



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111251641 B

(45) 授权公告日 2022.06.14

(21) 申请号 202010072501.6

C08J 9/228 (2006.01)

(22) 申请日 2015.10.15

A43B 13/14 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

A43B 13/18 (2006.01)

申请公布号 CN 111251641 A

C08J 9/12 (2006.01)

(43) 申请公布日 2020.06.09

B29C 44/34 (2006.01)

(30) 优先权数据

A43B 13/12 (2006.01)

62/075,535 2014.11.05 US

B29C 44/08 (2006.01)

(62) 分案原申请数据

B29K 101/12 (2006.01)

201580064531.X 2015.10.15

B29K 75/00 (2006.01)

B29L 31/50 (2006.01)

(73) 专利权人 耐克创新有限合伙公司

(56) 对比文件

地址 美国俄勒冈州

US 6232354 B1,2001.05.15

(72) 发明人 布莱恩·N·法里斯 大卫·特纳

US 6232354 B1,2001.05.15

(74) 专利代理机构 北京安信方达知识产权代理

US 6197840 B1,2001.03.06

有限公司 11262

US 2002045040 A1,2002.04.18

专利代理师 张瑞 郑霞

CN 101107300 A,2008.01.16

CN 101107300 A,2008.01.16

(51) Int. Cl.

审查员 王倩

B29D 35/12 (2010.01)

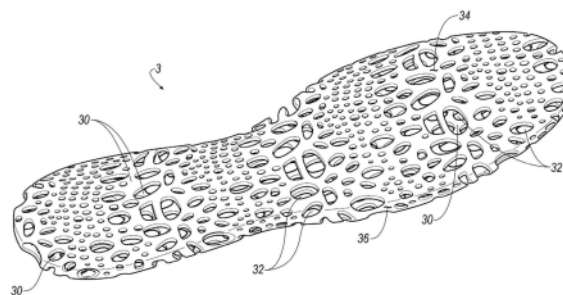
权利要求书3页 说明书14页 附图4页

(54) 发明名称

方法及柔性网格状泡沫

(57) 摘要

本申请涉及一种方法及柔性网格状泡沫。一种制备发泡制品 (1), 例如制品 (1,2) 或鞋类的发泡部件的方法, 包括形成由互连的、未发泡的热塑性聚合物构件 (30) 构成的结构, 所述热塑性聚合物构件间隔开以限定所述热塑性聚合物构件 (30) 之间的开口 (12, 22, 32)。可通过用三维打印机打印热塑性聚合物材料来制备所述结构。将所述热塑性聚合物构件 (30) 加热到第一温度以软化所述热塑性聚合物构件 (30) 并在大于大气压力的第一压力下向所述软化的热塑性聚合物构件 (30) 灌注至少一种惰性气体。所述第一压力足以致使所述至少一种惰性气体渗入所述软化的热塑性聚合物构件 (30) 中。在灌注所述惰性气体后, 所述压力减小以使所述热塑性聚合物构件 (30) 至少部分地发泡。



1. 一种制备可发泡制品的方法,包括:

a) 形成由互连的热塑性聚合物构件构成的结构,所述热塑性聚合物构件间隔开以限定它们之间的开口,所述热塑性聚合物构件包括热塑性弹性体,其中形成所述结构的所述互连的热塑性聚合物构件包括具有具有外表面和内表面的圆柱形形状的圆柱形制品,并且其中所述开口中的一些开口从所述外表面直接延伸到所述内表面;

b) 将所述热塑性聚合物构件加热到低于所述结构崩塌的温度的第一温度以软化所述热塑性聚合物构件,并在第一压力向所软化的热塑性聚合物构件灌注至少一种惰性气体,所述第一压力足以致使所述至少一种惰性气体渗入所述软化的热塑性聚合物构件中。

2. 根据权利要求1所述的方法,还包括:

c) 将所述热塑性聚合物构件冷却到第二温度;以及

d) 使所述第一压力减小到大气压力。

3. 根据权利要求2所述的方法,其中所述第二温度为环境温度。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中a)中的所述热塑性聚合物构件是发泡的。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中已灌注的热塑性聚合物构件包括:当所述热塑性聚合物构件被再次加热到使所述热塑性聚合物构件软化而不致使所述结构崩塌的温度并且暴露于小于所述第一压力的大气压力时,足以在后续步骤中产生至少部分发泡的量的吸收的惰性气体。

6. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中所述可发泡制品包括除所述热塑性聚合物构件之外的结构部分。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中所述可发泡制品包括在b)中未被软化的部分。

8. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中通过所述热塑性聚合物构件的三维打印而形成a)中的所述结构。

9. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中在b)之前,每个开口所具有的至少一个尺寸均大于至少一个相邻的未发泡的热塑性聚合物构件的至少一个尺寸。

10. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中所述互连的热塑性聚合物构件的至少一部分以重复图案布置。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中所述重复图案沿彼此垂直的两个方向重复。

12. 根据权利要求11所述的方法,其中所述重复图案沿至少一个方向依次具有至少三个重复单元。

13. 根据权利要求12所述的方法,其中所述重复单元是均匀的。

14. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中所述可发泡制品的所述外表面包括多个至少大致规则地间隔开的开口。

15. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中所述热塑性聚合物构件具有规则的几何横截面。

16. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中所述结构包括细长开口。

17. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中由a)的所述互连的热塑性聚合物构件限定的开口各具有1mm至10mm的至少一个尺寸。

18. 一种制备发泡制品的方法,包括:

a) 提供一种包括互连的、未发泡的热塑性聚合物构件的结构的制品,所述热塑性聚合

物构件间隔开以限定它们之间的开口,其中所述热塑性聚合物构件被灌注至少一种惰性气体,其中所述热塑性聚合物构件包括热塑性弹性体,其中所述互连的、未发泡的热塑性聚合物构件包括具有具有外表面和内表面的圆柱形形状的圆柱形制品,并且其中所述开口中的一些开口从所述外表面直接延伸到所述内表面,以及

b) 在第一压力将所述热塑性聚合物构件加热到低于所述结构崩塌的温度的第一温度以软化所述热塑性聚合物构件;以及

c) 使所软化的热塑性聚合物构件暴露于大气压力,所述大气压力足以致使所述热塑性聚合物构件至少部分地发泡;其中在所述第一压力暴露于所述第一温度不致使所述结构崩塌。

19. 根据权利要求18所述的方法,其中在a)中提供的所述制品包括除所述热塑性聚合物构件之外的结构部分。

20. 根据权利要求19所述的方法,其中所述结构部分还包括间隔开的热塑性聚合物构件。

21. 根据权利要求18至20中任一项所述的方法,其中通过所述热塑性聚合物构件的三维打印而形成a)中的所述结构。

22. 根据权利要求18至20中任一项所述的方法,其中在b)之前,每个开口所具有的至少一个尺寸均大于至少一个相邻的未发泡的热塑性聚合物构件的至少一个尺寸。

23. 根据权利要求18至20中任一项所述的方法,其中所述互连的热塑性聚合物构件的至少一部分以重复图案布置。

24. 根据权利要求23所述的方法,其中所述重复图案沿彼此垂直的两个方向重复。

25. 根据权利要求24所述的方法,其中所述重复图案沿至少一个方向依次具有至少三个重复单元。

26. 根据权利要求25所述的方法,其中所述重复单元是均匀的。

27. 根据权利要求18至20中任一项所述的方法,其中所述互连的、未发泡的热塑性聚合物构件的所述外表面包括多个至少大致规则地间隔开的开口。

28. 根据权利要求18至20中任一项所述的方法,其中所述热塑性聚合物构件具有规则的几何横截面。

29. 根据权利要求18至20中任一项所述的方法,其中所述结构包括细长开口。

30. 根据权利要求18至20中任一项所述的方法,其中由a)的所述互连的、未发泡的热塑性聚合物构件限定的所述开口各具有1mm至10mm的至少一个尺寸。

31. 根据权利要求18至20中任一项所述的方法,其中所述发泡制品为鞋类制品的部件。

32. 一种制备闭孔发泡制品的方法,包括:

a) 形成包括互连的、未发泡的热塑性聚合物构件的结构,所述热塑性聚合物构件间隔开以限定它们之间的开口,所述热塑性聚合物构件包括热塑性弹性体,其中形成所述结构的所述互连的、未发泡的热塑性聚合物构件包括具有具有外表面和内表面的圆柱形形状的圆柱形制品,并且其中所述开口中的一些开口从所述外表面直接延伸到所述内表面;

b) 将所述热塑性聚合物构件加热到第一温度以软化所述热塑性聚合物构件,并在第一压力向所软化的热塑性聚合物构件灌注至少一种惰性气体,所述第一压力足以致使所述至少一种惰性气体渗入所述软化的热塑性聚合物构件中而不致使所述结构崩塌;以及

c) 使压力减小到低于所述第一压力的第二压力,同时所述热塑性聚合物构件保持软化以使所述热塑性聚合物构件至少部分地发泡。

33. 根据权利要求32所述的方法,其中所述第二压力为大气压力。

34. 根据权利要求32或权利要求33所述的方法,其中所述发泡制品包括除所述热塑性聚合物构件之外的结构部分。

35. 根据权利要求32或权利要求33所述的方法,其中通过所述热塑性聚合物构件的三维打印而形成a)中的所述结构。

36. 根据权利要求32或权利要求33所述的方法,其中在b)之前,每个开口所具有的至少一个尺寸均大于至少一个相邻的未发泡热塑性聚合物构件的至少一个尺寸。

37. 根据权利要求32或权利要求33所述的方法,其中所述互连的热塑性聚合物构件的至少一部分以重复图案布置。

38. 根据权利要求37所述的方法,其中所述重复图案沿彼此垂直的两个方向重复。

39. 根据权利要求38所述的方法,其中所述重复图案沿至少一个方向依次具有至少三个重复单元。

40. 根据权利要求39所述的方法,其中所述重复单元是均匀的。

41. 根据权利要求32、33、38或40所述的方法,其中所述互连的、未发泡的热塑性聚合物构件的所述外表面包括多个至少大致规则地间隔开的开口。

42. 根据权利要求32、33、38或40所述的方法,其中所述热塑性聚合物构件具有规则的几何横截面。

43. 根据权利要求32、33、38或40所述的方法,其中所述结构包括细长开口。

44. 根据权利要求32、33、38或40所述的方法,其中由a)的所述互连的、未发泡的热塑性聚合物构件限定的开口各具有1mm至10mm的至少一个尺寸。

45. 根据权利要求32、33、38或40所述的方法,其中所述发泡制品为鞋类制品的部件。

46. 根据权利要求32、33、38或40所述的方法,其中在步骤c)期间,使所述结构发泡被约束在至少一个而不是全部方向上进行。

47. 一种通过根据权利要求1至46中任一项所述的方法来制备的闭孔发泡制品。

48. 根据权利要求47所述的闭孔发泡制品,其中所述发泡制品为选自由以下项组成的组的构件:鞋面、鞋领、鞋舌、鞋内底、鞋中底、护胫、肩垫、护胸、面具、头盔、头饰、护膝、衣物制品、缚带;家具垫;以及自行车座椅。

方法及柔性网格状泡沫

[0001] 本申请是申请日为2015年10月15日,申请号为201580064531.X,发明名称为“方法及柔性网格状泡沫”的申请的分案申请。

[0002] 本申请要求于2014年的11月5日提交的美国临时申请No.62/075,535的权益。

技术领域

[0003] 本公开涉及用于形成柔性泡沫的方法和通过这些方法制成的制品。

[0004] 介绍

[0005] 本节提供与本公开有关的背景信息,但不一定是现有技术。

[0006] 柔性泡沫用于缓冲、支撑和吸收例如座椅和家具、鞋、包装件、缚带、防护用具等中的冲击。一般来讲,泡沫材料以片材或块材制备并切割成所需预成型件形状,然后加工成最终形状。

[0007] 运动鞋的发泡中底可以由例如可以从泡沫块材或片材上切割下来的交联的聚(乙烯-醋酸乙烯共聚物)(EVA)制成。通常,可能不使用注射模制,因为通过这种方法制备的泡沫材料必须具有较高的比重以便均匀地发泡。

[0008] 本申请涉及以下方面。

[0009] 1).一种制备可发泡制品的方法,包括:

[0010] a)形成由互连的热塑性聚合物构件构成的结构,所述热塑性聚合物构件间隔开以限定它们之间的开口;

[0011] b)将所述热塑性聚合物构件加热到低于所述结构崩塌的温度的第一温度以软化所述热塑性聚合物构件,并在第一压力下向所述软化的热塑性聚合物构件灌注至少一种惰性气体,所述第一压力足以致使所述至少一种惰性气体渗入所述软化的热塑性聚合物构件中。

[0012] 2).根据1)所述的方法,还包括:

[0013] c)将所述热塑性聚合物构件冷却到第二温度;以及

[0014] d)使所述压力减小到大气压力。

[0015] 3).根据1)所述的方法,其中a)中的所述热塑性聚合物构件是发泡的。

[0016] 4).根据1)至3)中任一项所述的方法,其中所述第二温度为环境温度。

[0017] 5).根据1)至4)中任一项所述的方法,其中所述热塑性聚合物构件包括弹性体。

[0018] 6).根据1)至5)中任一项所述的方法,其中已灌注的热塑性聚合物构件包括:当所述聚合物被再次加热到使所述聚合物软化而不致使所述结构崩塌的温度并且暴露于小于所述第一压力的大气压力时,足以在后续步骤中产生至少部分发泡的量的吸收的惰性气体。

[0019] 7).根据1)至6)中任一项所述的方法,其中所述可发泡制品包括除所述热塑性聚合物构件之外的结构部分。

[0020] 8).根据7)所述的方法,其中所述制品包括在b)中未被软化的部分。

[0021] 9).根据1)至8)中任一项所述的方法,其中通过所述热塑性聚合物构件的三维打

印而形成a)中的所述结构。

[0022] 10).根据1)至9)中任一项所述的方法,其中在b)之前,每个开口所具有的至少一个尺寸均大于至少一个相邻的未发泡的热塑性聚合物构件的至少一个尺寸。

[0023] 11).根据1)至10)中任一项所述的方法,其中所述互连的热塑性聚合物构件的至少一部分以重复图案布置。

[0024] 12).根据11)所述的方法,其中所述图案沿彼此垂直的两个方向重复。

[0025] 13).根据11)或12)所述的方法,其中所述图案沿至少一个方向依次具有至少三个重复单元。

[0026] 14).根据11)所述的方法,其中所述重复单元是均匀的。

[0027] 15).根据1)至14)中任一项所述的方法,其中所述可发泡制品的外表面包括多个至少大致规则地间隔开的开口。

[0028] 16).根据1)至15)中任一项所述的方法,其中所述热塑性聚合物构件具有规则的几何横截面。

[0029] 17).根据1)至16)中任一项所述的方法,其中所述结构包括细长开口。

[0030] 18).根据1)至17)中任一项所述的方法,其中由a)的所述互连的、未发泡的热塑性聚合物构件限定的开口各具有约1mm至约10mm的至少一个尺寸。

[0031] 19).一种制备发泡制品的方法,包括:

[0032] a)提供一种包括互连的、未发泡的热塑性聚合物构件的制品,所述热塑性聚合物构件间隔开以限定它们之间的开口,其中所述热塑性聚合物构件被灌注至少一种惰性气体,以及

[0033] b)将所述热塑性聚合物构件加热到低于所述结构崩塌的温度的第一温度以软化所述热塑性聚合物构件;以及

[0034] c)使所软化的热塑性聚合物构件暴露于大气压力,所述大气压力足以致使所述热塑性聚合物构件至少部分地发泡;其中在所述第一压力下暴露于所述第一温度不致使所述结构崩塌。

[0035] 20).根据19)所述的方法,其中所述热塑性聚合物构件包括弹性体热塑性聚合物。

[0036] 21).根据19)或20)所述的方法,其中所述制品包括除所述热塑性聚合物构件之外的结构部分。

[0037] 22).根据21)所述的方法,其中所述结构部分还包括间隔开的热塑性聚合物构件。

[0038] 23).根据19)至22)中任一项所述的方法,其中通过所述热塑性聚合物构件的三维打印而形成a)中的所述结构。

[0039] 24).根据19)至23)中任一项所述的方法,其中在b)之前,每个开口所具有的至少一个尺寸均大于至少一个相邻的未发泡的热塑性聚合物构件的至少一个尺寸。

[0040] 25).根据19)至24)中任一项所述的方法,其中所述互连的热塑性聚合物构件的至少一部分以重复图案布置。

[0041] 26).根据25)所述的方法,其中所述图案沿彼此垂直的两个方向重复。

[0042] 27).根据25)或26)所述的方法,其中所述图案沿至少一个方向依次具有至少三个重复单元。

[0043] 28).根据25)所述的方法,其中所述重复单元是均匀的。

[0044] 29).根据19)至28)中任一项所述的方法,其中所述可发泡制品的外表面包括多个至少大致规则地间隔开的开口。

[0045] 30).根据19)至29)中任一项所述的方法,其中所述热塑性聚合物构件具有规则的几何横截面。

[0046] 31).根据19)至30)中任一项所述的方法,其中所述结构包括细长开口。

[0047] 32).根据19)至31)中任一项所述的方法,其中由a)的所述互连的、未发泡的热塑性聚合物构件限定的所述开口各具有约1mm至约10mm的至少一个尺寸。

[0048] 33).根据19)至32)中任一项所述的方法,其中所述发泡制品为鞋类制品的部件。

[0049] 34).一种制备闭孔发泡制品的方法,包括:

[0050] a)形成包括互连的、未发泡的热塑性聚合物构件的结构,所述热塑性聚合物构件间隔开以限定它们之间的开口;

[0051] b)将所述热塑性聚合物构件加热到第一温度以软化所述热塑性聚合物构件,并在第一压力下向所软化的热塑性聚合物构件灌注至少一种惰性气体,所述第一压力足以致使所述至少一种惰性气体渗入所述软化的热塑性聚合物构件中而不致使所述结构崩塌;

[0052] c)使压力减小到低于所述第一压力的第二压力,同时所述热塑性聚合物构件保持软化以使所述热塑性聚合物构件至少部分地发泡。

[0053] 35).根据34)所述的方法,还包括:

[0054] d)将至少部分地发泡的热塑性聚合物构件加热到低于所述结构崩塌的温度的第二温度以软化所述热塑性聚合物构件,并在第三压力下向所述软化的热塑性聚合物构件灌注至少一种第二惰性气体,所述第三压力足以致使所述至少一种第二惰性气体渗入所述软化的热塑性聚合物构件中;以及

[0055] e)使所述压力减小到低于所述第三压力的第四压力,同时使所述热塑性聚合物构件在低于所述结构崩塌的温度的温度下软化以使所述热塑性聚合物构件进一步发泡。

[0056] 36).根据34)或35)所述的方法,其中所述第二压力为大气压力。

[0057] 37).一种制备闭孔发泡制品的方法,包括:

[0058] a)形成包括互连的、未发泡的热塑性聚合物构件的结构,所述热塑性聚合物构件间隔开以限定它们之间的开口;

[0059] b)在第一位置上,将所述热塑性聚合物构件加热到低于所述结构崩塌的温度的第一温度以软化所述热塑性聚合物构件,并在第一压力下向所软化的热塑性聚合物构件灌注至少一种惰性气体,所述第一压力足以致使所述至少一种惰性气体渗入所述软化的热塑性聚合物构件中;

[0060] c)将所述热塑性聚合物构件冷却到低于所述第一温度的第二温度;

[0061] d)使压力减小到大气压力;

[0062] e)将所述结构转移到第二位置;以及

[0063] f)将所述热塑性聚合物构件加热到低于所述结构崩塌的温度的第三温度以软化所述热塑性聚合物构件并且压力低于所述第一压力,以使所述热塑性聚合物构件至少部分地发泡。

[0064] 38).根据37)所述的方法,还包括:

[0065] g)将至少部分地发泡的热塑性聚合物构件加热到低于所述结构崩塌的温度的第

四温度以软化所述热塑性聚合物构件,并在第二压力下向所述软化的热塑性聚合物构件灌注至少一种惰性气体,所述第二压力足以致使所述至少一种惰性气体渗入所述软化的热塑性聚合物构件中;以及

[0066] e)使所述压力减小到低于所述第二压力的第三压力,同时所述热塑性聚合物构件软化或保持软化以使所述热塑性聚合物构件进一步发泡。

[0067] 39).根据37)或38)所述的方法,其中所述第二位置为模具或所述第二位置远离所述第一位置。

[0068] 40).根据34)至39)中任一项所述的方法,其中所述热塑性聚合物构件包括弹性体热塑性聚合物。

[0069] 41).根据34)至40)中任一项所述的方法,其中所述制品包括除所述热塑性聚合物构件之外的结构部分。

[0070] 42).根据34)至41)中任一项所述的方法,其中通过所述热塑性聚合物构件的三维打印而形成a)中的所述结构。

[0071] 43).根据34)至42)中任一项所述的方法,其中在b)之前,每个开口所具有的至少一个尺寸均大于至少一个相邻的未发泡热塑性聚合物构件的至少一个尺寸。

[0072] 44).根据34)至43)中任一项所述的方法,其中所述互连的热塑性聚合物构件的至少一部分以重复图案布置。

[0073] 45).根据44)所述的方法,其中所述图案沿彼此垂直的两个方向重复。

[0074] 46).根据44)或45)所述的方法,其中所述图案沿至少一个方向依次具有至少三个重复单元。

[0075] 47).根据44)所述的方法,其中所述重复单元是均匀的。

[0076] 48).根据34)至47)中任一项所述的方法,其中所述可发泡制品的外表面包括多个至少大致规则地间隔开的开口。

[0077] 49).根据34)至48)中任一项所述的方法,其中所述热塑性聚合物构件具有规则的几何横截面。

[0078] 50).根据34)至49)中任一项所述的方法,其中所述结构包括细长开口。

[0079] 51).根据34)至50)中任一项所述的方法,其中由a)的所述互连的、未发泡的热塑性聚合物构件限定的开口各具有约1mm至约10mm的至少一个尺寸。

[0080] 52).根据34)至51)中任一项所述的方法,其中所述发泡制品为鞋类制品的部件。

[0081] 53).根据34)至52)中任一项所述的方法,其中在所述步骤c)期间,使所述结构发泡被约束在至少一个而不是全部方向上进行。

[0082] 54).一种通过根据1)至53)中任一项所述的方法来制备的闭孔发泡制品。

[0083] 55).根据54)所述的闭孔发泡制品,其中所述制品为选自由以下项组成的组的构件:鞋面、鞋领、鞋舌、鞋内底、鞋中底、护胫、肩垫、护胸、面具、头盔、头饰、护膝、衣物制品、缚带;家具垫;以及自行车座椅。

[0084] 56).一种制备发泡鞋类部件的方法,包括:

[0085] a)形成由互连的、未发泡的热塑性聚合物构件构成的结构,所述热塑性聚合物构件间隔开以限定它们之间的开口,其中所述结构具有第一主面和与所述第一主面以所述结构的厚度分开的相对的第二主面,进一步地其中所述结构具有在所述第一主面上的并且至

少大致垂直于所述第一主面延伸的开口；

[0086] b) 将所述热塑性聚合物构件加热到低于所述结构崩塌的温度的第一温度以软化所述热塑性聚合物构件,并在第一压力下向所软化的热塑性聚合物构件灌注至少一种惰性气体,所述第一压力足以致使所述至少一种惰性气体渗入所述软化的热塑性聚合物构件中;

[0087] c) 使压力减小到低于所述第一压力的第二压力,同时所述热塑性聚合物构件软化以使所述热塑性聚合物构件发泡,其中所述第二主面的至少一部分邻接实心表面,防止或减缓所述结构沿朝向所述实心表面的方向的膨胀或进一步膨胀。

附图说明

[0088] 本文所述的附图仅仅出于说明所选择实施方案的目的,而并不意图限制本公开的范围。

[0089] 图1A和图1B分别为示例性柔性发泡网格的侧面透视图和顶部透视图;

[0090] 图2为另选的示例性柔性发泡网格的透视图;

[0091] 图3为鞋类制品的柔性发泡网格中底的实施方案的透视图;以及

[0092] 图4为鞋类制品的柔性发泡网格中底的另选实施方案的透视图。

具体实施方式

[0093] 一种制备可发泡制品例如鞋类制品的可发泡部件的方法包括形成由互连的热塑性聚合物构件构成的结构,这些热塑性聚合物构件间隔开以限定热塑性聚合物构件之间的开口。每个开口所具有的至少一个尺寸均可大于至少一个相邻的未发泡热塑性聚合物构件的至少一个尺寸。这些开口的全部或一些可以是互连的。这些开口的全部或一些可以由热塑性构件封闭。互连的热塑性聚合物构件的至少一部分可以重复图案布置,例如沿两个垂直方向重复的图案,例如具有均匀的重复单元的规则三维网格图案。可通过在由互连的热塑性聚合物构件构成的一体化制品中利用三维打印机打印热塑性聚合物材料来制备该结构。热塑性聚合物材料可以是热塑性弹性体组合物。热塑性聚合物构件可以具有横截面形状,该横截面形状为大体圆形、椭圆形、正方形、矩形或其他多边形形状,或者是不规则形状的。“大致”在这里用于表示可以具有缺陷和不规则部分诸如突起、凹口等的整体形状。将热塑性聚合物构件加热到低于该结构崩塌的温度的第一温度以软化热塑性聚合物构件,然后在第一压力下向软化的热塑性聚合物构件灌注至少一种惰性气体。第一压力可以大于大气压力。热塑性聚合物构件被加热到的温度足以软化热塑性聚合物构件,但不会致使由互连的热塑性聚合物构件构成的结构崩塌,这些热塑性聚合物构件间隔开以限定热塑性聚合物构件之间的开口。惰性气体可以是稀有气体、氮、二氧化碳或它们的任何组合。第一压力足以致使至少一种惰性气体渗入软化的热塑性聚合物构件中,从而形成灌注了气体的软化的热塑性聚合物构件。灌注到软化的热塑性聚合物构件中的至少一种惰性气体的量足以在后续步骤中使软化的热塑性聚合物至少部分地发泡,在该后续步骤中,灌注了气体的软化的热塑性聚合物在较低压力下暴露于大气。在灌注了惰性气体后,热塑性聚合物构件可以任性地冷却到第二温度,并且压力减小到大气压力(即,不会使热塑性聚合物构件发泡)。可发泡制品可以包括除热塑性聚合物构件之外的部分,这些部分可以是内部部分也可以是外部

部分。内部部分可以是例如具有规则几何形状或不规则几何形状的内部实心部分。外部部分可以形成可发泡制品的侧面或周边的至少一部分,该至少一部分可以具有均匀的或不均匀的厚度,并且可以包括进入制品中的延伸部。除热塑性聚合物构件之外的部分可以由第二热塑性材料形成。第二热塑性材料可以具有高于热塑性聚合物构件的维卡软化温度的维卡软化温度。除热塑性聚合物构件之外的部分可以通过注射模制来形成。另选地,除热塑性聚合物构件之外的部分可以使用真空和/或热成形技术来形成。该制品可以包括:第一种类的互连的热塑性聚合物构件,这些热塑性聚合物构件被软化并且灌注至少一种惰性气体;以及第二种类的互连的热塑性聚合物构件,这些热塑性聚合物构件在第一种类的互连的热塑性聚合物构件的加热和灌注步骤期间未软化和/或未灌注。

[0094] 可以将可发泡制品例如鞋类制品的可发泡部件再次加热到热塑性聚合物构件软化的温度以使热塑性聚合物构件至少部分地发泡。可以将可发泡制品加热到热塑性聚合物构件在压力下(例如,在大于大气压力的压力下)软化并且在压力减小的情况下(例如,减小到大气压力)发泡的温度。

[0095] 一种制备发泡制品例如鞋类制品的发泡部件的方法包括加热互连的未发泡热塑性聚合物构件,向这些热塑性聚合物构件灌注至少一种惰性气体以软化热塑性聚合物构件。热塑性聚合物材料可以是热塑性弹性体组合物。热塑性聚合物构件可以灌注低于或多至饱和点的惰性气体。换言之,热塑性聚合物构件可以在低于饱和点或等于饱和点的浓度下灌注惰性气体。将互连的未发泡热塑性聚合物构件加热到低于该结构崩塌的温度的第一温度以软化热塑性聚合物构件并且允许热塑性聚合物构件至少部分地发泡。未发泡热塑性聚合物构件间隔开以限定未发泡热塑性聚合物构件之间的开口。每个开口所具有的至少一个尺寸均可大于至少一个相邻的未发泡热塑性聚合物构件的至少一个尺寸。这些开口的全部或一些可以是互连的。这些开口的全部或一些可以由热塑性构件封闭。在热塑性聚合物构件至少部分地发泡后,在热塑性聚合物构件的一部分或全部之间可以留有开口。互连的热塑性聚合物构件的至少一部分可以重复图案布置,例如沿两个垂直方向重复的图案,例如具有均匀的重复单元的规则三维网格图案。热塑性聚合物构件可以具有横截面形状,该横截面形状为圆形、椭圆形、正方形、矩形或其他多边形形状,或者是不规则形状的。惰性气体可以是稀有气体、氮、二氧化碳或它们的任何组合。可以将热塑性聚合物构件在第一压力下加热到第一温度,然后可以使该压力减小到小于第一压力的第二压力,以允许热塑性聚合物构件至少部分地发泡。第一压力可以大于大气压力。

[0096] 一种制备闭孔发泡制品例如鞋类制品的发泡部件的方法包括形成由互连的未发泡热塑性聚合物构件构成的结构,这些热塑性聚合物构件间隔开以限定热塑性聚合物构件之间的开口。每个开口所具有的至少一个尺寸均可大于至少一个相邻的未发泡热塑性聚合物构件的至少一个尺寸。这些开口的全部或一些可以是互连的。这些开口的全部或一些可以由热塑性构件封闭。互连的热塑性聚合物构件的至少一部分可以重复图案布置,例如沿两个垂直方向重复的图案,例如具有均匀的重复单元的规则三维网格图案。可通过在由互连的热塑性聚合物构件构成的一体化制品中利用三维打印机打印热塑性聚合物材料来制备该结构。热塑性聚合物材料可以是热塑性弹性体组合物。热塑性聚合物构件可以具有横截面形状,该横截面形状为圆形、椭圆形、正方形、矩形或其他多边形形状,或者是不规则形状的。在第一位置,将热塑性聚合物构件加热到低于该结构崩塌的温度的第一温度以软化

热塑性聚合物构件,并且在第一压力下向软化的热塑性聚合物构件灌注至少一种惰性气体。惰性气体可以是稀有气体、氮、二氧化碳或它们的任何组合。灌注到热塑性聚合物构件中的惰性气体的量可以低于或多达饱和点。该第一压力足以致使至少一种惰性气体渗入软化的热塑性聚合物构件中。第一压力可以大于大气压力。在灌注了惰性气体后,热塑性聚合物构件冷却到第二温度,并且压力减小到例如大气压力。将冷却的结构转移到第二位置;并且将热塑性聚合物构件加热到低于该结构崩塌的温度的第三温度以软化热塑性聚合物构件并且使热塑性聚合物构件至少部分地发泡。在该步骤期间,该压力为灌注的惰性气体分流到软化的热塑性构件外部的压力,致使软化的热塑性塑料发泡。第二位置可以是模具。第二位置可以是远程的,诸如与其中制品灌注了至少一种惰性气体的建筑不同的建筑中的位置。第三温度可以与第一温度相同或不同。可以将热塑性聚合物构件在大于大气压力的第二压力下加热到第三温度,然后可以使该压力减小到小于第二压力的第三压力,以允许热塑性聚合物构件至少部分地发泡。

[0097] 一种制备闭孔发泡制品例如鞋类制品的发泡部件的方法包括形成包含互连的未发泡热塑性聚合物构件的结构,这些热塑性聚合物构件间隔开以限定热塑性聚合物构件之间的开口。每个开口所具有的至少一个尺寸均可大于至少一个相邻的未发泡热塑性聚合物构件的至少一个尺寸。这些开口的全部或一些可以是互连的。这些开口的全部或一些可以由热塑性构件封闭。互连的热塑性聚合物构件的至少一部分可以重复图案布置,例如沿两个垂直方向重复的图案,例如具有均匀的重复单元的规则三维网格图案。可以通过利用三维打印机打印热塑性聚合物材料来制备该结构作为由互连的热塑性聚合物构件构成的制品。热塑性聚合物材料可以是热塑性弹性体组合物。热塑性聚合物构件可以具有横截面形状,该横截面形状为圆形、椭圆形、正方形、矩形或其他多边形形状,或者是不规则形状的。可发泡制品可以包括除热塑性聚合物构件之外的部分,这些部分可以是内部部分也可以是外部部分。内部部分可以是例如具有规则几何形状或不规则几何形状的内部实心部分。外部部分可以形成制品的侧面或周边的至少一部分,该至少一部分可以具有均匀的或不均匀的厚度,并且可以包括进入制品中的延伸部。该制品可以包括:第一种类的互连的热塑性聚合物构件,这些热塑性聚合物构件被软化并且灌注至少一种惰性气体;以及第二种类的互连的热塑性聚合物构件,这些热塑性聚合物构件在第一种类的互连的热塑性聚合物构件被软化并灌注的条件下未软化和/或未灌注至少一种惰性气体。这些特征可以通过在通过三维打印打印制品的过程中使用超过一种材料而包含在该制品中。将热塑性聚合物构件加热到低于该结构崩塌的温度的第一温度以软化热塑性聚合物构件,并且在大于大气压力的第一压力下向软化的热塑性聚合物构件灌注至少一种惰性气体。惰性气体可以是稀有气体、氮、二氧化碳或它们的任何组合。灌注到热塑性聚合物构件中的惰性气体的量可以低于或多达饱和点。该第一压力足以致使至少一种惰性气体渗入软化的热塑性聚合物构件中。使该压力减小到低于第一压力的第二压力,同时使第一聚合物树脂处于或保持等于或低于该结构崩塌并且热塑性聚合物构件软化的温度,以使热塑性聚合物构件至少部分地发泡。

[0098] 具有至少部分地发泡的热塑性聚合物构件的制品可以通过以下操作而进行第二发泡步骤:将至少部分发泡的热塑性聚合物构件加热到等于或低于该结构崩塌的温度的第二温度以软化热塑性聚合物构件;以及在第三压力下向软化的热塑性聚合物构件灌注至少一种惰性气体,该第三压力足以致使至少一种惰性气体渗入软化的热塑性聚合物构件中;

随后使该压力减小到低于第二压力的第四压力,同时第一聚合物树脂处于或保持等于或低于该结构崩塌的温度以使热塑性聚合物构件进一步发泡。第三压力可以大于大气压力。第二温度可以与第一温度相同或不同。第二发泡步骤中所使用的至少一种惰性气体可以与原始发泡步骤中所使用的惰性气体相同或不同。同样,惰性气体的合适示例是稀有气体、氮、二氧化碳或它们的任何组合。灌注到热塑性聚合物构件中的惰性气体的量可以低于或多达饱和点。第三压力足以致使至少一种惰性气体渗入软化的热塑性聚合物构件中,并且可以与第一压力相同或不同。使该压力减小到低于第一压力的第四压力,同时使第一聚合物树脂处于或保持等于或低于该结构崩塌的温度,以使热塑性聚合物构件进一步发泡。第四压力可以与第二压力相同或不同。第二发泡步骤可以产生具有较低密度的发泡制品。第二发泡步骤还可以用于例如当在模具中或利用部分模具执行第二发泡步骤时,使发泡制品进一步成形。

[0099] 本发明所公开的方法允许制备具有期望形状的发泡制品,而无需从块材或工艺装备上切割下该形状以便对成型泡沫进行注射模制。本发明所公开的方法还允许制备具有期望形状的发泡制品,而无需使用要求移除呈发泡或预发泡形式的材料的过程,以便形成由互连的发泡构件构成的结构,这些互连的发泡构件间隔开以限定它们之间的开口。将热塑性聚合物构件以它们的期望构型而三维打印消除了形成工艺装备的需要并且通过将泡沫片材或块材切割和修整到期望形状而避免了浪费。热塑性聚合物构件的三维打印形成具有热塑性聚合物构件的形状,这些热塑性聚合物构件在三个维度上间隔开,这可能无法注射模制或无法轻易地从泡沫片材上切割下来。本发明所公开的方法的热塑性聚合物构件可被选择成具有便于吸收惰性气体并提供期望缓冲、支撑和抗冲击性的尺寸。发泡制品的进一步成形可以通过相对简单的模具或部分模具执行。

[0100] 在将该结构加热到这些温度以软化聚合物构件从而向它们灌注至少一种惰性气体或致使灌注了的聚合物构件发泡时,该结构不应该崩塌。如果该结构的开口的总组合体积由于其聚合物构件的热变形而减少超过50%,则将该结构视为已崩塌。所希望的是,该结构的开口的总组合体积减少不超过20%或不超过10%或不超过5%或不超过1%或者不减少任何显著的量(大体为0%)。

[0101] 在这些方法的任一种方法中,在热塑性聚合物构件至少部分地发泡后,在热塑性聚合物构件的一部分或全部之间可以留有开口。发泡制品可以包括除热塑性聚合物构件之外的部分,这些部分可以是内部部分也可以是外部部分。内部部分可以是例如具有规则几何形状或不规则几何形状的内部实心部分。外部部分可以形成可发泡制品的侧面或周边的至少一部分,该至少一部分可以具有均匀的或不均匀的厚度,并且可以包括进入制品中的延伸部。该制品可以包括:第一种类的互连的热塑性聚合物构件,这些热塑性聚合物构件被软化并且灌注至少一种惰性气体;以及第二种类的互连的热塑性聚合物构件,这些热塑性聚合物构件未灌注至少一种惰性气体。发泡制品可以是鞋类制品的中底或中底预成型件。发泡制品可以作为缓冲件结合到其他制品中。作为非限制性示例,发泡制品可以是:鞋子中的发泡元件,诸如鞋面的一部分,诸如鞋领中的发泡元件,中底或中底的一部分,或者外底或外底的一部分;护胫、肩垫、护胸、面具、头盔或其他头饰、护膝和其他防护装置中的泡沫垫料;放置在衣服制品中在纺织层之间的元素;或可以用于其他关于保护或舒适度的已知垫料应用,诸如枕头、靠垫或者制品或家具。在各种实施方案中,模制品为鞋类制品的中

底。中底在鞋子中提供缓冲。中底应当是耐用的,但也优选为鞋子增加尽可能小的重量,同时仍实现期望程度的缓冲。在制备鞋类制品的过程中,也应当能够将中底粘结到外底、鞋面或任何其他部件(例如,弓形垫、气囊或装饰性部件)。

[0102] 本说明书中所使用的“一个/一种(a/an)”、“该/所述(the)”、“至少一个/至少一种(at least one)”和“一个或多个/一种或多种(one or more)”可互换地表明存在至少一个这些项;可以存在多个这样的项,除非上下文中另外明确说明。说明书包括权利要求书中的参数(例如,数量或条件)的所有数值在所有情况下都应该理解成由术语“大约”所修饰,而不管“大约”实际上有没有出现在该数值之前。“大约”表明,所陈述的数值允许有些微小的不精确度(数值上接近于精确值;近似地或合理地接近于该值)。如果“大约”所提供的精确度在本技术领域无法以这一普通意义理解,则本文所使用的“大约”至少表示测量和使用此类参数的普通方法可能导致变化。此外,范围公开应被理解为具体公开了该范围内的全部值以及进一步划分范围。术语“包括/包括(comprising/including)”和“具有”包括端值在内,因此指定所陈述的特征、步骤、操作、元素或部件的存在,但不排除一个或多个其他特征、步骤、操作、元素或部件的存在或增加。可以在可能时改变步骤、过程和操作的顺序,并且可以采用额外的或另选的步骤。如本说明书中所用,术语“或”包括相关列举项中的一个和它们的全部组合。

[0103] 图1A和图1B示出了可通过本发明所公开的方法制备的发泡制品1的第一示例。发泡制品具有带外表面4和内表面6的大致圆柱形形状。发泡制品1由具有变化的尺寸的互连的热塑性聚合物构件10形成,这些热塑性聚合物构件限定了它们之间的多个开口12。顶部透视图1B表明,一些开口12可以从外表面4直接延伸到内表面6,而该制品内的互连的热塑性聚合物构件10经过或阻塞了其他开口。在制品1中,互连的热塑性聚合物构件10的形状和图案在所有三个维度上都是不规则的,尽管它们一起形成具有大致均匀厚度的一般圆柱形制品。

[0104] 图2是由互连的发泡热塑性聚合物构件制成的另一制品的示例。在制品2中,互连的发泡热塑性聚合物构件20以具有五边形开口22的五边形形状布置。互连的发泡热塑性聚合物构件20从最外侧五边形开始变得更薄且更短以形成越来越小的五边形。开口22并不是从制品2的一侧到相对侧排成一行,而是穿过制品2的路径是曲折的。

[0105] 图3是由互连的热塑性聚合物构件30构成的结构制成的鞋类制品的发泡中底3的一个示例,这些热塑性聚合物构件间隔开以限定热塑性聚合物构件30之间的开口32。热塑性聚合物构件30和32与图1A和图1B所示大致类似地布置,如可通过将图1A和图1B的结构以平面形状而不是以圆柱形形状三维打印来获得的那样。在发泡中底3中,在侧表面36以及顶表面34中都有开口32。开口32可以是大致垂直的、大致平行的、或在相对于顶表面34的另一个随机方向上。如图所示,开口32可以被位于热塑性聚合物构件30的顶层下方的热塑性聚合物构件30随机地中断,从而形成顶表面34。

[0106] 图4是由互连的热塑性聚合物构件构成的结构制成的鞋类制品的发泡中底4的第二示例,这些热塑性聚合物构件间隔开以限定热塑性聚合物构件之间的开口。发泡中底4由鞋跟部区段41、鞋中部区段42和鞋前部区段43形成。鞋跟部区段41和鞋前部区段43由如图1A、1B所示的制品1形成。在鞋跟部区段4中,制品1以单一并列型层布置,而在鞋前部区段43中,制品1以并列型行45端对端布置。尽管示为制品1的组合,但鞋跟部区段41和鞋前部区段

43可以通过三维打印被制成整体式结构。类似地,由互连的热塑性聚合物构件构成的结构的三维打印可以用于形成中底结构的一个或多个部分如鞋跟部区段、鞋前部区段、鞋中部区段等。鞋中部区段42包括互连的发泡热塑性聚合物构件44,这些热塑性聚合物构件间隔开以限定六边形开口。互连的泡沫状热塑性聚合物构件44以平行于中底4的主面的偏移层来打印,其中热塑性聚合物构件44在这些层之间相连。鞋跟部区段41、鞋中部区段42和鞋前部区段43可通过三维打印而制备为区段41、42和43的三个结构的整体式制品。

[0107] 可以通过对热塑性聚合物组合物进行三维打印而形成由互连的热塑性聚合物构件构成的结构,这些热塑性聚合物构件间隔开以限定它们之间的开口。热塑性聚合物组合物,其可包括热塑性弹性体并且适用于利用至少一种惰性气体发泡,可以被挤出成具有适当横截面的长度(“长丝”),以便通过三维制作机进行处理。三维制作机在也称为三维打印的过程中使热塑性聚合物组合物的熔化物以预先确定的图案沉积到表面上。该过程在多个出版物中例如在美国专利申请公开号NO.2012/0241993中进行了详细描述,所述美国专利以引用方式并入本文。三维制作或打印装置可例如以商品名REPLICATOR从MakerBot公司商购获得。

[0108] 热塑性聚合物组合物可以包括任何热塑性聚合物,包括适于待制备发泡制品的预期用途的热塑性弹性体。合适的热塑性聚合物和弹性体的非限制性示例包括热塑性聚氨酯弹性体、热塑性聚脲弹性体、热塑性聚酰胺弹性体(PEBA或聚醚嵌段聚酰胺)、热塑性聚酯弹性体、具有4至约8个碳原子的乙烯和 α -烯烃的茂金属催化的嵌段共聚物以及苯乙烯嵌段共聚物弹性体如聚(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯)、聚(苯乙烯-乙炔-丁烯-苯乙烯共聚物)和聚(苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯)。

[0109] 热塑性聚氨酯弹性体可以选自热塑性聚酯聚氨酯、聚醚聚氨酯和聚碳酸酯聚氨酯,包括但不限于使用聚醚和聚脂包括聚己酸内酯聚酯作为聚合物二醇反应物来聚合的聚氨酯。这些基于聚合物二醇的聚氨酯是通过聚合物二醇(聚酯二醇、聚醚二醇、聚己内酯二醇、聚四氢呋喃二醇或聚碳酸酯二醇)、一种或多种多异氰酸酯和任选地一种或多种链扩展化合物的反应来制备的。优选地,基于聚合物二醇的聚氨酯是基本线性的(即,基本上所有的反应物都是双官能的)。在制备聚氨酯弹性体的过程中所使用的二异氰酸酯可以是芳族的也可以是脂族的,并且多个示例包括但不限于:异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI);亚甲基双-4-环己基异氰酸酯(H_{12} MDI);环己烷二异氰酸酯(CHDI);间-四甲基二甲苯二异氰酸酯(m-TMXDI);p-四甲基二甲苯二异氰酸酯(p-TMXDI);4,4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯(MDI,也称为4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯);2,4-或2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI);乙烯二异氰酸酯;1,2-二异氰酸根合丙烷;1,3-二异氰酸根合丙烷;1,6-二异氰酸根合己烷(六亚甲基二异氰酸酯或HDI);1,4-丁烯二异氰酸酯;等等,它们可以组合方式使用。增链化合物或增链剂具有两个反应性的官能团:异氰酸酯基团,例如二醇、二硫戊环、二胺或具有羟基、硫醇的混合物的化合物;以及胺基团,诸如链烷醇胺、氨基烷基硫醇和羟烷基硫醇等等。增链剂的分子量的范围可为约60至约400。通常使用醇类和胺类。可用的二醇的示例包括:乙二醇以及乙二醇包括二甘醇、三甘醇和四甘醇的低级低聚物;丙二醇以及丙二醇包括双丙二醇、三丙二醇和四丙二醇的低级低聚物;环己烷二甲醇、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-丙二醇;丁二醇;新戊二醇和它们的组合。合适的二胺增量剂包括但不限于乙二胺、二亚乙基三胺、三乙烯四胺和它们的组合。其他典型的增链剂为氨基

醇诸如乙醇胺、丙醇胺、丁醇胺和它们的组合。

[0110] 在形成热塑性聚氨酯弹性体的过程中所使用的聚酯二醇一般来讲是通过一种或多种多元酸化合物和一种或多种多元醇化合物的缩聚聚合制备的。优选地,多元酸化合物和多元醇化合物是双官能的,即使用二酸和二醇来制备基本线性的聚酯二醇,尽管可以包含微量的单官能的、三官能的和更高官能度的材料(也许高达5摩尔百分数)以提供略微支化的但未交联的聚酯多元醇组分。合适的二羧酸包括但不限于戊二酸、琥珀酸、丙二酸、草酸、邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、己二酸、马来酸、辛二酸、壬二酸、十二烷二醇、它们的酸酐类和可聚合酯类(例如,甲酯)和酰基卤(例如,酰基氨)以及它们的混合物。合适的多元醇包括已经提及的那些,尤其是二醇。在优选实施方案中,羧酸组分包括以下各项中的一者或多者:己二酸;辛二酸;壬二酸;邻苯二甲酸;十二烷二酸;或马来酸(或它们的酸酐类和可聚合酯类)并且二醇组分包括以下各项中的一者或多者:1,4-丁二醇;1,6-己二醇;2,3-丁二醇;或二甘醇。酯化聚合所用的典型的催化剂是质子酸、路易斯酸、醇钛和二烷基氧化物。也可以使用聚内酯如聚己内酯二醇。

[0111] 可以通过使二醇引发剂例如1,3-丙二醇或乙烯或丙二醇与亚烷基氧增链剂反应来获得聚合物聚酯。可以使用聚环氧乙烷(也称为聚乙二醇)、聚环氧丙烷(也称为聚丙二醇)和嵌段聚环氧乙烷-聚环氧丙烷共聚物。两种或更多种不同的亚烷基氧单体可以通过同步添加来随机共聚或者通过顺序添加而在嵌段中聚合。四氢呋喃可以通过由叔氧鎓离子的形成引发的阳离子开环反应来聚合。聚四氢呋喃也称为聚四亚甲基醚二醇(PTMEG)。

[0112] 可以用于制备热塑性聚氨酯弹性体的脂族聚碳酸酯二醇是通过二醇与二烷基碳酸酯(诸如碳酸二乙酯)、碳酸二苯酯或二氧戊环(诸如具有五元环和六元环的环状碳酸酯)在存在催化剂像碱金属、锡催化剂或钛化合物的情况下的反应来制备的。有用的二醇包括但不限于已经提及的那些。芳族聚碳酸酯通常由双酚例如双酚A与碳酰氯或碳酸二苯酯的反应制备。

[0113] 聚合物二醇优选地具有至少约500、更优选地至少约1000、以及甚至更优选地至少约1800的重均分子量和高达约10,000的重均分子量,但具有高达约5000、尤其是高达约4000的重均分子量的聚合物二醇可能也是优选的。有利的是,聚合物二醇具有范围为约500至约10,000、优选地约1000至约5000并且更优选地约1500至约4000的重均分子量。重均分子量可以通过ASTM D-4274来确定。聚合物二醇段通常按重量计是聚氨酯聚合物的约35%至约65%,并且优选地按重量计是聚氨酯聚合物的约35%至约50%。

[0114] 合适的热塑性聚脲弹性体可以通过一种或多种聚合物二胺与已经提及的多异氰酸酯中的一种或多种和已经提及的二胺增量剂的反应制备的。聚合物二胺包括聚氧化烯二胺、聚氧丙烯二胺、聚(氧乙烯-氧丙烯)二胺和聚(四亚甲基醚)二胺。

[0115] 合适的热塑性聚酰胺弹性体可以通过以下操作获得:(1)(a)二元羧酸诸如诸如草酸、己二酸、癸二酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、1,4-环己烷二羧酸或其他已经提及的二元羧酸中的任一种与(b)二胺诸如乙二胺、四亚甲基乙二胺、五亚甲基二胺、六亚甲基二胺或十亚甲基二胺、1,4-环己烷二胺、m-苯二甲撑二胺或其他已经提及的二胺中的任一种的缩聚;(2)环内酰胺诸如 ϵ -己内酰胺或 ω -十二内酰胺的开环聚合反应;(3)氨基酸诸如6-氨基己酸、9-氨基乙酸、11-氨基十二烷酸、12-氨基月桂酸的缩聚;或(4)环内酰胺与二元羧酸和二胺的共聚作用以制备羧基官能的聚酰胺嵌段,之后与聚合醚二醇(聚亚氧烷基二醇)诸

如已经提及的那些中的任一种进行反应。可以例如在约180°C至约300°C的温度下执行聚合。合适的聚酰胺嵌段的特定示例包括NYLON 6、NYLON 66、NYLON 610、NYLON 11、NYLON 12、共聚合的NYLON、NYLON MXD6和NYLON 46。

[0116] 热塑性聚酯弹性体具有由低链长的单体单元构成的形成结晶区的嵌段以及由软化段构成的嵌段,这些软化段具有带有相对较高链长的单体单元。热塑性聚酯弹性体是可以以商品名HYTREL从杜邦公司商购获得的。

[0117] 由具有4至约8个碳原子的乙烯和 α -烯烃构成的茂金属催化的嵌段共聚物是通过乙烯与软化共聚单体诸如己烷-1或辛烯-1例如在高压过程中在存在包含环戊二烯基-过渡金属化合物和铝氧烷的催化剂系统的情况下的单点茂金属催化来制备的。辛烯-1是优先使用的共聚单体。这些材料可以以商品名ExactTM从埃克森美孚公司商购获得并且可以以商品名EngageTM从陶氏化学公司商购获得。

[0118] 苯乙烯嵌段共聚物弹性体诸如聚(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯)、聚(苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯)和聚(苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯)可以通过阴离子聚合来制备,其中首先通过烷基-锂引发剂与苯乙烯的反应,然后通过添加烯烃单体继续聚合作用,然后通过再次添加苯乙烯完成聚合作用来顺序地产生聚合物段。S-EB-S和S-EP-S嵌段共聚物是分别通过S-B-S和S-I-S嵌段共聚物的氢化来产生的。

[0119] 热塑性聚合物组合物可以通过三维打印成包括由互连的热塑性聚合物构件构成的结构的制品来形成,这些热塑性聚合物构件间隔开以限定它们之间的开口。每个开口的每个尺寸均可约为0.5mm或约1mm或约2mm至约5mm或至约8mm或至约10mm。这些开口的尺寸可为0.5mm至10mm的范围。这些开口的尺寸可为1mm至10mm的范围。这些开口的尺寸可为1mm至8mm的范围。这些开口的尺寸可为2mm至5mm的范围。每个开口所具有的至少一个尺寸均可大于至少一个相邻的未发泡热塑性聚合物构件的至少一个尺寸。例如,当热塑性聚合物构件具有圆形圆周时,相邻的开口可以具有大于横截面的直径的至少一个尺寸。在另一个示例中,构件具有薄矩形形状的图案,间距可以具有大于相邻的热塑性聚合物构件的厚度的最小尺寸。这些开口可以是大致细长形状的,并且可以接合在制品的不同或相对的面或表面中的开口之间的大致连续路径中。制品的每一面可以具有多个开口,该多个开口可以彼此大致规则地间隔开。相对的面可以具有以同一图案布置的开口。

[0120] 通过互连的热塑性聚合物构件限定的开口的尺寸在发泡过程中减小。在一个示例中,发泡热塑性聚合物构件可以发泡到其中的一些或全部与其他发泡热塑性聚合物构件相邻的尺寸。在另一个示例中,在发泡后,在热塑性聚合物构件之间留有间距。

[0121] 例如,热塑性聚合物构件可以沿彼此垂直的两个方向重复的图案布置。该图案可以在至少一个方向上依次具有至少三个重复单元。这些重复单元可以是例如具有相同尺寸的均匀的立方体或其他几何形状,或者这些重复单元的规则图案或不规则图案可以不同。作为变化的图案的一个示例,圆形图案可以在平面上或在三个维度上从中心扩展。

[0122] 通过以下操作使包括由互连的热塑性聚合物构件构成的结构的制品可发泡:将热塑性聚合物构件加热到低于该结构崩塌的温度的第一温度以软化热塑性聚合物构件,并在大于大气压力的第一压力下向软化的热塑性聚合物构件灌注至少一种惰性气体,该第一压力足以致使至少一种惰性气体渗入软化的热塑性聚合物构件中。惰性气体可以是稀有气体、氮、二氧化碳或它们的任何组合。该第一压力足以致使至少一种惰性气体渗入软化的热

塑性聚合物构件中。第一暴露在一定压力下进行并且持续一定时间段,该压力和该时间段足以允许一定量的气体渗入软化的聚合物中以致使当压力减小时,发生至少部分发泡。所需气体的量可以取决于诸如结构表面积、聚合物类型、压力和温度等因素。灌注步骤可以继续,直到热塑性聚合物构件的气体达到饱和点。

[0123] 随后可以将具有灌注了惰性气体的热塑性聚合物构件的制品冷却到第二温度。第二温度是气体未在期望时间长度使热塑性聚合物构件明显发泡的温度。例如,第二温度可以等于或低于约30℃。随后,该压力可以减小到大气压力。那么该制品是可发泡制品。可以将该制品在其发泡前从压力容器中移除并且转移到另一位置,例如,转移到同一建筑物或制造场所中的模具或转移到远程场所。随后通过以下操作使该制品发泡:将热塑性聚合物构件加热到等于或低于该结构崩塌的温度的第二温度以软化热塑性聚合物构件,从而致使热塑性聚合物构件至少部分地发泡。第二温度可以与将热塑性聚合物构件灌注惰性气体的第一温度相同或不同。一旦达到第二温度,压力即减小到第二压力或被释放(回到大气压力)以致使热塑性聚合物构件发泡。

[0124] 具有灌注了惰性气体的热塑性聚合物构件的制品相反可以立即发泡,而无需临时冷却或移动或转移到不同的位置、装置件、位置或地理场所。一旦软化的热塑性聚合物构件已灌注了至少一种惰性气体,压力即变为低于第一压力的第二压力,同时第一聚合物树脂低于该结构崩塌的温度以使热塑性聚合物构件至少部分地发泡。热塑性聚合物构件在发泡时保持软化。例如,第二压力可以是大气压力。

[0125] 当该结构发泡时,结构沿一个或多个但少于全部的方向上的膨胀可例如通过将具有由热塑性聚合物构件构成的结构的制品放置成邻近或直接接触不屈曲的表面而受到约束。发泡结构可以在其在贴靠表面发泡期间压制时部分地符合不屈曲的表面,从而沿无约束方向膨胀。

[0126] 可发泡热塑性聚合物偶见可以通过重复该过程而第二次发泡。将至少部分地发泡的热塑性聚合物构件加热到低于该结构崩塌的温度的第二温度以软化热塑性聚合物构件并且在第三压力下再次向软化的热塑性聚合物构件灌注至少一种惰性气体,该第三压力足以致使至少一种惰性气体渗入软化的热塑性聚合物构件中,随后使该压力减小到低于第三压力的第四压力,同时将热塑性聚合物构件软化以使热塑性聚合物构件进一步发泡。第三压力可以大于大气压力。第二温度可以与热塑性聚合物构件在原始发泡过程中软化并灌注的第一温度相同或不同。第二发泡过程中所使用的惰性气体可以与用于使热塑性聚合物构件原始至少部分地发泡的惰性气体相同或不同。因此,惰性气体可以是稀有气体、氮、二氧化碳或它们的任何组合。灌注到热塑性聚合物构件中的惰性气体的量可以多达饱和点。第三压力可以与原始灌注步骤过程中所使用的第一压力相同或不同,只要其足以致使至少一种惰性气体渗入软化的热塑性聚合物构件中。该压力可以减小到第四压力,同时热塑性聚合物构件被软化以允许热塑性聚合物构件进一步发泡。第四压力可以大于大气压力。

[0127] 制品可以包括除灌注了至少一种惰性气体并且随后发泡的热塑性聚合物构件之外的结构部分。该结构部分可以是聚合物的也可以是非聚合物的。如果该结构部分是聚合物的,那么该结构部分在暴露于第一温度和压力时不会软化,在暴露于第二温度和压力时不会软化,或者在暴露于第二温度/压力时不会发泡。该结构部分可以为制品的实心内部部分或表面部分的形式或者可以是第二组热塑性聚合物构件。内部结构部分可以是例如单个

实心部分。外部结构部分可以是例如形成制品的一个面的实心外部构件。

[0128] 该制品可以包括除灌注了至少一种惰性气体并且随后发泡的热塑性聚合物构件之外的第二部分。该第二部分可以提供也可以不提供对热塑性聚合物构件的任何结构支撑。该第二部分可以是聚合物的也可以是非聚合物的。如果该第二部分是聚合物的,那么该第二部分可以在暴露于第一温度和压力时软化,或者可以在暴露于第二温度和压力时软化,可以在暴露于第二温度/压力时发泡,或它们的任何组合。该第二部分可以为制品的实心内部部分或表面部分的形式或者可以是第二组热塑性聚合物构件。内部第二部分可以是例如单个实心第二部分。外部第二部分可以是例如形成制品的一个面的实心外部构件。

[0129] 闭孔发泡制品具有顶部外表面、相对的底部外表面以及与顶部外表面和底部外表面中的至少一者具有一个公共边的至少一个侧外表面,其中该侧外表面无开口。

[0130] 可以按照这种方式制备的发泡制品为鞋面、鞋领、鞋舌、鞋内底、鞋中底、护脛、肩垫、护胸、面具、头盔、头饰、护膝、衣物、缚带;家具垫,以及自行车座椅。

[0131] 在各种实施方案中,通过本发明所公开的方法制备的发泡制品被进一步模制或成形。发泡制品可以作为插入物用于另一个模制过程诸如热成形过程,或可以通过粘合剂、紧固件、热焊接或其他方式附接到另外的制品。

[0132] 以上关于特定实施方案的描述示出了本发明的特征,但本发明并不限于已经描述的特定实施方案中的任一个。针对特定实施方案所描述的特征是可互换的并且可以一起使用,即使没有明确地示出或描述。本发明也可以以许多方式改变。本发明广义地包括此类变型和修改。

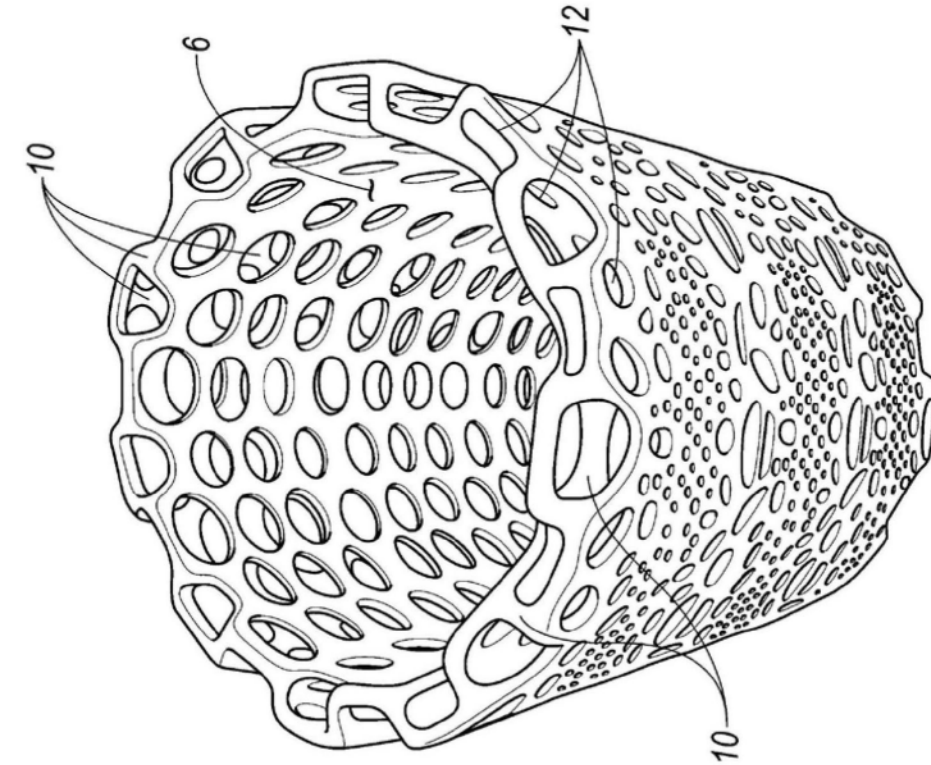


图1B

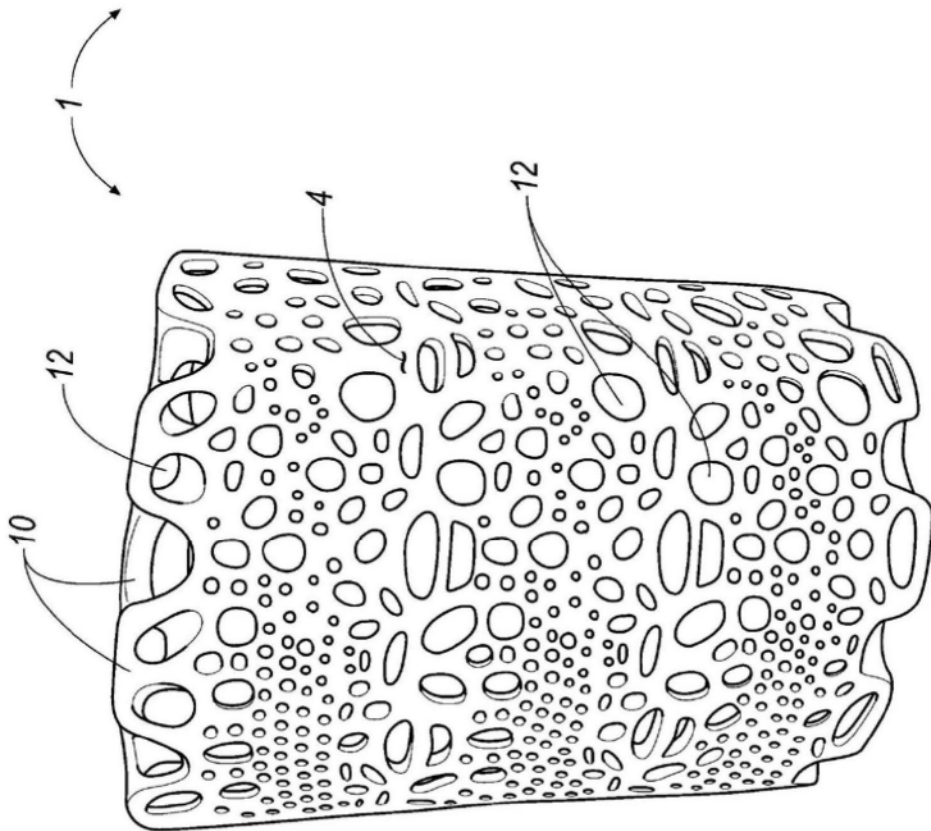


图1A

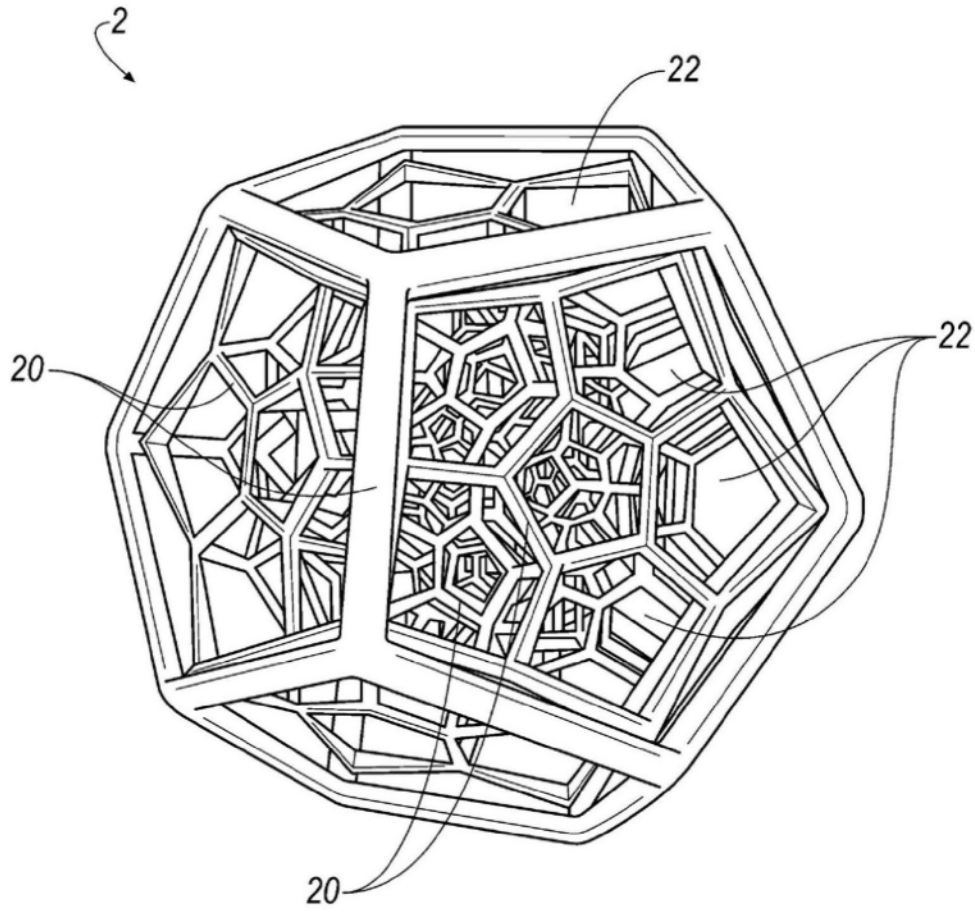


图2

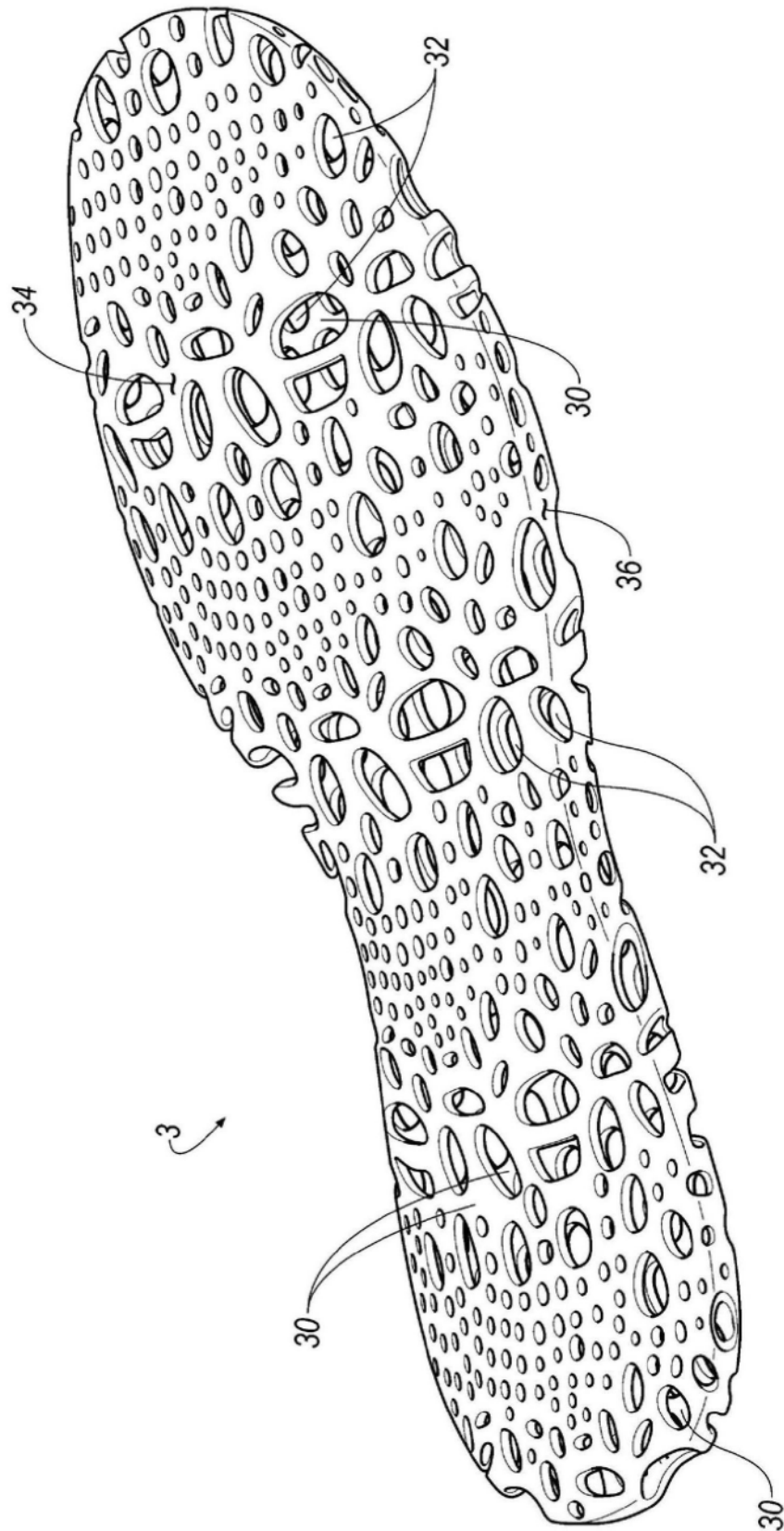


图3

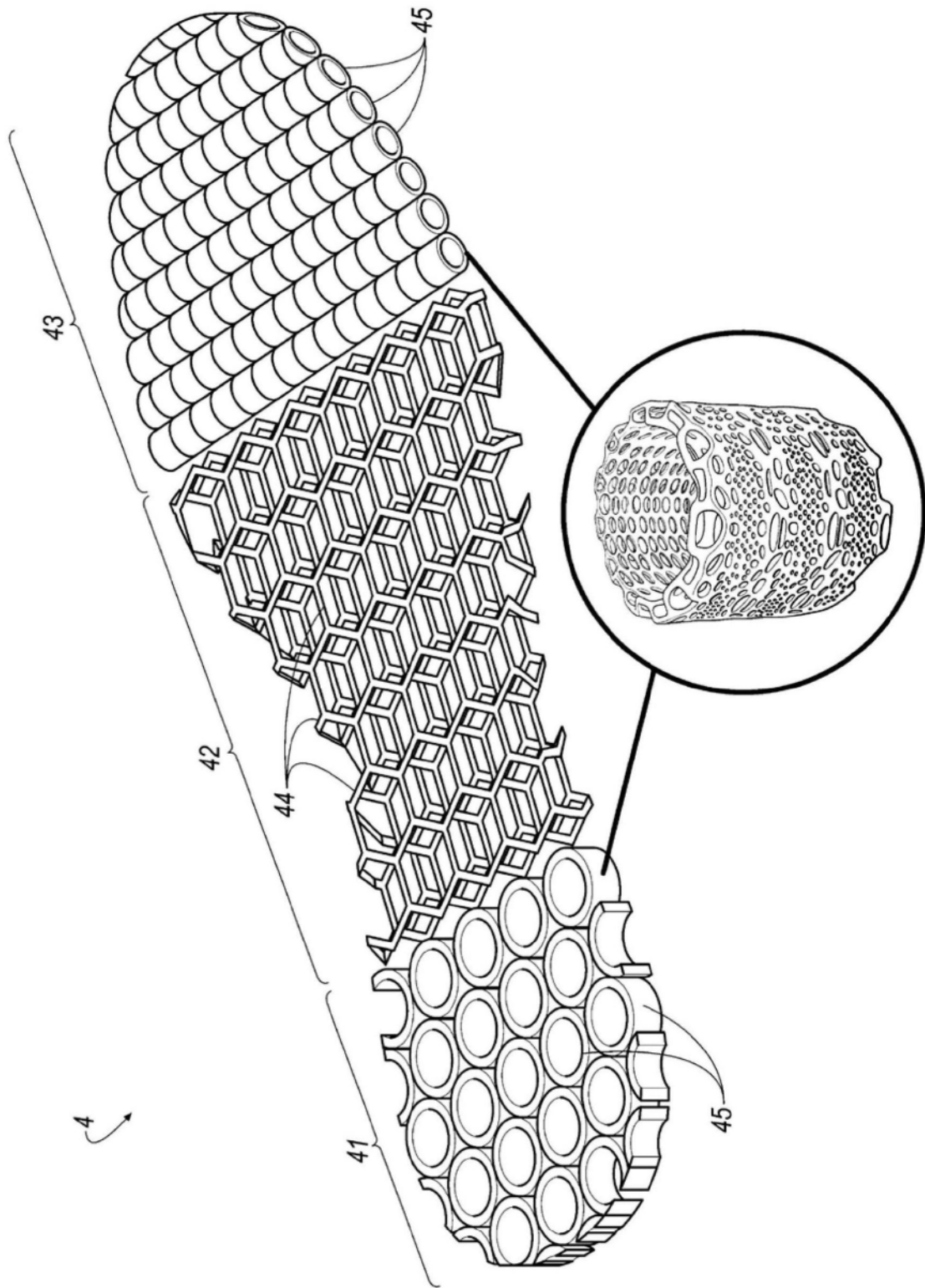


图4