



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

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

(11)



1-0038649

(51)^{2006.01} C08L 87/00; C08J 9/00; C08J 9/14;
C08G 69/40; C08J 9/12

(13) B

(21) 1-2018-03281

(22) 27/01/2017

(86) PCT/FR2017/050187 27/01/2017

(87) WO 2017/129913 03/08/2017

(30) 1650719 29/01/2016 FR

(45) 26/02/2024 431

(43) 26/11/2018 368A

(73) Arkema France (FR)

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

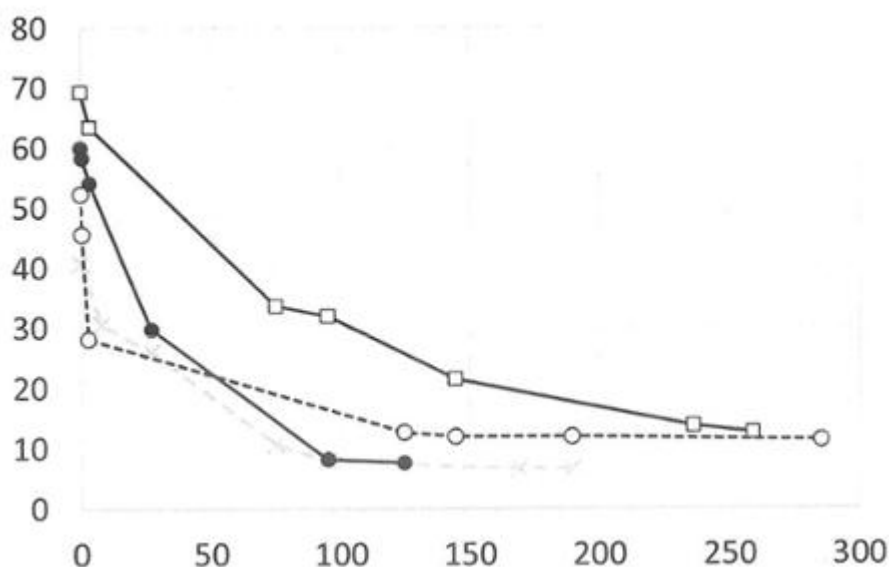
(72) COCQUET, Clio (FR); PINEAU, Quentin (FR); LOYEN, Karine (FR);

FERNAGUT, François (FR); CHEMINET, Helena (FR).

(74) Công ty TNHH Quốc tế D & N (D&N INTERNATIONAL CO.,LTD.)

(54) BỘT COPOLYME CỦA KHỐI POLYAMIT VÀ KHỐI POLYETE, PHƯƠNG
PHÁP SẢN XUẤT BỘT NÀY VÀ VẬT PHẨM ĐƯỢC SẢN XUẤT TỪ BỘT NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến bột copolyme không liên kết ngang của khối polyamit và khối polyete, trong đó: khối polyamit của copolyme này có trọng lượng phân tử trung bình số từ 200 đến 1500 g/mol; khối polyete của copolyme này có trọng lượng phân tử trung bình số từ 800 đến 2500 g/mol; và tỷ số khối lượng của khối polyamit so với khối polyete của copolyme này là từ 0,1 đến 0,9. Sáng chế còn đề cập đến phương pháp sản xuất bột này và các vật phẩm được sản xuất từ bột này.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến bột được tạo ra từ copolyme của khối polyamit polyete cũng như phương pháp sản xuất bột này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Nhiều loại bột polyme khác nhau được sử dụng nhất là trong lĩnh vực dụng cụ thể thao, chẳng hạn đế giày hoặc bộ phận của đế giày, găng tay, bóng quần vợt hoặc bóng gôn, các vật dụng bảo hộ cá nhân, cụ thể là dùng trong quá trình luyện tập thể thao (áo lót, mũ bảo hộ bên trong, hoặc các bộ phận vỏ bọc ...).

Các ứng dụng như vậy đòi hỏi một tập hợp các đặc tính vật lý đặc biệt đảm bảo khả năng bật nảy, xu hướng nén thấp và khả năng chịu được các tác động lặp lại mà không bị biến dạng và sau đó trở lại hình dạng ban đầu.

Tài liệu EP 0405227 và EP 0402883 bộc lộ bột được sản xuất từ các loại polyme khác nhau và việc sử dụng chúng trong đế giày.

Tài liệu EP 1650255 bộc lộ bột liên kết ngang thu được từ copolyme của khối polyamit polyete.

Bột liên kết ngang có nhược điểm là thể hiện hạn chế đáng kể xét về khía cạnh phương pháp sản xuất: thời gian sản xuất thường dài, quá trình sản xuất thường nhất thiết là chỉ theo phương thức theo mẻ, và cần phải xử lý các sản phẩm hóa chất không mong muốn.

Ngoài ra, khó tái chế bột liên kết ngang sau khi sử dụng.

Tài liệu WO 2013/148841 bộc lộ phương pháp ép đùn hai lớp từ các polyme khác nhau, gồm copolyme của khối polyamit polyete.

Tài liệu WO 2015/052265 bộc lộ phương pháp sản xuất hạt nhựa dẻo nhiệt trương nở từ polyme đàn hồi dẻo nhiệt bất kỳ.

Ngoài ra, công ty Zotefoams thương mại hóa bọt liên kết ngang được sản xuất từ copolyme của khối polyamit polyete với tên thương mại là ZOTEK®PEBA. Hạn chế của việc tạo liên kết ngang đã được đề cập trên đây. Hơn nữa, độ bền của sản phẩm không hoàn hảo.

Cũng có nhiều bọt được sản xuất từ polyuretan dẻo nhiệt (thermoplastic polyurethane - TPU) hoặc từ etylen-vinyl axetat (ethylene-vinyl acetate - EVA). Các bọt này có khoảng giới hạn về nhiệt độ hoạt động tương đối hẹp, cũng như xu hướng nén trong thời gian tương đối ngắn là khá thấp và độ bền không hoàn hảo. Phương pháp sản xuất chúng cũng hạn hẹp.

Do đó có nhu cầu sản xuất bọt polyme tỷ trọng thấp có một hoặc nhiều đặc tính có lợi trong số các đặc tính sau: khả năng cho năng lượng đàn hồi trở lại cao trong điều kiện ứng suất giới hạn thấp; xu hướng nén thấp; và độ chống chịu cao với độ mỏi do nén.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Đầu tiên, sáng chế đề xuất bọt copolyme của khối polyamit polyete không liên kết ngang, trong đó:

- khối polyamit của copolyme này có trọng lượng phân tử trung bình số từ 200 đến 1500 g/mol;
- khối polyete của copolyme này có trọng lượng phân tử trung bình số từ 800 đến 2500 g/mol; và
- tỷ số khối lượng của khối polyamit so với khối polyete của copolyme này là từ 0,1 đến 0,9.

Theo một phương án:

- khối polyamit của copolyme này có trọng lượng phân tử trung bình số từ 400 đến 1000 g/mol, tốt hơn là từ 600 đến 850 g/mol;
- khối polyete của copolyme này có trọng lượng phân tử trung bình số từ 1000 đến 2000 g/mol; và

- tỷ số khối lượng của khối polyamit so với khối polyete của copolyme này là từ 0,3 đến 0,6.

Theo một phương án, khối polyamit của copolyme này là các khối gồm polyamit 11, hoặc polyamit 12, hoặc polyamit 6, hoặc polyamit 6.10.

Theo một phương án, khối polyete của copolyme này là các khối gồm polyetylen glycol hoặc polytetrahydrofuran.

Theo một phương án, bột có tỷ trọng nhỏ hơn hoặc bằng 800 kg/m^3 , tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 600 kg/m^3 , đặc biệt tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 400 kg/m^3 , hoặc thậm chí là nhỏ hơn hoặc bằng 300 kg/m^3 .

Theo một phương án, bột còn chứa một hoặc nhiều chất phụ gia, tốt hơn là được chọn trong số copolyme của etylen và vinyl axetat, copolyme của etylen và acrylat, và copolyme của etylen và alkyl(met)acrylat.

Sáng chế còn đề xuất phương pháp sản xuất bột này, bao gồm bước trộn copolyme ở trạng thái được nấu chảy, tùy ý với một hoặc nhiều chất phụ gia, và với chất làm trương nở, và bước tạo bột hỗn hợp gồm copolyme và chất làm trương nở.

Theo một phương án, chất làm trương nở là chất làm trương nở vật lý, tốt hơn là được chọn từ đinitơ, cacbon đioxit, hydrocacbon, cloflocacbon, hydroclocacbon, hydroflocacbon và hydroclocflocacbon.

Theo một phương án, phương pháp này bao gồm bước bơm hỗn hợp gồm copolyme và chất làm trương nở vào khuôn, trong đó bước tạo bột hỗn hợp được thực hiện nhờ lỗ hở của khuôn.

Sáng chế còn đề xuất vật phẩm chứa bột nêu trên.

Sáng chế còn đề xuất vật phẩm chứa ít nhất một bộ phận chứa bột nêu trên.

Theo một phương án, vật phẩm theo sáng chế được chọn trong số đế của giày thể thao, quả bóng, găng tay, vật dụng bảo hộ cá nhân, đệm dùng cho xà ngang, các chi tiết dùng cho xe ô tô, các chi tiết dùng trong xây dựng và các chi tiết của thiết bị điện và điện tử.

Sáng chế có thể khắc phục được các hạn chế của giải pháp kỹ thuật đã biết. Cụ thể hơn, sáng chế đề xuất, bột polyme tỷ trọng thấp, có một hoặc nhiều đặc tính có lợi trong số các đặc tính: khả năng cho năng lượng đàn hồi trở lại cao trong điều kiện ứng suất giới hạn thấp; xu hướng nén thấp; và độ chống chịu cao với độ mỏi do nén.

Có lợi là, thu được các đặc tính này trong khoảng nhiệt độ rộng, tốt hơn là từ -20°C đến 50°C , hoặc thậm chí là từ -30°C đến 80°C .

Điều này đạt được nhờ sử dụng copolyme không liên kết ngang của khối polyamit polyete, khác biệt ở chỗ khoảng giới hạn đặc biệt về trọng lượng phân tử đối với khối polyamit và khối polyete, cũng như khoảng giới hạn đặc biệt về tỷ số khối lượng giữa khối polyamit và khối polyete.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 thể hiện kết quả đo xu hướng nén sau khi thử nghiệm về độ mỏi được thực hiện đối với bột theo sáng chế và bột đối chứng (xem ví dụ 2). Thời gian phục hồi (tính theo giờ) được thể hiện trên trục hoành, và phần trăm độ biến dạng dư được thể hiện trên trục tung.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế sau đây sẽ được mô tả chi tiết hơn và không giới hạn ở phần mô tả sau đây.

Sáng chế sử dụng copolyme của khối polyamit polyete, hoặc "PEBA".

PEBA thu được từ phản ứng đa trùng ngưng các khối polyamit có đầu cuối phản ứng với các khối polyete có đầu cuối phản ứng, như, ngoài các phản ứng khác, phản ứng đa trùng ngưng:

1) của khối polyamit có đầu cuối là chuỗi điamin với khối polyoxyalkylen có đầu cuối là chuỗi dicarboxylic;

2) của khối polyamit có đầu cuối là chuỗi dicarboxylic với khối polyoxyalkylen có đầu cuối là chuỗi điamin, thu được, ví dụ, bằng phản ứng xanoetyl hóa và hydro hóa các khối polyoxyalkylen béo, được α,ω -đihydroxyl hóa được gọi là polyetediol;

3) của khối polyamit có đầu cuối là chuỗi dicarboxylic với polyetediol, sản phẩm thu được, trong trường hợp cụ thể này, là polyeteesteamit.

Khối polyamit có đầu cuối là chuỗi dicarboxylic, ví dụ, từ phản ứng trùng ngưng các tiền chất polyamit với sự có mặt của chất giới hạn chuỗi axit dicarboxylic. Khối polyamit có đầu cuối là chuỗi điamin, ví dụ, từ phản ứng trùng ngưng các tiền chất polyamit với sự có mặt của chất giới hạn chuỗi điamin.

Ba loại khối polyamit có thể được sử dụng một cách có lợi.

Theo loại thứ nhất, khối polyamit thu được từ phản ứng trùng ngưng axit dicarboxylic, cụ thể là các khối có từ 4 đến 20 nguyên tử cacbon, tốt hơn là các khối có từ 6 đến 18 nguyên tử cacbon, và điamin béo hoặc thơm, cụ thể là các khối có từ 2 đến 20 nguyên tử cacbon, tốt hơn là các khối có từ 6 đến 14 nguyên tử cacbon.

Ví dụ về axit dicarboxylic, có thể kể đến axit 1,4-xyclohexyldicarboxylic, các axit butandioic, adipic, azelaic, suberic, sebacic, dodecandicarboxylic, octadecandicarboxylic và tereptalic và isoptalic, mà còn các axit béo đime hóa.

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

Có lợi là, sử dụng các khối polyamit PA 4.12, PA 4.14, PA 4.18, PA 6.10, PA 6.12, PA 6.14, PA 6.18, PA 9.12, PA 10.10, PA 10.12, PA 10.14 và PA 10.18. Trong ký hiệu PA X.Y, X là số lượng nguyên tử cacbon có nguồn gốc từ các gốc điamin, và Y là số lượng nguyên tử cacbon có nguồn gốc từ các gốc điaxit theo phương pháp thông thường.

Theo loại thứ hai, khối polyamit thu được từ phản ứng trùng ngưng một hoặc nhiều axit α,ω -aminocarboxylic và/hoặc một hoặc nhiều lactam có từ 6 đến 12 nguyên tử cacbon với sự có mặt của axit dicarboxylic có từ 4 đến 12 nguyên tử cacbon hoặc điamin. Ví dụ về lactam, có thể kể đến caprolactam, oenantholactam và lauryllactam. Ví dụ về

axit α,ω -amino carboxylic, có thể kể đến các axit aminocaproic, amino-7-heptanoic, amino-11-undecanoic và amino-12-dodecanoic.

Có lợi là, khối polyamit loại thứ hai là các khối gồm PA 11 (polyundecanamit), PA 12 (polydodecanamit) hoặc PA 6 (polycaprolactam). Trong ký hiệu PA X, X là số lượng nguyên tử cacbon có nguồn gốc từ các gốc axit amin.

Theo loại thứ ba, khối polyamit thu được từ phản ứng trùng ngưng ít nhất một axit α,ω -aminocarboxylic (hoặc lactam), ít nhất một điamin và ít nhất một axit dicarboxylic.

Trong trường hợp này, khối polyamit PA được điều chế bằng phản ứng đa trùng ngưng:

- của điamin hoặc các điamin mạch thẳng hoặc thơm béo có X nguyên tử cacbon;
- của axit hoặc các axit dicarboxylic có Y nguyên tử cacbon; và
- của comonome hoặc các comonome {Z} được chọn trong số các lactam và axit α,ω -aminocarboxylic có Z nguyên tử cacbon và hỗn hợp đẳng mol của ít nhất một điamin có X1 nguyên tử cacbon, và ít nhất một axit dicarboxylic có Y1 nguyên tử cacbon, trong đó (X1, Y1) khác với (X, Y),
- comonome hoặc các comonome nói trên {Z} được đưa vào với tỷ lệ khối lượng có lợi nằm trong khoảng lên tới 50%, tốt hơn là tới 20%, và còn có lợi hơn nữa là tới 10% so với toàn bộ các monome tiền chất của polyamit;
- với sự có mặt của chất giới hạn chuỗi được chọn từ các axit dicarboxylic.

Có lợi là, axit dicarboxylic có Y nguyên tử cacbon, được đưa vào với lượng dư so với phép tính hệ số tỷ lượng của điamin hoặc các điamin, được sử dụng làm chất giới hạn chuỗi.

Theo một biến thể của loại ba này, khối polyamit thu được từ phản ứng trùng ngưng ít nhất hai axit α,ω -aminocarboxylic hoặc ít nhất hai lactam có từ 6 đến 12 nguyên tử cacbon hoặc lactam và axit aminocarboxylic không có cùng số lượng nguyên tử cacbon với việc có thể có mặt chất giới hạn chuỗi. Ví dụ về axit α,ω -aminocarboxylic béo có thể kể đến axit aminocaproic, amino-7-heptanoic, amino-11-undecanoic và amino-12-dodecanoic. Ví dụ về lactam, có thể kể đến caprolactam, oenantholactam và lauryllactam.

Ví dụ về điamin béo, có thể kể đến hexametylendiamin, dodecametylen-điamin và trimetylhexametylendiamin. Ví dụ về các điaxit béo mạch vòng, có thể kể đến axit 1,4-xyclo-hexylđicarboxylic. Ví dụ về các điaxit béo, có thể kể đến các axit butandioic, adipic, azelaic, suberic, sebacic, axit dodecandicarboxylic và axit béo đime hóa. Các axit béo đime hóa này tốt hơn là có hàm lượng đime ít nhất là 98%; tốt hơn là chúng được hydro hóa; các axit này là, ví dụ, sản phẩm thương mại hóa với nhãn hiệu "PRIPOL" của công ty "CRODA", hoặc với nhãn hiệu EMPOL của công ty BASF, hoặc với nhãn hiệu Radiaxit của công ty OLEON, và polyoxyalkylen α,ω -điaxit. Ví dụ về các điaxit thơm, có thể kể đến axit tereptalic (T) và axit isoptalic (I). Ví dụ về điamin vòng béo, có thể kể đến các chất đồng phân của bis(4-aminoxyclohexyl) metan (BACM), bis(3-metyl-4-aminoxyclohexyl) metan (BMACM) và 2-2-bis-(3-metyl-4-aminoxyclohexyl) propan (BMACP), và para-amino-di-xyclohexyl metan (PACM). Các điamin khác thường được sử dụng có thể là isophorondiamin (IPDA), 2,6-bis (aminometyl) -norbornan (BAMN) và piperazin.

Ví dụ về các khối polyamit loại ba, có thể kể đến như sau:

- PA 6.6/6, trong đó 6.6 biểu thị các đơn vị hexametylendiamin được trùng ngưng với axit adipic và 6 biểu thị các đơn vị thu được từ phản ứng trùng ngưng caprolactam;

- PA 6.6/6.10/11/12, trong đó 6.6 biểu thị hexametylendiamin được trùng ngưng với axit adipic, 6.10 biểu thị hexametylendiamin được trùng ngưng với axit sebacic, 11 biểu thị đơn vị thu được từ phản ứng trùng ngưng axit aminoundecanoic và 12 biểu thị đơn vị thu được từ phản ứng trùng ngưng lauryllactam.

Các ký hiệu PA X/Y, PA X/Y/Z, v.v., liên quan đến copolyamit trong đó X, Y, Z, v.v. biểu thị các đơn vị polyamit cùng loại như được mô tả trên đây.

Có lợi là, khối polyamit của copolyme được sử dụng trong sáng chế gồm các khối polyamit PA 6, PA 11, PA 12, PA 5.4, PA 5.9, PA 5.10, PA 5.12, PA 5.13, PA 5.14, PA 5.16, PA 5.18, PA 5.36, PA 6.4, PA 6.9, PA 6.10, PA 6.12, PA 6.13, PA 6.14, PA 6.16, PA 6.18, PA 6.36, PA 10.4, PA 10.9, PA 10.10, PA 10.12, PA 10.13, PA 10.14, PA 10.16, PA 10.18, PA 10.36, PA 10.T, PA 12.4, PA 12.9, PA 12.10, PA 12.12, PA 12.13, PA 12.14, PA 12.16, PA 12.18, PA 12.36, PA 12.T, hoặc hỗn hợp hoặc copolyme của nó;

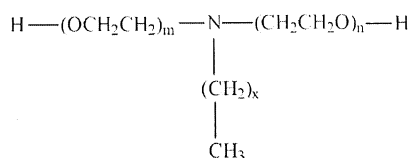
và tốt hơn là gồm các khối polyamit PA 6, PA 11, PA 12, PA 6.10, PA 10.10, PA 10.12, hoặc hỗn hợp hoặc copolyme của nó.

Khối polyete gồm các đơn vị alkylen oxit.

Khối polyete có thể, đặc biệt, là khối PEG (polyetylen glycol), tức là gồm các đơn vị etylen oxit, và/hoặc khối PPG (propylen glycol), tức là gồm các đơn vị propylen oxit, và/hoặc khối PO3G (polytrimetylen glycol), tức là gồm các đơn vị glycol polytri-metylen ete, và/hoặc khối PTMG, tức là gồm các đơn vị tetrametylen glycol còn được gọi là đơn vị polytetrahydrofuran. Copolyme PEBA có thể gồm một vài loại polyete trong chuỗi của nó, trong đó copolyete có thể là các khối hoặc thống kê.

Cũng có thể sử dụng các khối thu được bằng phản ứng oxyetyl hóa bisphenol, như, ví dụ, bisphenol A. Các sản phẩm sau được mô tả, đáng chú ý là trong tài liệu EP 613919.

Khối polyete còn có thể gồm các amin bậc một được etoxyl hóa. Ví dụ về các amin bậc một được etoxyl hóa, có thể kể đến các sản phẩm có công thức:



trong đó, m và n là các số nguyên gồm các số từ 1 đến 20 và x là số nguyên gồm các số từ 8 đến 18. Các sản phẩm này, ví dụ, có bán trên thị trường với nhãn hiệu NORAMOX[®] của công ty CECA và với nhãn hiệu GENAMIN[®] của công ty CLARIANT.

Các khối polyete dẻo có thể bao gồm khối polyoxyalkylen có đầu cuối là chuỗi NH₂, trong đó các khối này có thể thu được bằng phản ứng xyanoaxetyl hóa các khối polyoxyalkylen béo được α,ω -dihydroxyl hóa gọi là polyetediol. Cụ thể hơn, các sản phẩm thương mại Jeffamin hoặc Elastamin có thể được sử dụng (ví dụ Jeffamin[®] D400, D2000, ED 2003, XTJ 542, các sản phẩm thương mại của Huntsman, cũng được mô tả trong tài liệu JP 2004346274, JP 2004352794 và EP 1482011).

Các khối polyetediol hoặc là được sử dụng như vậy và được đồng đa trùng ngưng với khối polyamit có đầu cuối carboxylic, hoặc được amin hóa để được chuyển hóa thành

polyete điamin và được trùng ngưng với khối polyamit có đầu cuối carboxylic. Phương pháp chung để điều chế qua hai bước copolyme PEBA có liên kết este giữa khối PA và khối PE là đã biết và được mô tả, ví dụ, trong tài liệu FR 2846332. Phương pháp chung để điều chế copolyme PEBA theo sáng chế có liên kết amit giữa khối PA và khối PE là đã biết và được mô tả, ví dụ, trong tài liệu EP 1482011. Khối polyete cũng có thể được trộn với tiền chất polyamit và chất giới hạn chuỗi điaxit để điều chế polymer với khối polyamit và khối polyete có đơn vị được phân bố có tính thống kê (phương pháp một bước).

Tất nhiên, ký hiệu PEBA trong bản mô tả sáng chế cũng liên quan đến PEBAX[®] được thương mại hóa của Arkema, Vestamid[®] được thương mại hóa của Evonik[®], Grilamid[®] được thương mại hóa của EMS, loại PEBA Pelestat[®] được thương mại hóa của Sanyo hoặc PEBA khác bất kỳ từ các nhà cung cấp khác.

Nếu khối copolyme được mô tả trên đây thường chứa ít nhất một khối polyamit và ít nhất một khối polyete, sáng chế còn bao hàm tất cả các hợp kim copolyme gồm hai, ba, bốn (hoặc thậm chí nhiều hơn) các khối khác nhau được chọn từ các khối được mô tả trong bản mô tả sáng chế, bởi vì các khối này gồm ít nhất khối polyamit và khối polyete.

Ví dụ, hợp kim copolyme theo sáng chế có thể bao gồm copolyme phân đoạn khối gồm ba loại khối khác nhau (hoặc "ba khối"), thu được từ phản ứng trùng ngưng một vài khối được mô tả trên đây. Ba khối tốt hơn là được chọn trong số copolyeteesteramit và copolyeteamit-uretan.

Copolyme PEBA được đặc biệt ưu tiên trong ngữ cảnh của sáng chế là copolyme gồm các khối:

- PA 11 và PEG;
- PA 11 và PTMG;
- PA 12 và PEG;
- PA12 và PTMG;
- PA6.10 và PEG;
- PA 6.10 và PTMG;
- PA 6 và PEG;
- PA 6 và PTMG.

Bột theo sáng chế gồm copolyme PEBA như được mô tả trên đây, trong đó tốt hơn là chỉ một copolyme như vậy được sử dụng. Tuy nhiên, có thể sử dụng hỗn hợp của hai hoặc nhiều hơn hai copolyme PEBA như được mô tả trên đây.

Theo sáng chế, trọng lượng phân tử trung bình số của khối polyamit trong copolyme PEBA là từ 200 đến 1500 g/mol; trọng lượng phân tử trung bình số của khối polyete là từ 800 đến 2500 g/mol; và tỷ số khối lượng của khối polyamit so với khối polyete của copolyme này là từ 0,1 đến 0,9.

Trọng lượng phân tử trung bình số được cố định nhờ thành phần chất giới hạn chuỗi. Có thể được tính toán theo hệ thức:

$$M_n = \frac{n_{\text{monome}}}{n_{\text{điaxit}}} * M.W._{\text{đơn vị lặp}} + M.W._{\text{điaxit}}$$

Trong công thức này, n_{monome} là số mol của monome, $n_{\text{điaxit}}$ là số mol của chất giới hạn điaxit dư, $MW_{\text{đơn vị lặp}}$ là trọng lượng phân tử của đơn vị lặp, và $MW_{\text{điaxit}}$ là trọng lượng phân tử của điaxit dư.

Theo các phương án cụ thể, copolyme được xác định bởi các khoảng giới hạn về trọng lượng phân tử trung bình số M_n sau đây:

	M_n khối polyamit	M_n khối polyete
Số 1	200 đến 300 g/mol	800 đến 1 000 g/mol
Số 2	300 đến 400 g/mol	800 đến 1 000 g/mol
Số 3	400 đến 500 g/mol	800 đến 1 000 g/mol
Số 4	500 đến 600 g/mol	800 đến 1 000 g/mol
Số 5	600 đến 700 g/mol	800 đến 1 000 g/mol
Số 6	700 đến 800 g/mol	800 đến 1 000 g/mol
Số 7	800 đến 900 g/mol	800 đến 1 000 g/mol
Số 8	900 đến 1 000 g/mol	800 đến 1 000 g/mol
Số 9	200 đến 300 g/mol	1 000 đến 1 200 g/mol

Số 10	300 đến 400 g/mol	1 000 đến 1 200 g/mol
Số 11	400 đến 500 g/mol	1 000 đến 1 200 g/mol
Số 12	500 đến 600 g/mol	1 000 đến 1 200 g/mol
Số 13	600 đến 700 g/mol	1 000 đến 1 200 g/mol
Số 14	700 đến 800 g/mol	1 000 đến 1 200 g/mol
Số 15	800 đến 900 g/mol	1 000 đến 1 200 g/mol
Số 16	900 đến 1 000 g/mol	1 000 đến 1 200 g/mol
Số 17	1 000 đến 1 100 g/mol	1 000 đến 1 200 g/mol
Số 18	200 đến 300 g/mol	1 200 đến 1 400 g/mol
Số 19	300 đến 400 g/mol	1 200 đến 1 400 g/mol
Số 20	400 đến 500 g/mol	1 200 đến 1 400 g/mol
Số 21	500 đến 600 g/mol	1 200 đến 1 400 g/mol
Số 22	600 đến 700 g/mol	1 200 đến 1 400 g/mol
Số 23	700 đến 800 g/mol	1 200 đến 1 400 g/mol
Số 24	800 đến 900 g/mol	1 200 đến 1 400 g/mol
Số 25	900 đến 1 000 g/mol	1 200 đến 1 400 g/mol
Số 26	1 000 đến 1 100 g/mol	1 200 đến 1 400 g/mol
Số 27	1 100 đến 1 200 g/mol	1 200 đến 1 400 g/mol
Số 28	1 200 đến 1 300 g/mol	1 200 đến 1 400 g/mol
Số 29	200 đến 300 g/mol	1 400 đến 1 600 g/mol
Số 30	300 đến 400 g/mol	1 400 đến 1 600 g/mol
Số 31	400 đến 500 g/mol	1 400 đến 1 600 g/mol
Số 32	500 đến 600 g/mol	1 400 đến 1 600 g/mol
Số 33	600 đến 700 g/mol	1 400 đến 1 600 g/mol
Số 34	700 đến 800 g/mol	1 400 đến 1 600 g/mol
Số 35	800 đến 900 g/mol	1 400 đến 1 600 g/mol
Số 36	900 đến 1 000 g/mol	1 400 đến 1 600 g/mol
Số 37	1 000 đến 1 100 g/mol	1 400 đến 1 600 g/mol
Số 38	1 100 đến 1 200 g/mol	1 400 đến 1 600 g/mol

Số 39	1 200 đến 1 300 g/mol	1 400 đến 1 600 g/mol
Số 40	1 300 đến 1 400 g/mol	1 400 đến 1 600 g/mol
Số 41	1 400 đến 1 500 g/mol	1 400 đến 1 600 g/mol
Số 42	200 đến 300 g/mol	1 600 đến 1 800 g/mol
Số 43	300 đến 400 g/mol	1 600 đến 1 800 g/mol
Số 44	400 đến 500 g/mol	1 600 đến 1 800 g/mol
Số 45	500 đến 600 g/mol	1 600 đến 1 800 g/mol
Số 46	600 đến 700 g/mol	1 600 đến 1 800 g/mol
Số 47	700 đến 800 g/mol	1 600 đến 1 800 g/mol
Số 48	800 đến 900 g/mol	1 600 đến 1 800 g/mol
Số 49	900 đến 1 000 g/mol	1 600 đến 1 800 g/mol
Số 50	1 000 đến 1 100 g/mol	1 600 đến 1 800 g/mol
Số 51	1 100 đến 1 200 g/mol	1 600 đến 1 800 g/mol
Số 52	1 200 đến 1 300 g/mol	1 600 đến 1 800 g/mol
Số 53	1 300 đến 1 400 g/mol	1 600 đến 1 800 g/mol
Số 54	1 400 đến 1 500 g/mol	1 600 đến 1 800 g/mol
Số 55	200 đến 300 g/mol	1 800 đến 2 000 g/mol
Số 56	300 đến 400 g/mol	1 800 đến 2 000 g/mol
Số 57	400 đến 500 g/mol	1 800 đến 2 000 g/mol
Số 58	500 đến 600 g/mol	1 800 đến 2 000 g/mol
Số 59	600 đến 700 g/mol	1 800 đến 2 000 g/mol
Số 60	700 đến 800 g/mol	1 800 đến 2 000 g/mol
Số 61	800 đến 900 g/mol	1 800 đến 2 000 g/mol
Số 62	900 đến 1 000 g/mol	1 800 đến 2 000 g/mol
Số 63	1 000 đến 1 100 g/mol	1 800 đến 2 000 g/mol
Số 64	1 100 đến 1 200 g/mol	1 800 đến 2 000 g/mol
Số 65	1 200 đến 1 300 g/mol	1 800 đến 2 000 g/mol
Số 66	1 300 đến 1 400 g/mol	1 800 đến 2 000 g/mol
Số 67	1 400 đến 1 500 g/mol	1 800 đến 2 000 g/mol

Số 68	200 đến 300 g/mol	2 000 đến 2 200 g/mol
Số 69	300 đến 400 g/mol	2 000 đến 2 200 g/mol
Số 70	400 đến 500 g/mol	2 000 đến 2 200 g/mol
Số 71	500 đến 600 g/mol	2 000 đến 2 200 g/mol
Số 72	600 đến 700 g/mol	2 000 đến 2 200 g/mol
Số 73	700 đến 800 g/mol	2 000 đến 2 200 g/mol
Số 74	800 đến 900 g/mol	2 000 đến 2 200 g/mol
Số 75	900 đến 1 000 g/mol	2 000 đến 2 200 g/mol
Số 76	1 000 đến 1 100 g/mol	2 000 đến 2 200 g/mol
Số 77	1 100 đến 1 200 g/mol	2 000 đến 2 200 g/mol
Số 78	1 200 đến 1 300 g/mol	2 000 đến 2 200 g/mol
Số 79	1 300 đến 1 400 g/mol	2 000 đến 2 200 g/mol
Số 80	1 400 đến 1 500 g/mol	2 000 đến 2 200 g/mol
Số 81	200 đến 300 g/mol	2 200 đến 2 500 g/mol
Số 82	300 đến 400 g/mol	2 200 đến 2 500 g/mol
Số 83	400 đến 500 g/mol	2 200 đến 2 500 g/mol
Số 84	500 đến 600 g/mol	2 200 đến 2 500 g/mol
Số 85	600 đến 700 g/mol	2 200 đến 2 500 g/mol
Số 86	700 đến 800 g/mol	2 200 đến 2 500 g/mol
Số 87	800 đến 900 g/mol	2 200 đến 2 500 g/mol
Số 88	900 đến 1 000 g/mol	2 200 đến 2 500 g/mol
Số 89	1 000 đến 1 100 g/mol	2 200 đến 2 500 g/mol
Số 90	1 100 đến 1 200 g/mol	2 200 đến 2 500 g/mol
Số 91	1 200 đến 1 300 g/mol	2 200 đến 2 500 g/mol
Số 92	1 300 đến 1 400 g/mol	2 200 đến 2 500 g/mol
Số 93	1 400 đến 1 500 g/mol	2 200 đến 2 500 g/mol

Ngoài ra, theo sáng chế, tỷ số khối lượng của khối polyamit so với khối polyete của copolyme này là từ 0,1 đến 0,9. Tỷ số khối này có thể được tính bằng cách lấy trọng lượng phân tử trung bình số của khối polyamit chia cho trọng lượng phân tử trung bình số của khối polyete.

Theo các phương án cụ thể, tỷ số này là từ 0,1 đến 0,2; hoặc từ 0,2 đến 0,3; hoặc từ 0,3 đến 0,4; hoặc từ 0,4 đến 0,5; hoặc từ 0,5 đến 0,6; hoặc từ 0,6 đến 0,7; hoặc từ 0,7 đến 0,8; hoặc từ 0,8 đến 0,9.

Tốt hơn là, copolyme được sử dụng trong sáng chế có độ cứng tức thời nhỏ hơn hoặc bằng 40 Shore D, tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 35 Shore D. Phép đo độ cứng có thể được thực hiện theo tiêu chuẩn ISO 868.

Copolyme của khối polyamit polyete được sử dụng để tạo bột, mà không có bước tạo liên kết ngang. Bột được tạo ra bằng cách trộn copolyme ở trạng thái được nấu chảy với chất làm trương nở và sau đó thực hiện bước tạo bột.

Theo một phương án, bột được tạo ra theo cách như vậy tất yếu có, hoặc thậm chí có, copolyme được mô tả trên đây (hoặc các copolyme, nếu hỗn hợp các copolyme được sử dụng) và tùy ý chất làm trương nở, nếu nó vẫn còn có trong các lỗ rỗng của bột, nhất là nếu nó là bột lỗ đóng.

Copolyme của khối polyamit polyete có thể được kết hợp với các chất phụ gia khác nhau, ví dụ copolyme của etylen và vinyl axetat hoặc EVA (ví dụ các copolyme được thương mại hóa với tên Evatane[®] của Arkema), hoặc copolyme của etylen và acrylat, hoặc copolyme của etylen và alkyl(met)acrylat, ví dụ các copolyme được thương mại hóa với tên Lotryl[®] của Arkema. Các chất phụ gia này có thể điều chỉnh độ cứng của các miếng bột, hình dạng và sự tiện lợi của nó. Các chất phụ gia có thể được bổ sung với hàm lượng từ 0 đến 50% khối lượng, tốt hơn là từ 5 đến 30% khối lượng, so với copolyme của khối polyamit polyete.

Chất làm trương nở có thể là tác nhân hóa học hoặc tác nhân vật lý. Tốt hơn là, nó là tác nhân vật lý, chẳng hạn, ví dụ, đinitơ hoặc cacbon đioxit, hoặc hydrocacbon,

cloflocacbon, hydroclocacbon, hydroflocacbon hoặc hydroclocflocacbon (no hoặc không no). Ví dụ, butan hoặc pentan có thể được sử dụng.

Chất làm trương nở vật lý được trộn với copolyme ở dạng lỏng hoặc siêu tới hạn, sau đó được chuyển thành pha khí trong bước tạo bột.

Theo phương án ưu tiên, hỗn hợp của copolyme này và chất làm trương nở được bơm vào khuôn, và quá trình tạo bột được tạo ra nhờ lỗ hở của khuôn. Kỹ thuật này có thể trực tiếp tạo ra vật thể bột ba chiều có hình khối phức tạp.

Nó cũng là một kỹ thuật tương đối đơn giản để thực hiện, đặc biệt với một số phương pháp nhất định để nấu chảy các hạt bột như được mô tả trong các giải pháp đã biết: thực tế, việc nạp vào khuôn các hạt nhỏ polyme đã tạo bột sau khi nấu chảy các hạt này đảm bảo độ bền cơ học của chi tiết mà không phá hủy cấu trúc bột, là các thao tác phức tạp.

Các kỹ thuật tạo bột khác có thể được sử dụng đáng chú ý là tạo bột “theo mẻ” và tạo bột ép đùn.

Bột được tạo ra theo sáng chế tốt hơn là có tỷ trọng từ 50 đến 800 kg/m³, và tốt hơn nữa là từ 100 đến 600 kg/m³. Việc kiểm soát tỷ trọng có thể đạt được bằng cách điều chỉnh cho phù hợp các thông số của quá trình sản xuất.

Tốt hơn là, bột này có biến dạng đàn hồi nảy, theo tiêu chuẩn ISO 8307, lớn hơn hoặc bằng 55%.

Tốt hơn là, bột này có xu hướng nén, theo tiêu chuẩn ISO 7214, nhỏ hơn hoặc bằng 10%, và tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 8%.

Tốt hơn là, bột này còn có các đặc tính độ bền mỏi và độ thấm ướt tuyệt vời.

Bột theo sáng chế có thể được sử dụng để sản xuất các dụng cụ thể thao, như đế của giày thể thao, giày ống trượt tuyết, đế giữa, đế trong, hoặc các đế thành phần chức năng, ở dạng các chi tiết đệm lót trong các bộ phận khác nhau của đế giày (gót hoặc vòm cuộn của giày, chẳng hạn), hoặc thậm chí là các thành phần của mũi giày ở dạng các chi tiết gia cố hoặc đệm lót trong cấu trúc của giày trên, ở dạng chi tiết bảo vệ.

Bọt có thể còn được sử dụng để làm bóng, găng tay thể thao (ví dụ găng tay bóng đá), các bộ phận của bóng gôn, vợt, các đồ dùng bảo hộ (áo lót, mũ bảo hộ bên trong hoặc các chi tiết vỏ...).

Bọt theo sáng chế có các đặc tính đáng chú ý về khả năng chống va đập, chống rung lắc và chống ồn, kết hợp với các đặc tính xúc giác được làm cho phù hợp với sản phẩm dụng cụ. Do đó, bọt cũng có thể được sử dụng để sản xuất các miếng đệm đường ray, hoặc các bộ phận khác nhau trong ngành công nghiệp ô tô, trong phương tiện vận chuyển, trong thiết bị điện và điện tử, trong xây dựng hoặc trong công nghiệp chế tạo.

Ưu điểm của các vật phẩm bọt theo sáng chế là chúng có thể dễ dàng được tái chế, ví dụ bằng cách nấu chảy chúng trong thiết bị ép đùn được trang bị cửa loại khí (tùy ý sau khi cắt chúng thành các miếng nhỏ).

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ sau đây minh họa sáng chế mà không giới hạn sáng chế.

Ví dụ 1

Các copolyme PEBA khác nhau được thử nghiệm, các đặc tính của chúng được tổng kết trong bảng dưới đây:

PEBA Số	A	B	C	D	E	F
Tf (theo °C)	144	135	150	142	160	147
Tc (theo °C)	61	63	75	71	88	80
Độ cứng tức thời (theo Shore D)	33	32	33	32	42	46
Độ cứng ở 15 giây (theo Shore D)	25	25	-	-	35	41
Bản chất của các khối PA	PA 12	PA 11	PA 12	PA 11	PA 12	PA 12
Tỷ số khối lượng của khối PA/khối PE	0,4	0,6	0,4	0,6	1	1
M _n khối PA (theo g/mol)	850	600	850	600	2000	1000
M _n khối PE (theo g/mol)	2000	1000	2000	1000	2000	1000

Tf biểu thị nhiệt độ nóng chảy của copolymer này, và Tc biểu thị nhiệt độ kết tinh của nó. Khối polyete là các khối PTMG cho tất cả các copolymer này.

Copolymer A đến D là theo sáng chế, và copolymer E và F tương ứng cho các ví dụ so sánh.

Bột được làm từ copolymer A đến F bằng máy ép phun Arburg Allrounder 270C, với hệ thống bơm chất làm trương nở vật lý loại Trexel series II. Các thông số hoạt động như sau:

- Nhiệt độ vỏ: 160 đến 210°C.
- Tốc độ bơm: 112 cm/giây.
- Thời gian giữ trước khi mở khuôn: 25 đến 40 giây
- Thời gian làm mát: 120 đến 180 giây
- Nhiệt độ khuôn: 60 đến 80°C.
- Chiều dài lỗ hổng của khuôn: đến 12 mm.
- Tốc độ mở lỗ của khuôn. 50 mm/giây.
- Tổng thời gian chu kỳ: 145 đến 220 giây

Tác nhân tạo bột được sử dụng là đinitơ được đưa vào đến 0,6% trọng lượng.

Bột polyuretan dẻo nhiệt của thương hiệu Infenergy (BASF) và bột EVA liên kết ngang cũng được sử dụng làm đối chứng.

Các đặc tính khác nhau của bột thu được được đánh giá:

- tỷ trọng: theo tiêu chuẩn ISO 845;
- biến dạng đàn hồi nảy: theo tiêu chuẩn ISO 8307 (bóng thép 16,8g và đường kính 16mm được thả rơi từ độ cao 500mm lên mẫu bột, biến dạng đàn hồi nảy do đó tương ứng với tỷ lệ phần trăm năng lượng dội lại bóng, hoặc tỷ lệ phần trăm của độ cao ban đầu đạt đến do bóng ở vị trí nảy lên);
- xu hướng nén: phép đo được thực hiện gồm bước nén mẫu ở mức biến dạng và trong một khoảng thời gian cho trước, sau đó giải phóng sức ép, và ghi lại độ biến dạng dư sau thời gian phục hồi; phép đo được điều chỉnh phù hợp từ tiêu chuẩn ISO 7214, với

độ biến dạng là 50%, thời gian giữ là 22 giờ, nhiệt độ là 23°C, và bằng cách thực hiện một phép đo sau 30 phút và một phép đo khác sau 24 giờ phục hồi.

Polyme	Tỷ trọng (kg/m ³)	Biến dạng đàn hồi nảy (%)	CS ở 30 phút (%)	CS ở 24 giờ (%)
PEBA N°A	200	61,5		4,5
PEBA N°C	220	64		2,5
PEBA N°B	200	65	7,5	4,5
PEBA N°B	300	66	8	5
PEBA N°B	400	61	6	5
PEBA N°D	220	63		4
PEBA N°E	280	51		5
PEBA N°F	240	54		4,5
TPU	140	63	18	1
EVA	160	34	24	

Ví dụ 2

Trong ví dụ này, thử nghiệm so sánh về độ mỏi được thực hiện trên bọt được sản xuất với PEBA No. B ở 200 kg/m³ và trên bọt đối chứng TPU.

Thử nghiệm về độ mỏi được thực hiện ở tần số 1,5Hz trên mẫu có đường kính 50mm và độ dày khoảng 15mm. Lực ép được áp dụng thay đổi theo tín hiệu hình sin trong khoảng từ 0 đến 360 kPa hoặc từ 0 đến 720 kPa, bằng động lực kế thủy lực (MTS810).

Sau 350.000 chu kỳ, đánh giá tiến triển của độ dày của mẫu, mà trở lại hình dạng ban đầu của nó theo thời gian. Vật liệu lý tưởng sẽ trở lại ngay hình dạng ban đầu của nó. Các bọt hiện đang được sử dụng có độ biến dạng dư khoảng 10% sau vài ngày hồi phục.

Thử nghiệm về độ mỏi này mô phỏng đúng các ứng suất cơ học mà mẫu bọt phải chịu, cụ thể là trong ứng dụng như đế của giày thể thao.

Các kết quả được thể hiện trên Fig.1. Đường cong được đánh dấu bằng các hình vuông màu trắng tương ứng với bột đối chứng được thử nghiệm ở 720 kPa. Đường cong được đánh dấu bằng các hình tròn màu trắng tương ứng với bột theo sáng chế được thử nghiệm ở 720 kPa. Đường cong được đánh dấu bằng các hình tròn màu đen tương ứng với bột đối chứng được thử nghiệm ở 360 kPa. Đường cong được đánh dấu bằng các dấu chữ thập màu xám tương ứng với bột theo sáng chế được thử nghiệm ở 360 kPa.

Phát hiện ra rằng bột theo sáng chế trở lại hình dạng ban đầu của nó (mức độ biến dạng dư thấp nhất) nhanh hơn bột đối chứng.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Bột copolyme của khối polyamit polyete không liên kết ngang, bao gồm:
khối polyamit có trọng lượng phân tử trung bình số từ 200 đến 1500 g/mol; và
khối polyete có trọng lượng phân tử trung bình số từ 800 đến 2500 g/mol;
trong đó tỷ số khối lượng của khối polyamit so với khối polyete của copolyme này
là từ 0,1 đến 0,9, và
trong đó bột có biến dạng đàn hồi nảy lớn hơn hoặc bằng 55%.
2. Bột theo điểm 1, trong đó:
khối polyamit có trọng lượng phân tử trung bình số từ 400 đến 1000 g/mol; và
khối polyete có trọng lượng phân tử trung bình số từ 1000 đến 2000 g/mol;
trong đó tỷ số khối lượng của khối polyamit so với khối polyete của copolyme này
là từ 0,3 đến 0,6.
3. Bột theo điểm 1, trong đó:
khối polyamit có trọng lượng phân tử trung bình số từ 600 đến 850 g/mol; và
khối polyete có trọng lượng phân tử trung bình số từ 1000 đến 2000 g/mol,
trong đó tỷ số khối lượng của khối polyamit so với khối polyete của copolyme này
là từ 0,3 đến 0,6.
4. Bột theo điểm 1, trong đó khối polyamit của copolyme này bao gồm ít nhất một thành phần được chọn từ nhóm gồm polyamit 6, polyamit 11, polyamit 12, polyamit 6.10, polyamit 10.10 và polyamit 10.12.
5. Bột theo điểm 2, trong đó khối polyamit của copolyme này bao gồm ít nhất một thành phần được chọn từ nhóm gồm polyamit 6, polyamit 11, polyamit 12, và polyamit 6.10.
6. Bột theo điểm 1, trong đó khối polyete của copolyme này bao gồm các khối polyetylen glycol.

7. Bột theo điểm 1, trong đó khối polyete của copolyme này bao gồm các khối polytetrahydrofuran.

8. Bột theo điểm 1, trong đó bột này có tỷ trọng nhỏ hơn hoặc bằng 800 kg/m^3 .

9. Bột theo điểm 1, trong đó bột này có tỷ trọng nhỏ hơn hoặc bằng 600 kg/m^3 .

10. Bột theo điểm 1, trong đó bột này có tỷ trọng nhỏ hơn hoặc bằng 400 kg/m^3 .

11. Bột theo điểm 1, trong đó bột này có tỷ trọng nhỏ hơn hoặc bằng 300 kg/m^3 .

12. Bột theo điểm 1, bột này còn bao gồm ít nhất một chất phụ gia được chọn từ nhóm bao gồm copolyme của etylen và vinyl axetat, copolyme của etylen và acrylat, và copolyme của etylen và của alkyl(met)acrylat.

13. Phương pháp sản xuất bột copolyme của khối polyamit polyete không liên kết ngang, phương pháp này bao gồm các bước:

a) trộn copolyme ở trạng thái được nấu chảy với chất làm trương nở, copolymer này bao gồm:

khối polyamit có trọng lượng phân tử trung bình số từ 200 đến 1500 g/mol; và

khối polyete có trọng lượng phân tử trung bình số từ 800 đến 2500 g/mol, trong đó tỷ số khối lượng của khối polyamit so với khối polyete của copolyme này là từ 0,1 đến 0,9;

b) bơm hỗn hợp gồm copolyme và chất làm trương nở vào khuôn; và

c) tạo bột hỗn hợp copolyme và chất làm trương nở.

14. Phương pháp sản xuất bột copolyme của khối polyamit polyete không liên kết ngang theo điểm 13, phương pháp này còn bao gồm bước bổ sung và trộn ít nhất một chất phụ gia với copolymer được nấu chảy và chất làm trương nở và tạo bột hỗn hợp copolymer, chất làm trương nở và chất phụ gia này.

15. Phương pháp theo điểm 13, trong đó chất làm trương nở là ít nhất một tác nhân làm trương nở vật lý được chọn từ đinitơ, cacbon đioxit, hydrocacbon, cloflocarbon, hydroclocarbon, hydroflocarbon và hydroclocflocarbon.

16. Phương pháp theo điểm 13, phương pháp này còn bao gồm bước tạo bột hỗn hợp bằng cách mở lỗ khuôn.

17. Vật phẩm chứa bột, bột này bao gồm:

khối polyamit có trọng lượng phân tử trung bình số từ 200 đến 1500 g/mol; và

khối polyete có trọng lượng phân tử trung bình số từ 800 đến 2500 g/mol, trong đó tỷ số khối lượng của khối polyamit so với khối polyete của copolyme này là từ 0,1 đến 0,9; và

trong đó bột này có biên dạng đàn hồi nảy lớn hơn hoặc bằng 55%.

18. Vật phẩm theo điểm 17, trong đó vật phẩm này được chọn từ nhóm gồm đế của giày thể thao, bóng, găng tay, vật dụng bảo hộ cá nhân, đệm dùng cho xà ngang, các chi tiết dùng cho xe ô tô, các chi tiết dùng trong xây dựng và các chi tiết của thiết bị điện và điện tử.

1 / 1

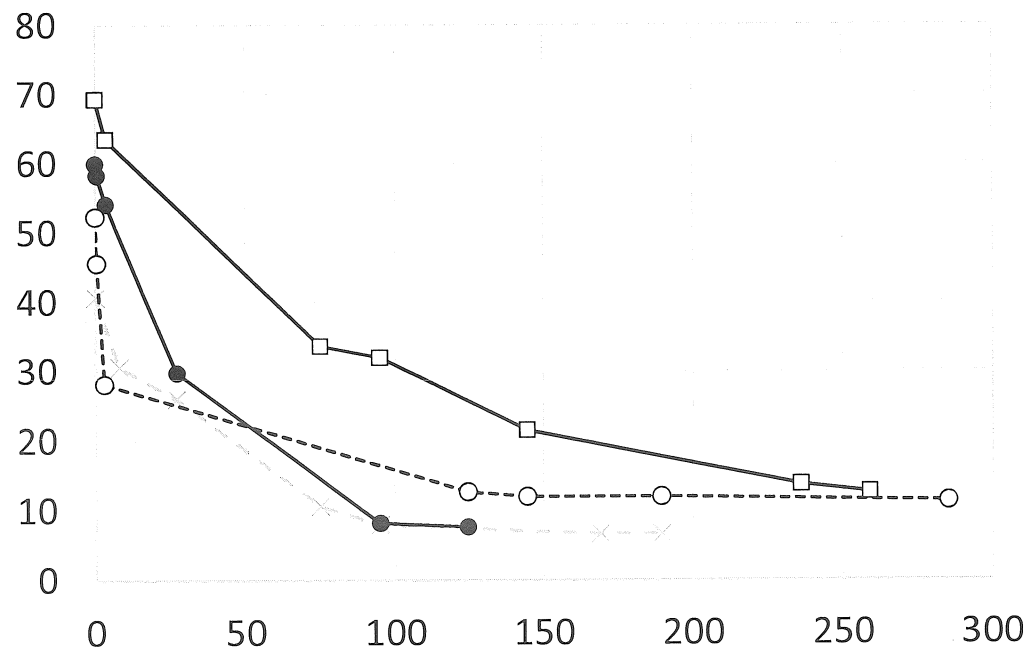


Fig. 1