



(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



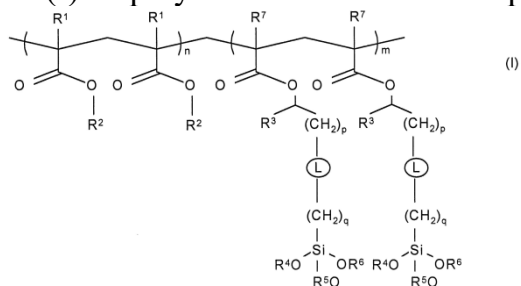
1-0039286

(51)⁷ C08L 43/04; C08F 299/08; C08F 8/42; (13) B
C08G 77/42; C08G 77/442; C08G 81/02;
C08L 67/02; C08L 25/06; C08L 33/08;
C08L 33/14; C08L 53/00; C08F 230/08;
C08L 23/12

(21) 1-2018-05872 (22) 17/07/2017
(86) PCT/EP2017/068049 17/07/2017 (87) WO 2018/019643 01/02/2018
(30) 16181392.8 27/07/2016 EP
(45) 25/04/2024 433 (43) 25/07/2019 376A
(73) CLARIANT PLASTICS & COATINGS LTD (CH)
Rothausstr. 61, 4132 Muttenz, Switzerland
(72) PANDEY, Someshwarnath Dinanath (IN); SEN, Achintya Kumar (IN); ADEP,
Vinesh Ramesh (IN).
(74) Công ty TNHH Tầm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)

(54) CHẾ PHẨM CHỨA COPOLYME KHỐI POLYACRYLAT-POLYSILAN

(57) Sáng chế đề cập đến chế phẩm chứa: copolyme khối polyacrylat-polysilan có công thức (I) và polyme hữu cơ khác với copolyme khối có công thức (I):



trong đó: m và n độc lập với nhau, là các số nguyên nằm trong khoảng từ 2 đến 4000; p là số nguyên nằm trong khoảng từ 0 đến 5; q là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 5; R¹ là hydro, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon; R² là hydro, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 1 đến 18 nguyên tử cacbon; R³ là hydro, nhóm hydroxyl, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon, hoặc nhóm C₆-C₁₄-aryl; L là liên kết đơn hoặc nhóm hóa trị hai -NH-, -C(O)NH-, -NHC(O)NH-, -OC(O)NH- hoặc -CH₂-; R⁴, R⁵ và R⁶ độc lập với nhau, là hydro, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 1 đến 8 nguyên tử cacbon hoặc gốc polydimethylsiloxan; và R⁷ là hydro hoặc nhóm methyl.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chế phẩm chứa copolyme khối polyacrylat-polysilan. Sáng chế cũng đề cập đến vật phẩm được tạo ra từ chế phẩm này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Chất dẻo hoặc polyme được sử dụng rộng rãi đến mức chúng đã thay thế các vật liệu thông thường như thủy tinh hoặc các kim loại trong nhiều ứng dụng của chúng. Ví dụ, trong ngành công nghiệp ô tô, việc điều khiển làm giảm khối lượng tổng thể của phương tiện giao thông dẫn đến việc thay thế một số phần kim loại bằng polyme như polypropylen (PP). Tuy nhiên, polyme, đặc biệt là PP, có đặc tính kém đối với các ứng dụng đòi hỏi thẩm mỹ tốt, như vẻ bên ngoài hoặc tính chống xước.

U.S. 6,048,942 bộc lộ chế phẩm olefin dẻo nhiệt chứa các chất phụ gia chống xước được chọn từ polysiloxan, stearat kim loại, amit của axit béo no và amit của axit béo không no.

JP 2002338778 đề xuất chế phẩm copolyme ghép chứa các amit của axit béo.

U.S. 5,731,376 bộc lộ copolyme khối polypropylen có tính chống xước cải thiện nhờ bao gồm cả polyorganosiloxan. Chế phẩm này có thể còn bao gồm cả amit của axit béo.

U.S. 5,585,420 đề xuất chế phẩm polyolefin chống xước chứa chất độn vô cơ giống đĩa. Chế phẩm này có thể còn chứa copolyme etylen-propylen cao su bậc cao, amit của axit béo, polyorganosiloxan hoặc nhựa epoxy.

JP 2002003692 bộc lộ nhựa polypropylen chứa các amit của axit béo.

JP 62072739 đề cập đến vật phẩm đúc dùng cho các phụ tùng xe ô tô được tạo ra bằng cách pha trộn polyolefin cụ thể với chất cao su và mica có cỡ hạt cụ thể với lượng cụ thể. Polyolefin gồm có polypropylen nhất định và polyolefin được cải biến bằng axit carboxylic không no (anhydrit), ví dụ, anhydrit maleic.

JP 2001261902 đề cập đến chế phẩm nhựa polypropylen chứa bột talc được xử lý bề mặt và ít nhất một chất phụ gia được chọn từ các amit của axit béo và monoeste của glyxerol axit béo.

U.S. 2003/0004245 A đề xuất hỗn hợp của polyolefin và sản phẩm phản ứng của polyolefin và este, axit hoặc anhydrit carboxylic không no ở vị trí alpha, beta.

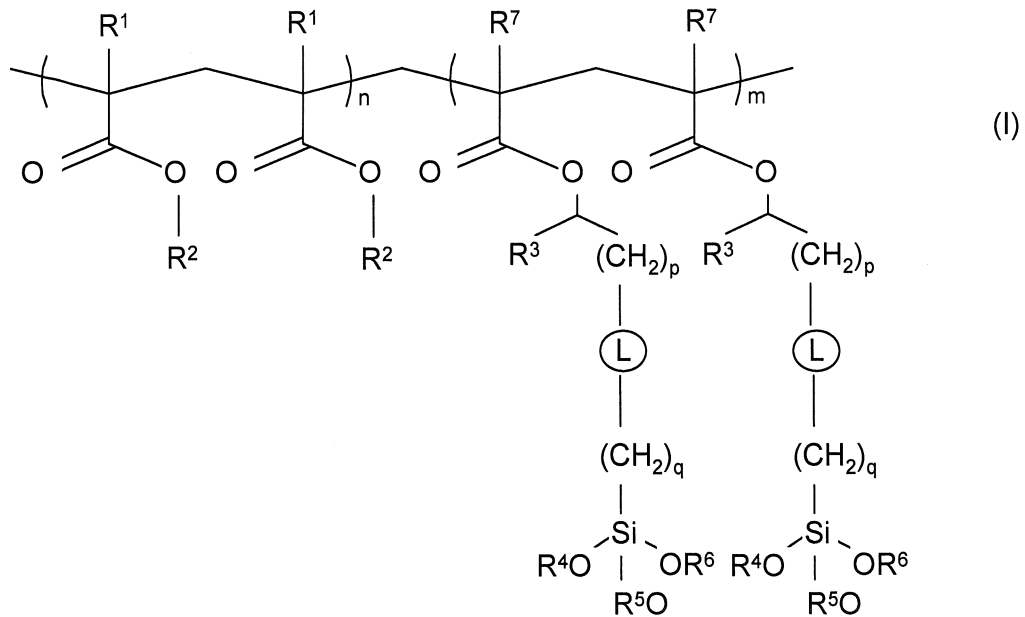
WO A-2011/083044 bộc lộ phương pháp cải thiện tính chống xước bằng cách cho polyolefin phản ứng với polyorganosiloxan khi có mặt các phương tiện có khả năng tạo ra các vị trí gốc tự do trong polyolefin.

WO2015132190A1 bộc lộ quy trình làm tăng tính chống xước của chế phẩm polyme bằng cách trộn theo cách phản ứng polyme hữu cơ dẻo nhiệt và organopolysiloxan để tạo ra hỗn hợp nước cái và trộn hỗn hợp nước cái này với polyme.

Các giải pháp kỹ thuật đã biết có thể gặp phải một hoặc nhiều nhược điểm. Ví dụ, chế phẩm polyme kết hợp vật liệu chất độn hoặc hạt vô cơ, mặc dù chúng có thể mang lại các tính chất bề mặt tăng cường, nhưng lại có thể gây tác động xấu đến các tính chất polyme mong muốn khác như độ bền va chạm. Hơn nữa, việc khó đạt được sự phân tán đồng đều các hạt này dẫn đến các tính chất bề mặt không đồng đều trong các sản phẩm được làm từ đó. Độ cứng bề mặt có thể được tăng cường bằng cách kết hợp nhựa có tính chất bề mặt cứng hơn so với polyme khối, tuy nhiên chúng thường không được tìm thấy trên bề mặt của các vật phẩm được làm từ các chế phẩm polyme này, từ đó làm giảm độ hiệu quả của chúng. Một số chất phụ gia để cải thiện tính chất bề mặt của polyme đã được biết là bị biến mất theo thời gian do chúng không tương thích với khối polyme. Do đó, vẫn có mong muốn có được các giải pháp mà có thể tăng cường hình dạng bên ngoài của bề mặt của polyme, đặc biệt là, tính chống xước của nó.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề xuất chế phẩm chứa copolyme khối polyacrylat-polysilan có công thức (I) và polyme hữu cơ khác với copolyme khối có công thức (I):



trong đó:

- m và n độc lập với nhau, là các số nguyên nằm trong khoảng từ 2 đến 4000;
- p là số nguyên nằm trong khoảng từ 0 đến 5;
- q là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 5;
- R^1 là hydro, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon;
- R^2 là hydro, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 1 đến 18 nguyên tử cacbon;
- R^3 là hydro, nhóm hydroxyl, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon, hoặc nhóm C₆-C₁₄-aryl;
- L là liên kết đơn hoặc nhóm hóa trị hai -NH-, -C(O)NH-, -NHC(O)NH-, -OC(O)NH- hoặc -CH₂-;
- R^4 , R^5 và R^6 độc lập với nhau, là hydro, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 1 đến 8 nguyên tử cacbon hoặc gốc polydimetylsiloxan; và
- R^7 là hydro hoặc nhóm metyl.

Mô tả chi tiết sáng chế

Như được sử dụng trong bản mô tả, “n” là mức độ polyme hóa của khối polyacrylat (A) của copolyme khối polyacrylat-polysilan có công thức (I). Theo một phương án được ưu tiên, n nằm trong khoảng từ 10 đến 3000, tốt hơn là từ 50 đến 2500, tốt nhất là từ 100 đến 1000.

Như được sử dụng trong bản mô tả, “m” là mức độ polyme hóa của khối polysilan (B) của copolyme khối polyacrylat-polysilan có công thức (I). Theo một phương án được ưu tiên, m nằm trong khoảng từ 10 đến 3000, tốt hơn là từ 50 đến 2500, tốt nhất là từ 100 đến 1000.

Nhóm R^1 được ưu tiên bao gồm hydro, metyl, etyl, propyl, isopropyl, butyl, iso-butyl, được ưu tiên hơn là hydro, metyl và etyl.

Nhóm R^2 được ưu tiên bao gồm hydro, metyl, etyl, propyl, isopropyl, butyl, iso-butyl, được ưu tiên hơn là hydro, metyl và etyl. Theo một phương án đặc biệt được ưu tiên, R^1 là hydro và R^2 là hydro. Theo một phương án đặc biệt được ưu tiên khác, R^1 là metyl và R^2 là hydro.

Tốt hơn là, p là số nguyên nằm trong khoảng từ 0 đến 3, tốt hơn là p bằng 0 hoặc 1, được ưu tiên nhất nếu p là 0.

Tốt hơn là, q là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 3, tốt hơn là q bằng 1 hoặc 2, tốt nhất là q bằng 1. Theo một phương án đặc biệt được ưu tiên, p bằng 1 và q bằng 1.

Theo một phương án đặc biệt được ưu tiên khác, m nằm trong khoảng từ 100 đến 2200, tốt hơn là từ 100 đến 1000, n nằm trong khoảng từ 100 đến 2200, tốt hơn là từ 100 đến 1000, p nằm trong khoảng từ 0 đến 3 và q nằm trong khoảng từ 1 đến 3.

Tốt hơn là, R^3 là hydro, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon, hoặc nhóm C_6 - C_{10} -aryl, ví dụ, phenyl hoặc naphthyl. Được ưu tiên nhất nếu, R^3 là hydro.

Tốt hơn là, L là nhóm $-CH_2-$.

Tốt hơn là, R⁴, R⁵ và R⁶ là hydro, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 1 đến 6 nguyên tử cacbon hoặc gốc polydimetylsiloxan.

Tốt hơn là, R⁷ là nhóm metyl.

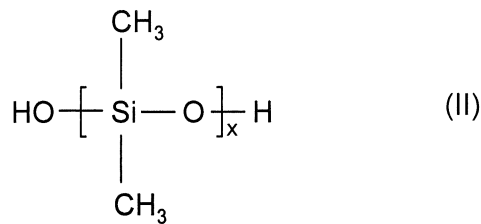
Tốt hơn là, R³ là hydro, R⁴, R⁵ và R⁶ một cách độc lập, là ít nhất một nhóm polydimetylsiloxan và R⁷ là nhóm metyl.

Tốt hơn là, L là nhóm metylen (-CH₂-) và R⁴, R⁵ và R⁶, độc lập với nhau, là ít nhất một nhóm polydimetyl siloxan.

Tốt hơn là, L là nhóm amin (-NH-), nhóm amit (-C(O)NH-), nhóm ure (-NHC(O)NH-), hoặc nhóm uretan (-OC(O)NH-) và R⁴, R⁵ và R⁶, độc lập với nhau, là ít nhất một nhóm polydimetyl siloxan.

Theo một phương án đặc biệt được ưu tiên, ít nhất một trong các nhóm R⁴, R⁵ và R⁶ là gốc polydimetylsiloxan.

Polydimetylsiloxan (PDMS) có công thức (II):



trong đó:

x nằm trong khoảng từ 6,5 đến 4054 sao cho tạo ra phân tử lượng trung bình số nằm trong khoảng từ khoảng 500 g/mol đến khoảng 300.000 g/mol.

Theo một phương án được ưu tiên, phân tử lượng trung bình số của PDMS nằm trong khoảng từ 500 g/mol đến 20.000 g/mol.

Tốt hơn là, tỷ lệ khối lượng của PDMS so với tổng khối lượng của copolyme khối polyacrylat-polysilan có công thức (I) nằm trong khoảng từ 1:2,8 đến 1:24023.

Phân tử lượng trung bình số của khối polyacrylat A tốt hơn là nằm trong khoảng từ 400 g/mol đến 3,04 triệu g/mol, tốt hơn là từ 10.000 đến 220.000 g/mol.

Phân tử lượng trung bình số của khối polysilan B tốt hơn là nằm trong khoảng từ 490 g/mol đến 7204 triệu g/mol, tốt hơn là từ 24.500 đến 539.000 g/mol.

Một cách thích hợp, tỷ lệ khối lượng của khối polyacrylat A so với khối polysilan B trong điều chế copolyme khối polyacrylat-polysilan có công thức (I) nằm trong khoảng từ $1:1,8 \times 10^7$ đến 6204:1. Copolyme khối polyacrylat-polysilan có phân tử lượng trung bình số nằm trong khoảng từ khoảng 890 g/mol đến khoảng 7207 triệu g/mol.

Các ví dụ về polyme hữu cơ bao gồm polyolefin, polyoxit, polyeste, polystyren, axit polylactic, xenluloza, acrylonitril-butadien-styren (ABS), polyamit, polycarbonat, nhựa alkyd, nhựa polyeste, nhựa amino, nhựa phenol, nhựa polyuretan, nhựa epoxy, nhựa melamin-uretan-formaldehyt, nhựa uretan-formaldehyt, nhựa melamin và nhựa acrylat, các homopolyme của chúng và các copolyme của chúng.

Các ví dụ về polyolefin bao gồm polyisobutylen, polybut-1-en, poly-4-methylpent-1-en, polyisopren, polybutadien, polypropylen (PP), polyetylen (PE), polyetylen mật độ cao (HDPE), polyetylen mật độ thấp mạch thẳng (LLDPE), copolyme polypropylen ngẫu nhiên và có sức bền va (dị pha) và các copolyme của chúng. Các polyolefin được ưu tiên theo sáng chế bao gồm polypropylen, đặc biệt là homopolyme, copolyme polypropylen có sức bền va (dị pha), và các hỗn hợp của chúng.

Tốt hơn là, copolyme khối có công thức tổng quát (I) có mặt trong chế phẩm với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 90% khối lượng của tổng khối lượng chế phẩm. Theo một phương án, copolyme khối có công thức tổng quát (I) có mặt trong polyme hữu cơ với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 10% khối lượng của tổng khối lượng chế phẩm. Theo một phương án khác nữa, đặc biệt là trong trường hợp hỗn hợp nước cái, copolyme khối có công thức tổng quát (I) có mặt trong polyme hữu cơ với lượng nằm trong khoảng từ 5 đến 90% khối lượng, tốt hơn là từ 10 đến 80% khối lượng của tổng khối lượng chế phẩm.

Copolymer khối có công thức tổng quát (I) được kết hợp vào polymer hữu cơ bằng các quy trình đã biết đối với người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này, ví dụ, trực tiếp dưới dạng viên, bột, hoặc vi bột ở dạng rắn, hoặc dưới dạng nóng chảy. Khi được bổ sung dưới dạng chất rắn, copolymer khối có công thức (I) ở dạng đã phân chia đồng đều là đặc biệt thích hợp. Theo một phương án khác, copolymer khối được hòa tan trong dung môi để tạo ra dung dịch trước khi kết hợp trong polymer. Dung dịch này có thể bao gồm nồng độ từ 5 đến 80% khối lượng của copolymer khối.

Quá trình kết hợp có thể diễn ra trong bước kết hợp của quy trình, hoặc trong các bước tách riêng. Theo một phương án, copolymer khối được kết hợp vào polymer hữu cơ dưới dạng hỗn hợp nước cái. Hỗn hợp nước cái, có nghĩa là các chế phẩm đã cô đặc chứa các chất phụ gia mà có thể được bổ sung vào vật liệu polymer trước khi sản xuất các vật phẩm từ đó để có được tác dụng mong muốn nói chung đối với vật phẩm, là đã được biết rõ và được sử dụng rộng rãi trong ngành công nghiệp chất dẻo. Hỗn hợp nước cái có thể còn bao gồm các chất phụ gia khác như được đề cập dưới đây.

Chế phẩm theo sáng chế có thể còn bao gồm một hoặc nhiều chất phụ gia khác để cải thiện hoặc tăng cường chức năng hoặc quá trình xử lý. Các ví dụ không làm giới hạn phạm vi của sáng chế về các chất phụ gia bao gồm chất hấp thụ UV, chất làm ổn định ánh sáng dựa trên các amin bị cản trở trong không gian, chất làm chậm cháy, chất làm nguội, chất chống oxy hóa, chất màu, chất chống muối axit, chất độn, chất phụ gia chống cháy, chất chống oxy hóa, chất ổn định quang học, chất tạo màu, chất khử tĩnh điện, chất phân tán, chất nhả khuôn, chất ức chế đồng, chất tạo nhân, chất làm dẻo, chất bôi trơn, chất nhũ hóa, chất tẩy trắng quang, chất phụ gia lưu biến, chất xúc tác, chất kiểm soát dòng chảy, chất trượt, chất liên kết ngang, chất thúc đẩy liên kết ngang, chất chống muối halogen, chất chặn khói, chất làm sạch hoặc chất tạo khí. Nếu được sử dụng, các chất phụ gia này có thể có mặt với lượng nằm trong khoảng từ khoảng 0,01 đến khoảng 25% khối lượng, tốt hơn là từ khoảng 0,1 đến khoảng 20% khối lượng, tốt hơn là từ khoảng 1 đến khoảng 15% khối lượng, tốt hơn là từ khoảng 2 đến khoảng 12%

khối lượng, và tốt nhất là từ khoảng 5 đến khoảng 10% khối lượng, dựa trên tổng khối lượng chế phẩm polyme.

Chế phẩm chứa copolyme khối theo sáng chế có mạch chính copolyme khối polyacrylat-polysilan và tùy ý các nhóm PDMS đối xứng có thể cải thiện các tính chất bề mặt của vật phẩm làm từ chế phẩm, cụ thể là tính chống xước. Tin rằng sự có mặt của khối polyacrylat trong copolyme khối polyacrylat-polysilan khiến nó tương thích với nhiều polyme bán trên thị trường khi được kết hợp vào đó. Hơn nữa, tin rằng nhóm PDMS đối xứng trên khối polysilan của copolyme khối di chuyển đến bề mặt vì thế làm tăng cường tính chất bề mặt trong khi mạch chính vẫn còn lại một cách chắc chắn trong khối, từ đó ngăn chặn sự biến mất của copolyme khối theo sáng chế theo thời gian. Cần phải hiểu được rằng, nhờ chọn lọc kỹ lưỡng cấu trúc copolyme, các tác giả sáng chế đã thiết kế ra chất phụ gia mới mà làm tăng cường tính chất bề mặt của polyme thu được trong khi vẫn còn lại trong khối.

Chế phẩm chứa copolyme khối có thể được tạo thành vật phẩm. Vật phẩm có thể là vật phẩm đúc hoặc vật phẩm ép đùn để có hình dáng hoặc dạng bất kỳ. Để làm phương pháp đúc, phương pháp thông thường như đúc ép đùn, đúc phun, đúc thổi khí, đúc cán láng, và đúc nén được sử dụng để thu được sản phẩm đúc có hình dáng mong muốn. Vật phẩm đúc bao gồm khuôn đúc, vật phẩm đúc rô-tô, vật phẩm đúc phun, vật phẩm đúc thổi khí và các vật phẩm đúc tương tự. Trong quy trình ép đùn, chế phẩm được trộn nóng chảy. Để trộn nóng chảy, máy ép đùn bắt vít đơn, máy ép đùn bắt vít đôi, máy nhào, máy trộn Banbury hoặc các máy tương tự có thể được sử dụng. Mặc dù các điều kiện trộn không bị giới hạn cụ thể, chế phẩm này tốt hơn là được trộn ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 120 đến 250°C. Chế phẩm đã được trộn được tạo viên ở hình dáng mong muốn như hình trụ, hình lăng trụ, hình cầu và hình dáng tương tự.

Chế phẩm và vật phẩm thu được có rất nhiều ứng dụng khác nhau. Ví dụ, vật phẩm bao gồm các phụ tùng bên ngoài và bên trong xe ô tô, ví dụ, thanh cản, cản trước, cột khung, bảng táp lô và dạng tương tự; trong hộp bao và vỏ bọc trang thiết bị điện và điện tử; cũng như các vật phẩm gia đình và cá nhân khác, bao gồm, ví dụ, vỏ bọc thiết bị, đồ dùng gia đình, chai đồ uống, vật chứa đông

lạnh, và sọt; đồ đạc ở bãi cỏ và trong vườn; và tấm xây dựng và tấm kết cấu. Theo một phương án cụ thể, chế phẩm được đúc thành các phần có thể được sử dụng ở phần bên trong của ô tô, như bảng điều khiển, vỏ che cột lái, vỏ che dưới phía lái, phần dưới vỏ che cột, phần trên vỏ che cột, vỏ che sườn bên phải, vỏ che sườn bên trái, vỏ che phần dưới trung tâm, ốp dưới phần trung tâm, ống làm tan băng, hộp đựng găng tay, ống xả và phần dưới cốp sau.

Không cần nói chi tiết thêm, tin rằng người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này có thể, bằng cách sử dụng phần mô tả ở đây, thực hiện được sáng chế đến phạm vi đầy đủ nhất của nó. Các ví dụ sau được bao gồm để cung cấp thêm chỉ dẫn cho người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này trong quá trình thực hiện sáng chế được bảo hộ. Các ví dụ được nêu chỉ là ví dụ tiêu biểu để góp phần cung cấp thông tin về đơn sáng chế. Do đó, các ví dụ này không được dự định là làm giới hạn sáng chế, như được xác định trong các điểm yêu cầu bảo hộ đi kèm, theo cách bất kỳ.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1

a) Tổng hợp polyme silan:

Bình đáy tròn (RB) ba cổ được gắn với bộ phận ngưng tụ và dòng Schlenk để thổi khí nitơ. Bình RB được đặt trên bộ phận khuấy và đĩa nóng có khay giữ nhiệt. Khí nitơ được sục qua bình RB đã được gia nhiệt từ trước và được sấy khô để loại bỏ thành phần ẩm bất kỳ trước khi polyme hóa.

Khoảng 10 gam metacryloxypropyltrimetoxysilan được cho vào trong bình RB và nhiệt độ được tăng lên đến 63°C. Azobisisobutyronitril (AIBN) (0,04g) được bổ sung từng giọt vào bình RB này. Sự bắt đầu phản ứng được thể hiện bằng sự gia tăng độ nhớt của hỗn hợp phản ứng. Bước gia nhiệt và khuấy được tiếp tục trong 2 giờ nữa. Hỗn hợp phản ứng được để nguội.

b) Tổng hợp polyme acrylat:

Khoảng 40 gam metyl metacrylat (MMA) cùng với 100 mililit (mL) tetrahydrofuran (THF) được cho vào bình RB ba cổ đã được thổi khí nitơ. Nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng được tăng lên đến 60°C. Môi trường nitơ được duy trì

thông qua dòng Schlenk. Sau khi đạt được nhiệt độ này, 0,16g azobisisobutyronitril (AIBN) được bổ sung vào hỗn hợp phản ứng. Sự bắt đầu phản ứng được thể hiện bằng sự hình thành các chất rắn. Phản ứng được tiếp tục trong 1 giờ. Mẫu được lấy ra khỏi hỗn hợp phản ứng sau 1 giờ để xác định đặc điểm thêm. Polyme acrylat thu được từ Ví dụ này được xác định đặc điểm bằng cách sử dụng NMR. Dữ liệu NMR ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 3,7-3,5 [COOCH_3], δ 2,0 1,5 [$\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$], δ 1,5-0,5 [$\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$] xác nhận sự hình thành của polyme. Phép phân tích phân tử lượng được thực hiện trong dung môi cloroform bằng cách sử dụng GPC với các chất chuẩn polystyren và được liệt kê trong Bảng 1. Polyme acrylat có phân tử lượng trung bình khối lượng (M_w) bằng 209000, phân tử lượng trung bình số (M_n) bằng 73000 g/mol và chỉ số đa phân tán bằng 2,8.

c) Tổng hợp copolyme khối:

Khoảng 1,6g hỗn hợp phản ứng chứa polyme silan trong Ví dụ 1a được lấy trong môi trường khí trơ và được bổ sung vào bình trong Ví dụ 1b. Phản ứng được tiếp tục trong 1 giờ nữa và sau đó khoảng 10g polydimethylsiloxan (PDMS M_n 500 g/mol) được bổ sung vào bình RB cùng với 0,2g dibutyl thiếc dilaurat (DBTDL). Phản ứng được tiếp tục trong 2 giờ nữa và được kết tủa trong lượng dư metanol. Sau đó, sản phẩm thu được được lọc và được sấy khô trong lò chân không ở nhiệt độ 40°C trong 24 giờ để loại bỏ các lượng nhỏ metanol khỏi sản phẩm. Sau đó, sản phẩm copolyme khối thu được theo cách như vậy được cân để có được hiệu suất bằng 89% và được sử dụng để xác định đặc điểm thêm. Sự hình thành copolyme khối được xác nhận bằng NMR nhờ sự xuất hiện đỉnh ở δ 0,3-0,0 tương ứng với [$\text{Si}-\text{CH}_3$]. Phép phân tích phân tử lượng của copolyme khối được thực hiện trong dung môi cloroform bằng cách sử dụng GPC với chất chuẩn polystyren và được liệt kê trong Bảng 1. Copolyme khối có phân tử lượng trung bình khối lượng (M_w) bằng 240000, phân tử lượng trung bình số (M_n) bằng 105000 và chỉ số đa phân tán bằng 2,3 như được thể hiện trong Bảng 1.

Bảng 1: Dữ liệu GPC của acrylat và copolyme khối

Ví dụ	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	Chỉ số đa phân tán
-------	------------------	------------------	-----------------------

1b	209000	73000	2,8
1c	240000	105000	2,3

Tg của polyme được ghi lại bằng cách sử dụng DSC (Perkin Elmer DSC 6000) ở tốc độ gia nhiệt bằng 10°C/phút. Copolyme khối có hai Tg, Tg thứ nhất tương ứng với PDMS xuất hiện ở khoảng nhiệt độ từ 50°C đến 70°C và Tg thứ hai tương ứng với acrylat xuất hiện trong khoảng nhiệt độ từ 140°C đến 150°C.

Phân tích nhiệt trọng lực TGA (Thermogravimetric Analysis) của copolyme khối được đo bằng cách sử dụng Perkin Elmer TGA 4000 để biết nhiệt độ phân hủy. Mẫu copolyme khối được gia nhiệt trong môi trường nitơ và bước gia nhiệt được tiếp tục đến nhiệt độ lên đến 700°C ở tốc độ 20°C mỗi phút. TGA của copolyme khối cho thấy sự bắt đầu phân hủy ở nhiệt độ 250°C mà chỉ ra độ thích hợp của các polyme khối này trong phương pháp xử lý polyme thông thường.

Ví dụ 2

Điều chế chế phẩm polypropylen: copolyme khối polyacrylat-polysilan (PPBC) trong Ví dụ 1c được trộn với polypropylen (PP) để tạo ra chế phẩm 2a - 2d như được thể hiện trong Bảng 2. Polypropylen, copolyme polypropylen (Repol MI3530) và homopolyme polypropylen được mua của Reliance Industries Limited (RIL). Chế phẩm được ép đùn bắt vít đôi bằng cách sử dụng máy ép đùn bắt vít đôi (Swastik, India) để tạo hạt. Các hạt này được đúc phun bằng cách sử dụng máy đúc phun (Arburg, Đức) để tạo ra tấm đúc mẫu (2a - 2d) có kích thước bằng 4,5 X 8,5 X 0,2 xentimet (cm) có bề mặt hoa văn ở một phía. Tương tự, tấm đúc trống cũng được tạo ra mà không bổ sung copolyme khối polyacrylat-polysilan vào polypropylen để so sánh.

Ví dụ 3

Điều chế chế phẩm polystyren: copolyme khối polyacrylat-polysilan (PPBC) trong Ví dụ 1c có phần trăm khối lượng thay đổi được trộn với các hạt polystyren (PS) (GPPS SC 206, RIL) để tạo ra chế phẩm 3a - 3c như được thể hiện trong Bảng 3. Các chế phẩm này được đúc phun bằng cách sử dụng máy đúc phun (Arburg) để tạo ra tấm đúc mẫu (3a - 3c) có kích thước bằng 4,5 X 8,5 X

0,2 cm có bề mặt hoa văn ở một phía. Tương tự, tấm đúc trống cũng được tạo ra mà không bổ sung copolyme khối polyacrylat-polysilan vào PS để so sánh.

Ví dụ 4

Điều chế chế phẩm polyetylen terephthalat (PET): copolyme khối polyacrylat-polysilan (PPBC) trong Ví dụ 1c có phần trăm khối lượng thay đổi được trộn với các hạt PET (Relpet, RIL) để tạo ra chế phẩm 4a - 4b như được thể hiện trong Bảng 4. Các chế phẩm này được đúc phun bằng cách sử dụng máy đúc phun (Arburg) để tạo ra tấm đúc mẫu (4a - 4b) có kích thước bằng 4,5 X 8,5 X 0,2 cm có bề mặt hoa văn ở một phía. Tương tự, tấm đúc trống cũng được tạo ra mà không bổ sung copolyme khối polyacrylat-polysilan vào PET để so sánh.

Ví dụ 5

Thử nghiệm tính chống xước (ASTM D3363-00): các tấm đã được đúc trong các Ví dụ từ 2 đến 4 được đánh giá về tính chống xước bằng cách sử dụng bút chì có độ cứng 3H và 4H, một cách tương ứng. Các tấm trống cũng như các tấm mẫu được cào xước và các vết xước này trên bề mặt được đánh giá bằng mắt thường cũng như bằng cách sử dụng kính hiển vi quang học (Olympus BX-51). Chiều rộng và dấu vết xước trên bề mặt được so sánh và được xếp hạng tương ứng là thử nghiệm đạt yêu cầu (P) hoặc không đạt yêu cầu (F) và dữ liệu không có giá trị được đánh dấu là N.A. Các kết quả của thử nghiệm được đưa ra cùng với các chế phẩm trong Bảng 2, 3 và 4. Yêu cầu công nghiệp tối thiểu đối với tính chống xước là phải vượt qua thử nghiệm tính chống xước với bút chì 3H. Thử nghiệm tính chống xước xác nhận khả năng sử dụng copolyme khối polyacrylat-polysilan làm chất phụ gia chống xước cho polyme.

Bảng 2: Chế phẩm polypropylen

Mẫu số	PPBC (phần trăm khối lượng)	Copolyme PP (phần trăm khối lượng)	Homopolyme PP (phần trăm khối lượng)	3H	4H
2a	1	96	3	P	P
2b	2	95	3	P	P
2c	1	99	0	P	F
2d	2	98	0	P	P

Bảng 3: Chế phẩm polystyren

Mẫu số	PPBC (phần trăm khối lượng)	PS (phần trăm khối lượng)	3H	4H
3a	0,5	99,5	P	F
3b	1	99	P	P
3c	2	98	P	P

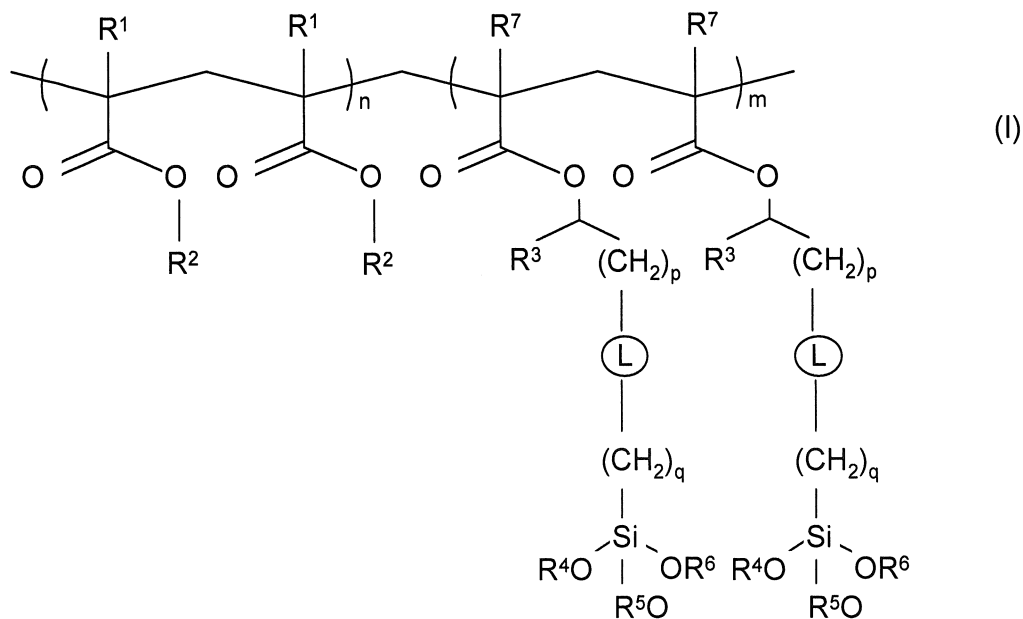
Bảng 4: Chế phẩm PET

Mẫu số	PPBC (phần trăm khối lượng)	PET (phần trăm khối lượng)	3H	4H
4a	1	99	N.A	P
4b	2	98	P	P

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chế phẩm chứa:

copolyme khối polyacrylat-polysilan có công thức (I) và polyme hữu cơ khác với copolyme khối có công thức (I):



trong đó:

- m và n độc lập với nhau, là các số nguyên nằm trong khoảng từ 2 đến 4000;
- p là số nguyên nằm trong khoảng từ 0 đến 5;
- q là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 5;
- R¹ là hydro, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon;
- R² là hydro, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 1 đến 18 nguyên tử cacbon;
- R³ là hydro, nhóm hydroxyl, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon, hoặc nhóm C₆-C₁₄-aryl;

L là liên kết đơn hoặc nhóm hóa trị hai -NH-, -C(O)NH-, -NHC(O)NH-, -OC(O)NH- hoặc -CH₂-;

R⁴, R⁵ và R⁶ độc lập với nhau, là hydro, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 1 đến 8 nguyên tử cacbon hoặc gốc polydimetylsiloxan; và

R⁷ là hydro hoặc nhóm metyl.

2. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó ít nhất một trong số R⁴, R⁵ và R⁶ là nhóm polydimetylsiloxan.

3. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó R³ là hydro, R⁷ là nhóm metyl và trong đó ít nhất một trong số R⁴, R⁵ và R⁶ là nhóm polydimetylsiloxan.

4. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó L là nhóm metylen (-CH₂-) và trong đó ít nhất một trong số R⁴, R⁵ và R⁶ là nhóm polydimetylsiloxan.

5. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó L là nhóm amin (-NH-), nhóm amit (-C(O)NH-), nhóm ure (-NHC(O)NH-), hoặc nhóm uretan (-OC(O)NH-) và trong đó ít nhất một trong số R⁴, R⁵ và R⁶ là nhóm polydimetylsiloxan.

6. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó m là số nguyên nằm trong khoảng từ 100 đến 1000; n là số nguyên nằm trong khoảng từ 100 đến 1000, p là số nguyên nằm trong khoảng từ 0 đến 3 và q là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 3.

7. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó tỷ lệ khối lượng của khối polyacrylat (A) so với khối polysilan (B) nằm trong khoảng từ 1:1,8 x 10⁷ đến 6204:1.

8. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó phân tử lượng trung bình số của nhóm polydimetylsiloxan nằm trong khoảng từ 500 g/mol đến khoảng 300000 g/mol.

9. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó polyme hữu cơ bao gồm ít nhất một trong số polyolefin, polyoxit, polyeste, polystyren, axit polylactic, xenluloza, acrylonitril-butadien-styren (ABS), polyamit, polycarbonat, nhựa alkyd, nhựa amino, nhựa phenol, nhựa polyuretan, nhựa epoxy, nhựa melamin-uretan-formaldehyt, nhựa uretan-formaldehyt, nhựa melamin và nhựa acrylat.

10. Chế phẩm theo điểm 9, trong đó polyme hữu cơ là polypropylen.

11. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó copolyme khối polyacrylat-polysilan có mặt trong chế phẩm với lượng nằm trong khoảng từ khoảng 0,5 đến khoảng 90% khối lượng của tổng khối lượng chế phẩm.

12. Chế phẩm theo điểm 11, trong đó copolyme khối polyacrylat-polysilan có mặt trong chế phẩm với lượng nằm trong khoảng từ khoảng 5% đến khoảng 90%.

13. Vật phẩm được tạo ra từ chế phẩm theo điểm 1, trong đó vật phẩm này là vật phẩm đúc hoặc vật phẩm ép đùn.

14. Vật phẩm theo điểm 13, trong đó vật phẩm này là phụ tùng xe ô tô.