



(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)



1-0035920

(51)⁷ C08F 220/26; C08G 81/02

(13) B

(21) 1-2018-05875

(22) 17/07/2017

(86) PCT/EP2017/068048 17/07/2017

(87) WO 2018/019642 01/02/2018

(30) 16181390.2 27/07/2016 EP

(45) 26/06/2023 423

(43) 25/07/2019 376A

(73) CLARIANT PLASTICS & COATINGS LTD (CH)

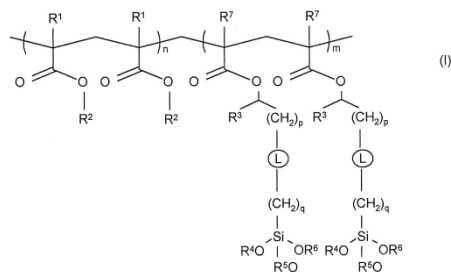
Rothausstr. 61, 4132 Muttenz, Switzerland

(72) PANDEY, Someshwarnath Dinanath (IN).

(74) Công ty TNHH Tầm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)

(54) COPOLYME KHỐI POLYME CỦA POLYACRYLAT-SILAN, PHƯƠNG PHÁP
TẠO RA COPOLYME KHỐI VÀ HỖN HỢP POLYME CHỨA COPOLYME NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến copolymer khối polymer của polyacrylat-silan có công thức chung (I):



trong đó m và n độc lập với nhau, là các số nguyên nằm trong khoảng từ 2 đến 4000; p là số nguyên nằm trong khoảng từ 0 đến 5; q là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 5; R¹ là hydro, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon; R² là hydro, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 1 đến 18 nguyên tử cacbon; R³ là hydro, nhóm hydroxyl, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon, hoặc nhóm C₆-C₁₄ aryl; L là nhóm amin (-NH-) đại diện gốc liên kết, nhóm amit (-C(O)NH-), nhóm urê (-NHC(O)NH-), nhóm uretan (-OC(O)NH-) hoặc nhóm metylen (-CH₂-); R⁴, R⁵ và R⁶ độc lập với nhau, là hydro, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 1 đến 8 nguyên tử cacbon hoặc nhóm polydimetylsiloxan; và R⁷ là hydro hoặc nhóm metyl.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến copolyme khối của polyacrylat-polysilan mới. Sáng chế cũng đề cập đến phương pháp tạo ra copolyme khối của polyacrylat-polysilan.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Polyme dựa trên acrylat được sử dụng rộng rãi trong các ứng dụng cho chất dính, chất bít kín và trong các lớp phủ do chúng có chi phí tương đối thấp. Một ưu điểm đặc biệt của polyme dựa trên acrylat là khả năng tương thích của nó với các polyme khác như polyme hoặc copolyme dựa trên olefin giống polypropylen. Polyme dựa trên silan tương đối đắt. Chúng không thể tương thích với nhiều polyme. Tuy nhiên, chúng có độ ổn định oxy hóa nhiệt ưu việt, năng lượng bề mặt thấp và được ứng dụng làm chất phụ gia trong các lớp phủ và chất dẻo.

Trong khi các polyme dựa trên acrylat và silan riêng lẻ có các ưu điểm và nhược điểm riêng, hỗn hợp của chúng tạo ra hệ thống polyme lai là không ổn định về mặt nhiệt động và cuối cùng dẫn đến sự tách pha vĩ mô và thay đổi các đặc tính phối trộn theo thời gian.

Các copolyme của polyacrylat và monome dựa trên Si đã được biết đến. Ví dụ, US-2015119536 A1 và US-2013012653 A1 mô tả copolyme silicon-acrylic được điều chế bằng phản ứng của hỗn hợp chứa polyme silicon và hỗn hợp chứa monome acrylic với chất khơi mào gốc và chất xúc tác xáo trộn âm.

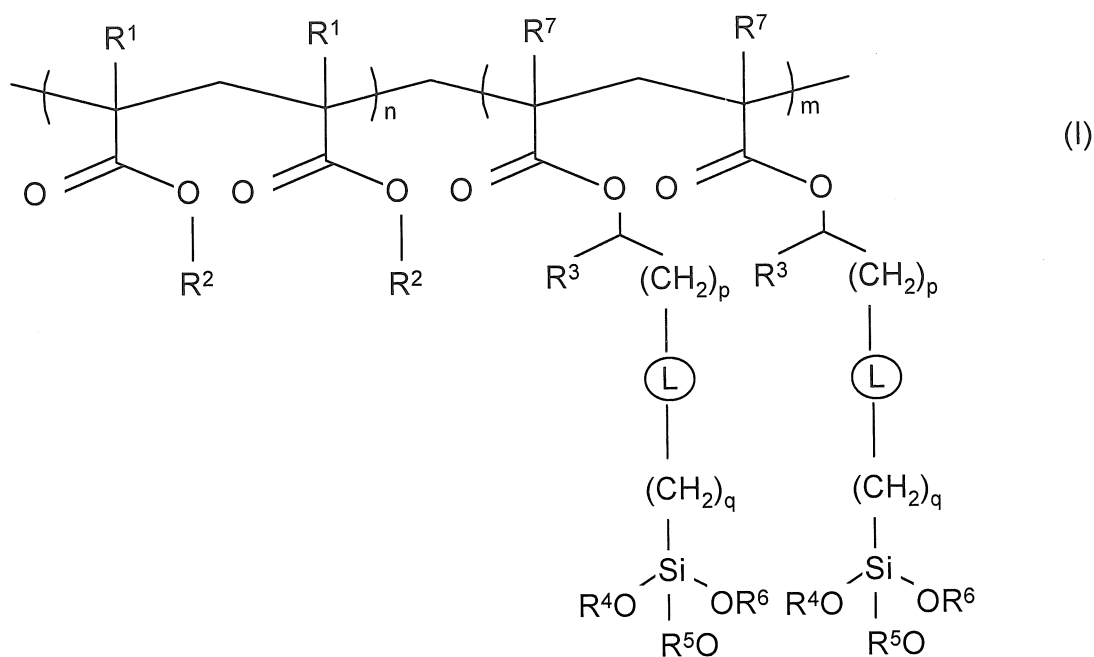
US-2015119526 A1 bộc lộ polyorganosiloxan được cải biến acrylic thu được bằng sự nhũ hóa và polyme hóa ghép hỗn hợp chứa polyorganosiloxan, monome metacrylat và monome có thể copolyme hóa có nhóm chức carboxyl, amit, hydroxyl hoặc vinyl.

JPH-02258815 A mô tả copolyme thu được bằng cách copolyme hóa triorganosilyl (met)acrylat với (met)acrylat chứa nhóm triorganosiloxysilylalkylen.

Copolymer khối là một loại copolymer đặc biệt được tạo thành từ các khối của các đơn vị monome đã được polymer hóa khác nhau. Các copolymer khối có thể kết hợp các đặc tính của các loại polymer riêng lẻ bên trong chúng và do đó rất hấp dẫn cho nhiều ứng dụng. Do đó, mong muốn cung cấp copolymer khối kết hợp một cách thuận lợi các đặc tính của cả acrylat cũng như polymer silan.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề xuất copolymer khối của polyacrylat-polysilan có công thức chung (I):



trong đó:

- m và n độc lập với nhau, là các số nguyên nằm trong khoảng từ 2 đến 4000;
- p là số nguyên nằm trong khoảng từ 0 đến 5;
- q là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 5;
- R¹ là hydro, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon;
- R² là hydro, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 1 đến 18 nguyên tử cacbon;

- R^3 là hydro, nhóm hydroxyl, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon, hoặc nhóm C_6-C_{14} -aryl;
- L là liên kết đơn hoặc nhóm hóa trị hai $-NH-$, $-C(O)NH-$, $-NHC(O)NH-$, $-OC(O)NH-$ hoặc $-CH_2-$;
- R^4, R^5 và R^6 độc lập với nhau, là hydro, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 1 đến 8 nguyên tử cacbon hoặc gốc polydimetylsiloxan; và
- R^7 là hydro hoặc nhóm metyl.

Mô tả chi tiết sáng chế

Như được sử dụng ở đây, “n” dùng để chỉ mức độ polyme hóa của khối polyacrylat (A) của copolyme khối của polyacrylat-polysilan có công thức (I). Theo phương án được ưu tiên, n nằm trong khoảng từ 10 đến 3000, tốt hơn nữa là từ 50 đến 2500, tốt nhất là từ 100 đến 1000.

Như được sử dụng ở đây, “m” dùng để chỉ mức độ polyme hóa của khối polysilan (B) của copolyme khối của polyacrylat-polysilan có công thức (I). Theo phương án được ưu tiên, m nằm trong khoảng từ 10 đến 3000, tốt hơn nữa là từ 50 đến 2500, tốt nhất là từ 100 đến 1000.

Các nhóm R^1 được ưu tiên gồm hydro, metyl, etyl, propyl, isopropyl, butyl, iso-butyl, tốt hơn nữa là hydro, metyl và etyl.

Các nhóm R^2 được ưu tiên gồm hydro, metyl, etyl, propyl, isopropyl, butyl, iso-butyl, tốt hơn nữa là hydro, metyl và etyl. Theo một phương án được ưu tiên đặc biệt, R^1 là hydro và R^2 là hydro. Theo một phương án được ưu tiên đặc biệt khác, R^1 là metyl và R^2 là hydro.

Tốt hơn là, p là số nguyên nằm trong khoảng từ 0 đến 3, tốt hơn nữa nếu p là 0 hoặc 1, tốt nhất nếu p là 0.

Tốt hơn là, q là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 3, tốt hơn nữa nếu q là 1 hoặc 2, tốt nhất nếu q là 1. Theo một phương án được ưu tiên đặc biệt, p là 1 và q là 1.

Theo một phương án được ưu tiên đặc biệt khác, m nằm trong khoảng từ 100 đến 2200, n nằm trong khoảng từ 100 đến 2200, p nằm trong khoảng từ 0 đến 3 và q nằm trong khoảng từ 1 đến 3.

Tốt hơn là, R^3 là hydro, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon, hoặc nhóm C_6 - C_{10} -aryl, ví dụ, phenyl hoặc naphtyl. Tốt nhất là, R^3 là hydro.

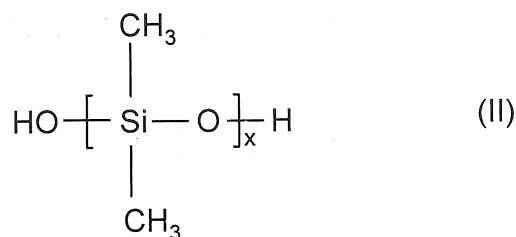
Tốt hơn là, L là nhóm $-CH_2-$.

Tốt hơn là, R^4 , R^5 và R^6 là hydro, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 1 đến 6 nguyên tử cacbon hoặc gốc polydimetylsiloxan.

Tốt hơn là, R^7 là nhóm metyl.

Theo một phương án được ưu tiên đặc biệt, ít nhất một trong số các nhóm R^4 , R^5 và R^6 là gốc polydimetylsiloxan.

Polydimetylsiloxan (PDMS) có công thức (II):



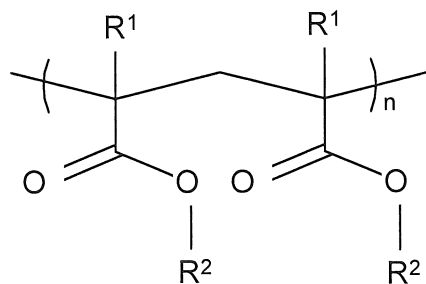
trong đó:

x nằm trong khoảng từ 6,5 đến 4054 sao cho trọng lượng phân tử trung bình số nằm trong khoảng từ khoảng 500 g/mol đến khoảng 300.000 g/mol.

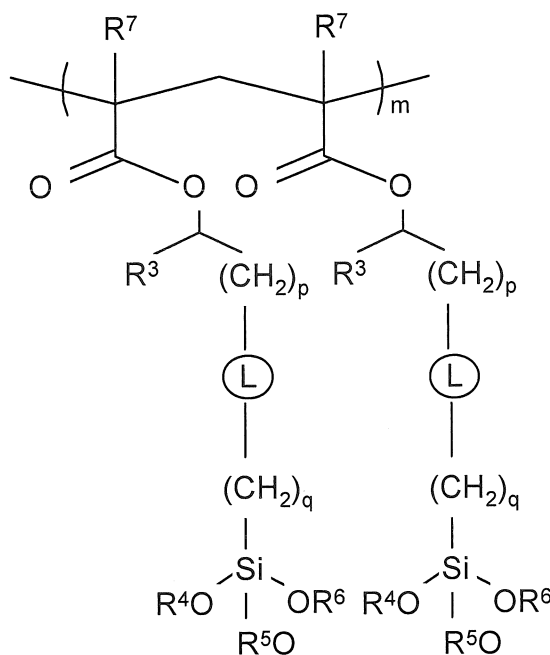
Theo phương án được ưu tiên, trọng lượng phân tử trung bình số của PDMS nằm trong khoảng từ 500 g/mol đến 20.000 g/mol.

Tốt hơn là, tỷ lệ trọng lượng giữa PDMS và trọng lượng tổng của copolyme khối của polyacrylat-polysilan có công thức (I) nằm trong khoảng từ 1:2,8 đến 1:24023.

Một khía cạnh khác của sáng chế là phương pháp tạo ra copolyme khối của polyacrylat-polysilan có công thức (I) bao gồm bước polyme hóa polyme acrylat có công thức “khối (A)” và polyme silan có công thức “khối (B)” với sự có mặt của chất khơi mào và ở nhiệt độ phản ứng tối đa là 120°C.



khối (A)



khối (B)

Trọng lượng phân tử trung bình số của polyacrylat khối A tốt hơn là nằm trong khoảng từ 400 g/mol đến 3,04 triệu g/mol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 10.000 đến 220.000 g/mol.

Trọng lượng phân tử trung bình số của polysilan khối B tốt hơn là nằm trong khoảng từ 490 g/mol đến 7.204 triệu g/mol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 24.500 đến 539.000 g/mol.

Tạm thời, tỷ lệ trọng lượng giữa polyacrylat khối A và polysilan khối B khi tạo ra copolyme khối của polyacrylat-polysilan có công thức (I) nằm trong khoảng từ 1:1,8 x 10⁷ đến 6204:1. Copolyme khối của polyacrylat-polysilan có trọng lượng phân tử trung bình số nằm trong khoảng từ khoảng 890 g/mol đến khoảng 7.207 triệu g/mol.

Polyacrylat khối (A) được tạo ra bằng cách polyme hóa monome acrylat trong hỗn hợp phản ứng thứ nhất. Phản ứng polyme hóa có thể được thực hiện bằng quy

trình polyme hóa bằng dung dịch, khối, huyền phù hoặc nhũ tương. Các monome acrylat thích hợp gồm ví dụ, alkyl este mạch thẳng hoặc mạch nhánh từ C_1 đến C_{18} của axit metacrylic, bao gồm metyl metacrylat, etyl metacrylat, n-butyl metacrylat, octyl metacrylat, lauryl metacrylat, stearyl metacrylat; acrylat este, như alkyl este mạch thẳng hoặc mạch nhánh từ C_1 đến C_{18} của axit acrylic, bao gồm metyl acrylat, etyl acrylat, n-butyl acrylat và 2-ethylhexyl acrylat.

Hỗn hợp phản ứng thứ nhất tùy ý có thể chứa dung môi như nước, axeton, methanol, isopropanol, tetrahydrofuran (THF), clorofom, axeton, dimetylformamit, dimetylsulfoxit, metyletylketon, hoặc hỗn hợp của chúng. Việc polyme hóa monome acrylat có thể có mặt chất khơi mào. Chất khơi mào này tốt hơn là được lựa chọn dựa trên các thông số như khả năng hòa tan của nó trong một hoặc nhiều thành phần khác (ví dụ, monome, dung môi); thời gian bán thải ở nhiệt độ polyme hóa mong muốn (tốt hơn là thời gian bán thải nằm trong khoảng từ khoảng 30 phút đến khoảng 10 giờ), và ổn định. Các ví dụ về chất khơi mào bao gồm các hợp chất azo như 2,2'-azobis (isobutyronitril), axit 4,4'-azobis(4-xyanovaleic), 2,2'-azobis [2-metyl-N-(1,1-bis(hydroxymetyl)-2-(hydroxyetyl)]-propionamit, và 2,2'-azobis [2-metyl-N-(2-hydroxyetyl)]-propionamit; peroxit như t-butyl hydroperoxit, benzoyl peroxit; natri, kali, hoặc amoni persulphat hoặc hỗn hợp của chúng. Hệ thống khơi mào oxy hóa-khử cũng có thể được sử dụng, như ví dụ persulphat hoặc peroxit kết hợp với chất khử như natri metabisulphit, natri bisulfit, natri formaldehyt sulfoxylat, axit isoascorbic, hoặc hỗn hợp của chúng. Nồng độ của chất khơi mào được sử dụng trong quy trình polyme hóa tốt hơn là được lựa chọn để thu được mức độ polyme hóa mong muốn. Tốt hơn là, nồng độ của chất khơi mào nằm trong khoảng từ 0,2 phần trăm trọng lượng đến 3 phần trăm trọng lượng, và tốt hơn nữa là từ 0,5 phần trăm trọng lượng đến 1,5 phần trăm trọng lượng, dựa trên trọng lượng của monome.

Ngoài ra, hỗn hợp phản ứng thứ nhất có thể còn bao gồm chất xúc tác, như ví dụ phức chất chelat của kim loại chuyển tiếp. Tốt hơn là, phức chất chelat của kim loại chuyển tiếp là phức chất coban (II) hoặc (III) chelat như, ví dụ, phức chất dioxim của các phức chất coban (II), coban (II) porphyrin, hoặc coban (II) chelat của các hợp chất iminohydroxyimino, hợp chất dihydroxyimino, diazadihydroxy-

iminodialkyldecadien, hoặc diazadihydroxyiminodialkylundecadien lân cận, hoặc hỗn hợp của chúng.

Hỗn hợp phản ứng thứ nhất nêu trên được gia nhiệt tạm thời đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 20 đến 150°C, tốt hơn là từ 50°C đến 80°C. Phản ứng này có thể tiếp diễn trong khoảng thời gian từ 1 đến 5 giờ. Hàm lượng chất rắn ở thời điểm hoàn thành phản ứng polyme hóa thường là từ 5 phần trăm trọng lượng đến 70 phần trăm trọng lượng, và tốt hơn nữa là từ 30 phần trăm trọng lượng đến 60 phần trăm trọng lượng, dựa trên trọng lượng tổng của nhũ tương hoặc huyền phù trong nước.

Trong hỗn hợp phản ứng thứ hai, monome silan được polyme hóa để tạo ra khối polysilan (B) của copolyme khối có công thức (I). Các ví dụ về monome silan bao gồm (3-acryloxypropyl)tris(trimetylsiloxy)-silan; sản phẩm phản ứng của 2-hydroxyetyl acrylat với 3-isoxyanatopropyltriethoxysilan; sản phẩm phản ứng của 2-hydroxyetyl metacrylat với 3-isoxyanatopropyltrimethoxysilan; sản phẩm phản ứng của 2-hydroxyetyl acrylat với 3-isoxyanatopropyltrimethoxysilan; sản phẩm phản ứng của 2-hydroxyetyl metacrylat với 3 isoxyanatopropyltriethoxysilan; sản phẩm phản ứng của 3-aminopropyltrimethoxysilan với glycidyl metacrylat; sản phẩm phản ứng của 3-aminopropyltriethoxysilan với glycidyl metacrylat, sản phẩm phản ứng của axit acrylic với (3-aminopropyl)trimethoxysilan; sản phẩm phản ứng của axit acrylic với (3-aminopropyl)triethoxysilan; sản phẩm phản ứng của metacryloyloxyetyl isoxyanat với (3-aminopropyl)trimethoxysilan; hoặc sản phẩm phản ứng của metacryloyloxyetyl isoxyanat với (3-aminopropyl)triethoxysilan.

Như được sử dụng ở đây, các thuật ngữ “hỗn hợp phản ứng thứ nhất” và “hỗn hợp phản ứng thứ hai” không được hiểu là có bất kỳ hạn chế nào đối với trình tự của quy trình phản ứng do chúng có thể thay thế cho nhau. Ví dụ, trong quy trình phản ứng, hỗn hợp phản ứng thứ hai có thể được phản ứng trước hỗn hợp phản ứng thứ nhất.

Hỗn hợp phản ứng thứ hai nêu trên tùy ý chứa dung môi, như nước, axeton, methanol, isopropanol, THF, clorofom, dimetylformamit, dimetylsulfoxit, metyletylketon, hoặc hỗn hợp của chúng. Việc polyme hóa monome silan có thể có mặt chất khơi mào. Chất khơi mào thích hợp là các chất được mô tả trước đó với hỗn

hợp phản ứng thứ nhất. Nồng độ của chất khơi mào trong hỗn hợp phản ứng thứ hai là từ 0,2 phần trăm trọng lượng đến 3 phần trăm trọng lượng, và tốt hơn nữa là từ 0,5 phần trăm trọng lượng đến 1,5 phần trăm trọng lượng, dựa trên trọng lượng tổng của monome silan. Hỗn hợp phản ứng thứ hai còn có thể bao gồm chất xúc tác như được đề cập trước đó đối với hỗn hợp phản ứng thứ nhất.

Tốt hơn là, hỗn hợp phản ứng thứ hai được gia nhiệt đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ khoảng 40°C đến 75°C, tốt hơn nữa là từ 50 đến 65°C. Phản ứng có thể được tiếp diễn trong thời gian nằm trong khoảng từ 1 đến 4 giờ.

Phản ứng polyme hóa để tạo ra copolyme khối của polyacrylat-polysilan có công thức chung (I) có thể được thực hiện bằng quy trình polyme hóa bằng dung dịch, khối, huyền phù hoặc nhũ tương. Quy trình polyme hóa có thể là quy trình liên tục, quy trình theo mẻ hoặc nửa mẻ. Khối polyme acrylat A và khối polyme silan B được polyme hóa tạm thời với sự có mặt của chất khơi mào và ở nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ 40 đến 120°C, tốt hơn là từ 50 đến 80°C. Theo một phương án, phản ứng polyme hóa được thực hiện bằng phản ứng polyme hóa bằng dung dịch. Theo một khía cạnh khác, phản ứng polyme hóa được thực hiện bằng phản ứng polyme hóa khối. Phản ứng này có thể tiếp diễn trong khoảng thời gian lên đến 5 giờ, tốt hơn là từ 1 đến 5 giờ.

Theo một phương án, khối polysilan (B) của copolyme khối có công thức (I) được ghép với ít nhất một nhóm polydimetylsiloxan (PDMS). Theo một phương án, monome PDMS như PDMS đầu cuối hydroxyl được phản ứng với khối polysilan B với sự có mặt của chất xúc tác polyme hóa ghép để tạo ra khối polysilan B ghép PDMS. Theo một khía cạnh khác, việc ghép PDMS được thực hiện sau phản ứng polyme hóa giữa khối polyacrylat A và khối polysilan B để tạo ra copolyme khối của polyacrylat-polysilan có công thức chung (I).

Sự polyme hóa ghép có thể được thực hiện với sự có mặt của dung môi. Các dung môi thích hợp như vậy bao gồm nước, axeton, methanol, isopropanol, tetrahydrofuran (THF), clorofom, axeton, dimetylformamit, dimetylsulfoxit, metyletylketon, hoặc hỗn hợp của chúng. Phản ứng polyme hóa ghép có thể được

khởi đầu bằng chất khơi mào. Các chất khơi mào thích hợp gồm các chất khơi mào được mô tả trước đó đối với hỗn hợp phản ứng thứ nhất.

Các ví dụ về các chất xúc tác polyme hóa ghép là các chất được chọn từ nhóm bao gồm bazơ hữu cơ, axit carboxylic và các hợp chất hữu cơ-kim loại bao gồm titanat hữu cơ và các phức chất hoặc carboxylat của chì, coban, sắt, niken, kẽm và thiếc. Các ví dụ về các chất xúc tác bao gồm dibutyltin dilaurat (DBTL), dibutyltin dioctoat, dibutyltin diacetat, octoat chứa thiếc, oleat chứa thiếc, chì octoat, kẽm 2-ethylhexoat, coban naphthenat, coban octoat, sắt 2 ethylhexoat, bis(axetylacetonyl)di-isopropyl titanat, di-isopropoxy titan di(etylaxetoacetat), tetrabutyl titanat, tetranonyl titanat, etylen glycol titanat, tetrabutyl zirconat, etylamin, hexylamin, dibutylamin, piperidin, etylen diamin, octadexylamin acetat, axit p-toluen sulphonie và axit axetic. Các chất xúc tác được ưu tiên là các hợp chất thiếc hữu cơ, ví dụ dibutyltin dilaurat và dibutyltin diacetat. Chất xúc tác tốt hơn là được bổ sung vào với lượng nằm trong khoảng từ khoảng 0,01 đến khoảng 1 phần trăm theo trọng lượng, tốt hơn nữa là khoảng 0,05 đến khoảng 0,5 phần trăm theo trọng lượng, và tốt nhất là từ khoảng 0,1 đến 0,2 phần trăm theo trọng lượng của polyme thành phần.

Hỗn hợp phản ứng polyme hóa ghép được gia nhiệt đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ khoảng 40°C đến 75°C, tốt hơn nữa là từ 50 đến 65°C. Phản ứng có thể được tiếp diễn trong thời gian nằm trong khoảng từ 1 đến 5 giờ, tốt hơn là từ 1 đến 3 giờ.

Copolymer khối của polyacrylat-polysilan có thể tăng cường hình thức bề mặt do polyme ít bị xước hơn do năng lượng bề mặt thấp của khối polysilan và đồng thời có khả năng tương thích tốt với các polyme khác do khối polyacrylat. Trong một ứng dụng cụ thể, copolymer khối theo sáng chế có thể tăng cường tính chống xước của polyme, như polyolefin, khi được phối trộn với nhau.

Nếu không cần giải thích thêm, người ta tin rằng người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này có thể, sử dụng phần mô tả ở đây, sử dụng sáng chế ở phạm vi đầy đủ nhất. Các ví dụ sau được đưa vào để cung cấp thêm hướng dẫn cho người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này trong quá trình thực hiện sáng chế được bảo hộ. Các ví dụ được cung cấp chỉ là ví dụ tiêu biểu để góp phần cung cấp

thông tin về đơn sáng chế. Do đó, các ví dụ này không nhằm giới hạn sáng chế, như được xác định trong các điểm yêu cầu bảo hộ kèm theo, theo bất kỳ cách nào.

Như được sử dụng ở đây, nhiệt độ chuyển pha thủy tinh (T_g) của polyme là nhiệt độ tại đó polyme chuyển từ trạng thái cứng, giống thủy tinh ở nhiệt độ thấp hơn T_g sang trạng thái lỏng hoặc giống cao su ở nhiệt độ cao hơn T_g . T_g của polyme thường được đo bằng phép đo nhiệt lượng quét vi sai (DSC) sử dụng điểm giữa của dòng nhiệt so với chuyển tiếp nhiệt độ làm giá trị T_g . Đối với copolyme khối, một T_g có thể được đo, hoặc tính toán, đối với pha được tạo ra bằng khối polyacrylat, và T_g khác đối với pha được tạo ra bởi khối polysilan. " T_g trung bình", hoặc " T_g tổng thể" có thể được tính đối với hệ thống như vậy dưới dạng trung bình có trọng số của lượng polyme trong mỗi pha của T_g nhất định.

Trọng lượng phân tử của các polyme tổng hợp hầu như luôn luôn là hỗn hợp của các mạch khác nhau về trọng lượng phân tử, tức là, có "sự phân bố trọng lượng phân tử" được đề cập đến dưới dạng chỉ số đa phân tán. Căn cứ vào sự phân bố trọng lượng phân tử, đặc điểm đầy đủ nhất của trọng lượng phân tử của một mẫu nhất định là xác định toàn bộ sự phân bố trọng lượng phân tử. Đặc điểm này thu được bằng cách tách các thành phần của sự phân bố và sau đó định lượng số lượng của mỗi thành phần có mặt. Như được sử dụng ở đây, các thuật ngữ "trọng lượng phân tử trung bình số (M_n)" và "trọng lượng phân tử trung bình trọng lượng (M_w)" được xác định bằng sắc ký thẩm gel (GPC).

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1

a) Tổng hợp polyme silan:

Bình đáy tròn (RB) ba cổ được gắn với bình ngưng và đường dẫn Schlenk để tẩy khí bằng nitơ. Bình RB được đặt trên máy khuấy và đĩa nóng có khay giữ nhiệt. Khí nitơ được sục qua bình RB đã được gia nhiệt sơ bộ và sấy khô để loại bỏ độ ẩm bất kỳ trước khi polyme hóa.

Khoảng 10 gam metacryloxypropyltrimetoxysilan được lấy trong bình RB và nhiệt độ được tăng lên 63°C. Azobisisobutyronitril (AIBN) (0,04 g) được bổ sung từng giọt vào bình RB. Sự bắt đầu của phản ứng được thể hiện bằng sự gia tăng độ nhớt của hỗn hợp phản ứng. Tiếp tục gia nhiệt và khuấy trong thời gian 2 giờ nữa. Làm nguội hỗn hợp phản ứng.

b) Tổng hợp polyme acrylat:

Khoảng 40 gam metyl metacrylat (MMA) cùng với 100 mililit (mL) tetrahydrofuran (THF) được cho vào bình RB ba cổ đã được tẩy khí bằng nitơ. Nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng được tăng lên đến 60°C. Môi trường khí nitơ được duy trì thông qua đường dẫn Schlenk. Sau khi đạt được nhiệt độ này, 0,16g azobisisobutyronitril (AIBN) được bổ sung vào hỗn hợp phản ứng. Sự bắt đầu phản ứng được thể hiện bằng sự hình thành các chất rắn. Phản ứng được tiếp tục trong thời gian 1 giờ. Mẫu được lấy ra khỏi hỗn hợp phản ứng sau thời gian 1 giờ để xác định đặc tính thêm. Polyme acrylat thu được từ ví dụ này được đặc trưng bằng cách sử dụng NMR. Dữ liệu NMR ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 3,7-3,5 [COOCH_3], δ 2,0-1,5 [$\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$], δ 1,5-0,5 [$\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$] xác nhận sự hình thành của polyme. Phép phân tích trọng lượng phân tử được thực hiện trong dung môi clorofom bằng cách sử dụng GPC với chất chuẩn polystyren và được liệt kê trong bảng 1. Polyme acrylat có trọng lượng phân tử trung bình trọng lượng (M_w) bằng 209000, trọng lượng phân tử trung bình số (M_n) bằng 73000 g/mol và chỉ số đa phân tán bằng 2,8.

c) Tổng hợp copolyme khối:

Khoảng 1,6g hỗn hợp phản ứng chứa polyme silan trong Ví dụ 1a được lấy trong môi trường khí trơ và được bổ sung vào bình trong Ví dụ 1b. Phản ứng được tiếp tục trong thời gian 1 giờ nữa và sau đó khoảng 10g polydimetylsiloxan (PDMS M_n 500 g/mol) được bổ sung vào bình RB cùng với 0,2g dibutyltin dilaurat (DBTDL). Phản ứng được tiếp tục trong thời gian 2 giờ nữa và được kết tủa trong lượng dư methanol. Sản phẩm thu được sau đó được lọc và sấy khô trong lò chân không ở nhiệt độ 40°C trong thời gian 24 giờ để loại bỏ các lượng nhỏ methanol khỏi sản phẩm. Sản phẩm copolyme khối thu được theo cách như vậy sau đó được cân để có được hiệu suất bằng 89% và được sử dụng để xác định đặc tính thêm. Sự hình

thành copolyme khối được xác nhận bằng NMR nhờ sự xuất hiện đỉnh ở δ 0,3-0,0 tương ứng với $[\text{Si}-\text{CH}_3]$. Phép phân tích trọng lượng phân tử của copolyme khối được thực hiện trong dung môi clorofom bằng cách sử dụng GPC với chất chuẩn polystyren và được liệt kê trong bảng 1. Copolyme khối có trọng lượng phân tử trung bình trọng lượng (M_w) bằng 240000, trọng lượng phân tử trung bình số (M_n) bằng 105000 và chỉ số đa phân tán bằng 2,3 như được thể hiện trong bảng 1.

Bảng 1: Dữ liệu GPC của acrylat và copolyme khối

Ví dụ	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	Chỉ số đa phân tán
1b	209000	73000	2,8
1c	240000	105000	2,3

Tg của polyme được ghi lại bằng cách sử dụng DSC (Perkin Elmer DSC 6000) ở tốc độ gia nhiệt bằng 10°C/phút. Copolyme khối có hai Tg (Tg thứ nhất tương ứng với PDMS xuất hiện ở khoảng nhiệt độ từ 50°C đến 70°C và Tg thứ hai tương ứng với acrylat xuất hiện ở khoảng nhiệt độ từ 140°C đến 150°C).

Phân tích nhiệt trọng lượng TGA (Thermogravimetric Analysis) của copolyme khối được đo bằng cách sử dụng Perkin Elmer TGA 4000 để biết nhiệt độ phân hủy. Mẫu copolyme khối được gia nhiệt trong môi trường khí nitơ và bước gia nhiệt được tiếp tục đến nhiệt độ lên đến 700°C ở tốc độ bằng 20°C mỗi phút. TGA của copolyme khối cho thấy sự bắt đầu phân hủy ở nhiệt độ bằng 250°C mà chỉ ra độ thích hợp của các polyme khối này trong các phương pháp xử lý polyme thông thường.

Ví dụ 2

a) Tổng hợp polyme silan

Khoảng 13g hydroxyethylmetacrylat được lấy trong bình RB và được bổ sung 20,5g 3-isoxyanatopropyltrimetoxysilan. Bình RB được thổi khí nitơ và bước thổi khí nitơ được tiếp tục trong toàn bộ khoảng thời gian phản ứng. 0,04g dibutyl thiếc dilaurat (DBTDL) được bổ sung vào hỗn hợp phản ứng và nhiệt độ được tăng lên đến 65°C. Phản ứng được tiếp tục trong khoảng 1 giờ. Việc hoàn thành phản ứng được thể hiện bằng sự biến mất của đỉnh isoxyanat ở 2270 cm^{-1} bằng cách sử dụng quang phổ học tia hồng ngoại (IR).

10 g sản phẩm phản ứng được lấy trong bình RB trong môi trường khí nitơ và 0,03g AIBN được bổ sung vào đó. Nhiệt độ được tăng lên đến 63°C và phản ứng được tiếp tục bằng cách gia nhiệt liên tục trong thời gian khoảng hai giờ trong môi trường khí nitơ. Hỗn hợp phản ứng được làm mát và được giữ trong môi trường khí nitơ cho đến lần sử dụng tiếp theo.

b) Tổng hợp polyme acrylat:

Khoảng 30g MMA đưa lấy trong bình RB với 250 mL THF. Khoảng 0,4 g AIBN được bổ sung vào bình này. Nhiệt độ được tăng lên đến 63°C và tiếp tục được gia nhiệt trong thời gian 1 giờ. Sự bắt đầu phản ứng polyme hóa được quan sát bằng sự hình thành của các chất rắn trong hỗn hợp phản ứng.

c) Tổng hợp copolyme khối

Sản phẩm từ ví dụ 2a được bổ sung trong điều kiện khí trơ vào bình RB trong ví dụ 2b và phản ứng được tiếp tục trong thời gian một giờ nữa. Khoảng 7,5g PDMS (M_n 500 g/mol) cùng với 0,18g DBTDL được bổ sung vào hỗn hợp phản ứng và phản ứng được tiếp tục trong thời gian hai giờ nữa. Kết thúc phản ứng, sản phẩm copolyme khối được kết tủa trong lượng dư methanol và được sấy khô. Sản phẩm có thể được đặc trưng bởi NMR, DSC và TGA.

Ví dụ 3

a) Tổng hợp polyme silan

Khoảng 10 gam metacryloxypropyltrimetoxysilan được lấy trong bình RB và nhiệt độ được tăng lên đến 63°C. Khoảng 0,04g AIBN được bổ sung từ từ vào bình RB. Sự bắt đầu phản ứng được thể hiện bằng cách làm tăng độ nhớt của hỗn hợp phản ứng. Tiếp tục gia nhiệt và khuấy trong thời gian 2 giờ nữa. Làm nguội hỗn hợp phản ứng.

b) Tổng hợp polyme acrylat

Axit acrylic 7,2g được lấy trong bình RB chứa 100 ml toluen được gắn vào thiết bị Dean stark. 1-octanol (13g) được bổ sung vào cùng với 0,2g axit para toluen sulphonc (PTSA). Hỗn hợp phản ứng được hồi lưu. Việc kết thúc phản ứng được thể hiện bằng sự biến mất của đỉnh hydroxyl của 1-octanol giữa 3200-3400 cm^{-1} bằng quang phổ học IR. Phản ứng được dừng lại sau 4 giờ sau khi có sự biến mất

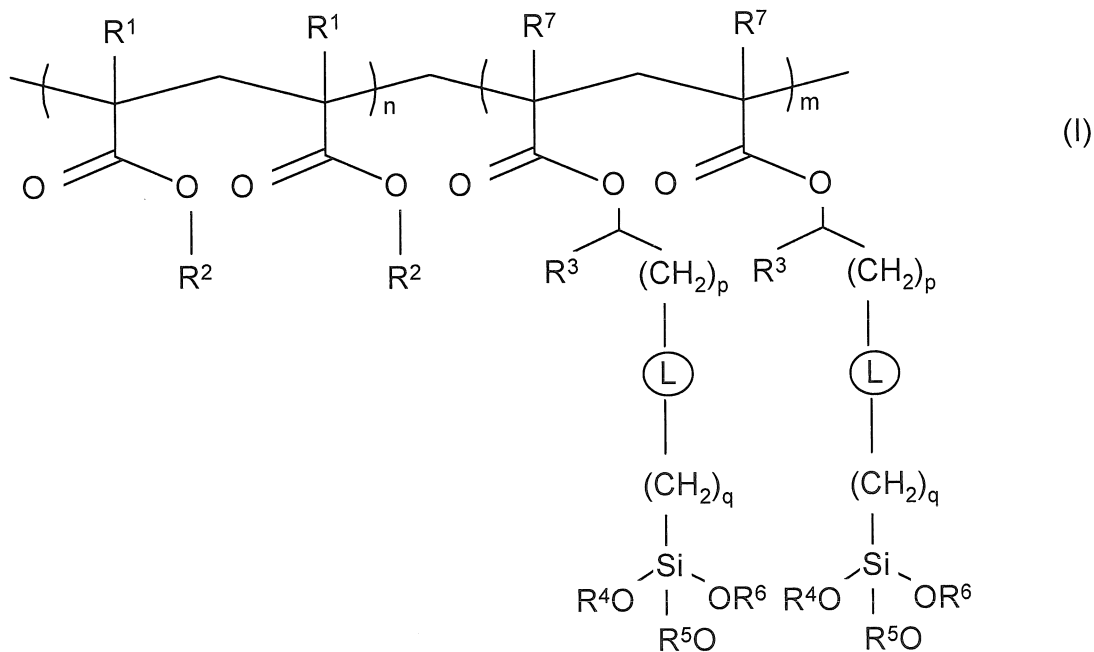
của đỉnh hydroxyl. Sản phẩm phản ứng được hòa tan trong diclometan và được rửa bằng nước. Sản phẩm được sấy khô trên natri sulphat khan và được cô đặc bằng cách sử dụng thiết bị bay hơi kiểu quay. Khoảng 20,2g sản phẩm phản ứng được lấy trong bình RB trong môi trường khí nitơ và được gia nhiệt trong thời gian hai giờ với sự có mặt của 0,2g chất xúc tác AIBN. Phần nhỏ của sản phẩm được bổ sung vào methanol để kết tủa xác nhận sự hình thành polyme. Sản phẩm được để nguội và giữ trong môi trường khí nitơ.

c) Tổng hợp copolyme khối

Bổ sung 2,7g sản phẩm trong Ví dụ 3a vào sản phẩm trong Ví dụ 3b trong môi trường khí nitơ. Phản ứng được tiếp tục trong thời gian 1 giờ. Khoảng 2,7g PDMS (M_n 500 g/mol) cùng với 0,05g DBTDL được bổ sung vào hỗn hợp phản ứng bằng cách gia nhiệt liên tục trong thời gian 2 giờ. Làm nguội hỗn hợp phản ứng và được kết tủa trong methanol dư, được lọc, sấy khô và được sử dụng để xác định đặc tính thêm.

YÊU CẦU BẢO HỘ

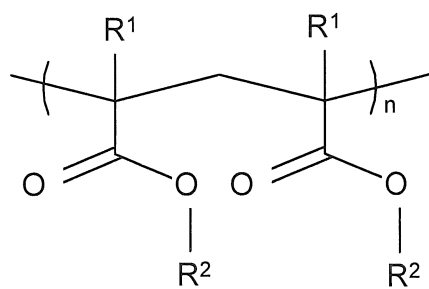
1. Copolyme khối polyme của polyacrylat-silan có công thức chung (I):



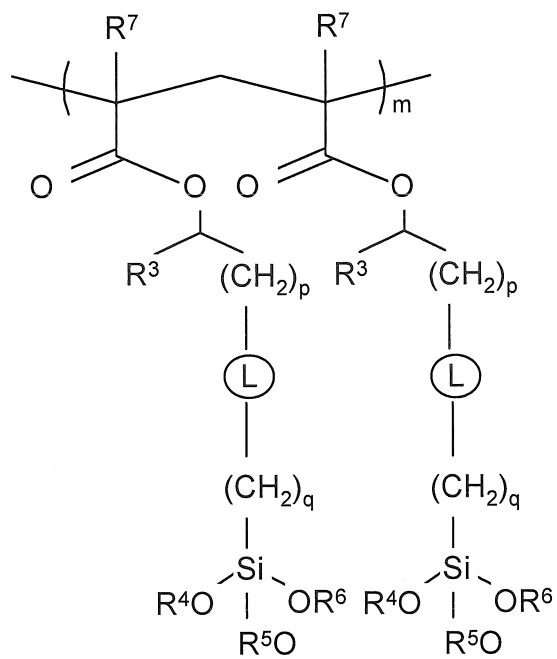
trong đó:

- m và n độc lập với nhau, là các số nguyên nằm trong khoảng từ 2 đến 4000;
- p là số nguyên nằm trong khoảng từ 0 đến 5;
- q là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 5;
- R^1 là hydro, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon;
- R^2 là hydro, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 1 đến 18 nguyên tử cacbon;
- R^3 là hydro, nhóm hydroxyl, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon, hoặc nhóm C_6-C_{14} -aryl;
- L là liên kết đơn hoặc nhóm hóa trị hai $-NH-$, $-C(O)NH-$, $-NHC(O)NH-$, $-OC(O)NH-$ hoặc $-CH_2-$;

- R^4 , R^5 và R^6 độc lập với nhau, là hydro, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 1 đến 8 nguyên tử cacbon hoặc gốc polydimetylsiloxan;
- R^7 là hydro hoặc nhóm methyl; và
- trong đó ít nhất một trong số R^4 , R^5 và R^6 là nhóm polydimetylsiloxan.
2. Copolyme khối theo điểm 1, trong đó m là số nguyên nằm trong khoảng từ 100 đến 1000.
 3. Copolyme khối theo điểm 1 hoặc 2, trong đó n là số nguyên nằm trong khoảng từ 100 đến 1000.
 4. Copolyme khối theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó p là số nguyên nằm trong khoảng từ 0 đến 3.
 5. Copolyme khối theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó q là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 3.
 6. Copolyme khối theo điểm 1, trong đó tỷ lệ trọng lượng giữa polyacrylat khối (A) và polysilan khối (B) nằm trong khoảng từ khoảng $1:1,8 \times 10^7$ đến 6204:1.
 7. Copolyme khối theo điểm 1, trong đó trọng lượng phân tử trung bình số của nhóm polydimetylsiloxan nằm trong khoảng từ khoảng 500 g/mol đến khoảng 300000 g/mol.
 8. Copolyme khối theo điểm 1, trong đó tỷ lệ trọng lượng giữa nhóm polydimetylsiloxan (PDMS) và trọng lượng tổng của copolyme khối polyme của polyacrylat-silan có công thức chung (I) nằm trong khoảng từ 1:2,8 đến 1:24023.
 9. Copolyme khối theo điểm 1, trong đó R^1 là hydro, methyl hoặc etyl.
 10. Copolyme khối theo điểm 1, trong đó R^2 là hydro, methyl hoặc etyl.
 11. Copolyme khối theo điểm 1, trong đó R^3 là hydro.
 12. Phương pháp tạo ra copolyme khối polyme của polyacrylat-silan theo điểm 1, bao gồm bước polyme hóa polyme acrylat có công thức “khối (A)” và polyme silan có công thức “khối (B)”,
ở nhiệt độ phản ứng tối đa bằng 120°C:



khối (A)



khối (B)

13. Hỗn hợp polyme chứa copolyme khối theo điểm 1 để tăng cường tính chống xước của polyme.