



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

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



1-0029541

(51)⁷ C08J 9/18; C08J 9/12; C08J 9/236; C08J 9/232; B29C 44/34 (13) B

(21) 1-2016-01300 (22) 09/10/2014
(86) PCT/EP2014/071595 09/10/2014 (87) WO 2015/055265 16/04/2015
(30) 13188373.8 11/10/2013 EP
(45) 25/09/2021 402 (43) 26/09/2016 342A
(73) BASF SE (DE)
67056 Ludwigshafen, Germany
(72) DÄSCHLEIN, Christian (DE); GUTMANN, Peter (DE); AHLERS, Jürgen (DE).
(74) Công ty TNHH Tầm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)

(54) QUY TRÌNH SẢN XUẤT HẠT CHẤT ĐÀN HỒI DẸO NHIỆT GIÃN NỖ

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình để sản xuất hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt giãn nở trong đó môi trường khí bao quanh hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt, quy trình này bao gồm:

- (a) bước tẩm, trong đó môi trường khí có nhiệt độ tẩm T_a , và trong đó chất trợ nở được hòa tan trong hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt,
- (b) bước giãn nở, trong đó hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt được đặt dưới áp suất giảm ở nhiệt độ giãn nở thứ nhất T_b và giãn nở, và
- (c) tùy ý bước nấu chảy, trong đó hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt giãn nở được nấu chảy cùng nhau ở nhiệt độ nấu chảy T_c , và trong đó hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt được tạo ra từ chất đàn hồi dẻo nhiệt vô định hình hoặc chất đàn hồi dẻo nhiệt dạng tinh thể một phần, hoặc hỗn hợp của chúng, nhiệt độ tẩm T_a , nhiệt độ giãn nở thứ nhất T_b và nhiệt độ nấu chảy T_c phụ thuộc vào bản chất của chất đàn hồi dẻo nhiệt.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt giãn nở trong đó môi trường khí bao quanh hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt này, quy trình này bao gồm bước tẩm, ít nhất một bước giãn nở và tùy ý bước nấu chảy.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Hạt giãn nở của chất đàn hồi dẻo nhiệt, cụ thể là polyuretan dẻo nhiệt (TPU), có tính chất đàn hồi và ma sát và vì vậy hữu dụng trong nhiều ứng dụng khác nhau. Ví dụ về việc sử dụng hạt giãn nở, còn được biết đến là viên giãn nở, bao gồm sản xuất đồ bảo hộ cơ thể, như vỏ mũ bảo hiểm, đồ bảo vệ gối và khuỷu tay, bộ giảm âm và giảm rung hoặc bao gói, cũng như sản xuất thảm tập thể dục, đế giày, đế giữa, đệm đế hoặc sản xuất, ví dụ, vô lăng, phần viền cửa và phần đế chân trong ngành nội thất ô tô. Hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt giãn nở đặc biệt được ưu tiên sử dụng làm đế giày, đế giữa và đệm đế trong giày thể thao. Độ đàn hồi và tính đồng nhất cao trên phần hạt giãn nở có tầm quan trọng quyết định đối với tất cả các lĩnh vực này.

Polyme giãn nở, còn được biết là nguyên liệu bọt, hoặc bọt, và đặc biệt là hạt polyme giãn nở, còn được gọi là hạt bọt, được biết đến và được mô tả kỹ trong các tài liệu, ví dụ trong “Enzyklopädie der technischen Chemie”, 4th edition, volume 20, p. 416 ff của Ullmann.

WO 2007/082838 bộc lộ quy trình sản xuất polyuretan dẻo nhiệt giãn nở chứa chất trợ nở. Bước đầu tiên của quy trình bao gồm ép đùn polyuretan dẻo nhiệt thành viên. Viên này được tẩm với chất trợ nở trong hỗn dịch nước dưới áp suất trong bước thứ hai và được giãn nở trong bước thứ ba. Theo phương án khác của quy trình, polyuretan dẻo nhiệt được làm nóng chảy trong máy ép đùn cùng với chất trợ nở và phần nóng chảy được tạo viên mà không cần thiết bị chống tạo bọt. Hợp chất hữu cơ dễ bay hơi được sử dụng làm chất trợ nở trong sản xuất bằng cách ép đùn.

EP-A 0 664 197 bộc lộ quy trình sản xuất chất đàn hồi dẻo nhiệt giãn nở sử dụng nước làm chất trợ nở trong nỗ lực để tránh chất trợ nở hữu cơ. Quy trình sản xuất bọt khác từ chất đàn hồi dẻo nhiệt bằng cách sử dụng cacbon đioxit và nitơ làm chất trợ nở là đã biết, ví dụ từ WO 2004/018551. Quy trình sản xuất chất đàn hồi dẻo nhiệt

giãn nở khác lặp lại với quy trình sản xuất bột mô tả trong WO 2004/018551 cũng được mô tả trong WO 2007/044123.

JP 11080408 bộc lộ quy trình sản xuất bột trên cơ sở nhựa dẻo nhiệt trong đó nguyên liệu được tẩm với chất trợ nở dưới áp suất tăng và nhiệt độ tăng. Phần được tạo hình và định cỡ đầu tiên được tẩm và sau đó được giãn nở. JP 2003 261707 bộc lộ tương tự phương pháp sản xuất bột nhựa. Nguyên liệu viên được tẩm, làm nóng chảy, đúc và tạo bột trong đó. Máy ép đùn được sử dụng làm máy đúc khuôn.

WO 2005/105907 mô tả quy trình sản xuất bột flopolyme lỗ kín trong đó phần nhựa được cho tiếp xúc với khí trơ ở nhiệt độ và áp suất tăng và sau đó giãn nở bằng cách giảm áp suất. Phần nhựa được tạo liên kết ngang trước khi giãn nở.

US 4,331,619 mô tả chế phẩm bột chứa copolyme etylen-clotrifloetylen, chất trợ nở và chất tạo hạt nhân. Tài liệu này còn mô tả phương pháp trong đó polyme được tẩm bằng cách gia nhiệt đến nhiệt độ cao hơn nhiệt độ nóng chảy của nó và máy ép đùn được sử dụng để giãn nở.

WO 00/43193 mô tả quy trình sản xuất bột polyme vi lỗ từ polyme vô định hình, bán tinh thể hoặc tinh thể. Quy trình bao gồm bước làm bão hòa thể được định hình với khí trơ ở nhiệt độ tăng. US 4,473,665 mô tả quy trình sản xuất bột vi lỗ bằng cách sử dụng kỹ thuật đúc phun hoặc đúc ép đùn.

WO 02/12379 bộc lộ quy trình sản xuất bột polyme được tạo liên kết ngang lỗ kín trong đó phần được tạo hình chứa chế phẩm trộn lẫn với chất trợ nở và chất trung gian tạo liên kết ngang được giãn nở và được tạo liên kết ngang trong một bước.

EP 2217644 bộc lộ quy trình sản xuất bột flopolyme trong đó nguyên liệu polyme được trộn với chất trợ nở và chất phụ gia, được tạo hình và giãn nở. Việc tạo hình cũng có thể đạt được bằng cách giãn nở trong khuôn đúc. Bước đầu tiên là tạo ra hỗn hợp trộn lẫn của nhựa flopolyme và chất trợ nở trong đó chất trợ nở ở trạng thái không phải là khí hoặc ở trạng thái trong đó khí được giải phóng khỏi chất trợ nở.

EP 1853655 mô tả bột polyamit và phương pháp để tạo ra chúng. Bước tẩm và giãn nở được thực hiện riêng biệt ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ nóng chảy. Phần được tạo hình có thể được tạo hình từ nguyên liệu giãn nở hoặc được tạo ra trực tiếp bằng cách làm giãn nở trong khuôn đúc.

Trong US 2009/0048356 polyme (tốt hơn là ở dạng hạt) được tiếp xúc với khí thâm nhập vào polyme. Điều này được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh đến nhiệt độ nóng chảy của polyme khi polyme này là tinh thể hoặc bán tinh thể, hoặc thấp hơn nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh khi polyme là polyme vô định hình. Sau đó polyme được làm nóng chảy để tạo ra vật phẩm được tạo bọt. Theo một phương án, polyme được làm nóng chảy hoàn toàn để tạo thành sản phẩm nóng chảy đồng nhất.

Tuy nhiên, không tài liệu nào trong số các tài liệu đã biết trong tình trạng kỹ thuật bộc lộ quy trình trong đó chất đàn hồi dẻo nhiệt, như chất đàn hồi polyeste dẻo nhiệt, copolyamit dẻo nhiệt, polyuretan dẻo nhiệt và polyme khối styren có mặt ở dạng hạt không chỉ trong bước tẩm mà còn trong bước giãn nở, trong khi môi trường khí bao quanh các hạt đó.

Quy trình sản xuất dạng giãn nở bằng cách tẩm trực tiếp phần được tạo hình được bộc lộ trong các tài liệu đối chứng có nhược điểm là tạo hình không chính xác và giãn nở không đồng đều của toàn bộ phần được tạo hình cần được giãn nở, làm hạn chế độ phức tạp của phần được tạo hình. Các phần được tạo hình này cũng không thể mang hình dạng mong muốn trong khi giãn nở.

Vấn đề của việc sản xuất trực tiếp hạt giãn nở bằng cách ép đùn là ở chỗ hạt giãn nở mà không tạo thành lớp vỏ không bị gián đoạn trong quy trình, và hạt đã giãn nở bị xếp, khiến cho không thể tạo ra hạt ở mật độ khối thấp. Hơn nữa, việc giãn nở phần được tạo hình hoặc phần polyme có tỷ lệ giữa diện tích bề mặt với thể tích nhỏ thường dẫn đến kích thước lỗ không đồng đều do sự phân bố nhiệt độ không đồng đều hoặc do sự phân bố nồng độ chất trợ nở không đồng đều trong phần được tạo hình. Sự giãn nở hạt trong môi trường lỏng là bất tiện, do hạt phải được lấy ra và sấy khô.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất quy trình sản xuất hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt lỗ kín giãn nở có lớp vỏ không đứt quãng, mật độ thấp và sự phân bố lỗ đồng nhất và không có các nhược điểm đã biết trong tình trạng kỹ thuật, nhờ đó có thể giãn nở hạt và sản xuất phần được tạo hình trong một thao tác và trong một thiết bị.

Các tác giả đã phát hiện ra rằng mục đích này đạt được bằng quy trình sản xuất

hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt giãn nở trong đó môi trường khí bao quanh hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt, quy trình này bao gồm:

(a) bước tắm,

trong đó môi trường khí có nhiệt độ tắm T_a , áp suất tuyệt đối của môi trường khí là lớn hơn áp suất môi trường xung quanh và

trong đó chất trợ nở được hòa tan trong hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt,

(b) bước giãn nở,

trong đó hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt được đặt dưới áp suất giảm ở nhiệt độ giãn nở thứ nhất T_b và giãn nở, và

(c) tùy ý bước nấu chảy,

trong đó các hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt giãn nở được nấu chảy cùng nhau ở nhiệt độ nấu chảy T_c để tạo thành ít nhất một phần được tạo hình, và

trong đó hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt được làm ra từ chất đàn hồi dẻo nhiệt vô định hình hoặc chất đàn hồi dẻo nhiệt dạng tinh thể một phần, hoặc hỗn hợp của chúng, nhiệt độ tắm T_a , nhiệt độ giãn nở thứ nhất T_b và nhiệt độ nấu chảy T_c phụ thuộc vào bản chất của chất đàn hồi dẻo nhiệt trong đó:

i. khi chất đàn hồi dẻo nhiệt là vô định hình, nhiệt độ tắm T_a , nhiệt độ giãn nở thứ nhất T_b và nhiệt độ nấu chảy T_c là cao hơn nhiệt độ giới hạn thứ nhất T_{G-40} , trong đó nhiệt độ giới hạn thứ nhất T_{G-40} thấp hơn nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh T_G 40°C theo tiêu chuẩn DIN EN ISO 11357-2:2013-09 của hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt không được tắm,

ii. khi chất đàn hồi dẻo nhiệt là tinh thể một phần, nhiệt độ tắm T_a , nhiệt độ giãn nở thứ nhất T_b và nhiệt độ nấu chảy T_c cao hơn nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh T_G theo tiêu chuẩn DIN EN ISO 11357-2:2013-09 của hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt không được tắm và thấp hơn nhiệt độ giới hạn thứ hai T_{S-5} là nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ nóng chảy T_S 5°C theo tiêu chuẩn DIN EN ISO 11357-3:2013-04 của hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt không được tắm.

Để hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt giãn nở thu được bởi quy trình theo sáng chế có thể được nấu chảy trực tiếp thành phần được tạo hình, phương án được ưu tiên trong

đó hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt được đặt vào khuôn phù hợp trong vật chứa có áp suất trước bước tằm a) hoặc trước bước giãn nở b).

Mô tả chi tiết sáng chế

Theo một phương án được ưu tiên của quy trình, sự giãn nở của hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt trong bước làm giãn nở b) chỉ là một phần, điều này có nghĩa là áp suất ở nhiệt độ giãn nở thứ nhất T_b được giảm xuống đến áp suất cao hơn áp suất môi trường xung quanh, và hạt dẻo nhiệt được giãn nở một phần có mật độ lớn hơn mật độ tối thiểu có thể thu được bằng cách giảm áp suất xuống đến áp suất môi trường xung quanh. Tốt hơn là, sau đó hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt giãn nở một phần, trong bước làm giãn nở thêm b2), được giãn nở hoàn toàn ở nhiệt độ giãn nở thứ hai T_{b2} , mà áp suất ở nhiệt độ giãn nở thứ hai T_{b2} được giảm cho đến khi thu được mật độ mong muốn cho hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt giãn nở. Tốt hơn nữa nếu mật độ mong muốn thu được khi áp suất ở nhiệt độ giãn nở thứ hai T_{b2} được giảm xuống đến áp suất môi trường xung quanh. Bước làm giãn nở b2) có thể được tiến hành trong cùng một thiết bị hoặc một số thiết bị khác so với bước làm giãn nở b).

Quy trình theo sáng chế đưa ra cách đơn giản để tạo ra hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt giãn nở có mật độ thấp, lỗ kín và sự phân bố lỗ đặc biệt đồng đều. Phương án được ưu tiên của quy trình theo sáng chế này còn đưa ra cách tằm, giãn nở và tùy ý nấu chảy để tạo thành ít nhất một phần được tạo hình được thực hiện trong chỉ một thiết bị. Ưu điểm nữa của quy trình theo sáng chế là có thể tránh việc sử dụng chất trợ nở hữu cơ.

Hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt tốt hơn nếu được tiếp xúc với chất trợ nở trong vật chứa có áp suất, ví dụ thiết bị phản ứng nồi hấp, ở nhiệt độ tăng và áp suất tăng, vì vậy hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt hấp thụ chất trợ nở. Bước làm giãn nở b) tốt hơn nếu được thực hiện trong môi trường khí trơ.

Hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt giãn nở thu được là đáng chú ý ở độ giãn dài tại điểm đứt gãy lớn hơn 150%, được đo theo tiêu chuẩn DIN EN ISO 527-2:2012-06, và sự phân bố lỗ đồng đều, lỗ kín và vỏ ngoài không bị đứt quãng. Hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt giãn nở có khối lượng hạt nằm trong khoảng từ 1mg đến 40mg, tốt hơn là từ 2mg đến 35mg và tốt hơn nữa là từ 10mg đến 35mg. Kích thước lỗ trong hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt giãn nở được tạo ra theo sáng chế là nhỏ hơn 350 μ m, tốt hơn là nhỏ hơn

100 μ m. Kích thước tối đa của từng hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt giãn nở tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2mm đến 15mm, cụ thể là nằm trong khoảng từ 5mm đến 12mm.

Áp suất cần cho bước tẩm a) và bước làm giãn nở b) và tùy ý bước làm giãn nở b2) và nhiệt độ cần thiết là phụ thuộc vào chất đàn hồi dẻo nhiệt được sử dụng, nguyên liệu phụ trợ được sử dụng, chất trợ nở được sử dụng và tỷ lệ trộn giữa các thành phần.

Áp suất của môi trường khí trong bước tẩm a) phụ thuộc vào tốc độ rò rỉ áp suất mong muốn và nằm trong khoảng từ 1 bar đến 1000 bar (0,1 MPa đến 100 MPa), tốt hơn là từ 50 bar đến 700 bar (5 MPa đến 70 MPa), tốt hơn nữa là từ 200 bar đến 600 bar (20 MPa đến 60 MPa). Khi bước làm giãn nở b) và/hoặc bước làm giãn nở b2) được thực hiện trong thiết bị thứ hai, áp suất ban đầu trong thiết bị thứ hai nằm trong khoảng từ 1 bar đến 200 bar (0,1 MPa đến 20 MPa), tốt hơn là từ 5 bar đến 35 bar (0,5 MPa đến 3,5 MPa) và tốt hơn nữa là từ 5 bar đến 25 bar (0,5 MPa đến 2,5 MPa).

Thời gian thực hiện bước tẩm a) phụ thuộc vào nhiều hơn một yếu tố, cụ thể là nguyên liệu và kích thước của hạt, nhiệt độ và áp suất trong vật chứa có áp suất. Thời gian thực hiện bước tẩm a) tốt hơn là đủ để làm bão hòa hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt với chất trợ nở. Sự bão hòa của hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt có thể được xác định bằng cách tiến hành cân lặp đi lặp lại, ví dụ bằng phương pháp cân bằng thả nổi từ (magnetic floating balance).

Chất trợ nở bất kỳ đã biết bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực có thể được sử dụng để tẩm. Ưu tiên là chất trợ nở vật lý như, ví dụ, các alkan như butan, pentan, xyclopentan hoặc octan, các hợp chất cacbonyl như axeton, các rượu như etanol, hydrocacbon được flo hóa, hoặc các khí trơ như argon, nitơ hoặc cacbon đioxit. Thuật ngữ chất trợ nở vật lý mô tả chất trợ nở có cấu trúc hóa học không thay đổi trong suốt quá trình giãn nở, trạng thái kết cụm của chúng có thể thay đổi trong suốt quá trình giãn nở và ở dạng khí đối với quá trình giãn nở. Chất trợ nở, ví dụ, được mô tả trong Thermoplastic Foam Processing Principles and Development, biên tập bởi Richard Gendron, CRC Press, 2005. Việc sử dụng CO₂ hoặc N₂ hoặc hỗn hợp của chúng là đặc biệt được ưu tiên. Hỗn hợp chất trợ nở với chất trợ nở dễ cháy có thể được sử dụng thêm.

CO₂ làm chất trợ nở được sử dụng với ưu tiên đặc biệt là ở dạng hỗn hợp với N₂. Tỷ lệ trộn mong muốn bất kỳ của CO₂ với N₂ là có thể về nguyên tắc. Tuy nhiên,

tốt hơn nếu sử dụng hỗn hợp chất trợ nở cacbon đioxit và nitơ chứa từ 50% khối lượng đến 100% khối lượng cacbon đioxit và 0% khối lượng đến 50% khối lượng nitơ. Đặc biệt ưu tiên là chất trợ nở chỉ chứa CO₂, N₂ hoặc hỗn hợp của hai khí này và không chứa thêm chất trợ nở.

Chất trợ nở vật lý tốt hơn là được sử dụng làm chất trợ nở. Việc sử dụng duy nhất CO₂ và/hoặc N₂ và cả dạng kết hợp của chúng làm chất trợ nở là đặc biệt có lợi, do chúng là khí trơ, không cháy được, vì vậy không phát sinh nguy cơ cháy nổ trong sản xuất. Điều này dẫn đến các phương pháp phòng tránh an toàn tốn kém là không cần thiết và giảm mạnh nguy cơ tiềm tàng trong sản xuất. Cũng thuận lợi là sản phẩm không cần được bảo quản để cho phép các khí bay hơi cháy được thoát hết ra ngoài trước khi vận chuyển sản phẩm.

Hàm lượng chất trợ nở được thiết lập từ 0,1% khối lượng đến 20% khối lượng, tốt hơn là từ 0,5% khối lượng đến 15% khối lượng và tốt hơn nữa là từ 2% khối lượng đến 10% khối lượng. Điều này, kết hợp với việc kiểm soát quy trình phù hợp, sẽ tạo ra hạt giãn nở có mật độ khối nằm trong khoảng từ 25g/l đến 450g/l, tốt hơn là từ 40g/l đến 200g/l, cụ thể là từ 70g/l đến 185g/l, hoặc – trực tiếp – phần được tạo hình có mật độ nằm trong khoảng từ 30 đến 500 g/l, tốt hơn là từ 50g/l đến 250g/l, cụ thể là từ 75g/l đến 210g/l từ các hạt giãn nở bằng cách nấu chảy trong ít nhất một khuôn này.

Áp suất và nhiệt độ tại đó hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt được giãn nở là các thông số xử lý chọn lọc được. Mức giảm áp suất thấp hơn hoặc mức áp suất duy trì cao hơn sau khi giảm áp suất chống lại tác dụng giãn nở của chất trợ nở và làm chậm sự giãn nở của hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt. Nhiệt độ được chọn trong quy trình càng thấp, lớp vỏ trên hạt càng dày, điều này tạo ra sự chống lại tác dụng giãn nở. Khi áp suất quá cao đối với chất trợ nở được sử dụng, hoặc nhiệt độ quá thấp, sự giãn nở của hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt có thể bị cản trở hoặc thậm chí bị ngăn chặn hoàn toàn, tạo ra hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt giãn nở có mật độ khối quá cao. Trong trường hợp này, áp suất và/hoặc nhiệt độ trong bước làm giãn nở b) cần được tăng lên.

Trong bước làm giãn nở b) và tùy ý trong bước làm giãn nở b2), nhiệt độ tốt hơn là được duy trì ở nhiệt độ giãn nở thứ nhất T_b hoặc, lần lượt, ở nhiệt độ giãn nở thứ hai T_{b2} cho đến khi đạt được độ giãn nở mong muốn. Quy trình giãn nở có thể được kiểm soát qua tốc độ giảm/rò rỉ áp suất, nằm trong khoảng từ 50bar/s đến

5000 bar/s (5 MPa/s đến 500 MPa/s), tốt hơn là từ 100bar/s đến 1000bar/s (10 MPa/s đến 100 MPa/s). Việc giảm áp suất ở tốc độ rò rỉ áp suất từ các khoảng đã nêu này cũng sẽ được nói đến ở đây là sự hạ áp đột ngột.

Thời gian lưu trong vật chứa có áp suất, nghĩa là, thời gian thực hiện bước tắm a) và bước làm giãn nở b) và tùy ý bước làm giãn nở b2) và bước nấu chảy c), là từ 0,25 giờ đến 12 giờ, tốt hơn là từ 1 giờ đến 6 giờ.

Hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt được tạo ra từ chất đàn hồi dẻo nhiệt vô định hình hoặc từ chất đàn hồi dẻo nhiệt dạng tinh thể một phần, hoặc hỗn hợp của chúng. Khoảng ưu tiên để chọn nhiệt độ môi trường khí trong bước tắm a) (nhiệt độ tắm T_a) và bước làm giãn nở b) (nhiệt độ giãn nở thứ nhất T_b) và tùy ý bước làm giãn nở b2) (nhiệt độ giãn nở thứ hai T_{b2}) phụ thuộc vào nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh T_G của chất đàn hồi dẻo nhiệt không tắm đối với chất đàn hồi dẻo nhiệt vô định hình và phụ thuộc vào nhiệt độ nóng chảy T_s của chất đàn hồi dẻo nhiệt không tắm đối với chất đàn hồi dẻo nhiệt dạng tinh thể một phần. Nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh T_G trong ngữ cảnh của sáng chế là nhiệt độ được xác định theo tiêu chuẩn DIN EN ISO 11357-2:2013-09. Nhiệt độ nóng chảy của chất đàn hồi dẻo nhiệt dạng tinh thể một phần trong ngữ cảnh của sáng chế là nhiệt độ được xác định theo tiêu chuẩn DIN EN ISO 11357-3:2013-04. Khi hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt được tạo ra từ chất đàn hồi dẻo nhiệt vô định hình, nhiệt độ tắm T_a , nhiệt độ giãn nở thứ nhất T_b , nhiệt độ giãn nở thứ hai T_{b2} và nhiệt độ nấu chảy T_c tốt hơn là cao hơn nhiệt độ giới hạn thứ nhất T_{G-40} , là nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh T_G của hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt không được tắm 40°C . Khi hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt được tạo ra từ chất đàn hồi dẻo nhiệt dạng tinh thể một phần, nhiệt độ tắm T_a , nhiệt độ giãn nở thứ nhất T_b , nhiệt độ giãn nở thứ hai T_{b2} và nhiệt độ nấu chảy T_c tốt hơn là cao hơn nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh T_G của hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt được tắm và thấp hơn nhiệt độ giới hạn thứ hai T_{s-5} , là nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ nóng chảy T_s của hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt không được tắm 5°C . Khi hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt được tạo ra từ hỗn hợp của chất đàn hồi dẻo nhiệt dạng tinh thể một phần và vô định hình và chất đàn hồi dẻo nhiệt hỗn hợp này được trộn lẫn đồng nhất với nhau, nhiệt độ tắm T_a , nhiệt độ giãn nở thứ nhất T_b , nhiệt độ giãn nở thứ hai T_{b2} và nhiệt độ nấu chảy T_c tốt hơn là cao hơn nhiệt độ giới hạn thứ nhất T_{G-40} và tốt hơn nữa là cao hơn nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh T_G của hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt không được tắm và thấp hơn nhiệt độ giới hạn thứ hai T_{s-5} . Khi hạt chất đàn hồi dẻo

nhật được tạo ra từ hỗn hợp của chất đàn hồi dẻo nhiệt dạng tinh thể một phần và vô định hình và chất đàn hồi dẻo nhiệt hỗn hợp này không được trộn lẫn đồng nhất với nhau, nhiệt độ được ưu tiên cho hỗn hợp tương ứng với nhiệt độ được ưu tiên đối với pha nền (matrix phase) của hỗn hợp không đồng nhất. Pha nền có thể là vô định hình hoặc ở dạng tinh thể một phần.

Nhiệt độ tẩm T_a , nhiệt độ giãn nở thứ nhất T_b , tùy ý nhiệt độ giãn nở thứ hai T_{b2} và nhiệt độ nấu chảy T_c có thể là giống hoặc khác nhau. Bước nấu chảy c) có thể được tiến hành đồng thời với bước làm giãn nở b) hoặc tùy ý bước làm giãn nở b2). Trong trường hợp này, nhiệt độ giãn nở thứ nhất T_b và nhiệt độ nấu chảy T_c hoặc tùy ý nhiệt độ giãn nở thứ hai T_{b2} và nhiệt độ nấu chảy T_c là giống nhau.

Theo phương án được ưu tiên hơn nữa, nhiệt độ của hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt được giảm xuống đến nhiệt độ T_p giữa bước tẩm a) và bước làm giãn nở b) và tùy ý giữa bước làm giãn nở b) và bước làm giãn nở b2) để tạo thành hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt giãn nở một phần có thể được bảo quản hoặc được sử dụng khác ở dạng giãn nở một phần.

Theo phương án được ưu tiên hơn nữa, bước tẩm a) và cả bước làm giãn nở thứ nhất b) diễn ra ở nhiệt độ giãn nở thứ nhất T_b trong thiết bị thứ nhất và bước làm giãn nở thứ hai b2) sau đó diễn ra ở nhiệt độ giãn nở thứ hai T_{b2} trong thiết bị thứ hai. Theo phương án này, sau bước tẩm a) là việc giảm áp suất ở bước làm giãn nở thứ nhất b) xuống đến áp suất cao hơn áp suất môi trường xung quanh nhưng thấp hơn áp suất được sử dụng trong bước tẩm a). Điều này dẫn đến sự giãn nở một phần của hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt. Sau đó, hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt giãn nở một phần được làm nguội đến nhiệt độ T_p , là nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ giãn nở thứ nhất T_b và thấp hơn nhiệt độ giãn nở thứ hai T_{b2} và thấp hơn nhiệt độ giới hạn thứ nhất T_{G-40} , để ngăn chặn sự giãn nở thêm bất kỳ trong thiết bị thứ nhất. Sau đó, hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt giãn nở một phần được gia nhiệt trong thiết bị thứ hai dưới áp suất tăng trở lại, cao hơn áp suất môi trường xung quanh, đến nhiệt độ giãn nở thứ hai T_{b2} và giãn nở đến mật độ mong muốn bằng cách làm giảm lại áp suất. Khi đạt được mật độ mong muốn, sự giãn nở được gọi là “hoàn toàn”. Đây, ví dụ, là trường hợp khi áp suất được giảm xuống đến áp suất môi trường xung quanh ở nhiệt độ T_b hoặc nhiệt độ giãn nở thứ hai T_{b2} . Bước làm giãn nở b2) trong thiết bị thứ hai cũng được ưu tiên thực hiện trong môi trường

khí trơ. Áp suất môi trường xung quanh cho mục đích theo sáng chế là áp suất nằm trong khoảng từ 0,9 đến 1,09 bar (0,09 đến 0,109 MPa), cụ thể là bằng 1,013 bar (0,1013 MPa).

Theo phương án được ưu tiên hơn nữa, trước bước tẩm a) hoặc trước bước làm giãn nở b), hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt được đặt vào ít nhất một khuôn đục lỗ bảo giác với phần được tạo hình mong muốn, vì vậy hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt có thể được xử lý trong thiết bị thứ nhất, thứ hai hoặc một số thiết bị khác thành ít nhất một phần được tạo hình được sản xuất ngay. Lượng hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt trong ít nhất một khuôn tốt hơn là được xác định sao cho hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt giãn nở điền hoàn toàn vào ít nhất một khuôn sau khi giãn nở. Lượng được sử dụng của hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt có thể được sử dụng để tác động đến mật độ của ít nhất một phần được tạo hình. Lượng lớn hơn của hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt trong khuôn dẫn đến mật độ cao hơn trên một phần của phần được tạo hình được sản xuất.

Khi hạt không được nấu chảy trực tiếp trong thiết bị thứ nhất hoặc thứ hai, hạt giãn nở thu được theo sáng chế có thể được nấu chảy sau đó hoặc dấn vào phần được tạo hình bằng phương pháp đã biết bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực, hoặc được sử dụng theo cách khác đã biết bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực.

Theo phương án khác, hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt có thể được tạo liên kết ngang một phần trước bước tẩm a) bằng phương pháp đã biết trong tài liệu, trong đó liên kết ngang có nghĩa là phân nhánh mạch dài và trong đó việc tạo liên kết ngang được thực hiện chỉ đến mức độ mà tính chất dẻo nhiệt được duy trì. Điều này có thể có lợi cho việc sản xuất đặc biệt là các hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt giãn nở chứa về cơ bản là chất đàn hồi dẻo nhiệt dạng tinh thể một phần. Liên kết ngang có thể đạt được, ví dụ, thông qua sử dụng chất phản ứng tạo liên kết ngang, ví dụ triallyl xyanurat hoặc hợp chất không bền O-O-, hoặc thông qua việc triển khai các tia gamma hoặc electron. Khi tia gamma được sử dụng, liều thông thường của bức xạ để tạo liên kết ngang nằm trong khoảng từ 5kGy đến 200kGy, tốt hơn là từ 25kGy đến 100kGy. Liên kết ngang tốt hơn là đạt được mà không sử dụng chất phản ứng tạo liên kết ngang.

Quy trình theo sáng chế có thể được sử dụng để tạo ra hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt giãn nở và phần được tạo hình được tạo thành từ các hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt giãn

nở, chất đàn hồi dẻo nhiệt này tốt hơn là gồm các chất đàn hồi polyeste dẻo nhiệt như polyeteeste và polyesteeste, các copolyamit dẻo nhiệt như polyetecopolyamit, các copolyme khối styren như copolyme khối styren butadien hoặc các polyuretan dẻo nhiệt, hoặc hỗn hợp của chúng. Tốt nhất là, chất đàn hồi dẻo nhiệt là chất đàn hồi polyeste dẻo nhiệt như polyeteeste và polyesteeste, copolyamit dẻo nhiệt như polyetecopolyamit, copolyme khối styren như copolyme khối styrenbutadien hoặc polyuretan dẻo nhiệt, hoặc hỗn hợp của chúng. Hỗn hợp của các hệ được nói đến ở đây cũng có thể được sử dụng bổ sung.

Hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt được sử dụng tốt hơn là được tạo thành bằng cách ép đùn.

Điểm nóng chảy của chất đàn hồi dẻo nhiệt được sử dụng ưu tiên tốt hơn là thấp hơn 300°C, tốt hơn nữa là không cao hơn 250°C và đặc biệt là không cao hơn 220°C. Độ giãn dài tại điểm đứt gãy của chất đàn hồi dẻo nhiệt được sử dụng ưu tiên lớn hơn 100% được đo theo tiêu chuẩn DIN EN ISO 527-2:2012-06, tốt hơn là lớn hơn 150% và tốt hơn nữa là lớn hơn 200%.

Chất đàn hồi dẻo nhiệt được sử dụng ưu tiên có thể ở dạng vô định hình hoặc dạng tinh thể một phần.

Hạt giãn nở thu được bằng cách sử dụng quy trình theo sáng chế có thể còn chứa nguyên liệu chất bổ sung như thuốc nhuộm, sắc tố, chất độn, chất làm chậm cháy, chất tăng cường cho chất làm chậm cháy, chất chống tĩnh điện, chất ổn định, chất hoạt động bề mặt, chất làm mềm dẻo và chất làm mờ đục IR ở lượng hiệu quả. Tỷ lệ mà các nguyên liệu chất bổ sung đóng góp vào khối lượng tổng của hạt dẻo nhiệt tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0 đến 80 % khối lượng.

Chất làm mờ đục IR thích hợp để làm giảm sự cộng bức xạ vào độ dẫn nhiệt bao gồm, ví dụ, oxit kim loại, oxit phi kim, bột kim loại, ví dụ bột nhôm, cacbon, ví dụ muội than, grafit hoặc kim cương, hoặc thuốc nhuộm hữu cơ và thuốc nhuộm sắc tố. Việc sử dụng chất làm mờ đục IR là hữu ích cho các ứng dụng ở nhiệt độ cao xác định. Muội than, titan dioxit, sắt oxit hoặc ziricon dioxit là đặc biệt được ưu tiên để sử dụng làm chất làm mờ đục IR. Các nguyên liệu đã nêu có thể được sử dụng không chỉ một mình mà còn ở dạng kết hợp, nghĩa là, ở dạng hỗn hợp chứa hai hoặc nhiều nguyên liệu. Chất độn bất kỳ có thể là hữu cơ và/hoặc vô cơ.

Nguyên liệu chất bổ sung và nguyên liệu phụ trợ khác được tìm thấy trong các tài liệu tham khảo chuẩn như, ví dụ, Gerhard W. Becker and Dietrich Braun, *Kunststoffhandbuch*, Volume 7, Polyurethane, Carl Hanser Verlag, Munich, Vienna, 1993.

Chất làm chậm cháy thích hợp bao gồm, ví dụ tricresyl phosphat, tris(2-cloetyl) phosphat, tris(2-clopropyl) phosphat, tris(1,3-diclopropyl) phosphat, tris(2,3-dibrompropyl) phosphat và tetrakis(2-cloetyl)etylen diphosphat. Ngoài các phosphat được thể halogen đã được nêu ở trên, các chất làm chậm cháy vô cơ chứa phospho đỏ, nhôm oxit hydrat, antimon trioxit, arsen trioxit, amoni polyphosphat và canxi sulfat hoặc các dẫn xuất axit xyanuric, ví dụ melamin hoặc hỗn hợp của ít nhất hai chất làm chậm cháy, ví dụ amoni phosphat và melamin và tùy ý tinh bột và/hoặc grafit giãn nở được cũng có thể được sử dụng để đem lại tính làm chậm cháy cho chất đàn hồi dẻo nhiệt giãn nở được tạo ra. Nói chung, sẽ có lợi khi sử dụng từ 0 đến 50% khối lượng và tốt hơn là từ 5 đến 25% khối lượng chất làm chậm cháy hoặc hỗn hợp chất làm chậm cháy tính trên tổng khối lượng của hạt dẻo nhiệt chứa chất trợ nở.

Chất tạo hạt nhân có thể được sử dụng để gây ảnh hưởng đặc biệt đến các lỗ khi chúng giãn nở, tạo ra hạt giãn nở đồng đều. Cụ thể hơn, việc sử dụng chất tạo hạt nhân tạo ra cấu trúc lỗ đồng đều. Chất tạo hạt nhân được sử dụng tốt hơn nếu là bột có kích thước hạt trung bình nằm trong khoảng từ 0,01 μ m đến 100 μ m.

Chất tạo hạt nhân hữu dụng bao gồm cụ thể là đá tan, muội than, grafit và sắc tố riêng lẻ hoặc trong hỗn hợp bất kỳ khác. Đá tan đặc biệt được ưu tiên sử dụng làm chất tạo hạt nhân. Tỷ lệ của khối lượng tổng của hạt dẻo nhiệt và/hoặc của polyme nóng chảy đóng góp vào chất tạo hạt nhân tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0% khối lượng đến 4% khối lượng, và đặc biệt là nằm trong khoảng từ 0,1% khối lượng đến 2% khối lượng.

Khi polyuretan dẻo nhiệt được sử dụng, polyuretan dẻo nhiệt có thể là polyuretan dẻo nhiệt mong muốn bất kỳ đã biết bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực. Polyuretan dẻo nhiệt và phương pháp tạo ra chúng đã được mô tả kỹ trong, ví dụ Gerhard W. Becker and Dietrich Braun, *Kunststoffhandbuch*, Volume 7, *Polyurethane*, Carl Hanser Verlag, Munich, Vienna, 1993.

Theo phương án được ưu tiên, polyuretan dẻo nhiệt được điều chế bằng cách cho hỗn hợp các isoxyanat phản ứng với hợp chất phản ứng isoxyanat, tốt hơn là có khối lượng phân tử là từ 0,5kg/mol đến 10kg/mol và tùy ý chất kéo dài mạch, tốt hơn là có khối lượng phân tử là 0,05kg/mol đến 0,5kg/mol. Theo phương án được ưu tiên hơn nữa, polyuretan dẻo nhiệt được điều chế bằng cách bổ sung thêm vào hỗn hợp ít nhất một chất chuyển mạch, chất xúc tác và tùy ý ít nhất một chất độn, chất phụ trợ và/hoặc nguyên liệu chất bổ sung.

Việc điều chế polyuretan dẻo nhiệt cần hỗn hợp của các isoxyanat và hợp chất phản ứng isoxyanat ở tỷ lệ bất kỳ. Việc bổ sung thêm chất kéo dài mạch, chất chuyển mạch, chất xúc tác và chất độn, chất phụ trợ và/hoặc nguyên liệu chất bổ sung là tùy ý và có thể diễn ra riêng lẻ hoặc trong tất cả các dạng biến đổi có thể có.

Phương án ưu tiên sử dụng isoxyanat béo, vòng béo, và/hoặc thơm làm isoxyanat hữu cơ. Ưu tiên đặc biệt là sử dụng diisoxyanat thơm, béo và/hoặc vòng béo. Ví dụ về diisoxyanat được ưu tiên là trimetylen diisoxyanat, tetrametylen diisoxyanat, pentametylen diisoxyanat, hexametylen diisoxyanat, heptametylen diisoxyanat, octametylen diisoxyanat, 2-metyl-1,5-pentametylen diisoxyanat, 2-etyl-1,4-butylen diisoxyanat, 1,5-pentametylen diisoxyanat, 1,4-butylen diisoxyanat, 1-isoxyanato-3,3,5-trimetyl-5-isoxyanatometylxcyclohexan, 1,4-bis(isoxyanatometyl)xcyclohexan, 1,3-bis(isoxyanatometyl)xcyclohexan, 1,4-xcyclohexan diisoxyanat, 1-metyl-2,4-xcyclohexan diisoxyanat, 1-metyl-2,6-xcyclohexan diisoxyanat, 2,2'-dixyclohexylmetan diisoxyanat, 2,4'-dixyclohexylmetan diisoxyanat, 4,4'-dixyclohexylmetan diisoxyanat, 2,2'-diphenylmetan diisoxyanat, 2,4'-diphenylmetan diisoxyanat, 4,4'-diphenylmetan diisoxyanat, 1,5-naphtylen diisoxyanat, 2,4-tolylen diisoxyanat, 2,6-tolylen diisoxyanat, diphenylmetan diisoxyanat, 3,3'-dimetylbiphenyl diisoxyanat, 1,2-diphenyletan diisoxyanat và phenylen diisoxyanat.

Ngoài isoxyanat, chế phẩm đúc dẻo nhiệt được tạo ra từ hợp chất có ít nhất hai nhóm chứa hydro phản ứng isoxyanat. Nhóm chứa hydro phản ứng isoxyanat tốt hơn là nhóm hydroxyl. Đặc biệt ưu tiên hợp chất có ít nhất hai nhóm chứa hydro phản ứng isoxyanat được chọn từ polyeteol, polyesteol và polycacbonat diol. Trong bản mô tả này, các polyesteol, polyeteol và/hoặc polycacbonat diol cũng thường được gộp dưới thuật ngữ “polyol”.

Polyuretan dẻo nhiệt tốt hơn là được điều chế từ rượu polyete. Đặc biệt ưu tiên là sử dụng polyete diol ở đây. Polytetrahydrofuran là polyete diol được đặc biệt ưu tiên. Ưu tiên là sử dụng rượu polyete và polytetrahydrofuran có khối lượng phân tử nằm trong khoảng từ 0,6kg/mol đến 2,5kg/mol. Rượu polyete được sử dụng riêng rẽ hoặc theo cách khác là dưới dạng hỗn hợp của nhiều rượu polyete khác nhau.

Theo phương án thay thế, rượu polyeste được sử dụng để điều chế polyuretan dẻo nhiệt. Theo phương án được ưu tiên, polyeste diol được sử dụng cho mục đích này. Polyeste diol được ưu tiên được điều chế từ axit adipic và 1,4-butandiol. Phương án ưu tiên của rượu polyeste có khối lượng phân tử nằm trong khoảng từ 0,6kg/mol đến 2,5kg/mol.

Theo một phương án được ưu tiên nữa, polyol được sử dụng để điều chế polyuretan dẻo nhiệt có khối lượng phân tử nằm trong khoảng từ 0,5kg/mol đến 8kg/mol, tốt hơn nữa là từ 0,6 kg/mol đến 6kg/mol và đặc biệt là từ 0,8kg/mol đến 4kg/mol. Theo phương án được ưu tiên nữa, polyol có độ chức trung bình là từ 1,8 đến 2,3, tốt hơn nữa là từ 1,9 đến 2,2 và đặc biệt là 2. Theo phương án được ưu tiên cụ thể, polyol là rượu polyeste, tốt hơn nếu được tổng hợp từ polytetrahydrofuran và có khối lượng phân tử nằm trong khoảng từ 0,6kg/mol đến 2,5 kg/mol theo phương án được ưu tiên hơn nữa.

Theo phương án được ưu tiên nữa, khi polyuretan dẻo nhiệt được điều chế sử dụng chất kéo dài mạch, các chất này tốt hơn nếu là hợp chất béo, thơm béo, thơm và/hoặc vòng béo, có khối lượng phân tử nằm trong khoảng từ 0,05kg/mol đến 0,5kg/mol. Chất kéo dài mạch là, ví dụ hợp chất có hai nhóm chức, ví dụ diamin và/hoặc alkandiol có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon trong gốc alkylen, đặc biệt là 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol và/hoặc di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta-, octa-, nona- và/hoặc decaalkylen glycol có từ 3 đến 8 nguyên tử cacbon và oligo- và/hoặc polypropylen glycol tương ứng. Phương án khác để điều chế polyuretan dẻo nhiệt sử dụng hỗn hợp chất kéo dài mạch.

Khi các chất chuyển mạch được sử dụng, chúng thường có khối lượng phân tử nằm trong khoảng từ 0,03kg/mol đến 0,5kg/mol. Chất chuyển mạch là hợp chất chỉ có một nhóm chức liên quan đến isoxyanat. Ví dụ về chất chuyển mạch là rượu đơn chức, amin đơn chức, tốt hơn là metylamin và/hoặc các polyol đơn chức. Chất chuyển mạch

có thể được sử dụng để kiểm soát cụ thể đặc tính chảy của hỗn hợp các thành phần riêng lẻ. Chất chuyển mạch trong các phương án ưu tiên được sử dụng ở lượng từ 0 phần khối lượng đến 5 phần khối lượng và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,1 phần khối lượng đến 1 phần khối lượng, tính trên 100 phần khối lượng của hợp chất có ít nhất hai nhóm chứa hydro phản ứng isoxyanat. Chất chuyển mạch được sử dụng bên cạnh hoặc thay cho chất kéo dài mạch.

Các phương án khác sử dụng ít nhất một chất xúc tác để điều chế polyuretan dẻo nhiệt để cụ thể là xúc tác phản ứng giữa nhóm isoxyanat của các diisoxyanat và các hợp chất phản ứng isoxyanat, tốt hơn là nhóm hydroxyl, của hợp chất có ít nhất hai nhóm chứa hydro phản ứng isoxyanat, chất chuyển mạch và chất kéo dài mạch. Theo phương án được ưu tiên, chất xúc tác được chọn từ nhóm gồm amin bậc bốn, ví dụ trietylamin, dimethylxyclohexylamin, N-metylmorpholin, N,N'-dimetylpiperazin, 2-(dimethylaminoethoxy)etanol, diazabicyclo(2,2,2)octan và các chất tương tự. Theo phương án được ưu tiên khác, ít nhất một chất xúc tác được chọn từ nhóm gồm hợp chất hữu cơ kim loại và, được nhắc đến làm ví dụ, titan este, hợp chất sắt, ví dụ sắt(III) axetylaxetonat, hợp chất thiếc, ví dụ thiết diaxetat, thiếc dioctat, thiếc dilaurat hoặc muối thiếc dialkyl của axit carboxylic béo như dibutyl thiếc diaxetat, dibutyl thiếc dilaurat hoặc tương tự.

Một số phương án sử dụng chất xúc tác riêng lẻ, trong khi các phương án khác sử dụng hỗn hợp các chất xúc tác. Chất xúc tác được sử dụng theo một phương án ưu tiên là hỗn hợp các chất xúc tác ở lượng từ 0,0001% khối lượng đến 0,1% khối lượng, tính trên hợp chất có ít nhất hai nhóm chứa hydro phản ứng isoxyanat, tốt hơn là hợp chất polyhydroxy.

Ngoài chất xúc tác, và cả khi không sử dụng chất xúc tác, chất kiểm soát thủy phân, ví dụ polyme và carbodiimit khối lượng phân tử thấp, cũng có thể được bổ sung vào các isoxyanat và hợp chất có ít nhất hai nhóm chứa hydro phản ứng isoxyanat để điều chế polyuretan dẻo nhiệt.

Theo phương án khác, polyuretan dẻo nhiệt có thể chứa hợp chất phospho. Phương án ưu tiên sử dụng hợp chất phospho hữu cơ có phospho hóa trị ba, ví dụ phosphit và phosphonit. Ví dụ về hợp chất phospho thích hợp là triphenyl phosphit, diphenyl alkyl phosphit, phenyl dialkyl phosphit, tris(nonylphenyl) phosphit, trilauryl

phosphit, trioctadexyl phosphit, distearyl pentaerythritol disphosphit, tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphit, diisodexyl pentaerythritol diphosphit, di(2,4-di-tert-butylphenyl) pentaerythritol diphosphit, tristearyl sorbitol triphosphit, tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylylen diphosphonit, triisodexyl phosphit, diisodexyl phenyl phosphit và diphenyl isodexyl phosphit hoặc hỗn hợp của chúng.

Phương án được đặc biệt ưu tiên gồm hợp chất phospho khó thủy phân, do việc thủy phân hợp chất phospho thành axit tương ứng có thể dẫn đến tổn hại gây ra cho polyuretan, đặc biệt là polyeste uretan. Do đó, hợp chất phospho đặc biệt khó thủy phân thích hợp cho các polyeste uretan cụ thể. Phương án ưu tiên của hợp chất phospho khó thủy phân là dipolypropylen glycol phenyl phosphit, diisodexyl phosphit, triphenylmonodexyl phosphit, triisononyl phosphit, tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphit, tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylylen diphosphonit và di(2,4-di-tert-butylphenyl) pentaerythritol diphosphit hoặc hỗn hợp của chúng.

Để thiết lập độ cứng Shore của polyuretan dẻo nhiệt, hợp chất có ít nhất hai nhóm chứa hydro phản ứng isoxyanat và chất kéo dài mạch có thể thay đổi trong tỷ lệ mol tương đối rộng. Theo phương án ưu tiên, tỷ lệ mol của hợp chất có ít nhất hai nhóm chứa hydro phản ứng isoxyanat so với chất kéo dài mạch tổng nằm trong khoảng từ 10:1 đến 1:10, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 5:1 đến 1:8 và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1:1 đến 1:4, độ cứng của polyuretan dẻo nhiệt tăng theo hàm lượng chất kéo dài mạch tăng. Độ cứng Shore nằm trong khoảng từ A44 đến D80 có thể được thiết lập theo cách này. Độ cứng Shore nằm trong khoảng từ A44 đến A99, cụ thể là từ A44 đến A96, được đặc biệt ưu tiên. Độ cứng Shore được xác định theo tiêu chuẩn DIN 53505:1987-06.

Theo phương án được ưu tiên khác, phản ứng để tạo thành polyuretan dẻo nhiệt được thực hiện ở các chỉ số thông thường. Chỉ số được xác định là tỷ lệ của tổng số các nhóm isoxyanat của diisoxyanat thơm, béo và/hoặc vòng béo được sử dụng trong phản ứng so với tổng số nhóm phản ứng isoxyanat, nghĩa là, số hydro hoạt tính trong hợp chất có ít nhất hai nhóm chứa hydro phản ứng isoxyanat và chất kéo dài mạch. Chỉ số bằng 100 nghĩa là có một nguyên tử hydro hoạt tính, nghĩa là, chức năng phản ứng isoxyanat của hợp chất có ít nhất hai nhóm chứa hydro phản ứng isoxyanat và chất kéo dài mạch với mỗi nhóm isoxyanat của diisoxyanat thơm, béo và/hoặc vòng béo. Chỉ số

lớn hơn 100 nghĩa là có nhiều nhóm isoxyanat hơn là có các nhóm phản ứng isoxyanat, ví dụ nhóm hydroxyl.

Theo phương án được ưu tiên cụ thể, phản ứng để tạo thành polyuretan dẻo nhiệt diễn ra ở chỉ số nằm trong khoảng từ 60 đến 120 và tốt hơn nữa là ở chỉ số nằm trong khoảng từ 80 đến 110.

Khi polyeteeste và/hoặc polyesteeste dẻo nhiệt được sử dụng, chúng có thể thu được theo tài liệu thông thường bất kỳ bằng cách este hóa hoặc chuyển nhóm este của axit dicarboxylic thơm và béo có từ 4 đến 20 nguyên tử cacbon và, tương ứng, este của chúng có diol và polyol béo và thơm thích hợp (tham khảo, ví dụ “Polymer Chemistry”, Interscience Publ., New York, 1961, pp. 111-127; Kunststoffhandbuch, volume VIII, C. Hanser Verlag, Munich 1973 và Journal of Polymer Science, Phần A1, 4, trang 1851-1859 (1966)).

Axit dicarboxylic thơm hữu dụng bao gồm, ví dụ, axit phtalic, axit isophtalic và axit terephtalic hoặc, lần lượt, các este của chúng. Axit dicarboxylic béo hữu dụng bao gồm, ví dụ, axit 1,4-xyclohexandicarboxylic, axit adipic, axit sebaxic, axit azelaic, và axit decandicarboxylic làm axit dicarboxylic no, và axit maleic, axit fumaric, axit aconitic, axit itaconic, axit tetrahydrophthalic và tetrahydroaxit terephtalic làm axit dicarboxylic không no.

Thành phần diol hữu dụng bao gồm, ví dụ:

- diol có công thức tổng quát $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$, trong đó $n = 2$ đến 20, như etylen glycol, 1,3-propandiol, 1,4-butandiol hoặc 1,6-hexandiol,
- polyeteol có công thức tổng quát $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{OH}$, trong đó mỗi n và $m = 2$ đến 20 và n và m có thể giống hoặc khác nhau,
- diol và polyeteol không no như, ví dụ, 1,4-butendiol,
- diol và polyeteol chứa các nhóm thơm,
- Polyeteol.

Ngoài axit cacboxylic đã nêu và este của chúng và cả các rượu đã nêu, các đại diện thông thường khác bất kỳ của lớp hợp chất có thể được sử dụng để cung cấp polyeteeste và polyesteeste được sử dụng với sự ưu tiên.

Pha cứng thường được tạo thành từ axit dicarboxylic thơm và diol mạch ngắn, trong khi pha mềm được tạo thành từ polyeste béo, hai chức năng, được tạo thành ngay, có khối lượng phân tử nằm trong khoảng từ 500g/mol đến 3000g/mol.

Polyeteamit dẻo nhiệt có thể thu được theo phương pháp thông thường đã biết trong tài liệu thông qua phản ứng giữa amin và axit carboxylic, hoặc este của chúng, hoặc các dẫn xuất khác. Amin và/hoặc axit carboxylic trong trường hợp này còn bao gồm các nhóm ete loại R-O-R, trong đó R là gốc hữu cơ béo và/hoặc thơm. Nói chung, monome được chọn từ các lớp hợp chất sau được sử dụng:

- $\text{HOOC-R}'\text{-NH}_2$, trong đó R' có thể là thơm và béo và tốt hơn là chứa nhóm ete thuộc loại R-O-R. R trong đó là gốc hữu cơ béo và/hoặc thơm,
- axit dicarboxylic thơm, ví dụ axit phtalic, axit isophtalic và axit terephtalic, hoặc este của chúng, và axit dicarboxylic thơm chứa nhóm ete thuộc loại R-O-R, trong đó R là gốc hữu cơ béo và/hoặc thơm,
- axit dicarboxylic béo, ví dụ axit 1,4-xyclohexandicarboxylic, axit adipic, axit sebaxic, axit azelaic, và axit decanedicarboxylic làm axit dicarboxylic no, và axit maleic, axit fumaric, axit aconitic, axit itaconic, axit tetrahydrophtalic và axit tetrahydroterephtalic làm axit dicarboxylic không no, và cả các axit dicarboxylic béo chứa nhóm ete loại R-O-R, trong đó R là gốc hữu cơ béo và/hoặc thơm,
- diamin có công thức tổng quát $\text{H}_2\text{N-R}''\text{-NH}_2$, trong đó R'' có thể là thơm và béo và tốt hơn là chứa nhóm ete loại R-O-R, trong đó R là gốc hữu cơ béo và/hoặc thơm,
- lactam, ví dụ ϵ -caprolactam, pyrrolidon hoặc laurolactam, và cả
- axit amin.

Ngoài các axit carboxylic nêu trên và este của chúng và cả các amin, lactam và axit amin nêu trên, các đại diện thông thường khác của lớp hợp chất này có thể được sử dụng để cung cấp polyeteamin được sử dụng ưu tiên. Cũng đã được biết đến là sản phẩm trộn của polytetrahydrofuran và amit synthon.

Chất đàn hồi dẻo nhiệt được ưu tiên sử dụng có cấu trúc copolyme bao gồm vinylthơm, butadien và isopren và cả polyolefin và các nhóm vinylic, ví dụ etylen, propylen và nhóm vinyl axetat. Copolyme styren-butadien được ưu tiên.

Chất đàn hồi dẻo nhiệt được ưu tiên sử dụng có cấu trúc copolyme khối, polyeteamit, polyeteeste và polyesteeste được chọn sao cho thu được độ cứng Shore nằm trong khoảng từ A44 đến D80. Độ cứng Shore được ưu tiên là từ A40 đến A99, cụ thể là từ A44 đến A96. Độ cứng Shore được xác định theo tiêu chuẩn DIN 53505:1987-06.

Khi polyeteamit được sử dụng, tốt hơn nếu sử dụng sản phẩm loại Pebax® từ Arkema (ví dụ, Pebax® 2533 hoặc Pebax® 3533) hoặc loại Vestamid® từ Evonik (ví dụ, Vestamid® E40S3). Khi polyesteeste được sử dụng, tốt hơn nếu sử dụng sản phẩm loại Pelprene® từ Tojobo (ví dụ, Pelprene® S1001 hoặc Pelprene® P70B). Khi polyeteeste được sử dụng, tốt hơn nếu sử dụng sản phẩm loại Elastotec® từ BASF (ví dụ, Elastotec® A 4512), loại Arnitel® từ DSM (ví dụ, Arnitel® PL380 hoặc Arnitel® EB463), loại Hytrel® từ DuPont (ví dụ, Hytrel® 3078), loại Riteflex® từ Ticona (ví dụ, Riteflex® 430 hoặc Riteflex® 635) hoặc loại Ecdel® từ Eastman Chemical (ví dụ, Ecdel® Elastomer 9965 hoặc Ecdel® Elastomer 9965).

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ dưới đây minh họa sáng chế.

Ví dụ 1

Chất đàn hồi dẻo nhiệt (TPE) được sử dụng ở dạng polyuretan dẻo nhiệt dựa trên 4,4'-diphenylmetan diisoxyanat (MDI), polytetrahydrofuran (*Poly-THF*) và 1,4-butandiol có độ giãn dài tại điểm đứt gãy lớn hơn 600% và độ cứng Shore là 80 A, có sẵn, ví dụ dưới dạng Elastollan® 1180A10 từ BASF Polyurethans.

100g hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt ở dạng viên thô được tẩm với N₂ trong thiết bị phản ứng nổi hấp ở áp suất 350 bar (35 MPa) và nhiệt độ 130°C là 3,5h. Sau đó làm giảm áp suất đến áp suất môi trường xung quanh và làm nguội thiết bị phản ứng nổi hấp. Sau khi làm nguội đến nhiệt độ trong phòng (20°C), hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt đã giãn nở thu được có mật độ khối là 112g/l.

Ví dụ 2

TPE được sử dụng ở dạng polyuretan dẻo nhiệt dựa trên 4,4'-diphenylmetan diisoxyanat (MDI), polytetrahydrofuran (*Poly-THF*) và 1,4-butandiol có độ giãn dài tại

điểm đứt gãy lớn hơn 600% và độ cứng Shore là 80 A, có sẵn, ví dụ dưới dạng Elastollan® 1180A10 từ BASF Polyurethans.

100g viên thô được tẩm với hỗn hợp chất trợ nở chỉ chứa N₂ và CO₂ ở tỷ lệ lượng của chất là 1:1 trong thiết bị phản ứng nồi hấp ở áp suất 350 bar (35 MPa) và nhiệt độ 130°C trong 3,5h. Sau đó, làm nguội thiết bị phản ứng xuống 60°C và, khi đạt nhiệt độ này, áp suất được giảm đến áp suất môi trường xung quanh. Hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt giãn nở một phần sau đó được lấy ra và chuyển vào trong thiết bị phản ứng thứ hai. Trong thiết bị phản ứng thứ hai này, chúng được gia nhiệt lần nữa đến 130°C, lần này ở áp suất 20 bar (2 MPa), và có mặt N₂ trước khi hạ áp đột ngột đến áp suất môi trường xung quanh làm cho hạt giãn nở thành hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt giãn nở đồng đều. Sau khi làm nguội đến nhiệt độ trong phòng, hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt giãn nở thu được có mật độ khối là 125 g/l.

Ví dụ 3

TPE được sử dụng ở dạng polyuretan dẻo nhiệt dựa trên 4,4'-diphenylmetan diisoxyanat (MDI), polytetrahydrofuran (*Poly-THF*) và 1,4-butandiol có độ giãn dài tại điểm đứt gãy lớn hơn 800% và độ cứng Shore là 70 A, có sẵn, ví dụ là Elastollan® 1170A10 từ BASF Polyurethans.

100g viên thô được tẩm với N₂ trong thiết bị phản ứng nồi hấp ở áp suất 300 bar (30 MPa) và nhiệt độ 115°C trong 3,5h. Sau đó, làm nguội thiết bị phản ứng đến 55°C và, khi đạt đến nhiệt độ này, áp suất được giảm đến áp suất môi trường xung quanh. Hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt giãn nở một phần sau đó được lấy ra và chuyển vào thiết bị phản ứng thứ hai. Trong thiết bị phản ứng thứ hai này, chúng được gia nhiệt lần nữa đến 115°C, lần này ở áp suất là 18 bar (1,8 MPa), và có mặt N₂ trước khi hạ áp đột ngột xuống áp suất môi trường xung quanh làm cho hạt giãn nở thành hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt giãn nở đồng đều. Sau khi làm nguội đến nhiệt độ trong phòng, hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt giãn nở thu được có mật độ khối là 109 g/l.

Ví dụ 4

TPE được sử dụng ở dạng copolyme khối styren-butadien (SBC) có các tính chất của chất đàn hồi dẻo nhiệt (S-TPE), độ giãn dài tại điểm đứt gãy lớn hơn 300%,

độ cứng Shore là 84 A, tốc độ thể tích nóng chảy (MVR ở 200°C/5 kg) là 14cm³/10 phút, có sẵn, ví dụ là Styroflex® 2G66 từ Styrolution.

100g viên thô được tẩm với N₂ trong thiết bị phản ứng nồi hấp ở áp suất là 410 bar (41 MPa) và nhiệt độ là 70°C trong 4 h. Sau đó giảm áp suất đến áp suất môi trường xung quanh và làm nguội thiết bị phản ứng nồi hấp. Sau khi làm nguội đến nhiệt độ trong phòng, hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt giãn nở thu được có mật độ khối là 137 g/l.

Ví dụ 5

TPE được sử dụng ở dạng polyeteeste dựa trên polytetrahydrofuran (*Poly-THF*) và polybutylen terephthalat (PBT) có độ giãn dài tại điểm đứt gãy lớn hơn 500% và độ cứng Shore là 90 A.

100g viên thô được tẩm với CO₂ trong thiết bị phản ứng nồi hấp ở áp suất là 380 bar (38 MPa) và nhiệt độ là 150°C trong 4 giờ. Sau đó giảm áp suất đến áp suất môi trường xung quanh và làm nguội thiết bị phản ứng nồi hấp. Sau khi làm nguội đến nhiệt độ trong phòng, hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt giãn nở thu được có mật độ khối là 182 g/l.

Ví dụ 6

TPE được sử dụng ở dạng polyesteeste dựa trên axit 1,4-benzdicarboxylic, dimetyl este, 1,4-butandiol và α -hydro- ω -hydroxypoly(oxy-1,4-butandiyl) và có độ giãn dài tại điểm đứt gãy là lớn hơn 700% và độ cứng Shore là 96 A, có thể thu được, ví dụ dưới dạng Pelprene® P-70B từ Toyobo Co, Ltd.

100g viên thô được tẩm với CO₂ trong thiết bị phản ứng nồi hấp ở áp suất là 380 bar (38 MPa) và nhiệt độ là 140°C trong 3 giờ. Sau đó giảm áp suất đến áp suất môi trường xung quanh và làm nguội thiết bị phản ứng nồi hấp. Sau khi làm nguội đến nhiệt độ trong phòng, hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt giãn nở thu được có mật độ khối là 143 g/l.

Ví dụ 7

TPE được sử dụng ở dạng polyeteamit dựa trên polytetrahydrofuran dẻo và nhóm polyamit tinh thể và có độ giãn dài tại điểm đứt gãy là lớn hơn 700% và độ cứng Shore là 77 A, có sẵn, ví dụ là Pebax® 2533SD từ Arkema.

100g viên thô được tẩm với CO₂ trong thiết bị phản ứng nồi hấp ở áp suất 170 bar (17 MPa) và nhiệt độ 135°C trong 4 giờ. Sau đó giảm áp suất đến áp suất môi trường xung quanh và làm nguội thiết bị phản ứng nồi hấp. Sau khi làm nguội đến nhiệt độ trong phòng, hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt giãn nở thu được có mật độ khối là 134 g/l.

Ví dụ 8

TPE được sử dụng ở dạng polyeteeste có đoạn mềm polyete có độ giãn dài tại điểm đứt gãy là lớn hơn 450% và độ cứng Shore là 38 D và MVR (190°C/2,16 kg) là 28cm³/10 phút, thu được ví dụ dưới dạng Arnitel® PL380 từ DSM.

100g viên thô được tẩm với CO₂ trong thiết bị phản ứng nồi hấp ở áp suất 350 bar (35 MPa) và nhiệt độ 200°C trong 4 giờ. Sau đó giảm áp suất đến áp suất môi trường xung quanh và làm nguội thiết bị phản ứng nồi hấp. Sau khi làm nguội đến nhiệt độ trong phòng, hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt giãn nở thu được có mật độ khối là 175g/l.

Ví dụ 9

TPE được sử dụng ở dạng polyeteeste dựa trên đoạn polybutylen terephthalat cứng (tinh thể) và nhóm mềm (vô định hình) thu được từ polyete glycol mạch dài có độ giãn dài tại điểm đứt gãy lớn hơn 700%, độ cứng Shore là 30D và tốc độ dòng khối MFR ở 190°C/2,16kg là 5g/10 phút, thu được ví dụ dưới dạng Hytrel® 3078 từ DuPont.

100g viên thô được tẩm với CO₂ trong thiết bị phản ứng nồi hấp ở áp suất 320 bar (32 MPa) và nhiệt độ 145°C trong 4 giờ. Sau đó giảm áp suất đến áp suất môi trường xung quanh và làm nguội thiết bị phản ứng nồi hấp. Sau khi làm nguội đến nhiệt độ trong phòng, hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt giãn nở thu được có mật độ khối là 149g/l.

Ví dụ 10

TPE được sử dụng ở dạng polyuretan dẻo nhiệt dựa trên 4,4'-diphenylmetan diisoxyanat (MDI), polytetrahydrofuran (*Poly-THF*) và 1,4-butandiol có độ giãn dài tại điểm đứt gãy là lớn hơn 600% và độ cứng Shore là 80 A, có sẵn, ví dụ là Elastollan® 1180A10 từ BASF Polyurethans.

100g viên thô được tẩm với hỗn hợp chất trợ nở chỉ chứa N_2 và CO_2 ở tỷ lệ lượng của chất là 1:1 trong thiết bị phản ứng nồi hấp ở áp suất 350 bar (35 MPa) và nhiệt độ $130^\circ C$ trong 3,5 giờ. Sau đó làm nguội thiết bị phản ứng xuống $60^\circ C$ và, khi đạt đến nhiệt độ này, áp suất được giảm xuống áp suất môi trường xung quanh. Hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt giãn nở một phần sau đó được lấy ra, đổ vào trong khuôn vuông đục lỗ (thể tích 500ml) và được chuyển vào trong thiết bị phản ứng thứ hai. Thiết bị phản ứng thứ hai được gia nhiệt đến $135^\circ C$, lần này ở áp suất 20 bar (2 MPa), và có mặt N_2 . Sau đó, hạ áp đột ngột xuống áp suất môi trường xung quanh và làm nguội đến nhiệt độ trong phòng, phần được tạo hình được nấu chảy có mật độ khối là 201g/l cuối cùng có thể được lấy ra khỏi khuôn đục lỗ.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình sản xuất hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt giãn nở, trong đó môi trường khí bao quanh hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt, quy trình này bao gồm:

a) bước tắm,

trong đó môi trường khí có nhiệt độ tắm T_a , áp suất tuyệt đối của môi trường khí là lớn hơn áp suất môi trường xung quanh, và

trong đó chất trợ nở được hòa tan trong hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt,

b) bước giãn nở,

trong đó hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt được đặt dưới áp suất giảm ở nhiệt độ giãn nở thứ nhất T_b và giãn nở, và

c) tùy ý bước nấu chảy,

trong đó hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt giãn nở được nấu chảy cùng nhau ở nhiệt độ nấu chảy T_c để tạo thành ít nhất một phần được tạo hình, và

trong đó hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt được tạo ra từ chất đàn hồi dẻo nhiệt vô định hình hoặc chất đàn hồi dẻo nhiệt dạng tinh thể một phần, hoặc hỗn hợp của chúng, nhiệt độ tắm T_a , nhiệt độ giãn nở thứ nhất T_b và nhiệt độ nấu chảy T_c phụ thuộc vào bản chất của chất đàn hồi dẻo nhiệt, trong đó:

i) khi chất đàn hồi dẻo nhiệt ở dạng vô định hình, nhiệt độ tắm T_a , nhiệt độ giãn nở thứ nhất T_b và nhiệt độ nấu chảy T_c cao hơn nhiệt độ giới hạn thứ nhất T_{G-40} , trong đó nhiệt độ giới hạn thứ nhất T_{G-40} thấp hơn nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh T_G 40°C theo tiêu chuẩn DIN EN ISO 11357-2:2013-09 của hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt không được tắm,

ii) khi chất đàn hồi dẻo nhiệt ở dạng tinh thể một phần, nhiệt độ tắm T_a , nhiệt độ giãn nở thứ nhất T_b và nhiệt độ nấu chảy T_c cao hơn nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh T_G theo tiêu chuẩn DIN EN ISO 11357-2:2013-09 của hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt không được tắm và thấp hơn nhiệt độ giới hạn thứ hai T_{s-5} là nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ nóng chảy T_s 5°C theo tiêu chuẩn DIN EN ISO 11357-3:2013-04 của hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt không được tắm, và

trong đó hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt chứa chất đàn hồi polyeste dẻo nhiệt, copolyamit

đẻo nhiệt hoặc polyuretan dẻo nhiệt, hoặc hỗn hợp của chúng.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt chứa polyete copolyamit, polyeteeste, polyesteeste hoặc polyuretan dẻo nhiệt, hoặc hỗn hợp của chúng.

3. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 2, trong đó hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt chứa polyuretan dẻo nhiệt.

4. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó chất đàn hồi dẻo nhiệt được sử dụng có độ giãn dài tại điểm đứt gãy, được đo theo tiêu chuẩn DIN EN ISO 527-2:2012-06, là lớn hơn 150%.

5. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó bước tằm a) và bước làm giãn nở b) được thực hiện trong một thiết bị.

6. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó bước tằm a), bước làm giãn nở b) và bước nấu chảy c) được thực hiện trong một thiết bị.

7. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó nhiệt độ giãn nở thứ nhất T_b và nhiệt độ nấu chảy T_c là giống nhau và bước làm giãn nở b) và bước nấu chảy c) được thực hiện đồng thời.

8. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt chỉ được giãn nở một phần trong bước làm giãn nở b) và được giãn nở hoàn toàn trong bước làm giãn nở thêm b2) ở nhiệt độ giãn nở thứ hai T_{b2} và trong đó nhiệt độ giãn nở thứ hai T_{b2} phụ thuộc vào bản chất của chất đàn hồi dẻo nhiệt, trong đó:

I) khi chất đàn hồi dẻo nhiệt ở dạng vô định hình, nhiệt độ giãn nở thứ hai T_{b2} cao hơn nhiệt độ giới hạn thứ nhất T_{G-40} ,

II) khi chất đàn hồi dẻo nhiệt ở dạng tinh thể một phần, nhiệt độ giãn nở thứ hai T_{b2} cao hơn nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh T_G của hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt không được tằm và thấp hơn nhiệt độ giới hạn thứ hai T_{S-5} .

9. Quy trình theo điểm 8, trong đó bước tằm a) và bước làm giãn nở b) để làm giãn nở một phần hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt được thực hiện trong thiết bị thứ nhất, và bước làm giãn nở b2) làm giãn nở hoàn toàn hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt đã giãn nở một phần được thực hiện trong thiết bị thứ hai.

10. Quy trình theo điểm 8 hoặc 9, trong đó bước tằm a) và bước làm giãn nở b) làm

giãn nở một phần hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt được thực hiện trong thiết bị thứ nhất, và bước làm giãn nở b2) làm giãn nở hoàn toàn hạt chất đàn hồi dẻo nhiệt đã giãn nở một phần và bước nấu chảy c) được thực hiện trong thiết bị thứ hai.

11. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 8 đến 10, trong đó nhiệt độ giãn nở thứ hai T_{b2} và nhiệt độ nấu chảy T_c là giống nhau và bước làm giãn nở thêm b2) và bước nấu chảy c) được thực hiện đồng thời.

12. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 11, trong đó chất trợ nở chứa CO_2 hoặc N_2 , hoặc hỗn hợp của chúng.