



(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)



1-0049171

(51)^{2020.01} C08F 210/02

(13) B

(21) 1-2022-02753

(22) 05/10/2020

(86) PCT/IB2020/020058 05/10/2020

(87) WO 2021/064473 08/04/2021

(30) 62/910,620 04/10/2019 US

(45) 25/07/2025 448

(43) 25/11/2022 416A

(73) BRASKEM S.A. (BR)

Rua Eteno, 1561 Complexo Petroquímico de Camaçari 42810-000 Camaçari, Brazil

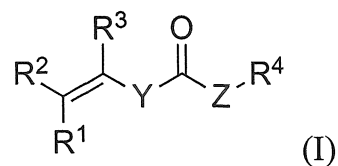
(72) HANLON, Ashley (BR); FERNANDES, Jonas Alves (BR); SOTO OVIEDO, Mauro Alfredo (BR); MOHAMMADI, Hadi (BR); DOMINGUES JUNIOR, Nei Sebastiao (BR); SIMANKE, Adriane Gomes (BR); CANGUSSU, Manoela Ellwanger (BR); BUSCH, Markus (BR); HINTENLANG, Sascha (BR).

(74) Công ty TNHH T&T INVENMARK Sở hữu trí tuệ Quốc tế (T&T INVENMARK CO., LTD.)

(54) CHẾ PHẨM POLYME, PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ, VÀ VẬT DỤNG ĐƯỢC SẢN XUẤT TỪ CHẾ PHẨM POLYME NÀY

(21) 1-2022-02753

(57) Sáng chế đề cập đến chế phẩm polyme có thể bao gồm polyme được điều chế từ etylen, và một hoặc nhiều monome vinyl carbonyl có công thức chung (I):



trong đó R^1 , R^2 và R^3 độc lập được chọn từ nhóm gồm có hydro, halogen, hydroxyl, alkyl, alkyl được thế, alkoxy, alkoxy được thế, alkenyl, alkenyl được thế, alkynyl, alkynyl được thế, aralkyl, (heteroxyclo)alkyl, (heteroaryl)alkyl, (amino)alkyl, (alkylamino)alkyl, (dialkylamino)alkyl, carboxamino(alkyl), (xyano)alkyl, alkoxyalkyl, hydroxyalkyl, heteroalkyl, xycloalkyl được thế, xycloalkoxy được thế, aryl được thế, và các dị vòng được thế; và Y và Z độc lập được chọn từ nhóm gồm có O, $(\text{CR}^{5a}\text{R}^{5b})$, $(\text{CHR}^{6a})\text{-R}^{6b}$, phenylen, CH-OR^7 , và NR^8 , trong đó R^{5a} , R^{5b} , R^{6a} , R^{6b} , và R^8 độc lập được chọn từ nhóm gồm có hydro, halogen, CH_2 , và alkyl, và trong đó R^7 độc lập được chọn từ nhóm gồm có hydro; halogen; hydroxyl; alkyl; ete thẳng; ete vòng; $\text{Si}(\text{R}^9)_3$, trong đó R^9 độc lập được chọn từ nhóm gồm có hydro, halogen, và alkyl; và $(\text{C=O})\text{-R}^{10}$, trong đó R^{10} là alkyl; và R^4 độc lập được chọn từ nhóm gồm có halogen, hydroxyl, alkyl, alkyl được thế, alkoxy, alkoxy được thế, alkenyl, alkenyl được thế, alkynyl, alkynyl được thế, aralkyl, (heteroxyclo)alkyl, (heteroaryl)alkyl, (amino)alkyl, (alkylamino)alkyl, (dialkylamino)alkyl, carboxamino(alkyl), (xyano)alkyl, alkoxyalkyl, hydroxyalkyl, heteroalkyl, xycloalkyl được thế, xycloalkoxy được thế, aryl được thế, và các dị vòng được thế, trong đó chế phẩm polyme có trọng lượng phân tử trung bình số (M_n) nằm trong khoảng từ 5 kDa đến 10.000 kDa thu được bằng GPC.

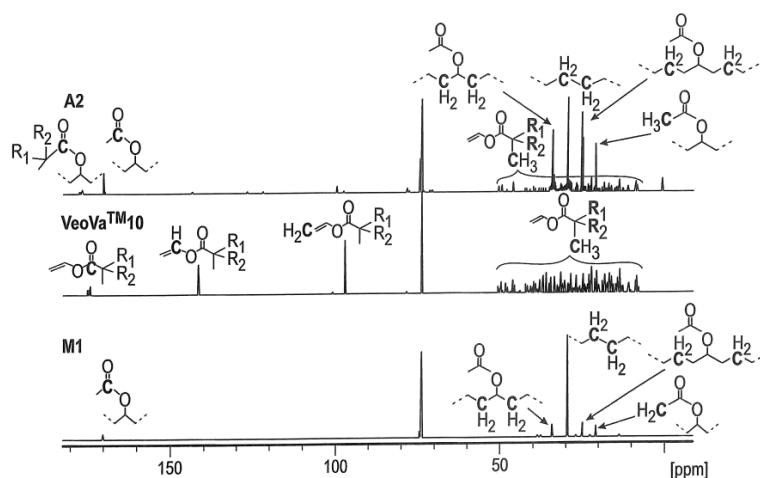


FIG. 1

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập chung đến lĩnh vực chế phẩm polyme. Cụ thể, sáng chế đề cập đến chế phẩm polyme bao gồm polyme được tạo thành từ etylen, và một hoặc nhiều monome carbonyl, và phương pháp điều chế. Ngoài ra, sáng chế cũng đề cập đến vật dụng được sản xuất từ chế phẩm này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

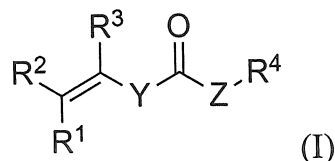
Việc sản xuất vật liệu polyolefin như polyetylen (polyetylen-PE) và polypropylen (polypropylene-PP) là công việc chiếm tỷ trọng sản xuất cao nhất của polyme tổng hợp đã từng được biết đến. Mức độ thành công của vật liệu đạt được là rất lớn do chúng có chi phí sản xuất thấp, hiệu quả năng lượng, mức phát thải khí nhà kính thấp, dễ sản xuất nhiều polyme với đặc tính khác nhau và khả năng xử lý polyme cao. Rất nhiều sản phẩm đã được điều chế từ vật liệu polyolefin bao gồm màng mỏng, sản phẩm đúc, sản phẩm bột xốp, ống dẫn, hàng may mặc và các sản phẩm tương tự. Các sản phẩm này có ưu điểm là tái chế được bằng quy trình nhiệt phân thành khí và dầu hoặc bằng cách đốt cháy thành năng lượng. Các đặc tính vật lý và hoá học của chế phẩm polyolefin có thể biểu hiện các đáp ứng khác nhau phụ thuộc vào nhiều yếu tố chẳng hạn như trọng lượng phân tử, sự phân bố trọng lượng phân tử, hàm lượng, bản chất và sự phân bố comonome (hoặc các comonome), sự có mặt của các nhánh mạch ngắn và/hoặc mạch dài và sự phân bố của chúng, lịch sử nhiệt và biến dạng và các đặc tính tương tự, mà xác định khả năng áp dụng của chúng trong nhiều ứng dụng. Để làm tăng tính ứng dụng của chúng, các polyolefin có thể được điều chế dưới dạng copolyme ngẫu nhiên và copolyme khối với nhiều comonome có thể và dưới dạng hỗn hợp với nhiều chất phụ gia tiềm năng.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Phần bản chất kỹ thuật của sáng chế được cung cấp để giới thiệu một cách chọn lọc các khái niệm mà còn được mô tả trong phần mô tả chi tiết. Phần bản chất này không nhằm mục đích xác định các đặc tính kỹ thuật then chốt hoặc thiết yếu của đối tượng yêu cầu bảo hộ, cũng không giới hạn phạm vi bảo hộ của đối tượng yêu cầu bảo

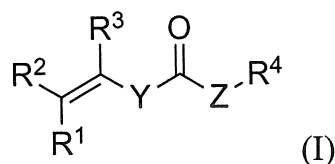
hệ.

Theo một khía cạnh, sáng chế xuất chế phẩm polyme bao gồm polyme được điều chế từ etylen và một hoặc nhiều monome vinyl carbonyl có công thức chung (I):



trong đó R^1 , R^2 và R^3 độc lập được chọn từ nhóm gồm có hydro, halogen, hydroxyl, alkyl, alkyl được thế, alkoxy, alkoxy được thế, alkenyl, alkenyl được thế, alkynyl, alkynyl được thế, aralkyl, (heteroxyclo)alkyl, (heteroaryl)alkyl, (amino)alkyl, (alkylamino)alkyl, (dialkylamino)alkyl, carboxamino(alkyl), (xyano)alkyl, alkoxyalkyl, hydroxyalkyl, heteroalkyl, xycloalkyl được thế, xycloalkoxy được thế, aryl được thế, và các dị vòng được thế; và Y và Z độc lập được chọn từ nhóm gồm có O, $(\text{CR}^{5a}\text{R}^{5b})$, $(\text{CHR}^{6a})\text{---}\text{R}^{6b}$, phenylen, CH-OR^7 , và NR^8 , trong đó R^{5a} , R^{5b} , R^{6a} , R^{6b} , và R^8 độc lập được chọn từ nhóm gồm có hydro, halogen, CH_2 , và alkyl, và trong đó R^7 độc lập được chọn từ nhóm gồm có hydro; halogen; hydroxyl; alkyl; ete thẳng; ete vòng; $\text{Si}(\text{R}^9)_3$, trong đó R^9 độc lập được chọn từ nhóm gồm có hydro, halogen, và alkyl; và $(\text{C=O})\text{---}\text{R}^{10}$, trong đó R^{10} là alkyl; và R^4 độc lập được chọn từ nhóm gồm có halogen, hydroxyl, alkyl, alkyl được thế, alkoxy, alkoxy được thế, alkenyl, alkenyl được thế, alkynyl, alkynyl được thế, aralkyl, (heteroxyclo)alkyl, (heteroaryl)alkyl, (amino)alkyl, (alkylamino)alkyl, (dialkylamino)alkyl, carboxamino(alkyl), (xyano)alkyl, alkoxyalkyl, hydroxyalkyl, heteroalkyl, xycloalkyl được thế, xycloalkoxy được thế, aryl được thế, và các dị vòng được thế, và trong đó chế phẩm polyme có trọng lượng phân tử trung bình số (M_n) nằm trong khoảng từ 5 kDa đến 10.000 kDa thu được bằng sắc ký thẩm gel (GPC).

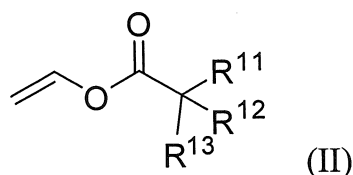
Theo một khía cạnh, các phương án được bộc lộ ở đây đề xuất chế phẩm polyme, mà bao gồm polyme được điều chế từ etylen, và một hoặc nhiều monome vinyl carbonyl có công thức chung (I):



trong đó R^1 , R^2 và R^3 độc lập được chọn từ nhóm gồm có hydro, halogen, hydroxyl, alkyl, alkyl được thế, alkoxy, alkoxy được thế, alkenyl, alkenyl được thế,

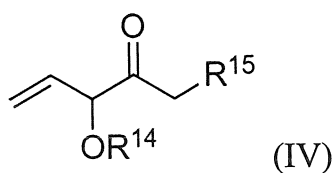
alkynyl, alkynyl được thế, aralkyl, (heteroxyclo)alkyl, (heteroaryl)alkyl, (amino)alkyl, (alkylamino)alkyl, (dialkylamino)alkyl, carboxamino(alkyl), (xyano)alkyl, alkoxyalkyl, hydroxyalkyl, heteroalkyl, xycloalkyl được thế, xycloalkoxy được thế, aryl được thế, và các dị vòng được thế; và Y và Z độc lập được chọn từ nhóm gồm có O, $(CR^{5a}R^{5b})$, $(CHR^{6a})-R^{6b}$, phenylen, $CH-OR^7$, và NR^8 , trong đó R^{5a} , R^{5b} , R^{6a} , R^{6b} , và R^8 độc lập được chọn từ nhóm gồm có hydro, halogen, CH_2 , và alkyl, và trong đó R^7 độc lập được chọn từ nhóm gồm có hydro; halogen; hydroxyl; alkyl; ete thẳng; ete vòng; $Si(R^9)_3$, trong đó R^9 độc lập được chọn từ nhóm gồm có hydro, halogen, và alkyl; và $(C=O)-R^{10}$, trong đó R^{10} là alkyl; và R^4 độc lập được chọn từ nhóm gồm có halogen, hydroxyl, alkyl, alkyl được thế, alkoxy, alkoxy được thế, alkenyl, alkenyl được thế, alkynyl, alkynyl được thế, aralkyl, (heteroxyclo)alkyl, (heteroaryl)alkyl, (amino)alkyl, (alkylamino)alkyl, (dialkylamino)alkyl, carboxamino(alkyl), (xyano)alkyl, alkoxyalkyl, hydroxyalkyl, heteroalkyl, xycloalkyl được thế, xycloalkoxy được thế, aryl được thế, và các dị vòng được thế, và trong đó khi Y là O, số lượng cacbon kết hợp của Z và R^4 nhỏ hơn 8 hoặc nhỏ hơn 9.

Theo khía cạnh khác nữa, các phương án được bộc lộ ở đây đề xuất chế phẩm polyme, mà bao gồm polyme được điều chế từ etylen, và một hoặc nhiều monome vinyl carbonyl có công thức chung (II):



trong đó R^{11} , R^{12} , và R^{13} có số lượng cacbon kết hợp nằm trong khoảng từ C3 đến C20 và chế phẩm polyme có trọng lượng phân tử trung bình số (M_n) nằm trong khoảng từ 5 kDa đến 10.000 kDa thu được bằng GPC.

Theo khía cạnh khác nữa, các phương án được bộc lộ ở đây đề xuất chế phẩm polyme, mà bao gồm: polyme được điều chế từ etylen, và một hoặc nhiều monome vinyl carbonyl có công thức chung (IV):



trong đó R^{14} và R^{15} được độc lập chọn từ nhóm gồm có hydro, halogen, hydroxyl, alkyl, alkyl được thế, alkoxy, alkoxy được thế, alkenyl, alkenyl được thế,

alkynyl, alkynyl được thế, aralkyl, (heteroxyclo)alkyl, (heteroaryl)alkyl, (amino)alkyl, (alkylamino)alkyl, (dialkylamino)alkyl, carboxamino(alkyl), (xyano)alkyl, alkoxyalkyl, hydroxyalkyl, heteroalkyl, xycloalkyl được thế, xycloalkoxy được thế, aryl được thế, các dị vòng được thế, và $\text{Si}(\text{R}^9)_3$, trong đó R^9 được độc lập chọn từ nhóm gồm có hydro, halogen, và alkyl; ete thẳng; ete vòng.

Theo khía cạnh khác nữa, các phương án được bộc lộ ở đây đề xuất vật dụng được sản xuất từ chế phẩm polyme có đặc tính được mô tả ở trên.

Theo khía cạnh khác nữa, các phương án được bộc lộ ở đây đề xuất phương pháp điều chế chế phẩm polyme mà bao gồm bổ sung vào thiết bị phản ứng etylen và một hoặc nhiều monome vinyl carbonyl có các công thức cấu tạo chung (I)-(IV) được thảo luận ở trên.

Các khác cạnh khác và các ưu điểm khác của sáng chế sẽ trở nên rõ ràng hơn khi đọc phần mô tả sau đây và các điểm yêu cầu bảo hộ kèm theo.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 thể hiện phổ ^{13}C NMR của một số mẫu theo các phương án của sáng chế.

Fig.2 thể hiện phổ ^1H NMR của một số mẫu theo các phương án của sáng chế.

Fig.3 thể hiện phổ ^{13}C NMR của một số mẫu theo các phương án của sáng chế.

Fig.4 thể hiện phổ ^1H NMR của một số mẫu theo các phương án của sáng chế.

Fig.5 là hình vẽ dưới dạng đồ thị thể hiện sắc phổ của phép sắc ký thẩm gel (gel permeation chromatography - GPC) thu được của một số mẫu theo các phương án của sáng chế.

Các hình vẽ Fig.6A đến Fig.6C là hình vẽ dưới dạng đồ thị thể hiện sắc phổ của phép sắc ký lỏng hai chiều (two-dimensional liquid chromatography - 2D-LC) của một số mẫu theo các phương án của sáng chế.

Các hình vẽ Fig.7A đến Fig.7C là hình vẽ mô tả dưới dạng biểu đồ phổ của phép đo nhiệt lượng quét vi phân (differential scanning calorimeter - DSC) của một số mẫu theo các phương án của sáng chế.

Các hình vẽ Fig.8A đến Fig.8B là hình vẽ dưới dạng đồ thị thể hiện các kết quả của phép phân tích cơ động lực (dynamic mechanical analysis - DMA) của một số mẫu theo các phương án của sáng chế.

Các hình vẽ Fig.9A đến Fig.9B là hình vẽ mô tả dưới dạng biểu đồ của nhiệt độ

của phép phân tích nhiệt trọng (thermal gravimetric analysis - TGA) của một số mẫu theo các phương án của sáng chế.

Các hình vẽ Fig.10A đến Fig.10B là hình vẽ dưới dạng đồ thị thể hiện các kết quả phép tự nhân hóa và nối ghép liên tiếp (successive self-nucleation and annealing - SSA) của một số mẫu theo các phương án của sáng chế.

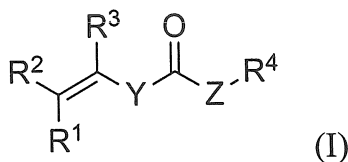
Mô tả chi tiết sáng chế

Theo một khía cạnh, sáng chế đề cập đến chế phẩm polyme chứa các copolyme được điều chế từ etylen và một hoặc nhiều vinyl carbonyl và/hoặc monome dien. Theo một hoặc nhiều phương án, chế phẩm polyme có thể được điều chế từ phản ứng của etylen và một hoặc nhiều este vinyl phân nhánh và/hoặc monome dien mà cải biến các đặc tính khác nhau của copolyme tạo thành bao gồm độ kết tinh, độ cứng, nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ chuyển tiếp thủy tinh, trong số các đặc tính khác.

Chế phẩm polyme theo sáng chế có thể bao gồm các copolyme hợp chất các tỷ lệ khác nhau của etylen và một hoặc nhiều este vinyl và/hoặc monome dien bao gồm một hoặc nhiều este vinyl phân nhánh. Theo một số phương án, chế phẩm polyme có thể được điều chế bằng cách cho etylen phản ứng với este vinyl phân nhánh với sự có mặt của các comonome bổ sung và một hoặc nhiều chất khơi mào gốc để tạo thành copolyme. Theo các phương án khác, các terpolyme có thể được điều chế bằng cách cho etylen phản ứng với comonome thứ nhất để tạo thành nhựa polyme hoặc tiền chất của polyme, sau đó sản phẩm này được cho phản ứng với comonome thứ hai để tạo thành chế phẩm polyme cuối cùng, trong đó comonome thứ nhất và thứ hai có thể được bổ sung vào cùng một thiết bị phản ứng hoặc trong các thiết bị phản ứng khác nhau. Theo một hoặc nhiều phương án, các copolyme có thể được điều chế bằng cách cho etylen phản ứng với một hoặc nhiều comonome ở một hoặc nhiều giai đoạn phản ứng polyme hoá để thu được các vi cấu trúc đơn vị lặp lại khác nhau. Theo một hoặc nhiều phương án, chế phẩm polyme bao gồm các polyme được điều chế từ các monome thu được từ các nguồn dầu mỏ và/hoặc nguồn có thể tái tạo được.

Các monome vinyl carbonyl

Theo một hoặc nhiều phương án, các monome vinyl carbonyl có thể được mô tả bằng công thức chung (I):

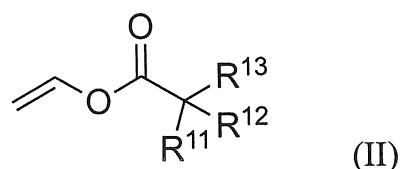


trong đó R^1 , R^2 và R^3 độc lập được chọn từ nhóm gồm có hydro, halogen, hydroxyl, alkyl, alkyl được thế, alkoxy, alkoxy được thế, alkenyl, alkenyl được thế, alkynyl, alkynyl được thế, aralkyl, (heteroxyclo)alkyl, (heteroaryl)alkyl, (amino)alkyl, (alkylamino)alkyl, (dialkylamino)alkyl, carboxamino(alkyl), (xyano)alkyl, alkoxyalkyl, hydroxyalkyl, heteroalkyl, xycloalkyl được thế, xycloalkoxy được thế, aryl được thế, và các dị vòng được thế; và Y và Z độc lập được chọn từ nhóm gồm có O, $(\text{CR}^{5a}\text{R}^{5b})$, $(\text{CHR}^{6a})\text{-R}^{6b}$, phenylen, CH-OR^7 , và NR^8 , trong đó R^{5a} , R^{5b} , R^{6a} , R^{6b} , và R^8 độc lập được chọn từ nhóm gồm có hydro, halogen, CH_2 , và alkyl, và trong đó R^7 độc lập được chọn từ nhóm gồm có hydro; halogen; hydroxyl; alkyl; ete thẳng; ete vòng; $\text{Si}(\text{R}^9)_3$, trong đó R^9 độc lập được chọn từ nhóm gồm có hydro, halogen, và alkyl; và $(\text{C=O})\text{-R}^{10}$, trong đó R^{10} là alkyl; và R^4 độc lập được chọn từ nhóm gồm có halogen, hydroxyl, alkyl, alkyl được thế, alkoxy, alkoxy được thế, alkenyl, alkenyl được thế, alkynyl, alkynyl được thế, aralkyl, (heteroxyclo)alkyl, (heteroaryl)alkyl, (amino)alkyl, (alkylamino)alkyl, (dialkylamino)alkyl, carboxamino(alkyl), (xyano)alkyl, alkoxyalkyl, hydroxyalkyl, heteroalkyl, xycloalkyl được thế, xycloalkoxy được thế, aryl được thế, và các dị vòng được thế. Theo một hoặc nhiều phương án, số lượng nguyên tử cacbon trong Z và R^4 có thể nằm trong khoảng từ giới hạn dưới là 2, 3 hoặc 4 và giới hạn trên là 12, 16, 20 hoặc 24, trong đó giới hạn dưới bất kỳ có thể được sử dụng kết hợp với giới hạn trên bất kỳ. Theo một hoặc nhiều phương án, chế phẩm polyme có thể bao gồm các polyme được điều chế từ các monome có nguồn gốc từ dầu mỏ và/hoặc các nguồn tái tạo được. Theo một số phương án, các chế phẩm polyme có thể bao gồm hai hoặc nhiều monome vinyl carbonyl, bao gồm hỗn hợp của các đồng phân.

Theo một hoặc nhiều phương án, các monome vinyl carbonyl có thể bao gồm các este vinyl được điều chế từ rượu vinylic và axit cacboxylic, chẳng hạn như vinyl axetat, vinyl propanoat, vinyl butanoat, vinyl pentanoat, vinyl hexanoat, vinyl 2-metyl butanoat, vinyl 3-ethylpentanoat, vinyl 3-ethylhexanoat, và các hợp chất tương tự. Theo một hoặc nhiều phương án, khi Y là O trong công thức (I) ở trên, Z và R^4 có thể được chọn từ các loại ở trên để có tổng số cacbon kết hợp nhỏ hơn 8 hoặc nhỏ hơn 9 (đặc biệt, để tránh việc tạo ra các nhóm neodecanoat và/hoặc neononoat) khi M_n nhỏ hơn 5

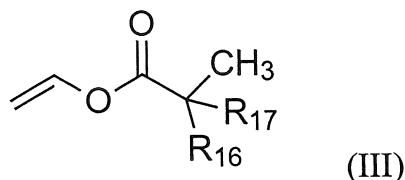
kDa. Theo một hoặc nhiều phương án, các chế phẩm polyme có thể bao gồm polyme được điều chế từ monome có nguồn gốc từ dầu mỏ và/hoặc các nguồn tái tạo được.

Theo một hoặc nhiều phương án, các monome vinyl carbonyl có thể bao gồm các este vinyl phân nhánh, mà có thể bao gồm các este vinyl phân nhánh được điều chế từ hỗn hợp chất đồng phân của các axit alkyl phân nhánh. Vinyl este phân nhánh theo sáng chế có thể có công thức hoá học chung (II):



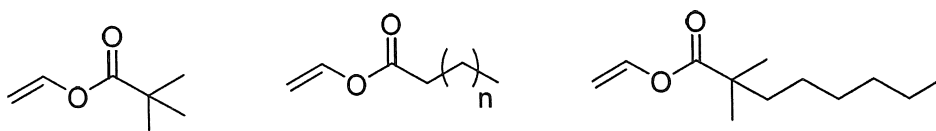
trong đó R^{11} , R^{12} , và R^{13} có số lượng nguyên tử cacbon kết hợp nằm trong khoảng từ 3 đến 20 nguyên tử cacbon. Theo một số phương án, tất cả R^{11} , R^{12} , và R^{13} có thể là các mạch alkyl có mức độ phân nhánh khác nhau theo một số phương án, hoặc mỗi R^{11} , R^{12} , và R^{13} độc lập được chọn từ nhóm gồm có hydro, alkyl, hoặc aryl theo một số phương án.

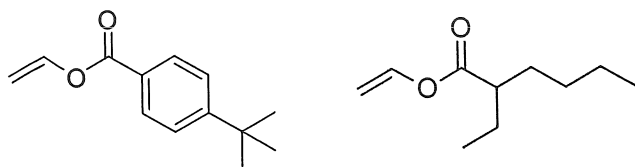
Theo một hoặc nhiều phương án, các monome vinyl carbonyl có thể bao gồm các vinyl este phân nhánh có công thức hoá học chung (III):



trong đó R^{16} và R^{17} có số lượng cacbon kết hợp bằng 6 hoặc 7 và chế phẩm polyme có trọng lượng phân tử trung bình số (M_n) nằm trong khoảng từ 5 kDa đến 1000 kDa thu được bằng GPC. Theo một hoặc nhiều phương án, R^{16} và R^{17} có thể có số lượng cacbon kết hợp bằng nhỏ hơn 6 hoặc lớn hơn 7, và chế phẩm polyme có thể có M_n lên tới 2000 kDa hoặc 10000kDa. Nghĩa là, khi M_n nhỏ hơn 5 kDa, R^{16} và R^{17} có thể có số lượng cacbon kết hợp bằng nhỏ hơn 6 hoặc lớn hơn 7, nhưng nếu M_n lớn hơn 5 kDa, R^{16} và R^{17} có thể bao gồm số lượng cacbon kết hợp bằng 6 hoặc 7.

Ví dụ về vinyl este phân nhánh có thể bao gồm các monome có công thức hoá học dưới đây, kể cả các dẫn xuất của chúng:

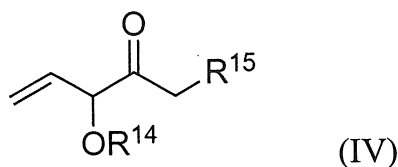




Theo một hoặc nhiều phương án, chế phẩm polyme có thể bao gồm các polyme được điều chế từ các monome thu được từ các nguồn dầu mỏ và/hoặc nguồn tái tạo được.

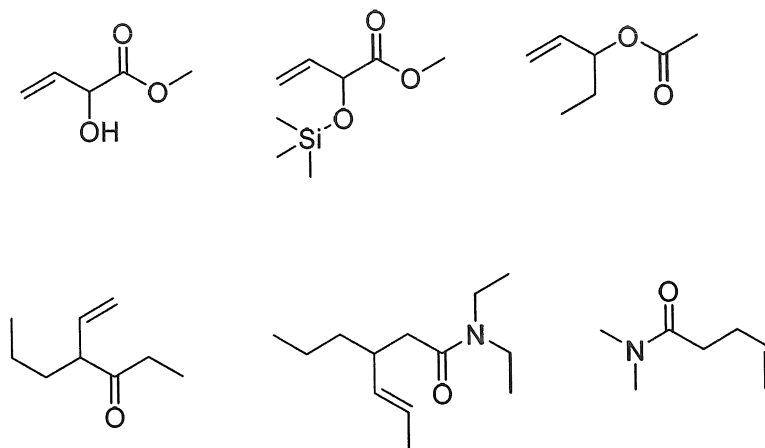
Theo một hoặc nhiều phương án, vinyl este phân nhánh có thể bao gồm các monome và hỗn hợp comonome chứa vinyl este của axit neononanoic, axit neodecanoic và axit tương tự. Theo một số phương án, vinyl este phân nhánh có thể bao gồm các axit carboxylic bậc ba của dãy axit VersaticTM, bao gồm axit VersaticTM EH, axit VersaticTM 9 và axit VersaticTM 10 được điều chế bằng quy trình tổng hợp K^oCh, có bán sẵn trên thị trường từ công ty hoá chất HexionTM. Theo một hoặc nhiều phương án, chế phẩm polyme có thể bao gồm các polyme được điều chế từ các monome thu được từ các nguồn dầu mỏ và/hoặc nguồn tái tạo được.

Theo một hoặc nhiều phương án, các monome vinyl carbonyl có thể có công thức hóa học chung (IV):



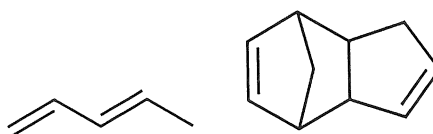
trong đó R¹⁴ và R¹⁵ được độc lập chọn từ nhóm gồm có hydro, halogen, hydroxyl, alkyl, alkyl được thế, alkoxy, alkoxy được thế, alkenyl, alkenyl được thế, alkynyl, alkynyl được thế, aralkyl, (heteroxyclo)alkyl, (heteroaryl)alkyl, (amino)alkyl, (alkylamino)alkyl, (dialkylamino)alkyl, carboxamino(alkyl), (xyano)alkyl, alkoxyalkyl, hydroxyalkyl, heteroalkyl, xycloalkyl được thế, xycloalkoxy được thế, aryl được thế, các dị vòng được thế, và Si(R⁹)₃, trong đó R⁹ được độc lập chọn từ nhóm gồm có hydro, halogen, và alkyl; ete thẳng; ete vòng. Theo một hoặc nhiều phương án các monome vinyl carbonyl có thể bao gồm các alkyl vinyl glycolat chẳng hạn như metyl vinyl glycolat, etyl vinyl glycolat, và các hợp chất tương tự.

Ví dụ về các monome vinyl carbonyl khác có công thức (I) và (IV) cũng bao gồm các monome có các cấu trúc hóa học sau đây, kể cả các dẫn xuất của chúng:



Các monome dien

Theo một hoặc nhiều phương án, các chế phẩm polyme có thể tùy ý bao gồm monome dien với etylen và một hoặc nhiều monome vinyl carbonyl được thảo luận ở trên. Theo một số phương án, các dien monome có thể bao gồm các monome có các cấu trúc hóa học như được thể hiện bên dưới, kể cả các dẫn xuất của chúng:



để cải biến các đặc tính khác nhau của polyme.

Chế phẩm polyme theo sáng chế có thể bao gồm tỷ lệ phần trăm theo trọng lượng của etylen đo được bằng cộng hưởng từ hạt nhân proton (^1H NMR) và cộng hưởng từ hạt nhân cacbon 13 (^{13}C NMR) mà nằm trong khoảng từ giới hạn dưới được chọn từ một trong số 0,1% trọng lượng, 0,5% trọng lượng, 1% trọng lượng và 5% trọng lượng, đến giới hạn trên được chọn từ một trong số 90% trọng lượng, 95% trọng lượng, 99,9% trọng lượng, và 99,99% trọng lượng trong đó giới hạn dưới bất kỳ có thể được ghép cặp với giới hạn trên bất kỳ.

Theo một số phương án, chế phẩm polyme theo sáng chế tùy ý có thể bao gồm tỷ lệ phần trăm theo trọng lượng của vinyl axetat đo được bằng ^1H NMR và ^{13}C NMR mà nằm trong khoảng từ giới hạn dưới được chọn từ một trong số 00,01% trọng lượng, 0,1% trọng lượng, 0,5% trọng lượng, 1% trọng lượng, 5% trọng lượng, 10% trọng lượng, 20% trọng lượng và 30% trọng lượng đến giới hạn trên được chọn từ 60% trọng lượng, 70% trọng lượng, 80% trọng lượng và 90% trọng lượng trong đó giới hạn dưới bất kỳ có thể được ghép cặp với giới hạn trên bất kỳ.

Các chế phẩm polyme theo sáng chế có thể bao gồm phần trăm khối lượng của vinyl cacbonyl monome (trừ vinyl axetat) được đo bằng ^1H NMR và ^{13}C NMR nằm trong khoảng từ giới hạn dưới được chọn từ một trong số 0,01% trọng lượng, 0,1% trọng lượng, 0,5% trọng lượng, 1% trọng lượng, 5% trọng lượng, 10% trọng lượng, 20% trọng lượng và 30% trọng lượng đến giới hạn trên được chọn từ 60% trọng lượng, 70% trọng lượng, 80% trọng lượng và 90% trọng lượng trong đó giới hạn dưới bất kỳ có thể được ghép cặp với giới hạn trên bất kỳ.

Các chế phẩm polyme theo sáng chế có thể tùy ý bao gồm phần trăm trọng lượng của monome dien được đo bằng ^1H NMR và ^{13}C NMR nằm trong khoảng từ giới hạn dưới được chọn từ một trong số 0,01% trọng lượng, 0,1% trọng lượng, 0,5% trọng lượng, 1% trọng lượng, 5% trọng lượng, 10% trọng lượng, 15% trọng lượng và 20% trọng lượng đến giới hạn trên được chọn từ 30% trọng lượng, 35% trọng lượng, 40% trọng lượng và 50% trọng lượng trong đó giới hạn dưới bất kỳ có thể được ghép cặp với giới hạn trên bất kỳ.

Chế phẩm polyme theo sáng chế có thể có trọng lượng phân tử trung bình số (M_n) tính theo kilodalton (kDa) đo được bằng phép sắc ký thẩm gel (GPC) nằm trong khoảng từ giới hạn dưới được chọn từ một trong số 1 kDa, 5 kDa, 10 kDa, 20 kDa, và 40 kDa đến giới hạn trên được chọn từ một trong số 100 kDa, 300 kDa, 500 kDa, 1000 kDa, 2000 kDa, 5000 kDa, hoặc 10.000 kDa, trong đó giới hạn dưới bất kỳ có thể được ghép cặp với giới hạn trên bất kỳ.

Các chế phẩm polyme theo sáng chế có thể có trọng lượng phân tử trung bình lượng (M_w) tính theo kilodalton (kDa) đo được bằng phép sắc ký thẩm gel (GPC) của chế phẩm polyme nằm trong khoảng từ giới hạn dưới được chọn từ một trong số 1 kDa, 5 kDa, 10 kDa, 15 kDa và 20 kDa đến giới hạn trên được chọn từ một trong số 40 kDa, 50 kDa, 100 kDa, 200 kDa, 300 kDa, 500 kDa, 1000 kDa, 5000 kDa, 10.000 kDa và 20000 kDa trong đó giới hạn dưới bất kỳ có thể được ghép cặp với giới hạn trên bất kỳ.

Các chế phẩm polyme theo sáng chế có thể có phân bố trọng lượng phân tử (MWD, thu được từ tỷ lệ giữa M_w và M_n) được đo bằng GPC có giới hạn dưới bất kỳ trong số 1, 2, 5 hoặc 10 và giới hạn trên bất kỳ trong số 20, 30, 40, 50, hoặc 60, trong đó giới hạn dưới bất kỳ có thể được ghép cặp với giới hạn trên bất kỳ.

Chất khơi mào polyme hoá gốc tự do

Chế phẩm polyme theo sáng chế có thể bao gồm một hoặc nhiều chất khơi mào quá trình polyme hoá gốc mà có khả năng tạo ra các gốc tự do mà khơi mào quá trình polyme hoá chuỗi của các comonome và tiền chất của polyme trong hỗn hợp chất phản ứng. Theo một hoặc nhiều phương án, các chất khơi mào gốc có thể bao gồm các loại hoá chất mà phân hủy để giải phóng các gốc tự do tự phát hoặc dưới sự kích thích bởi nhiệt độ, độ pH hoặc tác nhân kích khởi khác.

Theo một hoặc nhiều phương án, các chất khơi mào gốc có thể bao gồm các peroxit và các peroxit hai chức như benzoyl peroxit; dicumyl peroxit; di-tert-butyl peroxit; tert-butyl cumyl peroxit; t-butyl-peroxy-2-etyl-hexanoat; tert-butyl peroxy-pivalat; tertiary butyl peroxyneodecanoat; t-butyl-peroxy-benzoat; t-butyl-peroxy-2-etyl-hexanoat; tert-butyl 3,5,5-trimetylhexanoat peroxit; tert-butyl peroxybenzoat; 2-etylhexyl carbonat tert-butyl peroxit; 2,5-dimetyl-2,5-di (tert-butylperoxit) hexan; 1,1-di (tert-butylperoxit)-3,3,5-trimetylxcyclohexan; 2,5-dimetyl-2,5-di(tert-butylperoxit) hexyn-3; 3,3,5,7,7-pentametyl-1,2,4-trioxepan; butyl 4,4-di (tert-butylperoxit) valerat; di(2,4-diclobenzoyl) peroxit; di(4-metylbenzoyl) peroxit; peroxit di(tert-butylperoxyisopropyl) benzen; và các chất tương tự.

Các chất khơi mào gốc có thể bao gồm benzoyl peroxit, 2,5-di(cumylperoxy)-2,5-dimetyl hexan, 2,5-di(cumylperoxy)-2,5-dimetyl hexyn-3,4-metyl-4-(t-butylperoxy)-2-pentanol, 4-metyl-4-(t-amylperoxy)-2-pentanol, 4-metyl-4-(cumylperoxy)-2-pentanol, 4-metyl-4-(t-butylperoxy)-2-pentanon, 4-metyl-4-(t-amylperoxy)-2-pentanon, 4-metyl-4-(cumylperoxy)-2-pentanon, 2,5-dimetyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexan, 2,5-dimetyl-2,5-di(t-amylperoxy)hexan, 2,5-dimetyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexyn-3, 2,5-dimetyl-2,5-di(t-amylperoxy)hexyn-3, 2,5-dimetyl-2-t-butylperoxy-5-hydroperoxyhexan, 2,5-dimetyl-2-cumylperoxy-5-hydroperoxy hexan, 2,5-dimetyl-2-t-amylperoxy-5-hydroperoxyhexan, m/p-alpha, alpha-di[(t-butylperoxy)isopropyl]benzen, 1,3,5-tris(t-butylperoxyisopropyl)benzen, 1,3,5-tris(t-amylperoxyisopropyl)benzen, 1,3,5-tris(cumylperoxyisopropyl)benzen, di[1,3-dimetyl-3-(t-butylperoxy)butyl]carbonat, di[1,3-dimetyl-3-(t-amylperoxy)butyl]carbonat, di[1,3-dimetyl-3-(cumylperoxy)butyl]carbonat, di-t-amyl peroxit, t-amyl cumyl peroxit, t-butyl-isopropenylcumyl peroxit, 2,4,6-tri(butylperoxy)-s-triazin, 1,3,5-tri[1-(t-butylperoxy)-1-metyletyl]benzen, 1,3,5-tri-[(t-butylperoxy)-isopropyl]benzen, 1,3-dimetyl-3-(t-butylperoxy)butanol, 1,3-dimetyl-3-(t-amylperoxy)butanol, di(2-

phenoxyetyl)peroxydicarbonat, di(4-t-butylxyclohexyl)peroxydicarbonat, dimyristyl peroxydicarbonat, dibenzyl peroxydicarbonat, di(isobomyl)peroxydicarbonat, 3-cumylperoxy-1,3-dimetylbutyl methacrylat, 3-t-butylperoxy-1,3-dimetylbutyl methacrylat, 3-t-amylperoxy-1,3-dimetylbutyl methacrylat, tri(1,3-dimetyl-3-t-butylperoxy butyloxy)vinyl silan, 1,3-dimetyl-3-(t-butylperoxy)butyl N-[1-{3-(1-metylethenyl)-phenyl}-1-metyletyl]carbam, 1,3-dimetyl-3-(t-amylperoxy)butyl N-[1-{3(1-metylethenyl)-phenyl}-1-metyletyl]carbam, 1,3-dimetyl-3-(cumylperoxy)butyl N-[1-{3-(1-metylethenyl)-phenyl}-1-metyletyl]carbam, 1,1-di(t-butylperoxy)-3,3,5-trimetylxclohexan, 1,1-di(t-butylperoxy)xclohexan, n-butyl 4,4-di(t-amylperoxy)valerat, etyl 3,3-di(t-butylperoxy)butyrat, 2,2-di(t-amylperoxy)propan, 3,6,6,9,9-pentametyl-3-etoxyabonylmetyl-1,2,4,5-tetraoxaxyclononan, n-butyl-4,4-bis(t-butylperoxy)valerat, etyl-3,3-di(t-amylperoxy)butyrat, benzoyl peroxit, OO-t-butyl-O-hydro-monoperoxy-suxinat, OO-t-amyl-O-hydro-monoperoxy-suxinat, 3,6,9, trietyl-3,6,9-trimetyl-1,4,7-triperoxynonan (hoặc trime mạch vòng metyl etyl keton peroxit), dime mạch vòng metyl etyl keton peroxit, 3,3,6,6,9,9-hexametyl-1,2,4,5-tetraoxaxyclononan, 2,5-dimetyl-2,5-di(benzoylperoxy)hexan, t-butyl perbenzoat, t-butylperoxy axetat, t-butylperoxy-2-etyl hexanoat, t-amyl perbenzoat, t-amyl peroxy axetat, t-butyl peroxy isobutytrat, 3-hydroxy-1,1-dimetyl t-butyl peroxy-2-etyl hexanoat, OO-t-amyl-O-hydro-monoperoxy suxinat, OO-t-butyl-O-hydro-monoperoxy suxinat, di-t-butyl diperoxyphthalat, t-butylperoxy (3,3,5-trimetylhexanoat), 1,4-bis(t-butylperoxycarbo)xclohexan, t-butylperoxy-3,5,5-trimetylhexanoat, t-butyl-peroxy-(cis-3-carboxy)propionat, alyl 3-metyl-3-t-butylperoxy butyrat, OO-t-butyl-O-isopropylmonoperoxy carbonat, OO-t-butyl-O-(2-etyl hexyl) monoperoxy carbonat, 1,1,1-tris[2-(t-butylperoxy-carbonyloxy)etoxymetyl]propan, 1,1,1-tris[2-(t-amylperoxy-carbonyloxy)etoxymetyl]propan, 1,1,1-tris[2-(cumylperoxy-cabonyloxy)etoxymetyl]propan, OO-t-amyl-O-isopropylmonoperoxy carbonat, di(4-metylbenzoyl)peroxit, di(3-metylbenzoyl)peroxit, di(2-metylbenzoyl)peroxit, didecanoyl peroxit, dilauroyl peroxit, 2,4-dibromo-benzoyl peroxit, peroxit của axit suxinic, dibenzoyl peroxit, di(2,4-diclo-benzoyl)peroxit, và các tổ hợp của chúng.

Theo một hoặc nhiều phương án, các chất khơi mào gốc có thể bao gồm các hợp chất azo như azobisisobutyronitril (AIBN), 2,2'-azobis(amidinopropyl) dihydr^oClorua và các chất tương tự, chất khơi mào azo-peroxit mà chứa hỗn hợp gồm peroxit với các

hợp chất azodinitril như 2,2'-azobis(2-metyl-pentannitrit), 2,2'-azobis(2-metyl-butannitrit), 2,2'-azobis(2-etyl-pentannitrit), 2-[(1-xyano-1- metylpropyl)azo]-2-metyl-pentannitrit, 2-[(1-xyano-1-etylpropyl)azo]-2-metyl-butannitrit, 2-[(1-xyano-1-metylpropyl)azo]-2- etyl, và các chất tương tự.

Theo một hoặc nhiều phương án, các chất khơi mào gốc có thể bao gồm các chất khơi mào gốc không chứa liên kết cacbon-cacbon ("C-C") như 2,3-dimetyl-2,3-diphenylbutan, 3,4-dimetyl-3,4-diphenylhexan, 3,4-dietyl-3,4-diphenylhexan, 3,4-dibenzyl-3,4ditolylhexan, 2,7-dimetyl-4,5-dietyl-4,5-diphenyloctan, 3,4-dibenzyl-3,4-diphenylhexan, và các chất tương tự.

Theo một hoặc nhiều phương án, các chế phẩm polyme theo sáng chế có thể được tạo thành từ một hoặc nhiều chất khơi mào gốc có mặt ở tỷ lệ phần trăm theo trọng lượng của tổng hỗn hợp polyme hoá (% trọng lượng) mà nằm trong khoảng từ giới hạn dưới được chọn từ một trong số 0,000001% trọng lượng, 0,0001% trọng lượng, 0,01% trọng lượng, 0,1% trọng lượng, 0,15% trọng lượng, 0,4% trọng lượng, 0,6% trọng lượng, 0,75% trọng lượng và 1% trọng lượng, đến giới hạn trên được chọn từ một trong số 0,5% trọng lượng, 1,25% trọng lượng, 2% trọng lượng, 4% trọng lượng, và 5% trọng lượng, trong đó giới hạn dưới có thể được sử dụng với giới hạn trên bất kỳ. Hơn nữa, nồng độ của chất khơi mào gốc có thể nhiều hoặc ít phụ thuộc vào ứng dụng của vật liệu cuối cùng.

Chất làm ổn định

Chế phẩm polyme theo sáng chế có thể bao gồm một hoặc nhiều chất làm ổn định, có khả năng ngăn ngừa quá trình polyme hoá trong đường ống nạp monome và comonome nhưng không cản trở quá trình polyme hoá ở thiết bị phản ứng.

Theo một hoặc nhiều phương án, chất làm ổn định có thể bao gồm các dẫn xuất nitroxyl như 2,2,6,6-tetrametyl-1-piperidinyloxy, 2,2,6,6-tetrametyl-4-hydroxy-1-piperidinyloxy, 4-oxo-2,2,6,6-tetrametyl-1-piperidinyloxy, 2,2,6,6-tetrametyl-4-amino-piperidinyloxy, và các chất tương tự.

Theo một hoặc nhiều phương án, các chế phẩm polyme theo sáng chế được tạo thành từ một hoặc nhiều chất làm ổn định có mặt ở tỷ lệ phần trăm theo trọng lượng của tổng hỗn hợp polyme hoá (% trọng lượng) của một hoặc nhiều chất làm ổn định mà nằm trong khoảng từ giới hạn dưới được chọn từ một trong số 0,000001% trọng lượng, 0,0001% trọng lượng, 0,01% trọng lượng, 0,1% trọng lượng, 0,15% trọng lượng, 0,4%

trọng lượng, 0,6% trọng lượng, 0,75% trọng lượng và 1% trọng lượng, đến giới hạn trên được chọn từ một trong số 0,5% trọng lượng, 1,25% trọng lượng, 2% trọng lượng, 4% trọng lượng, và 5% trọng lượng, trong đó giới hạn dưới bất kỳ có thể được sử dụng với giới hạn trên bất kỳ. Hơn nữa, nồng độ của chất làm ổn định có thể nhiều hoặc ít phụ thuộc vào ứng dụng của vật liệu cuối cùng.

Chất phụ gia

Chế phẩm polyme theo sáng chế có thể bao gồm các chất độn và chất phụ gia mà cải biến các đặc tính vật lý và hoá học khác nhau khi được bổ sung vào chế phẩm polyme trong quá trình trộn mà bao gồm một hoặc nhiều chất phụ gia polyme như tác nhân thúc đẩy, tác nhân hỗ trợ xử lý, chất làm trơn, tác nhân chống tĩnh điện, tác nhân làm trong sạch, tác nhân tạo mầm, tác nhân tạo mầm beta, tác nhân tạo trượt, chất chống oxy hoá, tác nhân làm giảm độ axit, chất làm ổn định ánh sáng như HALS, chất hấp thụ IR, tác nhân làm trắng, thuốc nhuộm hữu cơ và/hoặc vô cơ, chất chống phong bế, chất trợ giúp xử lý, chất làm chậm cháy, chất tạo dẻo, bioxit và tác nhân thúc đẩy kết dính.

Chế phẩm polyme theo sáng chế có thể bao gồm một hoặc nhiều chất độn vô cơ như bột talc, sợi thuỷ tinh, bụi đá, bụi xi măng, đất sét, cacbon đen, khoáng chất fenspar, silic dioxit hoặc thuỷ tinh, silic dioxit hun khói, silicat, canxi silicat, bột axit silicic, vi hạt cầu thuỷ tinh, mica, hạt oxit kim loại và các hạt nano như magie oxit, antimon oxit, kẽm oxit, hạt muối vô cơ và hạt nano như bari sulfat, wollastonit, alumin, nhôm silicat, titan oxit, canxi carbonat, polyhedral oligome silsesquioxan (POSS).

Theo một hoặc nhiều phương án, chế phẩm polyme theo sáng chế có thể chứa tỷ lệ phần trăm theo trọng lượng của tổng chế phẩm (% trọng lượng) của một hoặc nhiều chất phụ gia và/hoặc chất độn mà nằm trong khoảng từ giới hạn dưới được chọn từ một trong số 0,01% trọng lượng, 0,02% trọng lượng, 0,05% trọng lượng, 1,0% trọng lượng, 5,0% trọng lượng, 10,0% trọng lượng, 15,0% trọng lượng, và 20,0% trọng lượng, đến giới hạn trên được chọn từ một trong số 25% trọng lượng, 30% trọng lượng, 40% trọng lượng, 50% trọng lượng, 60% trọng lượng, và 70% trọng lượng, trong đó giới hạn dưới bất kỳ có thể được sử dụng với giới hạn trên bất kỳ.

Phương pháp điều chế chế phẩm polyme

Theo một hoặc nhiều phương án, chế phẩm polyme theo sáng chế có thể được điều chế trong thiết bị phản ứng bằng cách polyme hoá etylen và một hoặc nhiều monome vinyl carbonyl và/hoặc monome dien. Các phương pháp phản ứng các comonome với sự có mặt của chất khơi mào gốc có thể bao gồm phương pháp thích hợp bất kỳ trong lĩnh vực này bao gồm polyme hoá pha dung dịch, polyme hoá gốc cao áp, polyme hoá khối, polyme hoá nhũ tương và polyme hoá huyền phù. Theo một số phương án, thiết bị phản ứng có thể là bể hoặc thiết bị phản ứng liên tục ở áp suất thấp hơn 500 bar, đã biết là hệ thống polyme hoá áp suất thấp. Theo các phương án cụ thể, áp suất trong thiết bị phản ứng có thể trên 40 bar, và nhiệt độ trong thiết bị phản ứng có thể trên 50°C, và bao gồm các điều kiện được biết cho quá trình polyme hóa áp suất cao. Theo một hoặc nhiều phương án, phản ứng được thực hiện trong quy trình polyme hoá áp suất thấp trong đó etylen và một hoặc nhiều monome vinyl este được polyme hoá trong pha chất lỏng của dung môi trơ và/hoặc một hoặc nhiều monome lỏng. Theo một phương án, quá trình polyme hoá bao gồm các chất khơi mào cho quá trình polyme hoá gốc tự do với lượng nằm trong khoảng từ 0,0001 đến 0,01 milimol được tính toán theo tổng lượng của một hoặc nhiều tá nhân khơi mào cho polyme hoá gốc tự do trên mỗi lít thể tích của vùng polyme hoá. Lượng etylen trong vùng polyme hoá chủ yếu sẽ phụ thuộc vào tổng áp suất của thiết bị phản ứng nằm trong khoảng từ 20 bar đến 500 bar và nhiệt độ nằm trong khoảng từ 20 °C đến 300 °C. Theo một hoặc nhiều phương án, áp suất trong thiết bị phản ứng có thể có giới hạn dưới thuộc bất kỳ trong số 20, 30, 40, 50, 75, hoặc 100 bar, và giới hạn trên thuộc bất kỳ trong số 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, hoặc 500 bar. Pha lỏng của quy trình polyme hoá theo sáng chế có thể bao gồm etylen, một hoặc nhiều monome vinyl carbonyl, chất khơi mào cho quá trình polyme hoá gốc tự do và tùy ý một hoặc nhiều dung môi trơ như tetrahydrofuran (THF), cloroform, diclometan (DCM), dimetyl sulfoxit (DMSO), dimetyl carbonat (DMC), hexan, xyclohexan, etyl axetat (EtOAc) axetonitril, toluen, xylen, etc, dioxan, dimetylformamit (DMF), benzen hoặc axeton. Các copolyme và terpolyme được điều chế trong điều kiện áp suất thấp có thể có trọng lượng phân tử trung bình số nằm trong khoảng từ 1 đến 300 kDa, trọng lượng phân tử trung bình lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 1000 kDa và MWD từ 1 đến 60.

Theo một số phương án, các comonome và một hoặc nhiều chất khơi mào polyme hoá gốc tự do được polyme hoá trong quy trình liên tục hoặc quy trình theo mẻ ở

nhệt độ cao hơn 70°C và ở áp suất lớn hơn 1000 bar, đã biết là hệ thống polyme hoá áp suất cao. Ví dụ, áp suất lớn hơn 1000, 1100, 1200, 1500, 1600, 1700, 1800, 1900, 2000, 2100, 2200, 2300, 2400, 2500, 3000, 5000, hoặc 10000 bar có thể được sử dụng. Các copolyme và terpolyme được điều chế trong các điều kiện áp suất cao có thể có trọng lượng phân tử trung bình số (M_n) nằm trong khoảng từ 1 đến 10.000 kDa, trọng lượng phân tử trung bình trọng lượng (M_w) nằm trong khoảng từ 1 đến 20000 kDa. Mức phân bố trọng lượng phân tử (MWD) thu được từ tỷ lệ giữa trọng lượng phân tử trung bình trọng lượng (M_w) và trọng lượng phân tử trung bình số (M_n) thu được theo GPC. Các copolyme và terpolyme được điều chế trong các điều kiện áp suất cao có thể có MWD nằm trong khoảng từ 1 đến 60.

Theo một số phương án, sự chuyển hoá trong quá trình polyme hoá trong hệ thống polyme hoá áp suất thấp và hệ thống polyme hoá áp suất cao, mà được xác định dưới dạng dòng trọng lượng và khối lượng của polyme được điều chế được chia theo dòng trọng lượng của monome và comonome có thể có giới hạn dưới thuộc bất kỳ trong số 0,01%, 0,1%, 1%, 2%, 5%, 7%, 10% và giới hạn trên thuộc bất kỳ trong số 15%, 17%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, 45%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 99% hoặc 100%.

Các đặc tính vật lý

Theo một hoặc nhiều phương án, chế phẩm polyme có thể có tốc độ dòng nóng chảy (MFR) theo ASTM D1238 ở 190°C/2,16 kg nằm trong khoảng có giới hạn dưới được chọn từ bất kỳ trong số 0,01 g/10 phút, 0,5 g/10 phút, 1 g/10 phút, và 10 g/10 phút, đến giới hạn trên được chọn từ bất kỳ trong số 50 g/10 phút, 350 g/10 phút, 450 g/10 phút, 550 g/10 phút, 1000 g/10 phút, và 2000 g/10 phút trong đó giới hạn dưới bất kỳ có thể được ghép cặp với giới hạn trên bất kỳ.

Theo một hoặc nhiều phương án, chế phẩm polyme có thể có độ kết tinh đo được theo ASTM D3418 bằng phép đo nhiệt lượng quét vi sai (DSC) hoặc nhiễu xạ tia X góc rộng (WAXD) nằm trong khoảng có giới hạn dưới được chọn từ bất kỳ trong số 0,1%, 1%, 10%, và 20%, đến giới hạn trên được chọn từ bất kỳ trong số 60%, 70%, và 80%, trong đó giới hạn dưới bất kỳ có thể được ghép cặp với giới hạn trên bất kỳ.

Theo một hoặc nhiều phương án, chế phẩm polyme có thể có nhiệt độ chuyển tiếp thuỷ tinh (T_g) đo được bằng phép phân tích cơ động lực (DMA) hoặc bằng DSC nằm trong khoảng có giới hạn trên được chọn từ bất kỳ trong số 100°C, 90°C, và 80°C, đến giới hạn dưới được chọn từ bất kỳ trong số -50°C, -60°C, và -70°C, trong đó giới

hạn dưới bất kỳ có thể được ghép cặp với giới hạn trên bất kỳ.

Theo một hoặc nhiều phương án, chế phẩm polyme có thể có nhiệt độ nóng chảy (T_m) đo được theo ASTM D3418 bằng DSC nằm trong khoảng có giới hạn dưới được chọn từ bất kỳ trong số 20°C, 30°C, và 40°C, đến giới hạn trên được chọn từ bất kỳ trong số 100°C, 110°C, 120°C, 130°C, 140°C, và 150°C, trong đó giới hạn dưới bất kỳ có thể được ghép cặp với giới hạn trên bất kỳ. Theo một số phương án, chế phẩm polyme có thể không thể hiện T_m , đặc trưng chế phẩm polyme vô định hình hoàn toàn.

Theo một hoặc nhiều phương án, chế phẩm polyme có thể có nhiệt độ kết tinh (T_c) đo được theo ASTM D3418 bởi DSC nằm trong khoảng có giới hạn dưới được chọn từ bất kỳ trong số 0°C, 5°C, 10°C, 20°C, và 30°C, và đến giới hạn trên được chọn từ bất kỳ trong số 80°C, 90°C, 100°C, 110°C, 120°C, 130°C, 140°C, và 150°C, trong đó giới hạn dưới bất kỳ có thể được ghép cặp với giới hạn trên bất kỳ.

Theo một hoặc nhiều phương án, chế phẩm polyme có thể có nhiệt kết tinh đo được theo ASTM D3418 bằng DSC nằm trong khoảng có giới hạn dưới thuộc bất kỳ trong số 0, 10, 20, 30, 40, 50, và 60 J/g, và giới hạn trên thuộc bất kỳ trong số 140, 180, 200, 240, và 280 J/g, trong đó giới hạn dưới bất kỳ có thể được ghép cặp với giới hạn trên bất kỳ.

Các điều kiện polyme hoá dẫn đến việc sản xuất polyme có một khoảng rộng mức phân bố trọng lượng phân tử (MWD). Theo một phương án, MWD của polyme thu được trong phương pháp polyme hoá này nằm trong khoảng từ 1 đến 60, với giới hạn dưới thuộc bất kỳ trong số 1, 1,5, 3, 5, hoặc 10, và giới hạn trên thuộc bất kỳ trong số 10, 20, 30, 40, 50, hoặc 60, trong đó giới hạn dưới bất kỳ có thể được sử dụng kết hợp với giới hạn trên bất kỳ. Tuy nhiên, phụ thuộc vào lượng comonome được kết hợp, các mẫu được điều chế trong các điều kiện áp suất cao có một khoảng rộng MWD nằm trong khoảng từ 1 đến 60. Copolyme và terpolyme được điều chế trong các điều kiện áp suất thấp có thể có trọng lượng phân tử trung bình số nằm trong khoảng từ 1 đến 300 kDa, trọng lượng phân tử trung bình lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 1000 kDa và MWD nằm trong khoảng từ 1 đến 60. Mặt khác, copolyme và terpolyme được điều chế trong các điều kiện áp suất cao có thể có trọng lượng phân tử trung bình số nằm trong khoảng từ 1 đến 10.000 kDa, trọng lượng phân tử trung bình lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 20000 kDa và MWD nằm trong khoảng từ 1 đến 60.

Theo một hoặc nhiều phương án, chế phẩm polyme có thể có độ cứng của thành

phần polyme khi được xác định theo ASTM D2240 nằm trong khoảng có giới hạn dưới được chọn từ bất kỳ trong số 25, 35, và 45 Shore A, đến giới hạn trên được chọn từ bất kỳ trong số 80, 90, và 100 Shore A, trong đó giới hạn dưới bất kỳ có thể được ghép cặp với giới hạn trên bất kỳ.

Theo một hoặc nhiều phương án, chế phẩm polyme có thể có độ cứng thành phần polyme khi được xác định theo ASTM D2240 nằm trong khoảng có giới hạn dưới được chọn từ bất kỳ trong số 10, 20, và 30 Shore D, đến giới hạn trên được chọn từ bất kỳ trong số 50, 60, và 70 Shore D, trong đó giới hạn dưới bất kỳ có thể được ghép cặp với giới hạn trên bất kỳ.

Theo một hoặc nhiều phương án, chế phẩm polyme có thể có tỷ lệ phần trăm giãn dài, độ bền kéo căng, và mô đun khi được xác định theo ASTM D368 nằm trong khoảng có giới hạn dưới được chọn từ bất kỳ trong số 10, 50, và 100 tỷ lệ phần trăm giãn dài, đến giới hạn trên được chọn từ bất kỳ trong số 500, 1000, và 2000 tỷ lệ phần trăm giãn dài, giới hạn dưới được chọn từ bất kỳ trong số 1, 5, và 10 MPa độ bền kéo căng, đến giới hạn trên được chọn từ bất kỳ trong số 15, 30, 70, 100, và 500 MPa độ bền kéo căng, giới hạn dưới được chọn từ bất kỳ trong số 0,1, 1, 5, 20, và 40 MPa mô đun, đến giới hạn trên được chọn từ bất kỳ trong số 100, 200, 300, 500, 1000, 2000, 5000 và 1000 MPa mô đun, và trong đó giới hạn dưới bất kỳ có thể được ghép cặp với giới hạn trên bất kỳ.

Theo một hoặc nhiều phương án, chế phẩm polyme có thể tỷ trọng theo ASTM D792 nằm trong khoảng có giới hạn dưới được chọn từ bất kỳ trong số 0,75 g/cm³, 0,85 g/cm³, và 0,89 g/cm³, đến giới hạn trên được chọn từ bất kỳ trong số 1,1 g/cm³, 1,2 g/cm³, và 1,3 g/cm³, trong đó giới hạn dưới bất kỳ có thể được ghép cặp với giới hạn trên bất kỳ.

Theo một hoặc nhiều phương án, chế phẩm polyme có thể có hàm lượng cacbon sinh học, khi được xác định theo ASTM D6866-18 Phương pháp B, nằm trong khoảng có giới hạn dưới được chọn từ bất kỳ trong số 1%, 5%, 10%, và 20%, đến giới hạn trên được chọn từ bất kỳ trong số 60%, 80%, 90%, và 100%, trong đó giới hạn dưới bất kỳ có thể được ghép cặp với giới hạn trên bất kỳ.

Theo một hoặc nhiều phương án, polyme có thể có tần suất phân nhánh mạch dài nằm trong khoảng từ 0 đến 10, như từ giới hạn dưới thuộc bất kỳ trong số 1, 0,5, 1, hoặc 1,5 và giới hạn trên thuộc bất kỳ trong số 2, 4, 6, 8, hoặc 10, trong đó giới hạn

dưới bất kỳ có thể được ghép cặp với giới hạn trên bất kỳ.

Theo một hoặc nhiều phương án, giá trị trung bình phân nhánh mạch dài $LCBf$ có thể được tính toán dựa vào phép phân tích GPC bằng cách sử dụng thiết bị GPC được trang bị bộ dò tia hồng ngoại IR5 và bộ dò độ nhớt bốn mao mạch, cả hai cùng của Polymer Char. Việc thu thập dữ liệu được thực hiện bằng cách sử dụng phần mềm Polymer Char. Nồng độ đo được bằng bộ dò IR5 được tính toán dựa trên rằng toàn bộ diện tích sắc phổ tương đương với mức rửa giải 100% khối lượng được phun. Tiếp theo, $LCBf$ trung bình được tính toán theo:

$$LCBf = \frac{1000 B_n R}{M_w}$$

trong đó R là khối lượng mol của đơn vị lặp lại và được tính toán theo phần góp vào của monome và comonome, dựa trên tỷ lệ phần trăm mol của mỗi thành phần, được xác định bởi NMR. M_w là trọng lượng phân tử trung bình lượng và được tính toán theo phương trình sau đây bằng phương pháp hiệu chuẩn tổng quát:

$$M_w = \left[\frac{\sum (N_i M_i^2)}{\sum (N_i M_i)} \right]$$

Hằng số B_n trung bình được tính toán theo:

$$g = \left[\left(1 + \frac{B_n}{7} \right)^{1/2} + \frac{4B_n}{9\pi} \right]^{-1/2}$$

Hằng số g' và g trung bình được tính toán theo:

$$g' = \frac{IV_{\text{phân nhánh}}}{IV_{\text{mạch thẳng}}} \quad g' = g^\varepsilon$$

ε được biết là tỷ lệ chắn độ nhớt và được giả định là hằng số và bằng 0,7.

Độ nhớt nội tại của các mẫu phân nhánh ($IV_{\text{phân nhánh}}$) có thể được tính toán bằng cách sử dụng độ nhớt riêng (η_{sp}) từ đầu đo độ nhớt như sau.

$$IV_{\text{phân nhánh}} = \frac{\sum (\eta_{sp})_i \Delta V_i}{SA} \frac{1}{10KIV}$$

trong đó SA là lượng mẫu, KIV là hằng số của bộ dò độ nhớt và mức tăng thể tích (ΔV) là hằng số được xác định theo sự khác nhau giữa các thể tích lưu liên tiếp ($\Delta V = RV_{i+1} - RV_i$).

Độ nhớt nội tại của thành phần mạch thẳng ($IV_{\text{mạch thẳng}}$) có thể được tính toán bằng cách sử dụng phương trình Mark-Houwink, trong khi đó các hằng số Mark-

Houwink thu được từ độ nhớt nội tại có tính đến nồng độ từ phương pháp Stacy-Haney như sau.

Stacey-Haney IV (IV_{SH}) được tính toán dựa trên nồng độ Stacy-Haney bởi $IV_{SH_i} = \frac{1}{KIV} \frac{\eta_{sp_i}}{C_{SH_i}}$, trong đó C_{SH} thu được từ

$$C_{SH_i} = \frac{(\ln \eta_{rel})_i K}{(hv)_i^{a/a+1}}$$

trong khi đó η_{rel} là độ nhớt tương đối ($\eta_{rel} = \eta_{sp} + 1$), $(hv)_i$ là thể tích động lực học ở mỗi phần thể tích rửa giải từ đường cong hiệu chuẩn tổng thể và số mũ Mark-Houwink, a , được xác định là 0,725, giá trị tham chiếu đối với polyetylen homopolyme mạch thẳng và hằng số, K , được tính toán theo:

$$K = \frac{\frac{SA}{\Delta V}}{\frac{\sum (\ln \eta_{rel})_i}{(hv)_i^{a/a+1}}}$$

Từ IV_{SH_i} trọng lượng phân tử (M_{SH}) đối với mỗi phần thể tích rửa giải cũng thu được theo $M_{SH_i} = \frac{hv_i}{IV_{SH_i}}$

Việc vẽ biểu đồ IV_{SH_i} đối lại M_{SH_i} , cả hai cùng theo thang log, tạo ra hằng số Mark-Houwink k và a đối với polyme mạch thẳng. Cuối cùng, $IV_{mạch thẳng}$ có thể được tính toán như sau:

$$IV_{mạch thẳng} = k M_v^a$$

trong đó M_v là trọng lượng phân tử trung bình theo độ nhớt bằng phương pháp hiệu chuẩn tổng thể và nồng độ bằng bộ dò tia hồng ngoại IR5 và được tính toán theo:

$$M_v = \left[\frac{\sum (N_i M_i^{a+1})}{\sum (N_i M_i)} \right]^{1/a}$$

trong đó, N_i là số phân tử thứ i có trọng lượng phân tử M_i . M_i thu được có tính đến nồng độ bằng bộ dò tia hồng ngoại IR5 và thể tích động lực học từ việc hiệu chuẩn tổng thể ($M_i = \frac{hv_i}{\frac{1}{KIV} \frac{\eta_{sp_i}}{C_{IR_i}}}$). M_i được vẽ biểu đồ theo thể tích lưu, các cực nhiễu của đường cong

được loại bỏ và sau đó được ngoại suy bằng cách sử dụng đa thức phù hợp bậc ba. Phương trình thu được từ đa thức phù hợp bậc ba 3° được sử dụng để tính toán M_i dưới dạng hàm của thể tích lưu. Theo một hoặc nhiều phương án, polyme có thể có tần suất

phân nhánh mạch dài, được tính toán bằng phép phân tích GPC, nằm trong khoảng từ 0 đến 10, như từ giới hạn dưới thuộc bất kỳ trong số 1, 0,5, 1, hoặc 1,5 và giới hạn trên thuộc bất kỳ trong số 2, 4, 6, 8, hoặc 10, trong đó giới hạn dưới bất kỳ có thể được ghép cặp với giới hạn trên bất kỳ.

Theo một hoặc nhiều phương án, polyme có thể có hàm lượng phân nhánh mạch dài, đo được bằng $^{13}\text{CNMR}$, nằm trong khoảng từ 0 đến 10, như giới hạn dưới thuộc bất kỳ trong số 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, hoặc 1 và giới hạn trên thuộc bất kỳ trong số 2, 4, 6, 8, hoặc 10, trong đó giới hạn dưới bất kỳ có thể được ghép cặp với giới hạn trên bất kỳ.

Trong phép phân tích $^{13}\text{CNMR}$, phân nhánh mạch dài (LCB) được xác định dưới dạng nhánh bất kỳ có sáu nguyên tử cacbon hoặc nhiều hơn. Dựa vào phổ $^{13}\text{CNMR}$, hàm lượng LCB (B_{6+}) trong polyme phân nhánh được tính toán từ:

$$B_{6+} = S_{3, \text{ Polyme}} - S_{3, \text{ monome vinyl carbonyl}}$$

trong đó đỉnh S_3 được định vị ở 32,2 ppm trên phổ $^{13}\text{CNMR}$. Phương pháp này có tính đến cả hai nhánh (B_{6+}) và các đầu mạch của mạch chính, trong đó ảnh hưởng của các nhánh dài trong monome carbonyl este được hiệu chỉnh bằng cách sử dụng phổ $^{13}\text{CNMR}$ của nó và ảnh hưởng của các đầu mạch cũng có thể được hiệu chỉnh với các dữ liệu GPC.

Theo một hoặc nhiều phương án, polyme có thể có, sau khi cắt phân đoạn nhiệt bằng cách tự nhân hóa và ghép nối liên tiếp (SSA), đường cong dòng nhiệt theo nhiệt độ mà có từ 0 đến 20 cực tiểu, như giới hạn dưới thuộc bất kỳ trong số các cực tiểu 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, hoặc 10 và giới hạn trên thuộc bất kỳ trong số các cực tiểu 12, 14, 16, 18, hoặc 20, trong đó giới hạn dưới bất kỳ có thể được ghép cặp với giới hạn trên bất kỳ, trong đó các cực tiểu có thể được cấp phát nằm trong khoảng nhiệt độ 140-150°C, 130-140°C, 120-130°C, 110-120°C, 100-110°C, 90-100°C, 80-90°C, 70-80°C, 60-70°C, 50-60°C, 40-50°C, 30-40°C, 20-30°C, 10-20°C, và/hoặc 0-10°C. Việc cắt phân đoạn nhiệt có thể sử dụng quy trình nhiệt độ (một loạt chu trình gia nhiệt và làm mát liên tiếp) để tạo ra sự phân bố tinh thể dạng tấm mà kích cỡ của nó phản ánh sự phân bố chiều dài chuỗi metyl trong các copolyme và terpolyme. Việc cắt phân đoạn nhiệt có thể được thực hiện trong TA Instruments Discovery DSC 2500, trong nitơ. Tất cả các chu trình làm mát có thể được thực hiện ở 5°C/phút, và chu trình gia nhiệt có thể được thực hiện ở 20°C/phút. Các mẫu có thể được gia nhiệt từ 25°C đến 150°C, được giữ ở 150°C trong 5 phút, làm mát đến 25°C và giữ ở nhiệt độ này trong 3 phút. Sau đó, mẫu

có thể được gia nhiệt đến nhiệt độ ghép nối thứ nhất (140°C), giữ ở nhiệt độ này trong 5 phút và làm mát đến 25°C . Sau đó, mẫu có thể được gia nhiệt lại đến nhiệt độ ghép nối tiếp theo (130°C), giữ ở nhiệt độ này trong 5 phút và làm mát đến 25°C . Quy trình có thể được lặp lại trong các bước 10°C cho đến khi đạt đến nhiệt độ ghép nối cuối cùng (như, nhưng không chỉ giới hạn ở 0°C). Sau đó, mẫu có thể được gia nhiệt đến 150°C , ở $20^{\circ}\text{C}/\text{phút}$ để thu được profin nóng chảy.

Theo một hoặc nhiều phương án, polyme có thể có tính ổn định nhiệt, đo được bằng phép phân tích nhiệt trọng (TGA), trong đó tỷ lệ của lượng tổn hao trọng lượng từ 250 đến 400°C so với tổng hàm lượng comonome nằm trong khoảng từ 0 đến 2, như giới hạn dưới thuộc bất kỳ trong số 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, và 1, và giới hạn trên thuộc bất kỳ trong số 1,2, 1,4, 1,6, 1,8, hoặc 2, trong đó giới hạn dưới bất kỳ có thể được ghép cặp với giới hạn trên bất kỳ.

Theo một hoặc nhiều phương án, polyme có thể có Mô đun tích trữ ở 0°C từ 1 đến 50 GPa, như giới hạn dưới thuộc bất kỳ trong số 1, 2, 5, 10, 20, 40, 60, 80, hoặc 100 MPa, và giới hạn trên thuộc bất kỳ trong số 200 MPa, 300 MPa, 400 MPa, 500 MPa, 700 MPa, 1 GPa, 5 GPa, 10 GPa, 20 GPa, 30 GPa, 40 GPa hoặc 50 GPa, trong đó giới hạn dưới bất kỳ có thể được ghép cặp với giới hạn trên bất kỳ.

Theo một hoặc nhiều phương án, polyme có thể có một đến hai giá trị giãn nở tối đa trong biểu đồ tan δ theo nhiệt độ nằm trong khoảng từ -75 đến 75°C trong đó đỉnh ở nhiệt độ cao hơn được ký hiệu là α và đỉnh ở nhiệt độ thấp hơn được ký hiệu là β . Theo một hoặc nhiều phương án, T_{α} (nhiệt độ tương ứng với đỉnh α) có thể thay đổi nằm trong khoảng từ -75 đến 75°C , như giới hạn dưới thuộc bất kỳ trong số -75 , -60 , -50 , -40 , -30 , -20 , -10 , hoặc 0°C , và giới hạn trên thuộc bất kỳ trong số 10, 20, 30, 40, 50, 60, hoặc 75°C , trong đó giới hạn dưới bất kỳ có thể được ghép cặp với giới hạn trên bất kỳ. Theo một hoặc nhiều phương án, T_{β} (nhiệt độ tương ứng với đỉnh β) có thể thay đổi nằm trong khoảng từ -75 đến 50°C , như giới hạn dưới thuộc bất kỳ trong số -75 , -60 , -50 , -40 , -30 , -20 , -10 , hoặc 0°C , và giới hạn trên thuộc bất kỳ trong số 10, 20, 30, 40, hoặc 50°C , trong đó giới hạn dưới bất kỳ có thể được ghép cặp với giới hạn trên bất kỳ.

Ứng dụng

Theo một hoặc nhiều phương án, chế phẩm polyme có thể được sử dụng trong các quy trình đúc khác nhau, bao gồm đúc ép đùn, đúc áp lực, tạo hình nhiệt, ép đùn

màng mỏng, ép đùn màng thổi, tạo bọt, đúc thổi ép đùn, đúc thổi kéo căng áp lực (ISBM), in 3D, đúc quay, ép đùn cán và các kỹ thuật đúc tương tự, để tạo ra vật dụng.

Chế phẩm polyme theo sáng chế cũng có thể được sử dụng để tạo ra nhiều vật dụng polyme, bao gồm sản xuất chi tiết bịt kín, ống mềm, đế trong của đồ đi ở chân, đế giữa của đồ đi ở chân, đế ngoài của đồ đi ở chân, các bộ phận của ô tô và giảm xóc ô tô, hệ thống bịt kín, chất kết dính nóng chảy, màng mỏng, băng chuyền, vật dụng thể thao, vật dụng đúc xoay, sơn lót, lớp lót trong công trình xây dựng dân dụng, sàn công nghiệp và vật liệu cách âm và các chất tương tự.

Theo một hoặc nhiều phương án, chế phẩm polyme có thể chứa trong hỗn hợp polyme với một hoặc nhiều nhựa polyme. Theo một số phương án, chế phẩm polyme có thể được tạo thành dưới dạng mẻ cái mà được bổ sung ở tỷ lệ phần trăm theo trọng lượng từ 1% trọng lượng đến 99% trọng lượng vào nhựa polyme.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ sau đây chỉ nhằm mục đích minh họa sáng chế và không giới hạn phạm vi bảo hộ của sáng chế.

Ví dụ 1

Etylen vinyl axetat (EVA) copolyme chiếm phần lớn thị trường etylen copolyme và có nhiều đặc tính phụ thuộc vào hàm lượng vinyl axetat. Việc tăng lượng vinyl axetat kết hợp vào dẫn tới việc giảm khả năng kết tinh, nhiệt độ chuyển tiếp thủy tinh, nhiệt độ nóng chảy, và độ bền hóa học cùng với việc làm tăng độ rõ nét quang học, sức chịu va đập và chịu ứng suất, tính linh hoạt và kết dính. Trong ví dụ này, các polyme dựa trên etylen kết hợp các lượng khác nhau của vinyl axetat và monome carbonyl este VeoVa™ 10 từ HEXION™ (hỗn hợp chất đồng phân của vinyl este của axit versatic có số lượng nguyên tử cacbon là 10) được điều chế để thử nghiệm các phân tích đặc tính của polyme đối với các chế phẩm thu được.

Etylen (99,95%, không khí lỏng, 1200 psi), VeoVa™ 10 (Hexion) và 2,2'-azobisisobutyronitril (AIBN, 98% Sigma Aldrich) được sử dụng ngay khi tiếp nhận. Dimetyl carbonat (DMC, khan 99%, Sigma Aldrich), và vinyl axetat (99%, Sigma Aldrich) được chưng cất trước khi sử dụng và được bảo quản trong nitơ.

Tổng hợp terpolyme bằng etylen, vinyl axetat và VeoVa™ 10 (các mẫu A1-A5)

Chế phẩm polyme được điều chế bằng cách sử dụng quy trình polyme hoá gốc tự do hỗn hợp comonome trong dung dịch bằng cách đưa 80g dimetyl carbonat (DMC), 9,97 hoặc 14,98 g vinyl axetat, 13,5 hoặc 11,48 g VeoVa™ 10, và 0,1 g azobisisobutyronitril (AIBN) vào thiết bị phản ứng Parr. Làm kín thiết bị phản ứng và xúc 3 lần với etylen với áp suất 1000 psi đồng thời khuấy. Sau đó, gia nhiệt hệ thống ở 70°C ở áp suất etylen 1200 psi và khuấy trong 2 giờ. Thu gom hỗn hợp phản ứng và rửa thiết bị phản ứng bằng THF ở 60°C. Loại bỏ dung môi trong hỗn hợp phản ứng và nước rửa bằng cách cô quay. Hoà tan polyme thu được trong THF và tạo kết tủa trong metanol lạnh, sau đó lọc chân không.

Ví dụ 2

Polyme dựa trên etylen kết hợp các lượng khác nhau của vinyl pivalat, vinyl laurat và vinyl 4-tert-butylbenzoat được điều chế để thử nghiệm các đặc tính polyme đối với các chế phẩm thu được.

Etylen (99,95%, không khí lỏng, 1200 psi) và azobisisobutyronitril (AIBN, 98% Sigma Aldrich) được sử dụng ngay khi tiếp nhận. Dimetyl carbonat (DMC, khan 99%, Sigma Aldrich), vinyl axetat (99%, Sigma Aldrich), vinyl pivalat (99%, Sigma Aldrich), vinyl laurat (99%, Sigma Aldrich) và vinyl 4-tert-butylbenzoat (99%, Sigma Aldrich) được chưng cất trước khi sử dụng và được bảo quản trong nitơ.

Tổng hợp terpolyme bằng etylen, vinyl axetat và vinyl pivalat, vinyl laurat và vinyl 4-tert-butylbenzoat (các mẫu B1-B3)

Chế phẩm polyme được điều chế bằng cách sử dụng quy trình polyme hoá gốc tự do hỗn hợp comonome trong dung dịch bằng cách đưa 80g dimetyl carbonat (DMC), 9,3 g vinyl axetat và 13,9 g vinyl pivalat hoặc 24,4 g vinyl laurat hoặc 22 g vinyl 4-tert-butylbenzoat, và 0,1 g azobisisobutyronitril (AIBN) vào thiết bị phản ứng Parr. Làm kín thiết bị phản ứng và xúc 3 lần bằng etylen với áp suất 1000 psi đồng thời khuấy. Sau đó, gia nhiệt hỗn hợp ở 70°C ở áp suất etylen 1200 psi và khuấy trong 2 giờ. Thu gom hỗn hợp phản ứng và rửa thiết bị phản ứng bằng THF ở 60°C. Loại bỏ dung môi trong hỗn hợp phản ứng và nước rửa bằng cách cô quay. Hoà tan polyme thu được trong THF và tạo kết tủa trong metanol lạnh, sau đó lọc chân không.

Ví dụ 3

Polyme dựa trên etylen kết hợp các lượng khác nhau của monome vinyl axetat và vinyl carbonyl VeoVa™ 10 từ HEXION™, hỗn hợp chất đồng phân của vinyl este của axit versatic có số lượng cacbon bằng 10 trong các điều kiện áp suất cao được điều chế để thử nghiệm các đặc tính polyme đối với các chế phẩm thu được.

Etylen, VeoVa™ 10 (Hexion), tertbutylperoxy-2-ethylhexanoat, heptan (99%, Sigma Aldrich), và vinyl axetat (99%, Sigma Aldrich) được sử dụng ngay khi tiếp nhận.

Tổng hợp terpolyme bằng etylen, vinyl axetat và VeoVa™ 10 được thực hiện trong các điều kiện áp suất cao (các mẫu D1-D15).

Chế phẩm polyme được điều chế bằng cách sử dụng quy trình polyme hoá gốc liên tục các hỗn hợp comonome bằng cách đưa các dòng khác nhau của etylen, vinyl axetat, VeoVa™ 10, heptan và tertbutylperoxy-2-ethylhexanoat vào trong thiết bị phản ứng áp suất cao. Trước mỗi lần polyme hoá, thiết bị phản ứng được sục khí năm lần bằng 2200-2300 bar etylen. Mỗi phản ứng được bắt đầu bằng cách gia nhiệt thiết bị phản ứng đến 200°C và nạp etylen đến áp suất 1900-2000 bar. Dòng etylen liên tục với tốc độ 2000 g/giờ sau đó được nạp vào thiết bị phản ứng. Khi đạt được áp suất đích và dòng etylen ổn định, các comonome được bổ sung vào thiết bị phản ứng. Hỗn hợp gồm chất khơi mào và heptan được đưa vào trong hệ thống ở tốc độ dòng 2 mL/giờ. Thu gom hỗn hợp phản ứng và rửa thiết bị phản ứng bằng xylen ở 145°C. Hoà tan polyme thu được trong xylen và tạo kết tủa trong metanol lạnh, sau đó lọc chân không.

Ví dụ 4

Trong ví dụ này, polyme dựa trên etylen được tạo ra bằng cách kết hợp các methyl vinyl glycolat được bảo vệ bởi trimethylsilyl để thử nghiệm một số đặc tính polyme đối với các chế phẩm thu được.

Etylen (99,95%, Air Liquide, 1200 psi) và azobisisobutyronitril (AIBN, 98% Sigma Aldrich) được sử dụng ngay khi tiếp nhận. Dimethyl carbonat (DMC, 99% khan, Sigma Aldrich) được chưng cất trước khi sử dụng và bảo quản trong nitơ.

Tổng hợp copolyme bằng etylen và methyl vinyl glycolat được bảo vệ bởi trimethylsilyl (Mẫu E1)

8 g metyl vinyl glycolat được bảo vệ bởi trimetylsilyl, 80 g dimetyl carbonat và 0,1 g of azobisisobutyronitril được bổ sung vào thiết bị phản ứng Parr dung tích 300 mL. Làm kín thiết bị phản ứng và xục 3 lần bằng nitơ với áp suất 1000 psi đồng thời khuấy. Sau đó, hệ thống này được gia nhiệt ở 70°C ở áp suất etylen 1200 psi và được phép khuấy trong thời gian mong muốn. Thu gom hỗn hợp phản ứng và rửa thiết bị phản ứng bằng THF ở 60°C. Loại bỏ dung môi trong hỗn hợp phản ứng và nước rửa bằng cách cô quay. Hoà tan polyme thu được trong THF và tạo kết tủa trong metanol lạnh, sau đó lọc chân không.

Ví dụ 5

Trong ví dụ này, polyme dựa trên etylen được tạo ra bằng cách kết hợp vinyl axetat và metyl vinyl glycolat được bảo vệ bởi trimetylsilyl để thử nghiệm một số đặc tính polyme đối với các chế phẩm thu được.

Etylen (99,95%, Air Liquide, 1200 psi) và azobisisobutyronitril (AIBN, 98% Sigma Aldrich) được sử dụng ngay khi tiếp nhận. Dimetyl carbonat (DMC, 99% khan, Sigma Aldrich) và vinyl axetat (99%, Sigma Aldrich) được chưng cất trước khi sử dụng và bảo quản trong nitơ.

Tổng hợp terpolyme bằng etylen, vinyl axetat và metyl vinyl glycolat được bảo vệ bởi trimetylsilyl (Mẫu E2)

5 g trimetylsilyl-protected metyl vinyl glycolat, 15 g vinyl axetat, 80 g dimetyl carbonat và 0,1 g azobisisobutyronitril được bổ sung vào thiết bị phản ứng Parr dung tích 300 mL. Làm kín thiết bị phản ứng và xục 3 lần bằng nitơ với áp suất 1000 psi đồng thời khuấy. Sau đó, hệ thống này được gia nhiệt ở 70°C ở áp suất etylen 1200 psi và được phép khuấy trong thời gian mong muốn. Thu gom hỗn hợp phản ứng và rửa thiết bị phản ứng bằng THF ở 60°C. Loại bỏ dung môi trong hỗn hợp phản ứng và nước rửa bằng cách cô quay. Hoà tan polyme thu được trong THF và tạo kết tủa trong metanol lạnh, sau đó lọc chân không.

Ví dụ 6

Trong ví dụ này, polyme dựa trên etylen được tạo ra bằng cách kết hợp metyl vinyl glycolat trong điều kiện áp suất cao để thử nghiệm một số đặc tính polyme đối với

các chế phẩm thu được.

Etylen và tertbutylperoxy-2-etylhexanoat được sử dụng ngay khi tiếp nhận. Toluen (99%, Sigma Aldrich) được chưng cất trước khi sử dụng và bảo quản trong nitơ.

Tổng hợp copolyme bằng etylen và metyl vinyl glycolat trong các điều kiện áp suất cao (Các mẫu E3-E4)

Các chế phẩm polyme được điều chế bằng cách sử dụng quá trình polyme hóa gốc tự do gián đoạn của hỗn hợp comonome bằng cách kết hợp 0,45 g metyl vinyl glycolat, toluen và các lượng khác nhau của tertbutylperoxy-2-etylhexanoat trong thiết bị phản ứng cao áp. Trước mỗi lần polyme hoá, thiết bị phản ứng được súc khí năm lần bằng 2200-2300 bar etylen. Mỗi phản ứng được bắt đầu bằng cách gia nhiệt thiết bị phản ứng đến 200°C và nạp etylen đến áp suất 1900-2000 bar. Ngay khi áp suất mục tiêu đạt được và dòng etylen ổn định, các comonome được bổ sung vào thiết bị phản ứng. Hỗn hợp gồm chất khơi mào và toluen được đưa vào trong hệ thống. Thu gom hỗn hợp phản ứng và rửa thiết bị phản ứng bằng xylen ở 145°C. Hoà tan polyme thu được trong xylen và tạo kết tủa trong metanol lạnh, sau đó lọc chân không.

Phân tích đặc tính của polyme

Hai mươi bảy mẫu polyme dựa trên etylen được ký hiệu A1-A5, B1-B3, D1-D15 và E1-E4 được tinh chế và xác định đặc điểm. Polyme dựa trên etylen chứa các lượng khác nhau của cả vinyl axetat và vinyl carbonyl monome.

Bảng 1: Tổng kết phản ứng với các kết quả NMR và GPC cho các ví dụ từ 1 đến 6

Các mẫu	Vinyl Axetat (% trọng lượng) ^{a,b}	Veova™ 10 (% trọng lượng) ^{a,b}	Vinyl Pivalat (% trọng lượng) ^{a,b}	Vinyl Laurat (% trọng lượng) ^{a,b}	Vinyl 4-tert-butyl bezoat (% trọng lượng) ^{a,b}	Metyl Vinyl Glycolat (% trọng lượng) ^{a,b}	Metyl Vinyl Glycolat được bảo vệ bởi Trimethylsilyl (% trọng lượng) ^{a,b}	M _w (kDa)	M _n (kDa)	MWD	Chuyển hóa (%)
A1	11,4	23,4	-	-	-	-	-	27,0	13,0	2,1	-
A2	10,2	18,7	-	-	-	-	-	25,9	11,3	2,3	-
A3	9,1	22,2	-	-	-	-	-	20,3	10,1	2,0	-
A4	14,4	26,1	-	-	-	-	-	18,7	8,3	2,3	-
A5	14,7	22,6	-	-	-	-	-	22,6	10,3	2,2	-
B1	11,2	-	16,7	-	-	-	-	23,4	8,1	2,9	-
B2	9,5	-	-	27,7	-	-	-	22,3	5,1	4,4	-
B3	16,0	-	-	-	47,4	-	-	11,9	4,2	2,8	-
D1	-	3,3	-	-	-	-	-	1173,3	67,7	17,3	17,5
D2	-	4,6	-	-	-	-	-	996,7	61,1	16,3	14,5
D3	-	8,3	-	-	-	-	-	537,6	48,9	11,0	15,8
D4	-	10,8	-	-	-	-	-	425,1	41,9	10,1	8,2
D5	-	19,2	-	-	-	-	-	220,6	22,7	9,7	6,7
D6	-	25,5	-	-	-	-	-	207,2	24,3	8,5	4,8
D7	4,8	23,9	-	-	-	-	-	64,2	19,0	3,4	4,2
D8	10,2	19,7	-	-	-	-	-	55,5	16,9	3,3	5,9
D9	15,7	14,2	-	-	-	-	-	57,6	20,2	2,9	15,6
D10	20,5	9,9	-	-	-	-	-	55,1	17,3	3,2	16,4
D11	25,0	1,9	-	-	-	-	-	75,3	19,8	3,8	14,2
D12	29,1	-	-	-	-	-	-	52,8	15,3	3,4	16,9
D13	-	22,4	-	-	-	-	-	52,1	10,7	4,9	5
D14	21,2	8,4	-	-	-	-	-	48,6	11,6	4,2	6
D15	25,8	5,0	-	-	-	-	-	56,5	10,5	5,4	12,2
E1	-	-	-	-	-	-	10,3	2,8	1,0	2,8	-
E2	30,1	-	-	-	-	-	1,1	3,6	1,3	2,8	-
E3	-	-	-	-	-	0,89	-	184,7	6,1	30,5	-
E4	-	-	-	-	-	5,01	-	97,3	3,9	25,1	-
M1	28 ^a	-	-	-	-	-	-	78,5	13,5	5,8	-
M2	28 ^a	-	-	-	-	-	-	59,3	14,5	4,1	-

^a Được xác định từ ¹H NMR; ^b Được xác định từ ¹³C NMR; MW và MWD thu được bằng cách sử dụng GPC được trang bị đầu dò đo độ nhớt, Mức độ chuyển hóa được tính toán bằng cách sử dụng dòng theo khối lượng monome và polyme tạo ra,

Bảng 1 đưa ra bản tổng kết dữ liệu của phép sắc ký thẩm gel (GPC) và cộng hưởng từ hạt nhân (NMR) cho tất cả polyme được tổng hợp và hai mẫu EVA tương đương có bán sẵn trên thị trường M1, M2.

Đối với mẫu polyme chứa monome vinyl carbonyl, mức độ kết hợp được xác định bằng cách sử dụng ^{13}C NMR định lượng, do ^1H NMR chứa phần trùng lặp đáng kể trong cả hai vùng carbonyl và alkyl để tích hợp chính xác. Các đỉnh carbonyl không quan sát được trong EVA ^{13}C NMR tinh khiết được nhận dạng từ các đơn vị monome vinyl carbonyl phân nhánh và được sử dụng để tính toán tỷ lệ phần trăm trọng lượng của comonome.

Trên Fig.1, phổ ^{13}C NMR đầy đủ (TCE- D_2 , 393,1 K, 125 MHz) cho monome axit VeoVaTM 10 và các mẫu đại diện A2 và M1 được thể hiện. Có bằng chứng cho thấy có sự kết hợp của vinyl este phân nhánh được phát hiện thấy trong cả vùng carbonyl (170-180 ppm) và alkyl (0-50 ppm). Phổ này thể hiện mức tăng đáng kể các đỉnh thể hiện các cacbon trong carbonyl và alkyl mạch dài trong vinyl este phân nhánh. Phép gán đỉnh thông thường cũng được thể hiện trên Fig.1. Khi so sánh phổ của monome axit VeoVaTM 10 và polyme A2, phổ của polyme thể hiện sự biến mất của các đỉnh vinyl và sự xuất hiện các đỉnh tương ứng với tất cả ba comonome được nghiên cứu (etylen, vinyl axetat, và axit VeoVaTM 10). Một số đỉnh xuất hiện nhiều trong cả hai vùng có thể là do hỗn hợp các chất đồng phân trong monome axit VeoVaTM 10 và sự xuất hiện các đỉnh này trong các mẫu polyme xác nhận sự tạo thành terpolyme tương ứng.

Bằng chứng khác nữa cho thấy có sự kết hợp của axit VeoVaTM 10 được thể hiện trên Fig.2 mà thể hiện phổ ^1H NMR (TCE- D_2 , 393,2 K, 500 MHz) cho các mẫu polyme A2 và M1. Phổ này thể hiện các đỉnh cho vinyl axetat và etylen cũng như các đỉnh khác trong vùng alkyl (0,5-1,5 ppm) cho thấy có alkyl mạch dài trên monome vinyl este phân nhánh.

Phổ ^1H NMR (TCE- D_2 , 393,2 K, 500 MHz) cho A2 và M1 được thể hiện với một vài giá trị gán thích hợp. Fig.2 cho thấy rằng có sự trùng lặp giữa vinyl axetat và đơn vị monome vinyl este phân nhánh xung quanh các đỉnh hướng một chút lên phía trên từ 5ppm. Nếu các đỉnh này chỉ đơn thuần là metin của etyl axetat thì tỷ lệ tích hợp giữa các đỉnh 5 ppm và đỉnh xung quanh 2 ppm (metyl từ vinyl axetat) sẽ là 1:3. Tuy nhiên, tỷ lệ tích hợp là 1:1, cho thấy metin của cả vinyl axetat và vinyl este phân nhánh đã trùng lặp, tạo ra các đỉnh mở rộng xung quanh 5 ppm. Cường độ tương đối của các

đỉnh được phát hiện thấy trong phổ ^1H NMR và ^{13}C NMR được sử dụng để tính toán mức kết hợp monome của vinyl este và VeoVaTM 10 trong co/terpolyme.

Trên Fig.3, phổ ^{13}C NMR đầy đủ (TCE- d_2 , 393,1 K, 125 MHz) cho các mẫu E1 và E2 được thể hiện. Có bằng chứng cho thấy có sự kết hợp của monome methyl vinyl glycolat được bảo vệ bởi trimethylsilyl được phát hiện thấy trong vùng 175 ppm, 125 ppm và 50 ppm. Các giá trị gán định thông thường cũng được thể hiện trên Fig.3.

Bằng chứng khác nữa cho thấy có sự kết hợp của monome methyl vinyl glycolat được bảo vệ bởi trimethylsilyl được thể hiện trên Fig.4 mà thể hiện phổ ^1H NMR (TCE- d_2 , 393 K, 500 MHz) cho các mẫu polyme E1 và E2. Phổ này thể hiện các đỉnh cho vinyl axetat và etylen cũng như các đỉnh khác (1,8 ppm và 3,8 ppm) cho thấy có monome methyl vinyl glycolat được bảo vệ bởi trimethylsilyl.

Theo bảng 1, mức chuyển hóa rộng thu được đối với mỗi polyme. Mức chuyển hóa trong quá trình polyme hoá sẽ tác động đến mức độ phân nhánh và dạng hình học của mạch, làm thay đổi các đặc tính của polyme.

Trên Fig.3, phép sắc ký thẩm gel được thể hiện cho các mẫu, mà từ đó thu được trọng lượng phân tử và sự phân bố của các terpolyme. Các thử nghiệm GPC được thực hiện trong phép sắc ký thẩm gel kết hợp với ba bộ dò, với bộ dò tia hồng ngoại IR5 và nhớt kế mao dẫn bốn cầu, cả hai cùng của PolymerChar và bộ dò tán sắc ánh sáng tám góc của Wyatt. Bộ gồm 4 cột, tầng hỗn hợp, 13 μm của Tosoh ở nhiệt độ 140°C được sử dụng. Các điều kiện thử nghiệm là: nồng độ 1 mg/mL, tốc độ dòng 1 mL/phút, nhiệt độ phân ly 160°C và thời gian phân ly 90 phút và thể tích phun 200 μL . Dung môi được sử dụng là TCB (Triclo benzen) được làm ổn định bằng 100 ppm BHT.

Các polyme A1-A5 chứa VeoVaTM 10 có trọng lượng phân tử nằm trong khoảng từ 10 đến 30 kDa và MWD gần bằng 2. MWD tương tự quan sát được đối với polyme B1-B3 và E1-E2. Trong khi vết của terpolyme tương tự với vết của các mẫu tương đương có bán sẵn trên thị trường (M1-M3), chúng khác nhau về sự phân bố trọng lượng phân tử, các loại có bán sẵn trên thị trường thể hiện khoảng trọng lượng phân tử rộng hơn với MWD nằm trong khoảng từ 4 đến 6. Tuy nhiên, phụ thuộc vào lượng comonome được kết hợp, các mẫu được tạo ra trong các điều kiện áp suất cao (polyme D1-D15 và E3-E4) có khoảng rộng MWD nằm trong khoảng từ 2 đến 31. Các copolyme và terpolyme được tạo ra trong các điều kiện áp suất thấp thường có trọng lượng phân tử trung bình số nằm trong khoảng từ 1 đến 300 kDa, trọng lượng phân tử

trung bình lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 1000 kDa và MWD từ 1 đến 60. Mặt khác, các copolyme và terpolyme được tạo ra trong các điều kiện áp suất cao thường có trọng lượng phân tử trung bình số nằm trong khoảng từ 1 đến 10.000 kDa, trọng lượng phân tử trung bình lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 20000 kDa và MWD từ 1 đến 60. Do sự có mặt của các chuỗi có trọng lượng phân tử cao trong các polyme này, chúng có thể có các đặc tính đơn nhất so với các phân tử liên kết có MWD thấp của chúng (như độ bền nóng chảy cao hơn, ESCR, độ bền va đập cao hơn, v.v.).

Trên các hình vẽ Fig.6A đến Fig.6C, sắc phổ của phép sắc ký lỏng hai chiều (2D-LC) của các polyme D13-D15 lần lượt được thể hiện. Hệ thống 2D-LC đã phân tích các copolyme và terpolyme này bằng cách sử dụng phép sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) và thiết bị GPC. Các phép đo 2D-LC được thực hiện bằng cách sử dụng sắc phổ nhiệt độ cao PolymerChar 2D-LC (Valencia, Spain). Các thiết bị này được trang bị cột HypercarbTM HPLC (100 x 4,5 mm L x I.D., kích cỡ hạt 5 μ m) và cột PLgel Olexis GPC (300 x 7,5 mm L x I.D., kích cỡ hạt 13 μ m). Vòng lấy mẫu cho 2D-LC chứa thể tích 200 μ L. Tất cả các thử nghiệm được thực hiện ở 160°C. Việc phát hiện được thực hiện với bộ dò tia hồng ngoại bước sóng cố định (IR) (IR6, PolymerChar), với khả năng phát hiện (bộ lọc băng thông) cho tất cả các nồng độ polyme, CH₂, CH₃ và C=O. Thời gian rửa giải GPC được hiệu chuẩn bằng polystyren (EasiCal PS-1, Agilent, Waldbronn, Germany). Phép hiệu chuẩn được thực hiện theo chế độ GPC và cũng được áp dụng cho kết quả 2D-LC. Pha động HPLC là 1-decanol (Merck, Darmstadt, Germany) / 1,2-diclobenzen (ODCB, Acros Organics, Schwerte, Germany), với tốc độ dòng 0,01 mL/phút. Các điều kiện gradient: 0 – 200 phút: 1-decanol tinh khiết, 200 – 700 phút: gradient tuyến tính của 1-decanol đến ODCB, 700 – 1100 phút: ODCB tinh khiết. Tiếp theo, cột được súc bằng 1-decanol ở 0,8 mL/phút trong 40 phút để thiết lập lại trạng thái cân bằng hấp thụ. Pha động GPC là 1,2-diclobenzen (ODCB, Acros Organics, Schwerte, Germany) với tốc độ dòng 1,5 mL/phút. Dung dịch rửa giải HPLC từ các vòng lấy mẫu có van cắt phân đoạn (100 μ L) được phun vào GPC mỗi 10 phút. Nồng độ của mẫu là khoảng 8 mg/mL, 6 mL pha động được bổ sung tự động vào các lọ mẫu (chứa polyme đã cân) bằng bộ lấy mẫu tự động, trong khi đồng thời súc chúng bằng nitơ. Hoà tan các mẫu trong 1 giờ, trong điều kiện lắc, trước khi phun. Để hiệu chuẩn, các lần rửa giải HPLC của EVA, các mẫu EVA với hàm lượng vinyl axetat trung bình là 70, 50, 30, 14 và 5% trọng lượng được sử dụng. Tất cả các mẫu được trộn (nồng

độ tương tự nhau, khoảng 2 mg) và phân tích trong một lần chạy 2D-LC duy nhất. Để hiệu chuẩn, các lần rửa giải HPLC của VeoVA, phương pháp tương tự với các mẫu D1-D6 được sử dụng. Ngoại trừ đối với phân đoạn có trọng lượng phân tử thấp, tất cả polyme thể hiện mức phân bố đồng nhất của vinyl axetat và VeoVaTM 10 theo sự phân bố khối lượng mol. Nồng độ của vinyl axetat và VeoVaTM 10 trong chuỗi polyme thay đổi nằm trong khoảng từ 10 đến 65% trọng lượng trong các polyme này.

Để phân tích tần suất phân nhánh mạch dài (*LCBf*), các mẫu được phân tích bằng cách sử dụng thiết bị GPC được trang bị bộ đầu dò tia hồng ngoại IR5 và đầu dò đo độ nhớt bốn mao mạch, các kết quả của chúng được thể hiện trong bảng 2.

Bảng 2: Tổng kết các kết quả <i>LCBf</i>				
Mẫu	g'	g	B_n	<i>LCBf</i>
D5	0,715	0,620	8,048	1,284
D6	0,663	0,556	11,426	1,117
D7	0,878	0,830	2,173	0,547
D8	0,852	0,795	2,815	0,717
D10	0,927	0,897	1,155	0,334
D12	0,934	0,907	1,020	0,318
D14	0,948	0,926	0,787	0,270
D15	0,853	0,797	2,779	0,634

Hàm lượng mạch dài phân nhánh trong vài mẫu polyme được đo ¹³CNMR và phương pháp được mô tả trong bản mô tả này, các kết quả của chúng được tổng kết trong bảng 3 dưới đây.

Bảng 3: Tổng kết các kết quả về hàm lượng LCB	
Mẫu	B_{6+}
D1	1,725
D5	1,010
D7	1,065
D10	1,338
D12	1,973
D14	1,312
D15	1,182

Phép phân tích đặc tính nhiệt của polyme được thực hiện bằng cách sử dụng phép đo nhiệt lượng quét vi sai (DSC), và phép phân tích cơ động lực (DMA). Trên các hình vẽ Fig.7A đến Fig.7C, phép phân tích DSC của EVA và các mẫu terpolyme được thể hiện trên Fig.7A, trong đó các hình vẽ Fig.7B đến Fig.7C thể hiện hình vẽ khai triển của các đỉnh trên Fig.7A. Trong quá trình phân tích DSC, các mẫu này được cân bằng ở 140 °C trong 5 phút và phép đo được thực hiện ở tốc độ làm mát 10 °C/phút sau khi cân bằng ở -50,0°C và tốc độ gia nhiệt 10°C/phút đến 140°C.

Bảng 4 tổng kết số liệu thử nghiệm DSC và DMA. Khi so sánh polyme chứa comonome vinyl este phân nhánh với các mẫu tương đương, nhiệt độ kết tinh dường như bị ảnh hưởng nhiều nhất do sự kết hợp của các comonome vinyl este phân nhánh. Xu hướng này được cho là làm gián đoạn quá trình kết tinh do các nhóm phân nhánh xuất hiện trong polyme từ việc kết hợp các comonome vinyl este. Việc kết hợp các comonome vinyl carbonyl vào trong copolyme của etylen và vinyl axetat có thể thu được terpolyme với hình thái học khác với các EVA copolyme. Monome này có thể làm mất tính nguyên vẹn về cấu trúc và khả năng đóng gói ở trạng thái tinh thể của polyme. Do đó, bằng cách làm tăng các vùng vô định hình, T_g , T_m và T_c của polyme thu được có thể bị giảm.

Nhiệt kết tinh (ΔH), nhiệt độ kết tinh, nhiệt độ nóng chảy của các polyme được nêu trong các ví dụ 1 đến 3 và các mẫu EVA thương mại được thể hiện trong bảng 4. Các phép phân tích được thực hiện trong nitơ trong thiết bị TA Q2000. Mẫu được gia nhiệt đến 160°C ở 10°C/phút, giữ ở nhiệt độ này trong 1 phút, làm lạnh xuống đến -20°C ở 10°C/phút và giữ ở nhiệt độ này trong 1 phút. Sau đó, mẫu được gia nhiệt đến 160°C ở 10°C/phút. Các đường cong làm lạnh và gia nhiệt thứ hai được ghi lại, được phân tích bằng cách thiết lập các điểm cuối cơ sở và nhiệt độ đỉnh kết tinh, nhiệt độ đỉnh nóng chảy và ΔH thu được.

Bảng 4: Kết quả DSC, DMA, MFI, và tỷ trọng của ví dụ 1, 2 và 3						
Các mẫu	Đỉnh T_c (°C)	Đỉnh T_m (°C)	Thu nhiệt ΔH (J/g)	T_g (°C)	MFR (g/10 phút)	Tỷ trọng (g/cm ³)
A1	46	70	12,4	-24	-	-
A2	40	66	9,9	-25	-	-
A3	31	51	1,5	-34	-	-
A4	34	59	1,6	-35	-	-
A5	36	58	6,3	-41	-	-
B1	44	63	19,9	-17	-	-
B2	43	56	17,2	-24	-	-
B3	18	39	10,7	9,2	-	-
D1	100	111	140	50 đến -5	-	-
D2	99	112	136	50 đến -10	-	-
D3	95	107	123	47 đến -10	-	-
D4	92	106	117	45 đến -15	-	-
D5	83	97	97	50 đến -20	-	-
D6	79	93	83	-20	-	-
D7	67	84	69	-24	-	-
D8	63	80	62	-24	-	-
D9	62	78	61	-23	-	-
D10	58	75	57	-22	-	-
D11	59	76	63	-21	-	-
D12	53	72	60	-20	26,5	-
D13	74	90	96	-18	118	0,9129
D14	60	77	64	-22	150	0,9290
D15	57	75	56	-16	95	0,9321
M1	52	73	19,2	-19	-	-
M2	53	74	21,9	-20	-	-

Nhiệt độ chuyển tiếp thủy tinh (T_g) cho các mẫu được xác định từ giá trị đo tối đa đỉnh Tan δ của các mẫu trong quá trình đo DMA bằng cách sử dụng thiết bị TA 800 DMA trong chế độ kéo căng. Màng mỏng được tạo ra từ các mẫu được làm lạnh đến -150°C và phản ứng nhót đàn hồi được đánh giá thông qua việc quét nhiệt độ với tốc độ 3°C/phút trong khi lực tải trước là 0,01N với tần số 1Hz và biên độ 30 μ m được áp dụng. Mô đun tích trữ, mô đun tổn hao và tan δ (tỷ lệ của mô đun tích trữ với mô đun tổn hao) được ghi lại dưới dạng hàm của nhiệt độ. Nhiệt độ tham chiếu 0°C được lựa chọn để so sánh mô đun tích trữ của các mẫu. Trong khoảng từ -75°C đến 75°C, các mẫu thể hiện từ một đến hai giá trị tối đa trong biểu đồ tan δ theo nhiệt độ. Trong trường hợp mà ở đó có một đỉnh nằm trong khoảng từ -75°C đến 75°C, nó được xác định là đỉnh α . Trong trường hợp mà ở đó có hai đỉnh nằm trong khoảng từ -75°C đến 75°C, giá trị tối đa ở nhiệt độ cao được xác định là độ giãn α trong khi giá trị tối đa ở

nhệt độ thấp được đánh dấu là độ giãn β . Hình thái học polyme khác nhau cũng có thể nhận thấy rõ trong các kết quả DMA. Trên các hình vẽ Fig.8A đến Fig.8B, DMA của D2-D7, D9, và D11 được thể hiện. D2-D6 thể hiện độ giãn lớn từ -50 đến 75 °C. Bằng cách tăng lượng comonome vinyl este phân nhánh, cường độ đỉnh giãn α giảm trong khi cường độ đỉnh giãn β gia tăng. D4 thể hiện độ giãn lớn nhất trong vùng này. Tương tự với các mẫu EVA thương mại, các mẫu D7, D9, và D11 thể hiện độ giãn đơn trong vùng này.

Theo bảng 4, các copolyme và terpolyme được tạo ra trong các ví dụ cũng thể hiện khoảng rộng của MFR và tỷ trọng. Bảng 5 tổng kết các kết quả của mô đun tích trữ ở 0°C của ví dụ 3, mà phụ thuộc vào các hình thái học khác nhau, bao gồm một khoảng rộng các giá trị.

Bảng 5: Kết quả của mô đun tích trữ của ví dụ 3	
Các mẫu	Mô đun tích trữ ở 0°C (MPa)
D1	582
D2	465
D3	366
D4	354
D5	191
D6	76
D7	40
D8	33
D9	31
D10	26
D11	43
D12	26

Sự phân hủy bởi nhiệt của polyme được nghiên cứu bằng phép phân tích nhiệt trọng (TGA) trong khí nitơ. Mẫu được đặt vào thiết bị TA Q500 TGA và được gia nhiệt từ 25 đến 700°C với tốc độ gia nhiệt 20°C/phút. Lượng tổn hao trọng lượng dưới dạng hàm của nhiệt độ được ghi lại. Trên các hình vẽ Fig.9A đến Fig.9B, TGA của D7-D10 được thể hiện. Tất cả các polyme đều chứa khoảng 30% trọng lượng comonome. Lượng tổn hao trọng lượng thứ nhất trong biểu đồ nhiệt của các polyme này (ở nhiệt độ thấp hơn) có liên quan đến sự phân tách các nhóm axit (axit axetic hoặc axit versatic) ra khỏi polyme. Lượng tổn hao trọng lượng thứ hai ở nhiệt độ cao hơn tương ứng mức phân hủy của khung xương của polyme. Bằng cách thay thế vinyl axetat bằng VeoVa™ 10 trong quá trình polyme hoá áp suất cao tạo ra các polyme ổn định hơn và có mức hao hụt trọng lượng ít hơn ở nhiệt độ thấp. Fig.9B cho thấy rằng khi lượng VeoVa™ 10

trong copolyme và terpolyme tăng, mức độ tổn hao trọng lượng thứ nhất (tỷ lệ của lượng tổn hao trọng lượng thứ nhất được chia cho tổng hàm lượng comonome) giảm và copolyme và terpolyme trở nên ổn định nhiệt hơn. Quá trình phân hủy thứ hai xảy ra sau 400°C, trong đó các liên kết cacbon-cacbon khung xương bắt đầu bị phân hủy.

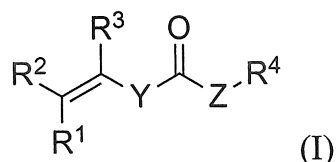
Các mẫu cũng được đưa vào cát phân đoạn nhiệt. Cát phân đoạn nhiệt dùng quy trình nhiệt độ (một loạt chu trình gia nhiệt và làm lạnh nối tiếp nhau) để tạo ra sự phân bố tinh thể dạng tấm mỏng mà kích cỡ của nó phản ánh sự phân bố chiều dài chuỗi methyl trong copolyme và terpolyme. Việc cát phân đoạn nhiệt được thực hiện trong thiết bị TA Instruments Discovery DSC 2500, trong nitơ. Tất cả chu trình làm lạnh được thực hiện ở 5°C/phút và chu trình gia nhiệt được thực hiện ở 20°C/phút. Các mẫu được gia nhiệt từ 25°C đến 150°C, được giữ ở 150°C trong 5 phút, làm mát đến 25°C và giữ ở nhiệt độ này trong 3 phút. Sau đó, mẫu được gia nhiệt đến nhiệt độ ghép nối thứ nhất (140°C), giữ ở nhiệt độ này trong 5 phút và làm mát đến 25°C. Mẫu được gia nhiệt lại lần nữa đến nhiệt độ ghép nối tiếp theo (130°C), giữ ở nhiệt độ này trong 5 phút và làm mát đến 25°C. Quy trình được lặp lại cho đến khi nhiệt độ ghép nối cuối cùng (70°C), ở các bước 10°C. Tiếp theo, mẫu được gia nhiệt đến 150°C, ở 20°C/phút để thu được profin nóng chảy. Nhiệt độ ghép nối bao gồm: 140°C, 130°C, 120°C, 110°C, 100°C, 100°C, 90°C, 80°C và 70°C. Các kết quả cát phân đoạn nhiệt bởi SSA được thể hiện trên các hình vẽ Fig.10A đến Fig.10B.

Mặc dù chỉ có vài phương án ví dụ đã được mô tả một cách chi tiết trên đây nhưng người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này sẽ dễ dàng hiểu rằng có thể có các cải biến đối với các phương án ví dụ mà không vượt ra ngoài tinh thần của sáng chế. Do đó, tất cả các cải biến này đều nằm trong phạm vi bảo hộ của sáng chế như được xác định trong các điểm yêu cầu bảo hộ. Trong các điểm yêu cầu bảo hộ, các mệnh đề có dạng phương tiện cộng chức năng được dự định bao gồm tất cả các cấu trúc được mô tả trong bản mô tả này mà thực hiện chức năng được trích dẫn và không chỉ bao gồm các tương đương cấu trúc, mà còn bao gồm cả các cấu trúc tương đương. Do đó, mặc dù đỉnh và ốc vít có thể không phải các tương đương cấu trúc ở chỗ đỉnh dùng bề mặt hình trụ để giữ chặt các bộ phận bằng gỗ với nhau, trong khi ốc vít dùng bề mặt xoắn ốc, trong môi trường giữ chặt các bộ phận bằng gỗ, đỉnh và ốc vít có thể là các cấu trúc tương đương.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chế phẩm polyme, bao gồm:

polyme được điều chế từ etylen, và một hoặc nhiều monome vinyl carbonyl có công thức chung (I):



trong đó R^1 , R^2 và R^3 độc lập được chọn từ nhóm gồm có hydro, halogen, hydroxyl, alkyl, alkyl được thế, alkoxy, alkoxy được thế, alkenyl, alkenyl được thế, alkynyl, alkynyl được thế, aralkyl, (heteroxyclo)alkyl, (heteroaryl)alkyl, (amino)alkyl, (alkylamino)alkyl, (dialkylamino)alkyl, carboxamino(alkyl), (xyano)alkyl, alkoxyalkyl, hydroxyalkyl, heteroalkyl, xycloalkyl được thế, xycloalkoxy được thế, aryl được thế, và các dị vòng được thế; và Y và Z độc lập được chọn từ nhóm gồm có O, $(\text{CR}^{5a}\text{R}^{5b})$, $(\text{CHR}^{6a})\text{---}\text{R}^{6b}$, phenylen, CH-OR^7 , và NR^8 , trong đó R^{5a} , R^{5b} , R^{6a} , R^{6b} , và R^8 độc lập được chọn từ nhóm gồm có hydro, halogen, CH_2 , và alkyl, và trong đó R^7 độc lập được chọn từ nhóm gồm có hydro; halogen; hydroxyl; alkyl; ete thẳng; ete vòng; $\text{Si}(\text{R}^9)_3$, trong đó R^9 độc lập được chọn từ nhóm gồm có hydro, halogen, và alkyl; và $(\text{C=O})\text{---}\text{R}^{10}$, trong đó R^{10} là alkyl; và R^4 độc lập được chọn từ nhóm gồm có halogen, hydroxyl, alkyl, alkyl được thế, alkoxy, alkoxy được thế, alkenyl, alkenyl được thế, alkynyl, alkynyl được thế, aralkyl, (heteroxyclo)alkyl, (heteroaryl)alkyl, (amino)alkyl, (alkylamino)alkyl, (dialkylamino)alkyl, carboxamino(alkyl), (xyano)alkyl, alkoxyalkyl, hydroxyalkyl, heteroalkyl, xycloalkyl được thế, xycloalkoxy được thế, aryl được thế, và các dị vòng được thế;

trong đó chế phẩm polyme có trọng lượng phân tử trung bình số (M_n) nằm trong khoảng từ 5 kDa đến 10.000 kDa, và mức phân bố trọng lượng phân tử nằm trong khoảng từ 1,5 đến 60, thu được bằng GPC.

2. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó Y hoặc Z là CH-OR^7 , trong đó R^7 được chọn từ nhóm gồm có hydro; alkyl; $\text{Si}(\text{R}^9)_3$, trong đó R^9 được chọn từ nhóm gồm có hydro,

halogen, và alkyl; ete thẳng; ete vòng; và (C=O)-R¹⁰, trong đó R¹⁰ là alkyl.

3. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó một hoặc nhiều monome vinyl carbonyl bao gồm hỗn hợp các chất đồng phân.

4. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó Y là O.

5. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó R¹, R², và R³ là hydro.

6. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó công thức chung của Z là C(R^{5a}R^{5b}), và trong đó R^{5a} và R^{5b} mỗi nhóm độc lập được chọn từ nhóm gồm hydro, halogen, và alkyl.

7. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó chế phẩm polyme còn bao gồm một hoặc nhiều monome dien.

8. Chế phẩm theo điểm 7, trong đó một hoặc nhiều dien monome có mặt ở phần trăm trọng lượng của chế phẩm polyme (% trọng lượng) nằm trong khoảng từ lớn hơn 0,01% trọng lượng đến 50% trọng lượng, được đo bằng ¹H NMR và/hoặc ¹³C NMR.

9. Chế phẩm theo điểm 7, trong đó một hoặc nhiều monome dien được chọn từ nhóm gồm có dicyclopentadien, 1,3-pentadien và hỗn hợp của chúng.

10. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó chế phẩm polyme bao gồm hàm lượng monome vinyl axetat theo phần trăm trọng lượng (% trọng lượng) của chế phẩm polyme nằm trong khoảng từ lớn hơn 0,01% trọng lượng đến 90% trọng lượng được đo bằng ¹H NMR và/hoặc ¹³C NMR.

11. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó độ kết tinh của chế phẩm polyme nằm trong khoảng từ 0,1% đến 80% được đo bằng DSC, theo ASTM D3418, hoặc WAXD.

12. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó nhiệt độ chuyển thủy tinh của chế phẩm polyme nằm trong khoảng từ -70°C đến 100°C được đo bằng DMA hoặc DSC.

13. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó nhiệt độ nóng chảy của chế phẩm polyme, theo ASTM D3418, nằm trong khoảng từ 0°C đến 150°C đo bằng DSC.

14. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó nhiệt độ kết tinh của chế phẩm polyme, theo ASTM D3418, nằm trong khoảng từ 0°C đến 150°C đo bằng DSC.

15. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó tần suất phân nhánh chuỗi dài nằm trong khoảng từ 0 đến 10, khi được đo bằng GPC.
16. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó hàm lượng phân nhánh chuỗi dài nằm trong khoảng từ 0 đến 10, khi được đo bằng ^{13}C NMR.
17. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó polyme có đường cong dòng nhiệt theo thời gian, được đo bằng phương pháp cắt phân đoạn nhiệt bằng cách tự nhân hóa và ghép nối các bước 10°C , có từ 0 đến 20 cực tiểu.
18. Chế phẩm theo điểm 17, trong đó các cực tiểu ở khoảng nhiệt độ từ 0 đến 150°C .
19. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó tỷ lệ của lần hao hụt trọng lượng thứ nhất, giữa 250 đến 400°C , so với tổng hàm lượng comonome, nằm trong khoảng từ 0 đến 2.
20. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó polyme có mô đun tích trữ ở 0°C nằm trong khoảng từ $0,1$ MPa đến 50 GPa.
21. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó polyme này có 1 đến 2 cực đại giãn trong đồ thị tan δ theo nhiệt độ từ -75 đến 75°C .
22. Chế phẩm theo điểm 21, trong đó T_{α} thay đổi trong khoảng từ -75 đến 75°C .
23. Chế phẩm theo điểm 22, trong đó T_{β} thay đổi trong khoảng từ -75 đến 50°C .
24. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó độ cứng của chế phẩm polyme khi được xác định theo ASTM D2240 nằm trong khoảng từ 35 đến 90 Shore A.
25. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó độ cứng của chế phẩm polyme khi được xác định theo ASTM D2240 nằm trong khoảng từ 20 đến 60 Shore D.
26. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó MFR theo ASTM D1238 ở $190^{\circ}\text{C}/2,16$ kg nằm trong khoảng từ $0,01$ g/10 phút đến 1000 g/10 phút.
27. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó tỷ trọng theo ASTM D1505/D792 nằm trong khoảng từ $0,85$ g/cm 3 đến $1,3$ g/cm 3 .
28. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó hàm lượng cacbon sinh học theo ASTM D6866-18

nằm trong khoảng từ 1% đến 100%.

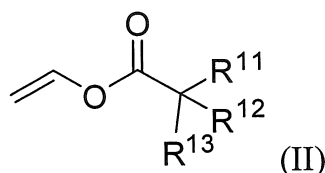
29. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó chế phẩm polyme được điều chế bằng phương pháp polyme hóa pha dung dịch.

30. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó chế phẩm polyme được điều chế bằng phương pháp polyme hóa áp suất thấp.

31. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó chế phẩm polyme được điều chế bằng phương pháp polyme hóa áp suất cao.

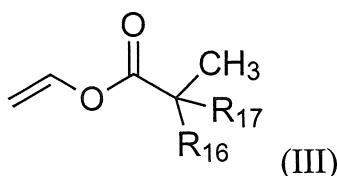
32. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó polyme này được điều chế bằng cách bổ sung một hoặc nhiều chất khơi mào quá trình trùng hợp gốc tự do được thêm vào với tỷ lệ phần trăm trọng lượng so với tổng thành phần nằm trong khoảng từ $10^{-7}\%$ trọng lượng đến 5% trọng lượng.

33. Chế phẩm polyme theo điểm 1, trong đó một hoặc nhiều monome vinyl carbonyl có công thức chung (II):



trong đó R^{11} , R^{12} , và R^{13} có số lượng cacbon kết hợp nằm trong khoảng từ C3 đến C20 và chế phẩm polyme này có trọng lượng phân tử trung bình số (M_n) nằm trong khoảng từ 5 kDa đến 10.000 kDa thu được bằng GPC.

34. Chế phẩm theo điểm 33, trong đó một hoặc nhiều monome vinyl carbonyl có cấu trúc chung (III):



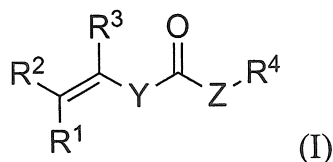
trong đó R^{16} và R^{17} có số lượng cacbon kết hợp bằng 6 hoặc 7 và chế phẩm polyme có trọng lượng phân tử trung bình số (M_n) nằm trong khoảng từ 5 kDa đến 10.000 kDa thu được bằng GPC.

35. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó chế phẩm polyme này còn bao gồm monome vinyl axetat.

36. Chế phẩm theo điểm 35, trong đó chế phẩm polyme này bao gồm monome vinyl axetat ở hàm lượng tính bằng phần trăm theo trọng lượng (% trọng lượng) của chế phẩm polyme nằm trong khoảng từ lớn hơn 0,01% trọng lượng đến 90% trọng lượng, khi được đo bằng ^{13}H NMR và/hoặc ^{13}C NMR.

37. Chế phẩm polyme, bao gồm:

polyme được điều chế từ etylen, và một hoặc nhiều monome vinyl carbonyl có công thức chung (I):



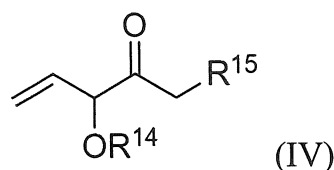
trong đó R^1 , R^2 và R^3 độc lập được chọn từ nhóm gồm có hydro, halogen, hydroxyl, alkyl, alkyl được thế, alkoxy, alkoxy được thế, alkenyl, alkenyl được thế, alkynyl, alkynyl được thế, aralkyl, (heteroxyclo)alkyl, (heteroaryl)alkyl, (amino)alkyl, (alkylamino)alkyl, (dialkylamino)alkyl, carboxamino(alkyl), (xyano)alkyl, alkoxyalkyl, hydroxyalkyl, heteroalkyl, xycloalkyl được thế, xycloalkoxy được thế, aryl được thế, và các dị vòng được thế; và Y và Z độc lập được chọn từ nhóm gồm có O, $(\text{CR}^{5a}\text{R}^{5b})$, $(\text{CHR}^{6a})\text{---}\text{R}^{6b}$, phenylen, $\text{CH}\text{---}\text{OR}^7$, và NR^8 , trong đó R^{5a} , R^{5b} , R^{6a} , R^{6b} , và R^8 độc lập được chọn từ nhóm gồm có hydro, halogen, CH_2 , và alkyl, và trong đó R^7 độc lập được chọn từ nhóm gồm có hydro; halogen; hydroxyl; alkyl; ete thẳng; ete vòng; $\text{Si}(\text{R}^9)_3$, trong đó R^9 độc lập được chọn từ nhóm gồm có hydro, halogen, và alkyl; và $(\text{C}=\text{O})\text{---}\text{R}^{10}$, trong đó R^{10} là alkyl; và R^4 độc lập được chọn từ nhóm gồm có halogen, hydroxyl, alkyl, alkyl được thế, alkoxy, alkoxy được thế, alkenyl, alkenyl được thế, alkynyl, alkynyl được thế, aralkyl, (heteroxyclo)alkyl, (heteroaryl)alkyl, (amino)alkyl, (alkylamino)alkyl, (dialkylamino)alkyl, carboxamino(alkyl), (xyano)alkyl, alkoxyalkyl, hydroxyalkyl, heteroalkyl, xycloalkyl được thế, xycloalkoxy được thế, aryl được thế, và các dị vòng được thế

trong đó khi Y là O, số lượng cacbon kết hợp của Z và R⁴ nhỏ hơn 8 hoặc lớn hơn 9; và

trong đó chế phẩm polyme có trọng lượng phân tử trung bình số (M_n) nằm trong khoảng từ 5 kDa đến 10.000 kDa, và mức phân bố trọng lượng phân tử nằm trong khoảng từ 1,5 đến 60, thu được bằng GPC.

38. Chế phẩm polyme, bao gồm:

polyme được điều chế từ etylen, và một hoặc nhiều monome vinyl carbonyl có công thức chung (IV):



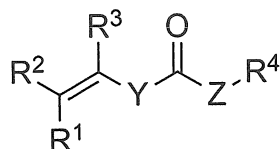
trong đó R¹⁴ và R¹⁵ được độc lập chọn từ nhóm gồm có hydro, halogen, hydroxyl, alkyl, alkyl được thế, alkoxy, alkoxy được thế, alkenyl, alkenyl được thế, alkynyl, alkynyl được thế, aralkyl, (heteroxyclo)alkyl, (heteroaryl)alkyl, (amino)alkyl, (alkylamino)alkyl, (dialkylamino)alkyl, carboxamino(alkyl), (xyano)alkyl, alkoxyalkyl, hydroxyalkyl, heteroalkyl, xycloalkyl được thế, xycloalkoxy được thế, aryl được thế, các dị vòng được thế, và Si(R⁹)₃, trong đó R⁹ được độc lập chọn từ nhóm gồm có hydro, halogen, và alkyl; ete thẳng; ete vòng.

39. Vật dụng được sản xuất từ chế phẩm polyme như được xác định trong điểm 1.

40. Vật dụng theo điểm 39, trong đó vật dụng là chi tiết bịt kín, ống mềm, đế trong của đồ đi ở chân, đế giữa của đồ đi ở chân, đế ngoài của đồ đi ở chân, giảm xóc ô tô, hệ thống bịt kín, chất kết dính nóng chảy, màng mỏng, băng chuyền, vật dụng thể thao, vật dụng đúc xoay, sơn lót, lớp lót trong công trình xây dựng dân dụng, sàn công nghiệp và vật liệu cách âm.

41. Phương pháp điều chế chế phẩm polyme, phương pháp này bao gồm các bước sau:

bổ sung vào thiết bị phản ứng etylen, và một hoặc nhiều monome vinyl carbonyl có công thức chung:



trong đó R^1 , R^2 và R^3 độc lập được chọn từ nhóm gồm có hydro, halogen, hydroxyl, alkyl, alkyl được thế, alkoxy, alkoxy được thế, alkenyl, alkenyl được thế, alkynyl, alkynyl được thế, aralkyl, (heteroxyclo)alkyl, (heteroaryl)alkyl, (amino)alkyl, (alkylamino)alkyl, (dialkylamino)alkyl, carboxamino(alkyl), (xyano)alkyl, alkoxyalkyl, hydroxyalkyl, heteroalkyl, xycloalkyl được thế, xycloalkoxy được thế, aryl được thế, và các dị vòng được thế; và Y và Z độc lập được chọn từ nhóm gồm có O, $(\text{CR}^{5a}\text{R}^{5b})$, $(\text{CHR}^{6a})\text{-R}^{6b}$, phenylen, CH-OR^7 , và NR^8 , trong đó R^{5a} , R^{5b} , R^{6a} , R^{6b} , và R^8 độc lập được chọn từ nhóm gồm có hydro, halogen, CH_2 , và alkyl, và trong đó R^7 độc lập được chọn từ nhóm gồm có hydro; halogen; hydroxyl; alkyl; ete thẳng; ete vòng; $\text{Si}(\text{R}^9)_3$, trong đó R^9 độc lập được chọn từ nhóm gồm có hydro, halogen, và alkyl; và $(\text{C=O})\text{-R}^{10}$, trong đó R^{10} là alkyl; và R^4 độc lập được chọn từ nhóm gồm có halogen, hydroxyl, alkyl, alkyl được thế, alkoxy, alkoxy được thế, alkenyl, alkenyl được thế, alkynyl, alkynyl được thế, aralkyl, (heteroxyclo)alkyl, (heteroaryl)alkyl, (amino)alkyl, (alkylamino)alkyl, (dialkylamino)alkyl, carboxamino(alkyl), (xyano)alkyl, alkoxyalkyl, hydroxyalkyl, heteroalkyl, xycloalkyl được thế, xycloalkoxy được thế, aryl được thế, và các dị vòng được thế; và

cho etylen phản ứng với một hoặc nhiều monome vinyl carbonyl để tạo ra chế phẩm polyme có trọng lượng phân tử trung bình số (M_n) nằm trong khoảng từ 5 kDa đến 10.000 kDa, và mức phân bố trọng lượng phân tử nằm trong khoảng từ 1,5 đến 60, thu được bằng GPC.

42. Phương pháp theo điểm 41, trong đó một hoặc nhiều monome vinyl carbonyl bao gồm vinyl axetat và một hoặc nhiều comonome.

43. Phương pháp theo điểm 41, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước bổ sung một hoặc nhiều comonome dien vào thiết bị phản ứng.

44. Phương pháp theo điểm 41, trong đó thiết bị phản ứng là thiết bị phản ứng cao áp.

45. Phương pháp theo điểm 41, trong đó áp suất được áp dụng trong thiết bị phản ứng này nằm trong khoảng từ 40 đến 4.000 bar.

46. Phương pháp theo điểm 41, trong đó nhiệt độ trong thiết bị phản ứng này nằm trong khoảng từ 50°C đến 350°C.

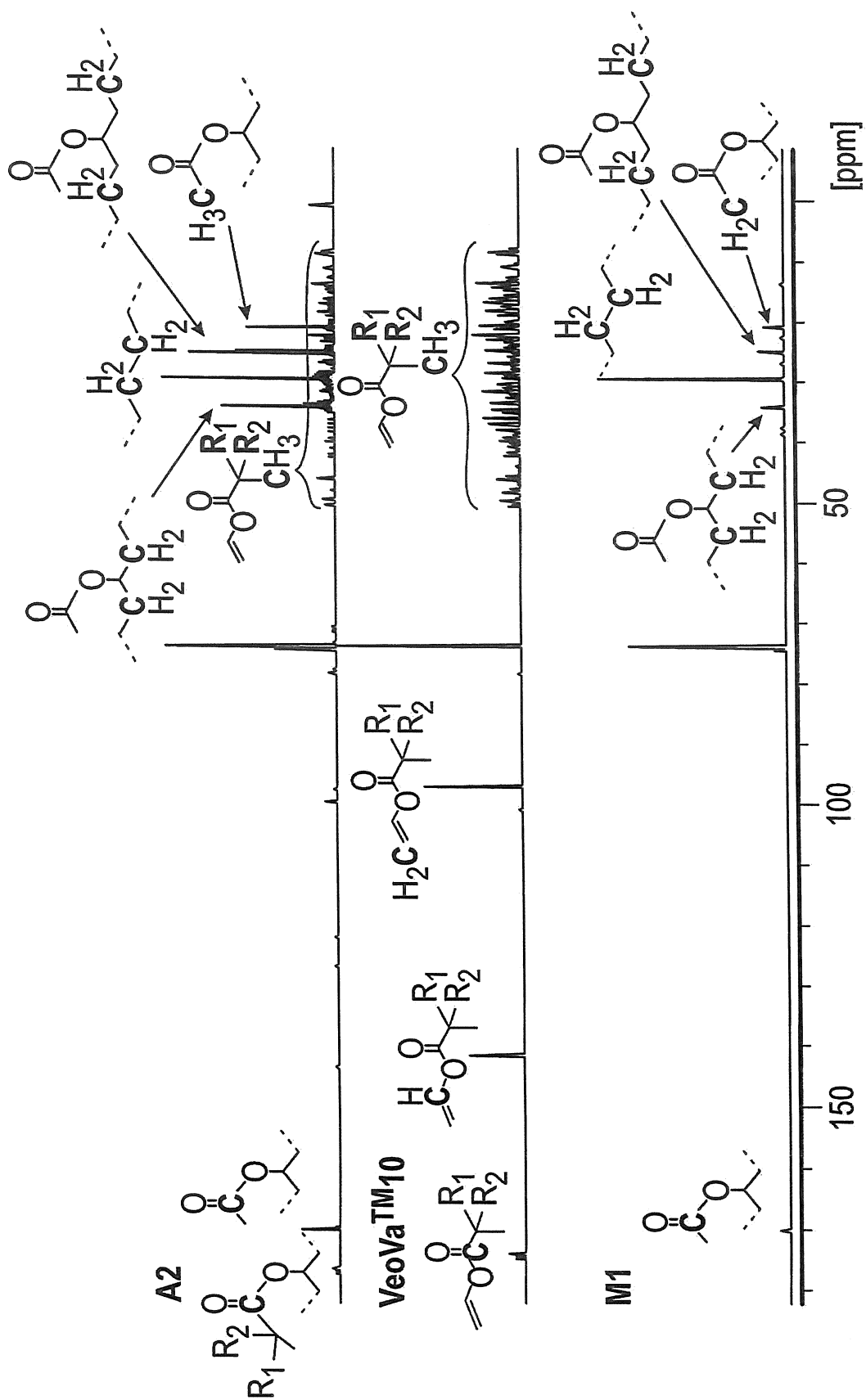
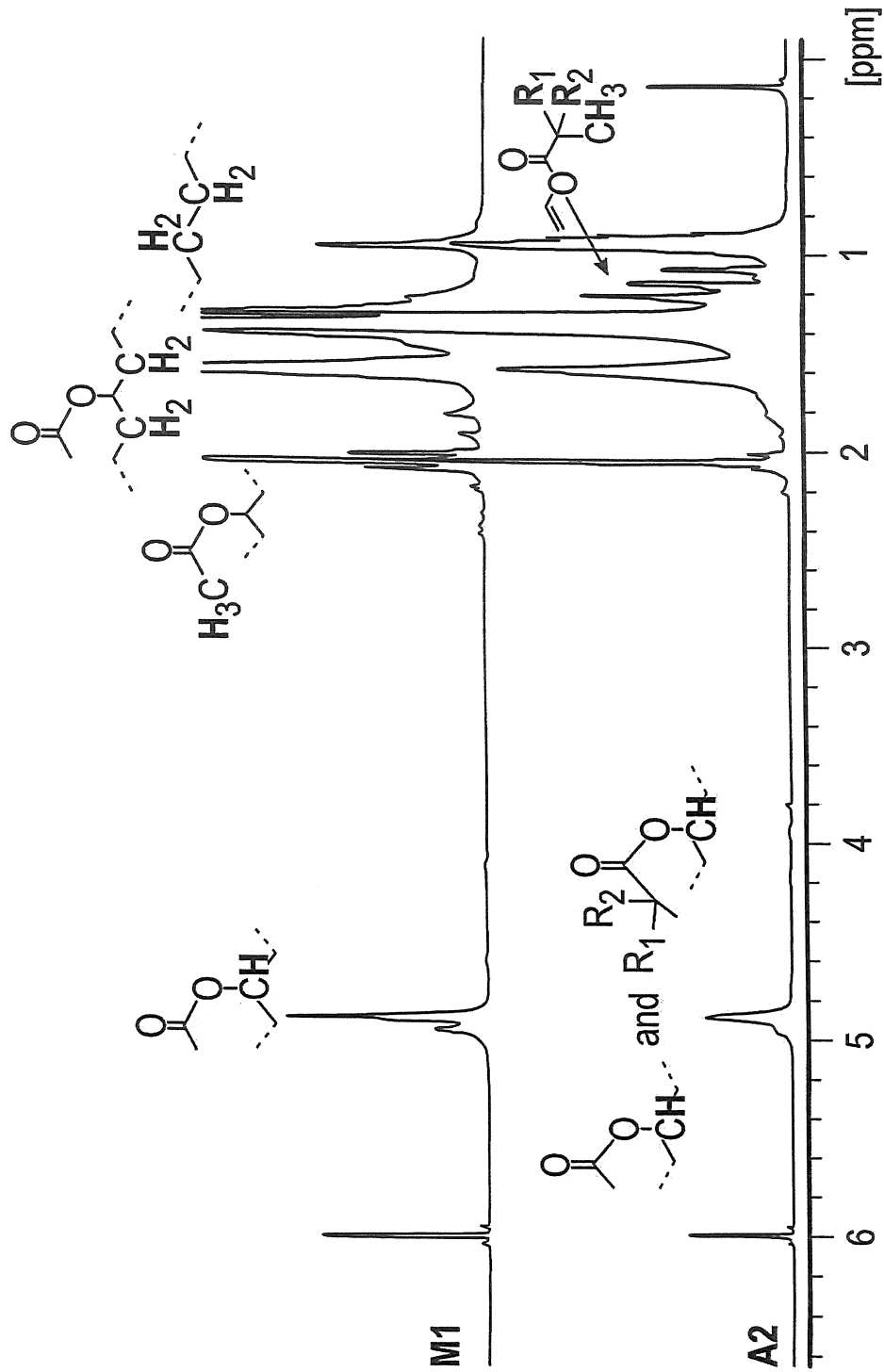


FIG. 1

2/8



3/8

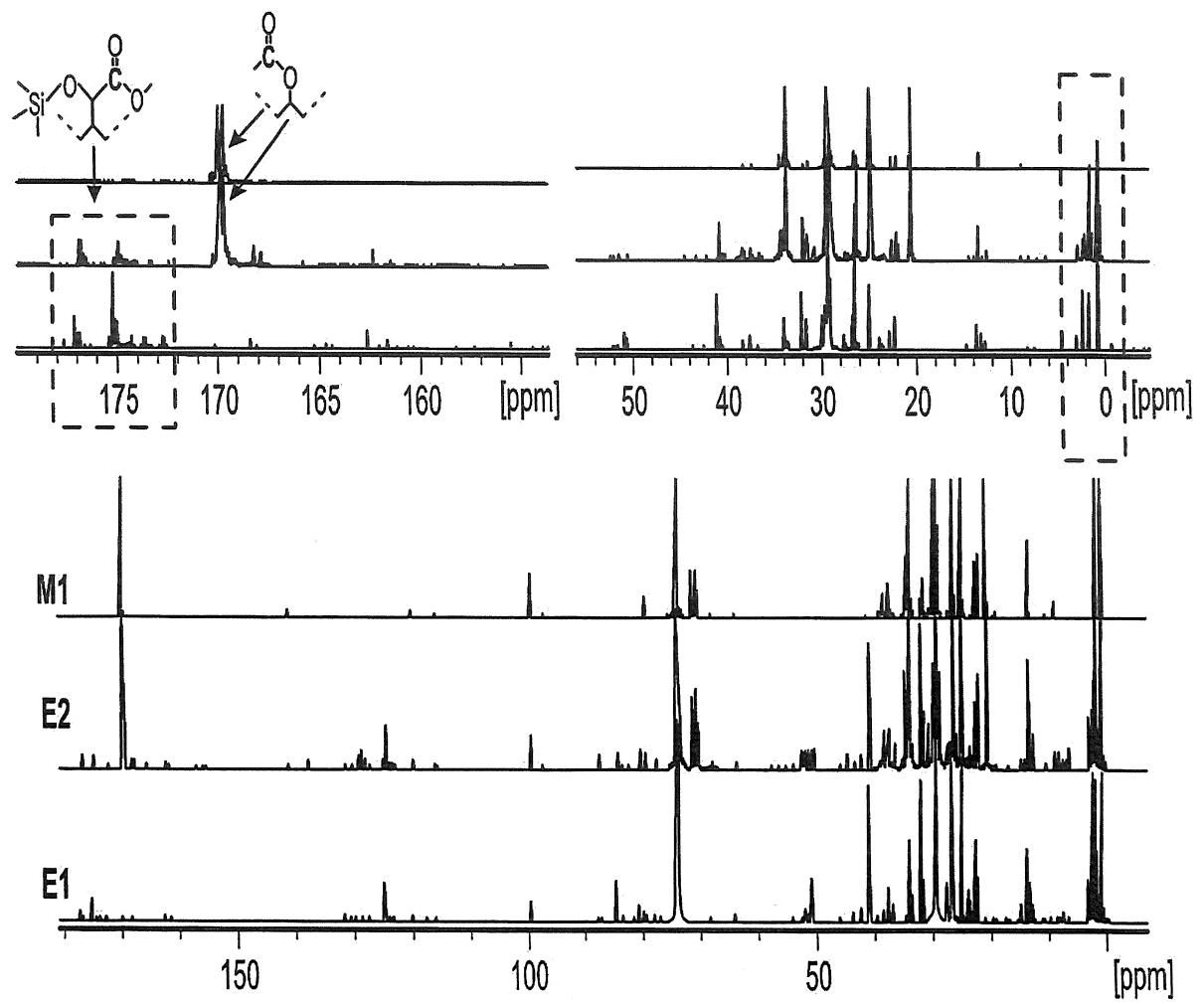


FIG. 3

4/8

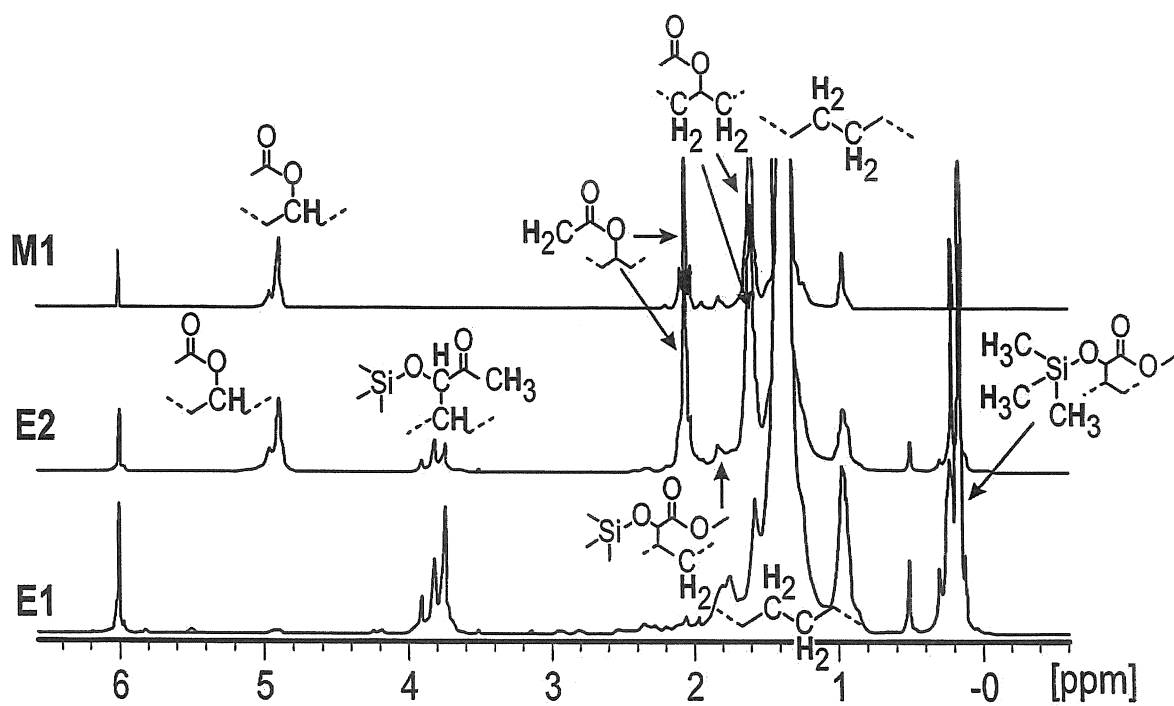


FIG. 4

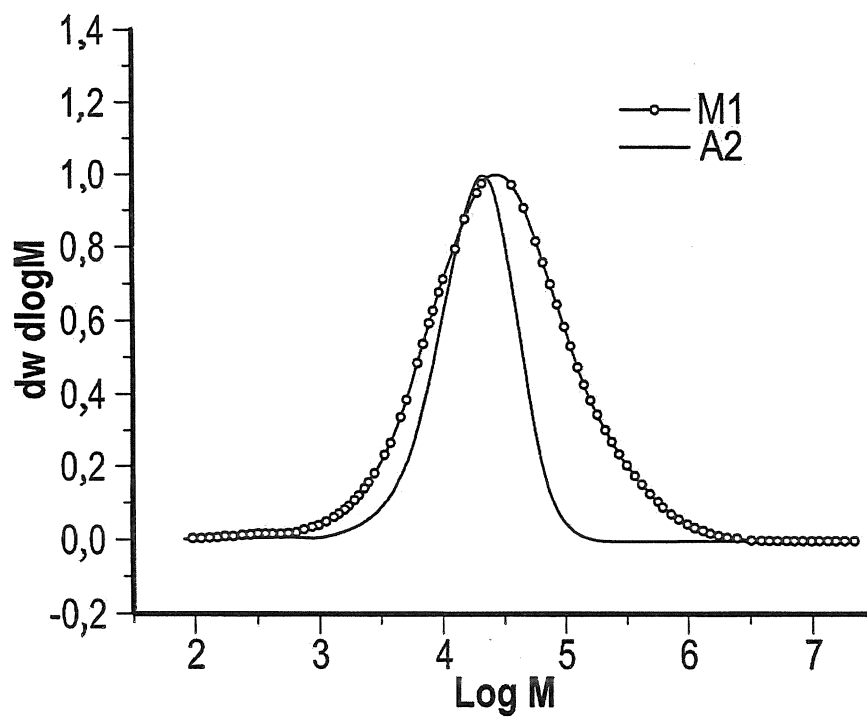
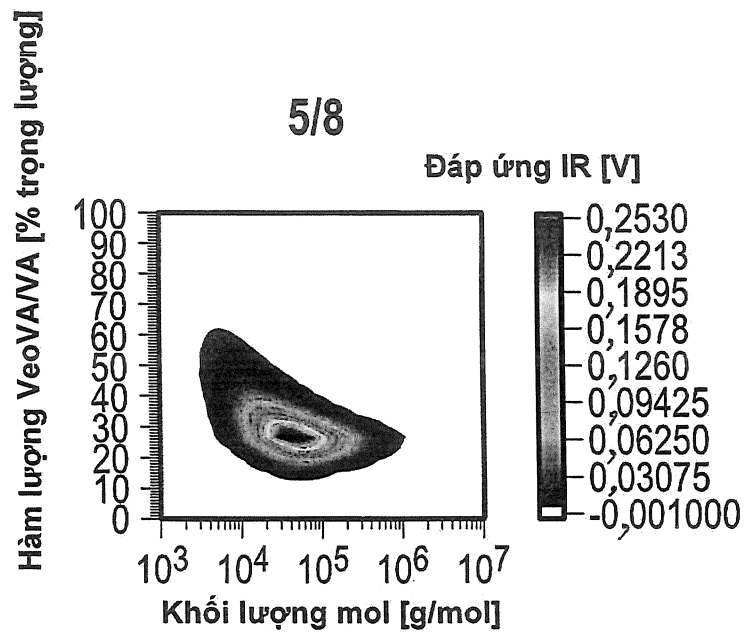
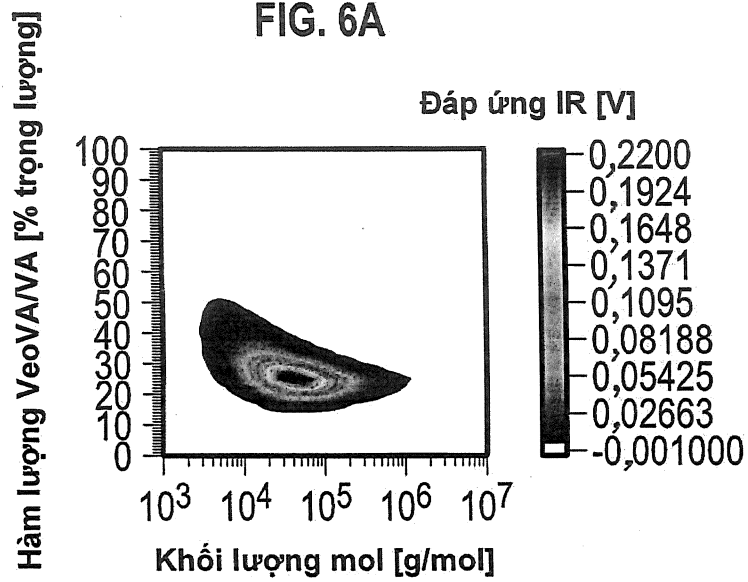
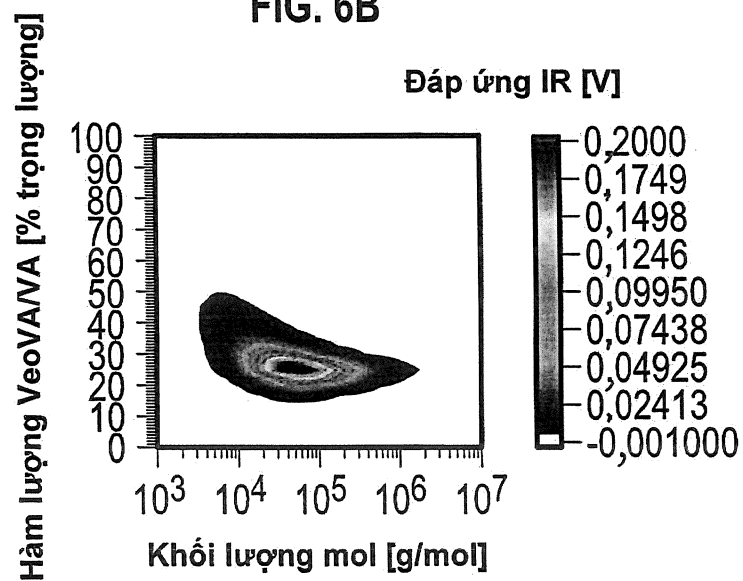
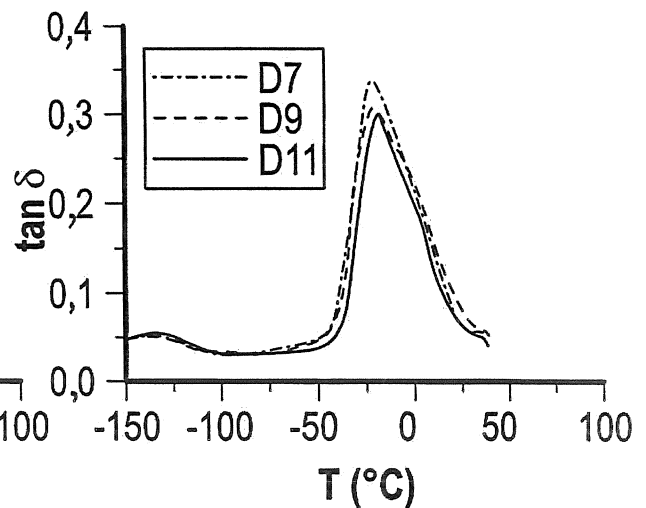
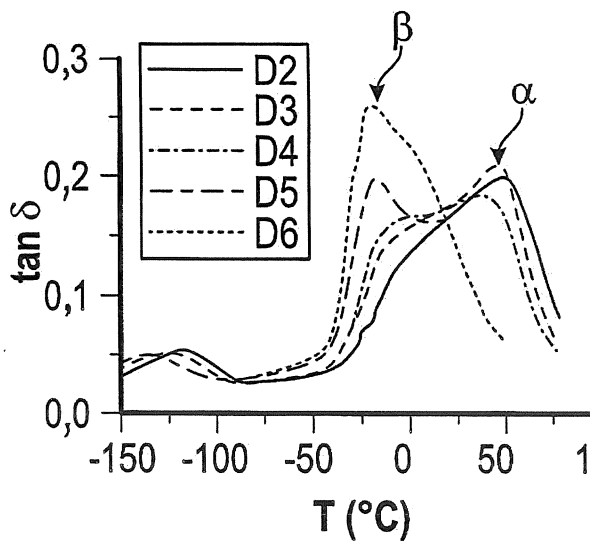
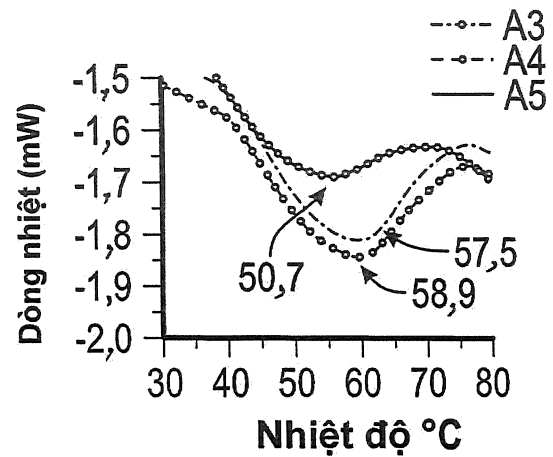
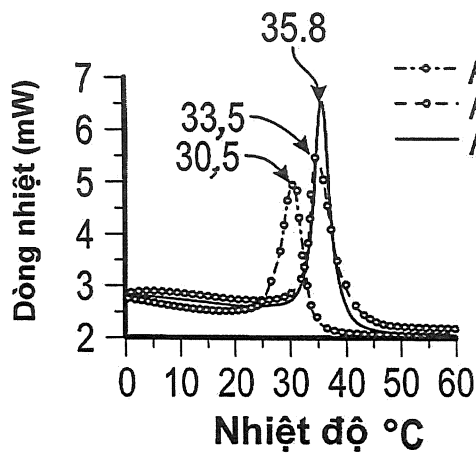
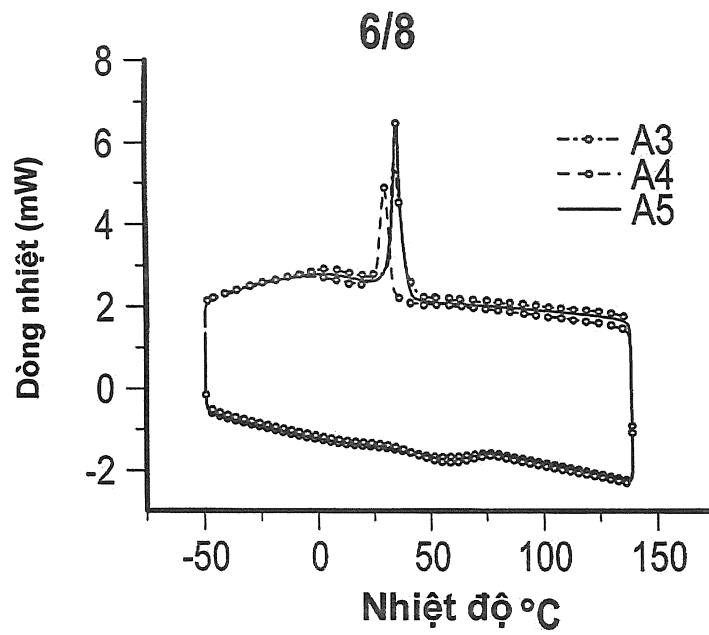


FIG. 5

**FIG. 6A****FIG. 6B****FIG. 6C**



7/8

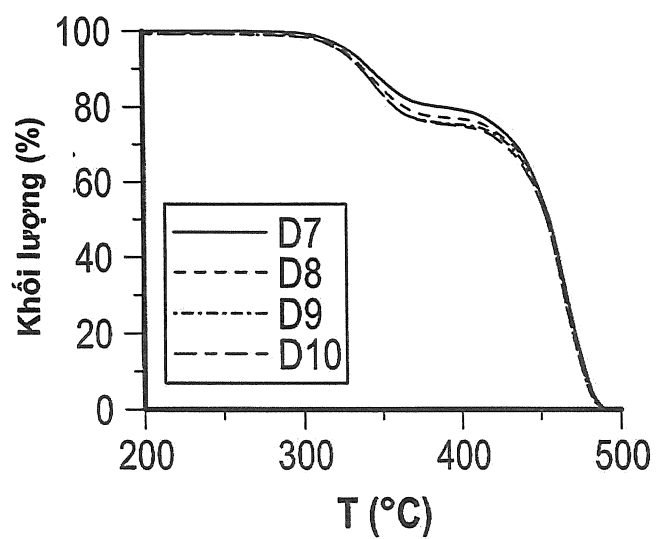


FIG. 9A

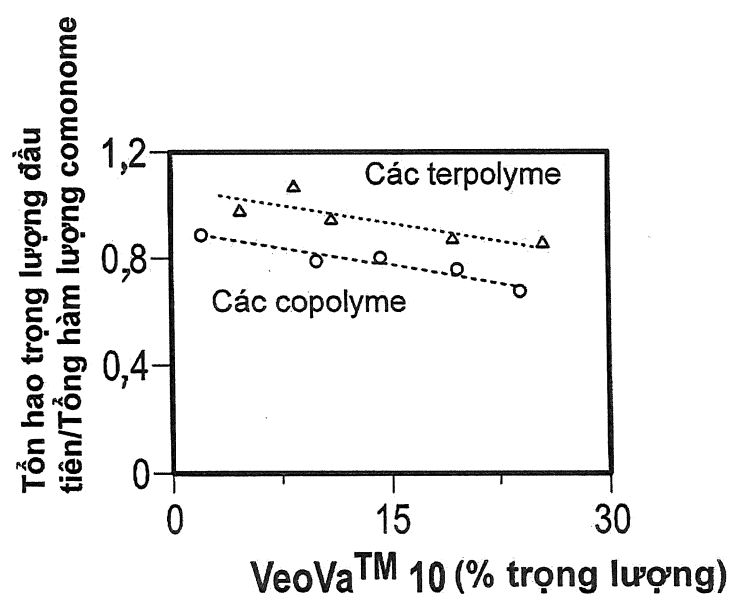
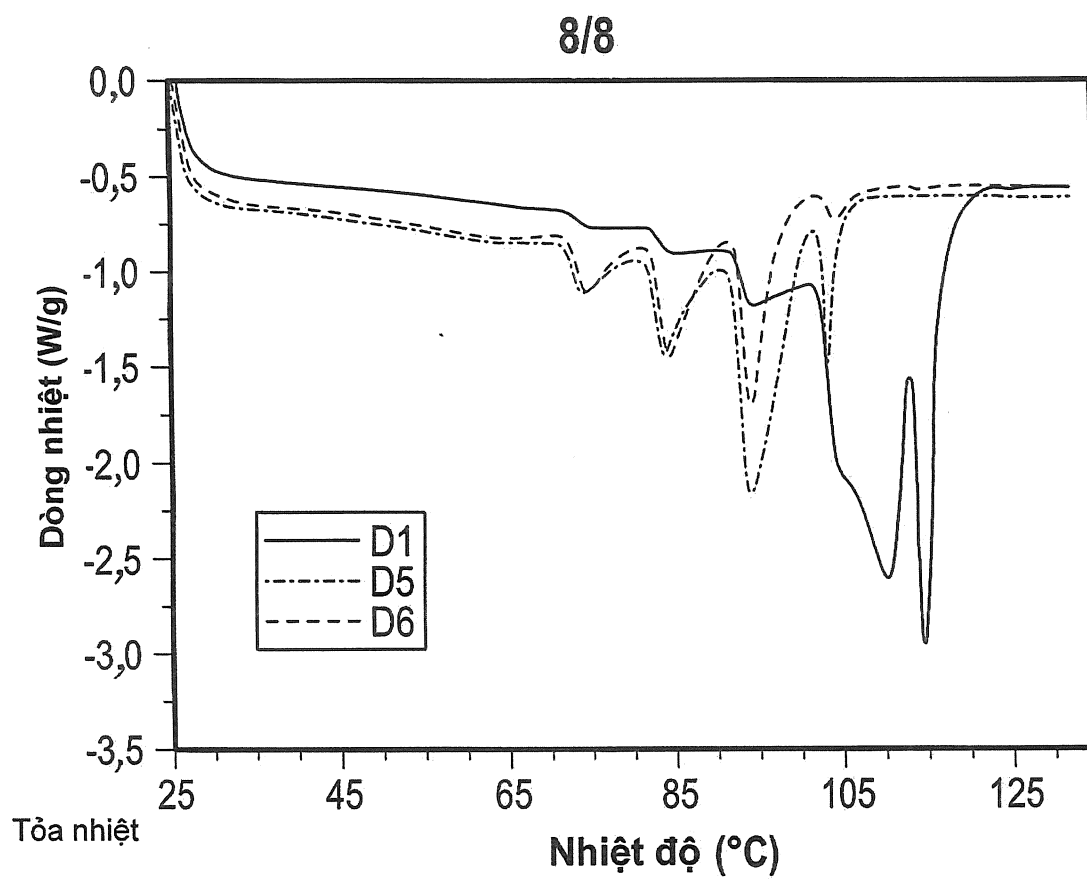
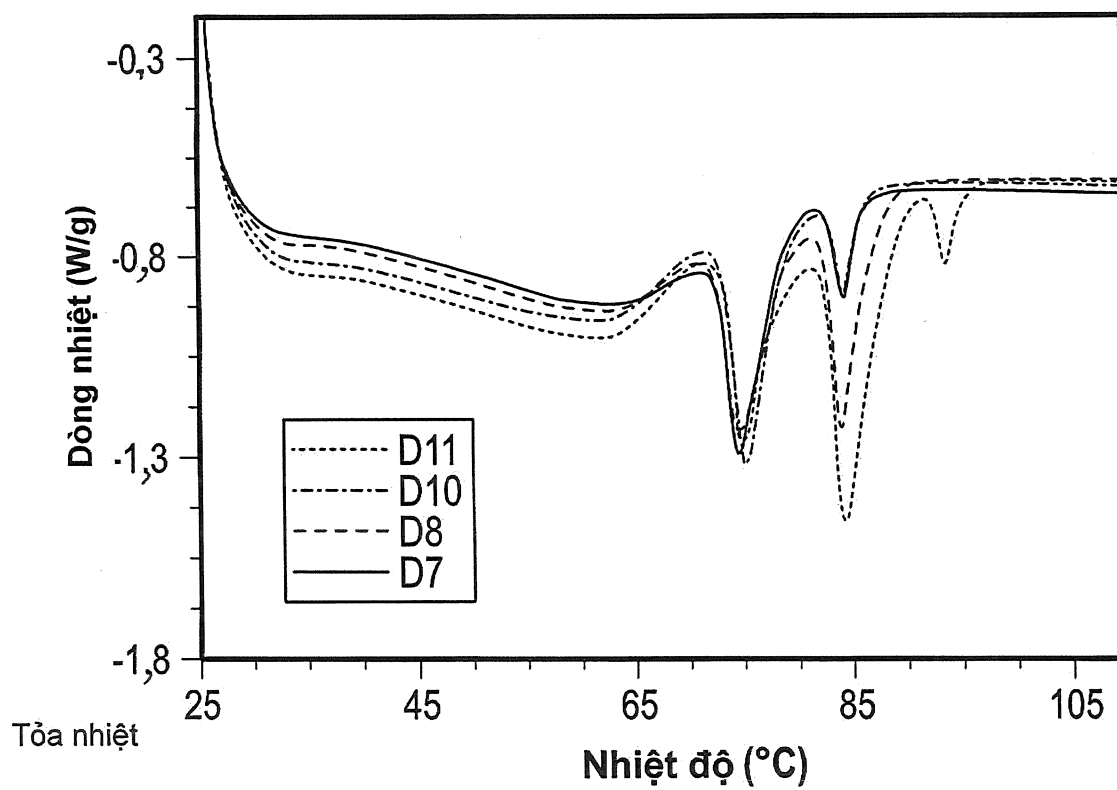


FIG. 9B

**FIG. 10A****FIG. 10B**