



(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)



1-0042130

(51)^{2020.01} C08F 220/28; C08F 2/38

(13) B

(21) 1-2020-03284

(22) 11/12/2017

(86) PCT/JP2017/044434 11/12/2017

(87) WO 2019/116431 20/06/2019

(45) 25/12/2024 441

(43) 25/09/2020 390

(73) TAKEMOTO YUSHI KABUSHIKI KAISHA (JP)

2-5, Minato-machi, Gamagori-shi, Aichi 4438611, Japan

(72) OKADA Kazuhisa (JP); INAGAKI Junji (JP); YAMAZAKI Miki (JP); OZEKI Hideya (JP).

(74) Công ty TNHH Ban Ca (BANCA)

(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT POLYME VINYL

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất polyme vinyl bằng phản ứng gốc sử dụng peroxit làm chất khởi đầu polyme hóa và hợp chất trên cơ sở thiol làm chất điều chỉnh khối lượng phân tử, nồng độ oxy của khí quyển trong hệ thống phản ứng vào thời điểm khởi đầu của phản ứng được duy trì ở 5% theo thể tích hoặc lớn hơn.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất polyme vinyl. Polyme vinyl được sử dụng rộng rãi trong chất phân tán xi măng, chất chống tĩnh điện, chất chống đông, chất nhũ hóa, chất kết dính, và tương tự. Tuy nhiên, trong sản xuất polyme vinyl, nếu có sự thay đổi lớn về polyme vinyl thu được, khi polyme vinyl này được sử dụng làm chất phân tán xi măng, chất chống tĩnh điện, chất chống đông, chất nhũ hóa, chất kết dính, hoặc tương tự, có trường hợp hiệu suất thay đổi đáng kể và hiệu suất mong muốn không được thể hiện đầy đủ. Trong số chúng, khối lượng phân tử là vấn đề trong sản xuất polyme vinyl. Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất polyme vinyl có thể thu được polyme vinyl có sự thay đổi nhỏ về khối lượng phân tử.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Thông thường, sản xuất polyme vinyl thường được thực hiện trong khí quyển trơ (ví dụ, xem Tài liệu patent 1 và 2). Tuy nhiên, theo phương pháp thông thường này, có vấn đề đó là polyme vinyl thu được có sự thay đổi lớn về khối lượng phân tử.

Danh sách tham khảo

Tài liệu patent

[Tài liệu patent 1] JP-A 2001-31722

[Tài liệu patent 2] JP-A 2006-52132

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề được giải quyết bằng sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp sản xuất polyme vinyl có thể thu được polyme vinyl có sự thay đổi nhỏ về khối lượng phân tử.

Phương tiện để giải quyết vấn đề này

Như là kết quả của các nghiên cứu nhằm giải quyết vấn đề nêu trên, các tác giả đã nhận thấy rằng trong phương pháp sản xuất polyme vinyl bằng phản ứng gốc sử dụng chất khởi đầu polyme hóa và chất điều chỉnh khối lượng phân tử cụ thể, chính xác tốt hơn là để giữ nồng độ oxy của khí quyển trong hệ thống phản ứng tại thời điểm khởi đầu của phản ứng ở 5% theo thể tích hoặc lớn hơn.

Tức là, sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất polyme vinyl bằng phản ứng gốc sử dụng peroxit làm chất khởi đầu polyme hóa và hợp chất trên cơ sở thiol làm chất điều chỉnh khối lượng phân tử, và phương pháp sản xuất polyme vinyl trong đó nồng độ oxy của khí quyển trong hệ thống phản ứng tại thời điểm khởi đầu của phản ứng được duy trì ở 5% theo thể tích hoặc lớn hơn.

Mô tả chi tiết sáng chế

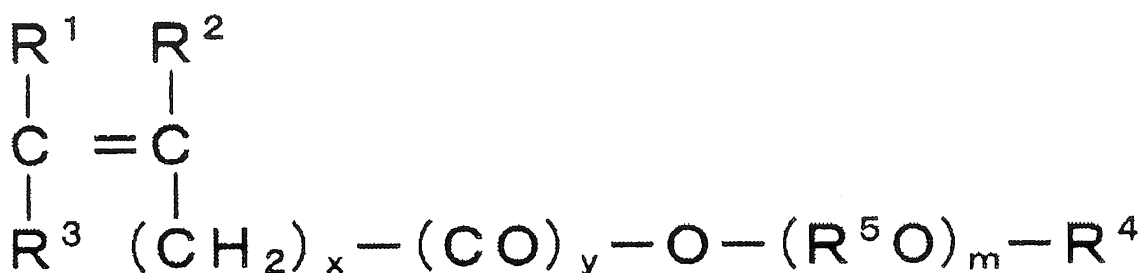
Trong phương pháp sản xuất polyme vinyl theo sáng chế, polyme vinyl được sản xuất bằng phản ứng gốc sử dụng peroxit làm chất khởi đầu polyme hóa và hợp chất thiol làm chất điều chỉnh khối lượng phân tử. Ví dụ về peroxit được sử dụng làm chất khởi đầu polyme hóa bao gồm natri persulfat, kali persulfat, amoni persulfat, hydro peroxit, và tương tự. Chúng cũng có thể được sử dụng làm chất khởi đầu redox trong tổ hợp với các chất khử chẳng hạn như sulfite và axit L-ascorbic, amin và tương tự. Hai hoặc nhiều peroxit này có thể được sử dụng ở dạng tổ hợp.

Ví dụ về hợp chất trên cơ sở thiol được sử dụng làm chất điều chỉnh

khối lượng phân tử bao gồm 2-mercaptoethanol, axit 2-mercaptopropionic, axit 3-mercaptopropionic, axit thioglycolic, thioglyxerin, và tương tự. Hai hoặc nhiều hợp chất trên cơ sở thiol này có thể được sử dụng ở dạng tổ hợp.

Trong phương pháp sản xuất theo sáng chế, không có sự giới hạn cụ thể về loại monome vinyl được sử dụng làm nguyên liệu thô, nhưng dưới dạng monome vinyl, một hợp chất chứa (poly)alkylen glycol không no được ưu tiên hơn, và dưới dạng (poly)alkylen glycol không no, hợp chất được thể hiện bằng công thức 1 sau đây được ưu tiên hơn.

[Công thức 1]



Trong công thức 1,

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$: nguyên tử hydro, nhóm methyl hoặc-(nhóm hữu cơ được thể hiện bằng CH_2)_pCOOM, với điều kiện là ít nhất một trong số $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ là nguyên tử hydro hoặc nhóm methyl);

R^4 : nguyên tử hydro hoặc nhóm hydrocacbon có 1 đến 20 nguyên tử cacbon;

R^5O : nhóm oxyalkylen gồm 2-4 cacbon;

x : số nguyên từ 0 đến 5;

y : 0 hoặc 1;

m: số nguyên từ 1 đến 300;

p: số nguyên giữa 0 và 2;

M: nguyên tử hydro hoặc nguyên tử kim loại.

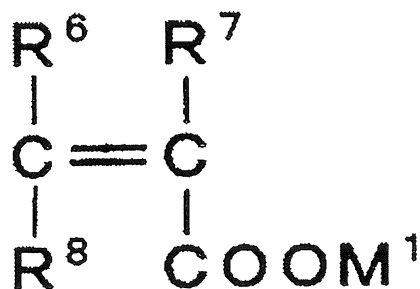
Trong hợp chất được thể hiện bằng công thức 1, R^1 , R^2 , R^3 là nguyên tử hydro, nhóm metyl, hoặc -(nhóm hữu cơ được thể hiện bằng $(CH_2)_pCOOM$), và ít nhất một trong số R^1 , R^2 , R^3 là nguyên tử hydro hoặc nhóm metyl. R^4 là nguyên tử hydro hoặc nhóm hydrocacbon có 1 đến 20 nguyên tử cacbon. Các nhóm hydrocacbon này bao gồm metyl, etyl, propyl, butyl, và tương tự. R^5O là nhóm oxyalkylen có từ 2 đến 4 cacbon. Các nhóm oxyalkylen này bao gồm nhóm oxyetylen, nhóm oxypropylen, nhóm oxybutylen, và tương tự, có thể được sử dụng riêng hoặc trong hệ hỗn hợp. Trong trường hợp hệ hỗn hợp, dạng bổ sung bất kỳ chẳng hạn như bổ sung ngẫu nhiên, bổ sung khối, bổ sung xen kẽ, v.v. có thể được sử dụng. x là số nguyên từ 0 đến 5, và y là 0 hoặc 1. m là số nguyên từ 1 đến 300. p là số nguyên từ 0 đến 2. M là nguyên tử hydro hoặc nguyên tử kim loại.

Trong số các hợp chất được thể hiện trong phương pháp sản xuất theo sáng chế, (poly)alkylen glycol không no là (poly)etylen mono(meta)acrylat, (poly)propylen glycol mono(meta)acrylat, (poly)etylen glycol mono(meta)acrylat, (poly)etylen glycol mono(meta)acrylat, poly(2-metyl-2-propenyl) ete, (poly)etylen glycol mono(3-metyl-3-butenyl) ete, (poly)etylen (poly)propylen glycol mono(2-metyl-2-propenyl) ete, và (poly)etylen glycol vinyl ete được ưu tiên.

Trong phương pháp sản xuất theo sáng chế, các monome vinyl khác không phải là (poly)alkylen glycol không no nêu trên có thể được sử dụng dưới dạng copolyme vinyl. Các monome vinyl khác bao gồm các monome trên cơ sở axit carboxylic được thể hiện bằng công thức 2 sau đây, monome trên cơ sở phosphat được thể hiện bằng công thức 3, monome trên cơ sở phosphat được thể hiện

bằng công thức 4, monome trên cơ sở axit sulfonic được thể hiện bằng công thức 5, và monome trên cơ sở polyalkylen polyamin được thể hiện bằng công thức 6. Một hoặc nhiều trong số các monome khác này có thể được sử dụng.

[Công thức 2]



Trong công thức 2,

R^6 , R^7 , R^8 : nguyên tử hydro, nhóm methyl hoặc nhóm hữu cơ được thể hiện bằng $-(\text{CH}_2)_q\text{COOM}^2$;

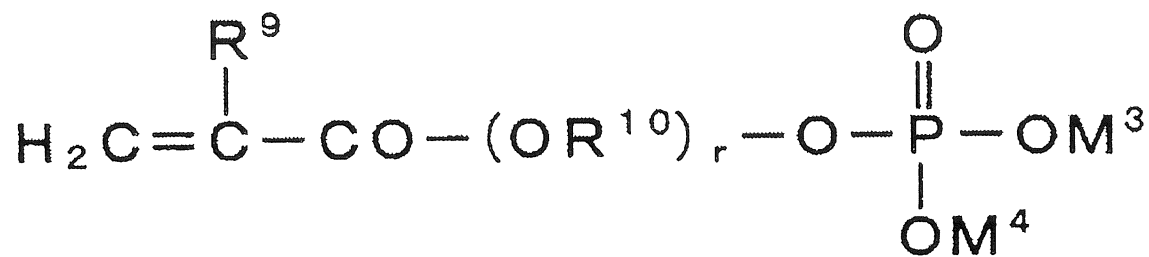
q : số nguyên giữa 0 và 2;

M^1 , M^2 : nguyên tử hydro hoặc nguyên tử kim loại.

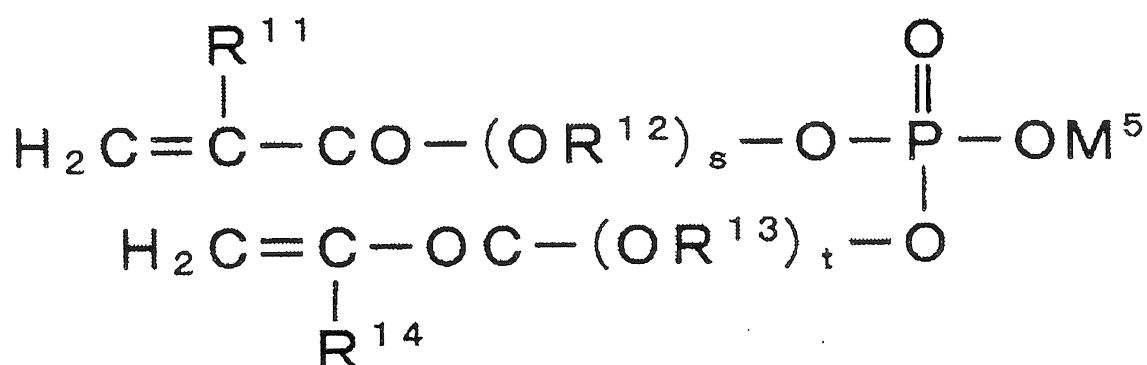
Trong công thức 2, R^6 , R^7 và R^8 là nguyên tử hydro, nhóm methyl, hoặc nhóm hữu cơ được thể hiện bằng $-(\text{CH}_2)_q\text{COOM}^2$, q là số nguyên từ 0 đến 2. M^1 và M^2 là nguyên tử hydro hoặc nguyên tử kim loại.

Monome axit carboxylic được thể hiện bằng công thức 2 bao gồm axit (met)acrylic, axit maleic (khan), axit fumaric, axit itaconic, axit crotonic và muối của chúng.

[Công thức 3]



[Công thức 4]



Trong công thức 3 và công thức 4,

$\text{R}^9, \text{R}^{11}, \text{R}^{14}$: nguyên tử hydro hoặc nhóm metyl;

$\text{R}^{10}, \text{R}^{12}, \text{R}^{13}$: nhóm alkylen có 2-12 cacbon;

r, s, t : số nguyên 1~30;

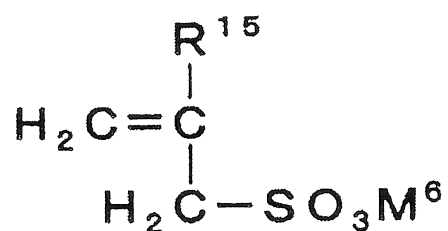
$\text{M}^3, \text{M}^4, \text{M}^5$: nguyên tử hydro hoặc nguyên tử kim loại.

Trong công thức 3 và công thức 4, $\text{R}^9, \text{R}^{11}, \text{R}^{14}$ là nguyên tử hydro hoặc nhóm metyl. $\text{R}^{10}, \text{R}^{12}, \text{R}^{13}$ là nhóm alkylen có 2 đến 12 cacbon, chẳng hạn như nhóm metylen, nhóm propylen, hoặc nhóm butylen. r, s , và t là số nguyên từ 1 đến 30. $\text{M}^3, \text{M}^4, \text{M}^5$ là nguyên tử hydro hoặc nguyên tử kim loại.

Ví dụ về monome este phosphat được thể hiện bằng công thức 3 và 4 bao gồm mono-este {axit (2-hydroxyetyl)metacrylic} phosphat, mono-este {axit (2-hydroxyetyl)acrylic} phosphat, di-este{axit (2-hydroxyetyl)metacrylic} phosphat, và di-este{(2-hydroxyetyl)acrylic} phosphat.

Dưới dạng monome este của axit phosphoric, các sản phẩm có bán ngoài thị trường chẳng hạn như este nhẹ P-1M, este nhẹ P-2M, và acrylat nhẹ P-1A (N) (cả hai tên thương mại của Kyoei Chemical Co., Ltd.) có thể được sử dụng.

[Công thức 5]



Trong công thức 5,

R^{15} : nguyên tử hydro hoặc nhóm metyl;

M^6 : nguyên tử hydro hoặc nguyên tử kim loại.

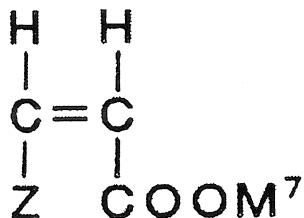
Trong công thức 5, R^{15} là nguyên tử hydro hoặc nhóm metyl. M^6 là nguyên tử hydro hoặc nguyên tử kim loại.

Ví dụ về monome axit sulfonic được thể hiện bằng công thức 5 bao gồm axit alylsulfonic, axit metalylsulfonic, và tương tự.

Dưới dạng monome trên cơ sở axit sulfonic, sản phẩm thương mại chẳng hạn như SAS (D) (tên thương mại của Asahi Kasei FineChem Co., Ltd.), natri 2-metyl-2-propen-1-sulfonat (Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.),

và tương tự cũng có thể được sử dụng.

[Công thức 6]



Trong công thức 6, M^7 là nguyên tử hydro hoặc nguyên tử kim loại. Z là nhóm mà polyamit polyamin hoặc polyamit polyamin biến đổi được liên kết với nguyên tử cacbon của mạch chính qua liên kết amit, trong đó polyamit polyamin thu được bằng cách ngưng tụ điaxit và polyalkylen polyamin, và trong đó polyamit polyamin đã biến đổi thu được bằng cách bổ sung alkylen oxit có 2 đến 4 nguyên tử cacbon theo tỷ lệ 0,1 đến 10mol so với khối lượng tương đương của nhóm imino có hoạt tính, nhóm amino, và gốc amit của polyamit polyamin.

Monome trên cơ sở polyalkylen polyamin được thể hiện bằng công thức 6 có thể được sản xuất bằng cách ngưng tụ điaxit và polyamit polyamin, và bổ sung alkylen oxit khi cần, sau khi tạo ra nhóm amit với axit (anhydrit) maleic hoặc axit fumaric.

Trong phương pháp sản xuất theo sáng chế, phản ứng gốc đã biết có thể được sử dụng cho chính phản ứng gốc. Ví dụ, polyme vinyl có thể thu được bằng cách điều chế dung dịch nước chứa monome vinyl và chất điều chỉnh khối lượng phân tử, bổ sung chất khởi đầu polyme hóa vào đó, và tiến hành phản ứng gốc ở nhiệt độ phản ứng 50 đến 90° C trong 4 đến 8 giờ. Áp suất trong hệ thống phản ứng không bị giới hạn cụ thể, nhưng áp suất bình thường được ưu tiên hơn. Trong polyme hóa bởi phản ứng gốc, ưu tiên bao gồm bước trong đó tỷ lệ của diện tích liên bề mặt khí-lỏng A và thể tích chất lỏng B trong hệ thống phản ứng là $A/B=0,1$ đến $200\text{m}^2/\text{m}^3$ khi được đo ở trạng thái ổn định.

Trong phương pháp sản xuất theo sáng chế, nồng độ oxy của khí quyển trong hệ thống phản ứng ở thời điểm bắt đầu phản ứng được duy trì ở 5% theo thể tích hoặc lớn hơn, nhưng từ quan điểm về độ an toàn, hiệu suất, và tính kinh tế, ưu tiên hơn là duy trì nồng độ oxy ở 5% theo thể tích hoặc lớn hơn và nhỏ hơn 30% theo thể tích, và ưu tiên nhất là duy trì nồng độ oxy trong khí quyển. Các phương pháp khác nhau có thể được sử dụng để điều chỉnh nồng độ oxy trong hệ thống phản ứng. Điều này bao gồm, ví dụ, phương pháp đưa oxy, khí trơ, và không khí vào khí quyển sau khi khí quyển được giải nén.

Polyme vinyl thu được bằng phương pháp sản xuất theo sáng chế hữu dụng làm chất phân tán xi măng, chất chống tĩnh điện, chất chống đông, chất nhũ hóa, chất kết dính, hoặc tương tự bởi vì nó có sự thay đổi nhỏ về khối lượng phân tử và thể hiện đầy đủ hiệu suất mong muốn tùy thuộc vào việc sử dụng, và đặc biệt hữu dụng làm chất phân tán xi măng.

Hiệu quả của sáng chế

Theo sáng chế, polyme vinyl có sự thay đổi nhỏ về khối lượng phân tử có thể thu được.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Trong phần sau đây, các ví dụ và tương tự được đưa ra để làm cụ thể hóa hơn nội dung và hiệu quả của sáng chế, nhưng sáng chế không chỉ giới hạn ở các ví dụ này. Trong các ví dụ sau đây và tương tự, trừ khi có quy định khác, % có nghĩa là % khối lượng, và phần có nghĩa là phần theo thể tích.

Thử nghiệm loại 1 (Sản xuất polyme vinyl)

- Ví dụ 1 (Điều chế polyme vinyl (p-1))

28,9 phần axit metacrylic, 163,0 phần metoxypoly (đơn vị oxyetylen: 23, sau đây được gọi là n=23) etylen glycol metacrylat, 1,7 phần axit 3-mercaptopropionic, 182,6 phần nước và 2,5 phần dung dịch nước 30% của natri hydroxit được nạp vào bình phản ứng, tiếp theo khuấy đến khi đồng nhất. Sau khi áp suất trong hệ thống phản ứng được giảm từ áp suất bình thường (102kPa) đến 45kPa bằng máy hút, khí nitơ được đưa vào để đưa áp suất trong hệ thống phản ứng trở lại áp suất bình thường. Nồng độ oxy trong khí quyển trong hệ thống phản ứng được đo bằng máy đo oxy (Oxygen Monitor) (tên sản phẩm: OXY-1S-M của Kabusikikaisha JIKO, như sau đây). Nó là 10% theo thể tích. Tại thời điểm này, diện tích liên bề mặt chất khí - chất lỏng A/thể tích chất lỏng B ở trạng thái ổn định trong hệ thống phản ứng là $29,9\text{m}^2/\text{m}^3$. Bình phản ứng được bịt kín và hệ thống phản ứng được giữ ở 20°C trong 48 giờ, và tiếp đó, khi nhiệt độ của hệ thống phản ứng tăng và ổn định ở 60°C , 43,8 phần dung dịch nước 8,8% của natri persulfat được bổ sung để bắt đầu phản ứng gốc. Sau khi phản ứng được tiếp tục trong 2 giờ, 21,9 phần dung dịch nước 8,8% của natri persulfat được bổ sung, và phản ứng được tiếp tục thêm 2 giờ nữa để kết thúc phản ứng. Nồng độ oxy của khí quyển trong hệ thống phản ứng được đo bằng máy đo oxy và được nhận thấy là 10% theo thể tích. Tại thời điểm này, diện tích liên bề mặt chất khí - chất lỏng A/thể tích chất lỏng B trong điều kiện ổn định trong bình phản ứng là $23,4\text{m}^2/\text{m}^3$. Sau đó, 55,6 phần nước được bổ sung để thu được dung dịch nước của polyme vinyl (p-1).

• Các ví dụ 2 đến 5 và các ví dụ so sánh 1 đến 3 (Điều chế polyme vinyl (p-2) đến (p-5) và (pr-1) đến (pr-3))

Dung dịch nước của polyme vinyl (p-2) đến (p-5) và (pr-1) đến (pr-3) thu được theo cách tương tự như trong sản xuất polyme vinyl (p-1) của ví dụ 1, ngoại trừ rằng các điều kiện chẳng hạn như hoạt động giải nén trong hệ thống phản ứng và việc đưa khí nitơ vào hệ thống phản ứng được thay đổi như được mô tả ở bảng 1. Trong các ví dụ 2 đến 5, hoạt động giải nén không được thực hiện, và do đó, phản ứng được thực hiện trong khí

quyển mà không cần đưa khí nitơ vào, và trong ví dụ so sánh 3, hoạt động giải nén tương tự và sự đưa khí nitơ vào được thực hiện hai lần.

• Ví dụ 6 (Điều chế polyme vinyl (p-6))

28,9 phần axit metacrylic, 163,0 phần metoxypoly (n=23) etylen glycol metacrylat, 1,7 phần axit 3-mercaptopropionic, 182,6 phần nước và 2,5 phần dung dịch nước 30% của natri hydroxit được nạp vào bình phản ứng và được khuấy cho đến khi đồng nhất. Sau khi áp suất trong hệ thống phản ứng được giảm từ áp suất bình thường (102kPa) đến 45kPa bằng máy hút, khí nitơ được đưa vào để đưa áp suất trong hệ thống phản ứng trở lại áp suất bình thường. Nồng độ oxy của khí quyển trong hệ thống phản ứng được đo bằng máy đo oxy và được nhận thấy là 10% theo thể tích. Tại thời điểm này, diện tích liên bề mặt chất khí - chất lỏng A/thể tích chất lỏng B ở điều kiện ổn định trong bình phản ứng là $29,9\text{m}^2/\text{m}^3$. Sau khi bình phản ứng được bịt kín và hệ thống phản ứng được duy trì ở 40°C trong 24 giờ, khi nhiệt độ bên trong bình phản ứng tăng và ổn định ở 60°C , 18,3 phần dung dịch nước 3,0% của hydro peroxit và 25,5 phần dung dịch nước 2,2% của axit L-ascorbic được bổ sung để bắt đầu sự polyme hóa gốc. Sau khi phản ứng được tiếp tục trong 2 giờ, 9,2 phần dung dịch nước 3,0% của hydro peroxit và 12,8 phần dung dịch nước 2,2% của axit L-ascorbic được bổ sung, và phản ứng được tiếp tục thêm 2 giờ để kết thúc phản ứng. Nồng độ oxy của khí quyển trong hệ thống phản ứng được đo bằng máy đo oxy và được nhận thấy là 10% theo thể tích. Tại thời điểm này, diện tích liên bề mặt chất khí - chất lỏng A/thể tích chất lỏng B trong điều kiện ổn định trong bình phản ứng là $23,4\text{m}^2/\text{m}^3$. Sau đó, 55,6 phần nước được bổ sung để thu được dung dịch nước của polyme vinyl (p-6).

• Ví dụ so sánh 4 (Điều chế polyme vinyl (pr-4))

Dung dịch nước của polyme vinyl (pr-4) thu được theo cách tương tự như trong sản xuất polyme vinyl (p-6) của ví dụ 6, ngoại trừ rằng các

điều kiện chẳng hạn như hoạt động giải nén trong hệ thống phản ứng và việc đưa khí nitơ vào hệ thống phản ứng được thay đổi như được mô tả ở bảng 1. Trong ví dụ so sánh 4, hoạt động giải nén và việc đưa khí nitơ vào được tiến hành hai lần.

• Ví dụ 7 (Điều chế polyme vinyl (p-7))

26,7 phần axit metacrylic, 162,8 phần metoxypoly (n=23) etylen glycol metacrylat, 1,7 phần axit 3-mercaptopropionic, 135,4 phần nước và 4,4 phần dung dịch nước 30% của natri hydroxit được nạp vào bình phản ứng và khuấy cho đến khi đồng nhất. Sau khi áp suất trong hệ thống phản ứng được giảm từ áp suất bình thường (102kPa) đến 45kPa bằng máy hút, khí nitơ được đưa vào để đưa áp suất trong hệ thống phản ứng trở lại áp suất bình thường. Nồng độ oxy của khí quyển trong hệ thống phản ứng được đo bằng máy đo oxy và được nhận thấy là 10% theo thể tích. Bình phản ứng được bịt kín và hệ thống phản ứng được duy trì ở 40°C trong 24 giờ để tạo dung dịch monome. Khi 76,7 phần nước được nạp vào bình phản ứng và nhiệt độ của hệ thống phản ứng được tăng lên để ổn định ở 60°C, hai dung dịch gồm dung dịch monome nêu trên và 27,8 phần dung dịch nước 10,0% của natri persulfat đồng thời được bổ sung từng giọt trong 120 phút, và tiếp đó 9,3 phần dung dịch nước 10,0% của natri persulfat được bổ sung thêm từng giọt trong 60 phút để tiến hành sự polyme hóa gốc. Phản ứng được tiếp tục trong 1 giờ để hoàn thành phản ứng. Diện tích liên bề mặt chất khí - chất lỏng A/thể tích chất lỏng B trong điều kiện ổn định trước khi bổ sung dung dịch monome là $23,4\text{m}^2/\text{m}^3$. Nồng độ oxy trong hệ thống phản ứng được điều chỉnh tương tự như nồng độ oxy trong vật chứa dung dịch monome. Sau khi hoàn thành phản ứng, 18,9 phần dung dịch nước 30% của natri hydroxit và 55,6 phần nước được bổ sung để thu được dung dịch nước của polyme vinyl (p-7).

• Ví dụ so sánh 5 (Điều chế polyme vinyl (pr-5))

Dung dịch nước của polyme vinyl (pr-5) thu được theo cách tương tự như trong sản xuất polyme vinyl (p-7) của ví dụ 7 ngoại trừ rằng các điều kiện chẳng hạn như hoạt động giải nén trong hệ thống phản ứng và việc đưa khí nitơ vào hệ thống phản ứng được thay đổi như được mô tả ở bảng 1.

• Ví dụ 8 (Điều chế polyme vinyl (p-8))

185,7 phần sản phẩm cộng EO rượu metaly (n=57) và 99,6 phần nước được nạp vào bình phản ứng và khuấy cho đến khi đồng nhất. Sau khi áp suất trong hệ thống phản ứng được giảm từ áp suất bình thường (102kPa) đến 45kPa bằng máy hút, khí nitơ được đưa vào để đưa áp suất trong hệ thống phản ứng trở lại áp suất bình thường. Nồng độ oxy của khí quyển trong hệ thống phản ứng được đo bằng máy đo oxy và được nhận thấy là 10% theo thể tích. Ở điểm này, diện tích liên bề mặt chất khí - chất lỏng A/thể tích chất lỏng B trong bình phản ứng là $35,0\text{m}^2/\text{m}^3$ trong điều kiện ổn định. Dung dịch đồng nhất gồm 0,8 phần axit 3-mercaptopropionic, 0,8 phần axit L-ascorbic và 32,4 phần nước được khuấy để làm cho dung dịch đồng nhất dưới dạng dung dịch thứ nhất. Dung dịch thứ hai được điều chế bằng cách khuấy 11,9 phần axit acrylic và 48,2 phần nước cho đến khi đồng nhất. Ngoài ra, 0,8 phần dung dịch nước 35% của hydro peroxit và 18,1 phần nước được khuấy để làm cho dung dịch đồng nhất dưới dạng dung dịch thứ ba. Sau khi bình phản ứng được bịt kín và giữ ở 40°C trong 24 giờ, nhiệt độ được tăng lên và khi nhiệt độ bên trong bình phản ứng được ổn định ở 70°C , dung dịch thứ nhất, dung dịch thứ hai và dung dịch thứ ba được bổ sung đồng thời từng giọt trong 180 phút để tiến hành polyme hóa gốc. Phản ứng được tiếp tục trong 1 giờ để hoàn thành phản ứng. Diện tích liên bề mặt chất khí - chất lỏng A/thể tích chất lỏng B = $23,4\text{m}^2/\text{m}^3$ trong điều kiện ổn định trong bình phản ứng ở cuối phản ứng. Sau đó, 11,5 phần dung dịch nước 30% của natri hydroxit và 92,8 phần nước được bổ sung để thu được dung dịch nước của polyme vinyl (p-8).

• Ví dụ so sánh 6 (Điều chế polyme vinyl (pr-6))

Dung dịch nước của polyme vinyl (pr-6) thu được theo cách tương tự như trong sản xuất polyme vinyl (p-8) của ví dụ 8, ngoại trừ rằng các điều kiện chẳng hạn như hoạt động giải nén trong hệ thống phản ứng và việc đưa khí nitơ vào hệ thống phản ứng được thay đổi như được mô tả ở bảng 1. Trong ví dụ so sánh 6, hoạt động giải nén và việc đưa khí nitơ vào được tiến hành hai lần. Điều kiện để sản xuất polyme vinyl trong mỗi ví dụ và ví dụ so sánh nêu trên được tóm tắt ở bảng 1.

Bảng 1

Loại	Loại Vinyl Polyme	Áp suất trong hệ thống phản ứng ở áp suất giảm (kPa)	Lượng khí nitơ đưa vào	Nồng độ oxy trong khí quyển trong hệ thống phản ứng	Điều kiện duy trì trước khi bổ sung chất khởi đầu polyme hóa	
					Nhiệt độ (°C)	Thời gian (giờ)
Ví dụ 1	p-1	45	1	10	20	48
Ví dụ 2	p-2	Không giải nén Không sử dụng khí nitơ	0	21	20	48
Ví dụ 3	p-3	Không giải	0	21	40	48

		nén Không sử dụng khí nito				
Ví dụ 4	p-4	Không giải nén Không sử dụng khí nito	0	21	60	48
Ví dụ 5	p-5	Không giải nén Không sử dụng khí nito	0	21	60	24
Ví dụ so sánh 1	Pr-1	4	1	1	40	48
Ví dụ so sánh 2	Pr-2	4	1	1	60	24

Ví dụ so sánh 3	Pr-3	4	2	0,1	60	48
Ví dụ 6	p-6	45	1	10	40	24
Ví dụ so sánh 4	Pr-4	4	2	0,1	40	24
Ví dụ 7	p-7	45	1	10	40	24
Ví dụ so sánh 5	Pr-5	4	1	1	40	24
Ví dụ 8	p-8	45	1	10	40	24
Ví dụ so sánh 6	Pr-6	4	2	0,1	40	24

Thử nghiệm loại 2 (đo polyme vinyl được sản xuất, v.v.)

• Đo khối lượng phân tử trung bình khối và khối lượng phân tử trung bình số

Đối với polyme vinyl (p-1) đến (p-8) và (pr-1) đến (pr-6) được sản xuất trong thử nghiệm loại 1, khối lượng phân tử trung bình khối và khối

lượng phân tử trung bình số về polyetylen glycol bằng phương pháp GPC được xác định, và các kết quả được tóm tắt ở bảng 2.

- Tính phương sai

Đối polyme vinyl (p-1) đến (p-8) và (pr-1) đến (pr-6) được sản xuất trong thử nghiệm loại 1, phương sai được xác định bằng tỷ lệ khối lượng phân tử trung bình khối (M_w)/khối lượng phân tử trung bình số (M_n) là chỉ số thể hiện sự thay đổi về khối lượng phân tử, và kết quả được tóm tắt ở bảng 2.

- Đo giá trị độ chảy của vữa

Giá trị độ chảy của vữa của polyme vinyl (p-1) đến (p-8) và (pr-1) đến (pr-6) được sản xuất trong thử nghiệm loại 1 được xác định như sau là chỉ số thể hiện độ phân tán dưới dạng chất phân tán xi măng, và kết quả được tóm tắt ở bảng 2.

- Giá trị độ chảy của vữa: Vữa được điều chế theo JIS R 5201 sử dụng 500g xi măng Portland thông thường (do Taiheiyo Cement Co., Ltd. sản xuất) dưới dạng xi măng, 750g đất cát được sản xuất tại Okazaki, Aichi Prefecture dưới dạng chất độn mịn, 0,6g polyme vinyl được sản xuất trong thử nghiệm loại 1 dưới dạng chất phân tán xi măng theo hàm lượng rắn, và 175g nước, và sự lan rộng của vữa không cần vỗ được định nghĩa là giá trị độ chảy của vữa (mm).

Bảng 2

Loại	Loại polyme vinyl	Khối lượng phân tử trung bình khối (Mw)	Khối lượng phân tử trung bình số (Mn)	Phương sai (Mw/Mn)	Giá trị độ chảy của vữa (mm)
Ví dụ 1	p-1	35500	17300	2,1	208
Ví dụ 2	p-2	36500	17700	2,1	204
Ví dụ 3	p-3	36300	16900	2,1	198
Ví dụ 4	p-4	35800	17800	2,0	201
Ví dụ 5	p-5	34200	16900	2,0	203
Ví dụ so sánh 1	Pr-1	41000	18300	2,2	168
Ví dụ so	Pr-2	42300	18200	2,3	160

sánh 2					
Ví dụ so sánh 3	Pr-3	46400	20300	2,3	132
Ví dụ 6	p-6	36200	16900	2,1	205
Ví dụ so sánh 4	Pr-4	44600	18400	2,4	142
Ví dụ 7	p-7	43400	26600	1,6	220
Ví dụ so sánh 5	Pr-5	59100	28800	2,1	144
Ví dụ 8	p-8	39800	20200	2,0	190
Ví dụ so sánh 6	Pr-6	46200	21400	2,2	124

Các kết quả của bảng 2 tương ứng với bảng 1, theo sáng chế, polyme vinyl có sự thay đổi nhỏ về khối lượng phân tử thu được, và polyme vinyl này thể hiện hiệu quả tuyệt vời làm chất phân tán xi măng.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất polyme vinyl bằng phản ứng gốc bao gồm bước:

sử dụng peroxit làm chất khởi đầu polyme hóa và hợp chất thiol làm chất điều chỉnh khối lượng phân tử,

trong đó nồng độ oxy của khí quyển trong hệ thống phản ứng vào thời điểm khởi đầu của phản ứng gốc được duy trì ở 5% theo thể tích hoặc lớn hơn,

còn bao gồm bước trong đó tỷ lệ của diện tích liên bề mặt chất khí - chất lỏng A so với thể tích chất lỏng B trong hệ thống phản ứng trong suốt phản ứng là $A/B=0,1$ đến $200\text{m}^2/\text{m}^3$ khi được đo ở điều kiện ổn định, và

trong đó monome vinyl được sử dụng dưới dạng vật liệu thô chứa (poly)alkylen glycol không no.

2. Phương pháp sản xuất polyme vinyl theo điểm 1, trong đó nồng độ oxy của khí quyển trong hệ thống phản ứng vào thời điểm khởi đầu của phản ứng được duy trì ở 5% theo thể tích hoặc lớn hơn và nhỏ hơn 30% theo thể tích.

3. Phương pháp sản xuất polyme vinyl theo điểm 1 hoặc 2, trong đó polyme vinyl được sử dụng làm chất phân tán xi măng.