



(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)



1-0031365

(51)⁷ **H05B 6/64**; A43B 13/12; B29C 44/34; (13) **B**
B29D 35/00; C08J 9/12; C08J 9/18;
C08J 9/232; A43B 13/04; B29D 35/12

(21) 1-2015-03600

(22) 10/03/2014

(86) PCT/US2014/022285 10/03/2014

(87) WO2014/150124 25/09/2014

(30) 13/839,054 15/03/2013 US

(45) 25/03/2022 408

(43) 25/01/2016 334A

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

One Bowerman Drive, Beaverton, Oregon 97005-6453, United States of America

(72) WATKINS, Richard L. (US); BAGHDADI, Hossein (US); EDWARDS, Charles (US); CHANG, Yihua (US).

(74) Công ty TNHH Tầm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)

(54) PHƯƠNG PHÁP TẠO BỘT CHO VẬT PHẨM

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp tạo bột cho vật phẩm bao gồm bước ngâm vật phẩm chứa chất đàn hồi dẻo nhiệt với chất lưu siêu tới hạn, sau đó lấy vật phẩm ra khỏi chất lưu siêu tới hạn và (i) nhúng vật phẩm này trong chất lưu được gia nhiệt hoặc (ii) chiếu xạ vật phẩm này bằng bức xạ hồng ngoại hoặc vi sóng. Sáng chế còn đề cập đến để giữ được tạo ra theo phương pháp này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp tạo bột và bột đàn hồi.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Phần này cung cấp thông tin cơ sở liên quan đến sáng chế này, mà có thể là hoặc không phải là tình trạng kỹ thuật của sáng chế.

Bột polyuretan thường được tạo ra bằng cách sử dụng các chất tạo bọt hoạt động theo phương pháp hóa học hoặc các chất tạo bọt hoạt động theo phương pháp vật lý, được trộn vào trong hoặc được phun vào trong các chất phản ứng monome trong quá trình polyme hóa. Các chất tạo bọt hóa học bao gồm các hợp chất tạo thành các sản phẩm dạng khí nhờ phản ứng với isoxyanat, ví dụ nước hoặc axit formic, trong khi các chất tạo bọt vật lý được hòa tan hoặc được nhũ hóa trong các monome và bay hơi ở các điều kiện tạo thành polyuretan. Các chất này là, ví dụ, các hydrocacbon và các hydrocacbon được halogen hóa hoặc các khí như cacbon đioxit, được đưa vào theo dòng, tức là một cách trực tiếp vào trong dầu trộn, hoặc thông qua bể chứa khí vận hành theo mẻ. Quy trình này được mô tả, ví dụ, trong Công bố đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số US2011/0275732 của Bruchmann và cộng sự.

Patent Mỹ số 6,878,753 của Takemura và cộng sự mô tả để giầy và đế giữa được tạo thành từ bột polyuretan rắn nhiệt. Bột này được tạo ra bằng quy trình bao gồm bước trộn dung dịch polyol, được tạo ra trước đó bằng cách trộn polyol, với chất xúc tác, nước và ure, thành phần mở rộng chuỗi, và phụ gia theo nhu cầu nếu cần, với hợp chất polyisoxyanat cùng với khuấy trong máy đúc; và phun hỗn hợp tạo thành vào trong khuôn và tạo bọt cho hỗn hợp. Tỷ trọng của vật phẩm được đúc từ bột polyuretan nằm trong khoảng từ 0,15 g/cm³ đến 0,45 g/cm³.

Công bố đơn quốc tế số WO 94/20568 của Fischer và cộng sự mô tả các bột polyuretan dẻo nhiệt dạng bi hoặc viên nhỏ có đường kính trung bình nằm trong khoảng từ 1 đến 20 mm. Các polyuretan là các vật liệu gốc polyeste và polyete. Các bột dạng bi được đúc dưới áp suất và được gia nhiệt bằng cách đưa hơi có áp suất vào.

Công bố đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số 2010/0047550 của Prissok và cộng sự mô tả vật liệu lai có nền polyuretan và các hạt polyuretan dẻo nhiệt dạng bột được đưa vào trong nền này. Vật liệu lai này có thể được sử dụng để tạo đế giày. Nền polyuretan có thể được tạo bột trong khi đúc.

Công bố đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số 2010/0222442 của Prissok và cộng sự mô tả polyuretan giãn nở dẻo nhiệt chứa chất tạo bột và có độ cứng Shore từ A44 đến A84. Bột có thể được tạo ra từ các bi polyuretan đã giãn nở bằng cách nung chảy chúng với nhau trong khuôn đóng kín có tiếp xúc với nhiệt. Prissok và cộng sự mô tả rằng các bi này được nạp vào khuôn, khuôn được đóng, và hơi nước hoặc không khí nóng được đưa vào trong khuôn để tiếp tục làm giãn nở các bi và nung chảy chúng với nhau. Bột được tạo thành theo cách này có tỷ trọng nằm trong khoảng từ 8 g/L đến 600 g/L.

Công bố đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số US 2010/0052201 của Nadella mô tả việc tạo các tấm polyme dạng bột từ các tấm vật liệu dẻo nhiệt bán tinh thể đơn khối rắn, như axit polylactic, polyetylen terephthalat, polyetylen naphtalat, polybutylen terephthalat, polypropylen, và polyetylen. Phần đã bộc lộ áp dụng được cho các vật liệu kiểu màng.

Vẫn cần có các phương pháp cải tiến để tạo ra bột mà có thể được tùy chỉnh để đệm trong giày dép, đồ bảo hộ, và các ứng dụng tương tự.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Phần này cung cấp tóm tắt chung về sáng chế được bộc lộ.

Trong phương pháp được bộc lộ, vật phẩm chứa chất đàn hồi dẻo nhiệt có ít nhất một kích thước mỏng (ví dụ, chiều dày hoặc chiều rộng nhỏ hơn hoặc bằng 10 mm) được ngâm với chất lưu siêu tới hạn trong vật chứa có áp suất, sau đó nhanh chóng được khử áp và gia nhiệt bằng cách nhúng trong chất lưu được gia nhiệt mà có thể nhanh chóng gia nhiệt cho vật phẩm hoặc bằng bức xạ hồng ngoại hoặc vi sóng để gia nhiệt và tạo bột cho vật phẩm.

Vật phẩm được tạo bột sau đó có thể được sử dụng để tạo sản phẩm đúc. Theo các phương án thực hiện khác nhau, vật phẩm được tạo bột là viên, bi, hạt, băng, dải, dây, màng, sợi hoặc xơ.

Theo khía cạnh khác, vật phẩm được tạo bột có thể được ủ ở nhiệt độ cho phép đạt được trạng thái cân bằng sau khi tạo bột để làm tăng độ cứng để giúp giữ hình dạng;

tốt hơn nếu việc ủ được thực hiện ngay sau khi nó được tạo bọt (tức là, trước khi nó được làm nguội đáng kể).

Theo khía cạnh khác, chất lưu siêu tới hạn bao gồm chất lỏng phân cực để điều chỉnh thông số độ hòa tan Hildebrand của nó tới gần hơn với thông số của chất đàn hồi dẻo nhiệt.

"Một", "ít nhất một" và "một hoặc nhiều" được sử dụng thay thế cho nhau để chỉ ra rằng ít nhất một đối tượng có mặt; nhiều đối tượng có thể có mặt trừ khi được thể hiện rõ ràng trong văn cảnh theo nghĩa khác. Tất cả các trị số số học của các thông số (ví dụ, các lượng hoặc các điều kiện) trong bản mô tả này, bao gồm cả các yêu cầu bảo hộ kèm theo, cần được hiểu là được bỏ nghĩa trong tất cả các ví dụ bởi thuật ngữ "khoảng", cho dù "khoảng" có thực sự xuất hiện trước trị số số học đó hay không. Thuật ngữ "khoảng" thể hiện rằng trị số số học đã nêu cho phép sự không chính xác ở mức độ nhất định (với sự gần đúng nhất định tiến tới độ chính xác trong trị số này; xấp xỉ hoặc ở gần một cách hợp lý với trị số; lân cận). Nếu sự không chính xác được tạo ra bởi thuật ngữ "khoảng" không được hiểu trong lĩnh vực kỹ thuật với nghĩa thông thường như vậy, thì thuật ngữ "khoảng" như được sử dụng ở đây thể hiện ít nhất là các biến thiên mà có thể phát sinh từ các phương pháp thông thường để đo và sử dụng các thông số này. Ngoài ra, việc bộc lộ các khoảng cần được hiểu là bộc lộ một cách cụ thể tất cả các trị số và các khoảng được chia nhỏ hơn nữa nằm trong khoảng này.

Các thuật ngữ "bao gồm", "có" và "chứa" mang nghĩa bao hàm và do đó chỉ rõ sự có mặt của các đặc điểm, bước, hoạt động, yếu tố hoặc thành phần được nêu, nhưng không loại trừ sự có mặt hoặc bổ sung của một hoặc nhiều đặc điểm, bước, hoạt động, yếu tố hoặc thành phần khác. Thứ tự của các bước, quy trình và hoạt động có thể được thay đổi khi có thể, và các bước bổ sung hoặc các bước thay thế có thể được sử dụng. Như được sử dụng trong phần mô tả này, thuật ngữ "hoặc" bao gồm tổ hợp bất kỳ và tất cả các tổ hợp của các đối tượng được liệt kê kèm theo.

Mô tả chi tiết sáng chế

Phần này cung cấp các ví dụ cụ thể nhằm mục đích minh họa sáng chế nhưng không nhất thiết phải giới hạn về các vật liệu và các quy trình.

Tốt hơn nếu vật phẩm chứa chất đàn hồi dẻo nhiệt có ít nhất một kích thước mỏng (ví dụ, chiều dày hoặc chiều rộng nhỏ hơn hoặc bằng khoảng 10 mm, tốt hơn nếu nhỏ hơn hoặc bằng 5 mm), được ngâm với chất lưu siêu tới hạn trong vật chứa có áp suất, sau đó nhanh chóng được khử áp và gia nhiệt bằng cách nhúng trong chất lưu được gia nhiệt hoặc bằng bức xạ hồng ngoại hoặc vi sóng để tạo bọt cho vật phẩm.

Vật phẩm được tạo bọt có thể có hình dạng đều hoặc không đều và có thể, ví dụ, là viên, bi, hạt, hình trụ, hình dẹt kéo dài, khối lập phương, khối cầu, hình tháp, băng, dải, dây, màng, sợi hoặc xơ. Các viên, bi hoặc hạt có thể nói chung là dạng hình cầu, hình elipsoit trụ, hình lập phương, hình chữ nhật, và các hình đa diện chung khác cũng như các hình không đều hoặc các hình khác, bao gồm các hình có dạng hình tròn, hình elip, hình vuông, hình chữ nhật hoặc các hình có mặt cắt biên ngoài đa giác khác hoặc các hình có mặt cắt không đều có hoặc không có chiều rộng hoặc đường kính đồng đều dọc theo trục. "Nói chung" được sử dụng ở đây để chỉ hình dạng tổng thể có thể có các điểm không hoàn hảo và không đều, như các chỗ nhô lên, lõm xuống, các cạnh, các góc, hoặc các mặt được sắp xếp không hoàn hảo, và vân vân.

Vật phẩm là chất đàn hồi dẻo nhiệt. Các ví dụ không giới hạn về chất đàn hồi dẻo nhiệt thích hợp bao gồm chất đàn hồi polyuretan dẻo nhiệt, chất đàn hồi polyure dẻo nhiệt, chất đàn hồi polyamit dẻo nhiệt (PEBA hoặc polyamit khối polyete), chất đàn hồi polyeste dẻo nhiệt, copolyme khối được xúc tác metaloxen của etylen và α -olefin có từ 4 đến khoảng 8 nguyên tử cacbon, và chất đàn hồi copolyme khối styren như poly(styren-butadien-styren), poly(styren-etylen-co-butylen-styren), và poly(styren-isopren-styren).

Các chất đàn hồi polyuretan dẻo nhiệt có thể được chọn từ polyeste-polyuretan, polyete-polyuretan, và polycacbonat-polyuretan dẻo nhiệt, bao gồm, nhưng không giới hạn ở, polyuretan được polyme hóa bằng cách sử dụng polyete và polyeste làm chất phản ứng diol polyme gồm polyeste polycaprolacton. Các polyuretan gốc diol polyme này được tạo ra bởi phản ứng của diol polyme (polyeste diol, polyete diol, polycaprolacton diol, polytetrahydrofuran diol, hoặc polycacbonat diol), một hoặc nhiều polyisoxyanat, và, tùy chọn là, một hoặc nhiều hợp chất mở rộng chuỗi. Các hợp chất mở rộng chuỗi, như thuật ngữ được sử dụng ở đây, là các hợp chất có hai hoặc hơn hai nhóm chức hoạt động với nhóm isoxyanat, như diol, rượu amino, và điamin. Tốt hơn

nếu polyuretan gốc diol polyme về cơ bản là thẳng (tức là, về cơ bản là tất cả các chất trong số các chất phản ứng là hai chức).

Các diisoxyanat được sử dụng trong việc tạo ra các chất đàn hồi polyuretan có thể là thơm hoặc béo. Các hợp chất diisoxyanat thích hợp được sử dụng để tạo ra các polyuretan dẻo nhiệt bao gồm, nhưng không giới hạn ở, isophoron diisoxyanat (IPDI), metylen bis-4-xyclohexyl isoxyanat (H_{12} MDI), xyclohexyl diisoxyanat (CHDI), m-tetrametyl xylen diisoxyanat (m-TMXDI), p-tetrametyl xylen diisoxyanat (p-TMXDI), 4,4'-metylen điphenyl diisoxyanat (MDI, còn được biết tới như là 4,4'-diphenylmetan diisoxyanat), 2,4- hoặc 2,6-toluen diisoxyanat (TDI), etylen diisoxyanat, 1,2-diisoxyanatopropan, 1,3-diisoxyanatopropan, 1,6-diisoxyanatohexan (hexametylen diisoxyanat hoặc HDI), 1,4-butylen diisoxyanat, lysin diisoxyanat, meta-xylylendiisoxyanat và para-xylylendiisoxyanat, 4-clo-1,3-phenylen diisoxyanat, 1,5-tetrahydro-naphtalen diisoxyanat, 4,4'-đibenzyl diisoxyanat, và xylylen diisoxyanat (XDI), và các tổ hợp của chúng. Các ví dụ không giới hạn về các polyisoxyanat có độ chức cao hơn có thể được sử dụng ở các lượng hạn chế để tạo ra các polyuretan dẻo nhiệt được phân nhánh (tùy ý là cùng với các rượu đơn chức hoặc các isoxyanat đơn chức) bao gồm 1,2,4-benzen triisoxyanat, 1,3,6-hexametylen triisoxyanat, 1,6,11-undecan triisoxyanat, bixycloheptan triisoxyanat, triphenylmetan-4,4',4''-triisoxyanat, isoxyanurat của diisoxyanat, biuret của diisoxyanat, alophanat của diisoxyanat, và dạng tương tự.

Các ví dụ không giới hạn về các diol thích hợp có thể được sử dụng làm thành phần mở rộng bao gồm etylen glycol và oligome bậc thấp của etylen glycol bao gồm dietylen glycol, trietylen glycol và tetraetylen glycol; propylen glycol và oligome bậc thấp của propylen glycol bao gồm đipropylen glycol, tripropylen glycol và tetrapropylen glycol; xyclohexandimetanol, 1,6-hexandioli, 2-etyl-1,6-hexandioli, 1,4-butandioli, 2,3-butandioli, 1,5-pentandioli, 1,3-propandioli, butylen glycol, neopentyl glycol, hợp chất thơm được dihydroxyalkyl hóa như ete bis (2-hydroxyetyl) của hydroquinon và resorxinol; p-xylen- α,α' -dioli; ete bis (2-hydroxyetyl) của p-xylen- α,α' -dioli; m-xylen- α,α' -dioli và tổ hợp của chúng. Các polyuretan dẻo nhiệt có thể được tạo ra bằng cách sử dụng lượng nhỏ triol hoặc polyol độ chức cao hơn, như trimetylolpropan hoặc

pentaerytritol, tùy chọn là cùng với rượu monome như monool C2-C8 hoặc monoisoxyanat như butyl isoxyanat.

Các chất mở rộng chuỗi chứa hydro hoạt hóa hữu dụng nói chung là chứa ít nhất hai nhóm hydro hoạt hóa, ví dụ, điol, dithiol, điamin, hoặc hợp chất có hỗn hợp của hydroxyl, thiol, và nhóm amin, như alkanolamin, aminoalkyl mercaptan, và hydroxyalkyl mercaptan, trong các chất khác. Khối lượng phân tử của các thành phần mở rộng chuỗi tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ khoảng 60 đến khoảng 400. Các rượu và các amin được ưu tiên. Ví dụ về các điol hữu dụng bao gồm các điol này đã được đề cập. Các thành phần mở rộng điamin thích hợp bao gồm, nhưng không giới hạn ở, etylen điamin, dietylen triamin, trietylen tetraamin, và tổ hợp của chúng. Các thành phần mở rộng chuỗi thông thường khác là rượu amino như etanolamin, propanolamin, butanolamin, và tổ hợp của chúng. Các chất phản ứng dithiol và điamin cũng có thể được bao gồm khi điều chế các polyuretan mà không có tính đàn hồi.

Ngoài các thành phần mở rộng hai chức, một lượng nhỏ thành phần mở rộng ba chức như trimetylolpropan, 1,2,6-hexantriol và glyxerol, hoặc hợp chất hydro hoạt hóa đơn chức như butanol hoặc dimetyl amin, cũng có thể có mặt. Lượng thành phần mở rộng ba chức hoặc hợp chất đơn chức được sử dụng có thể là, ví dụ, 5,0 phần trăm đương lượng hoặc nhỏ hơn tính trên tổng khối lượng của sản phẩm phản ứng và các nhóm chứa hydro hoạt hóa được sử dụng.

Các điol polyeste được sử dụng trong việc tạo ra chất đàn hồi polyuretan dẻo nhiệt nói chung được điều chế bằng quy trình polyme hóa ngưng tụ của một hoặc nhiều hợp chất polyaxit và một hoặc nhiều hợp chất polyol. Tốt hơn nếu, các hợp chất polyaxit và các hợp chất polyol là hai chức, tức là, các hợp chất điaxit và các điol được sử dụng để điều chế các polyeste điol về cơ bản là mạch thẳng, mặc dù có thể chứa lượng nhỏ các vật liệu đơn chức, ba chức và độ chức cao hơn (có thể lên đến 5 phần trăm mol) để tạo ra thành phần polyeste polyol được phân nhánh một chút, nhưng không được liên kết ngang. Các axit dicarboxylic thích hợp bao gồm, nhưng không giới hạn ở, axit glutaric, axit suxinic, axit malonic, axit oxalic, axit phtalic, axit hexahydrophthalic, axit adipic, axit maleic, axit suberic, axit azelaic, axit dodecandioic, anhydrit và este có thể polyme hóa được của chúng (ví dụ, metyl este) và axit halogenua (ví dụ, axit clorua), và hỗn hợp của chúng. Các polyol thích hợp gồm các loại đã được đề cập, đặc biệt là các

diol. Theo các phương án thực hiện được ưu tiên, thành phần axit carboxylic gồm một hoặc nhiều axit trong số axit adipic, axit suberic, axit azelaic, axit phthalic, axit dodecandioic, hoặc axit maleic (hoặc anhydrit hoặc este có thể polyme hóa được của chúng) và thành phần diol gồm một hoặc nhiều thành phần chứa 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, 2,3-butandiol, hoặc dietylen glycol. Các chất xúc tác thông thường cho việc polyme hóa este hóa là axit protonic, axit Lewis, titan alkoxit, và dialkyltin oxit.

Chất phản ứng polyete polyme hoặc polycaprolacton diol để điều chế polyuretan dẻo nhiệt có thể thu được bằng cách cho chất khơi mào diol, ví dụ, 1,3-propandiol hoặc etylen hoặc propylen glycol, phản ứng với chất mở rộng chuỗi lacton hoặc alkylen oxit. Các lacton có thể được mở vòng bởi hydro hoạt hóa là đã biết trong tình trạng kỹ thuật. Các ví dụ về lacton thích hợp bao gồm, nhưng 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 -đecanolacton, δ -đecanolacton, γ -nonanoic lacton, γ -octanoic lacton, và tổ hợp của chúng. Theo một phương án thực hiện được ưu tiên, lacton là ϵ -caprolacton. Các chất xúc tác hữu dụng gồm các chất được đề cập tới ở trên để tổng hợp polyeste. Theo cách khác, phản ứng có thể được khơi mào bằng cách tạo ra muối natri của nhóm hydroxyl trên các phân tử mà sẽ phản ứng với vòng lacton.

Theo cách phương án thực hiện khác, chất khơi mào diol có thể được phản ứng với hợp chất chứa oxiran để tạo ra polyete diol để được sử dụng trong quá trình polyme hóa chất đàn hồi polyuretan. Các phân đoạn alkylen oxit polyme bao gồm, nhưng không giới hạn ở, các sản phẩm polyme hóa của etylen oxit, propylen oxit, 1,2-xyclohexen oxit, 1-buten oxit, 2-buten oxit, 1-hexen oxit, tert-butyletylen oxit, phenyl glycidyl ete, 1-dexen oxit, isobutylen oxit, xyclopenten oxit, 1-penten oxit, và tổ hợp của chúng. Hợp chất chứa oxiran tốt hơn nếu được chọn từ etylen oxit, propylen oxit, butylen oxit, tetrahydrofuran, và tổ hợp của chúng. Quá trình polyme hóa alkylen oxit thường được xúc tác bởi bazơ. Quá trình polyme hóa có thể được thực hiện, ví dụ, bằng cách nạp hợp chất chất khơi mào nhóm chức hydroxyl và lượng xúc tác của xút, như kali hydroxit, natri metoxit, hoặc kali tert-butoxit, và bổ sung alkylen oxit ở tốc độ đủ để giữ monome có sẵn cho phản ứng. Hai hoặc hơn hai monome alkylen oxit khác nhau có thể được đồng polyme hóa một cách ngẫu nhiên bằng cách bổ sung đồng thời hoặc được polyme

hóa trong các khối bằng cách bổ sung liên tiếp. Các homopolyme hoặc các copolyme của etylen oxit hoặc propylen oxit được ưu tiên. Tetrahydrofuran có thể được polyme hóa bởi phản ứng mở vòng cation sử dụng các ion đôi như SbF_6^- , AsF_6^- , PF_6^- , SbCl_6^- , BF_4^- , CF_3SO_3^- , FSO_3^- , và ClO_4^- . Khởi mào bằng cách tạo ra các ion oxoni bậc ba. Phân đoạn polytetrahydrofuran có thể được tạo ra như là "polyme sống" và được dừng bởi phản ứng với nhóm hydroxyl của diol như chất bất kỳ trong số các chất nêu trên. Polytetrahydrofuran còn được biết đến như là polytetrametylen ete glycol (PTMEG).

Các polycacbonat diol béo có thể được sử dụng trong việc tạo ra chất đàn hồi polyuretan dẻo nhiệt được điều chế bằng phản ứng của diol với dialkyl cacbonat (như dietyl cacbonat), diphenyl cacbonat, hoặc dioxolanon (như cacbonat vòng có vòng năm hoặc sáu cạnh) trong sự có mặt của chất xúc tác như kim loại kiềm, chất xúc tác thiếc, hoặc hợp chất titan. Các diol hữu dụng bao gồm, nhưng không giới hạn ở, chất bất kỳ trong số các chất đã được đề cập. Các polycacbonat thơm thường được điều chế từ phản ứng của bisphenol, ví dụ, bisphenol A, với phosgen hoặc diphenyl cacbonat.

Theo các phương án thực hiện khác nhau, tốt hơn nếu diol polyme có khối lượng phân tử trung bình theo khối lượng ít nhất là khoảng 500, tốt hơn nữa nếu ít nhất là khoảng 1000, và còn tốt hơn nữa nếu ít nhất là khoảng 1800 và khối lượng phân tử trung bình theo khối lượng lên đến khoảng 10.000, nhưng các diol polyme có khối lượng phân tử trung bình theo khối lượng lên đến khoảng 5000, đặc biệt lên đến khoảng 4000, cũng có thể được ưu tiên. Diol polyme sẽ có lợi nếu có khối lượng phân tử trung bình theo khối lượng nằm trong khoảng từ khoảng 500 đến khoảng 10.000, tốt hơn nếu từ khoảng 1000 đến khoảng 5000, và tốt hơn nữa nếu từ khoảng 1500 đến khoảng 4000. Khối lượng phân tử trung bình theo khối lượng có thể được xác định bởi tiêu chuẩn ASTM D-4274.

Phản ứng của polyisoxyanat, diol polyme, và diol hoặc chất mở rộng chuỗi khác thường được thực hiện ở nhiệt độ được tăng cao trong sự có mặt của chất xúc tác. Các chất xúc tác thông thường cho phản ứng này bao gồm các chất xúc tác chất hữu cơ-thiếc như octoat chứa thiếc, dilaurat thiếc dibutyl, diaxetat thiếc dibutyl, thiếc oxit dibutyl, amin bậc ba, muối kẽm, và muối mangan. Nói chung, đối với các polyuretan đàn hồi, tỷ lệ giữa diol polyme, như polyeste diol, và thành phần mở rộng có thể được thay đổi nằm trong khoảng giới hạn tương đối rộng phụ thuộc lớn vào độ cứng mong muốn của chất

đàn hồi polyuretan cuối cùng. Ví dụ, tỷ lệ đương lượng giữa polyeste diol và thành phần mở rộng có thể nằm trong khoảng từ 1:0 đến 1:12 và, tốt hơn nữa nếu, từ 1:1 đến 1:8. Tốt hơn nữa, (các) diisoxyanat được sử dụng được chia tỷ lệ sao cho tỷ lệ tổng cộng giữa đương lượng của isoxyanat và đương lượng của các vật liệu chứa hydro hoạt hóa nằm trong khoảng từ 1:1 đến 1:1,05, và tốt hơn nữa nếu, nằm trong khoảng từ 1:1 đến 1:1,02. Các phân đoạn diol polyme thường nằm trong khoảng từ khoảng 35% đến khoảng 65% theo khối lượng của polyuretan polyme, và tốt hơn nữa từ khoảng 35% đến khoảng 50% theo khối lượng của polyuretan polyme.

Việc lựa chọn diisoxyanat, thành phần mở rộng, diol polyme, và phần trăm khối lượng các diol polyme được sử dụng cần tính đến tỷ trọng và độ ổn định mong muốn của bột tạo thành. Nói chung, lượng polyol polyme lớn hơn mà có thông số độ tan Hildenbrand gần với thông số của chất lưu siêu tới hạn sẽ cho phép khả năng hấp thụ của chất lưu siêu tới hạn cao hơn dẫn đến tạo thành bột có tỷ trọng thấp hơn. Nói chung, các diol polyme ngắn hơn tạo ra bột ít co ngót hơn sau khi chúng được tạo bột lần đầu. Việc sử dụng các diol polyme có khối lượng phân tử trung bình số cao hơn cho phép bột phồng lên ở mức độ cao hơn, nhưng khối lượng phân tử quá cao có thể dẫn tới bột ít ổn định hơn.

Các chất đàn hồi polyure đẻo nhiệt thích hợp có thể được điều chế bởi phản ứng của một hoặc nhiều polyol hoặc điamin polyme với một hoặc nhiều chất trong số polyisoxyanat đã được đề cập và một hoặc nhiều thành phần mở rộng điamin. Các ví dụ không giới hạn về các thành phần mở rộng điamin thích hợp bao gồm etylen điamin, 1,3-propylen điamin, 2-metyl-pentametylen điamin, hexametylen điamin, 2,2,4- và 2,4,4-trimetyl-1,6-hexan điamin, imino-bis(propylamin), imido-bis(propylamin), N-(3-aminopropyl)-N-metyl-1,3-propandiamin), 1,4-bis(3-aminopropoxy)butan, diethylenglycol-di(aminopropyl)ete, 1-metyl-2,6-điamin-xyclohexan, 1,4-điamin-xyclohexan, 1,3- hoặc 1,4-bis(metyl-amino)-xyclohexan, isophoron điamin, 1,2- hoặc 1,4-bis(sec-butylamino)-xyclohexan, N,N'-diisopropyl-isophoron điamin, 4,4'-điamin-đixyclohexylmetan, 3,3'-đimetyl-4,4'-điamin-đixyclohexylmetan, N,N'-đialkylamino-đixyclohexylmetan, và 3,3'-dietyl-5,5'-đimetyl-4,4'-điamin-đixyclohexylmetan. Các điamin polyme bao gồm polyoxy etylen điamin, polyoxypropylen điamin, poly(oxyetylen-oxypropylen) điamin, và poly(tetrametylen ete) điamin. Các thành phần

mở rộng nhóm chức amin và hydroxyl đã được đề cập có thể cũng được sử dụng. Nói chung, như nêu trên, các chất phản ứng ba chức bị hạn chế và có thể được sử dụng cùng với các chất phản ứng đơn chức để hạn chế liên kết ngang.

Các chất đàn hồi polyamit dẻo nhiệt thích hợp có thể thu được bằng cách:

(1) đa trùng ngưng (a) axit dicarboxylic, như axit oxalic, axit adipic, axit sebacic, axit terephthalic, axit isophthalic, axit 1,4-xyclohexandicarboxylic, hoặc chất bất kỳ trong số các axit dicarboxylic khác đã được đề cập với (b) điamin, như etylenđiamin, tetrametylenđiamin, pentametylenđiamin, hexametylenđiamin, hoặc decametylenđiamin, 1,4-xyclohexandiamin, m-xylylenđiamin, hoặc điamin bất kỳ trong các điamin khác đã được đề cập; (2) polyme hóa mở vòng lactam vòng, như ϵ -caprolactam hoặc ω -lauro lactam; (3) đa trùng ngưng axit aminocarboxylic, như axit 6-aminocaproic, axit 9-aminononanoic, axit 11-aminoundecanoic, hoặc axit 12-aminododecanoic; hoặc (4) đồng polyme hóa lactam vòng với axit dicarboxylic và điamin để điều chế khối polyamit chức axit carboxylic, tiếp theo bởi phản ứng với ete polyme diol (polyoxyalkylen glycol) như chất bất kỳ trong số các chất đã được đề cập. Quá trình polyme hóa có thể được thực hiện, ví dụ, ở nhiệt độ từ khoảng 180°C đến khoảng 300°C. Các ví dụ cụ thể về khối polyamit thích hợp bao gồm NYLON 6, NYLON 66, NYLON 610, NYLON 11, NYLON 12, NYLON được đồng polyme hóa, NYLON MXD6, và NYLON 46.

Ảnh hưởng của loại và khối lượng phân tử của các polyol polyme phân đoạn mềm được sử dụng trong quá trình sản xuất các chất đàn hồi polyure dẻo nhiệt và các chất đàn hồi polyamit là tương đồng với ảnh hưởng tương tự trong quá trình sản xuất các chất đàn hồi polyuretan dẻo nhiệt.

Các chất đàn hồi polyeste dẻo nhiệt có các khối đơn vị monome có chiều dài chuỗi thấp tạo thành các vùng kết tinh và các khối của các phân đoạn làm mềm với các đơn vị monome có chiều dài chuỗi tương đối cao hơn. Các chất đàn hồi polyeste dẻo nhiệt có sẵn trên thị trường với tên thương mại là HYTREL từ DuPont.

Các copolyme khối được xúc tác bởi metaloxen của etylen và α -olefin có từ 4 đến khoảng 8 nguyên tử cacbon được điều chế bởi quá trình xúc tác metaloxen một vị trí của etylen với đồng monome làm mềm như hexan-1 hoặc octen-1, ví dụ trong quy trình xử lý áp suất cao trong sự có mặt của hệ thống chất xúc tác bao gồm hợp chất

xyclopentadienyl-kim loại chuyển tiếp và alumoxan. Octen-1 là đồng monome được ưu tiên để sử dụng. Các vật liệu này có sẵn trên thị trường từ ExxonMobil với tên thương mại là Exact™ và từ Dow Chemical Company với tên thương mại là Engage™.

Các chất đàn hồi copolyme khối styren như poly(styren-butadien-styren), poly(styren-etylen-co-butylen-styren), và poly(styren-isopren-styren) có thể được điều chế bằng quá trình polyme hóa anion trong đó các phân đoạn polyme được tạo ra liên tiếp, đầu tiên bởi phản ứng của chất khơi mào alkyl-lithi với styren, sau đó tiếp tục polyme hóa bằng cách bổ sung alken monome, sau đó hoàn thành quá trình polyme hóa bằng cách bổ sung styren một lần nữa. Các copolyme khối S-EB-S và S-EP-S được tạo ra bằng cách hydro hóa các copolyme khối S-B-S và S-I-S, một cách tương ứng.

Các chất đàn hồi dẻo nhiệt có thể được tạo thành viên, bi, hạt, hình trụ, hình dẹt kéo dài, khối lập phương, khối cầu, hình tháp, băng, dải, dây, màng, sợi hoặc xơ bởi các phương pháp đã biết, như đùn qua khuôn được tạo hình một cách thích hợp, làm nguội, và cắt, hoặc các phương pháp tạo hình thông thường khác như đúc ép, đúc khuôn, tạo hình nhiệt, đúc phun, đúc thổi, hoặc đúc ép truyền. Vật phẩm bất kỳ được tạo ra bởi quy trình bất kỳ trong các quy trình này, hoặc tùy ý được xử lý sau đó hoặc được đưa vào hàn RF siêu âm hoặc hàn nhiệt trước khi được tạo bột trong quy trình tạo bột được bộc lộ. Theo các phương án thực hiện khác nhau, vật phẩm là phôi. Vật phẩm cũng có thể là băng, sợi, xơ, hoặc vật phẩm khác tương đối dài khi so với các kích thước khác của nó, có thể được đặt trước khi được ngâm với chất lưu siêu tới hạn, sau đó được tạo bột.

Các vật phẩm chứa chất đàn hồi dẻo nhiệt có hình dạng mong muốn được ngâm, tốt hơn nếu là đến bão hòa, với chất lưu siêu tới hạn, theo nhiều phương án thực hiện, chất lưu siêu tới hạn tốt hơn nếu là cacbon đioxit siêu tới hạn.

Các ví dụ không giới hạn về các hợp chất thích hợp có thể được sử dụng làm chất lưu siêu tới hạn bao gồm cacbon đioxit (nhiệt độ tới hạn 31,1°C, áp suất tới hạn 7,38 MPa), nitơ oxit (nhiệt độ tới hạn 36,5°C, áp suất tới hạn 7,24 MPa), etan (nhiệt độ tới hạn 32,3°C, áp suất tới hạn 4,88 MPa), etylen (nhiệt độ tới hạn 9,3°C, áp suất tới hạn 5,12 MPa), nitơ (nhiệt độ tới hạn -147°C, áp suất tới hạn 3,39 MPa), và oxy (nhiệt độ tới hạn -118,6°C, áp suất tới hạn 5,08 MPa).

Cacbon đioxit thường được sử dụng làm chất lưu siêu tới hạn trong các quy trình khác nhau. Chất lưu cacbon đioxit siêu tới hạn có thể được tạo ra tương thích hơn với

các chất đàn hồi dẻo nhiệt phân cực (đặc biệt là polyuretan, polyure dẻo nhiệt, và các chất đàn hồi polyamit) bằng cách trộn nó với chất lưu phân cực như metanol, etanol, propanol, hoặc isopropanol. Chất lưu phân cực được sử dụng nên có thông số độ hòa tan Hildebrand lớn hơn hoặc bằng $9 \text{ MPa}^{-1/2}$. Việc tăng tỷ lượng theo trọng lượng của chất lưu phân cực làm tăng lượng cacbon đioxit hấp thụ, nhưng chất lưu phân cực cũng được hấp thụ, và tại một số điểm có sự chuyển dịch từ lượng hấp thụ tối đa của cacbon đioxit siêu tới hạn tới lượng tăng của chất lưu phân cực không có chất tạo bọt được hấp thụ bởi vật phẩm chứa chất đàn hồi dẻo nhiệt. Theo các phương án thực hiện cụ thể, từ khoảng 0,1% mol đến khoảng 7% mol của chất lưu phân cực được chứa trong chất lưu siêu tới hạn, tính trên tổng lượng chất lưu, đặc biệt khi được sử dụng để ngâm chất đàn hồi polyuretan, chất đàn hồi polyurea, hoặc chất đàn hồi polyamit.

Các chất lưu siêu tới hạn có thể được sử dụng kết hợp. Trong một số trường hợp, nitơ siêu tới hạn có thể được sử dụng làm chất tạo nhân với phần trăm khối lượng nhỏ cùng với cacbon đioxit siêu tới hạn hoặc chất lưu siêu tới hạn khác hoạt động như là chất tạo bọt. Các hạt được tạo kích cỡ nano như sét nano, muội than, các kết tinh, các polyme không trộn lẫn được, và các tinh thể vô cơ như các muối có thể được bao gồm làm các chất tạo nhân.

Các vật phẩm được đặt trong bể chứa có thể chịu được áp suất cao. Bể chứa được đóng và CO₂ hoặc chất tạo bọt loại khác được đưa vào. Nhiệt độ và áp suất của bể chứa được duy trì trên nhiệt độ và áp suất tới hạn của chất tạo bọt. Khi vật phẩm được làm bão hòa với chất tạo bọt, thì bể chứa được khử áp một cách nhanh chóng (quy trình khử áp có thể kéo dài đến một phút hoặc khoảng vậy). Vật phẩm sau đó được lấy khỏi bể chứa và được gia nhiệt để tạo ra phần được tạo bọt. Khi đồng dung môi được sử dụng, nó có thể được đưa vào cùng với CO₂ hoặc được bổ sung vào bể chứa với vật phẩm trước khi bể chứa được đóng.

Vật phẩm dẻo nhiệt được ngâm tẩm trong chất lưu siêu tới hạn trong các điều kiện - nhiệt độ và áp suất - và trong một khoảng thời gian để cho phép nó hấp thụ lượng mong muốn của chất lưu siêu tới hạn.

Theo các phương án thực hiện khác nhau, vật phẩm dẻo nhiệt được ngâm tẩm trong các điều kiện mà làm cho nó trở nên bão hòa với chất lưu siêu tới hạn. Vật phẩm sau đó được lấy khỏi buồng và ngay lập tức được gia nhiệt tới nhiệt độ trong môi trường

có các đặc tính nhiệt thích hợp để sự tạo bọt xảy ra, hoặc được cho tiếp xúc với vi sóng, hoặc bức xạ hồng ngoại, trong đường ống hoặc lò để sự tạo bọt xảy ra. Trong quá trình gia nhiệt bằng vi sóng, vật liệu được cho tiếp xúc với sóng điện từ, làm cho các phân tử trong vật liệu dao động, nhờ đó tạo ra nhiệt. Hệ thống này có thể được thiết kế để làm việc theo mẻ hoặc quy trình liên tục. Trong quy trình theo mẻ, các vật phẩm được làm bão hòa với chất lưu siêu tới hạn được đặt trong lò vi sóng hoặc thiết bị được trang bị với đèn IR hoặc các đèn IR. Tốt hơn nếu các vật phẩm được quay hoặc được khuấy, khi kích cỡ của chúng là đủ nhỏ, để đảm bảo việc gia nhiệt nhanh và đồng đều. Khi việc tạo bọt hoàn thành, các vật phẩm được lấy khỏi hệ thống. Việc gia nhiệt cũng có thể được thực hiện trong quy trình liên tục. Các vật phẩm được đặt trên bề mặt phẳng như băng chuyền di chuyển chúng qua đường ống hoặc qua ống. Hệ thống này được thiết kế sao cho các bộ phận gia nhiệt (đèn IR hoặc bộ phận phát vi sóng) có thể áp dụng năng lượng để đạt được việc gia nhiệt đồng đều nhanh. Thời gian gia nhiệt được kiểm soát bởi tốc độ mà các vật phẩm di chuyển qua đường ống hoặc ống.

Nước là một môi trường thích hợp, trong đó việc tạo bọt dễ dàng xuất hiện ở nhiệt độ thích hợp do nước có nhiệt dung và tốc độ truyền nhiệt cao. Theo các phương án thực hiện được ưu tiên cụ thể, vật phẩm chứa chất đàn hồi dẻo nhiệt được ngâm hoặc được làm bão hòa với chất lưu siêu tới hạn được nhấn chìm trong nước ở nhiệt độ ít nhất là khoảng 80° cao hơn và, tốt hơn nếu là ít nhất là khoảng 100°C cao hơn T_g của chất đàn hồi (phân đoạn mềm) nhưng thấp hơn T_m của chất đàn hồi (phân đoạn rắn).

Các môi trường thích hợp khác là hơi nước hoặc không khí nóng có áp suất.

Thời gian, nhiệt độ và áp suất trong bước solvat hóa vật phẩm chứa chất đàn hồi dẻo nhiệt với chất lưu siêu tới hạn và tốc độ khử áp, nhiệt độ và môi trường trong bước tạo bọt đều ảnh hưởng tới mức độ tạo bọt đạt được. Nói chung, vật phẩm đặc hơn cần phải được giữ trong chất lưu siêu tới hạn trong thời gian dài hơn để trở nên bão hòa với chất lưu siêu tới hạn. Tấm từ chất đàn hồi polyuretan dẻo nhiệt (được tạo từ SP9213, thu được từ BASF Corporation) có chiều dày là 25 mm được cắt thành các mảnh mẫu kích cỡ 25 mm x 64 mm. Các mẫu được ngâm tẩm trong cacbon đioxit siêu tới hạn trong các điều kiện như được chỉ ra trong bảng 1. Bể chứa sau đó được khử áp và các mẫu được truyền một cách nhanh chóng tới bể nước ở nhiệt độ được chỉ ra trong bảng 1 để tạo bọt. Lượng phân trăm tăng được tính toán như sau:

(diện tích của tấm bột – diện tích f của mẫu gốc)/diện tích của mẫu gốc.

Các tấm bột được đo ba lần: vừa ra khỏi bể nước, một ngày sau đó, và một tuần sau đó. Tất cả các bột đều thể hiện mức độ co ngót nào đó trong 24 giờ đầu tiên và co ngót rất ít trong khoảng thời gian sau đó.

Ví dụ	Thời gian ngâm tấm (phút)	Áp suất chất lưu siêu tới hạn (MPa)	Nhiệt độ chất lưu siêu tới hạn (°C)	Nhiệt độ nước (°C)	Chiều dày trước đó (mm)	Chiều dài trước đó (mm)	Chiều rộng sau 1 tuần (mm)	Chiều dài sau 1 tuần (mm)	Độ giãn nở (%)
1	10	10	25	50	25	65	32	77	51
2	10	10	50	90	25	65	33	85	74
3	1440	10	50	50	25	65	26	64	2
4	1440	10	25	90	25	65	46	114	222
5	10	50	50	50	25	65	25	65	1
6	10	50	25	90	25	65	49	121	266
7	1440	50	25	50	25	65	28	71	23
8	1440	50	50	90	25	65	37	88	102

Vật phẩm được tạo bột có thể được ủ ở nhiệt độ gia tăng sau quy trình tạo bột. Dù không muốn bị ràng buộc bởi lý thuyết, nhưng việc ủ vật phẩm được cho rằng có thể cho phép phân tách pha của các chất đàn hồi được đặt dưới sức căng, ví dụ, khuôn, và ứng suất, áp suất riêng phần bên ngoài để điều hòa sự cân bằng áp suất bên trong ngay sau khi tạo bột nhanh. Việc làm nguội dưới các lực cân bằng cho phép làm tăng độ cứng để duy trì hình dạng ở nhiệt độ phòng và áp suất khí quyển.

Vật phẩm có thể được ủ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ trên nhiệt độ môi trường đến ngay dưới T_m của chất đàn hồi dẻo nhiệt (có thể xác định bởi các phương pháp nhiệt thích hợp thông thường, trong đó việc phân tích nhiệt quét vi sai (differential scanning calorimetry - DSC) có thể được đề cập) trong thời gian đủ để làm ổn định bột.

Theo các phương án thực hiện khác nhau, các vật phẩm được tạo bột được tạo ra bởi phương pháp được bộc lộ còn được đúc hoặc được tạo hình. Theo một phương pháp, các vật phẩm được tạo bột là các bi, các viên, các hạt, hoặc các dạng có kích thước tương

đôi nhỏ tương tự, trong phần sau sẽ được đề cập chung là 'viên'. Khuôn được nạp các viên được tạo bột và các viên được đúc ở nhiệt độ thích hợp thành vật phẩm được tạo hình. Vật phẩm được tạo hình có thể có các kích thước bất kỳ. Ví dụ, vật phẩm được đúc có thể được định cỡ làm phần đệm hoặc chi tiết đệm có thể có trong giày dép, ví dụ một phần của mũ giày, như chi tiết bột trong cổ hoặc lưỡi, làm đế trong, đế giữa hoặc một phần của đế giữa, hoặc đế ngoài hoặc một phần của đế ngoài; phần đệm tạo bột trong phần nẹp ống chân, tấm đệm vai, bộ phận bảo vệ ngực, mặt nạ, mũ bảo hiểm hoặc đồ đội đầu khác, bộ phận bảo vệ đầu gối, và trang thiết bị bảo vệ khác; chi tiết được đặt trong quần áo giữa các lớp vải; trong quần áo, trong đồ bảo vệ như mũ bảo hiểm, bộ phận bảo vệ ngực, và tấm đệm vai, hoặc có thể được sử dụng cho các ứng dụng đệm đã biết khác để bảo vệ hoặc tạo sự dễ chịu, đặc biệt là trong các ứng dụng mà khối lượng của phần đệm được quan tâm; hoặc trong đồ nội thất hoặc trong các ghế, ví dụ các ghế xe đạp.

Theo một phương án thực hiện, vật phẩm được tạo bột, như đế giữa cho giày dép, được tạo thành bằng cách đặt lượng mong muốn của các viên được tạo bột chứa polyuretan dẻo nhiệt trong khuôn nén trong hình dạng của vật phẩm và khuôn được đưa lên đến nhiệt độ đỉnh nằm trong khoảng từ khoảng 100°C đến khoảng 180°C trong khoảng thời gian từ khoảng 300 giây đến khoảng 1500 giây, sau đó được làm nguội đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ khoảng 5°C đến khoảng 80°C trong khoảng thời gian từ khoảng 300 giây đến khoảng 1500 giây trong khoảng 30 giây sau khi đạt được nhiệt độ đỉnh. Theo các phương án thực hiện khác nhau, các viên bột polyuretan dẻo nhiệt có thể tốt hơn nếu nói chung có hình cầu hoặc elipsoit. Trong trường hợp của các viên không có hình cầu, ví dụ các bi elipsoit, đường kính chính lớn nhất của mặt cắt là lấy vuông góc với trục chính (dài nhất) của elipsoit. Các viên bột có thể tốt hơn nếu có đường kính nằm trong khoảng từ khoảng 0,5 mm đến khoảng 1,5 cm.

Các viên elipsoit có thể có chiều dài nằm trong khoảng từ khoảng 2 mm đến khoảng 20 mm và đường kính nằm trong khoảng từ khoảng 1 mm đến khoảng 20 mm. Mỗi viên riêng biệt có thể có, ví dụ, khối lượng nằm trong khoảng từ khoảng 20 mg đến khoảng 45 mg. Các viên bột có thể có tỷ trọng nằm trong khoảng từ khoảng 0,01 g/cm³ đến khoảng 0,3 g/cm³ và vật phẩm được đúc có thể có tỷ trọng nằm trong khoảng từ khoảng 0,1 g/cm³ đến khoảng 0,45 g/cm³.

Lượng mong muốn của các viên bột polyuretan dẻo nhiệt được đặt trong khuôn nén. Các viên được tạo bột có thể được đặt trong khuôn khi cả khuôn và các viên được tạo bột này ở nhiệt độ thấp hơn khoảng 80°C. Tốt hơn nếu, nhiệt độ của cả khuôn và các bi được tạo bột là nhiệt độ xung quanh (khoảng từ 5°C đến 27°C), mặc dù như đã đề cập, nhiệt độ của khuôn và các bi được tạo bột có thể cao hơn, có thể lên đến 80°C.

Các viên bột có thể được phủ bằng chất kết dính trước khi được đặt trong khuôn. Các chất kết dính thích hợp bao gồm W-104, W-105, W-01, W-01S và SW07 từ Henkel. Các chất kết dính khác như WA-1C và WPI-116K từ Han Young Industry Company cũng có thể được sử dụng. Nói chung, các chất kết dính này có thể được phun lên trên các viên được tạo bột hoặc theo cách khác, được phủ lên trên các viên được tạo bột.

Khuôn được đưa lên đến nhiệt độ đỉnh nằm trong khoảng lên đến khoảng 110°C trong khoảng thời gian từ khoảng 300 giây đến khoảng 1500 giây. Nói chung, thời gian dài hơn có thể được sử dụng để gia nhiệt phần dày hơn để đúc phần này. Do đó, phần dày hơn có thể được đưa lên đến nhiệt độ đúc đỉnh trong khoảng thời gian dài hơn khi so sánh với thời gian mà phần mỏng hơn được đưa lên đến nhiệt độ đúc đỉnh. Theo các phương án thực hiện khác nhau, khuôn được đưa lên đến nhiệt độ đỉnh trong khoảng thời gian từ khoảng 300 giây đến khoảng 1200 giây hoặc từ khoảng 300 giây đến khoảng 900 giây. Chiều dày lớp ngoài mong muốn có thể đạt được bằng cách chọn nhiệt độ gia nhiệt tối đa nằm trong khoảng nhiệt độ này. Chiều dày lớp ngoài có thể được chọn để thay đổi việc đệm và cảm giác của đế giữa được đúc khi được sử dụng trong giày dép. Chiều dày lớp ngoài đối với bi có thể là khoảng 10 micromet. Chiều dày lớp ngoài đối với phần được đúc có thể ít nhất là khoảng 20 micromet. Theo các phương án thực hiện khác nhau, nhiệt độ đỉnh được chọn để tạo ra chiều dày lớp ngoài nằm trong khoảng từ khoảng 10 micromet đến khoảng 200 micromet.

Khuôn sau đó được làm nguội đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ khoảng 5°C đến khoảng 80°C trong khoảng thời gian từ khoảng 300 giây đến khoảng 1500 giây. Việc làm nguội thường được thực hiện bằng cách di chuyển khuôn về phía lạnh của bộ phận ép đúc nén giữa hai tấm lạnh. Nói chung, thời gian dài hơn có thể được sử dụng để làm nguội phần dày hơn.

Theo cách phương án thực hiện khác, các viên được tạo bọt được đúc với vật liệu nền là chất đàn hồi dẻo nhiệt không được tạo bọt, mà có thể chứa chất tạo bọt sao cho nó được tạo bọt trong quá trình đúc.

Vật phẩm được đúc có thể được sử dụng làm phần chèn vào trong quá trình đúc khác, như trong quá trình tạo hình nhiệt.

Phần mô tả nêu trên về các phương án thực hiện được đưa ra nhằm mục đích minh họa và mô tả. Nó không nhằm mục đích bao quát hoặc giới hạn sáng chế. Các dấu hiệu hoặc các đặc điểm riêng rẽ của phương án thực hiện cụ thể nói chung là không bị giới hạn ở phương án thực hiện cụ thể đó, mà có thể được sử dụng trong các phương án thực hiện khác và có thể được kết hợp theo các cách khác, ngay cả khi không được thể hiện hoặc được mô tả một cách cụ thể. Các biến đổi này được bao hàm trong sáng chế.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp tạo bột cho vật phẩm chứa chất đàn hồi dẻo nhiệt, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:

ngâm các vật phẩm chứa chất đàn hồi dẻo nhiệt với chất lưu siêu tới hạn, nhờ đó tạo thành các vật phẩm đã ngâm chứa chất đàn hồi dẻo nhiệt, trong đó chất đàn hồi dẻo nhiệt này được chọn từ nhóm bao gồm chất đàn hồi polyuretan dẻo nhiệt, chất đàn hồi polyure dẻo nhiệt, chất đàn hồi polyamit dẻo nhiệt, và tổ hợp của chúng;

tiếp theo bước ngâm,

(i) nhúng các vật phẩm đã ngâm trong chất lưu được gia nhiệt, trong đó trong suốt thời gian nhúng, chất lưu được gia nhiệt ở nhiệt độ cao hơn ít nhất là 80°C so với nhiệt độ chuyển tiếp thủy tinh của chất đàn hồi dẻo nhiệt nhưng thấp hơn nhiệt độ nóng chảy của chất đàn hồi dẻo nhiệt; hoặc

(ii) chiếu xạ các vật phẩm đã ngâm bằng bức xạ hồng ngoại hoặc vi sóng;

nhờ đó tạo bột cho các vật phẩm đã ngâm và tạo thành các vật phẩm được tạo bột, trong đó các vật phẩm được tạo bột này được chọn từ các viên được tạo bột, các bi được tạo bột, và các hạt được tạo bột; và

đúc các vật phẩm được tạo bột cùng với nhau để tạo thành đế giữa.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó chất đàn hồi dẻo nhiệt là chất đàn hồi polyuretan dẻo nhiệt.

3. Phương pháp theo điểm 1, trong đó các vật phẩm có ít nhất một kích thước nhỏ hơn hoặc bằng 10 mm.

4. Phương pháp theo điểm 1, trong đó các vật phẩm đã ngâm được làm bão hòa với chất lưu siêu tới hạn.

5. Phương pháp theo điểm 1, trong đó chất lưu siêu tới hạn là cacbon đioxit.

6. Phương pháp theo điểm 1, trong đó chất lưu siêu tới hạn là nitơ.

7. Phương pháp theo điểm 1, trong đó chất lưu siêu tới hạn là chất lưu phân cực có thông số độ hòa tan Hildebrand lớn hơn hoặc bằng 9 MPa^{-1/2}.

8. Phương pháp theo điểm 1, trong đó chất lưu được gia nhiệt là nước.

9. Phương pháp theo điểm 1, trong đó phương pháp này bao gồm bước chiếu xạ các vật phẩm đã ngâm bằng bức xạ hồng ngoại hoặc vi sóng.

10. Phương pháp theo điểm 1, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước ủ các vật phẩm được tạo bột ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ nóng chảy của chất đàn hồi dẻo nhiệt trước khi đúc.

11. Phương pháp theo điểm 1, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước phủ các vật phẩm được tạo bột bằng chất kết dính trước bước đúc.

12. Phương pháp theo điểm 1, trong đó các vật phẩm được tạo bột có tỷ trọng nằm trong khoảng từ khoảng 0,01 g/cm³ đến khoảng 0,3 g/cm³.

13. Phương pháp theo điểm 1, trong đó các vật phẩm được tạo bột có hình cầu hoặc elipsoit.

14. Phương pháp theo điểm 13, trong đó các vật phẩm được tạo bột có đường kính nằm trong khoảng từ khoảng 0,5 mm đến khoảng 1,5 cm.

15. Phương pháp theo điểm 13, trong đó các vật phẩm được tạo bột có hình elipsoit và có chiều dài nằm trong khoảng từ 2 mm đến 20 mm.

16. Phương pháp theo điểm 1, trong đó chất đàn hồi dẻo nhiệt được chọn từ nhóm bao gồm chất đàn hồi polyuretan dẻo nhiệt, chất đàn hồi polyure dẻo nhiệt, chất đàn hồi polyamit dẻo nhiệt, chất đàn hồi copolyme khối được xúc tác metaloxen của etylen và α -olefin có từ 4 đến khoảng 8 nguyên tử cacbon, và chất đàn hồi copolyme khối styren, và tổ hợp của chúng.

17. Phương pháp tạo bột cho vật phẩm chứa chất đàn hồi dẻo nhiệt, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:

ngâm các vật phẩm chứa chất đàn hồi dẻo nhiệt với chất lưu siêu tới hạn, nhờ đó tạo thành các vật phẩm đã ngâm chứa chất đàn hồi dẻo nhiệt;

tiếp theo bước ngâm,

(i) nhúng các vật phẩm đã ngâm trong chất lưu được gia nhiệt; hoặc

(ii) chiếu xạ các vật phẩm đã ngâm bằng bức xạ hồng ngoại hoặc vi sóng;

nhờ đó tạo bột cho các vật phẩm đã ngâm và tạo thành các vật phẩm được tạo bột;

trong đó các vật phẩm được tạo bọt này được chọn từ các viên được tạo bọt, các bi được tạo bọt, và các hạt được tạo bọt;

ủ các vật phẩm được tạo bọt ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ nóng chảy của chất đàn hồi; và

đúc các vật phẩm được tạo bọt cùng với nhau để tạo thành đế giữa.

18. Phương pháp theo điểm 17, trong đó chất đàn hồi dẻo nhiệt được chọn từ nhóm bao gồm chất đàn hồi polyuretan dẻo nhiệt, chất đàn hồi polyure dẻo nhiệt, chất đàn hồi polyamit dẻo nhiệt, chất đàn hồi copolyme khối được xúc tác metaloxen của etylen và α -olefin có từ 4 đến khoảng 8 nguyên tử cacbon, và chất đàn hồi copolyme khối styren, và tổ hợp của chúng.

19. Phương pháp theo điểm 17, trong đó chất đàn hồi dẻo nhiệt là chất đàn hồi polyuretan dẻo nhiệt.

20. Phương pháp theo điểm 17, trong đó các vật phẩm có ít nhất một kích thước nhỏ hơn hoặc bằng 10 mm.

21. Phương pháp theo điểm 17, trong đó các vật phẩm đã ngâm được làm bão hòa với chất lưu siêu tới hạn.

22. Phương pháp theo điểm 17, trong đó chất lưu siêu tới hạn là cacbon đioxit.

23. Phương pháp theo điểm 17, trong đó chất lưu siêu tới hạn là nitơ.

24. Phương pháp theo điểm 17, trong đó chất lưu siêu tới hạn là chất lưu phân cực có thông số độ hòa tan Hildebrand lớn hơn hoặc bằng $9 \text{ MPa}^{-1/2}$.

25. Phương pháp theo điểm 17, trong đó phương pháp này bao gồm bước nhúng các vật phẩm đã ngâm trong chất lưu được gia nhiệt, và trong đó chất lưu được gia nhiệt ở nhiệt độ cao hơn ít nhất là khoảng 80°C so với nhiệt độ chuyển tiếp thủy tinh của chất đàn hồi dẻo nhiệt thứ nhất nhưng thấp hơn nhiệt độ nóng chảy của chất đàn hồi dẻo nhiệt thứ nhất.

26. Phương pháp theo điểm 25, trong đó chất lưu được gia nhiệt là nước.

27. Phương pháp theo điểm 17, trong đó phương pháp này bao gồm bước chiếu xạ các vật phẩm đã ngâm bằng bức xạ hồng ngoại hoặc vi sóng.

28. Phương pháp theo điểm 17, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước phủ các

vật phẩm được tạo bọt bằng chất kết dính trước bước đúc.

29. Phương pháp theo điểm 18, trong đó các vật phẩm được tạo bọt có tỷ trọng nằm trong khoảng từ khoảng 0,01 g/cm³ đến khoảng 0,3 g/cm³.

30. Phương pháp theo điểm 18, trong đó các vật phẩm được tạo bọt có hình cầu hoặc elipsoit.

31. Phương pháp theo điểm 30, trong đó các vật phẩm được tạo bọt có đường kính nằm trong khoảng từ khoảng 0,5 mm đến khoảng 1,5 cm.

32. Phương pháp theo điểm 30, trong đó các vật phẩm được tạo bọt có hình elipsoit và có chiều dài nằm trong khoảng từ 2 mm đến 20 mm.

33. Phương pháp tạo bọt cho vật phẩm chứa chất đàn hồi dẻo nhiệt, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:

ngâm các vật phẩm chứa chất đàn hồi dẻo nhiệt thứ nhất với chất lưu siêu tới hạn, nhờ đó tạo thành các vật phẩm đã ngâm chứa chất đàn hồi dẻo nhiệt thứ nhất;

tiếp theo bước ngâm,

(i) nhúng các vật phẩm đã ngâm trong chất lưu được gia nhiệt, trong đó trong suốt thời gian nhúng, chất lưu được gia nhiệt ở nhiệt độ cao hơn ít nhất là 80°C so với nhiệt độ chuyển tiếp thủy tinh của chất đàn hồi dẻo nhiệt thứ nhất nhưng thấp hơn nhiệt độ nóng chảy của chất đàn hồi dẻo nhiệt thứ nhất; hoặc

(ii) chiếu xạ các vật phẩm đã ngâm bằng bức xạ hồng ngoại hoặc vi sóng;

nhờ đó tạo bọt cho các vật phẩm đã ngâm và tạo thành các vật phẩm được tạo bọt, trong đó các vật phẩm được tạo bọt này được chọn từ các viên được tạo bọt, các bi được tạo bọt, và các hạt được tạo bọt; và

đúc các vật phẩm được tạo bọt cùng với nhau trong nền chất đàn hồi dẻo nhiệt thứ hai không được tạo bọt để tạo thành đế giữa.

34. Phương pháp theo điểm 33, trong đó chất đàn hồi dẻo nhiệt thứ nhất được chọn từ nhóm bao gồm chất đàn hồi polyuretan dẻo nhiệt, chất đàn hồi polyure dẻo nhiệt, chất đàn hồi polyamit dẻo nhiệt, chất đàn hồi copolyme khối được xúc tác metaloxen của etylen và α -olefin có từ 4 đến khoảng 8 nguyên tử cacbon, và chất đàn hồi copolyme khối styren, và tổ hợp của chúng.

35. Phương pháp theo điểm 33, trong đó chất đàn hồi dẻo nhiệt thứ nhất là chất đàn hồi polyuretan dẻo nhiệt.
36. Phương pháp theo điểm 33, trong đó các vật phẩm có ít nhất một kích thước nhỏ hơn hoặc bằng 10 mm.
37. Phương pháp theo điểm 33, trong đó các vật phẩm đã ngâm được làm bão hòa với chất lưu siêu tới hạn.
38. Phương pháp theo điểm 33, trong đó chất lưu siêu tới hạn là cacbon đioxit.
39. Phương pháp theo điểm 33, trong đó chất lưu siêu tới hạn là nitơ.
40. Phương pháp theo điểm 33, trong đó chất lưu siêu tới hạn là chất lưu phân cực có thông số độ hòa tan Hildebrand lớn hơn hoặc bằng $9 \text{ MPa}^{-1/2}$.
41. Phương pháp theo điểm 33, trong đó chất lưu được gia nhiệt là nước.
42. Phương pháp theo điểm 33, trong đó phương pháp này bao gồm bước chiếu xạ các vật phẩm đã ngâm bằng bức xạ hồng ngoại hoặc vi sóng.
43. Phương pháp theo điểm 33, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước ủ các vật phẩm được tạo bọt ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ nóng chảy của chất đàn hồi dẻo nhiệt thứ nhất trước khi đúc.
44. Phương pháp theo điểm 33, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước phủ các vật phẩm được tạo bọt bằng chất kết dính trước bước đúc.
45. Phương pháp theo điểm 33, trong đó các vật phẩm được tạo bọt có tỷ trọng nằm trong khoảng từ khoảng $0,01 \text{ g/cm}^3$ đến khoảng $0,3 \text{ g/cm}^3$.
46. Phương pháp theo điểm 33, trong đó các vật phẩm được tạo bọt có hình cầu hoặc elipsoit.
47. Phương pháp theo điểm 46, trong đó các vật phẩm được tạo bọt có đường kính nằm trong khoảng từ khoảng 0,5 mm đến khoảng 1,5 cm.
48. Phương pháp theo điểm 46, trong đó các vật phẩm được tạo bọt có hình elipsoit và có chiều dài nằm trong khoảng từ 2 mm đến 20 mm.
49. Phương pháp tạo bọt cho vật phẩm chứa chất đàn hồi dẻo nhiệt, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:

ngâm các vật phẩm chứa chất đàn hồi dẻo nhiệt thứ nhất với chất lưu siêu tới hạn, nhờ đó tạo thành các vật phẩm đã ngâm chứa chất đàn hồi dẻo nhiệt thứ nhất;

tiếp theo bước ngâm,

(i) nhúng các vật phẩm đã ngâm trong chất lưu được gia nhiệt, trong đó trong suốt thời gian nhúng, chất lưu được gia nhiệt ở nhiệt độ cao hơn ít nhất là 80°C so với nhiệt độ chuyển tiếp thủy tinh của chất đàn hồi dẻo nhiệt thứ nhất nhưng thấp hơn nhiệt độ nóng chảy của chất đàn hồi dẻo nhiệt thứ nhất; hoặc

(ii) chiếu xạ các vật phẩm đã ngâm bằng bức xạ hồng ngoại hoặc vi sóng;

nhờ đó tạo bột cho các vật phẩm đã ngâm và tạo thành các vật phẩm được tạo bột, trong đó các vật phẩm được tạo bột này được chọn từ các viên được tạo bột, các bi được tạo bột, và các hạt được tạo bột; và

đúc các vật phẩm được tạo bột cùng với nhau trong nền chất đàn hồi dẻo nhiệt thứ hai được tạo bột để tạo thành đế giữa.

50. Phương pháp theo điểm 49, trong đó chất đàn hồi dẻo nhiệt thứ nhất được chọn từ nhóm bao gồm chất đàn hồi polyuretan dẻo nhiệt, chất đàn hồi polyure dẻo nhiệt, chất đàn hồi polyamit dẻo nhiệt, chất đàn hồi copolyme khối được xúc tác metaloxen của etylen và α -olefin có từ 4 đến khoảng 8 nguyên tử cacbon, và chất đàn hồi copolyme khối styren, và tổ hợp của chúng.

51. Phương pháp theo điểm 49, trong đó chất đàn hồi dẻo nhiệt thứ nhất là chất đàn hồi polyuretan dẻo nhiệt.

52. Phương pháp theo điểm 49, trong đó các vật phẩm có ít nhất một kích thước nhỏ hơn hoặc bằng 10 mm.

53. Phương pháp theo điểm 49, trong đó các vật phẩm đã ngâm được làm bão hòa với chất lưu siêu tới hạn.

54. Phương pháp theo điểm 49, trong đó chất lưu siêu tới hạn là cacbon đioxit.

55. Phương pháp theo điểm 49, trong đó chất lưu siêu tới hạn là nitơ.

56. Phương pháp theo điểm 49, trong đó chất lưu siêu tới hạn là chất lưu phân cực có thông số độ hòa tan Hildebrand lớn hơn hoặc bằng $9\text{ MPa}^{-1/2}$.

57. Phương pháp theo điểm 49, trong đó chất lưu được gia nhiệt là nước.

58. Phương pháp theo điểm 49, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước chiếu xạ các vật phẩm đã ngâm bằng bức xạ hồng ngoại hoặc vi sóng.
59. Phương pháp theo điểm 49, trong đó vật phẩm được tạo bọt được ủ ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ nóng chảy của chất đàn hồi dẻo nhiệt thứ nhất.
60. Phương pháp theo điểm 49, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước phủ các vật phẩm được tạo bọt bằng chất kết dính trước bước đúc.
61. Phương pháp theo điểm 49, trong đó các vật phẩm được tạo bọt có tỷ trọng nằm trong khoảng từ khoảng $0,01 \text{ g/cm}^3$ đến khoảng $0,3 \text{ g/cm}^3$.
62. Phương pháp theo điểm 49, trong đó các vật phẩm được tạo bọt có hình cầu hoặc elipsoit.
63. Phương pháp theo điểm 62, trong đó các vật phẩm được tạo bọt có đường kính nằm trong khoảng từ khoảng 0,5 mm đến khoảng 1,5 cm.
64. Phương pháp theo điểm 62, trong đó các vật phẩm được tạo bọt có hình elipsoit và có chiều dài nằm trong khoảng từ 2 mm đến 20 mm.