



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0024518

(51)⁷ C08J 3/24; C08L 77/00; C08L 51/08;
C08J 3/20; C08L 23/22

(13) B

(21) 1-2014-01287

(22) 28/09/2012

(86) PCT/CA2012/000909 28/09/2012

(87) WO2013/044370 04/04/2013

(30) 11183163.2 28/09/2011 EP

(45) 27/07/2020 388

(43) 25/07/2014 316A

(73) LANXESS BUTYL PTE. LTD. (SG)

3A International Business Park, #07-10/18, ICON@IBP Tower B, Singapore,
609935, Singapore

(72) SIEGERS, Conrad (DE); SCHENKEL, Ralf-Ingo (DE); KRISTA, Rayner (CA).

(74) Công ty Luật TNHH T&G (TGVN)

(54) QUY TRÌNH SẢN XUẤT LIÊN TỤC CHẾ PHẨM ĐÀN HỒI DẸO NHIỆT

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất liên tục chất đàn hồi dẻo nhiệt được lưu hóa động bao gồm nhựa dẻo nhiệt và chất đàn hồi không được halogen hóa với lượng multiolefin là lớn hơn 3,5% mol mà được biến đổi tại chỗ bằng anhydrit carboxylic. Quy trình này tạo ra vật liệu có độ giãn dài khi đứt và độ bền kéo được cải thiện, có thể được sản xuất một cách kinh tế và giảm tác động đến môi trường.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chế phẩm đàn hồi dẻo nhiệt (thermoplastic elastomer - TPE) và quy trình để sản xuất liên tục chế phẩm này. Cụ thể hơn là, sáng chế đề cập đến chế phẩm đàn hồi dẻo nhiệt bao gồm chất dẻo nhiệt, như polyamit, và isobuten không được halogen hóa chứa chất đàn hồi, như cao su butyl, mà được biến đổi với anhydrit carboxylic không no. Sáng chế còn đề cập đến quy trình liên tục để sản xuất chế phẩm đàn hồi dẻo nhiệt sử dụng, ví dụ, máy ép đùn.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Chế phẩm đàn hồi dẻo nhiệt là vật liệu lai của các polyme dẻo nhiệt và đàn hồi. Chế phẩm đàn hồi dẻo nhiệt kết hợp các đặc tính dẻo nhiệt mong muốn, ví dụ khả năng xử lý nhờ đúc phun hoặc thổi màng và/hoặc khả năng tái chế, với các đặc tính mong muốn của chất đàn hồi, ví dụ độ giãn dài cao khi đứt gãy, độ bền kéo thấp và khả năng chống mỏi uốn tốt.

Có một số loại chất đàn hồi dẻo nhiệt. Một tập hợp con của chất đàn hồi dẻo nhiệt là các chất lưu hóa dẻo nhiệt (thermoplastic vulcanisate - TPV), ở đó polyme đàn hồi được phân tán trong pha dẻo nhiệt dưới dạng các hạt được lưu hóa rời rạc. TPV được sản xuất bằng cách trộn nóng chảy các chất dẻo nhiệt với chất đàn hồi và các chất lưu hóa trong quy trình lưu hóa động. Do đó, TPV còn được gọi là hợp kim được lưu hóa động (dynamically vulcanized alloy- DVA).

Chế phẩm đàn hồi dẻo nhiệt từ nhựa dẻo nhiệt và chất đàn hồi trên cơ sở isobutylen đã được xem xét trong các ứng dụng công nghiệp, đòi hỏi tính linh hoạt và không thấm nước. Bằng độc quyền sáng chế châu Âu số EP 0722850 B1 bộc lộ chế phẩm đàn hồi dẻo nhiệt có độ thấm thấp mà rất tốt để làm lớp trong của lốp xe. Chế phẩm này bao gồm một chất dẻo nhiệt có độ thấm thấp, trong đó phân tán cao su có độ thấm thấp. Công bố đơn yêu cầu cấp bằng độc quyền sáng chế châu Âu số EP 0969039 A1 bộc lộ chế phẩm tương tự và bộc lộ rằng cao su có kích cỡ hạt nhỏ được phân tán trong chất dẻo nhiệt là rất quan trọng để đạt được độ bền chấp nhận được của chế phẩm tạo thành.

Chế phẩm đàn hồi dẻo nhiệt đặc biệt hữu dụng đối với lốp xe và các ứng dụng

khác của ngành công nghiệp cao su đã được thương mại hóa bởi Exxon dưới tên thương mại Exxcure DVA Resin. Việc sản xuất Exxcure DVA Resin nằm ở quy trình lưu hóa động để kết hợp copolyme được brom hóa của isobutylen và metylstyren (BIMSM) với nylon ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ nóng chảy của nylon.

Ấn phẩm: Bhadane, P.A.; Tsou, A.H.; Cheng, J. and B.D. Favis, *Macromolecules* 2008, 41, 7549-7559, Tsou, A.H.; Favis, B.D.; Hara, Y.; Bhadane, P.A. and Y. Kirino. *Macromol. Chem. Phys.* 2009, 210, 340-348; Công bố đơn quốc tế số WO 009151859 A1 nêu rằng, nhóm có đầu amin ở nylon phản ứng với nhóm bromometyl ở BIMSM, do đó tạo thành phân tử polyisopren mà các chuỗi nylon được ghép đồng hóa trị vào đó. Sau khi được tạo ra, polyme ghép này đóng vai trò như chất tương hợp giữa isobutylen không cực chứa polyme và chất dẻo nhiệt rào cản có cực (nylon). Sự hình thành polyme ghép này, mà được tạo ra trong quy trình tại chỗ, rất quan trọng để sản xuất chế phẩm đàn hồi dẻo nhiệt với cao su có kích thước hạt nhỏ được phân tán trong chất dẻo nhiệt. Do đó, phản ứng ghép giữa chất dẻo nhiệt và chất đàn hồi là quan trọng để đạt được độ bền chấp nhận được của chế phẩm tạo thành trong các ứng dụng công nghiệp. Tuy nhiên, BIMSM được sản xuất trong quy trình 2 bước bao gồm (i) quá trình trùng ngưng cation của isobutylen và metylstyren thành poly(isobutylen-co-metylstyren) và (ii) brom hóa của poly(isobutylen-co-metylstyren) thành BIMSM.

Bằng độc quyền sáng chế châu Âu số EP 0361769 B1 mô tả quy trình 2 bước để tạo ra hỗn hợp cao su butyl nylon bao gồm các bước (i) tạo ra cao su butyl được biến đổi bằng việc ghép anhydrit maleic vào với cao su butyl được clo hóa hoặc cao su butyl không được halogen hóa và bước (ii) trộn nóng chảy cao su butyl được biến đổi với nylon. Hỗn hợp thu được cung cấp các đặc tính vật lý tốt và tính không thấm tốt so với hỗn hợp tương tự hỗn hợp dựa trên cao su clobutyl và cao su butyl không được halogen hóa. Tuy nhiên, quy trình được mô tả trong bằng độc quyền sáng chế châu Âu số EP 0361769 B1 đòi hỏi ít nhất là 2 bước trộn khác nhau để đạt được việc tạo ra hỗn hợp cao su butyl nylon với các đặc tính mong muốn.

Công bố đơn quốc tế số WO 2009151859 A1 mô tả quy trình sản xuất hợp kim được lưu hóa động, hợp kim này bao gồm ít nhất một chất đàn hồi chứa isobutylen và ít nhất một nhựa dẻo nhiệt trong thiết bị xử lý nóng chảy (máy ép đùn). Công bố đơn

quốc tế số WO 2009151859 A1 không mô tả các phản ứng ghép giữa chất dẻo nhiệt và chất đàn hồi polyisobutylen không được halogen hóa hoặc chất đàn hồi cao su butyl.

Công bố đơn yêu cầu cấp bằng độc quyền sáng chế Hoa Kỳ số US 20110054093 mô tả việc sử dụng oligome được biến đổi anhydrit maleic, đặc biệt là oligome polyisobutylen, trong chế phẩm đàn hồi dẻo nhiệt để phù hợp với độ nhớt nóng chảy của pha đàn hồi và dẻo nhiệt. Công bố đơn yêu cầu cấp bằng độc quyền sáng chế Hoa Kỳ số US 20110054093 không đề cập đến các phản ứng ghép giữa chất dẻo nhiệt và chất đàn hồi polyisobutylen không được halogen hóa hoặc chất đàn hồi cao su butyl.

Công bố đơn yêu cầu Bằng độc quyền sáng chế Hoa Kỳ số US 2008076879 (A1) bộc lộ các chất lưu hóa dẻo nhiệt được xử lý lưu hóa peroxit, các chất lưu hóa này bao gồm chất dẻo nhiệt và chất đàn hồi isomonoolefin-multiolefin, như cao su butyl. Cụ thể hơn là, sáng chế đề cập đến các chất lưu hóa dẻo nhiệt được xử lý lưu hóa peroxit trong đó chất đàn hồi bao gồm ít nhất là 3,5% mol multiolefin để tạo điều kiện cho việc lưu hóa peroxit. Các chất lưu hóa dẻo nhiệt này không có halogen.

Để cải thiện hiệu quả và tác động môi trường, sáng chế đề xuất quy trình sản xuất chế phẩm đàn hồi dẻo nhiệt sử dụng chất đàn hồi chứa isobutylen không được halogen hóa, cụ thể là chất đàn hồi butyl, với các bước quy trình tối thiểu. Do đó, các nguồn và năng lượng được sử dụng cho quá trình biến đổi, như brom hóa và maleat hóa, được áp dụng cho chất đàn hồi không được halogen hóa để làm cho chúng phù hợp cho sản xuất TPE sẽ được loại bỏ. Ngoài ra, bằng cách tránh sử dụng cao su halobutyl hoặc cao su butyl thông thường với các chất lưu hóa trên cơ sở lưu huỳnh trong chế phẩm đàn hồi dẻo nhiệt còn loại đi khả năng có thành phẩm bị nhiễm bẩn với halogenua hoặc sulfit hữu cơ và/hoặc vô cơ có thể ép đùn. Những cải thiện này sẽ đặc biệt có lợi cho các ứng dụng được phẩm và hàng tiêu dùng.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề xuất cách tiếp cận mới để tạo ra chế phẩm đàn hồi dẻo nhiệt từ các polyme isoolefin không được halogen hóa bằng cách kết hợp anhydrit carboxylic không no vào trong chất đàn hồi dẻo nhiệt. Không mong muốn chỉ giới hạn bởi lý thuyết, giả sử rằng các vật liệu ghép liên kết cộng hóa trị vào chất đàn hồi nhờ quy trình ghép gốc tự do, và liên kết cộng hóa trị vào chất dẻo nhiệt nhờ phản ứng ngưng

tụ giữa các nhóm chức của chất dẻo nhiệt (tức là NH_2 , OH , CO_2H). Không muốn chỉ giới hạn bởi lý thuyết, sự tương thích của các pha đàn hồi và dẻo nhiệt là kết quả của liên kết cộng hóa trị tạo ra giữa chất dẻo nhiệt và chất đàn hồi dẫn đến độ bền kéo và độ giãn dài khi đứt gãy cao hơn so với giá trị đó của vật liệu tham chiếu không chứa vật liệu ghép.

Chất đàn hồi và chất dẻo nhiệt theo sáng chế có thể được tạo hỗn hợp để hình thành hợp kim được lưu hóa động. Thuật ngữ "lưu hóa động" được sử dụng ở đây bao hàm quy trình lưu hóa trong đó chất đàn hồi lưu hóa được lưu hóa với sự có mặt của chất dẻo nhiệt ở các điều kiện nhiệt độ cắt cao và nhiệt độ cao. Kết quả là, chất đàn hồi lưu hóa được đồng thời được tạo và tốt hơn là phân tán thành các hạt mịn kích thước dưới micron của "micro gel" trong chất dẻo nhiệt. Vật liệu tạo thành thường được gọi là hợp kim được lưu hóa động ("DVA").

Lưu hóa động được thực hiện bằng cách trộn các thành phần ở nhiệt độ bằng hoặc cao hơn nhiệt độ lưu hóa của chất đàn hồi, và còn cao hơn nhiệt độ nóng chảy của thành phần dẻo nhiệt, trong thiết bị như máy nghiền quay, thiết bị trộn Banbury(TM), thiết bị trộn liên tục, máy nhào trộn hoặc máy trộn ép đùn, ví dụ, máy ép đùn hai trục vít. Đặc tính độc đáo của chế phẩm lưu hóa được xử lý động lực đó là, tuy thực tế là thành phần đàn hồi có thể hoàn toàn được xử lý lưu hóa, chế phẩm có thể được xử lý và được xử lý lại bằng kỹ thuật xử lý chất dẻo nhiệt thông thường như ép đùn, đúc phun, đúc nén, v.v.. Vụn hoặc nung theo đợt còn có thể được thu nhặt lại và được xử lý lại; người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này đánh giá rằng tạo vụn dẻo nhiệt đàn hồi thông thường, chỉ bao gồm các polyme đàn hồi, không dễ dàng được xử lý lại do các đặc tính liên kết ngang của polyme được lưu hóa.

Theo một khía cạnh, sáng chế đề xuất quy trình sản xuất liên tục chế phẩm đàn hồi dẻo nhiệt, quy trình này bao gồm các bước: cung cấp nhựa dẻo nhiệt; cung cấp chất đàn hồi không được halogen hóa bao gồm các đơn vị lặp lại có nguồn gốc từ ít nhất một monome isomonoolefin có từ 4 đến 7 nguyên tử cacbon và ít nhất là 3,5% mol của monome multiolefin có từ 4 đến 16 nguyên tử cacbon; cung cấp anhydrit carboxylic không no có từ 4 đến 16 nguyên tử cacbon; nhào trộn trong giai đoạn thứ nhất của thiết bị trộn liên tục nhựa dẻo nhiệt, chất đàn hồi và anhydrit carboxylic để tạo ra chế phẩm đàn hồi dẻo nhiệt bao gồm anhydrit carboxylic được ghép vào chất đàn hồi; nhào trộn trong giai đoạn thứ hai của thiết bị trộn liên tục hệ lưu hóa phù hợp

để sử dụng với chất đàn hồi không được halogen hóa để lưu hóa động chất đàn hồi dẻo nhiệt.

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề xuất các chất lưu hóa dẻo nhiệt được xử lý lưu hóa peroxit bao gồm: chất dẻo nhiệt; chất đàn hồi không được halogen hóa bao gồm các đơn vị lặp lại có nguồn gốc từ ít nhất một monome isomonoolefin có từ 4 đến 7 nguyên tử cacbon và ít nhất là 3,5% mol của các đơn vị lặp lại có nguồn gốc từ ít nhất một monome multiolefin có từ 4 đến 16 nguyên tử cacbon; và anhydrit carboxylic không no.

Theo một khía cạnh khác nữa, sáng chế đề xuất chất lưu hóa dẻo nhiệt được tạo ra bằng cách: cung cấp chất dẻo nhiệt; cung cấp chất đàn hồi không được halogen hóa bao gồm các đơn vị lặp lại có nguồn gốc từ ít nhất một monome isomonoolefin có từ 4 đến 7 nguyên tử cacbon và ít nhất là 3,5% mol của các đơn vị lặp lại có nguồn gốc từ ít nhất một monome multiolefin có từ 4 đến 16 nguyên tử cacbon; cung cấp hệ lưu hóa peroxit và anhydrit carboxylic không no được hoạt hóa bằng nhiệt; và, trộn chất dẻo nhiệt và chất đàn hồi không được halogen hóa cùng với hệ lưu hóa peroxit và anhydrit không no ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100 đến 260°C để tạo ra chất lưu hóa dẻo nhiệt trong một bước trộn.

Trong các phương án cụ thể khác nhau, các dạng biến đổi, và các ví dụ về sáng chế sẽ được mô tả dưới đây, bao gồm các phương án được ưu tiên và các định nghĩa mà được đưa ra trong bản mô tả này với mục đích để hiểu phạm vi yêu cầu bảo hộ của sáng chế. Trong khi các phương án minh họa được mô tả với các đặc tính cụ thể, sẽ được hiểu rằng các dạng biến đổi khác nhau khác nữa sẽ là hiển nhiên và có thể dễ dàng được tạo bởi các người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này mà không ra khỏi ý tưởng và phạm vi của sáng chế. Để xác định vi phạm, phạm vi của "sáng chế" sẽ để chỉ bất kỳ một hoặc nhiều điểm yêu cầu bảo hộ, bao gồm các dạng tương đương và các yếu tố của chúng hoặc các giới hạn mà là tương đương với các giới hạn được nêu ra.

Mô tả chi tiết sáng chế

Polyme có thể được sử dụng để chỉ các homopolyme, các copolyme, các interpolyme, các terpolyme, v.v.. Tương tự, copolyme có thể để chỉ polyme bao gồm ít nhất là 2 monome, tùy ý với các monome khác. Khi polyme là để chỉ bao gồm

monome, monome có mặt trong polyme ở dạng được polyme hóa của monome hoặc ở dạng được polyme hóa của dẫn xuất từ monome (tức là đơn vị monome). Tuy nhiên, để dễ tham khảo cụm từ bao gồm là monome (tương ứng) hoặc tương tự được sử dụng cho ngắn gọn. Tương tự, khi thành phần tác nhân tăng tốc được mô tả là bao gồm các dạng ổn định trung tính của các thành phần, điều này được hiểu rõ bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này, rằng dạng ion của thành phần là dạng mà sẽ phản ứng với monome để sản xuất các polyme.

Cao su để chỉ polyme hoặc chế phẩm bất kỳ của các polyme phù hợp với định nghĩa ASTM D1566: "vật liệu mà có khả năng thu hồi lại từ các biến dạng lớn, và có thể là, hoặc đã, được biến đổi đến trạng thái trong đó nó cơ bản là không hòa tan, nếu được lưu hóa, (nhưng có thể trương nở) trong dung môi, v.v.". Các cao su thường còn là để chỉ chất đàn hồi; thuật ngữ chất đàn hồi có thể để được sử dụng ở đây thay đổi lẫn nhau với thuật ngữ cao su.

Thuật ngữ "phr" là các phần/100 phần cao su hoặc "các phần", và là số đo thông dụng trong ngành, trong đó các thành phần của chế phẩm được đo so với tổng của tất cả các thành phần chất đàn hồi. Tổng phr hoặc các phần đối với tất cả các thành phần cao su, trong đó 1, 2, 3, hoặc nhiều hơn các thành phần cao su khác có mặt trong danh sách các thành phần đưa ra thường được xác định là 100 phr. Tất cả các thành phần không cao su khác được tạo tỷ lệ đối lại 100 phần của cao su và được biểu thị theo phr. Theo cách này, có thể dễ dàng so sánh, ví dụ, các mức của các chất lưu hóa hoặc lượng nạp chất độn, v.v., giữa các chế phẩm khác nhau dựa trên cùng tỷ phần tương đối của cao su mà không cần tính toán lại tỷ lệ phần trăm đối với từng thành phần sau khi điều chỉnh các mức chỉ là một hoặc nhiều hơn (các) thành phần.

Chất đàn hồi là copolyme của isoolefin và multiolefin. Isoolefin để chỉ monome olefin bất kỳ có ít nhất một cacbon có 2 bước thế trên cacbon đó. Multiolefin để chỉ monome bất kỳ có 2 hoặc nhiều hơn các liên kết đôi. Trong một phương án được ưu tiên, multiolefin là monome bất kỳ bao gồm 2 liên kết đôi liên hợp như liên hợp dien giống như isopren.

Sáng chế không chỉ giới hạn ở isoolefin hoặc isomonoolefin cụ thể. Tuy nhiên, isomonoolefin với khoảng từ 4 đến 16 nguyên tử cacbon, cụ thể 4-7 nguyên tử cacbon, như isobuten, 2-metyl-1-buten, 3-metyl-1-buten, 2-metyl-2-buten, 4-metyl-1-penten và

hỗn hợp của chúng được ưu tiên. Được ưu tiên nhất là isobuten, còn là để chỉ isobutylen. Chất đàn hồi hoặc polyme trên cơ sở isobutylen là để chỉ chất đàn hồi hoặc các polyme bao gồm ít nhất là 70% mol các đơn vị lặp lại từ isobutylen.

Sáng chế không chỉ giới hạn ở multiolefin cụ thể. Từng multiolefin có khả năng đồng trùng hợp với isoolefin đã được biết đến bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này có thể được sử dụng. Tuy nhiên, multiolefin với khoảng từ 4 đến 16 nguyên tử cacbon, như isopren, butadien, 2-metylbutadien, 2,4-đimetylbutadien, piperylin, 3-metyl-1,3-pentadien, 2,4-hexadien, 2-neopentylbutadien, 2-metyl-1,5-hexadien, 2,5-đimetyl-2,4-hexadien, 2-metyl-1,4-pentadien, 2-metyl-1,6-heptadien, xyclopentadien, metylxyclopentadien, xyclohexadien, 1-vinyl-xyclohexadien và hỗn hợp của chúng, cụ thể các liên hợp dien, được ưu tiên sử dụng. Isopren đặc biệt được ưu tiên sử dụng.

Theo sáng chế, β -pinen còn có thể được sử dụng làm comonome đối với isoolefin. Như monome tùy ý, từng monome có khả năng đồng trùng hợp với isoolefin và/hoặc dien đã được biết đến bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này có thể được sử dụng. α -metyl styren, *p*-metyl styren, clostyren, xyclopentadien và metylxyclopentadien được ưu tiên sử dụng. Inden và các dẫn xuất styren cũng có thể được sử dụng theo sáng chế.

Hàm lượng multiolefin ít nhất là lớn hơn 3,5% mol, tốt hơn là lớn hơn 4,0% mol, tốt hơn nữa là lớn hơn 4,5% mol, còn tốt hơn nữa là lớn hơn 5,0% mol, còn tốt hơn nữa là lớn hơn 6,0% mol, vẫn còn tốt hơn nữa là lớn hơn 7,0% mol, và vẫn còn tốt hơn nữa là lớn hơn 7,5% mol.

Polyme butyl có thể còn bao gồm các đơn vị có nguồn gốc từ một hoặc nhiều tác nhân liên kết ngang multiolefin. Thuật ngữ “tác nhân liên kết ngang” là đã được biết đến đối với các người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này và được hiểu là để cho hợp chất dẫn đến liên kết hóa học ngang giữa các chuỗi polyme đối lại monome mà sẽ bổ sung vào chuỗi. Một vài thử nghiệm sơ bộ sẽ dễ dàng bộc lộ nếu hợp chất hoạt động như monome hoặc tác nhân liên kết ngang. Việc lựa chọn tác nhân liên kết ngang không bị giới hạn cụ thể. Tốt hơn là, tác nhân liên kết ngang bao gồm hợp chất hydrocacbon multiolefinic. Các ví dụ về các hợp chất này là norbornadien, 2-isopropenylnorbornen, 2-vinyl-norbornen, 1,3,5-hexatrien, 2-phenyl đến 1,3-butadien,

divinylbenzen, diisopropenylbenzen, divinyltoluen, divinylxylen và các dẫn xuất được thế alkyl có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon của chúng. Tốt hơn nữa là, tác nhân liên kết ngang multiolefin là divinylbenzen, diisopropenylbenzen, divinyltoluen, divinylxylen và các dẫn xuất được thế alkyl có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon của chúng, và hoặc hỗn hợp của các hợp chất được đưa ra. Tốt nhất là, tác nhân liên kết ngang multiolefin bao gồm divinylbenzen và/hoặc diisopropenylbenzen.

Khối lượng phân tử trung bình khối, M_w , của chất đàn hồi tốt hơn là lớn hơn 240 kg/mol, tốt hơn là lớn hơn 300 kg/mol, tốt hơn nữa là lớn hơn 500 kg/mol, còn tốt hơn nữa là lớn hơn 600 kg/mol, và còn tốt hơn nữa là lớn hơn 700 kg/mol.

Với mục đích của sáng chế, chất dẻo nhiệt (theo cách khác là để chỉ nhựa dẻo nhiệt) là chất dẻo nhiệt polyme, copolyme, hoặc hỗn hợp của chúng có môđun Young không lớn hơn 200 MPa ở 23°C. Nhựa nên có nhiệt độ nóng chảy nằm trong khoảng từ 170°C đến 260°C, tốt hơn là nhỏ hơn 260°C, và tốt nhất là, nhỏ hơn khoảng 240°C. Theo định nghĩa thông thường, chất dẻo nhiệt là nhựa tổng hợp mà mềm đi khi được áp dụng nhiệt và có lại các đặc tính ban đầu của nó khi làm mát.

Nhựa dẻo nhiệt này có thể để được sử dụng riêng hoặc ở dạng kết hợp và thường chứa nitơ, oxy, halogen, lưu huỳnh hoặc các nhóm khác có khả năng tương tác với các nhóm chức thơm như các nhóm halogen hoặc axit. Nhựa dẻo nhiệt phù hợp bao gồm các nhựa được chọn từ nhóm bao gồm hoặc polyamit, polyimit, polycarbonat, polyeste, polysulfon, polylacton, polyaxetal, các nhựa acrylonitril-butadien-styren (ABS), polyphenylenoxit (PPO), polyphenylen sulfit (PPS), polystyren, các nhựa styren-acrylonitril (SAN), các nhựa styren anhydrit maleic (SMA), polyketon thơm (PEEK, PED, và PEKK), các nhựa etylen copolyme (EVA hoặc EVOH) và hỗn hợp của chúng.

Polyamit phù hợp (nylon) bao gồm tinh thể hoặc nhựa, các polyme rắn có trọng lượng phân tử cao bao gồm các copolyme và các terpolyme có hiện tượng lại diễn ra các đơn vị amit trong phạm vi chuỗi polyme. Polyamit có thể được tạo ra bằng quá trình trùng ngưng của một hoặc nhiều epsilon lactam như caprolactam, pyrrolidion, lauryllactam và aminoundecanoic lactam, hoặc axit amino, hoặc bằng cách làm ngưng tụ axit hai bazơ và điamin. Cả hai nylon loại tạo ra sợi và loại đúc là phù hợp. Các ví dụ về polyamit này là polycaprolactam (nylon-6), polylauryllactam (nylon đến 12),

polyhexametylenadipamit (nylon-6,6) polyhexametylenazelamit (nylon-6,9), polyhexametylenebacamit (nylon-6,10), polyhexametylenisophthalamit (nylon-6, IP) và sản phẩm ngưng tụ của axit 11-amino-undecanoic (nylon đến 11). Polyamit có trên thị trường có thể được ưu tiên sử dụng trong quá trình thực hiện sáng chế này, với polyamit tinh thể thẳng có nhiệt độ mềm hoặc nhiệt độ nóng chảy nằm trong khoảng từ 160 đến 260°C được ưu tiên.

Polyeste phù hợp mà có thể được dùng bao gồm sản phẩm phản ứng polyme của một hoặc hỗn hợp của este của axit polycarboxylic béo hoặc thơm của anhydrit và một hoặc hỗn hợp của các diol. Các ví dụ về polyeste thỏa mãn bao gồm poly(trans-1,4-xyclohexylen) dicarboxylat alkan có từ 2 đến 6 nguyên tử cacbon như poly(trans-1,4-xyclohexylen suxinat) và poly(trans-1,4-xyclohexylen adipat); poly (cis hoặc trans-1,4-xyclohexandimetylen)alkandicarboxylat như poly(cis-1,4-xyclohexandimetylen)oxalat và poly-(cis-1,4-xyclohexandimetylen)suxinat, poly(C₂₋₄ alkylen terephthalat) như polyetylen terephthalat và polytetrametylen-terephthalat, poly(C₂₋₄ alkylen isophthalat) như polyetylenisophthalat và polytetrametylen-isophthalat và vật liệu tương tự. Polyeste được ưu tiên có nguồn gốc từ axit dicarboxylic thơm như các axit naphthalenic hoặc phthalic và diol có từ 2 đến 4 nguyên tử cacbon, như polyetylen terephthalat và polybutylen terephthalat. Polyeste được ưu tiên sẽ có nhiệt độ nóng chảy nằm trong khoảng từ 160°C đến 260°C.

Các nhựa poly(phenylen ete) (PPE) mà có thể dễ dàng được sử dụng theo sáng chế đã được biết rõ, vật liệu có trên thị trường được sản xuất bằng quá trình trùng ngưng tạo cặp oxy hóa của các phenol được thế alkyl. Chúng thường là các polyme vô định hình tuyến tính có nhiệt độ chuyển tiếp thủy tinh nằm trong khoảng từ 190°C đến 235°C.

Các nhựa etylen copolyme hữu dụng theo sáng chế bao gồm các copolyme của etylen với este không no của axit carboxylic thấp cũng như axit carboxylic trên thực tế. Cụ thể, các copolyme của etylen với vinylacetat hoặc alkyl acrylat, ví dụ methyl acrylat và ethyl acrylat có thể được dùng. Các copolyme etylen này thường bao gồm etylen với lượng nằm trong khoảng từ 60 đến 99% theo trọng lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 70 đến 95% theo trọng lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 75 đến 90% theo trọng lượng. Cụm từ "nhựa copolyme etylen" như được sử dụng ở đây thường để chỉ các copolyme của etylen với este axit monocarboxylic không no thấp có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon và các axit của chúng; ví dụ, acrylic axit, vinyl este hoặc alkyl

acrylat. Còn có nghĩa là bao gồm cả hai "EVA" và "EVOH", mà để chỉ các copolyme etylen-vinylaxetat, và rượu etylen-vinyl bản sao được thủy phân của chúng.

Tốt hơn là, chất dẻo nhiệt có thể có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 10 đến 98% theo trọng lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 20 đến 95% theo trọng lượng, chất đàn hồi có thể có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 2 đến 90% theo trọng lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 5 đến 80% theo trọng lượng, dựa trên hỗn hợp polyme.

Theo một khía cạnh của sáng chế, chế phẩm đàn hồi dẻo nhiệt chứa dẫn xuất của axit carboxylic không no có từ 4 đến 16 nguyên tử cacbon. Hợp chất bất kỳ mà kết hợp liên kết đôi C=C và axit carboxylic hoặc axit carboxylic có nguồn gốc từ nhóm trong cùng phân tử có thể được sử dụng theo sáng chế. Axit carboxylic có nguồn gốc từ nhóm có thể được chọn từ danh sách gồm axit carboxylic, carboxylic amit, carboxylic este và anhydrit carboxylic. Dẫn xuất của axit carboxylic không no có thể được chọn từ nhóm bao gồm maleat, clomaleat, itaconat, acrylat, metacrylat, muối của axit hemic hoặc axit carboxylic, amit, este và anhydrit tương ứng, và các dẫn xuất được thế alkyl có từ 1 đến 16 nguyên tử cacbon của chúng. Tốt hơn là, dẫn xuất của axit carboxylic là anhydrit. Tốt hơn nữa là, dẫn xuất của axit carboxylic không no là anhydrit mạch vòng. Dẫn xuất của axit carboxylic không no có thể được chọn từ nhóm bao gồm anhydrit maleic, cloanhydrit maleic, anhydrit itaconic, anhydrit hemic hoặc axit đicarboxylic tương ứng, như axit maleic hoặc axit fumaric, hoặc este của chúng. Tốt nhất là, dẫn xuất của axit carboxylic không no là anhydrit maleic.

Để hỗ trợ trong phản ứng ghép, chất khơi mào peroxit cũng có thể tùy ý được đưa vào trong quá trình nhào trộn của vật liệu ghép anhydrit carboxylic với chất đàn hồi. Các peroxit này có thể là giống hoặc khác nhau. Các peroxit phù hợp theo sáng chế tốt hơn là được hoạt hóa bằng nhiệt. Các peroxit vô cơ hoặc hữu cơ là phù hợp. Các peroxit hữu cơ được hoạt hóa bằng nhiệt được ưu tiên như các dialkylperoxit, các ketalperoxit, các aralkylperoxit, peroxit ete hoặc peroxit este. Các ví dụ về các peroxit phù hợp để sử dụng trong hệ lưu hóa peroxit bao gồm 2,5-đimetyl-2,5-di-(*tert*-butylperoxy)hexyn-3, di-*tert*-butyl peroxit, 2,5-đimetyl-2, 5-di(*tert*-butylperoxy)hexan, *tert*-butyl cumyl peroxit, di-(2-*tert*-butylperoxy isopropyl)benzen, đicumyl peroxit, butyl 4,4-di-(*tert*-butylperoxy) valerat, 1,1-di-(*tert*-butylperoxy)-3,3,5-trimetylxyclohexan, *tert*-butyl peroxybenzoat, *tert*-butyl peroxy 3,5,5-

trimethylhexanoat, dibenzyl peroxit, di(4-methylbenzoyl) peroxit, di-2,4-điclobenzoyl peroxit hoặc hỗn hợp của chúng. Chất khơi mào peroxit được sử dụng với lượng nằm trong khoảng từ 0,001 đến 10 phr, dựa trên 100 phần của cao su butyl (phr), tốt hơn là với lượng nằm trong khoảng từ 0,01 đến 3 phr, tốt hơn nữa là với lượng nằm trong khoảng từ 0,01 đến 0,1 phr.

Khi tham khảo đến chất đàn hồi theo sáng chế, "được lưu hóa" hoặc "được xử lý lưu hóa" để chỉ phản ứng hóa học mà hình thành các liên kết hoặc liên kết ngang giữa các chuỗi polyme của chất đàn hồi. Xử lý lưu hóa của chất đàn hồi thường được hoàn thiện bằng việc kết hợp các chất lưu hóa và/hoặc các tác nhân tăng tốc, với tổng thể hỗn hợp của các tác nhân này là để chỉ hệ xử lý lưu hóa hoặc gói xử lý lưu hóa.

Như đã nêu, các chất tăng tốc (còn được biết đến là các tác nhân tăng tốc) có thể được bổ sung với các chất lưu hóa để hình thành gói xử lý lưu hóa. Các tác nhân tăng tốc lưu hóa phù hợp bao gồm các amin, guanidin, thioure, thiazol, thiuram, sulfenamit, sulfenimit, thiocacbammat, xantat, và các hợp chất tương tự. Nhiều tác nhân tăng tốc đã được biết đến trong ngành và bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, các hợp chất sau: axit stearic, diphenyl guanidin (DPG), tetramethylthiuram đisulfít (TMTD), 4,4'-đithiodimorpholin (DTDM), tetrabutylthiuram đisulfít (TBTD), 2,2'-benzothiazyl đisulfít (MBTS), dihydrat của muối hexametylen-1,6-bisthiosulfat đinatri, 2-(morpholinothio)benzothiazol (MBS hoặc MOR), chế phẩm gồm 90% MOR và 10% MBTS (MOR90), N-tertiarybutyl-2-benzothiazol sulfenamit (TBBS), và N-oxydietylen thiocarbamyl-N-oxydietylen sulfonamit (OTOS), kẽm 2-etyl hexanoat (ZEH), N,N'-dietyl thioure.

Cao su không được halogen hóa có thể được xử lý lưu hóa bằng cách dùng các hệ lưu hóa xử lý phù hợp khác nhau. Các chất lưu hóa làm ví dụ bao gồm hệ xử lý lưu hóa nhựa phenolic, hệ xử lý lưu hóa peroxit, và các hệ xử lý lưu hóa chứa silic.

Trong một hoặc nhiều phương án, các nhựa phenolic bao gồm các loại được bộc lộ trong các bằng độc quyền sáng chế Hoa Kỳ số 2972600, 3287440, và 5952425, nội dung của các bằng độc quyền sáng chế Hoa Kỳ này được đưa ra trong bản mô tả sáng chế này để tham khảo.

Các chất lưu hóa nhựa phenolic có thể là để chỉ các nhựa resol, và bao gồm các

nhựa được tạo bằng cách làm ngưng tụ các phenol được thế alkyl hoặc các phenol không được thế với aldehyt, như formaldehyt, trong môi trường kiềm hoặc bằng cách làm ngưng tụ phenoldialcohol hai chức năng. Các phần tử thế alkyl của các phenol được thế alkyl có thể chứa 1 đến 10 nguyên tử cacbon. Các nhựa dimetylophenol hoặc phenolic, được thế ở các vị trí para với các nhóm alkyl chứa 1 đến 10 nguyên tử cacbon là được ưu tiên. Trong một phương án, hỗn hợp của các nhựa octyl phenol và nonylphenol-formaldehyt được dùng. Hỗn hợp có thể bao gồm octyl phenol với lượng nằm trong khoảng từ 25 đến 4% theo trọng lượng và nonylphenol với lượng nằm trong khoảng từ 75 đến 60% theo trọng lượng (tùy ý octyl phenol từ 30 đến 35% theo trọng lượng và nonylphenol từ 70 đến 65% theo trọng lượng). Trong một phương án, hỗn hợp bao gồm octylphenol-formaldehyt với lượng khoảng 33% theo trọng lượng và nhựa nonylphenol formaldehyt với lượng khoảng 67% theo trọng lượng, ở đó từng loại trong số octylphenol và nonylphenol bao gồm các nhóm metylol. Hỗn hợp này có thể được hòa tan trong dầu parafin ở khoảng 30% chất rắn.

Các nhựa phenolic hữu dụng có thể có được dưới tên thương mại SP-1044, SP-1045 (Schenectady International; Schenectady, N.Y.), mà là để chỉ các nhựa alkylphenol-formaldehyt. SP-1045 được tin rằng là nhựa octylphenol-formaldehyt mà chứa các nhóm metylol. Các nhựa SP-1044 và SP-1045 được tin rằng cơ bản là không có các phần tử thế halogen hoặc hợp chất halogen còn lại. Bởi cơ bản là không có các phần tử thế halogen, điều này có nghĩa là việc tổng hợp nhựa đề xuất đối với nhựa không được halogen hóa mà có thể chỉ chứa các lượng vết của các hợp chất chứa halogen.

Trong một hoặc nhiều phương án, hệ xử lý lưu hóa chứa silic hữu dụng bao gồm hợp chất hydrua silic có ít nhất là 2 nhóm SiH. Tin rằng các hợp chất này phản ứng với các liên kết đôi cacbon-cacbon của các polyme không no với sự có mặt của tác nhân tăng tốc hydro-silic hóa. Hợp chất hydrua silic mà là hữu dụng trong thực hiện sáng chế bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, metylhydro polysiloxan, metylhydro dimetyl-siloxan các copolyme, alkyl metyl polysiloxan, bis(dimetylsilyl)alkan, bis(dimetylsilyl)benzen, và hỗn hợp của chúng.

Các tác nhân tăng tốc hữu dụng để hydro-silic hóa bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, các tác nhân tăng tốc peroxit và các tác nhân tăng tốc bao gồm các kim loại chuyển tiếp của Nhóm VIII. Các kim loại này bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở,

paladi, rodi, và platin, cũng như các phức của các kim loại này. Để hiểu rõ hơn nữa về việc sử dụng quy trình hydro-silic hóa nhằm xử lý lưu hóa các chất lưu hóa dẻo nhiệt, có thể tham khảo bằng độc quyền sáng chế Hoa Kỳ số 5936028, nội dung của bằng độc quyền sáng chế Hoa Kỳ này được đưa ra trong bản mô tả sáng chế này để tham khảo. Trong một hoặc nhiều phương án, các chất lưu hóa chứa silic có thể được dùng nhằm xử lý lưu hóa copolyme đàn hồi bao gồm các đơn vị có nguồn gốc từ 5-vinyl-2-norbornen.

Trong một hoặc nhiều phương án, các chất lưu hóa mà là hữu dụng để lưu hóa cao su butyl bao gồm các loại được mô tả trong các bằng độc quyền sáng chế Hoa Kỳ số 5013793, 5100947, 5021500, 4978714, và 4810752, nội dung của các bằng độc quyền sáng chế Hoa Kỳ này được đưa ra trong bản mô tả sáng chế này để tham khảo.

Chấp nhận được tốt rằng, polyisobutylen và cao su butyl thông thường phân hủy dưới tác động của các peroxit hữu cơ. Ở đây, cao su butyl thông thường để chỉ polyme không được halogen hóa của isobutylen và isopren, trong đó hàm lượng isopren nằm trong khoảng từ 0,5 đến 2,5% mol. Hơn nữa, US 3862265 và US 4749505 mô tả rằng các copolyme có từ 4 đến 7 nguyên tử cacbon isomonoolefin với para-alkylstyren lên đến 10% theo trọng lượng isopren hoặc lên đến 20% theo trọng lượng trải qua việc giảm trọng lượng phân tử khi phải chịu việc trộn cắt cao. Hiệu quả này được cải thiện với sự có mặt của các chất khơi mào gốc tự do như các peroxit, và là không mong muốn trong các ứng dụng TPV. Việc tạo ra các hợp chất peroxit trên cơ sở butyl lưu hóa được mà sử dụng các cấp loại mới của cao su butyl isopren cao (IP) mà có thể được sản xuất trong quy trình liên tục được mô tả trong CA 2418884, nội dung của tài liệu này được đưa ra trong bản mô tả sáng chế này để tham khảo. Đặc biệt là, CA 2418884 mô tả việc tạo ra liên tục cao su butyl với isopren các mức nằm trong khoảng từ 3 đến 8% mol. Khả năng cho xử lý lưu hóa peroxit các cấp loại mới này của cao su butyl đã được mô tả trong CA 2458741, nội dung của tài liệu này được đưa ra trong bản mô tả sáng chế này để tham khảo.

Trong một phương án, một khi chất dẻo nhiệt và chất đàn hồi được trộn kỹ, hệ lưu hóa peroxit được sử dụng để tạo chất lưu hóa dẻo nhiệt. Các hệ lưu hóa peroxit phù hợp là đã được biết rõ đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này và thường dùng peroxit được hoạt hóa bằng nhiệt để khơi mào phản ứng lưu hóa liên kết ngang. Sáng chế không chỉ giới hạn ở hệ lưu hóa peroxit đặc hiệu. Ví dụ,

các peroxit vô cơ hoặc hữu cơ là phù hợp. Được ưu tiên là các peroxit hữu cơ như các dialkylperoxit, các ketalperoxit, các aralkylperoxit, peroxit ete hoặc peroxit este. Trong một hoặc nhiều phương án, các chất lưu hóa peroxit hữu dụng bao gồm các peroxit hữu cơ. Các ví dụ về các peroxit hữu cơ bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, di-tert-butyl peroxit, đicumyl peroxit, t-butylcumyl peroxit, α , α -bis(tert-butylperoxy) diisopropyl benzen, 2,5-đimetyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexan (DBPH), 1,1-di(tert-butylperoxy)-3,3,5-trimetyl xyclohexan, n-butyl-4-4-bis(tert-butylperoxy) valerat, tert-butyl peroxybenzoat, tert-butyl peroxy 3,5,5-trimetylhexanoat, dibenzyl peroxit benzoyl peroxit, lauroyl peroxit, dilauroyl peroxit, 2,5-đimetyl-2,5-di(tert-butylperoxy) hexyn-3, và hỗn hợp của chúng. Ngoài ra, các diaryl peroxit, các keton peroxit, peroxydicacbonat, peroxyeste, các dialkyl peroxit, các hydroperoxit, peroxyketal và hỗn hợp của chúng có thể dễ dàng được sử dụng. Các peroxit có thể được áp dụng có lợi ở dạng polyme liên kết. Các hệ phù hợp là có trên thị trường, như Polydispersion® T(VC) D-40 P từ hãng Rhein Chemie Rheinau GmbH, D (liên kết polyme di-tert. -butylperoxy-isopropylbenzen). Các peroxit hữu dụng và các phương pháp của chúng để sử dụng trong lưu hóa động của các chất lưu hóa dẻo nhiệt được bộc lộ trong bằng độc quyền sáng chế Hoa Kỳ số US 5656693, nội dung của bằng độc quyền sáng chế Hoa Kỳ này được đưa ra trong bản mô tả sáng chế này để tham khảo. Chất chống oxy hóa có thể dễ dàng được sử dụng kết hợp với peroxit làm một phần của hệ lưu hóa peroxit.

Trong một hoặc nhiều phương án, các chất lưu hóa peroxit được dùng kết hợp với đồng tác nhân. Các ví dụ về các đồng tác nhân bao gồm triallylxyanurat, triallyl isoxyanurat, triallyl phosphat, lưu huỳnh, N,N'-(1,3-Phenylen)đimaleimit, N-phenyl bis-maleamit, kẽm diacrylat, kẽm dimetacrylat, divinyl benzen, 1,2 polybutadien, trimetylol propane trimetacrylat, tetrametylen glycol diacrylat, este acrylic ba chức, dipentaerythritolpentacrylat, acrylat đa chức, este của xyclohexan dimetanol diacrylat bị ức chế, metacrylat đa chức, acrylat và metacrylat kim loại muối, oxim ví dụ, quinon dioxim. Để tối đa tính hiệu quả của việc trộn peroxit/đồng tác nhân liên kết ngang và lưu hóa động tốt hơn là được tiến hành trong môi trường nitơ.

Trong một phương án, do mục tiêu của chất đàn hồi là có mặt như các hạt riêng rẽ trong khu vực chất dẻo nhiệt, việc bổ sung các thành phần lưu hóa và đặc tính nhiệt độ của các thành phần được điều chỉnh để đảm bảo hình thái học đúng được phát triển. Do đó, nếu có nhiều giai đoạn trộn trong quá trình tạo ra TPE được lưu hóa động, các

chất lưu hóa có thể được bổ sung trong một hoặc nhiều giai đoạn. Điều này đặc biệt có lợi trong các phương án mà chất khơi mào peroxit (hoặc hệ lưu hóa peroxit thứ hai) được dùng để hỗ trợ trong việc ghép anhydrit carboxylic không no vào chất đàn hồi. Khi đó, các chất lưu hóa có thể được bổ sung ngay trước khi chất đàn hồi và nhựa dẻo nhiệt được kết hợp hoặc thậm chí sau khi chất dẻo nhiệt được nóng chảy và được trộn với cao su. Giai đoạn lưu hóa tiếp theo với, tùy ý, chất lưu hóa peroxit khác hoặc các điều kiện lưu hóa khác khi đó có thể được sử dụng để khóa trong hình thái học mong muốn. Mặc dù hình thái học các hạt cao su riêng rẽ trong nền dẻo nhiệt liên tục là hình thái học được ưu tiên, sáng chế không chỉ giới hạn chỉ ở hình thái học này và còn có thể bao gồm các hình thái học ở đó cả hai chất đàn hồi và chất dẻo nhiệt là liên tục. Việc bao gồm thứ yếu của chất dẻo nhiệt vào trong các hạt cao su cũng có thể có mặt.

Việc giảm thiểu sai khác độ nhớt giữa các thành phần đàn hồi và nhựa dẻo nhiệt trong quá trình trộn và/hoặc xử lý làm cải thiện việc trộn đồng nhất và hình thái học của hỗn hợp mịn mà làm cải thiện rõ rệt việc trộn cơ khí tốt cũng như các đặc tính độ thấm mong muốn. Tuy nhiên, do hệ quả hoạt hóa dòng chảy và đặc tính cắt mỏng vốn có trong các polyme đàn hồi, giá trị độ nhớt giảm của các polyme đàn hồi ở nhiệt độ được nâng cao và tốc độ cắt đạt tới trong quá trình trộn hỗ trợ hơn nhiều so với việc giảm về độ nhớt của thành phần dẻo nhiệt mà chất đàn hồi được tạo hỗn hợp với. Mong muốn làm giảm sự khác biệt độ nhớt này giữa các vật liệu để đạt được TPE với các cỡ hạt phân tán chất đàn hồi chấp nhận được.

Các thành phần được sử dụng trước đây để phù hợp với độ nhớt giữa chất đàn hồi và các thành phần dẻo nhiệt bao gồm polyamit trọng lượng phân tử thấp, các polyme được ghép anhydrit maleic có trọng lượng phân tử ở khoảng 10000 hoặc lớn hơn, các copolyme metacrylat, amin bậc ba và điamin bậc 2. Các ví dụ bao gồm anhydrit maleic-được ghép etylen-etyl acrylat các copolyme (vật liệu cao su rắn có được từ Mitsui-DuPont như AR-201 có tốc độ dòng nóng chảy là 7g/10 phút được đo nhờ JIS K6710) và butylbenzylsulfonamit (BBSA). Các hợp chất này có thể tác động để làm tăng lượng ‘hiệu quả’ của vật liệu dẻo nhiệt trong hợp chất đàn hồi/dẻo nhiệt. Lượng của chất bổ trợ được chọn để đạt được mức so sánh độ nhớt mong muốn không ảnh hưởng bất lợi đến các đặc tính của TPE. Nếu có mặt quá nhiều, tính không thấm có thể giảm và lượng dư có thể phải được loại trong quá trình xử lý sau. Nếu có hiện

tượng không đủ tác nhân cho độ nhót phù hợp, chất đàn hồi có thể không đảo pha để trở thành pha được phân tán trong nền nhựa dẻo nhiệt.

Chất đàn hồi tốt hơn là được cung cấp với lượng nằm trong khoảng từ 20 đến 80% theo trọng lượng chất dẻo nhiệt, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 30 đến 80% theo trọng lượng, tốt hơn nữa là từ 40 đến 80% theo trọng lượng. Chất đàn hồi được trộn với chất dẻo nhiệt và tốt hơn là được phân tán đồng nhất qua toàn bộ chất dẻo nhiệt ở chừng mực mà chất lưu hóa dẻo nhiệt được tạo tùy thuộc vào việc xử lý lưu hóa peroxit của hỗn hợp cơ bản là có các đặc tính phù hợp qua suốt quá trình. Phương pháp hoặc thiết bị trộn phù hợp bất kỳ có thể được sử dụng mà đạt được phân tán đồng nhất của chất đàn hồi trong chất dẻo nhiệt; ví dụ, thiết bị trộn trong, máy nghiền, hoặc máy ép đùn có thể được sử dụng. Trong phương pháp được ưu tiên, chất dẻo nhiệt và chất đàn hồi được cung cấp ở dạng viên hoặc hạt và được trộn sử dụng máy ép đùn mà tạo ra các điều kiện đủ để làm nóng chảy ít nhất là chất dẻo nhiệt và tốt hơn là cả hai chất dẻo nhiệt và chất đàn hồi. Chất dẻo nhiệt và chất đàn hồi có thể được đưa vào máy ép đùn hoặc là cùng nhau hoặc là kế tiếp nhau. Nhiệt độ của chất dẻo nhiệt và chất đàn hồi trong máy ép đùn trong quá trình trộn tốt hơn ít nhất là 100°C, tốt hơn nữa ít nhất là 130°C, còn tốt hơn nữa ít nhất là 150°C, thậm chí tốt hơn nữa ít nhất là 160°C, và còn tốt hơn nữa ít nhất là 170°C và lên đến 260°C.

Trong phương án được ưu tiên, hệ lưu hóa peroxit được bổ sung vào chất dẻo nhiệt và đàn hồi được trộn trong máy ép đùn. Hệ lưu hóa peroxit hoặc là được trộn với chất dẻo nhiệt và chất đàn hồi trước khi khơi mào lưu hóa hoặc đồng thời với quá trình này, tùy thuộc vào nhiệt độ được dùng trong giai đoạn trộn của máy ép đùn. Nếu được trộn ở nhiệt độ thấp mà đòi hỏi khơi mào nhiệt liên kết ngang peroxit, nhiệt độ được gia tăng để tạo ra chất lưu hóa dẻo nhiệt.

Chất lưu hóa dẻo nhiệt có thể để được sử dụng để hình thành các vật phẩm khác nhau được tạo dạng. Vật phẩm được tạo dạng có thể được hình thành nhờ phương pháp phù hợp bất kỳ, ví dụ đúc ép đùn, đúc phun, đúc thổi hoặc tương tự. Trong một phương án, vật phẩm được chọn từ ruột lớp lưu hóa, lớp trong lớp xe, ống trong lớp xe, và ống khí. Trong một phương án khác, vật phẩm là ống mềm hoặc thành phần ống mềm trong ống mềm nhiều lớp, như các loại mà chứa polyamit và đặc biệt là polyamit 12 làm một lớp trong số các lớp thành phần. Đồ vật hữu dụng khác mà có thể được tạo có sử dụng chế phẩm theo sáng chế bao gồm túi khí chèn, nắp thùng phuy, đồ vật đúc,

vỏ bọc cáp, và các vật phẩm khác được bọc lộ trong THE VANDERBILT RUBBER HANDBOOK, P 637-772 (Ohm, ed., R. T. Vanderbilt Company, Inc. 1990). Vật phẩm được tạo dạng có thể bao gồm thêm nắp đậy thiết bị ngưng tụ, các thành phần dùng trong ngành y, như các thành phần của các thiết bị y sinh hoặc các thiết bị được (ví dụ, nút chai thuốc, pit-tông ở ống tiêm, v.v.) và/hoặc trong các thành phần pin nhiên liệu, như nắp thùng.

Các chất lưu hóa dẻo nhiệt theo sáng chế có thể bao gồm các chất độn khoáng hoặc không khoáng có dạng đã được biết đến đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này để được sử dụng phù hợp với cao su butyl hoặc các hợp chất cao su butyl. Các lượng thường nằm trong khoảng từ 1 đến 50% theo trọng lượng của chất lưu hóa dẻo nhiệt. Các chất độn có thể được bổ sung vào máy ép đùn trong quá trình trộn của chất dẻo nhiệt với chất đàn hồi và/hoặc với chính chất đàn hồi trong quá trình hình thành chúng. Các ví dụ về các chất độn phù hợp bao gồm muội than, đá talc, silic oxit, titan đioxit, v.v.. Các chất lưu hóa dẻo nhiệt theo sáng chế còn có thể chứa các sản phẩm phụ trợ khác đối với cao su, như các tác nhân tăng tốc phản ứng, các tác nhân tăng tốc lưu hóa, các chất phụ trợ tăng tốc lưu hóa, các tác nhân chống oxy hóa, các tác nhân tạo bọt, các chất chống lão hóa, các chất ổn định nhiệt, các chất ổn định sáng, các chất ổn định ozon, các tác nhân hỗ trợ xử lý, các chất tạo dẻo, chất tăng dính, các tác nhân thổi, phẩm màu, các chất tạo màu, các chất sáp, các chất dẫn nổ (chất độn), các axit hữu cơ, các chất ức chế, các oxit kim loại, và chất hoạt hóa như trietanolamin, polyetylen glycol, hexantriol, v.v. mà đã được biết đến đối với công nghiệp cao su.

Trong việc tạo ra TPE, vật liệu khác có thể được tạo hỗn hợp với chất đàn hồi hoặc chất dẻo nhiệt, trước khi chất đàn hồi và dẻo nhiệt được kết hợp trong thiết bị nhào trộn, hoặc được bổ sung vào thiết bị trộn trong quá trình hoặc sau khi chất dẻo nhiệt và chất đàn hồi đã được đưa vào lẫn nhau. Các vật liệu khác này có thể được bổ sung để hỗ trợ cho việc tạo ra TPE hoặc để tạo ra các đặc tính vật lý mong muốn cho TPE. Vật liệu bổ sung này bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, các chất lưu hóa, các chất tương hợp, các chất dẫn nổ (chất độn), và các chất tạo dẻo.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các đặc tính khác nữa của sáng chế sẽ được mô tả dưới đây với sự tham khảo

đến các ví dụ sau.

Thiết bị

Các đặc tính về độ cứng và ứng suất biến dạng được xác định với việc sử dụng máy đo độ cứng dạng A-2 theo các quy định ASTM D-2240. Dữ liệu ứng suất biến dạng được tạo ra ở 23°C theo Phương pháp A, các quy định ASTM D-412. Vật hình quả tạ Die C được đúc phun từ chế phẩm đàn hồi dẻo nhiệt được ép thành viên, và được đưa vào để đo ứng suất biến dạng không tạo điều kiện.

Vật liệu

Tất cả các chất phản ứng, trừ khi được nêu cụ thể khác, được sử dụng như được cung cấp từ Sigma-Aldrich (Oakville, Ontario). Cao su butyl được sử dụng trong các ví dụ ở mức chất lượng thử nghiệm của poly(isobutylen-coisopren) không được halogen hóa với mức isopren là 5,5% (RB55) và 6,9% (RB70) và độ nhớt Mooney (ML 1+8 @ 125°C) nằm trong khoảng từ 35 đến 40 MU như được cung cấp bởi LANXESS Inc. Duretan CI 31 F được sử dụng như được cung cấp bởi LANXESS GmbH. HVA #2™ (đồng tác nhân) được sử dụng như được cung cấp bởi DuPont Canada Inc, N-butylbenolsulfonamit (Proviplast 024) được cung cấp bởi Provion, Irganox 1010™ (Chất chống oxy hóa) và Irganox B215 được sử dụng như được cung cấp bởi Ciba Specialty Chemicals Corp, Peroxan HX-45P™ (Peroxit) được sử dụng như được cung cấp bởi Pergan. Anhydrit maleic được sử dụng như được cung cấp bởi Aldrich.

Ép đùn

Vật liệu (Các ví dụ so sánh C1 - C4 và các ví dụ theo sáng chế I1, I2) được tạo hợp chất có sử dụng máy ép đùn hai trục vít đồng quay của hãng Leistritz với đường kính trục là 27 mm và tỷ lệ L/D là 57 bao gồm 14 vùng. Các vật liệu được nạp vào máy ép đùn sử dụng thiết bị nạp đo trọng lực từ Brabender. Cao su butyl được nghiền trước thử nghiệm và được tạo bụi với đất sét 6% theo trọng lượng để ngăn chặn nó kết cụm lại. Hỗn hợp bột được tạo ra trong thiết bị trộn bột từ Eirich nếu khả dụng. Máy ép đùn được vận hành ở tốc độ quay của trục là 600 rpm (vòng/phút) (ngoại trừ ví dụ 3, ở đó nó được vận hành ở 400 rpm (vòng/phút) và tốc độ nạp nguyên liệu là 20 kg/giờ. Nhiệt độ thùng của máy ép đùn được cài đặt từ 200 đến 230°C. Chế phẩm theo

tỷ lệ phần trăm của các ví dụ và các vùng nạp mà ở đó các thành phần riêng được nạp vào máy ép đùn được tổng kết trong Bảng 1.

Đặc tính

Sau khi các hạt ép đùn có được từ các ví dụ được làm khô ở 80°C cho đến khi hàm lượng nước là thấp hơn 0,08% theo trọng lượng. Để tạo ra mẫu vật thử nghiệm máy đúc phun Arburg 320-500 được sử dụng. Sau quy trình làm khô, các viên từ các ví dụ C3 và C4 là quá dính để được xử lý thành mẫu vật thử nghiệm nhờ đúc phun. Các đặc tính ứng suất biến dạng được đo theo ISO 37 II sử dụng thử nghiệm sức căng Zwick Z010.

Bảng 1. Chế phẩm của các ví dụ TPV trượt theo vùng chúng được nạp vào máy ép đùn. Tất cả giá trị là theo phr.

Ví dụ	Vùng bổ sung	C1	I1	C2	I2	C3	C4
RB 55	0	100	100				
RB70	0			100	100		
BB 2030	0					100	100
MAH	0		2		2		2
Peroxan HX-45 P	0		0,29		0,055		0,055
Duretan CI 31 F	0	100	100	100	100	100	100
BBSA	0	50	50	50	50	50	50
HVA-2	5	3	1,06	3	3	3	3
Peroxan HX-45 P	5	0,74	0,29	0,11	0,11	0,11	0,11
Irganox B215	5	0,82	0,82	0,14	0,14	0,14	0,14

Bảng 2. Các đặc tính vật lý của chế phẩm từ Bảng 1.

Ví dụ	C1	I1	C2	I2	C3	C4
Sức căng sau cùng [MPa]	10,6 ± 1,0	16,8 ± 6,0	8,0 ± 0,2	8,0 ± 0,6	Vật liệu có thể không được xử lý	
Độ giãn dài sau cùng [%]	39 ± 0	97 ± 0	85 ± 6	171 ± 6		
M20 [MPa]			6,3 ± 0,1	4,8 ± 0,2		
M50 [MPa]			7,5 ± 0,2	5,7 ± 0,3		
M100 [MPa]				6,6 ± 0,4		

Các ví dụ C1, mà không chứa anhydrit maleic, thể hiện giá trị đối với độ giãn dài cuối cùng là 39% và độ bền kéo là 10,5 MPa. Ví dụ I1 là gần đồng dạng trong chế phẩm với ví dụ C1, nhưng nó bao gồm anhydrit maleic và một vài Peroxan HX-45 P bổ sung trong chế phẩm của nó. Ví dụ I1 thể hiện giá trị đối với độ giãn dài cuối cùng là 97% và độ bền kéo là 16,8 MPa, do đó làm tăng về độ bền kéo và độ giãn dài khi đứt gãy so sánh với ví dụ C1. Ngoài ra, ví dụ I1 thể hiện hệ số thấm là 75 ml mm m⁻² d⁻¹. Ví dụ I1 do đó thấm kém hơn so với các lớp trong halobutyl thông thường (180 ml mm m⁻² d⁻¹) mà là phù hợp đối với ứng dụng tiềm năng trong các lớp lót trong ở lốp xe.

Các ví dụ C2, mà không chứa anhydrit maleic, thể hiện giá trị đối với độ giãn dài cuối cùng là 85% và độ bền kéo là 8,0 MPa. Ví dụ I2 là đồng dạng về chế phẩm với ví dụ C2, với ngoại trừ 2 phr của anhydrit maleic bổ sung và bổ sung 0,055 phr của Peroxan HX-45 P (được nạp vào vùng 0 của máy ép đùn) trong chế phẩm của nó. Ví dụ I2 thể hiện giá trị đối với độ giãn dài cuối cùng là 171% và độ bền kéo là 8,0 MPa, do đó độ giãn dài tăng khi đứt gãy và độ bền kéo đồng dạng nếu so sánh với ví dụ C2. Ngoài ra, ví dụ I2 thể hiện hệ số thấm là 87 ml mm m⁻² d⁻¹. Do đó, Ví dụ I2 đạt tính thấm kém hơn so với các lớp trong halobutyl thông thường (180 ml mm m⁻² d⁻¹) mà là phù hợp đối với ứng dụng tiềm năng trong các lớp lót trong ở lốp xe.

Các ví dụ C3 và C4 đồng dạng với chế phẩm C2 và I2, tương ứng, với ngoại trừ có dạng cao su butyl được sử dụng. Trong các ví dụ C3 và C4, cao su butyl được brom hóa được sử dụng thay cho cao su butyl không được halogen hóa. Tuy nhiên, xác viên theo các ví dụ C3 và C4, có thể không được xử lý thành mẫu vật thử nghiệm do phân hủy các vật liệu sau khi ép đùn.

Các ví dụ trên đây thể hiện rằng, việc bổ sung các lượng nhỏ anhydrit không no vào cao su butyl không được halogen hóa chứa chế phẩm đàn hồi dẻo nhiệt sẽ làm cải thiện các đặc tính vật liệu.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình sản xuất liên tục chế phẩm đàn hồi dẻo nhiệt, quy trình này bao gồm các bước:

a) cung cấp nhựa dẻo nhiệt;

b) cung cấp chất đàn hồi không được halogen hóa bao gồm các đơn vị lặp lại có nguồn gốc từ ít nhất một monome isomonoolefin có từ 4 đến 7 nguyên tử cacbon và ít nhất 3,5% mol của monome multiolefin có từ 4 đến 16 nguyên tử cacbon;

c) cung cấp dẫn xuất của axit carboxylic không no có từ 4 đến 16 nguyên tử cacbon;

d) nhào trộn trong giai đoạn thứ nhất của thiết bị trộn liên tục nhựa dẻo nhiệt, chất đàn hồi và dẫn xuất của axit carboxylic không no để tạo ra chế phẩm đàn hồi dẻo nhiệt bao gồm dẫn xuất của axit carboxylic được ghép vào chất đàn hồi;

e) nhào trộn trong giai đoạn thứ hai của thiết bị trộn liên tục hệ lưu hóa phù hợp để sử dụng với chất đàn hồi không được halogen hóa để lưu hóa động chất đàn hồi dẻo nhiệt.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó hệ lưu hóa bao gồm chất lưu hóa peroxit thứ nhất và trong đó bước nhào trộn trong giai đoạn thứ hai được tiến hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100 đến 260°C

3. Quy trình theo điểm 2, trong đó quy trình này còn bao gồm việc nhào trộn chất lưu hóa peroxit thứ hai với nhựa dẻo nhiệt, chất đàn hồi và dẫn xuất của axit carboxylic trong giai đoạn thứ nhất ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100 đến 260°C.

4. Quy trình theo điểm 3, trong đó chất lưu hóa peroxit thứ hai được cung cấp với lượng nằm trong khoảng từ 0,05 đến 0,3 phr.

5. Quy trình theo điểm 3, trong đó chất lưu hóa peroxit thứ nhất được cung cấp với lượng nằm trong khoảng từ 0,1 đến 3 phr.

6. Quy trình theo điểm 3 hoặc 5, trong đó chất lưu hóa peroxit thứ nhất được cung cấp với lượng 0,1 phr và chất lưu hóa peroxit thứ hai được cung cấp với lượng khác 0 và nhỏ hơn 0,1 phr.

7. Quy trình theo điểm 6, trong đó chất lưu hóa peroxit thứ hai được cung cấp với lượng lớn hơn 0,01 phr.
8. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 3 đến 7, trong đó chất lưu hóa peroxit thứ nhất hoặc thứ hai bao gồm 2,5-dimetyl-2,5-di-(*tert*-butylperoxy)hexyn-3, di-*tert*-butyl peroxit, 2,5-dimetyl-2, 5-di(*tert*-butylperoxy)hexan, *tert*-butyl cumyl peroxit, di-(2-*tert*-butylperoxy isopropyl)benzen, dicumyl peroxit, butyl 4,4-di-(*tert*-butylperoxy) valerat, 1,1-di-(*tert*-butylperoxy)-3,3,5-trimetylcyclohexan, *tert*-butyl peroxybenzoat, *tert*-butyl peroxy 3,5,5-trimetylhexanoat, dibenzyl peroxit, di(4-metylbenzoyl) peroxit, di-2,4-diclobenzoyl peroxit hoặc hỗn hợp của chúng.
9. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 8, trong đó thiết bị trộn liên tục là máy ép đùn.
10. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 9, trong đó nhựa dẻo nhiệt là polyamit.
11. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 10, trong đó monome isomonoolefin là isobuten và monome multiolefin là isopren.
12. Quy trình theo điểm 11, trong đó isopren có mặt với lượng ít nhất là 5% mol.
13. Quy trình theo điểm 12, trong đó isopren có mặt với lượng ít nhất là 7% mol.
14. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 13, trong đó dẫn xuất của axit carboxylic bao gồm anhydrit maleic, cloanhydrit maleic, anhydrit itaconic, hoặc anhydrit hemic.
15. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 14, trong đó chất đàn hồi được cung cấp ở dạng viên.