



(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)



1-0048298

(51)^{2020.01} B29C 44/34; B29K 67/00; B29K 75/00; (13) B
C08J 9/34; C08J 9/12; C08J 9/14; C08J
9/18; B29K 23/00; B29K 77/00

(21) 1-2020-06055

(22) 04/01/2019

(86) PCT/IB2019/050068 04/01/2019

(87) WO 2019/202407 24/10/2019

(30) 102018000004727 19/04/2018 IT

(45) 25/07/2025 448

(43) 25/02/2021 395A

(73) MATERIAS S.R.L. (IT)

Via Rampe di S. Antonio a Posillipo, 13 - P. Primo - 80122 NAPOLI, Italy

(72) DI MAIO, Ernesto (IT); NICOLAIS, Luigi (IT).

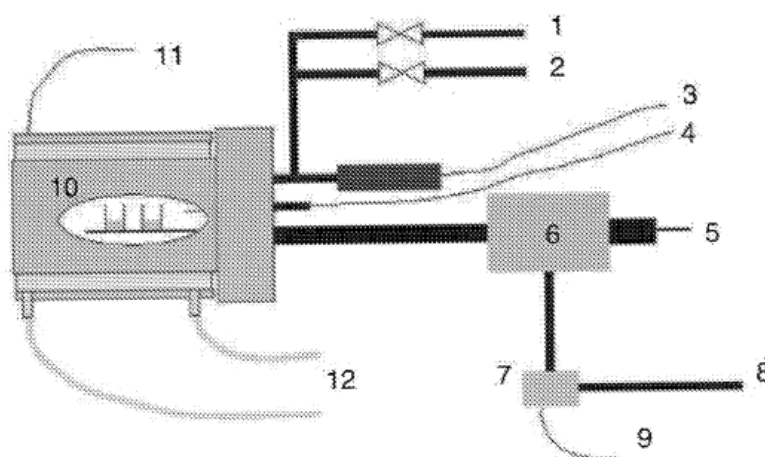
(74) Công ty TNHH dịch vụ sở hữu trí tuệ DREWMARKS (DREWMARKS CO.,LTD.)

(54) QUY TRÌNH ĐIỀU CHẾ VẬT LIỆU POLYME ĐƯỢC TẠO BỘT PHÂN LỚP,
VẬT LIỆU POLYME ĐƯỢC TẠO BỘT THU ĐƯỢC TỪ QUY TRÌNH NÀY VÀ
SẢN PHẨM ĐƯỢC SẢN XUẤT ĐƯỢC LÀM TOÀN BỘ HAY MỘT PHẦN
BẰNG VẬT LIỆU POLYME ĐƯỢC TẠO BỘT

(21) 1-2020-06055

(57) Sáng chế đề cập đến các vật liệu polyme được tạo bọt phân lớp không có sự gián đoạn ở bề mặt phân cách giữa các lớp và quy trình điều chế vật liệu này bao gồm các bước sau: cung cấp vật liệu polyme có thể tạo bọt; hòa tan một hoặc nhiều chất tạo bọt trong vật liệu polyme có thể tạo bọt dưới áp suất và ở nhiệt độ lớn hơn 20°C; và giải phóng áp suất ngay lập tức; trong đó bước hòa tan được thực hiện với biên dạng áp suất của một hoặc nhiều chất tạo bọt nói trên có thể thay đổi theo thời gian.

Fig. 1B



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình điều chế các vật liệu polyme được tạo bọt phân lớp, cả về hình thái tế bào và về mật độ.

Cụ thể, quy trình sử dụng quy trình để hòa tan các chất tạo bọt vật lý, cần thiết cho quá trình tạo bọt tiếp theo, được đặc trưng bởi các điều kiện thay đổi theo thời gian. Cụ thể hơn, các điều kiện thay đổi theo thời gian của bước hòa tan tạo ra các kết cấu không đồng nhất về nồng độ của các chất tạo bọt vật lý trong polyme, mà, khi tạo bọt, tạo ra các hình thái và mật độ không đồng nhất tương ứng.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Gần đây người ta quan tâm đến vật liệu được tạo bọt "gradient", mà các đặc tính cấu trúc và chức năng của chúng được cải thiện so với vật liệu được tạo bọt được đặc trưng bởi cấu trúc đồng nhất về mật độ và/hoặc hình thái tế bào.

Điều này đã được chứng minh qua các nghiên cứu khoa học gần đây, cả lý thuyết-về mặt số học và thực nghiệm. Các tài liệu bằng sáng chế mô tả việc sử dụng và lợi thế của các cấu trúc được tạo bọt phân lớp như vậy hoặc những cấu trúc có hình thái và/hoặc mật độ gradient.

Công bố đơn đăng ký sáng chế số US2015125663 mô tả việc sử dụng các lớp bọt polyme khác nhau, được lắp ráp theo cách "gradient", để hấp thụ năng lượng từ va chạm trong mũ bảo hiểm.

Lĩnh vực khác mà bọt phân lớp được quan tâm là mở rộng để nung kết (còn được gọi là đúc khuôn bằng hơi nước hoặc tạo bọt hạt), rất phổ biến trong sản xuất các sản phẩm polystyrene tạo bọt nung kết, nhưng gần đây cũng được sử dụng, trong số những loại khác, polypropylen, polyuretan nhiệt dẻo và axit polylactic.

Trong lĩnh vực này, các hạt được tạo bọt trước (gần như hình cầu và có kích thước gần bằng một milimet) được sử dụng trong sản xuất sản phẩm, được đưa vào khuôn và được phủ bằng hơi nước hoặc khí nóng để đạt được bọt cuối cùng và nung

kết các hạt. Sự tạo bọt cuối cùng chủ yếu là do các chất tạo bọt, ví dụ như pentan, chất này vẫn còn chứa trong hạt đã tạo bọt trước và phát triển khi đun nóng.

Thật vậy, khả năng ngăn ngừa sự thất thoát chất tạo bọt thông qua sự khuếch tán theo chu kỳ giữa tạo bọt trước và tạo bọt cuối cùng có tầm quan trọng đáng kể về mặt công nghệ. Sự mất mát do hiện tượng khuếch tán này là một giới hạn về mặt bảo toàn của các hạt được tạo bọt trước và là vấn đề tiêu chuẩn hóa quy trình, khi các sản phẩm phải được sản xuất với các hạt đã trải qua chu kỳ bảo toàn khác (làm khô).

Có sẵn hạt tạo bọt trước với hình thái phân lớp xuyên tâm, ví dụ với lớp trung gian hoặc lớp bên ngoài dày đặc, hoạt động như một rào cản để ngăn chặn sự mất chất tạo bọt ở các lớp bên trong, sẽ giải quyết được vấn đề nói trên.

Một số sản phẩm thương mại, chẳng hạn như bóng chơi gôn hoặc thiết bị bảo vệ chống va đập thể thao, là các sản phẩm phân lớp với một hoặc nhiều lớp tạo bọt (ví dụ, xem tài liệu Sullivan và cộng sự, US 2015/0283432 và Donzis, US 4486901).

Tuy nhiên, các công nghệ được thích ứng để tạo ra các cấu trúc phân tầng như vậy có vẻ nhân tạo, lâu dài và/hoặc khó công nghiệp hóa.

Ví dụ, Nikhil Gupta và cộng sự, trong tài liệu "Comparison of compressive properties of layered syntactic foams having gradient in microballoon volume fraction and wall thickness" Mater. Sci. Eng A 427 (2006) 331-342, mô tả chiến lược trong phòng thí nghiệm liên quan đến việc đặt các vi cầu thủy tinh rỗng với các kích thước khác nhau trong polyme.

Trong các đơn xin cấp bằng sáng chế của Châu Âu số EP1452191A2 và EP1878450A1, các quy trình được mô tả để tạo ra các cấu trúc phân lớp thông qua việc sử dụng vật liệu composit. Đặc biệt, trong EP1452191A2, hỗn hợp của hai vật liệu polyme được sử dụng với gradient nồng độ thay đổi từ bước chủ yếu được tạo thành bởi vật liệu thứ nhất đến bước chủ yếu được tạo thành bởi thành phần thứ hai và trong EP1878450A1 phối composit được tạo ra bằng cách sử dụng vị trí chính xác của chất độn và/hoặc sợi trong khuôn cùng với vật liệu polyme có thể tạo bọt. Các quy trình này đòi hỏi cả việc sử dụng vật liệu composit và việc điều chế và phân phối phức tạp các thành phần của các vật liệu này.

Cách ghép nối thường xuyên hơn, bằng phương pháp liên kết hoặc hàn, nhiều lớp bọt có hình thái và/hoặc mật độ khác nhau được mô tả và sử dụng, như được mô tả trong WO2016102291A1, WO2014041516A1 và TW200918316, và bởi Erheng Wang và cộng sự, trong tài liệu "The blast resistance of sandwich composite with stepwise graded cores" Tạp chí Quốc tế về Chất rắn và Cấu trúc 46 (2009) 3492-3502.

Bên cạnh sự tồn kém của các quy trình ghép nối, cần lưu ý rằng những quy trình này, đặc biệt khi được thực hiện bằng phương pháp liên kết hoặc hàn nhiệt, có sự gián đoạn ở mỗi nối, đây là vấn đề về hiệu suất và thiết kế.

Khía cạnh khác được đưa ra bởi Zhou C. và cộng sự, trong tài liệu " Fabrication of functionally graded porous polymer via supercritical CO₂ foaming", các composit: phần B 42 (2011) 318-325, và xem xét việc sử dụng "profiles of non-equilibrium of the concentration of the foaming agent". Trong phương pháp này, vật liệu sẽ được tạo bọt đã được bão hòa một phần bởi chất tạo bọt thông qua bước hòa tan, diễn ra ở nhiệt độ và áp suất không đổi theo thời gian, ngắn hơn thời gian cần thiết để đạt được nồng độ đồng nhất của chất tạo bọt. Trong trường hợp này, các phần ở xa nhất (đối với các bề mặt tự do tiếp xúc với chất tạo bọt dưới áp suất, do đó là các phần trong cùng) của mẫu được tạo bọt có nồng độ chất tạo bọt thấp hơn so với các phần tiếp giáp với các bề mặt nối trên (nhiều phần bên ngoài hơn), trong đó nồng độ của chất tạo bọt dễ dàng đạt đến điều kiện cân bằng với áp suất bên ngoài của chất tạo bọt. Kết quả là phần bên trong của mẫu sẽ ít bọt hoặc thiếu bọt, trong khi phần bên ngoài sẽ được tạo bọt hoàn toàn.

Việc thiết kế các cấu trúc như vậy giả định trước kiến thức về hệ số khuếch tán của chất tạo bọt trong polyme, có sẵn cho một số lượng lớn các hệ thống polyme/chất tạo bọt.

Mặc dù quy trình được mô tả là đơn giản để sản xuất, nó khá hạn chế, vì chỉ cho phép chế tạo các vật liệu được tạo bọt đơn gradient, được đặc trưng bởi ít lớp được tạo bọt bên trong mẫu và nhiều lớp được tạo bọt bên ngoài. Sự đối xứng của gradient rõ ràng phụ thuộc vào hình dạng mẫu và bề mặt mẫu nào có thể được tiếp cận bởi chất tạo bọt.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Quy trình theo sáng chế nhằm khắc phục những nhược điểm của các phương pháp đã biết trong lĩnh vực này.

Đặc biệt, các tác giả sáng chế đã nhận thấy rằng với quy trình theo sáng chế này, có thể thu được các cấu trúc được tạo bọt phân lớp với quy trình đơn giản, chi phí thấp.

Hơn nữa, các tác giả sáng chế đã quan sát thấy rằng các cấu trúc được tạo bọt phân lớp thu được theo quy trình theo sáng chế không biểu hiện sự gián đoạn ở bề mặt phân cách giữa các lớp, mà trái lại cho thấy sự thay đổi dần dần cả mật độ và hình thái của các bọt khí có trong vật liệu được tạo bọt.

Các tác giả sáng chế cũng nhận thấy rằng quy trình theo sáng chế giúp có thể thu được cấu trúc được tạo bọt phân lớp với nhiều lựa chọn thiết kế, cả về số lượng lớp, hình thái và mật độ của chúng.

Các tác giả sáng chế đã nhận thấy rằng những ưu điểm này và các ưu điểm khác có thể đạt được bằng quy trình điều chế vật liệu được tạo bọt phân lớp mà bao gồm ít nhất một bước không cân bằng trong quá trình vận chuyển khối lượng của chất tạo bọt trong polyme sử dụng ít nhất một điều kiện thay đổi theo thời gian ở bước hòa tan trước khi tạo bọt.

Các tác giả sáng chế đã nhận thấy rằng việc sử dụng một hoặc nhiều điều kiện thay đổi theo thời gian trong bước hòa tan của một hoặc nhiều chất tạo bọt trong polyme tạo ra các cấu trúc không đồng nhất về nồng độ của các chất tạo bọt trong cùng polyme, mà khi tạo bọt tương ứng sẽ tạo ra hình thái và mật độ không đồng nhất.

Các tác giả sáng chế đã xem xét rằng độ sâu thẩm qua L_{pen} trong polyme của bất kỳ sự thay đổi nào của các điều kiện biên trong vận chuyển khối lượng được đặc trưng bởi thời gian đặc trưng nhất định T (ví dụ, chu kỳ của sóng hình sin) được đưa ra bởi phương trình (1) :

$$L_{pen} = \sqrt{DT} \quad (1)$$

trong đó D là độ khuếch tán của chất tạo bọt trong polyme.

Nếu sự thay đổi của các điều kiện biên trong quá trình vận chuyển khối lượng là tức thời, thì bản thân quan hệ biểu thị độ dày, tại mỗi thời điểm T sau tác động của chính sự biến đổi, trong đó ảnh hưởng của sự thay đổi có liên quan.

Các tác giả sáng chế đã quan sát thấy rằng sự thay đổi của các điều kiện biên trong vận chuyển khối có thể bị ảnh hưởng đáng kể bởi ba biến số bao gồm:

- sự thay đổi áp suất
- sự thay đổi thành phần của khí giãn nở
- sự thay đổi nhiệt độ

Các tác giả sáng chế lần đầu tiên tìm ra rằng sự thay đổi áp suất có thể được điều chỉnh thích hợp thông qua việc sử dụng chương trình quản lý có khả năng gây ra các thay đổi theo chu kỳ được đặc trưng bởi chu kỳ T nhất định và bằng dạng sóng, có thể là, ví dụ, hình sin, tam giác, hình vuông, răng cưa, v.v..

Người nộp đơn cũng tìm ra rằng sự thay đổi áp suất có thể được điều chỉnh thích hợp thông qua việc sử dụng chương trình quản lý có khả năng vận hành các thay đổi không theo chu kỳ, nhanh chóng hoặc chậm, theo các cấu hình tuyến tính, parabol, hàm mũ, xung động, v.v..

Tương tự, các tác giả sáng chế đã tìm ra rằng sự thay đổi thành phần của khí giãn nở có thể được điều chỉnh một cách thích hợp bằng cách thay đổi áp suất riêng phần của hai hoặc nhiều chất tạo bọt (như nitơ và cacbon đioxit) được đặc trưng bởi các độ khuếch tán khác nhau, D .

Cuối cùng, các tác giả sáng chế đã quan sát thấy rằng các biến đổi nhiệt độ, mà động học của chúng tuân theo sự vận chuyển năng lượng và được đặc trưng bởi các đặc tính khác của hệ thống (sự khuếch tán nhiệt), có thể được xếp chồng/ghép nối theo cách đã điều chỉnh với động học của vận chuyển khối phụ thuộc vào áp suất và thành phần của khí giãn nở ra để thu được các lớp khác nhau.

Do đó, các tác giả sáng chế đã tìm thấy rằng, bằng cách thiết kế thích hợp bước hòa tan bằng các thay đổi theo chu kỳ áp suất của một hoặc nhiều chất tạo bọt, cũng bằng cách sử dụng các thay đổi nhiệt độ, có thể thu được các polyme tạo bọt có cấu trúc nhiều lớp, mỗi lớp có hình thái và mật độ đặc trưng, khác biệt.

Do đó, đối tượng thứ nhất của sáng chế được thể hiện bằng quy trình điều chế vật liệu polyme được tạo bọt phân lớp bằng cách sử dụng một hoặc nhiều chất tạo bọt, trong đó quy trình này bao gồm các bước sau:

- cung cấp vật liệu polyme có thể tạo bọt;
- hòa tan một hoặc nhiều chất tạo bọt trong vật liệu polyme có thể tạo bọt dưới áp suất và ở nhiệt độ lớn hơn 20°C; và
- giải phóng áp suất ngay lập tức;

khác biệt ở chỗ bước hòa tan được thực hiện với biên dạng áp suất của một hoặc nhiều chất tạo bọt nói trên có thể thay đổi theo thời gian.

Đối tượng thứ hai của sáng chế được thể hiện bằng vật liệu polyme được tạo bọt có cấu trúc nhiều lớp thu được từ quy trình theo đối tượng thứ nhất của sáng chế.

Đối tượng thứ ba của sáng chế được thể hiện bằng vật liệu polyme được tạo bọt có cấu trúc nhiều lớp và thành phần đồng nhất, trong đó cấu trúc nhiều lớp này bao gồm ít nhất hai lớp và trong đó mỗi lớp trong số ít nhất hai lớp này có hình thái và/hoặc mật độ cụ thể và khác biệt, đặc trưng ở chỗ nó thể hiện sự thay đổi dần dần về mật độ và/hoặc hình thái tại mặt phân cách giữa ít nhất hai lớp nói trên có trong vật liệu được tạo bọt.

Đặc biệt, vật liệu polyme được tạo bọt, theo đối tượng thứ ba của sáng chế, khác biệt ở chỗ là nó không có sự gián đoạn về hình thái và/hoặc mật độ tại mặt phân cách giữa ít nhất hai lớp nói trên.

Đối tượng thứ tư của sáng chế được thể hiện bằng sản phẩm được sản xuất được làm toàn bộ hoặc một phần bằng vật liệu polyme được tạo bọt có cấu trúc nhiều lớp và thành phần đồng nhất, trong đó cấu trúc nhiều lớp này bao gồm ít nhất hai lớp và trong đó mỗi lớp có ít nhất hai lớp có hình thái và/hoặc mật độ cụ thể và khác biệt, đặc trưng ở chỗ nó thể hiện sự thay đổi dần dần về mật độ và/hoặc hình thái tại bề mặt phân cách giữa ít nhất hai lớp nói trên có trong vật liệu được tạo bọt.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig. 1 thể hiện ảnh thiết bị tạo bọt gián đoạn được sử dụng trong sáng chế.

Fig. 1B thể hiện sơ đồ thiết bị tạo bọt gián đoạn được sử dụng trong sáng chế.

Fig. 2A thể hiện sơ đồ của mẫu được sử dụng trong các ví dụ 1-6, với các bề mặt để Σ e Σ' và bề mặt bên Ω được đánh dấu.

Fig. 2B thể hiện kết cấu nồng độ dọc trục của chất tạo bọt dọc theo toàn bộ kết cấu dọc trục của mẫu, ngay trước khi giải phóng áp suất để cho phép việc tạo bọt được sử dụng trong ví dụ 1.

Fig. 2C thể hiện ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét của phần bọt thu được từ mẫu trải qua quy trình của ví dụ 1 (thanh chia độ bằng 500 μm). Để rõ ràng, chỉ một nửa mẫu được hiển thị, đối xứng với đường thẳng đứng được chỉ ra trong hình.

Fig. 3A thể hiện kết cấu nồng độ dọc trục của chất tạo bọt dọc ngay trước khi giải phóng áp suất để cho phép tạo bọt được sử dụng trong ví dụ 2.

Fig. 3B thể hiện ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét của phần bọt thu được từ mẫu trải qua quy trình của ví dụ 2 (thanh chia độ bằng 500 μm). Toàn bộ phần của mẫu được hiển thị để làm nổi bật 5 lớp đối xứng.

Fig. 3C thể hiện hình ảnh tương tự như trong Fig. 3B, với đồ thị xếp chồng cho thấy xu hướng định tính của kích thước lỗ.

Fig. 4A thể hiện kết cấu nồng độ dọc trục của chất tạo bọt dọc theo toàn bộ kết cấu dọc trục của mẫu, ngay trước khi giải phóng áp suất để cho phép tạo bọt được sử dụng trong ví dụ 3.

Fig. 4B thể hiện ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét của phần bọt thu được từ mẫu trải qua quy trình của ví dụ 3 (thanh chia độ bằng 500 μm).

Fig. 5A thể hiện kết cấu nồng độ dọc trục của chất tạo bọt dọc theo toàn bộ kết cấu dọc trục của mẫu, ngay trước khi giải phóng áp suất để cho phép tạo bọt được sử dụng trong ví dụ 4.

Fig. 5B thể hiện ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét của phần bọt thu được từ mẫu trải qua quy trình của ví dụ 4 (thanh chia độ bằng 500 μm). Để rõ ràng, chỉ một nửa mẫu được hiển thị, đối xứng với đường thẳng đứng được chỉ ra trong hình.

Fig. 6A thể hiện kết cấu nồng độ dọc trục của chất tạo bọt ngay trước khi giải phóng áp suất để cho phép tạo bọt được sử dụng trong ví dụ 5.

Fig. 6B thể hiện ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét của phần bột thu được từ mẫu trải qua quy trình của ví dụ 5 (thanh chia độ bằng 500 μm). Để rõ ràng, chỉ một nửa mẫu được hiển thị, đối xứng với đường thẳng đứng được chỉ ra trong hình.

Fig. 7A thể hiện kết cấu nồng độ dọc trục của chất tạo bọt ngay trước khi giải phóng áp suất để cho phép tạo bọt được sử dụng trong ví dụ 6.

Fig. 7B thể hiện ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét của phần bột thu được từ mẫu trải qua quy trình của ví dụ 6 (thanh chia độ bằng 500 μm). Để rõ ràng, chỉ một nửa mẫu được hiển thị, đối xứng với đường thẳng đứng được chỉ ra trong hình.

Fig. 8 thể hiện sơ đồ của mẫu được sử dụng trong các ví dụ 7-9, với bán kính r được đánh dấu.

Fig. 8A thể hiện kết cấu nồng độ dọc trục của chất tạo bọt ngay trước khi giải phóng áp suất để cho phép tạo bọt được sử dụng trong ví dụ 7.

Fig. 8B thể hiện ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét của phần bột thu được từ mẫu trải qua quy trình của ví dụ 7 (thanh chia độ bằng 200 μm).

Fig. 9A thể hiện kết cấu nồng độ dọc trục của chất tạo bọt ngay trước khi giải phóng áp suất để cho phép tạo bọt được sử dụng trong ví dụ 8.

Fig. 9B thể hiện ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét của phần bột thu được từ mẫu trải qua quy trình của ví dụ 8 (thanh chia độ bằng 200 μm).

Fig. 10A thể hiện kết cấu nồng độ dọc trục của chất tạo bọt ngay trước khi giải phóng áp suất để cho phép tạo bọt được sử dụng trong ví dụ 9.

Fig. 10B thể hiện ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét của phần bột thu được từ mẫu trải qua quy trình của ví dụ 9 (thanh chia độ bằng 100 μm).

Fig. 11A thể hiện kết cấu nồng độ dọc trục của chất tạo bọt dọc theo toàn bộ kết cấu dọc trục của mẫu, ngay trước khi giải phóng áp suất để cho phép tạo bọt được sử dụng trong ví dụ 10.

Fig. 11B thể hiện ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét của phần bột thu được từ mẫu trải qua quy trình của ví dụ 10 (thanh chia độ bằng 500 μm). Toàn bộ phần của mẫu được hiển thị để làm nổi bật 4 lớp không đối xứng.

Fig. 11C thể hiện ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét của Fig. 11B trong đó sơ đồ đã được chèn vào cho thấy xu hướng định tính của kích thước lỗ tại các khu vực

khác nhau của hình ảnh hiển vi SEM và các đường chấm dọc phác thảo các khu vực khác nhau.

Fig. 12A thể hiện vật chứa bằng kim loại có lỗ rỗng có hình dạng của phần đầu trên của xương đùi được sử dụng trong ví dụ 11.

Fig. 12B thể hiện ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét của phần bột theo chiều dọc thu được từ mẫu trải qua quy trình của ví dụ 11 (thanh chia độ bằng 1 mm).

Fig. 12C thể hiện ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét của phần bột theo chiều ngang thu được từ mẫu trải qua quy trình của ví dụ 11 (thanh chia độ bằng 1 mm).

Fig. 12D thể hiện mặt cắt ngang của đầu của xương đùi.

Mô tả chi tiết sáng chế

Khái niệm "vật liệu polyme" chỉ vật liệu polyme bao gồm homo-polyme hoặc co-polyme nhiệt dẻo hoặc nhiệt rắn, hoặc hỗn hợp của chúng.

Cụm từ "vật liệu polyme có thể tạo bọt" chỉ vật liệu polyme có khả năng hấp thụ chất tạo bọt ở nhiệt độ và áp suất nhất định, cho phép tạo mầm bọt khí khi giải phóng cùng áp suất và chịu được các ứng suất kéo thẳng trong quá trình phát triển của bọt khí, đến khi đông đặc.

Cụm từ "chất tạo bọt" chỉ chất có khả năng gây ra sự giãn nở của vật liệu polyme thông qua việc hình thành các bọt khí bên trong vật liệu polyme.

Cụm từ "cấu trúc nhiều lớp" chỉ cấu trúc bao gồm hai hoặc nhiều lớp, tốt nhất là ba lớp trở lên.

Cụm từ "thành phần đồng nhất" chỉ chế phẩm bao gồm vật liệu polyme có thành phần đồng nhất và không đổi ở tất cả các điểm của nó.

Thuật ngữ "gián đoạn" chỉ ranh giới thực và riêng biệt giữa hai lớp liền kề, điển hình của vật liệu compozit được làm bằng cách nối nóng hoặc bằng chất kết dính hai lớp có cấu trúc khác nhau được làm riêng biệt.

Thuật ngữ "mật độ" chỉ tỷ lệ giữa trọng lượng của thể tích nhất định của lớp vật liệu polyme và thể tích này.

Thuật ngữ "hình thái học" chỉ hình dạng, kích thước và số lượng đơn vị trên một thể tích của bọt khí được hình thành trong vật liệu polyme được tạo bọt.

Thuật ngữ "vật liệu polyme được tạo bọt" chỉ vật liệu polyme bên trong có các bọt khí được hình thành nhờ chất tạo bọt.

Đối tượng thứ nhất của sáng chế được thể hiện bằng quy trình điều chế vật liệu polyme được tạo bọt phân lớp bằng cách sử dụng một hoặc nhiều chất tạo bọt, trong đó quy trình này bao gồm các bước sau:

- cung cấp vật liệu polyme có thể tạo bọt;
- hòa tan một hoặc nhiều chất tạo bọt trong vật liệu polyme có thể tạo bọt dưới áp suất và ở nhiệt độ lớn hơn 20°C; và
- giải phóng áp suất ngay lập tức;

khác biệt ở chỗ bước hòa tan được thực hiện với biên dạng áp suất của một hoặc nhiều chất tạo bọt nói trên có thể thay đổi theo thời gian.

Theo đối tượng thứ nhất của sáng chế, biên dạng áp suất này tốt hơn là thay đổi theo thời gian theo chu kỳ hoặc không theo chu kỳ.

Theo đối tượng thứ nhất của sáng chế, biên dạng áp suất này tốt hơn là thay đổi theo thời gian theo chu kỳ với dạng sóng được chọn từ nhóm bao gồm loại hình sin, hình tam giác, hình vuông hoặc răng cưa, hoặc kết hợp của chúng.

Theo đối tượng thứ nhất của sáng chế, biên dạng áp suất đã nêu tốt hơn là thay đổi theo thời gian không theo chu kỳ theo đường thẳng, mặt cắt, đường cong, parabol, hàm mũ, xung hoặc kết hợp của chúng.

Theo đối tượng thứ nhất của sáng chế, biên dạng áp suất này thay đổi từ áp suất tối thiểu bằng áp suất khí quyển đến tối đa là 300 bar (30 MPa), tốt hơn là từ áp suất khí quyển đến 250 bar (25 MPa) và có lợi hơn là từ áp suất khí quyển đến 200 bar (20 MPa).

Theo đối tượng thứ nhất của sáng chế, biên dạng áp suất này tốt hơn là bao gồm ít nhất một bước với biên dạng áp suất tăng dần theo thời gian và ít nhất một bước với biên dạng áp suất giảm dần theo thời gian.

Theo đối tượng thứ nhất của sáng chế, biên dạng áp suất nói trên có thể bao gồm theo cách có lợi ít nhất một bước với biên dạng áp suất không đổi theo thời gian.

Theo đối tượng thứ nhất của sáng chế, bước hòa tan được thực hiện với chất tạo bọt hoặc với hỗn hợp của hai hoặc nhiều chất tạo bọt, tốt hơn là với hỗn hợp của hai

chất tạo bọt. Tốt hơn là, bước hòa tan có thể được thực hiện bằng cách thay đổi nồng độ của chất tạo bọt theo thời gian. Đặc biệt, nồng độ của các chất tạo bọt của hỗn hợp này có thể thay đổi theo thời gian.

Theo đối tượng thứ nhất của sáng chế, bước hòa tan tốt hơn là được thực hiện ở nhiệt độ từ 20°C đến 350°C, tốt hơn là từ 30°C đến 250°C, và tốt hơn là từ 50°C đến 200°C.

Theo đối tượng thứ nhất của sáng chế, một hoặc nhiều chất tạo bọt được chọn từ nhóm bao gồm khí trơ, cacbon đioxit, và hydrocacbon béo được thế hoặc không được thế (mạch thẳng, phân nhánh hoặc mạch vòng), có từ 3 đến 8 nguyên tử cacbon. Tốt hơn là, chất tạo bọt được chọn từ nhóm bao gồm nitơ, cacbon đioxit, n-butan, isobutan, n-pentan và iso-pentan. Tốt hơn là, các hydrocacbon béo được thế bao gồm các hydrocacbon halogen hóa, đặc biệt là các clorocacbon, clorofluorocacbon và fluorocacbon, chẳng hạn như 1,1,1,2-tetrafluoroetan (Freon R-134a), 1,1-difluoroetan (Freon R-152a), difluorometan (Freon R-32), pentafluoroetan (Freon R-125).

Theo đối tượng thứ nhất của sáng chế, vật liệu polyme nói trên tốt hơn là được chọn từ nhóm bao gồm các vật liệu polyme nhiệt dẻo hoặc nhiệt rắn.

Tốt hơn là các vật liệu polyme nhiệt dẻo nói trên được chọn từ nhóm bao gồm polyolefin, polyuretan, polyeste và polyamit.

Tốt hơn là các vật liệu polyme nhiệt rắn nói trên được chọn từ nhóm bao gồm polyuretan, nhựa epoxy, nhựa melamine, polyphenol và polyimit.

Tốt hơn là các vật liệu polyme đã nêu là các polyme và copolyme của styren, etylen, propylen và các olefin khác, chẳng hạn như polystyren, polyetylen và polypropylen. Tùy ý, các vật liệu polyme đã nêu có thể bao gồm một hoặc nhiều co-monome. Các co-monome có thể bao gồm, ví dụ, alkylstyren, divinylbenzen, acrylonitril, diphenylete, alpha-metylstyren, hoặc kết hợp của chúng. Ví dụ, vật liệu polyme có thể bao gồm từ khoảng 0% theo trọng lượng đến khoảng 30% theo trọng lượng, tốt hơn là từ khoảng 0,1% theo trọng lượng đến khoảng 15% theo trọng lượng, và tốt hơn nữa là từ khoảng 1% theo trọng lượng đến khoảng 10% theo trọng lượng co-monome.

Tốt hơn là các vật liệu polyme có thể có trọng lượng phân tử M_w (đo bằng GPC) từ khoảng 10000 Dalton đến khoảng 500000 Dalton, tốt hơn là từ khoảng 150000 Dalton đến khoảng 400000 Dalton, và tốt hơn nữa là từ khoảng 200000 Dalton đến khoảng 350000 Dalton.

Tốt hơn là vật liệu polyme có chỉ số trượt, được đo theo tiêu chuẩn ASTM D 1238 ở nhiệt độ 200°C và tải trọng 10 kg, bao gồm từ 1,0 đến 20 g/10 phút.

Tốt hơn là vật liệu polyme được sử dụng trong sáng chế có thành phần đồng nhất cho toàn bộ độ dày của nó, tức là nó có thành phần đồng nhất và không đổi ở tất cả các điểm của nó.

Tốt hơn là, quy trình theo sáng chế giúp có thể sản xuất các sản phẩm nhiều lớp với hai hoặc nhiều hơn hai lớp trong khi tránh sử dụng các vật liệu composit chứa gradient thành phần như được mô tả trong EP1452191A2 và EP1878450A1.

Hơn nữa, quy trình theo sáng chế có lợi thế là có thể tạo ra nhiều gradient trong quy trình hòa tan chất tạo bọt (hoặc hỗn hợp chất tạo bọt), do đó tạo ra vật liệu nhiều lớp với ba, bốn, năm hoặc thậm chí nhiều hơn các lớp có hình thái và/hoặc mật độ khác nhau.

Tốt hơn là, theo đối tượng thứ nhất của sáng chế, áp suất được giải phóng ngay lập tức với tốc độ không nhỏ hơn 10 bar/giây (1 MPa/giây), tốt hơn là không nhỏ hơn 100 bar (10 MPa)/giây (10 MPa/giây).

Đối tượng thứ hai của sáng chế được thể hiện bằng vật liệu polyme được tạo bọt có cấu trúc nhiều lớp thu được từ quy trình theo đối tượng thứ nhất của sáng chế.

Tốt hơn là, theo đối tượng thứ hai của sáng chế, vật liệu polyme được tạo bọt này bao gồm ít nhất hai lớp có mật độ và/hoặc hình thái khác nhau mà không có sự gián đoạn về hình thái và/hoặc mật độ tại mặt phân cách giữa ít nhất hai lớp nói trên. Tốt hơn là, vật liệu polyme được tạo bọt này bao gồm ít nhất hai lớp có mật độ và/hoặc hình thái khác nhau và có sự thay đổi dần dần về mật độ và/hoặc hình thái có trong vật liệu được tạo bọt.

Theo đối tượng thứ hai của sáng chế, vật liệu polyme được tạo bọt tốt hơn là bao gồm các hạt được tạo bọt trước nhiều lớp hoặc các tấm có nhiều lớp bọt.

Tốt hơn là các tấm được tạo bọt nhiều lớp này bao gồm ít nhất một lớp có mật độ thấp hơn và hình thái mịn hơn và ít nhất một lớp có mật độ cao hơn và hình thái thô hơn.

Tốt hơn là các tấm được tạo bọt nhiều lớp này bao gồm ít nhất một lớp có mật độ thấp hơn và hình thái thô hơn và ít nhất một lớp có mật độ cao hơn và hình thái mịn hơn.

Tốt hơn là các tấm được tạo bọt nhiều lớp này bao gồm ít nhất một lớp có mật độ thấp hơn và ít nhất một lớp có mật độ cao hơn, với hình thái đồng nhất.

Tốt hơn là các tấm được tạo bọt nhiều lớp này bao gồm ít nhất một lớp có hình thái thô hơn và ít nhất một lớp có hình thái mịn hơn, với mật độ đồng nhất.

Tốt hơn là, hạt được tạo bọt trước nhiều lớp nói trên bao gồm ít nhất một lớp không tạo bọt và ít nhất một lớp tạo bọt trước, trong đó lớp không được tạo bọt này nằm ở vị trí bên ngoài theo hướng tỏa tròn so với lớp tạo bọt trước.

Do đó, với quy trình theo sáng chế, lần đầu tiên có thể thu được vật liệu polyme được tạo bọt có cấu trúc nhiều lớp không có sự gián đoạn, điển hình của các vật liệu thu được bằng cách liên kết hoặc hàn các lớp riêng biệt thu được với nhau và với thành phần đồng nhất, do đó tránh sử dụng vật liệu composit.

Do đó, đối tượng thứ ba của sáng chế được thể hiện bằng vật liệu polyme được tạo bọt có cấu trúc nhiều lớp và thành phần đồng nhất, trong đó cấu trúc nhiều lớp này bao gồm ít nhất hai lớp và trong đó mỗi lớp trong số ít nhất hai lớp có hình thái và/hoặc mật độ cụ thể và khác biệt, đặc trưng ở chỗ nó thể hiện sự thay đổi dần dần về mật độ và/hoặc hình thái tại mặt phân cách giữa ít nhất hai lớp nói trên có trong vật liệu được tạo bọt.

Đặc biệt, vật liệu polyme được tạo bọt, phù hợp với đối tượng thứ ba của sáng chế, khác biệt ở chỗ là nó không có sự gián đoạn về hình thái và mật độ tại mặt phân cách giữa ít nhất hai lớp nói trên.

Tốt hơn là, theo đối tượng thứ hai và thứ ba của sáng chế, vật liệu polyme được tạo bọt này bao gồm ít nhất hai lớp có mật độ và/hoặc hình thái khác nhau và có sự thay đổi dần dần về mật độ và/hoặc hình thái có trong vật liệu được tạo bọt.

Cụ thể, cấu trúc nhiều lớp bao gồm ít nhất ba lớp, và cụ thể hơn bao gồm ba, bốn, năm hoặc nhiều lớp hơn với hình thái và/hoặc mật độ cụ thể và khác biệt.

Vật liệu ba lớp được ưu tiên đặc biệt, phương án được mô tả trong các ví dụ 1, 4, 5, và 6, và được minh họa trên các Fig. 2C, 5B, 6B và 7B, cũng như các vật liệu năm lớp, phương án mà được mô tả trong ví dụ 2 và 10, và được minh họa trên Fig. 3B và 11B.

Vật liệu polyme theo các đối tượng thứ hai và thứ ba của sáng chế được cho là được sử dụng để tạo ra các sản phẩm được sản xuất có hình dạng phức tạp với nhiều gradient và hình thái dị hướng, nghĩa là có hình thái xác định bởi độ xốp.

Đối tượng thứ tư của sáng chế được thể hiện bằng sản phẩm được sản xuất được làm toàn bộ hoặc một phần bằng vật liệu polyme được tạo bọt có cấu trúc nhiều lớp và thành phần đồng nhất, trong đó cấu trúc nhiều lớp này bao gồm ít nhất hai lớp và trong đó mỗi lớp có ít nhất hai lớp có hình thái và/hoặc mật độ cụ thể và khác biệt, khác biệt ở chỗ nó thể hiện sự thay đổi dần dần về mật độ và/hoặc hình thái tại bề mặt phân cách giữa ít nhất hai lớp nói trên có trong vật liệu được tạo bọt.

Tốt hơn là, theo đối tượng thứ tư của sáng chế, cấu trúc nhiều lớp này bao gồm hình thái nhiều gradient.

Tốt hơn là, theo đối tượng thứ tư của sáng chế, cấu trúc nhiều lớp này bao gồm hình thái không đẳng hướng.

Cụ thể, theo đối tượng thứ tư của sáng chế, ví dụ, sản phẩm được sản xuất đã nêu được thể hiện bằng hệ thống bảo vệ (bảo vệ ống chân, nẹp lưng, miếng đệm vai và khuỷu tay, miếng đệm đầu gối, vỏ và miếng đệm, áo chống đạn), mũ bảo hiểm và mũ bảo vệ, bộ phận giả chỉnh hình, bộ phận giả nha khoa, bộ phận giả biểu bì, khung kỹ thuật mô, tấm và hệ thống cách âm và hấp thụ, hệ thống và tấm cách nhiệt, đế và các bộ phận cho giày thể thao, tấm cửa cho ô tô, thiết bị thể thao, đồ nội thất, đóng gói, hệ thống và màng lọc, bọt xốp thay thế cho vật liệu gốm và kim loại có lỗ rỗng, bọt xốp dùng cho bộ khuếch tán và máy sục khí, hệ thống y sinh, miếng đệm và miếng dán để phân phối thuốc được kiểm soát, hệ thống phản ứng cơ học tiên bộ, hệ thống phản ứng chức năng tiên bộ, hệ thống che chắn điện từ, hệ thống xúc tác, bọt xốp dùng cho hàng

không và hàng không vũ trụ, bọt xốp cho quang điện tử, hệ thống tuyến nổi, khung và giàn máy, và khung kính.

Đặc biệt, theo đối tượng thứ tư của sáng chế, sản phẩm được sản xuất này được thể hiện, ví dụ, bằng các bộ phận giả chỉnh hình, tức là thiết bị y tế có khả năng tái tạo cấu trúc xương của một đoạn xương của cơ thể người hoặc động vật có cùng đặc điểm cấu trúc.

Đặc biệt, bộ phận giả chỉnh hình theo đối tượng thứ tư của sáng chế bao gồm các bộ phận giả bên trong chỉnh hình của các chi dưới (bàn chân, mắt cá chân, đầu gối, xương đùi, hông), của các chi trên (bàn tay, cổ tay, khuỷu tay, xương đùi, vai), và của cột sống.

Sáng chế sẽ được minh họa với việc tham chiếu đến các vật liệu và phương pháp được mô tả để giải thích, nhưng không giới hạn, các mục đích trong phần ví dụ thực hiện sau.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Để điều chế các mẫu bọt, hệ thống tạo bọt theo lô được minh họa trên Fig. 1 đã được sử dụng, trong đó có một số chi tiết được đưa ra dưới đây. Fig. 1 thể hiện ảnh (Fig. 1A) và sơ đồ (Fig. 1B) của thiết bị tạo bọt gián đoạn được sử dụng trong sáng chế.

Lò phản ứng có hình trụ, được điều nhiệt và đặt áp suất, có thể tích 0,3 L (HiP, kiểu BC-1). Lò phản ứng đã được sửa đổi để cho phép đo lường và kiểm soát các thông số quy trình quan tâm.

Để kiểm soát nhiệt độ, bộ gia nhiệt điện (11) được sử dụng làm bộ phận gia nhiệt và bộ trao đổi nhiệt với bể dầu (12) làm bộ phận làm mát.

Bộ gia nhiệt (11) và bộ trao đổi (12) được điều khiển bằng bộ điều nhiệt PID (Ascon, kiểu X1), bộ này đọc nhiệt độ bên trong lò phản ứng bằng đầu dò Pt100 (4).

Bộ chuyển đổi áp suất Schaevitz, đời P943 (3), được sử dụng để đo áp suất trong bước bão hòa và ghi lại dạng áp suất trong quá trình giải phóng chất tạo bọt. Van (1) được nối với nguồn cung cấp khí giãn nở trong khi van (2) được nối với bơm chân không.

Hệ thống giải phóng áp suất bao gồm van xả bi HiP, đòi 15-71 NFB (5), thiết bị truyền động cơ điện HiP, đòi 15-72 NFB TSR8 (6) và van điện từ (7) được nối với đường ống cho khí nén (8) và cáp (9) cho tín hiệu kích hoạt van điện từ (7). Hệ thống này cho phép tái tạo lại độ mở của van. Dạng áp suất theo thời gian trong quá trình xả áp, $P(t)$, được ghi lại bằng hệ thống thu thập dữ liệu DAQ PCI6036E, National Instruments, Austin, TX, Hoa Kỳ.

Chương trình áp suất được quản lý bởi bơm thể tích Teledyne ISCO 500D (Lincoln NE, Hoa Kỳ). Thông qua giao diện nối tiếp của bộ điều khiển bơm, có thể điều khiển bơm thông qua máy tính và thực hiện bất kỳ chương trình áp suất nào. Ngoài ra, bộ điều khiển có thể xử lý tối đa bốn máy bơm cho các chất lưu khác nhau.

Việc tạo ra điều kiện thay đổi của bước hòa tan có thể xảy ra thông qua sự thay đổi của áp suất hòa tan của chất tạo bọt, với dạng theo chu kỳ (ví dụ, sóng hình tam giác hoặc hình sin) hoặc với dạng không theo chu kỳ (ví dụ, dạng tuyến tính hoặc dạng cong), như được mô tả trong các ví dụ sau.

Ví dụ 1 - ví dụ sáng chế

Trong ví dụ này, polyme được sử dụng là polystyrene (PS), mã N2380, do Versalis SpA (Mantua, Ý) cung cấp với trọng lượng phân tử trung bình, mật độ và chỉ số dòng nóng chảy tương ứng lần lượt bằng 300 kDa, 1,05 g/cm³ và 2,0 g/10 phút ở 200°C và 10 kg.

Mẫu bao gồm đĩa hình trụ PS có đường kính 25 mm và dày 2,2 mm. Bảo vệ bề mặt bên của nó (Ω trong trên Fig. 2A) bằng màng ngăn kim loại (hoàn toàn không thấm với chất tạo bọt), các bề mặt duy nhất tiếp xúc với chất tạo bọt là hai đế trên và dưới (Σ và Σ' trên Fig. 2A). Theo cách này, vận chuyển khối xảy ra theo hướng của trục hình trụ và có thể được nghiên cứu như một bài toán một chiều. Việc sử dụng màng chắn, trong trường hợp này và trong những trường hợp được mô tả trong các ví dụ 2, 3, 4, 5 và 6, trong đó mẫu được tạo bọt là hình trụ, chỉ được quyết định bởi nhu cầu xử lý một chiều của vận chuyển vật liệu nghiêm ngặt hơn. Nó không được coi là cần thiết cho mục đích có được cấu trúc nhiều lớp.

Mẫu được chứa trong hệ thống tạo bọt theo lô được minh họa trên Fig. 1 và mô tả ở trên, ở nhiệt độ phòng. Sau đó, lò phản ứng được đóng lại và đưa đến nhiệt độ 100°C.

Sau đó, hệ thống được trải qua bước hòa tan khí CO₂ giãn nở bằng cách sử dụng biên dạng áp suất được mô tả trong Bảng 1.

Bảng 1

	Áp suất ban đầu (bar (MPa))	Áp suất cuối cùng (bar (MPa))	Khoảng thời gian (phút)
Bước 1	0	150 (15)	0,2
Bước 2	150 (15)	200 (20)	2,6
Bước 3	200 (20)	100 (10)	5,2

Như thể hiện trong Bảng 1, biên dạng áp suất bao gồm ba giai đoạn:

- ở bước 1, áp suất của khí CO₂ giãn nở được đưa từ áp suất khí quyển lên 150 bar (15 MPa) với đường dốc thẳng trong 0,2 phút (12 giây);
- ở bước 2, áp suất của khí CO₂ giãn nở được tăng từ 150 đến 200 bar (20 MPa) với đường dốc thẳng trong 2,6 phút (156 giây);
- ở bước 3, áp suất của khí CO₂ giãn nở được giảm từ 200 xuống 100 bar (10 MPa) với đường dốc thẳng trong 5,2 phút (312 giây);

Ở cuối bước 3, áp suất được giải phóng ngay lập tức (với tốc độ tối đa 1000 bar/giây (100 MPa/giây) (100 MPa)) để tạo bọt.

Ngay trước khi giải phóng áp suất, ở cuối bước 3, kết cấu nồng độ, như được tính toán bằng phần mềm mô phỏng Comsol Multiphysics 10.0, sử dụng dữ liệu về sự khuếch tán CO₂ trong PS ở 100°C được báo cáo bởi Sato và cộng sự, trong tài liệu "Solubilities and diffusion coefficients of carbon dioxide in poly(vinyl acetate) and polystyrene", The Journal of Supercritical Fluids 19 (2001) 187-198, và hình dạng được mô tả ở trên dẫn đến kết quả được thể hiện trên Fig. 2B.

Đặc biệt, ba khu vực được tạo bọt khác nhau được nhận biết và phân biệt trong đĩa hình trụ được tạo bọt, hai khu vực gần bề mặt để có nồng độ chất tạo bọt cao và khu vực trung tâm có nồng độ chất tạo bọt thấp.

Từ kết cấu nồng độ này, khi giải phóng áp suất, khả năng tạo bọt khác nhau của các khu vực khác nhau đã được tìm thấy.

Các khu vực có nồng độ chất tạo bọt cao được tạo bọt với hình thái và mật độ tùy thuộc vào điều kiện tạo bọt (cụ thể ở đây là nhiệt độ 100°C, nồng độ khoảng 6% theo trọng lượng và tốc độ giải phóng áp suất 1000 bar/giây (100 MPa/giây), trong khi khu vực trung tâm thiếu chất tạo bọt thì không được tạo bọt, mặc dù nó có cùng điều kiện hoạt động với khu vực nồng độ cao.

Đặc biệt, Fig. 2C thể hiện hình ảnh kính hiển vi điện tử quét của phần bọt được tạo ra, với cấu trúc ba lớp rõ ràng. Hai khu vực gần bề mặt để được tạo bọt, với mật độ khoảng 0,1 g/cm³ và kích thước lỗ nhỏ nhất khoảng 20 µm, trong khi khu vực trung tâm không được tạo bọt.

Thông qua việc sử dụng sự thay đổi dần dần trong kết cấu nồng độ, không tạo ra sự phân tách rõ ràng giữa ba khu vực. Ngược lại, sự thay đổi dần dần của cả mật độ và hình thái đã được phát hiện. Đặc biệt, nồng độ chất tạo bọt giảm dần về phía trung tâm của đĩa dẫn đến sự gia tăng kích thước của bọt khí (từ khoảng 20 µm đến khoảng 300 µm) và tăng mật độ từ 0,1 đến 1 g/cm³.

Sử dụng các chương trình hòa tan cụ thể, có thể thiết kế số lượng, độ dày, hình thái và mật độ của các lớp khác nhau, như được mô tả trong các ví dụ sau.

Ví dụ 2 - ví dụ sáng chế

Mẫu tương tự của PS, về thành phần, hình dạng và vị trí của màng chắn, được mô tả trong Ví dụ 1, được đặt trong lò phản ứng của thiết bị tạo bọt theo lô được minh họa trên Fig. 1 và được mô tả trước đó ở nhiệt độ phòng. Sau đó, lò phản ứng được đóng lại và đưa lên nhiệt độ 100°C.

Sau đó, hệ thống được trải qua bước hòa tan khí CO₂ giãn nở bằng cách sử dụng biên dạng áp suất được mô tả trong Bảng 2.

Bảng 2.

	Áp suất ban đầu ((bar) (MPa))	Áp suất cuối cùng ((bar) (MPa))	Khoảng thời gian (phút)
Bước 1	0	130 (13)	0,2
Bước 2	130 (13)	130(13)	120

Bước 3	130 (13)	80 (8)	9,6
Bước 4	80 (8)	130 (13)	15,6

Như thể hiện trong bảng 2, biên dạng áp suất bao gồm bốn giai đoạn:

- ở bước 1, áp suất của khí CO₂ giãn nở được đưa từ áp suất khí quyển lên 130 bar (13 MPa) với đường dốc thẳng trong 0,2 phút (12 giây);
- ở bước 2, áp suất được duy trì ở 130 bar (13 MPa) trong 120 phút;
- ở bước 3, áp suất của khí CO₂ giãn nở được giảm từ 130 xuống 80 bar (8 MPa) (* MPa) với đường dốc thẳng trong 9,6 phút (576 giây);
- ở bước 4, áp suất của khí CO₂ giãn nở được tăng từ 80 (8 MPa) đến 130 bar (13 MPa) với đường dốc thẳng trong 15,6 phút (936 giây);

Ở cuối bước 4, áp suất được giải phóng ngay lập tức (với tốc độ tối đa 1000 bar/giây (100 MPa/giây)) để tạo bọt.

Ngay trước khi giải phóng áp suất, ở cuối bước 4, kết cấu nồng độ, như được tính toán bằng phần mềm mô phỏng Comsol Multiphysics 10.0, sử dụng dữ liệu về sự khuếch tán CO₂ trong PS ở 100°C được báo cáo bởi Sato và cộng sự, trong tài liệu "Solubilities and diffusion coefficients of cacbon đioxit in poly(vinyl acetate) and polystyrene", The Journal of Supercritical Fluids 19 (2001) 187-198, và hình dạng được mô tả ở trên dẫn đến kết quả được thể hiện trên Fig. 3A.

Đặc biệt, năm khu vực được tạo bọt khác nhau được nhận biết và phân biệt trong đĩa hình trụ được tạo bọt, hai khu vực gần bề mặt để có nồng độ chất tạo bọt cao, hai khu vực ở giữa có nồng độ nhỏ hơn và khu vực trung tâm lần nữa có nồng độ chất tạo bọt cao.

Từ kết cấu nồng độ này, khi giải phóng áp suất, khả năng tạo bọt khác nhau của các khu vực khác nhau đã được tìm thấy.

Các khu vực có nồng độ chất tạo bọt cao (hai vùng gần bề mặt và vùng trung tâm) được tạo bọt (chỉ ra trên Fig. 3B với "vùng được tạo bọt cao") với hình thái và mật độ tùy thuộc vào điều kiện tạo bọt (ở đây cụ thể là nhiệt độ 100°C, nồng độ khoảng 5% theo trọng lượng và tốc độ giải phóng áp suất là 1000 bar/giây (100

MPa/giây)), trong khi hai khu vực ở giữa có ít chất tạo bọt hơn (nồng độ khoảng 3%), có mức độ tạo bọt thấp hơn (hiển thị trên Fig. 3B với "vùng được tạo bọt ít hơn").

Đặc biệt, Fig. 3B-D thể hiện một số hình ảnh của phần bọt được tạo ra ở các độ phóng đại khác nhau được chụp bằng kính hiển vi điện tử quét, với cấu trúc năm lớp rõ ràng. Hai khu vực gần bề mặt đế và khu vực trung tâm được tạo bọt, với mật độ khoảng $0,1 \text{ g/cm}^3$ và kích thước lỗ khoảng $20 \mu\text{m}$. Hai khu vực ở giữa được tạo bọt ít hơn, với mật độ $0,3 \text{ g/cm}^3$ và kích thước lỗ khoảng $80 \mu\text{m}$.

Cũng theo ví dụ này, thông qua việc sử dụng sự thay đổi dần dần trong kết cấu nồng độ quan sát được, không tạo ra sự phân tách rõ ràng giữa các khu vực khác nhau. Ngược lại, sự thay đổi dần dần của cả mật độ và hình thái đã được phát hiện. Các hình ảnh 3C và 3D thể hiện một số phóng to của các vùng chuyển tiếp, nơi có thể ghi nhận sự thay đổi về kích thước của các bọt khí.

Quy trình theo sáng chế cho phép thiết kế tự do trong khoảng rộng, khác với phương pháp được mô tả bởi Zhou C. và cộng sự, trong tài liệu "Fabrication of functionally graded porous polymer via supercritical CO_2 foaming", Composit: Part B 42 (2011) 318-325.

Hơn nữa, trong mẫu được tạo bọt, người ta quan sát thấy, như có thể thấy trên Fig.2C và 3B, không có hình thái gián đoạn nào được hình thành, khác với các sản phẩm được phân lớp bằng cách ghép nối có trong các sản phẩm thu được bằng các phương pháp đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật.

Ví dụ 3 - ví dụ so sánh

Mẫu tương tự của PS, về thành phần, hình dạng và vị trí của màng chắn, được mô tả trong ví dụ 1, được đặt trong lò phản ứng của thiết bị tạo bọt theo lô được minh họa trên Fig. 1 và được mô tả trước đó ở nhiệt độ phòng. Sau đó, lò phản ứng được đóng lại và đưa đến nhiệt độ 100°C .

Sau đó, hệ thống được trải qua bước hòa tan khí CO_2 giãn nở bằng cách sử dụng biên dạng áp suất được mô tả trong Bảng 3.

Bảng 3.

	Áp suất ban đầu ((bar)(MPa))	Áp suất cuối cùng ((bar)(MPa))	Khoảng thời gian (phút)
--	---------------------------------	-----------------------------------	----------------------------

Bước 1	0	100 (10)	0,2
Bước 2	100 (10)	100 (10)	180 (18)

Như thể hiện trong bảng 3, biên dạng áp suất bao gồm hai bước:

- ở bước 1, áp suất của khí CO₂ giãn nở được đưa từ áp suất khí quyển lên 100 bar (10 MPa) với đường dốc thẳng trong 0,2 phút (12 giây);

- ở bước 2, áp suất khí CO₂ giãn nở được giữ ở 100 bar (10 MPa) trong 180 phút để cho phép chất tạo bọt hòa tan hoàn toàn.

Ở cuối bước 2, áp suất được giải phóng ngay lập tức (với tốc độ tối đa 1000 bar/giây (100 MPa/giây)) để tạo bọt.

Ngay trước khi giải phóng áp suất, ở cuối bước 2, kết cấu nồng độ không đổi và bằng khoảng 6% theo trọng lượng CO₂.

Từ kết cấu nồng độ này, có sự tạo bọt đồng nhất khi giải phóng áp suất, cả về mật độ (khoảng 0,1 g/cm³) và về hình thái (kích thước bọt khí trung bình là 50 µm).

Loại cấu trúc đồng nhất này là điển hình của trình trạng kỹ thuật hiện đại.

Biểu đồ thể hiện các giá trị nồng độ của CO₂ ở cuối giai đoạn 2 (ngay trước khi tạo bọt), được biểu thị bằng phần trăm đối với nồng độ cân bằng ở áp suất tối đa, như chức năng của "trục trụ" trục hoành trong không gian trong không gian, x, được thể hiện trên Fig. 4A. Hình ảnh kính hiển vi điện tử quét của bọt thu được được thể hiện trên Fig. 4B.

Ví dụ 4 - ví dụ so sánh

Mẫu tương tự của PS, về thành phần, hình dạng và vị trí của màng chắn, được mô tả trong ví dụ 1, được đặt trong lò phản ứng của thiết bị tạo bọt theo lô được minh họa trên Fig. 1 và được mô tả trước đó ở nhiệt độ phòng. Sau đó, lò phản ứng được đóng lại và đưa đến nhiệt độ 100°C.

Sau đó, hệ thống được trải qua bước hòa tan khí CO₂ giãn nở bằng cách sử dụng biên dạng áp suất được mô tả trong bảng 4.

Bảng 4

	Áp suất ban đầu ((bar)(MPa))	Áp suất cuối cùng ((bar)(MPa))	Khoảng thời gian (phút)
Bước 1	0	100 (10)	0,2
Bước 2	100 (10)	100 (10)	20

Như thể hiện trong bảng 4, biên dạng áp suất bao gồm hai bước:

- ở bước 1, áp suất của khí CO₂ giãn nở được đưa từ áp suất khí quyển lên 100 bar (10 MPa) với đường dốc thẳng trong 0,2 phút (12 giây);

- ở bước 2, áp suất được duy trì ở 100 bar (10 MPa) trong 20 phút;

Ở cuối bước 2, áp suất được giải phóng ngay lập tức (với tốc độ tối đa 1000 bar/giây (100 MPa/giây)) để tạo bọt.

Ngay trước khi giải phóng áp suất, ở cuối bước 2, kết cấu nồng độ được mô tả bằng hàm sai số (erf), được mô tả rộng rãi trong các tài liệu khoa học và kỹ thuật.

Đặc biệt, nồng độ chất tạo bọt trong đĩa hình trụ thay đổi dần dần từ ngoài vào trong, như được mô tả bởi Zhou C. và cộng sự, trong tài liệu "Fabrication of functionally graded porous polymer via supercritical CO₂ foaming", Composit: Part B 42 (2011) 318-325. Ở lớp ngoài cùng, gần bề mặt bên ngoài, nồng độ khí là 6% theo trọng lượng, trong khi ở lớp trong là không, vì thời gian hòa tan (trong trường hợp này là 20 phút) thấp hơn nhiều so với thời gian cần thiết để hòa tan hoàn toàn.

Biểu đồ thể hiện các giá trị nồng độ của CO₂ ở cuối giai đoạn 2 (ngay trước khi tạo bọt), được biểu thị bằng phần trăm đối với nồng độ cân bằng ở áp suất tối đa, như chức năng của “trục trụ” trục hoành trong không gian, x, được thể hiện trên Fig. 5A. Hình ảnh kính hiển vi điện tử quét của bọt thu được được thể hiện trên Fig. 5B.

Trong bọt này có thể nhận biết và phân biệt ba vùng tạo bọt khác nhau, hai vùng gần bề mặt đế, được tạo bọt với mật độ khoảng 0,1 g/cm³ và hình thái mịn, và vùng trung tâm không được tạo bọt. Đặc biệt, khu vực tạo bọt có hình thái không đồng nhất, với số lượng bọt khí trên một đơn vị thể tích giảm dần từ bề mặt ngoài về phía bên trong (và tương ứng, kích thước bọt khí lớn hơn), cho thấy nồng độ khí thấp hơn từ

bên ngoài vào trong. Loại cấu trúc này, đã biết đến trong tình trạng kỹ thuật (Zhou C. và cộng sự, trong tài liệu "Fabrication of functionally graded porous polymer via supercritical CO₂ foaming", *Compozit: Part B* 42 (2011) 318-325), xuất phát từ giải pháp "hàm sai số" cho bài toán vận chuyển khối của chất tạo bọt, ở áp suất bên ngoài không đổi. Do đó, không có khả năng điều chỉnh cấu trúc, ví dụ như để sửa đổi độ dày của các lớp có bọt/không có bọt và/hoặc chiều rộng của vùng gradient. Hơn nữa, fortiori, không thể có các mẫu không đơn điệu về nồng độ độ dày, nếu không phải là các mẫu được quy định bởi các lý do đối xứng đối với các bề mặt bên ngoài tiếp xúc với không khí của chất tạo bọt.

Ví dụ 5 – ví dụ sáng chế

Mẫu tương tự của PS, về thành phần, hình dạng và vị trí của màng chắn, được mô tả trong ví dụ 1, được đặt trong lò phản ứng của thiết bị tạo bọt theo lô được minh họa trên Fig. 1 và được mô tả trước đó ở nhiệt độ phòng. Sau đó, lò phản ứng được đóng lại và đưa đến nhiệt độ 100°C.

Sau đó, hệ thống được trải qua bước hòa tan khí CO₂ giãn nở bằng cách sử dụng biên dạng áp suất được mô tả trong bảng 5.

Bảng 5.

	Áp suất ban đầu ((bar)(MPa))	Áp suất cuối cùng ((bar)(MPa))	Khoảng thời gian (phút)
Bước 1	0	200 (20)	0,2
Bước 2	200 (20)	200 (20)	9,6
Bước 3	200 (20)	100 (10)	0,2
Bước 4	100 (10)	100 (10)	5

Như thể hiện trong Bảng 5, biên dạng áp suất bao gồm bốn giai đoạn:

- ở bước 1, áp suất của khí CO₂ giãn nở được đưa từ áp suất khí quyển lên 200 bar (20 MPa) với đường dốc thẳng trong 0,2 phút (12 giây);

- ở bước 2, áp suất khí CO₂ giãn nở được duy trì ở 200 bar (20 MPa) trong 9,6 phút;

- ở bước 3, áp suất của khí CO₂ giãn nở được giảm từ 200 xuống 100 bar (10 MPa) trong 0,2 phút (12 giây);

- ở bước 4, áp suất khí CO₂ giãn nở được duy trì ở 100 bar (10 MPa) trong 5 phút;

Ở cuối bước 4, áp suất được giải phóng ngay lập tức (với tốc độ tối đa 1000 bar/giây (100 MPa/giây)) để tạo bột.

Ngay trước khi giải phóng áp suất, ở cuối bước 4, kết cấu nồng độ, như được tính toán bằng phần mềm mô phỏng Comsol Multiphysics 10.0, sử dụng dữ liệu về sự khuếch tán CO₂ trong PS ở 100°C được báo cáo bởi Sato và cộng sự, trong tài liệu "Solubilities and diffusion coefficients of carbon dioxide in poly(vinyl acetate) and polystyrene", The Journal of Supercritical Fluids 19 (2001) 187-198, và hình dạng được mô tả ở trên dẫn đến kết quả được thể hiện trên Fig. 6A.

Đặc biệt, ba khu vực được tạo bột khác nhau được nhận biết và phân biệt trong đĩa hình trụ được tạo bột, hai khu vực gần bề mặt để có nồng độ chất tạo bột cao và khu vực trung tâm có nồng độ chất tạo bột thấp. Không giống như kết cấu nồng độ thể hiện trên Fig. 5A, trong trường hợp này, ban đầu biên dạng phẳng ở những vùng có nồng độ cao, sau đó giảm dần vào trong. Mặt khác, trong trường hợp của Fig. 5A, không thu được khu vực nào có nồng độ khí không đổi.

Từ kết cấu nồng độ này, khi giải phóng áp suất, khả năng tạo bột khác nhau của các khu vực khác nhau đã được tìm thấy.

Các khu vực có nồng độ chất tạo bột cao được tạo bột với hình thái và mật độ tùy thuộc vào điều kiện tạo bột, trong khi khu vực trung tâm thiếu chất tạo bột thì không được tạo bột, mặc dù nó có cùng điều kiện hoạt động với khu vực tập trung cao.

Đặc biệt, Fig. 6B thể hiện hình ảnh kính hiển vi điện tử quét của phần bột được tạo ra, với cấu trúc ba lớp rõ ràng. Hai khu vực gần bề mặt để được tạo bột, với mật độ khoảng 0,1 g/cm³ và kích thước lỗ nhỏ nhất khoảng 20 µm, trong khi khu vực trung

tâm không được tạo bọt. Tuy nhiên, khác với trường hợp được mô tả trên Fig. 5B, trong trường hợp này, hình thái được tạo bọt đồng đều hơn, do vùng ngoài cùng có nồng độ không đổi, và chỉ vào sâu bên trong thì số lượng bọt khí giảm (và kích thước trung bình tăng lên) do nồng độ khí thấp hơn.

Ví dụ 6 – ví dụ sáng chế

Mẫu tương tự của PS, về thành phần, hình dạng và vị trí của màng chắn, được mô tả trong ví dụ 1, được đặt trong lò phản ứng của thiết bị tạo bọt theo lô được minh họa trên Fig. 1 và được mô tả trước đó ở nhiệt độ phòng. Sau đó, lò phản ứng được đóng lại và đưa đến nhiệt độ 100°C.

Sau đó, hệ thống được trải qua bước hòa tan khí CO₂ giãn nở và khí 134a (1,1,1,2-tetrafluoroetan) (bằng cách sử dụng biên dạng áp suất được mô tả trong bảng 6.

Bảng 6.

	Áp suất ban đầu ((bar)(MPa))	Áp suất cuối cùng ((bar)(MPa))	Khoảng thời gian (phút)
Bước 1	0	100 (10) (CO ₂)	0,2
Bước 2	100 (10) (CO ₂)	100 (10) (CO ₂)	9,6
Bước 3	100 (10) (CO ₂)	100 (10) (134a)	0,2
Bước 4	100 (10) (134a)	100 (10) (134a)	2

Như thể hiện trong bảng 6, biên dạng áp suất bao gồm bốn giai đoạn:

- ở bước 1, áp suất của khí CO₂ giãn nở được đưa từ áp suất khí quyển lên 100 bar (10 MPa) với đường dốc thẳng trong 0,2 phút (12 giây);
- ở bước 2, áp suất khí CO₂ giãn nở được duy trì ở 100 bar (10 MPa) trong 9,6 phút;

- ở bước 3, áp suất của khí CO₂ giãn nở đã giảm từ 100 bar (10 MPa) xuống 0 bar trong thời gian 0,2 phút (12 giây); đồng thời cũng trong bước này, cân bằng áp suất ngoài mà vẫn duy trì tổng áp suất ngoài bằng 100 bar (10 MPa) thì dùng khí thứ hai 134a có khối lượng phân tử lớn hơn;

- ở bước 4, áp suất khí 134a được duy trì ở 100 bar (10 MPa) trong 2 phút; Ở cuối bước 4, áp suất được giải phóng ngay lập tức (với tốc độ tối đa 1000 bar/giây (100 MPa/giây)) để tạo bọt.

Ngay trước khi giải phóng áp suất, ở cuối bước 4, kết cấu nồng độ, như được tính toán bằng phần mềm mô phỏng Comsol Multiphysics 10.0, sử dụng dữ liệu về sự khuếch tán CO₂ trong PS ở 100°C được báo cáo bởi Sato và cộng sự, trong tài liệu "Solubilities and diffusion coefficients of cacbon đioxit in poly(vinyl acetate) and polystyrene", The Journal of Supercritical Fluids 19 (2001) 187-198, và hình dạng được mô tả ở trên dẫn đến kết quả được thể hiện trên Fig. 7A. Để sử dụng tính toán này, hệ số khuếch tán của khí 134a được đặt cao hơn nhiều so với hệ số khuếch tán của CO₂, bỏ qua, đối với tất cả các tác dụng thực tế, sự hấp thụ 134a trong polyme.

Đặc biệt, ba khu vực được tạo bọt khác nhau được nhận biết và phân biệt trong đĩa hình trụ được tạo bọt, hai khu vực gần bề mặt để có nồng độ chất tạo bọt cao và khu vực trung tâm có nồng độ chất tạo bọt thấp (gần bằng không). Khác với cấu hình nồng độ thể hiện trên Fig. 5A, trong trường hợp này, nồng độ CO₂ ở gần bề mặt thấp.

Từ kết cấu nồng độ này, khi giải phóng áp suất, khả năng tạo bọt khác nhau của các khu vực khác nhau đã được tìm thấy.

Các khu vực có nồng độ chất tạo bọt cao được tạo bọt với hình thái và mật độ tùy thuộc vào điều kiện tạo bọt, trong khi khu vực trung tâm thiếu chất tạo bọt thì không được tạo bọt.

Đặc biệt, Fig. 7B thể hiện hình ảnh kính hiển vi điện tử quét của phần bọt được tạo ra, với cấu trúc ba lớp rõ ràng. Hai khu vực gần bề mặt để đã được tạo bọt, nhưng khu vực trung tâm không được tạo bọt. Tuy nhiên, khác với trường hợp được mô tả trên Fig. 5B, trong trường hợp này, hình thái được tạo bọt có thể được mô tả bằng hai gradient, với mật độ bọt khí, di chuyển từ bên ngoài vào bên trong, đầu tiên tăng và sau đó giảm, tương ứng với biên dạng áp suất được thể hiện trên Fig. 7A.

Ví dụ 7 - ví dụ so sánh

Trong ví dụ này, polyme được sử dụng là polystyrene (PS), mã N2380, do Versalis SpA (Mantua, Ý) cung cấp với trọng lượng phân tử trung bình, mật độ và chỉ số dòng nóng chảy tương ứng lần lượt bằng 300 kDa, 1,05 g/cm³ và 2,0 g/10 phút ở 200°C và 10 kg.

Mẫu bao gồm hình cầu PS có đường kính 1 mm, được thể hiện dạng sơ đồ trên Fig. 8. Các đối tượng này được sử dụng để làm cho cái gọi là hạt được tạo bột sẵn được thiêu kết trong các hệ thống sử dụng hơi nước để tạo ra thành phẩm sau quá trình thiêu kết các hạt đã tạo bột trước. Theo hệ thống này, vận chuyển khối xảy ra theo hướng của trục hình trụ và có thể được nghiên cứu như một bài toán một chiều.

Mẫu không có bất kỳ lớp chắn nào được đặt trong hệ thống tạo bột theo lô được minh họa trên Fig. 1 và mô tả ở trên, ở nhiệt độ phòng. Sau đó, lò phản ứng được đóng lại và đưa đến nhiệt độ 100°C.

Sau đó, hệ thống được trải qua bước hòa tan khí CO₂ giãn nở bằng cách sử dụng biên dạng áp suất được mô tả trong bảng 7.

Bảng 7.

	Áp suất ban đầu ((bar)(MPa))	Áp suất cuối cùng ((bar)(MPa))	Khoảng thời gian (phút)
Bước 1	0	100 (10)	0,2
Bước 2	100 (10)	100 (10)	10

Như thể hiện trong bảng 7, biên dạng áp suất bao gồm hai bước:

- ở bước 1, áp suất của khí CO₂ giãn nở được đưa từ áp suất khí quyển lên 100 bar (10 MPa) với đường dốc thẳng trong 0,2 phút (12 giây);
- ở bước 2, áp suất khí CO₂ giãn nở được giữ ở 100 bar (10 MPa) trong 10 phút để cho phép chất tạo bột hòa tan hoàn toàn.

Ở cuối bước 2, áp suất được giải phóng ngay lập tức (với tốc độ tối đa 1000 bar/giây (100 MPa/giây)) để tạo bột.

Ngay trước khi giải phóng áp suất, ở cuối bước 2, kết cấu nòng độ không đổi và bằng khoảng 6% theo trọng lượng CO₂. Kết cấu nòng độ khí được thể hiện trên Fig. 8A.

Từ kết cấu nòng độ này, có sự tạo bọt đồng nhất khi giải phóng áp suất, cả về mật độ (khoảng 0,1 g/cm³) và về hình thái (kích thước bọt khí trung bình là 50 µm).

Loại cấu trúc đồng nhất này là điển hình của trình trạng kỹ thuật hiện đại.

Hình ảnh kính hiển vi điện tử quét của bọt thu được được thể hiện trên Fig. 8B.

Ví dụ 8 – ví dụ sáng chế

Mẫu tương tự của PS, về thành phần, hình dạng và sự vắng mặt của màng chắn, được mô tả trong ví dụ 7, được đặt trong lò phản ứng của thiết bị tạo bọt theo lô được minh họa trên Fig. 1 và được mô tả trước đó ở nhiệt độ phòng. Sau đó, lò phản ứng được đóng lại và đưa đến nhiệt độ 100°C.

Sau đó, hệ thống được trải qua giai đoạn hòa tan khí CO₂ giãn nở và N₂ bằng cách sử dụng biên dạng áp suất được mô tả trên bảng 8.

Bảng 8.

	Áp suất ban đầu ((bar)(MPa))	Áp suất cuối cùng (bars) ((bar)(MPa))	Khoảng thời gian (phút)
Bước 1	0	100 (10) (CO ₂)	0,2
Bước 2	100 (10) (CO ₂)	100 (10) (CO ₂)	10
Bước 3	100 (10) (CO ₂)	100 (10) (CO ₂)	0,2
Bước 4	100 (10) (CO ₂)	100 (10) (CO ₂)	0,5

Như thể hiện trong Bảng 8, biên dạng áp suất bao gồm bốn giai đoạn:

- ở bước 1, áp suất của khí CO₂ giãn nở được đưa từ áp suất khí quyển lên 100 bar (10 MPa) với đường dốc thẳng trong 0,2 phút (12 giây);

- ở bước 2, áp suất khí CO₂ giãn nở được giữ ở 100 bar (10 MPa) trong 10 phút để cho phép chất tạo bọt hòa tan hoàn toàn.

- ở bước 3 CO₂ được trao đổi với N₂

- ở bước 4, áp suất khí N₂ giãn nở được duy trì ở 100 bar (10 MPa) trong 0,5 phút;

Ở cuối bước 4, áp suất được giải phóng ngay lập tức (với tốc độ tối đa 1000 bar/giây (100 MPa/giây)) để tạo bọt.

Ngay trước khi giải phóng áp suất, ở cuối bước 2, kết cấu nồng độ của hai khí được thể hiện trên Fig. 9A.

Từ kết cấu nồng độ này, với sự giải phóng áp suất, đã tạo ra sự tạo bọt hai phương thức, cả về mật độ và hình thái.

Hình ảnh kính hiển vi điện tử quét của bọt thu được được thể hiện trên Fig. 9B. Đặc biệt, lưu ý rằng ở các lớp bên ngoài, hình thái rất mịn, đã được tạo bọt bằng cách sử dụng N₂ làm chất tạo bọt, trong khi ở khu vực trung tâm được tạo bọt bằng CO₂, mật độ bọt khí thấp hơn. Trong tài liệu, người ta đã chứng minh rộng rãi rằng N₂ có sức tạo mầm lớn hơn CO₂, mặc dù nồng độ thấp hơn (ở cùng áp suất), điều này xác định mật độ thấp hơn trong trường hợp sử dụng CO₂.

Ví dụ 9 – ví dụ sáng chế

Mẫu tương tự của PS, về thành phần, hình dạng và sự vắng mặt của màng chắn, được mô tả trong ví dụ 7, được đặt trong lò phản ứng của thiết bị tạo bọt theo lô được minh họa trên Fig. 1 và được mô tả trước đó ở nhiệt độ phòng. Sau đó, lò phản ứng được đóng lại và đưa đến nhiệt độ 100°C.

Sau đó, hệ thống được trải qua bước hòa tan khí CO₂ giãn nở và khí 134a (1,1,1,2-tetrafluoroetan) (bằng cách sử dụng biên dạng áp suất được mô tả trong bảng 9.

Bảng 9.

	Áp suất ban đầu ((bar)(MPa))	Áp suất cuối cùng ((bar)(MPa))	Khoảng thời gian (phút)
Bước 1	0	100 (10) (CO ₂)	0,2

Bước 2	100 (10) (CO ₂)	100 (10) (CO ₂)	10
Bước 3	100 (10) (CO ₂)	100 (10) (134a)	0,2
Bước 4	100 (10) (134a)	100 (10) (134a)	2

Như thể hiện trong bảng 1, biên dạng áp suất bao gồm bốn giai đoạn:

- ở bước 1, áp suất của khí CO₂ giãn nở được đưa từ áp suất khí quyển lên 100 bar (10 MPa) với đường dốc thẳng trong 0,2 phút (12 giây);

- ở bước 2, áp suất khí CO₂ giãn nở được giữ ở 100 bar (10 MPa) trong 10 phút để cho phép chất tạo bọt hòa tan hoàn toàn.

- ở bước 3 CO₂ được trao đổi với khí khác (134a);

- ở bước 4, áp suất khí 134a giãn nở được duy trì ở 100 bar (10 MPa) trong 2 phút;

Ở cuối bước 4, áp suất được giải phóng ngay lập tức (với tốc độ tối đa 1000 bar/giây (100 MPa/giây)) để tạo bọt.

Ngay trước khi giải phóng áp suất, ở cuối bước 2, kết cấu nồng độ của hai khí được thể hiện trên Fig. 10A.

Từ kết cấu nồng độ này, khi giải phóng áp suất, sự tạo bọt chỉ được tìm thấy ở lớp trung tâm.

Hình ảnh kính hiển vi điện tử quét của bọt thu được được thể hiện trên Fig. 10B. Đặc biệt, cần lưu ý rằng làm thế nào để tồn tại lớp bên ngoài khoảng 50 micromet, không tạo bọt, và sau đó là lõi bên trong được tạo bọt. Hình thái này không thể có được ngoại trừ bằng cách thay đổi các điều kiện bão hòa.

Ví dụ 10 - ví dụ sáng chế

Mẫu tương tự của PS, về thành phần, hình dạng và vị trí của màng chắn, được mô tả trong ví dụ 1, được phủ trên một trong hai bề mặt đế (bề mặt Σ của Fig. 2A), bằng màng polyme poly (rượu vinyl), PVA, dày 100 micromet. Polyme này có độ khuếch tán cacbon đioxit thấp hơn khoảng hai bậc độ lớn so với polystyrene được đề

cập và có thể được sử dụng hiệu quả để thu được kết cấu nồng độ không đối xứng đối với mặt phẳng, song song với mặt phẳng đế, của đường tâm của mẫu hình trụ. Mẫu này được đặt trong lò phản ứng của hệ thống tạo bột theo lô được minh họa trên Fig. 1 và mô tả ở trên, ở nhiệt độ phòng. Sau đó, lò phản ứng được đóng lại và đưa đến nhiệt độ 100°C.

Sau đó, hệ thống được trải qua bước hòa tan khí CO₂ giãn nở bằng cách sử dụng biên dạng áp suất được mô tả trong bảng 10.

Bảng 10.

	Áp suất ban đầu ((bar)(MPa))	Áp suất cuối cùng ((bar)(MPa))	Khoảng thời gian (phút)
Bước 1	0	130 (13) (CO ₂)	0,2
Bước 2	130 (13) (CO ₂)	130 (13) (CO ₂)	600
Bước 3	130 (13) (CO ₂)	80 (8) (CO ₂)	10
Bước 4	80 (8) (CO ₂)	130 (13) (CO ₂)	10

Như thể hiện trong bảng 10, biên dạng áp suất bao gồm bốn giai đoạn:

- ở bước 1, áp suất của khí CO₂ giãn nở được đưa từ áp suất khí quyển lên 130 bar (13 MPa) với đường dốc thẳng trong 0,2 phút (12 giây);
- ở bước 2, áp suất khí CO₂ giãn nở được giữ ở 130 bar (13 MPa) trong 10 giờ (600 phút) để cho phép chất tạo bột hòa tan hoàn toàn.
- ở bước 3, áp suất của khí CO₂ giãn nở được giảm xuống 80 bar (8 MPa) với đường dốc thẳng trong 10 phút;
- ở bước 4, áp suất của khí CO₂ giãn nở được tăng lên 130 bar (13 MPa) với đường dốc thẳng trong 10 phút;

Ở cuối bước 4, áp suất được giải phóng ngay lập tức (với tốc độ tối đa 1000 bar/giây (100 MPa/giây)) để tạo bột.

Ngay trước khi giải phóng áp suất, ở cuối bước 2, kết cấu nồng độ của hai khí được thể hiện trên Fig. 11A.

Từ kết cấu nồng độ này, khi giải phóng áp suất, khả năng tạo bọt khác nhau của các khu vực khác nhau đã được tìm thấy.

Các khu vực có nồng độ chất tạo bọt cao được tạo bọt nhiều hơn với hình thái và mật độ tùy thuộc vào điều kiện tạo bọt, trong khi khu vực có nồng độ chất tạo bọt thấp được tạo bọt ít hơn.

Đặc biệt, Fig. 11B thể hiện hình ảnh kính hiển vi điện tử quét của phần bọt được tạo ra, với cấu trúc bốn lớp không đối xứng rõ ràng đối với tâm của mẫu (được chỉ ra trong hình ảnh trên Fig. 11C là "đường tâm của mẫu"). Để định hướng cho mắt, sơ đồ đã được đưa vào thể hiện xu hướng định tính của kích thước lỗ chân lông tại các khu vực khác nhau của ảnh hiển vi SEM. Các đường chấm dọc phác thảo các khu vực khác nhau.

Ví dụ 11 - ví dụ sáng chế

Mẫu polycaprolactone, PCL, polyester tương hợp sinh học được sử dụng trong lĩnh vực kỹ thuật mô, được đưa vào vật chứa kim loại có lỗ rỗng có hình dạng của phần đầu trên của xương đùi, được minh họa trên Fig. 12A, để hạn chế và tạo hình dạng vật liệu được tạo bọt, và vật chứa được đặt trong lò phản ứng của thiết bị tạo bọt theo lô được minh họa trên Fig. 1 và được mô tả trước đó ở nhiệt độ phòng. Sau đó, lò phản ứng được đóng lại và đưa đến nhiệt độ 80°C trong 5 phút và sau đó đến 60°C.

Sau đó, hệ thống được trải qua giai đoạn hòa tan khí CO₂ giãn nở và N₂ bằng cách sử dụng biên dạng áp suất được mô tả trên bảng 11.

Bảng 11.

	Áp suất ban đầu ((bar)(MPa))	Áp suất cuối cùng ((bar)(MPa))	Khoảng thời gian (phút)
Bước 1	0	100 (CO ₂)	0,2
Bước 2	100 (10) (CO ₂)	100 (10) (CO ₂)	600
Bước	100 (10) (CO ₂)	100 (10) (CO ₂)	0,2

3			
Bước	100 (10) (CO ₂)	100 (10) (CO ₂)	3
4			

Như thể hiện trong bảng 8, biên dạng áp suất bao gồm bốn giai đoạn:

- ở bước 1, áp suất của khí CO₂ giãn nở được đưa từ áp suất khí quyển lên 100 bar (10 MPa) với đường dốc thẳng trong 0,2 phút (12 giây);
- ở bước 2, áp suất khí CO₂ giãn nở được giữ ở 100 bar (10 MPa) trong 10 phút để cho phép chất tạo bọt hòa tan hoàn toàn.
- ở bước 3, CO₂ được trao đổi với N₂
- ở bước 4, áp suất khí N₂ giãn nở được duy trì ở 100 bar (10 MPa) trong 3 phút;

Trong suốt bước 4, nhiệt độ được đưa đến 40°C và tại cuối bước 4, áp suất được giải phóng ngay lập tức (với tốc độ tối đa 1000 bar/giây (100 MPa/giây)) để tạo bọt.

Ngay trước khi giải phóng áp suất, ở cuối bước 4, kết cấu nồng độ của hai khí là tương tự như được thể hiện trên Fig. 9A.

Từ kết cấu nồng độ này, với sự giải phóng áp suất, đã tạo ra sự tạo bọt kép, cả về mật độ và hình thái.

Hình ảnh kính hiển vi điện tử quét của bọt thu được được thể hiện trên Fig. 12B và 12C. Fig. 12B minh họa mặt cắt dọc, trong khi Fig. 12C minh họa mặt cắt ngang. Sự tương đồng với cấu trúc xương của xương đùi, được minh họa trên Fig. 12D, là đáng ngạc nhiên. Đặc biệt, đường chấm thẳng của Fig. 12D chỉ ra khu vực của cấu trúc xương đùi thực tế, rất giống với cấu trúc được thể hiện trên Fig. 12B của mẫu được tạo bọt, trong khi đường tròn của Fig. 12D chỉ ra khu vực của cấu trúc xương đùi thực tế là rất giống như thể hiện trên Fig. 12C của mẫu được tạo bọt. Lưu ý hướng và hình dạng lỗ kéo dài trên Fig. 12C, giống như trong xương đùi thực tế, thu được trong quá trình đổ đầy khuôn (các lỗ chảy theo đường chảy của polyme trong giai đoạn tạo bọt).

Với quy trình theo sáng chế, do đó có thể tạo ra các bộ phận giả bằng xương nhân tạo một cách dễ dàng và với chi phí thấp. Nói chung, bằng cách thiết kế thích hợp khuôn, mức độ đổ đầy polyme, các bước hòa tan và động học chất lưu của quá trình đổ

đầy khuôn của polyme trong quá trình tạo bọt, có thể tạo ra các cấu trúc lỗ rỗng đa gradient với hình thái ô mong muốn, mật độ và định hướng, tối ưu hóa các đặc tính định hướng về cấu trúc và chức năng của vật liệu được tạo bọt.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình điều chế các vật liệu polyme được tạo bọt phân lớp bằng cách sử dụng một hoặc nhiều chất tạo bọt, trong đó quy trình này bao gồm các bước sau:
 - cung cấp vật liệu polyme có thể tạo bọt;
 - hòa tan một hoặc nhiều chất tạo bọt đã nêu trong vật liệu polyme có thể tạo bọt dưới áp suất và ở nhiệt độ lớn hơn 20°C ; và
 - giải phóng áp suất ngay lập tức;
 - khác biệt ở chỗ bước hòa tan được thực hiện với biên dạng áp suất của một hoặc nhiều chất tạo bọt nói trên mà có thể thay đổi theo thời gian.
2. Quy trình theo điểm 1, khác biệt ở chỗ biên dạng áp suất đã nêu thay đổi theo thời gian theo chu kỳ hoặc không theo chu kỳ.
3. Quy trình theo điểm 2, khác biệt ở chỗ biên dạng áp suất đã nêu thay đổi theo thời gian theo chu kỳ với dạng sóng được chọn từ nhóm bao gồm loại hình sin, hình tam giác, hình vuông hoặc răng cưa, hoặc các kết hợp của chúng.
4. Quy trình theo điểm 2, khác biệt ở chỗ biên dạng áp suất này thay đổi theo thời gian không theo chu kỳ theo đường thẳng, mặt cắt, đường cong, parabol, hàm mũ, biên dạng xung hoặc các kết hợp của chúng.
5. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, khác biệt ở chỗ biên dạng áp suất này thay đổi từ áp suất tối thiểu bằng áp suất khí quyển đến tối đa là 300 bar (30 MPa), tốt hơn là từ áp suất khí quyển đến 250 bar (25 MPa) và có lợi hơn là từ áp suất khí quyển đến 200 bar (20 MPa).
6. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, khác biệt ở chỗ biên dạng áp suất này bao gồm ít nhất một bước với biên dạng áp suất tăng theo thời gian và ít nhất một bước với biên dạng áp suất giảm theo thời gian.
7. Quy trình theo điểm 6, khác biệt ở chỗ biên dạng áp suất này bao gồm ít nhất một bước với biên dạng áp suất không đổi theo thời gian.
8. Quy trình theo điểm 1, khác biệt ở chỗ một chất tạo bọt được sử dụng.
9. Quy trình theo điểm 1, khác biệt ở chỗ hỗn hợp của hai hoặc nhiều hơn hai chất tạo bọt được sử dụng.

10. Quy trình theo điểm 9, khác biệt ở chỗ nồng độ của các chất tạo bọt đã nêu trong hỗn hợp này thay đổi theo thời gian.

11. Quy trình theo điểm 1, khác biệt ở chỗ vật liệu polyme nêu trên được chọn từ nhóm bao gồm các vật liệu polyme nhiệt dẻo và nhiệt rắn, trong đó các vật liệu polyme nhiệt dẻo nêu trên tốt hơn là được chọn từ nhóm bao gồm các polyolefin, polyuretan, polyeste và polyamit và trong đó các vật liệu polyme nhiệt rắn nêu trên tốt hơn là được chọn từ nhóm bao gồm các polyuretan, nhựa epoxy, nhựa melamin, polyphenol, và polyimit.

12. Vật liệu polyme được tạo bọt thu được bằng quy trình theo điểm từ 1, trong đó vật liệu polyme được tạo bọt này có cấu trúc nhiều lớp và thành phần đồng nhất và không đổi trong tất cả các điểm của nó, mà cấu trúc nhiều lớp này bao gồm ít nhất hai lớp, mà mỗi lớp trong số ít nhất hai lớp này có hình thái và/hoặc mật độ cụ thể và khác nhau, khác biệt ở chỗ có sự thay đổi dần dần về mật độ và/hoặc hình thái tại mặt phân cách giữa ít nhất hai lớp nêu trên có mặt trong vật liệu được tạo bọt.

13. Vật liệu polyme được tạo bọt theo điểm 12, khác biệt ở chỗ vật liệu polyme được tạo bọt nêu trên bao gồm các hạt được tạo bọt trước nhiều lớp hoặc các tấm được tạo bọt nhiều lớp.

14. Vật liệu polyme được tạo bọt theo điểm 13, khác biệt ở chỗ các hạt tạo bọt trước nhiều lớp nêu trên bao gồm ít nhất một lớp không được tạo bọt và ít nhất một lớp được tạo bọt trước, trong đó lớp không được tạo bọt này nằm ở vị trí bên ngoài theo hướng tỏa tròn so với lớp được tạo bọt trước.

15. Vật liệu polyme được tạo bọt theo điểm 13, khác biệt ở chỗ các tấm được tạo bọt nhiều lớp này bao gồm (i) ít nhất một lớp có mật độ thấp hơn và hình thái mịn hơn và ít nhất một lớp có mật độ lớn hơn và hình thái thô hơn, hoặc (ii) ít nhất một lớp có mật độ thấp hơn và hình thái thô hơn và ít nhất một lớp có mật độ lớn hơn và hình thái mịn hơn, hoặc (iii) ít nhất một lớp có mật độ thấp hơn và ít nhất một lớp có mật độ lớn hơn, có hình thái đồng nhất, hoặc (iv) ít nhất một lớp có hình thái thô hơn và ít nhất một lớp có hình thái mịn hơn, có mật độ đồng đều.

16. Vật liệu polyme được tạo bọt theo điểm 12, khác biệt ở chỗ là cấu trúc nhiều lớp nêu trên bao gồm ít nhất ba lớp.

17. Vật liệu polyme được tạo bọt theo điểm 12, khác biệt ở chỗ là cấu trúc nhiều lớp nêu trên bao gồm từ ba đến năm lớp.
18. Sản phẩm được sản xuất được làm toàn bộ hoặc một phần bằng vật liệu polyme được tạo bọt có cấu trúc nhiều lớp và thành phần đồng nhất và không đổi trong tất cả các điểm của nó như đã nêu trong điểm 12.
19. Sản phẩm được sản xuất theo điểm 18, trong đó cấu trúc nhiều lớp đã nêu bao gồm hình thái đa gradient.
20. Sản phẩm được sản xuất theo điểm 18, trong đó cấu trúc nhiều lớp đã nêu bao gồm hình thái không đẳng trương.
21. Sản phẩm được sản xuất theo điểm 18, trong đó sản phẩm được sản xuất đã nêu được chọn từ nhóm gồm các hệ thống bảo vệ (bảo vệ ống chân, nẹp lưng, miếng đệm vai và khuỷu tay, miếng đệm đầu gối, vỏ và miếng đệm, áo chống đạn), mũ bảo hiểm, bộ phận giả chỉnh hình, bộ phận giả nha khoa, bộ phận giả biểu bì, khung kỹ thuật mô, tấm và hệ thống cách âm và hấp thụ, hệ thống và tấm cách nhiệt, đế và các bộ phận cho giày thể thao, tấm cửa cho ô tô, thiết bị thể thao, đồ nội thất, đóng gói, hệ thống và màng lọc, bọt xốp thay thế cho vật liệu gỗ và kim loại có lỗ rỗng, bọt xốp dùng cho bộ khuếch tán và máy sục khí, hệ thống y sinh, miếng đệm và miếng dán để phân phối thuốc được kiểm soát, hệ thống phản ứng cơ học tiến bộ, hệ thống phản ứng chức năng tiến bộ, hệ thống che chắn điện từ, hệ thống xúc tác, bọt xốp dùng cho hàng không và hàng không vũ trụ, bọt xốp cho quang điện tử, hệ thống tuyển nổi, khung và giàn máy, và khung kính.
22. Sản phẩm được sản xuất theo điểm 18, trong đó sản phẩm được sản xuất này được chọn từ nhóm bao gồm các bộ phận giả chỉnh hình.
23. Sản phẩm được sản xuất theo điểm 22, trong đó bộ phận giả chỉnh hình được chọn từ nhóm bao gồm các bộ phận giả bên trong chỉnh hình của các chi dưới (bàn chân, mắt cá chân, đầu gối, xương đùi, hông), của các chi trên (bàn tay, cổ tay, khuỷu tay, xương đùi, vai), và của cột sống.

Fig. 1A

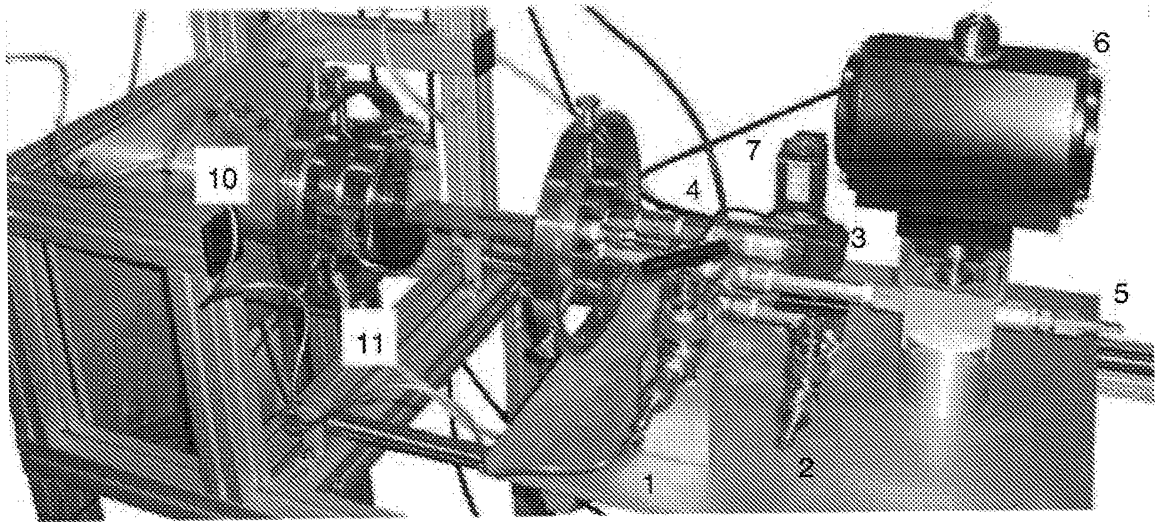


Fig. 1B

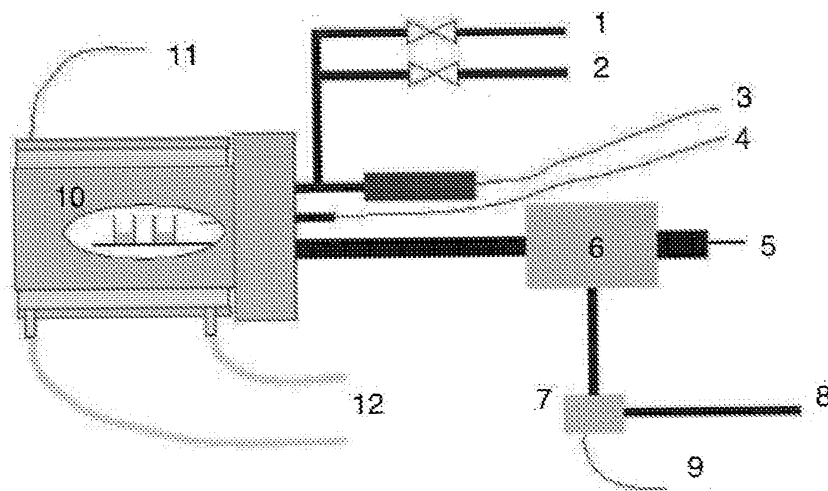


Fig. 2A

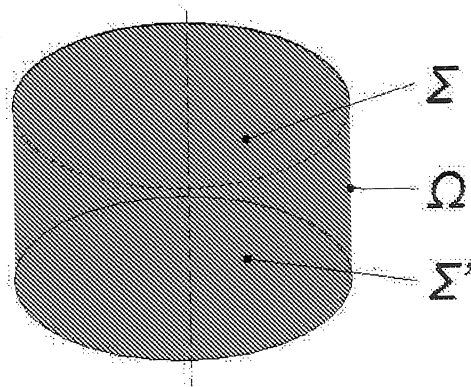


Fig. 2B

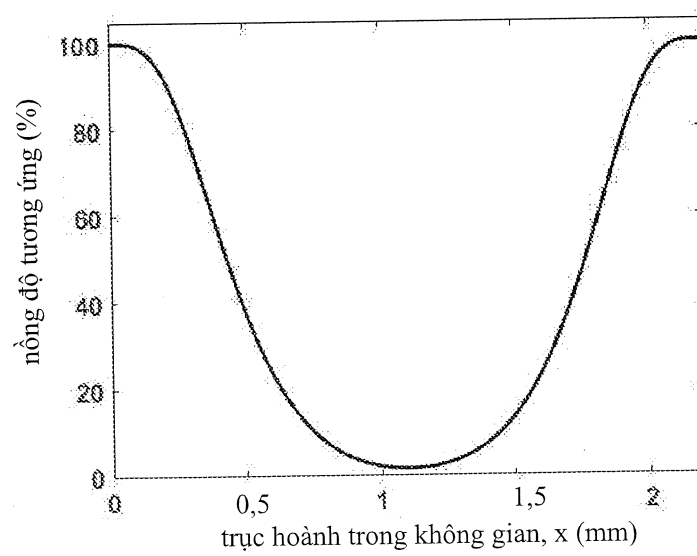


Fig. 2C

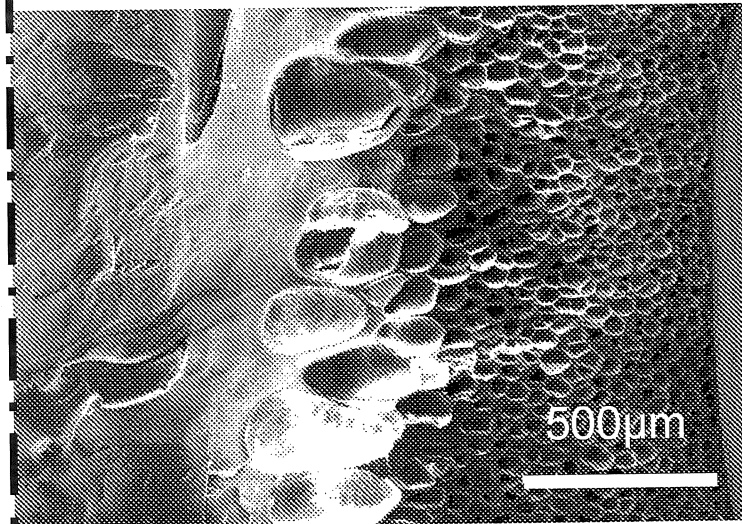


Fig. 3A

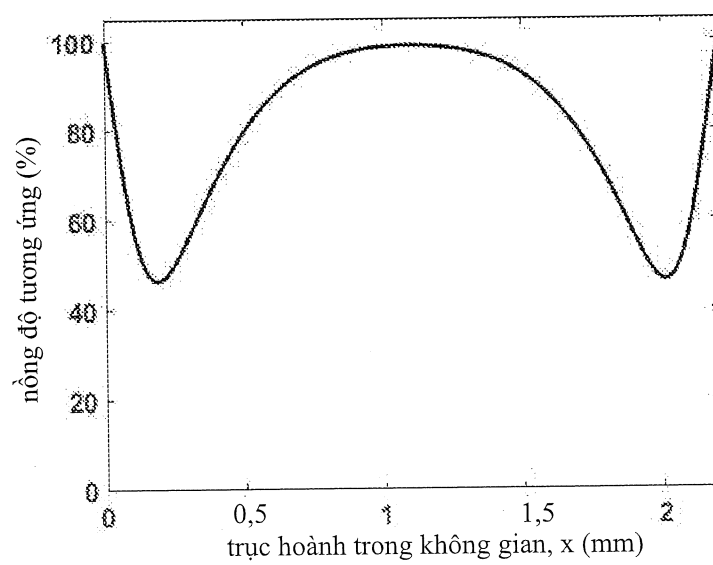


Fig. 3B

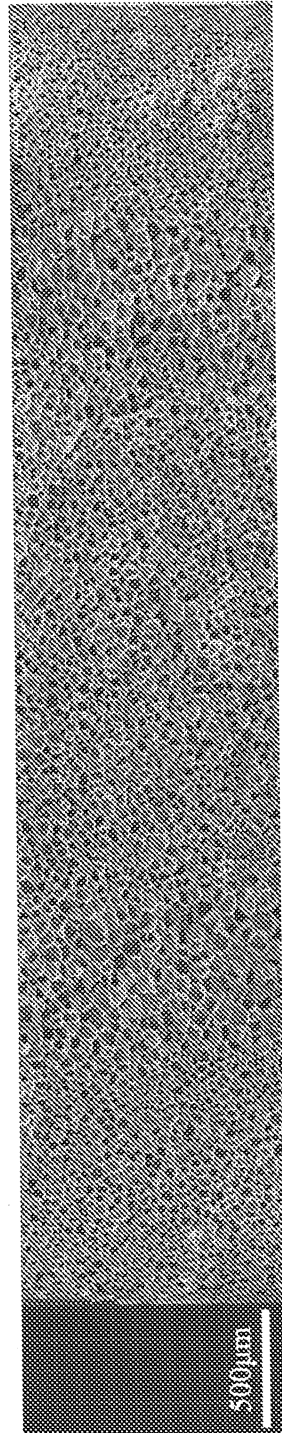


Fig. 3C

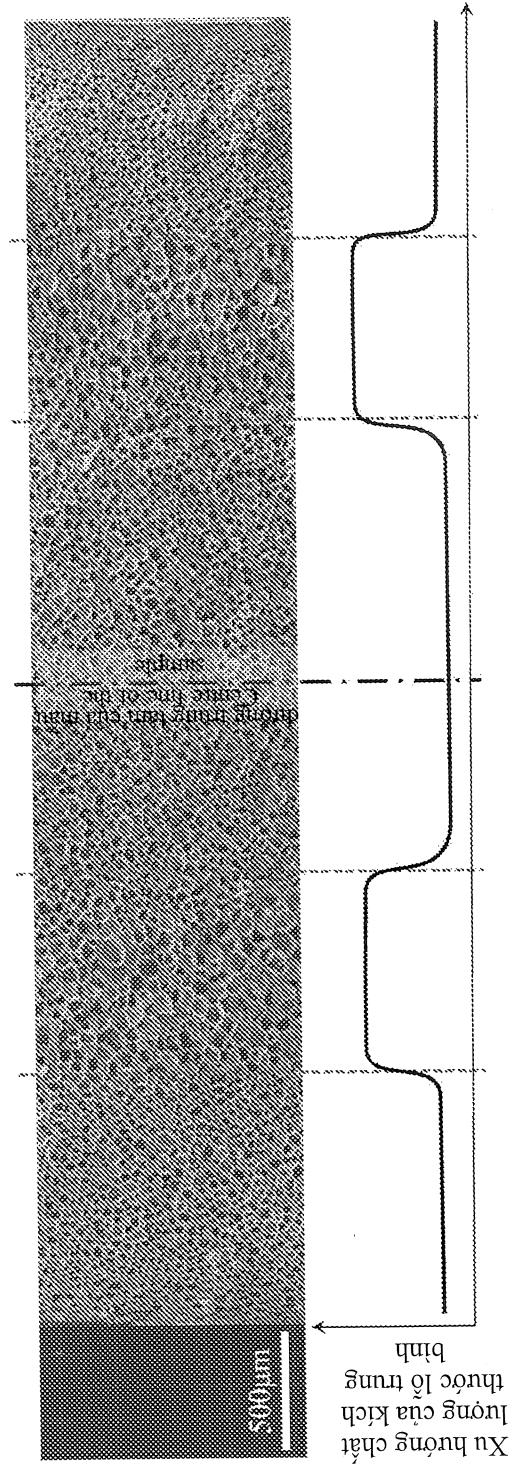


Fig. 4A

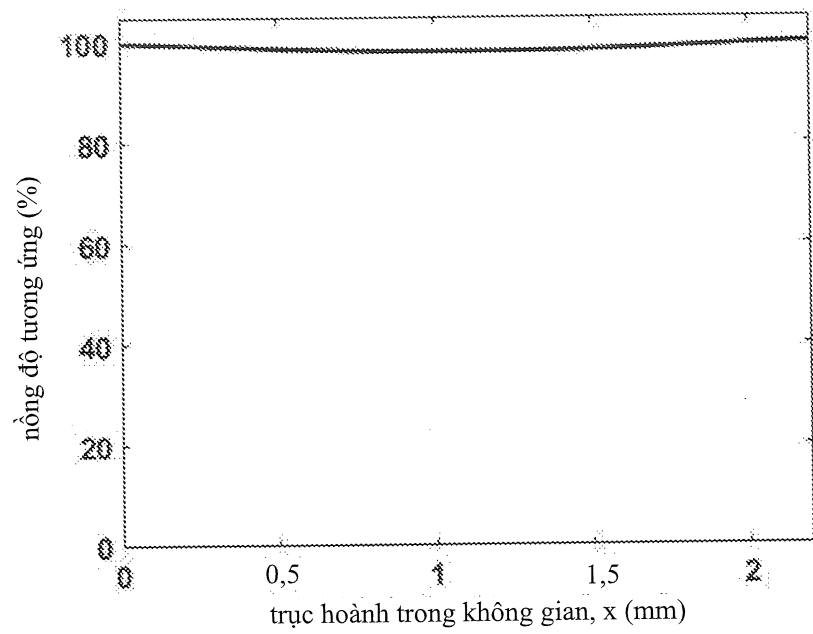


Fig. 4B

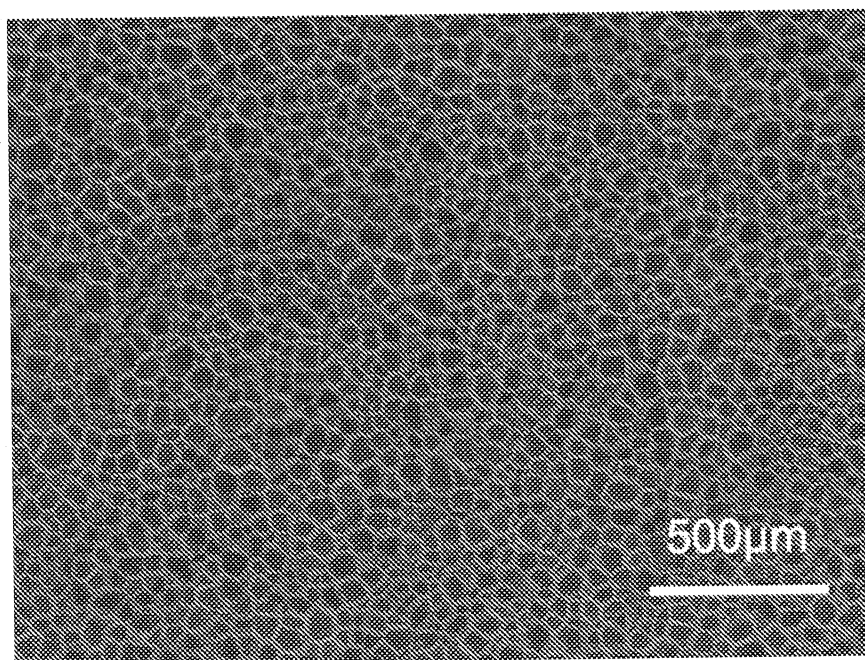


Fig. 5A

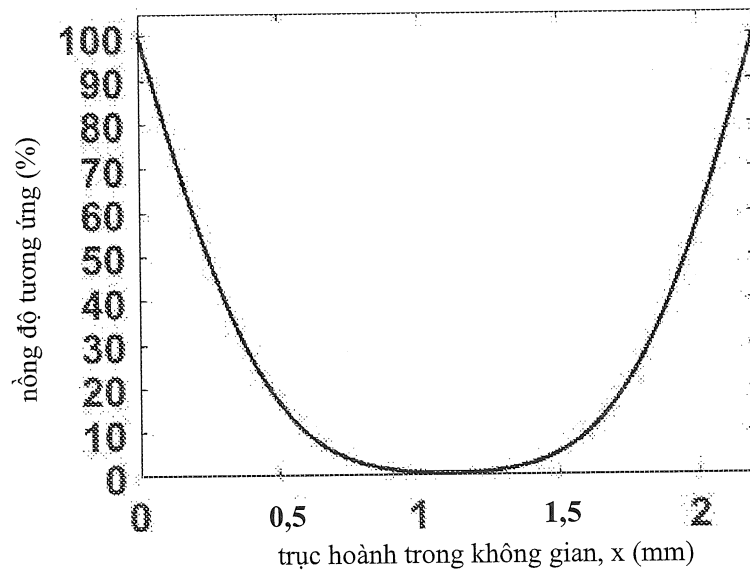


Fig. 5B

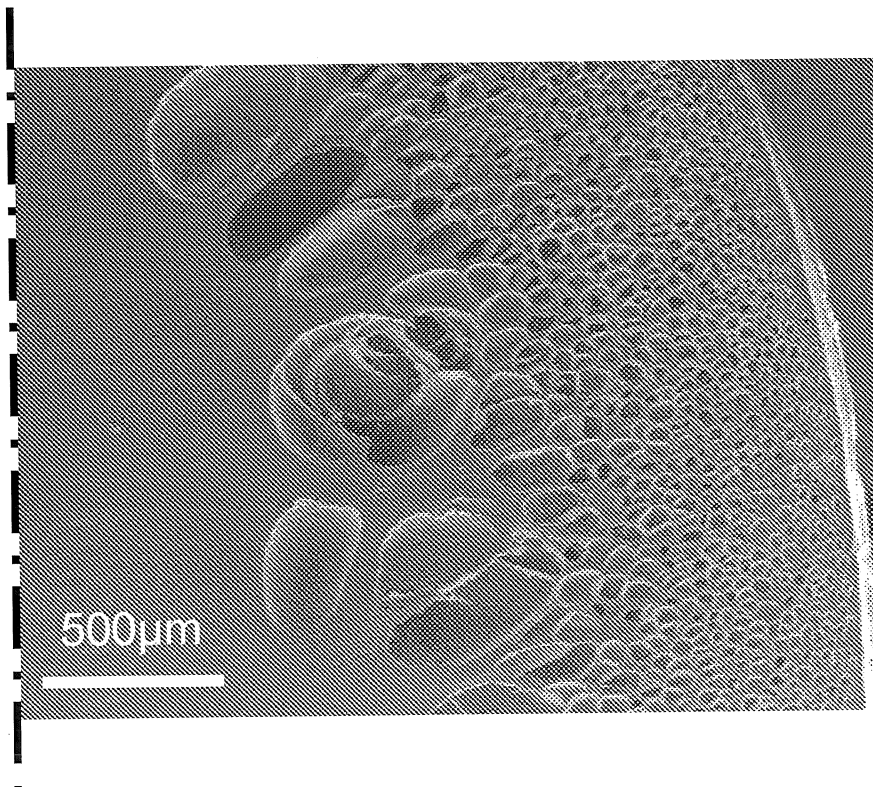


Fig. 6A

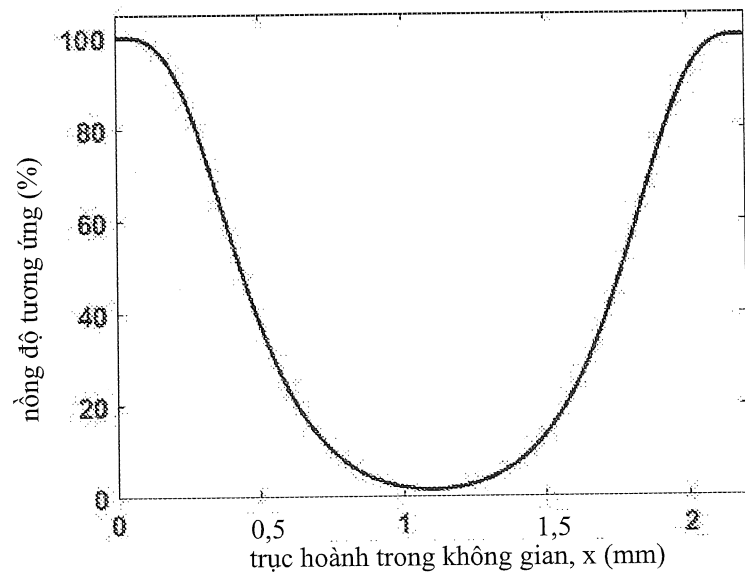


Fig. 6B

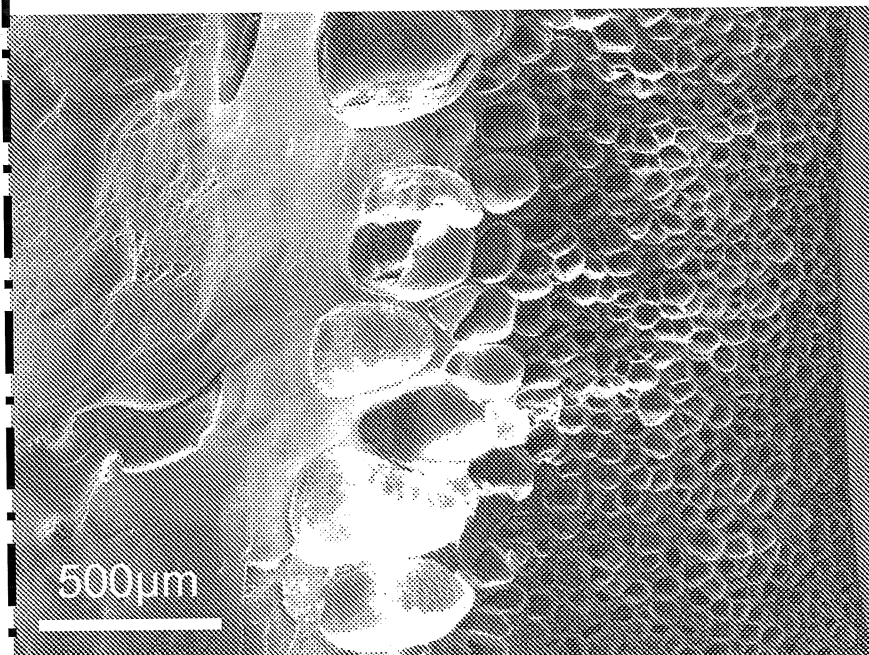


Fig. 7A

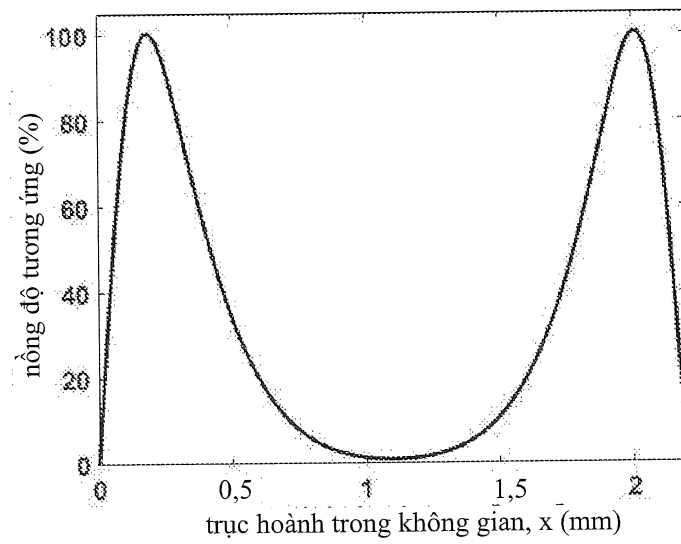


Fig. 7B

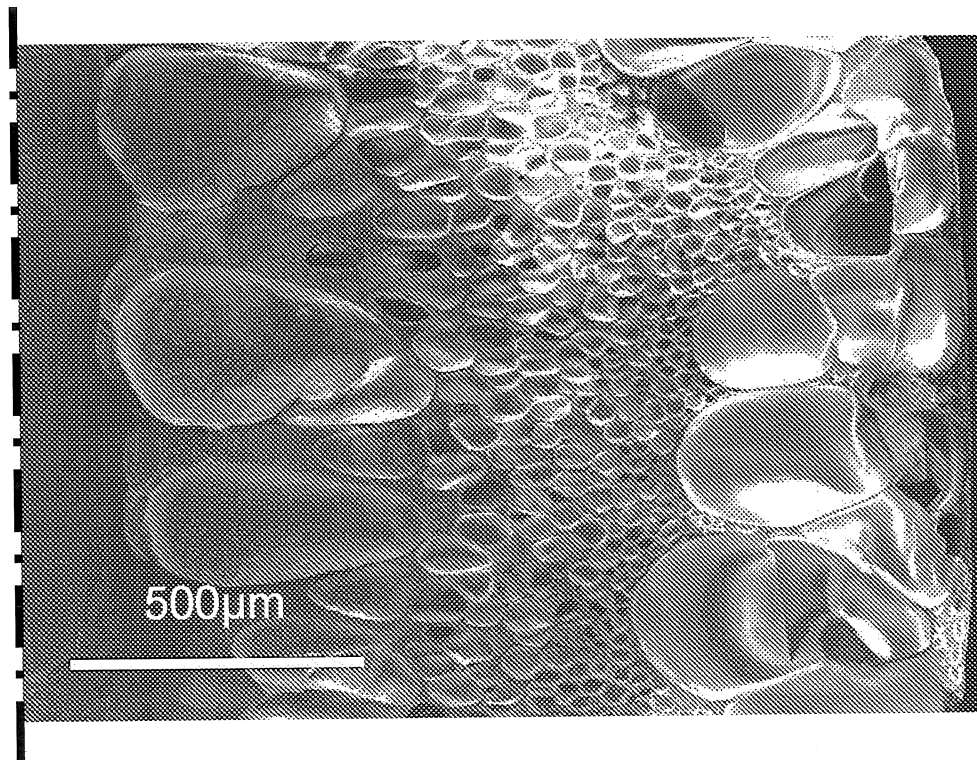


Fig. 8

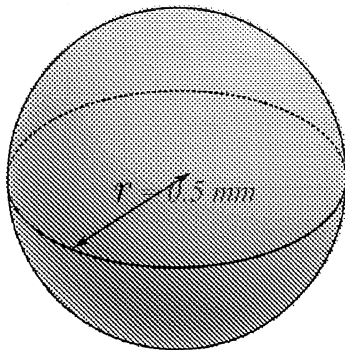


Fig. 8A

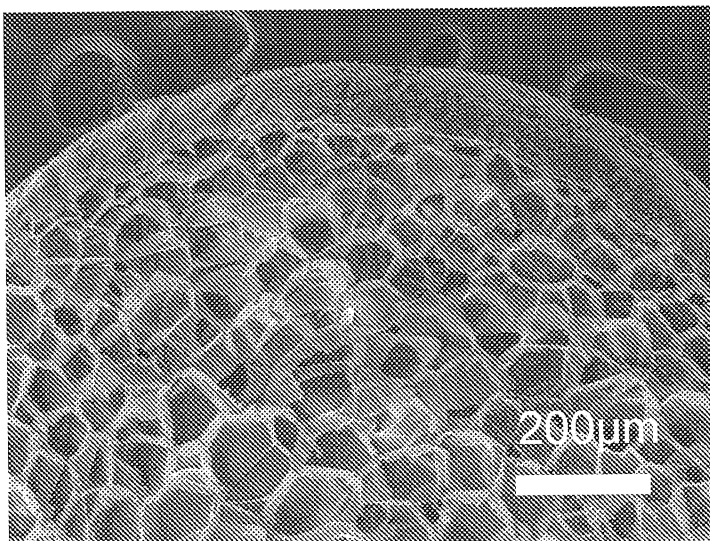
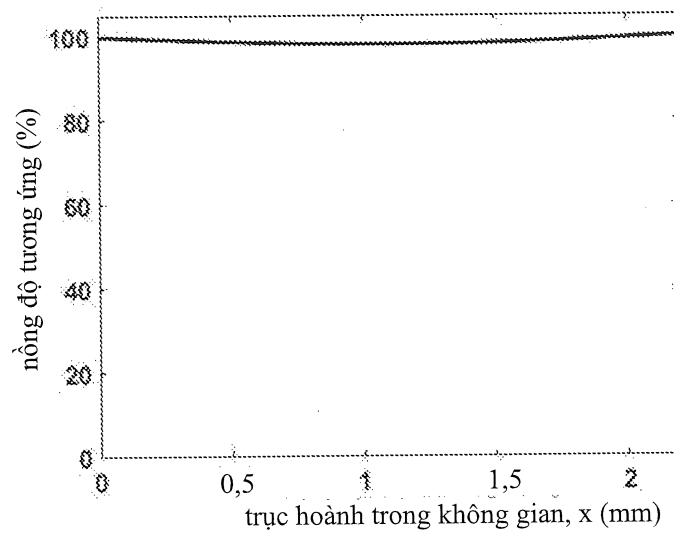


Fig. 8B

Fig. 9A

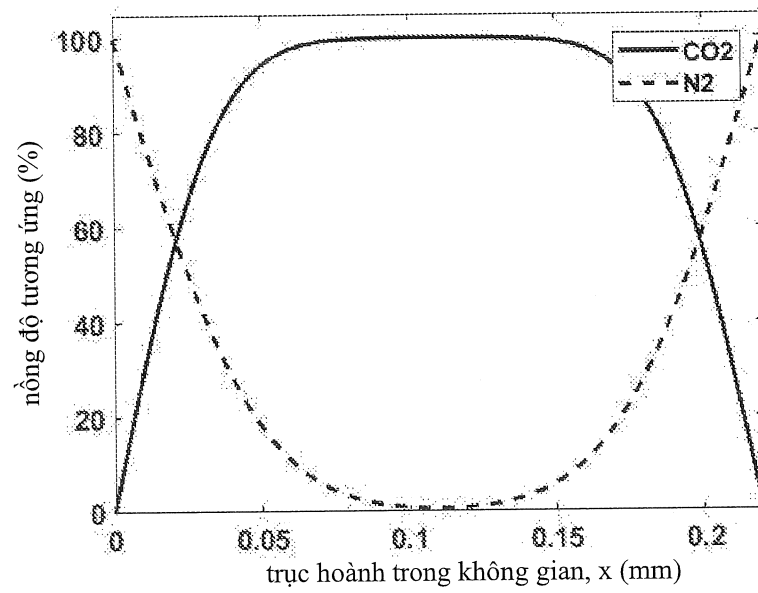


Fig. 9B

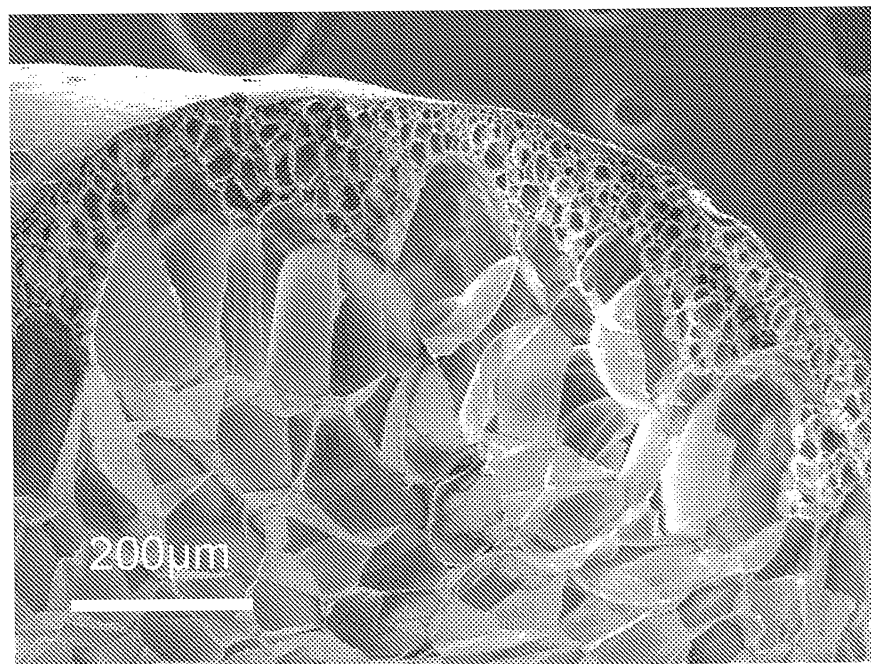


Fig. 10A

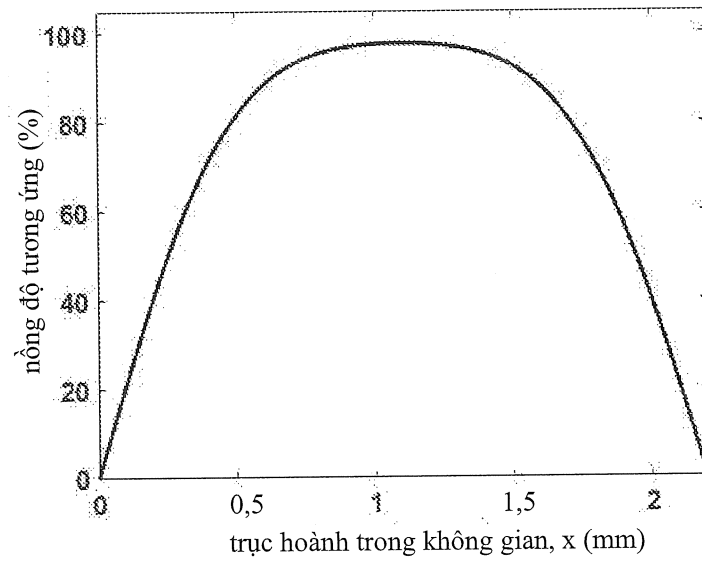


Fig. 10B

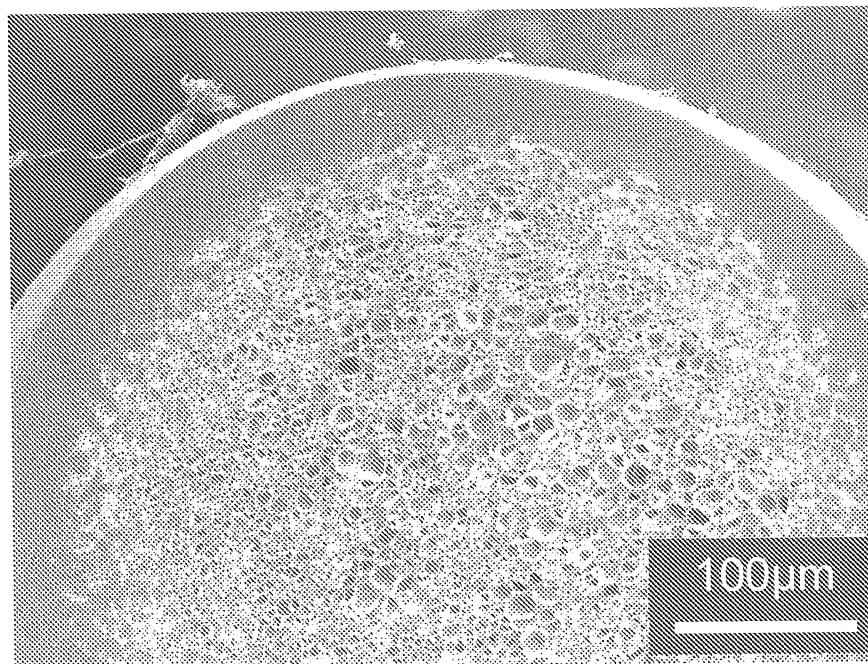


Fig. 11A

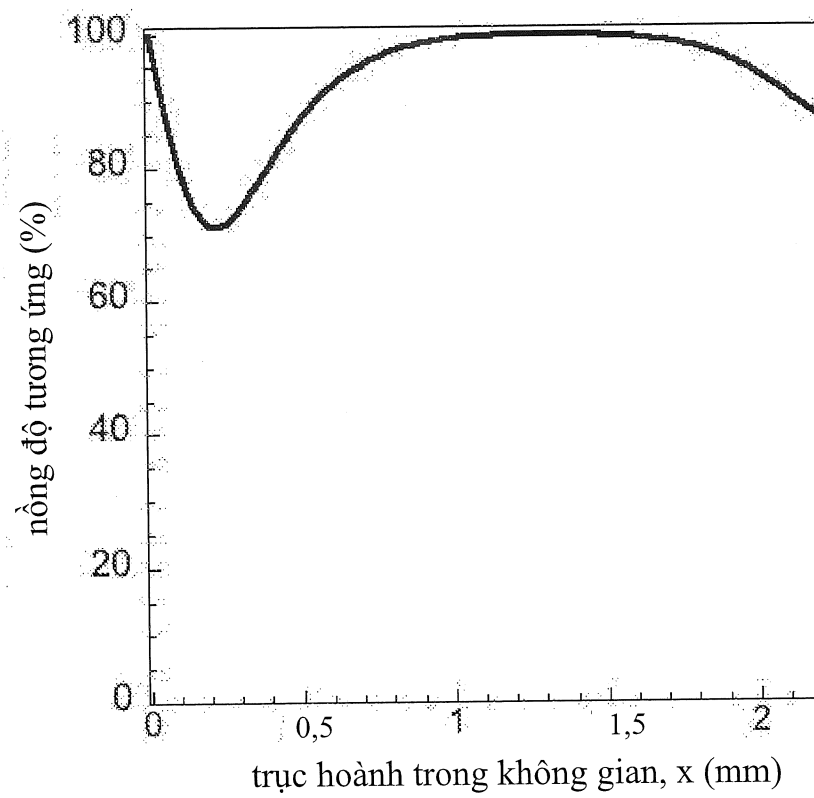


Fig. 11B

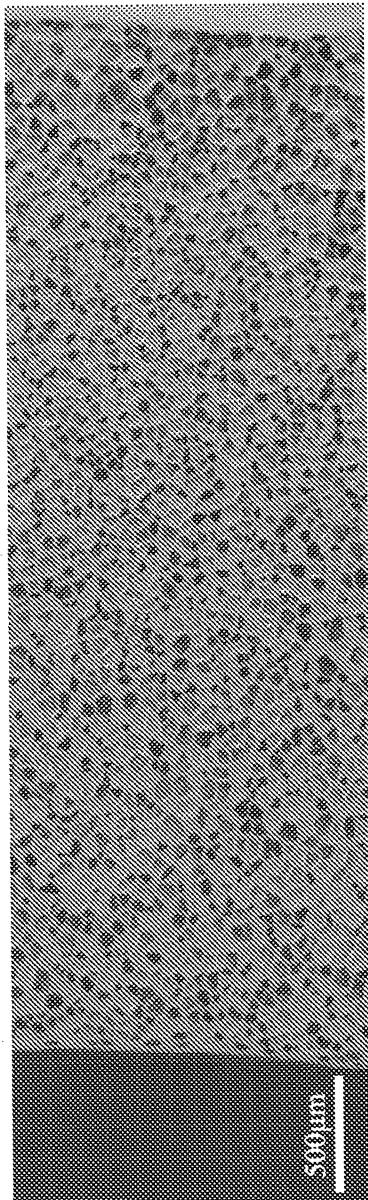


Fig. 11C

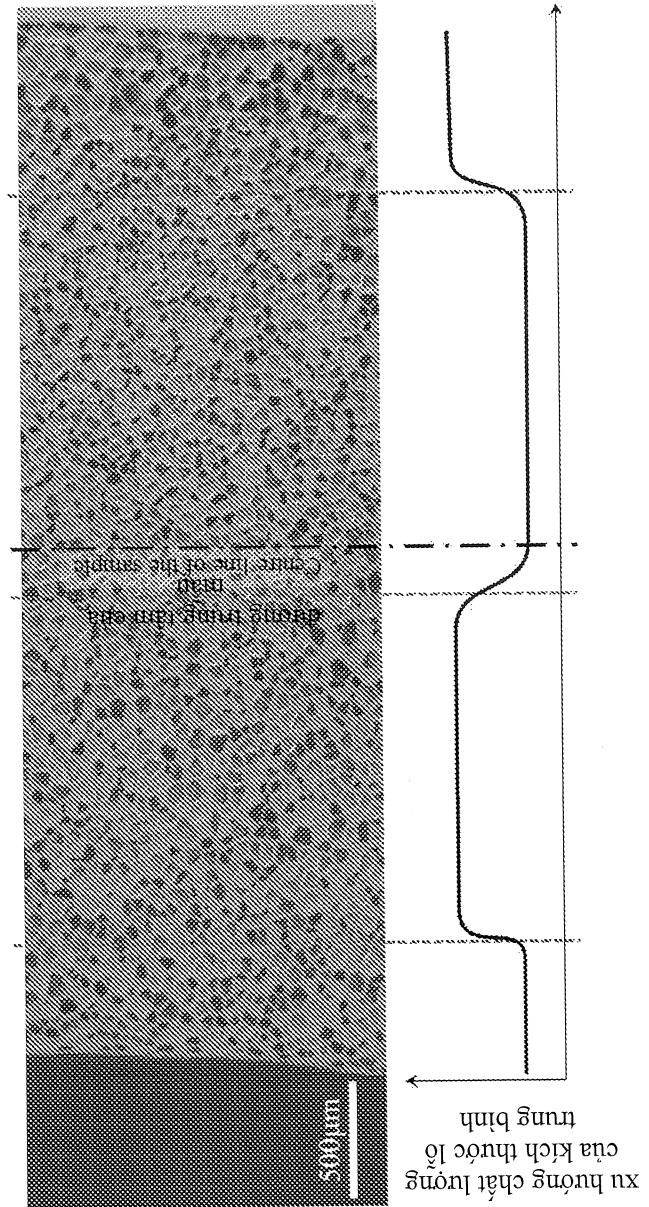


Fig. 12A

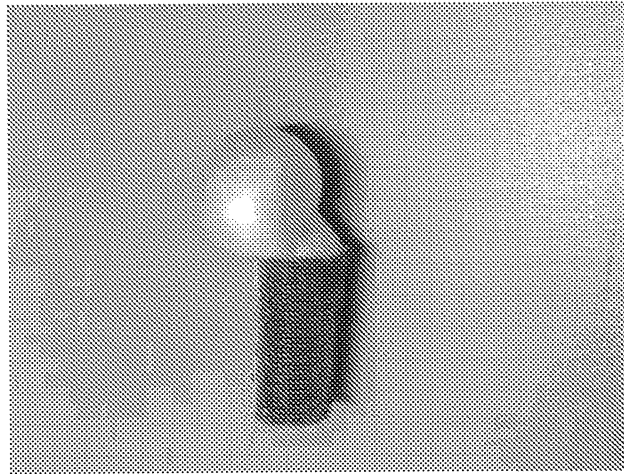


Fig. 12B

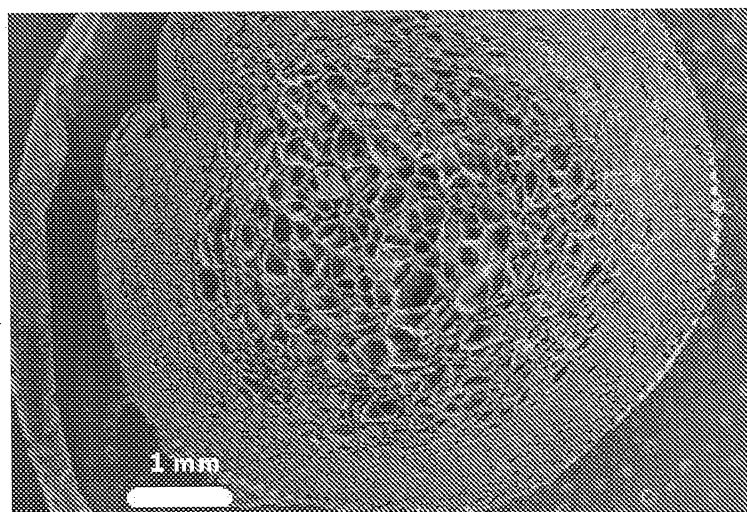


Fig. 12C

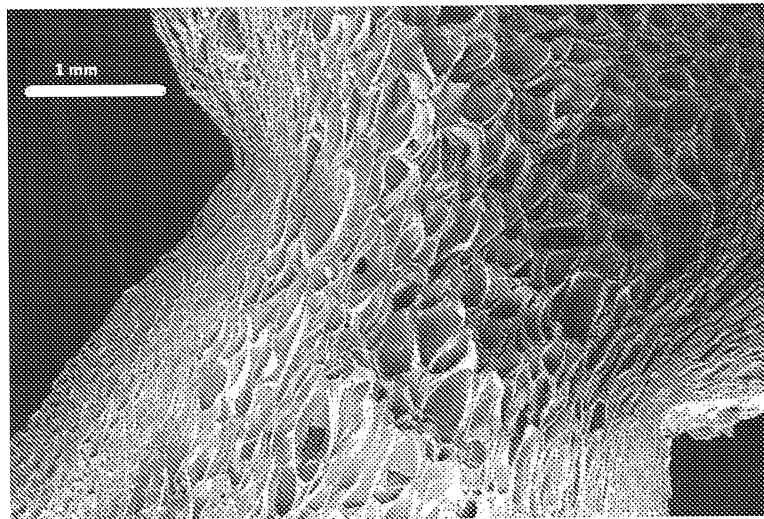


Fig. 12D

