



(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)



1-0044490

(51)<sup>2020.01</sup> C08K 5/14

(13) B

(21) 1-2021-00392

(22) 25/07/2019

(86) PCT/FR2019/051844 25/07/2019

(87) WO 2020/021205 30/01/2020

(30) 1856935 25/07/2018 FR

(45) 25/04/2025 445

(43) 26/07/2021 400A

(71) ARKEMA FRANCE (FR)

420 rue d'Estienne d'Orves, 92700 COLOMBES, France

(72) LU, Chao (CN).

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

(54) HỢP PHẦN CHỨA HỖN HỢP CÁC PEROXIT HỮU CƠ BAO GỒM 1,3-1,4-BIS(TERT-BUTYLPEROXY-ISOPROPYL)BENZEN VÀ QUY TRÌNH SẢN XUẤT VẬT PHẨM VỚI SỰ CÓ MẶT CỦA HỢP PHẦN NÀY

(21) 1-2021-00392

(57) Sáng chế đề cập đến hợp phần chứa ít nhất một hỗn hợp các peroxit hữu cơ chứa 1,3-1,4-bis(tert-butylperoxy-isopropyl)benzen và ít nhất một peroxit hữu cơ thứ hai có nhiệt độ chu kỳ bán hủy trong một phút nằm trong khoảng nhiệt độ từ 130°C đến 170°C. Sáng chế cũng đề cập đến quy trình liên kết ngang ít nhất một polyme có thể liên kết ngang với sự có mặt của hợp phần, quy trình sản xuất toàn bộ hoặc một phần của vật phẩm và vật phẩm thu được bằng quy trình này.

### **Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập**

Sáng chế đề cập đến hợp phần chứa hỗn hợp các peroxit hữu cơ, như được định nghĩa dưới đây, nhằm mục đích sử dụng cụ thể là để liên kết ngang, cụ thể là cải thiện tốc độ liên kết ngang của các polyme có thể liên kết ngang, chẳng hạn như polyme dẻo nhiệt và/hoặc polyme đàn hồi.

Sáng chế cũng đề cập đến việc sử dụng hợp phần chứa hỗn hợp các peroxit hữu cơ, như được định nghĩa dưới đây và ít nhất một polyme có thể liên kết ngang để sản xuất toàn bộ hoặc một phần của vật phẩm, tốt hơn là vật phẩm thuộc ngành công nghiệp giày dép.

Sáng chế cũng đề cập đến vật phẩm, tốt hơn là vật phẩm thuộc ngành công nghiệp giày dép hoặc thảm trải sàn, toàn bộ hoặc một phần của vật phẩm có thể thu được bằng cách liên kết ngang hợp phần như được định nghĩa ở trên.

### **Tình trạng kỹ thuật của sáng chế**

Việc liên kết ngang của các polyme có thể liên kết ngang, cụ thể là polyme dẻo nhiệt và/hoặc polyme đàn hồi, thường tạo ra các sản phẩm rất đa dạng, ví dụ như đệm, ống, các vật phẩm thuộc ngành công nghiệp thảm, cụ thể là vật đệm/độn của thảm, vật phẩm thuộc ngành công nghiệp giày dép, cụ thể là đế, dây cáp hoặc vật cách điện, có đặc tính cơ nhiệt có lợi, chẳng hạn như độ đàn hồi tốt hơn và/hoặc độ chống rão được cải thiện.

Do đó, quy trình để sản xuất các sản phẩm này chủ yếu sử dụng polyme dẻo nhiệt và/hoặc chất đàn hồi, chẳng hạn như copolyme etylen/vinyl axetat (EVA), các bậc của polyetylen, polypropylen, cao su tự nhiên hoặc cao su silicon, mà được liên kết ngang (hoặc được lưu hóa) dưới tác động của chất liên kết ngang.

Các chất liên kết ngang thường được sử dụng là các peroxit hữu cơ, cụ thể là dicumyl peroxit (DCP). Ví dụ, dicumyl peroxit được bán với tên thương mại Luperox® DCP, thông thường được sử dụng trong sản xuất vật phẩm thuộc ngành công nghiệp thảm trải sàn và ngành công nghiệp giày dép, cụ thể là ngành công

nghiệp để giày, được tạo ra từ hợp phần ở dạng bột chứa copolyme etylen/vinyl axetat (EVA) được liên kết ngang hoặc polyetylen được liên kết ngang làm thành phần chính.

Hợp phần chứa polyme liên kết ngang theo cách đó thường được điều chế nhờ các quá trình đúc, chẳng hạn như quá trình đúc phun hoặc quá trình đúc ép. Do đó, sản phẩm hoặc vật phẩm được mô tả ở trên được tạo thành trong khuôn thích hợp mà trong đó xảy ra quá trình liên kết ngang của polyme dẻo nhiệt và/hoặc chất đàn hồi.

Tuy nhiên, sự phân hủy dicumyl peroxit bằng nhiệt trong quá trình liên kết ngang thường hay tạo ra sự hình thành của axetophenon là sản phẩm phụ, sinh ra mùi mạnh, không dễ chịu mà mùi này gây kích ứng đường hô hấp và việc tiếp xúc lặp lại nhiều lần với nó có thể gây nguy hiểm cho người thực hiện.

Cụ thể hơn, hợp phần chứa polyme liên kết ngang theo cách đó thể hiện đặc điểm về mùi của axetophenon nói trên, mà cần xử lý thêm để có thể che đi mùi, hoặc thậm chí để loại bỏ mùi.

Để khắc phục các hạn chế gây ra bởi axetophenon, phần tình trạng kỹ thuật đã đề xuất thay thế dicumyl peroxit bằng chất liên kết ngang khác, cụ thể là 1,3-1,4-bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzen là một peroxit hữu cơ được bán với tên thương mại là Luperox ®F hoặc Luperox Vul-Cup®R.

Thực vậy, 1,3-1,4-bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzen có ưu điểm là liên kết ngang một cách hiệu quả với polyme dẻo nhiệt và/hoặc chất đàn hồi, đặc biệt là việc tạo ra mật độ liên kết ngang tốt có thể giúp đảm bảo là vật phẩm thu được có đặc tính cơ nhiệt mong muốn. Cụ thể hơn, nếu mật độ liên kết ngang quá thấp, thì vật phẩm hoặc sản phẩm thu được có khả năng thể hiện, không kể đến các đặc tính khác, đặc tính độ bền gãy và tính chống rách không đủ. Xét đến các ưu điểm này, 1,3-1,4-bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzen được sử dụng ngày càng nhiều trong quá trình sản xuất vật phẩm thu được từ việc liên kết ngang cao su hoặc polyolefin.

Tuy nhiên, 1,3-1,4-bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzen có một số hạn chế khi so với dicumyl peroxit.

Thực vậy, việc liên kết ngang polyme khi có mặt 1,3-1,4-bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzen trong quy trình đúc phải được tiến hành ở nhiệt độ cao

hơn, ví dụ trong khoảng nhiệt độ 180°C, nhiệt độ được sử dụng cho dicumyl peroxit, thường trong khoảng nhiệt độ 170°C, để thu được hiệu suất tương tự và thời gian sản xuất tương tự như mong muốn từ quan điểm công nghiệp.

Tuy nhiên, phát hiện ra là, bởi vì độ ổn định về nhiệt của 1,3-1,4-bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzen, nếu vận hành ở nhiệt độ cao hơn, trong khoảng nhiệt độ 180°C, thì có thể gây ra vấn đề nghẽn khuôn sản xuất và ảnh hưởng đến chất lượng của vật phẩm thu được.

Trên thực tế, ở các nhiệt độ này, polyme dẻo nhiệt và/hoặc polyme đàn hồi có thể liên kết ngang có thể phân hủy về mặt hóa học, mà có thể hạn chế việc liên kết ngang của chúng, một mặt dẫn đến sự lắng của cặn polyme chưa liên kết ngang ở dưới đáy của khuôn sản xuất làm khuôn bị nghẽn và mặt khác, vật phẩm sẽ có đặc tính không mong muốn bởi vì bề mặt của chúng không được liên kết ngang hoàn toàn.

Ví dụ, ở nhiệt độ trong khoảng nhiệt độ 180°C, một mặt được quan sát cụ thể là EVA có xu hướng phân hủy về mặt hóa học và giải phóng lượng nhỏ axit axetic và mặt khác, tỷ lệ ức chế oxy tăng. Do đó, sự tạo thành axit axetic cùng với sự ức chế của oxy sẽ gây cản trở sự tạo thành *tại chỗ* các gốc tự do tạo thành từ sự phân hủy của 1,3-1,4-bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzen và, kết quả là làm hạn chế sự liên kết ngang của EVA. Trong trường hợp này, bề mặt của vật phẩm thu được không chỉ được liên kết ngang chưa đủ, mà còn có màu vàng bởi vì sự phân hủy của EVA. Ngoài ra, khuôn sản xuất bị nghẽn do chất lắng có tính dính của cặn EVA chưa được liên kết ngang.

Nói cách khác, việc sử dụng nhiệt độ cao hơn nhiệt độ được sử dụng để phân hủy dicumyl peroxit bằng nhiệt dẫn đến một số hạn chế nhất định, mà kết quả là làm giảm hiệu suất, do cần phải rửa khuôn sản xuất thường xuyên bởi vì khuôn sản xuất bị nghẽn, giảm tuổi thọ của khuôn do thường xuyên lắp lại chu kỳ rửa khuôn sản xuất và chất lượng kém của vật phẩm hoặc sản phẩm thu được, cụ thể là bề mặt của chúng có màu vàng dễ thấy khi sử dụng EVA.

Cụ thể là, trong trường hợp của EVA, sự giảm các đặc tính cơ nhiệt mong muốn có thể đi kèm với nhược điểm là vật phẩm có màu vàng và khuôn sản xuất có thể bị nghẽn bởi chất lắng có màu vàng EVA.

Đặc tính không mong muốn của vật phẩm thu được được quan sát cụ thể hơn trong quá trình sản xuất vật phẩm thuộc lĩnh vực giày dép, cụ thể là đế giày dạng bọt, mà đây là vấn đề bởi vì các sản phẩm này có yêu cầu rất cao về đặc tính độ đàn hồi, sự chống rão và/hoặc độ cứng.

### **Bản chất kỹ thuật của sáng chế**

Do đó, một trong các mục đích của sáng chế là đề xuất hợp phần có đặc tính liên kết ngang tốt, tạo ra tốc độ liên kết ngang và mật độ liên kết ngang mong muốn, để thu được vật phẩm có đặc tính cơ nhiệt thích hợp trong các ứng dụng mong muốn, trong khi giảm thiểu các vấn đề về nghẽn khuôn sản xuất mà dễ dẫn đến ảnh hưởng đến hiệu suất của quá trình đúc, tuổi thọ của khuôn sản xuất và đặc tính cuối cùng của vật phẩm này.

Nói cách khác, có một yêu cầu thực tế là tạo ra hợp phần có khả năng liên kết ngang một cách hiệu quả các polyme có thể liên kết ngang, cụ thể là polyme dẻo nhiệt và/hoặc polyme đàn hồi, trong điều kiện vận hành tương tự với điều kiện được sử dụng cho 1,3-1,4-bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzen trong khi giảm thiểu nguy cơ nghẽn khuôn sản xuất.

Xét đến các vấn đề nêu trên, mục đích của sáng chế cụ thể hơn là tạo ra hợp phần nhằm mục đích cải thiện tốc độ liên kết ngang và/hoặc mật độ liên kết ngang của các polyme có thể liên kết ngang, cụ thể là polyme dẻo nhiệt và/hoặc polyme đàn hồi, chẳng hạn như copolyme etylen/vinyl axetat, trong khi làm giảm nguy cơ nghẽn khuôn sản xuất, nhờ đó kéo dài tuổi thọ của chúng.

### **Mô tả chi tiết sáng chế**

Do đó, đối tượng cụ thể của sáng chế này là hợp phần chứa ít nhất một hỗn hợp của các peroxit hữu cơ, trong đó hỗn hợp này chứa:

- 1,3-1,4-bis(tert-butylperoxy isopropyl)benzen và
- ít nhất một peroxit hữu cơ thứ hai có nhiệt độ chu kỳ bán hủy trong một phút nằm trong khoảng nhiệt độ từ 130°C đến 170°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 135°C đến 165°C và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 142°C đến 160°C.

Do đó, hợp phần theo sáng chế có ưu điểm là liên kết ngang một cách hiệu quả với polyme có thể liên kết ngang, cụ thể dẫn đến tỷ lệ và mật độ liên kết ngang mong

muốn, trong khi giảm thiểu nguy cơ nghẽn khuôn sản xuất mà dễ dẫn đến ảnh hưởng đến hiệu suất của quá trình đúc, tuổi thọ của khuôn sản xuất và đặc tính cuối cùng của vật phẩm thu được.

Nói cách khác, hợp phần theo sáng chế có thể làm tăng tỷ lệ và/hoặc mật độ liên kết ngang của các polyme có thể liên kết ngang, cụ thể là polyme dẻo nhiệt và/hoặc polyme đàn hồi, cụ thể là polyolefin, trong khi làm giảm vấn đề nghẽn khuôn sản xuất.

Cụ thể hơn là, hợp phần theo sáng chế đặc biệt là có thể cải thiện tốc độ liên kết ngang của các polyme có thể liên kết ngang, cụ thể là polyme dẻo nhiệt và/hoặc polyme đàn hồi, khi so với việc chỉ sử dụng 1,3-1,4-bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzen.

Hợp phần theo sáng chế có ưu điểm là làm tăng một cách cụ thể tốc độ liên kết ngang của các polyme có thể liên kết ngang tại thời điểm bắt đầu liên kết ngang, trong khi tạo ra mật độ liên kết ngang tốt.

Do đó, hợp phần theo sáng chế có thể làm giảm vấn đề nghẽn khuôn sản xuất khi so với việc chỉ sử dụng 1,3-1,4-bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzen.

Sáng chế cũng mô tả việc sử dụng hợp phần theo sáng chế như được định nghĩa ở trên để liên kết ngang một hoặc nhiều polyme có thể liên kết ngang, tốt hơn là một hoặc nhiều polyme dẻo nhiệt và/hoặc một hoặc nhiều polyme đàn hồi.

Cụ thể là, hợp phần này có thể cải thiện tốc độ và/hoặc mật độ liên kết ngang của một hoặc nhiều polyme có thể liên kết ngang như được định nghĩa ở trên.

Tương tự, sáng chế đề cập đến hợp phần chứa ít nhất hỗn hợp của các peroxit hữu cơ, như được mô tả ở trên và ít nhất một polyme có thể liên kết ngang, tốt hơn là ít nhất một polyme dẻo nhiệt và/hoặc ít nhất một polyme đàn hồi.

Trong trường hợp này, hợp phần này cũng chứa ít nhất một polyme có thể liên kết ngang là thành phần có thể liên kết ngang, tức là, hỗn hợp của các peroxit hữu cơ có khả năng liên kết ngang (các) polyme có thể liên kết ngang ở nhiệt độ nhất định bằng cách tạo ra *tại chỗ* các gốc tự do có khả năng tạo ra liên kết ngang của các polyme này.

Do đó, hợp phần có thể liên kết ngang này có thể tạo ra các hợp phần liên kết ngang, kết quả là tạo ra các đặc tính tốt của vật phẩm mong muốn với hiệu suất cao.

Tương tự, sáng chế đề xuất hợp phần ở dạng bột (hoặc có khả năng tạo ra bột) thu được bằng cách liên kết ngang hợp phần theo sáng chế, cũng chứa một hoặc nhiều polyme có thể liên kết ngang.

Nói cách khác, hợp phần thu được từ quá trình liên kết ngang của hỗn hợp các peroxit hữu cơ như được định nghĩa ở trên và của (các) polyme có thể liên kết ngang, là bột hoặc tạo ra bột.

Hơn thế nữa, sáng chế cũng đề xuất quy trình sản xuất toàn bộ hoặc một phần vật phẩm, tốt hơn là vật phẩm thuộc ngành công nghiệp thảm trải sàn hoặc ngành công nghiệp giày dép, tốt hơn nữa là ngành công nghiệp giày dép, cụ thể là ngành công nghiệp đế giày, bao gồm bước liên kết ngang hợp phần có thể liên kết theo sáng chế, tức là, cũng chứa ít nhất một polyme có thể liên kết ngang.

Quy trình theo sáng chế có ưu điểm là tạo ra vật phẩm có đặc tính cơ nhiệt tốt, cụ thể là độ đàn hồi mong muốn và độ chống rão mong muốn và cải thiện vẻ ngoài bề mặt của vật phẩm.

Tương tự, mục đích khác của sáng chế là đề xuất vật phẩm, toàn bộ hoặc một phần của vật phẩm thu được bằng quy trình được mô tả ở trên, tức là, bằng cách liên kết ngang hợp phần theo sáng chế cũng chứa một hoặc nhiều polyme có thể liên kết ngang.

Các dấu hiệu và ưu điểm khác của sáng chế sẽ trở nên rõ ràng hơn khi đọc phần mô tả và các ví dụ đi kèm.

Trong đoạn sau đây và trừ khi có quy định khác, giới hạn của khoảng các giá trị được bao gồm trong khoảng nói trên.

Cách diễn đạt “ít nhất một” tương đương với cách diễn đạt “một hoặc nhiều”.

Hợp phần cho quá trình liên kết ngang

Như được chỉ ra ở trên, hợp phần theo sáng chế bao gồm 1,3-1,4-bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzen và ít nhất một peroxit hữu cơ thứ hai có nhiệt độ chu kỳ bán hủy trong một phút nằm trong khoảng nhiệt độ từ 130°C đến 170°C, tốt hơn là

nằm trong khoảng từ 135°C đến 165°C và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 142°C đến 160°C.

Thuật ngữ “peroxit hữu cơ” được hiểu là hợp chất hữu cơ, tức là, hợp chất chứa cacbon, chứa ít nhất một nhóm -O-O- (hai nguyên tử oxy được liên kết nhờ một liên kết cộng hóa trị).

Trong quá trình liên kết ngang, peroxit hữu cơ phân hủy tại liên kết O-O không bền của nó để tạo ra các gốc tự do. Các gốc tự do này cho phép tạo ra các liên kết ngang.

1,3-1,4-bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzen là peroxit hữu cơ được bán với tên thương mại Luperox®F hoặc Luperox Vul-Cup®R bởi công ty Arkema.

Tốt hơn là, 1,3-1,4-bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzen có mặt trong hợp phần với hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 80% theo khối lượng, tốt hơn là với hàm lượng nằm trong khoảng từ 30% đến 70% theo khối lượng, tốt hơn nữa là với hàm lượng nằm trong khoảng từ 40% đến 70% theo khối lượng, trên tổng khối lượng của hợp phần.

Peroxit hữu cơ thứ hai có nhiệt độ chu kỳ bán hủy trong một phút nằm trong khoảng nhiệt độ từ 130°C đến 170°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 135°C đến 165°C và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 142°C đến 160°C.

Thuật ngữ "nhiệt độ chu kỳ bán hủy trong một phút" thể hiện nhiệt độ ở đó một nửa peroxit hữu cơ đã được phân hủy trong khoảng thời gian nhất định là một phút. Thông thường, "nhiệt độ chu kỳ bán hủy trong 1 phút" được đo ở n-decan hoặc n-dodecan.

Tốt hơn là, peroxit hữu cơ thứ hai được chọn từ nhóm bao gồm dialkyl peroxit, aryl peroxit, peroxyeste, monoperoxyacbonat, diaxyl peroxit, diperoxyketal, hemiperketal peroxit, peroxit vòng và hỗn hợp của chúng.

Tốt hơn nữa là, peroxit hữu cơ thứ hai được chọn từ nhóm bao gồm peroxyketal.

Các ví dụ về peroxyeste, được đề cập ở đây là (t-butyl)peroxy 2-ethylhexanoat (Luperox® 26), tert-butyl peroxyisobutytrat (Luperox® 80), t-butyl peroxyaxetat (Luperox® 7), t-amyl peroxyaxetat (Luperox® 555), t-butyl perbenzoat (Luperox P),

t-amyl perbenzoat (Luperox TAP), (tert-butyl)peroxy 3,5,5-trimethylhexanoat (Luperox® 270) và (tert-amyl)peroxy 3,5,5-trimethylhexanoat (Luperox® 570).

Các ví dụ về monoperoxyacbonat, được đề cập ở đây là OO-t-butyl 1-(2-ethylhexyl) monoperoxyacbonat (Luperox® TBEC), OO-t-amyl 1-(2-ethylhexyl) monoperoxyacbonat (Luperox® TAEC), OO-tert-amyl peroxyisopropyl monoperoxyacbonat (TAIC) và OO-tert-butyl peroxy isopropyl monoperoxyacbonat (TBIC).

Các ví dụ về hemiperketal peroxit, được đề cập ở đây là 1,1-dimethylpropyl 1-metoxycyclohexylperoxit (Luperox® V10).

Các ví dụ về diperoxyketal, được đề cập ở đây là 1,1-di-(t-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan (Luperox® 231); 1,1-di-(t-amylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan (Luperox® 531); 1,1-di-(tert-butylperoxy)cyclohexan (Luperox® 331); 2,2-di(tert-amylperoxy)butan (Luperox® 520), 2,2-di(tert-butylperoxy)butan (Luperox® 220) và hỗn hợp của chúng.

Thậm chí tốt hơn nữa, peroxit hữu cơ thứ hai là 1,1'-di-(t-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan được bán với tên thương mại Luperox® 231.

Tốt hơn là, peroxit hữu cơ thứ hai có mặt trong hợp phần với hàm lượng nằm trong khoảng từ 20% đến 99% theo khối lượng, tốt hơn là với hàm lượng nằm trong khoảng từ 30% đến 70% theo khối lượng, tốt hơn là với hàm lượng nằm trong khoảng từ 30% đến 60% theo khối lượng, trên tổng khối lượng của hợp phần.

Ưu điểm là, tỷ lệ khối lượng giữa peroxit hữu cơ thứ hai, tốt hơn là được chọn từ nhóm chứa peroxyketal với 1,3-1,4-bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzen lớn hơn hoặc bằng 0,25, tốt hơn là lớn hơn 0,4.

Ưu điểm là, tỷ lệ khối lượng giữa peroxit hữu cơ thứ hai, tốt hơn là được chọn từ nhóm chứa peroxyketal và 1,3-1,4-bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzen nhỏ hơn hoặc bằng 2, tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 1,5.

Tốt hơn là, tỷ lệ khối lượng giữa peroxit hữu cơ thứ hai, tốt hơn là được chọn từ nhóm chứa peroxyketal và 1,3-1,4-bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzen thay đổi trong khoảng từ 0,4 đến 1,5.

Việc kiểm soát tỷ lệ khối lượng nằm trong khoảng được xác định ở trên có thể đạt được việc tăng tốc độ liên kết ngang của polyme trong khi đảm bảo mật độ liên kết ngang tốt.

Tốt hơn là, hợp phần theo sáng chế cũng chứa ít nhất một nitroxit.

Nitroxit tốt hơn là được chọn từ nhóm bao gồm 2,2,6,6-tetrametyl-1-piperidinyloxy (thường được bán với tên thương mại TEMPO), 4-hydroxy-2,2,6,6-tetrametyl-1-piperidinyloxy (thường được bán với tên thương mại 4-hydroxy-TEMPO), 4-metoxyl-2,2,6,6-tetrametyl-1-piperidinyloxy (thường được bán với tên thương mại 4-metoxyl-TEMPO), 4-oxo-2,2,6,6-tetrametyl-1-piperidinyloxy (thường được gọi là 4-oxo-TEMPO), 2,2,5,5-tetrametyl-1-pyrrolidinyloxy, bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl) sebacat (được bán với nhãn hiệu CXA 5415 bởi công ty Ciba Specialty Chemical), 4,4'-[(1,10-dioxo-1,10-decandiyl)bis(oxy)]bis[2,2,6,6-tetrametyl-1-piperidinyloxy] (thường được gọi là di-TEMPO sebacat), 2,2,6,6-tetrametyl-4-hydroxypiperidin-1-oxylmonophosphonat và 3-carboxy-2,2,5,5-tetramethylpyrrolidinyloxy (thường được gọi là 3-carboxyproxy).

Tốt hơn là, nitroxit là 4-hydroxy-2,2,6,6-tetrametyl-1-piperidinyloxy (4-hydroxy-TEMPO) hoặc 4,4'-[(1,10-dioxo-1,10-decandiyl)bis(oxy)]bis(2,2,6,6-tetrametyl-1-piperidinyloxy) (di-TEMPO sebacat).

Thậm chí tốt hơn nữa, nitroxit là 4-hydroxy-2,2,6,6-tetrametyl-1-piperidinyloxy (4-hydroxy-TEMPO).

Ưu điểm là, tỷ lệ khối lượng giữa peroxit hữu cơ thứ hai với nitroxit lớn hơn hoặc bằng 1, tốt hơn là thay đổi trong khoảng từ 1 đến 50, tốt hơn nữa là thay đổi trong khoảng từ 5 đến 20 và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 8 đến 13.

Theo một phương án được ưu tiên, hợp phần theo sáng chế chứa 1,3-1,4-bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzen, peroxit hữu cơ thứ hai được chọn từ nhóm chứa peroxyketal và ít nhất một nitroxit tương ứng với 4-hydroxy-2,2,6,6-tetrametyl-1-piperidinyloxy (4-hydroxy-TEMPO).

Theo phương án này, peroxit hữu cơ thứ hai tốt hơn là 1,1-di-(t-butylperoxy)-3,3,5-trimethylxyclohexan.

Hợp phần được định nghĩa theo cách đó tương ứng với hợp phần được dự định để liên kết ngang một hoặc nhiều polyme có thể liên kết ngang.

Cụ thể là, hợp phần được định nghĩa theo cách đó tương ứng với hỗn hợp chứa 1,3-1,4-bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzen và ít nhất một peroxit hữu cơ thứ hai có nhiệt độ chu kỳ bán hủy trong một phút nằm trong khoảng nhiệt độ từ 130°C đến 170°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 135°C đến 165°C và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 142°C đến 160°C.

Do đó, hỗn hợp tạo ra tất cả các đặc tính của hợp phần được dự định để liên kết ngang.

Tốt hơn là, hỗn hợp cũng chứa ít nhất một nitroxit.

Hợp phần có thể liên kết ngang

Sáng chế này cũng đề xuất hợp phần theo sáng chế chứa thành phần như được định nghĩa ở trên và ngoài ra còn có một hoặc nhiều polyme có thể liên kết ngang.

Hợp phần được định nghĩa theo cách đó tương ứng với một thành phần có thể liên kết ngang.

Cụ thể là, hợp phần được định nghĩa theo cách đó bao gồm hỗn hợp được định nghĩa ở trên và ngoài ra còn có một hoặc nhiều polyme có thể liên kết ngang.

Tốt hơn nữa là, (các) polyme có thể liên kết ngang được chọn từ nhóm bao gồm polyme dẻo nhiệt, polyme đàn hồi và hỗn hợp của chúng.

Tốt hơn là, (các) polyme có thể liên kết ngang là polyolefin.

Đối với mục đích của sáng chế, thuật ngữ “polyolefin” có nghĩa là polyme thu được từ olefin, ví dụ etylen, propylen, buten, hexen, v.v..

Đối với mục đích của sáng chế, thuật ngữ “thu được từ” có nghĩa là các đơn vị của chuỗi chính của polyme và/hoặc của chuỗi liên kề (hoặc chuỗi bên) của polyme thu được từ quá trình polyme hóa hoặc quá trình đồng polyme hóa của các monome mà từ đó polyme này được tạo thành.

Đối với mục đích của sáng chế, thuật ngữ “chất đàn hồi polyolefin” (polyolefin elastomer - POE) có nghĩa là polyme đàn hồi thu được từ olefin, ví dụ từ etylen, propylen, buten, hexen, v.v..

Đối với mục đích của sáng chế, thuật ngữ “chất đàn hồi” có nghĩa là polyme mà có khả năng trải qua sự biến dạng ở một trục, tốt hơn là biến dạng ít nhất 20%, ở nhiệt độ môi trường trong khoảng thời gian 15 phút và có thể lấy lại được hình dạng ban đầu, tốt hơn là với biến dạng dư nhỏ hơn 5% so với hình dạng ban đầu, khi lực căng này không còn tác dụng.

Polyme dẻo nhiệt và/hoặc polyme đàn hồi được sử dụng trong hợp phần theo sáng chế có thể được định nghĩa là polyme tự nhiên hoặc polyme tổng hợp mà có đặc tính dẻo nhiệt và/hoặc đàn hồi và có thể được liên kết ngang (lưu hóa) dưới tác động của chất liên kết ngang. Hoạt động liên kết ngang và polyme có thể liên kết ngang được mô tả trong tài liệu Rubber World, "Elastomer Crosslinking with Diperoxyketals", tháng 10 năm 1983, từ trang 26 đến 32 và trong tài liệu Rubber and Plastic News, "Organic Peroxides for Rubber Crosslinking", 29 tháng 9 năm 1980, từ trang 46 đến 50. Polyolefin thích hợp theo sáng chế được mô tả trong Modern Plastics Encyclopedia 89, từ trang 63 đến 67, và từ trang 74 đến 75.

Ví dụ về polyme và/hoặc chất đàn hồi, được đề cập ở đây là polyetylen mạch thẳng có mật độ thấp, polyetylen mật độ thấp (LDPE), polyetylen mật độ cao (HDPE), polyetylen clo hóa, terpolyme etylen/propylen/dien (EPDM), copolyme etylen/vinyl axetat (EVA), copolyme etylen/propylen, copolyme etylen/buten, cao su silicon, cao su tự nhiên (NR), polyisopren (IR), polybutadien (BR), copolyme acrylonitril/butadien (NBR), copolyme styren/butadien (SBR), polyetylen closulfonat hóa hoặc chất đàn hồi chứa flo, copolyme etylen/metyl (met)acrylat, copolyme etylen/glycidyl metacrylat và hỗn hợp của chúng.

Theo một phương án, polyme có thể liên kết ngang không có nhóm chức clo và nhóm chức axit carboxylic, tốt hơn là không có nhóm chức halogen và nhóm chức axit carboxylic.

Tốt hơn là, polyme có thể liên kết ngang được chọn từ nhóm bao gồm copolyme etylen/vinyl axetat (EVA), copolyme etylen/buten, polyetylen, cao su và hỗn hợp của chúng.

Tốt hơn là, polyme có thể liên kết ngang được chọn từ nhóm bao gồm:

- copolyme etylen/vinyl axetat (EVA),

- hỗn hợp chứa copolyme etylen/vinyl axetat (EVA) và polyetylen với cao su,
- hỗn hợp chứa copolyme etylen/vinyl axetat (EVA) và copolyme etylen/buten.

Tốt hơn nữa là, polyme có thể liên kết ngang được chọn từ nhóm chứa polyetylen, copolyme etylen/vinyl axetat (EVA) và hỗn hợp của chúng.

Tốt hơn nữa là, polyme có thể liên kết ngang là copolyme etylen/vinyl axetat (EVA).

Lượng vinyl axetat có thể nằm trong khoảng từ 0,1% đến 50% theo khối lượng, cụ thể là nằm trong khoảng từ 5% đến 50% theo khối lượng, cụ thể hơn là nằm trong khoảng từ 10% đến 50%, cụ thể là nằm trong khoảng từ 15% đến 45% theo khối lượng tính theo tổng khối lượng của copolyme.

Copolyme etylen/vinyl axetat (EVA) có thể được cải biến bằng các phương pháp đã biết trong phần tình trạng kỹ thuật, bao gồm các biến đổi bằng axit carboxylic chưa no và dẫn xuất của chúng, chẳng hạn như axit maleic hoặc maleic anhydrit.

Tốt hơn là, copolyme etylen/vinyl axetat có chỉ số nóng chảy (melt flow index - MFI) nằm trong khoảng từ 0,1 g đến 60 g/10 phút.

Chỉ số nóng chảy (MFI) của copolyme etylen/vinyl axetat được đo bằng phương pháp thông dụng dùng để xác định đặc điểm vật liệu dẻo nhiệt, cung cấp việc sử dụng thông tin liên quan đến độ ép đùn và cũng liên quan đến khả năng tạo thành vật liệu, chẳng hạn như phương pháp được mô tả trong tiêu chuẩn ASTM D1238, tiêu chuẩn NF T51-016 hoặc tiêu chuẩn ISO 1133.

Các giá trị MFI được đề cập được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D1238 ở nhiệt độ 190°C bằng cách sử dụng vật nặng 2,16 kg (đơn vị là g/10 phút).

Polyetylen có thể bao gồm polyme đồng nhất và copolyme chẳng hạn như polyetylen mạch thẳng có mật độ thấp, polyetylen mật độ thấp (LDPE), polyetylen mật độ cao (HDPE), polyetylen clo hóa, terpolyme etylen/propylen/dien (EPDM).

Theo một phương án, polyme có thể liên kết ngang có thể được chọn từ nhóm bao gồm copolyme etylen/vinyl axetat hoặc hỗn hợp chứa polyetylen, cao su hoặc copolyme etylen/buten.

Hỗn hợp các peroxit hữu cơ như được định nghĩa ở trên tốt hơn là có mặt nằm trong khoảng từ 0,5 phần đến 5 phần và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1 phần đến 3 phần trên 100 phần theo khối lượng polyme.

Hợp phần theo sáng chế cũng có thể chứa một hoặc nhiều chất độn gia cường được chọn từ nhóm bao gồm silic oxit, canxi cacbonat, cao lanh và hỗn hợp của chúng, tốt hơn là cao lanh hoặc hỗn hợp của canxi cacbonat và silic oxit, tốt hơn nữa là cao lanh.

(Các) chất độn gia cường có thể có mặt trong hợp phần với lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 60%, cụ thể là nằm trong khoảng từ 10% đến 50% theo khối lượng, trên tổng khối lượng của hợp phần.

Hợp phần theo sáng chế cũng có thể chứa ít nhất một peroxit hữu cơ khác với hỗn hợp các peroxit hữu cơ được định nghĩa ở trên.

Tốt hơn là, hợp phần không có peroxit hữu cơ khác với hỗn hợp các peroxit hữu cơ được định nghĩa ở trên.

#### Sử dụng

Theo sáng chế này, hợp phần như được mô tả ở trên được sử dụng để liên kết ngang ít nhất một polyme có thể liên kết ngang như được định nghĩa ở trên, tốt hơn là được chọn từ nhóm bao gồm polyetylen, copolyme etylen/vinyl axetat (EVA) và hỗn hợp của chúng.

Do đó, sáng chế đề xuất việc sử dụng hợp phần như được định nghĩa ở trên để liên kết ngang một hoặc nhiều polyme có thể liên kết ngang như được định nghĩa ở trên.

Nói cách khác, sáng chế đề xuất cụ thể đến việc sử dụng hỗn hợp như được định nghĩa ở trên để liên kết ngang một hoặc nhiều polyme có thể liên kết ngang như được định nghĩa ở trên.

Tốt hơn nữa là, polyme có thể liên kết ngang được chọn từ nhóm bao gồm copolyme etylen/vinyl axetat (EVA).

Thuật ngữ “liên kết ngang” được hiểu với nghĩa là sự tạo thành mạng lưới ba chiều bằng cách tạo ra các liên kết giữa các phân tử của polyme có thể liên kết ngang.

Do đó, việc sử dụng theo sáng chế tốt hơn là được tiến hành trong hoàn cảnh của quá trình liên kết ngang, trong khi xảy ra quá trình liên kết ngang.

Cụ thể là, hợp phần theo sáng chế được sử dụng để tăng tốc độ liên kết ngang của ít nhất một polyme có thể liên kết ngang như được định nghĩa ở trên, tốt hơn là polyme có thể liên kết ngang được chọn từ nhóm bao gồm copolyme etylen/vinyl axetat (EVA).

Hơn thế nữa, hợp phần theo sáng chế có thể là thích hợp để tạo ra mật độ liên kết ngang tốt.

Mật độ liên kết ngang liên quan đến số lượng liên kết cầu nối trên đơn vị cấu thành của polyme. Có thể xác định mật độ liên kết ngang bằng phép đo lưu biến, ví dụ bằng cách sử dụng lưu biến kế. Ví dụ, có thể xác định mật độ này theo tiêu chuẩn ASTM D 5289A bằng cách sử dụng lưu biến kế loại RPA 2000 hoặc MDR, ở nhiệt độ 160°C, với biên độ giao động là 0,5°, tần số giao động là 1,667 Hz, từ đĩa của mẫu thử nghiệm, có đường kính 3,5 cm và thể tích 4,8 cm<sup>3</sup>.

Phụ thuộc vào hệ liên kết ngang, có thể điều chỉnh nhiệt độ đến giá trị khác.

Phép đo được thực hiện trong quá trình liên kết ngang của mẫu thử nghiệm mà quá trình này được bắt đầu đồng thời với việc đo, bằng cách đặt mẫu trong khoang thử nghiệm được gia nhiệt trước. Có thể thu được đường cong lưu biến thể hiện sự thay đổi trong momen xoắn nhót đàn hồi tạo thành từ sự biến dạng tác dụng lên hợp phần thử nghiệm như là hàm của thời gian. Theo ngữ cảnh của sáng chế, mật độ liên kết ngang được định nghĩa trực tiếp bằng sự chênh lệch giữa momen xoắn tối đa (maximum torque - MH) và momen xoắn tối thiểu (minimum torque - ML) và được thể hiện theo đơn vị dN.m.

Momen xoắn tối thiểu ML tương ứng với giá trị tối thiểu của momen xoắn đo được trong quá trình liên kết ngang (ở thời điểm bắt đầu thử nghiệm).

Momen xoắn tối đa MH tương ứng với giá trị momen xoắn khi kết thúc phép đo. Tốt hơn là, thời gian thử nghiệm được điều chỉnh để quá trình liên kết ngang về bản chất đã hoàn thành khi kết thúc giai đoạn này, sau đó momen xoắn đạt được độ ổn định. Ví dụ, khoảng thời gian thích hợp cho thí nghiệm này là 60 phút. Tuy nhiên, khoảng thời gian này có thể được điều chỉnh như một hàm của khoảng thời gian thực

tế dự kiến để sản xuất các phần nhất định, từ hợp phần polyme có thể liên kết ngang và ở nhiệt độ nhất định.

Tỷ lệ liên kết ngang được đánh giá bằng giá trị T90 tương ứng với thời gian cần để đạt được 90% momen xoắn tối đa, mà giá trị này thu được bằng cách sử dụng phép đo lưu biến được mô tả ở trên. Nếu T90 càng thấp thì tốc độ liên kết ngang càng cao.

Theo một phương án cụ thể, tốc độ liên kết ngang thu được với hợp phần theo sáng chế chứa hỗn hợp các peroxit hữu cơ như được mô tả ở trên lớn hơn tốc độ liên kết ngang thu được trong điều kiện tương tự với hợp phần chứa 1,3-1,4-bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzen làm chất liên kết ngang.

Tốt hơn là, tốc độ liên kết ngang trong quá trình liên kết ngang lớn hơn 1,1 lần, 1,2 lần, 1,3 lần, 1,4 lần hoặc 1,5 lần tốc độ liên kết ngang thu được trong điều kiện tương tự với hợp phần chứa 1,3-1,4-bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzen làm chất liên kết ngang.

Cách diễn đạt "điều kiện tương tự với hợp phần chứa 1,3-1,4-bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzen làm chất liên kết ngang" được hiểu với nghĩa là quá trình liên kết ngang được tiến hành với các thông số tương tự (thời gian tương tự, nhiệt độ tương tự, v.v..) và từ cùng hợp phần, ngoại trừ thực tế là nó chứa 1,3-1,4-bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzen làm chất liên kết ngang thay vì hỗn hợp các peroxit hữu cơ như được định nghĩa ở trên.

Do đó, hợp phần theo sáng chế cụ thể là có thể làm tăng tốc độ liên kết ngang so với hợp phần chứa 1,3-1,4-bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzen làm peroxit hữu cơ được sử dụng làm chất liên kết ngang.

Cụ thể là, sáng chế đề xuất việc sử dụng hợp phần như được định nghĩa ở trên để sản xuất toàn bộ hoặc một phần của vật phẩm, cụ thể là vật phẩm dạng bột. Tốt hơn là, hợp phần này thuộc ngành công nghiệp giày dép hoặc thảm trải sàn; tốt hơn nữa là, hợp phần này thuộc ngành công nghiệp giày dép và tốt hơn nữa là đế giày.

Hợp phần ở dạng bột

Như được chỉ ra ở trên, sáng chế đề xuất hợp phần ở dạng bột thu được từ quá trình liên kết ngang của hợp phần theo sáng chế như được định nghĩa ở trên, cũng

chứa một hoặc nhiều polyme có thể liên kết ngang, tốt hơn là được chọn từ nhóm bao gồm polyetylen, copolyme etylen/vinyl axetat (EVA) và hỗn hợp của chúng.

Tốt hơn nữa là, polyme có thể liên kết ngang được chọn từ nhóm bao gồm copolyme etylen/vinyl axetat (EVA).

Do đó, hợp phần ở dạng bột tương ứng với hợp phần được liên kết ngang theo sáng chế.

Đối với mục đích của sáng chế, thuật ngữ “hợp phần ở dạng bột” được hiểu với nghĩa là hợp phần là bột hoặc có khả năng tạo ra bột.

Tốt hơn là, hợp phần ở dạng bột chứa ít nhất một copolyme etylen/vinyl axetat được liên kết ngang.

Nói cách khác, trong trường hợp của phương án ưu tiên này, hợp phần là bột chứa ít nhất một copolyme etylen/vinyl axetat được liên kết ngang.

Tốt hơn là, copolyme etylen/vinyl axetat có mặt với hàm lượng nằm trong khoảng từ 70 đến 99% theo khối lượng, cụ thể là với hàm lượng nằm trong khoảng từ 72 đến 98% theo khối lượng và thậm chí tốt hơn nữa là với hàm lượng nằm trong khoảng từ 75% đến 95% theo khối lượng, trên tổng khối lượng của hợp phần.

Hợp phần ở dạng bột có thể chứa ít nhất một chất tạo bột hữu cơ hoặc vô cơ.

Tốt hơn là, chất tạo bột hữu cơ có thể được chọn từ nhóm bao gồm azodicarbonamit, azobisisobutyronitril, diazoaminobenzen, N,N-dimetyl-N,N-dinitrosoterephthalamit, N,N-dinitrosopentametylentetramin, p-toluensulfonyl hydrazit và p,p'-oxybis(benzensulfonyl hydrazit), 4,4'-oxybis(benzensulfonyl hydrazit; p-toluensulfonyl semicarbizit, bari azodicarboxylat, butylamin nitril, amoni trihydrazino triazin bicarbonat, natri bicarbonat và hỗn hợp của chúng.

Tốt hơn là, chất tạo bột vô cơ có thể được chọn từ nhóm bao gồm amoni bicarbonat, natri bicarbonat và hỗn hợp của chúng.

#### Quy trình liên kết ngang

Sáng chế cũng đề xuất quy trình liên kết ngang ít nhất một polyme có thể liên kết ngang bao gồm bước liên kết ngang ít nhất một polyme có thể liên kết ngang như

được định nghĩa ở trên, với sự có mặt của hợp phần để liên kết ngang như được định nghĩa ở trên.

Nói cách khác, bước liên kết ngang ít nhất một polyme có thể liên kết ngang được tiến hành bằng cách làm cho polyme có thể liên kết ngang này tiếp xúc với hợp phần để liên kết ngang như được định nghĩa ở trên.

Tốt hơn nữa là, polyme có thể liên kết ngang được chọn từ nhóm bao gồm copolyme etylen/vinyl axetat (EVA).

Tốt hơn là, nhiệt độ liên kết ngang thường nằm trong khoảng từ 140°C đến 210°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 150 đến 190°C và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 165 đến 190°C.

Tốt hơn là, bước liên kết ngang được tiến hành trong khoảng thời gian từ 2 phút đến 10 phút, tốt hơn là trong khoảng thời gian từ 3 phút đến 8 phút.

Do đó, hợp phần theo sáng chế có thể thực hiện quy trình liên kết ngang polyme có thể liên kết ngang ở nhiệt độ có thể lên đến 190°C mà không cần phân hủy chúng hoặc làm nghẽn khuôn trong khi quá trình liên kết ngang diễn ra.

Quy trình sản xuất toàn bộ hoặc một phần của vật phẩm

Sáng chế cũng đề xuất quy trình sản xuất toàn bộ hoặc một phần của vật phẩm, tốt hơn là vật phẩm thuộc ngành công nghiệp giày dép, bao gồm bước a) là bước liên kết ngang hợp phần như được định nghĩa ở trên.

Tốt hơn là, quy trình sản xuất theo sáng chế là quy trình đúc, cụ thể là quy trình đúc phun.

Tốt hơn là, quy trình sản xuất theo sáng chế bao gồm bước b) là bước đúc phun hợp phần thu được sau bước liên kết ngang.

Cụ thể là, quy trình sản xuất theo sáng chế có thể tạo ra hợp phần ở dạng bột mà được phun vào bằng cách đúc để tạo ra toàn bộ hoặc một phần của vật phẩm, tốt hơn là vật phẩm thuộc ngành công nghiệp giày dép.

Tốt hơn là, quy trình theo sáng chế cũng bao gồm việc tạo hình hợp phần ở dạng bột để tạo ra toàn bộ hoặc một phần của vật phẩm.

Vật phẩm

Sáng chế cũng đề xuất vật phẩm, toàn bộ hoặc một phần của vật phẩm thu được bằng quy trình được mô tả ở trên.

Tốt hơn là, vật phẩm là vật phẩm dạng bột.

Tốt hơn là, vật phẩm thuộc công nghiệp thảm trải sàn hoặc giày dép, tốt hơn là công nghiệp giày dép; tốt hơn nữa là, vật phẩm là đế giày.

Thậm chí tốt hơn nữa, đế giày được chọn từ nhóm bao gồm đế trong, đế giữa hoặc đế ngoài.

### Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ sau đây nhằm mục đích minh họa sáng chế, tuy nhiên về bản chất không làm giới hạn sáng chế.

#### 1. Hợp phần được thử nghiệm

Hợp phần sau đây được tạo ra từ các thành phần được chỉ ra trong bảng 1 dưới đây. Lượng copolyme etylen/vinyl axetat (EVA) được chỉ ra theo đơn vị phần trên 100 phần (phr)

|              | A         | B         | C         | D         |
|--------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Luperox® F   | 0,4 phr   | 0,48 phr  | 0,56 phr  | 0,72 phr  |
| Luperox® 231 | 1,28 phr  | 0,96 phr  | 0,64 phr  | -         |
| OH-tempo     | 0,128 phr | 0,096 phr | 0,064 phr | 0,064 phr |

Luperox® F = 1,3-1,4-bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzen

Luperox® 231 = 1,1-di(t-butylperoxy)-3,3,5-trimethylxyclohexan

OH-tempo = 4-hydroxy-2,2,6,6-tetrametyl-1-piperidinyloxy

Hợp phần được tạo ra theo cách đó trong máy trộn trong Haake ở nhiệt độ 35°C trong khoảng thời gian 15 phút, sử dụng tốc độ khuấy là 50 vòng/phút.

Sau đó, hỗn hợp polyme đi qua máy nghiền đang mở được điều chỉnh đến nhiệt độ 25°C, để tạo ra các tấm có độ dày khoảng 2 mm.

Mẫu có khối lượng từ khoảng 2 gam đến 3 gam của hợp phần nêu trên được đặt lên đĩa của máy đo lưu biến cao su (moving die rheometer - MDR) cung cấp bởi hãng Gotech, máy này có khả năng đo tính lưu hóa của mẫu và bao gồm phần mềm phân tích kết quả. Mỗi mẫu được đặt lên khoang được kiểm soát bởi nhiệt độ nằm giữa hai khuôn, khuôn thấp hơn dao động để tác dụng một lực tuần hoàn hoặc lực căng lên

mẫu, trong khi khuôn trên được nối với cảm biến momen xoắn để đo đáp ứng của mẫu với lực căng.

Độ cứng được ghi lại liên tiếp dưới dạng hàm của thời gian. Độ cứng của mẫu tăng theo cấp độ quá trình lưu hóa xảy ra.

Thiết bị có khả năng cung cấp các giá trị của ML được tính toán (momen xoắn tối thiểu), MH (momen xoắn tối đa) và T90 (thời gian để đạt 90% tổng mật độ liên kết ngang), không kể đến với các giá trị khác, như được định nghĩa trong các tiêu chuẩn quốc tế (ASTM D5289 và ISO 6502).

Mật độ liên kết ngang được xác định trực tiếp bởi sự chênh lệch giữa momen xoắn tối đa MH và momen xoắn tối thiểu ML và được thể hiện theo đơn vị dN.m.

Máy đo lưu biến MDR được khởi động ở nhiệt độ 180°C và 185°C với biên độ giao động (độ căng) là 0,5° tác dụng lên mẫu trong khoảng thời gian 30 phút.

## 2. Kết quả

Do đó, mật độ liên kết ngang và tốc độ liên kết ngang của các hợp phần khác nhau được đánh giá. Kết quả được thể hiện trên bảng 2 dưới đây:

|            | MH<br>(dN.m) | ML<br>(dN.m) | MH-ML<br>(dN.m) | T90<br>(phút:s) |
|------------|--------------|--------------|-----------------|-----------------|
| Hợp phần A | 3,34         | 0,33         | 3,01            | 5:48            |
| Hợp phần B | 3,32         | 0,30         | 3,02            | 6:09            |
| Hợp phần C | 3,33         | 0,29         | 3,04            | 6:27            |
| Hợp phần D | 3,36         | 0,25         | 3,11            | 7:07            |

Để giảm thiểu, hoặc thậm chí loại bỏ các vấn đề liên quan đến nghẽn khuôn sản xuất, điều quan trọng là tăng tốc độ liên kết ngang của polyme trong khi duy trì mật độ liên kết ngang tương tự (MH-ML).

Hợp phần A, B và C theo sáng chế có thể làm giảm thời gian liên kết ngang (T90) so với hợp phần so sánh D chỉ chứa sản phẩm Luperox® F, trong khi tạo ra mật độ liên kết ngang tương tự.

Nói cách khác, hỗn hợp các peroxit hữu cơ theo sáng chế có thể tạo ra sự liên kết ngang nhanh hơn trong quá trình liên kết ngang (T90), trong khi duy trì mật độ liên kết ngang (MH-ML) tương tự với hợp phần chứa Luperox® F làm chất liên kết ngang.

## YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Hợp phần chứa ít nhất là hỗn hợp các peroxit hữu cơ chứa 1,3-1,4-bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzen và ít nhất là peroxit hữu cơ thứ hai có nhiệt độ chu kỳ bán hủy trong một phút nằm trong khoảng nhiệt độ từ 130°C đến 170°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 135°C đến 165°C và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 142°C đến 160°C.
2. Hợp phần theo điểm 1, khác biệt ở chỗ peroxit hữu cơ thứ hai được chọn từ nhóm bao gồm dialkyl peroxit, aryl peroxit, peroxyeste, monoperoxyacbonat, diaxyl peroxit, diperoxyketal, hemiperketal peroxit, peroxit vòng và hỗn hợp của chúng và tốt hơn là diperoxyketal.
3. Hợp phần theo điểm 1 hoặc điểm 2, khác biệt ở chỗ peroxit hữu cơ thứ hai được chọn từ nhóm bao gồm 1,1'-di-(t-butylperoxy)-3,3,5-trimethylxyclohexan, 1,1-di-(t-amylperoxy)-3,3,5-trimethylxyclohexan, 1-1-di-(tert-butylperoxy)xyclohexan, 2,2-di-(tert-amylperoxy)butan, 2,2-di-(tert-butylperoxy)butan và hỗn hợp của chúng, và tốt hơn là 1,1'-di-(t-butylperoxy)-3,3,5-trimethylxyclohexan.
4. Hợp phần theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, khác biệt ở chỗ tỷ lệ khối lượng giữa peroxit hữu cơ thứ hai và 1,3-1,4-bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzen là lớn hơn hoặc bằng 0,25, tốt hơn là lớn hơn 0,4 và thậm chí tốt hơn nữa là thay đổi trong khoảng từ 0,4 đến 1,5.
5. Hợp phần theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, khác biệt ở chỗ tỷ lệ khối lượng giữa peroxit hữu cơ thứ hai và 1,3-1,4-bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzen là nhỏ hơn hoặc bằng 2, tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 1,5.
6. Hợp phần theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, khác biệt ở chỗ hợp phần này chứa thêm ít nhất một nitroxit, tốt hơn là được chọn từ nhóm bao gồm 2,2,6,6-tetrametyl-1-piperidinyloxy, 4-hydroxy-2,2,6,6-tetrametyl-1-piperidinyloxy, 4-metoxi-2,2,6,6-tetrametyl-1-piperidinyloxy, 4-oxo-2,2,6,6-tetrametyl-1-piperidinyloxy, 2,2,5,5-tetrametyl-1-pyrolidinyloxy, bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetrametyl-piperidin-4-yl) sebacat, 4,4'-[(1,10-dioxi-1,10-decandiyl)bis(oxy)]bis[2,2,6,6-tetrametyl-1-piperidinyloxy], 2,2,6,6-tetrametyl-4-hydroxypiperidin-1-oxyl monophosphonat và 3-carboxy-2,2,5,5-

tetramethylpyrolidinyloxy, tốt hơn nữa là 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (OH-Tempo) hoặc 4,4'-[(1,10-dioxo-1,10-decandiyl)bis(oxy)]bis[2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy], tốt hơn là 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (OH-Tempo).

7. Hợp phần theo điểm 6, khác biệt ở chỗ tỷ lệ khối lượng giữa peroxit hữu cơ thứ hai và nitroxit là lớn hơn hoặc bằng 1, tốt hơn là thay đổi trong khoảng từ 1 đến 50, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 5 đến 20 và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 8 đến 13.

8. Hợp phần theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, khác biệt ở chỗ hợp phần này chứa thêm một hoặc nhiều polyme có thể liên kết ngang, tốt hơn là được chọn từ nhóm bao gồm polyme dẻo nhiệt, polyme đàn hồi và hỗn hợp của chúng.

9. Hợp phần theo điểm 8, khác biệt ở chỗ (các) polyme có thể liên kết ngang hoặc được chọn từ nhóm bao gồm polyetylen mạch thẳng có mật độ thấp, polyetylen mật độ thấp (LDPE), polyetylen mật độ cao (HDPE), polyetylen clo hóa, terpolyme etylen/propylen/dien (EPDM), copolyme của etylen và vinyl axetat (EVA), copolyme etylen/propylen, cao su silicon, cao su tự nhiên (NR), polyisopren (IR), polybutadien (BR), copolyme acrylonitril/butadien (NBR), copolyme styren/butadien (SBR), polyetylen closulfonat hóa hoặc chất đàn hồi chứa flo, copolyme của etylen methyl (met)acrylat, copolyme của etylen và glycidyl metacrylat và hỗn hợp của chúng, tốt hơn là hoặc được chọn từ nhóm bao gồm polyetylen, copolyme của etylen và vinyl axetat (EVA) và hỗn hợp của chúng, tốt hơn là copolyme của etylen và vinyl axetat (EVA).

10. Hợp phần theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, khác biệt ở chỗ hợp phần này chứa thêm một hoặc nhiều chất độn gia cường được chọn từ nhóm bao gồm silic oxit, canxi cacbonat, cao lanh và hỗn hợp của chúng, tốt hơn là cao lanh hoặc hỗn hợp của canxi cacbonat và silic oxit, tốt hơn nữa là cao lanh.

11. Quy trình sản xuất toàn bộ hoặc một phần của vật phẩm, trong đó quy trình này bao gồm bước liên kết ngang hợp phần theo một trong số các điểm 8 và điểm 9.

12. Vật phẩm hoặc một phần của vật phẩm thu được bằng quy trình theo điểm 11.