



(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)



1-0026076

(51)⁷ C08J 9/00; B29K 21/00; B29K 23/00; (13) B
B29K 75/00; C08L 75/04; C08G 101/00;
C08J 9/12; C08L 31/04; B29C 44/34;
B29L 31/50

(21) 1-2016-00035

(22) 09/07/2014

(86) PCT/US2014/045883 09/07/2014

(87) WO2015/017089 05/02/2015

(30) 13/958,527 02/08/2013 US

(45) 26/10/2020 391

(43) 25/05/2016 338A

(73) NIKE INNOVATE C.V. (US)

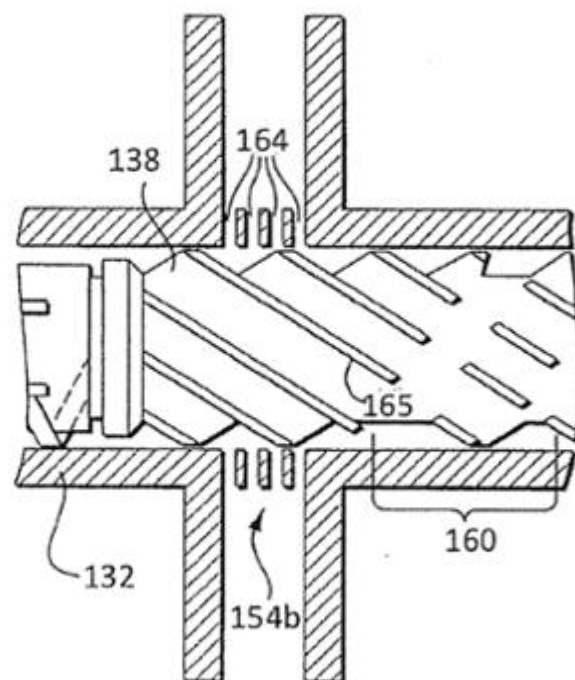
One Bowerman Drive, Beaverton, Oregon 97005, United States of America

(72) BAGHDADI, Hossein A. (US).

(74) Công ty Luật TNHH T&G (TGVN)

(54) PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO ĐỒ VẬT ĐƯỢC TẠO BỘT

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp chế tạo các đồ vật polyuretan đàn hồi dẻo nhiệt và copolyme etylen-vinyl axetat được tạo bột được chế tạo từ khoảng 0,1 đến khoảng 4% trọng lượng của chất lưu siêu tới hạn nitơ dựa trên trọng lượng polyme và từ khoảng 0,1 đến khoảng 5% trọng lượng của chất lưu siêu tới hạn cacbon đioxit dựa trên trọng lượng polyme, với chất lưu siêu tới hạn nitơ và chất lưu siêu tới hạn cacbon đioxit được bổ sung một cách tách biệt vào polyme nóng chảy.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến các đồ vật được tạo bột bằng các chất đàn hồi dẻo nhiệt và các phương pháp chế tạo chúng.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Phần này cung cấp thông tin hữu ích cho việc hiểu sáng chế nhưng không nhất thiết phải được coi là giải pháp kỹ thuật đã biết của sáng chế.

Các chất dẻo nhiệt mong muốn dưới dạng các chất có thể tái chế. Tuy nhiên, các chất nhiệt rắn có thể có các đặc tính phù hợp hơn cho một số ứng dụng.

Brant và các đồng tác giả, bằng sáng chế Mỹ số 6759443 mô tả các đế giày bột polyuretan chế tạo bằng cách tạo bột polyuretan làm từ polyoxyalkylen polyete được ghép với vinyl polyme. Sáp polyetylen và polytetrafloetylen được bổ sung để cải thiện độ chịu mài mòn.

Takemura và các đồng tác giả, bằng sáng chế Mỹ số 6878753 mô tả các đế giày và các đế giữa được chế tạo từ bột polyuretan nhiệt rắn. Bột này được làm bởi quy trình bao gồm các bước: trộn dung dịch polyol, dung dịch này được chuẩn bị từ trước bằng cách trộn polyol, với chất xúc tác, nước và ure, chất độn dạng chuỗi và chất phụ gia tùy từng nhu cầu, với hợp chất polyisoxyanat bằng việc khuấy trong máy đúc; và phun hỗn hợp tạo thành vào trong khuôn và tạo bột hỗn hợp này. Mật độ của đồ vật làm bằng bột polyuretan được đúc là từ 0,15 đến 0,45 g/cm³.

Mật độ này có thể là quan trọng cho việc tạo vật liệu đệm để có các đặc tính đàn hồi và phục hồi năng lượng cao, nhưng các chất đàn hồi dẻo nhiệt tạo ra các đặc tính như vậy nói chung là tạo ra các bột có mật độ cao hơn mong muốn trong các ứng dụng nhất định.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Phần này nêu tóm tắt chung hơn là bộc lộ để hiểu về toàn bộ phạm vi của sáng chế và về toàn bộ các dấu hiệu của sáng chế.

Sáng chế đề cập đến phương pháp chế tạo đồ vật được tạo bọt mật độ thấp bằng cách kết hợp chất đàn hồi polyuretan dẻo nhiệt nóng chảy hoặc copolyme etylen-vinyl axetat đàn hồi dẻo nhiệt với chất lưu siêu tới hạn nitơ và chất lưu siêu tới hạn cacbon đioxit. Chất lưu siêu tới hạn nitơ và chất lưu siêu tới hạn cacbon đioxit được thêm một cách tách biệt vào polyme nóng chảy. Hỗn hợp của polyme và các chất lưu siêu tới hạn được đúc phun hoặc ép đùn để tạo ra đồ vật mật độ thấp. Đồ vật làm từ chất đàn hồi polyuretan dẻo nhiệt hoặc etylen vinyl axetat được tạo bọt có thể có mật độ thấp đến khoảng $0,15 \text{ g/cm}^3$. Phương pháp này có thể được sử dụng để chế tạo các bộ phận tạo đệm mật độ rất thấp cho các đai, cơ cấu bảo vệ, các bộ phận đi ở chân (như đế giữa hoặc phần của đế giữa, đế ngoài, tạo đệm cho lưỡi gà hoặc miếng lót giày), và cho các ứng dụng khác.

Chất đàn hồi dẻo nhiệt được kết hợp có thể lên đến 15% trọng lượng, dựa trên trọng lượng polyme của chất tạo khí vật lý hoặc hóa học khác với chất lưu siêu tới hạn trước khi các chất lưu siêu tới hạn được bổ sung.

Khuôn này có thể chứa công cụ xếp để hấp thụ khí tạo ra trong quá trình tạo bọt vật được đúc.

“Một”, “này”, “ít nhất một” và “một hoặc nhiều” được sử dụng một cách hoán đổi để chỉ ra rằng ít nhất một trong số các đồ vật là hiện có; nếu không thì nhiều trong số các đồ vật này có thể hiện có trừ phi được chỉ ra một cách rõ ràng trong bản mô tả sáng chế. Tất cả trị số về các thông số (ví dụ, về các số lượng hoặc các trạng thái) trong bản mô tả này, bao gồm các điểm yêu cầu bảo hộ kèm theo, cần phải được hiểu dưới dạng được thay đổi trong tất cả các trường hợp bởi thuật ngữ “khoảng” cho dù có hoặc không có “khoảng” thực tế xuất hiện trước trị số. “Khoảng” chỉ ra rằng trị số được nêu cho phép một chút sự không chính xác (với một số phương án về sự chính xác về trị số; một cách xấp xỉ hoặc hợp lý gần với trị số này; gần như thế). Nếu sự không chính xác bởi “khoảng” mặt khác không được hiểu trong lĩnh vực này với nghĩa gốc này, thì “khoảng” được sử dụng trong bản mô tả này chỉ ra ít nhất các cải biến mà có thể nảy sinh từ các phương pháp ban đầu để đo và sử dụng các thông số này. Ngoài ra, phần bộc lộ của các

phạm vi bao gồm phân bố lộ của tất cả các trị số và các vùng được chia tách tiếp trong toàn bộ phạm vi đó.

Ngoài ra, các vùng khả dụng sẽ trở nên rõ ràng từ phần mô tả trong bản mô tả này. Cần phải hiểu rằng phần mô tả và các ví dụ cụ thể được dự định chỉ nhằm mục đích minh họa và không dự định giới hạn phạm vi của sáng chế.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Các phương án khác nhau được mô tả thông qua các hình vẽ, trong đó:

Fig.1A và Fig.1B thể hiện hệ thống đúc phun có thể được sử dụng theo một phương án của quy trình được bộc lộ ở các trạng thái khác nhau trong suốt chu trình đúc;

Fig.2A và Fig.2B là các hình vẽ chi tiết rời của khuôn phun và thiết bị ép của hệ thống đúc phun trên Fig.1A và Fig.1B;

Fig.3 minh họa một hệ thống ép đùn có thể được sử dụng theo một phương án của quy trình;

Fig.4 minh họa thiết bị lỗ cấp chất tạo khí nhiều lỗ và vít ép đùn mà có thể được sử dụng theo các phương án của quy trình;

Fig.5 minh họa vùng bề mặt làm việc và tấm ép của khuôn mà có thể được sử dụng trong quy trình đúc phun được bộc lộ; và

Fig.6 minh họa một phương án của khuôn mà có thể được sử dụng trong quy trình đúc phun được bộc lộ.

Mô tả chi tiết sáng chế

Phần mô tả chi tiết về các phương án để làm ví dụ, không nhằm giới hạn như sau.

Đồ vật được tạo bọt mật độ thấp được chế tạo bằng cách tạo bọt chất đàn hồi polyuretan dẻo nhiệt hoặc copolyme etylen-vinyl axetat dẻo nhiệt bằng cách sử dụng cả chất lưu siêu tới hạn nitơ và chất lưu siêu tới hạn cacbon đioxit, mà được bổ sung một cách tách biệt vào polyme nóng chảy và tốt hơn là được hòa tan trong polyme này.

Các chất đàn hồi TPU VÀ EVA dẻo nhiệt

Chất đàn hồi polyuretan dẻo nhiệt có thể có chỉ số nóng chảy (còn gọi là chỉ số dòng nóng chảy hoặc tốc độ dòng nóng chảy) từ khoảng 5 đến khoảng 100 g/10 phút ở nhiệt độ 190°C, 8,7 kg hoặc từ khoảng 180 đến khoảng 300 g/10 phút ở nhiệt độ 200°C, 21,6 kg khi được đo bằng cách sử dụng quy trình ASTM D1238. Copolyme rượu vinyl etylen dẻo nhiệt có thể có chỉ số nóng chảy từ khoảng 0,5 đến khoảng 50 g/10 phút ở nhiệt độ 190°C, 2,16 kg khi được đo bằng cách sử dụng quy trình ASTM D1238. Theo nhiều phương án khác nhau, chỉ số nóng chảy đối với polyuretan tốt hơn là từ khoảng 5 đến 50 g/10 phút ở nhiệt độ 190°C, 8,7 kg, tốt hơn nữa là từ khoảng 15 đến 30 g/10 phút ở nhiệt độ 190°C, 8,7 kg hoặc tốt hơn là từ khoảng 180 đến 250 g/10 phút ở nhiệt độ 200°C, 21,6 kg, tốt hơn nữa là từ khoảng 180 đến 220 g/10 phút ở nhiệt độ 200°C, 21,6 kg khi được đo bằng cách sử dụng quy trình ASTM D1238. Theo nhiều phương án khác nhau, chỉ số nóng chảy đối với copolyme rượu vinyl etylen dẻo nhiệt tốt hơn là từ khoảng 2,5 đến 10 g/10 phút ở nhiệt độ 190°C, 2,16 kg, tốt hơn nữa là từ khoảng 1 đến 10 g/10 phút ở nhiệt độ 190°C, 2,16 kg khi được đo bằng cách sử dụng quy trình ASTM D1238.

Các polyuretan dẻo nhiệt có thể được tạo ra qua phản ứng của các diisoxyanat với các hợp chất hai chức phản ứng với các isoxyanat. Nói chung là, các hợp chất hai chức có hai nhóm hydroxyl (các diol) và có thể có khối lượng mol từ 62 (khối lượng mol của etylen glycol) đến khoảng 10.000, mặc dù, các hợp chất hai chức có các nhóm phản ứng isoxyanat khác (ví dụ, các amin thứ cấp) có thể được sử dụng, nói chung là ở các lượng nhỏ, và phân số mol giới hạn của các hợp chất phản ứng với isoxyanat ba chức và đơn chức có thể được sử dụng. Tốt hơn là, polyuretan là mạch thẳng. Bao gồm các hợp chất hai chức với các khối lượng mol là khoảng hoặc lớn hơn 400 đưa các đoạn mềm vào trong polyuretan. Tỷ lệ của các đoạn mềm với các đoạn cứng trong polyuretan tăng khiến cho polyuretan trở nên mềm dẻo hơn và do đó có tính đàn hồi.

Các polyuretan đàn hồi dẻo nhiệt có thể là các polyeste-polyuretan dẻo nhiệt hoặc các polyete-polyuretan dẻo nhiệt. Các ví dụ không giới hạn, thích hợp của các hợp chất này bao gồm các polyuretan được polyme hóa sử dụng dưới dạng các chất phản ứng diol polyeste diol được điều chế từ các diol và các axit đicacboxylic hoặc các anhydrit, các polyeste polylacton diol (ví dụ, các polycaprolacton diol), các polyeste diol được điều chế từ các axit hydroxy mà là các axit monocacboxylic chứa một nhóm hydroxyl, các polytetrahydrofuran diol, các polyete diol được điều chế từ các alkylen oxit hoặc các hợp

chất của các alkylen oxit, và các kết hợp của các chất này. Polyuretan đàn hồi dẻo nhiệt có thể được điều chế bằng phản ứng của ít nhất một trong số các polyme diol này (ví dụ, polyeste diol, polyete diol, polylacton diol, hoặc polytetrahydrofuran diol), một hoặc nhiều polyisoxyanat, và, một cách tùy ý, một hoặc nhiều hợp chất kéo dài chuỗi monome. Các hợp chất kéo dài chuỗi là các hợp chất có hai hoặc nhiều các nhóm chức, tốt hơn là hai nhóm chức, phản ứng với các nhóm isoxyanat. Tốt hơn là, polyuretan đàn hồi dẻo nhiệt gần như là mạch thẳng (nghĩa là, toàn bộ hoặc gần như toàn bộ các chất phản ứng là hai chức).

Các ví dụ không hạn chế của các polyeste diol được sử dụng trong việc tạo ra polyuretan đàn hồi dẻo nhiệt bao gồm các chất được điều chế bởi sự polyme hóa ngưng tụ của các hợp chất đicacboxylic, các anhydrit của chúng, và các este có thể polyme hóa của chúng (ví dụ, các metyl este) và các hợp chất diol. Tốt hơn là, toàn bộ các chất phản ứng là hai chức, mặc dù các lượng nhỏ của các chất đơn chức, ba chức, và nhiều chức hơn (có thể là lên đến một vài phần trăm mol) có thể được bao gồm. Các axit đicacboxylic thích hợp bao gồm, không giới hạn ở, axit glutaric, axit succinic, axit malonic, axit oxalic, axit phtalic, axit hexahydrophthalic, axit adipic, axit maleic, các anhydrit của chúng, và các hỗn hợp của chúng. Các rượu polyol thích hợp bao gồm, không giới hạn, trong đó chất độn được lựa chọn từ nhóm bao gồm etylen glycol, dietylen glycol, trietylen glycol, tetraetylen glycol, propylen glycol, dipropylen glycol, tripropylen glycol, tetrapropylen glycol, xyclohexandimetanol, 2-etyl-1,6-hexandiol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, 1,3-propandiol, butylen glycol, neopentyl glycol, và các kết hợp của chúng. Các lượng nhỏ của các triol hoặc các rượu polyol có nhiều chức hơn, như trimetylolpropan hoặc pentaerytritol, đôi khi được bao gồm. Theo phương án ưu tiên, axit cacboxylic bao gồm axit adipic và diol bao gồm 1,4-butandiol. Các chất xúc tác thông thường đối với việc polyme hóa este hóa là các axit protonic, các axit Lewis, các titan alkoxit, và các dialkyl thiếc oxit.

Các hợp chất axit hydroxy cacboxylic như axit 12-hydroxystearic còn có thể được polyme hóa để tạo ra polyeste diol. Phản ứng như vậy có thể được thực hiện với hoặc không có diol khơi mào như một trong số các diol đã được đề cập chẳng hạn.

Các chất phản ứng polylacton diol còn có thể được sử dụng trong việc điều chế các polyuretan đàn hồi dẻo nhiệt. Các polylacton diol có thể được điều chế bằng cách

phản ứng chất khơi mào diol, ví dụ, diol như etylen hoặc propylen glycol hoặc chất khác của các diol đã được đề cập chẳng hạn, với lacton. Các lacton có thể là vòng mở bởi hydro hoạt hóa chẳng hạn như, không giới hạn ở, ϵ -caprolacton, γ -caprolacton, β -butyrolacton, β -propiolacton, γ -butyrolacton, α -metyl- γ -butyrolacton, β -metyl- γ -butyrolacton, γ -valerolacton, δ -valerolacton, γ -decanolacton, δ -decanolacton, γ -nonanoic lacton, γ -octanoic lacton, và các kết hợp của chúng có thể được polyme hóa. Vòng lacton có thể được thay thế bởi các nhóm alkyl gồm từ 1 đến 7 nguyên tử cacbon. Theo một phương án ưu tiên, lacton là ϵ -caprolacton. Các chất xúc tác hữu ích bao gồm các chất xúc tác được đề cập ở trên cho sự tổng hợp polyester. Mặt khác, phản ứng có thể được khơi mào bằng cách tạo ra muối natri thuộc nhóm hydroxyl trên các phân tử mà sẽ phản ứng với vòng lacton.

Trong việc điều chế polyete diol, chất khơi mào diol như etylen glycol, propylen glycol, 1,4-butandiol, hoặc các chất khác của các diol được đề cập ở trên chẳng hạn được phản ứng với hợp chất chứa oxiran để tạo ra polyete diol. Hợp chất chứa oxiran tốt hơn là alkylen oxit hoặc ete vòng, và tốt hơn nữa là hợp chất được lựa chọn từ etylen oxit, propylen oxit, 1-buten oxit, tetrahydrofuran, và các kết hợp của chúng. Các ete vòng hữu ích khác có thể được polyme hóa bao gồm, không giới hạn ở, 1,2-xyclohexen oxit, 2-buten oxit, 1-hexen oxit, tert-butyletylen oxit, phenyl glycidyl ete, 1-dexen oxit, isobutylen oxit, xyclopenten oxit, 1-penten oxit, và các kết hợp của chúng. Sự polyme hóa polyete thường được gây xúc tác kiềm. Sự polyme hóa có thể được thực hiện, ví dụ, bằng cách nạp chất khơi mào có chức hydroxyl và lượng xúc tác của kiềm ăn da, như kali hydroxit, natri metoxit, hoặc kali tert butoxit, và bổ sung alkylen oxit với tỷ lệ đủ để giữ monome sẵn có cho phản ứng này. Hai hoặc nhiều monome alkylen oxit khác nhau có thể được copolyme hóa một cách ngẫu nhiên bằng cách bổ sung trùng khớp và được polyme hóa trong các khối bằng cách bổ sung liên tiếp.

Tetrahydrofuran có thể được polyme hóa bởi phản ứng mở vòng cation bằng cách sử dụng các ion đối như SbF_6^- , AsF_6^- , PF_6^- , SbCl_6^- , BF_4^- , CF_3SO_3^- , FSO_3^- , và ClO_4^- chẳng hạn. Việc khơi mào được tạo ra bằng cách tạo ra ion oxoni bậc ba. Đoạn polytetrahydrofuran có thể được điều chế dưới dạng “polyme sống” và được kết thúc bởi phản ứng với nhóm hydroxyl của diol như chất bất kỳ trong số các chất được đề cập ở trên.

Polyme diol, như các polyme polyeste diol và các polyete diol được mô tả ở trên chẳng hạn, mà được sử dụng trong việc tạo ra sự tổng hợp polyuretan đàn hồi dẻo nhiệt tốt hơn là có trọng lượng phân tử trung bình về số học (được xác định ví dụ bằng phương pháp ASTM D-4274) từ khoảng 300 đến 8.000, hoặc từ khoảng 300 đến 5000, hoặc từ khoảng 300 đến 3000.

Sự tổng hợp của polyuretan đàn hồi dẻo nhiệt có thể được thực hiện bằng cách phản ứng một hoặc nhiều polyme diol, một hoặc nhiều hợp chất có ít nhất hai (tốt hơn là hai) nhóm isoxyanat, và, một cách tùy ý, một hoặc nhiều chất kéo dài chuỗi. Các polyuretan đàn hồi dẻo nhiệt tốt hơn là mạch thẳng và do đó thành phần polyisoxyanat tốt hơn là hai chức hoặc gần như hai chức. Các hợp chất diisoxyanat hữu ích được sử dụng để điều chế các polyuretan đàn hồi dẻo nhiệt, bao gồm, không giới hạn ở, metylen bis-4-xyclohexyl isoxyanat, xyclohexylen diisoxyanat (CHDI), isophoron diisoxyanat (IPDI), m-tetrametyl xylylen diisoxyanat (m-TMXDI), p-tetrametyl xylylen diisoxyanat (p-TMXDI), etylen diisoxyanat, 1,2-diisoxyanatopropan, 1,3-diisoxyanatopropan, 1,6-diisoxyanatohexan (hexametylen diisoxyanat or HDI), 1,4-butylen diisoxyanat, lysin diisoxyanat, 1,4-metylen bis-(xyclohexyl isoxyanat), 2,4- tolylen ("toluen") diisoxyanat và 2,6-tolylen diisoxyanat (TDI), 2,4'-metylen điphenyl diisoxyanat (MDI), 4,4'-metylen điphenyl diisoxyanat (MDI), o-, m-, và p-xylylen diisoxyanat (XDI), 4-clo-1,3-phenylen diisoxyanat, các naphtylen diisoxyanat bao gồm 1,2-naphtylen diisoxyanat, 1,3-naphtylen diisoxyanat, 1,4-naphtylen diisoxyanat, 1,5-naphtylen diisoxyanat, và 2,6-naphtylen diisoxyanat, 4,4'-đibenzyl diisoxyanat, 4,5'-điphenyldiisoxyanat, 4,4'-diisoxyanatodibenzyl, 3,3'-đimethoxy-4,4'-biphenylen diisoxyanat, 3,3'-đimetyl-4,4'-biphenylen diisoxyanat, 1,3-diisoxyanatobenzen, 1,4-diisoxyanatobenzen, và các kết hợp của chúng. Đặc biệt hữu ích là điphenylmetan diisoxyanat (MDI).

Các chất kéo dài chuỗi chứa hydro hoạt hóa hữu ích nói chung là chứa ít nhất hai nhóm hydro hoạt hóa, ví dụ, các diol, các dithiol, các điamin, hoặc các hợp chất có hỗn hợp của các nhóm hydroxyl, thiol, và amin, như các ankanolamin, các aminoalkyl mercaptan, và các hydroxyalkyl mercaptan, trong số các chất khác. Trọng lượng phân tử của chất kéo dài chuỗi có thể nằm trong phạm vi từ khoảng 60 đến khoảng 400 g/mol. Các rượu và các amin được ưu tiên theo một số phương án; cụ thể là ưu tiên các diol. Các ví dụ thông thường của các diol hữu ích mà được sử dụng dưới dạng các chất kéo dài

chuỗi polyuretan bao gồm, không giới hạn ở, 1,6-hexandiol, xyclohexandimetanol, 2-etyl-1,6-hexandiol, 1,4-butandiol, etylen glycol và các oligome thấp của etylen glycol bao gồm dietylen glycol, trietylen glycol và tetraetylen glycol; propylen glycol và các oligome thấp của propylen glycol bao gồm đipropylen glycol, tripropylen glycol và tetrapropylen glycol; 1,3-propandiol, neopentyl glycol, các hợp chất thơm được dihydroxyalkyl hóa như các bis (2-hydroxyetyl) ete của hydroquinon và resorcinol; p-xylen- α,α' -diol; bis (2-hydroxyetyl) ete của p-xylen- α,α' -diol; m-xylen- α,α' -diol và bis (2-hydroxyetyl) ete; 3-hydroxy-2,2-dimetylpropyl 3-hydroxy-2,2-dimetylpropanoat; và các hỗn hợp của chúng. Các chất kéo dài điamin thích hợp bao gồm, không giới hạn ở, p-phenylendiamin, m-phenylendiamin, benziđin, 4,4'-metylenđianilin, 4,4'-metylenibis (2-cloanilin), etylen điamin, và các kết hợp của chúng. Các chất kéo dài chuỗi thông thường khác là các rượu amino như etanolamin, propanolamin, butanolamin, và các kết hợp của chúng chẳng hạn. Các chất kéo dài ưu tiên bao gồm etylen glycol, dietylen glycol, trietylen glycol, tetraetylen glycol, propylen glycol, đipropylen glycol, tripropylen glycol, tetrapropylen glycol, 1,3-propylen glycol, 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, và các kết hợp của chúng.

Ngoài các chất kéo dài hai chức, lượng nhỏ của các chất kéo dài ba chức như trimetylolpropan, 1,2,6-hexantriol và glycerol chẳng hạn, hoặc các hợp chất hydro hoạt hóa đơn chức như butanol hoặc dimetyl amin chẳng hạn, còn có thể có. Tốt hơn là, lượng các chất kéo dài ba chức hoặc các hợp chất đơn chức được sử dụng sẽ là bằng hoặc ít hơn một số phần trăm tương đương dựa trên tổng trọng lượng của sản phẩm phản ứng và các nhóm chứa hydro hoạt hóa được sử dụng.

Phản ứng của (các) polyisoxyanat, (các) polyme diol, và, một cách tùy ý, (các) chất kéo dài chuỗi thường được thực hiện bằng cách gia nhiệt các thành phần, nói chung là trong sự có mặt chất xúc tác. Các chất xúc tác thông thường đối với phản ứng này bao gồm các chất xúc tác hữu cơ thiếc như thiếc (II) octoat hoặc dibutyl thiếc đilaurat. Nói chung là, tỷ lệ của polyme diol, như polyeste diol, so với chất độn có thể được thay đổi trong phạm vi tương đối rộng phụ thuộc phần lớn vào độ cứng mong muốn của polyuretan đàn hồi dẻo nhiệt. Ví dụ, tỷ lệ tương đương của polyeste diol so với chất độn có thể nằm trong phạm vi từ 1:0 đến 1:12 và, tốt hơn nữa là, từ 1:1 đến 1:8. Tốt hơn là, (các) diisoxyanat được sử dụng được định tỷ lệ sao cho tổng tỷ lệ của các chất tương

đương của isoxyanat với các chất tương đương của các chất chứa hydro hoạt hóa nằm trong phạm vi từ 0,95:1 đến 1,10:1, và tốt hơn nữa là, 0,98:1 đến 1,04:1. Các đoạn polyme diol thông thường là từ khoảng 25% đến 65% trọng lượng của polyuretan đàn hồi dẻo nhiệt, và tốt hơn là từ khoảng 25% đến 50% trọng lượng của polyuretan đàn hồi dẻo nhiệt.

Các polyuretan có thể được sử dụng trong các kết hợp bất kỳ để tạo ra các đồ vật được tạo bọt mật độ thấp, bao gồm việc sử dụng các kết hợp của các chất đàn hồi polyete polyuretan dẻo nhiệt và các chất đàn hồi polyeste polyuretan dẻo nhiệt.

Theo các phương án nhất định, có thể tốt hơn là sử dụng polyeste polyuretan đàn hồi được điều chế từ polyeste của axit dicarboxylic có từ 4 đến khoảng 8 nguyên tử cacbon, hoặc các chất dẫn xuất được este hóa của nó như anhydrit hoặc alkyl este thấp, và diol có từ khoảng 4 đến khoảng 8 nguyên tử cacbon, cụ thể là diol không được phân nhánh. Theo các phương án nhất định, có thể tốt hơn là sử dụng polyeste polyuretan được điều chế từ poly(ϵ -caprolacton) diol polyeste hoặc polyete polyuretan được điều chế từ poly(tetrahydrofuran) polyete [còn được gọi là poly(tetrametylen oxit) polyete hoặc poly(tetrametylen ete) glycol]. Các chất này có thể được sử dụng dưới dạng kết hợp bất kỳ.

Theo các phương án nhất định, các polyuretan ưu tiên dưới dạng rắn (không được tạo bọt) có thể có độ cứng theo thang đo Shore A từ khoảng 35 A đến 85 A, tốt hơn là từ khoảng 50 A đến 75 A, và tốt hơn nữa là từ khoảng 60 A đến 70 A, khi được đo bằng phương pháp theo tiêu chuẩn ASTM D2240. Theo các phương án ưu tiên nhất định, polyuretan có độ cứng theo thang đo Shore A từ khoảng 50 A đến 80 A hoặc từ khoảng 60 A đến 70 A và chỉ số dòng nóng chảy từ khoảng 5 đến 100 g/10 phút ở nhiệt độ 190°C, 8,7 kg hoặc từ khoảng 180 đến 300 g/10 phút ở nhiệt độ 200°C, 21,6 kg.

Các ví dụ không hạn chế của các chất đàn hồi polyuretan có khả năng thương mại thích hợp bao gồm Elastollan® SP9213 (chỉ số dòng nóng chảy 200 g/10 phút ở nhiệt độ 200°C, 21,6 kg, Elastollan® 1170, Elastollan® 1180, và phiên bản polyuretan 45 A mềm của chúng, mà sẵn có từ BASF Polyurethanes GmbH; Texin® 1209, sẵn có từ Bayer MaterialScience; và Estane MPD 00361B, sẵn có từ Lubrizol Corporation.

Các copolyme etylen-vinyl axetat đàn hồi có thể được điều chế bằng việc polyme hóa nhũ tương gốc tự do của etylen và lên đến khoảng 50% trọng lượng của vinyl axetat.

Vinyl axetat monome thường là ít nhất khoảng 10% trọng lượng, tốt hơn là ít nhất khoảng 25% trọng lượng của các monome được sử dụng. Copolyme etylen-vinyl axetat có hàm lượng vinyl axetat tốt hơn là từ khoảng 25% trọng lượng đến 50% trọng lượng và tốt hơn nữa là từ khoảng 35% trọng lượng đến 50% trọng lượng. Các copolyme etylen-vinyl axetat có thể có chỉ số dòng nóng chảy từ khoảng 0,5 đến khoảng 50 g/10 phút ở nhiệt độ 190°C, 2,16 kg, tốt hơn là từ 2,5 đến 10 g/10 phút ở nhiệt độ 190°C, 2,16 kg khi được đo bằng cách sử dụng quy trình ASTM D1238. Các ví dụ không hạn chế của các copolyme etylen-vinyl axetat sẵn có trong thương mại thích hợp bao gồm Elvax 265, Elvax 40L-3 từ DuPont và Lavaprene 400 từ Langxess. Các copolyme etylen-vinyl axetat có thể được sử dụng kết hợp.

Các viên, các hạt, các mẫu, hoặc các miếng khác của chất đàn hồi polyuretan dẻo nhiệt hoặc copolyme etylen-vinyl axetat (EVA) được đưa vào trong máy ép đùn cùng với chất tạo khí vật lý hoặc hóa học khác với chất lưu siêu tới hạn, với chất tạo khí được sử dụng với lượng lên đến khoảng 15% trọng lượng trên trọng lượng polyme. Tốt hơn là, chất tạo khí có thể là chất mà chứa hoặc tạo ra nitơ hoặc cacbon đioxit. Các viên có thể có hình dạng thông thường hoặc không thông thường, bao gồm nói chung là hình cầu, hình elip trụ, hình lập phương, hình chữ nhật, và các hình dạng đa diện chung khác cũng như hình dạng không thông thường hoặc hình dạng khác, bao gồm các hình dạng có hình tròn, hình elip, hình vuông, hình chữ nhật, hoặc các hình dạng có chu vi ngoài có mặt cắt ngang là hình đa giác khác hoặc các hình dạng có mặt cắt ngang không thông thường có hoặc không có các độ rộng hoặc các đường kính đồng đều dọc theo trục. “Nói chung là” được sử dụng trong bản mô tả này để chỉ ra hình dạng tổng thể mà có thể có các điểm chưa hoàn hảo và không đều, như các đoạn lồi, các vết lõm, các mép, các góc, hoặc các cạnh được sắp thẳng hàng chưa hoàn hảo, và v.v..

Chất tạo bọt khí (khác với chất lưu siêu tới hạn)

Một cách tùy ý, chất tạo khí khác với chất lưu siêu tới hạn có thể được kết hợp vào trong các viên polyme hoặc có thể được trộn khô với các viên này. Nói chung là, chất tạo khí có thể được sử dụng với các lượng từ khoảng 1% trọng lượng đến khoảng 15% trọng lượng, dựa trên tổng trọng lượng của polyme. Theo các phương án khác nhau, chất tạo khí hoặc các chất tạo khí ngoài các chất lưu siêu tới hạn có thể được sử dụng với

các lượng từ khoảng 2% trọng lượng đến khoảng 15% trọng lượng, hoặc từ khoảng 3% trọng lượng đến khoảng 12% trọng lượng, hoặc từ khoảng 3% trọng lượng đến khoảng 10% trọng lượng, dựa trên trọng lượng của polyme.

Các chất tạo bọt và tạo khí vật lý có chức năng như là các nguồn khí bằng cách trải qua sự thay đổi pha. Các chất tạo khí và tạo bọt vật lý thích hợp có thể được lựa chọn từ nhóm bao gồm các hydrocacbon béo và các chất dẫn xuất clo và flo của chúng. Các chất tạo bọt và tạo khí thông thường có thể được lựa chọn từ các chất đồng phân của pentan, hexan, heptan, các flocacbon, tricloflometan, điclođiflometan, điclotetrafloetan, monoclođiflometan, và metylen clorit. Các chất tạo bọt và tạo khí hóa học tạo ra khí qua phản ứng hóa học. Các chất tạo bọt và tạo khí hóa học thích hợp có thể được lựa chọn từ, ví dụ, các hợp chất loại azo để tạo ra N_2 , các hợp chất amoni mà tạo ra NH_3 , và các hỗn hợp của các cacbonat và các axit mà tạo ra CO_2 . Các ví dụ thích hợp cụ thể bao gồm natri bicacbonat, đinitrosopentametylen-tetramin, các sulfonyl hydroxit, azodicacbonamit, p-toluensulfonyl semicarbazit, 5-phenyltetrazol, diisopropylhydrazodicacboxylat và natri borohydrit. Sự phân hủy nhiệt của các chất tạo bọt hoặc tạo khí có thể được hạ thấp thông qua việc bổ sung của các chất hoạt hóa hoặc các chất xúc tác, như đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật được đề cập.

Theo phương án khác, các viên cực nhỏ chứa chất tạo khí vật lý được sử dụng dưới dạng chất tạo khí. Các viên cực nhỏ này thường được chế tạo từ vỏ của polyme dẻo nhiệt với chất lỏng, khí dễ sôi dựa trên các alkan trong nhân. Việc điều chế của các viên cực nhỏ này được mô tả thông qua ví dụ trong các bằng sáng chế Mỹ số 3615972, 6509384, 7956096, và 8388809, các phần mô tả của các bằng sáng chế này được kết hợp trong bản mô tả này nhằm tham khảo. Các viên cực nhỏ thường có đường kính từ 5 đến 50 μm . Các ví dụ của các viên cực nhỏ thích hợp có khả năng thu được bởi Expacell® từ Akzo Nobel.

Các chất tạo khí hóa học hoặc vật lý có thể được sử dụng dưới dạng kết hợp bất kỳ. Chất tạo khí hoặc kết hợp của các chất tạo khí ngoài các chất lưu siêu tới hạn có thể được kết hợp vào trong các viên polyme (như theo quy trình thông thường tạo ra hỗn hợp nước cái), có thể được trộn khô với các viên polyme trước khi được thêm vào máy ép đùn, hoặc có thể được thêm vào máy ép đùn một cách tách biệt so với các viên.

Các chất khác mà có thể được sử dụng trong các kết hợp polyuretan đàn hồi dẻo nhiệt hoặc copolyme etylen-vinyl axetat mà được tạo bột bao gồm, không giới hạn ở, các thuốc nhuộm, cụ thể là các chất màu; các chất độn, bao gồm các đất sét, các đất sét rất nhỏ, các ống rất nhỏ, đất sét halosit, mà sẵn có từ Applied Minerals dưới nhãn hiệu Dragonite™, và v.v.; các chất có hoạt tính bề mặt, các chất tách rời, các chất chống oxy hóa, các chất ổn định, các chất liên kết ngang mà có thể được chứa ở các lượng mà liên kết ngang nhẹ với chất đàn hồi nhưng cho phép chất đàn hồi tạo bột dẻo nhiệt, và v.v..

Thiết bị và quy trình

Trong việc mô tả thiết bị và quy trình, “lực ép” là lực mà giữ hai nửa khuôn với nhau, hai nửa khuôn này xác định khoang khuôn. Lực ép có thể được xác định, ví dụ, bằng cách làm tăng lên nhiều lần áp suất thủy lực bởi vùng bề mặt pittông ở thiết bị ép (đối với các thiết bị ép thủy lực), bằng cách đo lực sử dụng cảm biến tải trọng kết hợp với hai nửa khuôn và/hoặc các tấm ép, hoặc bằng cách đo độ giãn dài hoặc sức căng của thanh nối và chuyển đổi thành lực ép. Thuật ngữ “áp suất phun” đề cập đến áp suất tại đó chất polyme được phun vào trong khuôn. Áp suất phun có thể được xác định, ví dụ, bằng cách đo tải trọng thủy lực (đối với các hệ thống phun thủy lực) hoặc bằng cách đo mômen xoắn của động cơ phụ và làm tăng mômen này lên nhiều lần bởi hệ số ưu điểm cơ học thích hợp của hệ thống (đối với các hệ thống phun hoạt động bằng điện). Thuật ngữ “chất phụ gia cho chất lưu siêu tới hạn” đề cập đến chất lưu siêu tới hạn dưới các điều kiện nhiệt độ và áp suất trong máy ép đùn (ví dụ, chi tiết 12, Fig.1). Chất phụ gia cho chất lưu siêu tới hạn có thể là hoặc có thể không là chất lưu siêu tới hạn trước khi được đưa vào trong máy ép đùn (ví dụ, khi chất phụ gia cho chất lưu siêu tới hạn trong nguồn 22, Fig.1) và chất phụ gia cho chất lưu siêu tới hạn có thể được đưa vào trong chất polyme ở máy ép đùn ở trạng thái chảy được bất kỳ, ví dụ, dưới dạng khí, lỏng, hoặc chất lưu siêu tới hạn.

Đề cập đến các hình vẽ, Fig.1A và Fig.1B minh họa dưới dạng giản đồ hệ thống đúc phun 10 mà có thể được sử dụng dưới dạng một phương án của quy trình được bộc lộ. Máy ép đùn 12 của hệ thống đúc 10 bao gồm vít xử lý polyme 14 mà quay được trong thùng tròn 16 để vận chuyển chất polyme theo hướng xuôi dòng 18 trong khoảng trống xử lý polyme 20 được xác định giữa vít và thùng tròn. Nguồn 22a của chất phụ gia cho

chất lưu siêu tới hạn nitơ được nối qua ống dẫn 23a đến lối vào 24a tạo ra trong thùng tròn. Nguồn 22b của chất phụ gia cho chất lưu siêu tới hạn cacbon đioxit được nối qua ống dẫn 23b đến lối vào 24b tạo ra trong thùng tròn. Các lối vào 24a, 24b tốt hơn là được đặt cách một khoảng, cụ thể tốt hơn là được đặt trên các phía đối diện của máy ép đùn 12, tốt hơn là cũng được đặt thẳng hàng dọc theo hướng 16, để cho phép, càng xa càng tốt, chất phụ gia cho chất lưu siêu tới hạn nitơ và chất phụ gia cho chất lưu siêu tới hạn cacbon đioxit được trộn một cách độc lập vào polyme nóng chảy. Trong khi không muốn bị hạn chế bởi lý thuyết, cho rằng việc bổ sung một cách tách biệt chất phụ gia cho chất lưu siêu tới hạn nitơ và chất phụ gia cho chất lưu siêu tới hạn cacbon đioxit vào polyme thậm chí cải thiện sự phân phối của các ô bọt lớn hơn.

Máy ép đùn 12 bao gồm cửa ra 26 được nối với khuôn phun 28. Một cách tùy ý, hệ thống 10 bao gồm hệ thống điều khiển 25 mà có khả năng điều khiển quy trình đúc phun và việc đưa chất phụ gia cho chất lưu siêu tới hạn vào trong chất polyme.

Nói chung là, hệ thống đúc phun 10 vận hành theo chu kỳ để tạo ra nhiều vật đúc. Ở giai đoạn đầu của chu trình đúc thông thường, vít 14 được định vị ở đầu dưới 32 của thùng tròn 16. Chất đàn hồi polyuretan dẻo nhiệt hoặc EVA, thường dưới dạng viên, và chất tạo khí khác với chất lưu siêu tới hạn nếu được sử dụng, và chất phụ gia khác tùy ý, được cấp vào trong khoảng không xử lý polyme 20 từ phễu 34 qua lỗ 36. Thùng tròn 16 được gia nhiệt bởi một hoặc nhiều bộ phận gia nhiệt 35 và vít 14 quay để nhào và trộn chất đàn hồi polyuretan hoặc EVA nóng chảy và chất tạo khí và các chất phụ gia tùy ý và để vận chuyển polyme theo hướng xuôi dòng 18. Các chất đàn hồi polyuretan hoặc EVA nên ở trạng thái chất lưu ở thời điểm các chất phụ gia cho chất lưu siêu tới hạn được đưa vào qua các lối vào 24a, 24b. Tốc độ dòng chảy của các chất phụ gia cho chất lưu siêu tới hạn ở trong hỗn hợp polyme có thể được đo, ví dụ, bằng thiết bị đo 39a được định vị giữa nguồn 22a và lối vào 24a và bằng thiết bị đo 39b được định vị giữa nguồn 22b và lối vào 24b. Thiết bị đo 39a, 39b còn có thể được nối với hệ thống điều khiển 25, mà gửi các tín hiệu để điều khiển các tốc độ dòng chảy của chất phụ gia cho chất lưu siêu tới hạn tương ứng. Polyme nóng chảy và các chất phụ gia cho chất lưu siêu tới hạn được trộn và được vận chuyển xuôi dòng bởi vít quay và được tích lũy trong vùng 38 trong phần dưới của thùng tròn của vít. Sự tích lũy của hỗn hợp trong vùng 38 tạo ra áp suất mà tác động lực vào vít theo hướng trục theo hướng ngược dòng trong thùng tròn. Sau khi nạp đủ hỗn

hợp đã được tích lũy, vít 14 dừng quay và ngừng di chuyển theo hướng ngược dòng. Tốt hơn là, khi vít ngừng đưa chất phụ gia cho chất lưu siêu tới hạn vào trong chất polyme được ngừng, ví dụ, bằng cách vận hành van phun 40 kết hợp với lõi vào 24.

Tiếp theo, vít này được di chuyển theo hướng trục theo hướng xuôi dòng bằng thiết bị phun 42 đến đầu dưới 32 của thùng tròn, trở lại đến vị trí vít ban đầu để phun lượng nạp của hỗn hợp được tích lũy qua cửa ra 26 của máy ép đùn và vào trong khoang 44 (Fig.2A) xác định giữa hai nửa khuôn 46a, 46b. Van vòi ngắt 45 kết hợp với cửa ra của máy ép đùn thường được mở để cho phép hỗn hợp chảy vào trong khoang này. Sau khi lượng nạp được phun vào trong khoang, van 45 thường được đóng. Như tiếp tục được mô tả bên dưới và được thể hiện trên Fig.2A và Fig.2B, thiết bị ép 48 giữ hai nửa khuôn 46a, 46b của khuôn 28 (Fig.2A) với nhau trong suốt quá trình phun và làm mát tiếp theo của chất polyme. Sau khi chất polyme hóa rắn đủ, thiết bị ép 48 chia tách hai nửa khuôn 46a, 46b (Fig.1B) để phun ra vật đúc. Chu trình đúc được lặp lại để tạo ra các vật đúc thêm.

Vít ép đùn đẩy (Fig.3) hoặc phun (Fig.1A, Fig.1B) hỗn hợp này ở tốc độ ưu tiên từ khoảng 1 đến khoảng 5 inch/giây (2,54 đến khoảng 12,7 cm/giây). Khuôn này có thể được gia nhiệt, ví dụ lên đến khoảng 50°C. Áp suất phun có thể là từ khoảng 9000 psi (62 MPa) đến khoảng 30.000 psi (207 MPa), tốt hơn là từ khoảng 18.000 psi (124,1 MPa) hoặc từ khoảng 22.000 psi (152 MPa) đến khoảng 28.000 psi (193 MPa) hoặc đến khoảng 30.000 psi (207 MPa), cụ thể là tốt hơn là từ khoảng 18.000 psi (124,1 MPa) đến khoảng 28.000 psi (193 MPa).

Hệ thống khuôn 10 có thể bao gồm một số các cải biến từ phương án minh họa như đã biết bởi một trong số những người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này. Ví dụ, khuôn có thể xác định nhiều hơn một khoang trong đó các vật có thể được đúc và có thể bao gồm cổng rót nóng để đưa chất polyme vào trong các khoang. Cổng rót nóng này còn có thể được bố trí van để điều khiển một cách chọn lựa việc đưa vào của chất polyuretan hoặc EVA. Còn có thể hiểu rằng hệ thống đúc phun có thể là hệ thống thủy lực, hệ thống điện, hoặc hệ thống thủy lực/điện kết hợp.

Hệ thống điều khiển 25 có thể kết hợp thao tác của các thiết bị đo 39a, 39b với vít 14 sao cho lượng mong muốn của mỗi trong số các chất phụ gia cho chất lưu siêu tới hạn được đưa vào chất polyme để tạo ra hỗn hợp có phần trăm trọng lượng mong muốn của

mỗi trong số các chất phụ gia cho chất lưu siêu tới hạn. Theo một số phương án, bộ điều khiển thứ nhất điều khiển thao tác của hệ thống đúc phun và bộ điều khiển thứ hai điều khiển việc đưa vào các chất phụ gia cho chất lưu siêu tới hạn. Theo các phương án khác, bộ điều khiển đơn điều khiển thao tác của hệ thống đúc phun và việc đưa vào các chất phụ gia cho chất lưu siêu tới hạn.

Đề cập đến Fig.2A và Fig.2B, khuôn phun 28 và thiết bị ép 48 được thể hiện. Theo phương án minh họa, nửa khuôn 46a được gắn vào tấm ép di chuyển được 52a, và nửa khuôn 46b được gắn vào tấm ép cố định 52b. Tấm ép 52a được lắp trượt được trên nhiều thanh nối 56 mà kéo dài từ mặt sau 58 của hệ thống 10 đến tấm ép cố định 52b. Tấm ép 52a chuyển động tịnh tiến trên các thanh nối 56 để mở và đóng khuôn 28 đáp lại hoạt động của thiết bị ép 48 mà được làm đồng bộ với chu trình đúc. Khuôn 28 được đóng khi thiết bị ép 48 đẩy tấm ép 52a theo hướng mũi tên 60, mà tác động lực nửa khuôn 46a vào nửa khuôn 46b (Fig.2A). Thiết bị ép 48 giữ hai nửa khuôn 46a, 46b với nhau với lực ép trong suốt quá trình phun và trong khi phân đúc làm mát. Để mở khuôn, thiết bị ép kéo lùi tấm ép 52a theo hướng đối diện mũi tên 60 mà chia tách hai nửa khuôn 46a, 46b (Fig.2B).

Các kết cấu khác của khuôn phun và thiết bị ép còn có thể được sử dụng trong quy trình được bộc lộ. Ví dụ, trong một số trường hợp, khuôn này có thể không bao gồm các tấm ép, như tốt hơn là nửa khuôn di chuyển được có thể được gắn một cách trực tiếp vào thiết bị ép và nửa khuôn còn lại gắn vào khung của hệ thống. Theo các phương án khác, thiết bị đo áp suất có thể được kết hợp với khoang khuôn 44 để kiểm soát áp suất trong khuôn (nghĩa là, áp suất khoang). Thiết bị đo áp suất có thể, ví dụ, tiếp cận khoang khuôn qua thành của một trong số hai nửa khuôn. Thiết bị đo áp suất có thể gửi các tín hiệu đầu ra biểu thị áp suất khoang, ví dụ, đến hệ thống điều khiển 25 để điều khiển các thông số đúc khác nhau như tốc độ phun và lực phun chẳng hạn.

Thiết bị ép 48 có thể là loại thích hợp bất kỳ. Thiết bị ép 48 có thể được tác dụng lực bằng thủy lực hoặc cơ khí/điện. Thiết bị ép có thể là khác biệt bởi lực lớn nhất, nó có thể tạo ra. Các thiết bị ép thích hợp có thể tạo ra lực lớn nhất, ví dụ, từ khoảng 10 tấn lực (98 kN) đến khoảng 10.000 tấn lực (98.000 kN), và thông thường hơn là từ khoảng 50 tấn lực (490 kN) đến khoảng 3.000 tấn lực (khoảng 29.420 kN). Lực ép cụ thể phụ thuộc vào các yếu tố khác nhau, như vật được đúc chẳng hạn.

Nói chung là, thiết bị ép 48 cần tạo ra lực ép đủ để ngăn ngừa chất polyme phun vào trong khoang 44 khỏi việc tăng nhiệt độ từng đợt giữa hai nửa khuôn 46a, 46b.

Như được thể hiện trên Fig.5 và Fig.6, bề mặt khuôn sau 59 ở các mũi tên 1 tốt hơn là bao gồm công cụ xốp 220 trong khoang khuôn 44 liền kề thành khuôn 210. Công cụ xốp có thể được đặt ở vị trí bất kỳ liền kề bề mặt khuôn bên trong, như dọc theo bề mặt sau 59 chẳng hạn như được thể hiện, bề mặt bên 61, hoặc bề mặt của nửa khuôn cố định 46b, liền kề với nhiều hơn một diện tích của bề mặt khuôn bên trong, hoặc liền kề với toàn bộ bề mặt trong. Công cụ xốp có thể là vật chèn mà nói chung là các kích thước của khoang khuôn, hoặc có thể là một hoặc nhiều vật chèn nhỏ hơn—ví dụ, ba đến năm vật chèn—được đặt cách nhau trong khoang khuôn. Công cụ xốp, hoặc toàn bộ công cụ xốp được đặt chung trong khuôn, có thể có kích thước lỗ từ khoảng 3 μm đến khoảng 20 μm , tốt hơn là từ khoảng 7 μm đến khoảng 12 μm , để hấp thụ khí được tạo ra trong suốt quá trình tạo bột của vật được đúc. Công cụ xốp có thể là kim loại hoặc hợp kim xốp, như nhôm xốp hoặc thép xốp chẳng hạn, gốm xốp, như cordierit xốp, ziriconi oxit, silic cacbua, nhôm oxit, hoặc gốm silic nitrua, hoặc chất xốp khác chẳng hạn mà không nấu chảy hoặc làm mềm ở các nhiệt độ đạt được trong suốt quy trình đúc. Các ô kim loại mở và bột gốm hoặc các vật liệu kim loại xốp được thiêu kết, mà có thể được làm từ các bột kim loại, có thể được chế tạo dưới dạng công cụ xốp dưới hình dạng mong muốn để lắp trong một hoặc nhiều vùng bên trong khoang khuôn và hấp thụ khí trong suốt quá trình tạo bột của polyme.

Công cụ xốp còn có thể có hình dạng mong muốn bất kỳ và được đặt ở (các) vị trí mong muốn trong khoang khuôn. Ví dụ, công cụ xốp có thể có chi tiết kéo dài vào trong khoang khuôn.

Theo phương án khác được thể hiện trên Fig.3, hỗn hợp polyuretan hoặc EVA, chất tạo khí tùy ý hoặc các chất phụ gia khác, chất phụ gia cho chất lưu siêu tới hạn nitơ, và chất phụ gia cho chất lưu siêu tới hạn cacbon đioxit có thể được đẩy ra dưới dạng bột thay vì được đúc phun. Hệ thống đẩy ra 130 bao gồm vít 138 mà quay trong thùng tròn 132 để vận chuyển, theo hướng xuôi dòng 33, chất polyme trong khoảng trống xử lý 135 giữa vít và thùng tròn. Chất polyme được đẩy ra qua khuôn 137 dưới dạng lỏng được nối với khoảng trống xử lý 135 và được cố định với đầu dưới 136 của thùng tròn 132. Khuôn 137 được tạo kết cấu để tạo ra ống ép ra 139 của bột vì xốp theo hình dạng mong muốn.

Chất đàn hồi polyuretan dẻo nhiệt hoặc EVA, ví dụ dưới dạng các viên chứa chất tạo khí hoặc dưới dạng hỗn hợp khô của các viên chất đàn hồi polyuretan hoặc EVA và chất tạo khí, nhờ trọng lực được cấp vào trong khoảng không xử lý polyme 135 qua lỗ 146 từ phễu tiêu chuẩn 144. Vít đẩy ra 138 được nối về mặt vận hành, ở đầu trên của nó, với động cơ dẫn động 140 mà quay vít này. Các bộ phận điều khiển nhiệt độ 142 được định vị dọc theo thùng tròn đẩy ra 132, ví dụ có thể là các bộ phận gia nhiệt bằng điện hoặc có thể bao gồm các đường dẫn cho chất lưu điều khiển nhiệt độ, mà có thể được dùng để gia nhiệt polyuretan hoặc EVA trong thùng tròn đẩy ra để tạo điều kiện cho việc nấu chảy, để làm mát dòng để điều khiển độ nhớt, việc hình thành lớp bề mặt, hoặc sự phân hủy của các chất lưu siêu tới hạn nitơ và cacbon đioxit. Các bộ phận điều khiển nhiệt độ có thể được vận hành một cách khác nhau ở các vị trí khác nhau dọc theo thùng tròn, nghĩa là, để gia nhiệt tại một hoặc nhiều vị trí, và để làm mát tại một hoặc nhiều vị trí khác nhau. Có thể tạo ra số lượng bất kỳ các bộ phận điều khiển nhiệt độ. Các bộ phận điều khiển nhiệt độ 142 còn có thể một cách tùy ý được sử dụng để gia nhiệt khuôn 137.

Chất phụ gia cho chất lưu siêu tới hạn nitơ được đưa vào dòng polyme qua lối vào 154a trong việc liên kết về chất lưu với nguồn 156a của chất phụ gia cho chất lưu siêu tới hạn nitơ. Thiết bị 158a có thể được dùng để đo chất phụ gia cho chất lưu siêu tới hạn nitơ. Tương tự, chất phụ gia cho chất lưu siêu tới hạn cacbon đioxit được đưa vào dòng polyme qua lối vào 154b trong việc liên kết về chất lưu với nguồn 156b của chất phụ gia cho chất lưu siêu tới hạn cacbon đioxit. Thiết bị 158b có thể được dùng để đo chất phụ gia cho chất lưu siêu tới hạn cacbon đioxit.

Chất lưu siêu tới hạn

CO₂ siêu tới hạn có thể được kết hợp với polyme với lượng từ khoảng 0,1% trọng lượng đến khoảng 5% trọng lượng, tốt hơn là từ khoảng 0,5% trọng lượng đến khoảng 5% trọng lượng, và còn tốt hơn nữa là từ khoảng 1% trọng lượng đến khoảng 3% trọng lượng dựa trên trọng lượng polyme. N₂ siêu tới hạn có thể được kết hợp với polyme với lượng từ khoảng 0,1% trọng lượng đến khoảng 4% trọng lượng, tốt hơn là từ khoảng 0,4% trọng lượng đến khoảng 2,5% trọng lượng, tốt hơn nữa là từ khoảng 0,7 đến 1,5% trọng lượng.

Khi tạo ra các chất vi xốp, có thể tốt hơn là tạo ra dung dịch đơn pha của chất polyme và hai chất phụ gia cho chất lưu siêu tới hạn trước khi đẩy ra hoặc đúc phun hỗn hợp polyme. Để hỗ trợ trong việc tạo ra dung dịch đơn pha, mỗi trong số các chất lưu siêu tới hạn có thể được đưa vào qua nhiều lối vào 24 được bố trí trong thùng tròn, qua đó cần phải hiểu rằng một lối vào còn có thể được sử dụng cho mỗi trong số các chất phụ gia cho chất lưu siêu tới hạn để tạo ra dung dịch đơn pha. Khi nhiều lối vào 24 được sử dụng, các lối vào này có thể được bố trí theo hướng kính quanh thùng tròn hoặc theo kiểu tuyến tính dọc theo độ dài của thùng tròn. Một cách bố trí của các cổng dọc theo độ dài của thùng tròn có thể tạo điều kiện thuận tiện cho việc phun các chất phụ gia cho chất lưu siêu tới hạn ở vị trí gần như không đổi so với vít khi vít này di chuyển theo hướng trục (theo hướng ngược dòng) trong thùng tròn vì hỗn hợp của chất polyme và các chất phụ gia cho chất lưu siêu tới hạn được tích lũy. Nơi các lối vào được bố trí theo hướng kính được sử dụng, các lối vào 24 có thể được đặt ở các vị trí cách đều nhau quanh thùng tròn máy ép đùn, hoặc theo kết cấu khác bất kỳ được mong muốn. Tốt hơn là, các lối vào qua đó chất phụ gia cho chất lưu siêu tới hạn nitơ được đưa vào được đặt càng xa càng khả thi từ các cổng qua đó chất phụ gia cho chất lưu siêu tới hạn cacbon đioxit được đưa vào để cho phép hai chất phụ gia cho chất lưu siêu tới hạn khác nhau tan ra một cách tách biệt hoặc được trộn vào trong polyme.

Mỗi trong số các lối vào 24a, 24b (Fig.1A, Fig.1B) có thể bao gồm một lỗ hoặc nhiều lỗ. Theo các phương án nhiều lỗ, lối vào có thể bao gồm ít nhất khoảng 2, và một số phương án ít nhất là khoảng 4, và theo các phương án khác ít nhất khoảng 10, và theo các phương án khác ít nhất khoảng 40, và theo các phương án khác ít nhất khoảng 100, và theo các phương án khác ít nhất khoảng 300, và theo các phương án khác ít nhất khoảng 500, và theo các phương án khác nữa ít nhất khoảng 700 lỗ. Theo phương án khác, mỗi trong số các lối vào 24a, 24b bao gồm lỗ chứa chất xốp mà cho phép chất phụ gia cho chất lưu siêu tới hạn chảy qua và vào trong thùng tròn, không cần việc gia công nhiều lỗ đơn cho mỗi trong số các chất phụ gia cho chất lưu siêu tới hạn.

Để cải thiện tiếp việc tạo ra dung dịch đơn pha, các lối vào 24a, 24b có thể được đặt ở vùng vít mà có thể bao gồm các đường đầy đủ, không đứt quãng. Theo cách này, mỗi đường, đi qua hoặc “lau sạch” lối vào bao gồm các lỗ một cách định kỳ, khi vít quay. Việc lau sạch này làm tăng việc trộn nhanh của chất phụ gia cho chất lưu siêu tới hạn và

chất polyme trong máy ép đùn và kết quả là sự phân phối của các vùng được chia, cách ly tương đối tốt của chất phụ gia cho chất lưu siêu tới hạn trong chất polyme ngay khi phun vào trong thùng tròn và trước thao tác trộn bất kỳ. Phần sau của các lối vào 24a, 24b, vít có thể bao gồm vùng trộn mà có các đường đứt quãng dài để trộn tiếp hỗn hợp chất polyme và chất phụ gia cho chất lưu siêu tới hạn để đẩy mạnh sự tạo ra dung dịch đơn pha.

Fig.4 minh họa một phương án của máy ép đùn 130 trên Fig.3 trong đó các lối vào cho chất phụ gia cho chất lưu siêu tới hạn được minh họa chi tiết hơn. Theo phương án này, các lối vào 154a, 154b được bố trí trong vùng phun của vít ở vùng trước từ vùng trộn 160 của vít 138 (bao gồm các đường đứt quãng dài) ở khoảng cách phía trên của vùng trộn không hơn khoảng 4 đường đầy đủ, tốt hơn là không quá khoảng 2 đường đầy đủ, hoặc không quá 1 đường đầy đủ. Được định vị theo cách này, các chất phụ gia cho chất lưu siêu tới hạn được phun rất nhanh chóng và thậm chí được trộn vào polyme nóng chảy để tạo ra dung dịch đơn pha của các chất lưu siêu tới hạn trong polyme nóng chảy.

Các lối vào 154a, 154b, theo phương án ưu tiên được minh họa, là lối vào nhiều lỗ bao gồm nhiều lỗ 164 nối các nguồn chất tạo khí với thùng tròn máy ép đùn. Như được thể hiện, theo các phương án ưu tiên, các lối vào 154a, 154b được bố trí quanh thùng tròn máy ép đùn ở các vị trí được chia tách theo hướng kính và có thể được xếp thẳng hàng theo chiều dọc với nhau. Nhiều lối vào 154a, 154b cho mỗi trong số các chất phụ gia cho chất lưu siêu tới hạn có thể được đặt ở các vị trí cách nhau quanh thùng tròn máy ép đùn và dọc theo thùng tròn máy ép đùn này, mỗi lối vào bao gồm nhiều lỗ 164. Theo cách này, nơi mà mỗi lỗ 164 được xem là lối vào cho chất phụ gia cho chất lưu siêu tới hạn, có thể có ít nhất khoảng 10, tốt hơn là ít nhất khoảng 40, tốt hơn nữa là ít nhất khoảng 100, tốt hơn nữa là ít nhất khoảng 300, tốt hơn nữa là ít nhất khoảng 500, và còn tốt hơn nữa là ít nhất khoảng 700 lỗ vào cho chất phụ gia cho chất lưu siêu tới hạn đối với mỗi trong số các chất phụ gia cho chất lưu siêu tới hạn nitơ và cacbon đioxit trong việc liên kết về chất lưu với thùng tròn máy ép đùn.

Ngoài ra, một cách bố trí theo các phương án ưu tiên (như được thể hiện trên Fig.4) trong đó (các) lỗ vào cho chất phụ gia cho chất lưu siêu tới hạn được định vị dọc theo thùng tròn máy ép đùn ở vị trí mà, khi vít ưu tiên được lắp ở thùng tròn, (các) lỗ vào là các đường hoàn toàn liền kề, không đứt quãng 165. Theo cách này, khi vít quay, mỗi

đường, đi qua, hoặc “làm sạch” mỗi lỗ một cách định kỳ. Việc làm sạch này làm tăng việc trộn nhanh của chất tạo khí và tiền thân chất được tạo bột chất lưu bằng cách, theo một phương án, mở và đóng gần như là nhanh mỗi lỗ bằng cách ngăn chặn mỗi lỗ một cách định kỳ, khi đường đủ lớn so với lỗ để ngăn chặn một cách hoàn toàn lỗ khi xếp thẳng hàng với nhau. Kết quả là sự phân phối của các vùng được chia tách, cách ly tương đối tốt của chất tạo khí trong chất polyme dạng chất lưu ngay khi phun và trước thao tác trộn bất kỳ.

Lại đề cập đến Fig.3, vùng trộn của vít 138, sau vùng phun khí, được tạo ra để trộn chất tạo khí và dòng polyme để đẩy mạnh sự tạo ra dung dịch đơn pha của chất phụ gia cho chất lưu siêu tới hạn và polyme. Vùng trộn bao gồm các đường không đứt quãng mà chia tách dòng để khuyến khích việc trộn. Ở phần dưới của vùng trộn, vùng đo tạo ra áp suất ở dòng polyme-chất phụ gia cho chất lưu siêu tới hạn trước khi vào khuôn 137. Khuôn 137 có thể có nhiều loại kết cấu, như đã biết trong lĩnh vực này, để tạo ra bột vi xộp dưới các dạng cụ thể, ví dụ, các tấm hoặc các biên dạng. Ngoài việc tạo hình ống ép ra 139, khuôn 137 còn có thể thực hiện chức năng cấu tạo hạt nhân dung dịch đơn pha polyme và chất phụ gia cho chất lưu siêu tới hạn. Áp suất trong dung dịch đơn pha giảm xuống khi dung dịch chảy qua các đường dẫn bên trong của khuôn. Sự giảm áp suất này khiến cho độ hòa tan của chất phụ gia cho chất lưu siêu tới hạn trong polyme giảm, mà là lực dẫn động cho quy trình cấu tạo hạt nhân ô. Phạm vi của sự hạ áp phụ thuộc vào các kích thước của đường dẫn. Cụ thể là, các kích thước mà ảnh hưởng đến sự giảm áp hiệu quả bao gồm hình dạng của đường dẫn, độ dài của đường dẫn, và độ dày của đường dẫn này. Thông thường, hình dạng của khuôn được thiết kế để tạo ra sự giảm áp suất thích hợp cho sự cấu tạo hạt nhân ô để tạo ra bột vi xộp. Thiết bị khác (không được minh họa trên các hình vẽ) phần dưới của khuôn được sử dụng, khi cần, cho việc tạo dạng bổ sung của ống ép ra thành dạng cuối cùng.

Vật polyuretan đàn hồi dẻo nhiệt được tạo bột có thể có mật độ nhỏ hơn khoảng $0,3 \text{ g/cm}^3$, tốt hơn là nhỏ hơn khoảng $0,25 \text{ g/cm}^3$, tốt hơn nữa là nhỏ hơn khoảng $0,2 \text{ g/cm}^3$. Theo nhiều phương án khác nhau, vật polyuretan đàn hồi dẻo nhiệt được tạo bột có thể có mật độ từ khoảng $0,15$ đến khoảng $0,3 \text{ g/cm}^3$, hoặc mật độ từ khoảng $0,15$ đến khoảng $0,25 \text{ g/cm}^3$, hoặc mật độ từ khoảng $0,15$ đến khoảng $0,2 \text{ g/cm}^3$.

Vật EVA polyuretan đàn hồi dẻo nhiệt được tạo bọt có thể có mật độ nhỏ hơn khoảng $0,3 \text{ g/cm}^3$, tốt hơn là nhỏ hơn khoảng $0,25 \text{ g/cm}^3$, tốt hơn nữa là nhỏ hơn khoảng $0,2 \text{ g/cm}^3$. Theo nhiều phương án khác nhau, vật polyuretan đàn hồi dẻo nhiệt được tạo bọt có thể có mật độ từ khoảng $0,15$ đến khoảng $0,3 \text{ g/cm}^3$, hoặc mật độ từ khoảng $0,15$ đến khoảng $0,25 \text{ g/cm}^3$, hoặc mật độ từ khoảng $0,15$ đến khoảng $0,2 \text{ g/cm}^3$.

Vật được tạo hình dạng có thể có các kích thước bất kỳ. Ví dụ, vật đúc có thể được tạo kích thước dưới dạng miếng đệm hoặc chi tiết đệm mà có thể được bao gồm trong đồ đi ở chân, ví dụ một phần của phần trên của đồ đi ở chân, như chi tiết bọt trong vòng đai hoặc lưới gà chẳng hạn, dưới dạng đế trong, dưới dạng đế giữa hoặc một phần của đế giữa, hoặc dưới dạng đế ngoài hoặc một phần của đế ngoài; vật đệm dạng bọt trong các nẹp ống chân, các miếng lót vai, các tấm bảo vệ ngực, các mặt nạ, các mũ bảo hiểm hoặc mũ lưới trai khác, các miếng bảo vệ đầu gối, và thiết bị bảo vệ khác; chi tiết được đặt trong đồ may mặc giữa các lớp vải dệt; ở quần áo, hoặc có thể được sử dụng cho các ứng dụng đệm đã biết khác để bảo vệ hoặc làm phù hợp, đặc biệt cho các vật có liên quan đến trọng lượng của tấm đệm hoặc vật đệm. Vật đúc có thể được kết hợp dưới dạng miếng đệm ở các vật khác.

Theo nhiều phương án khác nhau, vật đúc là đế giữa cho đồ đi ở chân. Đế giữa bố trí miếng đệm ở đồ đi ở chân. Đế giữa không chỉ bền mà còn tốt hơn là thêm vào trọng lượng càng ít càng tốt cho đồ đi ở chân trong khi vẫn có tính chất đệm đến độ mong muốn. Đế giữa còn có thể được liên kết với đế ngoài, phần trên, hoặc các bộ phận khác bất kỳ (ví dụ, ống chân, túi khí, hoặc các chi tiết trang trí) trong việc tạo ra đồ đi ở chân.

Theo nhiều phương án khác nhau, vật đúc là đế ngoài cho đồ đi ở chân.

Phần mô tả nêu trên theo các phương án được đề xuất nhằm các mục đích minh họa và mô tả. Phần này không nhằm mục đích đưa ra mọi khía cạnh hoặc hạn chế sáng chế. Các chi tiết hoặc dấu hiệu độc lập của phương án cụ thể nói chung là không nhằm giới hạn ở các phương án cụ thể đó, nhưng, khi áp dụng được, có thể hoán đổi và có thể được sử dụng theo phương án được lựa chọn, thậm chí nếu không được thể hiện hoặc mô tả một cách cụ thể. Phương án tương tự còn có thể được thay đổi theo nhiều cách. Các cải biến như vậy không được xem như là lệch khỏi sáng chế, và tất cả các biến đổi như vậy được dự định để được bao gồm trong phạm vi của sáng chế.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp chế tạo đồ vật được tạo bột, phương pháp này bao gồm các bước:

kết hợp, trong máy ép đùn, polyme được nấu chảy được lựa chọn từ nhóm bao gồm các chất đàn hồi polyuretan dẻo nhiệt và các copolyme etylen-vinyl axetat dẻo nhiệt với

(a) từ khoảng 0,1 đến khoảng 4% trọng lượng của chất lưu siêu tới hạn nitơ dựa trên trọng lượng polyme; và

(b) từ khoảng 0,1 đến khoảng 5% trọng lượng của chất lưu siêu tới hạn cacbon đioxit dựa trên trọng lượng polyme;

để tạo ra hỗn hợp, trong đó chất lưu siêu tới hạn nitơ và chất lưu siêu tới hạn cacbon đioxit được thêm một cách tách biệt vào polyme nóng chảy, trong đó chất lưu siêu tới hạn nitơ được thêm vào qua một hoặc nhiều cổng thứ nhất và chất lưu siêu tới hạn cacbon đioxit được thêm vào qua một hoặc nhiều cổng thứ hai, trong đó một hoặc nhiều cổng thứ nhất được đặt cách một khoảng so với một hoặc nhiều cổng thứ hai sao cho bước kết hợp trong máy ép đùn bao gồm bước hòa tan hoặc trộn một cách tách biệt chất lưu siêu tới hạn nitơ và chất lưu siêu tới hạn cacbon đioxit một cách tương ứng vào trong polyme được nấu chảy để làm tăng sự phân phối đều của các ô bọt trong suốt quá trình tạo bột liên tiếp của hỗn hợp; và đúc phun và tạo bột hỗn hợp hoặc ép đùn và tạo bột hỗn hợp;

trong đó hỗn hợp này được đúc phun ở áp suất phun từ khoảng 110 MPa đến khoảng 207 MPa.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó polyme nóng chảy bao gồm chất đàn hồi polyuretan dẻo nhiệt có độ cứng Shore A từ khoảng 35 A đến khoảng 85 A.

3. Phương pháp theo điểm 2, trong đó độ cứng Shore A từ khoảng 50 A đến khoảng 80 A.

4. Phương pháp theo điểm 1, trong đó polyme nóng chảy bao gồm copolyme etylen-vinyl axetat dẻo nhiệt có hàm lượng vinyl axetat từ khoảng 25% trọng lượng đến khoảng 50% trọng lượng.
5. Phương pháp theo điểm 1, trong đó chất tạo khí vật lý hoặc hóa học khác với chất lưu siêu tới hạn được kết hợp với polyme nóng chảy với lượng lên đến khoảng 15% trọng lượng dựa trên trọng lượng polyme.
6. Phương pháp theo điểm 1, trong đó từ khoảng 1 đến khoảng 3% trọng lượng của CO₂ siêu tới hạn dựa trên trọng lượng polyme và từ khoảng 0,4 đến khoảng 2,5% trọng lượng của N₂ siêu tới hạn dựa trên trọng lượng polyme được bổ sung vào polyme nóng chảy.
7. Phương pháp theo điểm 1, trong đó hỗn hợp này còn bao gồm chất liên kết ngang.
8. Phương pháp theo điểm 1, trong đó hỗn hợp này được đúc phun ở tốc độ từ khoảng 1 đến khoảng 5 in/s (2,54 đến 12,7 cm/giây).
9. Phương pháp theo điểm 1, trong đó hỗn hợp này được đúc phun vào trong khuôn chứa công cụ xếp.
10. Phương pháp theo điểm 9, trong đó công cụ xếp là kim loại hoặc hợp kim xếp.
11. Phương pháp theo điểm 9, trong đó công cụ xếp là vật chèn mà về cơ bản là có các kích thước của khoang khuôn.
12. Phương pháp theo điểm 9, trong đó công cụ xếp bao gồm nhiều vật chèn được đặt cách nhau trong khoang khuôn.
13. Phương pháp theo điểm 1, trong đó polyme nóng chảy được lựa chọn từ nhóm bao gồm các chất đàn hồi polyuretan dẻo nhiệt có chỉ số nóng chảy từ khoảng 5 đến khoảng 100 g/10 phút ở nhiệt độ 190°C, 8,7 kg hoặc từ khoảng 180 đến khoảng 300 g/10 phút ở

nhệt độ 200°C, 21,6 kg và các copolyme etylen-vinyl axetat dẻo nhệt có chỉ số nóng chảy là từ khoảng 0,5 lên đến khoảng 50 g/10 phút ở nhệt độ 190°C, 2,16 kg.

14. Phương pháp theo điểm 1, trong đó chất tạo khí khác với chất lưu siêu tới hạn được kết hợp với polyme nóng chảy với lượng từ khoảng 3% lên đến khoảng 12% trọng lượng dựa trên trọng lượng polyme.

15. Phương pháp theo điểm 1, trong đó một hoặc nhiều cổng thứ nhất được đặt ở cả hai phía đối diện của máy ép đùn hoặc cách một khoảng tuyến tính so với một hoặc nhiều cổng thứ hai.

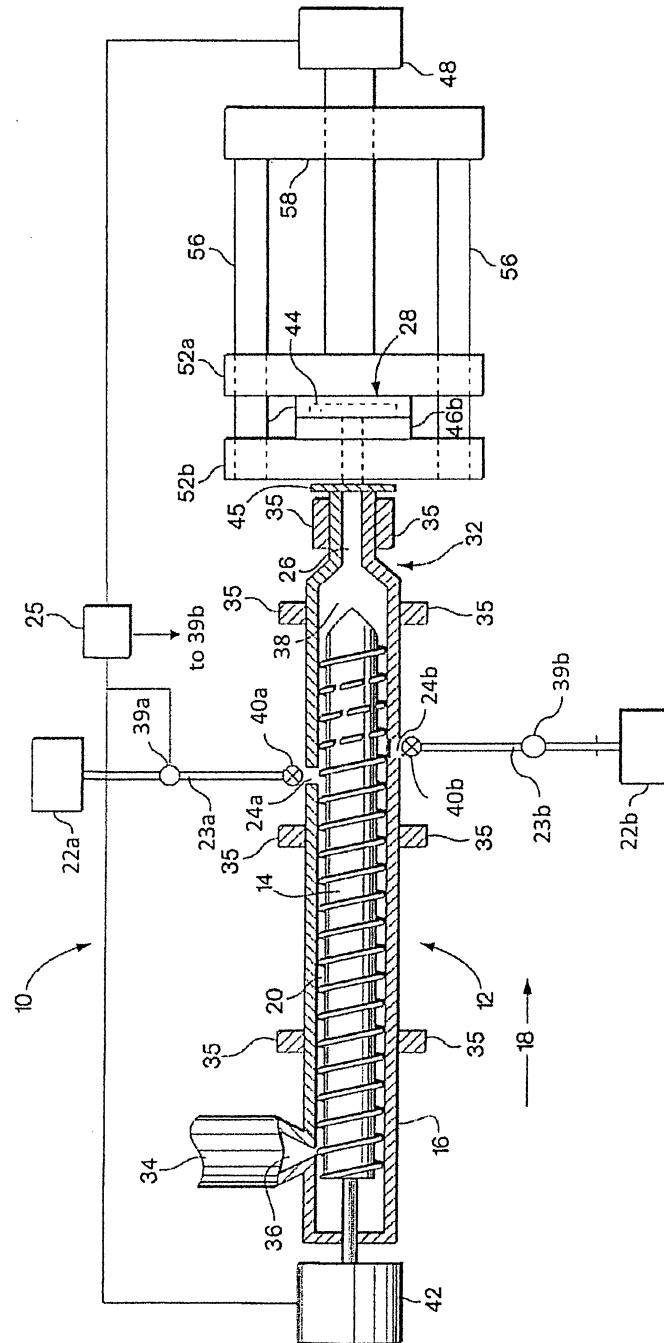


Fig. 1A

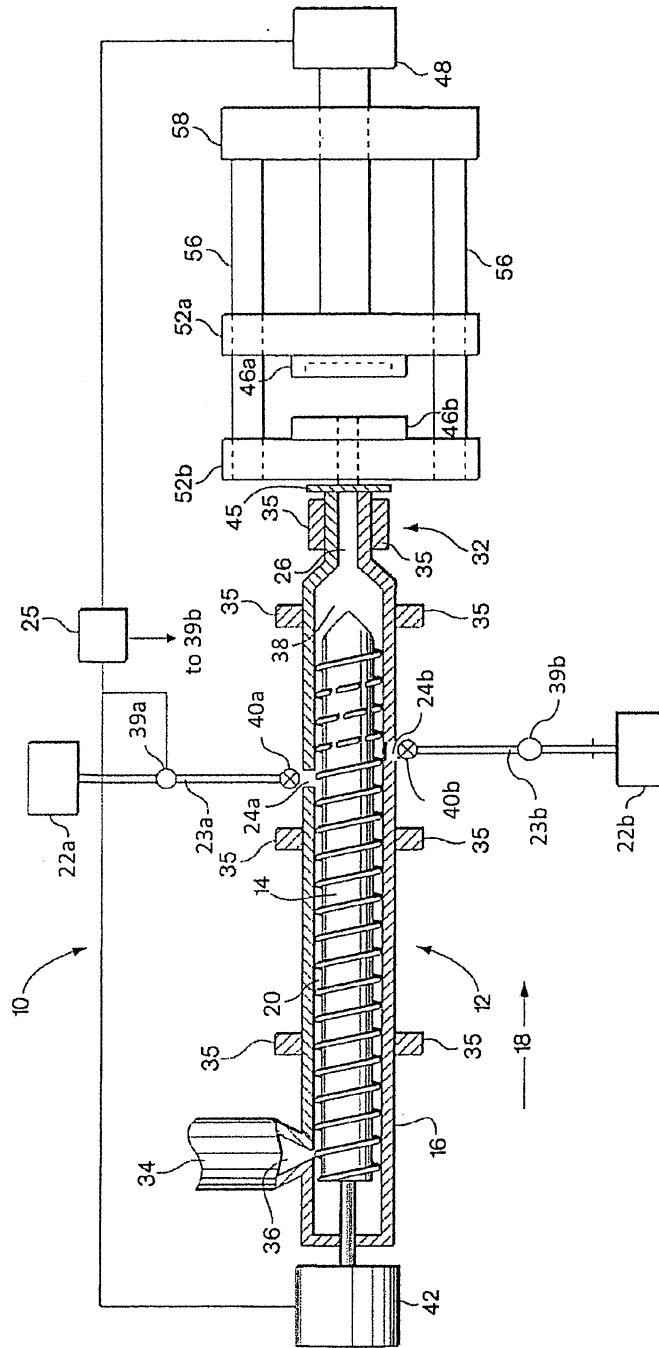
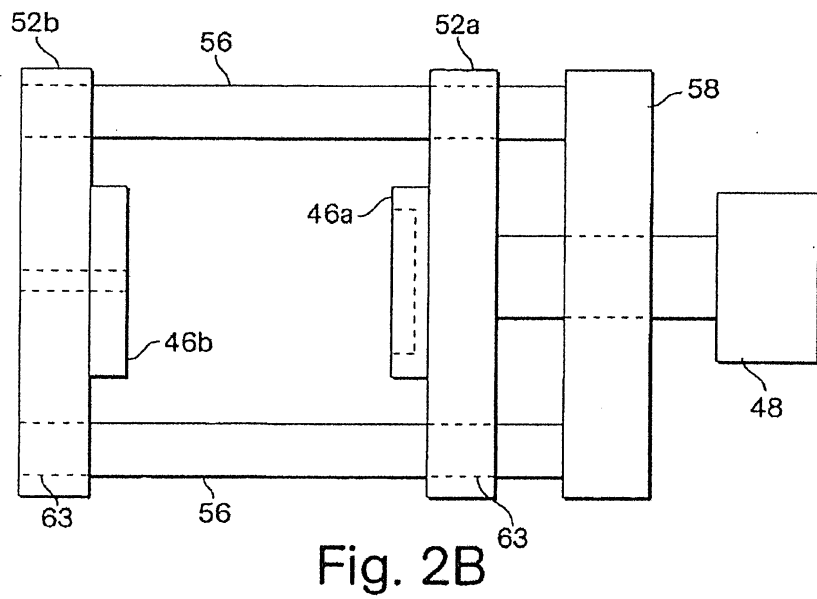
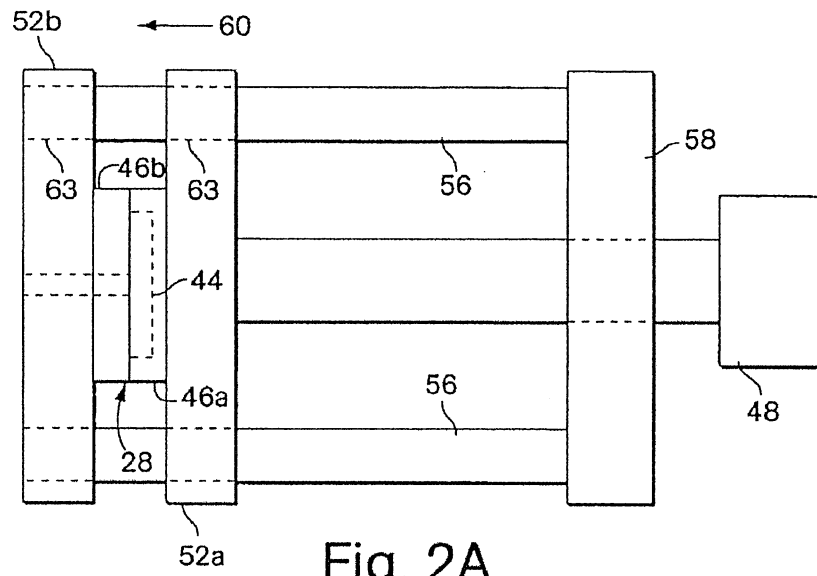


Fig. 1B



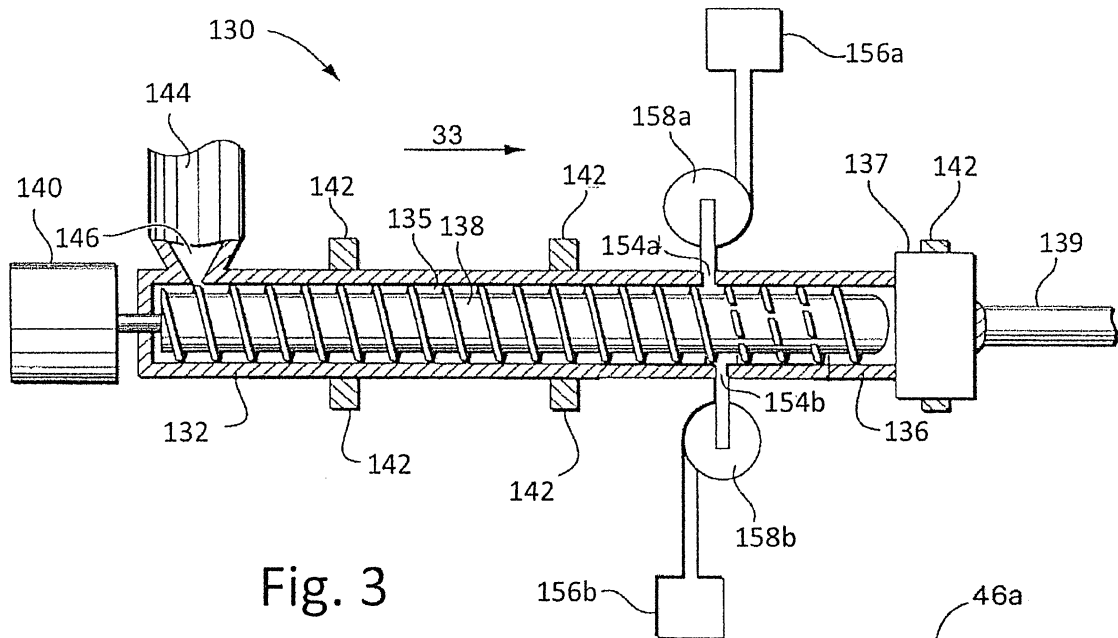


Fig. 3

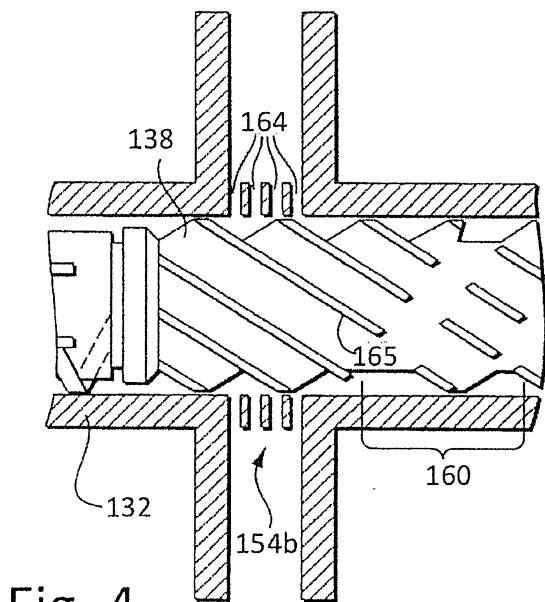


Fig. 4

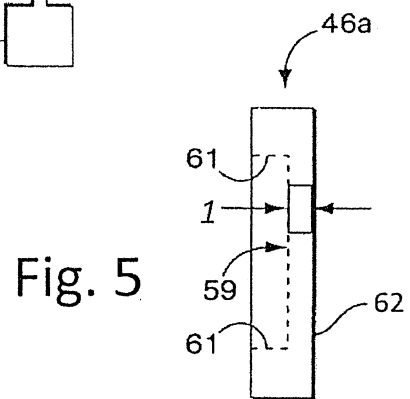


Fig. 5

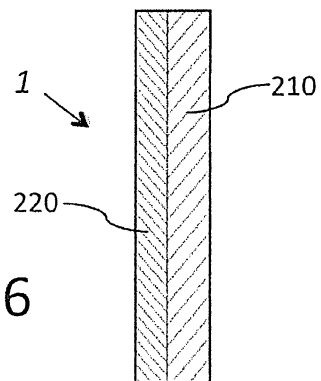


Fig 6