



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I614293 B

(45) 公告日：中華民國 107 (2018) 年 02 月 11 日

(21) 申請案號：103108716 (22) 申請日：中華民國 103 (2014) 年 03 月 12 日

(51) Int. Cl. : C08J9/18 (2006.01) C08J9/12 (2006.01)
C08J9/232 (2006.01)

(30) 優先權：2013/03/15 美國 13/838,836

(71) 申請人：耐基創新公司 (荷蘭) NIKE INNOVATE C. V. (NL)
美國

(72) 發明人：瓦特金斯 理察 L WATKINS, RICHARD L. (US)；巴格達迪 海珊 BAGHDADI,
HOSSEIN (US)；愛德華斯 查爾斯 EDWARDS, CHARLES (US)；張怡華 CHANG,
YIHUA (US)

(74) 代理人：惲軼群；陳文郎

(56) 參考文獻：
TW I256961 CN 102223816A
WO 2013/013784A1

審查人員：李宜儒

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：1 共 30 頁

(54) 名稱

具有經控制之緩衝作用的物件

ARTICLE WITH CONTROLLED CUSHIONING

(57) 摘要

具有至少一個維度之一最大尺寸為 10 毫米或以下之熱塑性彈性體之丸粒、珠粒、顆粒、或其它塊體(合稱為「丸粒」)於一加壓容器內灌注以超臨界流體，然後快速減壓，及藉浸沒於已加熱流體內或以紅外線或微波輻射加熱以發泡該丸粒。該等丸粒製備成具有至少兩個不同密度。具有不同密度、熱塑性彈性體組成物、或發泡反應速率的丸粒置於一模具內之不同區。該模具以丸粒填充，然後該等丸粒模製成一部件。由於放置具有不同密度之丸粒的結果，該部件具有不同密度區。

Pellets, beads, particles, or other pieces of a thermoplastic elastomer having a maximum size in at least one dimension of 10 mm or less (collectively, "pellets") are infused with a supercritical fluid in a pressurized container, then rapidly depressurized and heated either by immersion in a heated fluid or with infrared or microwave radiation to foam the pellets. The pellets are prepared with at least two different densities. Pellets with different densities, thermoplastic elastomer compositions, or foam response rates are placed in different areas of a mold. The mold is filled with pellets, then the pellets are molded into a part. The part has areas of different density as a result of the placement of pellets of different density.

指定代表圖：

符號簡單說明：

10 . . . 中底

12、14、16、

18 . . . 區域

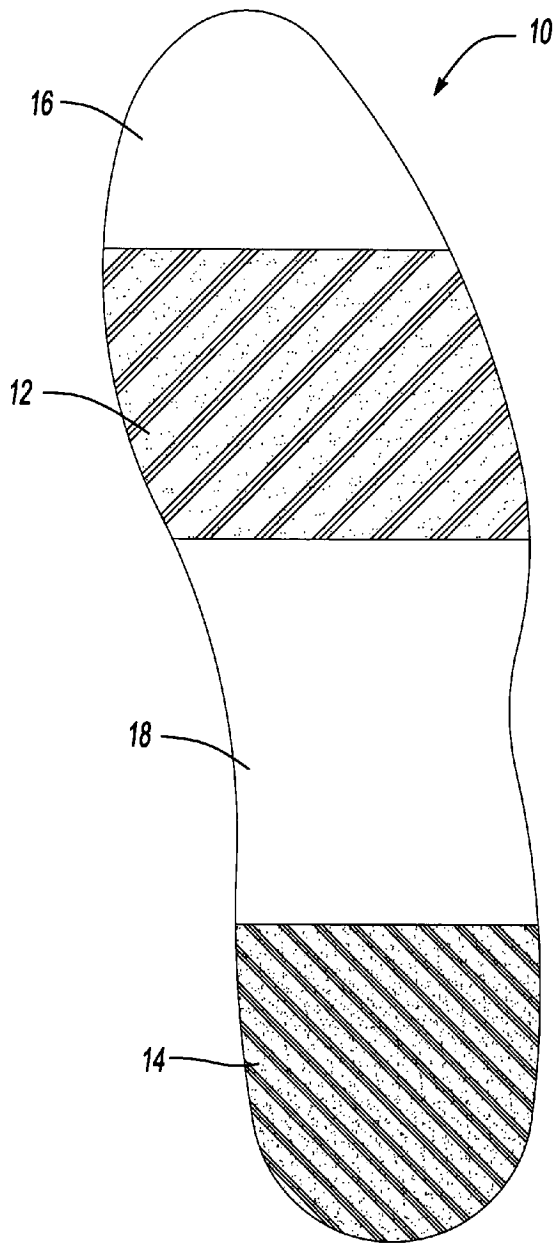


圖 1

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

具有經控制之緩衝作用的物件

ARTICLE WITH CONTROLLED CUSHIONING

【技術領域】

發明領域

[0001]本發明係有關於製作發泡材及彈性體發泡材之方法。

【先前技術】

發明背景

[0002]本章節提供與本文揭示相關的背景資訊，但其可為或可非為先前技術。

[0003]聚胺基甲酸酯發泡材典型的製法係藉使用化學作用發泡劑或物理作用發泡劑於聚合反應期間混合入或注入單體反應物。化學發泡劑包括藉與異氰酸酯反應而生成氣體產物之化合物，例如水或甲酸；而物理發泡劑被溶解於或乳化於單體，及於聚胺基甲酸酯形成條件下氣化。此等為例如烴類及鹵化烴類或氣體諸如二氧化碳，其係於生產線上導入，亦即直接導入混合頭，或於批次式操作中透過儲料桶導入。此種製程例如描述於Bruchmann等人，美國專利公告案第US 2011/0275732號。

[0004]Takemura等人，美國專利案第6,878,753號描述由熱固性聚胺基甲酸酯發泡材製成的鞋底及中底。發泡材係

藉下述方法製造，包含事先藉混合多元醇與催化劑、水及尿素製備多元醇溶液；於模製機內以攪拌混合該多元醇溶液、鏈延長劑、及偶爾視需要添加劑與聚異氰酸酯化合物；及將所得混合物注入一模具內及發泡該混合物。該聚胺基甲酸酯發泡材之一模製物件的密度據稱為0.15至0.45克/立方厘米。

[0005]Fischer等人WO 94/20568描述具有1-20毫米平均直徑之熱塑性聚胺基甲酸酯迷你丸粒或珠粒發泡材。該聚胺基甲酸酯為以聚酯及聚醚為基礎的材料。該珠粒發泡材係藉導入加壓水蒸氣在加壓及加熱下模製。

[0006]Prissok 等人，美國專利申請公告案第2010/0047550號描述具有聚胺基甲酸酯之基體及熱塑性聚胺基甲酸酯之發泡顆粒埋設於該基體內之一種混合材料。該混合材料可用以製造鞋底。該基體聚胺基甲酸酯可於模製期間發泡。

[0007]Prissok 等人，美國專利申請公告案第2010/0222442號描述包含發泡劑及具有A 44至A 84蕭爾硬度之可膨脹性熱塑性聚胺基甲酸酯。發泡材可從聚胺基甲酸酯之膨脹珠粒藉將其於一密閉模具內暴露於熱而彼此熔合製備。Prissok等人教示珠粒進給至模具，閉合模具，水蒸氣或熱空氣導入模具內以進一步膨脹該等珠粒，及將其熔合在一起。藉此方式製成的發泡材據稱具有8至600克/升之範圍的密度。

[0008]Nadella，美國專利申請公告案第US

2010/0052201號描述從固體單塊式半晶熱塑性材料片材製作發泡聚合面板，諸如聚乳酸、聚對苯二甲酸伸乙酯、聚萘二甲酸伸乙酯、聚對苯二甲酸伸丁酯、聚丙烯、及聚乙烯。該項揭示適用於薄膜型材料。

[0009]仍然需要有形成發泡材之改良方法，其可經客製化用於足著物、防護衣、及類似應用的緩衝。

【發明內容】

發明概要

[0010]本章節提出本說明書揭示之概略摘要。

[0011]於一揭示方法中，具有於至少一個維度之一最大尺寸為10毫米或以下之熱塑性彈性體的丸粒、珠粒、顆粒、或其它塊體於加壓容器內灌注以超臨界流體，然後快速減壓，及藉浸沒於已加熱流體內或以紅外線或微波輻射加熱而加熱與發泡該等丸粒、珠粒、顆粒、或其它塊體(該等丸粒、珠粒、顆粒、或其它塊體將合稱為「丸粒」)。藉改變該等丸粒或發泡該等丸粒之條件，藉此方式製備具有至少兩種不同密度之發泡丸粒。用以製造一發泡物件例如中底的一模具被劃分成至少兩區。第一密度之丸粒係置於第一區，及第二密度之丸粒係置於第二區。另外，第一組成物之丸粒係置於第一區及第二組成物之丸粒係置於第二區。該模具經填充及該等丸粒經模製成一中底。該中底例如可具有於第一區之密度係與於第二區之密度不同。藉使用具有不同組成物或密度或兩者的丸粒於不同區，藉鞋墊位置也可調整發泡反應速率。

[0012]於一個面向中，該超臨界流體包含一極性液體以調整其希爾布蘭德(Hildebrand)溶解度參數至更接近熱塑性彈性體的該參數。丸粒被浸泡於包含第一量之極性液體的一第一超臨界流體內及發泡以產生第一密度之丸粒。丸粒被浸泡於包含第二量之極性液體的一第二超臨界流體內及發泡以產生第二密度之丸粒。

[0013]於另一個面向中，丸粒係歷經不同時間長度，於不同溫度，或於不同壓力下浸泡於該超臨界流體，以影響灌注入該等丸粒內的超臨界流體量，其將導致發泡至不同程度及產生具有不同密度之發泡丸粒。

[0014]於又另一個面向中，藉將灌注以超臨界流體之丸粒浸沒於不同溫度之加熱流體內，或以不同量之紅外線或微波輻射加熱以造成不同的發泡程度而製造具有不同密度之丸粒。

[0015]於又另一個面向中，具有不同密度之丸粒係藉發泡具有不同大小之丸粒製造。

[0016]「一a」、「an」、「該」、「至少一個」、及「一或多個」係互換使用以指示存在有至少一個物項；除非上下文另行明白指示，否則可存在有多個此等物項。須瞭解於全部情況下，於本說明書含隨附之申請專利範圍各項中之全部參數值(例如數量或條件)係以「約」一詞修飾，而與「約」是否實際上出現在該數值前方獨立無關。「約」指示所述數值許可若干些微不精確(數值上略為趨近於正確；約略或合理接近該值；大約)。若由「約」所提供的不精確並非如業

界瞭解具有此種尋常定義，則如此處使用，「約」指示可能源自於此等參數之尋常測量及使用方法。此外，須瞭解範圍之揭示為特別揭示全部值及在該範圍內進一步細分之範圍。

[0017] 「包含」、「包括」、及「具有」等詞為包含性，因而載明所述特徵、步驟、操作、元件、或組件的存在，但不排除一或多個其它特徵、步驟、操作、元件、或組件的存在或添加。可能時可更動步驟、製程、及操作之順序，且可採用額外的或另外的步驟。如於本說明書中使用，「或」一詞包括相聯結的列舉項目之任一個及全部組合。

【圖式簡單說明】

[0018] 附圖例示所揭示技術之若干面向。

[0019] 圖1為依據本發明一中底之剖面例示。

【實施方式】

詳細說明

[0020] 本章節提出意圖例示說明本發明的特定實施例，但有關材料及製程並非必要限制於此。

[0021] 具有至少一個維度的一最大尺寸為10毫米或以下之熱塑性彈性體之丸粒、珠粒、顆粒、或其它塊體(合稱為「丸粒」)於加壓容器內灌注以超臨界流體，然後快速減壓，及藉浸沒於已加熱流體內或以紅外線或微波輻射加熱以形成丸粒。該等丸粒製備成具有至少兩個不同密度。丸粒可使用連結劑前處理或後處理以確保於加工後獲得連續部件。具有不同密度或組成物的丸粒置於一模具內之不同

區。該模具經填充以丸粒，及然後加熱以形成一部件。由於不同密度之丸粒的配置結果該部件具有不同密度區，或由於不同組成物或密度之丸粒的配置結果該部件具有不同發泡反應速率區。

[0022] 參考附圖，藉該方法模製之中底10之剖面圖顯示分開的區域12、14、16、及18。區域12中的發泡材具有低密度。舉例言之，區域12中的發泡材可具有約0.1至約0.35克/立方厘米之密度。區域14中的發泡材具有較高密度。舉個實例，區域14中的發泡材可具有比區域12中的發泡材之密度更高約20%至約50%。區域14中的發泡材相對更緊密，原因在於中底之該區域亦即腳跟在穿鞋期間承受比腳掌下方區域更大的力道。其餘區域16、18各自獨立地具有與在區域12、14中之一者的發泡材相同的發泡材密度，或仍然可具有不同的發泡材密度。較佳發泡材密度在區域16、18係儘可能地低，因而對穿鞋者而言，中底為較輕，因而鞋子為較輕。

[0023] 不同密度或不同反應速率的發泡丸粒可藉於丸粒組成物內含括染色或顏料而藉彩色編碼。其可藉區域分隔或以不等比例摻混以獲得期望性質。

[0024] 於該方法之第一步驟中，製造具有不同密度的發泡丸粒。

[0025] 已發泡丸粒可具有規則或不規則形狀包括大致球體、柱狀橢圓體、立方體、矩形體、及其它概略多面體形狀，以及不規則或其它形狀包括具有圓形、橢圓形、方

形、矩形、及其它多角形截面外周邊形狀或不規則剖面形狀，有或無沿一軸的均勻寬度或直徑。「大致」一詞用於此處指示可具有不完美及不規則之整體形狀，諸如凸塊、凹口、邊緣對齊不完美、角隅、或側邊等。

[0026] 丸粒可具有不同大小，但具有於至少一個維度10毫米或以下之最大尺寸。適當尺寸之非限制性實施例包括具有約3毫米至約8毫米直徑之大致球體珠粒，及具有3毫米至約8毫米長度及約1.5毫米至約5毫米直徑之錠形或足球形丸粒。

[0027] 丸粒係由熱塑性彈性體製成。適當熱塑性彈性體之非限制性實施例包括熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體、熱塑性聚脲彈性體、熱塑性聚醯胺彈性體(PEBA或聚醚嵌段聚醯胺)、熱塑性聚酯彈性體、乙烯與含4至約8個碳原子之 α -烯烴的經金屬茂催化之嵌段共聚物、及苯乙烯嵌段共聚物彈性體諸如聚(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯)、聚(苯乙烯-乙烯-共聚-丁烯-苯乙烯)、及聚(苯乙烯-異戊間二烯-苯乙烯)。

[0028] 熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體可選自熱塑性聚酯-聚胺基甲酸酯、聚醚-聚胺基甲酸酯、及聚碳酸酯-聚胺基甲酸酯包括但非限制性，使用聚合二醇反應物聚醚及聚酯催化之聚胺基甲酸酯包括聚己內酯聚酯。此等以聚合二醇為基礎之聚胺基甲酸酯之製法係經由聚合二醇(聚酯二醇、聚醚二醇、聚己內酯二醇、聚四氫呋喃二醇、或聚碳酸酯二醇)、一或多個聚異氰酸酯、及選擇性地一或多個鏈延長化合物反應製備。鏈延長化合物當使用該術語時為具有二或

多個官能基可與異氰酸基反應之化合物，諸如二醇、胺基醇、及二胺。較佳地以聚合二醇為基礎之聚胺基甲酸酯為實質線性(亦即實質上全部反應物皆為二官能基)。

[0029]用於製造聚胺基甲酸酯彈性體之二異氰酸酯可為芳香族或脂肪族。用以製備熱塑性聚胺基甲酸酯有用的二異氰酸酯化合物包括但非限制性，異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI)、亞甲基貳-4-環己基異氰酸酯(H₁₂MDI)、環己基二異氰酸酯(CHDI)、間-四甲基伸二甲苯基二異氰酸酯(m-TMXDI)、對-四甲基伸二甲苯基二異氰酸酯(p-TMXDI)、4,4'-亞甲基二苯基二異氰酸酯(MDI, 又稱4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯)、2,4-或2,6-甲苯二異氰酸酯(TDI)、伸乙基二異氰酸酯、1,2-二異氰酸丙烷、1,3-二異氰酸丙烷、1,6-二異氰酸己烷(六亞甲基二異氰酸酯或HDI)、1,4-伸丁基二異氰酸酯、離胺酸二異氰酸酯、間-伸二甲苯基二異氰酸酯及對-伸二甲苯基二異氰酸酯、4-氯-1,3-伸苯基二異氰酸酯、1,5-四氫-伸萘基二異氰酸酯、4,4'-二苄基二異氰酸酯、及伸二甲苯二異氰酸酯(XDI)、及其組合。可以有限量用來製造分支熱塑性聚胺基甲酸酯(選擇性地連同一官能醇或一官能異氰酸酯)的更高官能基多異氰酸酯之非限制性實施例包括1,2,4-苯三異氰酸酯、1,3,6-六亞甲基三異氰酸酯、1,6,11-十一烷三異氰酸酯、二環庚烷三異氰酸酯、三苯基甲烷-4,4',4''-三異氰酸酯、二異氰酸酯之異三聚氰胺、二異氰酸酯之縮二脲、二異氰酸酯之脲基甲酸酯等。

[0030]可用作爲延長劑之適當二醇之非限制性實施例包括乙二醇及乙二醇之低碳寡聚物包括二乙二醇、三乙二醇及四乙二醇；丙二醇及丙二醇之低碳寡聚物包括二丙二醇、三丙二醇及四丙二醇；環己烷二甲醇、1,6-己二醇、2-乙基-1,6-己二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,3-戊二醇、丁二醇、新戊二醇、二羥基烷化芳香族化合物諸如氫醌及對苯二酚之貳(2-羥基乙基)醚；對-二甲苯- α,α' -二醇；對-二甲苯- α,α' -二醇之貳(2-羥基乙基)醚；間-二甲苯- α,α' -二醇及其組合。熱塑性聚胺基甲酸酯可使用小量三醇及更高官能基多元醇，諸如三羥甲基丙烷或季戊四醇，選擇性地連同單體醇類諸如C2-C8一醇或一異氰酸酯諸如異氰酸丁酯製備。

[0031]有用的含活性氫之鏈延長劑通常含有至少兩個活性氫基，例如二醇類、二硫醇類、二胺類、或具有羥基、硫醇基、及胺基之混合物之化合物，諸如烷醇胺類、胺基烷基硫醇、及羥基烷基硫醇等。鏈延長劑之分子量較佳於約60至約400之範圍。以醇類及胺類爲佳。有用之二醇之實施例包括前述該等二醇。適當二胺延長劑包括但非限制性，伸乙基二胺、二伸乙基三胺、三伸乙基四胺、及其組合。其它典型鏈延長劑爲胺基醇諸如乙醇胺、丙醇胺、丁醇胺、及其組合。二硫醇及二胺反應物也可含括於製備非彈性體聚胺基甲酸酯。

[0032]除了二官能延長劑之外，也可存在有小量三官能延長劑諸如三羥甲基丙烷、1,2,6-己烷三醇及甘油、或一官

能活性氫化合物諸如丁醇或二甲基胺。所使用的三官能延長劑及一官能化合物之用量以該反應產物及含活性氫基用量總重為基準，例如為5.0當量百分比或以下。

[0033]用以製成熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體之聚酯二醇通常係經由一或多種多酸化合物及一或多種多元醇化合物縮聚合製備。較佳，多酸化合物及多元醇化合物為二官能，亦即二酸化合物及二醇用以製備實質線性聚酯二醇，但可含括小量一官能、三官能及更高官能材料(或許高達5莫耳百分比)以提供略微分支但不交聯聚酯多元醇成分。適當二羧酸包括但非限制性，戊二酸、丁二酸、丙二酸、草酸、鄰苯二甲酸、六氫鄰苯二甲酸、己二酸、順丁烯二酸、辛二酸、壬二酸、十二烷二酸、其酞類及可聚合酯類(例如甲酯)及醯基鹵化物(例如酸氯)、及其混合物。適當多元醇包括前述多元醇，特別為二醇。於較佳實施例中，羧酸成分包括己二酸、辛二酸、壬二酸、鄰苯二甲酸、十二烷二酸、或順丁烯二酸(或其酞類或可聚合酯類)中之一或多者；及二醇成分包括1,4-丁二醇、1,6-己二醇、2,3-丁二醇、或二乙二醇中之一或多者。用於酯化聚合之典型催化劑為質子酸、路易士酸、烷氧化鈦、及二烷基錫氧化物。

[0034]用於製備熱塑性聚胺基甲酸酯之聚合聚醚或聚己內酯二醇反應物可經由二醇引發劑例如1,3-丙二醇或乙二醇或丙二醇與內酯或環氧烷鏈延長劑反應獲得。可藉活性氫開啓環之內酯為技藝界眾所周知。適當內酯之實施例包括但非限制性， ϵ -己內酯、 γ -己內酯、 β -丁內酯、 β -丙內

酯、 γ -丁內酯、 α -甲基- γ -丁內酯、 β -甲基- γ -丁內酯、 γ -戊內酯、 δ -戊內酯、 γ -癸內酯、 δ -癸內酯、 γ -壬內酯、 γ -辛內酯及其組合。於一個較佳實施例中，內酯為 ϵ -己內酯。有用之催化劑包括前述用於聚酯合成者。另外，藉形成分子上羥基之鈉鹽及將與內酯化反應可引發反應。

[0035]於其它實施例中，二醇引發劑可與含環氧烷化合物反應製造聚醚二醇用在聚胺基甲酸酯彈性體之聚合。伸烷基氧化物聚合物節段包括但非限制性，環氧乙烷、環氧丙烷、1,2-環己烷氧化物、1-環氧丁烷、2-環氧丁烷、1-環氧己烷、第三丁基環氧乙烷、苯基縮水甘油醚、1-環氧癸烷、異環氧丁烷、伸環戊基氧化物、1-環氧戊烷及其組合之聚合產物。含環氧烷之化合物較佳係選自環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁烷、四氫呋喃及其組合。環氧烷聚合反應典型係使用鹼催化。聚合反應之進行方式例如經由進給羥基官能基引發劑化合物及催化量之苛性物諸如氫氧化鉀、氫氧化鈉或第三丁氧化鉀，及以足夠速率添加環氧烷維持可用於反應之單體。二或多種不同環氧烷單體可藉同時添加隨機共聚合，或藉循序添加嵌段聚合。以環氧乙烷或環氧丙烷之均聚物或共聚物為佳。四氫呋喃可使用此等抗衡離子諸如 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 SbCl_6^- 、 BF_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 FSO_3^- 、及 ClO_4^- 。藉陽離子性開環反應聚合。藉第三氧鎢離子之形成進行引發。聚四氫呋喃節段可製備成「活聚合物」，經由與二醇之羥基反應結束，諸如前述任一者。聚四氫呋喃又稱聚四亞甲基醚二醇(PTMEG)。

[0036] 可用於製造熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體之脂肪族聚碳酸酯二醇係經由二烷基碳酸酯(諸如碳酸二乙酯)、碳酸二苯酯、或二噁啉酮(諸如含5員環及6員環之環狀碳酸酯)於催化劑諸如鹼金屬、錫催化劑、或鈦化合物存在下反應。有用之二醇包括但非限於前述任一者。芳香族聚碳酸酯通常係從雙酚例如雙酚A與光氣或碳酸二苯酯反應製備。

[0037] 於各個實施例中，也可製備聚合二醇較佳具有至少約500，更佳至少約1000，及又更佳至少約1800之重量平均分子量及至多約10,000之重量平均分子量，但也可製備至多約5000，特別至多約4000之重量平均分子量之聚合二醇。聚合二醇優異地具有約500至約10,000，較佳約1000至約5000，及更佳約1500至約4000範圍之重量平均分子量。重量平均分子量可藉ASTM D-4274決定。

[0038] 聚異氰酸酯、聚合二醇、及二醇或其它鏈延長劑之反應典型地係於催化劑存在下於升高溫度進行。用於此種反應之典型催化劑包括有機錫催化劑諸如辛酸亞錫、二月桂酸二丁基錫、二乙酸二丁基錫、氧化二丁基錫、第三胺、鋅鹽、及錳鹽。概略言之，用於彈性體聚胺基甲酸酯，聚合二醇諸如聚酯二醇對延長劑之比大為依據最終聚胺基甲酸酯彈性體之期望硬度可於相對寬廣範圍內改變。例如，聚酯二醇對延長劑之當量比例可於1:0至1:12及更特別1:1至1:8之範圍。較佳，採用的二異氰酸酯係成比例使得異氰酸酯當量對含活性氫材料當量之總比係於1:1至1:1.05之範圍，更佳於1:1至1:1.02之範圍。聚合二醇節段典型地為

約35%至約65%重量比聚胺基甲酸酯聚合物，及較佳約35%至約50%重量比聚胺基甲酸酯聚合物。

[0039]使用的二異氰酸酯、延長劑、聚合二醇、及聚合二醇重量百分比之選擇係考慮期望密度及發泡材成品之安定性。概略言之，具有希爾布蘭德溶解度參數接近超臨界流體溶解度參數之聚合多元醇含量愈高將許可超臨界流體之更高吸收，結果導致更低密度發泡材。大致上，首次發泡後收縮較短的聚合二醇於首次發泡後產生收縮較少之發泡材。使用更高數目平均分子量聚合二醇許可更高度溶脹，但過高分子量可能產生較不穩定的發泡材。

[0040]經由一或多個聚合二胺或多元醇與前述多異氰酸酯中之一或二者及一或多個二胺延長劑反應可製備適當熱塑性聚脲彈性體。適當二胺延長劑之非限制性實施例包括伸乙基二胺、1,3-伸丙基二胺、2-甲基-五亞甲基二胺、六亞甲基二胺、2,2,4-及2,4,4-三甲基-1,6-己烷二胺、亞胺基-貳(丙基胺)、醯亞胺基-貳(丙基胺)、N-(3-胺基丙基)-N-甲基-1,3-丙二胺、1,4-貳(3-胺基丙氧基)丁烷、二乙二醇-二(胺基丙基)醚、1-甲基-2,6-二胺基-環己烷、1,4-二胺基-環己烷、1,3-或1,4-貳(甲基胺基)-環己烷、異佛爾酮二胺、1,2-或1,4-貳(第二-丁基胺基)-環己烷、N,N-二異丙基-異佛爾酮二胺、4,4'-二胺基-二環己基甲烷、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基-二環己基甲烷、N,N'-二烷基胺基-二環己基甲烷、及3,3'-二乙基-5,5'-二甲基-4,4'-二胺基-二環己基甲烷。聚合二胺包括聚氧伸乙基二胺、聚氧伸丙基二胺、聚(氧伸乙

基-氧伸丙基)二胺、及聚(四亞甲基醚)二胺。也可使用前文已述之胺-官能基及羥基-官能基延長劑。概略言之，如前述，酸官能反應物受限制，可結合一官能反應物使用以防交聯。

[0041]適當熱塑性聚醯胺彈性體可藉下述方法獲得：

(1)(a)二羧酸諸如草酸、己二酸、癸二酸、對苯二甲酸、間苯二甲酸、1,4-環己烷二羧酸、或前述任何其它二羧酸與(b)二胺之縮聚合，該二胺諸如伸乙基二胺、四亞甲基二胺、五亞甲基二胺、六亞甲基二胺、或十亞甲基二胺、1,4-環己烷二胺、間-伸二甲苯二胺、或前述其它二胺中之任一者；(2)環狀內醯胺之開環聚合，諸如 ϵ -己內醯胺或 ω -月桂內醯胺；(3)胺基羧酸之縮聚合，諸如6-胺基己酸、9-胺基壬酸、11-胺基癸酸、或12-胺基十二烷酸；或(4)環狀內醯胺與二羧酸及二胺共聚合而製備羧酸官能聚醯胺嵌段，接著與聚合醚二醇(聚氧基伸烷基二醇)諸如前述者反應。聚合例如可於約180°C至約300°C之溫度進行。適當聚醯胺嵌段之特定實施例包括尼龍(NYLON) 6、尼龍66、尼龍610、尼龍11、尼龍12、共聚合尼龍、尼龍MXD6、及尼龍46。

[0042]用於製造熱塑性聚脲彈性體及聚醯胺彈性體之軟段聚合多元醇之類別及分子量之效果係類似製造熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體的相同效果。

[0043]熱塑性聚酯彈性體具有短鏈長度之單體單位嵌段形成結晶區及具有相對長鏈長度之單體單位的軟段嵌段。熱塑性聚酯彈性體於商業上可以海翠爾(HYTREL)商品

名得自杜邦(DuPont)。

[0044] 乙烯基與含4至約8個碳原子之 α -烯烴的金屬茂催化嵌段共聚物係藉於催化系統包含環戊二烯基過渡金屬化合物及鋁氧烷存在下，例如於高壓方法中，藉單一位置金屬茂催化乙烯與軟性共聚單體諸如己烷-1或辛烯-1之反應製備。辛烯-1為較佳使用之共聚單體。此等材料於市面上以商品名伊賽特(Exact)得自艾克森美孚(ExxonMobil)及以商品名英格吉(Engage)得自陶氏化學公司(Dow Chemical Company)。

[0045] 苯乙烯嵌段共聚物彈性體諸如聚(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯)、聚(苯乙烯-乙炔-共聚合-丁烯-苯乙烯)、及聚(苯乙烯-異戊間二烯、苯乙烯)可經製備，可為陰離子聚合反應其中聚合物段循序製備，首先烷基-鋰引發劑與苯乙烯反應，然後藉添加烯單體繼續聚合，然後藉再度添加苯乙烯完成聚合。S-EB-S及S-EP-S嵌段共聚物分別係經由S-B-S及S-I-S嵌段共聚物氫化製造。

[0046] 熱塑性彈性體藉已知方法諸如擠塑及切削或造粒製成具有10毫米或以下於製造一個維度之最大尺寸的丸粒、珠粒、顆粒或其它塊體。

[0047] 丸粒使用超臨界流體灌注，於許多實施例中較佳為超臨界二氧化碳。

[0048] 可用作為超臨界流體之適當化合物之非限制性實施例包括二氧化碳(臨界溫度 31.1°C ，臨界壓力 7.38 MPa)、氧化亞氮(臨界溫度 36.5°C ，臨界壓力 7.24 MPa)、乙

烷(臨界溫度32.3°C，臨界壓力4.88 MPa)、乙烯(臨界溫度9.3°C，臨界壓力5.12 MPa)、氮(臨界溫度-147°C，臨界壓力3.39 MPa)、及氧(臨界溫度-118.6°C，臨界壓力5.08 MPa)。

[0049]超臨界流體可組合使用。某些情況下，超臨界氮可以小重量百分比連同超臨界二氧化碳用作為孕核劑或用作為發泡劑的另一種超臨界流體一起使用。奈米尺寸顆粒諸如奈米陶土、炭黑、結晶性不可溶混聚合物、及無機晶體諸如鹽可含括作為孕核劑。

[0050]二氧化碳常用於不同方法作為超臨界流體。超臨界二氧化碳流體可經由與極性流體諸如甲醇、乙醇、丙醇、或異丙醇混合而製備成與極性熱塑性彈性體(特別熱塑性聚胺基甲酸酯、聚脲及聚醯胺彈性體)更佳可相容性。使用的極性流體須具有希爾布蘭德溶解度參數等於或大於 $9 \text{ MPa}^{-1/2}$ 。增加極性流體之重量分量，增加二氧化碳之攝取量，但也攝取極性流體，某一點從超臨界二氧化碳攝取之最大量偏移至非發泡劑極性流體由熱塑性彈性體物體吸收量增高。某些實施例中，約0.1莫耳%至約7莫耳%極性流體含括於超臨界流體，此含量係以總流體為基準，特別當用以灌注聚胺基甲酸酯彈性體、聚脲彈性體或聚醯胺彈性體時尤為如此。

[0051]物體放置於可忍受高壓的容器內。容器經關閉及導入CO₂或其它類型發泡劑。容器溫度及壓力維持高於該發泡劑的臨界溫度及臨界壓力。一旦物體被發泡劑飽和之後，將容器快速減壓(減壓過程可長達1分鐘左右)。然後從

容器內取出物體及加熱製造發泡部件。當使用共溶劑時，可連同CO₂一起導入，或在容器閉合之前連同物體一起添加至容器。

[0052]熱塑性彈性體於特定條件亦即溫度及壓力下浸泡於超臨界流體內，及歷經允許物體攝取期望量之超臨界流體之時間。製備具有不同密度之丸粒之第一方式中，至少兩組丸粒浸泡於超臨界流體內歷經不等長度時間，於不同溫度或不同壓力下來影響超臨界流體灌注於丸粒內部之數量，其將導致發泡至不同程度，如此製造具有不同密度之發泡丸粒。例如，一組可於特定條件下或歷經一段時間浸泡而飽和丸粒，而另一組丸粒並未完全被超臨界流體飽和。

[0053]於另一個實施例中，於浸泡於超臨界流體之前，一組丸粒可部分灌注非發泡液。由丸粒所吸收的非發泡液之數量防止本組丸粒攝取臨界流體如同尚未灌注非發泡液的第二組丸粒一般多。

[0054]於又另一個實施例中，至少兩組丸粒，各組具有不同尺寸之丸粒浸泡於超臨界流體內。

[0055]於又另一個實施例中，至少兩組丸粒浸泡於超臨界流體，各自於超臨界流體之不同配方，於該處配方差異為超臨界流體所含極性流體量，或超臨界流體含括的極性流體類別(例如各個不同配方中之極性流體具有不同的希爾布蘭德溶解度參數)。

[0056]浸泡於超臨界流體後，丸粒從隔間內取出，立刻

於具有適當溫度特性的介質內加熱至出現發泡的溫度，或於隧道內或烤爐內暴露於微波或紅外線輻射來造成出現發泡。於微波加熱中，材料暴露於電磁波造成材料內部分子振盪，藉此生熱。系統可設計成以批次法或連續法工作。於批次法中，以超臨界流體飽和的物體置於微波爐內或裝配有一IR燈或多IR燈之裝置內。較佳當物體尺寸夠小時，旋轉及攪動以確保快速均勻加熱。當發泡完成時，物體從系統內移出。加熱也可以連續過程進行。物體置於平坦表面上，諸如帶子上移動通過隧道或通過管路。系統之設計使得加熱元件(IR燈或微波生成器)可施加功率而達成快速均勻加熱。加熱時間係由物體移動通過隧道或管路的的速度控制。

[0057]於製造具有不同密度之發泡丸粒之進一步方式中，不同組丸粒暴露於微波或紅外線輻射歷經不等長度時間使其發泡至不同程度。

[0058]水為容易在適當溫度出現發泡的一種適當介質，原因在於水具有高熱容量及傳熱速度。於某些較佳實施例中，灌注以或飽和以超臨界流體之熱塑性彈性體浸沒於水中，水溫至少比彈性體的(軟段) T_g 高約 80°C 或較佳至少高約 100°C ，但低於彈性體的(硬段) T_m 。

[0059]與製造具有不同密度之發泡丸粒之另一方式中，不同組丸粒於不同溫度浸沒於水浴，使其發泡之不同程度。

[0060] 其它適當介質為水蒸氣或加壓熱空氣。不同組丸粒可暴露於在不同溫度或歷經不同時間長度的熱氣體諸如水蒸氣或空氣使其發泡至不同程度。

[0061] 於另一個實施例中，延遲約數分鐘至約一日允許至少部分所吸收的超臨界流體解吸附而不發泡。藉此方式，丸粒中將有超臨界流體之濃度梯度，較低濃度在丸粒外層，及較高密度在丸粒中心。此種梯度影響密度及發泡反應速率。

[0062] 於使用超臨界流體將熱塑性彈性體物體溶劑合之步驟中的時間、溫度及壓力及發泡步驟中之減壓速率、溫度及介質全部皆影響所達成的發泡程度。通常，較大丸粒將於超臨界流體中維持較長時間才能變成以超臨界流體飽和。另一種製備具有不同密度之丸粒之方法係對不同組不同尺寸丸粒以相同方式進行發泡法，於該處只有一組丸粒被超臨界流體飽和或被灌注以比另一組更大量的超臨界流體。

[0063] 於發泡處理後而於模製之前，發泡丸粒可於升溫退火。雖然不期望受理論所限，相信物體退火可允許彈性體處在應變之下例如模具、與處在應力之下之相分離，應力為恰在快速發泡之後調節內壓之外部分壓。於平衡力之下冷卻允許一旦於室溫及大氣壓之下維持形狀的模數增加。

[0064] 丸粒可於從高於周圍溫度至恰低於熱塑性彈性體之 T_m 之溫度(可由尋常適當熱方法決定，其中值得一提者

為差分掃描量熱術(DSC)之溫度下退火)歷經足夠安定化該發泡材之時間。

[0065]發泡反應速率也可藉使用不同組成物或密度的丸粒或在不同區域二者調整腳床位置加以調整。

[0066]模具內填充以不同密度之發泡丸粒，在模具內被分隔成多個不同區。使用具有至少兩種不同密度之丸粒也可使用有更多種不同密度之丸粒。

[0067]藉此方式填充模具之後，丸粒於適當溫度模製成成形物體。成形物體可具有任何尺寸。例如，模製物件可具有作為緩衝墊或緩衝元件的適當尺寸而可含括於足著物物件，例如足著物鞋幫部件，諸如鞋頸環或鞋舌的發泡元件，作為內底，作為中底或中底部件，或作為外底或外底部件；護脛、肩墊、護胸、面罩、頭盔或其它安全帽、護膝及其它防護設備的發泡墊料；至於衣著物體在紡織層間的元件；衣著、防護帽諸如頭盔、護胸、及肩墊，或可用於其它為了保護或舒適的墊料應用，特別墊料重量屬於考量重點者。

[0068]於一個實施例中，發泡物件諸如足著物的中底其製法係藉將期望量的具有不同密度、組成物或發泡反應速率之熱塑性聚胺基甲酸酯發泡丸粒例如概略如圖顯示排列於呈該物體形狀的壓縮模具內，及將該模具調整至約100°C至約180°C之峰溫歷經約300秒至約1500秒時間，然後在達到峰溫後的約30秒以內冷卻自約5°C至約80°C歷時約300秒至約1500秒。於各種實施例中，熱塑性聚胺基甲酸酯發泡

丸粒較佳通常為球體或橢圓體。以非球體丸粒為例，例如橢圓體珠粒，剖面之最大長軸直徑係以垂直橢圓體長(最長)軸的直徑。發泡丸粒較佳具有約0.5毫米至約1.5厘米之直徑。橢圓體丸粒可具有約2毫米至約20毫米長度及約1毫米至約20毫米直徑。個別丸粒例如可重約20毫克至約45毫克。發泡材丸粒可具有約0.01至約0.3克/立方厘米密度及模製物件可具有約0.1至約0.45克/立方厘米密度。

[0069]期望量之熱塑性聚胺基甲酸酯發泡丸粒置於壓縮模具內。當模具及發泡丸粒皆在低於約80°C以下之溫度時，發泡丸粒可置於模具內。較佳，模具及發泡珠粒之溫度皆為周圍溫度(約5-27°C)，但如前述，各自溫度可更高，較佳高達80°C。

[0070]發泡丸粒在放置於模具之前可使用黏著劑塗覆。適當黏著劑包括得自亨克爾公司(Henkel)的W-104、W-105、W-01、W-01S及SW07。也可使用其它黏著劑諸如得自漢洋工業公司(Han Young Industry Company)之WA-1C及WP1-116K。通常此等黏著劑可噴灑至發泡丸粒上或以其它方式塗覆至發泡丸粒上。

[0071]模具被調整至至多約110°C之峰溫歷時約300秒至約1500秒。通常，可使用更長溫度來加熱較厚的部件而模製該部件。如此，較厚部件可調整至尖峰模製溫度歷經比較較薄部件被調整至該尖峰模製溫度的時間更長的一段時間。於各種實施例中，模具被調整至峰溫歷經約300秒至約1200秒或約300秒至約900秒。藉選擇於該溫度範圍內之

最高加熱溫度可達成期望的表皮厚度。表皮厚度可經選擇來改變如用在足著物物件的模製中底之緩衝性質及感覺。珠粒上的表皮厚度可為約10微米。模製部件上的表皮厚度可為至少約20微米。於多個實施例中，峰溫係經選擇來製造約10至約200微米之表皮厚度。

[0072]然後模具冷卻至約5°C至約80°C溫度歷時約300秒至約1500秒時間。冷卻典型地係藉將模具移動至在兩塊冷板間的壓縮模製壓機的冷側進行。一般而言，可使用較長時間來冷卻較厚的部件。

[0073]於其它實施例中，發泡丸粒係使用未經發泡熱塑性彈性體之基體材料模製，該材料可包括發泡劑使得模製過程中被發泡。

[0074]模製物件可用作為進一步模製過程諸如熱成形製程的插入件。

[0075]已經提出前文實施例之詳細說明部分用於例示及描述目的。並非意圖為排他性或限制本發明。特定實施例之個別元件或特徵通常並不限於該特定實施例，反而可用在其它實施例且可以其它方式組合，即便並未特別顯示或描述亦如此。此等變化係含括於本發明之範圍。

【符號說明】

10...中底

12、14、16、18...區域

發明摘要

※ 申請案號：103108716

※ 申請日：103/03/12

※IPC 分類：C08J 9/18 (2006.01)
C08J 9/12 (2006.01)
C08J 9/232 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

具有經控制之緩衝作用的物件

ARTICLE WITH CONTROLLED CUSHIONING

【中文】

具有至少一個維度的一最大尺寸為10毫米或以下之熱塑性彈性體之丸粒、珠粒、顆粒、或其它塊體(合稱為「丸粒」)於一加壓容器內灌注以超臨界流體，然後快速減壓，及藉浸沒於已加熱流體內或以紅外線或微波輻射加熱以發泡該丸粒。該等丸粒製備成具有至少兩個不同密度。具有不同密度、熱塑性彈性體組成物、或發泡反應速率的丸粒置於一模具內之不同區。該模具以丸粒填充，然後該等丸粒模製成一部件。由於放置具有不同密度之丸粒的結果，該部件具有不同密度區。

【英文】

Pellets, beads, particles, or other pieces of a thermoplastic elastomer having a maximum size in at least one dimension of 10 mm or less (collectively, "pellets") are infused with a supercritical fluid in a pressurized container, then rapidly depressurized and heated either by immersion in a heated fluid or with infrared or microwave radiation to foam the pellets. The pellets are prepared with at least two different densities. Pellets with different densities, thermoplastic elastomer compositions, or foam response rates are placed in different areas of a mold. The mold is filled with pellets, then the pellets are molded into a part. The part has areas of different density as a result of the placement of pellets of different density.

圖式

1/1

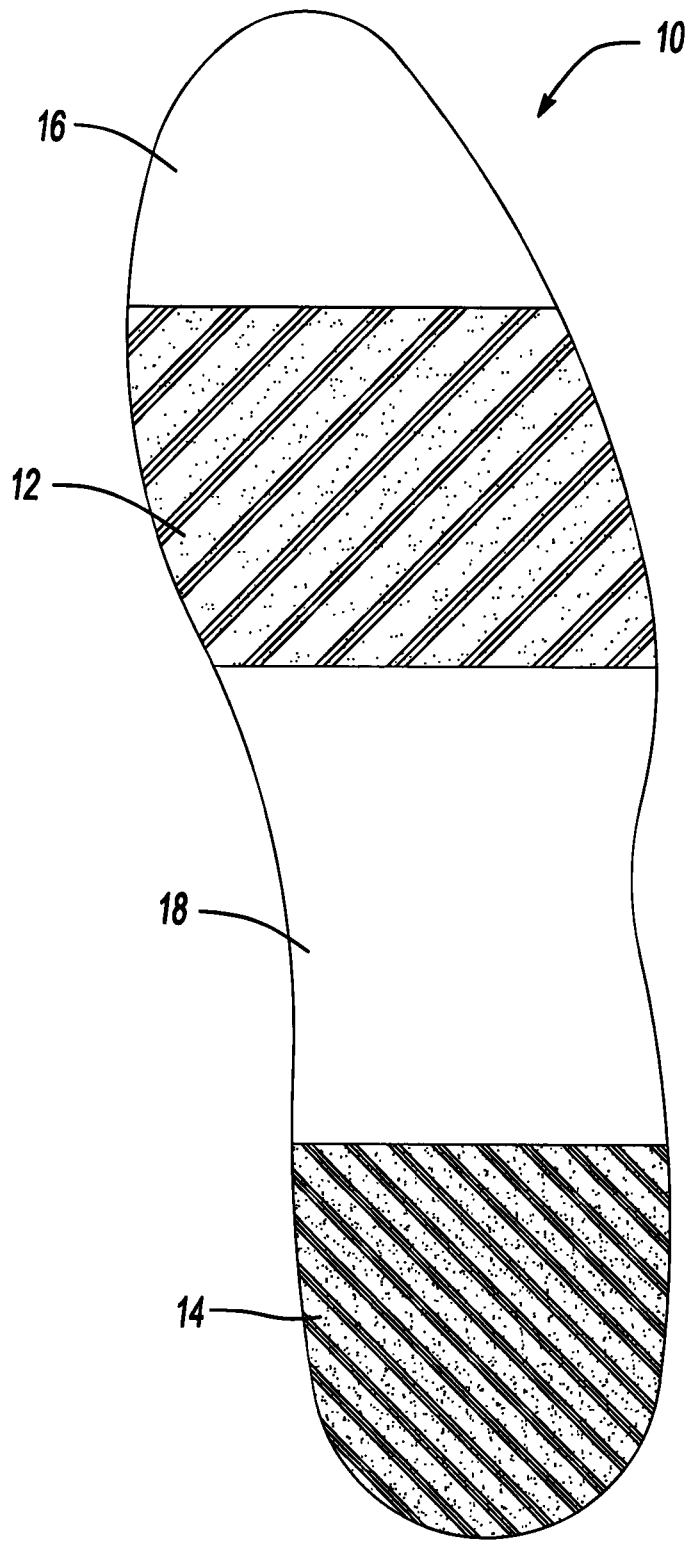


圖 1

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

10...中底

12、14、16、18...區域

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

(無)

申請專利範圍

1. 一種形成具有不同密度區的熱塑性彈性體之一模製物件之方法，該方法包含
 - (a)製備具有一第一密度之熱塑性彈性體之丸粒，其係藉以一超臨界流體灌注該等丸粒，從該超臨界流體中移出該等丸粒，及藉下列中之一者發泡該等丸粒：(i)將該等丸粒浸沒於一加熱流體內或(ii)以紅外線或微波輻射照射該等丸粒以製作具有一第一密度之發泡丸粒；
 - (b)製備具有一第二密度之熱塑性彈性體之丸粒，其係藉以一超臨界流體灌注該等丸粒，從該超臨界流體中移出該等丸粒，及藉下列中之一者發泡該等丸粒：(i)將該等丸粒浸沒於一加熱流體內或(ii)以紅外線或微波輻射照射該等丸粒以製作具有一第二密度之發泡丸粒；及
 - (c)將具有該第一密度之丸粒置於一模具之一第一區及將具有該第二密度之丸粒置於該模具之一第二區以形成該模製物件；進一步包含將製於步驟(a)及(b)之一或二者中的發泡丸粒於一從高於周圍溫度至恰低於該熱塑性彈性體之 T_m 之溫度退火一足夠時間以致相分離，並在步驟(c)的模製之前穩定該發泡材。
2. 如請求項1之方法，其中該熱塑性彈性體係選自於由下列所組成之該組群：熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體、熱塑

第 103108716 號專利申請案 申請專利範圍替換本 106 年 10 月 23 日

性聚酯彈性體、熱塑性聚脲彈性體、熱塑性聚醯胺彈性體、乙烯與含 4 至約 8 個碳原子之 α 烯烴之經金屬茂催化的嵌段共聚物彈性體、苯乙烯嵌段共聚物彈性體、其組合。

3. 如請求項 1 之方法，其中步驟(a)之該等丸粒係浸泡於步驟(a)之該超臨界流體中歷經與步驟(b)之該等丸粒浸泡於步驟(b)之該超臨界流體中不同之一時間長度。
4. 如請求項 1 之方法，其中步驟(a)之該超臨界流體包含與步驟(b)之該超臨界流體不同量之一極性液體。
5. 如請求項 1 之方法，其中步驟(a)之該超臨界流體包含一極性液體具有與步驟(b)之該超臨界流體之一極性液體不同的希爾布蘭德(Hildebrand)溶解度參數。
6. 如請求項 1 之方法，其中比較於步驟(b)中之該等丸粒，於步驟(a)中之該等丸粒係浸泡於該超臨界流體內歷經不同時間長度，於不同溫度，或於不同壓力下。
7. 如請求項 1 之方法，其中在灌注以該超臨界流體之前，於步驟(a)中之該等丸粒係以一非發泡液體灌注，及在灌注以該超臨界流體之前，於步驟(b)中之該等丸粒係不以一非發泡液體灌注。
8. 如請求項 1 之方法，其中於步驟(a)中之該等丸粒係浸沒於具有一第一溫度之一加熱流體內，及於步驟(b)中之該等丸粒係浸沒於具有與該第一溫度不同之一第二溫度之一加熱流體內。

第 103108716 號專利申請案 申請專利範圍替換本 106 年 10 月 23 日

9. 如請求項1之方法，其中於步驟(a)中之該等丸粒係以紅外線或微波輻射照射歷經一第一時間長度，及於步驟(b)中之該等丸粒係以紅外線或微波輻射照射歷經與該第一時間長度不同的一第二時間長度。
10. 如請求項1之方法，其中在該丸粒被發泡之前，由步驟(a)中之該等丸粒所吸收之至少一部分的該超臨界流體係被允許解吸附，而步驟(b)中之該等丸粒係在該移出步驟之後即刻發泡。
11. 如請求項1之方法，其中該模製物件係一中底。
12. 如請求項11之方法，其中該第一密度係高於該第二密度，及進一步其中該第一密度之丸粒係位在該中底之足跟區，及該第二密度之丸粒係位在該中底之足底區。
13. 一種形成熱塑性彈性體之模製物件之方法，其包含：
 - (a) 製備一第一熱塑性彈性體組成物之丸粒，其係藉以一超臨界流體於一加壓容器內灌注該等丸粒，從該容器中移出該等丸粒，及藉下列中之一者發泡該等丸粒：(i)以一流體加熱該等丸粒或(ii)以紅外線或微波輻射照射該等丸粒以製作該第一熱塑性彈性體組成物之發泡丸粒；
 - (b) 製備一有別於該第一熱塑性彈性體之第二熱塑性彈性體組成物之丸粒，其係藉以超臨界流體於一加壓容器內灌注該等丸粒，從該容器中移出該等丸粒，及藉下列中之一者發泡該等丸粒：(i)以一流體加熱該等丸

第 103108716 號專利申請案 申請專利範圍替換本 106 年 10 月 23 日

粒或(ii)以紅外線或微波輻射照射該等丸粒以製作該第二熱塑性彈性體組成物之發泡丸粒；及

- (c) 將具有該第一熱塑性彈性體組成物置於一模具之一第一區，及將具有該第二熱塑性彈性體組成物置於一模具之一第二區，其中該第一組成物係與該第二組成物不同，及模製該等丸粒以形成該模製物件；

進一步包含在步驟(c)的模製之前將製於步驟(a)及(b)之一或二者中的發泡丸粒退火。

14. 如請求項13之方法，其中該模製物件係一中底。

15. 一種形成熱塑性彈性體之模製物件之方法，其包含：

- (a) 製備一第一熱塑性彈性體組成物之丸粒，其係藉以超臨界流體於一加壓容器內灌注該等丸粒，從該容器中移出該等丸粒，及藉下列中之一者發泡該等丸粒：
(i)以一流體加熱該等丸粒或(ii)以紅外線或微波輻射照射該等丸粒以製作該第一熱塑性彈性體組成物之發泡丸粒；

- (b) 製備一有別於該第一熱塑性彈性體之第二熱塑性彈性體組成物之丸粒，其係藉以超臨界流體於一加壓容器內灌注該等丸粒，從該容器中移出該等丸粒，及藉下列中之一者發泡該等丸粒：(i)以一流體加熱該等丸粒或(ii)以紅外線或微波輻射照射該等丸粒以製作該第二熱塑性彈性體組成物之發泡丸粒；及

- (c) 將具有一第一發泡反應速率之丸粒置於一模具之一第一區，及將具有一第二發泡反應速率之丸粒置於一

第 103108716 號專利申請案 申請專利範圍替換本 106 年 10 月 23 日

模具之一第二區，其中該第一發泡反應速率係與該第二發泡反應速率不同，及模製該等丸粒以形成該模製物件；

進一步包含在步驟(c)的模製之前將製於步驟(a)及(b)之一或二者中的發泡丸粒退火。

16. 如請求項15之方法，其中該模製物件係一中底。