



(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)   
**1-0020811**

(51)<sup>7</sup> **D01D 5/08, D01F 6/00, 6/70**

(13) **B**

- 
- |      |                                                                                                                                      |            |            |               |            |
|------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|------------|---------------|------------|
| (21) | 1-2015-00036                                                                                                                         | (22)       | 24.06.2010 |               |            |
| (62) | 1-2012-00180                                                                                                                         |            |            |               |            |
| (86) | PCT/US2010/039773                                                                                                                    | 24.06.2010 | (87)       | WO2010/151633 | 29.12.2010 |
| (30) | 61/220,357                                                                                                                           | 25.06.2009 | US         |               |            |
| (45) | 25.04.2019                                                                                                                           | 373        | (43)       | 25.05.2015    | 326        |
| (73) | Lubrizol Advanced Materials, Inc. (US)<br>9911 Brecksville Road, Cleveland, Ohio 44141-3247, United States of America                |            |            |               |            |
| (72) | VEDULA, Ravi, R. (US), BRYSON, JR., James, E. (US), LEE, Mouh-Wahng (US),<br>FISCHER, Daniel, M. (US), SPRAGUE, Christopher, A. (US) |            |            |               |            |
| (74) | Công ty TNHH Lê & Lê (LE & LE)                                                                                                       |            |            |               |            |
- 

(54) **SỢI ĐÀN HỒI ĐƯỢC KÉO SỢI TỪ CHẤT NÓNG CHẢY, VẢI LÀM TỪ SỢI NÀY VÀ SẢN PHẨM QUẦN ÁO LÀM TỪ VẢI NÀY**

(57) Sáng chế đề cập đến sợi đàn hồi được kéo sợi từ chất nóng chảy có thể được làm thành quần áo có cảm giác sử dụng dễ chịu. Sợi đàn hồi được tạo ra từ polyeste polyuretan dẻo nóng được điều chế từ hỗn hợp phản ứng bao gồm polyisoxyanat, chất trung gian polyeste có nhóm hydroxyl ở cuối mạch mạch thẳng và một hoặc nhiều chất kéo dài mạch. Sáng chế cũng đề cập đến vải làm từ sợi này và sản phẩm quần áo làm từ vải này.

### **Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập**

Sáng chế đề cập đến vải có độ bền cao được làm từ sợi mảnh đàn hồi chịu nén không đổi. Quần áo được làm từ sợi đàn hồi chịu nén không đổi tạo ra cảm giác rất dễ chịu cho người mặc. Quần áo này cũng có khả năng chống xé rách cao do vải có độ bền cao được làm từ sợi đàn hồi.

### **Tình trạng kỹ thuật của sáng chế**

Trong những năm gần đây, nhu cầu cao đối với chức năng lớn hơn của vải, lớn hơn và vượt quá chức năng cách nhiệt cơ bản, do sự thay đổi phong cách sống trên toàn cầu. Một nhu cầu về chức năng được tìm kiếm là vải có độ dày mỏng hơn mà không làm giảm độ bền và tình trạng nguyên vẹn của vải. Vải mỏng hơn này cho phép làm giảm thể tích bịt kín, làm giảm cảm giác “thô” và trong trường hợp của đồ lót, không nhìn thấy được từ bên ngoài qua quần áo ngoài.

Sợi tổng hợp đàn hồi (Synthetic elastic fibers - SEF)) thường được làm từ polyme có các đoạn cứng và đoạn mềm để có tính đàn hồi. Polyme có các đoạn cứng và đoạn mềm thường là poly(ete-amit), ví dụ Pebax® hoặc copolyeste, ví dụ Hytrel® hoặc polyuretan dẻo nóng, ví dụ Estane®. Tuy nhiên, SEF có độ giãn dài rất cao thường sử dụng polyme có các đoạn cứng và đoạn mềm ví dụ polyuretan được kéo sợi theo phương pháp khô (Lycra®) hoặc polyuretan dẻo nóng được kéo sợi từ chất nóng chảy (Estane®). Mặc dù các SEF này khác nhau, về độ giãn dài khi đứt từ thấp đến rất cao, tất cả chúng thường được mô tả là có mô đun (độ biến dạng) gia tăng theo hàm mũ với sự gia tăng của độ giãn (ứng suất).

Sợi TPU (polyuretan dẻo nóng) được kéo sợi từ chất nóng chảy có một số ưu điểm so với sợi polyuretan được kéo sợi theo phương pháp khô là không sử dụng dung môi trong quy trình kéo sợi từ chất nóng chảy, trong khi trong quy trình kéo sợi theo phương pháp khô, polyme được hòa tan trong dung môi và được kéo sợi. Sau đó, một phần dung môi bốc hơi từ sợi. Rất khó để loại bỏ hoàn toàn tất cả dung

môi ra khỏi sợi được kéo sợi theo phương pháp khô này. Để dễ dàng loại bỏ dung môi ra khỏi sợi được kéo sợi theo phương pháp khô, chúng thường được sản xuất thành cỡ nhỏ và được bó với nhau để tạo thành sợi đa tơ (giống như ruy băng). Quy trình này dẫn đến kích cỡ vật lý lớn hơn với một đơn vị định trước so với sợi được kéo sợi từ chất nóng chảy. Các tính chất vật lý này dẫn đến độ phình lớn hơn của vải và tính chất của bó sợi góp phần làm mất đi sự thoải mái dễ chịu.

Sợi TPU được kéo sợi từ chất nóng chảy được sản xuất bằng cách kéo sợi polyme TPU từ chất nóng chảy. Polyme TPU được điều chế từ phản ứng của ba thành phần, tức là (a) chất trung gian có nhóm hydroxyl ở cuối mạch, thường là polyete hoặc polyeste có nhóm hydroxyl ở đầu cuối; (b) polyisoxyanat, ví dụ diisoxyanat; và (c) chất kéo dài mạch mạch ngắn có nhóm hydroxyl ở cuối mạch. Chất trung gian có nhóm hydroxyl ở cuối mạch tạo thành đoạn mềm của polyme TPU, trong khi polyisoxyanat và chất kéo dài mạch tạo thành đoạn cứng của polyme TPU. Sự kết hợp của các đoạn mềm và đoạn cứng tạo ra tính chất đàn hồi của polyme TPU. Polyme TPU cũng thường được liên kết ngang nhẹ bằng cách sử dụng chất tiền chế polyme có đầu cuối là polyisoxyanat và để có các tính chất được cải thiện. Vật liệu liên kết ngang được bổ sung vào polyme TPU đã được nóng chảy trong quá trình kéo sợi từ chất nóng chảy.

US-A-2004266301 bộc lộ các polyme polyete polyuretan dẻo nóng, được trộn với một chất liên kết ngang để đạt được thời gian chạy lâu dài trong quy trình kéo sợi nóng chảy để sản xuất sợi đàn hồi. Tốt hơn là chất liên kết ngang là một polyete hoặc polyeste polyol được cho phản ứng với một diisoxyanat. WO-A-2005005697 bộc lộ các sản phẩm như băng đàn hồi được kéo nóng chảy và các sợi tơ đơn có chỉ số đơn vị nặng được làm từ các polyme polyuretan dẻo nóng (TPU). Loại polyme TPU được sử dụng có thể là một polyme TPU đã biết.

Mong muốn là có được sợi đàn hồi TPU, có độ chịu nén gần như không đổi trong phạm vi độ giãn dài từ 0 đến 250% và để sản xuất quần áo và/hoặc vải chịu nén không đổi chứa sợi TPU này. Ngoài ra, có mong muốn là vải chịu nén không

đôi này mỏng và có khả năng chống xé rách cao. Quần áo được làm từ vải này sẽ tạo ra sự thoải mái hơn và có độ tin cậy hơn cho người mặc.

### **Bản chất kỹ thuật của sáng chế**

Mục đích của sáng chế là sản xuất sợi mảnh có độ bền cao, chịu nén không đổi có độ giãn dài khi đứt ít nhất là 400% và có mô đun tương đối phẳng và/hoặc không đổi trong chu trình có tải và không tải trong phạm vi độ giãn dài 100% và 200%. Mô đun phẳng và/hoặc không đổi này được chứng minh bởi ứng suất trong chu trình có tải ở độ giãn dài 100% là chưa đến 0,023 gam-lực cho mỗi đonit, ở độ giãn dài 150% là chưa đến 0,023 gam-lực cho mỗi đonit, ở độ giãn dài 200% là chưa đến 0,053 gam-lực cho mỗi đonit; và được chứng minh bởi ứng suất trong chu trình không tải ở độ giãn dài 200% là chưa đến 0,027 gam-lực cho mỗi đonit, ở độ giãn dài 150% là chưa đến 0,018 gam-lực cho mỗi đonit, và ở độ giãn dài 100% là chưa đến 0,015 gam-lực cho mỗi đonit.

Sợi được lấy làm ví dụ là sợi được sản xuất theo quy trình kéo sợi polyme polyuretan polyeste. Sợi này được liên kết ngang nhẹ bằng cách bổ sung chất liên kết ngang, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 5 đến 20 phần trăm khối lượng, vào chất polyme nóng chảy trong suốt quy trình kéo sợi từ chất nóng chảy.

Quy trình sản xuất sợi là quy trình kéo sợi từ chất nóng chảy, trong đó sợi được tạo thành bằng cách cho chất polyme nóng chảy đi qua bộ ép phun tơ. Tốc độ của sợi đi ra khỏi bộ ép phun tơ và tốc độ mà sợi được quấn vào ống sợi tương đối ngang nhau. Tức là, sợi được quấn vào ống sợi ở tốc độ không lớn hơn 50%, tốt hơn, nếu là 20%, và tốt hơn nữa, nếu là 10%, lớn hơn tốc độ sợi đi ra khỏi bộ ép phun tơ.

Mục đích khác của sáng chế là sản xuất vải có sợi mảnh, chịu nén không đổi. Trong một phương án minh họa, vải được sản xuất bằng cách kết hợp, ví dụ bằng cách đan hoặc dệt, sợi đàn hồi với sợi cứng, ví dụ sợi nylon và/hoặc sợi polyeste. Vải được sản xuất từ sợi mới này cũng có độ bền chống rách toác cao.

Quần áo, ví dụ quần áo lót, được làm từ sợi đàn hồi. Loại quần áo này làm cho người mặc cảm thấy rất thoải mái.

### **Mô tả vắn tắt các hình vẽ**

Fig.1 là ảnh hiển vi của sợi đa tơ polyuretan 70 đơniê được kéo sợi theo phương pháp khô có bán trên thị trường.

Fig.2 là ảnh hiển vi của sợi polyuretan dẻo nóng 70 đơniê chịu nén không đổi được kéo sợi từ chất nóng chảy theo sáng chế.

Fig.3 là biểu đồ thể hiện trục X là đơniê và trục Y là bình phương độ rộng sợi (micromet bình phương). Sợi theo sáng chế được so sánh với sợi được kéo sợi theo phương pháp khô có bán trên thị trường.

### **Mô tả chi tiết sáng chế**

Sợi theo sáng chế được làm từ polyme polyuretan dẻo nóng (TPU).

Nhìn chung, polyme TPU được điều chế bằng cách cho polyisoxyanat phản ứng với chất trung gian polyeste có nhóm hydroxyl ở cuối mạch, với một hoặc nhiều chất kéo dài mạch, tất cả các hợp chất này đã được biết đến trong lĩnh vực kỹ thuật.

Nói chung, chất trung gian polyeste có nhóm hydroxyl ở cuối mạch là polyeste mạch thẳng có khối lượng phân tử trung bình số ( $M_n$ ) nằm trong khoảng từ 500 đến 10.000, mong muốn là nằm trong khoảng từ 700 đến 5.000, và tốt hơn, nếu nằm trong khoảng từ 700 đến 4.000, số độ axit nhỏ hơn 1,3 và tốt hơn, nếu nhỏ hơn 0,8. Khối lượng phân tử được xác định bằng cách phân tích các nhóm chức ở cuối mạch và liên quan đến khối lượng phân tử trung bình số.

Theo sáng chế, chất trung gian polyeste được điều chế từ phản ứng của axit adipic với hỗn hợp của 1,4-butandiol và 1,6-hexandiol theo tỷ lệ 50/50 được sử dụng.

Thành phần cần thiết thứ hai để tạo ra polyme TPU theo sáng chế là polyisoxyanat.

Polyisoxyanat theo sáng chế là diphenyl metan-4, 4'-diisoxyanat (MDI). Diisoxyanat được ưu tiên cao là MDI chứa ít hơn khoảng 3% khối lượng của ortho-para (2,4) isome.

Thành phần cần thiết thứ ba để tạo ra polyme TPU theo sáng chế là chất kéo dài mạch, nghĩa là 1,4-butandiol.

Tốt hơn, nếu ba thành phần cần thiết nêu trên (chất trung gian có nhóm hydroxyl ở cuối mạch, polyisoxyanat và chất kéo dài mạch) được cho phản ứng với sự có mặt của chất xúc tác.

Nhìn chung, chất xúc tác thông thường bất kỳ có thể được sử dụng để xúc tác phản ứng của diisoxyanat với chất trung gian có nhóm hydroxyl ở cuối mạch hoặc chất kéo dài mạch và chất xúc tác này đã được biết đến trong lĩnh vực kỹ thuật này và trong tài liệu chuyên ngành. Ví dụ của các chất xúc tác phù hợp bao gồm các alkyl ete khác nhau hoặc alkyl thiol ete của bismut hoặc thiếc, trong đó phần alkyl có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon với các ví dụ cụ thể bao gồm bismut octoat, bismut laurat và các chất tương tự. Các chất xúc tác được ưu tiên bao gồm các chất xúc tác thiếc khác nhau như là thiếc octoat, dibutyl thiếc dioctoat, dibutyl thiếc dilaurat, và các chất tương tự. Lượng chất xúc tác này nói chung là nhỏ, ví dụ từ 20 đến 200 phần triệu trên tổng khối lượng của monome tạo thành polyuretan.

Polyme TPU theo sáng chế có thể được điều chế bằng phương pháp bất kỳ trong số các phương pháp trùng hợp thông thường đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật và trong tài liệu chuyên ngành.

Tốt hơn, nếu polyuretan dẻo nóng theo sáng chế được điều chế bằng quy trình “một công đoạn”, trong đó tất cả các thành phần được bổ sung đồng thời hoặc hầu như đồng thời vào máy ép đùn đã được gia nhiệt và phản ứng để tạo thành polyuretan. Tỷ lệ đương lượng của diisoxyanat so với tổng đương lượng của chất trung gian có nhóm hydroxyl ở cuối mạch và chất kéo dài mạch diol nói chung từ

0,95 đến 1,10, mong muốn là từ 0,97 đến 1,03, và tốt hơn, nếu từ 0,97 đến 1,00. Độ cứng Shore A của TPU thu được nên nằm trong khoảng từ 65A đến 95A, và tốt hơn, từ 75A đến 85A, để đạt được các tính chất cần thiết nhất của sản phẩm hoàn thiện. Nhiệt độ phản ứng sử dụng chất xúc tác uretan nói chung nằm trong khoảng từ 175°C đến 245°C và tốt hơn là từ 180°C đến 220°C. Khối lượng phân tử ( $M_w$ ) của polyuretan dẻo nóng nói chung nằm trong khoảng từ 100.000 đến 800.000 và mong muốn là từ 150.000 đến 400.000 và tốt hơn là từ 150.000 đến 350.000 khi được đo bằng thiết bị sắc ký thẩm thấu gel (GPC - Gel permeation chromatography) so với chuẩn polystyren.

Polyuretan dẻo nóng cũng có thể được điều chế bằng quy trình tiền chế polyme. Trong quy trình tiền chế polyme, chất trung gian có nhóm hydroxyl ở cuối mạch được cho phản ứng với đương lượng dư của một hoặc nhiều polyisoxyanat để tạo thành dung dịch tiền chế polyme có polyisoxyanat tự do hoặc không phản ứng trong đó. Phản ứng này nói chung được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 80°C đến 220°C và tốt hơn là từ 150°C đến 200°C với sự có mặt của chất xúc tác uretan phù hợp. Tiếp đó, một loại chất kéo dài mạch chọn lọc nêu trên được bổ sung vào với lượng đương lượng nói chung bằng các nhóm isoxyanat ở đầu tận cùng cũng như là các hợp chất diisoxyanat tự do hoặc không phản ứng bất kỳ. Tỷ lệ đương lượng toàn bộ của tổng diisoxyanat so với tổng đương lượng của chất trung gian có nhóm hydroxyl ở cuối mạch và chất kéo dài mạch do đó từ 0,95 đến 1,10, mong muốn là từ 0,98 đến 1,05 và tốt hơn là từ 0,99 đến 1,03. Tỷ lệ đương lượng của chất trung gian có nhóm hydroxyl ở cuối mạch so với chất kéo dài mạch được điều chỉnh đến độ cứng Shore A bằng từ 65A đến 95A, tốt hơn là từ 75A đến 85A. Nhiệt độ của phản ứng phát triển mạch nói chung từ 180°C đến 250°C với nhiệt độ từ 200°C đến 240°C là được ưu tiên. Thông thường, quy trình tiền chế polyme có thể được thực hiện trong thiết bị thông thường bất kỳ với máy ép đùn là được ưu tiên. Do đó, chất trung gian có nhóm hydroxyl ở cuối mạch được cho phản ứng với đương lượng dư của diisoxyanat ở phần đầu của máy ép đùn để tạo ra dung dịch tiền chế polyme và tiếp theo chất kéo dài mạch được bổ sung vào ở phần sau và phản ứng với dung dịch tiền chế polyme này. Máy ép đùn thông thường bất kỳ có

thể được sử dụng, với máy ép đùn có trục vít có bộ phận chấn được ưu tiên có tỷ lệ chiều dài so với đường kính ít nhất là 20 và tốt hơn, nếu ít nhất là 25.

Các chất phụ gia hữu dụng có thể được dùng với lượng phù hợp và bao gồm chất màu cản quang, thuốc nhuộm, chất độn khoáng, chất làm ổn định, chất làm trơn, chất hấp thụ tia cực tím, chất trợ gia công, và các chất phụ gia khác nếu cần. Chất màu cản quang hữu dụng bao gồm titan dioxit, kẽm oxit, và titanat vàng, trong khi các thuốc nhuộm hữu dụng bao gồm muội than, oxit vàng, oxit nâu, đất xiena thô và nung hoặc phẩm nâu đen, crom oxit xanh lá cây, thuốc nhuộm cadimi, thuốc nhuộm crom, và hỗn hợp kim loại oxit và thuốc nhuộm hữu cơ khác. Các chất độn hữu dụng bao gồm sét diatomit (superfloss), silic oxit, talc, mica, wallostonit, bari sulfat và canxi carbonat. Nếu cần, các chất làm ổn định hữu dụng như là các chất chống oxy hóa có thể được sử dụng và bao gồm chất chống oxy hóa phenol, trong khi các chất ổn định quang hữu dụng bao gồm phosphat hữu cơ, và thiolat thiếc hữu cơ (mercaptit). Các chất làm trơn hữu dụng bao gồm stearat kim loại, dầu parafin và sáp amit. Các chất hấp thụ tia cực tím hữu dụng bao gồm 2-(2'-hydroxyphenol) benzotriazol và 2-hydroxybenzophenon.

Chất phụ gia dẻo hóa cũng có thể được sử dụng một cách có lợi để làm giảm độ cứng mà không ảnh hưởng đến các tính chất.

Trong quy trình kéo sợi từ chất nóng chảy, polyme TPU được mô tả ở trên được liên kết ngang nhẹ bằng chất liên kết ngang. Chất liên kết ngang là chất tiền chế polyme của chất trung gian có nhóm hydroxyl ở cuối mạch, là polyete. Chất liên kết ngang, chất tiền chế polyme, sẽ có độ chức isoxyanat lớn hơn 1,0, tốt hơn là từ 1,0 đến 3,0, và tốt hơn nữa là từ 1,8 đến 2,2. Đặc biệt được ưu tiên nếu cả hai đầu của chất trung gian có nhóm hydroxyl ở cuối mạch được đóng bằng isoxyanat, do đó có độ chức isoxyanat là 2,0.

Polyisoxyanat được sử dụng để tạo ra chất liên kết ngang là polyisoxyanat giống như đã được mô tả ở trên để sản xuất polyme TPU, cụ thể là MDI



Chất liên kết ngang có khối lượng phân tử trung bình số ( $M_n$ ) nằm trong từ 1.000 đến 10.000 Daltons, tốt hơn, nếu nằm trong từ 1.200 đến 4.000 và tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 1.500 đến 2.800. Chất liên kết ngang có  $M_n$  trên 1.500 có các tính chất tốt hơn.

Phần trăm khối lượng của chất liên kết ngang được sử dụng với polyme TPU từ 2,0% đến 20%, tốt hơn là từ 8,0% đến 15%, và tốt hơn nữa là từ 10% đến 13%. Phần trăm của chất liên kết ngang được sử dụng là phần trăm khối lượng trên tổng khối lượng của polyme TPU và chất liên kết ngang.

Quy trình kéo sợi từ chất nóng chảy được ưu tiên để sản xuất sợi TPU theo sáng chế bao gồm bước cấp liệu polyme TPU tiền chế vào máy ép đùn, để làm nóng chảy polyme TPU và bổ sung chất liên kết ngang liên tục ở phần dưới gần điểm mà ở đó chất TPU nóng chảy đi ra từ máy ép đùn hoặc sau khi chất TPU nóng chảy đi ra từ máy ép đùn. Chất liên kết ngang có thể được bổ sung vào máy ép đùn trước khi chất nóng chảy đi ra từ máy ép đùn hoặc sau khi chất nóng chảy đi ra từ máy ép đùn. Nếu được bổ sung sau khi chất nóng chảy đi ra từ máy ép đùn, chất liên kết ngang cần được trộn với chất TPU nóng chảy bằng máy trộn tĩnh hoặc động để đảm bảo trộn kỹ chất liên kết ngang vào chất polyme TPU nóng chảy. Sau khi ra khỏi máy ép đùn, polyme TPU đã nóng chảy với chất liên kết ngang chảy vào đường ống phân phối. Đường ống phân phối này phân chia dòng chất nóng chảy thành các dòng khác nhau, trong đó mỗi dòng được cấp liệu vào nhiều bộ ép phun tơ. Thông thường là có một máy bơm chất nóng chảy cho mỗi dòng khác nhau chảy từ đường ống phân phối, với mỗi bơm chất nóng chảy bơm cho nhiều bộ ép phun tơ. Bộ ép phun tơ có nhiều lỗ nhỏ, qua đó chất nóng chảy bị ép và ra khỏi bộ ép phun tơ dưới dạng sợi tơ đơn. Kích thước của lỗ ở bộ ép phun tơ sẽ phụ thuộc vào cỡ (đơn vị) mong muốn của sợi.

Polyme TPU nóng chảy có thể đi qua tổ hợp ổ phun sợi và đi ra từ tổ hợp ổ phun sợi được sử dụng làm sợi. Tổ hợp ổ phun sợi được ưu tiên sử dụng là tổ hợp tạo ra dòng polyme TPU lý tưởng đi qua tổ hợp này. Tổ hợp ổ phun sợi được ưu

tiên nhất là tổ hợp đã được mô tả trong công bố đơn sáng chế quốc tế số WO 2007/076380.

Khi sợi đi ra khỏi bộ ép phun tơ, sợi được làm nguội trước khi quấn vào ống sợi. Sợi được đi qua cơ cấu dẫn sợi thứ nhất, được bôi dầu hoàn thiện, và sợi đi đến cơ cấu dẫn sợi thứ hai. Một khía cạnh quan trọng của quy trình sản xuất sợi theo sáng chế là tốc độ tương đối mà sợi được quấn thành ống sợi. Tốc độ tương đối có nghĩa là tốc độ của chất nóng chảy (vận tốc của chất nóng chảy) đi ra khỏi bộ ép phun tơ liên quan đến tốc độ quấn. Trong quy trình kéo sợi từ chất nóng chảy TPU bình thường theo kỹ thuật trước đây, sợi được quấn ở tốc độ gấp từ 4 đến 6 lần tốc độ của chất nóng chảy. Tốc độ này kéo hoặc căng giãn sợi. Đối với sợi độc đáo của sáng chế, sự kéo giãn này là không mong muốn. Sợi cần được quấn ở tốc độ ít nhất là bằng tốc độ của chất nóng chảy để vận hành quy trình. Đối với sợi của sáng chế, cần quấn sợi ở tốc độ không nhanh hơn 50% tốc độ chất nóng chảy, tốt hơn nếu không hơn 20%, và tốt hơn nữa nếu không hơn 10%, với tốc độ không lớn hơn 5% dẫn đến các kết quả tuyệt vời. Người ta cho rằng tốc độ quấn bằng tốc độ chất nóng chảy sẽ là lý tưởng, tuy nhiên cần có tốc độ quấn cao hơn một chút để vận hành quy trình. Ví dụ, sợi đi ra từ bộ ép phun tơ ở tốc độ 300 mét trong một phút, sẽ được ưu tiên nhất là được quấn ở tốc độ nằm trong khoảng từ 300 đến 315 mét trong một phút.

Sợi theo sáng chế có thể được sản xuất với nhiều đơniê. Đơniê là thuật ngữ trong lĩnh vực quy định cỡ sợi. Đơniê là khối lượng tính theo gam của 9000 mét dài của sợi. Sợi theo sáng chế thường được sản xuất có cỡ nằm trong khoảng từ 20 đến 600 đơniê, tốt hơn là từ 40 đến 400 đơniê, và tốt hơn nữa là từ 70 đến 360 đơniê.

Khi sợi được sản xuất theo quy trình của sáng chế, các chất phụ gia chống dính như là dầu hoàn thiện, một ví dụ của dầu này là dầu silicon, thường được bổ sung vào bề mặt của sợi sau khi hoặc trong quá trình làm nguội và ngay trước khi được quấn vào ống sợi.

Một khía cạnh quan trọng của quy trình kéo sợi từ chất nóng chảy là trộn polyme TPU nóng chảy với chất liên kết ngang. Việc trộn đều đúng cách thức là

quan trọng để có các tính chất của sợi đồng đều và có thời gian chạy dài mà không bị đứt sợi. Quy trình trộn TPU nóng chảy và chất liên kết ngang nên là một phương pháp có dòng chảy lý tưởng, tức là vào trước ra trước. Quy trình trộn đúng cách có thể đạt được bằng máy trộn động hoặc máy trộn tĩnh. Các máy trộn tĩnh khó làm sạch hơn; do đó, máy trộn động được ưu tiên. Máy trộn động có trục vít cấp liệu và các chậu trộn là được ưu tiên. Patent Mỹ số 6,709,147, mô tả máy trộn này và có các chậu trộn quay được. Các chậu trộn cũng có thể ở vị trí cố định, ví dụ được gắn vào thùng trộn của máy trộn và kéo dài theo hướng đường trục của vít cấp liệu. Vít trộn cấp liệu có thể được gắn bằng ren vào đầu của vít của máy ép đùn và vỏ của máy trộn có thể được bắt bằng bulông vào máy ép đùn. Vít cấp liệu của máy trộn động có thể là thiết kế để vận chuyển polyme nóng chảy theo kiểu vận chuyển tiến với sự trộn lại rất ít để có dòng chảy chất nóng chảy lý tưởng. Tỷ lệ chiều dài so với đường kính  $L/D$  của vít trộn nên nằm trong khoảng từ lớn hơn 3 đến nhỏ hơn 30, tốt hơn là từ 7 đến 20, và tốt hơn nữa là từ 10 đến 12.

Nhiệt độ ở vùng trộn, trong đó polyme TPU nóng chảy được trộn với chất liên kết ngang nằm trong khoảng từ 200°C đến 240°C, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 210°C đến 225°C. Nhiệt độ này cần thiết để có phản ứng mà không làm biến chất polyme.

TPU được tạo thành phản ứng với chất liên kết ngang trong quy trình kéo sợi từ chất nóng chảy có khối lượng phân tử ( $M_w$ ) của TPU ở dạng sợi thành phẩm, nằm trong khoảng từ 200.000 đến 800.000, tốt hơn là từ 250.000 đến 500.000, tốt hơn nữa là từ 300.000 đến 450.000.

Nhiệt độ kéo sợi (nhiệt độ của polyme nóng chảy trong bộ ép phun tơ) nên cao hơn điểm nóng chảy của polyme, và tốt hơn là từ 10°C đến 20°C trên điểm nóng chảy của polyme. Sử dụng nhiệt độ kéo sợi cao hơn, thì kéo sợi dễ hơn. Tuy nhiên, nếu nhiệt độ kéo sợi quá cao, polyme có thể bị biến chất. Do đó, nhiệt độ từ 10°C đến 20°C trên điểm nóng chảy của polyme TPU là nhiệt độ tối ưu để có sự cân bằng giữa khả năng kéo sợi tốt mà không làm biến chất polyme. Nếu nhiệt độ kéo sợi quá thấp, polyme có thể hóa rắn trong bộ ép phun tơ và dẫn đến đứt sợi.

Sợi độc đáo theo sáng chế có mô đun tương đối phẳng và/hoặc không đổi trong chu trình có tải và không tải nằm trong khoảng độ giãn dài từ 100% và 200%. Mô đun phẳng này được chứng minh bằng ứng suất trong chu trình có tải ở độ giãn dài 100% là chưa đến 0,226 mN (0,023 gam-lực) cho mỗi đoniê, ở độ giãn dài 150% là chưa đến 0,353 mN (0,036 gam-lực) cho mỗi đoniê, ở độ giãn dài 200% là chưa đến 0,520 mN (0,053 gam-lực) cho mỗi đoniê; và như được chứng minh bằng ứng suất trong chu trình không tải ở độ giãn dài 200% là chưa đến 0,265 mN (0,027 gam-lực) cho mỗi đoniê, ở độ giãn dài 150% là chưa đến 0,177 mN (0,018 gam-lực) cho mỗi đoniê, và ở độ giãn dài 100% là chưa đến 0,147 mN (0,015 gam-lực) cho mỗi đoniê, trong đó tất cả các dữ liệu này được thu thập từ sợi 360 đoniê.

Mô đun phẳng này cũng được chứng minh bằng ứng suất trong chu trình có tải ở độ giãn dài 100% là chưa đến 1,55 mN (0,158 gam-lực) cho mỗi đoniê, ở độ giãn dài 150% là chưa đến 2,03 mN (0,207 gam-lực) cho mỗi đoniê, và ở độ giãn dài 200% là chưa đến 2,60 mN (0,265 gam-lực) cho mỗi đoniê; và cũng được chứng minh bằng chu trình không tải ở độ giãn dài 200% là chưa đến 0,206 mN (0,021 gam-lực) cho mỗi đoniê, ở độ giãn dài 150% là chưa đến 0,118 mN (0,012 gam-lực) cho mỗi đoniê, và ở độ giãn dài 100% là chưa đến 0,0785 mN (0,008 gam-lực) cho mỗi đoniê, trong đó tất cả các dữ liệu này được thu thập từ sợi 70 đoniê.

Quy trình thử nghiệm tiêu chuẩn được sử dụng để xác định các trị số mô đun nêu trên là quy trình được phát triển bởi DuPont cho các sợi đàn hồi. Quy trình này thử nghiệm các sợi trong một chuỗi 5 chu trình. Trong mỗi chu trình, sợi được kéo giãn đến 300%, và được nói lỏng theo tỷ lệ kéo dài không đổi (giữa độ dài chuẩn đo ban đầu và độ giãn dài 300%). Trị số % được đo sau chu trình thứ năm. Sau đó, mẫu sợi được thử nghiệm trong chu trình thứ sáu và được kéo căng cho đến khi đứt. Một dụng cụ ghi lại tải trọng tại mỗi lần kéo dài, tải trọng lớn nhất trước khi đứt, và tải trọng làm đứt theo đơn vị gam-lực cho mỗi đoniê cũng như là độ giãn dài khi đứt và độ giãn dài ở tải trọng cực đại. Thử nghiệm này thường được thực hiện ở nhiệt độ trong phòng ( $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ; và độ ẩm  $50\% \pm 5\%$ ).

Sợi theo sáng chế có độ giãn dài khi đứt ít nhất là 400%, và tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 450 đến 500%. Sợi là sợi đơn có dạng tròn. Theo Fig.2, có thể thấy là sợi đơn 70 đonitê hầu như có dạng mặt cắt ngang là tròn. Fig.1 thể hiện sợi đơn 70 đonitê được kéo sợi theo phương pháp khô có chiều rộng mặt cắt ngang lớn hơn.

Fig.3 thể hiện đồ thị so sánh sợi được kéo sợi theo phương pháp khô với sợi được kéo sợi từ chất nóng chảy theo sáng chế. Đồ thị này vẽ đường đồ thị của đonitê (trục X) so với bình phương độ rộng sợi (micron bình phương). Đồ thị này cho thấy rằng sợi được kéo sợi từ chất nóng chảy theo sáng chế có độ dốc không đổi trên đồ thị, trong khi đó sợi được kéo sợi theo phương pháp khô có độ dốc gia tăng theo cấp số mũ. Kết quả là vải được làm từ sợi theo sáng chế mỏng hơn và do đó dễ chịu hơn đối với người mặc.

Một đặc trưng quan trọng khác của sợi theo sáng chế là sợi có độ bền chống rách toác cải thiện ở tấm vải so với sợi được kéo sợi theo phương pháp khô.

Đặc trưng này có thể được thể hiện bằng cách thực hiện Thử nghiệm độ bền chống rách toác bằng Bi (Ball Burst Puncture Strength Test) theo phương pháp ASTM D751 sử dụng bi có đường kính 1 in (bằng 2,54cm). Thử nghiệm này mô phỏng sự chọc ngón tay qua vải để tạo thành một lỗ. Điều rất ngạc nhiên là sợi theo sáng chế cho thấy mức độ cải thiện độ bền nằm trong khoảng từ 50 đến 75% so với sợi polyuretan được kéo sợi theo phương pháp khô. Độ bền chống rách toác được cải thiện này vẫn duy trì mặc dù độ bền kéo giãn của sợi hầu như vẫn như vậy.

Sợi theo sáng chế cũng có nhiệt dung cao hơn. Sự kết hợp của đường cong mô đun phẳng, nhiệt dung cao hơn, và độ mảnh hơn dẫn đến vải được làm từ sợi theo sáng chế tạo ra sự dễ chịu cho người mặc quần áo này.

Vải được làm từ sợi theo sáng chế có thể được sản xuất bằng cách dệt kim hoặc dệt thoi. Quy trình thường được ưu tiên là sản xuất vải từ sợi khác với sợi TPU. Đặc biệt được ưu tiên là sử dụng sợi cứng với sợi đàn hồi theo sáng chế. Sợi cứng, ví dụ nylon và/hoặc polyeste là được ưu tiên. Sợi cứng cải thiện khả năng chống cọ mòn của vải so với vải từ 100% sợi đàn hồi. Vải được ưu tiên là vải dệt

kim sử dụng các sợi xen kẽ, ví dụ sợi đơn nylon TPU 140 đonitê/70 đonitê xen kẽ với sợi đơn TPU 140 đonitê (được gọi là vải 1-1) hoặc sợi đơn nylon TPU 140 đonitê/70 đonitê tiếp theo là 2 sợi đơn TPU 140 đonitê (được gọi là vải 1-2).

Quần áo có thể được làm từ vải theo sáng chế. Việc sử dụng được ưu tiên nhất của vải này là làm đồ lót hoặc quần áo bó sát do tính chất dễ chịu của sợi. Đồ lót, ví dụ cái nịt vú và áo T-shirt cũng như là quần áo thể thao dùng cho các hoạt động như chạy, trượt tuyết, đạp xe hoặc các môn thể thao khác, có thể được hưởng lợi từ tính chất của các sợi này. Quần áo được mặc sát người được hưởng lợi từ mô đun phẳng của các sợi này, do mô đun này thậm chí còn thấp hơn một khi sợi đạt đến nhiệt độ của cơ thể. Quần áo bó sát sẽ trở nên dễ chịu hơn trong khoảng từ 30 giây đến 5 phút sau khi sợi đạt đến nhiệt độ của cơ thể. Người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật sẽ hiểu rằng quần áo bất kỳ có thể được làm từ vải và sợi theo sáng chế. Một phương án minh họa là dây vai của cái nịt vú được làm từ vải dệt thoi và các cánh của cái nịt vú được làm từ vải dệt kim, với các vải dệt kim và dệt thoi đều chứa sợi TPU được kéo sợi từ chất nóng chảy theo sáng chế. Dây của cái nịt vú này sẽ không cần dùng một khóa cài điều chỉnh do vải là vải đàn hồi.

### **Ví dụ thực hiện sáng chế**

Sáng chế sẽ được hiểu rõ hơn bằng cách tham khảo các ví dụ sau.

Polyme TPU được sử dụng trong các ví dụ được điều chế bằng cách cho phản ứng chất trung gian polyeste có nhóm hydroxyl ở cuối mạch (polyol) với chất kéo dài mạch 1,4-butandiol và MDI. Polyeste polyol được điều chế bằng cách cho phản ứng của axit adipic với hỗn hợp của 1,4-butandiol và 1,6-hexandiol theo tỷ lệ 50/50. Polyol có Mn bằng 2500. TPU được điều chế bằng quy trình một công đoạn. Chất liên kết ngang được bổ sung vào TPU trong quá trình kéo sợi là chất tiền chế polyme polyete được điều chế bằng phản ứng của 1000 Mn PTMEG với MDI để tạo thành polyete có đầu tận cùng là isoxyanat. Chất liên kết ngang được sử dụng theo tỷ lệ 10% khối lượng của tổng khối lượng của TPU và chất liên kết ngang. Sợi

được kéo sợi từ chất nóng chảy thành các sợi 40, 70, 140 và 360 đonitê được sử dụng trong các ví dụ.

#### Ví dụ 1

Ví dụ này được trình bày để thể hiện đường cong mô đun tương đối phẳng của sợi (70 đonitê) theo sáng chế so với sợi được kéo sợi từ chất nóng chảy TPU (40 đonitê) theo giải pháp kỹ thuật đã biết và sợi được kéo sợi theo phương pháp khô (70 đonitê) có bán trên thị trường.

Quy trình thử nghiệm được sử dụng là quy trình đã được mô tả ở trên để thử nghiệm các tính chất đàn hồi. Dụng cụ đo độ căng Instron Model 5564 với phần mềm Merlin được sử dụng. Các điều kiện thử nghiệm là  $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  và độ ẩm  $50\% \pm 5\%$ . Độ dài của sợi của mẫu thử nghiệm là 50,0mm. Bốn mẫu được thử nghiệm và kết quả là giá trị trung bình của 4 mẫu này. Kết quả được thể hiện trong bảng I.

Bảng I

|                                   | Đơn vị   | Sợi được tạo ra bằng phương pháp kéo sợi khô 70 đonitê | Sợi được sản xuất bằng phương pháp kéo sợi từ chất nóng chảy theo kỹ thuật đã biết (40 đonitê) | Sợi theo sáng chế 70 đonitê |
|-----------------------------------|----------|--------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| Tải trọng kéo lần thứ nhất @ 100% | g/đonitê | 0,086                                                  | 0,128                                                                                          | 0,157                       |
| Tải trọng kéo lần thứ nhất @ 150% | g/đonitê | 0,127                                                  | 0,201                                                                                          | 0,206                       |
| Tải trọng kéo lần thứ nhất @ 200% | g/đonitê | 0,174                                                  | 0,319                                                                                          | 0,264                       |
| Tải trọng kéo lần thứ nhất @ 300% | g/đonitê | 0,334                                                  | 0,749                                                                                          | 0,497                       |
| Kéo không tải lần thứ nhất @ 200% | g/đonitê | 0,028                                                  | 0,035                                                                                          | 0,020                       |
| Kéo không tải lần thứ nhất @ 150% | g/đonitê | 0,017                                                  | 0,021                                                                                          | 0,011                       |
| Kéo không tải lần thứ nhất @ 100% | g/đonitê | 0,015                                                  | 0,015                                                                                          | 0,007                       |
| Giá trị % sau lần kéo thứ nhất    | g/đonitê | 39,36%                                                 | 17,46%                                                                                         | 63,89%                      |
|                                   |          |                                                        |                                                                                                |                             |
| Tải trọng kéo lần thứ năm @ 100%  | g/đonitê | 0,027                                                  | 0,028                                                                                          | 0,017                       |

|                                                                           | Đơn vị  | Sợi được tạo ra bằng phương pháp kéo sợi khô 70 đoniê | Sợi được sản xuất bằng phương pháp kéo sợi từ chất nóng chảy theo kỹ thuật đã biết (40 đoniê) | Sợi theo sáng chế 70 đoniê |
|---------------------------------------------------------------------------|---------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| Tải trọng kéo lần thứ năm @ 150%                                          | g/đoniê | 0,042                                                 | 0,043                                                                                         | 0,028                      |
| Tải trọng kéo lần thứ năm @ 200%                                          | g/đoniê | 0,060                                                 | 0,064                                                                                         | 0,043                      |
| Tải trọng kéo lần thứ năm @ 300%                                          | g/đoniê | 0,248                                                 | 0,442                                                                                         | 0,266                      |
| Kéo không tải lần thứ năm @ 200%                                          | g/đoniê | 0,028                                                 | 0,036                                                                                         | 0,020                      |
| Kéo không tải lần thứ năm @ 150%                                          | g/đoniê | 0,018                                                 | 0,022                                                                                         | 0,012                      |
| Kéo không tải lần thứ năm @ 100%                                          | g/đoniê | 0,016                                                 | 0,017                                                                                         | 0,009                      |
| Giá trị % sau lần kéo thứ năm                                             | g/đoniê | 47,49%                                                | 26,76%                                                                                        | 71,05%                     |
|                                                                           |         |                                                       |                                                                                               |                            |
| Tải trọng khi kéo đứt lần thứ sáu                                         | g/đoniê | 1,802                                                 | 1,876                                                                                         | 1,21                       |
| Độ giãn dài khi đứt ở tải trọng kéo lần thứ sáu                           | g/đoniê | 583,74%                                               | 469,31%                                                                                       | 450,6%                     |
| Lưu ý: 1 gam-lực = 9,81 mN                                                |         |                                                       |                                                                                               |                            |
| Tất cả các dữ liệu ở trên là giá trị trung bình của 4 mẫu được thử nghiệm |         |                                                       |                                                                                               |                            |

Từ các dữ liệu ở trên, có thể thấy rằng sợi được kéo sợi từ chất nóng chảy theo sáng chế có đường cong mô đun tương đối phẳng trong suốt chu trình thử nghiệm lần thứ năm. Chu trình thử nhất thường không được để ý đến do nó làm giảm ứng suất ở sợi.

#### Ví dụ 2

Ví dụ này thể hiện độ rộng sợi được kéo sợi từ chất nóng chảy theo sáng chế so với sợi được kéo sợi theo phương pháp khô có bán trên thị trường. Độ rộng này được xác định bằng SEM (kính hiển vi điện tử quét). Kết quả được thể hiện trong bảng II.



Bảng II

|       | Độ rộng sợi ( $\mu\text{m}$ )                      |                                       |
|-------|----------------------------------------------------|---------------------------------------|
| Đơniê | Sợi được kéo sợi từ chất nóng chảy (theo sáng chế) | Sợi được kéo sợi theo phương pháp khô |
| 10    |                                                    | 34,57                                 |
| 20    | 48,32                                              | 69,32                                 |
| 40    | 73,30                                              | 117,58                                |
| 70    | 89,23                                              | 228,43                                |
| 140   | 127,92                                             | --                                    |
| 360   | 198,38                                             | --                                    |

Có thể thấy là sợi được kéo sợi theo phương pháp khô có độ rộng lớn hơn nhiều và sự khác biệt này càng lớn khi đơniê tăng.

## Ví dụ 3

Ví dụ này thể hiện độ bền chống rách toác của sợi được kéo sợi từ chất nóng chảy TPU theo sáng chế so với sợi polyuretan được kéo sợi theo phương pháp khô có bán trên thị trường. Sợi 70 đơniê được sử dụng để sản xuất vải thun dệt kim từ mỗi loại sợi. Vải được thử nghiệm độ bền chống rách toác theo phương pháp ASTM D751. Kết quả được thể hiện trong bảng III. Kết quả là giá trị trung bình của 5 mẫu thử nghiệm.

Bảng III

| Thử nghiệm                                              | Sợi được sản xuất bằng phương pháp kéo sợi khô | Sợi được sản xuất bằng phương pháp kéo sợi từ chất nóng chảy |
|---------------------------------------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| Tải trọng khi rách toác (pao, 1 pao = 0.45359 kg)       | 5,78 (2,62kg)                                  | 9,03 (4,10kg)                                                |
| Dịch chuyển khi rách toác (insơ, 1 insơ = 2,54 cm)      | 8,7 (21,3cm)                                   | 10,6 (26,9cm)                                                |
| Tải trọng/Độ dày khi rách toác (lực Anh/insơ = 175 N/m) | 705 (123,5 kN/m)                               | 1250 (218,9 (kN/m)                                           |
| Năng lượng khi rách toác (lực Anh-insơ = 11,3 Ncm)      | 23,0 (2,6 Nm)                                  | 40,8 (4,61 Nm)                                               |

Rất ngạc nhiên là mặc dù sợi được kéo sợi từ chất nóng chảy theo sáng chế không có độ bền kéo cao hơn sợi được kéo sợi theo phương pháp khô, nhưng độ bền chống rách toác của sợi được kéo sợi từ chất nóng chảy này lại cao hơn.

## YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Sợi đàn hồi được kéo sợi từ chất nóng chảy được tạo ra từ polyeste polyuretan dẻo nóng được điều chế từ hỗn hợp phản ứng bao gồm polyisoxyanat, chất trung gian polyeste có nhóm hydroxyl ở cuối mạch mạch thẳng, một hoặc nhiều chất kéo dài mạch, và một chất liên kết ngang;

trong đó polyisoxyanat bao gồm diphenyl metan-4,4' diisoxyanat;

trong đó chất trung gian polyeste có nhóm hydroxyl ở cuối mạch mạch thẳng là sản phẩm phản ứng của axit adipic với hỗn hợp của 1,4-butandiol và 1,6-hexandiol theo tỷ lệ 50/50, và trong đó chất trung gian này có khối lượng phân tử trung bình số (Mn) nằm trong khoảng từ 500 đến 10.000 và số độ axit nhỏ hơn 1,3;

trong đó một hoặc nhiều chất kéo dài mạch là 1,4-butandiol; và

trong đó chất liên kết ngang là chất liên kết ngang polyete.

2. Sợi theo điểm 1, trong đó polyeste polyuretan dẻo nóng có khối lượng phân tử trung bình số nằm trong khoảng từ 200.000 đến 700.000 Dalton.

3. Sợi theo điểm 1, trong đó chất liên kết ngang nêu trên nằm trong khoảng từ 5 đến 20 phần trăm khối lượng của khối lượng kết hợp của polyeste polyuretan dẻo nóng nêu trên và chất liên kết ngang nêu trên.

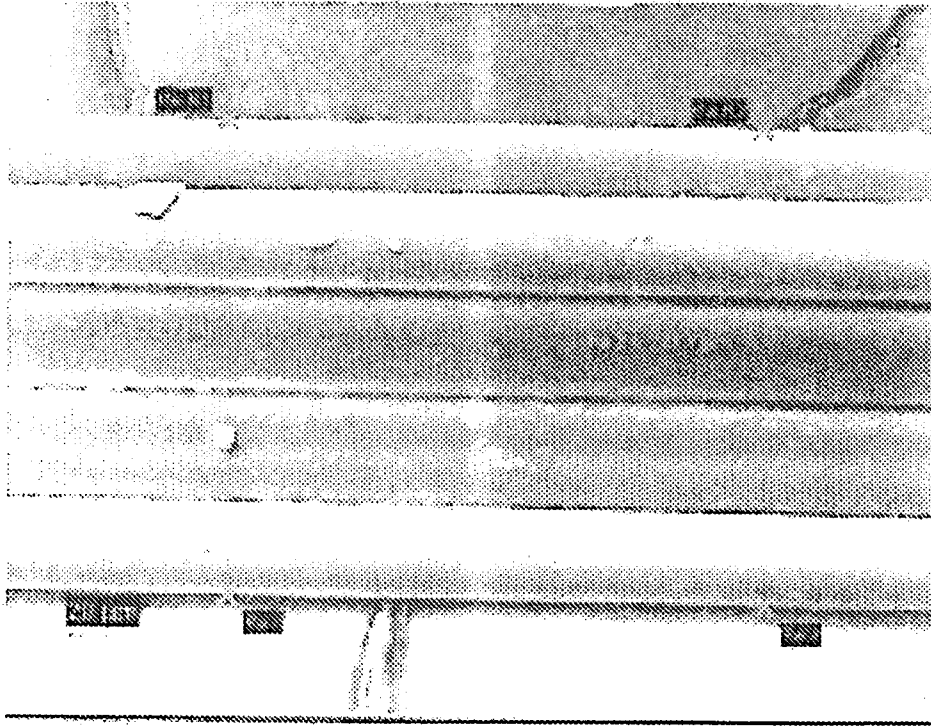
4. Sợi theo điểm 1, trong đó chất liên kết ngang nêu trên nằm trong khoảng từ 8 đến 12 phần trăm khối lượng của khối lượng kết hợp của polyeste polyuretan dẻo nóng nêu trên và chất liên kết ngang nêu trên.

5. Vải bao gồm ít nhất hai sợi khác nhau trong đó ít nhất một trong số các sợi này là sợi theo điểm 1 và ít nhất một trong số các sợi này là sợi cứng.

6. Vải theo điểm 5, trong đó vải này được làm từ hai sợi đơn của sợi theo điểm 1 cho mỗi một sợi đơn của sợi cứng.

7. Vải theo điểm 5, trong đó sợi theo điểm 1 có đơniê nằm trong khoảng từ 20 đến 600.
8. Vải theo điểm 5, trong đó sợi cứng nêu trên được chọn từ nhóm bao gồm nylon và polyeste.
9. Vải theo điểm 8, trong đó sợi cứng nêu trên có đơniê bằng khoảng 70 và sợi polyuretan dẻo nóng nêu trên có đơniê bằng khoảng 140.
10. Sản phẩm quần áo bao gồm vải theo điểm 5.
11. Sản phẩm quần áo theo điểm 10, trong đó sản phẩm này là quần áo lót hoặc quần áo bó sát.

**FIG. 1**



**FIG. 2**

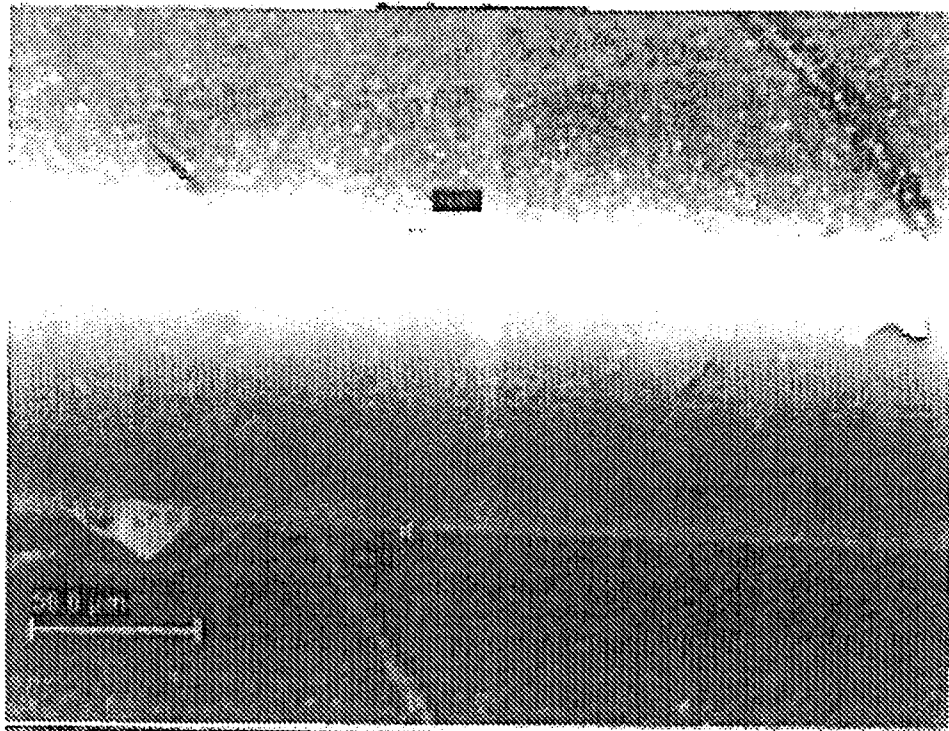


FIG. 3

