PP khác nhau bằng cách sử dụng 7 chế phẩm mẫu khác nhau. Cụ thể, như được thể hiện trong Bảng 4, các loại INFUSE™/hỗn hợp PP khác nhau được sơn bằng cách sử dụng phương pháp sơn acrylic Peter-Lacke 2k có lớp sơn lót (cụ thể là INFUSE™ 9500, INFUSE™ 9530, INFUSE™ 9100, và INFUSE™ 9010). Lượng của các thành phần trong Bảng 4 dưới đây được tính theo tỷ lệ % so với tổng trọng lượng của chế phẩm tương ứng.

Bảng 4

INFUSE 9500	70						
INFUSE 9530		70			70	70	70
INFUSE 9100			70				
INFUSE 9010				70			
PP ICP 3650						30	
PP ICP 9712							30
PP HPP 3429	30	30	30	30	30		
MB50-001			2	2	2	2	2
Tổng	100	100	102	102	102	102	102
Sơn Peter-Lacke có lớp sơn lót							
Độ bám dính	2	0	0	0	0	0	0
Độ mài mòn	8	>10	8	>10	>10	>10	>10

Độ bám dính: từ 0 (tốt nhất) đến 5 (kém nhất)

Độ mài mòn: số lần chà xát để làm bong tróc sơn

So sánh ba loại PP khác nhau trong Bảng 4 trên đây để đánh giá độ bám dính của sơn hoặc độ bền mài mòn của các loại PP khác nhau. Các hỗn hợp được điều chế bằng các loại PP ICP có khả năng sơn được tốt với lớp sơn lót. Quan sát được sự khác biệt nhất định về khả năng sơn được của các hỗn hợp chứa các loại INFUSE™ khác nhau (các mẫu 40-43). Có thể quan sát được khả năng sơn được để có sự đánh giá theo mức độ như sau: INFUSE™ 9530 = INFUSE™ 9010 > INFUSE 9100 > INFUSE 9500.

Ví dụ 3: đánh giá hiệu quả của các lớp sơn lót và lớp sơn bóng polyuretan đối với khả năng sơn được của các hỗn hợp polyolefin. Cụ thể, như được thể hiện trong Bảng 5, các hỗn hợp INFUSE™ 9530/PP được sơn bằng cách sử dụng 3 phương pháp: (1) sơn acrylic Peter-Lacke 2k có lớp sơn lót, (2) sơn SBC của công ty Hangcheung có xử lý sơ bộ bằng dung môi, và (2) sơn SBC của công ty Hangcheung – lớp sơn lót có lớp phủ PU. Lượng của các thành phần trong Bảng 5 dưới đây được xác định theo phần trọng lượng.

Bảng 5

INFUSE 9530	70	70	70
PP ICP 9712	30		
PP HPP 3429		30	30
MB50-001	2	2	
Tổng	102	102	100
Sơn Peter-Lacke có lớp sơn lót			
Độ bám dính	0	0	0
Độ mài mòn	>10	>10	>10
Sơn SBC của công ty Hangcheung -dung môi			
Độ bám dính	0	0	0
Độ mài mòn	5	5	5
Sơn SBC của công ty Hangcheung -lớp sơn lót- lớp phủ PU			
Độ bám dính	0	0	0
Độ mài mòn	>10	>10	>10

Độ bám dính: từ 0 (tốt nhất) đến 5 (kém nhất)

Độ mài mòn: số lần chà xát để làm bong tróc sơn

Theo Bảng 5 trên đây, khi có bước xử lý sơ bộ bằng dung môi, sơn SBC có độ bám dính tốt với lớp nền INFUSE™ 9530/PP nhưng độ bền mài mòn của sơn này kém. Ngoài ra, lớp sơn lót CPP được sử dụng thay cho việc xử lý sơ bộ bằng dung môi (lớp sơn lót/sơn SBC/lớp sơn cuối PU) có độ bám dính tốt với các lớp nền INFUSE™ OBC/PP và có độ bền mài mòn tốt.

Ví dụ so sánh B: đánh giá hiệu quả của ba phương pháp xử lý sơ bộ khác nhau đối với khả năng sơn được.

Bảng 6

INFUSE 9010			33,6
INFUSE 9500			15,8
VERSIFY 3401	46,9	46,9	
HDPE HMA-016			42,5
PP HPP 3429	45,00		
RCP PPR 3221		45,00	
CaCO ₃	5,00	5,00	5,00
MB50-001	3,00	3,00	
MB50-002			3,00
AO	0,10	0,10	0,10
Tổng	100,0	100,0	100,0
Sơn SBC của công ty Hangcheung không có bước xử lý sơ bộ			
Độ bám dính	5	5	5
Độ mài mòn	1	1	1
Sơn SBC của công ty Hangcheung -plasma			
Độ bám dính	5	5	5
Độ mài mòn	1	1	1
Sơn SBC của công ty Hangcheung - dung môi			
Độ bám dính	5	5	3
Độ mài mòn	5	5	5

Độ bám dính: từ 0 (tốt nhất) đến 5 (kém nhất)

Độ mài mòn: số lần chà xát để làm bong tróc sơn

Như được thể hiện trên đây, độ bám dính là tương đối kém và trong một số mẫu, độ mài mòn cũng tương đối kém.

Mặc dù các phương án đã được mô tả chi tiết nhất định qua các phương án được lấy làm ví dụ trên đây, phần mô tả chi tiết này chỉ nhằm mục đích minh họa.

Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này có thể thực hiện nhiều thay đổi và cải biến mà vẫn nằm trong phạm vi của sáng chế như được mô tả trong phần yêu cầu bảo hộ kèm theo.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Vật phẩm được sơn bao gồm:

lớp sơn lót ở giữa lớp nền và lớp sơn, lớp nền này là sản phẩm của chế phẩm tạo lớp nền chứa copolyme khối của olefin với lượng ít nhất là 50% khối lượng, tính theo tổng khối lượng của chế phẩm tạo lớp nền, và polyme polypropylen có tỷ trọng nằm trong khoảng từ 0,89g/cm³ đến 0,92g/cm³,

trong đó lớp nền này không chứa (1) chất dẻo hóa trên cơ sở phtalat, (2) polyme chứa halogen, và (3) các đơn vị polyme nhỏ có thể thôi nhiễm có nguồn gốc từ monome styren, và

trong đó chế phẩm tạo lớp nền chứa hàm lượng comonome alpha-olefin là thấp hơn 9,7% mol.

2. Vật phẩm được sơn theo điểm 1, trong đó bề mặt ngoài cùng của vật phẩm được sơn này có điểm số độ bám dính bằng 0 theo tiêu chuẩn ISO 2409 và độ bền với sự tách lớp bám dính như được chứng minh bằng khả năng vượt qua 10 chu trình của thử nghiệm mài mòn bằng tẩy.

3. Vật phẩm được sơn theo điểm 2, trong đó:

copolyme khối của olefin là copolyme của etylen và C₃₋₂₀ alpha-olefin.

4. Vật phẩm được sơn theo điểm 2, trong đó:

copolyme khối của olefin bao gồm các đơn vị khác biệt về mặt hóa học được ghép nối giữa các đầu so với nhóm chức etylen được polyme hóa và nhóm chức C₃₋₂₀ alpha-olefin.

5. Vật phẩm được sơn theo điểm 1, trong đó lớp nền được sơn mà không xử lý thêm bề mặt bằng sơn không chứa chất dẻo hóa trên cơ sở phtalat, và lớp sơn bao gồm một sơn trong số sơn trên cơ sở styren-etylen-butylen-styren (SEBS) và/hoặc styren-butylen-styren (SBS) và sơn acrylic hoặc sơn được cải biến bằng acrylic.

6. Vật phẩm được sơn theo điểm 1, trong đó vật phẩm được sơn này là ít nhất một vật phẩm trong số đồ chơi, giày dép, đồ nội thất, đồ thể thao, sản phẩm đệm, đồ may mặc, ống mềm hoặc hệ thống ống, và chi tiết dùng cho dụng cụ hoặc thiết bị điện tử dân dụng.