



(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)



1-0049348

(51)^{2020.01} C08G 81/00; C08G 69/40; C08J 9/00;
C08G 69/48; C08G 65/48; C08G 69/44

(13) B

(21) 1-2021-05864

(22) 16/03/2020

(86) PCT/FR2020/050545 16/03/2020

(87) WO2020/188210 24/09/2020

(30) 1902695 15/03/2019 FR

(45) 25/07/2025 448

(43) 27/12/2021 405A

(73) ARKEMA FRANCE (FR)

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

(72) COCQUET, Clio (FR); PINEAU, Quentin (FR).

(74) Công ty Luật TNHH T&G (TGVN)

(54) COPOLYME KHỐI CỨNG VÀ MỀM PHÂN NHÁNH, BỘT XÓP CỦA
COPOLYME, QUY TRÌNH SẢN XUẤT COPOLYME, QUY TRÌNH SẢN XUẤT
BỘT XÓP, VÀ VẬT PHẨM BAO GỒM BỘT XÓP

(21) 1-2021-05864

(57) Sáng chế đề cập đến copolyme phân nhánh chứa các khối cứng và các khối mềm, trong đó sự phân nhánh được tạo thành bởi các khối cứng liên kết gốc polyol của copolyme,

polyol này là polyol bao gồm ít nhất ba nhóm hydroxyl,

copolyme này có khối lượng mol trung bình khối M_w lớn hơn hoặc bằng 80000 g/mol, và trong đó tỷ lệ của khối lượng mol trung bình khối M_w của copolyme và khối lượng mol trung bình số M_n của copolyme là lớn hơn hoặc bằng 2,2.

Sáng chế cũng đề cập đến quy trình sản xuất copolyme này và cũng đến bột xốp của copolyme này, đến quy trình sản xuất bột xốp này và các vật phẩm được tạo thành từ bột xốp này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến copolyme chứa các khối cứng và các khối mềm và cả đến bột xốp được tạo ra từ copolyme này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Nhiều loại bột xốp polyme khác nhau được sử dụng đáng kể trong lĩnh vực thiết bị thể thao, như đế hoặc các thành phần đế, găng tay, vợt hoặc bóng gôn, các vật dụng bảo vệ cá nhân đặc biệt để luyện tập thể thao (áo khoác, các bộ phận bên trong mũ bảo hiểm, v.v.).

Các ứng dụng như vậy yêu cầu một tập hợp các đặc tính vật lý cụ thể mà đảm bảo khả năng bật lại, biến dạng dư khi nén thấp và khả năng chịu được các va đập lặp lại mà không trở nên biến dạng và trở về hình dạng ban đầu.

Tài liệu CN 107325280 mô tả các chất đàn hồi polyete/polyamit thu được bằng cách copolyme hóa polyamit, polyete và chất phân nhánh và có thể được sử dụng để bào chế bột xốp.

Tài liệu WO 2018/087501 mô tả các chế phẩm bao gồm copolyme chứa các khối mềm và các khối cứng và polyol có độ chức lớn hơn hai và việc sử dụng chúng trong quy trình ép đùn, cụ thể là để sản xuất các màng thoáng khí không thấm nước.

Có nhu cầu tạo ra các polyme cho phép tạo thành các bột xốp có một hoặc nhiều đặc tính có lợi trong số: tỷ trọng thấp; biến dạng dư khi nén thấp; độ bền mỏi khi nén cao; và đặc tính biến dạng đàn hồi tốt.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Thứ nhất, sáng chế đề cập đến copolyme phân nhánh chứa các khối cứng và các khối mềm, trong đó sự phân nhánh được tạo thành bởi các khối cứng liên kết gốc polyol của copolyme,

polyol này là polyol bao gồm ít nhất ba nhóm hydroxyl,

copolyme này có khối lượng mol trung bình khối M_w lớn hơn hoặc bằng 80000 g/mol, và trong đó tỷ lệ của khối lượng mol trung bình khối M_w của copolyme và khối lượng mol trung bình số M_n của copolyme là lớn hơn hoặc bằng 2,2.

Theo các phương án nhất định, copolyme có khối lượng mol trung bình khối Mw nằm trong khoảng từ 80000 đến 300000 g/mol, tốt hơn là từ 85000 đến 200000 g/mol, ưu tiên hơn là từ 90000 đến 175000 g/mol.

Theo các phương án nhất định, tỷ lệ của khối lượng mol trung bình khối Mw của copolyme và khối lượng mol trung bình số Mn của copolyme là lớn hơn hoặc bằng 2,4.

Theo các phương án nhất định, tỷ lệ của khối lượng mol trung bình z Mz của copolyme và khối lượng mol trung bình khối Mw của copolyme là lớn hơn hoặc bằng 1,8, tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 2.

Theo các phương án nhất định, các khối cứng được chọn từ khối polyamit, khối polyeste, khối polyuretan và kết hợp của chúng.

Theo các phương án nhất định, các khối mềm được chọn từ khối polyete, khối polyeste, và kết hợp của chúng.

Theo các phương án nhất định, copolyme là copolyme chứa khối polyamit và khối polyete.

Theo các phương án nhất định, khối polyamit là các khối của polyamit 6, của polyamit 11, của polyamit 12, của polyamit 5.4, của polyamit 5.9, của polyamit 5.10, của polyamit 5.12, của polyamit 5.13, của polyamit 5.14, của polyamit 5.16, của polyamit 5.18, của polyamit 5.36, của polyamit 6.4, của polyamit 6.9, của polyamit 6.10, của polyamit 6.12, của polyamit 6.13, của polyamit 6.14, của polyamit 6.16, của polyamit 6.18, của polyamit 6.36, của polyamit 10.4, của polyamit 10.9, của polyamit 10.10, của polyamit 10.12, của polyamit 10.13, của polyamit 10.14, của polyamit 10.16, của polyamit 10.18, của polyamit 10.36, của polyamit 10.T, của polyamit 12.4, của polyamit 12.9, của polyamit 12.10, của polyamit 12.12, của polyamit 12.13, của polyamit 12.14, của polyamit 12.16, của polyamit 12.18, của polyamit 12.36, của polyamit 12.T hoặc hỗn hợp của chúng, hoặc các copolyme của chúng, tốt hơn là của polyamit 11, của polyamit 12, của polyamit 6 hoặc của polyamit 6.10.

Theo các phương án nhất định, khối polyete là các khối của polyetylen glycol, của propylen glycol, của polytrimetylen glycol, của polytetrahydrofuran, hoặc hỗn hợp của chúng, hoặc các copolyme của chúng, tốt hơn là của polyetylen glycol hoặc của polytetrahydrofuran.

Theo các phương án nhất định:

- các khối cứng của copolyme có khối lượng mol trung bình số từ 400 đến 20000 g/mol, tốt hơn là từ 500 đến 10000 g/mol; và/hoặc

- các khối mềm của copolyme có khối lượng mol trung bình số từ 100 đến 6000 g/mol, tốt hơn là từ 200 đến 3000 g/mol.

Theo các phương án nhất định, tỷ lệ khối lượng của các khối cứng so với các khối mềm của copolyme là từ 0,1 đến 20, tốt hơn là từ 0,3 đến 3, thậm chí ưu tiên hơn là từ 0,3 đến 0,9.

Theo các phương án nhất định, polyol có khối lượng mol trung bình khối nhỏ hơn hoặc bằng 3000 g/mol, tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 2000 g/mol, và ưu tiên hơn là nằm trong khoảng từ 50 đến 1000 g/mol.

Theo các phương án nhất định, polyol được chọn từ: pentaerythritol, trimetylolpropan, trimetyloletan, hexantriol, diglyxerol, metylglucosit, tetraetanol, sorbitol, dipentaerythritol, xyclodextrin, các polyete polyol bao gồm ít nhất ba nhóm hydroxyl, và các hỗn hợp của chúng.

Sáng chế cũng đề cập đến bột xốp của copolyme chứa các khối cứng và các khối mềm như được mô tả trên đây.

Theo các phương án nhất định, bột xốp có tỷ trọng nhỏ hơn hoặc bằng 800 kg/m³, tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 600 kg/m³, ưu tiên hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 400 kg/m³, ưu tiên hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 300 kg/m³.

Theo các phương án nhất định, bột xốp có biến dạng dư khi nén sau 30 phút nhỏ hơn hoặc bằng 35%, tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 30%.

Sáng chế cũng đề cập đến quy trình sản xuất copolyme chứa các khối cứng và các khối mềm như được mô tả trên đây, bao gồm các bước sau:

- trộn polyol với các tiền chất của các khối cứng;
- tổng hợp các khối cứng;
- bổ sung các khối mềm;
- trùng ngưng các khối cứng và các khối mềm.

Theo các phương án nhất định, polyol được trộn với lượng nằm trong khoảng từ 0,01% đến 10% trọng lượng, tốt hơn là từ 0,01% đến 5% trọng lượng, tốt hơn nữa là từ 0,05% đến 0,5% trọng lượng, so với tổng trọng lượng của polyol, của các tiền chất của các khối cứng và của các khối mềm.

Sáng chế cũng đề cập đến quy trình sản xuất bột xốp như được mô tả trên đây, bao gồm các bước sau:

- trộn copolyme ở trạng thái nóng chảy, tùy ý với một hoặc nhiều chất phụ gia, và với tác nhân tạo khí; và
- tạo bột hỗn hợp gồm copolyme và tác nhân tạo khí.

Sáng chế cũng đề cập đến vật phẩm được cấu thành từ bọt xốp như được mô tả trên đây.

Sáng chế cũng đề cập đến vật phẩm bao gồm ít nhất một bộ phận được cấu thành từ bọt xốp như được mô tả trên đây.

Theo các phương án nhất định, vật phẩm được chọn từ đế giày thể thao, bóng lớn hoặc nhỏ, găng tay, thiết bị bảo hộ cá nhân, tấm đệm tà vẹt đường sắt, bộ phận xe cơ giới, bộ phận xây dựng và các bộ phận thiết bị điện và điện tử.

Sáng chế cho phép đáp ứng nhu cầu được thể hiện trên đây. Cụ thể hơn, sáng chế đề xuất copolyme chứa các khối cứng và các khối mềm có khả năng tạo bọt được cải thiện và cho phép tạo thành bọt xốp polyme đồng nhất, đều đặn có tỷ trọng thấp và có một hoặc nhiều đặc tính có lợi trong số: khả năng khôi phục năng lượng đàn hồi cao trong khi tải ứng suất thấp; biến dạng dư khi nén thấp (và do đó, độ bền được cải thiện); độ bền mỏi khi nén cao; và các đặc tính biến dạng đàn hồi tuyệt vời. Theo các phương án cụ thể nhất định, bọt xốp theo sáng chế cũng có thể tái chế.

Điều này được thực hiện bằng cách sử dụng copolyme chứa các khối cứng và các khối mềm có khối lượng mol trung bình khối lượng riêng và độ đa phân tán riêng, và copolyme này được phân nhánh bằng các khối cứng liên kết gốc polyol cụ thể của copolyme.

Mô tả chi tiết sáng chế

Lúc này sáng chế được mô tả chi tiết hơn và theo cách không giới hạn trong phần mô tả sau đây.

Trừ khi có chỉ dẫn khác, tất cả các tỷ lệ phần trăm là tỷ lệ phần trăm khối lượng.

Sáng chế đề cập đến các khối cứng và các khối mềm. Các copolyme này là các polyme đàn hồi nhiệt dẻo (thermoplastic elastomer - TPE) bao gồm các khối mà cứng (hoặc rắn, với đặc tính nhiệt dẻo khá) và các khối mà mềm (hoặc dẻo, với đặc tính đàn hồi khá).

"*Khối cứng*" được hiểu với nghĩa là khối mà có điểm nóng chảy. Sự có mặt của điểm nóng chảy có thể được xác định bằng phép đo nhiệt lượng quét vi sai, theo tiêu chuẩn ISO 11357-3: 2011 Plastics - Differential scanning calorimetry (DSC) phần 3.

"*Khối mềm*" được hiểu với nghĩa là khối có nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh (T_g) nhỏ hơn hoặc bằng 0°C . Nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh có thể được xác định bằng phép đo nhiệt lượng quét vi sai, theo tiêu chuẩn ISO 11357-2: 2011 Plastics - Differential scanning calorimetry (DSC) phần 2.

Các khối cứng của copolyme theo sáng chế tốt hơn là được chọn từ khối polyamit, khối polyeste, khối polyuretan và kết hợp của chúng. Các khối như vậy, ví dụ, được mô tả trong đơn yêu cầu cấp patent Pháp FR 2936803 A1.

Tốt hơn là, các khối cứng là khối polyamit.

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

Theo loại thứ nhất, khối polyamit có nguồn gốc từ sự trùng ngưng của axit dicarboxylic, cụ thể là các axit chứa từ 4 đến 20 nguyên tử cacbon, tốt hơn là các axit chứa từ 6 đến 18 nguyên tử cacbon, và của diamine béo hoặc thơm, cụ thể là diamine chứa từ 2 đến 20 nguyên tử cacbon, tốt hơn là diamine chứa từ 6 đến 14 nguyên tử cacbon.

Để làm ví dụ về các axit dicarboxylic, có thể kể đến axit 1,4-xyclohexandicarboxylic, axit butandioic, axit adipic, axit azelaic, axit suberic, axit sebacic, axit dodecandicarboxylic, axit octadecandicarboxylic, axit terephthalic và axit isophthalic, mà còn các axit béo được dime hóa.

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

Một cách có lợi, 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 được sử dụng. Trong ký hiệu PA X.Y, X là số lượng nguyên tử cacbon thu được từ các gốc diamine và Y là số lượng nguyên tử cacbon thu được từ các gốc diacid, như thông thường.

Theo loại thứ hai, khối polyamit thu được từ sự trùng ngưng của một hoặc nhiều axit α,ω -aminocarboxylic và/hoặc của một hoặc nhiều lactam chứa từ 6 đến 12 nguyên tử cacbon với sự có mặt của axit dicarboxylic chứa từ 4 đến 12 nguyên tử cacbon hoặc của diamine. Để làm ví dụ về lactam, có thể kể đến caprolactam, oenanolactam và lauryllactam. Để làm ví dụ về các axit α,ω -aminocarboxylic, có thể kể đến axit aminocaproic, axit 7-aminoheptanoic, axit 11-aminoundecanoic và axit 12-aminododecanoic.

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

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

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

- của (các) diamin béo hoặc thơm mạch thẳng chứa X nguyên tử cacbon;
- của (các) axit dicarboxylic chứa Y nguyên tử cacbon; và
- của (các) comonome {Z}, được chọn từ các lactam và các axit α,ω -aminocarboxylic chứa Z nguyên tử cacbon và các hỗn hợp đẳng mol của ít nhất một diamin chứa X1 nguyên tử cacbon và của ít nhất một axit dicarboxylic chứa Y1 nguyên tử cacbon, (X1, Y1) là khác với (X, Y);
- (các) comonome {Z} này được đưa vào theo tỷ lệ trọng lượng có lợi chiếm lên đến 50%, tốt hơn là lên đến 20%, thậm chí có lợi hơn là lên đến 10% so với tổng lượng của các monome tiền chất polyamit;
- với sự có mặt của chất giới hạn mạch được chọn từ các axit dicarboxylic.

Một cách có lợi, axit dicarboxylic chứa Y nguyên tử cacbon được sử dụng làm chất giới hạn mạch, mà được đưa vào với lượng dư so với hệ số tỷ lệ lượng của (các) diamin.

Theo một biến thể của loại thứ ba này, khối polyamit thu được từ sự trùng ngưng của ít nhất hai axit α,ω -aminocarboxylic hoặc từ ít nhất hai lactam chứa từ 6 đến 12 nguyên tử cacbon hoặc từ một lactam và một axit aminocarboxylic không có cùng số lượng nguyên tử cacbon, với sự có mặt tùy ý của chất giới hạn mạch. Để làm ví dụ về các axit α,ω -aminocarboxylic béo, có thể kể đến axit aminocaproic, axit 7-aminoheptanoic, axit 11-aminoundecanoic và axit 12-aminododecanoic. Để làm ví dụ về lactam, có thể kể đến caprolactam, oenanolactam và lauryllactam. Để làm ví dụ về các diamin béo, có thể kể đến hexametylendiamin, dodecametylendiamin và trimetylhexametylendiamin. Để làm ví dụ về các diacid vòng béo, có thể kể đến axit 1,4-xyclohexandicarboxylic. Để làm ví dụ về các diacid béo, có thể kể đến axit butandioic, axit adipic, axit azelaic, axit suberic, axit sebaxic, axit dodecandicarboxylic và các axit béo được dime hóa. Các axit béo được dime hóa này tốt hơn là có hàm lượng dime là ít nhất 98%; chúng tốt hơn là được hydro hóa; chúng,

ví dụ, là các sản phẩm được bán dưới tên nhãn hiệu Pripol của công ty Croda, hoặc dưới tên nhãn hiệu Empol của công ty BASF, hoặc dưới tên nhãn hiệu Radiacid của công ty Olean, và các polyoxyalkylen α,ω -diacxit. Để làm ví dụ về các diacxit thơm, có thể kể đến axit terephthalic (T) và axit isophthalic (I). Để làm ví dụ về các diamin vòng béo, có thể kể đến các chất đồng phân của bis(4-aminocyclohexyl)metan (BACM), bis(3-metyl-4-aminocyclohexyl)metan (BMACM) và 2,2-bis(3-metyl-4-aminocyclohexyl)propan (BMACP), và para-aminodicyclohexylmetan (PACM). Các diamin khác được sử dụng phổ biến có thể là isophorondiamin (IPDA), 2,6-bis(aminometyl)norbornan (BAMN) và piperazin.

Để làm ví dụ về các khối polyamit thuộc loại thứ ba, có thể kể đến các khối 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 sự trùng ngưng của 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 các đơn vị thu được từ sự trùng ngưng của axit aminoundecanoic, và 12 biểu thị các đơn vị thu được từ sự trùng ngưng của lauryllactam.

Các ký hiệu PA X/Y, PA X/Y/Z, v.v. đề cập đến các copolyamit trong đó X, Y, Z, v.v. là các đơn vị homopolyamit như được mô tả trên đây.

Một cách có lợi, các khối polyamit của copolyme được sử dụng trong sáng chế bao 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 hoặc PA 12.T, hoặc các hỗn hợp hoặc các copolyme của chúng; và tốt hơn là bao gồm các khối polyamit PA 6, PA 11, PA 12, PA 6.10, PA 10.10 hoặc PA 10.12, hoặc các hỗn hợp hoặc các copolyme của chúng.

Các khối mềm của copolyme theo sáng chế cụ thể có thể được chọn từ khối polyete, khối polyeste, khối polysiloxan, như khối polydimetylsiloxan (hoặc PDMS), khối polyolefin, khối polycacbonat, và các hỗn hợp của chúng.

Các khối mềm khả thi được mô tả, ví dụ, trong đơn yêu cầu cấp patent Pháp FR 2941700 A1, từ trang 32 dòng 3 đến trang 33 dòng 15, từ trang 34 dòng 16 đến trang 37 dòng 13 và ở trang 38 dòng 6 đến 23.

Tốt hơn là, các khối mềm được chọn từ khối polyete, khối polyeste, và kết hợp của chúng.

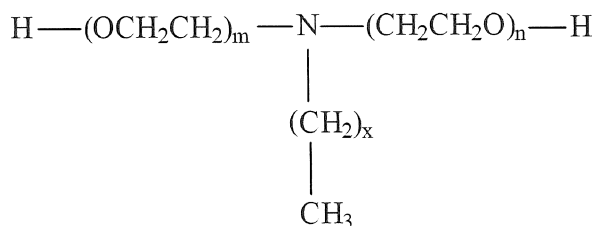
Một cách đặc biệt có lợi, các khối mềm là khối polyete.

Khối polyete được tạo ra từ các đơn vị alkylen oxit.

Khối polyete đáng chú ý có thể là khối PEG (polyetylen glycol), tức là khối được tạo ra từ các đơn vị etylen oxit, và/hoặc khối PPG (propylen glycol), tức là khối được tạo ra từ các đơn vị propylen oxit, và/hoặc khối PO3G (polytrimetylen glycol), tức là khối được tạo ra từ các đơn vị polytrimetylen glycol ete, và/hoặc khối PTMG (polytetrametylen glycol), tức là khối được tạo ra từ các đơn vị tetrametylen glycol, còn được gọi là polytetrahydrofuran. Các copolyme có thể bao gồm trong mạch của chúng một số loại polyete, các copolyete có thể ở dạng khối hoặc dạng thống kê.

Cũng có thể sử dụng các khối thu được bằng cách oxyetyl hóa các bisphenol, chẳng hạn bisphenol A. Các sản phẩm bisphenol đáng chú ý được mô tả trong EP 613 919.

Khối polyete cũng có thể được tạo ra từ các amin bậc một được etoxyl hóa. Để làm 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 từ 1 đến 20, và x là số nguyên từ 8 đến 18. Các sản phẩm này, ví dụ, có bán trên thị trường dưới tên nhãn hiệu Noramox® từ công ty CECA và dưới tên nhãn hiệu Genamin® từ công ty Clariant.

Các khối polyete mềm có thể bao gồm các khối polyoxyalkylen mang các đầu mạch NH₂, các khối như vậy có thể thu được bằng cách xyanoaxetyl hóa các khối polyoxyalkylen béo được α,ω-dihydroxyl hóa được gọi là các polyetediol. Cụ thể hơn, các sản phẩm thương mại Jeffamine hoặc Elastamine có thể được sử dụng (ví dụ, Jeffamine® D400, D2000, ED 2003, XTJ 542, mà là các sản phẩm thương mại từ công

ty Huntsman, cũng được mô tả trong JP 2004/346274, JP 2004/352794 và EP 1482011).

Các khối polyete diol được sử dụng ở dạng chưa được biến đổi và được đồng đa trùng ngưng với các khối cứng mang các nhóm đầu carboxylic, hoặc được amin hóa để được chuyển hóa thành polyetediamin và được trùng ngưng với các khối cứng mang các nhóm đầu carboxylic.

Tốt hơn là, các copolyme theo sáng chế là các copolyme chứa khối polyeste và khối polyete (cũng được gọi là COPE hoặc copolyeteeste), các copolyme chứa khối polyuretan và khối polyete (cũng được gọi là TPU hoặc polyuretan nhiệt dẻo) hoặc các copolyme chứa khối polyamit và khối polyete (cũng được gọi là PEBA theo IUPAC, hoặc còn là polyete-khối-amit).

Trong khi copolyme khối được mô tả trên đây bao gồm ít nhất một khối cứng và ít nhất một khối mềm như được mô tả trên đây, sáng chế cũng bao trùm các copolyme bao gồm ba, bốn (hoặc thậm chí nhiều hơn) các khối khác nhau được chọn từ các khối được mô tả trong phần mô tả này, với điều kiện các khối này bao gồm ít nhất là các khối cứng và mềm.

Ví dụ, copolyme theo sáng chế có thể là copolyme khối được phân đoạn bao gồm ba loại khối khác nhau (hoặc copolyme "ba khối"), mà thu được từ sự trùng ngưng của một vài trong số các khối được mô tả trên đây. Ba khối này có thể là, ví dụ, copolyme bao gồm khối polyamit, khối polyeste và khối polyete hoặc copolyme bao gồm khối polyamit và hai khối polyete khác nhau, ví dụ, khối PEG và khối PTMG.

Đặc biệt có lợi, copolyme theo sáng chế là copolyme chứa khối polyamit và khối polyete (hoặc PEBA).

PEBA thu được từ sự đa trùng ngưng của khối polyamit mang các đầu phản ứng với khối polyete mang các đầu phản ứng, như, *không kể những ví dụ khác*, sự đa trùng ngưng:

1) của khối polyamit mang các đầu mạch diamin với khối polyoxyalkylen mang các đầu mạch dicarboxylic;

2) của khối polyamit mang các đầu mạch dicarboxylic với khối polyoxyalkylen mang các đầu mạch diamin, thu được, ví dụ, bằng cách xanoetyl hóa và hydro hóa của khối polyoxyalkylen béo được α,ω -dihydroxyl hóa, được gọi là polyetediol;

3) của khối polyamit mang các đầu mạch dicarboxylic với polyetediol, sản phẩm thu được, trong trường hợp cụ thể này, là polyeteesteamit.

Khối polyamit mang các đầu mạch dicarboxylic có nguồn gốc, ví dụ, từ sự trùng ngưng của các tiền chất polyamit với sự có mặt của axit dicarboxylic giới hạn mạch. Khối polyamit mang các đầu mạch diamin có nguồn gốc, ví dụ, từ sự trùng ngưng của các tiền chất polyamit với sự có mặt của diamin giới hạn mạch.

Các copolyme PEBA mà được đặc biệt ưu tiên trong ngữ cảnh của sáng chế là các copolyme bao gồm các khối trong số:

- PA 11 và PEG;
- PA 11 và PTMG;
- PA 12 và PEG;
- PA 12 và PTMG;
- PA 6.10 và PEG;
- PA 6.10 và PTMG;
- PA 6 và PEG;
- PA 6 và PTMG.

Khối lượng mol trung bình số của các khối cứng trong copolyme theo sáng chế tốt hơn là từ 400 đến 20000 g/mol, ưu tiên hơn là từ 500 đến 10000 g/mol, thậm chí ưu tiên hơn là từ 600 đến 6000 g/mol. Theo các phương án nhất định, khối lượng mol trung bình số của các khối cứng trong copolyme PEBA là từ 400 đến 500 g/mol, hoặc từ 500 đến 1000 g/mol, hoặc từ 1000 đến 1500 g/mol, hoặc từ 1500 đến 2000 g/mol, hoặc từ 2000 đến 2500 g/mol, hoặc từ 2500 đến 3000 g/mol, hoặc từ 3000 đến 3500 g/mol, hoặc từ 3500 đến 4000 g/mol, hoặc từ 4000 đến 5000 g/mol, hoặc từ 5000 đến 6000 g/mol, hoặc từ 6000 đến 7000 g/mol, hoặc từ 7000 đến 8000 g/mol, hoặc từ 8000 đến 9000 g/mol, hoặc từ 9000 đến 10000 g/mol, hoặc từ 10000 đến 11000 g/mol, hoặc từ 11000 đến 12000 g/mol, hoặc từ 12000 đến 13000 g/mol, hoặc từ 13000 đến 14000 g/mol, hoặc từ 14000 đến 15000 g/mol, hoặc từ 15000 đến 16000 g/mol, hoặc từ 16000 đến 17000 g/mol, hoặc từ 17000 đến 18000 g/mol, hoặc từ 18000 đến 19000 g/mol, hoặc từ 19000 đến 20000 g/mol.

Khối lượng mol trung bình số của các khối mềm tốt hơn là từ 100 đến 6000 g/mol, ưu tiên hơn là từ 200 đến 3000 g/mol. Theo các phương án nhất định, khối lượng mol trung bình số của các khối mềm là từ 100 đến 200 g/mol, hoặc từ 200 đến 500 g/mol, hoặc từ 500 đến 800 g/mol, hoặc từ 800 đến 1000 g/mol, hoặc từ 1000 đến 1500 g/mol, hoặc từ 1500 đến 2000 g/mol, hoặc từ 2000 đến 2500 g/mol, hoặc từ 2500 đến 3000 g/mol, hoặc từ 3000 đến 3500 g/mol, hoặc từ 3500 đến 4000 g/mol, hoặc từ

4000 đến 4500 g/mol, hoặc từ 4500 đến 5000 g/mol, hoặc từ 5000 đến 5500 g/mol, hoặc từ 5500 đến 6000 g/mol.

Khối lượng mol trung bình số được thiết đặt bởi hàm lượng của chất giới hạn mạch. Nó có thể được tính theo phương trình:

$$M_n = n_{\text{monome}} \times MW_{\text{đơn vị lặp lại}} / n_{\text{chất giới hạn mạch}} + MW_{\text{chất giới hạn mạch}}$$

Trong công thức này, n_{monome} là số lượng mol của monome, $n_{\text{chất giới hạn mạch}}$ là số lượng mol của chất giới hạn diaxit với lượng dư, $MW_{\text{đơn vị lặp lại}}$ là khối lượng mol của đơn vị lặp, và $MW_{\text{chất giới hạn mạch}}$ là khối lượng mol của diaxit với lượng dư.

Khối lượng mol trung bình số của các khối cứng và của các khối mềm có thể được đo trước khi copolyme hóa các khối bằng sắc ký thấm gel (gel permeation chromatography - GPC).

Một cách có lợi, tỷ lệ khối lượng của các khối cứng so với các khối mềm của copolyme là từ 0,1 đến 20, tốt hơn là từ 0,3 đến 3, thậm chí ưu tiên hơn là từ 0,3 đến 0,9. Cụ thể là, tỷ lệ khối lượng của các khối cứng so với các khối mềm của copolyme có thể 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, hoặc từ 0,9 đến 1, hoặc từ 1 đến 1,5, hoặc từ 1,5 đến 2, hoặc từ 2 đến 2,5, hoặc từ 2,5 đến 3, hoặc từ 3 đến 3,5, hoặc từ 3,5 đến 4, hoặc từ 4 đến 4,5, hoặc từ 4,5 đến 5, hoặc từ 5 đến 5,5, hoặc từ 5,5 đến 6, hoặc từ 6 đến 6,5, hoặc từ 6,5 đến 7, hoặc từ 7 đến 7,5, hoặc từ 7,5 đến 8, hoặc từ 8 đến 8,5, hoặc từ 8,5 đến 9, hoặc từ 9 đến 9,5, hoặc từ 9,5 đến 10, hoặc từ 10 đến 11, hoặc từ 11 đến 12, hoặc từ 12 đến 13, hoặc từ 13 đến 14, hoặc từ 14 đến 15, hoặc từ 15 đến 16, hoặc từ 16 đến 17, hoặc từ 17 đến 18, hoặc từ 18 đến 19, hoặc từ 19 đến 20.

Tốt hơn là, copolyme theo sáng chế có độ cứng tức thời nhỏ hơn hoặc bằng 72 Shore D, tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 68 Shore D. Các phép đo độ cứng có thể được thực hiện theo tiêu chuẩn ISO 868:2003.

Copolyme theo sáng chế là copolyme phân nhánh. Nó được đặc trưng bởi độ chức lớn hơn 2 và sự phân bố khối lượng mol rộng.

Copolyme phân nhánh chứa các khối cứng và các khối mềm có khối lượng mol trung bình khối M_w lớn hơn 80000 g/mol. Tốt hơn là, khối lượng mol trung bình khối của copolyme là từ 80000 đến 300000 g/mol, ưu tiên hơn là từ 85000 đến 200000 g/mol, ưu tiên hơn nữa là từ 90000 đến 175000 g/mol. Khối lượng mol trung bình khối được biểu thị dưới dạng đương lượng PMMA (được sử dụng làm tiêu chuẩn hiệu chuẩn) và có thể được đo bằng sắc ký loại cỡ theo tiêu chuẩn ISO 16014-1: 2012,

copolymer được hòa tan trong hexafluoroisopropanol được làm ổn định bằng 0,05 M kali trifluoracetat trong 24 giờ ở nhiệt độ trong phòng ở nồng độ 1 g/l trước khi được cho đi qua các cột, ví dụ, ở tốc độ dòng là 1 ml/phút, khối lượng mol được đo bằng chỉ số khúc xạ. Sắc ký loại cỡ có thể được thực hiện bằng cách sử dụng các cột của silic dioxid được cải biến, ví dụ, trên bộ gồm hai cột và một tiền cột của silic dioxid được cải biến (như các cột và các tiền cột PGF từ Polymer Standards Service) bao gồm cột 1000 Å, với kích thước là 300 x 8 mm và kích thước hạt là 7 µm, cột 100 Å, với kích thước là 300 x 8 mm và kích thước hạt là 7 µm và tiền cột với kích thước là 50 x 8 mm, ví dụ, ở nhiệt độ 40°C. Theo các phương án nhất định, copolymer phân nhánh chứa các khối cứng và các khối mềm có khối lượng mol trung bình khối M_w nằm trong khoảng từ 80000 đến 90000 g/mol, hoặc từ 90000 đến 100000 g/mol, hoặc từ 100000 g/mol đến 125000 g/mol, hoặc từ 125000 đến 150000 g/mol, hoặc từ 150000 đến 175000 g/mol, hoặc từ 175000 đến 200000 g/mol, hoặc từ 200000 đến 225000 g/mol, hoặc từ 225000 đến 250000 g/mol, hoặc từ 250000 đến 275000 g/mol, hoặc từ 275000 đến 300000 g/mol.

Copolymer phân nhánh chứa các khối cứng và các khối mềm có thể có khối lượng mol trung bình số M_n nằm trong khoảng từ 30000 đến 100000 g/mol, tốt hơn là từ 35000 đến 80000 g/mol, ưu tiên hơn là từ 40000 đến 70000 g/mol. Khối lượng mol trung bình số được biểu thị dưới dạng đương lượng PMMA và có thể được đo theo tiêu chuẩn ISO 16014-1 theo phương pháp được mô tả trên đây. Theo các phương án nhất định, copolymer phân nhánh chứa các khối cứng và các khối mềm có khối lượng mol trung bình số M_n nằm trong khoảng từ 30000 đến 35000 g/mol, hoặc từ 35000 đến 40000 g/mol, hoặc từ 40000 đến 45000 g/mol, hoặc từ 45000 đến 50000 g/mol, hoặc từ 50000 đến 55000 g/mol, hoặc từ 55000 đến 60000 g/mol, hoặc từ 60000 đến 70000 g/mol, hoặc từ 70000 đến 80000 g/mol, hoặc từ 80000 đến 90000 g/mol, hoặc từ 90000 đến 100000 g/mol.

Copolymer phân nhánh chứa các khối cứng và các khối mềm có khối lượng mol trung bình z M_z nằm trong khoảng từ 200000 đến 500000 g/mol. Khối lượng mol trung bình z được biểu thị dưới dạng đương lượng PMMA và có thể được đo theo tiêu chuẩn ISO 16014-1 theo phương pháp được mô tả trên đây. Theo các phương án nhất định, copolymer phân nhánh chứa các khối cứng và các khối mềm có khối lượng mol trung bình z M_z nằm trong khoảng từ 200000 đến 250000 g/mol, hoặc từ 250000 đến 300000 g/mol, hoặc từ 300000 đến 350000 g/mol, hoặc từ 350000 đến 400000 g/mol, hoặc từ 400000 đến 450000 g/mol, hoặc từ 450000 đến 500000 g/mol.

Độ đa phân tán của copolyme có thể được xác định bằng tỷ lệ của khối lượng mol trung bình khối M_w của copolyme và khối lượng mol trung bình số M_n của copolyme (tỷ lệ khối lượng mol M_w/M_n) và/hoặc bằng tỷ lệ của khối lượng mol trung bình z M_z của copolyme và khối lượng mol trung bình khối M_w của copolyme (tỷ lệ khối lượng mol M_z/M_w).

Copolyme theo sáng chế có tỷ lệ khối lượng mol M_w/M_n lớn hơn hoặc bằng 2,2, tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 2,4. Theo các phương án nhất định, copolyme có tỷ lệ khối lượng mol M_w/M_n lớn hơn hoặc bằng 2,3, hoặc lớn hơn hoặc bằng 2,4, hoặc lớn hơn hoặc bằng 2,5, hoặc lớn hơn hoặc bằng 2,6, hoặc lớn hơn hoặc bằng 2,7, hoặc lớn hơn hoặc bằng 2,8, hoặc lớn hơn hoặc bằng 2,9, hoặc lớn hơn hoặc bằng 3.

Copolyme theo sáng chế có thể có tỷ lệ khối lượng mol M_w/M_n nhỏ hơn hoặc bằng 7, tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 6,5, tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 6.

Copolyme theo sáng chế có thể có tỷ lệ khối lượng mol M_z/M_w lớn hơn hoặc bằng 1,8, tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 2. Theo các phương án nhất định, copolyme có tỷ lệ khối lượng mol M_z/M_w lớn hơn hoặc bằng 1,9, hoặc lớn hơn hoặc bằng 2, hoặc lớn hơn hoặc bằng 2,1, hoặc lớn hơn hoặc bằng 2,2, hoặc lớn hơn hoặc bằng 2,3, hoặc lớn hơn hoặc bằng 2,4, hoặc lớn hơn hoặc bằng 2,5.

Copolyme theo sáng chế có thể có tỷ lệ khối lượng mol M_z/M_w nhỏ hơn hoặc bằng 5, tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 4,5, tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 4.

Tổng hợp copolyme

Copolyme theo sáng chế được điều chế bằng cách bổ sung trong quá trình tổng hợp của nó một hoặc nhiều polyol bao gồm ít nhất ba nhóm hydroxyl.

Nói chung và theo cách đã biết, các polyme chứa các khối cứng và các khối mềm có thể được điều chế theo quy trình điều chế hai bước (bao gồm bước thứ nhất là tổng hợp các khối cứng sau đó, bước thứ hai là trùng ngưng các khối cứng và mềm) hoặc bằng quy trình điều chế một bước. Polyol được bổ sung với các tiền chất của các khối cứng.

Phương pháp chung để điều chế hai bước (tức là bước thứ nhất là tổng hợp khối polyamit sau đó, bước thứ hai là trùng ngưng các khối polyamit và polyete) của copolyme PEBA có liên kết este giữa các khối PA và các khối PE đã biết và được mô tả, ví dụ, trong tài liệu FR 2846332. Phương pháp chung để điều chế copolyme PEBA có liên kết amit giữa các khối PA và các khối PE 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 mạch diaxit để điều chế các polyme chứa khối polyamit và khối polyete có các đơn vị được phân bố ngẫu nhiên (quy trình một bước). Không phụ thuộc vào phương pháp được sử dụng (hai bước hoặc một bước), polyol được bổ sung với các tiền chất polyamit.

Tốt hơn là, copolyme theo sáng chế được điều chế theo quy trình điều chế hai bước. Tốt hơn là, copolyme theo sáng chế được điều chế theo quy trình bao gồm các bước sau:

- trộn polyol với các tiền chất của các khối cứng;
- tổng hợp các khối cứng;
- bổ sung các khối mềm;
- trùng ngưng các khối cứng và các khối mềm.

Việc bổ sung của polyol với độ chức lớn hơn hai tạo ra các liên kết bắc cầu nối các khối cứng của copolyme với nhau, tốt hơn là bằng liên kết este.

Polyol bao gồm ít nhất ba nhóm hydroxyl được hiểu với nghĩa cụ thể là:

- polyol monome, cụ thể là các triol béo monome như glyxerol, trimetylolpropan, pentaerythritol, và/hoặc
- polyol polyme, cụ thể là các triol chứa mạch polyete, các polycaprolacton triol, các polyol polyete-polyeste hỗn hợp bao gồm ít nhất ba nhóm hydroxyl.

Một cách có lợi, polyol được chọn từ: pentaerythritol, trimetylolpropan, trimetyloetan, hexantriol, diglyxerol, metylglucosit, tetraetanol, sorbitol, dipentaerythritol, xyclodextrin, các polyete polyol bao gồm ít nhất ba nhóm hydroxyl, và các hỗn hợp của chúng.

Khối lượng mol trung bình khối của polyol tốt hơn là nhiều nhất 3000 g/mol, ưu tiên hơn là nhiều nhất 2000 g/mol; và nói chung nằm trong khoảng từ 50 đến 1000 g/mol, tốt hơn là từ 50 đến 500 g/mol, tốt hơn là từ 50 đến 200 g/mol.

Một cách có lợi, polyol được bổ sung vào với lượng từ 0,01% đến 10% trọng lượng, tốt hơn là từ 0,01% đến 5% trọng lượng, tốt hơn nữa là từ 0,05% đến 0,5% trọng lượng, so với tổng trọng lượng của polyol, của các tiền chất của các khối cứng và của các khối mềm. Polyol được bổ sung vào một cách có lợi với lượng từ 3,5 đến 35 $\mu\text{eq/g}$ so với tổng trọng lượng của polyol, của các tiền chất của các khối cứng và của các khối mềm.

Bọt xốp

Copolymer phân nhánh chứa các khối cứng và các khối mềm có thể được sử dụng để tạo ra bột xốp, tốt hơn là không có bước liên kết ngang. Bột xốp được tạo ra bằng cách trộn copolymer ở trạng thái nóng chảy với tác nhân tạo khí, tiếp theo thực hiện bước tạo bột.

Theo các phương án nhất định, bột xốp được tạo ra từ đó về cơ bản được cấu thành từ, hoặc thậm chí được cấu thành từ, copolymer được mô tả trên đây (hoặc các copolymer, nếu hỗn hợp gồm các copolymer được sử dụng) và tùy ý tác nhân tạo khí, nếu tác nhân tạo khí vẫn có mặt trong các lỗ của bột xốp, đáng chú ý nếu nó là bột xốp với các lỗ kín.

Copolymer chứa các khối cứng và các khối mềm có thể được kết hợp với các chất phụ gia khác nhau, ví dụ, các copolymer của etylen và vinyl axetat hoặc EVA (ví dụ, các copolymer được bán dưới tên gọi Evatane® bởi Arkema), hoặc các copolymer của etylen và của acrylat, hoặc các copolymer của etylen và của alkyl (met)acrylat, ví dụ, các copolymer được bán dưới tên gọi Lotryl® bởi Arkema. Các chất phụ gia này có thể cho phép điều chỉnh độ cứng của bộ phận được tạo bột xốp, hình thức của nó và sự thoải mái của nó. Các chất phụ gia có thể được bổ sung vào với hàm lượng từ 0 đến 50% khối lượng, ưu tiên từ 5% đến 30% khối lượng, so với copolymer chứa các khối cứng và các khối mềm.

Tác nhân tạo khí có thể là tác nhân hóa học hoặc vật lý, hoặc cũng có thể bao gồm loại bất kỳ của vật thể rỗng hoặc loại bất kỳ của vi cầu có thể mở rộng. Tốt hơn là, nó là tác nhân vật lý, chẳng hạn dinitơ hoặc cacbon dioxit, hoặc hydrocacbon, cloflocacbon, hydroclocacbon, hydroflocacbon hoặc hydroclocflocacbon (bão hòa hoặc chưa bão hòa). Ví dụ, butan hoặc pentan có thể được sử dụng. Ngoài ra tốt hơn là, nó cũng có thể là tác nhân hóa học như, ví dụ, azodicarbonamit hoặc các hỗn hợp dựa trên axit xitric và natri hydro cacbonat (NaHCO_3) (như sản phẩm trong loạt sản phẩm Hydrocerol® từ Clariant).

Tác nhân tạo khí vật lý được trộn với copolymer ở dạng lỏng hoặc siêu tới hạn và sau đó, được chuyển hóa thành pha khí trong bước tạo bột.

Theo các phương án được ưu tiên, hỗn hợp của copolymer và của tác nhân tạo khí được phun vào trong khuôn, và việc tạo bột xảy ra bằng cách mở khuôn. Kỹ thuật này cho phép trực tiếp tạo ra vật thể được tạo bột xốp ba chiều với hình dạng hình học phức tạp.

Nó cũng là kỹ thuật tương đối đơn giản để thực hiện, đặc biệt so với các quy trình nhất định là làm nóng chảy các hạt đã được tạo bột xốp như được mô tả trong

tình trạng kỹ thuật: đặc biệt là, nạp vào khuôn các hạt polyme đã được tạo bọt xốp, tiếp theo làm nóng chảy các hạt để đảm bảo độ bền cơ học của các bộ phận mà không phá hủy cấu trúc bọt xốp là thao tác khó.

Các kỹ thuật tạo bọt khác mà có thể được sử dụng cụ thể là tạo bọt “theo mẻ”, tạo bọt ép đùn, như tạo bọt ép đùn trực vít đơn hoặc trực vít kép, tạo bọt trong nồi hấp, tạo bọt bằng sóng vi ba và các kỹ thuật tạo bọt đúc phun khác (bằng khuôn thoáng khí, với việc áp dụng áp suất khí ngược, dưới định lượng, hoặc bằng khuôn được trang bị hệ Variotherm®).

Bọt xốp theo sáng chế tốt hơn là có tỷ trọng nhỏ hơn hoặc bằng 800 kg/m^3 , ưu tiên hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 600 kg/m^3 , thậm chí ưu tiên hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 400 kg/m^3 và đặc biệt tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 300 kg/m^3 . Nó có thể, ví dụ, có tỷ trọng từ 25 đến 800 kg/m^3 và đặc biệt tốt hơn là từ 50 đến 600 kg/m^3 . Tỷ trọng có thể được kiểm soát bằng cách thích ứng các thông số của quy trình sản xuất.

Tốt hơn là, bọt xốp này có mức độ đàn hồi bật lại, theo tiêu chuẩn ISO 8307: 2007, là lớn hơn hoặc bằng 50%, tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 55%.

Tốt hơn là, bọt xốp này có biến dạng dư khi nén sau 30 phút, theo tiêu chuẩn ISO 7214: 2012, là nhỏ hơn hoặc bằng 35%, và đặc biệt tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 30%, hoặc nhỏ hơn hoặc bằng 25%.

Tốt hơn là, bọt xốp này cũng có các đặc tính tuyệt vời xét về mặt độ bền mài và giảm chấn.

Bọt xốp theo sáng chế có thể được sử dụng để sản xuất thiết bị thể thao, như đế giày thể thao, giày trượt tuyết, đế giữa, đế trong hoặc các thành phần chức năng của đế, ở dạng miếng chèn trong các bộ phận khác nhau của đế (ví dụ, gót chân hoặc vòm), hoặc cả các thành phần của phần trên của giày ở dạng các cơ cấu gia cố hoặc miếng chèn vào trong cấu trúc của phần trên của giày, hoặc ở dạng bảo vệ.

Nó cũng có thể được sử dụng để sản xuất bóng bơm hơi, găng tay thể thao (ví dụ, găng tay bóng đá), thành phần bóng gôn, vợt, các bộ phận bảo vệ (áo khoác, các bộ phận bên trong mũ bảo hiểm, vỏ, v.v.).

Bọt xốp theo sáng chế có tính chống va đập, tính chống rung và đặc tính chống ồn có lợi, được kết hợp với các đặc tính xúc giác phù hợp cho tư liệu sản xuất. Do đó, nó cũng có thể được sử dụng để sản xuất tấm đệm tà vẹt đường sắt của đường sắt, hoặc các bộ phận khác nhau trong ngành công nghiệp xe cơ giới, trong vận tải, trong thiết bị điện và điện tử, trong xây dựng hoặc trong công nghiệp sản xuất.

Theo các phương án có lợi, vật thể bột xốp theo sáng chế có thể dễ dàng được tái chế, ví dụ, bằng cách làm nóng chảy chúng trong máy đùn được trang bị cửa ra khử khí (tùy ý sau khi cắt nhỏ chúng thành các mảnh).

Ví dụ thực hiện sáng chế

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

Ví dụ 1

Bốn PEBA được thử nghiệm.

Các PEBA số 1, 2 và 3 đều là các copolyme PEBA bao gồm khối PA 11 có khối lượng mol trung bình số là 600 g/mol và khối PTMG có khối lượng mol trung bình số là 1000 g/mol và độ cứng là 32 Shore D. PEBA số 4 là copolyme PEBA bao gồm khối PA 11 có khối lượng mol trung bình số là 1500 g/mol, khối PTMG có khối lượng mol trung bình số là 2000 g/mol và khối polyeste Priplast™ 1838 có khối lượng mol trung bình số là 2000 g/mol.

PEBA số 1 là PEBA thẳng. Các PEBA số 2, 3 và 4 là các PEBA phân nhánh, được điều chế bằng cách bổ sung lần lượt 0,1% trọng lượng (so với tổng trọng lượng của polyol và của các chất phản ứng khác của copolyme) của trimetylolpropan (TMP), 0,15% trọng lượng của trimetylolpropan và 0,1% trọng lượng của pentaerythritol (PET) trong quá trình tổng hợp của chúng.

Các PEBA được điều chế như được chỉ ra dưới đây.

PEBA số 1:

Trong nồi hấp, 13 kg axit 11-aminoundecanoic, 3,8 kg axit adipic và 4 kg nước được đưa vào (tải). Thiết bị phản ứng được đóng lại, được làm trơ bằng khí nitơ và sau đó, được khuấy và được làm nóng dưới áp suất tự sinh đến 245°C vật liệu. Nhiệt độ này được duy trì trong 1 giờ, áp suất tương đối là 31 bar (3100 kPa). Thiết bị phản ứng được làm giảm áp suất đến áp suất khí quyển trong 1 giờ. Nhiệt độ vật liệu là 240°C. 26,1 kg PTMG 1000 được bổ sung vào, sau đó, thiết bị phản ứng được đặt trong chân không đến áp suất dưới 15 mbar (1,5 kPa). 86 g Irganox 1010, sau đó, 64 g ziricon tetrabutoxit được đưa vào. Sự nhốt hóa của môi trường phản ứng sau đó được giám sát bằng cách đo mômen khuấy. Phản ứng được dừng lại khi mômen đạt trị số định trước. Sau đó, thiết bị phản ứng được đổ vào trong bể nước và được tạo hạt.

PEBA số 2:

PEBA số 2 được điều chế bằng quy trình giống như PEBA số 1, ngoại trừ rằng 43 g trimethylolpropan cũng được bổ sung vào tải.

PEBA 3:

PEBA số 3 được điều chế bằng quy trình giống như PEBA số 1, ngoại trừ rằng 3,9 kg axit adipic được sử dụng thay cho 3,8 kg và 64 g trimethylolpropan cũng được bổ sung vào tải.

PEBA số 4:

PEBA số 4 được điều chế bằng quy trình giống như PEBA số 1, ngoại trừ rằng:

- tải là như sau: 2 kg axit adipic, 15,6 kg axit 11-aminoundecanoic, 43 g pentaerythritol và 4 kg nước;
- ở bước thứ 2, 4 kg PTMG 2000 và 21,4 kg Priplast™ 1838 được tải;
- cuối cùng, 86 g Irganox 1010 và 64 g ziricon tetrabutoxide được bổ sung vào.

Các PEBA số 1 và 4 tương ứng với các phản ví dụ, các PEBA số 2 và 3 là các PEBA theo sáng chế.

Các PEBA có các đặc trưng sau:

PEBA số	Độ nhớt vốn có	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mz (g/mol)	Tỷ lệ Mw/Mn	Tỷ lệ Mz/Mw
1	1,7	48000	107000	183000	2,2	1,7
2	1,67	50000	145800	355700	2,9	2,4
3	1,7	52000	140800	318200	2,7	2,3
4	0,93	12100	78200	392200	6,5	5

Các khối lượng mol trung bình khối Mw, các khối lượng mol trung bình số Mn và các khối lượng mol trung bình z Mz của các PEBA được biểu thị dưới dạng đương lượng PMMA và được đo bằng sắc ký loại cỡ (hoặc sắc ký thẩm gel) theo tiêu chuẩn ISO 16014-1 theo phương pháp như được mô tả trên đây.

Độ nhớt vốn có được đo bằng cách sử dụng ống Ubbelohde. Phép đo được thực hiện ở 20°C trên mẫu 75 mg ở nồng độ 0,5% (m/m) trong m-cresol. Độ nhớt vốn có được biểu thị theo (g/100 g)⁻¹ và được tính theo công thức sau:

$$\text{Độ nhớt vốn có} = \ln(t_s/t_0) \times 1/C, \text{ với } C = m/p \times 100,$$

trong đó t_s là thời gian chạy của dung dịch, t_0 là thời gian chạy của dung môi, m là khối lượng của mẫu mà có độ nhớt được xác định và p là khối lượng của dung môi.

Phép đo này tương ứng với tiêu chuẩn ISO 307, ngoài thực tế là nhiệt độ đo là 20°C thay cho 25°C.

Các bọt xốp được bào chế từ các PEBA số 1, 2, 3 và 4.

Các bọt xốp này được sản xuất bằng cách sử dụng máy đúc phun ENGEL 160T Victory, với hệ thống để phun tác nhân tạo khí vật lý thuộc loại Trexel seri II. Các thông số vận hành là như sau:

- Nhiệt độ xy-lanh: 190 đến 210°C.
- Thời gian giữ trước khi mở khuôn: 17 đến 28 giây.
- Thời gian làm nguội: 120 đến 180 giây.
- Nhiệt độ khuôn: 35-60°C.
- Chiều dài mở khuôn: lên đến 12 mm.
- Khuôn: khuôn dạng tấm với kích thước 2 x 100 x 100 mm.

Chất tạo bọt được sử dụng là dinitơ, được đưa vào theo tỷ lệ là 0,7% trọng lượng.

Các đặc tính khác nhau của các bọt xốp thu được được đánh giá:

- tỷ trọng: theo tiêu chuẩn ISO 845;
- Δ tỷ trọng: mô tả đặc điểm tính đồng nhất của bọt xốp và tương ứng với sự khác biệt về tỷ trọng của bộ phận được tạo bọt xốp giữa điểm gần nhất với điểm phun và điểm xa nhất tính từ điểm phun; lượng này càng thấp, bọt xốp càng đồng nhất hơn;
- mức độ đàn hồi bật lại: theo tiêu chuẩn ISO 8307 (bi thép 16,8 g đường kính 16 mm được thả rơi từ độ cao 500 mm lên trên mẫu bọt xốp; sau đó, mức độ đàn hồi bật lại tương ứng với tỷ lệ phần trăm năng lượng được trả lại bi, hoặc tỷ lệ phần trăm độ cao ban đầu đạt được bởi bi khi bật lại);
- biến dạng dư khi nén (comp. set): phép đo được thực hiện bao gồm việc nén mẫu đến mức độ biến dạng đã cho và trong thời gian đã cho, sau đó, giải phóng ứng suất đã giải phóng, và lưu ý sự biến dạng dư sau thời gian hồi phục; phép đo được điều chỉnh theo tiêu chuẩn ISO 7214, với độ biến dạng là 50%, thời gian giữ là 22 giờ, nhiệt độ là 23°C, và thực hiện phép đo sau 30 phút.

Các đặc tính của các bọt xốp được thể hiện trong bảng sau:

Bọt xốp số	PEBA số	Tỷ trọng (kg/m ³)	Δ tỷ trọng (kg/m ³)	Mức độ đàn hồi bật lại (%)	Biến dạng dư khi nén sau 30 phút (%)
A	1	325	28	59	26
B	1	250	4	62	35
C	1	210	20	62	38
D	2	183	11	58	30
E	3	291	5	60	20
F	3	240	8	60	23
G	4	Không tạo bọt được	/	/	/

Các tỷ trọng khác nhau đối với cùng PEBA thu được bằng cách thay đổi các thông số của quy trình sản xuất bọt xốp. Các tỷ trọng của các bọt xốp C và D lần lượt tương ứng với các tỷ trọng tối thiểu đạt được với các PEBA số 1 và 2.

Quan sát thấy rằng bọt xốp của PEBA số 2 (bọt xốp D) có tỷ trọng tối thiểu thấp hơn so với bọt xốp được tạo ra từ PEBA số 1 (bọt xốp C). Hơn thế nữa, bọt xốp D đồng nhất hơn, và có biến dạng dư khi nén thấp hơn sau 30 phút so với bọt xốp C, trong khi có mức độ đàn hồi bật lại tương tự.

Hơn nữa, bằng cách so sánh bọt xốp B (của PEBA số 1) và bọt xốp F (của PEBA số 3), quan sát thấy rằng ở tỷ trọng tương tự, bọt xốp F có biến dạng dư khi nén thấp hơn sau 30 phút so với biến dạng dư khi nén của bọt xốp B.

Không thể thu được bọt xốp từ PEBA số 4.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Copolyme phân nhánh chứa các khối cứng và các khối mềm, trong đó sự phân nhánh được tạo thành bởi các khối cứng liên kết gốc polyol của copolyme, polyol này là polyol bao gồm ít nhất ba nhóm hydroxyl, copolyme này có khối lượng mol trung bình khối M_w lớn hơn hoặc bằng 80000 g/mol, và trong đó tỷ lệ của khối lượng mol trung bình khối M_w của copolyme và khối lượng mol trung bình số M_n của copolyme là lớn hơn hoặc bằng 2,2.
2. Copolyme theo điểm 1, có khối lượng mol trung bình khối M_w nằm trong khoảng từ 80000 đến 300000 g/mol.
3. Copolyme theo điểm 2, có khối lượng mol trung bình khối M_w nằm trong khoảng từ 85000 đến 200000 g/mol.
4. Copolyme theo điểm 3, có khối lượng mol trung bình khối M_w nằm trong khoảng từ 90000 đến 175000 g/mol.
5. Copolyme theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó tỷ lệ của khối lượng mol trung bình khối M_w của copolyme và khối lượng mol trung bình số M_n của copolyme là lớn hơn hoặc bằng 2,4.
6. Copolyme theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó tỷ lệ của khối lượng mol trung bình z M_z của copolyme và khối lượng mol trung bình khối M_w của copolyme là lớn hơn hoặc bằng 1,8.
7. Copolyme theo điểm 6, trong đó tỷ lệ của khối lượng mol trung bình z M_z của copolyme và khối lượng mol trung bình khối M_w của copolyme là lớn hơn hoặc bằng 2.
8. Copolyme theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó các khối cứng được chọn từ khối polyamit, khối polyeste, khối polyuretan và kết hợp của chúng.

9. Copolyme theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó các khối mềm được chọn từ khối polyete, khối polyeste, và kết hợp của chúng.
10. Copolyme theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, là copolyme chứa khối polyamit và khối polyete.
11. Copolyme theo điểm 8, trong đó khối polyamit là các khối của polyamit 6, của polyamit 11, của polyamit 12, của polyamit 5.4, của polyamit 5.9, của polyamit 5.10, của polyamit 5.12, của polyamit 5.13, của polyamit 5.14, của polyamit 5.16, của polyamit 5.18, của polyamit 5.36, của polyamit 6.4, của polyamit 6.9, của polyamit 6.10, của polyamit 6.12, của polyamit 6.13, của polyamit 6.14, của polyamit 6.16, của polyamit 6.18, của polyamit 6.36, của polyamit 10.4, của polyamit 10.9, của polyamit 10.10, của polyamit 10.12, của polyamit 10.13, của polyamit 10.14, của polyamit 10.16, của polyamit 10.18, của polyamit 10.36, của polyamit 10.T, của polyamit 12.4, của polyamit 12.9, của polyamit 12.10, của polyamit 12.12, của polyamit 12.13, của polyamit 12.14, của polyamit 12.16, của polyamit 12.18, của polyamit 12.36, của polyamit 12.T hoặc các hỗn hợp của chúng, hoặc các copolyme của chúng.
12. Copolyme theo điểm 11, trong đó khối polyamit là các khối của polyamit 11, của polyamit 12, của polyamit 6 hoặc của polyamit 6.10.
13. Copolyme theo điểm 9, trong đó khối polyete là các khối của polyetylen glycol, của polypropylen glycol, của polytrimetylen glycol, của polytetrahydrofuran, hoặc các hỗn hợp của chúng, hoặc các copolyme của chúng.
14. Copolyme theo điểm 13, trong đó khối polyete là các khối của polyetylen glycol hoặc của polytetrahydrofuran.
15. Copolyme theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó:
- các khối cứng của copolyme có khối lượng mol trung bình số từ 400 đến 20000 g/mol; và/hoặc
 - các khối mềm của copolyme có khối lượng mol trung bình số từ 100 đến 6000 g/mol.

16. Copolyme theo điểm 15, trong đó các khối cứng của copolyme có khối lượng mol trung bình số từ 500 đến 10000 g/mol.
17. Copolyme theo điểm 15, trong đó các khối mềm của copolyme có khối lượng mol trung bình số từ 200 đến 3000 g/mol.
18. Copolyme theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó tỷ lệ khối lượng của các khối cứng so với các khối mềm của copolyme là từ 0,1 đến 20.
19. Copolyme theo điểm 18, trong đó tỷ lệ khối lượng của các khối cứng so với các khối mềm của copolyme là từ 0,3 đến 3.
20. Copolyme theo điểm 19, trong đó tỷ lệ khối lượng của các khối cứng so với các khối mềm của copolyme là từ 0,3 đến 0,9.
21. Copolyme theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó polyol có khối lượng mol trung bình nhỏ hơn hoặc bằng 3000 g/mol.
22. Copolyme theo điểm 21, trong đó polyol có khối lượng mol trung bình nhỏ hơn hoặc bằng 2000 g/mol.
23. Copolyme theo điểm 22, trong đó polyol có khối lượng mol trung bình nhỏ nằm trong khoảng từ 50 đến 1000 g/mol.
24. Copolyme theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó polyol được chọn từ: pentaerythritol, trimetylolpropan, trimetyloletan, hexantriol, diglyxerol, metylglucosit, tetraetanol, sorbitol, dipentaerythritol, xyclodextrin, các polyete polyol bao gồm ít nhất ba nhóm hydroxyl, và các hỗn hợp của chúng.
25. Bột xộp của copolyme phân nhánh chứa các khối cứng và các khối mềm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 24.
26. Bột xộp theo điểm 25, có tỷ trọng nhỏ hơn hoặc bằng 800 kg/m³.

27. Bọt xốp theo điểm 26, có tỷ trọng nhỏ hơn hoặc bằng 600 kg/m^3 .
28. Bọt xốp theo điểm 27, có tỷ trọng nhỏ hơn hoặc bằng 400 kg/m^3 .
29. Bọt xốp theo điểm 28, có tỷ trọng nhỏ hơn hoặc bằng 300 kg/m^3 .
30. Bọt xốp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 25 đến 29, có biến dạng dư khi nén sau 30 phút nhỏ hơn hoặc bằng 35%.
31. Bọt xốp theo điểm 30, có biến dạng dư khi nén sau 30 phút nhỏ hơn hoặc bằng 30%.
32. Quy trình sản xuất copolyme phân nhánh chứa các khối cứng và các khối mềm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 24, bao gồm các bước sau:
- trộn polyol với các tiền chất của các khối cứng;
 - tổng hợp các khối cứng;
 - bổ sung các khối mềm;
 - trùng ngưng các khối cứng và các khối mềm.
33. Quy trình theo điểm 32, trong đó polyol được trộn với lượng nằm trong khoảng từ 0,01% đến 10% trọng lượng, so với tổng trọng lượng của polyol, của các tiền chất của các khối cứng và của các khối mềm.
34. Quy trình theo điểm 33, trong đó polyol được trộn với lượng nằm trong khoảng từ 0,01% đến 5% trọng lượng, so với tổng trọng lượng của polyol, của các tiền chất của các khối cứng và của các khối mềm.
35. Quy trình theo điểm 34, trong đó polyol được trộn với lượng nằm trong khoảng từ 0,05% đến 0,5% trọng lượng, so với tổng trọng lượng của polyol, của các tiền chất của các khối cứng và của các khối mềm.
36. Quy trình sản xuất bọt xốp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 25 đến 31, bao gồm các bước sau:

- trộn copolyme ở trạng thái nóng chảy, tùy ý với một hoặc nhiều chất phụ gia, và với tác nhân tạo khí; và
- tạo bột hỗn hợp gồm copolyme và tác nhân tạo khí.

37. Vật phẩm được cấu thành từ bột xốp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 25 đến 31.

38. Vật phẩm bao gồm ít nhất một bộ phận được cấu thành từ bột xốp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 25 đến 31.

39. Vật phẩm theo điểm 37 hoặc 38, trong đó vật phẩm này được chọn từ đế giày thể thao, bóng lớn hoặc nhỏ, găng tay, thiết bị bảo hộ cá nhân, tấm đệm tà vẹt đường sắt, bộ phận xe cơ giới, bộ phận xây dựng và các bộ phận thiết bị điện và điện tử.