



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

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11)  
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ



1-0039274

(51)<sup>7</sup> C08G 63/20; C08G 63/672 (13) B

(21) 1-2019-03937 (22) 12/02/2018  
(86) PCT/EP2018/053399 12/02/2018 (87) WO 2018/149778 23/08/2018

(30) 17156041.0 14/02/2017 EP

(45) 25/04/2024 433 (43) 30/01/2020 382A

(73) CLARIANT PLASTICS & COATINGS LTD (CH)

Rothausstr. 61, 4132 Muttenz, Switzerland

(72) SAHL, Mike (DE); GILLISSEN, Martijn (NL); RODRIGUEZ, Maria Victoria (IT).

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

(54) COPOLYME POLYETE-POLYESTE, PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ COPOLYME POLYETE-POLYESTE, CHẾ PHẨM NGĂN CÁCH OXY HOẠT TÍNH, VÀ VẬT LIỆU DẸO

(57) Sáng chế đề cập đến copolyme polyete-polyeste bao gồm:

(i) các đoạn polyete trong đó ít nhất một đoạn polyete chứa ít nhất một đoạn polytetrametylen oxit,

(ii) các đoạn polyeste,

(iii) các phân tử liên kết cầu có cấu trúc  $-CO-R_2-CO-$ , trong đó  $R_2$  là gốc hydrocacbon hóa trị hai tùy ý được thế gồm 1 đến 100 nguyên tử cacbon;

(iv) một hoặc hai nút ở đầu mút  $R_1-O-(C_2-C_4-O-)_e-$ , trong đó  $R_1$  là gốc hydrocacbon tùy ý được thế và  $e$  là số nguyên từ 0 đến 1000.

Sáng chế cũng đề cập đến phương pháp điều chế copolyme polyete-polyeste, chế phẩm ngăn cách oxy hoạt tính, và vật liệu dẻo.

### **Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập**

Sáng chế đề cập đến copolyme polyete-polyeste được nút ở đầu nút có khả năng thu khí oxy và ứng dụng của nó trong chế phẩm và vật phẩm có khả năng loại bỏ oxy hoặc đóng vai trò rào ngăn oxy hoạt tính.

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

Nhựa nhiệt dẻo (dẻo nhiệt) như PET (polyetylen terephthalat) đã được sử dụng rộng rãi để sản xuất một số loại vật chứa đóng gói và bảo quản. PET thường được sử dụng trong công nghiệp đồ uống do nó trong suốt như thủy tinh nhưng nhẹ hơn; nó cũng chống vỡ; hoàn toàn tái chế được và có tính linh động cao về màu sắc và nhiều kiểu dáng chai PET cũng khả thi. Nhược điểm lớn nhất của PET là nó có tính thấm khí và cụ thể trong trường hợp này là tính thấm oxy.

Biết rõ rằng bao bì dùng cho các sản phẩm điện tử, chăm sóc cá nhân, gia dụng, công nghiệp, thực phẩm và đồ uống cần đến các đặc tính ngăn cách cao đối với oxy để giữ được độ tươi ngon và chất lượng của thành phần được đóng gói. Đặc biệt là, các sản phẩm nước xốt và đồ uống như nước rau quả, bia và trà cần đến vật liệu đóng gói có các đặc tính ngăn cách cao hoặc khả năng chặn oxy đi vào và/hoặc loại bỏ oxy bị bẫy bên trong để tránh sự oxy hóa sản phẩm và kéo dài thời hạn sử dụng của hàng hóa.

Để giải quyết các hạn chế này và cải thiện thời hạn sử dụng của các sản phẩm nhạy oxy (bia, nước rau quả hoặc nước xốt cà chua), nhiều chiến lược đã được sử dụng. Công nghiệp đóng gói đã phát triển, ví dụ, cấu trúc đa lớp (nhiều lớp) bao gồm các lớp polyme hỗn hợp. Các vật chứa đóng gói đa lớp này mang lại các đặc tính ngăn cách được cải thiện tiệm cận với, nhưng không tương đương với, các đặc tính ngăn cách của thủy tinh và thép trong khi mang lại nhiều lợi ích tái chế liên quan đến vật chứa đơn lớp như chai PET, polyetylen naphtalat (PEN) hoặc polyolefin. Hơn thế nữa, độ trong của vật chứa thường hầu như giảm. Việc duy trì sự cân bằng hợp lý về khả năng tái chế, đặc tính ngăn cách, và độ trong là quan trọng nhất trong các ứng dụng đóng chai.

Việc sử dụng chai đa lớp chứa lớp bên trong, đôi khi là lớp kẹp, làm bằng vật liệu polyme ngăn cách cao hơn so với các lớp polyme bên ngoài là không mới. Thông

thường, lớp trung tâm là polyme ngăn cách cao làm chậm quá trình thẩm oxy qua thành vật chứa. Ví dụ về polyme ngăn cách cao thụ động như vậy bao gồm etylen-ruợu vinylic (EVOH) và polyamit, tốt hơn là polyamit thom một phần chứa các nhóm meta-xylylen, như poly (m-xylylen adipamit), MXD6. Cấu trúc chung đối với các cấu trúc đa lớp như vậy có thể bao gồm các lớp bên trong và bên ngoài làm bằng PET với lớp trung tâm (lớp giữa) làm bằng polyamit, hoặc các lớp bên trong và bên ngoài làm bằng polyolefin với lớp trung tâm làm bằng polyme etylen-ruợu vinylic (EVOH).

Chiến lược khác cũng có thể được kết hợp với việc sử dụng vật ngăn cách thụ động là sử dụng tác nhân thu khí oxy hoạt tính để làm giảm hoặc loại bỏ oxy bên trong bao bì. Phương pháp tạo ra đặc tính ngăn cách oxy trong đó một chất tiêu thụ hoặc phản ứng với oxy được biết là vật ngăn cách oxy hoạt tính (để phản ứng) và khác với các vật ngăn cách oxy thụ động nhằm bịt kín sản phẩm khỏi oxy qua phương pháp thụ động. Một số hệ thống thu khí oxy là đã biết trong lĩnh vực này. Lấy ví dụ, chế phẩm thu khí oxy bao gồm hydrocacbon không no kiểu etylen, được thế hoặc không được thế, oxy hóa được và chất xúc tác kim loại chuyển tiếp là giải pháp khả thi đã biết rõ.

Vật chứa, như túi, nẹp đầy chế phẩm thu khí oxy là ví dụ đã biết rõ về các ứng dụng của các vật liệu như vậy. Tuy nhiên, các ứng dụng này thường bị giới hạn ở chất rắn và thực phẩm rắn và, cần đặc biệt lưu ý để tránh nuốt phải. Để giải quyết vấn đề này, các tác nhân thu khí oxy cũng được đưa vào nhựa polyme tạo ra ít nhất một lớp của vật chứa và lượng nhỏ muối kim loại chuyển tiếp có thể được thêm vào để xúc tác và thúc đẩy tích cực quá trình oxy hóa các vật thu dọn, tăng cường các đặc tính ngăn cách oxy của bao bì. Phương pháp này tạo cơ hội loại bỏ hoặc làm giảm oxy từ ngoài vào cũng như oxy không mong muốn từ khoang bao bì mà có thể tình cờ được đưa vào trong quá trình đóng gói hoặc nẹp.

Các polyeste cải biến cũng được sử dụng rộng rãi làm tác nhân thu khí oxy. Các cải biến khác nhau đối với este đã được phát hiện là có hoạt tính làm tác nhân thu khí oxy. US 6083585A, WO 98/12127 và WO 98/12244 bộc lộ các chế phẩm polyeste thu khí oxy trong đó thành phần thu khí oxy là polybutadien.

Các cải biến khác gồm đưa vào các nhóm ete bằng cách sử dụng poly (alkylen oxit) chẳng hạn.

US 6455620 bộc lộ poly (alkylen glycol) đóng vai trò tác nhân thu khí oxy trộn hợp với các polyme nhiệt dẻo khác nhau.

Tương tự, WO 01/10947 bộc lộ chế phẩm thu khí oxy bao gồm chất xúc tác oxy hóa và ít nhất một polyete được chọn từ nhóm gồm poly(alkylen glycol), copolyme của poly(alkylen glycol) và hỗn hợp trộn (vật liệu trộn hợp) chứa poly(alkylen glycol) thích hợp để đưa vào vật phẩm chứa sản phẩm nhạy oxy.

WO 2009/032560A1 bộc lộ chế phẩm thu khí oxy bao gồm chất xúc tác oxy hóa và copolyeste ete bao gồm các đoạn polyete bao gồm poly(tetrametylen-co-alkylen ete) có độ mờ thấp.

WO 2005/059019 A1 và WO 2005/059020 A2 bộc lộ chế phẩm bao gồm copolyme bao gồm các đoạn poly propylen oxit và polyme có các đặc tính ngăn cách oxy được cải thiện so với các chế phẩm đã biết trước đó.

EP2886601 và WO2010/096459 đều bộc lộ chế phẩm thu khí oxy bao gồm copolyme copolyeste-ete.

Các hệ thống thu khí oxy nêu trên nhằm mục đích làm giảm mức oxy trong bao bì đến mức thấp nhất có thể. Tuy nhiên, điều này không phải lúc nào cũng đạt được. Không phải tất cả các sản phẩm đều có yêu cầu giống nhau về môi trường không khí thích hợp để kéo dài thời hạn sử dụng. Trong trường hợp của rượu vang, quả và rau, việc tạo ra môi trường không khí thích hợp chứa mức oxy giới hạn là cần thiết cho phép phát triển vị ngon. Trong trường hợp của thịt và cá, mức oxy thấp nhất định trong môi trường không khí là cần thiết để tránh sự sinh trưởng của một số vi khuẩn kỵ khí gây bệnh, như *Clostridium botulinum*.

Để duy trì mức oxy thấp nhất định trong bao bì, cần làm cho mức oxy đưa vào bao bì phù hợp với tỷ lệ tiêu thụ oxy bởi chế phẩm thu khí oxy. Điều này có khả năng đạt được bằng cách làm giảm hàm lượng chế phẩm thu khí oxy trong bao bì. Tuy nhiên, điều này có thể phải trả giá bằng khả năng thu khí oxy chung của bao bì, theo đó làm giảm thời hạn sử dụng của vật phẩm được chứa.

Do đó, cần đề xuất hệ thống thu khí oxy, có thể tinh chỉnh tỷ lệ phản ứng thu khí oxy đến mức giảm mong muốn và duy trì mức này trong thời hạn sử dụng dự tính của sản phẩm, do đó mang lại khả năng thu dọn cao.

Ngạc nhiên khi phát hiện ra rằng một số copolyme polyete-polyeste như được mô tả sau đây có thể được sử dụng hữu hiệu để tác động và kiểm soát sự thu khí oxy trong vật liệu nhiệt dẻo.

**Bản chất kỹ thuật của sáng chế**

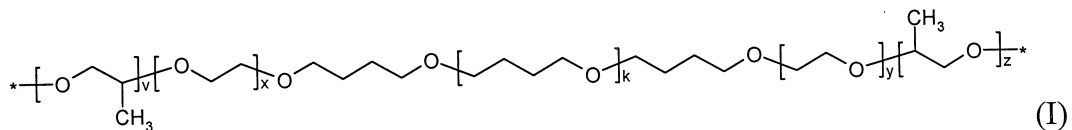
Sáng chế đề xuất copolyme polyete-polyeste bao gồm:

- (i) các đoạn polyete trong đó ít nhất một đoạn polyete chứa ít nhất một đoạn polytetrametylen oxit,
- (ii) các đoạn polyeste,
- (iii) các phân tử liên kết cầu có cấu trúc  $-\text{CO}-\text{R}^2-\text{CO}-$ , trong đó  $\text{R}^2$  là gốc hydrocacbon hóa trị hai tùy ý được thể gồm 1 đến 100 nguyên tử cacbon trong đó các phân tử thể tốt hơn là  $\text{C}_1-\text{C}_5$ -alkoxy, nitro, xyano hoặc sulfo hoặc dạng kết hợp của chúng;
- (iv) một hoặc hai nút ở đầu mút  $\text{R}^1-\text{O}-(\text{C}_2-\text{C}_4-\text{O})_e-\text{*}$ , trong đó  $\text{R}^1$  là gốc hydrocacbon tùy ý được thể và  $e$  là số nguyên từ 0 đến 1000.

Copolyme polyete-polyeste theo sáng chế tốt hơn là copolyme không mạch nhánh, nhưng nó cũng có thể chứa lượng nhỏ, tức là lên đến 10% mol, comonome ba nhóm chức hoặc bốn nhóm chức, như anhydrit trimellitic, trimetylpropan, dianhydrit pyromellitic, pentaerytritol và các đa axit hoặc polyol khác thường đã biết trong lĩnh vực này.

Bên cạnh các đoạn polytetrametylen oxit, các đoạn polyete (i) có thể chứa các đoạn alkylen oxit khác như etylen oxit, propylen oxit hoặc dạng kết hợp của chúng.

Các phương án được ưu tiên về các đoạn polyete (i) được đại diện, ví dụ, bằng công thức (I), (Ia), (Ib), và (Ic), và tùy ý (Id) dưới đây:



trong đó

- $k$  là số nguyên nằm giữa 0 và 70, tốt hơn là giữa 0 và 35, đặc biệt tốt hơn là giữa 0 và 30;
- $v$  là số nguyên nằm giữa 0 và 250, tốt hơn là giữa 0 và 125, đặc biệt tốt hơn là giữa 0 và 50;
- $x$  là số nguyên nằm giữa 0 và 250, tốt hơn là giữa 0 và 125, đặc biệt tốt hơn là giữa 0 và 12;

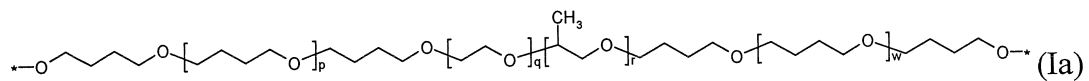
y là số nguyên nằm giữa 0 và 250, tốt hơn là giữa 0 và 125, đặc biệt tốt hơn là giữa 0 và 50;

z là số nguyên nằm giữa 0 và 250, tốt hơn là giữa 0 và 125, đặc biệt tốt hơn là giữa 0 và 12;

và tổng  $k+v+x+y+z$  là giữa 0 và 1070, tốt hơn là giữa 0 và 535.

Đối với  $v+x > 2$  và đối với  $v$  và  $x \neq 0$ , và đối với  $y+z > 2$  và  $y$  và  $z \neq 0$ , phần copolyme polyetylenoxit / polypropylenoxit thu được có thể đại diện cho copolyme phân bố ngẫu nhiên hoặc copolyme khối, trong đó cả hai khối (khối polyetylenoxit xen kẽ khối polypropylenoxit) có thể được liên kết hóa học với khối polytetrametylenoxit.

Công thức (Ia):



trong đó

p là số nguyên nằm giữa 0 và 35, tốt hơn là giữa 0 và 20, đặc biệt tốt hơn là giữa 0 và 15;

w là số nguyên nằm giữa 0 và 35, tốt hơn là giữa 0 và 20, đặc biệt tốt hơn là giữa 0 và 15;

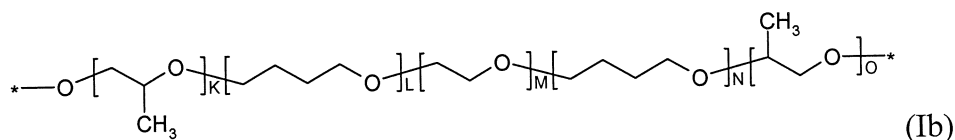
q là số nguyên nằm giữa 0 và 250, tốt hơn là giữa 0 và 125, đặc biệt tốt hơn là giữa 0 và 50;

r là số nguyên nằm giữa 0 và 250, tốt hơn là giữa 0 và 125, đặc biệt tốt hơn là giữa 0 và 12;

và tổng  $p+w+q+r$  là giữa 0 và 570, tốt hơn là giữa 0 và 290.

Đối với  $q+r > 2$  và đối với  $q$  và  $r \neq 0$ , phần copolyme polyetylenoxit / polypropylenoxit thu được có thể đại diện cho copolyme phân bố ngẫu nhiên hoặc copolyme khối.

Công thức (Ib):



trong đó

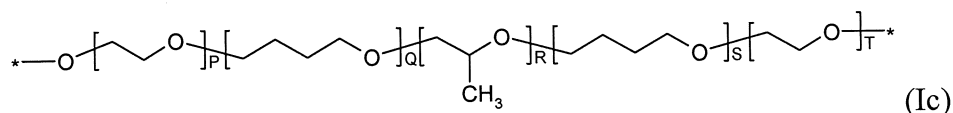
- K là số nguyên nằm giữa 0 và 250, tốt hơn là giữa 0 và 125, đặc biệt tốt hơn là giữa 0 và 12;
- L là số nguyên nằm giữa 0 và 35, tốt hơn là giữa 0 và 20, đặc biệt tốt hơn là giữa 0 và 15;
- M là số nguyên nằm giữa 0 và 250, tốt hơn là giữa 0 và 125, đặc biệt tốt hơn là giữa 0 và 50;
- N là số nguyên nằm giữa 0 và 35, tốt hơn là giữa 0 và 20, đặc biệt tốt hơn là giữa 0 và 15;
- O là số nguyên nằm giữa 0 và 250, tốt hơn là giữa 0 và 125, đặc biệt tốt hơn là giữa 0 và 12;

hơn thế nữa  $L + N$  không thể được chọn là 0;

và tổng  $K+L+M+N+O$  là giữa 1 và 820, tốt hơn là giữa 2 và 415.

Trong trường hợp  $K+L > 2$  và đối với  $K, L$  và  $M \neq 0$ , hoặc trong trường hợp  $N+O > 2$  và đối với  $N, O$  và  $M \neq 0$ , phần copolyme polypropylen oxit / polytetrametylen oxit thu được có thể đại diện cho copolyme phân bố ngẫu nhiên hoặc copolyme khối trong đó cả hai khối (khối polypropylen oxit xen kẽ khối polytetrametylen oxit) có thể được liên kết hóa học với khối polyetylen oxit.

Công thức (Ic):



trong đó

- P là số nguyên nằm giữa 0 và 250, tốt hơn là giữa 0 và 125, đặc biệt tốt hơn là giữa 0 và 50;
- Q là số nguyên nằm giữa 0 và 35, tốt hơn là giữa 0 và 20, đặc biệt tốt hơn là giữa 0 và 15;
- R là số nguyên nằm giữa 0 và 250, tốt hơn là giữa 0 và 125, đặc biệt tốt hơn là giữa 0 và 12;
- S là số nguyên nằm giữa 0 và 35, tốt hơn là giữa 0 và 20, đặc biệt tốt hơn là giữa 0 và 15;

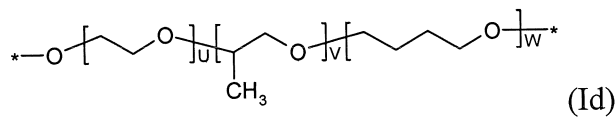
T là số nguyên nằm giữa 0 và 250, tốt hơn là giữa 0 và 125, đặc biệt tốt hơn là giữa 0 và 50;

hơn thế nữa Q + S không thể được chọn là 0;

và tổng P+Q+R+S+T là giữa 1 và 820, tốt hơn là giữa 2 và 415.

Trong trường hợp P+Q > 2 và đối với P, Q và R ≠ 0, hoặc đối với trường hợp S+T > 2 và đối với S, T và R ≠ 0, phần copolyme polyetylen oxit / polytetrametylen oxit có thể đại diện cho copolyme phân bố ngẫu nhiên hoặc copolyme khối, trong đó cả hai khối (khối polyetylen oxit xen kẽ khối polytetrametylen oxit) có thể được liên kết hóa học với khối polypropylen oxit.

Công thức (Id):



trong đó

U là số nguyên nằm giữa 0 và 250, tốt hơn là giữa 0 và 125, đặc biệt tốt hơn là giữa 0 và 50;

V là số nguyên nằm giữa 0 và 250, tốt hơn là giữa 0 và 125, đặc biệt tốt hơn là giữa 0 và 12;

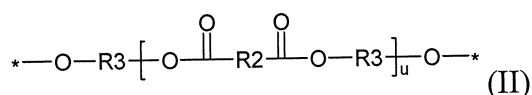
W là số nguyên nằm giữa 0 và 70, tốt hơn là giữa 0 và 35, đặc biệt tốt hơn là giữa 0 và 30;

và tổng U+V+W là giữa 3 và 570, tốt hơn là giữa 5 và 285.

Theo phương án này, đoạn polyete có thể là polyme đồng nhất, copolyme phân bố ngẫu nhiên hoặc copolyme khối.

Trong tất cả các công thức, dấu sao \* là liên kết gắn với phần tử liên kết cầu (iii).

Tốt hơn nếu các đoạn polyeste (ii) có công thức (II):



trong đó

\* là liên kết gắn với phần tử liên kết cầu (iii),



- R2 và R3 độc lập với nhau đại diện gốc hydrocacbon tùy ý được thể gồm 1 đến 100 nguyên tử cacbon trong đó các phần tử thể tốt hơn là C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-alkoxy, nitro, xyano, và sulfo.
- u là số nguyên nằm giữa 1 và 50, tốt hơn là giữa 1 và 30, cụ thể là giữa 1 và 25.

Tốt hơn nếu mỗi R2 và R3 độc lập là gốc hydrocacbon béo có 1 đến 24 nguyên tử cacbon, gốc hydrocacbon olefin có 2 đến 24 nguyên tử cacbon hoặc gốc hydrocacbon thơm có 5 đến 14 nguyên tử cacbon, trong đó các gốc hydrocacbon đã nêu tùy ý được thể bằng C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-alkoxy, nitro, xyano, hoặc dạng kết hợp của chúng.

Theo phương án ưu tiên, R2 và R3 là gốc hydrocacbon béo gồm 2 đến 18 nguyên tử cacbon và tốt nhất là gồm 2 đến 6 nguyên tử cacbon. Gốc hydrocacbon béo có thể là mạch thẳng, mạch nhánh hoặc mạch vòng. Hơn thế nữa, gốc hydrocacbon béo có thể no hoặc không no. Tốt hơn nếu gốc này là no.

Các gốc béo được ưu tiên là etylen, 1,2-propylen, 1,3-propylen, 2,2'-dimetyl-1,3-propylen, 1,4-butylen, 2,3-butylen, 1,5-pentylen, 1,6-hexametylen, 1,7-heptametylen, 1,8-octametylen và 1,4-xyclohexylen, và hỗn hợp của chúng. Các gốc béo được ưu tiên cụ thể là etylen, 1,2-propylen, 1,3 propylen, 2,2'-dimetyl-1,3-propylen, 1,4-butylen, 2,3-butylen và 1,6-hexametylen, và hỗn hợp của chúng. Các gốc béo được ưu tiên nhất là etylen, 1,2-propylen và 1,4-butylen, và hỗn hợp của chúng.

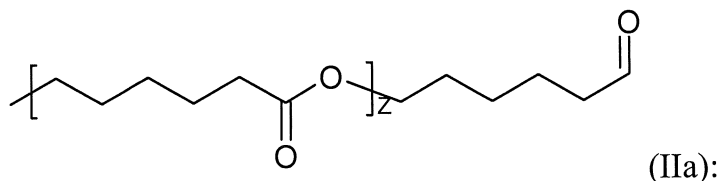
Theo phương án ưu tiên khác, R2 là hệ thơm. Hệ thơm có thể là một hoặc nhiều vòng, như hai hoặc ba vòng. Tốt hơn nếu hệ thơm gồm 5 đến 25 nguyên tử, thậm chí tốt hơn là gồm 5 đến 10 nguyên tử. Hệ thơm tốt hơn là được tạo thành bởi nguyên tử cacbon. Theo phương án khác, nó gồm, ngoài nguyên tử cacbon, một hoặc nhiều nguyên tử khác loại như nitơ, oxy và / hoặc lưu huỳnh. Ví dụ về hệ thơm như vậy là benzen, naphtalen, indol, phenantren, pyridin, furan, pyrol, thiophen và thiazol.

Các phần tử cấu trúc thơm được ưu tiên đối với R2 là 1,2-phenylen, 1,3-phenylen, 1,4-phenylen, 1,8-naphtylen, 1,4-naphtylen, 2,2'-biphenylen, 4,4'-biphenylen, 1,3-phenylen-5-sulphonat, 2,5-furanylen và hỗn hợp của chúng.

Các phần tử cấu trúc thơm được đặc biệt ưu tiên đối với R2 are etylen, 1,2-propylen, 1,3-propylen, 2,2'-dimetyl-1,3-propylen, 1,4-butylen, 2,3-butylen, 1,6-hexametylen, 1,4-xyclohexylen, 1,3-phenylen, 1,4-phenylen, 1,8-naphtylen và hỗn

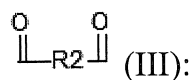
hợp của chúng. Các phần tử cấu trúc thơm được ưu tiên nhất đối với R2 là 1,3-phenylen, 1,4-phenylen, và hỗn hợp của chúng.

Theo các phương án ưu tiên khác, R3 có thể có công thức (IIa):



trong đó Z có thể là số nguyên từ 0 đến 100.

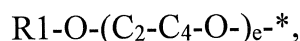
Các phần tử liên kết cầu (iii) có thể liên kết các đoạn polyete (i), các đoạn polyeste (ii) và/hoặc các nút ở đầu mút (iv). Các phần tử liên kết cầu được mô tả bằng công thức (III):



trong đó R2 là như được xác định trên đây.

(iv) Các nút ở đầu mút được liên kết với phần tử liên kết cầu (iii). Liên kết này được chỉ ra bằng dấu sao \*.

Các nút ở đầu mút được ưu tiên có thể được mô tả bằng công thức chung sau:



trong đó R1 là gốc hydrocacbon béo có 1 đến 24 nguyên tử cacbon, gốc hydrocacbon olefin có 2 đến 24 nguyên tử cacbon, gốc hydrocacbon thơm có 6 đến 14 nguyên tử cacbon, trong đó các gốc hydrocacbon đã nêu tùy ý được thế bằng C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-alkoxy, nitro, xyano, sulfo, hoặc dạng kết hợp của chúng, và e là số nguyên từ 0 đến 1000, tốt hơn là số nguyên giữa 0 và 500 và tốt nhất là số nguyên giữa 0 và 150.

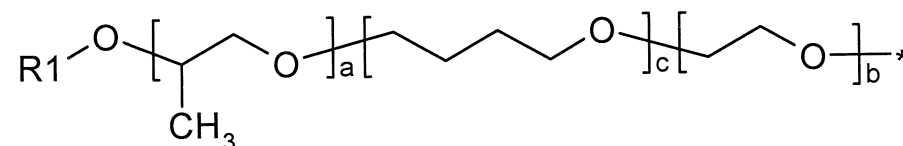
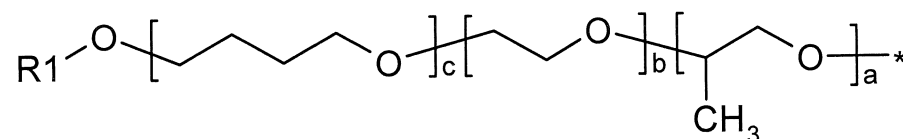
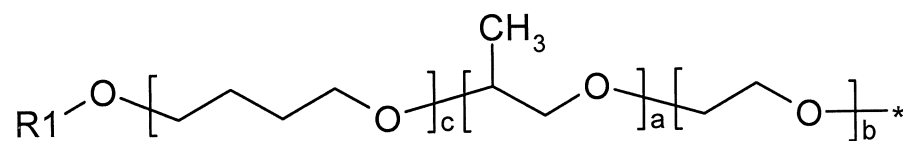
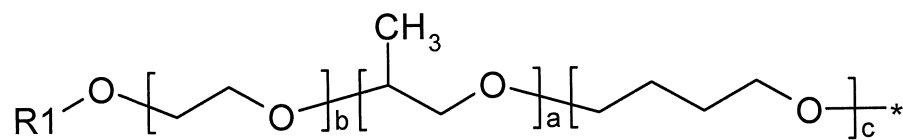
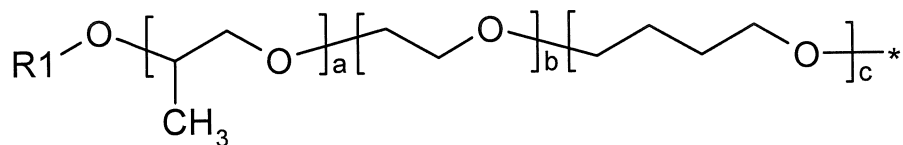
Theo phương án ưu tiên, R1 là gốc hydrocacbon béo gồm 1 đến 18 nguyên tử cacbon và tốt hơn nữa là gồm 1 đến 12 nguyên tử cacbon. Gốc hydrocacbon béo có thể là mạch thẳng, mạch nhánh hoặc mạch vòng. Hơn thế nữa, gốc hydrocacbon có thể no hoặc không no. Tốt hơn nếu gốc này là no.

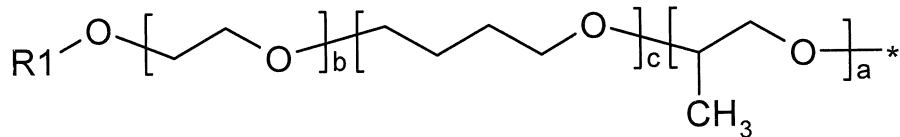
Các gốc béo được ưu tiên cụ thể đối với R1 là metyl, etyl, n-propyl, iso-propyl, n-butyl, iso-butyl, sec-butyl, tert-butyl, n-pentyl, iso-pentyl, sec-pentyl, neo -pentyl, 1,2-dimetylpropyl, iso-amyl, n-hexyl, sec-hexyl, n-heptyl, n-octyl, 2-etyl-hexyl, n-nonyl, n-dexyl, tridexyl, isotridexyl, tetradexyl, hexadexyl, octadexyl, metylphenyl

xyclopropyl, xyclobutyl, xyclopentyl, xyclohexyl, xycloheptyl, xyclooctyl, xyclononyl, xyclodexyl. Các gốc được ưu tiên nhất là metyl, etyl và n-dodexyl. Gốc được đặc biệt ưu tiên là metyl.

Theo phương án ưu tiên khác, R1 có thể được đại diện bằng hệ thơm. Hệ thơm có thể là một hoặc nhiều vòng, như hai hoặc ba vòng. Tốt hơn nếu hệ thơm gồm 6 đến 14 nguyên tử cacbon, thậm chí tốt hơn là gồm 6 đến 10 nguyên tử. Hệ thơm tốt hơn là được tạo thành bởi các nguyên tử cacbon. Theo phương án khác, nó gồm, ngoài nguyên tử cacbon, một hoặc nhiều nguyên tử khác loại như nitơ, oxy và / hoặc lưu huỳnh. Ví dụ về hệ thơm như vậy là benzen, naphtalen, indol, phenantren, pyridin, furan, pyrol, thiophen và thiazol. Ngoài ra, hệ thơm có thể được liên kết hóa học với một, hai, ba hoặc nhiều hơn nhóm chức giống hoặc khác nhau. Ví dụ, các nhóm chức thích hợp là alkyl, alkenyl, alkoxy, poly (alkoxy), xyano, và / hoặc nitro. Các nhóm chức này có thể liên kết với vị trí bất kỳ của hệ thơm.

Các nhóm R1-O-(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-O)-\* được đặc biệt ưu tiên tương ứng với công thức sau:





trong đó các monome khác nhau này được phân bố ngẫu nhiên, theo khối hoặc dạng kết hợp giữa ngẫu nhiên và khối;

- b có thể được chọn là số nguyên giữa 0 và 250, tốt hơn là giữa 0 và 125, đặc biệt tốt hơn là giữa 0 và 50;
- a có thể được chọn là số nguyên giữa 0 và 250, tốt hơn là giữa 0 và 125, đặc biệt tốt hơn là giữa 0 và 12;
- c có thể được chọn là số nguyên giữa 0 và 70, tốt hơn là giữa 0 và 35, đặc biệt tốt hơn là giữa 0 và 30, và tổng  $a+b+c$  là từ 0 đến 570; và

R1 là như được xác định trên đây.

Trung bình số lượng của trọng lượng phân tử (trọng lượng phân tử trung bình số) đối với copolyme theo sáng chế tốt hơn là giữa 2000 và 1000000 g/mol, tốt hơn nữa là giữa 3500 và 100000 g/mol, tốt nhất là giữa 5000 và 50000 g/mol.

Tỷ lệ khối lượng  $\Omega$  được xác định là tỷ lệ khối lượng giữa hàm lượng poly(tetrametylenoxit) và tổng hàm lượng của tất cả các phần tử cấu trúc dicarbonyl, tức là trong (ii) và (iii), của các copolyme theo sáng chế tốt hơn là giữa 0,1 và 10, tốt hơn nữa là giữa 0,2 và 5 và tốt nhất là giữa 0,5 và 2.

Tỷ lệ khối lượng  $\Theta$  được xác định là tỷ lệ khối lượng giữa hàm lượng nút ở đầu mút và tổng hàm lượng của tất cả các phần tử cấu trúc dicarbonyl, tức là trong (ii) và (iii), của các copolyme theo sáng chế tốt hơn là giữa 0,001 và 100, tốt hơn nữa là giữa 0,005 và 50 và tốt nhất là giữa 0,01 và 2.

Các copolyme theo sáng chế có thể được điều chế bằng cách trùng ngưng ít nhất một đoạn polyete chứa ít nhất một đoạn polytetrametylenoxit, ít nhất một đoạn polyeste, ít nhất một phần tử liên kết cầu và ít nhất một nút ở đầu mút  $R1-O-(C_2-C_4-O)_e^*$ .

Các hợp chất khởi đầu tạo ra các đoạn polyete (i) theo sáng chế có thể là polyme đồng nhất hoặc copolyme, các copolyme có thể là khối, ngẫu nhiên hoặc phân đoạn. Ví dụ về các hợp chất khởi đầu là: poly(tetrahydrofuran)-diol, poly(propylenglycol)-diol, poly(etylenglycol)-diol, poly(etylenglycol)-co-poly(propylenglycol)-diol,

poly(etylenglycol)-co-poly(tetrahydrofuran)-diol, poly(propylenglycol)-co-poly(tetrahydrofuran)-diol và poly(etylenglycol)-co-poly(propylenglycol)-co-poly(tetrahydrofuran)-diol.

Đoạn polyeste có thể được tổng hợp in-situ trong phản ứng trùng ngưng hoặc được đưa vào dưới dạng đơn thể tổng hợp sẵn lúc bắt đầu phản ứng. Các đoạn polyeste được ưu tiên là các đoạn thu được từ phản ứng ngưng tụ của các diaxit, hoặc este hoặc anhydrit của chúng, và các diol.

Ví dụ về các hợp chất khởi đầu tạo ra các đoạn polyeste (ii) theo sáng chế là dimetyl terephtalat, axit terephtalic, dimetyl isophtalat, axit isophtalic, dimetyl adipat, axit adipic, axit azelaic, axit sebaxic, diaxit dodecanoic, axit 1,2 xyclohexan dicarboxylic, este dimetyl-1,4-xyclohexan dicarboxylat, và etylenglycol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, 1,4-xyclohexandimetanol, 2,2-dimetyl-1,3-propandiol, 1,6-hexandiol, dietylenglycol, trietylenglycol, poly(etylen terephtalat) và poly(butylen terephtalat).

Ví dụ về các hợp chất khởi đầu tạo ra phần tử liên kết cầu (iii) theo sáng chế là dimetyl terephtalat, axit terephtalic, dimetyl isophtalat, axit isophtalic, dimetyl adipat, axit adipic, axit azelaic, axit sebaxic, diaxit dodecanoic, axit 1,2 xyclohexan dicarboxylic, este dimetyl-1,4-xyclohexan dicarboxylat.

Ví dụ về các hợp chất khởi đầu tạo ra các nút ở đầu mút là mono metoxy poly(etylenglycol)-monool, mono metoxy poly(etylenglycol)-co-poly(propylenglycol)-monool, rượu laurylic etoxylat, rượu oleylic etoxylat, nonyl-phenol etoxylat, n-dodecanol, rượu oleylic.

Để điều chế các copolyme theo sáng chế, thông thường quy trình hai giai đoạn được sử dụng gồm este hóa trực tiếp diaxit và diol hoặc chuyển hóa este đối với dieste và diol, tiếp theo là phản ứng trùng ngưng dưới áp suất giảm.

Quy trình thích hợp để điều chế các copolyme theo sáng chế bao gồm gia nhiệt các hợp chất khởi đầu thích hợp đối với các đoạn (i) đến (iv) có bổ sung chất xúc tác, đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 160 đến 220°C, có lợi nếu bắt đầu ở áp suất khí quyển, và tiếp theo tiếp tục phản ứng dưới áp suất giảm ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 160 đến 240°C.

Áp suất giảm tốt hơn là áp suất nằm trong khoảng từ 0,1 đến 900 mbar và tốt hơn nữa là áp suất nằm trong khoảng từ 0,5 đến 500 mbar.

Các chất xúc tác chuyển hóa este và ngưng tụ thông thường đã biết trong lĩnh vực này có thể được sử dụng để điều chế các copolyme, như các chất xúc tác trên cơ sở antimon, gecmani và titan. Tốt hơn nếu tetraisopropyl orthotitanat (IPT) và natri axetat (NaOAc) được sử dụng làm hệ xúc tác trong quy trình này.

Sáng chế cũng đề xuất phương pháp tạo ra rào ngăn oxy hoạt tính trong vật liệu dẻo của vật phẩm đóng gói bao gồm đưa lượng hữu hiệu của copolyme polyete-polyeste và chất xúc tác kim loại chuyển tiếp vào vật liệu polyme nhiệt dẻo mà tốt hơn là polyeste, polyolefin, copolyme polyolefin hoặc polystyren.

Do đó, sáng chế còn đề xuất chế phẩm ngăn cách oxy hoạt tính bao gồm copolyme polyete-polyeste như được mô tả trên đây và chất xúc tác kim loại chuyển tiếp, tốt hơn là ở nồng độ nằm trong khoảng từ 0,001 đến 5% trọng lượng, tốt hơn nữa là 0,01 đến 0,5%, dựa trên tổng trọng lượng của chế phẩm ngăn cách oxy.

Nói chung, tin rằng copolyme polyete-polyeste là cơ chất oxy hóa được trong đó các nút ở đầu mút ở đầu của các chuỗi có khả năng kiểm soát oxy đi vào và tạo ra rào ngăn oxy hoạt tính có kiểm soát. Tốc độ của phản ứng thu khí oxy có thể thay đổi theo lượng và thành phần hóa học của các nút ở đầu mút.

Chất xúc tác kim loại chuyển tiếp cũng khơi mào và thúc đẩy tốc độ tiêu thụ oxy. Cơ chế mà kim loại chuyển tiếp này hoạt động là chưa biết rõ. Chất xúc tác có thể hoặc không được tiêu thụ với oxy, hoặc nếu được tiêu thụ, có thể chỉ được tiêu thụ tạm thời bằng cách chuyển về trạng thái có hoạt tính xúc tác.

Tốt hơn nữa nếu chất xúc tác kim loại chuyển tiếp ở dạng muối, với kim loại chuyển tiếp được chọn từ dãy chuyển tiếp thứ nhất, thứ hai hoặc thứ ba của Bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học. Các kim loại thích hợp và trạng thái oxy hóa của chúng bao gồm, nhưng không giới hạn ở, mangan II hoặc III, sắt II hoặc III, coban II hoặc III, niken II hoặc III, đồng I hoặc II, rodi II, III hoặc IV, và ruteni. Trạng thái oxy hóa của kim loại khi được đưa vào không nhất thiết phải là trạng thái oxy hóa của dạng hoạt tính. Kim loại tốt hơn là sắt, niken, mangan, coban hoặc đồng; tốt hơn nữa là mangan hoặc coban; và thậm chí tốt hơn là coban. Các ion trái dấu thích hợp đối với kim loại này bao gồm, nhưng không giới hạn ở, clorua, axetat, axetylaxetonat, propionat, oleat, stearat, palmitat, 2-ethylhexanoat, octanoat, neodecanoat hoặc naphthenat.

Muối kim loại cũng có thể là ionome, trong trường hợp đó ion trái dấu polyme được sử dụng. Các ionome như vậy là đã biết rõ trong lĩnh vực này.

Thậm chí tốt hơn nếu muối, kim loại chuyển tiếp, và ion trái dấu là phù hợp với các quy định quốc gia về vật liệu tiếp xúc với thực phẩm hoặc, nếu phần vật phẩm đóng gói, về cơ bản không di chuyển từ chế phẩm ngăn cách oxy đến các thành phần được đóng gói. Các muối được ưu tiên cụ thể bao gồm coban oleat, coban propionat, coban stearat, và coban neodecanoat.

Sáng chế còn đề xuất vật liệu dẻo bao gồm:

thành phần a) là polyme nhiệt dẻo, tốt hơn là được chọn từ nhóm gồm polyeste, polyolefin, copolyme polyolefin và polystyren;

thành phần b) là copolyme polyete-polyeste như được mô tả trên đây; và

thành phần c) là chất xúc tác kim loại chuyển tiếp như được mô tả trên đây.

Vật liệu dẻo có thể là hỗn hợp gốc, hợp chất hoặc vật phẩm được định dạng (tạo hình).

Tùy theo ứng dụng, vật liệu dẻo có thể chứa thành phần b) với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 99,995% trọng lượng hoặc tốt hơn nữa là 1 đến 99,8% trọng lượng, và thành phần c) được biểu diễn dưới dạng nồng độ của nguyên tố kim loại chuyển tiếp, với lượng nằm trong khoảng từ 0,001 đến 5% trọng lượng hoặc tốt hơn nữa là 0,002 đến 4% trọng lượng, dựa trên tổng trọng lượng của vật liệu dẻo.

Các thành phần a) được ưu tiên theo sáng chế là polyeste. Các giá trị độ nhớt thực của polyeste được nêu bằng đơn vị dL/g khi tính từ độ nhớt riêng đo được ở 25°C trong phenol/tetraclôetan 60/40 trọng lượng/trọng lượng. Độ nhớt thực của polyeste tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,55 đến 1,14 dL/g.

Các polyeste được ưu tiên là các polyeste thu được từ phản ứng ngưng tụ của các diaxit và các glycol.

Thông thường, diaxit bao gồm diaxit thơm, hoặc este hoặc anhydrit của nó, và được chọn từ nhóm gồm axit isophtalic, axit terephtalic, axit naphtalen-1,4-dicarboxylic, axit naphtalen-2,6,-dicarboxylic, axit phtalic, anhydrit phtalic, anhydrit tetrahydroptalic, anhydrit trimellitic, axit diphenoxyetan-4,4'-dicarboxylic, axit diphenyl-4,4'-dicarboxylic, axit 2,5-furandicarboxylic và hỗn hợp của chúng. Diaxit cũng có thể là diaxit béo hoặc anhydrit, như axit adipic, axit sebaxic, axit decan-

1,10-dicarboxylic, axit fumaric, anhydrit succinic, axit succinic, axit cyclohexandiactic, axit glutaric, axit azeleic, và hỗn hợp của chúng. Các diacid thơm và béo khác đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này cũng có thể được sử dụng. Tốt hơn nữa nếu diacid bao gồm diacid thơm, tùy ý còn bao gồm lên đến 20% theo trọng lượng của thành phần diacid, diacid béo.

Tốt hơn nếu thành phần glycol hoặc diol của polyeste được chọn từ nhóm gồm ethylen glycol, propylen glycol, butan-1,4-diol, dietylen glycol, polyetylen glycol, polypropylen glycol, neopentyl glycol, polytetrametylen glycol, 1,6-hexylen glycol, pentan-1,5-diol, 3-methylpentandiol-(2,4), 2-methylpentandiol-(1,4), 2,2,4-trimethylpentandiol-(1,3), 2-ethylhexandiol-(1,3), 2,2-diethylpropanediol-(1,3), hexandiol-(1,3), 1,4-di-(hydroxy-etoxy) benzen, 2,2-bis-(4-hydroxycyclohexyl) propan, 2,4-dihydroxy-1,1,3,3-tetramethylxyclobutan, 2,2-bis-(3-hydroxyetoxyphenyl) propan, 2,2-bis-(4-hydroxypropoxyphenyl) propan, 1,4-dihydroxymethyl-xyclohexan, và hỗn hợp của chúng. Các glycol khác đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này cũng có thể được sử dụng làm thành phần glycol của polyeste.

Hai polyeste được ưu tiên là polyetylen terephthalat (PET) và polyetylen naphthalat (PEN). PET và PEN có thể là polyme đồng nhất, hoặc các copolyme còn chứa lên đến 10 phần trăm mol diacid khác với axit terephthalic hoặc axit naphthalen dicarboxylic, và/hoặc lên đến 10 phần trăm mol glycol khác với ethylen glycol.

PEN tốt hơn là được chọn từ nhóm gồm polyetylen naphthalen 2,6-dicarboxylat, polyetylen naphthalen 1,4-dicarboxylat, polyetylen naphthalen 1,6-dicarboxylat, polyetylen naphthalen 1,8-dicarboxylat, và polyetylen naphthalen 2,3-dicarboxylat. Tốt hơn nữa nếu PEN là polyetylen naphthalen 2,3-dicarboxylat.

Tốt hơn nữa nếu vật liệu dẻo được chọn từ nhóm gồm PET, ví dụ, PET loại chai chưa dùng và PET hậu tiêu dùng (PC-PET), copolyme xyclohexan dimetanol/PET (PETG), polyetylen naphthalat (PEN), polybutylen terephthalat (PBT), và hỗn hợp của chúng.

Các vật liệu dẻo được ưu tiên còn là các polyme gốc sinh học, tốt hơn là polyetylen furanoat (PEF) và cũng như polyeste có thể được vi sinh vật phân hủy, tốt hơn là được chọn từ nhóm gồm PLA (axit polylactic), polycaprolacton (PCL) và polyhydroxybutyrat (PHB); và polyeste gốc sinh học, có nguồn gốc từ các nguồn tái tạo



được như ngô và mía và các sản phẩm phụ gắn liền với quá trình thu hoạch và xử lý chúng nhưng không thể được vi sinh vật phân hủy.

Các polyolefin và các copolyme của polyolefin được ưu tiên, tức là thành phần a) theo sáng chế, là các polyolefin nhiệt dẻo đã biết trong lĩnh vực này và được chọn từ nhóm gồm

- polyetylen (PE), tốt hơn là được chọn từ nhóm gồm polyetylen tỷ trọng cao (HDPE), polyetylen tỷ trọng trung bình (MDPE), polyetylen tỷ trọng thấp (LDPE), polyetylen tỷ trọng thấp mạch thẳng (LLDPE), metaloxen polyetylen tỷ trọng thấp (mLDPE) và metaloxen polyetylen tỷ trọng thấp mạch thẳng (mLLDPE),
- polypropylen (PP), tốt hơn là được chọn từ nhóm gồm polyme đồng nhất của polypropylen (PPH), copolyme ngẫu nhiên của polypropylen (PP-R) và copolyme khối của polypropylen (PP-block-COPO),
- copolyme của PE, tốt hơn là được chọn từ nhóm gồm copolyme của etylen-vinyl axetat (EVA), copolyme của etylen và metyl acrylat (EMA), copolyme của etylen và butyl acrylat (EBA), copolyme của etylen và etyl acrylat (EEA), và copolyme của cycloolefin (COC),
- polystyren đa dụng (GPPS) và polystyren chịu va đập cao (HIPS); tốt hơn nữa là
- polyetylen tỷ trọng cao (HDPE) và polyetylen tỷ trọng thấp (LDPE)
- polyme đồng nhất của polypropylen (PPH),
- polystyren đa dụng (GPPS).

Polystyren được ưu tiên, tức là thành phần a) theo sáng chế, có thể là polyme đồng nhất của styren, polyme đồng nhất của alkylstyren, tốt hơn là polyme đồng nhất của C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylstyren, ví dụ, polyme đồng nhất của  $\alpha$ -methylstyren; copolyme của styren, đặc biệt là polystyren chịu va đập cao (HIPS).

Polystyren chịu va đập cao (HIPS) thường được điều chế bằng cách trùng hợp bằng cách ghép các hỗn hợp của styren và tùy ý một hoặc nhiều monome vinyl copolyme hóa được, tốt hơn là các hỗn hợp của styren, metylstyren, etylstyren, butylstyren, halostyren, vinylalkylbenzen, như vinyltoluen, vinylxylen, acrylonitril, metacrylonitril, este alkyl thấp của axit metacrylic, với sự có mặt của mạch chính polyme tựa cao su bao gồm các copolyme được chọn từ polybutadien, polyisopren,

copolymer của cao su của styren-dien, cao su acrylic, cao su nitril và cao su olefin, như cao su monome propylen dien (PDM) và cao su propylen (PR). Trong polystyren chịu va đập cao, mạch chính polymer của cao su thường chiếm từ 5 đến 80% trọng lượng, tốt hơn là 5 đến 50% trọng lượng, trên tổng trọng lượng của polymer ghép.

Tùy ý, chế phẩm ngăn cách oxy hoạt tính và vật liệu dẻo theo sáng chế bao gồm một hoặc nhiều chất khác (thành phần d), các chất này được chọn từ nhóm gồm:

- chất màu tự nhiên có nguồn gốc từ thực vật hoặc động vật và chất màu tổng hợp, chất màu tổng hợp được ưu tiên là thuốc nhuộm và bột màu (pigment) hữu cơ và vô cơ tổng hợp,
  - bột màu hữu cơ tổng hợp được ưu tiên là bột màu azo hoặc disazo, bột màu azo hoặc disazo dạng dẫn xuất muối kim loại hoặc bột màu đa vòng, đặc biệt tốt hơn là các bột màu phtaloxyanin, diketopyrrolopyrol, quinacridon, perylen, dioxazin, antraquinon, thioindigo, diaryl hoặc quinophtalon;
  - các bột màu vô cơ tổng hợp được ưu tiên là oxit kim loại, oxit hỗn hợp, nhôm sulphat, cromat, bột kim loại, bột màu ngọc trai (mica), màu phát quang, titan oxit, bột màu cadimi chì, sắt oxit, muội than, silicat, niken titanat, bột màu coban hoặc crom oxit;
- chất hoạt động bề mặt;
- chất phụ trợ, tốt hơn là chất thu dọn axit, chất trợ xử lý, chất liên kết, chất làm trơn, stearat, chất tạo khí, rượu polyhydric, chất tạo nhân, hoặc chất chống oxy hóa, ví dụ, stearat, hoặc oxit như magie oxit;
- chất chống oxy hóa, tốt hơn là chất chống oxy hóa sơ cấp hoặc thứ cấp;
- chất chống tĩnh điện;
- chất tương hợp cho hỗn hợp trộn hợp polyeste/polyamit;
- chất hấp thụ UV, chất gây trượt, chất chống xước mù, chất chống ngưng tụ, chất ổn định huyền phù, chất chống dính, sáp, và hỗn hợp của các chất này.

Tốt hơn nữa nếu thành phần d) được chọn từ nhóm gồm chất tương hợp, chất hấp thụ UV, chất chống oxy hóa và chất màu.

Thành phần d) có thể có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 0 đến 60% trọng lượng, tốt hơn là 0,001 đến 50% trọng lượng, tốt hơn nữa là 0,1 đến 30% trọng lượng, tốt nhất là 1 đến 25% trọng lượng, dựa trên tổng trọng lượng của vật liệu dẻo.

Vật liệu dẻo theo sáng chế được định dạng thích hợp, ví dụ, được đúc thổi, thành vật phẩm dẻo.

Do đó, mục đích khác của sáng chế là vật phẩm dẻo được định dạng bao gồm vật liệu dẻo đã nêu.

Vật phẩm dẻo được định dạng theo sáng chế có thể là vật liệu đóng gói, tốt hơn là vật chứa, màng hoặc tấm, đặc biệt là để sử dụng trong đóng gói các sản phẩm chăm sóc cá nhân, mỹ phẩm, gia dụng, công nghiệp, thực phẩm và đồ uống trong đó cần ngăn cách oxy.

Vật liệu đóng gói có thể là mềm, cứng, nửa cứng hoặc dạng kết hợp của chúng.

Vật phẩm đóng gói cứng thường có độ dày thành nằm trong khoảng từ 100 đến 1000 micromet. Vật phẩm đóng gói mềm điển hình thường có độ dày nằm trong khoảng từ 5 đến 250 micromet.

Vật phẩm đóng gói cứng hoặc màng mềm theo sáng chế có thể gồm đơn lớp hoặc có thể bao gồm đa lớp.

Khi vật phẩm hoặc màng đóng gói bao gồm lớp thu khí oxy, nó có thể còn bao gồm một hoặc nhiều lớp bổ sung, một hoặc nhiều lớp bổ sung bao gồm lớp ngăn cách oxy hoặc có tính thấm oxy. Các lớp bổ sung khác, như lớp dính, cũng có thể được sử dụng trong vật phẩm hoặc màng đóng gói đa lớp.

Mục đích khác theo sáng chế là phương pháp sản xuất vật phẩm dẻo như được xác định trên đây, đặc trưng ở chỗ các thành phần a), b), c), và tùy ý d), được trộn vật lý với nhau và cho qua quy trình định dạng.

Để trộn vật lý, có thể sử dụng thiết bị trộn thông thường trong công nghiệp chất dẻo. Tốt hơn nếu thiết bị trộn có thể là thiết bị được sử dụng để tạo hỗn hợp gốc lỏng hoặc hỗn hợp gốc rắn hoặc có thể là tổ hợp của các thiết bị này.

Thiết bị trộn để tạo hỗn hợp gốc lỏng có thể là thiết bị phân tán tốc độ cao (ví dụ, thuộc loại Cowles™), máy nghiền bi kiểu ướt (media mill), máy nghiền ba trục, máy nghiền submill hoặc thiết bị phân tán kiểu rôto-stato.

Thiết bị trộn được sử dụng để tạo hỗn hợp gốc MB rắn hoặc hợp chất CO có thể là máy trộn, máy ép đùn, máy ngào, máy nén, máy nghiền, máy cán, máy trộn hợp (máy trộn hợp), máy đúc phun, máy đúc phun và thổi kéo (ISBM), máy đúc thổi ép đùn (EBM), máy đúc ép, máy đúc ép và thổi kéo; tốt hơn nữa là máy trộn, máy ép đùn, máy

đúc phun, máy đúc phun và thổi kéo, máy đúc ép, máy đúc ép và thổi kéo; thậm chí tốt hơn là máy trộn, máy ép đùn, máy đúc phun và thổi kéo và máy đúc thổi ép đùn.

Quy trình định dạng đối với vật phẩm phụ thuộc vào hình dạng mong muốn của vật phẩm được sản xuất. Vật chứa tốt hơn là được tạo ra bằng các quy trình đúc thổi, đúc phun, đúc phun và thổi kéo, đúc thổi ép đùn, đúc ép, đúc ép và thổi kéo.

Các màng và tấm tốt hơn là được tạo ra bằng các quy trình ép đùn hoặc đồng ép đùn màng đúc hoặc màng thổi, phụ thuộc vào độ dày yêu cầu và vào số lớp cần để thu được đặc tính cụ thể, cuối cùng là các quy trình định dạng sau ép đùn như ép nóng hoặc kéo. Trong quy trình ép nóng, tấm dẻo được gia nhiệt đến nhiệt độ ép để uốn, được ép thành dạng cụ thể trong khuôn, và được cắt tĩa để tạo ra vật phẩm cuối. Nếu sử dụng chân không, quy trình này thường được gọi là ép chân không. Trong các quy trình kéo sau ép đùn, màng đã ép đùn có thể, ví dụ, được hướng theo hai chiều bằng cách kéo. Tất cả các quy trình nêu trên đều đã được biết rõ trong lĩnh vực này.

Việc trộn các thành phần có thể diễn ra theo một bước, hai bước hoặc theo nhiều bước.

Việc trộn có thể diễn ra theo một bước khi các thành phần a), b), c), và tùy ý thành phần d) hoặc chỉ có b), c) và tùy ý thành phần d), trực tiếp được đo và/hoặc xả ở dạng thể cô lỏng hoặc rắn hoặc dưới dạng các thành phần tinh khiết, ví dụ, trong máy đúc phun và thổi kéo.

Việc trộn cũng có thể diễn ra theo hai hoặc ba bước, trong đó trong bước thứ nhất các thành phần b), c) và tùy ý d) được phân tán sơ bộ vào thành phần a), và theo một hoặc nhiều bước liên tiếp được bổ sung vào thành phần a).

Việc trộn cũng có thể diễn ra theo hai hoặc ba bước, trong đó trong bước thứ nhất các thành phần c) và tùy ý thành phần d) được phân tán sơ bộ vào thành phần a) và thành phần b) trực tiếp được đo và/hoặc xả dưới dạng các thành phần tinh khiết, ví dụ trong máy đúc phun và thổi kéo.

Tốt hơn nếu thành phần b) và thành phần c) được phân tán sơ bộ vào thành phần a) để tạo ra hai hỗn hợp gốc riêng biệt, và tiếp theo các hỗn hợp gốc này được kết hợp với các thành phần a) và tùy ý d).

Theo một phương án ưu tiên, trong bước thứ nhất, thành phần b) và tùy ý thành phần d) được phân tán vào thành phần a) trong khi thành phần c) được phân tán vào

thành phần a) để tạo ra hai hỗn hợp gốc riêng biệt. Sau khi được trộn lẫn nóng chảy, ví dụ trong máy ép đùn một hoặc hai trục vít, sản phẩm ép đùn được rút ra dưới dạng sợi, và được thu hồi dưới dạng viên theo cách thông thường, như cát. Trong bước thứ hai, các hỗn hợp gốc thu được được đo và xả nhờ bộ chuyển/trộn lẫn vào dòng chính của viên thành phần A, ví dụ, trong máy đúc phun và thổi kéo. Các sản phẩm ép đùn này có thể được đo và xả vào dòng chính của thành phần a) trực tiếp vào quy trình phun nhằm tránh quá trình trộn lẫn.

Theo phương án khác, trong bước thứ nhất, thành phần b), c) và tùy ý thành phần d) được phân tán vào thành phần a) để tạo ra hỗn hợp gốc. Sau khi được trộn lẫn nóng chảy, ví dụ trong máy ép đùn một hoặc hai trục vít, sản phẩm ép đùn được rút ra dưới dạng sợi, và được thu hồi dưới dạng viên theo cách thông thường như cát. Trong bước thứ hai, hỗn hợp gốc rắn thu được được đo và xả nhờ bộ chuyển/trộn lẫn vào dòng chính của thành phần a), ví dụ, của máy đúc phun và thổi kéo, ở tỷ lệ tương ứng với nồng độ cuối mong muốn của thành phần b) và c) trong vật phẩm.

Việc trộn tốt hơn là diễn ra liên tục hoặc theo mẻ, tốt hơn nữa là liên tục; trong trường hợp của hỗn hợp gốc MB rắn tốt hơn là bằng cách ép đùn, trộn, nghiền hoặc cán, tốt hơn nữa là bằng cách ép đùn; trong trường hợp của hỗn hợp gốc MB lỏng tốt hơn là bằng cách trộn hoặc nghiền; trong trường hợp của hợp chất CO tốt hơn là bằng cách ép đùn hoặc cán, tốt hơn nữa là bằng cách ép đùn.

Việc trộn tốt hơn là được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 0 đến 330°C.

Thời gian trộn tốt hơn là nằm trong khoảng từ 5 giây đến 36 giờ, tốt hơn là 5 giây đến 24 giờ.

Thời gian trộn trong trường hợp trộn liên tục tốt hơn là nằm trong khoảng từ 5 giây đến 1 giờ.

Thời gian trộn trong trường hợp trộn theo mẻ tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 giây đến 36 giờ.

Trong trường hợp của hỗn hợp gốc MB lỏng, việc trộn tốt hơn là được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 0 đến 150°C với thời gian trộn nằm trong khoảng từ 0,5 phút đến 60 phút.

Trong trường hợp của hỗn hợp gốc MB rắn hoặc hợp chất CO, việc trộn tốt hơn là được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 80 đến 330°C với thời gian trộn nằm trong khoảng từ 5 giây đến 1 giờ.

Các vật phẩm cụ thể theo sáng chế bao gồm phôi tạo hình trước, vật chứa, màng và tấm để đóng gói thực phẩm, đồ uống, mỹ phẩm, và sản phẩm chăm sóc cá nhân mà cần ngăn cách hàm lượng oxy cao. Ví dụ về vật chứa đồ uống là: chai để chứa nước rau quả, đồ uống thể thao, bia hoặc đồ uống bất kỳ khác mà trong đó oxy ảnh hưởng bất lợi đến vị ngon, mùi thơm, hiệu năng (ngăn ngừa sự phân hủy vitamin), hoặc màu sắc của đồ uống. Các chế phẩm theo sáng chế cũng đặc biệt hữu ích dưới dạng tấm để ép nóng thành bao bì cứng và màng để tạo cấu trúc mềm. Bao bì cứng bao gồm khay và nắp thực phẩm. Ví dụ về ứng dụng khay thực phẩm bao gồm khay thực phẩm kép nướng được, hoặc khay thực phẩm bảo quản lạnh, đều ở trong vật chứa có đế và có nắp đậy (bất kể là nắp ép nóng hoặc màng), nơi mà độ tươi ngon của các thành phần thực phẩm có thể phân hủy bởi oxy đi vào.

Các vật phẩm được ưu tiên theo sáng chế là vật phẩm đóng gói cứng, như chai và tấm ép nóng và màng mềm.

Khía cạnh khác của sáng chế đề cập đến màng đơn lớp. Thuật ngữ màng đơn lớp hoặc màng đúc đơn lớp hoặc tấm đơn lớp chỉ bán thành phẩm gồm tấm (phôi tạo hình trước) thường thu được bằng cách ép đùn các màng này tạo thành lớp. Tấm thu được không trải qua quá trình định hướng ưu tiên bất kỳ và do đó là không định hướng. Sau đó, tấm có thể được biến đổi thành vật phẩm thành phẩm như vật chứa bằng các quy trình đã biết mà không định hướng, thường bằng cách ép nóng. Thuật ngữ “vật chứa” chỉ vật phẩm bất kỳ có lỗ để đưa sản phẩm vào, cụ thể là thực phẩm.

Để xác định khả năng thu khí oxy của copolyme theo sáng chế, tỷ lệ thu khí oxy có thể được tính bằng cách đo thời gian trôi qua cho đến khi vật phẩm đã xả ra một lượng oxy xác định từ vật chứa bịt kín.

Định nghĩa khác về việc thu khí oxy chấp nhận được là xuất phát từ việc thử nghiệm các bao bì thực tế.

Khả năng thu khí oxy của vật phẩm theo sáng chế có thể được đo bằng cách xác định lượng oxy tiêu thụ cho đến khi vật phẩm trở nên vô hiệu dưới dạng vật thu dọn.

Vật liệu dẻo theo sáng chế mang lại hệ thống thu khí oxy có khả năng thu khí oxy cao, tinh chỉnh chính xác tốc độ truyền oxy vào bên trong bao bì và độ trong phù hợp của vật phẩm dẻo thành phẩm.

Phương pháp thử nghiệm

Các đặc tính sản phẩm được xác định bằng các phương pháp sau, trừ khi có quy định khác:

Các giá trị về tỷ trọng được xác định theo ASTM D792 (g/cm<sup>3</sup>).

Các giá trị về lưu lượng nóng chảy (MFR) được xác định theo ASTM D1238 (g/10 phút ở nhiệt độ và trọng lượng cụ thể).

Phương pháp đo hoạt tính thu khí oxy

Màng đúc chứa chế phẩm thu dọn thích hợp được đưa vào chai thủy tinh có lắp bộ cảm biến quang học và nắp cao su.

Tiếp theo, việc đo mức oxy trong khoảng trống tự do của chai được thực hiện bằng cách sử dụng hai kỹ thuật khác nhau. Một trong số đó là cảm biến đo oxy không xâm nhập và máy truyền Fibox<sup>®</sup>. Kỹ thuật còn lại là CheckMate 3 O<sub>2</sub> (Zr) CO<sub>2</sub>-100%.

Đối với cả hai kỹ thuật, số liệu được thu thập song song đối với ít nhất hai mẫu của cùng chế phẩm, ở các khoảng thời gian đều nhau. Đối với mỗi ví dụ, mức tiêu thụ oxy tại thời điểm xác định được tính là hiệu số giữa hàm lượng oxy đo được tại thời điểm đó và hàm lượng oxy đo được tại thời điểm 0 là gần 21%. Mức tiêu thụ oxy tiếp theo được tính trung bình trên số lượng mẫu đo được đối với mỗi chế phẩm và được vẽ theo thời gian.

### **Ví dụ thực hiện sáng chế**

% trọng lượng nêu trong các ví dụ sau dựa trên tổng trọng lượng của hỗn hợp, chế phẩm hoặc vật phẩm; phần là phần theo trọng lượng;

“ex” nghĩa là ví dụ; “cpex” nghĩa là ví dụ so sánh; MB nghĩa là hỗn hợp gốc; CO nghĩa là hợp chất, “D” nghĩa là đo trực tiếp trong các chất phụ gia tương ứng.

Thiết bị được sử dụng

Thiết bị được sử dụng để thực hiện các thử nghiệm sản xuất màng đúc PET được mô tả dưới đây gồm:

- máy ép đùn một trục vít, đường kính trục vít 25 mm

- 1 bộ lọc có lỗ lọc 40 micron
- 1 khuôn đúc đầu dẹt rộng 350 mm để sản xuất màng đơn lớp
- 1 máy cán ngang có 3 trục lăn

Các chất được sử dụng

Thành phần a: A1:

Polyetylen terephthalat (PET) có tỷ trọng từ 1,35 đến 1,45 g/cm<sup>3</sup> và độ nhớt thực từ 0,74 đến 0,78 dl/g (ASTM D3236-88).

Thành phần a: A2:

Polybutylen terephthalat (PBT) có tỷ trọng từ 1,28 đến 1,32 g/cm<sup>3</sup> và độ nhớt thực từ 0,90 đến 1,00 dl/g (ASTM D3236-88).

Thành phần b: B1 - B13:

Polyeste-ete được điều chế bằng cách sử dụng quy trình chung sau:

Trong bình nhiều cổ 500 ml có lắp bộ khuấy KPG, cột vigreux, nguồn chân không và cầu chung cất, các hóa chất theo Bảng 1 được đặt vào bình phản ứng trong môi trường khí nitơ và với lượng được cho trong Bảng 1. Hỗn hợp được gia nhiệt đến nhiệt độ bên trong 60°C, tiếp theo là bổ sung 200 µl tetraisopropyl orthotitanat.

Trong vòng 2 giờ, nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng được tăng liên tục đến 230°C trong luồng nitơ yếu (5 l/h) và được duy trì ở nhiệt độ này trong 2 giờ. Sau khi đạt đến 70°C, metanol bắt đầu bay hơi. Sau khi đạt đến 190°C, etylen glycol bắt đầu liên tục bay hơi. Sau đó, luồng N<sub>2</sub> được dừng lại và áp suất của hỗn hợp phản ứng được giảm liên tục đến 400 mbar ở 230°C trong vòng 165 phút, tiếp theo là giảm áp suất liên tục đến 1 mbar trong vòng 90 phút. Trong bước tiếp theo, hỗn hợp phản ứng được khuấy ở áp suất 1 mbar và nhiệt độ bên trong 230°C trong 4 giờ nữa. Sau khi kết thúc khoảng thời gian này, áp suất bên trong của bình phản ứng được đặt lại là 1 bar bằng cách sử dụng N<sub>2</sub> và khối polyme nóng chảy tiếp theo được lấy ra khỏi bình phản ứng và để hóa rắn.

Để xác định trọng lượng phân tử của Polyeste-ete, Phép đo GPC được thực hiện trong các điều kiện sau:

Cột: 1 x PSS SDV Guard, 5µm, 50 mm x 8,0 mm ID  
1 x PSS SDV 100 Å, 5 µm, 300 mm x 8,0 mm ID



1 x PSS SDV 1000 Å, 5 µm, 300 mm x 8,0 mm ID  
1 x PSS SDV 100000 Å, 5 µm, 300 mm x 8,0 mm ID

Bộ dò: RI  
Nhiệt độ lò: 40°C  
Lưu lượng: 1 ml/phút  
Thể tích tiêm: 50 µl  
Dung môi giải hấp: THF  
Đánh giá: PSS-WinGPC Version 8.2  
Hiệu chỉnh: Chuẩn Polystyren nằm trong khoảng từ 682 – 1.670.000 Dalton  
Chuẩn nội: Toluene  
Nồng độ tiêm: 4 g/l trong THF

Bảng 1

Mẫu	DMT/g	DMI/g	Poly-THF 1000/g	Poly-THF 2000/g	Poly-THF 1000/g	PEG 1000/g	PR-1000/g	MPEG 750/g	M41/g	$\epsilon$ -Caprolacton/g 1,4 Butandiol/g	EG/g	PG/g	Na-Axetat/g	$\Theta$	$\Omega$	$M_w/g \cdot mol^{-1}$	$M_n/g \cdot mol^{-1}$
B1	48,5			50,0	25,0			25,0			125,0	0,3	0,8	1,5	17311	8073	
B2	48,5			50,0	37,5			12,5			125,0	0,3	0,4	1,5	28398	12019	
B3	48,5			50,0	43,8			6,3			125,0	0,3	0,2	1,5	35318	16430	
B4*	48,5			50,0	50,0						125,0	0,3	0,0	1,5	39852	18412	
B5	43,7	4,9		50,0	37,5			12,5			125,0	0,3	0,4	1,5	27623	11793	
B6	43,7	4,9		50,0	43,8			6,3			125,0	0,3	0,2	1,5	36165	15054	
B7	43,7	4,9		50,0	46,9			3,1			125,0	0,3	0,1	1,5	24979	10948	
B8	48,5		50,0		37,5			12,5	12,5		125,0	0,3	0,4	1,5	27986	13604	
B9	48,5			50,0		37,5		12,5			125,0	0,3	0,4	1,5	26281	11626	
B10	48,5			50,0	37,5				12,5		125,0	0,3	0,4	1,5	38476	17954	
B11	48,5			50,0				12,5		37,5	37,5	0,3	0,4	1,5	32345	11953	
B12	48,5			50,0	37,5			12,5		29,3		0,3	0,4	1,5	29894	13465	
B13	48,5			50,0				18,8		31,3	37,5	0,3	0,6	1,5	25310	10501	

\*B4 Mẫu so sánh  $\rightarrow$  không sử dụng nút ở đầu nút để tổng hợp polyme này

DMT	= Dimetyl terephthalat	MPEG 750 = Mono metoxy poly(etylenglycol)-monool
DMI	= Dimetyl isophthalat	(trọng lượng phân tử trung bình ( $M_n$ ) = 0,75 KDa)
Poly-THF 1000	= Poly-THF-diol (trọng lượng phân tử trung bình ( $M_n$ ) = 1 KDa)	M41 = Mono metoxy poly(etylenglycol)-co-poly(propylen- glycol)-monool
Poly-THF 2000	= Poly-THF-diol (trọng lượng phân tử trung bình ( $M_n$ ) = 2 KDa)	(trọng lượng phân tử trung bình ( $M_n$ ) = 2000 KDa)
PEG 1000	= Poly(etylenglycol)-diol (trọng lượng phân tử trung bình ( $M_n$ ) = 1 KDa)	EG = Etylen glycol
PR 1000	= Poly(etylenglycol)-co-poly(propylen glycol)-diol (trọng lượng phân tử trung bình ( $M_n$ ) = 1 KDa)	PG = Propylen glycol

Thành phần c: C1:

Coban stearat dạng rắn (nồng độ coban nguyên tố 9,5%).

Thành phần d: D1:

Chất hoạt động bề mặt

Hỗn hợp gốc MB1 đến MB10

Các thành phần được làm đồng nhất cùng nhau trên máy ép đùn Leistritz® ZSE18HP ở nhiệt độ 260°C thu được hỗn hợp gốc MB rắn; Bảng 2 thể hiện chi tiết.

Bảng 2

Hỗn hợp gốc	Các thành phần được sử dụng [phần]												
	A1	A2	B1	B4	B5	B8	B9	B10	B11	B12	B13	C1	D1
MB1	83			17									
MB2 (Hợp chất)	97,8		2,2										
MB3	90				10								
MB4	90					10							
MB5	90						10						
MB6	90							10					
MB7	90								10				
MB8	90									10			
MB9	90										10		
MB10		86										6	8

Điều chế màng đúc:

Theo một ví dụ về cách thức vận hành, các màng đúc 200 $\mu$ m được thu nhờ ép đùn bằng cách sử dụng Colling E 25 PK bằng cách chèn thành phần A1, đã sấy khô sơ bộ trong 18 giờ ở 120°C, vào phễu chính của máy, và bằng cách bổ sung các thành phần khác (MB và/hoặc các chất phụ gia tinh khiết được định liều trực tiếp) qua các bộ định liều gắn với dòng chính của thành phần A1 trước khi đi vào thùng của bộ phận phun. Nhiệt độ của máy ép đùn có thể được duy trì ở 260°C và nhiệt độ của khuôn đẹt là 270°C.

Điều kiện vận hành trong quá trình thử nghiệm là: T1 = 60°C / T2 = 240°C / T3 = 260°C / T4 = 260°C / T5 = 260°C / T<sub>khuôn</sub> = 270°C / T<sub>trục cán</sub> = 70°C/ số vòng quay của trục vít = 80 vòng/phút

Bảng 3

ex-cpex	Loại vật liệu	Thành phần (%)		
cpex1		100 PET		
cpex2	MB	86,3 PET +	12 MB1 +	1,7 MB10
ex2	CO	7,3 PET +	91 MB2 +	
ex3	D	96,3 PET +	2 B1 +	
ex4	D		2 B2 +	
ex5	D		2 B3 +	
cpex6	D		2 B4 +	
ex7	MB	78,3 PET +	20 MB3 +	
ex8	MB		20 MB4 +	
ex9	MB		20 MB5 +	
ex10	MB		20 MB6 +	
ex11	MB		20 MB7 +	
ex12	MB		20 MB8 +	
ex13	MB		20 MB9 +	

Hoạt tính thu khí oxy (tính bằng ml O<sub>2</sub> được tiêu thụ/gam chế phẩm thu dọn) tương ứng với các màng đúc được đo bằng các phương pháp đã mô tả trên đây. Bảng 4 thông báo mức tiêu thụ oxy của các chế phẩm có cấu trúc copolymer khác nhau và lượng nút ở đầu mút khác nhau.

Bảng 4

θ	0,0	0,2	0,4	0,8	0,4	0,6
Mẫu	cpex6	ex5	ex4	ex3	ex11	ex13
Ngày						
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2	6,2	6,2	4,7	2,0		
3					0,8	0,6
6	24,0	20,8	17,9	6,4		
7	29,1	24,8	21,8	7,8	4,5	3,1
9	37,5	32,1	27,4	9,2		
10					13,0	6,5
12	44,7	42,2	36,0	11,8		
14	52,0	50,6	42,2	14,8	28,2	13,2
17					39,4	19,7
19	68,3	64,4	55,6	23,0		
21	71,9	70,5	60,1	27,2	50,7	26,4
23	76,8	70,5	64,5	31,4		
26	82,2	76,5	68,1	36,9		
28	91,8	78,8	71,6	40,9		

Bằng cách so sánh giữa ex3 đến ex5 và cpex6, quan sát thấy sự phụ thuộc đáng kể của tỷ lệ tiêu thụ oxy vào lượng nút ở đầu mút có mặt. Nói chung, lượng oxy tiêu thụ giảm khi lượng nút ở đầu mút đưa vào cao hơn. Tỷ lệ tiêu thụ oxy phụ thuộc nhiều vào

lượng nút ở đầu mút chứa trong polyeste-copolyete, do đó có thể tinh chỉnh và kiểm soát lượng oxy được thu dọn bằng cách gia tăng hoặc làm giảm lượng nút ở đầu mút.

Tác dụng này được quan sát thấy khi các chất phụ gia polyeste-copolyete được định liều cùng với nhựa một cách trực tiếp trong phễu của máy ép đùn cũng như khi MB được điều chế.

Ex11 và ex13, chỉ các polyeste nút ở đầu mút khác với các polyeste trong ex3 đến ex5 và cpex6, thể hiện chính xác tính chất tương tự: lượng nút ở đầu mút cao hơn phản ánh mức tiêu thụ oxy giảm.

## YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Copolyme polyete-polyeste bao gồm:

(i) các đoạn polyete trong đó ít nhất một đoạn polyete chứa ít nhất một đoạn polytetrametylen oxit,

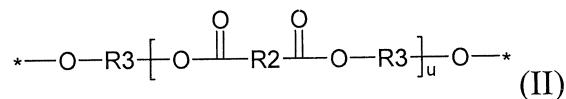
(ii) các đoạn polyeste,

(iii) các phần tử liên kết cầu có cấu trúc  $-\text{CO-R}_2-\text{CO}-$ , trong đó  $\text{R}_2$  là gốc hydrocarbon hóa trị hai tùy ý được thể gồm 1 đến 100 nguyên tử cacbon;

(iv) một hoặc hai nút ở đầu nút  $\text{R}_1-\text{O}-(\text{C}_2-\text{C}_4-\text{O})_e-$ , trong đó  $\text{R}_1$  là gốc hydrocarbon tùy ý được thể và  $e$  là số nguyên từ 0 đến 1000.

2. Copolyme polyete-polyeste theo điểm 1, trong đó các đoạn polyete (i) chứa các đoạn etylen oxit, các đoạn propylen oxit hoặc dạng kết hợp của chúng.

3. Copolyme polyete-polyeste theo điểm 1 hoặc 2, trong đó các đoạn polyeste (ii) có công thức (II):



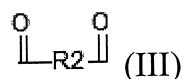
trong đó

\* là liên kết gắn với phần tử liên kết cầu (iii),

mỗi  $\text{R}_2$  và  $\text{R}_3$  độc lập với nhau là gốc hydrocarbon tùy ý được thể gồm 1 đến 100 nguyên tử cacbon, và

$u$  là số nguyên nằm giữa 1 và 50.

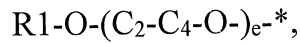
4. Copolyme polyete-polyeste theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó các phần tử liên kết cầu được mô tả bằng công thức (III):



trong đó  $\text{R}_2$  là gốc hydrocarbon tùy ý được thể gồm 1 đến 100 nguyên tử cacbon.

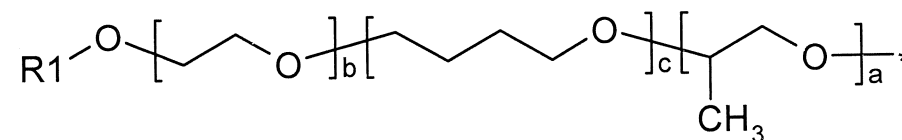
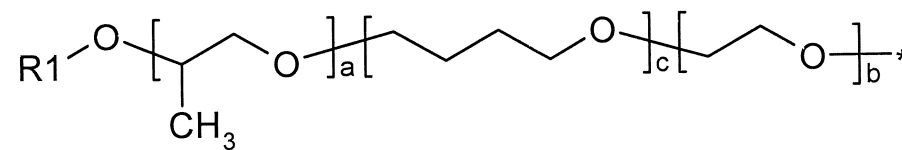
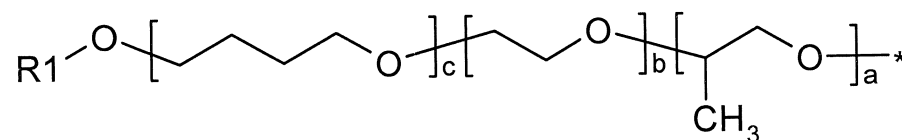
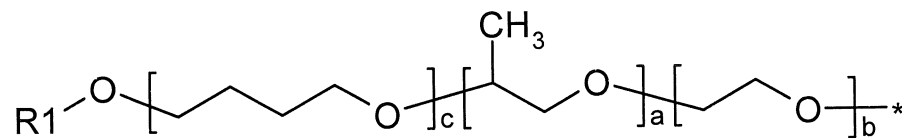
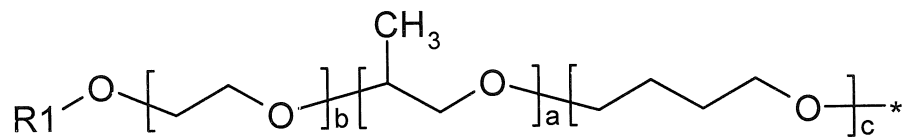
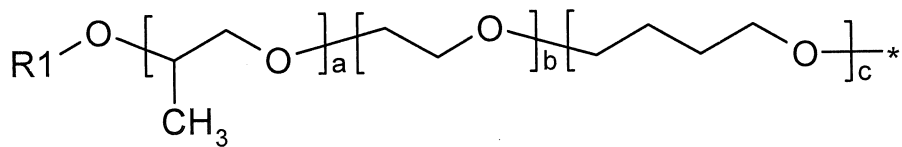
5. Copolyme polyete-polyeste theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó các nút ở đầu nút được mô tả bằng công thức chung sau:





trong đó R1 là gốc hydrocarbon béo có 1 đến 24 nguyên tử cacbon, gốc hydrocarbon olefin có 2 đến 24 nguyên tử cacbon, gốc hydrocarbon thơm có 6 đến 14 nguyên tử cacbon, trong đó các gốc hydrocarbon đã nêu tùy ý được thế bằng C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-alkoxy, nitro, xyano, sulfo, hoặc dạng kết hợp của chúng, và e là số nguyên nằm giữa 0 và 500.

6. Copolyme polyete-polyeste theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó R1-(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-O)<sub>e</sub>-\* tương ứng với công thức sau:



trong đó các monome khác nhau này được phân bố ngẫu nhiên, theo khối hoặc dạng kết hợp giữa ngẫu nhiên và khối, và

b là số nguyên nằm giữa 0 và 250,

a là số nguyên nằm giữa 0 và 250,

c là số nguyên nằm giữa 0 và 70,

và tổng  $a+b+c$  là từ 0 đến 570; và

R1 được xác định như trong điểm 5.

7. Copolyme polyete-polyeste theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó R1 là metyl, etyl, n-propyl, iso-propyl, n-butyl, iso-butyl, sec-butyl, tert-butyl, n-pentyl, iso-pentyl, sec-pentyl, neo-pentyl, 1,2-dimetylpropyl, iso-amyl, n-hexyl, sec-hexyl, n-heptyl, n-octyl, 2-etyl-hexyl, n-nonyl, n-dexyl, tridexyl, isotridexyl, tetradexyl, hexadexyl, octadexyl, metylphenyl xyclopropyl, xyclobutyl, xyclopentyl, xyclohexyl, xycloheptyl, xyclooctyl, xyclononyl, hoặc xyclodexyl.

8. Copolyme polyete-polyeste theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó trung bình số lượng của trọng lượng phân tử nằm trong khoảng từ 2000 đến 1000000 g/mol, trọng lượng phân tử trung bình số này được xác định bằng cách sử dụng phương pháp GPC được thực hiện trong các điều kiện sau:

Cột:	1 x PSS SDV Guard, 5 $\mu$ m, 50 mm x 8,0 mm ID
	1 x PSS SDV 100 Å, 5 $\mu$ m, 300 mm x 8,0 mm ID
	1 x PSS SDV 1000 Å, 5 $\mu$ m, 300 mm x 8,0 mm ID
	1 x PSS SDV 100000 Å, 5 $\mu$ m, 300 mm x 8,0 mm ID
Bộ dò:	RI
Nhiệt độ lò:	40°C
Lưu lượng:	1 ml/phút
Thể tích tiêm:	50 $\mu$ l
Dung môi giải hấp:	THF
Đánh giá:	PSS-WinGPC Version 8.2
Hiệu chỉnh:	Chuẩn Polystyren nằm trong khoảng từ 682 – 1.670.000 Dalton
Chuẩn nội:	Toluen
Nồng độ tiêm:	4 g/l trong THF.

9. Copolyme polyete-polyeste theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó tỷ lệ khối lượng  $\Omega$ , được xác định là tỷ lệ khối lượng giữa hàm lượng poly(tetrametylenoxit) và tổng hàm lượng của tất cả các phần tử cấu trúc dicarbonyl (ii) và (iii), là giữa 0,1 và 10.

10. Copolyme polyete-polyeste theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó tỷ lệ khối lượng  $\Theta$ , được xác định là tỷ lệ khối lượng giữa hàm lượng nút ở đầu mút và tổng hàm lượng của tất cả các phần tử cấu trúc dicarbonyl (ii) và (iii), là giữa 0,001 và 100.

11. Phương pháp điều chế copolyme polyete-polyeste theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên bao gồm bước trùng ngưng các đoạn polyete chứa ít nhất một đoạn polytetrametylenoxit, các đoạn polyeste, các phần tử liên kết cầu và các nút ở đầu mút.

12. Chế phẩm ngăn cách oxy hoạt tính bao gồm copolyme polyete-polyeste theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 10 và chất xúc tác kim loại chuyển tiếp.

13. Vật liệu dẻo bao gồm:

thành phần a) là polyme nhiệt dẻo;

thành phần b) là copolyme polyete-polyeste theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 10; và

thành phần c) là chất xúc tác kim loại chuyển tiếp.

14. Vật liệu dẻo theo điểm 13, trong đó vật liệu dẻo này là hỗn hợp gốc, hợp chất hoặc vật phẩm được tạo hình.

15. Vật liệu dẻo theo điểm 13 hoặc 14, trong đó vật liệu dẻo này là vật đựng hoặc màng hoặc một phần của chúng.