



(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)



1-0029375

(51)⁷ C08G 69/40; B32B 27/08; C09J 5/00; (13) B
C08L 53/00; C08L 77/06; A43B 13/12;
C08G 69/44

(21) 1-2016-02311

(22) 24/06/2016

(30) 15 56000 26/06/2015 FR

(45) 25/09/2021 402

(43) 25/01/2017 346A

(73) Arkema France (FR)

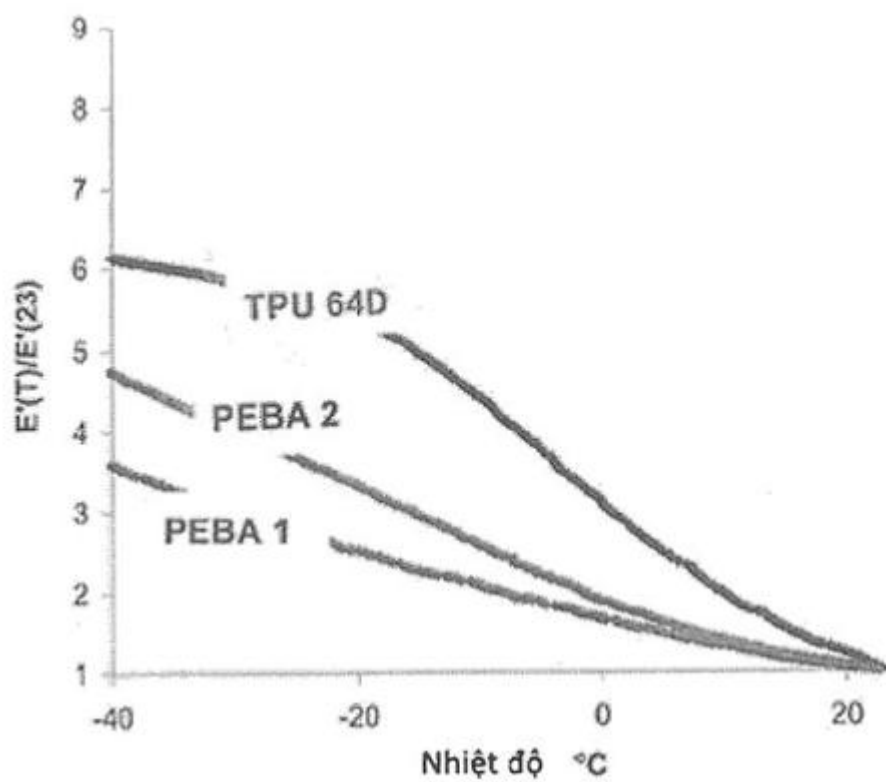
420, rue d'Estienne d'Orves, F-92700 Colombes, France

(72) EUSTACHE, René-Paul (FR); SABARD, Mathieu (FR); DEYRAIL, Yves (FR);
PINEAU, Quentin (FR); TURAN-ALTUNTAS, Inci (FR); POUZET, Martin (FR);
YOSHITAKE, Atsushi (JP).

(74) Công ty Luật TNHH T&G (TGVN)

(54) VẬT PHẨM COMPOSIT TRÊN CƠ SỞ COPOLYME CHỨA CÁC KHỐI
POLYAMIT VÀ CÁC KHỐI POLYETE

(57) Sáng chế đề cập đến copolyme chứa các khối polyamit PA và các khối polyete PE, trong đó PA thuộc loại điamin.điaxit X.Y; X là số nguyên tử cacbon của điamin nằm trong khoảng từ 6 đến 14, và Y là số nguyên tử cacbon của điaxit nằm trong khoảng từ 6 đến 18. Sáng chế cũng đề cập đến chế phẩm trên cơ sở copolyme này, quy trình để gắn kết một cách trực tiếp các copolyme, và vật phẩm composit trên cơ sở copolyme này.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến copolyme mới chứa các khối polyamit PA và các khối polyete PE (được viết tắt là PEBA) mà đặc biệt thích hợp cho quá trình gắn kết một cách trực tiếp với nền trên cơ sở chất đàn hồi dẻo nhiệt (thermoplastic elastomer - được viết tắt là TPE), đặc biệt là gắn kết với uretan dẻo nhiệt (thermoplastic urethane - TPU).

Sáng chế cũng đề cập đến việc lắp ghép bằng cách gắn kết một cách trực tiếp một nền thứ nhất trên cơ sở PEBA theo sáng chế (C1) và nền thứ hai (C2), các nền này có thể có tính chất giống nhau hoặc khác nhau. Ngoài ra, sáng chế đề cập đến sản phẩm dạng lớp được tạo thành bằng cách lắp ghép các nền như vậy bằng cách gắn kết một cách trực tiếp.

Cụ thể, sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất sản phẩm dạng lớp như vậy. Tấm dạng lớp này là hữu hiệu để sử dụng trong ngành công nghiệp giày dép, cụ thể là để sản xuất đế giày và cụ thể hơn nữa là sản xuất đế giày thể thao.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Một trong những nhiệm vụ chính của giới chuyên môn trong công nghiệp sản xuất giày dép là kiểm soát tốt kỹ thuật gắn kết chặt chẽ được dự định để lắp ghép các vật liệu có tính chất hóa học khác nhau và đặc tính cơ học khác nhau. Việc đưa ra ý kiến như vậy của giới chuyên môn là đặc biệt quan trọng trong lĩnh vực giày thể thao, là lĩnh vực mà các vật liệu được sử dụng, đặc biệt là để sản xuất đế giày, thường là các vật liệu mới. Yêu cầu này được mở rộng bởi việc nghiên cứu ra cách thực hiện thường có liên quan đến giày thể thao.

Trong suốt thập kỷ vừa qua, các vật liệu trên cơ sở TPE, như vật liệu PEBA được Arkema bán với tên thương mại Pebax®, đã dần dần trở nên có uy tín đứng đầu trong lĩnh vực giày dép, đặc biệt là giày thể thao, do đặc tính cơ học của chúng và đặc biệt là đặc tính đàn hồi nổi bật của chúng. Cụ thể là, PEBA có thể được sử dụng một cách có lợi ở giày thể thao khi đế giày thuộc loại “bán cứng” (bóng đá, bóng chày, và

các loại tương tự) hoặc loại linh hoạt (chạy bộ), khiến cho có thể trực tiếp tạo ra đế bên trong (giảm xóc) và/hoặc đế bên ngoài (cứng, chịu mài mòn).

Việc lắp ghép TPE lên các TPE có cùng tính chất hoặc có các thành phần khác nhau đạt được bằng cách đúc hoặc ép đùn, có thể đặt các hợp phần này chồng lên nhau và cắt và sau đó liên kết nhờ chất bám dính và ép các hợp phần này lại, hoặc cũng có thể bằng cách gắn kết một cách trực tiếp các TPE này.

Thuật ngữ “quy trình gắn kết một cách trực tiếp” được hiểu có nghĩa là quy trình gắn kết mà không có sự tham gia của chất kết dính, cụ thể là sự tham gia của chất bám dính. So với quy trình liên kết nhờ chất bám dính thông thường bao gồm nhiều công đoạn phức tạp thường sử dụng các chất bám dính trên cơ sở dung môi hữu cơ, quy trình gắn kết một cách trực tiếp không gây ô nhiễm môi trường và có lợi cho hệ sinh thái hơn.

Cần lưu ý, ví dụ về quy trình gắn kết một cách trực tiếp, là: đúc theo khuôn rập lại, ép nóng, ghép đùn, định hình nhờ nhiệt, đúc phun hai vật liệu, đúc phun đồng thời và phương pháp gắn kết bất kỳ có thể có khác bằng cách sử dụng một hoặc nhiều phương pháp thông thường, như đúc phun, đúc ép đùn và/hoặc đúc thổi.

Sự cố kết như vậy giữa các vật liệu có thể được gây ra bởi các đặc tính gắn kết mà các polyme này có ở trạng thái nóng chảy. Ví dụ, tài liệu patent EP197845 mô tả quy trình lắp ghép các bề mặt bằng cách sử dụng vòng đệm PEBA và làm nóng chảy lớp bề mặt của nó. Tài liệu patent EP179700 mô tả chế phẩm gắn kết chứa PEBA và việc sử dụng nó làm chất gắn kết nhạy áp. Tài liệu patent EP0679119 mô tả vật thể hai lớp chứa a chất đàn hồi dẻo nhiệt đã được làm nhẹ thuộc loại polyeteamit mà bản thân nó bám chắc vào nhựa dẻo nhiệt không được làm nhẹ có thể được chọn từ polyeteamit, polyeteeste hoặc polyuretan.

Kỹ thuật đúc theo khuôn rập lại bao gồm phun chất lên trên một ống lót vào được đặt ở đáy của khuôn. Sự cố kết của hai vật liệu đạt được bởi sự nấu chảy nhờ nhiệt và các đặc tính tương thích của chất dùng để đúc theo khuôn rập lại và của ống lót. PEBA là đặc biệt thích hợp đối với kỹ thuật đúc theo khuôn rập lại này do chúng có

khoảng nhiệt độ hóa dẻo rộng, khiến cho nó có thể tối ưu hóa sự gắn kết của chất này và ống lót và tránh phải sử dụng chất gắn kết.

Không may là, mức gắn kết, được biểu thị bởi độ bền tróc, của các nền trên cơ sở TPE của các hệ thống đã biết thu được bằng cách gắn kết một cách trực tiếp lại không hề được tối ưu hóa. Vì vậy, với một số nền PEBA với độ cứng Shore D trung bình nằm trong khoảng từ 60 đến 65 (chẳng hạn Pebax® 6333), đạt được độ bền tróc yếu nhất là 3 kg/cm. Trên thực tế, các nhà sản xuất giày dép yêu cầu, đối với một số ứng dụng, độ bền tróc ít nhất bằng 5, tốt hơn là ít nhất bằng 8, thậm chí ít nhất là 10 kg/cm.

Vì vậy, mục đích của sáng chế là tạo ra PEBA có các đặc tính gắn kết một cách trực tiếp với nền TPE và cụ thể là với TPU được cải thiện.

Một mục tiêu khác của sáng chế là tạo ra sản phẩm dạng lớp chứa ít nhất một kết cấu trên cơ sở PEBA và đồng thời đưa ra quy trình sản xuất sản phẩm dạng lớp như vậy bằng cách gắn kết một cách trực tiếp, sản phẩm dạng lớp này có độ bền tróc lớn hơn 3 kg/cm, tốt hơn là ít nhất là 5 kg/cm, tốt hơn là ít nhất là 8 kg/cm, thậm chí ít nhất là 10 kg/cm, được xác định theo tiêu chuẩn ISO 11339.

Một mục tiêu khác nữa của sáng chế là nhằm gia tăng mức độ gắn kết giữa các vật liệu TPE mà không làm ảnh hưởng bất lợi đến các đặc tính cơ học của chúng.

Applicant Company đã phát triển một loại PEBA mới có khả năng gắn kết một cách trực tiếp với TPE tốt hơn rõ rệt so với các PEBA hiện có, với độ bền tróc lớn hơn 10 kg/cm, đồng thời vẫn giữ được các đặc tính cơ học tuyệt vời của chúng, như tính hoạt động tốt, tỷ trọng thấp và độ cứng khi nguội thấp.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế trước tiên đề cập đến copolyme mang các khối polyamit PA và các khối polyete PE, trong đó PA thuộc loại X.Y; X là số nguyên tử cacbon của điamin, nằm trong khoảng từ 4 đến 14, tốt hơn là từ 6 đến 14, và tốt hơn là từ 6 đến 12, và Y là số nguyên tử cacbon của điaxit, nằm trong khoảng từ 6 đến 18, tốt hơn là từ 6 đến 12 và tốt hơn là từ 10 đến 12.

Có lợi nếu X được chọn từ 6 hoặc 10, và Y được chọn từ 10 hoặc 12; tốt hơn là, PA X.Y là PA 6.10 hoặc PA 6.12, tốt hơn là PA 6.10.

Có lợi nếu PE được chọn từ PTMG, PPG, PO3G và/hoặc PEG và tốt hơn là được chọn từ PTMG, PPG và/hoặc PO3G.

Tốt hơn là, copolyme theo sáng chế được chọn từ PEBA PA6.10-PTMG hoặc PA6.12-PTMG, tốt hơn là PA6.10-PTMG.

Có lợi nếu, copolyme đã nêu chứa từ 51 đến 90% khối lượng, tốt hơn là từ 60 đến 90% khối lượng và tốt hơn là từ 65 đến 85% khối lượng khối polyamit và tương ứng từ 49 đến 10% khối lượng, tốt hơn là từ 40 đến 10% khối lượng và tốt hơn là từ 35 đến 15% khối lượng khối polyete, tính theo tổng khối lượng của copolyme. Theo một phương án được ưu tiên khác, copolyme đã nêu chứa từ 55 đến 65% khối lượng khối polyamit và từ 45 đến 35% khối lượng khối polyete, tính theo tổng khối lượng của copolyme.

Có lợi nếu, phân tử lượng trung bình số (M_n) của các khối PA nằm trong khoảng từ 500 đến 10000, tốt hơn là từ 1000 đến 10000, tốt hơn là từ 2000 đến 9000, tốt hơn là từ 2000 đến 6000, tốt hơn là từ 2000 đến 3000 và tốt hơn là từ 2500 đến 3000. Theo một phương án được ưu tiên khác, phân tử lượng trung bình số (M_n) của các khối PA nằm trong khoảng từ 800 đến 900.

Có lợi nếu, phân tử lượng trung bình số (M_n) của các khối PE nằm trong khoảng từ 400 đến 1000, tốt hơn là từ 500 đến 1000, tốt hơn là từ 600 đến 700, thậm chí tốt hơn là từ 600 đến 650.

Bản mô tả bộc lộ việc sử dụng PEBA trong quy trình gắn kết một cách trực tiếp giữa hai vật liệu TPE để làm gia tăng độ bền tróc giữa các vật liệu này, đặc trưng ở chỗ PEBA này là copolyme theo sáng chế được mô tả ở trên.

Cụ thể, một đối tượng của sáng chế là chế phẩm trên cơ sở copolyme theo sáng chế được mô tả ở trên, chế phẩm này được đặc trưng ở chỗ chứa:

- từ 51 đến 99,9% khối lượng copolyme đã nêu,

- từ 0,1 đến 49% khối lượng của ít nhất một hợp phần khác được chọn từ: PEBA với một thành phần khác và/hoặc với một môđun uốn khác từ các môđun uốn của copolyme, PA, POF, COPE, TPU, các chất độn và/hoặc sợi gia cố, cụ thể là sợi thủy tinh hoặc sợi cacbon, các chất tạo màu, các chất hấp thụ UV, các chất chống oxy hóa, cụ thể là các chất chống oxy hóa có nguồn gốc phenol hoặc các chất chống oxy hóa dựa trên phospho hoặc dựa trên lưu huỳnh, các chất ổn định quang thuộc loại amin công kênh hoặc loại HALS, và hỗn hợp của chúng.

Một đối tượng khác của sáng chế là quy trình gắn kết một cách trực tiếp một vật liệu copolyme (C1) theo sáng chế với một vật liệu copolyme TPE (C2), C2 có thành phần giống với và có cùng môđun uốn với C1, hoặc thậm chí có thành phần giống với C1 nhưng có môđun uốn khác với C1, nếu không thì C2 là vật liệu TPE được chọn từ: PEBA có các thành phần khác với các thành phần của copolyme C1, COPE và/hoặc TPU đã nêu, quy trình theo sáng chế được đặc trưng ở chỗ việc gắn kết được thực hiện bởi quy trình bao gồm bước gia nhiệt ít nhất một trong hai vật liệu copolyme C1 và/hoặc C2, sao cho một vật liệu gắn kết vào vật liệu kia.

Theo một phương án có lợi của quy trình theo sáng chế, vật liệu C1 được làm nóng chảy hoặc được làm mềm trong điều kiện gia nhiệt và vật liệu đã nóng chảy C1 được cho tiếp xúc với ít nhất một phần vật liệu C2 thuộc loạt các polyuretan dẻo nhiệt TPU để làm cho hai vật liệu này gắn kết.

Theo một phương án có lợi thứ hai của quy trình theo sáng chế, vật liệu C2 thuộc loạt các polyuretan dẻo nhiệt TPU được làm nóng chảy hoặc được làm mềm trong điều kiện gia nhiệt và vật liệu đã nóng chảy C2 được cho tiếp xúc với ít nhất một phần vật liệu C1 để làm cho hai vật liệu này gắn kết.

Theo một phương án có lợi thứ ba của quy trình theo sáng chế, vật liệu C1 và vật liệu C2 thuộc loạt các TPU được làm nóng chảy hoặc làm mềm trong điều kiện gia nhiệt một cách độc lập và vật liệu đã nóng chảy C1 được cho tiếp xúc với ít nhất một phần vật liệu đã nóng chảy C2 để làm cho hai vật liệu này gắn kết.

Có lợi nếu, ở bước lắp ghép trong quy trình theo sáng chế, vật liệu C1 và vật liệu C2 được lắp ghép bằng quy trình gắn kết một cách trực tiếp được chọn từ: đúc theo

khuôn rập lại, ép nóng, ghép đùn, định hình nhờ nhiệt, đúc phun, đúc ép đùn, đúc thổi và tổ hợp các quy trình này, tốt hơn là bằng cách đúc theo khuôn rập lại một vật liệu trên một vật liệu khác, tốt hơn là bằng cách đúc theo khuôn rập lại copolyme theo sáng chế trên TPE và tốt hơn là đúc theo khuôn rập lại copolyme trên TPU.

Có lợi nếu, nhiệt độ lắp ghép của quy trình gắn kết một cách trực tiếp theo sáng chế nằm trong khoảng từ 220 đến 300°C, tốt hơn là từ 250 đến 290°C và tốt hơn là từ 270 đến 290°C.

Một đối tượng khác của sáng chế là vật phẩm composit chứa ít nhất hai vật liệu polyme mà chúng gắn kết một cách trực tiếp với nhau, một vật liệu với thành phần theo sáng chế được mô tả ở trên vật liệu kia được làm từ TPE được chọn từ PEBA giống hệt (với môđun uốn khác với môđun uốn của copolyme đã nêu), PEBA có thành phần khác với thành phần của copolyme, COPE và/hoặc TPU đã nêu.

Bản mô tả bộc lộ việc sử dụng vật phẩm theo sáng chế để sản xuất dụng cụ thể thao, sản xuất bộ phận giày dép, cụ thể là giày thể thao, đế giày, cụ thể là đế giày, hợp phần của ván trượt tuyết, cụ thể là giày trượt tuyết hoặc áo bluzông trượt tuyết, thiết bị y tế, đai dẫn động, dùng làm phụ gia chống tĩnh điện, màng thoáng khí không thấm nước, dùng làm giá đỡ cho các phân tử có hoạt tính, dùng làm chất tạo màu, làm chất hàn, làm chi tiết trang trí và/hoặc làm phụ gia cho polyamit.

Sáng chế có thể khắc phục các nhược điểm của tình trạng kỹ thuật hiện tại. Cụ thể hơn, sáng chế đề xuất PEBA có khả năng gắn kết một cách trực tiếp với TPU, bằng cách gia nhiệt, mà không làm phân hủy các vật liệu được lắp ghép, đồng thời góp phần khiến cho vật liệu dạng lớp có tính hoạt động tốt, tỷ trọng thấp và độ cứng khi nguội thấp.

Điều này đạt được nhờ sử dụng PEBA cụ thể theo sáng chế. Kết quả này bất ngờ cho đến nay do polyme đàn hồi dẻo nhiệt đa trùng ngưng có độ cứng cao (60 đến 65 Shore D) thường khó lắp ghép bằng cách gắn kết một cách trực tiếp với TPU theo cách vừa hiệu quả vừa bền vững.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Fig. 1: Sự thay đổi môđun E' (MPa) theo nhiệt độ T .

Mô tả chi tiết sáng chế

Trong phần mô tả này, định rõ rằng, khi nhắc đến các khoảng, cụm từ thuộc loại “nằm trong khoảng từ ... đến” hoặc “chứa từ ... đến” bao gồm các giới hạn của khoảng này. Ngược lại, cụm từ thuộc loại “nằm giữa ... và ...” không bao gồm các giới hạn của khoảng này.

Trừ khi có quy định khác, tỷ lệ phần trăm được biểu thị là tỷ lệ phần trăm theo khối lượng. Trừ khi có quy định khác, các thông số được viện dẫn đến được xác định ở áp suất khí quyển và nhiệt độ môi trường (20-25°C, thường là 23°C).

Dưới đây, sáng chế được mô tả chi tiết hơn và phần mô tả dưới đây không làm giới hạn phạm vi của sáng chế.

Thuật ngữ “polyme đàn hồi dẻo nhiệt”, được viết tắt là “TPE”, dùng để chỉ polyme mà cấu thành nên vật liệu nhiều pha thể hiện ít nhất hai sự chuyển pha, cụ thể là sự chuyển pha thứ nhất ở nhiệt độ T1 (đây thường là nhiệt độ chuyển pha thủy tinh) và sự chuyển pha thứ hai ở nhiệt độ T2 lớn hơn T1 (đây thường là điểm nóng chảy). Vật liệu này cứng ở nhiệt độ thấp hơn T1, có tính đàn hồi khi nhiệt độ nằm giữa T1 và T2 và nóng chảy ở nhiệt độ cao hơn T2. Polyme cụ thể này kết hợp tính đàn hồi của các vật liệu thuộc loại cao su với khả năng chuyển hóa của vật liệu dẻo nhiệt.

PEBA theo sáng chế được sử dụng làm vật liệu hoặc nền C1

Đối tượng của sáng chế là copolyme cụ thể mang các khối polyamit PA và các khối polyete PE (PEBA) được lựa chọn do khả năng gắn kết một cách trực tiếp của nó với một TPE khác chỉ bằng cách gia nhiệt.

PEBA theo sáng chế có đặc trưng cơ bản ở chỗ bao gồm các khối polyamit PA thuộc loại X.Y, trong đó X là số nguyên tử cacbon của điamin nằm trong khoảng từ 4 đến 14, tốt hơn là từ 6 đến 14, và Y là số nguyên tử cacbon của điaxit nằm trong khoảng từ 6 đến 18.

X tốt hơn là được chọn từ 6 hoặc 10 và Y được chọn từ 10 hoặc 12; Tốt hơn là, PA X.Y là PA 6.10 hoặc PA 6.12, tốt hơn là PA 6.10.

Có lợi nếu, phân tử lượng trung bình số (M_n) của các khối PA nằm trong khoảng

từ 500 đến 10000, tốt hơn là từ 1000 đến 10000, tốt hơn là từ 2000 đến 9000, tốt hơn là từ 2000 đến 6000, tốt hơn là từ 2000 đến 3000 và tốt hơn là từ 2500 đến 3000. Theo một phương án được ưu tiên khác, phân tử lượng trung bình số (M_n) của các khối PA nằm trong khoảng từ 800 đến 900.

Đối với các khối PE của PEBA theo sáng chế, PE được chọn từ PTMG, PPG, PO3G và/hoặc PEG và tốt hơn là được chọn từ PTMG, PPG và/hoặc PO3G.

Có lợi nếu, phân tử lượng trung bình số (M_n) của các khối PE nằm trong khoảng từ 400 đến 1000, tốt hơn là từ 500 đến 1000, tốt hơn là từ 600 đến 700, thậm chí tốt hơn là từ 600 đến 650.

Có lợi nếu, copolyme đã nêu chứa từ 51 đến 90% khối lượng, tốt hơn là từ 60 đến 90% khối lượng và tốt hơn là từ 65 đến 85% khối lượng khối polyamit và tương ứng từ 49 đến 10% khối lượng, tốt hơn là từ 40 đến 10% khối lượng và tốt hơn là từ 35 đến 15% khối lượng khối polyete, tính theo tổng khối lượng của copolyme. Theo một phương án được ưu tiên khác, copolyme đã nêu chứa từ 55 đến 65% khối lượng khối polyamit và từ 45 đến 35% khối lượng khối polyete, tính theo tổng khối lượng của copolyme.

Các TPE khác được sử dụng làm vật liệu hoặc nền C2

Các TPE khác được sử dụng trong ngữ cảnh của sáng chế có thể được chọn từ nhóm gồm copolyete-khối-amit, copolyete-khối-uretan, copolyeste-khối-uretan và copolyete-khối-este, và tổ hợp của chúng. Định nghĩa chung của mỗi TPE trong số các TPE này được trình bày lại dưới đây.

Copolyete-khối-amit, còn được biết đến như là copolyme có các khối polyete và các khối polyamit, hoặc viết tắt là “PEBA”, thu được từ phản ứng đa trùng ngưng các khối polyamit chứa các nhóm phản ứng ở cuối mạch với các khối polyete chứa các nhóm phản ứng ở cuối mạch, như, trong số những khối khác:

1) các khối polyamit chứa các nhóm điamin ở cuối mạch với các khối polyoxyalkylen chứa các nhóm đicarboxylic ở cuối mạch;

2) các khối polyamit chứa các nhóm đicarboxylic ở cuối mạch với các khối polyoxyalkylen chứa các nhóm điamin ở cuối mạch, thu được bằng cách xyanoetyl hóa

và hydro hóa các khối α,ω -polyoxyalkylen béo đã được dihydroxyl hóa, còn được biết đến như là polyete diol;

3) các khối polyamit chứa các nhóm dicarboxylic ở cuối mạch với các polyete diol, sản phẩm thu được trong trường hợp cụ thể này là các polyeteesteamit.

Các khối polyamit chứa các nhóm dicarboxylic ở cuối mạch bắt nguồn từ, ví dụ, việc ngưng tụ các tiền chất polyamit với sự có mặt của axit dicarboxylic giới hạn mạch. Các khối polyamit chứa các nhóm điamin ở cuối mạch bắt nguồn từ, ví dụ, việc ngưng tụ các tiền chất polyamit với sự có mặt của điamin giới hạn mạch.

Phân tử lượng trung bình số M_n của các khối polyamit nằm giữa 400 và 20 000 g/mol và tốt hơn là nằm giữa 500 và 10 000 g/mol.

Các polyme chứa các khối polyamit và các khối polyete cũng có thể chứa các đơn vị được phân bố ngẫu nhiên.

Có thể có lợi nếu sử dụng ba loại khối polyamit.

Theo loại thứ nhất, các khối polyamit bắt nguồn từ việc ngưng tụ axit dicarboxylic, cụ thể là các khối có từ 4 đến 20 nguyên tử cacbon, tốt hơn là các khối có từ 6 đến 18 nguyên tử cacbon, và việc ngưng tụ điamin béo hoặc thơm, cụ thể là các khối có từ 2 đến 20 nguyên tử cacbon, tốt hơn là các khối có từ 6 đến 14 nguyên tử cacbon.

Ví dụ về các axit dicarboxylic có thể được kể đến là axit 1,4-xyclohexan dicarboxylic, axit butandioic, axit adipic, axit azelaic, axit suberic, axit sebacic, axit dodecan dicarboxylic, axit octadecan dicarboxylic, axit terephthalic, axit isophthalic, cũng như các axit béo đã được dime hóa.

Ví dụ về các điamin có thể được kể đến là tetrametylendiamin, hexametylendiamin, 1,10-decametylendiamin, dodecametylendiamin, trimetylhexametylendiamin, các chất đồng phân của bis(4-aminocyclohexyl)metan (BACM), bis(3-metyl-4-aminocyclohexyl)metan (BMACM), và 2,2-bis(3-metyl-4-aminocyclohexyl)propan (BMACP), và đi(para-aminocyclohexyl)metan (PACM), và isophorondiamin (IPDA), 2,6-bis(aminometyl)norbornan (BAMN) và piperazin (Pip).

Ví dụ, các khối PA 4.12, PA 4.14, PA 4.18, PA 6.10, PA 6.12, PA 6.14, PA 6.18, PA 9.12, PA 10.10, PA 10.12, PA 10.14 và PA 10.18 là sẵn có.

Theo loại thứ hai, các khối polyamit thu được từ việc ngưng tụ một hoặc nhiều axit α,ω -aminocarboxylic và/hoặc ngưng tụ một hoặc nhiều lactam có từ 6 đến 12 nguyên tử cacbon với sự có mặt của axit đicarboxylic có từ 4 đến 12 nguyên tử cacbon hoặc điamin. Ví dụ về các lactam có thể được kể đến là caprolactam, oenantholactam và lauryllactam. Ví dụ về các axit α,ω -aminocarboxylic có thể được kể đến là axit aminocaproic, axit 7-aminoheptanoic, axit 11-aminoundecanoic và axit 12-aminododecanoic.

Có lợi nếu các khối polyamit thuộc loại thứ hai là các khối polyamit 11, polyamit 12 hoặc polyamit 6.

Theo loại thứ ba, các khối polyamit thu được từ việc ngưng tụ của ít nhất một axit α,ω -aminocarboxylic (hoặc một lactam), ít nhất một điamin và ít nhất một axit đicarboxylic.

Trong trường hợp này, các khối polyamit PA được chuẩn bị bằng cách đa trùng ngưng:

- điamin hoặc các điamin béo hoặc thơm mạch thẳng có X nguyên tử cacbon;
- axit hoặc các axit đicarboxylic có Y nguyên tử cacbon; và
- comonome hoặc các comonome {Z}, được chọn từ các lactam và các axit α,ω -aminocarboxylic có Z nguyên tử cacbon và hỗn hợp đẳng phân tử gồm ít nhất một điamin có X1 nguyên tử cacbon và ít nhất một axit đicarboxylic có Y1 nguyên tử cacbon, (X1, Y1) là khác với (X, Y);
- comonome hoặc các comonome này {Z} được đưa vào với tỷ lệ khối lượng lên tới 50%, tốt hơn là lên tới 20% và có lợi hơn là lên tới 10%, đối với các monome tiền chất polyamit kết hợp;
- với sự có mặt của chất giới hạn mạch được chọn từ các axit đicarboxylic.

Có lợi nếu sử dụng axit đicarboxylic có Y nguyên tử cacbon, mà được đưa vào với lượng dư đối với hệ số tỷ lượng của điamin hoặc các điamin, làm chất giới hạn

mạch.

Theo dạng thay thế của loại thứ ba này, các khối polyamit thu được từ việc ngưng tụ ít nhất hai axit α,ω -aminocarboxylic hoặc ngưng tụ ít nhất hai lactam có từ 6 đến 12 nguyên tử cacbon hoặc ngưng tụ một lactam và ngưng tụ một axit aminocarboxylic không có cùng số nguyên tử cacbon, tùy ý với sự có mặt của chất giới hạn mạch. Ví dụ về các axit α,ω -aminocarboxylic béo có thể kể đến là axit aminocaproic, axit 7-aminoheptanoic, 11-aminoundecanoic và axit 12-aminođodecanoic. Ví dụ về lactam có thể được kể đến là caprolactam, oenantholactam và lauryllactam. Ví dụ về điamin béo có thể được kể đến là hexametylenđiamin, dodecamethylenediamine và trimetylhexametylenđiamin. Ví dụ về điaxit vòng béo có thể được kể đến là axit 1,4-xyclohexandicarboxylic. Ví dụ về các điaxit béo có thể được kể đến là axit butandioic, axit adipic, axit azelaic, axit suberic, axit sebaxic, axit đodecan dicarboxylic, axit béo được đime hóa (các axit béo được đime hóa này tốt hơn là có hàm lượng đime ít nhất 98%; Tốt hơn là, chúng được hydro hóa; chúng được bán dưới tên thương mại Pripol® bởi Uniqema hoặc dưới tên thương mại Empol® bởi Henkel) và các polyoxyalkylen- α,ω -điaxit. Ví dụ về các điaxit thơm có thể kể đến là axit terephthalic (T) và axit isophtalic (I). Ví dụ về các điamin vòng thơm có thể kể đến là các chất đồng phân của bis(4-aminoxyclohexyl)metan (BACM), bis(3-metyl-4-aminoxyclohexyl)metan (BMACM) và 2,2-bis(3-metyl-4-aminoxyclohexyl)propan (BMACP), và di(para-aminoxyclohexyl)metan (PACM). Các điamin khác thường được sử dụng có thể là isophoronđiamin (IPDA), 2,6-bis(aminometyl)norbornan (BAMN) và piperazin.

Ví dụ về các khối polyamit có thể được kể đến thuộc loại thứ ba là các khối polyamit sau:

- 6,6/6, trong đó 6,6 dùng để chỉ số đơn vị hexametylenđiamin được ngưng tụ với axit adipic. 6 dùng để chỉ số đơn vị thu được từ việc ngưng tụ caprolactam.

- 6,6/6,10/11/12, trong đó 6,6 dùng để chỉ hexametylenđiamin được ngưng tụ với axit adipic. 6,10 dùng để chỉ hexametylenđiamin được ngưng tụ với axit sebaxic. 11 dùng để chỉ số đơn vị thu được từ việc ngưng tụ axit aminoundecanoic. 12 dùng để chỉ

số đơn vị thu được từ việc ngưng tụ lauryllactam.

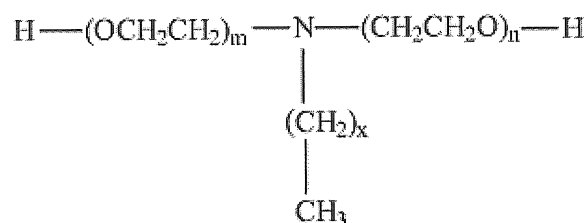
Mn của các khối polyete nằm giữa 100 và 6000 g/mol và tốt hơn là nằm giữa 200 và 3000 g/mol.

Tốt hơn là, polyme chứa từ 1 đến 80% khối lượng khối polyete và từ 20 đến 99% khối lượng khối polyamit, tốt hơn là từ 4 đến 80% khối lượng khối polyete và từ 20 đến 96% khối lượng khối polyamit.

Các khối polyete chứa các đơn vị alkylen oxit. Các đơn vị này có thể, chẳng hạn, là các đơn vị etylen oxit, các đơn vị propylen oxit hoặc các đơn vị tetrahydrofuran (mà tạo ra các trình tự polytetrametylen glycol). Vì vậy, có thể sử dụng các khối PEG (polyetylen glycol), nghĩa là các khối chứa đơn vị etylen oxit, các khối PPG (polypropylen glycol), nghĩa là các khối chứa đơn vị propylen oxit, các khối PO3G (polytrimetylen glycol), có nghĩa là các khối chứa trimetylen ete (như copolyme với các khối polytrimetylen ete được mô tả trong tài liệu US 6 590 065), và các khối PTMG, nghĩa là các khối chứa các đơn vị tetrametylen glycol, còn được biết đến như là các khối polytetrahydrofuran. Các copolyme PEBA có thể bao gồm, trong mạch của chúng, vài loại polyete, copolyete này cũng có thể là các copolyete khối hoặc ngẫu nhiên.

Cũng có thể sử dụng các khối thu được bằng cách oxyetyl hóa các bisphenol, chẳng hạn như, bisphenol A. Sản phẩm bisphenol được mô tả trong Patent EP 613 919.

Các khối polyete cũng có thể chứa các amin bậc một đã được etoxyl hóa. Ví dụ về các amin bậc một đã được etoxyl hóa có thể được kể đến là các sản phẩm có công thức:



trong đó m và n nằm giữa 1 và 20 và x nằm giữa 8 và 18. Các sản phẩm này là sẵn có để bán dưới tên thương mại Noramox® từ CECA và dưới tên thương mại Genamin® từ Clariant.

Các khối polyete linh động có thể chứa các khối polyoxyalkylen có nhóm NH_2 ở cuối mạch, có thể thu được các khối như vậy bằng cách xyanoaxetyl hóa các khối α,ω -polyoxyalkylen béo đã được dihydroxyl hóa, còn được biết đến như là các polyete diol. Cụ thể hơn, có thể sử dụng Jeffamines (chẳng hạn Jeffamine® D400, D2000, ED 2003 hoặc XTJ 542, các sản phẩm thương mại của Huntsman, cũng được mô tả trong các tài liệu patent JP2004346274, JP2004352794 và EP 1 482 011).

Các khối polyete diol được sử dụng như nó vốn có và được đồng đa trùng ngưng với các khối polyamit có các nhóm carboxylic ở đầu mạch, hoặc chúng được amin hóa để chuyển hóa thành polyete diamin và được ngưng tụ với các khối polyamit có các nhóm carboxylic ở đầu mạch. Phương pháp chung để điều chế theo hai giai đoạn các copolyme PEBA có các liên kết este giữa các khối PA và các khối PE là đã biết và được mô tả, chẳng hạn, trong Patent Pháp số FR 2 846 332. Phương pháp chung để điều chế các copolyme PEBA theo sáng chế có các liên kết amit giữa các khối PA và các khối PE là đã biết và được mô tả, chẳng hạn, trong Patent Châu Âu số EP 1 482 011. Các khối polyete cũng có thể được kết hợp với các tiền chất polyamit và chất giới hạn mạch điaxit để tạo ra các polyme chứa các khối polyamit và khối polyete mà có các đơn vị được phân bố ngẫu nhiên (quy trình một giai đoạn).

Đương nhiên là, tên gọi PEBA trong bản mô tả sáng chế cũng đề cập đến các sản phẩm Pebax® được bán bởi Arkema, các sản phẩm Vestamid® được bán bởi Evonik, các sản phẩm Grilamid® được bán bởi EMS, các sản phẩm Kellaflex® được bán bởi DSM hoặc đến PEBA bất kỳ khác từ các nhà cung cấp khác.

Có lợi nếu, các copolyme PEBA chứa các khối PA của PA 6, PA 11, PA 12, PA 6.12, PA 6,6/6, PA 10,10 và/hoặc PA 6.14, tốt hơn là các khối PA 11 và/hoặc PA 12; và các khối PE của PTMG, của PPG và/hoặc của PO3G. Các PEBA trên cơ sở các khối PE chủ yếu bao gồm PEG thuộc loại PEBA ưa nước. Các PEBA trên cơ sở các khối PE chủ yếu bao gồm PTMG thuộc loại PEBA kỵ nước.

Có lợi nếu, PEBA đã nêu được sử dụng trong chế phẩm theo sáng chế thu được, ít nhất một phần, từ nguyên liệu ban đầu trên cơ sở sinh học.

Thuật ngữ “nguyên liệu ban đầu có nguồn gốc tái tạo” hoặc “nguyên liệu ban

đầu trên cơ sở sinh học” được hiểu có nghĩa là các chất chứa cacbon trên cơ sở sinh học hoặc cacbon có nguồn gốc tái tạo. Cụ thể là, không giống như các chất từ các nguyên liệu hóa thạch, các chất chứa nguyên liệu ban đầu có thể tái tạo chứa ^{14}C . “Hàm lượng cacbon có nguồn gốc tái tạo” hoặc “hàm lượng cacbon trên cơ sở sinh học” được xác định bằng cách sử dụng tiêu chuẩn ASTM D 6866 (ASTM D 6866-06) và ASTM D 7026 (ASTM D 7026-04). Ví dụ, PEBA trên cơ sở polyamit 11 ít nhất một phần bắt nguồn từ nguyên liệu ban đầu trên cơ sở sinh học và có hàm lượng cacbon trên cơ sở sinh học ít nhất là 1%, tương ứng với tỷ lệ đồng vị $^{12}\text{C}/^{14}\text{C}$ ít nhất là $1,2 \times 10^{-14}$. Tốt hơn là, PEBA theo sáng chế chứa ít nhất 25, tốt hơn là ít nhất 35 và đặc biệt là ít nhất 50% khối lượng cacbon trên cơ sở sinh học so với tổng lượng cacbon, tương ứng với tỷ lệ đồng vị $^{12}\text{C}/^{14}\text{C}$ ít nhất là $0,6 \times 10^{-12}$. Có lợi nếu hàm lượng này cao hơn, đặc biệt là lên tới 100%, tương ứng với tỷ lệ đồng vị $^{12}\text{C}/^{14}\text{C}$ là $1,2 \times 10^{-12}$, trong trường hợp này, chẳng hạn, là PEBA có các khối PA 11 và các khối PE chứa PO3G, PTMG và/hoặc PPG thu được từ nguyên liệu ban đầu có nguồn gốc tái tạo.

Cũng có thể sử dụng copolyete-khối-uretan (được viết tắt là TPU) chứa khối poly(oxyalkylen) linh động và khối polyuretan, làm TPE cho vật liệu C2. The các khối polyuretan có thể thu được bằng phản ứng giữa diisoxyanat, diol và, nếu cần, chất kéo dài mạch. Khối polyete linh động có thể là khối như được mô tả ở trên đối với PEBA.

Cụ thể, diisoxyanat là diisoxyanat béo, như hexametylen diisoxyanat (HMDI) hoặc 2,2,4-trimethylhexametylen diisoxyanat; alixyclic diisoxyanat, như 1,4-xyclohexan diisoxyanat, 4,4'-dixycloalkylmetan diisoxyanat hoặc isophoron diisoxyanat (IPDI); diisoxyanat thơm, như phenylen diisoxyanat, tolylen diisoxyanat (TDI) hoặc 4,4'-diphenylmetan diisoxyanat (MDI); arylaliphatic diisoxyanat, như xylylen diisoxyanat; và các chất khác. Cũng có thể sử dụng hợp chất chứa nhóm alkyl (chẳng hạn, nhóm metyl) được thế trên mạch chính của hợp chất hoặc của vòng làm diisoxyanat. Các diisoxyanat nêu trên có thể được sử dụng riêng rẽ hoặc phối hợp.

Ví dụ về diol bao gồm polyeste diol [chẳng hạn, polyeste diol (polyeste diol béo) bắt nguồn từ hợp phần axit dicarboxylic béo (chẳng hạn, axit C_{4-12} dicarboxylic béo, như axit adipic), hợp phần diol béo (chẳng hạn, C_{2-12} diol béo, như etylen glycol, propylen glycol, butandiol hoặc neopentyl glycol) và/hoặc hợp phần lacton (chẳng hạn,

C₄₋₁₂ lacton, như -caprolacton), chẳng hạn poly(etylen adipat), poly(1,4-butylen adipat), poly(1,6-hexylen adipat) hoặc poly--caprolacton], polyete diol [chẳng hạn, polyete diol béo, chẳng hạn poly(C₂₋₄ oxyalkylen) glycol, như polyetylen glycol, poly(oxytrimetylen) glycol, polypropylen glycol hoặc polytetrametylen glycol (PTMG), và copolyme khối poly(oxyalkylen) glycol (chẳng hạn, copolyme khối PEG-PPG), hoặc polyete diol thơm, chẳng hạn sản phẩm cộng hợp của diol thơm với alkylen oxit, như bisphenol A - alkylen oxit (chẳng hạn, sản phẩm cộng hợp của C₂₋₄ alkylen oxit, như etylen oxit hoặc propylen oxit)]; polyesteete diol (polyeste diol thu được bằng cách sử dụng polyete diol làm một phần của hợp phần diol); hoặc polycacbonat diol. (Các) diol này có thể được sử dụng riêng rẽ hoặc phối hợp. Trong số các diol này, polyeste diol hoặc polyete diol, như polytetrametylen glycol, được sử dụng trong nhiều trường hợp.

Có thể sử dụng glycol [chẳng hạn, glycol mạch ngắn, chẳng hạn C₂₋₁₀ alkandiol, chẳng hạn etylen glycol, propylen glycol, 1,4-butandiol hoặc 1,6-hexandiol; hoặc bishydroxyetoxibenzen (BHEB)] và ngoài ra sử dụng điamin [chẳng hạn, điamin béo, như C₂₋₁₀ alkylendiamin, chẳng hạn etylendiamin, trimetylendiamin, tetrametylendiamin hoặc hexametylendiamin, điamin vòng béo, như isophorondiamin, hoặc điamin thơm, như phenylendiamin hoặc xylylendiamin] làm chất kéo dài mạch. Chất kéo dài mạch có thể được sử dụng riêng rẽ ở dạng tổ hợp gồm vài loại chất kéo dài mạch.

Polyuretan dẻo nhiệt được ưu tiên (thermoplastic polyurethane - TPU) thu được bằng cách sử dụng diol và diisoxyanat với lượng về cơ bản tương đương. Theo cách khác, polyisoxyanat bao gồm một lượng nhỏ isoxyanat tự do còn lại (hoặc chưa được phản ứng), thu được bằng cách sử dụng một lượng diisoxyanat mà cao hơn một chút so với diol.

Tốt hơn là, sử dụng TPU thu được bằng cách sử dụng diol [chẳng hạn, polyeste diol hoặc polyete diol], diisoxyanat và glycol (chẳng hạn, glycol mạch ngắn) làm chất kéo dài mạch. TPU này chứa một phần rắn (khối rắn), bao gồm polyuretan được tạo thành từ glycol và diisoxyanat, và một phần mềm (khối mềm) bao gồm polyete diol [chẳng hạn, polyete diol béo (chẳng hạn, poly(oxyetylen) glycol)], polyeste diol (chẳng hạn, polyeste diol béo) hoặc các chất khác. Ví dụ về TPU được đặc biệt lưu ý là, các

các chất đàn hồi sau đây: polyeste uretan, polyeste-ete uretan, polyeter uretan, polycacbonat uretan và các chất khác đóng vai trò làm phần mềm. Trong số các TPU, polyeste uretan, polyeste-ete uretan hoặc các chất đàn hồi polyete uretan và hỗn hợp của chúng là được ưu tiên. Ngoài ra, phân tử lượng trung bình số của polyete (polyoxyalkylen glycol) tốt hơn là nằm trong khoảng từ 100 đến 10 000, tốt hơn là từ 300 đến 6000 và tốt hơn nữa là từ 500 đến 4000.

Vật liệu C2 có thể chỉ bao gồm một TPU hoặc vài trong số các TPU này ở dạng hỗn hợp.

Cũng có thể sử dụng copolyete-khối-este (được viết tắt là COPE) chứa khối poly(oxyalkylen) linh động và khối polyeste, làm TPE cho vật liệu C2. Khối polyeste có thể thu được bằng cách đa trùng ngưng nhờ phản ứng este hóa của axit carboxylic, như axit isophtalic hoặc axit terephtalic hoặc axit carboxylic trên cơ sở sinh học (như furanaxit đicarboxylic), với glycol, như etylen glycol, trimetylen glycol, propylen glycol hoặc tetrametylen glycol. Khối polyete linh động có thể là như được mô tả ở trên trong phần mô tả các PEBA.

Bản mô tả bộc lộ việc sử dụng PEBA trong quy trình gắn kết một cách trực tiếp giữa hai vật liệu TPE để làm gia tăng độ bền tróc giữa các vật liệu này, đặc trưng ở chỗ PEBA này là copolyme theo sáng chế được mô tả ở trên.

Cụ thể, một đối tượng của sáng chế là chế phẩm trên cơ sở copolyme theo sáng chế được mô tả ở trên, chế phẩm này được đặc trưng ở chỗ chứa:

- từ 51 đến 99,9% khối lượng copolyme đã nêu,
- từ 0,1 đến 49% khối lượng của ít nhất một hợp phần khác được chọn từ: PEBA với một thành phần khác và/hoặc với một môđun uốn khác từ các môđun uốn của copolyme, PA, POF, COPE, TPU, các chất độn và/hoặc sợi gia cố, cụ thể là sợi thủy tinh hoặc sợi cacbon, các chất tạo màu, các chất hấp thụ UV, các chất chống oxy hóa, cụ thể là các chất chống oxy hóa có nguồn gốc phenol hoặc các chất chống oxy hóa dựa trên phospho hoặc dựa trên lưu huỳnh, các chất ổn định quang thuộc loại amin công kênh hoặc loại HALS, và hỗn hợp của chúng.

Một đối tượng khác của sáng chế là quy trình gắn kết một cách trực tiếp một vật liệu copolyme (C1) theo sáng chế với một vật liệu copolyme TPE (C2), C2 có thành phần giống với và có cùng môđun uốn với C1, hoặc có thành phần giống với C1 nhưng có môđun uốn khác với C1, hoặc C2 là vật liệu TPE được chọn từ: PEBA có các thành phần khác với các thành phần của copolyme C1, COPE và/hoặc TPU đã nêu, quy trình theo sáng chế được đặc trưng ở chỗ việc gắn kết được thực hiện bởi quy trình bao gồm bước gia nhiệt ít nhất một trong hai vật liệu copolyme C1 và/hoặc C2, sao cho một vật liệu gắn kết vào vật liệu kia.

Theo một phương án có lợi của quy trình theo sáng chế, vật liệu C1 được làm nóng chảy hoặc được làm mềm trong điều kiện gia nhiệt và vật liệu đã nóng chảy C1 được cho tiếp xúc với ít nhất một phần vật liệu C2 thuộc loạt các polyuretan dẻo nhiệt TPU để làm cho hai vật liệu này gắn kết.

Theo một phương án có lợi thứ hai của quy trình theo sáng chế, vật liệu C2 thuộc loạt các polyuretan dẻo nhiệt TPU được làm nóng chảy hoặc được làm mềm trong điều kiện gia nhiệt và vật liệu đã nóng chảy C2 được cho tiếp xúc với ít nhất một phần vật liệu C1 để làm cho hai vật liệu này gắn kết.

Theo một phương án có lợi thứ ba của quy trình theo sáng chế, vật liệu C1 và vật liệu C2 thuộc loạt các TPU được làm nóng chảy hoặc làm mềm trong điều kiện gia nhiệt một cách độc lập và vật liệu đã nóng chảy C1 được cho tiếp xúc với ít nhất một phần vật liệu đã nóng chảy C2 để làm cho hai vật liệu này gắn kết.

Có lợi nếu ở bước lắp ghép trong quy trình theo sáng chế, vật liệu C1 và vật liệu C2 được lắp ghép bằng quy trình gắn kết một cách trực tiếp được chọn từ: đúc theo khuôn rập lại, ép nóng, ghép đùn, định hình nhờ nhiệt, đúc phun, đúc ép đùn, đúc thổi và tổ hợp các quy trình này, tốt hơn là bằng cách đúc theo khuôn rập lại một vật liệu trên một vật liệu khác, tốt hơn là bằng cách đúc theo khuôn rập lại copolyme theo sáng chế trên TPE và tốt hơn là đúc theo khuôn rập lại copolyme trên TPU.

Có lợi nếu nhiệt độ lắp ghép của quy trình gắn kết một cách trực tiếp theo sáng chế nằm trong khoảng từ 220 đến 300°C, tốt hơn là từ 250 đến 290°C và tốt hơn là từ 270 đến 290°C.

Quy trình như vậy có thể, chẳng hạn, được tiến hành bằng cách gắn kết các vật liệu C1 và C2 trong quy trình đúc, bằng cách đúc phun, cụ thể là đúc phun hai vật liệu, phun hai màu, nhiều màu, phun hai lần hoặc đúc phun đồng thời. Cũng có thể đúc theo khuôn rập lại một vật liệu dễ uốn trên một vật liệu cứng, với điểm nóng chảy T_m và/hoặc nhiệt độ chuyển pha thủy tinh T_g lớn hơn nhiệt độ nóng chảy hoặc nhiệt độ chuyển pha thủy tinh của vật liệu dễ uốn. Ngoài ra, PEBA theo sáng chế có thể được đúc theo khuôn rập lại trên một ống lót bằng kim loại. Các quy trình thông thường khác có thể được sử dụng: định hình nhờ nhiệt, đúc nóng trong thiết bị đúc, đúc ống lót, đúc phun lớp, đúc ép đùn, cụ thể là đúc ghép đùn, đúc phun-thổi và các phương pháp khác để xử lý các vật liệu TPE. Chuyên gia trong lĩnh vực chọn loại thiết bị đúc phun theo loại khuôn, ống lót và vật liệu được phun.

Theo một phương án cụ thể của quy trình đúc nóng trong thiết bị đúc, hai vật liệu C1 và C2 ở dạng hạt, bột hoặc dạng khác bất kỳ được nạp vào khuôn kim loại. Theo một phương án khác, hai vật liệu C1 và C2, ở dạng vật phẩm đã được đúc trước, được nạp vào khuôn kim loại.

Cũng theo một phương án của đúc phun ống lót, vật phẩm composit được đúc có thể được tạo ra bằng cách: đúc một trong số các vật liệu C1 và C2 sử dụng quy trình như đúc phun hoặc đúc ép đùn, cụ thể là một tấm hoặc một màng, tiếp theo lồng hoặc tạo hình vật phẩm được đúc trong khuôn kim loại và tiếp theo phun vật liệu còn lại trong số các vật liệu C1 và C2, chưa được đúc, vào khoảng không hoặc khoang giữa vật phẩm được đúc và khuôn kim loại. Trong đúc phun ống lót, tốt hơn là vật phẩm được đúc mà được lồng vào khuôn kim loại được gia nhiệt trước.

Một đối tượng khác của sáng chế là vật phẩm composit chứa ít nhất hai vật liệu polyme mà chúng gắn kết một cách trực tiếp với nhau, một vật liệu với thành phần theo sáng chế được mô tả ở trên vật liệu kia được làm từ TPE được chọn từ PEBA giống hệt (với mô đun uốn khác với mô đun uốn của copolyme đã nêu), PEBA có thành phần khác với thành phần của copolyme, COPE và/hoặc TPU đã nêu.

Bản mô tả bộc lộ việc sử dụng vật phẩm theo sáng chế để sản xuất dụng cụ thể thao, sản xuất bộ phận giày dép, cụ thể là giày thể thao, đế giày, cụ thể là đế giày, hợp phần của ván trượt tuyết, cụ thể là giày trượt tuyết Alpine, trượt tuyết tự do, trượt

tuyết telemark hoặc trượt tuyết băng đồng hoặc leo đi tuyết hoặc áo bluzông trượt tuyết, thiết bị kim loại, đai dẫn động, dùng làm phụ gia chống tĩnh điện, màng thoáng khí không thấm nước, dùng làm giá đỡ cho các phân tử có hoạt tính, dùng làm chất tạo màu, làm chất hàn, làm chi tiết trang trí và/hoặc làm phụ gia cho polyamit.

Cụ thể, vật phẩm này có thể ít nhất một phần được chọn từ các phần của phương tiện có động cơ, vải dệt, vật liệu dệt hoặc không dệt, quần áo, đồ đi chân, dụng cụ thể thao, thiết bị giải trí, đồ điện tử, phần cứng máy tính, thiết bị chăm sóc sức khỏe, kính mắt, phụ gia công nghiệp, các sản phẩm bao gói và gia dụng. Cụ thể, đáng lưu ý là băng đồng hồ, túi khí an toàn, đế giày dùng cho giày thể thao, bóng golf, các ống để dùng trong y tế, ống thông, quả cầu để nong lòng mạch, đai dẫn động, đai dùng cho băng chuyền, các sản phẩm thoáng khí không thấm nước, da thuộc và/hoặc da tổng hợp, các màng dẻo nhiệt hoặc các màng dùng trong bao bì.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ dưới đây minh họa sáng chế nhưng không làm giới hạn phạm vi của sáng chế. Các tiêu chuẩn được sử dụng trong các ví dụ cũng tương ứng với các tiêu chuẩn thường hay được sử dụng để mô tả đặc trưng sáng chế trong phần mô tả hoặc yêu cầu bảo hộ.

Vật liệu được sử dụng:

Trong phần ví dụ sau đây:

PEBA 1: PA 12-PTMG (Mn: 4000-1000)

PEBA 1 là copolyme chứa các khối PA 12 và các khối PTMG với phân tử lượng trung bình số tương ứng (Mn) 4000 - 1000.

PEBA 2: PA 6.10-PTMG (2500-650)

PEBA 2 là copolyme theo sáng chế chứa các khối PA 6,10 và các khối PTMG với phân tử lượng trung bình số tương ứng (Mn) 2500 - 650.

PEBA 3: PA 11-PTMG (1000-1000)

PEBA 3 là copolyme chứa các khối PA 11 và các khối PTMG với phân tử lượng trung bình số tương ứng (Mn) 1000 - 1000.

PEBA 4: PA 6.10-PTMG (850-650)

PEBA 4 là copolyme theo sáng chế chứa các khối PA 6,10 và các khối PTMG với phân tử lượng trung bình số tương ứng (M_n) 850 - 650.

TPU 1 là TPU thơm chứa các khối ete (PTMG), với độ cứng Shore A là 95 và mô đun uốn là 53 MPa, có tên thương mại Elastollan® 1195A (BASF).

TPU 64 Shore D là TPU thơm chứa các khối ete (PTMG) với độ cứng Shore A là 95, có tên thương mại Elastollan® 1164D.

TPU 2 là TPU trên cơ sở polyeste với độ cứng Shore A là 91, có tên thương mại Elastollan® B90A (BASF).

Ví dụ 1 – So sánh độ bền tróc (kg/cm) sau khi đúc theo khuôn rập lại các PEBA khác nhau trên ống lót TPU hoặc PEBA

Thử nghiệm độ bền tróc theo tiêu chuẩn ISO 11339 đã được tiến hành trên các sản phẩm được đúc theo khuôn rập lại ở các nhiệt độ đúc phun khác nhau.

Kết quả của các thử nghiệm này được nêu trong Bảng 1.

Sự gắn kết của các thành phần khác nhau của PEBA trên ống lót TPU hoặc trên ống lót PEBA, sau khi gắn kết một cách trực tiếp bằng cách đúc theo khuôn rập lại ở các nhiệt độ đúc phun khác nhau, được so sánh trong bảng 1 sau đây.

Bảng 1

Ống lót	Loại	Độ bền tróc (kg/cm) ở các nhiệt độ đúc phun khác nhau (°C)			
		250	260	270	280
TPU 1	PEBA 1	7		3	
	PEBA 2	14	14	18	
	PEBA 1 + PEBA 2 (50/50)			8	
	PEBA 2 + PEBA 3 (30/70)	12			14
TPU 2	PEBA 1		10		
	PEBA 4		15,5		
PEBA 2	PEBA 2			9,3	
PEBA 2 + PEBA 3 (30/70)	PEBA 2 + PEBA 3 (30/70)	13			12

Đã nhận thấy rằng PEBA 2 (PA 6.10-PTMG) và PEBA 4 (PA 6.10-PTMG) theo sáng chế thể hiện sự gắn kết tuyệt vời với TPU, được đặc trưng bởi độ bền tróc tương ứng là 14 kg/cm đạt được đối với nhiệt độ đúc theo khuôn rập lại là 250°C và 15.5 kg/cm đạt được đối với nhiệt độ đúc theo khuôn rập lại là 260°C.

Hơn nữa, chế phẩm theo sáng chế chứa 50% khối lượng PEBA 1 và 50% khối lượng PEBA 2 có khả năng gắn kết một cách trực tiếp với TPU được cải thiện một cách rõ rệt (8 kg/cm) đối với mẫu so sánh chỉ gồm PEBA 1 (3 kg/cm), sau khi đúc theo khuôn rập lại trên ống lót TPU ở 270°C. Đúc theo khuôn rập lại PEBA 2 trên chính nó ở 270°C cũng tạo ra sự gắn kết phù hợp với sáng chế, với độ bền tróc lớn hơn 9 kg/cm.

Tương tự, hỗn hợp trộn khô gồm PEBA 2 (30% khối lượng) + PEBA 3 (70% khối lượng) có mức gắn kết một cách trực tiếp ít nhất 12 kg/cm với TPU hoặc với bản thân sản phẩm được đúc (thu được từ cùng một hỗn hợp trộn khô).

Ví dụ 2 – So sánh các đặc tính cơ học

Môđun uốn (MPa) theo tiêu chuẩn ISO 178:

TPU 64 Shore D: 270 MPa

PEBA 1: 285 MPa

PEBA 2: 320 MPa

Độ cứng khi nguội: được xác định bằng sự thay đổi môđun E (MPa) theo nhiệt độ T hoặc bằng sự thay đổi tỷ lệ $E'(T) / E'(23^\circ\text{C})$ theo nhiệt độ trong khoảng nhiệt độ từ -40°C đến +23°C (Đồ thị trên Figure 1):

Trị số của tỷ lệ này càng thấp, độ cứng của sản phẩm càng ít thay đổi.

Như được chỉ ra trên các đồ thị 1 và 2, PEBA 2 theo sáng chế, tương tự PEBA 1, có độ cứng khi nguội ở nhiệt độ giữa -40°C và 23°C là thấp hơn so với TPU 64 Shore D.

Thử nghiệm hệ số tắt dần Tan/tính hoạt động ở nhiệt độ môi trường (23°C):

Thử nghiệm tính hoạt động bao gồm việc gây ứng suất lên một đầu của mẫu thử nghiệm và quan sát tần số dao động và thời gian cần thiết để những dao động này tắt

dần. Sự di chuyển của một đầu của vật liệu được phản ánh bởi sóng hình sin (thuộc $y = y_0 e^{-\alpha t} \cos(\omega t)$ kiểu hình sin), biên độ của nó giảm dần theo thời gian.

Tần số càng cao và hệ số tắt càng thấp, vật liệu càng được coi là có tính hoạt động.

Chỉ số độ hoạt động L được xác định bởi $L = \frac{f}{\tan(\delta)}$

trong đó f là tần số dao động,

Hệ số tắt Tan được tính toán từ các thông số α và $\omega = 2\pi/T$:

$$\tan \delta = \frac{2\alpha\omega}{\omega^2 + \alpha^2}$$

Các thử nghiệm được thực hiện ở 23°C. Hai mức biến dạng được áp dụng: 1% và 3%, và kết quả độ hoạt động được chỉ ra trong bảng 2 sau đây:

Bảng 2

Biến dạng 1% (23°C)	PEBA 2	PEBA 1	Biến dạng 3% (23°C)	PEBA 2	PEBA 1
Tần số (Hz)	43 ± 1	51 ± 1	Tần số (Hz)	124 ± 4	141 ± 1
Tan	0,117	0,118	Tan	0,147	0,136

Tần số dao động của PEBA 1 cao hơn một chút so với tần số dao động của PEBA 2. Các trị số tan của PEBA 1 và PEBA 2 về cơ bản là giống nhau. Tương tự, các chỉ số độ hoạt động của PEBA 1 và PEBA 2 là tương đối giống nhau.

Các kết quả này chỉ ra rằng PEBA 2 theo sáng chế có tính hoạt động không ngừng thay đổi với hiệu lực nổi trội, và vì vậy có “tính hoạt động” tuyệt vời.

Thử nghiệm tác động khắc (V) Charpy

Tính đàn hồi R_{ch} (kJ/m²) ở 23°C của 3 TPE được xác định theo tiêu chuẩn ISO 179 1eA. Các kết quả thu được được chỉ ra trong bảng 3 sau đây:

Bảng 3

	TPU 64 Shore D	PEBA 2 theo sáng chế	PEBA 1
R_{ch} (kJ/m ²) khắc V, 23°C	Không đứt gãy	Không đứt gãy	Không đứt gãy

Ở 23°C, PEBA 1, PEBA 2 và TPU 64 Shore D có hoạt động tương tự; trong ba trường hợp này, sản phẩm không bị đứt gãy.

Thử nghiệm sự làm việc mỏi – độ uốn Ross (Tiêu chuẩn ASTM D1052)

Thử nghiệm độ uốn Ross là thử nghiệm độ mỏi được sử dụng để đánh giá tuổi thọ của vật liệu khi vật liệu được chịu ứng suất lặp lại bằng cách uốn (tần số 1,7 chu trình/giây). Thử nghiệm này giúp tuyên bố liệu sản phẩm có đứt gãy hay không sau n chu trình (thông thường $n = 150\,000$).

Một cách điển hình, sự biến dạng được áp dụng là sự biến dạng thuộc loại 5% đối với mẫu thử nghiệm 2 mm chịu ứng suất với góc 60°. Sự biến dạng này phụ thuộc vào độ dày của vật liệu và phụ thuộc vào góc tạo ứng suất.

Ở bán kính cong không đổi, độ dày t càng tăng, sự biến dạng càng tăng. Ở độ dày không đổi, bán kính cong R càng giảm, sự biến dạng càng tăng.

Sự biến dạng được áp dụng cho mẫu thử nghiệm được tính toán bởi:

$$\frac{t}{2(R - t/2)}$$

Góc tạo ứng suất: 60°

Chiều rộng mẫu thử nghiệm: 20 mm

Nhiệt độ: -10°C

Số chu trình: 150 000

Tần số: 100 chu trình/phút.

PEBA 1 và PEBA 2 có độ bền mỏi cao do chúng vượt qua được 150000 chu trình.

Hơn nữa, PEBA 2 vượt qua 150 000 chu trình sau khi được đưa đi xử lý nhiệt trong các điều kiện sau đây: 7 ngày ở nhiệt độ 70°C và độ ẩm 95%.

So sánh tỷ trọng của các TPE khác nhau

Tỷ trọng được xác định theo tiêu chuẩn ISO 1183:

TPU 64 Shore D: 1,24

PEBA 1: 1,01

PEBA 2: 1,06

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Vật phẩm composit chứa ít nhất hai vật liệu polyme, mà chúng gắn kết một cách trực tiếp với nhau, trong đó:

vật liệu polyme thứ nhất được làm từ copolyme chứa các khối polyamit PA và các khối polyete PE (PEBA), trong đó số nguyên tử cacbon của điamin trong các khối PA nằm trong khoảng từ 6 đến 14, và số nguyên tử cacbon của điaxit trong các khối PA nằm trong khoảng từ 6 đến 18, và

vật liệu polyme thứ hai được làm từ chất đàn hồi dẻo nhiệt (thermoplastic elastomer - TPE) được chọn từ PEBA giống hệt với môđun uốn khác với môđun uốn của copolyme, PEBA có thành phần khác với thành phần của copolyme này, copolyete-khối-este (copolyether-block-ester - COPE) và/hoặc copolyete-khối-uretan (copolyether-block-urethane - TPU).

2. Vật phẩm composit theo điểm 1, trong đó số nguyên tử cacbon của điamin trong các khối PA là 6 hoặc 10, và số nguyên tử cacbon của điaxit trong các khối PA là 10 hoặc 12.

3. Vật phẩm composit theo điểm 1, trong đó PE được chọn từ polytetrametylen glycol (polytetramethylene glycol - PTMG), polypropylen glycol (polypropylene glycol - PPG), polytrimetylen glycol (polytrimethylene glycol - PO3G) và/hoặc polyetylen glycol (polyethylene glycol - PEG).

4. Vật phẩm composit theo điểm 1, trong đó copolyme này chứa từ 51% đến 90% khối lượng các khối polyamit và tương ứng từ 49% đến 10% khối lượng các khối polyete, tính theo tổng khối lượng của copolyme.

5. Vật phẩm composit theo điểm 1, trong đó phân tử lượng trung bình số (M_n) của các khối PA nằm trong khoảng từ 500 đến 10000.

6. Vật phẩm composit theo điểm 1, trong đó phân tử lượng trung bình số (M_n) của các khối PE nằm trong khoảng từ 400 đến 1000.

7. Vật phẩm composit theo điểm 1, trong đó vật phẩm composit này được tạo kết cấu để dùng trong việc sản xuất dụng cụ thể thao, dùng làm bộ phận giày dép, dùng làm thiết

bị y tế, dùng làm đai dẫn động, dùng làm phụ gia chống tĩnh điện, màng thoát khí không thấm nước, dùng làm giá đỡ cho các phân tử có hoạt tính, dùng làm chất tạo màu, làm chất hàn, làm chi tiết trang trí và/hoặc làm phụ gia cho polyamit.

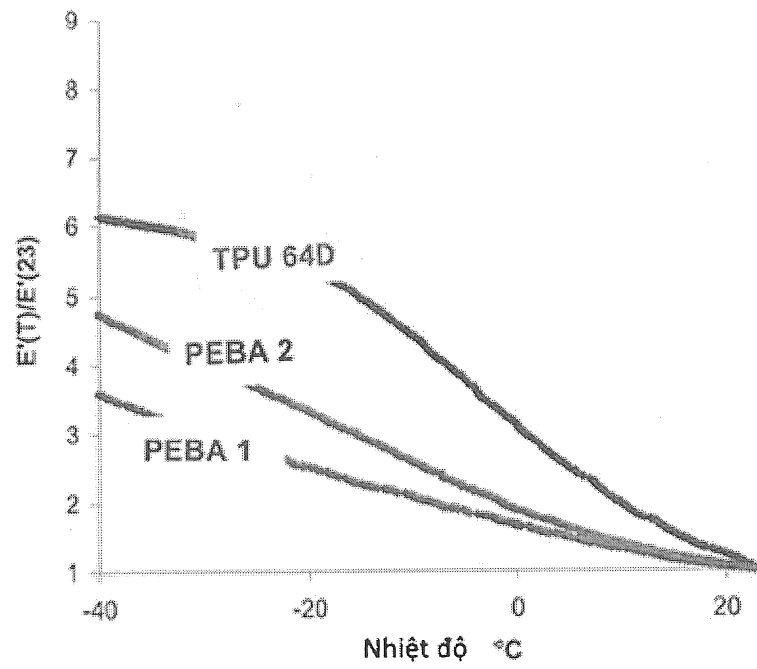


Fig. 1