



(21) 申請案號：108105240

(22) 申請日：中華民國 108 (2019) 年 02 月 18 日

(51) Int. Cl. :

*B29C41/20 (2006.01)**B29C41/34 (2006.01)**B29C41/46 (2006.01)**B29C35/08 (2006.01)**H05B6/64 (2006.01)**A43B13/04 (2006.01)**A43B13/14 (2006.01)**A43B13/16 (2006.01)**A43B13/18 (2006.01)**A43B13/22 (2006.01)**B29K75/00 (2006.01)*

(30) 優先權：2018/02/20

歐洲專利局

18157552.3

(71) 申請人：德商巴斯夫歐洲公司 (德國) BASF SE (DE)

德國

(72) 發明人：普利索克 法蘭克 PRISSOK, FRANK (DE)；哈姆斯 米歇爾 HARMS, MICHAEL

(DE)

(74) 代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：31 項 圖式數：0 共 34 頁

(54) 名稱

依高頻輻射的方法經由熱塑性彈性體鍵結固態主體

(57) 摘要

本發明係關於一種用於經由包含熱塑性聚胺基甲酸酯之熱塑性彈性體製備物鍵結固態主體之方法，其中依電磁輻射之方法加熱該製備物直至其熔融且因此該等固態主體彼此鍵結，其中該電磁輻射之頻率為 0.1 GHz 至 50 GHz，藉由該彈性體製備物鍵結該等固態主體以得到模製品，且該模製品為包含呈一種固態主體形式之鞋外底及呈第二固態主體形式之鞋中底之鞋底。

Process for the bonding of solid bodies via a thermoplastic elastomer preparation which comprises thermoplastic polyurethane, where the preparation is heated by means of electromagnetic radiation until it melts and thus the solid bodies are bonded to one another, where the frequency of the electromagnetic radiation is from 0.1 GHz to 50 GHz, the solid bodies are bonded by the elastomer preparation to give a molding, and the molding is a shoe sole which comprises an outsole as one solid body and a midsole as a second solid body.

【發明說明書】

【中文發明名稱】 依高頻輻射的方法經由熱塑性彈性體鍵結固態主體

【英文發明名稱】 BONDING OF SOLID BODIES VIA THERMOPLASTIC
ELASTOMER BY MEANS OF HIGH-FREQUENCY
RADIATION

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種用於經由熱塑性彈性體製備物鍵結固態主體之方法，其中藉由電磁輻射來加熱熱塑性彈性體製備物且因此固態主體鍵結。本發明進一步關於藉由該方法產生之模製部件、關於此等模製部件之用途且關於適合於產生該等模製部件之熱塑性彈性體製備物。

【先前技術】

【0002】 通常藉由擠出或射出模製產生緊密熱塑性彈性體。兩種方法均利用熱塑性顆粒或粉末作為起始物質以用於組件製造。射出模製方法需要昂貴且非撓性且涉及複雜之設計程序之模具。插入該等模具中之固態主體需要複雜之固定程序，此係因為射出模製通常產生移動插入物之高壓。擠出僅為固態主體之鍵結提供極有限之範圍，此係因為分佈於擠出物中之固態主體之尺寸受擠出機模之尺寸限制，且鍵結可僅沿擠出方向亦即二維來進行。另一可能性為依反應性或熔融聚合物之方法鍵結固態主體；然而，此處之一般缺點為反應性及熔融聚合物具有增加處理難度之極高黏性，且稱為聚合物尚未完全反應或固化期間之開放時間之時間段為短的。

【0003】 亦已知可熔合基於熱塑性彈性體之粉末，如例如DE3916874、DE4006648中以及DE4107454中所描述。

【0004】 在第一步驟中，這需要例如在烘箱中經由紅外輻射或藉助於氣體燃燒器來加熱模具。此處模具溫度必須足夠高以引起在熱模具壁處在以下步驟所添加之熱塑性彈性體粉末之至少一些熔融，以使得該粉末可藉由燒結來聚結且提供穩態模製品。在另一步驟中，之後必須充分冷卻金屬模具以固化彈性體且容許移除模製品。

【0005】 對於另一模製部件之生產，必須再次加熱模具超過熱塑性彈性體粉末之熔點。

【0006】 加熱及冷卻時間使該方法極為耗時，且通常具有高質量之金屬模具之重複加熱及冷卻導致極高之能量消耗。此外，限制所得組件之直徑，此係因為溫度必須延伸至模製品內部中。若選定過高模具溫度以便加速此程序，則彈性體之表面上可能發生降解，且伴隨機械特性劣化。

【0007】 因此，本發明之目的在於克服所描述之方法之缺點且提供用於鍵結固態主體之改良方法。

【發明內容】

【0008】 出乎意料地，這係用其中經由熱塑性彈性體製備物使固態主體彼此鍵結之方法來達成的，其中依電磁輻射之方法加熱製備物直至彈性體熔融且因此使固態主體彼此鍵結，其中電磁輻射之頻率為0.01 GHz至300 GHz、較佳0.01 GHz至100 GHz、尤其較佳0.1 GHz至50 GHz。一旦加熱且因此可流動，則再固化彈性體製備物，獲得強鍵。

【0009】 決定性優點為固態主體之間之空間可由熱塑性彈性體製備物填充且不使固態主體經受任何大的壓力。此處，熱塑性彈性體製備物較佳採用顆粒、膜或粉末之形式。可移動固態主體且將其置放於此方法中期間之開放時間原則上不受任何限制，且這表示用於鍵結固態主體以得到工件之程序中之相當

大的優點。

【0010】 在較佳具體實例中，依較佳發射固定頻率之真空管例如調速管、行波管、磁控管或耿氏二極管（Gunn diode）之方法生成電磁波。在其他較佳具體實例中，反向波振盪器用於大頻率範圍，或微波激射器用於有向照射且加熱構件之單獨區域及/或層。

【0011】 該頻率範圍內之電磁輻射之深層效應容許用精確用量控制之能力快速且定向加熱彈性體製備物，且因此容許快速受控熔合且無對於慢熱量向內滲透之任何要求。因此，甚至非尤其熱穩定之固態主體可彼此熔接，或彈性體製備物可用於加固或塗佈適當的梭織織物或其他固態主體。本發明之方法亦可用於迄今不可進入熔接程序之位置處之修復。

【0012】 在較佳具體實例中，熔融彈性體製備物以得到緊密材料。此處，彈性體製備物可為緊密材料或發泡材料。在較佳具體實例中，在熔合之後彈性體製備物為緊密材料；在另一具體實例中，在熔合之後其為發泡材料。

【0013】 在另一較佳具體實例中，彈性體製備物採用發泡體之形式，較佳珠粒發泡體之形式，且在熔合期間亦進行熔合以得到發泡體。在另一具體實例中，彈性體製備物包含發泡劑。該發泡劑不發泡彈性體製備物直至進行熔合。隨後，經由發泡彈性體製備物使固態主體彼此鍵結。基於粒狀粒子或基於粉末粒子之珠粒發泡體可視顆粒之容積密度或粉末之容積密度需要採用內聚發泡體形式或僅展現局部鍵結的珠粒發泡體形式。轉變可為連續性的。此外，在此等較佳具體實例之情況下，彈性體較佳為熱塑性聚胺基甲酸酯。

【0014】 合適之發泡劑為例如在熔合期間蒸發之低沸點液體。尤其合適之液體為彼等對有機聚異氰酸酯為惰性且沸點低於100°C之液體。較佳使用之液體發泡劑為鹵化、較佳氟化烴，實例為二氯甲烷及二氯一氟甲烷；全氟化或部分氟化烴，例如三氟甲烷、二氟甲烷、二氟乙烷、四氟乙烷及七氟丙烷；

烴，例如正丁烷及異丁烷、正戊烷及異戊烷；以及該等烴、丙烷、丙烯、己烷、庚烷、環丁烷、環戊烷及環己烷之技術混合物；二烷基醚，例如二甲醚、二乙醚及呋喃；羧酸酯，例如甲酸甲酯及甲酸乙酯；酮，例如丙酮；及/或氟化及/或全氟化三級烷基胺，例如全氟二甲基異丙胺。亦有可能使用該等低沸點液體與彼此及/或與其他經取代或未經取代之烴之混合物。用於產生此等發泡彈性體之低沸點液體之最有利量視所需密度而定，且亦視較佳伴隨使用之水之量而定。令人滿意之結果一般由以熱塑性聚胺基甲酸酯之重量計1重量%至30重量%、較佳2重量%至11重量%之量提供。

【0015】 在另一較佳具體實例中，添加至彈性體製備物中之發泡劑在23°C下為固態且較佳採用精細粉末之形式，該粉末較佳具有1 μm至300 μm、較佳5 μm至100 μm且詳言之10 μm至80 μm之平均粒度。粒度可用於影響分解溫度及分解速率。

【0016】 所用固態發泡劑有利地為在不過寬之特定溫度範圍內分解且具有高氣體產率之化合物。此處，分解溫度必須適於待發泡之彈性體製備物之熔合溫度且適於其熱穩定性，該製備物較佳基於熱塑性聚胺基甲酸酯（thermoplastic polyurethane；TPU）。各別條件可輕易地以實驗方式來確定。發泡劑之分解必須為可控的以便避免彈性體之過熱及伴隨熱降解。

【0017】 固態發泡劑較佳應經受與彈性體之均質混合，且較佳應產生不危害健康且對彈性體之熱穩定性及機械特性具有最小反效應、不流出且不造成變色之分解產物。

【0018】 至少在一定程度上或本質上完全符合此等要求之較佳固態發泡劑為偶氮化合物、肼、半卡肼、三唑及N-亞硝基化合物。

【0019】 較佳偶氮化合物選自以下之群：偶氮異丁腈、偶氮二甲醯胺及偶氮二甲酸鋇。

【0020】 較佳肼為二苯基砒3,3'-二磺醯肼、4,4'-氧基雙(苯磺醯肼)、三肼基三嗪及芳基雙(磺醯肼)。

【0021】 較佳半卡肼為對甲仲苯基磺醯基半卡肼及4,4'-氧基雙(苯磺醯基半卡肼)。

【0022】 較佳三唑為5-嗎啉基-1,2,3,4-噻三唑。

【0023】 較佳N-亞硝基化合物為N,N'-二亞硝基五亞甲基四胺及N,N-二甲基-N,N'-二亞硝基對苯二甲醯胺。

【0024】 在所提及之化合物之間，尤其較佳為來自偶氮化合物之群及來自肼之群之彼等化合物，且進一步較佳為偶氮異丁腈、二苯基砒3,3'-二磺醯肼及/或4,4'-氧基雙(苯磺醯肼)且詳言之偶氮二甲醯胺。

【0025】 固態發泡劑可以單獨化合物之形式或以混合物之形式使用。

【0026】 在另一較佳具體實例中，藉由彈性體製備物鍵結固態主體以較佳在模具中得到模製品。當使用模具時，將固態主體置放於模具中，且將較佳呈膜形式、粉末形式或顆粒形式之彈性體製備物裝入固態主體之間之空間中。隨後，如上文所陳述，藉由電磁波加熱彈性體製備物。因此，藉由彈性體製備物使固態主體變得彼此鍵結，且此複合物為模製品。

【0027】 與用於產生模製品之習知方法相比，當使用模具時之此方法之優點為不要求使用熱傳導模具，以及模具不需要高熱容量以便儲存熔融所需之能量。因此，不必要使用金屬模具。

【0028】 較佳代替金屬使用之材料為高度耐熱聚合材料、陶瓷或玻璃，其中此等材料不吸收微波。此等材料例如作為用於微波廚具之材料而為人所知。

【0029】 藉助於使用塑膠模具，所描述之方法可為生產少量單元之極有利之替代方案，此係因為該等模具之生產成本顯著地低於金屬模具之生產成

本。

【0030】 此外，單色或多色彈性體製備物可用於提供極廣泛多種之設計。

【0031】 在另一較佳具體實例中，在照射之前，使彈性體粉末與最大晶粒尺寸通常為5 μm 至10 μm 之顏色顏料混合，或與液體染料混合。

【0032】 在另一較佳方法中，顏色顏料不與彈性體製備物均質混合。因此產生具有不同機械特性之層。另一可能性結果為不同著色，此為較佳具體實例。

【0033】 在另一較佳具體實例中，將彈性體製備物施用於至少兩個具有不同著色之不同層中。此外此處，可經由合適之顏料選擇影響機械特性。亦可經由適當之顏料選擇影響模製品元件之視覺外觀。

【0034】 在另一較佳具體實例中，將諸如玻璃纖維、玻璃球體、聚合物纖維或天然纖維之增強劑與彈性體製備物混合。此外此處，可經由合適之增強材料選擇影響機械特性。

【0035】 經由熱塑性彈性體製備物（詳言之由熱塑性聚胺基甲酸酯製成之該等彈性體製備物）之經由具有該等頻率之電磁照射進行之熔合進行之本發明固態主體的鍵結為固態主體複合物生產提供全新可能性。

【0036】 在較佳具體實例中，製備物為無色的。術語無色的（colorless）較佳意謂製備物中不存在著色劑或著色添加劑。在較佳具體實例中，用於無色製備物中之彈性體本身為透明的。術語透明的（transparent）較佳意謂製備物為明晰的至半透明的。術語明晰的（clear）意謂圖案為可膜後辨別的。術語半透明的（translucent）意謂當層厚度為1 mm時日光為可透過膜辨別的。

【0037】 在較佳具體實例中，根據標準ASTM E313-15量測之製備物之黃度指數YI小於20、較佳小於15、更佳小於10且尤其較佳小於5。在另一尤其較

佳具體實例中，製備物之黃度指數YI小於2。

【0038】 在較佳具體實例中，彈性體製備物係基於藉助於其化學結構吸收電磁輻射之彈性體。

【0039】 更佳為較佳選自聚醚酯及聚酯酯之群之基於熱塑性聚胺基甲酸酯（TPU）或基於熱塑性聚酯彈性體之熱塑性彈性體，及較佳選自聚醚醯胺及聚酯醯胺之群之熱塑性共聚醯胺。

【0040】 其他較佳彈性體為聚醯胺12、聚醯胺6/12及聚醯胺12/12。

【0041】 尤其較佳為基於熱塑性聚胺基甲酸酯（TPU）之彈性體。

【0042】 在較佳具體實例中，在不塗佈或添加吸收電磁輻射之添加劑之情況下使用熱塑性聚胺基甲酸酯。

【0043】 熱塑性彈性體之肖氏硬度（Shore hardness）較佳在30 A至78 D範圍內。

【0044】 因為必須較佳極快速地進行用於熔接固態主體之電磁輻射吸收，所以通常有必要使用亦改善在TPU情況下之電磁波吸收且亦減少當使用上文描述之較佳材料時所需之處理時間的額外吸收劑。快速吸收及熱量轉化亦與詳言之熱不穩定之固態主體之熔接相關。在此等情況下必須足夠快速地進行熱量引入及耗散以避免任何不合需要之固態主體變形。

【0045】 上文所描述之熔接方法可首先用於使固態主體彼此熔接；然而，在另一具體實例中，該方法亦可用於塗佈固態主體。此處，充分隔離固態主體以預防熔接或僅表面上施用彈性體製備物。在較佳具體實例中，這種情況係藉由充氣床或流體化床來達成。將固態主體保持於充氣床或流體化床中，在該等床中在曝露於電磁輻射之情況下其塗佈有彈性體製備物。

【0046】 因此，本發明進一步提供用於用熱塑性彈性體製備物塗佈固態主體之方法，其中依電磁輻射之方法加熱包含彈性體之彈性體製備物直至彈性

體至少在一定程度上熔融，且電磁輻射之頻率為0.01 GHz至300 GHz、較佳0.01 GHz至100 GHz、尤其較佳0.1 GHz至50 GHz。

【0047】 在較佳塗佈方法中，彈性體製備物為膜、顆粒及/或粉末，其中較佳藉由微粒化產生粉末。

TPU化學物質

【0048】 熱塑性聚胺基甲酸酯已為吾人所熟知。生產方法使 (a) 異氰酸酯與 (b) 數目平均莫耳質量為 0.5×10^3 g/mol至 100×10^3 g/mol之異氰酸酯反應性化合物/多元醇及視情況選用之 (c) 莫耳質量為 0.05×10^3 g/mol至 0.499×10^3 g/mol之增鏈劑視情況在存在 (d) 催化劑及/或 (e) 習知助劑及/或額外物質之情況下反應。

【0049】 單獨地或共同地用於組分 (a) 異氰酸酯、(b) 異氰酸酯反應性化合物/多元醇及 (c) 增鏈劑之另一術語為結構性組分。用於結構性組分以及催化劑及/或習知助劑及/或額外物質之另一術語為起始材料。

【0050】 可藉由改變結構性組分 (b) 及 (c) 之莫耳比調整TPU之硬度及熔體指數，其中硬度及熔體黏度隨增加增鏈劑 (c) 之含量而增加，而熔體指數降低。

【0051】 對於相對軟之熱塑性聚胺基甲酸酯例如肖氏A硬度低於95、較佳為95至75之彼等熱塑性聚胺基甲酸酯之生產，又稱為多羥基化合物 (b) 之本質上二羥基多元醇 (b) 及增鏈劑 (c) 可有利地以1:1至1:5、較佳1:1.5至1:4.5之莫耳比使用，以使得所得結構性組分 (b) 及 (c) 之混合物之羥基當量大於200且詳言之230至450，然而對於更硬TPU例如肖氏A硬度大於98、肖氏D硬度較佳為55至75之彼等TPU之生產，(b) 與 (c) 之莫耳比在1:5.5至1:15、較佳1:6至1:12範圍內，以使得所得 (b) 及 (c) 之混合物之羥基當量為110至200、較佳120至180。

【0052】 對於本發明之TPU之生產，較佳在存在呈使得二異氰酸酯 (a) 之NCO基團與組分 (b) 及 (c) 之全部羥基之當量比率為0.95至1.10:1、較佳0.98至1.08:1且詳言之約1.0至1.05:1的量的催化劑 (d) 及視情況選用的助劑及/或額外物質 (e) 的情況下使結構性組分 (a) 及 (b) 以及在較佳具體實例中 (c) 反應。

【0053】 在本發明中較佳產生TPU，其中TPU之重量平均莫耳質量為至少 0.1×10^6 g/mol、較佳至少 0.4×10^6 g/mol且詳言之大於 0.6×10^6 g/mol。極一般地經由可處理性以及所需特性分佈確定TPU之重量平均莫耳質量之上限。TPU之數目平均莫耳質量較佳不高於 0.8×10^6 g/mol。針對TPU以及針對結構性組分 (a) 及 (b) 之上文所陳述之莫耳質量為依凝膠滲透層析法之方法確定的重量平均值。

【0054】 所用有機異氰酸酯 (a) 較佳為脂族、環脂族、芳脂族及/或芳族異氰酸酯、更佳三、四、五、六、七及/或八亞甲基二異氰酸酯、2-甲基五亞甲基1,5-二異氰酸酯、2-乙基伸丁基1,4-二異氰酸酯、五亞甲基1,5-二異氰酸酯、伸丁基1,4-二異氰酸酯、1-異氰酸基-3,3,5-三甲基-5-異氰酸基甲基環己烷 (異佛酮二異氰酸酯，IPDI)、1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷及/或1,3-雙(異氰酸基甲基)環己烷 (HXDI)、對伸苯基2,4-二異氰酸酯 (PPDI)、四甲基伸二甲苯基2,4-二異氰酸酯 (TMXDI)、二環己基甲烷4,4'-、2,4'-及2,2'-二異氰酸酯 (H12 MDI)、六亞甲基1,6-二異氰酸酯 (HDI)、環己烷1,4-二異氰酸酯、1-甲基環己烷2,4-及/或2,6-二異氰酸酯、二苯甲烷2,2'-、2,4'-及/或4,4'-二異氰酸酯 (MDI)、伸萘基1,5-二異氰酸酯 (NDI)、伸甲苯基2,4-及/或2,6-二異氰酸酯 (TDI)、二苯甲烷二異氰酸酯、二異氰酸3,3'-二甲基二苯酯、1,2-二苯基乙烷二異氰酸酯及/或伸苯基二異氰酸酯。

【0055】 以下異氰酸酯為較佳的：二苯甲烷2,2'-、2,4'-及/或4,4'-二異氰

酸酯 (MDI)、六亞甲基1,6-二異氰酸酯 (HDI) 及二環己基甲烷4,4'-、2,4'-及2,2'-二異氰酸酯 (H12 MDI)，且尤其較佳為二苯甲烷4,4'-二異氰酸酯 (4,4'-MDI)。

【0056】 在另一較佳具體實例中，較佳為己烷1,6-二異氰酸酯。

【0057】 較佳異氰酸酯反應性化合物 (b) 為莫耳質量為500 g/mol至 8×10^3 g/mol、較佳 0.7×10^3 g/mol至 6.0×10^3 g/mol、詳言之 0.8×10^3 g/mol至 4.0×10^3 g/mol之彼等異氰酸酯反應性化合物。

【0058】 異氰酸酯反應性化合物 (b) 中之展現澤列維季諾夫活性 (Zerewitinoff activity) 之氫原子之統計平均數目為至少1.8且至多3.0；此數目亦稱為異氰酸酯反應性化合物 (b) 之官能度，且陳述分子中之異氰酸酯反應基之量，該量係以莫耳量計理論上針對一種分子計算的。官能度較佳為1.8至2.6、更佳1.9至2.2且詳言之2。

【0059】 異氰酸酯反應性化合物本質上為直鏈的且為對異氰酸酯具有反應性之物質或各種物質之混合物，其中隨後混合物符合所提及之要求。

【0060】 此等長鏈化合物之所用莫耳比例以聚異氰酸酯之異氰酸酯基含量計為1當量莫耳%至80當量莫耳%。

【0061】 異氰酸酯反應性化合物 (b) 較佳具有選自羥基、胺基、巰基及羧酸基之反應基。較佳為羥基。異氰酸酯反應性化合物 (b) 尤其較佳選自聚酯醇、聚醚醇及聚碳酸酯二醇之群，用於所有此等化合物之另一術語為「多元醇 (polyol)」。

【0062】 尤其較佳選擇之多元醇為來自以下群組之彼等多元醇：基於己二酸、丁二酸、戊二酸、癸二酸或其混合物及基於1,2-乙二醇及1,4-丁二醇之混合物之共聚酯；基於己二酸、丁二酸、戊二酸、癸二酸或其混合物及基於1,4-丁二醇及1,6-己二醇之混合物之共聚酯；基於己二酸、丁二酸、戊二酸、癸二

酸或其混合物及基於3-甲基-1,5-戊二醇及/或聚伸丁二醇（聚四氫呋喃，PTHF）之聚酯。

【0063】 尤其較佳使用基於己二酸及基於1,2-乙二醇及1,4-丁二醇之混合物之共聚酯，或使用基於己二酸及1,4-丁二醇及1,6-己二醇之共聚酯，或使用基於己二酸及聚伸丁二醇（聚四氫呋喃PTHF）或此等物質之混合物之聚酯。

【0064】 極尤其較佳使用之多元醇為基於己二酸及聚伸丁二醇（PTHF）之聚酯。

【0065】 進一步較佳為聚酯二醇，較佳聚己內酯，及/或聚醚多元醇，較佳聚醚二醇，進一步較佳為基於環氧乙烷、環氧丙烷及/或環氧丁烷之彼等物質，較佳聚丙二醇。較佳聚醚為更佳具有 1.0×10^3 g/mol之數目平均莫耳質量之聚四氫呋喃（PTHF）。

【0066】 在另一較佳具體實例中，已由更佳具有 2.0×10^3 g/mol之數目平均莫耳質量之己二醇、丁二醇及己二酸產生聚酯多元醇。

【0067】 在另一較佳具體實例中，已由更佳具有 2.0×10^3 g/mol之數目平均莫耳質量之環氧乙烷、環氧丙烷及己二酸產生聚酯多元醇。

【0068】 在較佳具體實例中，使用增鏈劑（c），此等增鏈劑較佳為具有 0.05×10^3 g/mol至 0.499×10^3 g/mol之莫耳質量、較佳具有2個異氰酸酯反應基（亦稱為官能基）之脂族、芳脂族、芳族及/或環脂族化合物。

【0069】 增鏈劑（c）較佳為選自由以下組成之群之至少一種增鏈劑：乙炔1,2-二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、二乙二醇、二丙二醇、1,4-環己二醇、1,4-二甲醇環己烷及新戊二醇。尤其合適之增鏈劑選自由以下組成之群：乙炔1,2-二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇及1,6-己二醇。

【0070】 增鏈劑極尤其較佳選自1,4-丁二醇、1,6-己二醇及乙二醇，更佳

選自1,4-丁二醇及1,6-己二醇。尤其較佳為1,6-己二醇。

【0071】 在較佳具體實例中，催化劑（d）與結構性組分一起使用。詳言之，此等催化劑為加速異氰酸酯（a）之NCO基團與異氰酸酯反應性化合物（b）及增鏈劑（c）（若使用）之羥基之間的反應的催化劑。較佳催化劑為三級胺、詳言之三乙胺、二甲基環己胺、N-甲基嗎啉、N,N'-二甲基哌嗪、2-(二甲胺基乙氧基)乙醇、二氮雙環[2,2,2]辛烷。在另一較佳具體實例中，催化劑為有機金屬化合物，諸如鈦酯；鐵化合物，較佳乙醯基丙酮酸鐵(III)；錫化合物，較佳彼等具有羧酸之錫化合物、尤其較佳二乙酸錫、二辛酸錫、二月桂酸錫或二烷基錫鹽、更佳二乙酸二丁基錫、二月桂酸二丁基錫；或具有羧酸之鉍鹽，較佳癸酸鉍。

【0072】 尤其較佳催化劑為二辛酸錫、癸酸鉍、鈦酯。

【0073】 催化劑（d）之較佳使用量為0.0001至0.1重量份/100重量份異氰酸酯反應性化合物（b）。

【0074】 除催化劑（d）以外之可添加至結構性組分（a）至（c）中之其他材料為習知之助劑（e）。可提及例如界面活性物質、填充劑、阻燃劑、成核劑、氧化穩定劑、潤滑劑及脫模助劑、染料及顏料及視情況選用之穩定劑，較佳就水解而言，可提及光、熱量或變色、無機及/或有機填充劑、增強劑及/或塑化劑。

【0075】 出於本發明之目的，穩定劑為保護一或多種塑膠混合物不受有害之環境影響之添加劑。實例為主抗氧化劑及助抗氧化劑、位阻酚、受阻胺光穩定劑、UV吸收劑、水解穩定劑、中止劑及阻燃劑。「Plastics Additives Handbook」，第5版，H. Zweifel, 編, Hanser Publishers, Munich, 2001 ([1]), 第98-136頁中給出市售穩定劑之實例。

【0076】 在較佳具體實例中，UV吸收劑之數目平均莫耳質量大於

0.3×10^3 g/mol、詳言之大於 0.39×10^3 g/mol。此外，較佳使用之UV吸收劑之莫耳質量應不大於 5×10^3 g/mol、尤其較佳不大於 2×10^3 g/mol。

【0077】 尤其合適之UV吸收劑為苯并三唑群組。尤其合適之苯并三唑之實例為Tinuvin[®]213、Tinuvin[®]234、Tinuvin[®]571以及Tinuvin[®]384及Eversorb[®]82。UV吸收劑之通常添加量為以TPU之總質量計0.01重量%至5重量%、較佳0.1重量%至2.0重量%、詳言之0.2重量%至0.5重量%。

【0078】 基於抗氧化劑及基於UV吸收劑之上文所描述之UV穩定劑系統通常不足以確保相對於UV輻射之有害效應的本發明TPU的優良穩定性。在此情況下，除了抗氧化劑及UV吸收劑之外，亦可將受阻胺光穩定劑（hindered amine light stabilizer；HALS）添加至本發明TPU中。HALS化合物之活性係基於其形成介入聚合物氧化機制中之硝醯基之能力。HALS被認為為針對大部分聚合物之高效UV穩定劑。

【0079】 HALS化合物已為吾人所熟知且可商業上獲得。「Plastics Additives Handbook」，第5版，H. Zweifel, Hanser Publishers, Munich, 2001, 第123-136頁中找到市售HALS穩定劑之實例。

【0080】 所選受阻胺光穩定劑較佳為數目平均莫耳質量大於500 g/mol之受阻胺光穩定劑。此外，較佳HALS化合物之莫耳質量應不大於 10×10^3 g/mol、尤其較佳不大於 5×10^3 g/mol。

【0081】 尤其較佳受阻胺光穩定劑為癸二酸雙(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)酯（Tinuvin[®] 765, Ciba Spezialitätenchemie AG）及1-羥乙基-2,2,6,6-四甲基-4-羥基哌啶及丁二酸之縮合物（Tinuvin[®] 622）。詳言之，當各自以所用結構性組分計製成品之鈦含量少於150 ppm、較佳少於50 ppm、詳言之少於10 ppm時，較佳為1-羥乙基-2,2,6,6-四甲基-4-羥基哌啶及丁二酸之縮合物（Tinuvin[®] 622）。

【0082】 所用HALS化合物之濃度較佳為以基於所用結構性組分之熱塑

性聚胺基甲酸酯之總重量計0.01重量%至5重量%、尤其較佳0.1重量%至1重量%、詳言之0.15重量%至0.3重量%。

【0083】 尤其較佳UV穩定劑系統包含呈上文所描述之較佳量之酚系穩定劑、苯并三唑及HALS化合物之混合物。

【0084】 在較佳具體實例中，已由結構性組分尤其較佳具有 1.0×10^3 g/mol之數目平均莫耳質量之聚四氫呋喃及己烷1,6-二異氰酸酯且更佳1,6-己二醇產生熱塑性聚胺基甲酸酯。表示式TPU 1亦用於此等較佳TPU。

【0085】 在另一較佳具體實例中，已由結構性組分聚酯二醇產生、由較佳具有 2.0×10^3 g/mol之數目平均莫耳質量之己二醇、丁二醇及己二酸及亞甲基二伸苯基4,4'-二異氰酸酯且更佳1,4-丁二醇產生熱塑性聚胺基甲酸酯。表示式TPU 2亦用於此等較佳TPU。

【0086】 在另一較佳具體實例中，已由結構性組分聚酯二醇產生、由較佳具有 2.0×10^3 g/mol之數目平均莫耳質量之環氧乙烷、環氧丙烷及己二酸及亞甲基二伸苯基4,4'-二異氰酸酯且更佳1,4-丁二醇產生熱塑性聚胺基甲酸酯。表示式TPU 3亦用於此等較佳TPU。

【0087】 在另一較佳具體實例中，已由結構性組分聚酯二醇產生、由較佳具有 2.0×10^3 g/mol之數目平均莫耳質量之乙二醇、丁二醇及己二酸及亞甲基二伸苯基4,4'-二異氰酸酯且更佳單乙二醇產生熱塑性聚胺基甲酸酯。用於此等較佳TPU之另一表示式為TPU 4。

【0088】 在較佳具體實例中，熱塑性聚胺基甲酸酯選自TPU 1、TPU 2、TPU 3及TPU 4之群，較佳選自TPU 1、TPU 2及TPU 3之群，更佳選自TPU 1及TPU 2之群。極尤其較佳為TPU 1。

【0089】 可在例如來自「Plastics Additives Handbook」，第5版，H. Zweifel, 編, Hanser Publishers, Munich, 2001之技術文獻中找到關於上文所提及

之助劑及額外物質之另外細節。

【0090】 TPU可藉由已知方法批式或連續地產生，例如藉由反應性擠出機或藉由帶方法使用「單發」方法或預聚物方法、較佳「單發」方法產生。在「單發」方法之情況下，依次或同時使待反應之組分(a)及(b)或在較佳具體實例中組分(c)、(d)及/或(e)彼此混合，之後緊接著開始聚合反應。在擠出機方法中，將結構性組分(a)及(b)以及在較佳具體實例中(c)、(d)及/或(e)單獨地或以混合物形式引入擠出機中且較佳在100°C至280°C、較佳140°C至250°C之溫度下進行反應。擠壓、冷卻且粒化所得聚胺基甲酸酯。

【0091】 雙螺桿擠出機較佳用於產生熱塑性聚胺基甲酸酯，此係因為雙螺桿擠出機係在強制運送之情況下操作，因此容許更大精確地調整擠出機中之溫度及輸出量。

【0092】 所用彈性體製備物較佳採用顆粒、膜或粉末之形式。通常藉由擠出機產生顆粒。顆粒或粉末之最大直徑較佳為0.4 mm至20 mm、較佳0.5 mm至10 mm且尤其較佳1 mm至7 mm。在其他較佳具體實例中，膜之厚度小於0.2 mm、更佳小於0.1 mm。此類型之膜可尤其成功地用作黏著膜。在較佳具體實例中，粉末之容積密度在200 kg/m³至900 kg/m³範圍內。

【0093】 可使用用於由較佳採用顆粒形式之起始材料產生粉末之習知磨碎技術及碾磨技術中之任一種產生粉末，該等技術實例為微粒化、碾磨、低溫研磨、沈澱及熔體分散。在較佳具體實例中，使用低溫研磨及微粒化，尤其較佳為微粒化。此等粉末具有尤其平滑之表面且因此展現模製部件中之改善流動行為及較少空氣夾雜；這引起改善機械特性，詳言之所得測試樣本之改善斷裂拉伸應變及拉伸強度。

【0094】 在較佳具體實例中，粉末之最大空間維度為1 μm至3 mm、較佳50 μm至2 mm且尤其較佳200 μm至1.0 mm。

【0095】 在較佳具體實例中，粉末之容積密度在 200 kg/m^3 至 900 kg/m^3 範圍內。

【0096】 在另一較佳具體實例中，基於熱塑性彈性體之膜、顆粒或粉末包含至少一種吸收電磁輻射之添加劑。

【0097】 第一實施例中之電磁輻射吸收加熱添加劑，但從而亦加熱由包含添加劑之熱塑性彈性體製成之粉末，且引起熔融該粉末。

【0098】 添加劑較佳為在 18°C 下之液體。

【0099】 在較佳具體實例中，吸收電磁輻射之添加劑之吸收最大值定位於 0.01 GHz 至 300 GHz 、較佳 0.01 GHz 至 100 GHz 。

【0100】 在另一較佳具體實例中，微波吸收添加劑之比例為以全部粉末計 0.01 重量%至 30 重量%、較佳 0.01 重量%至 10 重量%、尤其較佳 0.01 重量%至 5 重量%。

【0101】 在較佳具體實例中，吸收電磁輻射之添加劑已與熱塑性彈性體混合；在另一較佳具體實例中，粉末中之彈性體至少在一定程度上由包含吸收電磁輻射之添加劑之塗料環繞。

【0102】 因此，本發明亦提供用於產生本發明之顆粒或粉末之方法，其中使熱塑性彈性體與吸收電磁輻射之添加劑混合，或藉由添加劑至少在一定程度上塗佈彈性體，亦即將包含添加劑之塗料塗覆至彈性體粉末上。

【0103】 將此等添加劑施用至聚胺基甲酸酯粉末上之形式較佳為純材料、溶液、粉末或分散液之彼形式，該施用係在具有或不具有額外助劑之情況下使用習知混合方法或例如噴霧、浸塗或潤濕之其他塗佈方法進行。出於此目的，較佳使用混合器、噴霧器件、浸塗器件或轉鼓裝置。

【0104】 尤其較佳地，使彈性體粉末經吸收電磁輻射之塑化劑改質，或在塑化劑中塗佈有吸收電磁輻射之物質之乳液。

【0105】 塑化劑之實例為：鄰苯二甲酸酯、烷基磺酸酯、檸檬酸酯、己二酸酯、1,2-環己烷二甲酸二異壬酯及甘油酯。

【0106】 本發明之用於產生顆粒或粉末之方法以例如在翻滾混合器中用吸收電磁輻射之物質薄薄地塗佈粒子表面開始。因此，所塗佈之顆粒或粉末可用於熔接固態主體。在較佳具體實例中，在具有添加劑之情況下，將彈性體裝入不吸收電磁輻射之模具中，且經由用電磁輻射照射彈性體來熔接固態主體。

【0107】 添加劑較佳為高度極性液體化合物，較佳三乙酸甘油酯、三乙二醇或三丙二醇或檸檬酸酯。尤其較佳為三乙酸甘油酯、三乙二醇或三丙二醇。

【0108】 尤其較佳使用1,2,3-丙三醇三乙酸酯（三乙酸甘油酯）以改質熱塑性粉末。

【0109】 可尤其成功地使較佳添加劑與熱塑性彈性體、較佳熱塑性聚胺基甲酸酯混合，亦即其為尤其可相容的且藉助於其高極性及藉助於OH及CO鍵有效地吸收電磁輻射。

【0110】 在較佳具體實例中，塗料係基於沸點高於120°C之可溶於彈性體中之物質；這意謂塗料可在至少50 g/kg之程度上溶於彈性體中。

【0111】 在一個具體實例中，僅存在一種吸收電磁輻射之添加劑；在另一具體實例中，彈性體之中或之上存在至少兩種該等添加劑。

【0112】 添加劑吸收電磁輻射且因此以受控方式加熱具有顆粒或粉末之接觸點以使得此等點彼此熔合以及在較佳具體實例中與固態主體熔合。

【0113】 因為添加劑為可溶的，所以當將其引入彈性體中時，其快速變得均一地分佈於聚合物中且以穩定方式保持於其中。若不使用額外的吸收劑，則可同樣經由合適之高頻輻射（MW）熔合具有足夠極性之聚合物，但所需加熱時間較長且所達至之溫度有時較低。

【0114】 在較佳具體實例中，添加劑之吸收最大值定位於用於鍵結程序之高頻輻射之頻率範圍內。

【0115】 此外，本發明提供可藉由所描述之方法中之任一種獲得之模製品。此模製品之斷裂拉伸應變較佳大於100%、更佳大於200%。

【0116】 在較佳具體實例中，模製品為鞋之構件，較佳鞋底。鞋底更佳由鞋外底及鞋中底組成，其中已經由彈性體製備物鍵結呈一種固態主體形式之鞋外底及呈第二固態主體形式之鞋中底。在另一具體實例中，已經由彈性體製備物將底與鞋面鍵結。在一個具體實例中，鞋中底由熱塑性聚胺基甲酸酯製成；在另一具體實例中，彈性體製備物係基於熱塑性聚胺基甲酸酯。在另一較佳具體實例中，鞋中底及彈性體製備物係基於熱塑性聚胺基甲酸酯。在另一較佳具體實例中，鞋外底及/或另外之固態主體另外由熱塑性聚胺基甲酸酯製成。

【0117】 在進一步較佳之具體實例中，模製品具有於至少一個外側上之外表層。該表層較佳由粉末或顆粒經由曝露於電磁輻射產生。該表層較佳為鞋之底。

【0118】 在較佳具體實例中，將較佳例如未著色、著色或印刷有標誌之膜置放於模具中；隨後，在此模具中，將較佳為較佳由熱塑性聚胺基甲酸酯製成之膨脹珠粒發泡體之固態主體插入模具中，且添加較佳由熱塑性聚胺基甲酸酯製成之熱塑性彈性體，且隨後熔接材料以得到鞋底。在另一較佳具體實例中，藉由熱塑性彈性體、較佳熱塑性聚胺基甲酸酯、較佳珠粒發泡體將鞋面之構件或整個鞋面與鞋底熔接。在另一較佳具體實例中，添加如其他地方所描述分別包含發泡劑之粉末或顆粒而非膨脹珠粒發泡體，且進行熔合。因此，在單一步驟中獲得底或視情況選用之整個鞋。後者較佳由多於30重量%、更佳多於50重量%、更佳多於70重量%、更佳多於90重量%且尤其較佳多於95重量%熱塑性聚胺基甲酸酯組成。

【0119】 在較佳具體實例中，固態主體為較佳由塑膠、玻璃及/或金屬製成之纖維或針織物，該等纖維或針織物在處理之後形成其自身於模製部件內之網狀結構。因此，可產生尤其穩定之模製部件。

【0120】 在另一較佳具體實例中，至少一種固態主體為膜。

【0121】 在另一較佳具體實例中，固態主體為較佳由熱塑性聚胺基甲酸酯製成之膨脹珠粒發泡體；彈性體更佳為熱塑性聚胺基甲酸酯。

【0122】 更佳為聚酯二醇，較佳聚己內酯，及/或聚醚多元醇，較佳聚醚二醇，更佳基於環氧乙烷、環氧丙烷及/或環氧丁烷之彼等物質，較佳聚丙二醇。尤其較佳之聚醚為聚四氫呋喃（PTHF）。

【0123】 在一個較佳具體實例中，固態主體為膨脹珠粒發泡體，且彈性體為熱塑性聚胺基甲酸酯，其包含至少一種在本文中根據偏好吸收電磁輻射之添加劑。

【0124】 在另一較佳具體實例中，彼此熔接之固態主體具有相同類型。表示式「具有相同類型（of identical type）」意謂其以藉由相同方法產生之量採用，實例為球體、粒狀晶粒等。

【0125】 在另一較佳具體實例中，固態主體具有相當之空間維度，且更佳另外具有相同類型。

【0126】 本發明亦包含上文提及之較佳實施例之全部可能性組合。

【0127】 此外，本發明提供包含至少一種吸收電磁輻射之添加劑之彈性體製備物，其中吸收最大值為0.01 GHz至300 GHz、較佳0.01 GHz至100 GHz、尤其較佳0.1 GHz至50 GHz。在較佳具體實例中，吸收電磁輻射之添加劑之比例為以彈性體製備物計0.01重量%至30重量%、較佳0.01重量%至10重量%、尤其較佳0.01重量%至5重量%。

【0128】 在另一較佳具體實例中，添加劑在彈性體製備物之表面上之存

在濃度高於在彈性體製備物之核心中之存在濃度。

【0129】 在較佳具體實例中，彈性體製備物中之添加劑之沸點高於120 °C，且後者可在至少50 g/kg之程度上溶於彈性體中。

【0130】 吸收電磁輻射之添加劑更佳選自包含以下之群：三乙酸甘油酯、三乙二醇、三丙二醇及檸檬酸酯。

【0131】 該添加劑極尤其較佳用於基於熱塑性聚胺基甲酸酯之彈性體製備物中。

【0132】 彈性體較佳用於產生選自以下之群之模製部件：塗料、減幅元件、摺疊伸縮管、膜、纖維、模製品、用於建築或運輸之地板、非梭織物、墊片、中空主體、配件、滾筒、鞋底、軟管、電纜、電纜插頭、電纜護套、襯墊、合成皮革、層合材料、傢俱、型材、帶、鞍形物、鞋、底、插頭連接器、牽纜、太陽能模組、靴子、服裝、運動設備、工具、殼體、袋、汽車包層、封裝件、雨刷片。較佳汽車可見部件為轉向盤、換擋桿及手柄。

【0133】 此等用途中之各者本身為較佳具體實例，其亦稱為應用。

【0134】 在不以任何方式限制本發明之施用領域之情況下，下文實施例用於闡明本發明。

【圖式簡單說明】

【0135】 無

【實施方式】

實施例

1. 實施例-起始材料及生產：

TPU粉末： 自來自BASF Polyurethanes GmbH, Lemforde, Germany之粒

化熱塑性聚胺基甲酸酯獲得之熱塑性聚胺基甲酸酯

TPU 1粉末： 藉由低溫研磨來自BASF Polyurethanes GmbH之粒化熱塑性聚胺基甲酸酯TPU 1獲得之粒度為125 μm 之粉末。此粉末之容積密度為400 g/L

TPU 2粉末： 藉由低溫研磨來自BASF Polyurethanes GmbH之粒化熱塑性聚胺基甲酸酯TPU 2獲得之粒度為125 μm 之粉末。此粉末之容積密度為400 g/L

PVC： 聚氯乙烯，非晶形熱塑性

PA： 聚醯胺，線性熱塑性

玻璃纖維： 重量/單位面積為220公克/平方公尺之單向梭織玻璃長絲織物

梭織織物布： 100%棉梭織織物

微波吸收劑： 三乙酸甘油酯（1,2,3-丙三醇三乙酸酯）

熱塑性聚胺基甲酸酯（TPU）調配物

表1-用於產生熱塑性聚胺基甲酸酯之起始材料

名稱	化學組成	來源
Iso1	己烷1,6-二異氰酸酯	BASF
Iso2	亞甲基二仲苯基4,4'-二異氰酸酯	BASF
多元醇1	聚四氫呋喃，Mn：1000，OH數目：111.1	BASF
多元醇2	由己二醇、丁二醇及己二酸製成之聚酯二醇，Mn：2200，OH數目：51	BASF
多元醇3	由乙二醇、丁二醇及己二酸製成之聚酯二醇，Mn：2000，OH數目：56	BASF
多元醇4	由環氧乙烷、環氧丙烷製成之聚醚二醇，Mn 1770，OH數目：63	BASF
CE1	1,4-丁二醇，增鏈劑	BASF
CE2	1,6-己二醇，增鏈劑	BASF
CE3	單乙二醇	BASF
塑化劑1	乙醯基檸檬酸三丁酯	
AO1	抗氧化劑	BASF
AO2	抗氧化劑	BASF
LS1	光穩定劑	BASF
HS1	碳化二亞胺水解穩定劑	BASF
FL1	滑石填充劑	
潤滑劑1	蠟處理助劑	
潤滑劑2	酯蠟	

TPU 1調配物

名稱	量	單位
多元醇1	6879	KG
Iso1	1850	KG
CE2	921	KG
AO1	45	KG
HS1	69	KG
AO2	50	KG
潤滑劑1	60	KG
LS1	100	KG
FL1	15	KG

TPU 2調配物

名稱	量	單位
多元醇2	5601	KG
Iso2	3528	KG
CE1	766	KG
AO2	100	KG
潤滑劑1	5	KG

TPU 3調配物

名稱	量	單位
多元醇4	6136	KG
Iso2	2945	KG
CE1	646	KG
AO1	60	KG
AO2	95	KG
潤滑劑2	10	KG
LS1	30	KG

TPU 4調配物

名稱	量	單位
多元醇3	6489	KG
Iso2	1687	KG
CE3	209	KG
WM1	1500	KG
AO1	20	KG
HS1	65	KG
潤滑劑2	30	KG

【0136】 藉由手動鑄造方法進行之聚合物生產

【0137】 在80°C下將多元醇裝入容器中且在劇烈攪拌下與上文所提及之調配物中之組分混合，分批量為2 kg。將反應混合物之溫度增加至高於110°C之值，且隨後將混合物傾倒出至加熱至約110°C之Teflon塗佈台上。在80°C下調節所得鑄造表層15小時，且隨後進行粗糙地粉碎及擠出以得到顆粒。

【0138】 在雙螺桿擠出機中進行擠出，得到約2 mm之股線直徑。

擠出機：	APV MP19共旋雙螺桿擠出機
溫度分佈：	175°C至185°C之HZ1（攝入）
	180°C至190°C之HZ2
	185°C至195°C之HZ3
	185°C至195°C之HZ4
	180°C至190°C之HZ5（模）
螺桿旋轉速率：	100 rpm
壓力：	約10至30巴
股線冷卻：	水浴（10°C）

【0139】 在配備有微打孔板且配備有來自Gala之水下微粒化系統之Berstorff ZE 40雙螺桿擠出機中產生微粒。

【0140】 在N₂冷卻之情況下在具有量測為35 mm、1 mm及2 mm之各種篩插入件之Retsch ZM200研磨機中進行粉末研磨，以提供實施例中所描述之部分。

2. 實施例-設備：

【0141】 最大功率等級為2.5 kW之MLS Ethos加實驗室微波系統。

3. 實施例-測試方法：

3.1 粒度：由顯微圖確定

3.2 剝離阻力

【0142】 Zwick通用測試機器用於測試實驗室中以測試根據本發明熔接之樣品之熔接品質。以180°C之角度分離樣品，同時測試軟體記錄對測試距離作圖之力之曲線。因此可確定之力與測試標本之寬度相關且作為剝離力輸出。

「VW Audi test specification PV 2034 『Rollenschälversuch』 [Roller peel test]」(09/2009)中可找到精確方法。

3.3 容積密度：

【0143】 藉由用粉末填充700 ml容器且使用天平以測定重量來測定容積密度。此處準確度為±10 g/l。

3.4 密度

【0144】 根據在應用時有效之IN EN ISO 1183-1期刊測定密度。

3.5 斷裂拉伸應變及拉伸強度

【0145】 根據在應用時有效之IN 53504-S2期刊測定斷裂拉伸應變及拉伸強度。

3.6 肖氏A硬度

【0146】 根據在應用時有效之IN ISO 7619-1期刊測定肖氏A硬度。

3.7 磨損度

【0147】 根據在應用時有效之DIN ISO 4649期刊測定磨損度。

表1：熱塑性聚胺基甲酸酯之特性

	TPU 1	TPU 2	TPU 3	TPU 4
密度[g/l]	1.1	1.1	1.1	1.1
肖氏硬度	93	93	88	92
拉伸強度[MPa]	13	10	12	12
斷裂拉伸應變[MPa]	700	510	730	630
磨損度[mm ³]	116	198	170	132
黃度指數YI	1.22	1.70	3.99	7.64

4. 實施例

【0148】 將基於TPU 1之厚度為30 μm之單層透明TPU膜置放於量測為100 mm×70 mm之Teflon模具中；將2.5 g TPU 1粉末分散於其上且用基於TPU 1之第二膜層覆蓋。以功率設定為600 W之微波照射系統2分鐘。為達成均質微波照射，在照射期間在轉盤上旋轉模具，且在1分鐘之後，另外繞水平軸手動轉動模具180°。在2分鐘之後，熔融粉末，且使膜彼此熔接。在於22°C室溫下3分鐘短冷卻階段之後，可自模具移除熔接膜。藉由在此等樣本上進行剝離測試來測試熔接品質。

5. 實施例

【0149】 將基於TPU 3之厚度為0.12 mm之單層橙色TPU膜置放於量測為100 mm×70 mm之Teflon模具中；將2 g TPU 1粉末分散於其上且用基於TPU 3之第二膜層覆蓋。以功率設定為600 W之微波照射系統2分鐘。為達成均質微波照射，在照射期間在轉盤上旋轉模具，且在1分鐘之後，另外繞水平軸手動轉動模具180°。在2分鐘之後，熔融粉末，且使膜彼此熔接。在於22°C室溫下3分鐘短冷卻階段之後，可自模具移除熔接膜。藉由在此等樣本上進行剝離測試來測試熔接品質。

6. 實施例

【0150】 將厚度為0.45 mm之單層白色PVC膜置放於量測為100 mm×70 mm之Teflon模具中；將1 g TPU 1粉末分散於其上且用第二PVC膜層覆蓋。以功率設定為600 W之微波照射系統80秒。為達成均質微波照射，在照射期間在轉盤上旋轉模具，且在1分鐘之後，另外繞水平軸手動轉動模具180°。在80秒之後，熔融粉末，且使膜彼此熔接。在於22°C室溫下3分鐘短冷卻階段之後，可自模具移除熔接膜。藉由在此等樣本上進行剝離測試來測試熔接品質。

7. 實施例

【0151】 將厚度為0.5 mm之單層半透明PA膜（PA=聚醯胺）置放於量測為100 mm×70 mm之Teflon模具中；將1 g TPU 2粉末分散於其上且用第二PA膜層覆蓋。以功率設定為600 W之微波照射系統70秒。為達成均質微波照射，在照射期間在轉盤上旋轉模具，且在1分鐘之後，另外繞水平軸手動轉動模具180°。在80秒之後，熔融粉末，且使膜彼此熔接。在於22°C室溫下3分鐘短冷卻階段之後，可自模具移除熔接膜。藉由在此等樣本上進行剝離測試來測試熔接品質。

8. 實施例

【0152】 將厚度為2 mm之基於TPU 4之單層白色TPU片材置放於量測為

100 mm×70 mm之Teflon模具中；將0.5 g TPU 1粉末分散於其上且用第二片材覆蓋。以功率設定為600 W之微波照射系統40秒。為達成均質微波照射，在照射期間在轉盤上旋轉模具，且在35秒之後，另外繞水平軸手動轉動模具180°。在40秒之後，熔融粉末，且使片材彼此熔接。在於22°C室溫下3分鐘短冷卻階段之後，可自模具移除熔接膜。藉由在此等樣本上進行剝離測試來測試熔接品質。

9. 實施例

【0153】 將厚度為0.35 mm之單層梭織玻璃織物置放於量測為100 mm×70 mm之Teflon模具中；將2 g基於TPU 2之TPU粉末分散於其上且用第二梭織玻璃織物塊覆蓋。以功率設定為700 W之微波照射系統105秒。為達成均質微波照射，在照射期間在轉盤上旋轉模具，且在60秒之後，另外繞水平軸手動轉動模具180°。在105秒之後，熔融粉末，且使膜彼此熔接。在於22°C室溫下3分鐘短冷卻階段之後，可自模具移除熔接膜。藉由在此等樣本上進行剝離測試來測試熔接品質。

10. 實施例

【0154】 將厚度為0.75 mm之單層棉梭織織物佈置放於量測為100 mm×70 mm之Teflon模具中；將2 g基於TPU 1之TPU粉末分散於其上且用第二布覆蓋。以功率設定為700 W之微波照射系統105秒。為達成均質微波照射，在照射期間在轉盤上旋轉模具，且在60秒之後，另外繞水平軸手動轉動模具180°。在105秒之後，熔融粉末，且使膜彼此熔接。在於22°C室溫下3分鐘短冷卻階段之後，可自模具移除熔接膜。藉由在此等樣本上進行剝離測試來測試熔接品質。

根據本發明熔接之產品之特性

表2

剝離測試結果綜述：

	實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6	實施例7
以N為單位之最大力	7.6	41.2	114.1	31.3	66.7	20.3	86.1
以mm為單位之斷裂 拉伸應變	64	66	59	50	82	50	35
以mm為單位之寬度	50	60.5	37	46.25	37.5	42	50
以mJ為單位之能量	0.3	1.7	3.1	0.7	3.7	0.3	1.2

【0155】 與剝離強度測試相關之附註：

當使用實施例1及2之薄膜時，在測試期間首先撕裂膜，同時將熔接保持更久。

【符號說明】

無



201938347

【發明摘要】**【中文發明名稱】** 依高頻輻射的方法經由熱塑性彈性體鍵結固態主體**【英文發明名稱】** BONDING OF SOLID BODIES VIA THERMOPLASTIC ELASTOMER BY MEANS OF HIGH-FREQUENCY RADIATION**【中文】**

本發明係關於一種用於經由包含熱塑性聚胺基甲酸酯之熱塑性彈性體製備物鍵結固態主體之方法，其中依電磁輻射之方法加熱該製備物直至其熔融且因此該等固態主體彼此鍵結，其中該電磁輻射之頻率為0.1 GHz至50 GHz，藉由該彈性體製備物鍵結該等固態主體以得到模製品，且該模製品為包含呈一種固態主體形式之鞋外底及呈第二固態主體形式之鞋中底之鞋底。

【英文】

Process for the bonding of solid bodies via a thermoplastic elastomer preparation which comprises thermoplastic polyurethane, where the preparation is heated by means of electromagnetic radiation until it melts and thus the solid bodies are bonded to one another, where the frequency of the electromagnetic radiation is from 0.1 GHz to 50 GHz, the solid bodies are bonded by the elastomer preparation to give a molding, and the molding is a shoe sole which comprises an outsole as one solid body and a midsole as a second solid body.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種用於經由熱塑性彈性體製備物鍵結固態主體之方法，其包含

依電磁輻射之方法加熱該製備物直至其熔融且因此該等固態主體彼此鍵結，其中該電磁輻射之頻率為0.01 GHz至300 GHz、較佳0.01 GHz至100 GHz、尤其較佳0.1 GHz至50 GHz。

【第2項】如前一請求項所述之方法，其中該製備物為緊密的。

【第3項】如請求項1所述之方法，其中在熔合之後該彈性體製備物為發泡材料。

【第4項】如前述請求項中任一項所述之方法，其中藉由該彈性體製備物鍵結該等固態主體以得到模製品。

【第5項】如前述請求項中任一項所述之方法，其中該製備物為無色的。

【第6項】如前述請求項中任一項所述之方法，其中根據標準ASTM E313-15所量測之該製備物之黃度指數YI小於20、較佳小於15、更佳小於10且尤其較佳小於5。

【第7項】如前述請求項中任一項所述之方法，

其中

該彈性體製備物包含自身藉助於其化學結構在一定程度上吸收該電磁輻射之彈性體，該程度使得曝露於該電磁輻射引起該彈性體之熔融，且/或該彈性體包含在一定程度上吸收該電磁輻射之添加劑，該程度使得曝露於該電磁輻射引起該彈性體之熔融。

【第8項】如前一請求項所述之方法，其中該添加劑在18°C下為液體。

【第9項】如請求項7或8所述之方法，其中該添加劑吸收該電磁輻射，其中吸收最大值定位於0.01 GHz至300 GHz、較佳0.01 GHz至100 GHz。

【第10項】如前述請求項中任一項所述之方法，其中該彈性體選自以下之群：熱塑性聚胺基甲酸酯（thermoplastic polyurethane；TPU）、熱塑性聚酯彈性體及熱塑性共聚醯胺，其中該彈性體尤其較佳為熱塑性聚胺基甲酸酯。

【第11項】如前述請求項中任一項所述之方法，其中在熔合之前該熱塑性彈性體製備物存在之形式為膜形式、顆粒形式及/或粉末形式。

【第12項】如前一請求項所述之方法，其中該膜之厚度小於0.2 mm、較佳小於0.1 mm，或該粉末或顆粒之最大直徑為2 mm、較佳1 mm且尤其較佳0.6 mm。

【第13項】如前述請求項中任一項所述之方法，其中藉由該彈性體製備物進行之該等固態主體之該鍵結係在模具中進行，且因此產生模製品。

【第14項】如前述請求項中任一項所述之方法，其中固態主體具有網狀結構。

【第15項】如前述請求項中任一項所述之方法，其中該模製品為鞋之構件，較佳鞋底。

【第16項】如前一請求項所述之方法，其中該鞋之該構件為包含呈一個固態主體形式之鞋外底及呈第二固態主體形式之鞋中底的底。

【第17項】一種用於產生如前述請求項中任一項所述之模製品之方法，其中

另外之固態主體為較佳由熱塑性聚胺基甲酸酯製成之膨脹珠粒發泡體，且該彈性體為熱塑性聚胺基甲酸酯，其更佳包含至少一種吸收該電磁輻射之添加劑。

【第18項】如前一請求項所述之用於產生模製品之方法，其中該模製品具有至少於一個外側上之黏著於該等膨脹珠粒發泡體上之外表層，其中較佳為鞋

之底之該表層較佳由粉末或顆粒經由電磁輻射效應產生。

【第19項】一種用於用熱塑性彈性體製備物塗佈固態主體之方法，其中依電磁輻射之方法加熱包含彈性體之該彈性體製備物直至該彈性體至少在一定程度上熔融，且該電磁輻射之頻率為0.01 GHz至300 GHz、較佳0.01 GHz至100 GHz、尤其較佳0.1 GHz至50 GHz。

【第20項】如前一請求項所述之方法，其中該熱塑性彈性體製備物為膜、顆粒及/或粉末，其中該粉末較佳藉由微粒化來產生。

【第21項】一種熱塑性彈性體製備物，其包含至少一種添加劑，其中該添加劑吸收電磁輻射，其中吸收最大值為0.01 GHz至300 GHz、較佳0.01 GHz至100 GHz、尤其較佳0.1 GHz至50 GHz。

【第22項】如前一請求項所述之彈性體製備物，其中吸收該電磁輻射之該添加劑之比例為以該彈性體製備物計0.01重量%至30重量%、較佳0.01重量%至10重量%、尤其較佳0.01重量%至5重量%。

【第23項】如前述請求項中任一項所述之彈性體製備物，其中該添加劑在該彈性體製備物之表面上之存在濃度高於在該彈性體製備物之核心中之存在濃度。

【第24項】如前一請求項所述之彈性體製備物，其中該添加劑包含沸點高於120°C、可在至少50 g/kg之程度上溶於該彈性體中之物質。

【第25項】如前述請求項中任一項所述之彈性體製備物，其中

吸收該電磁輻射之該添加劑選自包含以下之群：三乙酸甘油酯、三乙二醇、三丙二醇及檸檬酸酯。

【第26項】如前述請求項中任一項所述之彈性體製備物，

其中

該塗料之重量比例為以該彈性體製備物之總重量計1重量%至5重量%。

【第27項】如前述請求項中任一項所述之彈性體製備物，

其中

該熱塑性彈性體為熱塑性聚胺基甲酸酯。

【第28項】一種模製品，其可藉由如請求項4至18所述之方法獲得。

【第29項】根據前一請求項可獲得之模製品，

其中其斷裂拉伸應變較佳大於100%、尤其較佳大於200%。

【第30項】一種如請求項28至29中任一項所述之模製品之用途，其用於汽車可見部件、合成皮革、袋、封裝件、靴子、鞋、鞋底、配件或傢俱。

【第31項】一種熱塑性彈性體製備物之用途，其用於在使用在0.01 GHz至300 GHz、更佳0.01 GHz至100 GHz、尤其較佳0.1 GHz至50 GHz頻率範圍內之電磁輻射之情況下塗佈或熔接固態主體。

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種用於經由熱塑性彈性體製備物鍵結固態主體之方法，其包含

依電磁輻射之方法加熱該製備物直至其熔融且因此該等固態主體彼此鍵結，其中該電磁輻射之頻率為0.01 GHz至300 GHz、較佳0.01 GHz至100 GHz、尤其較佳0.1 GHz至50 GHz。

【第2項】如請求項1所述之方法，

其中藉由該彈性體製備物鍵結該等固態主體以得到模製品。

【第3項】如請求項1或2所述之方法，其中該製備物為無色的。

【第4項】如請求項1或2所述之方法，其中根據標準ASTM E313-15所量測之該製備物之黃度指數YI小於20、較佳小於15、更佳小於10且尤其較佳小於5。

【第5項】如請求項1或2所述之方法，

其中

該彈性體製備物包含自身藉助於其化學結構在一定程度上吸收該電磁輻射之彈性體，該程度使得曝露於該電磁輻射引起該彈性體之熔融，且/或該彈性體包含在一定程度上吸收該電磁輻射之添加劑，該程度使得曝露於該電磁輻射引起該彈性體之熔融。

【第6項】如請求項5所述之方法，其中該添加劑在18°C下為液體。

【第7項】如請求項5所述之方法，其中該添加劑吸收該電磁輻射，其中吸收最大值定位於0.01 GHz至300 GHz、較佳0.01 GHz至100 GHz。

【第8項】如請求項5所述之方法，其中該彈性體選自以下之群：熱塑性聚胺基甲酸酯（thermoplastic polyurethane；TPU）、熱塑性聚酯彈性體及熱塑性共聚醯胺，其中該彈性體尤其較佳為熱塑性聚胺基甲酸酯。

【第9項】如請求項1或2所述之方法，其中在熔合之前該熱塑性彈性體製備物存在之形式為膜形式、顆粒形式及/或粉末形式。

【第10項】如請求項9所述之方法，其中膜之厚度小於0.2 mm、較佳小於0.1 mm，或粉末或顆粒之最大直徑為2 mm、較佳1 mm且尤其較佳0.6 mm。

【第11項】如請求項2所述之方法，
其中藉由該彈性體製備物進行之該等固態主體之該鍵結係在模具中進行，且因此產生模製品。

【第12項】如請求項11所述之方法，其中該模製品為鞋之構件，且該鞋之構件為包含呈一個固態主體形式之鞋外底及呈第二固態主體形式之鞋中底的底。

【第13項】如請求項12所述之方法，其中
另外之固態主體為較佳由熱塑性聚胺基甲酸酯製成之膨脹珠粒發泡體，且該彈性體為熱塑性聚胺基甲酸酯，其更佳包含至少一種吸收該電磁輻射之添加劑。

【第14項】如請求項13所述之方法，其中該模製品具有至少於一個外側上之黏著於該等膨脹珠粒發泡體上之外表層，其中較佳為鞋之底之該表層較佳由粉末或顆粒經由電磁輻射效應產生。

【第15項】一種模製品，其可藉由如請求項2至14所述之方法獲得。

【第16項】根據請求項15之模製品，
其中其斷裂拉伸應變較佳大於100%、尤其較佳大於200%。

【第17項】一種如請求項15至16中任一項所述之模製品之用途，其用於汽車可見部件、合成皮革、袋、封裝件、靴子、鞋、鞋底、配件或傢俱。

【第18項】一種熱塑性彈性體製備物之用途，其用於在使用在0.01 GHz至300 GHz、更佳0.01 GHz至100 GHz、尤其較佳0.1 GHz至50 GHz頻率範圍內之

電磁輻射之情況下塗佈或熔接固態主體。