



(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)



1-0034900

(51)^{2006.01} C08F 279/02; C09J 111/02; C09J
151/04; C08L 51/04

(13) B

(21) 1-2019-00586

(22) 01/08/2017

(86) PCT/JP2017/027847 01/08/2017

(87) WO 2018/030210 A1 15/02/2018

(30) 2016-157627 10/08/2016 JP

(45) 27/03/2023 420

(43) 27/05/2019 374A

(73) SHOWA DENKO K.K. (JP)

13-9, Shibadaimon 1-chome, Minato-ku, Tokyo 105-8518 Japan

(72) SEKIOKA Naoki (JP); OHGUMA Yuya (JP); KAMIJO Masanao (JP);

TAKENOSHITA Yoichiro (JP).

(74) Công ty TNHH một thành viên Sở hữu trí tuệ VCCI (VCCI-IP CO.,LTD)

(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT LATEC COPOLYME GHÉP CLOPREN

(57) Sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất latec copolyme ghép clopren không chứa dung môi hữu cơ và thể hiện độ bền dính cao ngay cả đối với polyvinyl clorua mềm. Phương pháp sản xuất latec copolyme ghép clopren bao gồm bước polyme hóa clopren là tạo ra latec polyme clopren và bước copolyme hóa ghép là tạo ra latec copolyme ghép clopren. Bước polyme hóa clopren là bước đưa ít nhất clopren (A-1) trong số clopren (A-1) và monome (A-2) copolyme hóa được với clopren (A-1) đi polyme hóa gốc nhũ tương. Bước copolyme hóa ghép là bước bổ sung, vào latec polyme clopren, (met)acrylat (B) và peroxit hữu cơ (C) có hệ số phân bố octanol/nước là -2,0 hoặc cao hơn và 3,0 hoặc thấp hơn để đưa polyme clopren đi copolyme hóa ghép với (met)acrylat (B) ở nhiệt độ là 10°C hoặc cao hơn và 40°C hoặc thấp hơn.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến latec copolyme ghép clopren, phương pháp sản xuất latec, chất liên kết, và chất dính.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các polyme đồng nhất của clopren và các copolyme của clopren với các monome khác (dưới đây cũng được gọi chung là “polyme clopren”) tạo ra độ bền dính cao ở áp suất thấp cho các loại mặt dính khác nhau và do đó được sử dụng thích hợp trong các chất dính bao gồm các chất dính tiếp xúc loại dung môi hữu cơ và các chất dính ghép loại dung môi hữu cơ. Để đáp ứng những quy định kiểm soát hóa chất hữu cơ bay hơi (VOC) hoặc những quy định kiểm soát dung môi hữu cơ xét đến vấn đề ô nhiễm môi trường hoặc sức khỏe con người, các chất dính chứa nước không có các dung môi hữu cơ đã được phát triển, và các chất dính chứa nước chứa latec polyme clopren đã được bộc lộ.

Chẳng hạn, PLT 1 bộc lộ chất dính chứa nước chứa latec của copolyme của clopren, axit carboxylic chưa bão hòa α , β , và 2,3-diclo-1,3-butadien. Bằng cách copolyme hóa với axit carboxylic chưa bão hòa α , β , độ bền dính ở nhiệt độ cao (tính chịu nhiệt) được cải thiện. Tuy nhiên, chất dính chứa nước được bộc lộ trong PLT 1 có độ bền dính thấp hơn so với các chất dính loại dung môi hữu cơ thông thường chứa polyme clopren và các chất dính loại dung môi hữu cơ chứa copolyme ghép clopren. Vì vậy, chất dính chứa nước không có khả năng tạo ra độ bền dính cao cho polyvinyl clorua mềm mà polyme clopren không có khả năng dính vào đó.

Copolyme của clopren như vậy với các monome khác như được bộc lộ trong PLT 1 có thể tạo ra độ bền dính cao hơn so với polyme đồng nhất của clopren do sự cải biến bằng cách copolyme hóa. Tuy nhiên, clopren có khả năng copolyme hóa thấp với các monome khác và copolyme hóa được với số ít các monome. Sự cải biến bằng cách copolyme hóa như vậy bị hạn chế. Ngoài ra, ngay cả khi monome copolyme hóa được (chẳng hạn, axit carboxylic chưa bão hòa α , β) được sử dụng, thì copolyme có tỷ

lệ copolyme hóa cao là khó điều chế do khả năng copolyme hóa thấp, và như vậy sự cải biến đáng kể là khó khăn.

Đối với phương pháp cải biến polyme clopren, copolyme hóa ghép với monome khác là đã biết, và copolyme hóa ghép cần cải thiện độ bền dính. Chẳng hạn, các tài liệu PLT 2 đến 5 bộc lộ các chất dính loại dung môi hữu cơ chứa copolyme ghép clopren được điều chế bằng cách copolyme hóa ghép polyme clopren với alkyl metacrylat. Tuy nhiên, mỗi chất dính được bộc lộ trong các tài liệu từ PLT 2 đến 5 chứa dung môi hữu cơ và do đó khó đáp ứng những quy định kiểm soát hóa chất hữu cơ bay hơi hoặc những quy định kiểm soát dung môi hữu cơ.

Danh sách tài liệu trích dẫn

Tài liệu sáng chế

PTL 1: JP 2007-191710 A

PTL 2: JP 01-284544 A

PTL 3: JP 01-123882 A

PTL 4: JP 02-286771 A

PTL 5: JP 2000-7833 A

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề kỹ thuật

Do đó, sáng chế nhằm giải quyết các vấn đề như vậy trong lĩnh vực kỹ thuật nêu trên và đề xuất latec copolyme ghép clopren không chứa dung môi hữu cơ và thể hiện độ bền dính cao ngay cả đối với polyvinyl clorua mềm, phương pháp sản xuất latec, chất liên kết, và chất dính.

Biện pháp giải quyết vấn đề

Để giải quyết các vấn đề, sáng chế đề xuất các khía cạnh từ [1] đến [10] dưới đây.

[1] Phương pháp sản xuất latec copolyme ghép clopren bao gồm

bước polyme hóa clopren mà đưa ít nhất clopren (A-1) trong số clopren (A-1) và monome (A-2) copolyme hóa được với clopren (A-1) đi polyme hóa gốc nhũ tương để tạo thành polyme clopren, và thu latec polyme clopren trong đó các hạt của polyme clopren được phân tán trong nước; và

bước copolyme hóa ghép mà bổ sung, vào latec polyme clopren, (met)acrylat (B) được thể hiện bởi công thức chung: $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CO}-\text{OR}'$ (trong công thức chung, R là nhóm methyl hoặc nguyên tử hydro; và R' là nhóm alkyl có số lượng cacbon là 4 hoặc nhiều hơn và 12 hoặc ít hơn), bổ sung, làm chất khơi mào polyme hóa, peroxit hữu cơ (C) có hệ số phân bố octanol/nước là -2,0 hoặc cao hơn và 3,0 hoặc ít hơn để đưa polyme clopren đi copolyme hóa ghép với (met)acrylat (B) ở nhiệt độ là 10°C hoặc cao hơn và 40°C hoặc thấp hơn để tạo thành copolyme ghép clopren, và thu latec copolyme ghép clopren trong đó các hạt của copolyme ghép clopren được phân tán trong nước.

[2] Trong phương pháp sản xuất latec copolyme ghép clopren theo khía cạnh [1], trong bước copolyme hóa ghép, (met)acrylat (B) được bổ sung với lượng là 1 phần theo khối lượng hoặc nhiều hơn và 90 phần theo khối lượng hoặc ít hơn so với 100 phần theo khối lượng của polyme clopren.

[3] Trong phương pháp sản xuất latec copolyme ghép clopren theo khía cạnh [1] hoặc [2], trong latec copolyme ghép clopren, hàm lượng chất không hòa tan được trong tetrahydrofuran là không ít hơn 6% theo khối lượng và ít hơn 70% theo khối lượng của copolyme ghép clopren.

[4] Trong phương pháp sản xuất latec copolyme ghép clopren theo khía cạnh bất kỳ trong số các khía cạnh từ [1] đến [3], trong bước polyme hóa clopren, ít nhất một trong số chất nhũ hóa anion và chất nhũ hóa không phân ly được sử dụng để thực hiện polyme hóa gốc nhũ tương.

[5] Latec copolyme ghép clopren bao gồm các hạt của copolyme ghép clopren, các hạt này được phân tán trong nước, và copolyme ghép clopren là copolyme ghép của polyme clopren và (met)acrylat (B). Trong latec copolyme ghép clopren,

polyme clopren là polyme đồng nhất của clopren (A-1) hoặc copolyme của monome (A-2) copolyme hóa được với clopren (A-1) và clopren (A-1),

(met)acrylat (B) là hợp chất được thể hiện bởi công thức chung: $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CO}-\text{OR}'$, trong đó R là nhóm methyl hoặc nguyên tử hydro, và R' là nhóm alkyl có số lượng cacbon là 4 hoặc nhiều hơn và 12 hoặc ít hơn, và

tỷ lệ ghép của (met)acrylat (B) so với polyme clopren là 0,5% hoặc cao hơn và 90% hoặc thấp hơn.

[6] Trong latec copolyme ghép clopren theo khía cạnh [5], copolyme ghép clopren là copolyme ghép của 100 phần theo khối lượng của polyme clopren và 1 phần theo khối lượng hoặc nhiều hơn và 90 phần theo khối lượng hoặc ít hơn của (met)acrylat (B).

[7] Trong latec copolyme ghép clopren theo khía cạnh [5] hoặc [6], hàm lượng chất không hòa tan được trong tetrahydrofuran là không ít hơn 6% theo khối lượng và ít hơn 70% theo khối lượng của copolyme ghép clopren.

[8] Latec copolyme ghép clopren theo khía cạnh bất kỳ trong số các khía cạnh từ [5] đến [7] còn bao gồm ít nhất một trong số chất nhũ hóa anion và chất nhũ hóa không phân ly.

[9] Chất liên kết bao gồm latec copolyme ghép clopren theo khía cạnh bất kỳ trong số các khía cạnh từ [5] đến [8].

[10] Chất dính bao gồm latec copolyme ghép clopren theo khía cạnh bất kỳ trong số các khía cạnh từ [5] đến [8].

Các hiệu quả quang chế

Theo sáng chế, có thể tạo ra latec copolyme ghép clopren không chứa dung môi hữu cơ và thể hiện độ bền dính cao ngay cả đối với polyvinyl clorua mềm, phương pháp sản xuất latec, chất liên kết, và chất dính.

Mô tả chi tiết sáng chế

Các chất dính loại dung môi hữu cơ thông thường chứa dung môi hữu cơ và copolyme ghép clopren trong hệ đồng nhất trong đó copolyme ghép clopren có mặt đồng nhất trong dung môi hữu cơ. Ngược lại, các chất dính chứa nước không chứa dung môi hữu cơ nhưng chứa nước và copolyme ghép clopren được điều chế bằng

cách copolyme hóa ghép nhờ polyme hóa gốc nhũ tương và trong hệ không đồng nhất trong đó copolyme ghép clopren có mặt không đồng nhất trong nước.

Vì vậy, trong quá trình copolyme hóa ghép của polyme clopren, các phần được copolyme hóa ghép của các hạt được nhũ hóa của polyme clopren ảnh hưởng đến các tính chất vật lý. Vì lý do này, đối với các chất dính chứa nước, sự copolyme hóa ghép chứa nước cần được yêu cầu thực hiện trong các hạt được nhũ hóa sao cho các polyme ghép được nằm đồng đều trên polyme clopren làm polyme khung như với trường hợp của các chất dính loại dung môi hữu cơ. Cụ thể là, quá trình copolyme hóa ghép chứa nước được yêu cầu thực hiện trong khi các gốc được sinh ra đồng nhất trên bề mặt và trong các hạt được nhũ hóa.

Các tác giả sáng chế đã thực hiện các nghiên cứu kỹ lưỡng, do đó đã phát hiện ra rằng bằng cách copolyme hóa ghép (met)acrylat cho polyme clopren với chất khơi mào polyme hóa cụ thể trong điều kiện nhiệt độ cụ thể, các gốc được sinh ra đồng nhất trên bề mặt và trong các hạt được nhũ hóa để cho phép copolyme hóa ghép trong các hạt được nhũ hóa sao cho các polyme ghép được nằm đồng đều trên polyme clopren, và đã hoàn thành sáng chế.

Nói cách khác, phương pháp sản xuất latec copolyme ghép clopren của sáng chế bao gồm bước polyme hóa clopren là tạo ra latec polyme clopren trong đó các hạt của polyme clopren được phân tán trong nước và bước copolyme hóa ghép là tạo ra latec copolyme ghép clopren trong đó các hạt của copolyme ghép clopren được phân tán trong nước.

Bước polyme hóa clopren là bước đưa ít nhất clopren (A-1) trong số clopren (A-1) và monome (A-2) copolyme hóa được với clopren (A-1) đi polyme hóa gốc nhũ tương để tạo thành polyme clopren, và thu latec polyme clopren.

Bước copolyme hóa ghép là bước bổ sung, vào latec polyme clopren, (met)acrylat (B) được thể hiện bởi công thức chung: $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CO}-\text{OR}'$, bổ sung, làm chất khơi mào polyme hóa, peroxit hữu cơ (C) có hệ số phân bố octanol/nước là -2,0 hoặc cao hơn và 3,0 hoặc thấp hơn để đưa polyme clopren đi copolyme hóa ghép với (met)acrylat (B) ở nhiệt độ là 10°C hoặc cao hơn và 40°C hoặc thấp hơn để tạo thành copolyme ghép clopren, và thu latec copolyme ghép clopren. Trong công thức chung,

R là nhóm metyl hoặc nguyên tử hydro, và R' là nhóm alkyl có số lượng cacbon là 4 hoặc nhiều hơn và 12 hoặc ít hơn.

Latec copolyme ghép clopren của sáng chế được sản xuất như trên là latec copolyme ghép clopren trong đó các hạt của copolyme ghép clopren là copolyme ghép của polyme clopren và (met)acrylat (B) được phân tán trong nước. Polyme clopren là polyme đồng nhất của clopren (A-1) hoặc copolyme của monome (A-2) copolyme hóa được với clopren (A-1) và clopren (A-1). Hiệu suất ghép của (met)acrylat (B) cho polyme clopren ưu tiên là 60% hoặc cao hơn và 100% hoặc thấp hơn.

Latec copolyme ghép clopren của sáng chế không chứa dung môi hữu cơ và thể hiện độ bền dính cao ngay cả đối với polyvinyl clorua mềm. Nói cách khác, ngay cả khi ít nhất một mặt dính trong số hai mặt dính mà cần dính được tạo ra từ polyvinyl clorua mềm mà là vật liệu khó dính, thì latec copolyme ghép clopren thể hiện độ bền dính cao, chẳng hạn, là 2,0 kN/m hoặc cao hơn và cho phép dính hai mặt dính. Vì vậy, latec copolyme ghép clopren của sáng chế có thể được sử dụng trong chất liên kết hoặc chất dính. Mặt dính có thể có bất kỳ hình dạng nào, và chất liên kết hoặc chất dính của sáng chế có thể được sử dụng để dính các loại bột, các tấm, các màng, và tương tự. Polyvinyl clorua mềm nghĩa là polyvinyl clorua được làm mềm bởi sự bổ sung chất làm dẻo.

Latec copolyme ghép clopren liên quan đến một phương án của sáng chế, phương pháp sản xuất latec, chất liên kết, và chất dính sẽ được mô tả chi tiết dưới đây. Phương án này chỉ là ví dụ của sáng chế, và sáng chế không bị giới hạn ở phương án này. Những cải biến hoặc những sửa đổi khác nhau có thể được thực hiện cho phương án, và những cải biến hoặc những sửa đổi như vậy cũng có thể nằm trong phạm vi sáng chế.

[1] Clopren (A-1)

Clopren mà là monome nguyên liệu chính của copolyme ghép clopren làm thành phần của latec copolyme ghép clopren của phương án này là hợp chất cũng được gọi là 2-clo-1,3-butadien hoặc 2-clobutadien.

[2] Monome (A-2) copolyme hóa được với clopren (A-1), và polyme clopren

Polyme clopren được tạo ra trong quy trình sản xuất latec copolyme ghép clopren trong phương án này (bước polyme hóa clopren) là polyme được điều chế bằng cách polyme hóa gốc nhũ tương của ít nhất clopren (A-1) trong số clopren (A-1) và monome (A-2) copolyme hóa được với clopren (A-1). Nói cách khác, polyme clopren có thể là polyme đồng nhất của clopren (A-1) hoặc copolyme của monome (A-2) copolyme hóa được với clopren (A-1) và clopren (A-1).

Monome (A-2) có thể là bất kỳ loại nào mà có thể được copolyme hóa với clopren (A-1), và các ví dụ bao gồm 2,3-diclo-1,3-butadien, 1-clo-1,3-butadien, butadien, isopren, styren, axit metacrylic, axit acrylic, axit itaconic, axit 2-ethylmetacrylic, và axit 2-butylacrylic. Các monome (A-2) này có thể được sử dụng một mình hoặc ở dạng kết hợp của hai hoặc nhiều loại trong số chúng. Tỷ lệ copolyme hóa giữa clopren (A-1) và monome (A-2) không bị giới hạn ở các giá trị cụ thể.

[3] Latec polyme clopren

Trong latec đặc trưng, chất ưa chất béo được nhũ hóa với chất nhũ hóa và được phân tán là các hạt trong nước. Trong latec polyme clopren trong phương án, các hạt của polyme clopren được phân tán trong nước, và latec polyme clopren có thể được điều chế bằng cách polyme hóa gốc nhũ tương của ít nhất clopren (A-1) trong số clopren (A-1) và monome (A-2) copolyme hóa được với clopren (A-1).

[4] Bước polyme hóa clopren

Bước polyme hóa clopren, như được mô tả ở trên, là bước đưa ít nhất clopren (A-1) trong số clopren (A-1) và monome (A-2) copolyme hóa được với clopren (A-1) đi polyme hóa gốc nhũ tương để tạo thành polyme clopren, do đó tạo ra latec polyme clopren trong đó các hạt của polyme clopren được phân tán trong nước.

Trong bước polyme hóa clopren, chất nhũ hóa được sử dụng để thực hiện polyme hóa gốc nhũ tương chứa nước. Chất nhũ hóa có thể là bất kỳ loại nào. Tuy nhiên, (met)acrylat (B) được bổ sung trong bước tiếp sau có cấu tạo este có khả năng bị thủy phân, và như vậy độ pH của hệ phản ứng ưu tiên là không axit hoặc kiềm. Vì vậy, ưu tiên là sử dụng chất nhũ hóa có khả năng nhũ hóa ngay cả quanh pH trung tính.

Các ví dụ về chất nhũ hóa anion bao gồm các muối kim loại kiềm của axit nhựa thông không cân xứng, các dodexylbenzensulfonat (như là natri dodexylbenzensulfonat và trietanolamin dodexylbenzensulfonat), các diphenyl ete sulfonat (như là natri diphenyl ete sulfonat và amoni diphenyl ete sulfonat), các naphtalensulfonat (như là muối natri của phần ngưng tụ axit β -naphtalensulfonic-formaldehyt), và các muối kim loại kiềm của axit béo (như là kali laurat).

Các ví dụ về chất nhũ hóa không phân ly bao gồm rượu polyvinyl được xà phòng hóa một phần, polyoxyetylen nonylphenyl ete, polyoxyetylen octylphenyl ete, và polyoxyetylen lauryl ete.

Các chất nhũ hóa này có thể được sử dụng một mình hoặc ở dạng kết hợp của hai hoặc nhiều loại trong số chúng.

Trong bước polyme hóa clopren, nhiệt độ polyme hóa có thể là 10°C hoặc cao hơn và 50°C hoặc thấp hơn và tốt hơn là 15°C hoặc cao hơn và 45°C hoặc thấp hơn. Ở nhiệt độ polyme hóa nằm trong khoảng này, không có khả năng tạo ra các kết tụ, và latec copolyme ghép clopren thu được có độ bền dính cao phù hợp. Ở nhiệt độ polyme hóa nằm trong khoảng này, quá trình polyme hóa diễn ra nhanh chóng, và như vậy latec polyme clopren có thể được điều chế hiệu quả.

Chất khơi mào polyme hóa sử dụng được trong bước polyme hóa clopren không bị giới hạn ở các chất khơi mào cụ thể, và các chất khơi mào polyme hóa gốc thông thường có thể được sử dụng. Các ví dụ bao gồm các peroxit hữu cơ hoặc vô cơ như là benzoyl peroxit, kali persulfat, amoni persulfat, cumen hydroperoxit, và t-butyl hydroperoxit và các hợp chất azo như là azobisisobutyronitril. Các chất khơi mào polyme hóa này có thể được sử dụng một mình hoặc ở dạng kết hợp của hai hoặc nhiều loại trong số chúng.

Trong bước polyme hóa clopren, chất tăng hoạt tính xúc tác có thể được sử dụng kết hợp với chất khơi mào polyme hóa. Trong bước polyme hóa clopren, chất tăng hoạt tính xúc tác có thể sử dụng kết hợp với chất khơi mào polyme hóa không bị giới hạn ở các chất tăng hoạt tính xúc tác cụ thể, và các chất tăng hoạt tính xúc tác thông thường có thể được sử dụng. Các ví dụ bao gồm các antraquinonsulfonat, kali

sulfit, natri disulfit, natri sulfit, tetraetylenpentamin, và N,N-dimetyl-p-toluidin. Các chất tăng hoạt tính xúc tác này có thể được sử dụng một mình hoặc ở dạng kết hợp của hai hoặc nhiều loại trong số chúng.

Trong bước polyme hóa clopren, tổng tỷ lệ chuyển đổi của mỗi loại trong số clopren (A-1) và monome (A-2) copolyme hóa được với clopren có thể là 60% hoặc cao hơn và 100% hoặc thấp hơn. Khi tỷ lệ chuyển đổi nằm trong khoảng này, latec polyme clopren có nồng độ chất rắn phù hợp, và các khả năng sinh ra các mùi do clopren (A-1) chưa được phản ứng hoặc monome (A-2) chưa được phản ứng hoặc giảm độ bền liên kết hoặc độ bền dính của latec copolyme ghép clopren được loại trừ. Ngoài ra, khả năng mà clopren (A-1) chưa được phản ứng hoặc monome (A-2) chưa được phản ứng phản ứng trong bước copolyme hóa ghép tiếp sau để sinh nhiệt nhanh được loại trừ. Hơn nữa, quy trình loại bỏ mà loại bỏ các thành phần bay hơi chưa được phản ứng là không cần thiết sau bước polyme hóa clopren, hoặc ngay cả khi quy trình loại bỏ được thực hiện, xử lý tải nhẹ có thể được thực hiện.

Sau khi hoàn thành bước polyme hóa clopren, tác nhân ngắt mạch polyme hóa có thể được bổ sung để dừng phản ứng polyme hóa khi phản ứng đạt tới tỷ lệ polyme hóa định trước, để dừng tiếp phản ứng polyme hóa để tạo thành polyme clopren có phân bố trọng lượng phân tử được dự tính. Tác nhân ngắt mạch polyme hóa có thể là bất kỳ loại nào, và các ví dụ cụ thể bao gồm phenothiazin, para-t-butylcatechol, hydroquinon, hydroquinon monometyl ete, diethylhydroxylamin, và 4-hydroxy-2,2,6,6-tetrametylpiperidin-1-oxyl không có gốc. Các tác nhân ngắt mạch polyme hóa này có thể được sử dụng một mình hoặc ở dạng kết hợp của hai hoặc nhiều loại trong số chúng.

[5] (Met)acrylat (B)

(Met)acrylat (B) là hợp chất được thể hiện bởi công thức chung: $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CO}-\text{OR}'$, có liên kết đôi phản ứng trong phân tử, và có thể chịu sự copolyme hóa ghép với polyme clopren. Trong công thức chung, R là nhóm methyl hoặc nguyên tử hydro, và R' là nhóm alkyl có số lượng cacbon là 4 hoặc nhiều hơn và 12 hoặc ít hơn. Trong phần mô tả này, “(met)acrylat” nghĩa là metacrylat và/hoặc acrylat, và “(met)acrylic” nghĩa là metacrylic và/hoặc acrylic.

Khi R' trong công thức chung là nhóm alkyl có số lượng cacbon là 4 hoặc nhiều hơn, phần este trong (met)acrylat (B) như vậy không có khả năng bị thủy phân. Khi R' trong công thức chung là nhóm alkyl có số lượng cacbon là 12 hoặc ít hơn, (met)acrylat (B) như vậy có độ nhớt thấp và như vậy có thuận lợi trong nhũ hóa hoặc trộn. R' trong công thức chung ưu tiên là nhóm alkyl có số lượng cacbon là 4 hoặc nhiều hơn và 6 hoặc ít hơn từ quan điểm về độ ổn định trong polyme hóa ghép.

Các ví dụ về (met)acrylat (B) bao gồm butyl acrylat, 2-ethylhexyl acrylat, lauryl acrylat, butyl metacrylat, isobutyl metacrylat, 2-ethylhexyl metacrylat, và lauryl metacrylat.

Các (met)acrylat (B) này có thể được sử dụng một mình hoặc ở dạng kết hợp của hai hoặc nhiều loại trong số chúng.

[6] Copolyme ghép clopren

Copolyme ghép clopren được tạo ra trong quy trình sản xuất của latec copolyme ghép clopren trong phương án này (bước copolyme hóa ghép) là polyme được điều chế bằng cách copolyme hóa ghép polyme clopren với (met)acrylat (B). Các liên kết đôi cacbon-cacbon của polyme clopren được phản ứng với liên kết đôi cacbon-cacbon của (met)acrylat (B) gây ra sự copolyme hóa ghép.

[7] Latec copolyme ghép clopren

Trong latec copolyme ghép clopren của phương án này, các hạt của copolyme ghép clopren là copolyme ghép của polyme clopren và (met)acrylat (B) được phân tán trong nước, và latec copolyme ghép clopren có thể được điều chế bằng cách copolyme hóa ghép polyme clopren với (met)acrylat (B).

Latec copolyme ghép clopren có thể có nồng độ chất rắn là 35% theo khối lượng hoặc nhiều hơn và 65% theo khối lượng hoặc ít hơn, ưu tiên là 45% theo khối lượng hoặc nhiều hơn và 65% theo khối lượng hoặc ít hơn, và tốt hơn là 53% theo khối lượng hoặc nhiều hơn và 65% theo khối lượng hoặc ít hơn. Khi nồng độ chất rắn nằm trong khoảng này, thì thời gian sấy của latec copolyme ghép clopren có thể được rút ngắn, và tải so với thiết bị sấy có thể giảm đi. Khi nồng độ chất rắn nằm trong

khoảng này, latec copolyme ghép clopren như vậy có thể duy trì độ ổn định keo một cách dễ dàng hơn, và có thể ngăn sinh ra các kết tụ ở mức tối thiểu.

Nồng độ chất rắn của latec polyme clopren hoặc latec copolyme ghép clopren có thể được xác định bằng cách thức dưới đây, chẳng hạn. Latec polyme clopren hoặc latec copolyme ghép clopren được sấy bằng xử lý nhiệt (chẳng hạn, gia nhiệt ở 141°C trong 30 phút) để tạo thành chỉ các hàm lượng chất rắn, và nồng độ chất rắn được tính toán từ khối lượng trước khi sấy và khối lượng sau khi sấy.

Latec copolyme ghép clopren có thể chứa thích hợp các chất làm ổn định như là chất nhận axit và chất chống oxy hóa ở phạm vi không làm suy giảm mục đích của sáng chế. Lượng của chất nhận axit có thể là 0,01 phần theo khối lượng hoặc nhiều hơn và 5 phần theo khối lượng hoặc ít hơn và ưu tiên là 0,05 phần theo khối lượng hoặc nhiều hơn và 1 phần theo khối lượng hoặc ít hơn so với 100 phần theo khối lượng của copolyme ghép clopren. Lượng của chất chống oxy hóa có thể là 0,1 phần theo khối lượng hoặc nhiều hơn và 3 phần theo khối lượng hoặc ít hơn và ưu tiên là 0,5 phần theo khối lượng hoặc nhiều hơn và 2,5 phần theo khối lượng hoặc ít hơn so với 100 phần theo khối lượng của copolyme ghép clopren.

Khi chất làm ổn định được bổ sung nằm trong khoảng này, lớp chất dính được tạo ra bằng cách sấy latec copolyme ghép clopren như vậy có thể có độ ổn định theo thời gian cao hơn về tính linh động. Khi lượng của chất nhận axit nằm trong khoảng này, axit hydrocloric được loại trừ sinh ra theo thời gian từ copolyme ghép clopren được trung hòa phù hợp, và đạt được độ bền liên kết hoặc độ bền dính tuyệt vời. Ngoài ra, latec copolyme ghép clopren có độ ổn định keo thỏa đáng, và không có khả năng gây ra các vấn đề bao gồm sự kết lắng. Khi lượng chất chống oxy hóa nằm trong khoảng này, tạo ra được hiệu quả chống oxy hóa phù hợp, và đạt được độ bền liên kết hoặc độ bền dính tuyệt vời.

Khi chất làm ổn định là không hòa tan được trong nước hoặc là hợp chất làm mất ổn định trạng thái keo của latec copolyme ghép clopren, thì chất làm ổn định có thể được phân tán trước trong nước để điều chế thể phân tán, và thể phân tán này có thể được bổ sung cho latec copolyme ghép clopren.

Chất nhận axit có thể là bất kỳ loại nào, và các ví dụ bao gồm kẽm oxyt và các hydrotalxit (chẳng hạn, tên thương mại: DHT-4A, DHT-6 được sản xuất bởi Kyowa Chemical Industry Co., Ltd.). Các chất nhận axit này có thể được sử dụng một mình hoặc ở dạng kết hợp của hai hoặc nhiều loại trong số chúng.

Chất chống oxy hóa có thể là bất kỳ loại nào, và các chất chống oxy hóa diphenylamin như là diphenylamin octyl hóa, p-(p- toluensulfonylamin)diphenylamin, và 4,4'-bis(α , α -dimethylbenzyl)diphenylamin ưu tiên là được sử dụng do tính chịu nhuộm màu kém.

Để cải thiện tính chịu ozon, có thể sử dụng N,N'-diphenyl-p- phenylendiamin (DPPD) hoặc N-isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin (IPPD). Khi sự bạc màu của đường dán hoặc có vấn đề về việc vệ sinh, thì ưu tiên là sử dụng chất chống oxy hóa phenol được cần.

Latec copolyme ghép clopren trong phương án này có thể chứa thích hợp, ngoài các chất làm ổn định ở trên (như là chất nhận axit và chất chống oxy hóa), chất độn, chất tăng dính, chất màu, phẩm nhuộm, chất làm ướt, chất chống tạo bọt, chất làm đặc, hoặc tương tự, nếu cần, ở phạm vi không làm suy giảm mục đích của sáng chế.

Latec copolyme ghép clopren có thể có độ pH là 7,0 hoặc cao hơn và 10,0 hoặc thấp hơn. Độ pH của latec copolyme ghép clopren có thể được điều chỉnh nằm trong khoảng này bằng cách sử dụng bazơ hoặc tương tự. Các ví dụ về bazơ bao gồm các amin như là dietanolamin và trietanolamin, các hydroxit kim loại như là kali hydroxit và natri hydroxit hoặc các dung dịch nước của chúng, và các axit amin như là glyxin.

Khi độ pH nằm trong khoảng này, latec copolyme ghép clopren không có khả năng gây kết tụ. Ngoài ra, latec copolyme ghép clopren không có khả năng gây hóa rắn bởi sự thủy phân của phần este. Phụ thuộc vào loại mặt dính mà latec copolyme ghép clopren được sử dụng ở đó, latec copolyme ghép clopren có thể gây ra thủy phân (chẳng hạn, thủy phân polyuretan) hoặc ăn mòn (chẳng hạn, sự phân hủy nhôm) làm thoái hóa mặt dính. Khi độ pH nằm trong khoảng này, thì không có khả năng thoái hóa như vậy của mặt dính.

Latec copolyme ghép clopren như vậy của phương án này có độ bền dính cao, thể hiện độ bền dính cao, chẳng hạn, là 2,0 kN/m hoặc cao hơn ngay cả đối với

polyvinyl clorua mềm mà là vật liệu khó dính, và cho phép dính. Phương pháp đo độ bền dính sẽ được mô tả cụ thể trong phần các ví dụ.

[8] Bước copolyme hóa ghép

Bước copolyme hóa ghép, như được mô tả ở trên, là bước đưa polyme clopren đi copolyme hóa ghép với (met)acrylat (B) để tạo thành copolyme ghép clopren, do đó tạo ra latec copolyme ghép clopren trong đó các hạt của copolyme ghép clopren được phân tán trong nước.

Trong bước copolyme hóa ghép, (met)acrylat (B) và peroxit hữu cơ (C) là chất khơi mào polyme hóa được bổ sung vào latec polyme clopren được điều chế trong bước polyme hóa clopren, và toàn bộ được cho phản ứng ở nhiệt độ là 10°C hoặc cao hơn và 40°C hoặc thấp hơn. Do đó, copolyme hóa ghép của polyme clopren với (met)acrylat (B) diễn ra để thu latec copolyme ghép clopren.

Nhiệt độ polyme hóa cần là 10°C hoặc cao hơn và 40°C hoặc thấp hơn, như được mô tả ở trên, và tốt hơn là 15°C hoặc cao hơn và 35°C hoặc thấp hơn và thậm chí tốt hơn là 15°C hoặc cao hơn và 30°C hoặc thấp hơn. Khi nhiệt độ polyme hóa nằm trong khoảng này, thì hiệu suất ghép của (met)acrylat (B) cho polyme clopren là 60% hoặc cao hơn và 100% hoặc thấp hơn, và khi tỷ lệ chuyển đổi của (met)acrylat (B) là 90% hoặc cao hơn và 100% hoặc thấp hơn, thì tỷ lệ ghép do đó là 0,5% hoặc cao hơn và 90% hoặc thấp hơn, và latec copolyme ghép clopren có độ bền dính cao phù hợp. Khi nhiệt độ polyme hóa nằm trong khoảng này, thì sự copolyme hóa ghép diễn ra nhanh, và như vậy có thể sản xuất hiệu quả latec copolyme ghép clopren.

Trong copolyme hóa ghép, peroxit hữu cơ (C) có hệ số phân bố octanol/nước là -2,0 hoặc cao hơn và 3,0 hoặc thấp hơn được sử dụng. Khi hệ số phân bố octanol/nước nằm trong khoảng này, số lượng phù hợp các gốc được sinh ra trong các hạt được nhũ hóa (clopren polyme) của latec polyme clopren, và các gốc như vậy được sinh ra đồng nhất trên bề mặt và trong các hạt được nhũ hóa. Vì vậy, các polyme ghép không nằm không đều trên bề mặt hoặc trong các hạt được nhũ hóa, và sự copolyme hóa ghép diễn ra trên bề mặt và trong các hạt được nhũ hóa sao cho các polyme ghép nằm đồng đều đối với polyme clopren. Kết quả là, hiệu suất ghép của (met)acrylat (B) cho polyme clopren là 60% hoặc cao hơn và 100% hoặc thấp hơn. Ngoài ra, khi tỷ lệ chuyển đổi

của (met)acrylat (B) là 90% hoặc cao hơn và 100% hoặc thấp hơn, copolyme ghép clopren có tỷ lệ ghép là 0,5% hoặc cao hơn và 90% hoặc thấp hơn do đó có thể được sản xuất.

Các ví dụ về peroxit hữu cơ (C) có hệ số phân bố octanol/nước là -2,0 hoặc cao hơn và 3,0 hoặc thấp hơn bao gồm t-butyl hydroperoxit và cumen hydroperoxit. Peroxit hữu cơ lỏng (C) có thể được bổ sung mà không xử lý, và peroxit hữu cơ lỏng rắn (C) có thể được bổ sung là dung dịch trong (met)acrylat (B).

Chất tăng hoạt tính xúc tác có thể được sử dụng, nếu cần, kết hợp với chất khơi mào polyme hóa. Chất tăng hoạt tính xúc tác có thể là bất kỳ loại nào mà hỗ trợ chức năng của chất khơi mào polyme hóa, và các ví dụ cụ thể bao gồm các antraquinonsulfonat, kali sulfit, natri disulfit, natri sulfit, tetraetylenpentamin, và N,N-dimetyl-p-toluidin.

Hệ số phân bố octanol/nước cũng được biểu diễn là LogPow và là chỉ số thể hiện tính kỵ nước (tính tan trong lipid) của chất hóa học. Phương pháp đo hệ số phân bố octanol/nước về cơ bản là theo tài liệu Hướng dẫn thử nghiệm OECD (OECD Test Guideline) (“C (81) 30 Phụ lục 1” được xác định bởi Ủy ban giám đốc OECD (OECD Board of Directors) 107 hoặc tài liệu Các tiêu chuẩn công nghiệp Nhật Bản (Japanese Industrial Standards) Z7260-107 (2000), “Xác định hệ số phân bố (1-octanol/nước)-phương pháp bình lắc”.

Hiệu suất ghép của (met)acrylat (B) cho polyme clopren có thể được xác định, chẳng hạn, bằng cách thức dưới đây. Latec copolyme ghép clopren được bổ sung từng giọt trong metanol, và kết tủa thu được được thu gom bằng lọc. Kết tủa được thu gom được sấy trên bản đúc ở 50°C trong 24 giờ hoặc lâu hơn, và sau đó khối lượng của sản phẩm được sấy được xác định (được coi là “khối lượng trước khi chiết”). Sản phẩm được sấy được cắt nhỏ bằng kéo hoặc tương tự, và 4g mảnh cắt nhỏ được đưa đi chiết Soxhlet bằng dung môi hỗn hợp gồm methyl ethyl keton và metanol (đối với tỷ lệ trộn là methyl ethyl keton:metanol = 2:1) trong 48 giờ. Bằng cách chiết Soxhlet, các polyme đồng nhất của (met)acrylat (B) và tương tự được chiết. Phần còn lại được sấy ở 50°C trong 24 giờ, và sau đó khối lượng của sản phẩm được sấy được xác định (được coi là “khối lượng sau khi chiết”).

Từ những thay đổi về khối lượng trước và sau khi chiết Soxhlet, hiệu suất ghép được tính toán theo công thức dưới đây.

$$\text{Hiệu suất ghép (\%)} = 100 \times (X - Y)/X$$

Trong công thức, X là [khối lượng trước khi chiết (g)] $\times$ [lượng (met)acrylat (B) trong bước copolyme hóa ghép (g)] $\times$ [tỷ lệ chuyển đổi của (met)acrylat (B) trong bước copolyme hóa ghép (%)]/[tổng lượng của clopren (A-1) và monome (A-2) trong bước polyme hóa clopren (g)] $\times$ [tổng tỷ lệ chuyển đổi của clopren (A-1) và monome (A-2) trong bước polyme hóa clopren (%)] + [lượng (met)acrylat (B) trong bước copolyme hóa ghép (g)] $\times$ [tỷ lệ chuyển đổi của (met)acrylat (B) trong bước copolyme hóa ghép (%)]).

Y là [khối lượng trước khi chiết (g)] - [khối lượng sau khi chiết (g)].

Tổng tỷ lệ chuyển đổi của clopren (A-1) và monome (A-2) copolyme hóa được với clopren trong bước polyme hóa clopren hoặc tỷ lệ chuyển đổi của (met)acrylat (B) trong bước copolyme hóa ghép có thể được xác định bằng cách thức dưới đây, chẳng hạn.

Nồng độ chất rắn của latec polyme clopren hoặc latec copolyme ghép clopren được xác định như được mô tả ở trên, và giá trị được đo của nồng độ chất rắn được coi là S. Một cách riêng biệt, nồng độ chất rắn (giá trị theo lý thuyết) khi phản ứng polyme hóa diễn ra 100% được tính toán theo lý thuyết, và giá trị theo lý thuyết được coi là T_{100} . Nồng độ chất rắn (giá trị theo lý thuyết) khi phản ứng polyme hóa diễn ra 0% được tính toán theo lý thuyết, và giá trị theo lý thuyết được coi là T_0 . Tỷ lệ chuyển đổi (đơn vị: %) được tính toán theo công thức dưới đây.

$$\text{Tỷ lệ chuyển đổi} = (S - T_0)/(T_{100} - T_0) \times 100$$

Trong bước copolyme hóa ghép, lượng (met)acrylat (B) có thể là 1 phần theo khối lượng hoặc nhiều hơn và 90 phần theo khối lượng hoặc ít hơn so với 100 phần theo khối lượng của polyme clopren. Trong điều kiện như vậy, bước copolyme hóa ghép thu copolyme ghép clopren là copolyme ghép của 100 phần theo khối lượng của polyme clopren và 1 phần theo khối lượng hoặc nhiều hơn và 90 phần theo khối lượng hoặc ít hơn của (met)acrylat (B).

Khi lượng (met)acrylat (B) nằm trong khoảng này, lực cô kết của polyme clopren được cải thiện bởi copolyme hóa ghép, và như vậy lớp chất dính được tạo ra bằng cách sấy latec copolyme ghép clopren như vậy có độ bền cao và độ dính tiếp xúc tuyệt vời. Lượng (met)acrylat (B), như được mô tả ở trên, có thể là 1 phần theo khối lượng hoặc nhiều hơn và 90 phần theo khối lượng hoặc ít hơn so với 100 phần theo khối lượng của polyme clopren, ưu tiên là 10 phần theo khối lượng hoặc nhiều hơn và 85 phần theo khối lượng hoặc ít hơn, và tốt hơn là 20 phần theo khối lượng hoặc nhiều hơn và 55 phần theo khối lượng hoặc ít hơn.

Trong bước copolyme hóa ghép, tỷ lệ ghép của (met)acrylat (B) được xác định như sau:

$$[(\text{tỷ lệ ghép của (met)acrylat (B) (\%)})] = [\text{lượng (met)acrylat (B) so với 100 phần theo khối lượng của polyme clopren (phần theo khối lượng)}] \times [\text{tỷ lệ chuyển đổi của (met)acrylat (B)}] \times [\text{hiệu suất ghép của (met)acrylat (B)}].$$

Tỷ lệ ghép của (met)acrylat (B) ưu tiên là 0,5% hoặc cao hơn và 90% hoặc thấp hơn và tốt hơn là 10% hoặc cao hơn và 55% hoặc thấp hơn từ quan điểm về độ dính.

Trong latec copolyme ghép clopren, hàm lượng chất không hòa tan được trong tetrahydrofuran có thể không ít hơn 6% theo khối lượng và ít hơn 70% theo khối lượng của copolyme ghép clopren, tốt hơn là không ít hơn 15% theo khối lượng và ít hơn 50% theo khối lượng, và thậm chí tốt hơn là không ít hơn 17% theo khối lượng và ít hơn 45% theo khối lượng để duy trì độ bền dính cao. Chất không hòa tan được trong tetrahydrofuran là chất gel không được hòa tan trong tetrahydrofuran và là thành phần cứng không có tính chất đàn hồi.

Khi hàm lượng chất không hòa tan được trong tetrahydrofuran là ít hơn 70% theo khối lượng, lớp chất dính được tạo ra bằng cách sấy latec copolyme ghép clopren như vậy có các đặc tính cao su tuyệt vời bao gồm tính co giãn, tính dẻo, và tính đàn hồi. Khi hàm lượng chất không hòa tan được trong tetrahydrofuran là không ít hơn 10% theo khối lượng, lớp chất dính được tạo ra bằng cách sấy latec copolyme ghép clopren như vậy có độ bền tuyệt vời. Do đó, latec copolyme ghép clopren như vậy có độ bền dính tuyệt vời đối với polyvinyl clorua mềm và có thể thể hiện độ bền dính cao là 2,0 kN/m hoặc cao hơn, chẳng hạn.

Hàm lượng chất không hòa tan được trong tetrahydrofuran có thể được xác định bằng cách thức dưới đây, chẳng hạn. Đầu tiên, 0,5 g của latec copolyme ghép clopren (chứa nước với lượng 40% theo khối lượng hoặc nhiều hơn và 65% theo khối lượng hoặc ít hơn) được bổ sung từng giọt vào 100 mL tetrahydrofuran. Hỗn hợp sau đó được lắc qua đêm và được tách bằng thiết bị tách ly tâm để tạo thành pha hòa tan là chất lỏng nổi trên mặt. Pha hòa tan thu được được gia nhiệt ở 100°C để làm bay hơi tetrahydrofuran trong 1 giờ để tạo thành sản phẩm được làm khô, và khối lượng của hàm lượng được hòa tan được hòa tan trong pha hòa tan được xác định. Khối lượng của hàm lượng được hòa tan trừ đi khối lượng của copolyme ghép clopren trong latec copolyme ghép clopren đưa ra chất không hòa tan được trong tetrahydrofuran.

Hàm lượng chất không hòa tan được trong tetrahydrofuran có thể được kiểm soát bởi loại chất nhũ hóa, chất chuyển mạch, chất khơi mào polyme hóa, hoặc tác nhân ngắt mạch polyme hóa được sử dụng trong bước copolyme hóa ghép, nhiệt độ polyme hóa trong copolyme hóa ghép, tỷ lệ chuyển đổi của (met)acrylat (B), hoặc tương tự. Bằng cách thiết lập thích hợp các điều kiện như vậy, latec copolyme ghép clopren có hàm lượng chất không hòa tan được trong tetrahydrofuran dự tính có thể được sản xuất.

Chất chuyển mạch sử dụng được trong bước copolyme hóa ghép có thể là bất kỳ chất nào, và xanthogendisulfua hoặc alkyl mercaptan có thể được sử dụng. Các ví dụ cụ thể về xanthogendisulfua bao gồm diisopropyl xanthogendisulfua, diethyl xanthogendisulfua, dicyclohexyl xanthogendisulfua, dilauryl xanthogendisulfua, và dibenzyl xanthogendisulfua. Các ví dụ cụ thể về alkyl mercaptan bao gồm n-dodecyl mercaptan, n-dexyl mercaptan, và octyl mercaptan. Các chất chuyển mạch này có thể được sử dụng một mình hoặc ở dạng kết hợp của hai hoặc nhiều loại trong số chúng.

Trong bước copolyme hóa ghép, tỷ lệ chuyển đổi của (met)acrylat (B) có thể là 90% hoặc cao hơn và 100% hoặc thấp hơn. Khi tỷ lệ chuyển đổi của (met)acrylat (B) nằm trong khoảng này, latec copolyme ghép clopren như vậy có nồng độ chất rắn phù hợp, và các khả năng sinh ra các mùi do (met)acrylat (B) chưa được phản ứng hoặc giảm về độ bền liên kết hoặc độ bền dính của latec copolyme ghép clopren được loại trừ. Ngoài ra, quy trình loại bỏ mà loại bỏ các thành phần bay hơi chưa được phản ứng

là không cần thiết sau bước copolyme hóa ghép, hoặc ngay cả khi quy trình loại bỏ được thực hiện, thì xử lý tải nhẹ có thể được thực hiện.

Đồng thời trong quá trình copolyme hóa ghép trong bước copolyme hóa ghép, polyme hóa gốc nhũ tương chứa nước có thể được thực hiện với chất nhũ hóa. Chất nhũ hóa có thể là bất kỳ loại nào, và các chất nhũ hóa anion và các chất nhũ hóa không phân ly tương tự với chất nhũ hóa được sử dụng trong bước polyme hóa clopren có thể được sử dụng. Vì vậy, latec copolyme ghép clopren thu được chứa chất nhũ hóa như là chất nhũ hóa anion và chất nhũ hóa không phân ly.

Trong bước copolyme hóa ghép, lượng chất nhũ hóa không bị giới hạn ở các giá trị cụ thể và ưu tiên là 1 phần theo khối lượng hoặc nhiều hơn và 10 phần theo khối lượng hoặc ít hơn và tốt hơn là 3 phần theo khối lượng hoặc nhiều hơn và 8,5 phần theo khối lượng hoặc ít hơn so với 100 phần theo khối lượng của (met)acrylat (B). Khi lượng chất nhũ hóa nằm trong khoảng này, thì không có khả năng gây ra sự nhũ hóa không đủ hoặc gia tăng độ nhớt, và như vậy không có khả năng gây ra các vấn đề bao gồm kiểm soát sự sinh nhiệt polyme hóa kém, sinh ra các kết tụ, và bề ngoài của sản phẩm kém. Khi lượng chất nhũ hóa nằm trong khoảng này, chất nhũ hóa không có khả năng còn lại, và như vậy không có khả năng gây ra các vấn đề bao gồm sự thái hóa về tính chống nước của copolyme ghép clopren, giảm độ bền liên kết hoặc độ bền dính, tạo bột trong khi sấy, và sự thái hóa về sắc thái màu của sản phẩm.

Trong bước copolyme hóa ghép, polyme clopren được đưa đi copolyme hóa ghép với (met)acrylat (B) để tạo thành copolyme ghép clopren, và polyme clopren có thể được đưa đi copolyme hóa ghép với monome bổ sung copolyme hóa được với (met)acrylat (B), cùng với (met)acrylat (B). Lượng của monome bổ sung copolyme hóa được với (met)acrylat (B) không bị giới hạn ở các giá trị cụ thể và có thể là 0,1 phần theo khối lượng hoặc nhiều hơn và 10 phần theo khối lượng hoặc ít hơn so với 100 phần theo khối lượng của polyme clopren. Khi lượng của monome bổ sung copolyme hóa được với (met)acrylat (B) nằm trong khoảng này, latec copolyme ghép clopren thu được có độ bền liên kết hoặc độ bền dính tuyệt vời.

Monome bổ sung có thể là bất kỳ loại nào mà copolyme hóa được với (met)acrylat (B), và các ví dụ bao gồm 1-clo-1,3-butadien, 2,3-diclo-1,3-butadien,

butadien, isopren, styren, acrylonitril, vinyl axetat, axit acrylic, và axit metacrylic. Các monome bổ sung này có thể được sử dụng một mình hoặc ở dạng kết hợp của hai hoặc nhiều loại trong số chúng.

Sau khi hoàn thành bước copolyme hóa ghép, tác nhân ngắt mạch polyme hóa có thể được bổ sung để dừng phản ứng polyme hóa khi phản ứng đạt tới tỷ lệ polyme hóa định trước, để dừng tiếp phản ứng polyme hóa để tạo thành copolyme ghép clopren có phân bố trọng lượng phân tử được dự định. Tác nhân ngắt mạch polyme hóa có thể là bất kỳ loại nào, và tác nhân ngắt mạch polyme hóa tương tự với tác nhân được sử dụng sau khi hoàn thành bước polyme hóa clopren có thể được sử dụng.

Phương pháp sản xuất latec copolyme ghép clopren của phương án này bao gồm, như được mô tả ở trên, bước polyme hóa clopren và bước copolyme hóa ghép, và có thể bao gồm bước bổ sung khác với các bước này. Chẳng hạn, bước loại bỏ là loại bỏ các thành phần bay hơi chưa được phản ứng có thể có giữa bước polyme hóa clopren và bước copolyme hóa ghép hoặc sau bước copolyme hóa ghép. Bước làm mát, bước già hóa phản ứng polyme hóa, hoặc bước gia nhiệt có thể có sau và/hoặc trước ít nhất một trong số bước polyme hóa clopren và bước copolyme hóa ghép.

[9] Chất liên kết, chất dính

Latec copolyme ghép clopren của phương án này được sản xuất như trên có thể được sử dụng trong chất liên kết hoặc chất dính. Latec copolyme ghép clopren của phương án này có thể được sử dụng đơn lẻ mà không xử lý làm chất liên kết hoặc chất dính, hoặc có thể được trộn với chất tăng dính để cải thiện độ bền dính và được sử dụng làm chất liên kết hoặc chất dính có độ bền dính cao.

Chất tăng dính có thể là bất kỳ loại nào, và các nhựa phenol, các nhựa terpen, các nhựa dẫn xuất rosin, các hydrocarbon dầu mỏ, và tương tự có thể được sử dụng. Các ví dụ cụ thể bao gồm rosin được hydro hóa, este pentaerythritol của rosin được hydro hóa, rosin được polyme hóa, rosin chứa chủ yếu nhựa được cải biến rosin, nhựa alkylphenol, nhựa phenol được cải biến rosin, nhựa phenol được cải biến terpen, và nhựa terpen tự nhiên. Các chất tăng dính này có thể được sử dụng riêng rẽ hoặc ở dạng kết hợp của hai hoặc nhiều loại trong số chúng.

Lượng của chất tăng dính có thể là 10 phần theo khối lượng hoặc nhiều hơn và 60 phần theo khối lượng hoặc ít hơn và ưu tiên là 20 phần theo khối lượng hoặc nhiều hơn và 40 phần theo khối lượng hoặc ít hơn so với 100 phần theo khối lượng của hàm lượng chất rắn trong latec copolyme ghép clopren. Khi lượng của chất tăng dính nằm trong khoảng này, tính dính đạt được phù hợp, và độ bền dính có thể được cải thiện phù hợp. Phương pháp bổ sung chất tăng dính có thể là bất kỳ phương pháp nào, và nhũ tương được điều chế bằng cách nhũ hóa và phân tán chất tăng dính có thể được bổ sung cho latec copolyme ghép clopren.

Bằng cách bổ sung chất tăng dính cho latec copolyme ghép clopren của phương án này và bổ sung thích hợp chất nhận axit, chất chống oxy hóa, chất độn, chất màu, phẩm nhuộm, chất làm ướt, chất chống tạo bọt, chất làm đặc, hoặc tương tự, nếu cần, thì có thể sản xuất được chất liên kết hoặc chất dính.

Chất liên kết hoặc chất dính chứa latec copolyme ghép clopren của phương án này có độ bền dính cao, thể hiện độ bền dính cao, chẳng hạn, là 2,0 kN/m hoặc cao hơn ngay cả đối với polyvinyl clorua mềm, và cho phép dính.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Tiếp theo, sáng chế sẽ được mô tả chi tiết hơn dựa vào các ví dụ và các ví dụ so sánh.

Ví dụ 1

(1) Điều chế latec polyme clopren

Trong bình phản ứng có thể tích bên trong là 5L, 1.600g clopren, 69g rosin không cân xứng, 1.367g nước tinh khiết, 20g kali hydroxit, và 0,57g n-dodexyl mercaptan (chất cải biến trọng lượng phân tử) được cho vào và được nhũ hóa.

Natri sulfit được bổ sung vào nhũ tương, sau đó kali persulfat được bổ sung làm chất khơi mào polyme hóa, và polyme hóa được thực hiện trong môi trường nitơ ở 40°C. Ngay sau khi phản ứng đạt tới tỷ lệ polyme hóa dự tính, nhũ tương phenothiazin được bổ sung để dừng polyme hóa. Sản phẩm phản ứng thu được có nồng độ chất rắn là 49% theo khối lượng, và tỷ lệ chuyển đổi clopren là 88%. Tiếp theo, clopren chưa phản ứng được loại bỏ bằng cách chưng cất bằng hơi nước, và latec polyme clopren được

điều chế. Các phương pháp đo nồng độ chất rắn và tỷ lệ chuyển đổi là giống như các phương pháp được mô tả trong mục “[7] Latec copolyme ghép clopren” và “[8] Bước copolyme hóa ghép”.

(2) Điều chế latec copolyme ghép clopren

Trong bình phản ứng có thể tích bên trong là 5L, 200g latec polyme clopren thu được trong mục điều chế (1) ở trên, 22,0g butyl metacrylat, 0,22g tetraetylenpentamin, 17,6g nước tinh khiết, 0,88g kali laurat, và 28mg n-dodexyl mercaptan (chất cải biến trọng lượng phân tử) được cho vào và được nhũ hóa.

Cumen hydroperoxit (có hệ số phân bố octanol/nước là 2,16) được bổ sung vào nhũ tương làm chất khơi mào polyme hóa, và sự copolyme hóa ghép chứa nước được thực hiện trong môi trường nitơ ở 30°C. Ngay sau phản ứng đạt tới tỷ lệ polyme hóa dự tính, dung dịch nước của 4-hydroxy-2,2,6,6- tetrametylpiperidin-1-oxyl không có các gốc được bổ sung để dừng sự polyme hóa, và latec copolyme ghép clopren được điều chế. Ở thời điểm này, tỷ lệ chuyển đổi butyl metacrylat là 100%. Các lượng của các hợp chất được sử dụng trong điều chế latec copolyme ghép clopren và nhiệt độ polyme hóa được thể hiện trong bảng 1. Trong bảng 1, lượng của latec polyme clopren nghĩa là lượng của polyme clopren được chứa trong latec polyme clopren.

[Bảng 1]

	Ví dụ 1	Ví dụ 2	Ví dụ 3	Ví dụ 4	Ví dụ 5	Ví dụ 6	Ví dụ 7	Ví dụ 8	Ví dụ 9	Ví dụ so sánh 1	Ví dụ so sánh 2	Ví dụ so sánh 3	Ví dụ so sánh 4	Ví dụ so sánh 5	Ví dụ so sánh 6
Các điều kiện của bước copolymer hóa ghép	Polyme clopren (phần theo khối lượng)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	-
	Butyl metacrylat	20	40	60	-	40	40	20	85	-	40	40	-	-	-
	Metyl metacrylat	-	-	-	-	-	-	-	-	40	-	-	-	-	-
	2-Etylhexyl metacrylat	-	-	-	40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Monome polyme hóa được (phần theo khối lượng)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Axit metacrylic	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-
	Cumen hydroperoxit	0,34	0,45	0,45	0,34	0,45	-	0,34	0,34	0,34	-	0,34	-	0,34	-
	t-Butyl hydroperoxit	-	-	-	-	-	0,27	-	-	-	-	-	-	-	-
	Benzoyl peroxit	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,51	-	-	-	-
	n-Dodexyl mercaptan	0,05	-	-	-	-	-	0,05	-	-	-	-	-	-	-
	Kali laurat	0,8	1,6	1,6	2,4	1,6	1,6	0,8	3,4	0,8	1,6	1,6	-	0,8	-
	Nhiệt độ polyme hóa (°C)	30	30	25	30	30	30	40	30	30	30	45	-	30	-
	Tỷ lệ chuyển đổi của monome (met)acrylat (%)	100	100	100	100	100	100	100	100	80	100	100	-	Không đo được	-
Đánh giá	Hiệu suất ghép (%)	95	91	96	88	90	93	63	77	Không đo được	91	62	-	Không đo được	-
	Tỷ lệ ghép (%)	19	36	38	53	36	37	13	65	Không đo được	36	25	-	Không đo được	-
	Chất không hòa tan được trong tetrahydrofuran (% theo khối lượng)	37,1	35,2	17,7	16,1	14,8	43,4	6,6	9,5	Không đo được	31,4	7,7	0	Không đo được	-
	Độ bền dính (kN/m)	2,5	2,3	2,8	2,1	2,1	2,4	2,0	2,0	0,3	1,9	1,9	1,8	Không đo được	1,2

Các ví dụ 2 đến 9 và các ví dụ so sánh 1 đến 5

(1) Điều chế latex polyme clopren

Cách thức tương tự như cách thức trong ví dụ 1 được thực hiện để điều chế latex polyme clopren.

(2) Điều chế latex copolyme ghép clopren

Cách thức tương tự như cách thức trong ví dụ 1 được thực hiện ngoại trừ rằng loại và lượng của monome (met)acrylat được đưa đi copolyme hóa ghép với polyme clopren, loại và lượng của chất khơi mào polyme hóa, lượng của n-dodexyl mercaptan, lượng của chất nhũ hóa, tỷ lệ chuyển đổi của monome (met)acrylat, và nhiệt độ polyme hóa được thay đổi theo Bảng 1, tạo ra các latex copolyme ghép clopren của các ví dụ 2 đến 9 và các ví dụ so sánh 1 đến 5. Hệ số phân bố octanol/nước của mỗi chất khơi mào polyme hóa là như sau: t-butyl hydroperoxit có hệ số phân bố octanol/nước là -1,3, trong khi benzoyl peroxit có hệ số phân bố octanol/nước là 3,43.

Đánh giá về latex copolyme ghép clopren

Các hàm lượng chất không hòa tan được trong tetrahydrofuran, các hiệu suất ghép, các tỷ lệ ghép, và các độ bền dính của các latex copolyme ghép clopren của các ví dụ 1 đến 9 và các ví dụ so sánh 1 đến 5 được điều chế như trên được đánh giá. Các phương pháp đánh giá sẽ được mô tả dưới đây.

Phương pháp đo hàm lượng chất không hòa tan được trong tetrahydrofuran

Phương pháp đo hàm lượng chất không hòa tan được trong tetrahydrofuran là tương tự như phương pháp được mô tả trong mục “[8] Bước copolyme hóa ghép”.

Các phương pháp đo hiệu suất ghép và tỷ lệ ghép

Các phương pháp đo hiệu suất ghép và tỷ lệ ghép là tương tự như các phương pháp được mô tả trong mục “[8] Bước copolyme hóa ghép”.

Phương pháp đo độ bền dính

Chất tăng dính terpen phenol (chất tăng dính được sản xuất bởi Arakawa Chemical Industries, Ltd., tên thương mại: Tamanol E-100) và chất làm đặc (chất làm đặc được sản xuất bởi San Nopco Limited, tên thương mại: SN Chất làm đặc 612)

được bổ sung vào mỗi loại trong số các latec copolyme ghép clopren của các ví dụ 1 đến 9 và các ví dụ so sánh 1 đến 5 để điều chế chất dính. Chất tăng dính terpen phenol được bổ sung với lượng là 30 phần theo khối lượng so với 100 phần theo khối lượng của copolyme ghép clopren trong latec copolyme ghép clopren. Chất làm đặc được bổ sung là dung dịch nước 15% theo khối lượng với lượng là 2 phần theo khối lượng so với 100 phần theo khối lượng của copolyme ghép clopren.

Trong ví dụ so sánh 6, chất dính loại dung môi hữu cơ chứa copolyme ghép clopren (tên thương mại: Showa Denko Clopren WHV được sản xuất bởi Showa Denko K.K.) được sử dụng nguyên như vậy, mà không bổ sung các thành phần khác.

Tiếp theo, mỗi chất dính của các ví dụ 1 đến 9 và các ví dụ so sánh 1 đến 6 được phết bằng bàn chải lên màng polyvinyl clorua mềm có chiều dài 25 mm, chiều rộng 200 mm, và độ dày 2 mm (tên thương mại: Toughnyl Top D blue được sản xuất bởi Japan Wavelock Co., Ltd.). Lượng phủ của mỗi chất dính là 200 g/m². Lớp phủ được gia nhiệt và được sấy ở nhiệt độ 60°C trong 6 phút. Hai màng được tạo ra như trên, và các mặt có chất dính được liên kết với nhau và được ép bằng con lăn cầm tay. Các màng được liên kết được lưu hóa ở nhiệt độ 23°C và độ ẩm tương đối là 60% RH trong 7 ngày, tạo ra mảnh thử nghiệm dùng cho thử nghiệm độ bền dính. Phép đo độ bền dính (độ bền bóc) được thực hiện bằng thử nghiệm bóc T theo JIS K6854-3.

Các kết quả đánh giá về hàm lượng chất không hòa tan được trong tetrahydrofuran, hiệu suất ghép, tỷ lệ ghép, và độ bền dính được thể hiện trên bảng 1.

Rõ ràng từ bảng 1, các ví dụ 1 đến 9 có độ bền dính cao hơn so với các ví dụ so sánh 1 đến 6. Độ dính thỏa đáng được quan sát về khoảng hàm lượng chất không hòa tan được trong tetrahydrofuran là 15% theo khối lượng hoặc nhiều hơn và 50% theo khối lượng hoặc ít hơn, và độ dính thỏa đáng hơn được quan sát về khoảng hàm lượng chất không hòa tan được trong tetrahydrofuran là 17% theo khối lượng hoặc nhiều hơn và 45% theo khối lượng hoặc ít hơn. Hiệu suất ghép cao hơn có khả năng dẫn đến độ bền dính cao hơn, và độ bền dính cao được quan sát ở nhiệt độ copolyme hóa ghép là 30°C hoặc thấp hơn.

Ngược lại, trong ví dụ so sánh 1 trong đó metyl metacrylat được sử dụng để copolyme hóa ghép thay cho butyl metacrylat, phần gốc este ở phần ghép có khả năng

bị thủy phân, và như vậy sự thủy phân dễ xảy ra. Do đó, latec copolyme ghép clopren không ổn định, và latec copolyme ghép clopren hóa rắn khi lưu hóa mảnh thử nghiệm (vào ngày 3). Ngoài ra, lực cố kết của (met)acrylat polyme bị mất đi do sự thủy phân của phần gốc este dẫn đến giảm độ bền dính.

Trong ví dụ so sánh 2 trong đó benzoyl peroxit có hệ số phân bố octanol/nước là cao hơn 3,0 được sử dụng làm chất khơi mào polyme hóa, được cho rằng polyme hóa diễn ra chủ yếu bên trong các hạt được nhũ hóa do tính chất ưa béo cao của chất khơi mào polyme hóa, và các polyme ghép nằm không đồng đều bên trong các hạt được nhũ hóa. Kết quả là, độ bền dính được cho là thấp.

Ví dụ so sánh 3 là ví dụ trong đó nhiệt độ polyme hóa trong bước copolyme hóa ghép là cao hơn 40°C, và được cho rằng hiệu suất ghép bị thái hóa do nhiệt độ polyme hóa cao và polyme đồng nhất butyl metacrylat ngăn dính.

Ví dụ so sánh 4 là chất dính được điều chế bằng cách sử dụng latec polyme clopren thu được trong bước polyme hóa clopren và có độ bền dính do thấp do không có copolyme hóa ghép.

Trong ví dụ so sánh 5 trong đó axit metacrylic được sử dụng thay cho (met)acrylat, sự gia tăng độ nhớt gây trở ngại cho sự copolyme hóa ghép ổn định.

Trong ví dụ so sánh 6 trong đó chất dính loại dung môi hữu cơ được sử dụng thay cho chất dính chứa nước, độ bền dính đối với polyvinyl clorua mềm là thấp hơn so với các độ bền dính của các latec copolyme ghép clopren của các ví dụ 1 đến 9.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất latec copolyme ghép clopren, phương pháp này bao gồm:

bước polyme hóa clopren mà đưa nguyên liệu monome gồm có (i) clopren (A-1), hoặc (ii) clopren (A-1) và monome (A-2) copolyme hóa được để polyme hóa gốc nhũ tương để tạo thành polyme clopren, và thu latec polyme clopren trong đó các hạt của polyme clopren được phân tán trong nước; và

bước copolyme hóa ghép mà bổ sung, vào latec polyme clopren, (met)acrylat (B) mà được thể hiện bởi công thức chung: $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CO}-\text{OR}'$ (trong công thức chung, R là nhóm metyl hoặc nguyên tử hydro; và R' là nhóm alkyl có số lượng cacbon là 4 hoặc nhiều hơn và 12 hoặc ít hơn), bổ sung, làm chất khơi mào polyme hóa, peroxit hữu cơ (C) có hệ số phân bố octanol/nước là -2,0 hoặc cao hơn và 3,0 hoặc thấp hơn để đưa polyme clopren đi copolyme hóa ghép với (met)acrylat (B) ở nhiệt độ là 10°C hoặc cao hơn và 40°C hoặc thấp hơn để tạo thành copolyme ghép clopren, và thu latec copolyme ghép clopren trong đó các hạt của copolyme ghép clopren được phân tán trong nước,

trong đó latec polyme clopren không chứa dung môi hữu cơ, và

trong đó monome (A-2) được chọn từ nhóm gồm có 2,3-diclo-1,3-butadien, 1-clo-1,3-butadien, butadien, isopren, styren, axit metacrylic, axit acrylic, axit itaconic, axit 2-ethylmetacrylic và axit 2-butylacrylic.

2. Phương pháp sản xuất latec copolyme ghép clopren theo điểm 1, trong đó trong bước copolyme hóa ghép, (met)acrylat (B) được bổ sung với lượng là 1 phần theo khối lượng hoặc nhiều hơn và 90 phần theo khối lượng hoặc ít hơn so với 100 phần theo khối lượng của polyme clopren.

3. Phương pháp sản xuất latec copolyme ghép clopren theo điểm 2, trong đó trong latec copolyme ghép clopren, hàm lượng chất không hòa tan được trong tetrahydrofuran là không ít hơn 6% theo khối lượng và ít hơn 70% theo khối lượng của copolyme ghép clopren.

4. Phương pháp sản xuất latec copolyme ghép clopren theo điểm 2, trong đó trong bước polyme hóa clopren, ít nhất một trong số chất nhũ hóa anion và chất nhũ hóa không phân ly được sử dụng để thực hiện polyme hóa gốc nhũ tương.
5. Phương pháp sản xuất latec copolyme ghép clopren theo điểm 1, trong đó trong latec copolyme ghép clopren, hàm lượng chất không hòa tan được trong tetrahydrofuran là không ít hơn 6% theo khối lượng và ít hơn 70% theo khối lượng copolyme ghép clopren.
6. Phương pháp sản xuất latec copolyme ghép clopren theo điểm 5, trong đó trong bước polyme hóa clopren, ít nhất một trong số chất nhũ hóa anion và chất nhũ hóa không phân ly được sử dụng để thực hiện polyme hóa gốc nhũ tương.
7. Phương pháp sản xuất latec copolyme ghép clopren theo điểm 1, trong đó trong bước polyme hóa clopren, ít nhất một trong số chất nhũ hóa anion và chất nhũ hóa không phân ly được sử dụng để thực hiện polyme hóa gốc nhũ tương.
8. Phương pháp sản xuất latec copolyme ghép clopren theo điểm 1, trong đó tác nhân ngắt mạch polyme hóa được bổ sung để dừng phản ứng polyme hóa sau khi hoàn thành bước polyme hóa clopren.