



(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



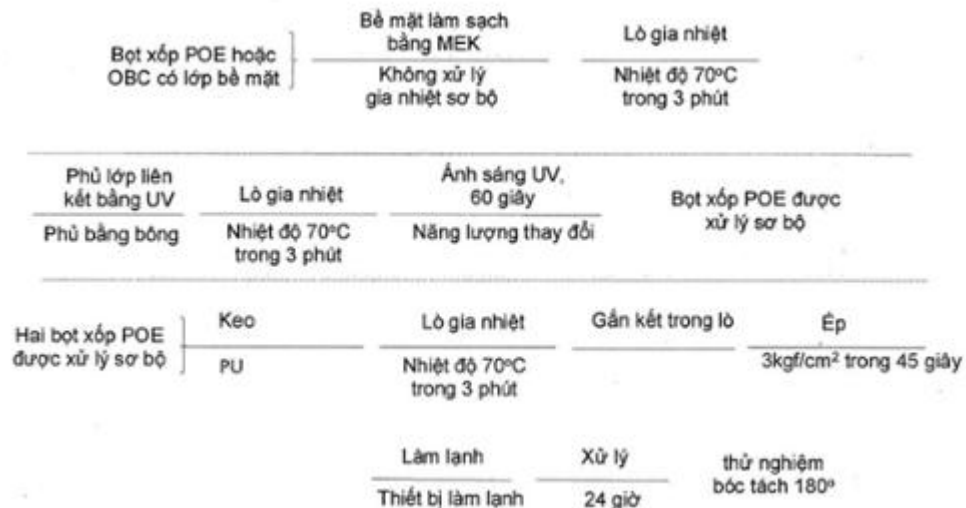
1-0034831

(51)⁸ C08F 279/02; C09J 9/00; C08L 33/08; (13) B
C09J 127/06; C08L 25/04; C08L 27/02

- (21) 1-2018-04534 (22) 14/03/2016
 (86) PCT/CN2016/076245 14/03/2016 (87) WO/2017/156674 21/09/2017
 (45) 27/02/2023 419 (43) 25/02/2020 383A
 (73) DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (US)
 2040 Dow Center, Midland, Michigan 48674, United States of America
 (72) Haiyang YU (CN); Xiaochun LIU (CN); Yongchun CHEN (CN).
 (74) Văn phòng luật sư Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) QUY TRÌNH TẠO RA SẢN PHẨM BỘT XÓP LÀM BẰNG CHẤT ĐỒNG TRÙNG HỢP ETYLEN/ALPHA-OLEFIN

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình tạo ra sản phẩm bột xốp chứa ít nhất một chất đồng trùng hợp etylen/ α -olefin và sử dụng sản phẩm bột xốp này trong các ứng dụng khác nhau, như ứng dụng trong ngành giày dép. Chất đồng trùng hợp etylen/ α -olefin theo sáng chế là copolyme nhiều khối chứa ít nhất một khối mềm và ít nhất một khối cứng.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình tạo ra sản phẩm bọt xốp chứa ít nhất một chất đồng trùng hợp etylen/ α -olefin và sử dụng sản phẩm bọt xốp này trong các ứng dụng khác nhau, như ứng dụng trong ngành giày dép.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Copolymer etylen vinyl axetat (ethylene vinyl acetate: EVA), polymer trên cơ sở olefin (ví dụ, các thể đàn hồi polyolefin (polyolefin elastomer: POE) và copolymer khối olefin (olefin block copolymer: OBC)), và hỗn hợp của chúng được sử dụng để sản xuất sản phẩm bọt xốp trong các ứng dụng trong ngành giày dép, như đế giày. Hiện nay, các vật liệu được chọn để sử dụng làm đế giữa của giày dép là EVA. Tuy nhiên, polymer trên cơ sở olefin có thể được sản xuất với trọng lượng phân tử và sự phân bố trọng lượng phân tử được thiết kế đặc biệt. Quy trình này tạo ra một số đặc tính rất khác biệt cho sản phẩm, và các polymer này được tìm kiếm trong nhiều ứng dụng của ngành giày dép. Polymer trên cơ sở olefin có một số ưu điểm so với EVA, như có trọng lượng nhẹ (do tỷ trọng của polymer tương đối thấp) là xu hướng chung trong kết cấu của đế giày. Ngoài ra, điểm nóng chảy của OBC tương đối cao cũng mang lại các ưu điểm bổ sung như độ co thấp, độ biến dạng sau khi nén thấp, và sức chịu mỏi động lực học được cải thiện ở nhiệt độ cao, các ưu điểm này cũng rất quan trọng trong việc sản xuất và sử dụng giày dép. Hiện nay, OBC đã được thương mại hóa trong một số ứng dụng trong ngành giày dép, và được kỳ vọng là sẽ có nhiều ứng dụng hơn trong tương lai.

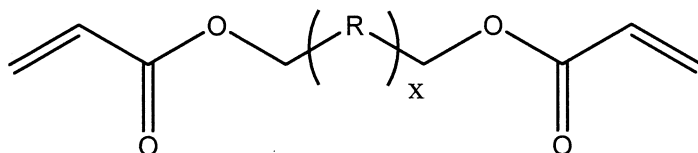
Đặc tính phân tử không phân cực của polymer trên cơ sở olefin làm cho chúng khó được liên kết, sơn, và in, do năng lượng bề mặt của polyolefin thấp. Ví dụ, trong quy trình sản xuất giày dép, đế giữa giày được gắn kết với đế ngoài giày, đế này thường được làm từ cao su lưu hóa hoặc polyuretan dẻo nhiệt (thermoplastic polyurethane: TPU), và với phần trên của giày, được làm từ da tự

nhiên/nhân tạo. Tổng lượng nạp polyme trên cơ sở olefin tối đa hiện nay trong chế phẩm dùng làm đế giữa giày không thể lớn hơn 30% (lượng còn lại là EVA) do vấn đề bám dính của các chế phẩm chứa hàm lượng polyme trên cơ sở olefin cao hơn. Một số phương pháp hiện nay để làm tăng năng lượng bề mặt và do đó cải thiện vấn đề về vật liệu trên cơ sở olefin nêu trên, như cải thiện về thể tích hoặc xử lý bề mặt. Các phương pháp xử lý bề mặt bao gồm xử lý bằng ngọn lửa, xử lý bằng plasma, xử lý bằng axit, hoặc sử dụng các chất làm tăng độ dính (nghĩa là, lớp liên kết). Công nghệ sử dụng lớp liên kết (ví dụ, các lớp liên kết có thể hóa rắn bằng tia tử ngoại) được sử dụng rộng rãi trong ngành giày dép hiện nay do dễ sử dụng và tính kinh tế. Tuy nhiên, đã phát hiện được rằng các bột xốp trên cơ sở olefin (ví dụ, bột xốp trên cơ sở OBC có tỷ trọng cao) vẫn khó được liên kết. Thật vậy, trong khi việc sử dụng các lớp liên kết mới đã được bộc lộ trong các công bố đơn quốc tế số WO 2016/004618 A1 và WO 2016/004898 A1 tạo ra tính năng gắn kết tốt hơn so với khi sử dụng các lớp liên kết đã biết trong lĩnh vực này, vẫn cần cải thiện tính năng gắn kết của các bột xốp trên cơ sở olefin (ví dụ, các bột xốp trên cơ sở OBC có tỷ trọng cao) sao cho độ bền chống bong tróc dính cao hơn 3 N/mm có thể được đáp ứng, trong đó các bột xốp vẫn duy trì được kích thước/hình dạng ban đầu của chúng mà không có sự co hoặc cong vênh bất kỳ.

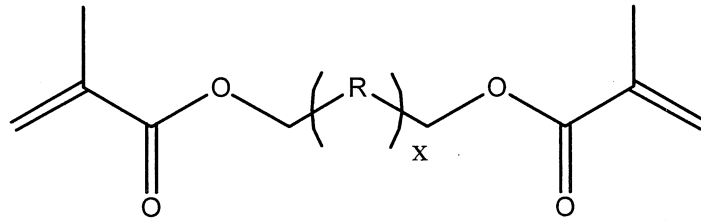
Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Các phương án của sáng chế đề cập đến quy trình tạo ra sản phẩm bột xốp bao gồm lớp keo được gắn kết với ít nhất một lớp bột xốp, quy trình này bao gồm các bước: i) tạo ra lớp bột xốp; ii) phủ lớp liên kết lên lớp bột xốp này; iii) chiếu năng lượng tử ngoại với lượng lớn hơn $0,7 \text{ J/cm}^2$ vào lớp bột xốp; và iv) phủ lớp keo lên lớp bột xốp, trong đó lớp bột xốp chứa chất đồng trùng hợp etylen/ α -olefin với lượng lớn hơn 50% trọng lượng, và trong đó lớp liên kết bao gồm:

A) một hoặc nhiều monome và/hoặc oligome được chọn từ nhóm bao gồm hợp chất có công thức:



và/hoặc hợp chất có công thức:



trong đó mỗi nhóm R độc lập được chọn từ nhóm bao gồm các nhóm sau:

hydrocarbylen được thế hoặc không được thế, và hetero-hydrocarbylen được thế hoặc không được thế, mỗi hợp chất hydrocarbylen và hetero-hydrocarbylen có từ 4 đến 40 nguyên tử cacbon và x là số nguyên bất kỳ bằng hoặc lớn hơn 1;

B) ít nhất một polyme trên cơ sở olefin clo hóa và/hoặc ít nhất một polyme trên cơ sở olefin clo hóa được chức hóa;

C) ít nhất một copolyme khối trên cơ sở styren hoặc dẫn xuất của nó; và

D) ít nhất một chất khơi mào quang học.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 thể hiện quy trình gắn kết bột xốp làm ví dụ không giới hạn theo một phương án của sáng chế.

Fig.2 thể hiện buồng hóa rắn bằng tia UV làm ví dụ không giới hạn để sử dụng theo một phương án của sáng chế.

Fig.3 thể hiện hình vẽ sơ đồ mặt cắt ngang của mẫu dùng cho thử nghiệm gắn kết T-peel.

Fig.4 thể hiện sản phẩm bột xốp mẫu trước khi chiếu năng lượng UV.

Fig.5 thể hiện sản phẩm bột xốp mẫu sau khi chiếu năng lượng UV.

Mô tả chi tiết sáng chế

Các định nghĩa chung

Thuật ngữ “polyme” để chỉ hợp chất polyme được điều chế bằng cách polyme hoá các monome thuộc loại giống nhau hoặc khác nhau. Thuật ngữ chung “polyme” này bao gồm các thuật ngữ “polyme đồng nhất”, “copolyme”, “trime” cũng như “chất đồng trùng hợp.”

Thuật ngữ “polyme đồng nhất” để chỉ các polyme được điều chế từ chỉ một loại monome, cần hiểu rằng lượng nhỏ tạp chất có thể có mặt trong cấu trúc polyme này. Lượng nhỏ tạp chất (ví dụ, cặn chất xúc tác) có thể bị lẫn vào và/hoặc có mặt trong polyme này.

Thuật ngữ “chất đồng trùng hợp” để chỉ polyme được điều chế bằng cách polyme hóa ít nhất hai loại monome khác nhau. Thuật ngữ chung “chất đồng trùng hợp” bao gồm cả thuật ngữ “copolyme” (thường được sử dụng để chỉ polyme được điều chế từ hai loại monome khác nhau) cũng như thuật ngữ “trime” (thường được sử dụng để chỉ polyme được điều chế từ ba loại monome khác nhau). Thuật ngữ này cũng bao gồm các polyme được điều chế bằng cách polyme bốn hoặc nhiều loại monome.

Thuật ngữ “polyme trên cơ sở olefin” để chỉ polyme chứa lượng chủ yếu là monome olefin được polyme hóa, ví dụ etylen hoặc propylen (tính theo trọng lượng của polyme) và, tùy ý, có thể chứa ít nhất một comonome.

Thuật ngữ “polyme trên cơ sở etylen” để chỉ polyme chứa lượng chủ yếu là monome etylen được polyme hóa (tính theo trọng lượng của polyme) và, tùy ý, có thể chứa ít nhất một comonome.

Thuật ngữ “polyme trên cơ sở propylen” để chỉ polyme chứa lượng chủ yếu là monome propylen được polyme hóa (tính theo trọng lượng của polyme) và, tùy ý, có thể chứa ít nhất một comonome.

Khi được sử dụng ở đây, các thuật ngữ “chất đồng trùng hợp etylen/ α -olefin” và “chất đồng trùng hợp nhiều khối etylen/ α -olefin” để chỉ chất đồng trùng hợp chứa lượng chủ yếu là monome etylen được polyme hóa (tính theo trọng lượng của chất đồng trùng hợp) và ít nhất một α -olefin.

Khi được sử dụng ở đây, các thuật ngữ “copolyme etylen/ α -olefin” và “copolyme nhiều khối etylen/ α -olefin” để chỉ copolyme chứa lượng chủ yếu là monome etylen được polyme hóa (tính theo trọng lượng của copolyme), và α -olefin, là hai loại monome duy nhất.

Các thuật ngữ “polyme trên cơ sở olefin được clo hóa”, “polyme trên cơ sở olefin được clo hóa, chức hóa”, “hydrocarbylen”, “hydrocarbylen được thế”, “heterhydrocarbylen”, “copolyme khối trên cơ sở styren”, “chất khơi mào quang

học” và “dung môi không thơm và không clo hóa” được mô tả và định nghĩa trong các công bố đơn quốc tế số WO 2016/004618 A1 và WO 2016/004898 A1, các tài liệu này được đưa vào đây để tham khảo toàn bộ nội dung của chúng.

Chất đồng trùng hợp etylen/ α -olefin

Thuật ngữ “copolyme khối olefin” hoặc “OBC” để chỉ (và có thể thay đổi cho nhau) chất đồng trùng hợp etylen/ α -olefin và bao gồm etylen và một hoặc nhiều comonome α -olefin có thể copolyme hóa ở dạng polyme hóa, đặc trưng bởi nhiều khối hoặc nhiều đoạn mạch của hai hoặc nhiều đơn vị monome polyme hoá khác nhau về tính chất hoá học hoặc vật lý. Khi đề cập đến lượng “etylen” hoặc “comonome” trong chất đồng trùng hợp, cần hiểu rằng lượng này để chỉ các đơn vị polyme hoá của chúng. Theo một số phương án, chất đồng trùng hợp etylen/ α -olefin là chất đồng trùng hợp nhiều khối etylen/ α -olefin. Theo các phương án khác, chất đồng trùng hợp etylen/ α -olefin là copolyme nhiều khối etylen/ α -olefin có thể được thể hiện bằng công thức sau:



trong đó n ít nhất bằng 1, tốt hơn nếu là số nguyên lớn hơn 1, như 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, hoặc số lớn hơn, “A” là khối hoặc đoạn mạch cứng và “B” là khối hoặc đoạn mạch mềm. Tốt hơn, nếu các khối A và B được liên kết theo kiểu gần như mạch thẳng, khác với kiểu gần như mạch nhánh hoặc gần như hình sao. Theo các phương án khác, các khối A và B được phân bố ngẫu nhiên dọc theo mạch polyme. Nói cách khác, copolyme khối thường không có cấu trúc như sau.



Theo các phương án khác nữa, copolyme khối thường không có loại khối thứ ba bao gồm (các) comonome khác. Theo các phương án khác nữa, mỗi khối A và B có monome hoặc comonome được phân bố gần như ngẫu nhiên trong khối. Nói cách khác, cả khối A lẫn khối B đều không chứa hai hoặc nhiều đoạn mạch nhỏ (hoặc khối nhỏ) có thành phần khác biệt, như đoạn đầu mạch, có thành phần khác đáng kể với phần còn lại của khối.

Tốt hơn, nếu etylen chiếm phần mol chủ yếu trong toàn bộ polyme khối, tức là etylen chiếm ít nhất 50% mol trong toàn bộ polyme. Tốt hơn nữa nếu etylen chiếm ít nhất 60% mol, ít nhất 70% mol, hoặc ít nhất 80% mol, với phần còn lại của toàn bộ polyme chứa ít nhất một comonome khác, tốt hơn nếu là α -olefin có ba nguyên tử cacbon hoặc nhiều hơn. Theo một số phương án, copolyme khối olefin có thể chứa etylen với lượng nằm trong khoảng từ 50% mol đến 90% mol, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 60% mol đến 85% mol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 65% mol đến 80% mol. Đối với nhiều copolyme khối etylen/octen, thành phần được ưu tiên bao gồm hàm lượng etylen lớn hơn 80% mol trong toàn bộ polyme và hàm lượng octen nằm trong khoảng từ 10 đến 15% mol, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 15 đến 20% mol trong toàn bộ polyme.

Copolyme khối olefin thường chứa lượng khác nhau của các đoạn mạch “cứng” và “mềm”. Đoạn mạch “cứng” là các khối đơn vị polyme hoá trong đó etylen có mặt với lượng lớn hơn lớn hơn 95% trọng lượng, hoặc lớn hơn 98% trọng lượng tính theo trọng lượng của polyme này, tối đa là 100% trọng lượng. Nói cách khác, hàm lượng comonome (hàm lượng các monome không phải etylen) trong đoạn mạch cứng là nhỏ hơn 5% trọng lượng, hoặc nhỏ hơn 2% trọng lượng, tính theo trọng lượng của polyme này, và có thể thấp tới mức bằng 0. Theo một số phương án, các đoạn mạch cứng bao gồm toàn bộ, hoặc gần như toàn bộ, các đơn vị có nguồn gốc từ etylen. Các đoạn mạch “mềm” là khối các đơn vị polyme hoá trong đó hàm lượng comonome (hàm lượng monome không phải etylen) lớn hơn 5% trọng lượng, hoặc lớn hơn 8% trọng lượng, lớn hơn 10% trọng lượng, hoặc lớn hơn 15% trọng lượng, tính theo trọng lượng của polyme này. Theo một số phương án, hàm lượng comonome trong các đoạn mạch mềm có thể lớn hơn 20% trọng lượng, lớn hơn 25% trọng lượng, lớn hơn 30% trọng lượng, lớn hơn 35% trọng lượng, lớn hơn 40% trọng lượng, lớn hơn 45% trọng lượng, lớn hơn 50% trọng lượng, hoặc lớn hơn 60% trọng lượng và có thể tối đa bằng 100% trọng lượng.

Các đoạn mạch mềm có thể có mặt trong OBC với lượng nằm trong khoảng từ 1% trọng lượng đến 99% trọng lượng so với tổng trọng lượng của OBC, hoặc nằm trong khoảng từ 5% trọng lượng đến 95% trọng lượng, nằm trong

khoảng từ 10% trọng lượng đến 90% trọng lượng, nằm trong khoảng từ 15% trọng lượng đến 85% trọng lượng, nằm trong khoảng từ 20% trọng lượng đến 80% trọng lượng, nằm trong khoảng từ 25% trọng lượng đến 75% trọng lượng, nằm trong khoảng từ 30% trọng lượng đến 70% trọng lượng, nằm trong khoảng từ 35% trọng lượng đến 65% trọng lượng, nằm trong khoảng từ 40% trọng lượng đến 60% trọng lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 45% trọng lượng đến 55% trọng lượng, so với tổng trọng lượng của OBC. Ngược lại, đoạn mạch cứng có thể có mặt với lượng trong các khoảng tương tự. Tỷ lệ % trọng lượng của đoạn mạch mềm và tỷ lệ % trọng lượng của đoạn mạch cứng có thể được tính dựa trên dữ liệu thu được từ phương pháp DSC hoặc NMR. Các phương pháp và việc tính toán này được bộc lộ, ví dụ, trong patent Mỹ số 7.608.668, có tên là “chất đồng trùng hợp khối etylen/ α -olefin”, nộp ngày 15.03.2006, của Cohn L. P. Shan, Lonnie Hazlitt, và các đồng tác giả và được chuyển nhượng cho Công ty Dow Global Technologies Inc., phần mô tả của tài liệu này được đưa vào đây để tham khảo toàn bộ nội dung của nó. Cụ thể, tỷ lệ % trọng lượng của đoạn mạch cứng và mềm và hàm lượng comonome có thể được xác định như được mô tả trong các cột từ 57 đến 63 của patent Mỹ số 7.608.668.

Copolymer khối olefin là polymer nhiều khối hoặc chia đoạn chứa hai hoặc nhiều vùng hoặc đoạn mạch khác nhau về mặt hoá học (được gọi là “khối”), tốt hơn là được liên kết với nhau theo kiểu mạch thẳng, tức là polymer chứa các đơn vị khác nhau về mặt hoá học được liên kết đầu này với đầu kia so với nhóm chức etylen được polymer hoá, chứ không phải theo kiểu mạch bên hoặc mạch ghép. Theo một phương án, các khối này khác nhau về lượng hoặc loại comonome trong khối, tỷ trọng, mức độ kết tinh, kích thước vi tinh thể của polymer của chế phẩm này, loại hoặc mức độ đồng phân lập thể (isotactic hoặc syndiotactic), mức độ đồng đều vùng hoặc mức độ không đồng đều vùng, lượng mạch nhánh, bao gồm cả mạch nhánh dài hoặc siêu mạch nhánh, mức độ đồng nhất, hoặc tính chất hoá học hoặc vật lý bất kỳ khác. So với chất đồng trùng hợp khối đã biết trong lĩnh vực này, bao gồm cả các chất đồng trùng hợp được tạo ra bằng cách cộng hợp monome liên tiếp, chất xúc tác chảy lỏng, hoặc phương pháp polymer hoá anion, OBC theo sáng chế được đặc trưng bởi sự phân bố khác thường của cả chỉ số đa

phân tán (PDI hoặc M_w/M_n hoặc MWD), sự phân bố chiều dài khối, và/hoặc sự phân bố số lượng khối do theo một phương án, hiệu quả của (các) chất chuyên mạch con thoi kết hợp với nhiều chất xúc tác được sử dụng trong khi điều chế chúng.

Khi được điều chế theo quy trình liên tục, các phương án của OBC có thể có PDI nằm trong khoảng từ 1,7 đến 8; hoặc từ 1,7 đến 3,5; hoặc từ 1,7 đến 2,5; và từ 1,8 đến 2,5; hoặc từ 1,8 đến 2,1. Khi được điều chế theo quy trình gián đoạn hoặc bán gián đoạn, OBC có PDI nằm trong khoảng từ 1,0 đến 3,5, hoặc từ 1,3 đến 3, hoặc từ 1,4 đến 2,5, hoặc từ 1,4 đến 2.

Do các đoạn mạch hoặc khối khác biệt tương ứng được tạo ra từ hai hoặc nhiều monome được liên kết thành các mạch polyme đơn, polyme này không thể được cắt phân đoạn hoàn toàn bằng cách sử dụng các phương pháp chiết chọn lọc tiêu chuẩn. Ví dụ, các vùng chứa polyme có mức độ kết tinh tương đối (đoạn mạch tỷ trọng cao) và các vùng có mức độ vô định hình tương đối (đoạn mạch tỷ trọng thấp hơn) không thể được chiết hoặc cắt phân đoạn chọn lọc bằng cách sử dụng các dung môi khác nhau. Theo một phương án, lượng polyme có thể chiết bằng cách sử dụng ete dialkyl hoặc dung môi alkan là nhỏ hơn 10%, hoặc nhỏ hơn 7%, hoặc nhỏ hơn 5%, hoặc nhỏ hơn 2%, so với tổng trọng lượng của polyme.

Ngoài ra, OBC được bộc lộ ở đây có PDI phù hợp với sự phân bố Schultz-Flory chứ không phải sự phân bố Poisson. OBC này được tạo ra bằng quy trình polyme hóa được mô tả trong các patent Mỹ số 7.858.706 và 7.608.668 để tạo ra sản phẩm có cả sự phân bố đa phân tán của khối cũng như sự phân bố đa phân tán của kích thước khối. Điều này dẫn đến sự tạo ra sản phẩm OBC có các tính chất vật lý khác biệt. Các lợi ích theo lý thuyết của sự phân bố đa phân tán của khối đã được lập mô hình và bàn luận trong tài liệu của Potemkin, *Physical Review E* (1998) 57 (6), trang 6902-6912, và Dobrynin, *J. Chem. Phys.* (1997) 107 (21), trang 9234-9238. Theo một phương án, copolyme khối olefin theo sáng chế có sự phân bố có nhiều khả năng xảy ra nhất của chiều dài khối. Theo một phương án, copolyme khối olefin được định nghĩa là có:

(A) Sự phân bố trọng lượng phân tử M_w/M_n nằm trong khoảng từ 1,7 đến 3,5, ít nhất một điểm nóng chảy T_m tính theo $^{\circ}\text{C}$, và tỷ trọng d tính theo g/cm^3 , trong đó giá trị bằng số của T_m và d tương ứng với mỗi quan hệ sau:

$$T_m > -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2, \text{ và/hoặc}$$

(B) Sự phân bố trọng lượng phân tử M_w/M_n nằm trong khoảng từ 1,7 đến 3,5, và được đặc trưng bởi nhiệt nóng chảy ΔH tính theo J/g , và đại lượng delta ΔT tính theo $^{\circ}\text{C}$ được định nghĩa là hiệu số nhiệt độ giữa đỉnh cao nhất theo phương pháp đo nhiệt lượng bằng tia quét vi phân (DSC) và đỉnh cao nhất theo phương pháp phân đoạn để phân tích sự kết tinh (Crystallization Analysis Fractionation: CRYSTAF), trong đó giá trị bằng số của ΔT và ΔH tương ứng với mỗi liên hệ sau đây:

$$\Delta T > -0,1299\Delta H + 62,81 \text{ với } \Delta H \text{ lớn hơn } 0 \text{ và tối đa bằng } 130 \text{ J/g,}$$

$$\Delta T \geq 48^{\circ}\text{C} \text{ với } \Delta H \text{ lớn hơn } 130 \text{ J/g,}$$

trong đó đỉnh CRYSTAF được xác định bằng cách sử dụng ít nhất 5% polyme tích tụ, và nếu ít hơn 5% polyme này có đỉnh CRYSTAF có thể xác định được thì nhiệt độ CRYSTAF là 30°C ; và/hoặc

(C) độ hồi phục đàn hồi Re tính theo phần trăm ở ứng suất 300% và 1 chu trình được đo với màng đúc ép làm bằng chất đồng trùng hợp etylen/ α -olefin, và có tỷ trọng d tính theo g/cm^3 , trong đó giá trị bằng số của Re và d thoả mãn mỗi liên hệ sau đây khi chất đồng trùng hợp etylen/ α -olefin gần như không chứa pha có liên kết ngang:

$$Re > 1481 - 1629(d); \text{ và/hoặc}$$

(D) phân đoạn trọng lượng phân tử giải hấp ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 40°C đến 130°C khi được cắt phân đoạn bằng cách sử dụng phương pháp TREF, khác biệt ở chỗ, phân đoạn này có hàm lượng mol comonome cao hơn ít nhất 5% so với hàm lượng mol comonome của phân đoạn chất đồng trùng hợp etylen ngẫu nhiên tương đương giải hấp trong cùng khoảng nhiệt độ này, trong đó chất đồng trùng hợp etylen ngẫu nhiên tương đương này có comonome giống với chất đồng trùng hợp etylen/ α -olefin và có chỉ số nóng chảy, tỷ trọng, và hàm lượng mol comonome (tính theo toàn bộ polyme) thay đổi trong khoảng 10% so với của chất đồng trùng hợp etylen/ α -olefin.

(E) có mô đun tích trữ ở nhiệt độ 25°C được ký hiệu là $G' (25^\circ\text{C})$, và mô đun tích trữ ở nhiệt độ 100°C được ký hiệu là $G' (100^\circ\text{C})$, trong đó tỷ lệ của $G' (25^\circ\text{C})$ với $G' (100^\circ\text{C})$ nằm trong khoảng từ 1:1 đến 9:1.

Copolyme khối olefin cũng có thể có:

(F) phân đoạn phân tử giải hấp ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 40°C đến 130°C khi được cắt phân đoạn bằng cách sử dụng phương pháp TREF, khác biệt ở chỗ, phân đoạn này có chỉ số khối ít nhất bằng 0,5 và tối đa bằng 1 và sự phân bố trọng lượng phân tử M_w/M_n lớn hơn 1,3; và/hoặc

(G) chỉ số khối trung bình lớn hơn 0 và tối đa bằng 1,0 và sự phân bố trọng lượng phân tử M_w/M_n lớn hơn 1,3. Cần hiểu rằng copolyme khối olefin có thể có một, một số, toàn bộ, hoặc tổ hợp bất kỳ của các đặc tính từ (A) đến (G). Chỉ số khối có thể được xác định như được mô tả chi tiết trong patent Mỹ số 7.608.668, tài liệu này được viện dẫn vào đây để tham khảo. Các phương pháp phân tích để xác định các đặc tính từ (A) đến (G) được bộc lộ, ví dụ, trong patent Mỹ số 7.608.668, từ cột 31, dòng 26 đến cột 35, dòng 44, tài liệu này được kết hợp vào đây để tham khảo.

Chất đồng trùng hợp nhiều khối etylen/ α -olefin, và copolyme khác, có thể có đặc tính bất kỳ trong số các đặc tính từ (A) đến (G), hoặc có thể có tổ hợp bất kỳ của hai hoặc nhiều đặc tính từ (A) đến (G).

Các monome thích hợp để sử dụng trong việc điều chế OBC theo sáng chế bao gồm etylen và một hoặc nhiều monome có thể polyme hoá bổ sung không phải etylen. Ví dụ về các comonome thích hợp bao gồm các hợp chất α -olefin mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 3 đến 30 nguyên tử cacbon, tốt hơn là có từ 3 đến 20 nguyên tử cacbon, như propylen, 1-buten, 1-penten, 3-metyl-1-buten, 1-hexen, 4-metyl-1-penten, 3-metyl-1-penten, 1-octen, 1-dexen, 1-dodexen, 1-tetradexen, 1-hexadexen, 1-octadexen và 1-eicosen; các hợp chất xyclo-olefin có từ 3 đến 30 nguyên tử cacbon, tốt hơn là có từ 3 đến 20 nguyên tử cacbon, như xyclopenten, xyclohepten, norbornen, 5-metyl-2-norbornen, tetraxyclododexen, và 2-metyl-1,4,5,8-dimethano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro-naphtalen; di- và các hợp chất polyolefin, như butadien, isopren, 4-metyl-1,3-pentadien, 1,3-pentadien, 1,4-pentadien, 1,5-hexadien, 1,4-hexadien, 1,3-hexadien, 1,3-octadien, 1,4-

octadien, 1,5-octadien, 1,6-octadien, 1,7-octadien, etylidennorbornen, vinyl norbornen, dicyclopentadien, 7-metyl-1,6-octadien, 4-etyliden-8-metyl-1,7-nonadien, và 5,9-dimetyl-1,4,8-decatrien; và 3-phenylpropen, 4-phenylpropen, 1,2-difloetylen, tetrafloetylen, và 3,3,3-triflo-1-propen. Các hợp chất α -olefin được ưu tiên bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, các hợp chất C3-C20 α -olefin, và tốt hơn nữa là C3-C10 α -olefin. Các hợp chất α -olefin được ưu tiên hơn bao gồm propylen, 1-buten, 1-penten, 1-hexen, 1-hepten và 1-octen, và tốt hơn nữa là bao gồm propylen, 1-buten, 1-hexen và 1-octen.

Các copolyme khối olefin có thể được điều chế bằng quy trình chuyển mạch con thoi như được mô tả trong patent Mỹ số 7.858.706, tài liệu này được viện dẫn ở đây để tham khảo. Cụ thể, các chất chuyển mạch con thoi thích hợp và thông tin liên quan được liệt kê từ cột 16, dòng 39 đến cột 19, dòng 44. Các chất xúc tác thích hợp được mô tả từ cột 19, dòng 45 đến cột 46, dòng 19 và các chất đồng xúc tác thích hợp được mô tả từ cột 46, dòng 20 đến cột 51 dòng 28. Quy trình được mô tả trong toàn bộ tài liệu này nhưng cụ thể là từ cột 51, dòng 29 đến cột 54, dòng 56. Quy trình này cũng được mô tả, ví dụ, trong các patent Mỹ số: 7.608.668; 7.893.166; và 7.947.793.

Theo một phương án, chất đồng trùng hợp nhiều khối etylen/ α -olefin, và copolyme khác, có tỷ trọng lớn hơn 0,850 g/cm³, tốt hơn là lớn hơn 0,860 g/cm³, và tốt hơn nữa là lớn hơn 0,870 g/cm³. Tỷ trọng được xác định bằng phương pháp theo tiêu chuẩn ASTM D-792-08.

Theo một phương án, chất đồng trùng hợp nhiều khối etylen/ α -olefin, và copolyme khác, có điểm nóng chảy lớn hơn 90°C, tốt hơn là lớn hơn 100°C. Điểm nóng chảy được xác định bằng phương pháp đo nhiệt lượng bằng tia quét vi phân (Differential Scanning calorimetry: DSC) được mô tả trong Công bố đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số 2006/0199930 (công bố đơn quốc tế số WO 2005/090427), được viện dẫn ở đây để tham khảo.

Theo một phương án, chất đồng trùng hợp nhiều khối etylen/ α -olefin, và copolyme khác, có chỉ số nóng chảy (I2) lớn hơn hoặc bằng 0,1 g/10 phút, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 0,5 g/10 phút, và tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 1

g/10 phút, khi được xác định bằng cách sử dụng phương pháp theo tiêu chuẩn ASTM D-1238 (190°C, tải trọng 2,16 kg).

Theo một phương án, chất đồng trùng hợp nhiều khối etylen/ α -olefin, và copolyme khác có chỉ số nóng chảy (I2) nhỏ hơn hoặc bằng 50 g/10 phút, tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 20 g/10 phút, và tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 10 g/10 phút, khi được xác định bằng cách sử dụng phương pháp theo tiêu chuẩn ASTM D-1238 (190°C, tải trọng 2,16 kg).

Chất đồng trùng hợp nhiều khối etylen/ α -olefin có thể là tổ hợp của hai hoặc nhiều phương án như được mô tả ở đây.

Copolyme nhiều khối etylen/ α -olefin có thể là tổ hợp của hai hoặc nhiều phương án như được mô tả ở đây.

Tạo ra lớp bột xốp

Theo một số phương án, quy trình theo sáng chế bao gồm bước i) tạo ra lớp bột xốp. Phương pháp “tạo ra lớp bột xốp” được mô tả trong các tài liệu sau đây, cũng như các phương pháp và phần mô tả của patent Mỹ số 7.666.918 B2, tài liệu này được viện dẫn ở đây để tham khảo toàn bộ nội dung của nó.

Các lớp bột xốp hoặc bột xốp bộc lộ ở đây có thể được tạo ra từ chế phẩm có thể tạo bột xốp chứa ít nhất một chất tạo khí, ít nhất một chất liên kết ngang và ít nhất một chất đồng trùng hợp etylen/ α -olefin được bộc lộ ở đây. Theo cách tùy ý, chế phẩm có thể tạo bột xốp có thể còn chứa ít nhất một thành phần polyme thứ hai, ít nhất một chất phụ gia khác hoặc hỗn hợp của chúng. Ví dụ không làm giới hạn phạm vi sáng chế về các chất phụ gia khác thích hợp bao gồm chất khơi mào ghép mạch, chất xúc tác liên kết ngang, chất hoạt hoá đối với chất tạo khí (ví dụ, kẽm oxit, kẽm stearat và chất tương tự), chất đồng liên kết ngang (ví dụ, triallyl xyanurat), chất dẻo hoá, chất tạo màu hoặc chất màu, chất điều chỉnh độ ổn định, chất tạo mầm kết tinh, chất độn, chất chống oxy hoá, chất khử axit, chất ổn định tử ngoại, chất làm chậm ngọn lửa, chất làm trơn, chất trợ gia công, chất trợ ép đùn, và hỗn hợp của chúng.

Theo một số phương án, chất đồng trùng hợp etylen/ α -olefin chiếm phần chính trong chế phẩm có thể tạo bột xốp, ví dụ, chiếm ít nhất 50% trọng lượng của chế phẩm có thể tạo bột xốp.

Bột xốp được bộc lộ ở đây có thể có dạng vật lý bất kỳ đã biết trong lĩnh vực này, như dạng hình cầu, hình trụ, hình đĩa, hình lập phương, hình lăng trụ, dạng tấm, dạng ván, tấm phôi bột xốp hoặc dạng không đều. Ngoài ra, chúng có thể là sản phẩm đúc áp lực, sản phẩm đúc ép, hoặc sản phẩm ép đùn. Các dạng hữu dụng khác là hạt có thể nở hoặc tạo bột xốp, hạt bột xốp có thể đúc, hoặc hạt, và sản phẩm được tạo ra bằng cách tạo bột xốp và/hoặc kết dính và gắn các hạt này.

Trong một số ứng dụng trong ngành giày dép như đế trong giày, đế giữa giày, đế ngoài giày, đế giày gồm một lớp duy nhất, và tấm lót giày, bột xốp được bộc lộ ở đây có thể về cơ bản được tạo liên kết ngang. Một bột xốp về cơ bản được tạo liên kết ngang nếu bột xốp này chứa trên 5% gel theo phương pháp A của tiêu chuẩn ASTM D-2765-84. Theo một số phương án, bột xốp được bộc lộ ở đây chứa nhiều hơn khoảng 5% gel, nhiều hơn khoảng 10% gel, nhiều hơn khoảng 15% gel, nhiều hơn khoảng 20% gel, nhiều hơn khoảng 25% gel, nhiều hơn khoảng 30% gel, nhiều hơn khoảng 35% gel, hoặc nhiều hơn khoảng 40% gel theo phương pháp A của tiêu chuẩn ASTM D-2765-84. Theo các phương án khác, bột xốp được bộc lộ ở đây chứa gel với lượng nhỏ hơn khoảng 95%. Theo các phương án khác, bột xốp được bộc lộ ở đây chứa gel với lượng nhỏ hơn khoảng 85%. Theo các phương án khác, bột xốp được bộc lộ ở đây chứa gel với lượng nhỏ hơn khoảng 75%.

Theo một số phương án, chế phẩm bột xốp theo sáng chế có tỷ trọng được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D-792 nằm trong khoảng từ 0,10 g/cm³ đến 0,50 g/cm³.

Bột xốp hoặc chế phẩm có thể tạo bột xốp được bộc lộ ở đây có thể là dạng có lỗ kín hoặc lỗ hở. Như được bộc lộ ở đây, bột xốp là bột xốp loại lỗ kín nếu bột xốp này chứa lỗ kín với lượng lớn hơn hoặc bằng 80% hoặc lỗ hở với lượng nhỏ hơn 20% theo tiêu chuẩn ASTM D2856-A. Theo một số phương án, bột xốp được bộc lộ ở đây có thể có lượng lỗ hở nhỏ hơn khoảng 1%, nhỏ hơn khoảng 10%,

nhỏ hơn khoảng 20%, nhỏ hơn khoảng 30%, nhỏ hơn khoảng 40%, nhỏ hơn khoảng 50%, nhỏ hơn khoảng 60%, nhỏ hơn khoảng 10%, nhỏ hơn khoảng 70%, nhỏ hơn khoảng 80% hoặc nhỏ hơn khoảng 90%. Theo các phương án khác, bột xốp được bộc lộ ở đây có thể có lượng lỗ hờ nằm trong khoảng từ 10% đến 90%, nằm trong khoảng từ 10% đến 50%, nằm trong khoảng từ 50% đến 90%, hoặc nằm trong khoảng từ 10% đến 30%.

Theo một số phương án, chế phẩm có thể tạo bột xốp chứa chất đồng trùng hợp etylen/ α -olefin được bộc lộ ở đây. Theo các phương án khác, chế phẩm có thể tạo bột xốp chứa hỗn hợp polyme (sau đây được gọi là “hỗn hợp polyme”) bao gồm chất đồng trùng hợp etylen/ α -olefin và thành phần polyme thứ hai. Một số ví dụ không làm giới hạn phạm vi sáng chế về thành phần polyme thứ hai bao gồm copolyme ngẫu nhiên etylen/ α -olefin, EVA, polyolefin (ví dụ, polyetylen và polypropylen), các polyme có thể tạo bột xốp (ví dụ, polystyren, ABS, SBS và polyme tương tự) và hỗn hợp của chúng. Theo một số phương án, thành phần polyme thứ hai là copolyme ngẫu nhiên etylen/ α -olefin, EVA, polyetylen, polypropylen, polystyren, ABS, SBS hoặc hỗn hợp của chúng. Thành phần polyme thứ hai có thể được trộn với chất đồng trùng hợp etylen/ α -olefin trước khi nó được bổ sung vào chế phẩm có thể tạo bột xốp. Theo một số phương án, thành phần polyme thứ hai được bổ sung trực tiếp vào chế phẩm có thể tạo bột xốp mà không trộn trước với chất đồng trùng hợp etylen/ α -olefin.

Tỷ lệ trọng lượng của chất đồng trùng hợp etylen/ α -olefin với thành phần polyme thứ hai trong hỗn hợp polyme có thể nằm trong khoảng từ 1:99 đến 99:1, nằm trong khoảng từ 1:50 đến 50:1, nằm trong khoảng từ 1:25 đến 25:1, nằm trong khoảng từ 1:10 đến 10:1, nằm trong khoảng từ 1:9 đến 9:1, nằm trong khoảng từ 1:8 đến 8:1, nằm trong khoảng từ 1:7 đến 7:1, nằm trong khoảng từ 1:6 đến 6:1, nằm trong khoảng từ 1:5 đến 5:1, nằm trong khoảng từ 1:4 đến 4:1, nằm trong khoảng từ 1:3 đến 3:1, nằm trong khoảng từ 1:2 đến 2:1, nằm trong khoảng từ 3:7 đến 7:3 hoặc nằm trong khoảng từ 2:3 đến 3:2.

Theo một số phương án, thành phần polyme thứ hai là polyolefin. Polyolefin bất kỳ tương hợp một phần hoặc hoàn toàn với chất đồng trùng hợp etylen/ α -olefin có thể được sử dụng. Ví dụ không làm giới hạn phạm vi sáng chế

về các polyolefin thích hợp bao gồm polyetylen; polypropylen; polybutylen (ví dụ, polybuten-1); polypenten-1; polyhexen-1; polyocten-1; polydexen-1; poly-3-metylbuten-1; poly-4-metylpenten-1; polyisopren; polybutadien; poly-1,5-hexadien; các chất đồng trùng hợp thu được từ olefin; các chất đồng trùng hợp thu được từ olefin và các polyme khác như polyvinyl clorua, polystyren, polyuretan, và polyme tương tự; và các hỗn hợp của chúng. Theo một số phương án, polyolefin là polyme đồng nhất như polyetylen, polypropylen, polybutylen, polypenten-1, poly-3-metylbuten-1, poly-4-metylpenten-1, polyisopren, polybutadien, poly-1,5-hexadien, polyhexen-1, polyocten-1 và polydexen-1.

Một số ví dụ không làm giới hạn phạm vi sáng chế về polyetylen thích hợp bao gồm polyetylen tỷ trọng siêu thấp (ultra low density polyethylene: ULDPE), polyetylen tỷ trọng thấp mạch thẳng (linear low density polyethylene: LLDPE), polyetylen tỷ trọng thấp (low density polyethylene: LDPE), polyetylen tỷ trọng trung bình (medium density polyethylene: MDPE), polyetylen có tỷ trọng cao (high density polyethylene: HDPE), polyetylen có trọng lượng phân tử cao, tỷ trọng cao (high molecular weight high density polyethylene: HMW-HDPE), polyetylen có trọng lượng phân tử siêu cao (ultra high molecular weight polyethylene: UHMW-PE) và các hỗn hợp của chúng. Một số ví dụ không làm giới hạn phạm vi sáng chế về polypropylen bao gồm polypropylen tỷ trọng thấp (low density polypropylene: LDPP), polypropylen tỷ trọng cao (high density polypropylene: HDPP), polypropylen có độ bền nóng chảy cao (high-melt strength polypropylene: HMS-PP) và các hỗn hợp của chúng. Theo một số phương án, thành phần polyme thứ hai là hoặc chứa polypropylen có độ bền nóng chảy cao (HMS-PP), polyetylen tỷ trọng thấp (LDPE) hoặc hỗn hợp của chúng.

Các chất tạo khí thích hợp để tạo bọt xốp được bộc lộ ở đây có thể bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, chất tạo khí vô cơ, chất tạo khí hữu cơ, chất tạo khí hoá học và hỗn hợp của chúng. Một số chất tạo khí được bộc lộ trong tài liệu: Sendijarevic et al., “*Polymeric Foams and Foam Technology*,” Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 2nd edition, Chapter 18, trang 505-547 (2004), tài liệu này được viện dẫn ở đây để tham khảo.

Ví dụ không làm giới hạn phạm vi sáng chế về chất tạo khí vô cơ thích hợp bao gồm cacbon dioxit, nitơ, argon, nước, không khí, nitơ, và heli. Ví dụ không làm giới hạn phạm vi sáng chế về chất tạo khí hữu cơ thích hợp bao gồm các hydrocacbon béo có từ 1 đến 6 nguyên tử cacbon, rượu béo có từ 1 đến 3 nguyên tử cacbon, và hydrocacbon béo halogen hoá một phần và hoàn toàn có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon. Ví dụ không làm giới hạn phạm vi sáng chế về các hydrocacbon béo thích hợp bao gồm metan, etan, propan, n-butan, isobutan, n-pentan, isopentan, neopentan, và hydrocacbon tương tự. Ví dụ không làm giới hạn phạm vi sáng chế về rượu béo thích hợp bao gồm metanol, etanol, n-propanol, và isopropanol. Ví dụ không làm giới hạn phạm vi sáng chế về hydrocacbon béo halogen hoá một phần và hoàn toàn thích hợp bao gồm flocacbon, clocacbon, và cloflocacbon. Ví dụ không làm giới hạn phạm vi sáng chế về chất tạo khí hoá học thích hợp bao gồm azodicarbonamit, azodiisobutyro-nitril, benzensulfonhydrazit, 4,4-oxybenzen sulfonyl-semicarbazit, p-toluen sulfonyl semi-carbazit, bari azodicarboxylat, N,N'-dimetyl-N,N'-dinitrosoterephthalamit, và trihydrazino triazin.

Lượng chất tạo khí trong chế phẩm có thể tạo bọt xốp được bộc lộ ở đây có thể nằm trong khoảng từ 0,1 đến 20% trọng lượng, nằm trong khoảng từ 0,1 đến 10% trọng lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 0,1 đến 5% trọng lượng của chế phẩm có thể tạo bọt xốp.

Bọt xốp được bộc lộ ở đây có thể được đục lỗ để làm tăng hoặc gia tăng mức độ thấm chất tạo khí từ các lỗ của bọt xốp và/hoặc thấm không khí vào các lỗ của bọt xốp. Nội dung về việc đục lỗ bọt xốp được bộc lộ trong các patent Mỹ số 5.424.016 và 5.585.058, cả hai tài liệu này được viện dẫn ở đây để tham khảo.

Chế phẩm có thể tạo bọt xốp được bộc lộ ở đây chứa chất liên kết ngang. Chất liên kết ngang bất kỳ có thể liên kết ngang chất đồng trùng hợp etylen/ α -olefin hoặc hỗn hợp polyme được bộc lộ ở đây có thể được sử dụng. Chất liên kết ngang có thể được đưa vào chất đồng trùng hợp etylen/ α -olefin hoặc hỗn hợp polyme theo cách giống như chất tạo khí. Lượng chất liên kết ngang trong chế phẩm có thể tạo bọt xốp hoặc bọt xốp có thể nằm trong khoảng từ lớn hơn 0 đến

10% trọng lượng, nằm trong khoảng từ 0,1 đến 7,5% trọng lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 1 đến 5% trọng lượng của chế phẩm có thể tạo bột xốp.

Nếu chất liên kết ngang được sử dụng, quá trình liên kết ngang của bột xốp có thể được thực hiện bằng cách hoạt hoá chất liên kết ngang trong chế phẩm có thể tạo bột xốp. Chất liên kết ngang có thể được hoạt hoá bằng cách cho nó tiếp xúc với nhiệt độ cao hơn nhiệt độ phân huỷ của nó. Theo cách khác, chất liên kết ngang có thể được hoạt hoá bằng cách cho nó tiếp xúc với bức xạ để tạo ra gốc tự do từ chất liên kết ngang này. Sự bức xạ này có thể bao gồm, ví dụ, hoạt hoá ở tần số radio trong đó sự hoạt hoá ở tần số radio tác động lên chất phụ gia để làm cho chất này bị nung nóng nhanh và có thể khơi mào phản ứng liên kết ngang. Tương tự, quá trình tạo bột xốp hoặc nở ra của bột xốp được bộc lộ ở đây được thực hiện bằng cách hoạt hoá chất tạo khí trong chế phẩm có thể tạo bột xốp. Theo một số phương án, chất tạo khí được hoạt hoá bằng cách cho nó tiếp xúc với nhiệt độ cao hơn nhiệt độ hoạt hoá của nó. Nói chung, các quá trình hoạt hoá tạo liên kết ngang và tạo bột xốp có thể xảy ra đồng thời hoặc lần lượt. Theo một số phương án, các quá trình hoạt hoá này xảy ra đồng thời. Theo các phương án khác, quá trình hoạt hoá tạo liên kết ngang xảy ra trước và quá trình hoạt hoá tạo bột xốp xảy ra sau đó. Theo các phương án khác, quá trình hoạt hoá tạo bột xốp xảy ra trước và quá trình hoạt hoá tạo liên kết ngang xảy ra sau đó.

Ví dụ không làm giới hạn phạm vi sáng chế về chất liên kết ngang thích hợp bao gồm peroxit, phenol, azit, sản phẩm của phản ứng aldehyt-amin, ure được thế, guanidin được thế; xantat được thế; dithiocarbamat được thế; các hợp chất chứa lưu huỳnh như thiazol, sulfenamid, thiuramidisulfua, paraquinondioxim, dibenzoparaquinondioxim, lưu huỳnh; imidazol; silan và hỗn hợp của chúng.

Theo một số phương án, chất liên kết ngang là silan. Silan bất kỳ có thể ghép mạch hiệu quả với và/hoặc tạo liên kết ngang chất đồng trùng hợp etylen/ α -olefin hoặc hỗn hợp polyme được bộc lộ ở đây có thể được sử dụng. Ví dụ không làm giới hạn phạm vi sáng chế về chất liên kết ngang silan thích hợp bao gồm silan không no chứa nhóm hydrocarbyl có liên kết không no etylen, như nhóm vinyl, alyl, isopropenyl, butenyl, xyclohexenyl hoặc gama-(met)acryloxy alyl, và nhóm có thể thủy phân như nhóm hydrocarbyloxy, hydrocarbonyloxy, và

hydrocarbylamino. Ví dụ không làm giới hạn phạm vi sáng chế về nhóm có thể thủy phân thích hợp bao gồm nhóm metoxy, etoxy, formyloxy, axetoxyl, propionyloxy, alkyl và arylamino. Theo các phương án khác, silan là alkoxy silan không no có thể được ghép mạch vào chất đồng trùng hợp. Một số hợp chất silan này và phương pháp điều chế chúng được mô tả đầy đủ hơn trong patent Mỹ số 5.266.627, tài liệu này được viện dẫn ở đây để tham khảo. Theo các phương án khác, chất liên kết ngang silan là vinyltrimetoxysilan, vinyltriethoxysilan, vinyltris(2-methoxyethoxy)silan, vinyltriacetoxysilan, vinylmetyldimethoxysilan, 3-methacryloyloxypropyl-trimethoxysilan, và hỗn hợp của chúng.

Theo cách tùy ý, chế phẩm có thể tạo bột xốp được bộc lộ ở đây có thể chứa chất khơi mào ghép mạch. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này sẽ có thể dễ dàng chọn lượng chất khơi mào ghép mạch dựa vào các đặc tính của chất đồng trùng hợp etylen/ α -olefin hoặc hỗn hợp polyme, như trọng lượng phân tử, sự phân bố trọng lượng phân tử, hàm lượng comonome, cũng như sự có mặt của chất đồng liên kết ngang để tăng cường quá trình liên kết ngang, chất phụ gia, và chất tương tự.

Theo cách tùy ý, chế phẩm có thể tạo bột xốp được bộc lộ ở đây có thể chứa chất xúc tác. Chất xúc tác liên kết ngang bất kỳ có thể thúc đẩy quá trình liên kết ngang của chất đồng trùng hợp etylen/ α -olefin hoặc hỗn hợp polyme có thể được sử dụng. Ví dụ không làm giới hạn phạm vi sáng chế về chất xúc tác thích hợp bao gồm bazơ hữu cơ, axit carboxylic, và hợp chất hữu cơ-kim loại. Theo một số phương án, chất xúc tác bao gồm hợp chất titanat hữu cơ và phức chất hoặc carboxylat của chì, coban, sắt, niken, kẽm và thiếc. Theo các phương án khác, chất xúc tác là hoặc bao gồm dibutyl thiếc dilaurat, dioctyl thiếc maleat, dibutyl thiếc diacetat, dibutyl thiếc dioctanoat, thiếc (II) axetat, thiếc (II) octanoat, chì naphtenat, kẽm caprylat, coban naphtenat hoặc hỗn hợp của chúng. Theo các phương án khác, chất xúc tác là hoặc bao gồm thiếc carboxylat như dibutyl thiếc dilaurat và dioctyl thiếc maleat.

Theo cách khác, quá trình liên kết ngang bột xốp hoặc chế phẩm có thể tạo bột xốp được bộc lộ ở đây có thể được thực hiện bằng cách sử dụng bức xạ. Ví dụ không làm giới hạn phạm vi sáng chế về bức xạ thích hợp bao gồm chùm electron

hoặc tia beta, tia gama, tia X, hoặc tia notron. Bức xạ được cho là để hoạt hoá quá trình liên kết ngang bằng cách tạo gốc tự do trong polyme, sau đó các gốc này có thể kết hợp và tạo liên kết ngang. Các nội dung bổ sung liên quan đến quá trình liên kết ngang bằng bức xạ được bộc lộ trong tài liệu của C P. Park trên đây, trang 198-204, được viện dẫn ở đây để tham khảo. Theo một số phương án, bột xốp hoặc chế phẩm có thể tạo bột xốp không được liên kết ngang bằng bức xạ.

Liều bức xạ thường phụ thuộc vào nhiều yếu tố. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này sẽ có thể dễ dàng chọn liều bức xạ thích hợp dựa vào độ dày và hình dạng của sản phẩm cần chiếu bức xạ, cũng như đặc tính của chất đồng trùng hợp etylen/ α -olefin hoặc hỗn hợp polyme, như trọng lượng phân tử, sự phân bố trọng lượng phân tử, hàm lượng comonome, sự có mặt của chất đồng liên kết ngang để tăng cường quá trình liên kết ngang, chất phụ gia (ví dụ, dầu), và yếu tố tương tự. Nói chung, liều bức xạ không vượt quá liều cần thiết để đạt được mức độ liên kết ngang mong muốn. Theo một số phương án, liều bức xạ tạo ra trên 5% gel trong bột xốp theo phương pháp A của tiêu chuẩn ASTM D-2765-84.

Theo một số phương án, hệ đóng rắn kép dựa trên ít nhất hai phương pháp hoạt hoá được chọn từ chất liên kết ngang và bức xạ có thể được sử dụng một cách hiệu quả. Ví dụ, có thể cần sử dụng chất liên kết ngang peroxit kết hợp với chất liên kết ngang silan, chất liên kết ngang peroxit kết hợp với bức xạ, chất liên kết ngang chứa lưu huỳnh kết hợp với chất liên kết ngang silan, hoặc tổ hợp tương tự.

Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này sẽ có thể dễ dàng chọn lượng chất liên kết ngang dựa trên mức độ liên kết ngang mong muốn, đặc tính của polyme như trọng lượng phân tử, sự phân bố trọng lượng phân tử, hàm lượng comonome, sự có mặt của chất đồng liên kết ngang để tăng cường quá trình liên kết ngang, chất phụ gia khác và yếu tố tương tự. Do dự định rõ là chất đồng trùng hợp etylen/ α -olefin có thể được trộn với các polyme khác như EVA và polyolefin trước khi liên kết ngang, người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này có thể sử dụng nội dung bộc lộ ở đây làm ý kiến tham khảo để tối ưu hoá lượng chất liên kết ngang đối với polyme cụ thể cần quan tâm.

Theo cách tùy ý, bột xốp hoặc chế phẩm có thể tạo bột xốp được bộc lộ ở đây có thể chứa ít nhất một chất phụ gia khác. Chất phụ gia bột xốp bất kỳ có thể cải thiện và/hoặc điều chỉnh khả năng gia công, hình dáng bên ngoài, tính chất vật lý, hoá học, và/hoặc cơ học của kết cấu hoặc sản phẩm bột xốp có thể được sử dụng. Ví dụ không làm giới hạn phạm vi sáng chế về chất phụ gia khác thích hợp bao gồm chất khơi mào ghép mạch, chất xúc tác liên kết ngang, chất hoạt hoá đối với chất tạo khí (ví dụ, kẽm oxit, kẽm stearat và chất tương tự), chất đồng liên kết ngang (ví dụ, triallyl xyanurat), chất dẻo hoá, chất tạo màu hoặc chất màu, chất điều chỉnh độ ổn định, chất tạo mầm kết tinh, chất độn, chất chống oxy hoá, chất khử axit, chất ổn định tử ngoại (UV), chất làm chậm ngọn lửa, chất làm trơn, chất trợ gia công, chất trợ ép đùn, và hỗn hợp của chúng. Tổng lượng chất phụ gia khác có thể nằm trong khoảng từ lớn hơn 0 đến 80%, nằm trong khoảng từ 0,001% đến 70%, nằm trong khoảng từ 0,01% đến 60%, nằm trong khoảng từ 0,1% đến 50%, nằm trong khoảng từ 1% đến 40%, hoặc nằm trong khoảng từ 10% đến 50% so với tổng trọng lượng của bột xốp. Một số chất phụ gia thích hợp đã được mô tả trong tài liệu: Zweifel Hans et al., “*Plastics Additives Handbook*,” Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5th edition (2001), được viện dẫn toàn bộ ở đây để tham khảo.

Bột xốp hoặc chế phẩm có thể tạo bột xốp được bộc lộ ở đây có thể tùy ý chứa chất điều chỉnh độ ổn định hoặc chất làm thay đổi độ thấm khí. Chất điều chỉnh độ ổn định bất kỳ có thể làm tăng độ ổn định kích thước của bột xốp có thể được sử dụng. Ví dụ không làm giới hạn phạm vi sáng chế về chất điều chỉnh độ ổn định thích hợp bao gồm amit và este của axit béo có 10 đến 24 nguyên tử cacbon. Các chất này được mô tả trong các patent Mỹ số 3.644.230 và 4.214.054, cả hai tài liệu này được viện dẫn ở đây để tham khảo. Theo một số phương án, chất điều chỉnh độ ổn định bao gồm stearylstearat, glyxerol monostearat, glyxerol monobehenat, sorbitol monostearat và hỗn hợp của chúng. Nói chung, lượng chất điều chỉnh độ ổn định nằm trong khoảng từ 0,1 đến 10 phần trọng lượng, nằm trong khoảng từ 0,1 đến 5 phần trọng lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 0,1 đến 3 phần trọng lượng cho 100 phần trọng lượng của polyme. Theo một số phương án, chất điều chỉnh độ ổn định là glyxerol monostearat.

Bột xốp hoặc chế phẩm có thể tạo bột xốp được bộc lộ ở đây có thể tùy ý chứa chất tạo mầm kết tinh. Chất tạo mầm kết tinh bất kỳ có thể điều chỉnh kích thước các lỗ của bột xốp có thể được sử dụng. Ví dụ không làm giới hạn phạm vi sáng chế về chất tạo mầm kết tinh thích hợp bao gồm chất vô cơ như canxi cacbonat, bột talc, đất sét, titan oxit, silic oxit, bari sulfat, đất chứa tảo silic, axit xitric, natri bicacbonat, natri cacbonat, và hỗn hợp của chúng. Theo một số phương án, chất tạo mầm kết tinh là hỗn hợp của axit xitric và natri bicacbonat hoặc hỗn hợp của axit xitric và natri cacbonat. Theo các phương án khác, chất tạo mầm kết tinh là HYDROCEROL® CF 20 là sản phẩm của Clariant Corporation, Charlotte, N.C. Lượng chất tạo mầm kết tinh được sử dụng có thể nằm trong khoảng từ 0,01 đến 5 phần trọng lượng cho 100 phần trọng lượng của polyme.

Theo một số phương án, bột xốp hoặc chế phẩm có thể tạo bột xốp được bộc lộ ở đây chứa chất chống oxy hoá. Chất chống oxy hoá bất kỳ có thể ngăn ngừa hiện tượng oxy hoá các thành phần polyme và chất phụ gia hữu cơ trong bột xốp có thể được bổ sung vào bột xốp được bộc lộ ở đây. Ví dụ không làm giới hạn phạm vi sáng chế về chất chống oxy hoá thích hợp bao gồm amin thơm hoặc amin không tự do như alkyl diphenylamin, phenyl- α -naphtylamin, phenyl- α -naphtylamin được thế alkyl hoặc aralkyl, p-phenylen diamin alkyl hoá, tetrametyl-diaminodiphenylamin và amin tương tự; phenol như 2,6-di-t-butyl-4-metylphenol; 1,3,5-trimetyl-2,4,6-tris(3',5'-di-t-butyl-4'-hydroxybenzyl)benzen; tetrakis[(metylen(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyhydroxinamat)] metan (ví dụ, IRGANOX™ 1010, là sản phẩm của Ciba Geigy, New York); phenol được cải biến bằng acryloyl; octadexyl-3,5-di-t-butyl-4-hydroxyxinamat (ví dụ, IRGANOX™ 1076, là sản phẩm của Ciba Geigy); phosphit và phosphonit; hydroxylamin; dẫn xuất benzofuranon; và hỗn hợp của chúng. Nếu được sử dụng, lượng chất chống oxy hoá trong bột xốp có thể nằm trong khoảng từ lớn hơn 0 đến 5% trọng lượng, nằm trong khoảng từ 0,0001 đến 2,5% trọng lượng, nằm trong khoảng từ 0,001 đến 1% trọng lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 0,001 đến 0,5% trọng lượng so với tổng trọng lượng của bột xốp. Một số chất chống oxy hoá đã được mô tả trong tài liệu: Zweifel Hans et al., "Plastics Additives Handbook,"

Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5th edition, Chapter 1, trang 1-140 (2001), được viện dẫn ở đây để tham khảo.

Theo các phương án khác, bột xốp hoặc chế phẩm có thể tạo bột xốp được bộc lộ ở đây chứa chất ổn định tử ngoại. Chất ổn định tử ngoại bất kỳ có thể ngăn ngừa hoặc làm giảm quá trình phân huỷ bột xốp bởi bức xạ tử ngoại có thể được bổ sung vào bột xốp được bộc lộ ở đây. Ví dụ không làm giới hạn phạm vi sáng chế về chất ổn định tử ngoại thích hợp bao gồm benzophenon, benzotriazol, aryl este, oxanilit, este acrylic, formamidin, muối than, amin không tự do, chất dập tắt chứa niken, amin không tự do, chất chống oxy hoá phenolic, muối kim loại, hợp chất chứa kẽm và hỗn hợp của chúng. Nếu được sử dụng, lượng chất ổn định tử ngoại trong bột xốp có thể nằm trong khoảng từ lớn hơn 0 đến 5% trọng lượng, nằm trong khoảng từ 0,01 đến 3% trọng lượng, nằm trong khoảng từ 0,1 đến 2% trọng lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 0,1 đến 1% trọng lượng, so với tổng trọng lượng của bột xốp. Một số chất ổn định tử ngoại đã được mô tả trong tài liệu: Zweifel Hans et al., "*Plastics Additives Handbook*," Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5th edition, Chapter 2, trang 141-426 (2001), được viện dẫn ở đây để tham khảo.

Theo các phương án khác, bột xốp hoặc chế phẩm có thể tạo bột xốp được bộc lộ ở đây chứa chất màu hoặc chất tạo màu. Chất màu hoặc chất tạo màu bất kỳ có thể làm thay đổi vẻ bên ngoài của bột xốp có thể được bổ sung vào bột xốp được bộc lộ ở đây. Ví dụ không làm giới hạn phạm vi sáng chế về chất tạo màu hoặc chất màu thích hợp bao gồm chất màu vô cơ như oxit kim loại như sắt oxit, kẽm oxit, và titan dioxit, oxit kim loại hỗn hợp, muối than, chất màu hữu cơ như antraquinon, anthantron, hợp chất azo và monoazo, arylamit, benzimidazol, chất nhuộm màu BONA, diketopyrrolo-pyrrol, dioxazin, hợp chất disazo, hợp chất diarylit, flavantron, indantron, isoindolinon, isoindolin, phức chất kim loại, muối monoazo, naphthol, b-naphthol, naphthol AS, chất nhuộm màu naphthol, perylen, perinon, phtaloxyanin, pyrantron, quinacridon, và quinophtalon, và hỗn hợp của chúng. Nếu được sử dụng, lượng chất màu hoặc chất tạo màu trong bột xốp có thể nằm trong khoảng từ lớn hơn 0 đến 10% trọng lượng, nằm trong khoảng từ 0,1 đến 5% trọng lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 0,25 đến 2% trọng lượng so với

tổng trọng lượng của bột xốp. Một số chất tạo màu đã được mô tả trong tài liệu: Zweifel Hans et al., "*Plastics Additives Handbook*," Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5th edition, Chapter 15, trang 813-882 (2001), được viện dẫn ở đây để tham khảo.

Theo cách tùy ý, bột xốp hoặc chế phẩm có thể tạo bột xốp được bộc lộ ở đây có thể chứa chất độn. Chất độn bất kỳ có thể được sử dụng để điều chỉnh thể tích, trọng lượng, chi phí, và/hoặc tính năng kỹ thuật có thể được bổ sung vào bột xốp được bộc lộ ở đây. Ví dụ không làm giới hạn phạm vi sáng chế về chất độn thích hợp bao gồm bột talc, canxi cacbonat, đá phấn, canxi sulfat, đất sét, cao lanh, silic oxit, thủy tinh, muối silic, mica, volastonit, đá feldpat, nhôm silicat, canxi silicat, nhôm oxit, nhôm oxit hydrat như nhôm oxit trihydrat, vi cầu thủy tinh, vi cầu gốm, vi cầu dẻo nhiệt, barit, bột gỗ, sợi thủy tinh, sợi cacbon, bột đá hoa, bột xi măng, magie oxit, magie hydroxit, antimon oxit, kẽm oxit, bari sulfat, titan dioxit, titanat và hỗn hợp của chúng. Theo một số phương án, chất độn là bari sulfat, bột talc, canxi cacbonat, silic oxit, thủy tinh, sợi thủy tinh, nhôm oxit, titan dioxit, hoặc hỗn hợp của chúng. Theo các phương án khác, chất độn là bột talc, canxi cacbonat, bari sulfat, sợi thủy tinh hoặc hỗn hợp của chúng. Nếu được sử dụng, lượng chất độn trong bột xốp có thể nằm trong khoảng từ lớn hơn 0 đến 80% trọng lượng, nằm trong khoảng từ 0,1 đến 60% trọng lượng, nằm trong khoảng từ 0,5 đến 40% trọng lượng, nằm trong khoảng từ 1 đến 30% trọng lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 10 đến 40% trọng lượng, so với tổng trọng lượng của bột xốp. Một số chất độn đã được bộc lộ trong patent Mỹ số 6.103.803 và tài liệu: "Zweifel Hans et al., "*Plastics Additives Handbook*," Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5th edition, Chapter 17, trang 901-948 (2001), cả hai tài liệu này được viện dẫn ở đây để tham khảo.

Theo cách tùy ý, bột xốp hoặc chế phẩm có thể tạo bột xốp được bộc lộ ở đây có thể chứa chất làm trơn. Chất làm trơn bất kỳ có thể được sử dụng, ngoài các tác dụng khác, để làm thay đổi tính lưu biến của chế phẩm có thể tạo bột xốp ở trạng thái nóng chảy, để cải thiện lớp hoàn thiện bề mặt của sản phẩm bột xốp đúc, và/hoặc tạo điều kiện thuận lợi cho sự phân tán chất độn hoặc chất màu có thể bổ sung vào bột xốp được bộc lộ ở đây. Ví dụ không làm giới hạn phạm vi

sáng chế về chất làm trơn thích hợp bao gồm rượu béo và este của chúng với axit dicarboxylic, este của axit béo với rượu mạch ngắn, axit béo, amit của axit béo, xà phòng kim loại, este của axit béo dạng oligome, este của axit béo với rượu mạch dài, sáp montan, sáp polyetylen, sáp polypropylen, sáp parafin tự nhiên và tổng hợp, flopolyme và hỗn hợp của chúng. Nếu được sử dụng, lượng chất làm trơn trong bột xốp có thể nằm trong khoảng từ lớn hơn 0 đến 5% trọng lượng, nằm trong khoảng từ 0,1 đến 4% trọng lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 0,1 đến 3% trọng lượng, so với tổng trọng lượng của bột xốp. Một số chất làm trơn thích hợp đã được bộc lộ trong tài liệu: Zweifel Hans et al., “*Plastics Additives Handbook*,” Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5th edition, Chapter 5, trang 511-552 (2001), cả hai tài liệu này được viện dẫn ở đây để tham khảo.

Theo cách tùy ý, bột xốp hoặc chế phẩm có thể tạo bột xốp được bộc lộ ở đây có thể chứa chất chống nhiễm tĩnh điện. Chất chống nhiễm tĩnh điện bất kỳ có thể làm tăng tính dẫn điện của bột xốp và ngăn ngừa sự tích tụ tĩnh điện có thể được bổ sung vào bột xốp được bộc lộ ở đây. Ví dụ không làm giới hạn phạm vi sáng chế về chất chống nhiễm tĩnh điện thích hợp bao gồm chất độn dẫn điện (ví dụ, muối than, hạt kim loại và các hạt dẫn điện khác), este của axit béo (ví dụ, glyxerol monostearat), alkylamin etoxy hoá, dietanolamit, rượu etoxy hoá, alkylsulfonat, alkylphosphat, muối amoni bậc bốn, alkylbetain và hỗn hợp của chúng. Nếu được sử dụng, lượng chất chống nhiễm tĩnh điện trong bột xốp có thể nằm trong khoảng từ lớn hơn 0 đến 5% trọng lượng, nằm trong khoảng từ 0,01 đến 3% trọng lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 0,1 đến 2% trọng lượng, so với tổng trọng lượng của bột xốp. Một số chất chống nhiễm tĩnh điện thích hợp đã được bộc lộ trong tài liệu: Zweifel Hans et al., “*Plastics Additives Handbook*,” Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5th edition, Chapter 10, trang 627-646 (2001), cả hai tài liệu này được viện dẫn ở đây để tham khảo.

Quy trình tạo ra bột xốp polyolefin được mô tả trong tài liệu: C. P. Park, “*Polyolefin Foam*”, Chapter 9 of *Handbook of Polymer Foams and Technology*, được chỉnh sửa bởi D. Klempner và K. C. Frisch, Hanser Publishers, Munich (1991), tài liệu này được viện dẫn ở đây để tham khảo.

Các thành phần của chế phẩm có thể tạo bọt xốp có thể được trộn hoặc phối trộn trong thiết bị trộn hoặc phối trộn thích hợp bất kỳ mà người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này đã biết. Các thành phần trong chế phẩm có thể tạo bọt xốp có thể được trộn ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ phân huỷ của chất tạo khí và chất liên kết ngang để đảm bảo rằng tất cả các thành phần được trộn đồng nhất và vẫn nguyên vẹn. Sau khi chế phẩm có thể tạo bọt xốp được trộn tương đối đồng nhất, chế phẩm này được tạo hình và sau đó được cho tiếp xúc với điều kiện gia công (ví dụ, nhiệt, áp suất, lực cắt, v.v.) trong khoảng thời gian đủ để hoạt hoá chất tạo khí và chất liên kết ngang để tạo ra bọt xốp.

Theo một số phương án, các thành phần của chế phẩm có thể tạo bọt xốp có thể được trộn lẫn và trộn nóng chảy bằng thiết bị trộn hoặc phối trộn bất kỳ mà người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này đã biết. Ví dụ không làm giới hạn phạm vi sáng chế về thiết bị trộn hoặc phối trộn thích hợp bao gồm thiết bị ép đùn, thiết bị trộn, thiết bị phối trộn, thiết bị nghiền, thiết bị phân tán, thiết bị làm đồng nhất và thiết bị tương tự. Theo các phương án khác, chất tạo khí được trộn khô với chất đồng trùng hợp etylen/ α -olefin hoặc hỗn hợp polyme trước khi chế phẩm có thể tạo bọt xốp được gia nhiệt tới dạng nóng chảy. Theo các phương án khác, chất tạo khí được bổ sung khi chế phẩm có thể tạo bọt xốp ở pha nóng chảy. Theo một số phương án, chế phẩm có thể tạo bọt xốp được bộc lộ ở đây được ép đùn qua khuôn trong đó quá trình liên kết ngang được hoạt hoá. Tiếp theo, chế phẩm có thể tạo bọt xốp ép đùn có thể được cho tiếp xúc với nhiệt độ cao để hoạt hoá chất tạo khí để tạo ra bọt xốp.

Bọt xốp được bộc lộ ở đây có thể được điều chế bằng quy trình tạo bọt xốp ép đùn thông thường. Nói chung, bọt xốp có thể được điều chế bằng cách gia nhiệt chất đồng trùng hợp etylen/ α -olefin hoặc hỗn hợp polyme để tạo ra polyme dẻo hoá hoặc nóng chảy, đưa chất tạo khí vào đó để tạo ra chế phẩm có thể tạo bọt xốp, và ép đùn chế phẩm có thể tạo bọt xốp qua khuôn để tạo ra sản phẩm bọt xốp. Trước khi trộn với chất tạo khí, chất đồng trùng hợp etylen/ α -olefin có thể được gia nhiệt tới nhiệt độ bằng hoặc cao hơn nhiệt độ chuyển hoá thủy tinh hoặc điểm nóng chảy của nó. Chất tạo khí có thể được đưa vào hoặc trộn vào chất đồng trùng hợp etylen/ α -olefin nóng chảy bằng phương tiện bất kỳ đã biết trong lĩnh

vực này như bằng thiết bị ép đùn, thiết bị trộn, thiết bị phối trộn, và thiết bị tương tự. Chất tạo khí có thể được trộn lẫn với chất đồng trùng hợp etylen/ α -olefin nóng chảy ở áp suất cao đủ để ngăn ngừa sự tạo xốp đáng kể của chất đồng trùng hợp etylen/ α -olefin nóng chảy và nói chung để phân tán chất tạo khí đồng nhất trong đó. Theo cách tùy ý, chất tạo mầm kết tinh có thể được trộn vào chất đồng trùng hợp nóng chảy hoặc trộn khô với chất đồng trùng hợp etylen/ α -olefin trước khi đẻo hoá hoặc làm nóng chảy. Chế phẩm có thể tạo bột xốp có thể được làm nguội tới nhiệt độ thấp hơn để tối ưu hoá các tính chất vật lý của cấu trúc bột xốp. Chế phẩm có thể tạo bột xốp có thể được ép đùn hoặc cho đi qua khuôn có hình dạng thích hợp tới vùng có áp suất giảm hoặc thấp hơn để tạo ra cấu trúc bột xốp. Vùng có áp suất thấp hơn có thể có áp suất thấp hơn áp suất mà trong đó chế phẩm có thể tạo bột xốp được duy trì trước khi ép đùn qua khuôn. Áp suất thấp hơn này có thể là áp suất cao hơn áp suất khí quyển hoặc thấp hơn áp suất khí quyển (chân không), nhưng tốt hơn là bằng áp suất khí quyển.

Theo một số phương án, bột xốp được bộc lộ ở đây được tạo thành ở dạng sợi dính liền nhau bằng cách ép đùn chất đồng trùng hợp etylen/ α -olefin qua khuôn có nhiều lỗ. Các lỗ này có thể được bố trí sao cho có sự tiếp xúc giữa các sợi gần kề của sản phẩm ép đùn nóng chảy trong quá trình tạo bột xốp và các bề mặt tiếp xúc này dính với nhau với lực dính đủ để tạo ra cấu trúc bột xốp nguyên khối. Dòng chất ép đùn nóng chảy ra khỏi khuôn có thể có dạng sợi hoặc dạng định hình, chúng có thể cần tạo bột xốp, kết hợp với nhau, và dính với nhau để tạo ra cấu trúc nguyên khối. Điều mong muốn là các sợi hoặc sợi định hình riêng rẽ kết hợp với nhau cần duy trì sự liên kết với nhau trong cấu trúc nguyên khối để ngăn hiện tượng tách lớp sợi dưới ứng suất tác động trong quá trình điều chế, tạo hình và sử dụng bột xốp. Thiết bị và phương pháp để tạo ra cấu trúc bột xốp ở dạng sợi kết hợp với nhau được bộc lộ trong các patent Mỹ số 3.573.152 và 4.824.720, cả hai tài liệu này được viện dẫn ở đây để tham khảo.

Theo các phương án khác, bột xốp được bộc lộ ở đây được tạo ra bằng quy trình ép đùn tích tụ như nêu trong patent Mỹ số 4.323.528, được viện dẫn ở đây để tham khảo. Trong quá trình ép đùn tích tụ, bột xốp có tỷ trọng thấp có diện tích mặt cắt ngang theo chiều ngang lớn được tạo ra bằng cách: 1) tạo ra chế phẩm có

thể tạo bột xốp của chất đồng trùng hợp etylen/ α -olefin và chất tạo khí dưới áp suất và ở nhiệt độ mà ở đó độ nhớt của chế phẩm có thể tạo bột xốp là đủ để giữ lại được chất tạo khí khi chế phẩm có thể tạo bột xốp được tạo xốp; 2) ép đùn chế phẩm có thể tạo bột xốp vào vùng chứa được duy trì ở nhiệt độ và áp suất không cho phép tạo xốp chế phẩm có thể tạo bột xốp, vùng chứa này có khuôn để chế phẩm đi ra có lỗ mở thông vào vùng có áp suất thấp ở đó chế phẩm có thể tạo bột xốp sẽ tạo xốp, và đóng kín lỗ khuôn bằng cửa có thể mở ra được; 3) mở cửa này theo định kỳ; 4) tác động gần như đồng thời áp lực cơ học bằng búa di động lên chế phẩm có thể tạo bột xốp để ép chế phẩm từ vùng chứa này qua lỗ khuôn vào vùng có áp suất thấp hơn, ở tốc độ lớn hơn tốc độ mà ở đó xảy ra quá trình tạo xốp đáng kể trong lỗ khuôn và nhỏ hơn tốc độ mà ở đó xảy ra sự không đều đáng kể về diện tích mặt cắt ngang hoặc hình dạng; và 5) để chế phẩm có thể tạo bột xốp ép qua lỗ này tạo xốp không hạn chế theo ít nhất một chiều để tạo ra cấu trúc bột xốp.

Theo một số phương án, bột xốp được bộc lộ ở đây được tạo thành các hạt bột xốp không liên kết ngang thích hợp để đúc thành sản phẩm. Để tạo ra hạt bột xốp, các hạt chất đồng trùng hợp etylen/ α -olefin riêng biệt như hạt chất đồng trùng hợp etylen/ α -olefin: (1) được tạo huyền phù trong môi trường lỏng mà trong đó chúng gần như không tan như nước; (2) tẩm chất tạo khí bằng cách đưa chất tạo khí vào môi trường lỏng ở áp suất và nhiệt độ cao trong nồi hấp hoặc bình gia áp khác; và (3) tháo nhanh vào vùng có áp suất khí quyển hoặc áp suất giảm để tạo bột xốp để tạo ra hạt bột xốp. Quy trình này đã được biết rõ trong các patent Mỹ số 4.379.859 và 4.464.484, các tài liệu này được viện dẫn ở đây để tham khảo.

Theo một phương án khác của quy trình nêu trên, monome styren có thể được tẩm vào hạt chất đồng trùng hợp etylen/ α -olefin đã tạo huyền phù trước khi tẩm chất tạo khí để tạo ra chất đồng trùng hợp ghép với chất đồng trùng hợp etylen/ α -olefin. Hạt chất đồng trùng hợp ghép thu được có thể được làm nguội và tháo ra khỏi bình ở trạng thái gần như không được tạo xốp. Sau đó, hạt được tạo xốp và đúc bằng quy trình đúc hạt polystyren xốp thông thường. Quy trình sản xuất một số hạt chất đồng trùng hợp ghép được mô tả trong patent Mỹ số 4.168.353 được viện dẫn ở đây để tham khảo.

Hạt bột xốp có thể được đúc thành sản phẩm bằng phương pháp bất kỳ mà người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này đã biết. Theo một số phương án, hạt bột xốp được nạp vào khuôn, ép bằng khuôn ép, và gia nhiệt bằng nguồn nhiệt như hơi nước để kết hợp và gắn hạt bột xốp để tạo ra sản phẩm. Theo các phương án khác, hạt bột xốp được tẩm không khí hoặc chất tạo khí khác ở áp suất và nhiệt độ cao trước khi nạp vào khuôn. Theo các phương án khác, hạt bột xốp được gia nhiệt trước khi nạp vào khuôn. Sau đó, hạt này có thể được đúc thành khối hoặc sản phẩm tạo hình bằng phương pháp đúc thích hợp đã biết trong lĩnh vực này. Một số phương pháp được bộc lộ trong các patent Mỹ số 3.504.068 và 3.953.558 và trong tài liệu của C P. Park nêu trên, trang 191, trang 197-198, và trang 227-229, tất cả các tài liệu này được viện dẫn ở đây để tham khảo.

Theo một số phương án, bột xốp được bộc lộ ở đây có thể được điều chế bằng cách đúc ép hoặc đúc phun. Theo các phương án khác, bột xốp được điều chế bằng cách đúc ép ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ phân huỷ của peroxit và chất tạo khí, sau đó thực hiện quá trình tạo xốp sau sau khi mở khuôn. Theo các phương án khác, bột xốp được tạo ra bằng cách đúc phun chất đồng trùng hợp etylen/ α -olefin nóng chảy ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ phân huỷ của peroxit và chất tạo khí trong khuôn ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ phân huỷ của peroxit và chất tạo khí, sau đó thực hiện quá trình tạo xốp sau sau khi mở khuôn (nhiệt độ nằm trong khoảng từ 160 đến 190°C).

Theo một số phương án, bột xốp có cấu trúc vi lỗ làm bằng cao su lưu hoá dẻo nhiệt (thermoplastic vulcanizate: TPV) có thể được tạo ra bằng cách sử dụng chất lưu siêu tới hạn (ví dụ, CO₂ hoặc N₂). Các kỹ thuật này được bộc lộ trong các patent Mỹ số 5.158.986; 5.160.674; 5.334.356; 5.866.053; 6.169.122; 6.284.810; và 6.294.115 được viện dẫn toàn bộ ở đây để tham khảo. Các phương pháp được bộc lộ ở đây có thể được sử dụng trong các phương án của sáng chế có cải biến hoặc không cải biến. Chế phẩm TPV dựa trên polyme theo sáng chế được bộc lộ ở đây được nêu trong đơn yêu cầu cấp bằng độc quyền sáng chế tạm thời ở Mỹ số 60/718.186, nộp ngày 16.9.2005, được viện dẫn toàn bộ ở đây để tham khảo. Chế phẩm TPV này có thể được sử dụng trong các phương án của sáng chế để tạo ra bột xốp TPV có cấu trúc vi lỗ.

Các thành phần của bột xốp, tức là chất đồng trùng hợp etylen/ α -olefin, chất tạo khí, thành phần polyme thứ hai tùy ý (ví dụ, EVA, polyetylen, và polypropylen) và chất phụ gia (ví dụ, chất liên kết ngang) có thể được trộn lẫn hoặc phối trộn bằng cách sử dụng các phương pháp mà người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này đã biết. Ví dụ không làm giới hạn phạm vi sáng chế về phương pháp trộn thích hợp bao gồm trộn nóng chảy, trộn trong dung môi, ép đùn, và phương pháp tương tự.

Theo một số phương án, các thành phần của bột xốp được trộn nóng chảy bằng phương pháp như được Guerin và các đồng tác giả mô tả trong patent Mỹ số 4.152.189. Trước tiên, toàn bộ dung môi, nếu có, được loại bỏ ra khỏi các thành phần này bằng cách gia nhiệt tới nhiệt độ cao thích hợp nằm trong khoảng từ 100°C đến 200°C hoặc nằm trong khoảng từ 150°C đến 175°C ở áp suất nằm trong khoảng từ 5 torr đến 10 torr (từ 667Pa đến 1333Pa). Tiếp theo, các thành phần này được cân vào bình ở tỷ lệ mong muốn và bột xốp được tạo ra bằng cách gia nhiệt chất trong bình tới trạng thái nóng chảy trong khi khuấy.

Theo các phương án khác, các thành phần của bột xốp được xử lý bằng cách trộn trong dung môi. Trước hết, các thành phần của bột xốp mong muốn được hoà tan trong dung môi thích hợp và hỗn hợp được trộn hoặc phối trộn. Tiếp theo, dung môi được loại bỏ để tạo ra bột xốp.

Theo các phương án khác, thiết bị trộn vật lý có thể tạo ra sự trộn phân tán, trộn phân bố, hoặc tổ hợp của trộn phân tán và trộn phân bố có thể được sử dụng để tạo ra hỗn hợp đồng nhất. Cả phương pháp trộn gián đoạn và liên tục có thể được sử dụng. Ví dụ không làm giới hạn phạm vi sáng chế về phương pháp trộn gián đoạn bao gồm các phương pháp sử dụng thiết bị trộn BRABENDER® (ví dụ, BRABENDER PREP CENTER®, là sản phẩm của C W. Brabender Instruments, Inc., South Hackensack, N.J.) hoặc thiết bị trộn trong và cán BANBURY® (là sản phẩm của Farrel Company, Ansonia, Conn.). Ví dụ không làm giới hạn phạm vi sáng chế về phương pháp trộn liên tục bao gồm ép đùn một trục vít, ép đùn hai trục vít, ép đùn kiểu đĩa, ép đùn một trục vít kiểu pit tông, và ép đùn một trục vít kiểu thùng có chốt. Theo một số phương án, chất phụ gia có thể được bổ sung vào thiết bị ép đùn qua phễu cấp liệu hoặc họng cấp liệu trong quá trình ép đùn chất

đồng trùng hợp etylen/ α -olefin, thành phần polyme thứ hai tùy ý hoặc bột xốp. Phương pháp trộn hoặc phối trộn polyme bằng cách ép đùn đã được mô tả trong tài liệu: C. Rauwendaal, “*Polymer Extrusion*”, Hanser Publishers, New York, N.Y., trang 322-334 (1986), tài liệu này được viện dẫn ở đây để tham khảo.

Khi được sử dụng ở đây, phương pháp “tạo ra lớp bột xốp” còn bao gồm bước làm sạch bề mặt bột xốp thu được bằng dung môi hoặc nước và sau đó sấy trong lò để loại bỏ dung môi hoặc nước. Các dung môi thích hợp cho bước này bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, dung môi không thơm và không clo hóa, bao gồm heptan, metyl xyclohexan (methyl cyclohexane: MCH), etyl xyclohexan, metyl etyl keton (methyl ethyl ketone: MEK), etyl axetat (ethyl acetate: EA), butyl axetat (BA), và hỗn hợp bất kỳ của hai hoặc nhiều chất này. Bước sấy trong lò để loại bỏ dung môi hoặc nước có thể được thực hiện bằng các phương pháp đã biết với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này. Ví dụ, bước sấy trong lò có thể được tiến hành ở nhiệt độ 60°C trong lò đối lưu cơ học FREAS 625 trong 3 phút hoặc trong đường ống gia nhiệt bằng hồng ngoại ở nhiệt độ 55°C trong khoảng 3 phút.

Phủ lớp liên kết

Theo một số phương án, quy trình theo sáng chế bao gồm bước ii) phủ lớp liên kết lên lớp bột xốp. Các lớp liên kết thích hợp bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, các lớp liên kết bằng UV được bộc lộ trong các công bố đơn quốc tế số WO 2016/004618 A1 và WO 2016/004898 A1.

Theo một phương án, thành phần A) của lớp liên kết được bộc lộ ở đây chứa 1,6-hexandiol diacrylat (1,6-hexanediol diacrylate: HDDA). Theo phương án khác, thành phần A) của lớp liên kết được bộc lộ ở đây chứa tripropylen glycol diacrylat (tripropylene glycol diacrylate: TPGDA). Theo phương án khác, thành phần B) của lớp liên kết được bộc lộ ở đây chứa hàm lượng clo nằm trong khoảng từ 15 đến 40% trọng lượng so với trọng lượng của thành phần B). Theo phương án khác, thành phần C) của lớp liên kết được bộc lộ ở đây được chọn từ nhóm bao gồm các thành phần sau: copolyme khối styren-etylen/butylen-styren (styrene-ethylene/butylene-styrene: SEBS), copolyme khối styren/butadien/styren

(styrene/butadiene/styrene: SBS), và copolyme khối styren-etylen/butylen-styren được ghép anhydrit maleic (maleic anhydride grafted styrene- ethylene/butylene-styrene: MAH-g-SEBS).

Các phương pháp phủ lớp liên kết có thể bao gồm phương pháp bất kỳ đã biết với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này. Ví dụ, theo một phương án, lớp liên kết được phủ bằng bông tẩy dầu mỡ. Theo một phương án, bông tẩy dầu mỡ được kẹp bằng kẹp và được nhúng vào chất liên kết; sau đó bông tẩy dầu mỡ cùng với chất liên kết được lấy ra và phủ lên bề mặt của bột xốp. Theo phương án khác, chất liên kết có thể được phủ bằng gạc bông hoặc bàn chải bằng cách nhúng chúng vào lớp liên kết và sau đó lấy gạc/bàn chải cùng với chất liên kết và phủ chúng lên bề mặt của lớp bột xốp.

Khi được sử dụng ở đây, bước “phủ chất liên kết lên lớp bột xốp” cũng bao gồm bước sấy trong lò để loại bỏ dung môi hoặc nước sau khi phủ chất liên kết lên lớp bột xốp.

Chiếu tia tử ngoại

Theo một số phương án, quy trình theo sáng chế bao gồm bước iii) chiếu năng lượng tử ngoại với lượng lớn hơn $0,7 \text{ J/cm}^2$ vào lớp bột xốp. Bước này dùng để hoạt hóa chất liên kết bằng UV đã phủ lên lớp bột xốp được bộc lộ ở đây. Theo một số phương án, lớp bột xốp có thể được chiếu bằng máy hóa rắn bằng tia UV được trang bị một hoặc nhiều đèn thùy ngân. Máy hóa rắn bằng tia UV có thể là buồng hóa rắn bằng tia UV (sản xuất theo mẻ) hoặc máy hóa rắn bằng tia UV kiểu băng chuyền (sản xuất liên tục).

Nói chung, “năng lượng UV cao” (nghĩa là lớn hơn $0,7 \text{ J/cm}^2$) là không được ưu tiên hoặc chấp nhận trong ngành giày dép đối với bột xốp EVA hoặc POE truyền thống, do năng lượng UV làm cho nhiệt độ bề mặt cao. Đối với bột xốp EVA hoặc POE truyền thống, nhiệt độ bề mặt cao gây ra sự co của bột xốp, sự cong vênh của bột xốp do sự chênh lệch nhiệt độ giữa các bề mặt được chiếu bức xạ và không được chiếu bức xạ, và sau khi tạo bột xốp của chất tạo khí dư trong các mẫu bột xốp. “Năng lượng UV cao” này (nghĩa là lớn hơn $0,7 \text{ J/cm}^2$) là năng lượng UV cao được mô tả trong các ví dụ liên quan đến Bảng 3 dưới đây.

Các tác giả sáng chế đã bất ngờ phát hiện được rằng, nhờ quy trình mới theo sáng chế, sự kết hợp của các chất liên kết bằng UV được bộc lộ ở đây với năng lượng UV cao (nghĩa là lớn hơn $0,7\text{J}/\text{cm}^2$) có tác dụng cải thiện đặc tính gắn kết (nghĩa là đạt được độ bền chống bong tróc cao hơn $3\text{ N}/\text{mm}$) của lớp bột xốp hàm lượng cao (nghĩa là hàm lượng OBC có tỷ trọng cao lớn hơn 50% trọng lượng), trong đó lớp bột xốp vẫn duy trì được hình dạng/kích thước ban đầu của nó mà không bị độ co hoặc cong vênh. Không bị ràng buộc bởi lý thuyết bất kỳ, chắc chắn là bột xốp vẫn duy trì được hình dạng/kích thước ban đầu của nó mà không có sự co hoặc cong vênh do điểm nóng chảy cao của đoạn mạch cứng của OBC.

Khi được sử dụng ở đây, thuật ngữ “sự cong vênh” để chỉ sự biến dạng bất kỳ của sản phẩm bột xốp so với hình dạng ban đầu của nó, bao gồm cả sự uốn cong hoặc xoắn.

Phủ lớp keo

Theo một số phương án, quy trình theo sáng chế bao gồm bước iv) phủ lớp keo lên lớp bột xốp. Theo một số phương án, lớp keo có thể là lớp nền phân cực. Theo các phương án khác, lớp keo có thể là keo polyuretan. Theo các phương án khác, lớp keo có thể là chất phân cực bất kỳ đã biết với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này.

Lớp keo có thể được phủ lên lớp bột xốp bằng phương pháp đã biết bất kỳ với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này. Theo một số phương án, lớp keo được phủ lên lớp bột xốp bằng bàn chải len hoặc nylon, và sau đó sấy trong lò để loại bỏ nước hoặc dung môi. Bước “phủ keo lên lớp bột xốp” còn bao gồm bước gắn kết hai lớp đã phủ keo với nhau để thu được sự gắn kết bằng cách sử dụng lực ép, ví dụ, ví dụ, bằng $3\text{ kgf}/\text{cm}^2$ trong khoảng 45 giây.

Lớp liên kết gia cường tùy ý

Theo bước tùy ý, lớp xử lý gia cường có thể được phủ sau khi tiến hành chiếu bức xạ UV cho lớp bột xốp (nghĩa là, trước khi phủ lớp keo lên lớp bột xốp đã xử lý bằng chất liên kết), sau đó là bước sấy trong lò khác.

Chất liên kết gia cường thường được sử dụng để cải thiện độ bền chống bong tróc ban đầu. Trong hầu hết các trường hợp, chất liên kết gia cường có các thành phần hóa học tương tự với lớp keo tương ứng. Các chất liên kết này có độ rắn tương tự nhưng có độ nhớt khác nhau. Cụ thể, chất liên kết gia cường thường có độ nhớt thấp hơn độ nhớt của lớp keo, chất liên kết gia cường đặc biệt hữu ích khi lớp nền có bề mặt nhám, bề mặt này khó tạo ra lớp keo phẳng khi keo có độ nhớt cao được phủ trực tiếp lên bề mặt. Do có độ nhớt thấp, chất liên kết gia cường có thể dễ dàng thấm vào lớp liên kết bằng UV để giúp đan xen với lớp liên kết bằng UV. Đồng thời, chất liên kết gia cường có thể dễ dàng tạo ra lớp phẳng do độ nhớt của nó thấp hơn và do đó có sự tương tác tốt với lớp keo PU cuối. Nói chung, chất liên kết gia cường hữu ích để làm gia tăng thêm sự tương tác giữa chất liên kết bằng UV và lớp keo PU.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Phương pháp thử nghiệm

Tỷ trọng của polyme được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D-792.

Chỉ số nóng chảy (I2) của polyme trên cơ sở etylen được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D-1238, điều kiện 190°C/2,16kg. Chỉ số nóng chảy (I10) của polyme trên cơ sở etylen được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D-1238, điều kiện 190°C/10,0kg.

Phương pháp đo nhiệt lượng bằng tia quét vi phân (Differential Scanning calorimetry: DSC) được sử dụng để xác định mức độ kết tinh trong các mẫu trên cơ sở etylen (PE) và mẫu trên cơ sở propylen (PP). Cân khoảng 5 đến 8mg mẫu dạng màng và cho vào cốc DSC. Nắp đậy được gấp uốn mép trên cốc để đảm bảo môi trường kín. Cốc chứa mẫu được cho vào khoang DSC, và sau đó được gia nhiệt với tốc độ khoảng 10°C/phút, đến nhiệt độ 180°C đối với PE (230°C đối với PP). Mẫu được duy trì ở nhiệt độ này trong 3 phút. Sau đó, mẫu được làm lạnh với tốc độ 10°C/phút đến nhiệt độ -60°C đối với PE (-40°C đối với PP), và được duy trì đẳng nhiệt ở nhiệt độ đó trong 3 phút. Mẫu được gia nhiệt tiếp với tốc độ gia nhiệt 10°C/phút, cho đến khi nóng chảy hoàn toàn (gia nhiệt lần hai). Độ kết tinh theo tỷ lệ % được tính bằng cách chia nhiệt nóng chảy (heat of fusion: H_f), được

xác định từ đường cong gia nhiệt thứ hai, cho nhiệt nóng chảy theo lý thuyết bằng 292 J/g đối với PE (165 J/g, đối với PP), và nhân kết quả thu được với 100 (ví dụ, độ kết tinh (%) = $(H_f/292 \text{ J/g}) \times 100$ (đối với PE)).

Trừ khi được chỉ rõ theo cách khác, (các) điểm nóng chảy (T_m) của mỗi polyme được xác định từ đường cong gia nhiệt thứ hai, và nhiệt độ kết tinh (T_c) được xác định từ đường cong làm nguội thứ nhất.

Phương pháp sắc ký thẩm gel: Hệ thống sắc ký bao gồm thiết bị sắc ký Model PL-210 là sản phẩm của Polymer Laboratories hoặc thiết bị Model PL-220 là sản phẩm của Polymer Laboratories. Cột và các khoang sắc ký kiểu kéo quân được vận hành ở nhiệt độ 140°C. Các cột là ba cột B hỗn hợp, cỡ hạt 10 μ m, là sản phẩm của Polymer Laboratories. Dung môi được sử dụng là 1,2,4 triclobenzen. Các mẫu được điều chế ở nồng độ “0,1g polyme trong 50ml dung môi”. Dung môi được sử dụng để điều chế mẫu chứa “200 phần triệu (ppm) hydroxytoluen butyl hóa (butylated hydroxytoluene: BHT)”. Các mẫu được điều chế bằng cách khuấy nhẹ trong 2 giờ ở nhiệt độ 160°C. Thể tích bơm mẫu là 100 μ l, và tốc độ dòng là 1,0ml/phút. Việc hiệu chỉnh thông số đặt trước của cột GPC được thực hiện với 21 “mẫu chuẩn polystyren có sự phân bố trọng lượng phân tử hẹp” với trọng lượng phân tử nằm trong khoảng từ 580 đến 8.400.000, được bố trí trong 6 hỗn hợp “pha trộn”, với ít nhất mười giá trị ngăn cách giữa các trọng lượng phân tử riêng biệt. Các chất chuẩn được mua từ Polymer Laboratories (Shropshire, Vương Quốc Anh). Chất chuẩn polystyren được điều chế ở nồng độ “0,025g trong 50ml dung môi” đối với trọng lượng phân tử bằng hoặc lớn hơn 1000 kg/mol, và nồng độ “0,05g trong 50ml dung môi” đối với trọng lượng phân tử nhỏ hơn 1000 kg/mol. Các chất chuẩn polystyren được hòa tan ở nhiệt độ 80°C kết hợp khuấy nhẹ trong 30 phút. Hỗn hợp chất chuẩn có trọng lượng phân tử hẹp được phân tích trước và theo thứ tự giảm lượng thành phần “có trọng lượng phân tử cao nhất” để làm giảm đến mức tối thiểu hiện tượng phân hủy. Trọng lượng phân tử của đỉnh tương ứng với chất chuẩn polystyren được chuyển thành trọng lượng phân tử của polyetylen bằng cách sử dụng công thức sau: $M_{\text{polyetylen}} = A \times (M_{\text{polystyren}})^B$, trong đó M là trọng lượng phân tử, A có giá trị bằng 0,431 và B bằng 1,0 (như được mô tả trong tài liệu: Williams and Ward, *J. Polym. Sc., Polym. Let.*, 6, 621 (1968)). Việc

tính trọng lượng phân tử tương đương của polyetylen được thực hiện bằng cách sử dụng chương trình phần mềm Viscotek TriSEC, phiên bản 3.0.

Phân tích ^{13}C NMR: các mẫu được điều chế bằng cách bổ sung khoảng 3g hỗn hợp tetracloetan- d^2 /orthodiclobenzen theo tỷ lệ 50/50 vào 0,4g mẫu trong ống NMR 10mm. Các mẫu này được hòa tan và làm đồng nhất bằng cách gia nhiệt ống và các chất trong ống tới nhiệt độ 150°C . Dữ liệu được ghi lại bằng cách sử dụng phổ kế JEOL EclipseTM, phổ kế 400 MHz hoặc phổ kế Varian Unity PlusTM 400 MHz, tương ứng với tần số cộng hưởng của ^{13}C là 100,5MHz. Dữ liệu thu được bằng cách sử dụng 4000 đỉnh chuyên tiếp cho một tệp dữ liệu với thời gian trễ lặp lại xung là 6 giây. Để đạt được tỷ lệ tín hiệu với nhiễu tối thiểu để phân tích định lượng, nhiều tệp dữ liệu được gộp với nhau. Độ rộng phổ là 25000Hz với kích thước tệp dữ liệu tối thiểu là 32K điểm dữ liệu. Mẫu được phân tích ở nhiệt độ 130°C trong vùng dò có độ rộng dải là 10mm. Lượng comonome đưa vào được xác định bằng cách sử dụng phương pháp bộ ba Randall (Randall, J. C.; JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys., C29, 201-317 (1989)).

Độ cứng Shore A: độ cứng Shore A được đo theo tiêu chuẩn ASTM D2240A với cả hai phía của lớp bề mặt. Giá trị trung bình của năm số đọc (được xác định với thời gian trễ 5 giây trên bề mặt của mỗi mẫu) được ghi lại.

Tỷ trọng của bột xốp: tỷ trọng của bột xốp được xác định theo phương pháp thử nghiệm A của tiêu chuẩn ASTM D3575, bằng cách tính từ khối lượng và thể tích của mẫu có hình dạng đồng đều. Bột xốp được cân với khối lượng gần nhất 0,1g, và thể tích được xác định bằng cách đo chiều dài, chiều rộng, và độ dày với kích thước gần nhất là 0,01cm trên cả hai phía của lớp bề mặt.

Độ bật nảy của viên bi: Viên bi thép có đường kính 5/8 in (1,6cm) được thả từ độ cao 500mm lên các lớp bề mặt của khối bột xốp để xác định tính bật nảy hoặc độ nảy theo tỷ lệ %. Độ nảy theo tỷ lệ % được tính là chiều cao bật lên (tính theo mm)*100/500.

Các tính chất cơ học: Bột xốp có một lớp bề mặt được sử dụng cho thử nghiệm tính chất cơ học theo tiêu chuẩn ASTM D638 (độ bền kéo, kiểu 4) và tiêu chuẩn ASTM D624 (độ bền chống kéo đứt, kiểu C) với tốc độ thử nghiệm 20 in (50,8cm)/phút. Độ dày mẫu khoảng 3mm. Độ bền chống kéo đứt được xác định

bằng cách sử dụng mẫu có kích thước chiều dài 6 in (15,2cm) * chiều rộng 1 in (2,5cm) * độ dày 0,4 in (1cm) và độ sâu rãnh nằm trong khoảng từ 1 đến 1,5 in (từ 2,5 đến 3,8cm) với tốc độ thử nghiệm 2 in (5,1cm/phút).

Độ biến dạng sau khi nén: độ biến dạng sau khi nén (Compression Set: C-Set) được xác định theo phương pháp B, tiêu chuẩn ASTM, trong điều kiện nén 50% ở nhiệt độ 50°C trong 6 giờ với một phía của lớp bề mặt. Mỗi mẫu bột xốp được thử nghiệm ở hai điểm và giá trị trung bình được ghi lại. Độ biến dạng sau khi nén được tính bằng cách sử dụng công thức sau, trong đó T_0 là khoảng cách của thiết bị, T_1 là độ dày mẫu trước khi thử nghiệm và T_2 là độ dày mẫu sau khi thử nghiệm:

$$\text{Độ biến dạng sau khi nén} = \frac{T_1 - T_2}{T_1 - T_0} * 100\%$$

Độ co do bức xạ UV: các mẫu hình chữ nhật có một phía lớp bề mặt được cho vào buồng hóa rắn bằng tia UV đối với bức xạ năng lượng UV cao hoặc bình thường trong các ví dụ liên quan đến Bảng 3. Tỷ lệ % độ co theo chiều dài được tính theo chiều dài mẫu trước và sau khi chiếu tia UV.

Độ co do nhiệt trong lò: sau khi các lớp bề mặt (mặt trên và mặt dưới) được tách ra khỏi bột xốp, các mẫu được cắt bằng cách sử dụng cưa dải thẳng đứng, được xác định khối lượng và độ dày, được cho vào lò đã gia nhiệt từ trước ở 100°C, và được lấy ra khỏi lò sau 40 phút. Sau đó, kích thước của mẫu được đo lại sau khi làm nguội trong 24 giờ ở nhiệt độ trong phòng.

Độ bền chống bong tróc: trước tiên, các tấm bột xốp được cắt thành kích thước có chiều dài (L) 15cm * chiều rộng (W) 2,5cm * độ dày (T) 0,5cm để thử nghiệm độ bền chống bong tróc. Độ bền chống bong tróc (sự gắn kết) (N/mm) được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D1876 bằng cách sử dụng thử nghiệm bóc tách 180° với tốc độ kéo theo hướng ngang là 100 mm/phút (chứ không phải 254 mm/phút như được thể hiện trong tiêu chuẩn D1876). Độ bền chống bong tróc (sự gắn kết) trung bình được ghi lại theo giá trị trung bình của các vị trí khác nhau được chọn, mỗi vị trí cách nhau 10mm. Độ bền chống bong tróc tối đa được xác định bằng cách chọn theo giá trị tải trọng lớn nhất chia cho chiều rộng mẫu.

Nguyên liệu

Các nguyên liệu sau đây được sử dụng để điều chế trong các ví dụ:

EVA 7360M: copolyme etylen-vinyl axetat, tỷ trọng 0,941 g/cm³ (ASTM D792), chỉ số nóng chảy MI 2,5 g/10phút (ASTM D1238, ở nhiệt độ 190°C/2,16 kg), độ cứng Shore A = 86 (ASTM D2240), hàm lượng vinyl axetat 21% trọng lượng (sản phẩm có bán trên thị trường của công ty Formosa Plastics Corporation (Mailiao Village, Đài Loan)).

ENGAGE™8450: copolyme etylen-octen, tỷ trọng 0,902 g/cm³ (ASTM D792), chỉ số nóng chảy MI 3 g/10 phút (ASTM D1238, ở nhiệt độ 190°C/2,16 kg), độ cứng Shore A = 90 (ASTM D2240) (sản phẩm có bán trên thị trường của công ty Dow Chemical Company).

ENGAGE™ 8452: copolyme etylen-octen, tỷ trọng 0,875 g/cm³ (ASTM D792), chỉ số nóng chảy MI 3 g/10 phút (ASTM D1238, ở nhiệt độ 190°C/2,16 kg), độ cứng Shore A = 74 (ASTM D2240) (sản phẩm có bán trên thị trường của công ty Dow Chemical Company).

INFUSE™ 9530: copolyme khối olefin, tỷ trọng 0,887 g/cm³ (ASTM D792), chỉ số nóng chảy MI 5 g/10 phút (ASTM D1238, ở nhiệt độ 190°C/2,16 kg), độ cứng Shore A = 83 (ASTM D2240) (sản phẩm có bán trên thị trường của công ty Dow Chemical Company).

LUPEROX® DC40P: dicumyl peroxit, sản phẩm của công ty Arkema với hàm lượng peroxit hoạt tính khoảng 40% trọng lượng (sản phẩm có bán trên thị trường của công ty Arkema Inc.).

LUPEROX® DC40P-SP2: dicumyl peroxit chống lưu hóa sớm, sản phẩm của công ty Arkema với hàm lượng peroxit hoạt tính khoảng 40% trọng lượng (sản phẩm có bán trên thị trường của Arkema Inc.).

AC9000: chất tạo khí loại azodicarbonamit (sản phẩm có bán trên thị trường của công ty Kum Yang (Hàn Quốc)).

ZnO: kẽm oxit, loại có sẵn.

ZnSt: kẽm stearat, loại có sẵn.

ATOMITE™: canxi cacbonat (sản phẩm có bán trên thị trường của công ty Imerys Pigments (Roswell, GA, Mỹ)).

HARDLEN®F-2P: polyolefin clo hóa (chlorinated polyolefin: CPO) được ghép anhydrit maleic, sản phẩm của công ty Toyobo (Nhật Bản), với hàm lượng clo 20% trọng lượng, hàm lượng anhydrit maleic (maleic anhydride: MAH) 1,6% trọng lượng, và trọng lượng phân tử trung bình khối lượng (weight average molecular weight: Mw) bằng 75.000 (sản phẩm có bán trên thị trường của công ty Toyobo Co., LTD).

DOUBLEMER®HDDA: 1,6-hexandiol dimetacrylat (1,6-hexanediol dimethacrylate: HDDA) (sản phẩm có bán trên thị trường của công ty Double Bond Chemical Co., LTD (Đài Loan)).

DOUBLEMER®TPGDA: tripropylen glycol diacrylat (sản phẩm có bán trên thị trường của công ty Double Bond Chemical Co., LTD (Đài Loan)).

DOUBLECURE®184: chất khơi mào quang học (sản phẩm có bán trên thị trường của công ty Double Bond Chemical Co., LTD (Đài Loan)).

Kraton®SEBS G1652: polyme SEBS có hàm lượng styren 30% trọng lượng và chỉ số nóng chảy bằng 5 khi được xác định ở nhiệt độ 230°C với tải trọng 5kg (sản phẩm có bán trên thị trường của công ty Kraton).

MCH: metyl xyclohexan được mua từ công ty Wokai Reagent Company.

MEK: metyl etyl keton được mua từ công ty Sino-reagent Company.

Keo polyuretan hệ nước bao gồm các keo được bán trên thị trường: với tên là 6602, 6608, và GE-01 từ công ty Great Eastern Resins Industrial Co. Ltd. (Đài Loan); với tên là NP-57 và NP-580 từ công ty Nan Pao Resins Chemical Co. Ltd. (Đài Loan); và WU-602L và WU-606 từ công ty Iao Son Hong Tinta E Vernizes Lda. / Zhong Bu (Centresin) Adhesive & Chemical Co., Ltd. (Ma cao).

Tạo ra lớp bột xốp mẫu

Điều kiện gần đúng, đặc tính, công thức phối trộn v.v.. để điều chế trong các ví dụ theo sáng chế được nêu dưới đây.

Các thành phần polyme được trộn theo tỷ lệ (tính theo % trọng lượng) được thể hiện trong Bảng 1 bằng quy trình điều chế hỗn hợp sau đây.

Các hạt polyme được cho vào máy trộn Banbury loại 1,5 lít. Sau đó, ZnO, ZnSt và CaCO₃ được cho thêm vào sau khi polyme đã nóng chảy (khoảng 5 phút).

Chất tạo khí và peroxit được cho thêm vào cuối cùng sau khi các chất độn được phân tán đều, và các thành phần được trộn trong thời gian từ 3 đến 5 phút nữa để tổng thời gian trộn là 15 phút. Nhiệt độ mẻ được kiểm tra bằng cách sử dụng thiết bị phát hiện bằng đầu dò nhiệt ngay sau khi các hợp chất được xả ra. Nhiệt độ thực tế của các hợp chất thường cao hơn từ 10 đến 15°C so với nhiệt độ được hiển thị trên thiết bị (nhiệt độ hợp chất khoảng 100°C). Do đó, trong quá trình trộn lẫn, nhiệt độ được hiển thị trên thiết bị là thấp hơn để đảm bảo nhiệt độ của hợp chất không lớn hơn nhiệt độ phân hủy chất hóa rắn và chất tạo khí. Các hỗn hợp đã trộn lẫn được cho vào giữa máy nghiền có hai trục (được duy trì ở nhiệt độ khoảng 100°C), và các hỗn hợp đã trộn lẫn được tạo hình thành tấm (hoặc lớp vật liệu đã nghiền cán) có độ dày khoảng 5mm.

Bảng 1

| | Chế phẩm 100% POE | Chế phẩm 100% EVA | Chế phẩm 50% OBC | Chế phẩm 70% OBC | Chế phẩm 100% OBC |
|-----------------------|----------------------|----------------------|---------------------|---------------------|----------------------|
| ENGAGE™ 8450 | 45 | | | | |
| EVA 7360M | | 100 | 50 | 30 | |
| ENGAGE™ 8452 | 55 | | | | |
| INFUSE™ 9530 | | | 50 | 70 | 100 |
| LUPEROX® DC40P | 1,5 | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,8 |
| LUPEROX® DC40P-SP2 | 1 | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,2 |
| AC9000 | 3 | 3 | 2,7 | 2,5 | 2,5 |
| ZnO | 0,3 | 0,3 | 0,27 | 0,25 | 0,25 |
| ZnSt | 0,3 | 0,3 | 0,27 | 0,25 | 0,25 |
| ATOMITE™ | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |

Sau đó, các hỗn hợp tạo thành được chuyển hóa thành bột xốp theo quy trình tạo xốp sau đây.

Các lớp vật liệu đã nghiền cán được cắt thành các miếng hình vuông (ba hoặc bốn miếng có kích thước “6 inso X 6 inso (15,2cm X 15,2cm)”) và được cho vào bên trong các khuôn tạo xốp đã được gia nhiệt từ trước có kích thước khoảng 49 inso vuông (124,5cm²). Bề mặt của khuôn được phun chất trợ tháo khuôn để tránh hiện tượng bọt xốp dính vào khuôn trong khi tháo khuôn. Hai bước đúc ép bao gồm: trước tiên, gia nhiệt sơ bộ để loại bỏ các hốc khí bên trong mẫu và giữa các lớp vật liệu được xếp chồng trước khi hóa rắn, và sau đó hóa rắn/tạo xốp. Bước gia nhiệt sơ bộ được tiến hành trong 8 phút ở nhiệt độ 110°C (đối với các polyme có nhiệt độ nóng chảy thấp như EVA hoặc ENGAGE™) hoặc 120°C (đối với polyme có nhiệt độ nóng chảy cao như INFUSE™), và khuôn được ép với áp lực 10 tấn trong 4 phút để tạo ra khối chất rắn trong khuôn trước khi tạo xốp. Khối đã gia nhiệt sơ bộ này được chuyển đến bước ép tạo xốp và được duy trì trong 8 phút ở áp lực 100 kg/cm² và 180°C. Khi áp lực được giải phóng, bọt xốp được lấy ngay ra khỏi khay và cho vào tủ hút trên một số tấm không dính, và chiều dài của mặt trên được đo càng sớm càng tốt. Các bề mặt của bọt xốp cần được cách nhiệt với mặt trên của bàn thí nghiệm bằng cách sử dụng, ví dụ, hộp các tông. Việc cách nhiệt bề mặt của bọt xốp vừa được tạo ra ngăn ngừa sự làm nguội không đều trên các bề mặt phía trên và phía dưới. Bọt xốp được làm nguội trong tủ hút trong 40 phút, sau đó được chuyển đến đồ chứa bảo quản và được để nguội trong 24 giờ. Các đặc tính tạo bọt xốp của các bọt xốp mẫu được thể hiện trong Bảng 2.

Bảng 2

| | Chế phẩm 100% POE | Chế phẩm 100% EVA | Chế phẩm 50% OBC | Chế phẩm 70% OBC | Chế phẩm 100% OBC |
|---|----------------------|----------------------|---------------------|---------------------|----------------------|
| Tỷ lệ giãn nở | 1,64 | 1,61 | 1,61 | 1,62 | 1,63 |
| Tỷ trọng của lớp bề mặt, g/cm ³ | 0,166 | 0,200 | 0,187 | 0,179 | 0,167 |
| Độ cứng Shore A | 40,0 | 47,4 | 45,1 | 43,2 | 40 |
| Độ đàn hồi, % | 54,6 | 54,2 | 59,2 | 61,4 | 62,2 |

| | | | | | |
|---|------|-------|------|------|-------|
| Độ biến dạng sau khi nén ở nhiệt độ 50°C, % | 52,3 | 48,7 | 40,7 | 38 | 36,7 |
| Độ co ở nhiệt độ 100°C, 40 phút, % | 9,7 | 12,6 | 11,5 | 3,2 | 1,4 |
| Độ bền chống kéo đứt, N/mm | 12,2 | 13,86 | 13,2 | 11,5 | 12,35 |
| Độ bền kéo, MPa | 2,54 | 3,37 | 2,61 | 2,2 | 2,05 |
| Độ giãn dài khi kéo, % | 317 | 350 | 260 | 250 | 354 |
| Độ bền chống nứt, N/mm | 3,09 | 2,66 | 2,3 | 2,53 | 2,99 |

Tạo ra lớp liên kết bằng UV

Để gắn kết các lớp bột xốp mẫu, các lớp liên kết bằng UV được điều chế theo phương pháp của Công bố đơn quốc tế số WO 2016/004618 A1. Cụ thể hơn, các chất liên kết A-C được sử dụng trong các ví dụ của sáng chế được điều chế như sau.

Để tạo ra hỗn hợp dùng làm các lớp liên kết A-C, trước tiên một số dung dịch trộn sẵn được điều chế bao gồm:

- a. MAH-g-CPO 5% trong methyl cyclohexan (methyl cyclohexane: MCH) bằng cách gia nhiệt hồi lưu dung dịch trong bình ba cổ ở nhiệt độ 80°C trong 30 phút kèm theo khuấy cơ học;
- b. SEBS 1652 10% trong MCH bằng cách gia nhiệt hồi lưu dung dịch trong bình ba cổ ở nhiệt độ 80°C trong 30 phút kèm theo khuấy cơ học;
- c. chất khơi mào quang học 184 10% được hòa tan trực tiếp trong methyl-ethyl-eton (methyl-ethyl-ketone: MEK) ở nhiệt độ trong phòng;
- d. HDDA 10% được hòa tan trong hỗn hợp dung môi MEK/MCH (tỷ lệ 1/1); và

- e. TPGDA 10% được hòa tan trong hỗn hợp dung môi MEK/MCH (tỷ lệ 1/1).

Lớp liên kết A được tạo ra từ hỗn hợp chất liên kết như sau: HDDA/TPGDA/F2P/SEBS/184 (40/40/20//30/6,4) được hòa tan trong hỗn hợp dung môi MCH/MEK (nồng độ chất rắn khoảng 2,5%).

Lớp liên kết B được tạo ra từ hỗn hợp chất liên kết như sau: HDDA/TPGDA/F2P/SEBS/184 (30/30/40//10/4,8) được hòa tan trong hỗn hợp dung môi MCH/MEK (nồng độ chất rắn khoảng 2,5%).

Lớp liên kết C được tạo ra từ hỗn hợp chất liên kết như sau: HDDA/TPGDA/F2P/SEBS/184 (30/30/40//20/4,8) được hòa tan trong hỗn hợp dung môi MCH/MEK (nồng độ chất rắn khoảng 2,5%).

Gắn kết các lớp bọt xốp mẫu

Tấm bọt xốp polyme trên cơ sở olefin được cắt thành miếng bọt xốp nền thử nghiệm có kích thước "chiều dài (L) 15cm * chiều rộng (W) 2,5cm * độ dày (T) 0,5cm" dùng để thử nghiệm gắn kết (T-Peel).

Mẫu thử nghiệm dùng cho thử nghiệm T-Peel được thể hiện trên Fig.3 (hình vẽ sơ đồ mặt cắt ngang). Quy trình chuẩn bị mẫu thử nghiệm được thể hiện trên Fig.1.

Mỗi chế phẩm dùng làm lớp liên kết (lớp phủ chứa khoảng từ 5 đến 10g chất rắn/m² lớp nền) được phủ lên phía lớp bề mặt của hai bọt xốp nền thử nghiệm, và các bọt xốp đã có lớp liên kết được xử lý bằng nhiệt để loại bỏ dung môi (xem Fig.1).

Bước chiếu năng lượng UV vào mỗi chế phẩm bọt xốp chứa 100% POE, 100% EVA, 50% OBC, 70% OBC, và 100% OBC được tiến hành bằng cách sử dụng buồng hóa rắn bằng UV của thiết bị INTELLI-RAY 400 FLOOD UV được trang bị đèn thủy ngân (xem Fig.2). Để chiếu năng lượng UV bình thường, các mẫu được cho vào vị trí thấp hơn (tầng thứ 3) trong 60 giây. Để chiếu năng lượng UV cao, các mẫu được cho lên vị trí cao hơn (tầng 2) trong 60 giây. Kết quả của các sản phẩm bọt xốp mẫu được chiếu bức xạ trong buồng hóa rắn bằng UV được thể hiện trong Bảng 3.

Việc chiếu bức xạ UV đối với chế phẩm bột xốp chứa 100% POE và 100% OBC cũng được tiến hành bằng cách sử dụng thiết bị làm hóa rắn kiểu băng chuyên YX-UV-202 (có đèn thủy ngân áp suất cao (2kW * 2)), sản phẩm của Dongguan WeiSen Instrument Ltd. Thiết bị làm hóa rắn bằng tia UV được sử dụng để xác định năng lượng UV chính xác tác dụng lên các mẫu bột xốp. Kết quả của các sản phẩm bột xốp mẫu đã chiếu bức xạ bằng thiết bị làm hóa rắn kiểu băng chuyên được thể hiện trong Bảng 4.

Sau đó, keo hệ nước polyuretán (polyurethane: PU), hai thành phần được phủ lên mỗi lớp bề mặt của bột xốp trên cơ sở olefin đã có lớp liên kết. Keo PU được phủ lên bề mặt đã có lớp liên kết. Cuối cùng, hai lớp bề mặt của bột xốp đã phủ keo PU được gắn kết với nhau trong lò và sau đó được ép với áp lực 3 kgf/cm² trong 45 giây. Keo PU trên cả hai phía của lớp bề mặt bột xốp được cho phản ứng để tạo ra "lớp keo PU" nằm giữa hai lớp nền của bột xốp trên cơ sở olefin. Mẫu thử nghiệm sự gắn kết thu được như sau: cấu trúc kiểu kẹp giữa của bột xốp POE/lớp liên kết/keo PU/lớp liên kết/bột xốp POE. Phần có kích thước "1 in (2,5cm)" của mẫu thử nghiệm không được gắn kết để dễ dàng tách hai bột xốp POE để đưa vào đèn của thiết bị Instron dùng cho thử nghiệm T-Peel. Phần được gắn kết của mẫu thử nghiệm có độ dài khoảng "5 in (12,7cm) và chiều rộng khoảng "1 in (2,5cm)". Mẫu thử nghiệm tạo ra sản phẩm bột xốp gắn kết tốt trong bộ phận của sản phẩm giày dép.

Thử nghiệm T-peel được tiến hành trên thiết bị INSTRON 5566. Các đầu không được gắn kết của mẫu gắn kết được kẹp bằng kẹp phía trên và phía dưới tương ứng, của thiết bị Instron. Khoảng cách kẹp ban đầu là 1 in (2,5cm). Các mẫu đã gắn kết được bóc tách với tốc độ bóc tách theo chiều ngang 100 mm/phút. Lực bóc tách được ghi lại và tính lực bóc tách trung bình. Độ bền chống bong tróc (N/mm) được tính như sau: tính lực bóc tách trung bình (N)/chiều rộng mẫu (mm).

Bảng 3

| | Chế phẩm bột xốp | Lớp liên kết | Năng lượng UV (kiểu buồng) | Hiện tượng cong vênh của mẫu | Độ bền chống bong tróc (N/mm) | Độ co | Mức độ chấp nhận được (có/không) |
|-----------------|------------------|--------------|----------------------------|------------------------------|----------------------------------|-------|----------------------------------|
| Ví dụ so sánh A | 100% POE | C | Cao | Có | Không xác định (có sự cong vênh) | ~0,5% | Không |
| Ví dụ so sánh B | 100% EVA | C | Cao | Có | Không xác định (có sự cong vênh) | ~0,8% | Không |
| Ví dụ so sánh C | 100% OBC | C | Bình thường | Không | 2,3 | Không | Không |
| Ví dụ so sánh D | 50% OBC | C | Cao | Có | Không xác định (có sự cong vênh) | ~0,8 | Không |
| Ví dụ 1 | 70% OBC | C | Cao | Không | 3,3 | Không | Có |
| Ví dụ 2 | 100% OBC | C | Cao | Không | 3,7 | Không | Có |

Như được thể hiện trong Bảng 3, quy trình mới theo sáng chế bất ngờ cho thấy rằng chế phẩm bột xốp có hàm lượng polyolefin cao (nghĩa là, hàm lượng

OBC có tỷ trọng cao lớn hơn 50% trọng lượng) có thể tạo ra độ bền chống bong tróc cao hơn 3 N/mm mà không có sự cong vênh hoặc sự co của mẫu do sự kết hợp của lớp liên kết bằng UV và năng lượng UV cao. Trái lại, các chế phẩm chứa 100% POE và 100% EVA, là chế phẩm làm đại diện của chế phẩm bột xốp truyền thống trong lĩnh vực này, năng lượng UV cao gây ra sự cong vênh của mẫu, do đó làm cho các sản phẩm bột xốp không chấp nhận được. Ngoài ra, đã chứng minh được rằng chế phẩm bột xốp có hàm lượng OBC cao không thể đạt được độ bền chống bóc tách dính cao hơn 3 N/mm khi chỉ tiếp xúc với năng lượng UV thấp.

Các kết quả trong Bảng 3 còn được thể hiện trên Fig.4 và Fig.5. Các mẫu 1, 2, 3, và 4 như được thể hiện trên Fig.4 tương ứng với ví dụ so sánh A, ví dụ so sánh B, ví dụ 1, và ví dụ 2, trước khi chiếu bức xạ. Fig.5 thể hiện các sản phẩm bột xốp mẫu này sau khi chiếu bức xạ. Như được thể hiện trên Fig.5, các ví dụ so sánh A và B có sự cong vênh đáng kể sau khi chiếu năng lượng UV cao. Trái lại, mẫu của ví dụ 1 và 2 vẫn phẳng và duy trì được hình dạng ban đầu của chúng.

Bảng 4

| | Chế phẩm bột xốp | Lớp liên kết | Năng lượng UV, J/cm ² (kiểu băng chuyền) | Hiện tượng cong vênh của mẫu | Độ bền chống bong tróc, N/mm |
|-----------------|------------------|--------------|---|------------------------------|----------------------------------|
| Ví dụ so sánh E | 100% POE | B | 0,8 | Có | Không xác định (có sự cong vênh) |
| Ví dụ 3 | 100% OBC | A | 0,8 | Không | 3,1 |
| Ví dụ 4 | 100% OBC | A | 1,2 | Không | 5,2 |
| Ví dụ 5 | 100% OBC | B | 0,8 | Không | 4 |
| Ví dụ 6 | 100% OBC | B | 1,2 | Không | 4,5 |
| Ví dụ 7 | 100% OBC | C | 0,7 | Không | 3,75 |
| Ví dụ 8 | 100% OBC | C | 1,0 | Không | 4,75 |

Như được thể hiện trong Bảng 4, rõ ràng là chế phẩm bột xốp chứa 100% OBC có lợi thế rõ ràng so với chế phẩm bột xốp chứa 100% POE ngay cả khi sử dụng năng lượng UV cao hơn mà không có hiện tượng cong vênh hoặc biến dạng của bột xốp. Ngoài ra, rõ ràng là độ bền chống bóc tách của bột xốp tăng lên khi năng lượng bức xạ UV tăng lên.

Do đó, như được thể hiện trong các ví dụ, quy trình mới theo sáng chế, với việc sử dụng lớp liên kết bằng UV được kết hợp với năng lượng UV cao, có tác dụng cải thiện bất ngờ tính năng gắn kết của bột xốp có hàm lượng polyolefin cao (ví dụ, OBC) mà không có hiện tượng cong vênh hoặc biến dạng của bột xốp.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình tạo ra sản phẩm bột xốp chứa lớp keo được gắn kết với ít nhất một lớp bột, quy trình này bao gồm các bước:

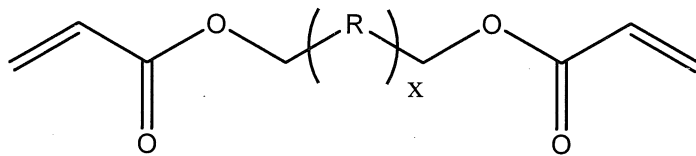
- a) tạo ra lớp bột;
- b) phủ lớp liên kết lên lớp bột này;
- c) chiếu năng lượng tử ngoại với lượng lớn hơn $0,7 \text{ J/cm}^2$ vào lớp bột này; và
- d) phủ lớp keo lên lớp bột,

trong đó lớp bột này chứa chất đồng trùng hợp etylen/ α -olefin với lượng lớn hơn 50% trọng lượng, và

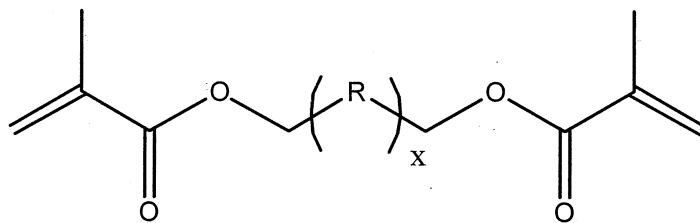
trong đó lớp liên kết bao gồm:

A) một hoặc nhiều monome và/hoặc oligome được chọn từ nhóm bao gồm:

hợp chất có công thức:



và/hoặc hợp chất có công thức:



trong đó mỗi nhóm R độc lập được chọn từ nhóm bao gồm các nhóm sau:

hydrocarbylen được thế hoặc không được thế, và hetero-hydrocarbylen được thế hoặc không được thế, mỗi nhóm trong số các nhóm hydrocarbylen và hetero-hydrocarbylen có từ 4 đến 40 nguyên tử cacbon và x là số nguyên bất kỳ bằng hoặc lớn hơn 1;

B) ít nhất một polyme trên cơ sở olefin clo hóa và/hoặc ít nhất một polyme trên cơ sở olefin được clo hóa và chức hóa;

C) ít nhất một copolyme khối trên cơ sở styren hoặc dẫn xuất của nó; và

D) ít nhất một chất khơi mào quang học, và

trong đó chất đồng trùng hợp etylen/ α -olefin là copolyme khối olefin.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó chất đồng trùng hợp etylen/ α -olefin có tỷ trọng lớn hơn $0,870 \text{ g/cm}^3$.

3. Quy trình theo điểm 1, trong đó lớp bột còn chứa peroxit, chất tạo khí, và canxi cacbonat.

4. Quy trình theo điểm 1, trong đó lớp keo là polyuretan.

5. Quy trình theo điểm 1, trong đó lớp liên kết còn chứa thành phần E) là một hoặc nhiều dung môi hữu cơ không thơm và không clo hóa.

6. Sản phẩm bột xộp được tạo ra bởi quy trình theo điểm 1.

7. Sản phẩm bột xộp theo điểm 6, trong đó sản phẩm này có độ bền chống bong tróc giữa hai lớp bột đã gắn kết là lớn hơn $0,3 \text{ N/mm}$.

8. Sản phẩm bột xộp theo điểm 7, trong đó sản phẩm bột xộp này không bị cong vênh.

9. Sản phẩm bột xộp được tạo ra bởi quy trình theo điểm 1, trong đó sản phẩm bột xộp này là sản phẩm giày dép.

FIG. 1

| | | | | |
|------------------------------------|----------------------------|-----------------------------|------------------------------|---------------------------------------|
| Bọt xốp POE hoặc OBC có lớp bề mặt | | Bề mặt làm sạch bằng MEK | Lò gia nhiệt | |
| | | Không xử lý gia nhiệt sơ bộ | Nhiệt độ 70°C trong 3 phút | |
| Phủ lớp liên kết bằng UV | Lò gia nhiệt | Ánh sáng UV, 60 giây | Bọt xốp POE được xử lý sơ bộ | |
| Phủ bằng bông | Nhiệt độ 70°C trong 3 phút | Năng lượng thay đổi | | |
| Hai bọt xốp POE được xử lý sơ bộ | | Keo PU | Lò gia nhiệt | Gắn kết trong lò |
| | | | Nhiệt độ 70°C trong 3 phút | Ép 3kgf/cm ² trong 45 giây |
| | | Làm lạnh | Xử lý | thử nghiệm bóc tách 180° |
| | | Thiết bị làm lạnh | 24 giờ | |

FIG. 2



FIG. 3

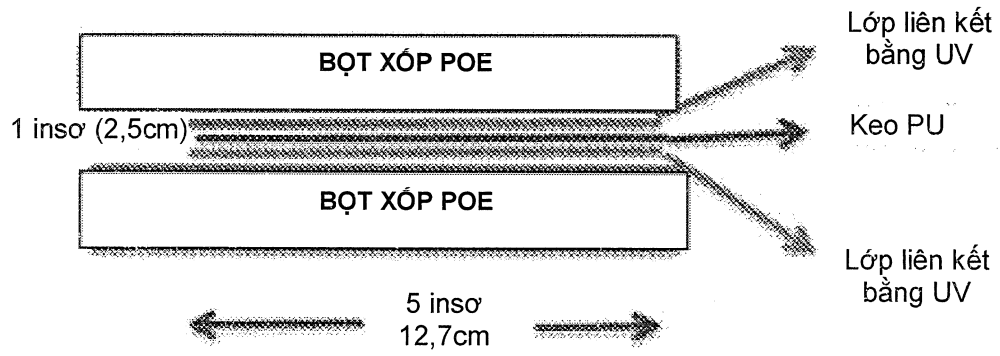


FIG. 4

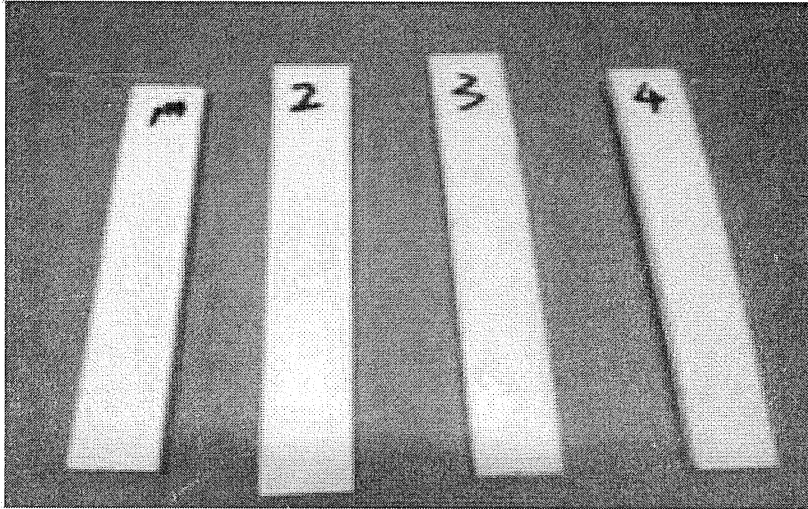


FIG. 5

