(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) **1-0043800**

(51)[2020.01] **C08F 236/06**; C08L 9/00; C08K 3/36; C08F 4/54; C08K 3/04

(13) **B**

(21) 1-2020-07592
(22) 29/05/2019
(86) PCT/IB2019/054427 29/05/2019
(87) WO 2019/229660 05/12/2019
(30) 102018000005841 30/05/2018 IT
(45) 25/03/2025 444
(43) 26/07/2021 400A
(73) VERSALIS S.P.A. (IT)
Piazza Boldrini 1, I-20097 San Donato Milanese (MI), Italy
(72) PERRETTA, Costantino (IT); DI MARTINO, Silvana (IT).
(74) Công ty TNHH Tầm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)

(54) QUY TRÌNH ĐIỀU CHẾ COPOLYME BUTADIEN-ISOPREN NGẪU NHIÊN CÓ HÀM LƯỢNG ĐƠN VỊ CIS-1,4 CAO

(21) 1-2020-07592

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình điều chế copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên có hàm lượng đơn vị *cis*-1,4 cao bao gồm bước đồng trùng hợp butadien và isopren, khi có mặt ít nhất một dung môi hữu cơ, và hệ xúc tác được điều chế *in situ* chứa:

(a_1) ít nhất một neodym carboxylat tan trong dung môi hữu cơ này, chứa lượng nước biến đổi, tỷ lệ mol H_2O/Nd nằm trong khoảng từ 0,001/1 đến 0,50/1;

(a_2) ít nhất một hợp chất nhôm alkyl;

(a_3) ít nhất một hợp chất nhôm alkyl chứa ít nhất một nguyên tử halogen.

Copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên có hàm lượng đơn vị *cis*-1,4 cao thu được từ quy trình nêu trên có thể được sử dụng một cách thuận lợi trong một số ứng dụng trong phạm vi từ biến đổi chất dẻo [ví dụ, thu được polystyren chịu va đập cao (HIPS)], đến sản xuất lốp xe, cụ thể là việc sản xuất mặt lốp và/hoặc thành bên lốp.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế này đề cập đến quy trình điều chế copolyme butadien-styren ngẫu nhiên có hàm lượng đơn vị *cis*-1,4 cao.

Cụ thể hơn, sáng chế đề cập đến quy trình điều chế copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên có hàm lượng đơn vị *cis*-1,4 cao bao gồm bước đồng trùng hợp butadien và isopren, khi có mặt ít nhất một dung môi hữu cơ, và hệ xúc tác được điều chế *in situ* chứa: (a_1) ít nhất một neodym carboxylat tan trong dung môi hữu cơ này, chứa lượng nước biến đổi, tỷ lệ mol H_2O/Nd nằm trong khoảng từ 0,001/1 đến 0,50/1; (a_2) ít nhất một hợp chất nhôm alkyl; (a_3) ít nhất một hợp chất nhôm alkyl chứa ít nhất một nguyên tử halogen.

Copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên có hàm lượng đơn vị *cis*-1,4 cao thu được từ quy trình nêu trên có thể được sử dụng một cách thuận lợi trong một số ứng dụng trong phạm vi từ biến đổi chất dẻo [ví dụ, thu được polystyren chịu va đập cao (HIPS)], đến sản xuất lốp xe, cụ thể là việc sản xuất mặt lốp và/hoặc thành bên lốp.

Copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên có hàm lượng đơn vị *cis*-1,4 cao thu được từ quy trình nêu trên cũng có thể được sử dụng một cách thuận lợi trong các chế phẩm đàn hồi dễ lưu hóa.

Do đó, một mục đích khác của sáng chế là chế phẩm đàn hồi dễ lưu hóa chứa ít nhất một copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên có hàm lượng đơn vị *cis*-1,4 cao thu được từ quy trình nêu trên.

Chế phẩm đàn hồi dễ lưu hóa này có thể được sử dụng một cách thuận lợi để sản xuất các sản phẩm lưu hóa, cụ thể là để sản xuất lốp xe, cụ thể hơn là sản xuất mặt lốp và/hoặc thành bên lốp.

Một mục đích khác của sáng chế là copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên có hàm lượng đơn vị *cis*-1,4 cao thu được từ quy trình nêu trên, copolyme này có các đặc tính được báo cáo dưới đây.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên, dạng khối hoặc "dạng nêm", cũng như quy trình để thu được chúng, là đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Ví dụ, patent Mỹ số US 4,032,459 đề cập đến chế phẩm bôi trơn chứa copolyme butadien-isopren được hydro hóa có cấu hình 1,4, dưới dạng chất có thể cải thiện chỉ số độ nhớt, với lượng nằm trong khoảng từ 20% đến 55% và tỷ lệ khối lượng giữa butadien và isopren là nằm trong khoảng từ xấp xỉ 10:90 đến xấp xỉ 70:30. Copolyme này có thể được chọn từ copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên, dạng khối hoặc "dạng nêm" mà có thể thu được bằng cách đồng trùng hợp anion, khi có mặt dung môi hydrocacbon và chất xúc tác gốc lithi.

Patent Mỹ số US 4,413,098 đề cập đến copolyme isopren-butadien có khả năng xử lý cải thiện và các đặc tính sau: (1) vi cấu trúc của phần butadien có đơn vị 1,4-*trans* với lượng nằm trong khoảng từ 70% đến 90% và đơn vị vinyl với lượng nằm trong khoảng từ 2% đến 8%; (2) hàm lượng isopren nằm trong khoảng từ 3% khối lượng đến 25% khối lượng; (3) hàm lượng styren nằm trong khoảng từ 0% khối lượng đến 30% khối lượng; (4) độ nhớt Mooney nằm trong khoảng từ 30 đến 150; (5) độ phân bố theo phân tử khối, M_w/M_n, nằm trong khoảng từ 1,2 đến 3,5; (6) copolyme này, ở trạng thái không được kéo giãn, nếu được phân tích bằng phép đo nhiệt lượng quét vi sai (differential scanning calorimeter - DSC) không thể hiện nhiệt độ nóng chảy. Copolyme này có thể là dạng khối hoặc ngẫu nhiên và có thể thu được bằng cách đồng trùng hợp khi có mặt dung môi hữu cơ và chất khơi mào mà có thể được chọn từ (i) hợp chất hữu cơ của kim loại thuộc Nhóm IIA của Bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học và (ii) hợp chất được chọn từ nhóm bao gồm hợp chất hữu cơ gốc lithi, hỗn hợp của hợp chất hữu cơ gốc lithi và hợp chất hữu cơ gốc nhôm, hợp chất hữu cơ của magie. Copolyme nêu trên được nói là đã được sử dụng một cách thuận lợi để sản xuất lốp xe, ví dụ, sản xuất mặt lốp và cốt lốp.

Patent Mỹ số US 5,405,927 đề cập đến copolyme isopren-butadien, có thể được sử dụng một cách thuận lợi để sản xuất mặt lốp xe tải, chứa các đơn vị lặp thu được từ isopren với lượng nằm trong khoảng từ xấp xỉ 20% khối lượng đến xấp xỉ 50% khối lượng và từ 1,3-butadien với lượng nằm trong khoảng từ xấp xỉ 50% khối lượng đến xấp xỉ 80% khối lượng, trong đó các đơn vị lặp thu được từ isopren và 1,3-butadien chủ yếu

theo thứ tự ngẫu nhiên, trong đó từ xấp xỉ 3% đến xấp xỉ 10% các đơn vị lặp là đơn vị polybutadien có cấu trúc 1,2, trong đó từ xấp xỉ 50% đến xấp xỉ 70% các đơn vị lặp này là đơn vị polybutadien có cấu trúc 1,4, trong đó từ xấp xỉ 1% đến xấp xỉ 4% các đơn vị lặp này là đơn vị polyisopren có cấu trúc 3,4, trong đó từ xấp xỉ 25% đến xấp xỉ 40% các đơn vị lặp này là đơn vị polyisopren có cấu trúc 1,4, trong đó copolyme này có nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh (Tg) nằm trong khoảng từ -90°C đến -75°C, trong đó copolyme này có độ nhớt Mooney nằm trong khoảng từ xấp xỉ 55 đến xấp xỉ 140, và trong đó hơn 60% isopren có trong copolyme này có mặt trong các khối được tạo thành bằng một số đơn vị lặp ít hơn hoặc bằng 3.

Patent Mỹ số US 5,612,436 đề cập đến copolyme hai khối isopren-butadien có các tổ hợp tính chất vượt trội, được sử dụng một cách thuận lợi để sản xuất mặt lốp xe tải, chứa khối butadien và khối isopren-butadien, trong đó khối butadien này có phân tử khối trung bình nằm trong khoảng từ xấp xỉ 25000 đến xấp xỉ 350000, trong đó khối isopren-butadien này có phân tử khối trung bình nằm trong khoảng từ xấp xỉ 25000 đến xấp xỉ 350000, trong đó copolyme khối isopren-butadien này chủ yếu có nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh (Tg) nằm trong khoảng từ xấp xỉ -100°C đến xấp xỉ -70°C, trong đó copolyme khối isopren-butadien này có độ nhớt Mooney ML-4 ở nhiệt độ 100°C nằm trong khoảng từ xấp xỉ 50 đến xấp xỉ 140, và trong đó các đơn vị lặp thu được từ isopren và từ 1,3-butadien trong copolyme hai khối isopren-butadien này chủ yếu là theo thứ tự ngẫu nhiên. Copolyme hai khối isopren-butadien này thu được bằng quy trình hai giai đoạn gồm giai đoạn thứ nhất trong đó diễn ra bước trùng hợp 1,3-butadien khi có mặt dung môi hữu cơ, chất khơi mào gốc lithi và ít nhất một chất cải biến phân cực để thu được khối polybutadien sống (living polybutadiene block); và giai đoạn thứ hai trong đó khối polybutadien sống này được đồng trùng hợp với isopren khi có mặt dung môi hữu cơ và ít nhất một chất cải biến phân cực.

Patent Mỹ số US 6,204,320 đề cập đến polyme lỏng isopren-butadien chủ yếu gồm các đơn vị lặp thu được từ isopren với lượng nằm trong khoảng từ xấp xỉ 5% khối lượng đến xấp xỉ 95% khối lượng và từ 1,3-butadien với lượng nằm trong khoảng từ xấp xỉ 5% khối lượng đến xấp xỉ 95% khối lượng, trong đó các đơn vị lặp thu được từ isopren và từ 1,3-butadien chủ yếu là ngẫu nhiên, trong đó polyme isopren-butadien lỏng này có phân tử khối trung bình số thấp nằm trong khoảng từ xấp xỉ 3000 đến xấp xỉ 50000 và trong đó polyme isopren-butadien lỏng này có nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh (Tg)

nằm trong khoảng từ xấp xỉ -50°C đến xấp xỉ 20°C. Polyme isopren-butadien lỏng này có thể được điều chế bằng cách trùng hợp khi có mặt dung môi hữu cơ, chất khơi mào gốc lithi và chất cải biến phân cực. Polyme isopren-butadien lỏng nêu trên được nói là đã được sử dụng một cách thuận lợi để sản xuất mặt lốp cho lốp xe ô tô hiệu suất cao, gồm xe đua, có đặc tính lực bám khô và độ bền vượt trội.

Patent Mỹ số US 3,772,256 đề cập đến quy trình điều chế copolyme butadien-isopren bao gồm bước cho butadien và isopren đặt trong dung môi hữu cơ tiếp xúc với chất xúc tác không có ete thu được bằng cách trộn magie diphenyl và titan tetraiodat ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ -10°C đến 90°C, copolyme butadien-isopren này chứa butadien với lượng nằm trong khoảng từ 80 đến 99 phần trăm mol và isopren với lượng nằm trong khoảng từ 40 đến 90 phần trăm mol trong cấu hình *cis*-1,4, hàm lượng isopren nằm trong khoảng từ 5 phần trăm mol đến 95 phần trăm mol và hàm lượng butadien nằm trong khoảng từ 95 phần trăm mol đến 5 phần trăm mol. Copolyme butadien-isopren nêu trên được nói là đã được sử dụng một cách thuận lợi trong các chế phẩm đàn hồi dễ lưu hóa có khả năng tạo ra sản phẩm lưu hóa có độ trễ thấp, tính chịu lạnh tốt và độ chịu mài mòn tốt và do đó đặc biệt hữu ích để sản xuất lốp xe.

Đơn patent Châu Âu số EP 629 640 đề cập đến quy trình điều chế copolyme butadien-isopren chứa isopren và 1,3-butadien copolyme khi có mặt dung môi hữu cơ và khi có mặt hệ xúc tác thu được nhờ các giai đoạn sau đây theo trình tự: (1) trộn (a) nhôm hydrua, (b) hợp chất được chọn từ nhóm bao gồm rượu béo hoặc rượu vòng béo, thiol béo hoặc vòng béo, trialkyl hoặc triaryl silanol, và (c) tùy ý, 1,3-butadien trong dung môi hữu cơ để thu được nhôm hydrua biến đổi; (2) bổ sung hợp chất kim loại hữu cơ chứa kim loại thuộc Nhóm III-B trong Bảng tuần hoàn (tốt hơn là, neodym) để thu được nhôm hydrua biến đổi chứa kim loại thuộc Nhóm III-B trong Bảng tuần hoàn; và (3) bổ sung hợp chất chứa ít nhất một nguyên tử halogen không bền. Copolyme butadien-isopren nêu trên được nói là ngẫu nhiên và "không phải dạng nêm" và được sử dụng một cách thuận lợi để sản xuất thành bên lốp cho lốp xe tải.

Patent Mỹ số US 7,115,639 đề cập đến quy trình điều chế copolyme butadien-isopren, quy trình này bao gồm bước đồng trùng hợp butadien và isopren khi có mặt hệ xúc tác chứa: (a) monome của dien tiếp hợp; (b) muối hữu cơ của axit phosphoric với ít nhất một kim loại đất hiếm; (c) hợp chất nhôm alkyl làm chất alkyl hóa có công thức AlR_3 hoặc $HAlR_2$ trong đó R là nhóm alkyl; và (d) halogenua của hợp chất nhôm alkyl

làm đối tượng cho halogen; muối này ở trong hỗn dịch trong ít nhất một dung môi hydrocacbon béo hoặc vòng béo no có trong hệ xúc tác này, tỷ lệ mol giữa chất alkyl hóa này và muối hữu cơ này của axit phosphoric với ít nhất một kim loại đất hiếm nằm trong khoảng từ 1 đến 8, và trong đó bước đồng trùng hợp được tiến hành tùy ý khi có mặt dung môi hydrocacbon trơ. Copolyme butadien-isopren thu được được nói rằng có hàm lượng đơn vị *cis*-1,4 cao.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Tuy nhiên, quy trình đồng trùng hợp nêu trên để điều chế copolyme butadien-isopren không phải lúc nào cũng cho kết quả mong đợi, ví dụ, về cấu hình ngẫu nhiên và/hoặc hàm lượng đơn vị *cis*-1,4 cao đối với cả hai monome, tức là butadien và isopren, và/hoặc độ phân bố theo phân tử khối. Ngoài ra, trong một số quy trình nêu trên, các chất xúc tác đã tạo từ trước được sử dụng mà do đó cần phải có thời gian xử lý lâu hơn và, kéo theo đó, là chi phí xử lý tăng lên.

Do đó, chính Người nộp đơn đã đặt vấn đề về việc tìm ra quy trình điều chế copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên có hàm lượng đơn vị *cis*-1,4 cao. Cụ thể hơn, chính Người nộp đơn đã đặt vấn đề về việc tìm ra quy trình điều chế copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên có hàm lượng đơn vị *cis*-1,4 cao đối với cả hai monome, tức là butadien và isopren, độ phân bố theo phân tử khối hẹp và chỉ số ngẫu nhiên hóa isopren riêng (được tính như được thể hiện dưới đây).

Hiện tại Người nộp đơn đã tìm ra quy trình điều chế copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên có hàm lượng đơn vị *cis*-1,4 cao có thể được thực hiện một cách thuận lợi thông qua quy trình bao gồm bước đồng trùng hợp butadien và isopren khi có mặt ít nhất một dung môi hữu cơ và hệ xúc tác được điều chế *in situ* chứa: (a_1) ít nhất một neodym carboxylat tan trong dung môi hữu cơ này, chứa lượng nước biến đổi, tỷ lệ mol H_2O/Nd nằm trong khoảng từ 0,001/1 đến 0,50/1; (a_2) ít nhất một hợp chất nhôm alkyl; (a_3) ít nhất một hợp chất nhôm alkyl chứa ít nhất một nguyên tử halogen. Quy trình này cho phép thu được copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên có hàm lượng đơn vị *cis*-1,4 cao đối với cả hai monome, tức là butadien và isopren, độ phân bố theo phân tử khối hẹp và chỉ số ngẫu nhiên hóa isopren riêng (được tính như được báo cáo dưới đây). Ngoài ra, tỷ lệ khối lượng giữa butadien và isopren liên kết trong copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên có hàm lượng đơn vị *cis*-1,4 cao thu được cũng có thể được kiểm soát thông qua

quy trình này. Ngoài ra, quy trình này cho phép thu được copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên có hàm lượng đơn vị *cis*-1,4 cao mà có thể được sử dụng một cách thuận lợi trong một số ứng dụng trong phạm vi từ biến đổi chất dẻo [ví dụ, thu được polystyren chịu va đập cao (HIPS)], đến sản xuất lốp xe, cụ thể là sản xuất mặt lốp và/hoặc thành bên lốp.

Vì thế, mục đích của sáng chế là đề xuất quy trình điều chế copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên có hàm lượng đơn vị *cis*-1,4 cao bao gồm bước đồng trùng hợp butadien và isopren khi có mặt ít nhất một dung môi hữu cơ và hệ xúc tác được điều chế *in situ* chứa:

(a_1) ít nhất một neodym carboxylat tan trong dung môi hữu cơ này, chứa lượng nước biến đổi, tỷ lệ mol H_2O/Nd nằm trong khoảng từ 0,001/1 đến 0,50/1;

(a_2) ít nhất một hợp chất nhôm alkyl;

(a_3) ít nhất một hợp chất nhôm alkyl chứa ít nhất một nguyên tử halogen.

Mô tả chi tiết sáng chế

Nhằm đạt được mục đích của sáng chế và các điểm yêu cầu bảo hộ dưới đây, các định nghĩa về các khoảng số luôn bao gồm các điểm cực trừ khi có quy định khác.

Nhằm mục đích mô tả sáng chế và các điểm yêu cầu bảo hộ dưới đây, thuật ngữ "chứa" cũng gồm cả thuật ngữ "chủ yếu gồm" hoặc "gồm".

Lượng tương đối của butadien và isopren mà có thể được đồng trùng hợp theo quy trình theo sáng chế có thể thay đổi trên một khoảng rộng. Ví dụ, chế phẩm monome được nạp vào bình phản ứng đồng trùng hợp có thể chứa butadien với lượng nằm trong khoảng từ xấp xỉ 1% khối lượng đến xấp xỉ 99% khối lượng và isopren với lượng nằm trong khoảng từ xấp xỉ 1% khối lượng đến xấp xỉ 99% khối lượng. Trong nhiều trường hợp, chế phẩm monome được nạp vào bình phản ứng đồng trùng hợp có thể chứa butadien với lượng nằm trong khoảng từ xấp xỉ 10% khối lượng đến xấp xỉ 90% khối lượng và isopren với lượng nằm trong khoảng từ xấp xỉ 10% khối lượng đến xấp xỉ 90% khối lượng, tốt hơn là, chế phẩm monome nạp vào bình phản ứng đồng trùng hợp này có thể chứa butadien với lượng từ khoảng xấp xỉ 50% khối lượng đến isopren với lượng từ khoảng xấp xỉ 50% khối lượng.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, butadien nêu trên và isopren nêu

trên có thể có mặt với tổng lượng (tức là lượng butadien + lượng isopren) nằm trong khoảng từ 5% khối lượng đến 40% khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10% khối lượng đến 25% khối lượng, so với tổng khối lượng của dung môi hữu cơ. Tốt hơn là, butadien và isopren đã chưng cất từ trước được sử dụng, tùy ý được xử lý bằng rây phân tử và/hoặc alumin hoạt tính. Tốt hơn là 1,3-butadien và isopren (2-metyl-1,3-butadien) được sử dụng.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, dung môi hữu cơ này có thể được chọn, ví dụ, từ: các hydrocacbon no béo, chẳng hạn như butan, *n*-pentan, *n*-hexan, *n*-heptan, hoặc các hỗn hợp của chúng; các hydrocacbon no vòng béo, chẳng hạn như xyclohexan, xyclopentan, hoặc các hỗn hợp của chúng; các monoolefin, chẳng hạn như 1-buten, 2-buten, hoặc các hỗn hợp của chúng; các hydrocacbon được halogen hóa, chẳng hạn như metylen clorua, clorofom, cacbon tetraclorua, tricloetylen, percloetylen, 1,2-dicloetan, clobenzen, brombenzen, clotoluen, hoặc các hỗn hợp của chúng. Tốt hơn là, dung môi hữu cơ này có thể được chọn từ các hydrocacbon no béo, tốt hơn nữa là từ: *n*-hexan; hỗn hợp gồm *n*-hexan với lượng là 35% khối lượng so với tổng khối lượng của hỗn hợp và hỗn hợp gồm các chất đồng phân *n*-hexan, các hợp chất béo và hợp chất vòng béo với lượng là 65% khối lượng so với tổng khối lượng của hỗn hợp. Tốt hơn là, dung môi hữu cơ này cần phải khan nhất có thể và không chứa các chất tạo proton. Bước chưng cất, sau đó xử lý trên các tầng alumin và rây phân tử 3A hoặc 4A nếu cần là đủ để thu được dung môi thích hợp.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, neodym carboxylat (a_1) có thể là neodym versatat [$Nd(versatat)_3$]. Tốt hơn là, neodym versatat [$Nd(versatat)_3$] này chứa axit versatic tự do, tỷ lệ mol axit versatic tự do/Nd thấp hơn 2, tốt hơn nữa là thấp hơn 0,5.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, neodym carboxylat này có thể được sử dụng với lượng nằm trong khoảng từ 0,1mmol đến 10mmol, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,5mmol đến 5mmol, trong mỗi 1000g monome (butadien + isopren) được trùng hợp. Nên lưu ý rằng khi lượng neodym carboxylat thấp hơn 0,1mmol, thì tốc độ phản ứng bị làm giảm xuống các giá trị không chấp nhận được, trong khi đó khi lượng neodym carboxylat cao hơn 10mmol, thì nồng độ chất xúc tác lại quá cao và phân tử khối trung bình theo trọng lượng (M_w) của polyme thu được quá thấp để sử dụng với mục đích được mô tả ở trên.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, hợp chất nhôm alkyl (a_2) có thể được chọn, ví dụ, từ các hợp chất có công thức tổng quát (I) hoặc (II):

$$Al(R^1)_3 \text{ (I)}$$

$$AlH(R^1)_2 \text{ (II)}$$

trong đó R^1 tượng trưng cho nhóm C_1-C_{10} alkyl mạch thẳng hoặc phân nhánh.

Các ví dụ cụ thể về hợp chất alkyl nhôm có công thức tổng quát (I) hoặc (II) mà có thể được sử dụng một cách thuận lợi cho mục đích của sáng chế là: trimetyl nhôm, trietyl nhôm (TEA), tri-*n*-propyl nhôm, tri-isopropyl nhôm, tri-*n*-butyl nhôm, tri-isobutyl nhôm, tri-pentyl nhôm, tri-hexyl nhôm, tri-xyclohexyl nhôm, tri-octyl nhôm, dietyl nhôm hydrua, di-*n*-propyl nhôm hydrua, di-*n*-butyl nhôm hydrua, di-isobutyl nhôm hydrua (DIBAH), dihexyl nhôm hydrua, di-iso-hexyl nhôm hydrua, hoặc các hỗn hợp của chúng. Trietyl nhôm (TEA), tri-isobutyl nhôm, dietyl nhôm hydrua, di-isobutyl nhôm hydrua (DIBAH) được ưu tiên; di-isobutyl nhôm hydrua (DIBAH) được đặc biệt ưu tiên.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, hợp chất nhôm alkyl này chứa ít nhất một nguyên tử halogen (a_3) có thể được chọn, ví dụ, từ các hợp chất có công thức tổng quát (III):

$$AlX_nR^2_{3-n} \text{ (III)}$$

trong đó R^2 tượng trưng cho nhóm C_1-C_{10} alkyl mạch thẳng hoặc phân nhánh, X tượng trưng cho nguyên tử halogen, chẳng hạn như clo, brom, flo, iot, tốt hơn là clo, n bằng 1 hoặc 2.

Các ví dụ cụ thể về hợp chất alkyl nhôm chứa ít nhất một nguyên tử halogen (a_3) mà có thể được sử dụng một cách thuận lợi cho mục đích của sáng chế là: dietyl nhôm clorua (DEAC), etyl nhôm diclorua, etyl nhôm sesquiclorua (EASC), di-isobutyl nhôm clorua (DIBAC), hoặc các hỗn hợp của chúng. Dietyl nhôm clorua (DEAC), etyl nhôm sesquiclorua (EASC) được ưu tiên; dietyl nhôm clorua (DEAC) được đặc biệt ưu tiên.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, tỷ lệ mol giữa hợp chất nhôm alkyl (a_2) và neodym carboxylat (a_1) có thể nằm trong khoảng từ 1/1 đến 30/1, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1/1 đến 10/1.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, tỷ lệ mol giữa halogen có trong

hợp chất alkyl nhôm chứa ít nhất một nguyên tử halogen (a_3) và neodym carboxylat (a_1) có thể nằm trong khoảng từ 2,5/1 đến 5,5/1, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2,8/1 đến 5,2/1.

Nên lưu ý rằng tỷ lệ mol nêu trên giữa halogen có trong hợp chất nhôm alkyl chứa ít nhất một nguyên tử halogen (a_3) và neodym carboxylat (a_1), ảnh hưởng đến độ phân bố theo phân tử khối và khiến có thể thu được, trong phạm vi được bảo hộ, copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên có độ phân bố theo phân tử khối hẹp. Trên thực tế, nằm ngoài phạm vi này, chỉ số đa phân tán tương ứng với tỷ lệ giữa phân tử khối trung bình theo trọng lượng (M_w) và phân tử khối trung bình số (M_n), (tức là tỷ lệ M_w/M_n), đạt các giá trị cao hơn 3,2.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, hợp chất nhôm chứa ít nhất một nguyên tử halogen (a_3) có thể được sử dụng với lượng sao cho tỷ lệ giữa halogen có trong hợp chất (a_3) này và hợp chất nhôm alkyl (a_2) nằm trong khoảng từ 0,4 đến 5, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 2,0.

Quy trình nêu trên có thể được thực hiện trong điều kiện đoạn nhiệt, hoặc theo hướng đẳng nhiệt.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, quy trình này có thể được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 20°C đến 150°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 40°C đến 120°C.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, quy trình này có thể được thực hiện ở áp suất nằm trong khoảng từ 1 bar (100 kPa) đến 10 bar (1000kPa), tốt hơn là nằm trong khoảng từ 3 bar (300 kPa) đến 7 bar (700kPa).

Liên quan đến số lần đồng trùng hợp, chúng thay đổi theo các điều kiện hoạt động và trong trường hợp bất kỳ, chỉ nhằm ví dụ, trong quá trình đồng trùng hợp, đạt được sự chuyển hóa butadien và isopren gần như hoàn toàn trong thời gian trùng hợp nằm trong khoảng từ 30 phút đến 4 giờ.

Quy trình theo sáng chế có thể được thực hiện ngắt quãng ("theo mẻ"), hoặc liên tục, tốt hơn là liên tục.

Nhìn chung, khi bình phản ứng theo mẻ được sử dụng, thì lượng neodym carboxylat (a_1) mong muốn được bổ sung vào hỗn hợp tạo thành từ dung môi hữu cơ,

các monome (butadien + isopren), hợp chất nhôm alkyl (a_2), hợp chất nhôm alkyl chứa ít nhất một nguyên tử halogen (a_3).

Theo một cách khác, nhôm chứa ít nhất một nguyên tử halogen (a_3) có thể được bổ sung dưới dạng thành phần cuối cùng trong hỗn hợp đồng trùng hợp được tạo thành từ dung môi hữu cơ, các monome (butadien + isopren), neodym carboxylat (a_1) và hợp chất nhôm alkyl (a_2).

Tốt hơn là, trong quy trình theo sáng chế, neodym carboxylat (a_1) được bổ sung vào hỗn hợp phản ứng dưới dạng thành phần cuối cùng.

Trong trường hợp quy trình liên tục được sử dụng, thì tốt hơn là chính neodym carboxylat (a_1) được nạp trực tiếp vào bình phản ứng đồng trùng hợp, tránh sự tiếp xúc bất kỳ với hợp chất nhôm alkyl (a_2) và hợp chất nhôm alkyl chứa ít nhất một nguyên tử halogen (a_3).

Trong quy trình liên tục này, một bình phản ứng đồng trùng hợp hoặc một vài bình phản ứng nối tiếp có thể được sử dụng. Tốt hơn là, 2 hoặc 3 bình phản ứng đồng trùng hợp được sử dụng nối tiếp.

Khi kết thúc đồng trùng hợp, thì copolyme butadien-isopren thu được có thể được thu hồi bằng các kỹ thuật đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Ví dụ, dung dịch polyme thu được có thể được nạp vào bình chứa nước sôi bằng cách đưa hơi nước vào để loại bỏ dung môi phản ứng còn dư và để tạo thành cục đông tụ mà trước tiên có thể được ép trong máy cán lạnh và sau đó được làm khô hoàn toàn trong máy cán có bi ở nhiệt độ 80°C để thu được copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên; theo một cách khác, dung dịch polyme thu được có thể được nạp vào "dụng cụ cất phần nhẹ" để loại bỏ dung môi phản ứng còn dư, và sau đó copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên thu được có thể được làm khô trong lò, trong môi trường chân không, ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 40°C đến 50°C; theo một cách khác, dung dịch polyme thu được có thể được nạp vào "dụng cụ cất phần nhẹ" để loại bỏ dung môi phản ứng còn dư và sau đó copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên thu được có thể được làm khô bằng cách cho đi qua một hoặc nhiều máy ép đùn nối tiếp: chi tiết cụ thể hơn có thể được xem trong các ví dụ dưới đây.

Như được nêu ở trên, copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên có hàm lượng đơn vị *cis*-1,4 cao thu được theo quy trình nêu trên là một mục đích khác của sáng chế.

Do đó, sáng chế còn đề cập đến copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên có hàm lượng đơn vị *cis*-1,4 cao có các đặc tính sau:

- hàm lượng đơn vị *cis*-1,4-butadien lớn hơn hoặc bằng 92%, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 95% đến 99%;
- hàm lượng đơn vị *cis*-1,4-isopren lớn hơn hoặc bằng 92%, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 95% đến 99,95%;
- chỉ số ngẫu nhiên hóa (Randomization Index - R.I.) của isopren được tính theo phương trình sau:

$$R.I. = [(BI+IB)/2]/\text{tổng số mol của isopren liên kết}$$

trong đó BI và IB lần lượt là các lượng của cặp butadien-isopren và cặp isopren-butadien, có trong copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên có hàm lượng đơn vị *cis*-1,4 cao, nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,6 đến 0,9;

- tỷ lệ khối lượng (% khối lượng) của butadien liên kết và isopren liên kết nằm trong khoảng từ 99:1 đến 40:60, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 90:10 đến 45:55;
- nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh (Tg) đơn lẻ, là chỉ số ngẫu nhiên hóa hiệu quả của hai comonome, nằm trong khoảng từ -107°C đến -65°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ -105°C đến -85°C;
- độ nhớt Mooney (ML1+4@100°C) nằm trong khoảng từ 30 đến 70, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 35 đến 65;
- độ phân bố theo phân tử khối, được chỉ báo dưới dạng chỉ số đa phân tán tương ứng với tỷ lệ giữa phân tử khối trung bình theo trọng lượng (M_w) và phân tử khối trung bình số (M_n), (tức là tỷ lệ M_w/M_n), nằm trong khoảng từ 2,0 đến 3,2.

Như được nêu ở trên, copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên có hàm lượng đơn vị *cis*-1,4 cao thu được theo quy trình theo sáng chế, có thể được sử dụng một cách thuận lợi trong một số ứng dụng trong phạm vi từ cải biến chất dẻo [ví dụ, thu được polystyren chịu va đập cao (HIPS)], đến sản xuất lốp xe, đặc biệt là sản xuất mặt lốp và/hoặc thành bên lốp.

Ngoài ra, như được nêu ở trên, copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên có hàm lượng đơn vị *cis*-1,4 cao thu được theo quy trình theo sáng chế, cũng có thể được sử

dụng một cách thuận lợi trong các chế phẩm đàn hồi dễ lưu hóa.

Ví dụ, copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên có hàm lượng đơn vị *cis*-1,4 cao có thể được sử dụng trong hỗn hợp với ít nhất một chất độn,, chẳng hạn như silic oxit và/hoặc muội than, dưới dạng một thành phần của chế phẩm đàn hồi dễ lưu hóa để tạo ra lốp xe, đặc biệt là mặt lốp và/hoặc thành bên lốp.

Do đó, một mục đích nữa của sáng chế là đề xuất chế phẩm đàn hồi dễ lưu hóa chứa ít nhất một copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên có hàm lượng đơn vị *cis*-1,4 cao thu được như được mô tả ở trên, ít nhất một chất độn được chọn từ silic oxit, muội than, hoặc các hỗn hợp của chúng, và ít nhất một chất lưu hóa. Tốt hơn là, chất độn này có thể có trong chế phẩm chất đàn hồi được lưu hóa này với lượng nằm trong khoảng từ 5phr đến 500phr.

Ngoài copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên có hàm lượng đơn vị *cis*-1,4 cao này, chế phẩm đàn hồi dễ lưu hóa này có thể chứa các (co)polyme đàn hồi khác, chẳng hạn như cao su tự nhiên (NR), copolyme styren-butadien (SBR). Tuy nhiên, tốt hơn là chế phẩm đàn hồi dễ lưu hóa này chứa copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên có hàm lượng đơn vị *cis*-1,4 này với lượng nằm trong khoảng từ 10% khối lượng đến 65% khối lượng, so với tổng khối lượng của các chất đàn hồi có trong chế phẩm đàn hồi dễ lưu hóa này.

Nhằm đạt được mục đích của sáng chế và các điểm yêu cầu bảo hộ dưới đây, thuật ngữ "phr" có nghĩa là phần theo khối lượng của một thành phần cho trước trong 100 phần theo khối lượng của (các) (co)polyme có trong chế phẩm đàn hồi dễ lưu hóa.

Chất lưu hóa này có thể được chọn, ví dụ, từ lưu huỳnh nguyên tố tan được hoặc không tan được, hoặc đối tượng cho lưu huỳnh, hoặc các hỗn hợp của chúng.

Các đối tượng cho lưu huỳnh là, ví dụ, dimorpholyl disulfua (DTDM), 2-morpholino-dithiobenzothiazol (MBSS), caprolactam disulfua, dipentametylenthiuram tetrasulfua (DPTT), tetrametylthiuram disulfua (TMTD), hoặc các hỗn hợp của chúng.

Nếu chất lưu hóa được chọn từ lưu huỳnh hoặc đối tượng cho lưu huỳnh, thì cũng có thể có thuận lợi khi sử dụng các chất phụ gia khác, chẳng hạn như dithiocarbamat, thiuram, thiazol, sulfenamit, xanthogenat, dẫn xuất guanidin, caprolactam, dẫn xuất

thioure hoặc các hỗn hợp của chúng, để làm tăng hiệu suất lưu hóa.

Trong chế phẩm đàn hồi dễ lưu hóa nêu trên, lưu huỳnh, và/hoặc đối tượng cho lưu huỳnh, và/hoặc các chất phụ gia khác được báo cáo ở trên, nếu có mặt, thì thường có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 0,05phr đến 10phr, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,1phr đến 8phr.

Các hợp chất khác có thể được bổ sung vào chế phẩm đàn hồi dễ lưu hóa theo sáng chế,, chẳng hạn như các axit béo hữu cơ no hoặc không no hoặc các muối kẽm của chúng; rượu đa chức; rượu amino (chẳng hạn như, trietanolamin); amin (chẳng hạn như, dibutylamin, dixyclohexylamin, xyclohexyl-etylamin); polyete amin; hoặc các hỗn hợp của chúng.

Các chất ức chế lưu hóa, chẳng hạn như *N*-xyclohexylthiophtalimit (PVI), N,N'-dinitrosopentametylentetramin (DNPT), phtalic anhydrua (PTA), diphenyl-nitrosamin, hoặc các hỗn hợp của chúng, cũng có thể được bổ sung vào.

Ngoài các chất lưu hóa nêu trên và/hoặc các hợp chất khác được đề cập ở trên, chế phẩm đàn hồi dễ lưu hóa theo sáng chế, có thể chứa các chất phụ gia khác thường dùng trong các chế phẩm đàn hồi dễ lưu hóa và đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này, chẳng hạn như các chất độn, chất hoạt hóa chất độn, chất bảo vệ ozon, chất ức chế lão hóa, chất chống oxy hóa, chất hỗ trợ xử lý, dầu pha loãng, chất dẻo hóa, vật liệu gia cố, chất nhả khuôn khác.

Các chất độn khác mà có thể được sử dụng cho mục đích của sáng chế là, ví dụ: bari sulfat, titan dioxit, kẽm oxit, kẽm cacbonat, chì oxit, canxi oxit, canxi cacbonat, magie oxit, nhôm oxit, sắt oxit, nhôm hydroxit, magie hydroxit, nhôm silicat, đất diatomit, bột talc, cao lanh, bentonit, ống nano cacbon, Teflon® (tốt hơn là ở dạng bột), silicat, hoặc các hỗn hợp của chúng. Tuy nhiên, tổng lượng chất độn nằm trong khoảng từ 5phr đến 500phr.

Chất hoạt hóa chất độn mà có thể được sử dụng cho mục đích của sáng chế là, ví dụ: silan hữu cơ, chẳng hạn như vinyltrimetyloxysilan, vinyldimetoxymetylsilan, vinyltrietoxysilan, vinyltris-(2-metoxyetoxy)silan, *N*-xyclohexyl-3-aminopropyl-trimetoxysilan, 3-aminopropyltrimetoxysilan, metyltrimetoxysilan, metyltrietoxysilan, dimetyldimetoxysilan, dimetyldietoxysilan, trimetoxysilan, isooctyltrietoxysilan, hexadexyltrimetoxysilan, (octadexyl)-metyldimetoxysilan, hoặc các hỗn hợp của chúng.

Các chất hoạt hóa chất độn khác là, ví dụ, các chất hoạt động bề mặt như trietanolamin, etylen glycol, hoặc các hỗn hợp của chúng. Lượng chất hoạt hóa chất độn thường nằm trong khoảng từ 0phr đến 10phr.

Một mục đích khác của sáng chế là đề xuất sản phẩm lưu hóa thu được bằng cách lưu hóa chế phẩm đàn hồi dễ lưu hóa này. Sản phẩm lưu hóa này có thể, ví dụ, là mặt lốp hoặc thành bên lốp.

Để hiểu hơn về sáng chế và áp dụng vào thực tiễn thì sau đây là một số ví dụ minh họa nhưng không giới hạn phạm vi của sáng chế.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các kỹ thuật mô tả đặc trưng và phân tích sau đây được sử dụng.

Phân tích ^{13}C-NMR - Nghiên cứu mức độ ngẫu nhiên hóa, xác định hàm lượng của đơn vị *cis*-1,4 và hàm lượng của butadien và isopren liên kết.

Các tín hiệu liên quan đến cặp butadien và isopren (II; IB+BI; BB) có thể được chỉ định thông qua phân tích ^{13}C-NMR, như được mô tả trong tài liệu, ví dụ, Lobach M. I. et al., "*Polymer*" (1977), Vol. 18, Issue 11, p. 1196-1198, trong các copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên có hàm lượng đơn vị *cis*-1,4 cao theo sáng chế có khả năng xác định sự phân bố của các co-monome dọc theo chuỗi polyme và có khả năng thu được chế phẩm monome, cũng xét đến vi cấu trúc của copolyme này về các đơn vị (*cis/trans*) 1,2- và 1,4-butadien và các đơn vị (*cis/trans*) 3,4- và 1,4-isopren.

Phân tích ^{13}C-NMR nêu trên được thực hiện như sau.

Công cụ

- Quang phổ kế BRUKER AVANCE-DPX-300 MHz;
- Tần số 300,13 (1H); 75,47 (13C);
- "Đầu dò" kép 10mm ^{1}H/^{13}C (Proton/cacbon) đối với các nhiệt độ cao;
- "Tần số ^{13}C": 75 MHz.

Tham số tiếp nhận:

- Nhiệt độ tiếp nhận: 79,85 ÷ 99,85°C;
- Số điểm đạt được (TD): 64;

- Kích thước: 32;
- Mở rộng vạch phổ (Line broadening-LB): 1,2 Hz;
- Cửa sổ phổ (Spectral window-SW): 18000 Hz (240,0 ÷ 0,0 ppm);
- PULPROG*: "zgig_bilev"; chương trình dựa trên INVGATE;
- CPDPRG2*: "waltz16_bilev"; chương trình chia tách;
- Thời gian hồi phục (D1): 10 giây;
- Góc xung: 90°;
- Số lần quét: 6600 (s/n= >750);
- Tính tỷ lệ s/n: biên độ phổ từ 200 ÷ 10 ppm, tính độ nhiễu tự động từ 60 ÷ 50 ppm, tính tín hiệu từ đỉnh tham chiếu** bằng 27,9 ÷ 27,3 ppm;
- Chương trình tiếp nhận/xử lý số liệu: TOPSPIN.

(*) Chương trình tiếp nhận kèm chia tách để loại bỏ hiệu ứng tăng cường Overhauser hạt nhân NOE (Nuclear Overhauser Enhancement).

(**) Việc gán pic trong phổ ^{13}C-NMR là dựa trên TMS (Tetrametylsilan).

Chuẩn bị mẫu

Nhằm mục đích này, xấp xỉ 250mg copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên có hàm lượng đơn vị *cis*-1,4 cao cần được phân tích, được hòa tan trong 2mL 1,1,2,2-tetracloetan-d2 (dung môi được đoteri hóa 99,5% - Aldrich), mà oxy đã được loại bỏ trước từ đó bằng cách sục khí nitơ trong điều kiện áp suất giảm (khoảng 15 phút trong mỗi 2mL 1,1,2,2-tetracloetan-d2) trong ống NMR làm bằng thủy tinh đã hiệu chuẩn 10mm (~12,5% khối lượng/thể tích). Dung dịch thu được được giữ trong lò kiểm soát nhiệt độ (80°C - 100°C) đồng thời khuấy trong khoảng từ 3 đến 4 giờ để loại bỏ việc hình thành các gradien nồng độ, và trong dòng nitơ để tránh hiện tượng thoái biến.

Gán phổ

Thông thường, đối với copolyme thu được bằng cách đồng trùng hợp monome A và monome B, có 4 cặp (2^2): AA, AB+BA và BB.

Trên thực tế, trong trường hợp copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên có hàm lượng đơn vị *cis*-1,4 cao theo sáng chế, số lượng cặp sẽ cao hơn bởi vì đơn vị isopren

không đối xứng do sự có mặt của metyl, và do đó hai metyl (I1 và I4) có môi trường hóa học khác nhau: tổng danh mục gồm các cặp thực tế có trong copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên có hàm lượng đơn vị *cis*-1,4 cao này được thể hiện trong Bảng 1.

Bảng 2 thì lại thể hiện việc gán các pic trong phổ ^{13}C-NMR của các copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên có hàm lượng đơn vị *cis*-1,4 cao theo sáng chế, được sử dụng để phân tích định lượng.

Bảng 1

(Các cặp của copolyme butadien-isopren)

Cặp isopren	I1(i4)	I1(b)	I4(b)	I4(i1)
Cặp butadien	B(b)	B(i1)	B(i4)	-

Bảng 2

(Gán các pic trong phổ ^{13}C-NMR của các copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên có hàm lượng đơn vị *cis*-1,4 cao theo sáng chế)

Tín hiệu	Mô tả*	Các khoảng tích phân (ppm)
A	Olefinic CH_2, đơn vị 1,2-butadien	116 ÷ 113
B	CH_2 béo, đơn vị *trans*-1,4-butadien	32,74 ÷ 32,64
1	Cặp $I_1(i_4)$	32,64 ÷ 32,38
2	Cặp I1(b)	32,38 ÷ 31,95
3	Cặp I4(b)	28,68 ÷ 28,08
4	Cặp B(i1)	28,08 ÷ 27,82
C, 5	Cặp B(b) và CH_2 béo, đơn vị 1,2-butadien	27,82 ÷ 27,10
6	Cặp I4(i1)	26,90 ÷ 26,42
7	Cặp B(i4)	26,42 ÷ 25,78
D	CH_3 đơn vị *cis*-1,4-isopren	23,79 ÷ 22,95
E	CH_3 đơn vị 3,4-isopren	19,53 ÷ 19,15
F	CH_3 đơn vị *trans*-1,4-isopren	16,5 ÷ 16,0

(*): tetrametylsilan (TMS) tham chiếu và dung môi 1,1,2,2-tetracloroetan-d2 (dung môi được đoteri hóa 99,5%).

Xác định chỉ số ngẫu nhiên hóa (R.I.)

Chỉ số ngẫu nhiên hóa (R.I.) được xác định như sau.

Áp dụng phương trình tương đương của các cặp dưới đây:

$$I1(i4) \equiv I4(i1); I1(b) \equiv I4(b); B(i1) \equiv B(i4)$$

việc tính toán sự phân bố các cặp là đơn giản, mà có thể được tóm tắt như sau:

II = I1(i4)/DEN với tích phân I1(i4) của tín hiệu 1;

BI+IB = [I1(b)+ I4(b)]/DEN với tích phân I1(b) và I4(b) lần lượt của tín hiệu 2 và tín hiệu 3;

BB = [B(b)x0,5]/DEN với tích phân B(b) của tín hiệu 5;

trong đó:

- II và BB là các cặp được tạo thành từ hai đơn vị monome giống nhau (trong trường hợp này lần lượt là isopren và butadien);
- BI và IB là các cặp được tạo thành từ hai đơn vị monome khác nhau (trong trường hợp này lần lượt là butadien và isopren, và isopren và butadien);
- DEN = [I1(i4) + I1(b)+ I4(b)+ B(b)*0,5].

Trong copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên có hàm lượng đơn vị *cis*-1,4 cao theo sáng chế, có nồng độ các cặp (IB+BI) cao hơn mà có thể được sử dụng để đánh giá mức độ ngẫu nhiên hóa của chuỗi, trong khi đó trong copolyme khối thì tỷ lệ phần trăm các cặp (IB+BI) giảm đi và có sự gia tăng ở tỷ lệ phần trăm các trình tự II và BB, mà chiếm ưu thế.

Sau đó chỉ số ngẫu nhiên hóa (R.I.) đối với monome isopren được xác định theo phương trình sau:

R.I. = [(BI+IB)/2]/tổng số mol của isopren liên kết

BI và IB có nghĩa giống như được báo cáo ở trên.

Trong trường hợp copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên có hàm lượng đơn vị *cis*-1,4 cao theo sáng chế thì chỉ số ngẫu nhiên hóa, như được báo cáo ở trên, nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1.

Xác định chế phẩm monome theo cặp

Chế phẩm monome, dựa trên tổng đơn vị butadien và isopren, trong copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên có hàm lượng đơn vị *cis*-1,4 cao theo sáng chế đang nói đến thu được theo mối tương quan toán học dưới đây:

[PIs] % mol = II + 0,5* (IB+BI)

[PBu] % mol = BB + 0,5*(IB+BI)

trong đó: PIs là polyisopren; PBu là polybutadien; II, BI, IB và BB, có nghĩa giống như trên.

Xét đến phân tử khối của từng đơn vị monome thì có thể thu được chế phẩm dựa trên % khối lượng.

Xác định cấu hình chất đồng phân của monome liên kết chuỗi

Thông qua việc nhận dạng và tích phân các tín hiệu đặc trưng của đơn vị (*cis* và *trans*) 1,4- và 1,2-butadien và của đơn vị (*cis* và *trans*) 1,4- và 3,4-isopren, có thể thu được tỷ lệ chất đồng phân đối với cả polybutadien và polyisopren theo các phương trình sau.

Polybutadien:

- $f_{P1,2\text{-}Bu} = I_A/ (I_A + I_B + I_C)$;
- đơn vị 1,2-butadien = $f_{P1,2\text{-}Bu} * PBu_{tot}$;
- $f_{Pcis\text{-}1,4\text{-}Bu} = I_B/ (I_A + I_B + I_C)$;
- *đơn vị cis*-1,4-butadien= $f_{Pcis\text{-}1,4\text{-}Bu} * PBu_{tot}$;
- $f_{Ptrans\text{-}1,4\text{-}Bu} = I_C/ (I_A + I_B + I_C)$;
- đơn vị *trans*-1,4-butadien = $f_{Ptrans\text{-}1,4\text{-}Bu} * PBu_{tot}$;

trong đó:

- $f_{PBu\ i}$ = phần mol của đơn vị chất đồng phân thứ i;
- I_A = tích phân liên quan đến tín hiệu của đơn vị 1,2-butadien;
- I_B = tích phân liên quan đến tín hiệu của đon vị *cis*-1,4-butadien;
- I_C = tích phân liên quan đến tín hiệu của đơn vị *trans*-1,4-butadien;
- PBu_{tot} = tổng tỷ lệ phần trăm mol được tính từ các cặp.

Polyisopren:

- $f_{P3,4\text{-}Is} = I_E/ (I_D + I_E + I_F)$;
- đơn vị 3,4-isopren = $f_{P3,4\text{-}Is} * PIs_{tot}$;
- $f_{Pcis\text{-}1,4\text{-}Bu} = I_D/ (I_D + I_E + I_F)$;
- đơn vị *cis*-1,4-butadien = $f_{Pcis\ 1,4\text{-}Is} * PIS_{tot}$;

- $f_{Ptrans\text{-}1,4\text{-}Is} = I_F / (I_D + I_E + I_F)$;
- đơn vị *trans*-1,4-isopren = $f_{Ptrans\text{-}1,4\text{-}Is} * PIs_{tot}$;

trong đó:

- $f_{PIs\ i}$ = phần mol của đơn vị chất đồng phân thứ i;
- I_D = tích phân liên quan đến tín hiệu của đơn vị *cis*-1,4-isopren;
- I_E = tích phân liên quan đến tín hiệu của đơn vị 3,4-isopren;
- I_F = tích phân liên quan đến tín hiệu của đơn vị *trans*-1,4-isopren;
- PIs_{tot} = tổng tỷ lệ phần trăm mol được tính từ các cặp.

Xét đến phân tử khối của từng đơn vị monome thì có thể thu được từng chế phẩm chất đồng phân dựa trên % khối lượng.

Xác định độ phân bố theo phân tử khối (MWD)

Độ phân bố theo phân tử khối (MWD) của copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên có hàm lượng đơn vị *cis*-1,4 cao theo sáng chế, mà chỉ số đa phân tán tương ứng với tỷ lệ giữa phân tử khối trung bình theo trọng lượng (M_w) và phân tử khối trung bình số (M_n) cũng thu được (tức là tỷ lệ M_w/M_n) từ đó, được xác định bằng phương pháp phân tích sắc ký thẩm thấu gel (GPC), được thực hiện một cách thuận lợi theo phương pháp tiêu chuẩn ISO 11344:2004, IDT ("*Rubber, raw, synthetic - Determination of the molecular-mass distribution of solution polymers by gel permeation chromatography*"), bằng cách sử dụng polystyren làm tiêu chuẩn và áp dụng phương pháp hiệu chuẩn chung.

Độ nhớt Mooney

Độ nhớt Mooney (ML1+4@100°C) được xác định theo ASTM D1646. Cụ thể, độ nhớt của copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên có hàm lượng đơn vị *cis*-1,4 cao theo sáng chế được đo ở nhiệt độ 100°C, với rôto rộng (L), gia nhiệt trước trong 1 phút và đo trong 4 phút.

Phân tích nhiệt lượng (DSC): xác định nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh (Tg)

Phân tích nhiệt lượng quét vi sai (DSC) ("Differential Scanning Calorimetry") để xác định nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh (Tg) của copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên có hàm lượng đơn vị *cis*-1,4 cao theo sáng chế, được thực hiện bằng cách sử dụng máy đo nhiệt lượng quét vi sai DSC Q1000 từ TA Instruments.

Chu kỳ nhiệt sau được áp dụng vào các mẫu nhằm mục đích này (T = nhiệt độ; v = tốc độ quét):

- làm mát mẫu từ T = +25°C đến T = -130°C ở nhiệt độ v = 200°C/phút;
- đặt điều kiện cho mẫu từ T = -130°C;
- sau đó gia nhiệt từ T = -130°C đến T= +100°C ở v = 10°C/phút (quét tiêu chuẩn) (chu kỳ thứ nhất);
- làm mát mẫu từ T = +100°C đến T = -130°C ở v = 200°C/phút;
- đặt điều kiện cho mẫu cho T = -130°C;
- sau đó gia nhiệt từ T = -130°C đến T = +100°C ở v = 10°C/phút (quét tiêu chuẩn) (chu kỳ thứ hai).

Nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh (Tg) được tính trên chu kỳ thứ hai sao cho thiết lập lại lịch sử nhiệt bất kỳ của mẫu thông qua lần quét tiêu chuẩn thứ nhất (chu kỳ thứ nhất).

Ví dụ 1 (sáng chế)

Điều chế copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên (trong bình phản ứng theo mẻ)

450g dung môi hydrocacbon khan chứa hỗn hợp của hexan (hỗn hợp gồm *n*-hexan với lượng là 35% khối lượng so với tổng khối lượng của hỗn hợp và hỗn hợp của các chất đồng phân *n*-hexan, các hợp chất béo và hợp chất vòng béo từ Cepsa với lượng là 65% khối lượng so với tổng khối lượng của hỗn hợp) được nạp vào bình phản ứng dung tích 1 lit có bộ phận khuấy và hệ thống làm mát và được gia nhiệt đến 60°C. Sau đó, 45g 1,3-butadien khan (từ Versalis S.p.A.), 5g isopren khan (từ Versalis S.p.A.) (% khối lượng butadien:isopren = 90:10), 0,658mL (0,625mmol) dung dịch 0,95M chứa di-isobutyl nhôm hydrua (DIBAH) (từ Akzo Nobel) trong *n*-hexan (từ Aldrich) (tỷ lệ mol DIBAH/Nd = 5), 0,665mL (0,375mmol) dung dịch 0,564M chứa dietyl nhôm clorua (DEAC) (tỷ lệ mol Al/Cl = 1; từ Albemarle) trong *n*-hexan (từ Albemarle) (tỷ lệ mol Cl/Nd = 3 được bổ sung vào dung môi này, theo thứ tự đó, và toàn bộ được giữ lại, trong điều kiện khuấy, ở nhiệt độ 60°C, trong 25 phút. Sau đó, 0,24mL (0,125mmol) dung dịch 0,514M chứa neodym versatat [$Nd(versatat)_3$] [2,5mmol Nd trong mỗi 1000g monome (1,3-butadien + isopren)] có tỷ lệ mol axit tự do/Nd bằng 0,3 và tỷ lệ mol H_2O/Nd bằng 0,018 (từ Rhodia) trong *n*-hexan (từ Aldrich), được bổ sung vào: toàn bộ

được giữ lại, trong điều kiện khuấy, trong 90 phút. Sau 90 phút thì phản ứng được coi như hoàn tất và được ngắt. Dung dịch polyme được chiết từ bình phản ứng và chất chống oxy hóa phenol (Irganox® 1520 từ Ciba, với lượng 0,1% khối lượng so với tổng khối lượng của copolyme thu được) được bổ sung vào. Sau đó dung dịch polyme thu được được nạp vào bình chứa nước sôi bằng cách đưa hơi nước vào, và trải qua quá trình khuấy: bằng cách này dung môi phản ứng còn dư được loại bỏ, thu được cục đông tụ. Trước tiên cục đông tụ này được ép trong máy cán lạnh và sau đó được làm khô hoàn toàn trong máy cán có bi ở nhiệt độ 80°C để thu được copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên.

Copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên thu được trải qua các bước mô tả đặc trưng nêu ở trên: số liệu thu được được thể hiện trong Bảng 3.

Ví dụ 2 (sáng chế)

Điều chế copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên (trong bình phản ứng theo mẻ)

Ví dụ 2 được thực hiện theo cách giống như Ví dụ 1 chỉ với khác biệt duy nhất là 35g 1,3-butadien khan (từ Versalis S.p.A.) và 15g isopren khan (từ Versalis S.p.A.) (% khối lượng butadien:isopren = 70:30) được sử dụng.

Copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên thu được trải qua các bước mô tả đặc trưng nêu ở trên: số liệu thu được được thể hiện trong Bảng 3.

Ví dụ 3 (sáng chế)

Điều chế copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên (trong bình phản ứng theo mẻ)

Ví dụ 3 được thực hiện theo cách giống như Ví dụ 1 chỉ với khác biệt duy nhất là 25g 1,3-butadien khan (từ Versalis S.p.A.) và 25g isopren khan (từ Versalis S.p.A.) (% khối lượng butadien:isopren = 50:50) được sử dụng.

Copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên thu được trải qua các bước mô tả đặc trưng nêu ở trên: số liệu thu được được thể hiện trong Bảng 3.

Ví dụ 4 (sáng chế)

Điều chế copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên (trong bình phản ứng theo mẻ)

450g dung môi hydrocacbon khan chứa hỗn hợp của các hexan (hỗn hợp gồm *n*-hexan với lượng là 35% khối lượng so với tổng khối lượng của hỗn hợp và hỗn hợp

gồm các chất đồng phân *n*-hexan, các hợp chất béo và hợp chất vòng béo từ Cepsa với lượng là 65% khối lượng so với tổng khối lượng của hỗn hợp) được nạp vào bình phản ứng dung tích 1 lit có bộ phận khuấy và hệ thống làm lạnh và được gia nhiệt đến 60°C. Sau đó, 35g 1,3-butadien khan (từ Versalis S.p.A.), 15g isopren khan (từ Versalis S.p.A.) (% khối lượng butadien:isopren = 70:30), 0,658mL (0,625mmol) dung dịch 0,12M chứa di-isobutyl nhôm hydrua (DIBAH) (từ Akzo Nobel) trong *n-hexan* (từ Aldrich) (tỷ lệ mol DIBAH/Nd = 5), 0,887mL (0,5mmol) dung dịch 0,564M chứa dietyl nhôm clorua (DEAC) (tỷ lệ mol Al/Cl = 1; từ Albemarle) trong *n*-hexan (từ Aldrich) (tỷ lệ mol Cl/Nd = 4) được bổ sung vào dung môi này, theo thứ tự đó, và toàn bộ được giữ lại, trong điều kiện khuấy, ở nhiệt độ 60°C, trong 25 phút. Sau đó, 0,24mL (0,125mmol) dung dịch 0,514M chứa neodym versatat [Nd(versatat)3] [2,5mmol Nd trong mỗi 1000g monome (1,3-butadien + isopren)] có tỷ lệ mol axit tự do/Nd bằng 0,3 và tỷ lệ mol H_2O/Nd bằng 0,018 (từ Rhodia) trong n-hexan (từ Aldrich), được bổ sung vào: toàn bộ được giữ lại, trong điều kiện khuấy, trong 90 phút. Sau 90 phút thì phản ứng được coi như hoàn tất và được ngắt. Dung dịch polyme được chiết từ bình phản ứng và chất chống oxy hóa phenol (Irganox® 1520 từ Ciba, với lượng 0,1% khối lượng so với tổng khối lượng của copolyme thu được) được bổ sung vào. Sau đó dung dịch polyme thu được này được nạp vào bình chứa nước sôi bằng cách đưa hơi nước vào, và trải qua quá trình khuấy: bằng cách này dung môi phản ứng còn dư được loại bỏ, thu được cục đông tụ. Trước tiên cục đông tụ này được ép trong máy cán lạnh và sau đó được làm khô hoàn toàn trong máy cán có bi ở nhiệt độ 80°C để thu được copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên.

Copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên thu được trải qua các bước mô tả đặc trưng nêu ở trên: số liệu thu được được thể hiện trong Bảng 3.

Ví dụ 5 (sáng chế)

Điều chế copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên (trong bình phản ứng theo mẻ)

Ví dụ 5 được thực hiện theo cách giống như Ví dụ 4 chỉ với khác biệt duy nhất là 1,11mL (0,625mmol) dung dịch 0,564M chứa dietyl nhôm clorua (DEAC) (tỷ lệ mol Al/Cl = 1; từ Albemarle) trong *n*-hexan (từ Aldrich) (tỷ lệ mol Cl/Nd = 5) được sử dụng.

Copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên thu được trải qua các bước mô tả đặc trưng nêu ở trên: số liệu thu được được thể hiện trong Bảng 3.

Ví dụ 6 (so sánh)

Điều chế copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên (trong bình phản ứng theo mẻ)

Ví dụ 6 được thực hiện theo cách giống như Ví dụ 4 chỉ với khác biệt duy nhất là 0,443mL (0,25mmol) dung dịch 0,564M chứa dietyl nhôm clorua (DEAC) (tỷ lệ mol Al/Cl = 1; từ Albemarle) trong *n*-hexan (từ Aldrich) (tỷ lệ mol Cl/Nd = 2) được sử dụng.

Copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên thu được trải qua các bước mô tả đặc trưng nêu ở trên: số liệu thu được được thể hiện trong Bảng 3.

Ví dụ 7 (so sánh)

Điều chế copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên (trong bình phản ứng theo mẻ)

Ví dụ 7 được thực hiện theo cách giống như Ví dụ 4 chỉ với khác biệt duy nhất là 1,33 mL (0,75mmol) dung dịch 0,564M chứa dietyl nhôm clorua (DEAC) (tỷ lệ mol Al/Cl = 1; từ Albemarle) trong *n*-hexan (từ Aldrich) (tỷ lệ mol Cl/Nd = 6) được sử dụng.

Copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên thu được trải qua các bước mô tả đặc trưng nêu ở trên: số liệu thu được được thể hiện trong Bảng 3.

Ví dụ 8 (so sánh)

Điều chế copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên (trong bình phản ứng theo mẻ)

Ví dụ 8 được thực hiện theo cách giống như Ví dụ 4 chỉ với khác biệt duy nhất là 1,55 mL (0,875 mmol) dung dịch 0,564M chứa dietyl nhôm clorua (DEAC) (tỷ lệ mol Al/Cl = 1; từ Albemarle) trong *n*-hexan (từ Aldrich) (tỷ lệ mol Cl/Nd = 7) được sử dụng.

Copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên thu được trải qua các bước mô tả đặc trưng nêu ở trên: số liệu thu được được thể hiện trong Bảng 3.

Ví dụ 9 (sáng chế)

Điều chế copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên (trong bình phản ứng theo mẻ)

450g dung môi hydrocacbon khan chứa hỗn hợp của các hexan (hỗn hợp gồm *n*-hexan với lượng là 35% khối lượng so với tổng khối lượng của hỗn hợp và hỗn hợp gồm các chất đồng phân *n*-hexan, các hợp chất béo và hợp chất vòng béo từ Cepsa với lượng là 65% khối lượng so với tổng khối lượng của hỗn hợp) được nạp vào bình phản ứng dung tích 1 lit có bộ phận khuấy và hệ thống làm lạnh và được gia nhiệt đến 60°C. Sau đó, 35g 1,3-butadien khan (từ Versalis S.p.A.), 15g isopren khan (từ Versalis S.p.A.) (% khối lượng butadien:isopren = 90:10), 0,526mL (0,5mmol) dung dịch 0,95M chứa

di-isobutyl nhôm hydrua (DIBAH) (từ Akzo Nobel) trong *n*-hexan (từ Aldrich) (tỷ lệ mol DIBAH/Nd = 4), 1,11mL (0,625mmol) dung dịch 0,564M chứa dietyl nhôm clorua (DEAC) (tỷ lệ mol Al/Cl = 1; từ Albemarle) trong *n*-hexan (từ Aldrich) (tỷ lệ mol Cl/Nd = 5) được bổ sung vào dung môi này, theo thứ tự đó, và toàn bộ được giữ lại, trong điều kiện khuấy, ở nhiệt độ 60°C, trong 25 phút. Sau đó, 0,24mL (0,125mmol) dung dịch 0,514M chứa neodym versatat [Nd(versatat)$_3$] [2,5mmol Nd trong mỗi 1000g monome (1,3-butadien + isopren)] có tỷ lệ mol axit tự do/Nd bằng 0,3 và tỷ lệ mol H_2O/Nd bằng 0,018 (từ Rhodia) trong *n*-hexan (từ Aldrich), được bổ sung vào: toàn bộ được giữ lại, trong điều kiện khuấy, trong 90 phút. Sau 90 phút, phản ứng được coi như hoàn tất và được ngắt. Dung dịch polyme được chiết từ bình phản ứng và chất chống oxy hóa phenol (Irganox® 1520 từ Ciba, với lượng 0,1% khối lượng so với tổng khối lượng của copolyme thu được) được bổ sung vào. Sau đó dung dịch polyme thu được được nạp vào bình chứa nước sôi bằng cách đưa hơi nước vào, và trải qua quá trình khuấy: bằng cách này dung môi phản ứng còn dư được loại bỏ, thu được cục đông tụ. Trước tiên cục đông tụ này được ép trong máy cán lạnh và sau đó được làm khô hoàn toàn trong máy cán có bi ở nhiệt độ 80°C để thu được copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên.

Copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên thu được trải qua các bước mô tả đặc trưng nêu ở trên: số liệu thu được được thể hiện trong Bảng 3.

Ví dụ 10 (so sánh)

Điều chế copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên (trong bình phản ứng theo mẻ)

450g dung môi hydrocacbon khan chứa hỗn hợp của các hexan (hỗn hợp gồm *n*-hexan với lượng là 35% khối lượng so với tổng khối lượng của hỗn hợp và hỗn hợp gồm các chất đồng phân *n*-hexan, các hợp chất béo và hợp chất vòng béo từ Cepsa với lượng là 65% khối lượng so với tổng khối lượng của hỗn hợp) được nạp vào bình phản ứng dung tích 1 lit có bộ phận khuấy và hệ thống làm lạnh và được gia nhiệt đến 60°C. Sau đó 35g 1,3-butadien khan (từ Versalis S.p.A.), 15g isopren khan (từ Versalis S.p.A.) (% khối lượng butadien:isopren = 90:10), 0,526mL (0,5mmol) dung dịch 0,95M chứa di-isobutyl nhôm hydrua (DIBAH) (từ Akzo Nobel) trong *n*-hexan (từ Aldrich) (tỷ lệ mol DIBAH/Nd = 4), 0,443ml (0,25mmol) dung dịch 0,564M chứa dietyl nhôm clorua (DEAC) (tỷ lệ mol Al/Cl = 1; từ Albemarle) trong *n*-hexan (từ Aldrich) (tỷ lệ mol Cl/Nd = 2) được bổ sung vào dung môi này, theo thứ tự đó, và toàn bộ được giữ lại, trong điều

kiện khuấy, ở nhiệt độ 60°C, trong 25 phút. Sau đó, 0,24mL (0,125mmol) dung dịch 0,514M chứa neodym versatat [Nd(versatat)$_3$] có tỷ lệ mol axit versatic tự do/Nd bằng 0,3 và tỷ lệ mol H_2O/Nd bằng 0,018 (từ Rhodia) trong *n*-hexan (từ Aldrich) [2,5mmol Nd trong mỗi 1000g monome (1,3-butadien + isopren)], được bổ sung vào: toàn bộ được giữ lại, trong điều kiện khuấy, trong 90 phút. Sau 90 phút thì phản ứng được coi như hoàn tất và được ngắt. Dung dịch polyme được chiết từ bình phản ứng và chất chống oxy hóa phenol (Irganox® 1520 từ Ciba, với lượng 0,1% khối lượng so với tổng khối lượng của copolyme thu được) được bổ sung vào. Sau đó dung dịch polyme thu được được nạp vào bình chứa nước sôi bằng cách đưa hơi nước vào, và trải qua quá trình khuấy: bằng cách này dung môi phản ứng còn dư được loại bỏ, thu được cục đông tụ. Trước tiên cục đông tụ này được ép trong máy cán lạnh và sau đó được làm khô hoàn toàn trong máy cán có bi ở nhiệt độ 80°C để thu được copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên.

Copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên thu được trải qua các bước mô tả đặc trưng nêu ở trên: số liệu thu được được thể hiện trong Bảng 3.

Ví dụ 11 (sáng chế)

Điều chế copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên (liên tục)

1,3-butadien khan (từ Versalis S.p.A.), isopren khan (từ Versalis S.p.A.) và dung môi hydrocacbon khan chứa hỗn hợp của các hexan (hỗn hợp gồm *n*-hexan với lượng là 35% khối lượng so với tổng khối lượng của hỗn hợp và hỗn hợp gồm các chất đồng phân *n*-hexan, các hợp chất béo và hợp chất vòng béo từ Cepsa với lượng là 65% khối lượng so với tổng khối lượng của hỗn hợp) được nạp vào thiết bị gồm ba bình phản ứng nối tiếp gồm bình phản ứng bậc một dung tích 100L, bình phản ứng bậc hai dung tích 100L và bình phản ứng bậc ba dung tích 45L được trang bị bộ phận nạo vách, được chưng cất và được làm khô thêm bằng cách cho đi qua tầng rây phân tử 3A, ở các tỷ lệ sao cho tổng nồng độ của các monome bằng 13% khối lượng so với tổng khối lượng của hỗn hợp và lượng butadien + isopren hằng giờ bằng 6kg/giờ với tỷ lệ khối lượng butadien:isopren bằng 90:10: nhiệt độ của monome và hỗn hợp dung môi thu được được thiết lập ở giá trị không vượt quá 22°C và trong trường hợp bất kỳ như để điều hòa (cùng với lượng tuần hoàn hơi nước trong lớp bọc máy được trang bị bởi các bình phản ứng) nhiệt độ tổng hợp ở đáy của bình phản ứng bậc một mà là hằng số và có tâm ở giá trị

bằng 60°C. Trong cùng một dây chuyền nạp, dung dịch 0,0921M chứa di-isobutyl nhôm hydrua (DIBAH) (từ Akzo Nobel) trong *n*-hexan (từ Aldrich) (tỷ lệ mol DIBAH/Nd = 4), dung dịch 1M chứa dietyl nhôm clorua (DEAC) (tỷ lệ mol Al/Cl = 1; từ Albemarle) trong *n*-hexan (từ Aldrich) (tỷ lệ mol Cl/Nd = 4,3), trong khi đó dung dịch 0,0248M chứa neodym versatat [Nd(versatat)$_3$] có tỷ lệ mol của axit versatic tự do so với Nd bằng 0,3 và tỷ lệ mol H_2O/Nd bằng 0,014 (từ Rhodia) trong *n*-hexan (từ Aldrich) [2,5mmol Nd trong mỗi 1000g monome (1,3-butadien + isopren)] được nạp trực tiếp một cách riêng rẽ vào bình phản ứng bậc một. Sau khi bổ sung nước khử khoáng và chất chống oxy hóa phenol (Irganox® 1520 từ Ciba, 0,1% khối lượng so với tổng khối lượng của dung dịch polyme), dung dịch polyme từ bình phản ứng trùng hợp cuối cùng được di chuyển và được bảo quản trong các bộ phận pha trộn đã được khuấy. Sau đó, dung dịch polyme được nạp từ các bộ phận pha trộn này vào dụng cụ cất phần nhẹ để loại bỏ dung môi phản ứng còn dư và copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên xả từ đáy của dụng cụ cất phần nhẹ trải qua giai đoạn làm khô trong máy ép đùn.

Copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên thu được trải qua các bước mô tả đặc trưng nêu ở trên: số liệu thu được được thể hiện trong Bảng 3.

Ví dụ 12 (sáng chế)

Điều chế copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên (liên tục)

1,3-butadien khan (từ Versalis S.p.A.), isopren khan (từ Versalis S.p.A.) và dung môi hydrocacbon khan chứa hỗn hợp của các hexan (hỗn hợp gồm *n*-hexan với lượng là 35% khối lượng so với tổng khối lượng của hỗn hợp và hỗn hợp gồm các chất đồng phân *n*-hexan, các hợp chất béo và hợp chất vòng béo từ Cepsa với lượng là 65% khối lượng so với tổng khối lượng của hỗn hợp) được nạp vào thiết bị gồm ba bình phản ứng nối tiếp gồm bình phản ứng bậc một dung tích 100L, bình phản ứng bậc hai dung tích 100L và bình phản ứng bậc ba dung tích 45L được trang bị bộ phận nạo vách, được chưng cất và được làm khô thêm bằng cách cho đi qua tầng rây phân tử 3A, ở các tỷ lệ sao cho tổng nồng độ của các monome bằng 13% khối lượng so với tổng khối lượng của hỗn hợp và lượng butadien + isopren hằng giờ bằng 6kg/giờ với tỷ lệ khối lượng butadien:isopren bằng 70:30: nhiệt độ của monome và hỗn hợp dung môi thu được được thiết lập ở giá trị không vượt quá 22°C và trong trường hợp bất kỳ như để điều hòa (cùng với lượng tuần hoàn hơi nước trong lớp bọc máy được trang bị bởi các bình phản ứng)

nhiệt độ tổng hợp ở đáy của bình phản ứng bậc một, mà là hằng số và có tâm ở giá trị bằng 60°C. Trong cùng một dây chuyền nạp dung dịch 0,0921M chứa di-isobutyl nhôm hydrua (DIBAH) (từ Akzo Nobel) trong *n*-hexan (từ Aldrich) (tỷ lệ mol DIBAH/Nd = 4), dung dịch 0,119M chứa dietyl nhôm clorua (DEAC) (tỷ lệ mol Al/Cl = 1; từ Albemarle) trong *n*-hexan (từ Aldrich) (tỷ lệ mol Cl/Nd = 4,3), trong khi đó dung dịch 0,0248M chứa neodym versatat [$Nd(versatat)_3$] có tỷ lệ mol của axit versatic tự do so với Nd bằng 0,3 và tỷ lệ mol H_2O/Nd bằng 0,014 (từ Rhodia) trong *n*-hexan (từ Aldrich) [2,5mmol Nd trong mỗi 1000g monome (1,3-butadien + isopren)] được nạp trực tiếp một cách riêng rẽ vào bình phản ứng bậc một. Sau khi bổ sung nước khử khoáng và chất chống oxy hóa phenol (Irganox® 1520 từ Ciba, 0,1% khối lượng so với tổng khối lượng của dung dịch polyme), dung dịch polyme từ bình phản ứng trùng hợp cuối cùng được chuyển và được bảo quản trong các bộ phận pha trộn đã được khuấy. Sau đó, dung dịch polyme được nạp từ các bộ phận pha trộn này vào dụng cụ cất phần nhẹ để loại bỏ dung môi phản ứng còn dư và copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên xả từ đáy của dụng cụ cất phần nhẹ trải qua giai đoạn làm khô trong máy ép đùn.

Copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên thu được trải qua các bước mô tả đặc trưng nêu ở trên: số liệu thu được được thể hiện trong Bảng 3.

Ví dụ 13 (sáng chế)

Điều chế copolyme butadien-isopren (liên tục)

1,3-butadien khan (từ Versalis S.p.A.), isopren khan (từ Versalis S.p.A.) và dung môi hydrocacbon khan chứa hỗn hợp của các hexan (hỗn hợp gồm *n*-hexan với lượng là 35% khối lượng so với tổng khối lượng của hỗn hợp và hỗn hợp gồm các chất đồng phân *n*-hexan, các hợp chất béo và hợp chất vòng béo từ Cepsa với lượng là 65% khối lượng so với tổng khối lượng của hỗn hợp) được nạp vào thiết bị gồm ba bình phản ứng nối tiếp gồm bình phản ứng bậc một dung tích 100L, bình phản ứng bậc hai dung tích 100L và bình phản ứng bậc ba dung tích 45L được trang bị bộ phận nạo vách, được chưng cất và được làm khô thêm bằng cách cho đi qua tầng rây phân tử 3A, ở các tỷ lệ sao cho tổng nồng độ của các monome bằng 13% khối lượng so với tổng khối lượng của hỗn hợp và lượng butadien + isopren hằng giờ bằng 6kg/giờ với tỷ lệ khối lượng butadien:isopren bằng 50:50: nhiệt độ của monome và hỗn hợp dung môi thu được được thiết lập ở giá trị không vượt quá 22°C và trong trường hợp bất kỳ như để điều hòa (cùng

với lượng tuần hoàn hơi nước trong lớp bọc máy được trang bị bởi các bình phản ứng) nhiệt độ tổng hợp ở đáy của bình phản ứng bậc một, mà là hằng số và có tâm ở giá trị bằng 60°C. Trong cùng một dây chuyền nạp, dung dịch 0,0921M chứa di-isobutyl nhôm hydrua (DIBAH) (từ Akzo Nobel) trong *n*-hexan (từ Aldrich) (tỷ lệ mol DIBAH/Nd = 4), dung dịch 0,119M chứa dietyl nhôm clorua (DEAC) (tỷ lệ mol Al/Cl = 1; từ Albemarle) trong *n*-hexan (từ Aldrich) (tỷ lệ mol Cl/Nd = 4,3), trong khi đó dung dịch 0,0248M chứa neodym versatat [Nd(versatat)$_3$] có tỷ lệ mol của axit versatic tự do so với Nd bằng 0,3 và tỷ lệ mol H_2O/Nd bằng 0,014 (từ Rhodia) trong *n*-hexan (từ Aldrich) [2,5mmol Nd trong mỗi 1000g monome (1,3-butadien + isopren)] được nạp trực tiếp một cách riêng rẽ vào bình phản ứng bậc một. Dung dịch polyme từ bình phản ứng trùng hợp cuối cùng, sau khi bổ sung nước khử khoáng và chất chống oxy hóa phenol (Irganox® 1520 từ Ciba, 0,1% khối lượng so với tổng khối lượng của dung dịch polyme), được chuyển và được bảo quản trong các bộ phận pha trộn đã được khuấy. Sau đó, dung dịch polyme được nạp từ các bộ phận pha trộn này vào dụng cụ cất phần nhẹ để loại bỏ dung môi phản ứng còn dư và copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên xả từ đáy của dụng cụ cất phần nhẹ trải qua giai đoạn làm khô trong máy ép đùn.

Copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên thu được trải qua các bước mô tả đặc trưng nêu ở trên: số liệu thu được được thể hiện trong Bảng 3.

Ví dụ 14 (so sánh)

Điều chế copolyme butadien-isopren (liên tục)

1,3-butadien khan (từ Versalis S.p.A.), isopren khan (từ Versalis S.p.A.) và dung môi hydrocacbon khan chứa hỗn hợp của các hexan (hỗn hợp gồm *n*-hexan với lượng là 35% khối lượng so với tổng khối lượng của hỗn hợp và hỗn hợp gồm các chất đồng phân *n*-hexan, các hợp chất béo và hợp chất vòng béo từ Cepsa với lượng là 65% khối lượng so với tổng khối lượng của hỗn hợp) được nạp vào thiết bị gồm ba bình phản ứng nối tiếp gồm bình phản ứng bậc một dung tích 100L, bình phản ứng bậc hai dung tích 100L và bình phản ứng bậc ba dung tích 45L được trang bị bộ phận nạo vách, được chưng cất và được làm khô thêm bằng cách cho đi qua tầng rây phân tử 3A, ở các tỷ lệ sao cho tổng nồng độ của các monome bằng 13% khối lượng so với tổng khối lượng của hỗn hợp và lượng butadien + isopren hằng giờ bằng 6kg/giờ với tỷ lệ khối lượng butadien:isopren bằng 70:30: nhiệt độ của monome và hỗn hợp dung môi thu được được

thiết lập ở giá trị không vượt quá 22°C và trong trường hợp bất kỳ như để điều hòa (cùng với lượng tuần hoàn hơi nước trong lớp bọc máy được trang bị bởi các bình phản ứng) nhiệt độ tổng hợp ở đáy của bình phản ứng bậc một, mà là hằng số và có tâm ở giá trị bằng 60°C. Trong cùng một dây chuyền nạp, dung dịch 0,0921M chứa di-isobutyl nhôm hydrua (DIBAH) (từ Akzo Nobel) trong *n*-hexan (từ Aldrich) (tỷ lệ mol DIBAH/Nd = 4), dung dịch 0,119M chứa dietyl nhôm clorua (DEAC) (tỷ lệ mol Al/Cl = 1; từ Albemarle) trong *n*-hexan (từ Aldrich) (tỷ lệ mol Cl/Nd = 4,3), trong khi đó dung dịch 0,0248M chứa neodym versatat [$Nd(versatat)_3$] có tỷ lệ mol của axit versatic tự do so với Nd bằng 0,3 và tỷ lệ mol H_2O/Nd bằng 0,014 (từ Rhodia) trong *n*-hexan (từ Aldrich) [2,5mmol Nd trong mỗi 1000g monome (1,3-butadien + isopren)] được nạp trực tiếp một cách riêng rẽ vào bình phản ứng bậc một. Sau khi bổ sung nước khử khoáng và chất chống oxy hóa phenol (Irganox® 1520 từ Ciba, 0,1% khối lượng so với tổng khối lượng của dung dịch polyme), dung dịch polyme từ bình phản ứng trùng hợp cuối cùng được chuyển và được bảo quản trong các bộ phận pha trộn đã được khuấy. Sau đó, dung dịch polyme được nạp từ các bộ phận pha trộn này vào dụng cụ cất phần nhẹ để loại bỏ dung môi phản ứng còn dư và copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên xả từ đáy của dụng cụ cất phần nhẹ trải qua giai đoạn làm khô trong máy ép đùn.

Copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên thu được trải qua các bước mô tả đặc trưng nêu ở trên: số liệu thu được được thể hiện trong Bảng 3.

Bảng 3

Ví dụ	Nd/monome[1] (mmol/Kg)	DIBAH/Nd[2] (mol/mol)	Cl/Nd[3] (mol/mol)	Cl/DIBAH[4] (mol/mol)	Butadien liên kết (% khối lượng)	Isopren liên kết (% khối lượng)	Butadien liên kết (% mol)	Butadien liên kết (% mol)	M_n (kdalton)	M_w (kdalton)	M_w/M_n	Độ nhớt Mooney (ML1+4@100°C)	II[5] (% mol)	BI+IB[6] (% mol)	BB[7] (% mol)	R.I.[8] (mol/mol)	T_g[9] (°C)	*cis*-1,4-butadien (% khối lượng)	*cis*-1,4-isopren (% khối lượng)
1 (sáng chế)	2,5	5	3	0,6	90,1	9,9	92,0	8,0	126	369	2,9	43	0,5	13,6	85,9	0,85	-104,3	98,6	99,9
2 (sáng chế)	2,5	5	3	0,6	70,2	29,8	74,8	25,2	147	390	2,7	44	6,4	36,0	57,6	0,71	-96,8	98,8	98,9
3 (sáng chế)	2,5	5	3	0,6	50,1	49,9	55,8	44,2	157	466	3,0	47	19,3	49,8	30,9	0,56	-87,9	97,0	98,8
4 (sáng chế)	2,5	5	4	0,8	69,9	30,1	74,5	25,5	135	375	2,8	42	6,4	36,5	57,1	0,72	-96,5	98,8	98,9
5 (sáng chế)	2,5	5	5	1	69,9	30,1	74,5	25,5	139	365	2,6	41	6,3	36,4	57,3	0,71	-96,4	98,7	98,8
6 (so sánh)	2,5	5	2	0,4	70,0	30,0	74,6	25,4	117	396	3,4	47	6,3	36,7	57,0	0,72	-96,5	98,5	98,5
7 (so sánh)	2,5	5	6	1,2	70,1	29,9	74,7	25,3	101	360	3,6	39	6,4	36,0	57,6	0,71	-96,9	98,8	98,9
8 (so sánh)	2,5	5	7	1,4	70,2	29,8	74,8	25,2	94	363	3,9	40	6,5	36,1	57,4	0,72	-96,8	98,5	98,6
9 (sáng chế)	2,5	4	5	1,25	70,1	29,9	74,7	25,3	147	410	2,8	47	6,4	36,5	57,1	0,72	-96,8	98,8	99,0
10 (so sánh)	2,5	4	2	0,5	70,2	29,8	74,8	25,2	127	450	3,5	46	6,3	36,1	57,6	0,72	-96,7	98,4	98,6
11 (sáng chế)	2,5	4	4,3	1,075	89,9	10,1	91,8	8,2	135	355	2,6	43	0,6	14,0	85,4	0,85	-103,9	98,9	98,9
12 (sáng chế)	2,5	4	4,3	1,075	70,1	29,9	74,7	25,3	143	385	2,7	42	6,3	36,6	57,1	0,72	-96,6	98,7	98,9
13 (sáng chế)	2,5	4	4,3	1,075	50,1	48,9	55,8	44,2	152	450	3,0	44	19,0	50,0	31,0	0,57	-87,8	98,7	98,8
14 (so sánh)	2,5	4	6	1,5	69,9	30,1	64,5	25,5	108	365	3,4	41	6,5	35,0	58,5	0,69	-96,4	98,4	98,6

(1): lượng neodym versatat [$Nd(versatat)_3$] trong mỗi 1000g monome (butadien + isopren);
(2): tỷ lệ mol giữa di-isobutyl nhôm hydrua (DIBAH) và neodym versatat [$Nd(versatat)_3$];
(3): tỷ lệ mol giữa clo (Cl) có trong dietyl nhôm clorua (DEAC) và neodym versatat [$Nd(versatat)_3$];
(4): tỷ lệ mol giữa clo (Cl) có trong dietyl nhôm clorua (DEAC) và di-isobutyl nhôm hydrua (DIBAH));
(5): các cặp isopren;
(6): tổng của các cặp butadien-isopren và các cặp isopren-butadien;
(7): các cặp butadien;
(8): chỉ số ngẫu nhiên hóa;
(9): nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình điều chế copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên có hàm lượng đơn vị *cis*-1,4 cao bao gồm bước đồng trùng hợp butadien và isopren khi có mặt ít nhất một dung môi hữu cơ và hệ xúc tác được điều chế *in situ* chứa:

(a_1) ít nhất một neodym carboxylat tan trong dung môi hữu cơ này, chứa lượng nước được xác định trước, tỷ lệ mol H_2O/Nd nằm trong khoảng từ 0,001/1 đến 0,50/1;

(a_2) ít nhất một hợp chất nhôm alkyl; và

(a_3) ít nhất một hợp chất nhôm alkyl chứa ít nhất một nguyên tử halogen;

trong đó tỷ lệ mol giữa halogen có trong hợp chất nhôm alkyl chứa ít nhất một nguyên tử halogen (a_3) và neodym carboxylat (a_1) nằm trong khoảng từ 2,5/1 đến 5,5/1.

2. Quy trình điều chế copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên có hàm lượng đơn vị *cis*-1,4 cao theo điểm 1, trong đó butadien và isopren có mặt với tổng lượng (tức là lượng butadien + lượng isopren) nằm trong khoảng từ 5% khối lượng đến 40% khối lượng, so với tổng khối lượng của dung môi hữu cơ.

3. Quy trình điều chế copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên có hàm lượng đơn vị *cis*-1,4 cao theo điểm 1 hoặc 2, trong đó dung môi hữu cơ được chọn từ: các hydrocacbon no béo như butan, *n*-pentan, *n*-hexan, *n*-heptan, hoặc các hỗn hợp của chúng; các hydrocacbon no vòng béo như xyclohexan, xyclopentan, hoặc các hỗn hợp của chúng; các monoolefin như 1-buten, 2-buten, hoặc các hỗn hợp của chúng; các hydrocacbon được halogen hóa như metylen clorua, clorofom, cacbon tetraclorua, tricloetylen, percloretylen, 1,2-dicloetan, clobenzen, brombenzen, clotoluen, hoặc các hỗn hợp của chúng.

4. Quy trình điều chế copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên có hàm lượng đơn vị *cis*-1,4 cao theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó neodym carboxylat (a_1) là neodym versatat [Nd (versatat)$_3$].

5. Quy trình điều chế copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên có hàm lượng đơn vị *cis*-1,4 cao theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó neodym carboxylat được sử dụng với lượng nằm trong khoảng từ 0,1mmol đến 10mmol, trong mỗi 1000g monome (butadien + isopren) được trùng hợp.

6. Quy trình điều chế copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên có hàm lượng đơn vị *cis*-1,4 cao theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó hợp chất nhôm alkyl (a_2) được chọn từ các hợp chất có công thức tổng quát (I) hoặc (II):

$$Al(R^1)_3 \text{ (I)}$$

$$AlH(R^1)_2 \text{ (II)}$$

trong đó R^1 tượng trưng cho nhóm C_1-C_{10} alkyl mạch thẳng hoặc phân nhánh.

7. Quy trình điều chế copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên có hàm lượng đơn vị *cis*-1,4 cao theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó hợp chất alkyl nhôm chứa ít nhất một nguyên tử halogen (a_3) được chọn từ các hợp chất có công thức tổng quát (III):

$$AlXnR^2_{3-n} \text{ (III)}$$

trong đó R^2 tượng trưng cho nhóm C_1-C_{10} alkyl mạch thẳng hoặc phân nhánh, X tượng trưng cho nguyên tử halogen như clo, brom, flo, iot, n bằng 1 hoặc 2.

8. Quy trình điều chế copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên có hàm lượng đơn vị *cis*-1,4 cao theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó tỷ lệ mol giữa hợp chất nhôm alkyl (a_2) và neodym carboxylat (a_1) nằm trong khoảng từ 1/1 đến 30/1.

9. Quy trình điều chế copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên có hàm lượng đơn vị *cis*-1,4 cao theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó tỷ lệ mol giữa halogen có trong hợp chất nhôm alkyl chứa ít nhất một nguyên tử halogen (a_3) và neodym carboxylat (a_1) nằm trong khoảng từ 2,8/1 đến 5,2/1.

10. Quy trình điều chế copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên có hàm lượng đơn vị *cis*-1,4 cao theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó hợp chất nhôm chứa ít nhất một nguyên tử halogen (a_3) được sử dụng với lượng sao cho tỷ lệ giữa halogen có trong hợp chất (a_3) này và hợp chất nhôm alkyl (a_2) nằm trong khoảng từ 0,4 đến 5.

11. Quy trình điều chế copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên có hàm lượng đơn vị *cis*-1,4 cao theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó phương pháp này được thực hiện:

- ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 20°C đến 150°C; và/hoặc
- ở áp suất nằm trong khoảng từ 1 bar (100 kPa) đến 10 bar (1000 kPa).

12. Copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên có hàm lượng đơn vị *cis*-1,4 cao có các đặc tính sau:

- hàm lượng đơn vị *cis*-1,4-butadien lớn hơn hoặc bằng 92%;
- hàm lượng đơn vị *cis*-1,4-isopren lớn hơn hoặc bằng 92%;
- chỉ số ngẫu nhiên hóa (R.I.) của isopren được tính theo phương trình sau:

$$R.I. = [(BI + IB)/2]/\text{tổng số mol của isopren liên kết}$$

trong đó BI và IB lần lượt là các lượng của cặp butadien-isopren và isopren-butadien, có trong copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên có hàm lượng đơn vị *cis*-1,4 cao, nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1;

- tỷ lệ khối lượng (% khối lượng) giữa butadien liên kết và isopren liên kết nằm trong khoảng từ 99:1 đến 40:60;
- giá trị nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh (Tg) đơn lẻ, chỉ báo cho độ ngẫu nhiên hóa thực tế của cả hai comonome, nằm trong khoảng từ -107°C đến -65°C;
- độ nhớt Mooney (ML1+ 4@100°C) nằm trong khoảng từ 30 đến 70;
- độ phân bố theo phân tử khối, được biểu thị dưới dạng chỉ số đa phân tán tương ứng với tỷ lệ giữa phân tử khối trung bình theo trọng lượng (M_w) và phân tử khối trung bình số (M_n) (tức là tỷ lệ M_w/M_n) nằm trong khoảng từ 2,0 đến 3,2.

13. Copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên có hàm lượng đơn vị *cis*-1,4 cao theo điểm 12, có các đặc tính sau:

- hàm lượng đơn vị *cis*-1,4-butadien nằm trong khoảng từ 95% đến 99%;
- hàm lượng đơn vị cis-1,4-isopren nằm trong khoảng từ 95% đến 99,95%;
- chỉ số ngẫu nhiên hóa isopren (R.I.) được tính theo phương trình sau:

$$R.I. = [(BI + IB)/2]/\text{tổng số mol của isopren liên kết}$$

trong đó BI and IB lần lượt là các lượng của cặp butadien-isopren và isopren-butadien, có trong copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên có hàm lượng đơn vị cis-1,4 cao, nằm trong khoảng từ 0,6 đến 0,9;

- tỷ lệ khối lượng (% khối lượng) giữa butadien liên kết và isopren liên kết nằm trong khoảng từ 90:10 đến 45:55;

- giá trị nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh (Tg) đơn lẻ, chỉ báo cho độ ngẫu nhiên hóa thực tế của cả hai comonome, nằm trong khoảng từ -105°C đến -85°C;

- độ nhớt Mooney (ML1+ 4@100°C) nằm trong khoảng từ 35 đến 65;

- độ phân bố theo phân tử khối, được biểu thị dưới dạng chỉ số đa phân tán tương ứng với tỷ lệ giữa phân tử khối trung bình theo trọng lượng (M_w) và phân tử khối trung bình số (M_n) (tức là tỷ lệ M_w/M_n) nằm trong khoảng từ 2,0 đến 3,2.

14. Chế phẩm đàn hồi dễ lưu hóa chứa ít nhất một copolyme butadien-isopren ngẫu nhiên có hàm lượng đơn vị *cis*-1,4 cao theo điểm 12 hoặc 13, ít nhất một chất độn được chọn từ silic oxit, muội than, hoặc các hỗn hợp của chúng, và ít nhất một chất lưu hóa.

15. Sản phẩm lưu hóa thu được từ quá trình lưu hóa chế phẩm đàn hồi dễ lưu hóa theo điểm 14.