



(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)



1-0026629

(51)⁷ C08J 9/12; B29D 35/12; C08J 9/232; (13) B
C08J 9/18; B29D 35/00

(21) 1-2015-03598

(22) 10/03/2014

(86) PCT/US2014/022278 10/03/2014

(87) WO2014/150119 25/09/2014

(30) 13/842,429 15/03/2013 US

(45) 25/12/2020 393

(43) 25/12/2015 333A

(73) NIKE INNOVATE C.V. (US)

One Bowerman Drive, Beaverton, Oregon 97005, United States of America

(72) WATKINS, Richard L. (US); BAGHDADI, Hossein (US); EDWARDS, Charles (US); CHANG, Yihua (US).

(74) Công ty Luật TNHH T&G (TGVN)

(54) PHƯƠNG PHÁP TẠO BỘT CHO VẬT PHẨM

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp tạo bột cho vật phẩm bao gồm bước ngâm vật phẩm bằng chất đàn hồi dẻo nhiệt có thành phần không có cực với chất lưu siêu tới hạn, sau đó lấy vật phẩm ra từ chất lưu siêu tới hạn và hoặc là (i) nhúng vật phẩm trong chất lưu được gia nhiệt hoặc (ii) chiếu xạ vật phẩm bằng bức xạ hồng ngoại hoặc vi sóng.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp tạo bột và bột đàn hồi.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Phần này cung cấp thông tin về tình trạng kỹ thuật, liên quan tới phần mô tả sáng chế này, nhưng thông tin này có thể được coi là hoặc không được coi là tình trạng kỹ thuật của sáng chế.

Bột polyuretan thường được tạo ra bằng cách sử dụng chất tạo bột hóa học hoặc chất tạo bột vật lý được trộn hoặc được phun vào chất phản ứng monome trong quá trình polyme hóa. Chất tạo bột hóa học bao gồm các hợp chất tạo thành các sản phẩm dạng khí bằng phản ứng với isoxyanat, ví dụ như nước hoặc axit formic, trong khi chất tạo bột vật lý được hòa tan hoặc nhũ hóa trong các monome và bay hơi trong điều kiện tạo thành polyuretan. Ví dụ, đó là các hydrocacbon và hydrocacbon đã được halogen hóa hoặc các khí như cacbon đioxit, được đưa vào hoặc ở trong dòng, tức là được đưa trực tiếp vào trong đầu trộn, hoặc thông qua bể chứa theo việc vận hành theo mẻ. Quy trình này được mô tả, ví dụ, trong công bố đơn sáng chế Hoa Kỳ số US2011/0275732 của Bruchmann và cộng sự.

Bằng sáng chế Hoa Kỳ số 6,878,753 cấp cho Takemura và cộng sự, mô tả các đế giấy và các đế đệm được tạo thành từ bột polyuretan rắn nhiệt. Bột được tạo ra bởi quy trình bao gồm bước trộn dung dịch polyol, được tạo ra trước đó bằng cách trộn polyol, với chất xúc tác, nước và ure, thành phần mở rộng mạch, và phụ gia theo nhu cầu nếu cần, với hợp chất polyisoxyanat có khuấy trong máy đúc; và phun hỗn hợp tạo thành vào khuôn và tạo bột cho hỗn hợp. Khối lượng riêng của vật phẩm được đúc từ bột polyuretan này là từ $0,15\text{g/cm}^3$ đến $0,45\text{g/cm}^3$.

WO 94/20568 của Fischer và cộng sự, mô tả các bột của viên nhỏ hoặc mẫu nhỏ polyuretan dẻo nhiệt có đường kính trung bình từ 1mm đến 20mm. Polyuretan là vật liệu gốc polyeste và polyete. Các bột hạt nhỏ được đúc dưới áp suất và được gia nhiệt bằng cách đưa vào hơi đã được tạo áp suất.

Công bố đơn sáng chế Hoa Kỳ số 2010/0047550 của Prissok và cộng sự, mô tả

vật liệu lai với ma trận polyuretan và các hạt được tạo bọt của polyuretan dẻo nhiệt được nhúng trong ma trận. Vật liệu lai có thể được sử dụng để tạo các đế giấy. Ma trận polyuretan có thể được tạo bọt trong khi đúc.

Công bố đơn sáng chế Hoa Kỳ số 2010/0222442 của Prissok và cộng sự, mô tả polyuretan dẻo nhiệt có thể nở ra được ba gồm chất tạo bọt và có độ cứng Shore từ A44 đến A84. Bọt có thể được tạo ra từ các mẫu nhỏ nở rộng của polyuretan bằng cách dung hợp chúng lại với nhau trong khuôn kín cùng với việc tiếp xúc với nhiệt. Prissok và cộng sự chỉ ra rằng các mẫu nhỏ được nạp vào khuôn, khuôn được đóng, và hơi nước hoặc không khí nóng được đưa vào vào trong khuôn để tiếp tục làm nở rộng các mẫu nhỏ và dung hợp chúng với nhau. Bọt được tạo thành theo cách này có khối lượng riêng trong khoảng từ 8g/L đến 600g/L.

Công bố đơn sáng chế Hoa Kỳ số US 2010/0052201 của Nadella, mô tả việc tạo các tấm polyme được tạo bọt từ các tấm vật liệu dẻo nhiệt bán tinh thể đơn khối rắn, như axit polylactic, polyetylen terephthalat, polyetylen naphtalat, polybutylen terephthalat, polypropylen, và polyetylen. Phần được bộc lộ áp dụng cho các vật liệu loại màng.

Như vậy cần có các phương pháp cải tiến để tạo thành các bọt có thể được tùy chỉnh để đệm trong giấy dép, đồ bảo hộ, và các ứng dụng tương tự.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Phần này cung cấp tóm tắt chung về sáng chế được bộc lộ.

Theo phương pháp được bộc lộ, vật phẩm bằng chất đàn hồi dẻo nhiệt có ít nhất là một kích thước mỏng (ví dụ, độ dày hoặc độ rộng là khoảng 10mm hoặc nhỏ hơn) được ngấm với chất lưu siêu tới hạn trong bộ phận chứa được tạo áp suất, sau đó được giảm áp một cách nhanh chóng và được gia nhiệt bằng cách nhúng chìm trong chất lưu được gia nhiệt có thể nhanh chóng gia nhiệt cho vật phẩm hoặc bằng bức xạ hồng ngoại hoặc vi sóng để gia nhiệt và tạo bọt cho vật phẩm. Vật phẩm chứa thành phần không có cực.

Sau đó, vật phẩm được tạo bọt được sử dụng để tạo thành sản phẩm được đúc. Theo các phương án thực hiện khác nhau, vật phẩm được tạo bọt là viên, mẫu nhỏ hạt, băng, dải, dây, lớp mỏng, nhánh dây, hoặc sợi.

Theo khía cạnh khác, vật phẩm được tạo bọt có thể được ủ ở nhiệt độ cho phép tạo ra cân bằng sau khi tạo bọt để cho phép độ cứng tăng để giúp giữ hình dạng; tốt hơn nếu việc ủ được thực hiện ngay lập tức sau khi nó được tạo bọt (tức là, trước khi nó bị làm mát một cách đáng kể).

Việc chứa thành phần không có cực cho phép vật phẩm hấp thụ nhiều chất lưu siêu tới hạn hơn và tạo ra bọt có khối lượng riêng thấp hơn.

Theo khía cạnh khác, chất lưu siêu tới hạn chứa chất lỏng có cực để điều chỉnh thông số độ hòa tan Hildebrand của nó tới gần với thông số của chất đàn hồi dẻo nhiệt hơn.

"Một," "cái," "chiếc," "ít nhất một," và "một hoặc nhiều" được sử dụng thay đổi cho nhau để chỉ thị ít nhất là một đối tượng trong các đối tượng có mặt; nhiều đối tượng này có thể có mặt, trừ khi được chỉ ra rõ ràng trong văn cảnh theo nghĩa khác. Tất cả các trị số số học của các thông số (ví dụ, các lượng hoặc các điều kiện) trong phần mô tả này, bao gồm cả các yêu cầu bảo hộ kèm theo, cần được hiểu như sẽ được biến đổi trong tất cả các ví dụ như thuật ngữ "khoảng", dù "khoảng" có thực sự xuất hiện trước trị số số học hay không. "Khoảng" chỉ thị rằng trị số số học được tuyên bố cho phép một sự không chính xác ở mức độ nào đó (với một số tiếp cận tới độ chính xác trong trị số; xấp xỉ hoặc gần với trị số một cách hợp lý; rất gần). Nếu sự không chính xác được tạo ra bởi "khoảng" không được hiểu trong tình trạng kỹ thuật với nghĩ thông thường này, thì "khoảng" như được sử dụng ở đây để chỉ thị ít nhất là các biến đổi có thể xuất hiện từ các phương pháp đo thông thường và việc sử dụng các thông số này. Ngoài ra, việc bộc lộ các khoảng cần được hiểu là bộc lộ một cách cụ thể tất cả các trị số và còn là các khoảng được chia nằm trong khoảng này.

Các thuật ngữ "bao gồm," "có," và "chứa" mang nghĩa bao hàm và do đó chỉ rõ sự có mặt của các đặc điểm, các bước, các hoạt động, các yếu tố hoặc các thành phần được tuyên bố, nhưng không loại trừ sự hiện diện hoặc bổ sung của một hoặc nhiều đặc điểm, các bước, các hoạt động, các yếu tố hoặc các thành phần khác. Các thứ tự của các bước, các quy trình, và các hoạt động có thể được thay đổi khi có thể, và các bước bổ sung hoặc các bước khác có thể được triển khai. Như được sử dụng trong phần mô tả này, thuật ngữ "hoặc" bao gồm một tổ hợp bất kỳ và tất cả các tổ hợp của các đối tượng được liệt kê kèm theo.

Mô tả chi tiết sáng chế

Phần này tạo ra các ví dụ cụ thể nhằm mục đích minh họa sáng chế và không nhất thiết là hạn chế các vật liệu và các quy trình.

Tốt hơn nếu vật phẩm từ chất đàn hồi dẻo nhiệt có ít nhất là một chiều mỏng (ví dụ, độ dày hoặc chiều rộng là khoảng 10mm hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nếu là 5mm hoặc nhỏ hơn), được ngâm với chất lưu siêu tới hạn trong bộ phận chứa được tạo áp suất, sau đó được giảm áp một cách nhanh chóng và được gia nhiệt hoặc bằng cách nhúng trong chất lưu được gia nhiệt hoặc bằng bức xạ hồng ngoại hoặc vi sóng để tạo bột vật phẩm. Vật phẩm chứa thành phần không có cực.

Vật phẩm được tạo bột có thể có hình dạng đều đặn hoặc không đều đặn và có thể, ví dụ, viên, mẫu nhỏ hạt, hình trụ, hình obloid kéo dài, khối lập phương, hình cầu, hình kim tự tháp, băng, dải, dây, lớp mỏng, nhánh dây, hoặc sợi. Các viên, các mẫu nhỏ, hoặc các hạt có thể nói chung là dạng cầu, elipsoit trụ tròn, lập phương, chữ nhật, và các hình đa diện chung khác cũng như các hình không đồng đều hoặc các hình khác, bao gồm các hình có dạng hình tròn, hình elip, hình vuông, hình chữ nhật hoặc các hình có mặt cắt biên ngoài là đa giác khác hoặc các hình có mặt cắt không đều khác có hoặc không có các chiều rộng hoặc các đường kính đồng đều dọc theo trục. "Nói chung" được sử dụng ở đây để đề cập tới hình dạng tổng thể, có thể có các khuyết tật và các điểm bất thường, như các chỗ nhô lên, các vết nứt, các cạnh, các góc, hoặc các phía được sắp xếp không hoàn hảo, và tiếp tục như vậy.

Vật phẩm là chất đàn hồi dẻo nhiệt. Các ví dụ không hạn chế của các chất đàn hồi dẻo nhiệt thích hợp có các nhựa đàn hồi polyuretan dẻo nhiệt, các nhựa đàn hồi polyurethane dẻo nhiệt, các nhựa đàn hồi polyamit dẻo nhiệt (các polyamit khối PEBA hoặc polyete), các nhựa đàn hồi polyeste dẻo nhiệt, các copolyme khối được xúc tác metallozen của etylen và các α -olefin có 4 tới khoảng 8 nguyên tử cacbon, và các nhựa đàn hồi đồng trùng hợp khối styren như poly(styren-butadien-styren), poly(styren-etylen-co-butylene-styren), và poly(styren-isopren-styren).

Các nhựa đàn hồi polyuretan dẻo nhiệt có thể được chọn từ các polyeste-polyuretan, các polyete-polyuretan, và các polycacbonat-polyuretan dẻo nhiệt, bao gồm, nhưng không hạn chế ở, các polyuretan được polyme hóa sử dụng làm các chất phản ứng diol polyme các polyete và các polyeste có các polyeste polycaprolacton.

Các polyuretan dựa trên diol polyme này được tạo ra bởi phản ứng của diol polyme (polyeste diol, polyete diol, polycaprolacton diol, polytetrahydrofuran diol, hoặc polycacbonat diol), một hoặc nhiều polyisoxyanat, và, tùy chọn là, một hoặc nhiều hợp chất mở rộng mạch. Các hợp chất mở rộng mạch, theo thuật ngữ được sử dụng, là các hợp chất có hai hoặc hơn hai nhóm chức phản ứng với các nhóm isoxyanat, như các diol, các rượu amino, và các điamin. Tốt hơn nếu polyuretan dựa trên diol polyme về cơ bản là thẳng (tức là, về cơ bản là tất cả các chất trong các chất phản ứng là hai chức).

Các diisoxyanat được sử dụng trong việc tạo ra các chất đàn hồi polyuretan có thể là thơm hoặc béo. Các hợp chất diisoxyanat hữu dụng được sử dụng để tạo ra các polyuretan dẻo nhiệt bao gồm, nhưng không hạn chế ở, isophoron diisoxyanat (IPDI), metylen bis-4-xyclohexyl isoxyanat (H₁₂MDI), xyclohexyl diisoxyanat (CHDI), m-tetrametyl xylen diisoxyanat (m-TMXDI), p-tetrametyl xylen diisoxyanat (p-TMXDI), 4,4'-metylen điphenyl diisoxyanat (MDI, còn được biết tới như là 4,4'-điphenylmetan diisoxyanat), 2,4- hoặc 2,6-toluen diisoxyanat (TDI), etylen diisoxyanat, 1,2-diisoxyanatopropan, 1,3-diisoxyanatopropan, 1,6-diisoxyanatohexan (hexametylen diisoxyanat hoặc HDI), 1,4-butylen diisoxyanat, lysin diisoxyanat, meta-xylylendiisoxyanat và para-xylylendiisoxyanat, 4-clo-1,3-phenylen diisoxyanat, 1,5-tetrahydro-naphtalen diisoxyanat, 4,4'-đibenzyl diisoxyanat, và xylylen diisoxyanat (XDI), và các tổ hợp của chúng. Các ví dụ không hạn chế của các polyisoxyanat nhóm chức cao hơn có thể được sử dụng ở các lượng hạn chế để tạo ra các polyuretan dẻo nhiệt được phân nhánh (tùy chọn là cùng với các rượu đơn chức hoặc các isoxyanat đơn chức) có 1,2,4-benzen triisoxyanat, 1,3,6-hexametylen triisoxyanat, 1,6,11-undecan triisoxyanat, bixycloheptan triisoxyanat, triphenylmetan-4,4',4"-triisoxyanat, các isoxyanurat của các diisoxyanat, các biuret của các diisoxyanat, các allophanat của các diisoxyanat, và dạng tương tự.

Các ví dụ không hạn chế của các diol thích hợp có thể được sử dụng làm các thành phần mở rộng có etylen glycol và các oligome thấp hơn của etylen glycol bao gồm dietylen glycol, trietylen glycol và tetraetylen glycol; propylen glycol và các oligome thấp hơn của propylen glycol có đipropylen glycol, tripropylen glycol và tetrapropylen glycol; xyclohexandimetanol, 1,6-hexandiol, 2-etyl-1,6-hexandiol, 1,4-

butandiol, 2,3-butandiol, 1,5-pentandiol, 1,3-propandiol, butylen glycol, neopentyl glycol, các hợp chất thơm được dihydroxyalkylat hóa như các ete bis (2-hydroxyetyl) của hydroquinon và resorxinol; p-xylene- α,α' -diol; ete bis (2-hydroxyetyl) của p-xylene- α,α' -diol; m-xylene- α,α' -diol và các tổ hợp của chúng. Các polyuretan dẻo nhiệt có thể được tạo ra sử dụng các lượng nhỏ của các triol hoặc các polyol chức năng cao hơn, như trimetylolpropan hoặc pentaerytritol, tùy chọn là cùng với các rượu monome như các C2-C8 monoool hoặc các monoisoxyanat như butyl isoxyanat.

Các tác nhân mở rộng mạch chứa hydro hoạt hóa hữu dụng, nói chung chứa ít nhất là hai nhóm hydro hoạt hóa, ví dụ, các diol, các dithiol, các điamin, hoặc các hợp chất có hỗn hợp của hydroxyl, thiol, và các nhóm amin, như các alkanolamin, các mercaptan aminoalkyl, và hydroxyalkyl các mercaptan, trong các chất khác. Khối lượng phân tử của các thành phần mở rộng mạch tốt hơn nếu thay đổi từ khoảng 60 tới khoảng 400. Các rượu và các amin được ưu tiên. Các ví dụ về các diol hữu dụng có các diol hiện đã được đề cập này. Các thành phần mở rộng điamin thích hợp bao gồm, nhưng không hạn chế ở, etylen điamin, dietylen triamin, trietylen tetraamin, và các tổ hợp của chúng. Các thành phần mở rộng mạch thông thường khác là các rượu amino như etanolamin, propanolamin, butanolamin, và các tổ hợp của chúng. Các chất phản ứng dithiol và điamin cũng có thể được bao gồm trong việc tạo ra các polyuretan không phải là chất đàn hồi.

Ngoài các thành phần mở rộng hai nhóm chức, một lượng nhỏ thành phần mở rộng ba chức như trimetylolpropan, 1,2,6-hexantriol và glyxerol, hoặc các hợp chất hoạt hóa hydro đơn chức như butanol hoặc dimetyl amin, cũng có thể có mặt. Lượng thành phần mở rộng ba chức hoặc hợp chất đơn chức được sử dụng có thể, ví dụ, 5,0 phần trăm tương đương hoặc nhỏ hơn, dựa trên tổng khối lượng của sản phẩm phản ứng và các nhóm chứa hydro hoạt hóa được sử dụng.

Các diol polyeste được sử dụng trong việc tạo thành nhựa đàn hồi polyuretan dẻo nhiệt là nói chung được tạo ra nhờ việc polyme hóa ngưng tụ của một hoặc nhiều hợp chất polyaxit và một hoặc nhiều hợp chất polyol. Tốt hơn nếu, các hợp chất polyaxit và các hợp chất polyol là hai chức, tức là, điaxit các hợp chất và các diol được sử dụng để tạo ra về cơ bản là các polyeste diol thẳng, mặc dù các lượng nhỏ của các vật liệu đơn chức, ba chức và nhiều chức hơn (có thể lên tới 5 phần trăm mol) có thể được

chứa để tạo ra thành phần polyeste polyol được phân nhánh một chút, nhưng không được liên kết chéo. Các axit đicarboxylic thích hợp bao gồm, nhưng không hạn chế ở, axit glutaric, axit succinic, axit malonic, axit oxalic, axit phthalic, hexahydroxit phthalic, axit adipic, axit maleic, axit suberic, axit azelaic, axit dodecandioic, các anhydrit của chúng và các este có thể polyme hóa được (ví dụ, các methyl este) và các axit halogenua (ví dụ, các axit clorua), và các hỗn hợp của chúng. Các polyol thích hợp có các chất hiện đã được đề cập, đặc biệt là các diol. Theo các phương án thực hiện được ưu tiên, thành phần carboxylic axit có một hoặc nhiều chất trong số axit adipic, axit suberic, axit azelaic, axit phthalic, axit dodecandioic, hoặc axit maleic (hoặc các anhydrit hoặc các este có thể polyme hóa được của chúng) và thành phần diol có một hoặc nhiều chứa 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, 2,3-butandiol, hoặc dietylen glycol. Các chất xúc tác thông thường cho việc polyme hóa este hóa này là các axit protonic, các axit Lewis, các alkoxit titan, và các dialkyltin oxit.

Polyete polyme hoặc chất phản ứng polycaprolacton diol để tạo ra các polyuretan dẻo nhiệt có thể thu được bằng cách phản ứng chất khởi tạo diol, ví dụ, 1,3-propandiol hoặc etylen hoặc propylen glycol, với lacton hoặc chất phản ứng mở rộng mạch alkylen oxit. Các lacton có thể được mở vòng bởi hydro hoạt hóa là đã biết trong tình trạng kỹ thuật. Các ví dụ của các lacton thích hợp bao gồm, nhưng không hạn chế ở, ϵ -caprolacton, γ -caprolacton, β -butyrolacton, β -propiolacton, γ -butyrolacton, α -methyl- γ -butyrolacton, P -methyl- γ -butyrolacton, γ -valerolacton, δ -valerolacton, γ -decanolacton, δ -decanolacton, γ -nonanoic lacton, γ -octanoic lacton, và các tổ hợp của chúng. Theo một phương án thực hiện được ưu tiên, lacton là ϵ -caprolacton. Các chất xúc tác hữu dụng gồm các chất được đề cập tới ở trên để tổng hợp polyeste. Theo cách khác, phản ứng có thể được khởi tạo bằng cách tạo thành muối natri của nhóm hydroxyl trên các phân tử phản ứng với vòng lacton.

Theo cách phương án thực hiện khác, chất khơi mào diol có thể được phản ứng với hợp chất chứa oxiran để tạo ra polyete diol cần được sử dụng trong polyuretan đàn hồi việc polyme hóa. Các phân đoạn polyme alkylen oxit bao gồm, nhưng không hạn chế ở, các sản phẩm polyme hóa của etylen oxit, propylen oxit, 1,2-cyclohexen oxit, 1-buten oxit, 2-buten oxit, 1-hexen oxit, tert-butyletylen oxit, phenyl glycidyl ete, 1-dexen oxit, isobutylen oxit, cyclopenten oxit, 1-penten oxit, và các tổ hợp của chúng.

Tốt hơn nếu hợp chất chứa oxiran được chọn từ etylen oxit, propylen oxit, butylen oxit, tetrahydrofuran, và các tổ hợp của chúng. Việc polyme hóa alkylen oxit thường được xúc tác bazơ. Việc polyme hóa có thể được thực hiện, ví dụ, bằng cách nạp hợp chất khơi mào nhóm chức hydroxyl và lượng xúc tác của xút, như kali hydroxit, metoxit natri, hoặc tert-butoxit kali, và thêm alkylen oxit ở tốc độ đủ để giữ monome sẵn có cho phản ứng. Hai hoặc hơn hai monome alkylen oxit khác nhau có thể được đồng polyme hóa một cách ngẫu nhiên bằng việc cộng trùng khớp hoặc được polyme hóa trong các khối bởi việc bổ sung nối tiếp. Các homopolyme hoặc các copolyme của etylen oxit hoặc propylen oxit được ưu tiên. Tetrahydrofuran có thể được polyme hóa bởi phản ứng mở vòng cation sử dụng như các ion đối như SbF_6^- , AsF_6^- , PF_6^- , SbCl_6^- , BF_4^- , CF_3SO_3^- , FSO_3^- , và ClO_4^- . Việc khởi tạo là bằng cách hình thành ion oxoni bậc ba. Phân đoạn polytetrahydrofuran có thể được tạo ra như là "polyme sống" và được dừng bởi phản ứng với nhóm hydroxyl của diol như chất bất kỳ trong các chất được đề cập tới ở trên. Polytetrahydrofuran còn được biết tới như là polytetrametylen ete glycol (polytetramethylene ether glycol - PTMEG).

Các diol polycacbonat béo có thể được sử dụng trong việc tạo ra nhựa đàn hồi polyuretan dẻo nhiệt được tạo ra bởi phản ứng của các diol với các dialkyl cacbonat (như dietyl cacbonat), diphenyl cacbonat, hoặc các dioxolanon (như các cacbonat vòng có các vòng năm, và sáu thành phần) trong sự có mặt của các chất xúc tác giống như kim loại kiềm, các chất xúc tác thiếc, hoặc các hợp chất titan. Các diol hữu dụng bao gồm, không hạn chế ở, chất bất kỳ trong số các chất hiện đã được đề cập. Các polycacbonat thơm thường được tạo ra từ phản ứng của các bisphenol, ví dụ, bisphenol A, với phosgen hoặc diphenyl cacbonat.

Theo các phương án thực hiện khác nhau, tốt hơn nếu diol polyme có trọng lượng phân tử trọng lượng trung bình ít nhất là khoảng 500, tốt hơn nữa nếu ít nhất là khoảng 1000, và còn tốt hơn nữa nếu ít nhất là khoảng 1800 và trọng lượng phân tử trọng lượng trung bình lên tới khoảng 10000, nhưng các diol polyme có các trọng lượng phân tử trọng lượng trung bình lên tới khoảng 5000, đặc biệt lên tới khoảng 4000, cũng có thể được ưu tiên. Diol polyme sẽ có lợi nếu có trọng lượng phân tử trọng lượng trung bình trong khoảng từ khoảng 500 tới khoảng 10000, tốt hơn nếu từ khoảng 1000 tới khoảng 5000, và tốt hơn nữa nếu từ khoảng 1500 tới khoảng 4000. Các trọng

lượng phân tử trọng lượng trung bình có thể được xác định bởi tiêu chuẩn ASTM D-4274.

Phản ứng của polyisoxyanat, diol polyme, và diol hoặc tác nhân mở rộng mạch khác thường được thực hiện tại nhiệt độ được nâng lên trong sự có mặt của chất xúc tác. Các chất xúc tác thông thường cho phản ứng này gồm các chất xúc tác chất hữu cơ-thiếc như octoat thiếc, đilaurat thiếc dibutyl, điaxetat thiếc dibutyl, oxit thiếc dibutyl, các amin bậc ba, các muối kẽm, và các muối mangan. Nói chung, với các polyuretan đàn hồi, tỉ lệ của diol polyme, như polyeste diol, so với thành phần mở rộng có thể được thay đổi nằm trong khoảng giới hạn tương đối rộng phụ thuộc lớn vào độ cứng mong muốn của chất đàn hồi polyuretan cuối cùng. Ví dụ, tỉ lệ tương đương của polyeste diol so với thành phần mở rộng có thể nằm trong khoảng từ 1:0 đến 1:12 và, tốt hơn nữa nếu, từ 1:1 đến 1:8. Tốt hơn nữa, diisoxyanat(các diisoxyanat) được sử dụng được chia tỉ lệ sao cho tỉ lệ tổng cộng của các đương lượng của isoxyanat so với các đương lượng của các vật liệu chứa hydro hoạt hóa là nằm trong khoảng từ 1:1 đến 1:1,05, và tốt hơn nữa nếu, 1:1 đến 1:1,02. Các phân đoạn diol polyme thường là từ khoảng 35% tới khoảng 65% theo khối lượng của polyuretan polyme, và tốt hơn nữa từ khoảng 35% tới khoảng 50% theo khối lượng của polyuretan polyme.

Việc chọn của diisoxyanat, các thành phần mở rộng, các diol polyme, và phần trăm khối lượng của các diol polyme được sử dụng đóng góp vào trọng lượng riêng và độ ổn định mong muốn của bột tạo thành. Nói chung, hàm lượng càng lớn của polymeic polyol có thông số độ tan Hildenbrand gần với thông số của chất lưu siêu tới hạn sẽ dẫn tới khả năng hấp thụ của chất lưu siêu tới hạn cao hơn và sẽ tạo thành bột có khối lượng riêng thấp hơn. Nói chung, các diol polyme ngắn hơn tạo các bột co rút ít hơn sau khi chúng đã được tạo bột đầu tiên. Việc sử dụng của các diol polyme có khối lượng phân tử trung bình số cao hơn cho phép mức độ nở ra cao hơn, nhưng khối lượng phân tử là quá cao và có thể tạo ra bột ít ổn định hơn.

Các nhựa đàn hồi polyure dẻo nhiệt thích hợp có thể được tạo ra bởi phản ứng của một hoặc nhiều điamin polymeic hoặc các polyol với một hoặc nhiều thành phần trong số các polyisoxyanat hiện đã được đề cập và một hoặc nhiều thành phần mở rộng điamin. Các ví dụ không hạn chế của các thành phần mở rộng điamin thích hợp có

etylen điamin, 1,3-propylen điamin, 2-metyl-pentametylen điamin, hexametylen điamin, 2,2,4- và 2,4,4-trimetyl-1,6-hexan điamin, imino-bis(propylamin), imido-bis(propylamin), N-(3-aminopropyl)-N-metyl-1,3-propandiamin, 1,4-bis(3-aminopropoxy)butan, diethylenglycol-di(aminopropyl)ete, 1-metyl-2,6-điamin-xyclohexan, 1,4-điamin-xyclohexan, 1,3- hoặc 1,4-bis(metylamin)-xyclohexan, isophoron điamin, 1,2- hoặc 1,4-bis(sec-butylamin)-xyclohexan, N,N'-điisopropyl-isophoron điamin, 4,4'-điamin-đixyclohexylmetan, 3,3'-đimetyl-4,4'-điamin-đixyclohexylmetan, N,N'-đialkylamino-đixyclohexylmetan, và 3,3'-dietyl-5,5'-đimetyl-4,4'-điamin-đixyclohexylmetan. Các điamin polymeic có các điamin polyoxyetylen, các điamin polyoxypropylen, các điamin poly(oxyetylen-oxypropylen), và các điamin poly(tetrametylen ete). Các thành phần mở rộng amin- và nhóm chức hydroxyl hiện đã được đề cập cũng có thể được sử dụng. Nói chung, như trước đây, các chất phản ứng ba chức bị hạn chế và có thể được sử dụng cùng với các chất phản ứng đơn chức để hạn chế liên kết chéo.

Các nhựa đàn hồi polyamit dẻo nhiệt thích hợp có thể thu được bởi: (1) đa ngưng tụ của (a) axit dicarboxylic, như axit oxalic, axit adipic, axit sebacic, axit terephthalic, axit isophthalic, 1,4-xyclohexanaxit dicarboxylic, hoặc axit bất kỳ trong các axit dicarboxylic khác hiện đã được đề cập với (b) điamin, như etylenđiamin, tetrametylenđiamin, pentametylenđiamin, hexametylenđiamin, hoặc decametylenđiamin, 1,4-xyclohexanđiamin, m-xylylenđiamin, hoặc điamin bất kỳ trong số các điamin khác hiện đã được đề cập; (2) việc polyme hóa mở vòng của lactam có vòng, như ϵ -caprolactam hoặc ω -lauro lactam; (3) đa trùng ngưng của axit aminocarboxylic, như axit 6-aminocaproic, axit 9-aminononanoic, axit 11-aminoundecanoic, hoặc axit 12-aminododecanoic; hoặc (4) việc polyme hóa của lactam vòng với axit dicarboxylic và điamin để tạo ra khối polyamit chức axit carboxylic, được tiếp theo bởi phản ứng với diol ete polymeic (polyoxyalkylen glycol) như chất bất kỳ trong số các chất hiện đã được đề cập. Việc polyme hóa có thể được thực hiện, ví dụ, tại các nhiệt độ từ khoảng 180°C đến khoảng 300°C. Các ví dụ cụ thể của các khối polyamit thích hợp có NYLON 6, NYLON 66, NYLON 610, NYLON 11, NYLON 12, được đồng polyme hóa NYLON, NYLON MXD6, và NYLON 46.

Các tác dụng của loại và các khối lượng phân tử của các polyol phân đoạn mềm

polyme được sử dụng trong việc tạo thành các nhựa đàn hồi polyure đẻo nhiệt và các chất đàn hồi polyamit là tương tự như các tác dụng trong việc tạo thành các nhựa đàn hồi polyuretan đẻo nhiệt.

Các nhựa đàn hồi polyeste đẻo nhiệt có các khối các đơn vị monome với chiều dài chuỗi thấp tạo thành các vùng kết tinh và các khối của các phân đoạn làm mềm với các đơn vị monome có các chiều dài chuỗi tương đối cao hơn. Các nhựa đàn hồi polyeste đẻo nhiệt có sẵn trên thị trường với tên thương mại là HYTREL từ DuPont.

Các copolyme khối được xúc tác metalloxen của etylen và các α -olefin có 4 tới khoảng 8 nguyên tử cacbon được tạo ra bởi xúc tác metalloxen phía đơn của etylen với đồng monome làm mềm như hexan-1 hoặc octen-1, ví dụ trong quy trình áp suất cao trong sự có mặt của hệ thống chất xúc tác bao gồm hợp chất kim loại chuyển tiếp xyclopentadienyl và alumoxan. Octen-1 là đồng monome được ưu tiên để sử dụng. Các vật liệu này có sẵn trên thị trường từ ExxonMobil với tên thương mại là Exact™ và từ Dow Chemical Company với tên thương mại là Engage™.

Các nhựa đàn hồi đồng trùng hợp khối styren như poly(styren-butadien-styren), poly(styren-etylen-co-butylen-styren), và poly(styren-isopren-styren) có thể được tạo ra có thể polyme hóa anion trong đó polyme các phân đoạn được tạo ra liên tục, đầu tiên bởi phản ứng của bộ khởi tạo alkyl-lithi với styren, sau đó tiếp tục việc polyme hóa bằng cách thêm monome alken, sau đó hoàn thiện việc polyme hóa bằng cách thêm styren nữa. Các copolyme khối S-EB-S và S-EP-S được tạo ra bằng cách hydro hóa các copolyme khối S-B-S và S-I-S, một cách tương ứng.

Vật phẩm chứa thành phần không có cực. Trong phương án thực hiện thứ nhất, flopolyme như polytetrafloetylen hoặc được flo hóa POSS (polyhedral oligosilsesquioxan), hạt flopolyme đặc biệt mịn, được trộn với chất đàn hồi đẻo nhiệt nóng chảy. Việc trộn nóng chảy này có thể thực hiện, sử dụng thiết bị tùy chọn như thiết bị đùn như thiết bị đùn trục kép. Các flopolyme đề cập tới các polyme trong đó các nguyên tử hydro được liên kết cộng hóa trị với các nguyên tử cacbon được thay thế hoàn toàn hoặc một phần bởi các nguyên tử flo. Các flopolyme cũng có thể được hợp nhất vào trong polyme đẻo nhiệt bằng cách đưa nó vào trong hỗn hợp của các chất phản ứng được polyme hóa để tạo thành chất đàn hồi đẻo nhiệt. Ngoài ra, các hợp chất

flo như là chất rắn hoặc chất lỏng với khối lượng phân tử thấp hơn các flopolyme có thể được trộn với polyme dẻo nhiệt.

Vật liệu chứa flo (flopolymer hoặc hợp chất flo) có thể được chứa trong chất đàn hồi dẻo nhiệt trong lượng từ khoảng 0,1% tới khoảng 10% khối lượng hoặc từ khoảng chất đàn hồi dẻo nhiệt 1% tới khoảng 5% khối lượng hoặc từ khoảng 1% tới khoảng 3% khối lượng.

Theo phương án thực hiện khác, thành phần không có cực là chất đàn hồi dẻo nhiệt có các phân đoạn mềm được tạo ra sử dụng chất phản ứng đã được perfluor hóa hoặc các chất phản ứng không có cực khác. Cụ thể, chất đàn hồi dẻo nhiệt là nhựa đàn hồi polyuretan dẻo nhiệt, chất đàn hồi polyurea dẻo nhiệt, chất đàn hồi polyester dẻo nhiệt, hoặc chất đàn hồi polyamit dẻo nhiệt có polyester phân đoạn có đơn vị monome được perfluor hóa hoặc có phân đoạn không có cực được hợp nhất bằng cách đồng trùng hợp của diol polymer không có cực hoặc điaxit polymer không có cực có khối lượng phân tử trung bình số là khoảng 500 tới khoảng 5000.

Các phân đoạn polyester có các đơn vị monome được perfluor hóa có thể được tạo ra sử dụng ít nhất là một được perfluor hóa dicarboxylic axit hoặc dẫn xuất có thể polymer hóa được của dicarboxylic axit được perfluor hóa (ví dụ, anhydrit carboxylic axit, methyl este, hoặc clorua hoặc florua của axit dicarboxylic) hoặc ít nhất là một diol được perfluor hóa. Một lượng nhỏ các axit hoặc rượu carboxylic ba chức hoặc đa chức, hoặc được flo hóa hoặc không được flo hóa, có thể được chứa để tạo ra các polyesterflo được phân nhánh. Các ví dụ thích hợp không hạn chế của các axit dicarboxylic được perfluor hóa có axit perfluorosuxinic, axit perfluoroglutaric, axit perfluoroadipic, axit perfluoro-3,6-đioxaoctan-1,8-đioic, axit perfluorosuberic, axit perfluoro-3,6,9-trioxaundecan-1,11-đioic, axit perfluoroazelaic, axit perfluorosebacic, axit perfluorododecandioic, và các tổ hợp và các dẫn xuất có thể polymer hóa được của chúng. Để làm các dẫn xuất, các anhydrit như anhydrit perfluorosuxinic và anhydrit perfluoroglutaric có thể được đề cập tới. Các ví dụ thích hợp không hạn chế của các diol được perfluor hóa có 1H,1H,4H,4H-perfluoro-1,4-butandiol, 1H,1H,5H,6H-perfluoro-1,5-pentandiol, 1H,1H,6H,6H-perfluoro-1,6-hexandiol, trietylen glycol được flo hóa, tetraetylen glycol được flo hóa, 1H,1H,8H,8H-perfluoro-1, 8-octandiol, 1H,1H,9H,9H-perfluoro-1,9-nonandiol, 1H,1H,1OH,1OH-perfluoro-1, 10-decandiol,

1H,1H,12H,12H-perfluoro-1,12-đodecandiol, và các tổ hợp của các chất này. Các dicarboxylic axit và các anhydrit và các diol này là có sẵn từ Exfluor Research Corporation, Round Rock, TX.

Axit hoặc các axit dicarboxylic được perflo hóa hoặc các diol được perflo hóa hoặc cả hai có thể được đồng polyme hóa với một hoặc nhiều chất trong các chất phản ứng axit và diol dicarboxylic không được perflo hóa hiện đã được đề cập tới là hữu dụng trong việc tạo ra các phân đoạn mềm polyeste cho các nhựa đàn hồi polyuretan dẻo nhiệt, các nhựa đàn hồi polyure dẻo nhiệt, các nhựa đàn hồi polyeste dẻo nhiệt và các nhựa đàn hồi polyamit dẻo nhiệt. Các chất phản ứng đã được perflo hóa có thể từ khoảng 0,01% tới khoảng 100% theo khối lượng hoặc từ khoảng 0,01% tới khoảng 50% theo khối lượng hoặc từ khoảng 0,01% tới khoảng 10% theo khối lượng của các chất phản ứng được sử dụng trong việc tạo thành polyeste với các đơn vị monome được perflo hóa.

Polyeste có các đơn vị monome được perflo hóa sau đó được sử dụng trong việc polyme hóa nhựa đàn hồi polyuretan dẻo nhiệt, chất đàn hồi polyurea dẻo nhiệt, các nhựa đàn hồi polyeste dẻo nhiệt, và chất đàn hồi polyamit dẻo nhiệt cùng với chất bất kỳ trong các chất phản ứng khác hiện đã được mô tả để tạo ra các chất đàn hồi này, có các polyeste khác, thẳng hoặc phân nhánh, không được perflo hóa có các chất được tổng hợp bởi việc polyme hóa mở vòng của các lacton như polycaprolacton. Polyeste có các đơn vị monome được perflo hóa là tốt hơn nếu từ khoảng 0,01 tới khoảng 100 phần trăm theo khối lượng hoặc từ khoảng 0,01 tới khoảng 50 phần trăm theo khối lượng hoặc từ khoảng 0,01 tới khoảng 10 phần trăm theo khối lượng dựa trên khối lượng tổng cộng của các chất phản ứng chất đàn hồi để tạo thành chất đàn hồi dẻo nhiệt bao gồm các phân đoạn mềm với các đơn vị monome được perflo hóa.

Chất đàn hồi dẻo nhiệt bao gồm các phân đoạn mềm với các đơn vị monome được perflo hóa có thể chỉ là chất đàn hồi dẻo nhiệt được sử dụng trong việc làm cho vật phẩm được tạo bọt trong quy trình, hoặc nó có thể được kết hợp, ví dụ bằng cách trộn lẫn nóng chảy, với một hoặc nhiều chất đàn hồi dẻo nhiệt không được perflo hóa trước hoặc trong quy trình theo việc tạo thành vật phẩm cần được tạo bọt (ví dụ, được trộn nóng chảy trong thiết bị đùn trong quy trình theo việc tạo thành các viên của chất đàn hồi dẻo nhiệt). Cụ thể, nhựa đàn hồi polyuretan dẻo nhiệt chứa phân đoạn được

perflo hóa có thể được trộn lẫn với nhựa đàn hồi polyuretan dẻo nhiệt chứa phân đoạn không được perflo hóa; chất đàn hồi polyurea dẻo nhiệt chứa phân đoạn được perflo hóa có thể được trộn lẫn với chất đàn hồi polyurea dẻo nhiệt chứa phân đoạn không được perflo hóa; chất đàn hồi polyeste dẻo nhiệt chứa phân đoạn được perflo hóa có thể được trộn lẫn với chất đàn hồi polyeste dẻo nhiệt chứa phân đoạn không được perflo hóa; và chất đàn hồi polyamit dẻo nhiệt chứa phân đoạn được perflo hóa có thể được trộn lẫn với chất đàn hồi polyamit dẻo nhiệt chứa phân đoạn không được perflo hóa. Chất đàn hồi dẻo nhiệt chứa phân đoạn được perflo hóa có thể từ khoảng 1 tới khoảng 100 phần trăm theo khối lượng hoặc từ khoảng 1 tới khoảng 20 phần trăm theo khối lượng hoặc từ khoảng 1 tới khoảng 10 phần trăm theo khối lượng dựa trên khối lượng tổng cộng của chất đàn hồi dẻo nhiệt trong vật phẩm.

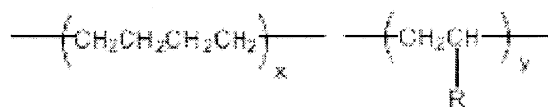
Theo phương án thực hiện khác nữa, thành phần không có cực là chất đàn hồi dẻo nhiệt có các phân đoạn mềm tạo ra các phân đoạn không phân cực được hợp nhất bằng cách đồng trùng hợp của diol polyme không có cực hoặc điaxit polyme không có cực có khối lượng phân tử trung bình số là khoảng 500 tới khoảng 5000. Polyeste không có cực có thể là thẳng hoặc được phân nhánh.

Một ví dụ thích hợp của phân đoạn không có cực này là polyol polyolefin được làm bão hòa hoặc về cơ bản là được làm bão hòa. Polyol polyolefin được sử dụng để tạo ra các phân đoạn không phân cực, tốt hơn nếu có khối lượng phân tử trung bình số từ khoảng 1000 lên tới khoảng 5000, tốt hơn nữa nếu từ khoảng 1000 lên tới khoảng 3500, và còn tốt hơn nữa nếu từ khoảng 1500 lên tới khoảng 3500.

Polyol polyme olefin nhóm chức hydroxyl có thể được tạo ra bằng cách hydro hóa của polyme polydien được polyhydroxylat hóa. Các polyme polydien được polyhydroxylat hóa có thể được tạo ra bằng cách polyme hóa anion của các monome như isopren hoặc butadien và bao kín sản phẩm polyme hóa với alkylen oxit và metanol, như được mô tả trong các bằng sáng chế Hoa Kỳ số 5,486,570, 5,376,745, 4,039,593, và phát hành lại 27,145, mỗi bằng trong số chúng được hợp nhất ở đây bằng cách viện dẫn. Polyme polydien được polyhydroxylat hóa, về cơ bản được làm bão hòa bằng cách hydro hóa của các liên kết đôi là ít nhất là 90 phần trăm, tốt hơn nếu ít nhất là 95% và còn tốt hơn nữa nếu về cơ bản là 100% để tạo thành polyol

polyme olefin nhóm chức hydroxyl. Đương lượng hydroxyl của polyol polyme olefin nhóm chức hydroxyl được làm bão hòa có thể từ khoảng 500 tới khoảng 20,000.

Theo một phương án thực hiện được ưu tiên, polyol polyme olefin nhóm chức hydroxyl có thể được biểu diễn bởi công thức:



trong đó R có thể hydro hoặc alkyl từ một tới khoảng 4 nguyên tử cacbon, tốt hơn nếu hydro hoặc alkyl từ một tới hai nguyên tử cacbon; và trong đó, x và y thể hiện các phần trăm mol của các đơn vị monome được chỉ thị trong polyol polyme olefin, tổng của x và y là 100 phần trăm mol. Theo phương án thực hiện được ưu tiên, R là hydro hoặc etyl, và x là tốt hơn nếu từ khoảng 60 phần trăm mol tới khoảng 95 phần trăm mol, tốt hơn nữa nếu từ khoảng 75 phần trăm mol tới khoảng 90 phần trăm mol.

Tốt hơn nếu polyol polyme olefin nhóm chức hydroxyl là copolyme được hydro hóa nhóm chức hydroxyl của butadien với etylen, propylen, 1,2 buten, và các tổ hợp của chúng. Các polyme olefin có thể có khối lượng phân tử trung bình số tốt hơn nếu từ khoảng 1000 tới khoảng 10000, tốt hơn nữa nếu từ khoảng 1000 tới khoảng 5000, còn tốt hơn nữa nếu từ khoảng 1000 lên tới khoảng 3500, và còn tốt hơn nữa nếu từ khoảng 1500 lên tới khoảng 3500. Tốt hơn nếu, polyol polyme olefin nhóm chức hydroxyl có từ khoảng 0,7 tới khoảng 10 nhóm hydroxyl tính trung bình cho mỗi phân tử, tốt hơn nữa nếu từ khoảng 1,7 tới khoảng 2,2 nhóm hydroxyl tính trung bình cho mỗi phân tử, và còn tốt hơn nữa nếu khoảng 2 nhóm hydroxyl tính trung bình cho mỗi phân tử. Tốt hơn nếu polyol polyme olefin nhóm chức hydroxyl có các nhóm hydroxyl cuối và đương lượng hydroxyl từ khoảng 1000 tới khoảng 3000. Các vật liệu này có thể có chỉ số đa phân tán thấp hơn khoảng 1,2, cụ thể là khoảng 1,1 hoặc nhỏ hơn.

Tốt hơn nếu polyol polyme olefin nhóm chức hydroxyl là poly(etylen/butylen) polyol khối lượng phân tử thấp có hai nhóm hydroxyl. Theo phương án thực hiện được ưu tiên khác, polyol polyme olefin nhóm chức hydroxyl là polybutadien được hydro hóa. Trong việc tạo thành polybutadien polyol được hydro hóa, một phần của butadien monome có thể phản ứng đầu nối với đuôi và một phần có thể phản ứng bởi việc polyme hóa bổ sung 1,2 để tạo ra mạch chính cacbon-cacbon có các nhóm etyl không

hoàn chỉnh từ việc polyme hóa. Các lượng tương đối của các thành phần thêm vào 1,4 và 1,2 có thể có thay đổi lớn, với từ khoảng 5% tới khoảng 95% của monome phản ứng đầu nối với đuôi. Tốt hơn nữa, từ khoảng 75 tới khoảng 95% của monome phản ứng đầu nối với đuôi. Trong các polyol polyolefin được hydro hóa được ưu tiên, là các chất sẵn có dưới nhãn hiệu POLYTAIL™ từ Mitsubishi Chemical Corporation, Specialty Chemicals Dept., Performance Products Div. Tokyo, Japan, có POLYTAIL™ H.

Các ví dụ thích hợp khác của phân đoạn không có cực này là các polyol polyeste được tạo thành bởi việc ngưng tụ các điol và các điaxit carboxylic mạch dài (ít nhất sáu cacbon, tốt hơn nếu ít nhất là 8 cacbon). Các polyol polyeste không có cực này có thể được đồng polyme hóa để tạo ra các nhựa đàn hồi polyuretan dẻo nhiệt, các nhựa đàn hồi polyure dẻo nhiệt, và các nhựa đàn hồi polyamit dẻo nhiệt, với các phân đoạn không phân cực.

Polyol hoặc polyol polyeste không có cực này có thể từ khoảng 25 tới khoảng 75 phần trăm theo khối lượng hoặc từ khoảng 33 tới khoảng 65 phần trăm theo khối lượng, dựa trên khối lượng tổng cộng của các chất phản ứng chất đàn hồi để tạo thành chất đàn hồi dẻo nhiệt bao gồm các phân đoạn không phân cực mềm.

Chất đàn hồi dẻo nhiệt có các phân đoạn mềm được tạo ra với các phân đoạn không phân cực được hợp nhất bằng cách đồng trùng hợp của điol polyme không có cực hoặc điaxit polyme không có cực có khối lượng phân tử trung bình số là khoảng 500 tới khoảng 5000 có thể được sử dụng khi chỉ có chất đàn hồi dẻo nhiệt trong vật phẩm hoặc trong hỗn hợp với các chất đàn hồi dẻo nhiệt khác. Chất đàn hồi dẻo nhiệt có các phân đoạn mềm được tạo ra với các phân đoạn không phân cực có thể từ khoảng 10 tới khoảng 100 phần trăm theo khối lượng hoặc từ khoảng 50 tới khoảng 100 phần trăm theo khối lượng hoặc từ khoảng 70 tới khoảng 100 phần trăm theo khối lượng, dựa trên khối lượng tổng cộng của chất đàn hồi dẻo nhiệt trong vật phẩm.

Các chất đàn hồi dẻo nhiệt có thể được tạo thành viên, mẫu nhỏ hạt, hình trụ, hình obloid kéo dài, khối lập phương, các khối cầu, các hình kim tự tháp, băng, dải, dây, lớp mỏng, nhánh dây, hoặc sợi bởi các phương pháp đã biết, như đùn qua khuôn được tạo hình một cách thích hợp, làm nguội, và cắt, hoặc các phương pháp tạo hình thông thường khác như đúc ép, đúc khuôn, tạo hình nhiệt, đúc phun, đúc thổi, hoặc

đúc ép truyền. Vật phẩm bất kỳ được tạo ra bởi quy trình bất kỳ trong các quy trình này, hoặc tùy chọn được xử lý sau hoặc được đưa vào hàn RF siêu âm hoặc hàn nhiệt trước khi được tạo bột trong quy trình tạo bột đã được bộc lộ. Theo các phương án thực hiện khác nhau, vật phẩm là phôi tạo hình trước. Vật phẩm cũng có thể là băng, nhánh dây, sợi, hoặc vật phẩm khác tương đối dài khi so sánh với các kích thước khác của nó, có thể được đặt trước khi được ngâm với chất lưu siêu tới hạn, sau đó được tạo bột.

Vác vật phẩm chất đàn hồi dẻo nhiệt có hình dạng mong muốn được ngâm, tốt hơn nếu để bão hòa, với chất lưu siêu tới hạn, trong nhiều phương án thực hiện tốt hơn nếu là cacbon đioxit siêu tới hạn.

Các ví dụ không hạn chế của các hợp chất thích hợp có thể được sử dụng như là chất lưu siêu tới hạn có cacbon đioxit (nhiệt độ tới hạn $31,1^{\circ}\text{C}$, áp suất tới hạn $7,38\text{ MPa}$), nitơ oxit (nhiệt độ tới hạn $36,5^{\circ}\text{C}$, áp suất tới hạn $7,24\text{ MPa}$), etan (nhiệt độ tới hạn $32,3^{\circ}\text{C}$, áp suất tới hạn $4,88\text{ MPa}$), etylen (nhiệt độ tới hạn $9,3^{\circ}\text{C}$, áp suất tới hạn $5,12\text{ MPa}$), nitơ (nhiệt độ tới hạn -147°C , áp suất tới hạn $3,39\text{ MPa}$), và oxi (nhiệt độ tới hạn $-118,6^{\circ}\text{C}$, áp suất tới hạn $5,08\text{ MPa}$).

Cacbon đioxit thường được sử dụng như là chất lưu siêu tới hạn trong các quy trình khác. Chất lưu cacbon đioxit siêu tới hạn có thể được tạo ra tương thích hơn với các chất đàn hồi dẻo nhiệt có cực (đặc biệt là polyuretan, polyurea dẻo nhiệt, và các chất đàn hồi polyamit) bằng cách trộn nó với chất lưu có cực như metanol, etanol, propanol, hoặc isopropanol. Chất lưu có cực được sử dụng nên có thông số độ hòa tan Hildebrand bằng với hoặc lớn hơn $9\text{ MPa}^{-1/2}$. Việc tăng của tỷ lượng theo trọng lượng của chất lưu có cực làm tăng lượng cacbon đioxit hấp thu, nhưng chất lưu có cực cũng hấp thu, và tại một số điểm có sự chuyển dịch từ lượng hấp thu tối đa của cacbon đioxit siêu tới hạn tới lượng tăng của tác nhân tạo bột chất lưu không có cực được hấp thu bởi vật phẩm chất đàn hồi dẻo nhiệt. Theo các phương án thực hiện cụ thể, từ khoảng $0,1\%$ mol tới khoảng 7% mol của chất lưu có cực được chứa trong chất lưu siêu tới hạn, dựa trên tổng chất lưu, đặc biệt khi được sử dụng để ngâm polyuretan đàn hồi, chất đàn hồi polyurea, hoặc chất đàn hồi polyamit.

Các chất lưu siêu tới hạn có thể được sử dụng kết hợp. Trong một số trường hợp, nitơ siêu tới hạn có thể được sử dụng làm tác nhân tạo hạt với phần trăm khối lượng

nhỏ cùng với cacbon đioxit siêu tới hạn hoặc chất lưu siêu tới hạn khác hoạt động như là chất tạo bọt. Các hạt được tạo kích cỡ nanô như các sét nanô, muối than, các kết tinh, các polyme không trộn lẫn được, và các tinh thể vô cơ như các muối có thể được chứa để làm các tác nhân tạo hạt.

Các vật phẩm được đặt trong bể chứa có thể chịu được áp suất cao. Bể chứa được đóng và CO₂ hoặc loại khác của tác nhân tạo bọt sẽ được đưa vào. Nhiệt độ và áp suất bể chứa được duy trì bên trên nhiệt độ tới hạn và áp suất của tác nhân tạo bọt. Khi vật phẩm được làm bão hòa với tác nhân tạo bọt, bể chứa được giảm áp một cách nhanh chóng (quy trình giảm áp có thể kéo dài đến một phút hoặc khoảng vậy). Vật phẩm sau đó được loại bỏ khỏi bể chứa và được gia nhiệt để tạo ra phần được tạo bọt. Khi đồng dung môi được sử dụng, nó có thể được đưa vào cùng với CO₂ hoặc được thêm vào bể chứa với vật phẩm trước khi bể chứa được đóng.

Vật phẩm dẻo nhiệt được thấm trong chất lưu siêu tới hạn dưới các điều kiện - nhiệt độ và áp suất - và trong một khoảng thời gian để cho phép nó lấy một lượng chất lưu siêu tới hạn mong muốn.

Theo các phương án thực hiện khác nhau, vật phẩm dẻo nhiệt được thấm dưới các điều kiện làm cho nó trở nên được làm bão hòa với chất lưu siêu tới hạn. Vật phẩm là sau đó được loại bỏ khỏi buồng và ngay lập tức hoặc được gia nhiệt tới nhiệt độ trong môi trường với các đặc tính nhiệt thích hợp để việc tạo bọt xuất hiện hoặc được phơi ra trước các sóng cực ngắn hoặc bức xạ hồng ngoại trong đường ống hoặc lò để làm cho việc tạo bọt xuất hiện. Trong việc gia nhiệt bằng vi sóng, vật liệu được phơi ra trước sóng điện từ làm cho các phân tử trong vật liệu dao động, nhờ đó tạo ra nhiệt. Hệ thống có thể được thiết kế để làm việc theo mẻ hoặc quy trình liên tục. Trong quy trình theo mẻ, các vật phẩm được làm bão hòa với chất lưu siêu tới hạn được đặt trong lò vi sóng hoặc thiết bị được trang bị với đèn IR hoặc các đèn IR. Tốt hơn nếu các vật phẩm được quay hoặc được khuấy, khi kích cỡ của chúng là đủ nhỏ, để đảm bảo việc gia nhiệt nhanh và đồng đều. Khi việc tạo bọt hoàn thành, các vật phẩm được loại bỏ khỏi hệ thống. Việc gia nhiệt cũng có thể được thực hiện trong quy trình liên tục. Các vật phẩm được đặt trên bề mặt phẳng như băng chuyền dịch chuyển chúng qua đường ống hoặc qua ống. Hệ thống được thiết kế sao cho các thành phần gia nhiệt (đèn IR hoặc bộ phận phát vi sóng) có thể tác dụng năng lượng để đạt được việc gia nhiệt đồng đều

nhanh. Thời gian gia nhiệt được điều khiển bởi tốc độ mà nhờ đó các vật phẩm dịch chuyển qua đường ống hoặc ống.

Nước là một môi trường thích hợp trong đó việc tạo bọt dễ dàng xuất hiện tại nhiệt độ thích hợp do nước có nhiệt dung và tốc độ truyền nhiệt cao. Theo các phương án thực hiện được ưu tiên, vật phẩm chất đàn hồi dẻo nhiệt được ngâm hoặc được làm bão hòa với chất lưu siêu tới hạn được nhấn chìm trong nước là ở nhiệt độ cao hơn ít nhất là khoảng 80° và, tốt hơn nữa, ít nhất là cao hơn khoảng 100° so với nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh T_g của nhựa đàn hồi (phân đoạn mềm) nhưng thấp hơn nhiệt độ nóng chảy T_m của nhựa đàn hồi (phân đoạn rắn).

Các môi trường thích hợp khác là hơi nước hoặc không khí nóng được tạo áp suất.

Thời gian, nhiệt độ, và áp suất trong bước solvat vật phẩm chất đàn hồi dẻo nhiệt với chất lưu siêu tới hạn và tốc độ giảm áp hóa, nhiệt độ, và môi trường trong bước tạo bọt tất cả đều ảnh hưởng tới mức độ tạo bọt đạt được. Nói chung, vật phẩm đặc hơn cần phải được giữ trong chất lưu siêu tới hạn trong thời gian dài hơn để trở nên được làm bão hòa với chất lưu siêu tới hạn. Vật phẩm được tạo bọt có thể được ủ tại nhiệt độ được nâng lên sau quy trình tạo bọt. Dù không muốn bị bó buộc bởi lý thuyết nhưng có thể thấy rằng việc ủ vật phẩm có thể cho phép tách pha của các chất đàn hồi được đặt dưới sức căng, ví dụ khuôn, và ứng suất, một phần áp suất bên ngoài để điều hòa sự cân bằng áp suất nội ngay sau khi tạo bọt nhanh. Việc làm nguội dưới các lực được làm cân bằng cho phép độ cứng được tăng để duy trì hình dạng tại nhiệt độ phòng và áp suất khí quyển.

Vật phẩm có thể được ủ ở nhiệt độ từ trên nhiệt độ môi trường đến ngay dưới nhiệt độ nóng chảy T_m của chất đàn hồi dẻo nhiệt (có thể xác định bởi các phương pháp nhiệt thích hợp thông thường, trong đó phân tích nhiệt quét vi sai (differential scanning calorimetry - DSC) có thể được sử dụng) cho thời gian đủ để làm ổn định bọt.

Theo các phương án thực hiện khác nhau, các vật phẩm được tạo bọt được tạo ra bởi phương pháp được bộc lộ còn được đúc hoặc được tạo hình. Theo một phương pháp, các vật phẩm được tạo bọt là các mẫu nhỏ, các viên, các hạt, hoặc các dạng có kích thước tương đối nhỏ tương tự, trong phần sau sẽ được đề cập chung như là 'các

viên' khuôn được điền với các viên được tạo bọt và các viên được đúc tại nhiệt độ thích hợp thành vật phẩm được tạo hình. Vật phẩm được tạo hình có thể có các kích thước bất kỳ. Ví dụ, vật phẩm được đúc có thể được định cỡ làm phần đệm hoặc thành phần đệm có thể có trong vật phẩm giấy dếp, ví dụ một phần của phần trên của giấy dếp, như thành phần bọt trong cổ hoặc lưỡi, như đế trong, làm đế đệm hoặc một phần của đế đệm, hoặc đế ngoài hoặc một phần của đế ngoài; phần đệm tạo bọt trong các tấm ốp chân, các tấm đệm vai, các bộ phận bảo vệ ngực, các mặt nạ, các mũ bảo hiểm hoặc đồ đội đầu khác, các bộ phận bảo vệ đầu gối, và trang thiết bị bảo vệ khác; thành phần được đặt trong vật phẩm là quần áo giữa các lớp vải; trong quần áo, trong đồ bảo vệ như các mũ bảo hiểm, các bộ phận bảo vệ ngực, và các tấm đệm vai, hoặc có thể được sử dụng cho các ứng dụng đệm đã biết khác để bảo vệ hoặc tạo sự dễ chịu, đặc biệt là trong các ứng dụng mà khối lượng của phần đệm được quan tâm; hoặc trong đồ nội thất hoặc trong các ghế, ví dụ các ghế xe đạp.

Theo một phương án thực hiện, vật phẩm được tạo bọt, như đế đệm cho giấy dếp, được tạo thành bằng cách đặt lượng mong muốn của các viên được tạo bọt polyuretan dẻo nhiệt trong khuôn nén ở dạng của vật phẩm và khuôn được đem tới nhiệt độ đỉnh là từ khoảng 100°C tới khoảng 180°C qua khoảng thời gian từ khoảng 300 giây tới khoảng 1500 giây, sau đó được làm nguội tới từ khoảng 5°C tới khoảng 80°C qua khoảng thời gian từ khoảng 300 giây tới khoảng 1500 giây nằm trong khoảng 30 giây sau khi đạt được nhiệt độ đỉnh. Theo các phương án thực hiện khác nhau, các viên bọt polyuretan dẻo nhiệt có thể tốt hơn nếu dạng chung là hình cầu hoặc elipsoit. Trong trường hợp của các viên không phải là hình cầu, ví dụ các mẫu nhỏ elipsoit, đường kính chính lớn nhất là mặt cắt được cắt vuông góc với trục chính (dài nhất) của hình elipsoit. Các viên bọt có thể tốt hơn nếu có đường kính là từ khoảng 0,5mm tới khoảng 1,5cm. Các viên elipsoit có thể có chiều dài từ khoảng 2mm tới khoảng 20mm và đường kính từ khoảng 1 tới khoảng 20mm. Mỗi viên riêng biệt có thể, ví dụ, có khối lượng từ khoảng 20mg tới khoảng 45mg. Các viên bọt có thể có khối lượng riêng từ khoảng 0,01g/cm³ tới khoảng 0,3g/cm³ và vật phẩm được đúc có thể có khối lượng riêng từ khoảng 0,1g/cm³ tới khoảng 0,45g/cm³.

Lượng mong muốn của các viên bọt polyuretan dẻo nhiệt được đặt trong khuôn nén. Các viên được tạo bọt có thể được đặt trong khuôn khi cả khuôn và các viên được

tạo bọt là ở nhiệt độ bên dưới khoảng 80°C. Tốt hơn nếu, các nhiệt độ của khuôn và của các mẫu nhỏ được tạo bọt là cả nhiệt độ xung quanh (khoảng 5-27°C), mặc dù, như đã được đề cập, các nhiệt độ của từng phần có thể cao hơn, có thể lên tới 80°C.

Các viên bọt có thể được phủ với chất kết dính trước khi được đặt trong khuôn. Các chất kết dính thích hợp bao gồm W-104, W-105, W-01, W-01S và SW07 từ Henkel. Các chất kết dính khác như WA-1C và WPI-116K từ Han Young Industry Company cũng có thể được sử dụng. Nói chung, các chất kết dính này có thể được phun lên trên các viên được tạo bọt hoặc theo cách khác, được phủ lên trên các viên được tạo bọt.

Khuôn được đưa tới nhiệt độ đỉnh là trong giới hạn lên tới khoảng 110°C. Qua khoảng thời gian từ khoảng 300 giây tới khoảng 1500 giây. Nói chung, thời gian dài hơn có thể được sử dụng để gia nhiệt phần dày hơn để đúc phần. Do đó, phần dày hơn có thể được đưa tới nhiệt độ đúc đỉnh qua khoảng thời gian dài hơn khi so sánh với thời gian mà trong đó phần mỏng hơn được đem tới nhiệt độ đúc đỉnh. Theo các phương án thực hiện khác nhau, khuôn được đem tới nhiệt độ đỉnh qua khoảng thời gian từ khoảng 300 giây tới khoảng 1200 giây hoặc từ khoảng 300 giây tới khoảng 900 giây. Độ dày lớp da mong muốn có thể đạt được bằng việc chọn của nhiệt độ gia nhiệt tối đa nằm trong giới hạn nhiệt độ. Độ dày lớp da có thể được chọn để thay đổi việc đệm và cảm nhận của đế đệm được đúc như được sử dụng trong vật phẩm giấy dếp. Độ dày lớp da trên mẫu nhỏ có thể khoảng 10 micromet. Độ dày lớp da trên phần được đúc có thể ít nhất là khoảng 20 micromet. Theo các phương án thực hiện khác nhau, nhiệt độ đỉnh được chọn để tạo ra độ dày lớp da từ khoảng 10 micromet tới khoảng 200 micromet.

Khuôn là sau đó được làm nguội tới nhiệt độ từ khoảng 5°C tới khoảng 80°C, qua khoảng thời gian từ khoảng 300 giây tới khoảng 1500 giây. Việc làm nguội thường được thực hiện bằng cách dịch chuyển khuôn về phía lạnh của bộ phận ép đúc nén giữa hai tấm lạnh. Nói chung, thời gian dài hơn có thể được sử dụng để làm nguội phần dày hơn.

Theo cách phương án thực hiện khác, các viên được tạo bọt được đúc với ma trận vật liệu của chất đàn hồi dẻo nhiệt không được tạo bọt, có thể có chất tạo bọt sao cho nó được tạo bọt trong suốt quá trình đúc.

Vật phẩm được đúc có thể được sử dụng như là phần cài vào trong quá trình đúc khác, như trong quá trình tạo hình nhiệt.

Phần mô tả nêu trên của các phương án thực hiện được tạo ra nhằm mục đích minh họa và mô tả. Nó không nhằm mục đích làm hạn chế hoặc giới hạn sáng chế. Các thành phần hoặc các đặc điểm riêng rẽ của phương án thực hiện cụ thể nói chung là không bị hạn chế vào phương án thực hiện cụ thể này, nhưng có thể được sử dụng theo cách phương án thực hiện khác và có thể được kết hợp theo các cách khác, thậm chí dù không được thể hiện hoặc được mô tả một cách cụ thể. Các biến thể này cũng thuộc về sáng chế.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp tạo bột cho vật phẩm chứa chất đàn hồi dẻo nhiệt, phương pháp này bao gồm các bước:

ngâm vật phẩm với chất lưu siêu tới hạn;

lấy vật phẩm ra từ chất lưu siêu tới hạn và hoặc là

(i) nhúng vật phẩm trong chất lưu được gia nhiệt hoặc

(ii) chiếu xạ vật phẩm bằng bức xạ hồng ngoại hoặc vi sóng

để tạo thành vật phẩm được tạo bột,

trong đó vật phẩm chứa thành phần không có cực được chọn từ nhóm gồm:

(a) 0,1% đến 10% theo khối lượng là flopolyme, hoặc hợp chất flo chứa trong chất đàn hồi dẻo nhiệt;

(b) chất đàn hồi dẻo nhiệt có các phân đoạn mềm được tạo ra bằng cách sử dụng chất phản ứng được perflo hóa, và

(c) chất đàn hồi dẻo nhiệt có các phân đoạn mềm được hợp nhất bằng cách đồng trùng hợp với polyol polyolefin bão hòa có khối lượng phân tử trung bình số từ 1000 đến 5000.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó thành phần không có cực là flopolyme với các nguyên tử flo được liên kết với các nguyên tử cacbon và không có các nguyên tử hydro được liên kết với các nguyên tử cacbon và flopolyme được hợp nhất bằng cách trộn nóng chảy với chất đàn hồi dẻo nhiệt.

3. Phương pháp theo điểm 1, trong đó thành phần không có cực là flopolyme và flopolyme được trộn với chất phản ứng được polyme hóa để tạo thành chất đàn hồi dẻo nhiệt.

4. Phương pháp theo điểm 1, trong đó vật phẩm chứa chất đàn hồi dẻo nhiệt có các phân đoạn mềm được tạo ra bằng cách sử dụng chất phản ứng được perflo hóa.

5. Phương pháp theo điểm 4, trong đó vật phẩm còn chứa chất đàn hồi dẻo nhiệt không được perflo hóa.

6. Phương pháp theo điểm 1, trong đó chất đàn hồi dẻo nhiệt chứa nhựa đàn hồi

polyuretan dẻo nhiệt.

7. Phương pháp theo điểm 1, trong đó vật phẩm có dạng viên, mẫu nhỏ, hạt, băng, dải, dây, lớp mỏng, nhánh, hoặc sợi.

8. Phương pháp theo điểm 1, trong đó vật phẩm được làm bão hòa bằng chất lưu siêu tới hạn.

9. Phương pháp theo điểm 1, trong đó chất lưu siêu tới hạn chứa cacbon đioxit.

10. Phương pháp theo điểm 1, trong đó chất lưu siêu tới hạn chứa chất lưu có cực có thông số độ hòa tan Hildebrand bằng hoặc lớn hơn $9\text{MPa}^{-1/2}$.

11. Phương pháp theo điểm 1, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước ủ vật phẩm được tạo bột ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ nóng chảy T_m của chất đàn hồi

12. Phương pháp theo điểm 1, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước đúc vật phẩm được tạo bột.

13. Phương pháp theo điểm 12, trong đó vật phẩm được tạo bột là viên, mẫu nhỏ hoặc hạt và trong đó nhiều vật phẩm được đúc cùng với nhau.

14. Phương pháp theo điểm 13, trong đó nhiều vật phẩm được đúc cùng với nhau để tạo thành đế đệm.

15. Phương pháp theo điểm 1, trong đó chất đàn hồi dẻo nhiệt theo lựa chọn b) hoặc lựa chọn c) có các phân đoạn mềm là nhựa đàn hồi polyuretan dẻo nhiệt, nhựa đàn hồi polyurethane dẻo nhiệt, nhựa đàn hồi polyeste dẻo nhiệt, hoặc nhựa đàn hồi polyamit dẻo nhiệt.