

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织  
国际局

(43) 国际公布日  
2024年12月12日 (12.12.2024)



(10) 国际公布号  
**WO 2024/251042 A1**

(51) 国际专利分类号:

*D01F 6/94* (2006.01)      *D01F 8/10* (2006.01)  
*B29C 69/00* (2006.01)      *D01F 1/10* (2006.01)  
*D01D 5/247* (2006.01)      *D01F 11/08* (2006.01)  
*D01F 6/92* (2006.01)      *D01F 11/06* (2006.01)  
*D01F 8/16* (2006.01)

**TECHNOLOGY CO., LTD**) [CN/CN]; 中国广东省广州市番禺区小谷围街大学城外环西路318号广州大学城中关村青创汇C栋4层406室, Guangdong 510006 (CN)。

(72) 发明人: 翟文涛 (**ZHAI, Wentao**); 中国广东省广州市番禺区小谷围街大学城外环西路318号广州大学城中关村青创汇C栋4层406室, Guangdong 510006 (CN)。王泽林 (**WANG, Zelin**); 中国广东省广州市番禺区小谷围街大学城外环西路318号广州大学城中关村青创汇C栋4层406室, Guangdong 510006 (CN)。赵丹 (**ZHAO, Dan**); 中国广东省广州市番禺区小谷围街大学城外环西路318号广州大学城中关村青创汇C栋4层406室, Guangdong 510006 (CN)。

(21) 国际申请号: PCT/CN2024/096672

(22) 国际申请日: 2024年5月31日 (31.05.2024)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:  
202310663173.0 2023年6月6日 (06.06.2023) CN

(71) 申请人: 大白熊 (广州) 新材料科技有限公司 (**BIG BEAR (GUANGZHOU) NEW MATERIALS**)

(54) **Title:** THERMOPLASTIC ELASTOMER FOAMED FIBER, AND PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 热塑弹性体发泡纤维及其制备方法和应用

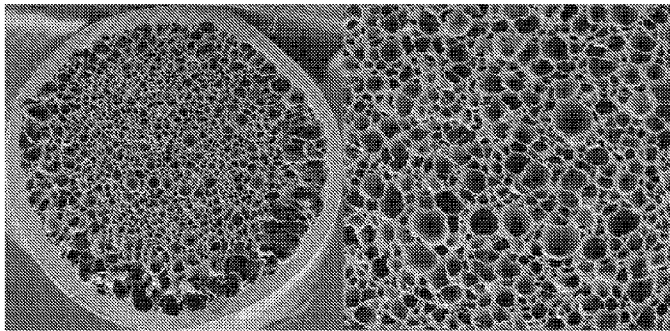


图 3

(57) **Abstract:** A thermoplastic elastomer foamed fiber, and a preparation method therefor and the use thereof. The thermoplastic elastomer foamed fiber comprises the following components in parts by weight: 80-100 parts of a thermoplastic elastomer, 0-10 parts of a nucleating agent, 0-1 part of a chain extender and 0-0.5 parts of an antioxidant, wherein the melting point of the thermoplastic elastomer is 180-230 °C, and the hardness thereof is 45-82 D; an open-cell structure is present on the surface of the thermoplastic elastomer foamed fiber, and the inside thereof has a closed-cell structure; the diameter of the thermoplastic elastomer foamed fiber is 0.3-1.0 mm, with the average deviation thereof being  $\pm 0.05$  mm, the density thereof is 0.60-0.90 g/cm<sup>3</sup>, and the average cell size of the interior closed-cell structure is 1-100  $\mu$ m. The prepared thermoplastic elastomer foamed fiber has a uniform diameter, a low density and a uniform cell size.

(57) 摘要: 一种热塑弹性体发泡纤维及其制备方法和应用。所述热塑弹性体发泡纤维, 包括以下重量份计的组分: 热塑性弹性体80~100份、成核剂0~10份、扩链剂0~1份、抗氧剂0~0.5份; 所述热塑性弹性体的熔点为180~230° C, 硬度为45-82D; 所述热塑性弹性体发泡纤维的表面存在开孔结构、内部为闭孔结构, 所述热塑性弹性体发泡纤维的直径为0.3~1.0mm, 平均偏差为 $\pm 0.05$ mm, 密度为0.60~0.90g/cm<sup>3</sup>, 内部闭孔结构的平均泡孔尺寸为1~100 $\mu$ m。制得的热塑弹性体发泡纤维的直径均匀、密度低、泡孔尺寸均匀。

(74) 代理人: 广州三环专利商标代理有限公司  
(**SCIHEAD IP LAW FIRM**); 中国广东省广州市  
越秀区先烈中路 80 号汇华商贸大厦 1508  
室, Guangdong 510070 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家  
保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,  
BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,  
CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,  
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ,  
IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ,  
LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN,  
MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA,  
PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,  
SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,  
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区  
保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,  
NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE,  
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR,  
HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO,  
PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,  
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN,  
TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

## 热塑弹性体发泡纤维及其制备方法和应用

### 技术领域

本发明属于聚合物发泡纤维及其加工技术领域，具体涉及一种热塑弹性体发泡纤维及其制备方法和应用。

### 背景技术

聚合物发泡纤维结合了纤维和泡孔结构的优点，具有纤维材料无与伦比的优势，例如，低密度、高弹性、比表面积大、传质速率快等特性，在功能服装、可穿戴、消费电子、过滤分离、催化等众多新兴领域具有重要的应用前景。现有制备聚合物发泡纤维的方法包括凝固浴相分离和高内向乳液模板法等，涉及使用大量有机溶剂和复杂的处理过程，加工过程不环保、适用聚合物体系有限、加工效率低，限制了其应用。

超临界流体包括超临界 CO<sub>2</sub> 流体、超临界 N<sub>2</sub> 流体，它来源广泛、无残留、环境友好，已经成为一类最重要的、最有发展前景的聚合物物理发泡剂。学术论文 *Polymer Engineering Sciences*, 2013, 53:2360.报道了连续挤出发泡热塑性聚氨酯纤维（TPU）的研究，该研究以超临界 CO<sub>2</sub> 流体为物理发泡剂，通过超临界流体注入到挤出机系统中，采用高压 TPU/CO<sub>2</sub> 熔体在挤出机口模处快速泄压发泡，制备了直径为 0.3~1.2mm 的、宽尺寸分散度的 TPU 发泡纤维。不过，超临界流体挤出发泡过程中挤出机系统中的压力高达 30-50MPa，处于熔融状态的聚合物/流体熔体在极细小的模头中喷出发泡时，发泡纤维内部存在极大的剪切应力且超临界流体在 TPU 熔体中快速逃逸，导致所制备的 TPU 发泡纤维存在直径不均匀、密度高于 0.9g/cm<sup>3</sup>、泡孔尺寸不均匀的问题，难以满足实际的应用需求。

### 发明内容

本发明旨在提供一种热塑弹性体发泡纤维及其制备方法和应用。本发明制得的热塑弹性体发泡纤维的直径在 0.3~1.0mm 之间且可以均匀控制、密度低、泡孔尺寸均匀。同时本发明的制备方法中不存在高的挤出系统压力，聚合物发泡发生在微挤出发泡过程中，并通过控制微挤出发泡过程中聚合物/发泡剂的停留时间来控制泡孔的成核和增长程度，加工过程温和，可实现

大规模连续生产。

为了达到上述目的，本发明采用以下技术方案：一种热塑弹性体发泡纤维，包括以下重量份计的组分：热塑性弹性体 80~100 份、成核剂 0~10 份、扩链剂 0~1 份、抗氧剂 0~0.5 份；

所述热塑性弹性体的熔点为 180~230℃，硬度为 45-82D；

所述热塑性弹性体发泡纤维的表面存在开孔结构、内部为闭孔结构，所述热塑性弹性体发泡纤维的直径为 0.3~1.0mm，平均偏差为±0.05mm，密度为 0.60~0.90g/cm<sup>3</sup>，内部闭孔结构的平均泡孔尺寸为 1~100μm。

优选地，所述热塑弹性体发泡纤维，包括以下重量份计的组分：热塑性弹性体 90~95 份、成核剂 1~3 份、扩链剂 0.2~0.5 份、抗氧剂 0.2~0.3 份。

优选地，所述热塑性弹性体包括 TPU、聚酯弹性体（TPEE）、尼龙弹性体（PEBA）、乙烯醋酸乙烯酯（EVA）、聚烯烃弹性体中的一种或者多种。

优选地，所述成核剂包括碳酸钙、滑石粉、云母、蒙脱土、纳米二氧化硅、炭黑、碳纳米管中的至少一种。

优选地，所述扩链剂包括双官能团酸衍生物、异氰酸酯、酸酐和环氧化物中的至少一种。

优选地，所述抗氧剂包括胺类抗氧剂、磷类抗氧剂中的至少一种。

优选地，所述成核剂的粒径为 0.05~5μm。

本发明还请求保护一种所述热塑弹性体发泡纤维的加工设备，依次包括送丝单元、绝热单元、微挤出加热单元、微挤出口模、加热甬道和牵伸单元。

本发明中所述送丝单元负责把经过超临界流体处理后的聚合物丝材稳定地送入微挤出发泡体系，送丝单元采用转动的齿轮为动力。送丝单元的齿轮需对聚合物有很好的挤压力。齿轮在长期使用过程中不易磨损，优选地，送丝单元的齿轮为硬质铝材质、不锈钢材质、合金钢材质等。

所述绝热单元可防止加热单元的热量传导到送丝单元，使丝材显著变软影响送丝的稳定性。经绝热单元冷却后的温度不大于聚合物丝材或者浸渍聚合物丝材的软化温度。优选地，送丝单元处带有沟槽结构的铝制件和带有风扇的主动冷却装置。

所述微挤出加热单元可以快速加热聚合物丝材，使其聚合物体系从玻璃态过渡到高弹态以及粘流态，发生泡孔成核和快速的泡孔增长。

本发明还请求保护一种所述热塑弹性体发泡纤维的制备方法，包括以下步骤：

S1、将所有组分经预混，熔融挤出、干燥、收卷，得到热塑弹性体丝材；

S2、将热塑弹性丝材浸渍超临界流体，浸渍完成后，取出聚合物丝材、低温锁气处理，得到浸渍的热塑弹性体丝材；

S3、微挤出发泡：将浸渍的热塑弹性体丝材进行加热升温发泡、甬道定型、定速牵伸，得到热塑弹性体发泡纤维。

优选地，步骤 S1 中，所述熔融挤出采用双螺杆挤出机，所述熔融挤出的温度为 100~250℃。从加料口到挤出机挤出头的温度设置为 100/190/200/215/220/190~200℃。

优选地，步骤 S1 中，所述所有组分经预混后需经热空气干燥，干燥后所用物料的水分含量低于 0.05%。

优选地，步骤 S1 中，所述热塑弹性体丝材的直径为 1.65~1.80mm。

优选地，步骤 S2 中，所述超临界流体为超临界 CO<sub>2</sub> 流体、超临界 N<sub>2</sub> 流体或超临界 CO<sub>2</sub> 流体与超临界 N<sub>2</sub> 流体的混合流体。

优选地，步骤 S2 中，所述超临界流体在热塑弹性体丝材中的溶解度为 0.5~7.0wt.%。更优选地，所述超临界流体在热塑弹性体丝材中的溶解度为 1.0~6.0 wt.%。

优选地，步骤 S2 中，所述低温锁气的温度为-18~0℃，在低温锁气处理过程中，超临界流体的重量失重率不高于 20%。

优选地，步骤 S3 中，所述浸渍的热塑弹性体丝材的硬度不低于邵氏 40D。

优选地，步骤 S3 中，所述将浸渍的热塑弹性体丝材进行加热升温发泡的送丝速度为 50~100mm/s。更优选为 70~100mm/s。

优选地，步骤 S3 中，所述加热升温发泡的温度为 170~260℃，停留时间为 0.3~3.0s。更优选地，所述加热升温发泡的温度为 180~250℃，停留时间为 0.5~2.0s。

本发明中所述甬道定型用于对熔体发泡的纤维进行一定程度的保温，使发泡纤维处于高弹性的范围内，并通过牵伸使发泡纤维具有可塑变形的能力，增加发泡纤维的弹性。

优选地，步骤 S3 中，所述甬道定型的温度为 80~140℃，在甬道中的停留时间为 0.5~5s。

更优选地，所述甬道定型的温度为 90~130℃，在甬道中的停留时间为 1~4s。

优选地，步骤 S3 中，所述定速牵伸的速度为 3~5m/min。

本发明还请求保护一种所述热塑弹性体发泡纤维在催化、功能性服装、电子可穿戴设备、过滤分离领域中的应用。

与现有技术相比，本发明具有以下有益效果：

(1) 本发明的热塑弹性体超临界流体微挤出发泡纤维可持续长时间制备，表面开孔、内

部闭孔，其具有粗细均匀、弹性拉伸性能优异、密度低、耐磨损、可编织、泡孔分布密集、制备过程简单易行、成本低、绿色环保等优点。

(2) 本发明的热塑弹性体微挤出发泡系统中不存在高的挤出系统压力，聚合物发泡发生在微挤出发泡过程中，并通过控制微挤出发泡过程中聚合物的停留时间来控制泡孔的成核和增长程度，使发泡纤维的泡孔结构均匀、发泡纤维的粗细均匀、发泡纤维的直径均匀可控，进而提高微挤出发泡纤维的生产稳定性，本发明的加工过程温和，可实现大规模连续生产。

## 附图说明

图 1 为本发明热塑弹性体发泡纤维的加工设备示意图。

图 2 为本发明热塑弹性体发泡纤维的产品示意图。

图 3 为本发明实施例 3 制得的热塑弹性体发泡纤维的 SEM 照片。

图 4 为本发明对比例 2 制得的热塑弹性体发泡纤维的 SEM 照片。

## 具体实施方式

下面将结合本发明实施例，对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

实施例、对比例中，所使用的实验方法如无特殊说明，均为常规方法，所用的材料、试剂等，如无特殊说明，均可从商业途径得到。

实施例和对比例中使用的材料如下(涉及硬度的部分均指邵氏硬度)：

热塑弹性体 A (TPU)：

A1：45D，熔点为 210℃，牌号 58134，美国路博润。

A2：60D，熔点为 210℃，牌号 58863，美国路博润。

A3：80D，熔点为 210℃，牌号 59600，美国路博润。

A4：60D，熔点为 230℃，牌号 260，德国拜耳。

A5：40D，熔点为 190℃，牌号 B90A11U，德国巴斯夫。

A6：60D，熔点为 240℃，牌号 S60D，德国巴斯夫。

热塑弹性体 B (TPEE)：

60D, 熔点 210°C, 牌号 7246, 美国杜邦。

热塑弹性体 C (PEBA) :

60D, 熔点 200°C, 牌号 7033, 法国阿科玛。

热塑弹性体 D (EVA) :

45D, 熔点 190°C, 型号 750, 日本东曹。

成核剂:

碳酸钙, 平均粒径为 1 $\mu$ m, 市售。

滑石粉, 平均粒径为 1 $\mu$ m, 市售。

纳米二氧化硅, 平均粒径为 200nm, 市售。

炭黑, 平均粒径为 3 $\mu$ m, 市售。

扩链剂:

环氧类扩链剂, 市售。

抗氧剂:

受阻酚类抗氧剂, 市售。

#### 实施例 1~14 和对比例 1~4

实施例 1~14 和对比例 1~2 的热塑弹性体发泡纤维, 组分及重量份如表 1 所示。

实施例 1~14 和对比例 1~2 的热塑弹性体发泡纤维的制备方法, 包括以下步骤:

S1、将所有组分经预混, 加入双螺杆挤出机, 熔融挤出、干燥、收卷, 得到热塑弹性体丝材; 其中所有组分经预混后需经热空气干燥, 干燥后的水分含量低于 0.05%, 从加料口到挤出机挤出头的温度设置为 100/190/200/215/220/195°C, 收卷丝材的直径为 1.65~1.80mm;

S2、将热塑弹性丝材置入高压装置中浸渍超临界流体 (超临界 CO<sub>2</sub> 流体), 浸渍完成后, 取出聚合物丝材、低温锁气处理, 得到浸渍的热塑弹性体丝材; 其中, 超临界流体在热塑弹性体丝材中的溶解度为 0.5~7.0wt.%, 低温锁气的温度为 -18~0°C, 在低温锁气处理过程中, 超临界流体的重量失重率不高于 20%。

S3、将浸渍的热塑弹性体丝材装到微挤出发泡设备的放卷轮上, 经微挤出设备快速加热升温发泡、甬道定型、定速牵伸, 得到热塑弹性体发泡纤维; 其中, 浸渍后的热塑弹性体丝材的硬度不低于邵氏 40D, 加热升温发泡的温度为 170~260°C, 甬道定型的温度为 80~140°C, 在甬道中的停留时间为 0.5~5s, 定速牵伸的速度为 5m/min。

表 1 实施例中组分用量（重量份）

组分	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 7	实施 例 8	实施 例 9	实施 例 10	实施 例 11	实施 例 12	实施 例 13	实施 例 14	对 比 例 1	对 比 例 2	
热塑 弹性体	A1	/	/	/	95	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	
	A2	80	100	95	/	/	/	/	/	80	95	95	95	95	95	/	/
	A3	/	/	/	/	95	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	A4	/	/	/	/	/	95	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	A5	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	95	/
	A6	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	95
	B	/	/	/	/	/	/	95	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	C	/	/	/	/	/	/	/	95	/	/	/	/	/	/	/	/
	D	/	/	/	/	/	/	/	/	15	/	/	/	/	/	/	/
扩链剂	/	/	/	/	/	/	0.2	0.2	/	/	/	/	/	/	/	/	
成核剂	碳酸 钙	/	/	/	3	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	
	滑石 粉	/	/	3	/	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
	纳 米 二 氧 化 硅	/	1	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	
	炭黑	10	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	
抗氧化剂	/	0.5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
丝材挤出 条件	水分含量 0.02%，挤出机温度设备：100/190/200/220/210/190~200℃																
挤出丝材 直径 mm	1.75												1.5	1.7 5	1.7 5		

超临界流体的溶解度%	1.0	7.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	10.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
低温锁气时的重量失重率%	5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
浸渍丝材的硬度	41 D	57 D	57 D	42 D	78 D	57 D	54 D	54 D	45 D	57 D	57 D	57 D	36 D	57 D	57 D	57 D
送丝速度 mm/s	100	50	70	70	70	70	80	70	70	70	70	30	120	70	70	70
加热升温 发泡温度℃	170	260	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210
加热升温 发泡的停留时间 s	3	0.3	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
甬道定型 温度℃	140	80	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
甬道定型 的停留时间 s	0.5	5	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

发泡行为	挤出平稳, 发泡丝材直径较为均匀	挤出平稳, 发泡丝材直径较为均匀	挤出平稳, 发泡丝材直径均匀	挤出平稳, 发泡丝材直径较为均匀	挤出平稳, 发泡丝材直径均匀	挤出平稳, 发泡丝材直径均匀	挤出平稳, 发泡丝材直径均匀	挤出平稳, 发泡丝材直径均匀	挤出平稳, 发泡丝材直径均匀	挤出平稳, 发泡丝材直径均匀	发泡丝材膨胀增大, 发泡丝材直径增大, 送丝不稳定	丝材因过度熔融太软发生弯折, 送丝不稳定	丝材因没有充分熔融太硬发生弯折, 送丝不稳定	丝材基材太软发生弯折, 送丝不稳定	丝材太细送丝时发生弯折, 送丝不稳定	丝材太软, 易发生弯折, 送丝不稳定	热量不足未完全熔融, 送丝不稳定
泡孔大小及分布状况	泡孔较小 (10-30 μm), 从中心到外层放射状分布, 泡孔从小到大	泡孔适中 (20-40 μm), 从中心到外层放射状分布, 泡孔从小到大	泡孔适中 (20-30 μm), 从中心到外层均有分布, 泡孔大小差异不大	泡孔适中 (30-50 μm), 从中心到外层均有分布, 泡孔大小差异不大	泡孔适中 (30-40 μm), 从中心到外层均有分布, 泡孔大小差异不大	泡孔较小 (10-20 μm), 从中心到外层放射状分布, 泡孔从小到大	泡孔较大 (20-100 μm), 从中心到外层放射状分布, 泡孔从小到大	泡孔适中 (30-40 μm), 从中心到外层均有分布, 泡孔大小差异不大	泡孔适中 (20-40 μm), 从中心到外层均有分布, 泡孔大小差异不大	泡孔较大 (60-100 μm), 从中心到外层放射状分布, 泡孔从小到大	泡孔较小 (10-20 μm), 从中心到外层均有分布, 泡孔大小差异不大	泡孔较小 (10-30 μm), 从中心到外层均有分布, 泡孔大小差异不大	泡孔较大 (50-60 μm), 从中心到外层均有分布, 泡孔大小差异不大	泡孔适中 (40-50 μm), 从中心到外层均有分布, 泡孔大小差异不大	泡孔适中 (30-40 μm), 泡孔数量少, 只在中心分布	泡孔不均 (20-60 μm), 泡孔数量很少, 从中心到外层零星分布	

热塑弹性体发泡纤维的直径 (mm)	0.7	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5	0.4	0.4	0.4	0.3	0.8	0.4	0.2	0.4	0.4
热塑弹性体发泡纤维的密度 (g/cm <sup>3</sup> )	0.4	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.6	0.5	0.4	0.7	0.5	0.5	0.5	0.8	1.0	1.1

### 对比例 3

与实施例 3 相比，本对比例的区别仅在于，甬道加热的温度为 150℃。

配方组分以及其他条件参数以及制备方法同实施例 3。

本对比例最终制得的热塑弹性体发泡纤维的直径为 0.4mm，密度为 1.15 g/cm<sup>3</sup>，泡孔消失，且纤维弹性差，收卷时易断。

### 对比例 4

与实施例 3 相比，本对比例的区别在于，步骤 S1 制得的热塑性弹性体丝材不经过步骤 S2，而是直接进行挤出得到未发泡的热塑弹性体纤维，然后将纤维在同条件下浸渍超临界流体，再将纤维采用行业内常用的油浴升温发泡。

配方组分同实施例 3。

本对比例制备的热塑弹性体发泡纤维的直径为 0.4mm，密度为 1.20 g/cm<sup>3</sup>，由于纤维很细，超临界流体很快从纤维中逃逸，无泡孔。

从表 1 中的数据可以得知，本发明实施例制得的热塑弹性体发泡纤维的直径在 0.3~1.0mm 之间且可以均匀控制、密度低，可以保持在 0.60~0.90g/cm<sup>3</sup> 的范围内、泡孔尺寸均匀、泡孔分布密集、且可实现长时间连续制备。

上述实施例仅例示性说明本发明的原理及其功效，而非用于限制本发明。任何熟悉此技术的人士皆可在不违背本发明的精神及范畴下，对上述实施例进行修饰或改变。因此，举凡所属技术领域中具有通常知识者在未脱离本发明所揭示的精神与技术思想下所完成的一切等效修饰或改变，仍应由本发明的权利要求所涵盖。

## 权利要求

1、一种热塑弹性体发泡纤维，其特征在于，包括以下重量份计的组分：热塑性弹性体 80~100 份、成核剂 0~10 份、扩链剂 0~1 份、抗氧剂 0~0.5 份；

所述热塑性弹性体的熔点为 180~230℃，硬度为 45-82D；

所述热塑性弹性体发泡纤维的表面存在开孔结构、内部为闭孔结构，所述热塑性弹性体发泡纤维的直径为 0.3~1.0mm，平均偏差为±0.05mm，密度为 0.60~0.90g/cm<sup>3</sup>，内部闭孔结构的平均泡孔尺寸为 1~100μm。

2、如权利要求 1 所述热塑弹性体发泡纤维，其特征在于，包括以下重量份计的组分：热塑性弹性体 90~95 份、成核剂 1~3 份、扩链剂 0.2~0.5 份、抗氧剂 0.2~0.3 份。

3、如权利要求 1 所述热塑弹性体发泡纤维，其特征在于，至少包括以下 (1)~(5) 中的一项：

(1) 所述热塑性弹性体包括 TPU、聚酯弹性体、尼龙弹性体、乙烯醋酸乙烯酯、聚烯烃弹性体中的一种或者多种；

(2) 所述成核剂包括碳酸钙、滑石粉、云母、蒙脱土、纳米二氧化硅、炭黑、碳纳米管中的至少一种；

(3) 所述扩链剂包括双官能团酸衍生物、异氰酸酯、酸酐和环氧化物中的至少一种；

(4) 所述抗氧剂包括胺类抗氧剂、磷类抗氧剂中的至少一种；

(5) 所述成核剂的粒径为 0.05~5μm。

4、一种如权利要求 1~3 任一所述热塑弹性体发泡纤维的加工设备，其特征在于，依次包括送丝单元、绝热单元、微挤出加热单元、微挤出口模、加热甬道和牵伸单元。

5、一种如权利要求 1~3 任一所述热塑弹性体发泡纤维的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

S1、将所有组分经预混，熔融挤出、干燥、收卷，得到热塑弹性体丝材；

S2、将热塑弹性丝材浸渍超临界流体，浸渍完成后，取出聚合物丝材、低温锁气处理，得到浸渍的热塑弹性体丝材；

S3、将浸渍的热塑弹性体丝材进行加热升温发泡、甬道定型、定速牵伸，得到热塑弹性体发泡纤维。

6、如权利要求 5 所述热塑弹性体发泡纤维的制备方法，其特征在于，至少包括以下 (1)~(3) 中的一项：

(1) 步骤 S1 中，所述熔融挤出采用双螺杆挤出机，所述熔融挤出的温度为 100~250℃；

(2) 步骤 S1 中，所述所有组分经预混后需经热空气干燥，干燥后的水分含量低于 0.05%；

(3) 步骤 S1 中，所述热塑弹性体丝材的直径为 1.65~1.80mm。

7、如权利要求 5 所述热塑弹性体发泡纤维的制备方法，其特征在于，至少包括以下（1）~（3）中的一项：

（1）步骤 S2 中，所述超临界流体为超临界 CO<sub>2</sub> 流体、超临界 N<sub>2</sub> 流体或超临界 CO<sub>2</sub> 流体与超临界 N<sub>2</sub> 流体的混合流体；

（2）步骤 S2 中，所述超临界流体在热塑弹性体丝材中的溶解度为 0.5~7.0wt.%；

（3）步骤 S2 中，所述低温锁气的温度为-18~0℃，在低温锁气处理过程中，超临界流体的重量失重率不高于 20%。

8、如权利要求 5 所述热塑弹性体发泡纤维的制备方法，其特征在于，至少包括以下（1）~（5）中的一项：

（1）步骤 S3 中，所述浸渍的热塑弹性体丝材的硬度不低于邵氏 40D；

（2）步骤 S3 中，所述将浸渍的热塑弹性体丝材进行加热升温发泡的送丝速度为 50~100mm/s；

（3）步骤 S3 中，所述加热升温发泡的温度为 170~260℃，加热升温发泡的停留时间为 0.3~3.0s；

（4）步骤 S3 中，所述甬道定型的温度为 80~140℃，在甬道中的停留时间为 0.5~5s；

（5）步骤 S3 中，所述定速牵伸的速度为 3~5m/min。

9、一种如权利要求 1~3 任一所述热塑弹性体发泡纤维在催化、功能性服装、电子可穿戴设备、过滤分离领域中的应用。

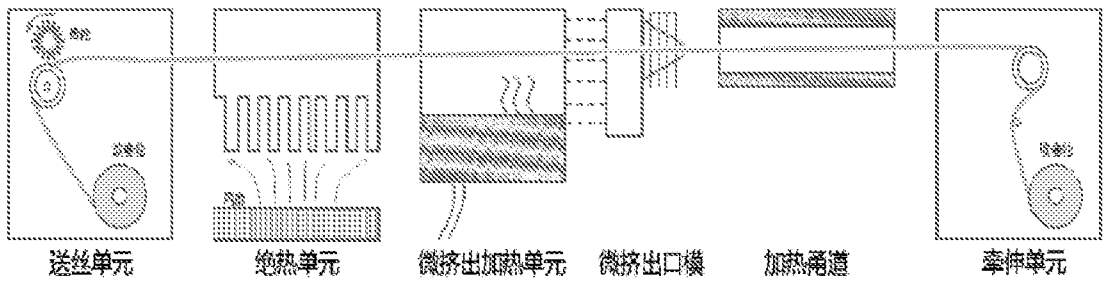


图 1

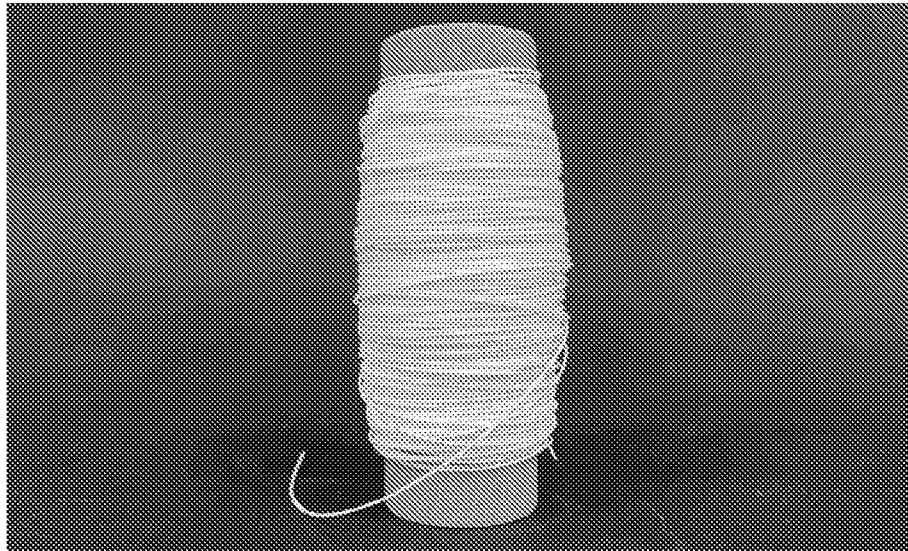


图 2

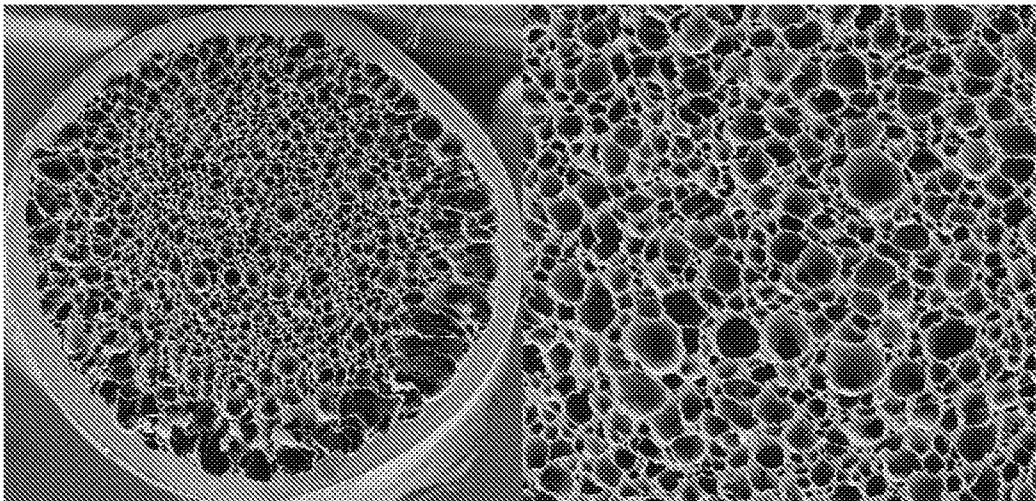


图 3

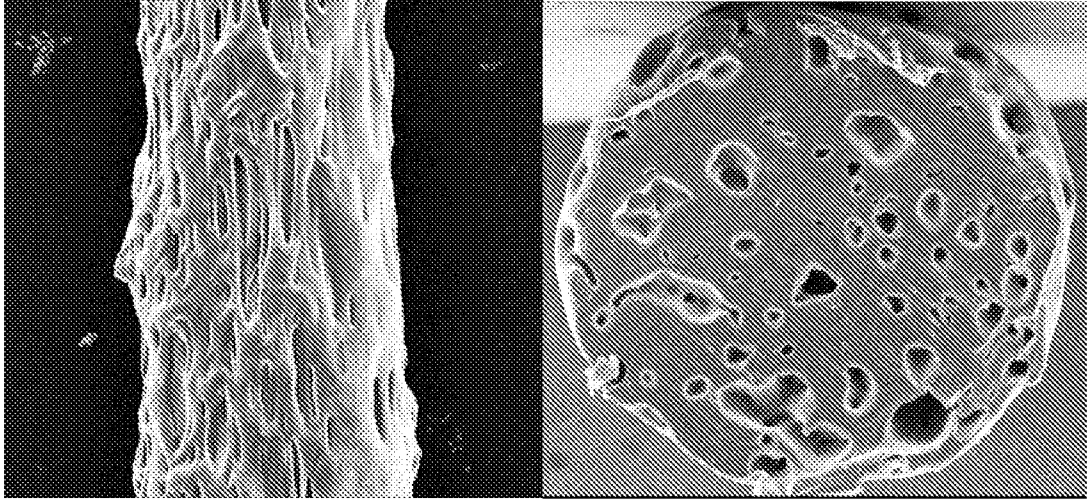


图 4

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2024/096672

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
D01F 6/94 (2006.01)i; B29C 69/00(2006.01)i; D01D 5/247(2006.01)i; D01F 6/92(2006.01)i; D01F 8/16(2006.01)i; D01F 8/10(2006.01)i; D01F 1/10(2006.01)i; D01F 11/08(2006.01)i; D01F 11/06 (2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC: D01F6/-, B29C69/-, D01D5/-, D01F 8/-, D01F 1/-, D01F 11/-		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CNTXT, DWPI, WPABS, CNKI, ENTXTC, ISI Web of Science: 发泡, 微孔, 多孔, 泡孔, 纤维, 直径, 密度, 断裂伸长, 成核剂, 扩链剂, 抗氧剂, 聚合物, 弹性体, TPU, 聚氨酯, 聚酯, 聚酰胺, 尼龙, 乙烯醋酸乙烯酯, 丙纶, 聚丙烯, 成核剂, 碳酸钙, 滑石粉, 云母, 蒙脱土, 二氧化硅, 炭黑, 碳纳米管, 扩链剂, 抗氧剂, 超临界流体, 超临界, 二氧化碳, 氮气, CO2, N2, 硬度, thermoplastic elastomer, porous, foam+ 5d fiber, diameter dense, density, antioxidant, nucleating agent		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 116770455 A (SUN YAT-SEN UNIVERSITY) 19 September 2023 (2023-09-19) entire document	1-9
X	CN 107916467 A (NINGBO GMF TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 17 April 2018 (2018-04-17) description, paragraphs [0002]-[0022]	1, 3, 9
Y	CN 107916467 A (NINGBO GMF TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 17 April 2018 (2018-04-17) description, paragraphs [0002]-[0022]	1-9
X	TW 201118207 A (TAIWAN TEXTILE RESEARCH INSTITUTE) 01 June 2011 (2011-06-01) description, page 3, paragraph 2, and page 6, paragraph 1-page 14, paragraph 3	1, 3, 9
Y	TW 201118207 A (TAIWAN TEXTILE RESEARCH INSTITUTE) 01 June 2011 (2011-06-01) description, page 3, paragraph 2, and page 6, paragraph 1-page 14, paragraph 3	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>16 August 2024</b>		Date of mailing of the international search report <b>23 August 2024</b>
Name and mailing address of the ISA/CN <b>China National Intellectual Property Administration (ISA/ CN) China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088</b>		Authorized officer   Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2024/096672

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 116141800 A (JINJIANG GUOSHENG NEW MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 23 May 2023 (2023-05-23) description, paragraphs [0004-[0018]	1-9
A	CN 114456433 A (NANCHANG RESEARCH INSTITUTE OF ZHONGSHAN UNIVERSITY) 10 May 2022 (2022-05-10) entire document	1-9
A	CN 114989570 A (SUN YAT-SEN UNIVERSITY) 02 September 2022 (2022-09-02) entire document	1-9
A	CN 115895097 A (JINJIANG GUOSHENG NEW MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 04 April 2023 (2023-04-04) entire document	1-9
A	CN 113248770 A (SUN YAT-SEN UNIVERSITY) 13 August 2021 (2021-08-13) entire document	1-9
A	US 2022259771 A1 (NANYA PLASTICS CORP.) 18 August 2022 (2022-08-18) entire document	1-9

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/CN2024/096672**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	116770455	A	19 September 2023	None			
CN	107916467	A	17 April 2018	None			
TW	201118207	A	01 June 2011	TW	I390092	B	21 March 2013
CN	116141800	A	23 May 2023	None			
CN	114456433	A	10 May 2022	None			
CN	114989570	A	02 September 2022	None			
CN	115895097	A	04 April 2023	None			
CN	113248770	A	13 August 2021	None			
US	2022259771	A1	18 August 2022	TW	202233918	A	01 September 2022
				CN	114959943	A	30 August 2022
				TW	785500	B1	01 December 2022

<p>A. 主题的分类</p> <p>D01F 6/94 (2006.01)i; B29C 69/00(2006.01)i; D01D 5/247(2006.01)i; D01F 6/92(2006.01)i; D01F 8/16(2006.01)i; D01F 8/10(2006.01)i; D01F 1/10(2006.01)i; D01F 11/08(2006.01)i; D01F 11/06 (2006.01)i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																							
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>IPC: D01F6/-, B29C69/-, D01D5/-, D01F 8/-, D01F 1/-, D01F 11/-</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>CNTEXT, DWPI, WPABS, CNKI, ENTXTTC, ISI Web of Science: 发泡, 微孔, 多孔, 泡孔, 纤维, 直径, 密度, 断裂伸长, 成核剂, 扩链剂, 抗氧化剂, 聚合物, 弹性体, TPU, 聚氨酯, 聚酯, 聚酰胺, 尼龙, 乙烯醋酸乙烯酯, 丙纶, 聚丙烯, 成核剂, 碳酸钙, 滑石粉, 云母, 蒙脱土, 二氧化硅, 炭黑, 碳纳米管, 扩链剂, 抗氧化剂, 超临界流体, 超临界, 二氧化碳, 氮气, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, 硬度, thermoplastic elastomer, porous,foam+ 5d fiber, diameter dense, density, antioxidant, nucleating agent</p>																							
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 116770455 A (中山大学) 2023年9月19日 (2023 - 09 - 19) 全文</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 107916467 A (宁波格林美孚新材料科技有限公司等) 2018年4月17日 (2018 - 04 - 17) 说明书第[0002]-[0022]段</td> <td>1, 3, 9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 107916467 A (宁波格林美孚新材料科技有限公司等) 2018年4月17日 (2018 - 04 - 17) 说明书第[0002]-[0022]段</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>TW 201118207 A (财团法人纺织产业综合研究所) 2011年6月1日 (2011 - 06 - 01) 说明书第3页第2段, 第6页第1段-第14页第3段</td> <td>1, 3, 9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>TW 201118207 A (财团法人纺织产业综合研究所) 2011年6月1日 (2011 - 06 - 01) 说明书第3页第2段, 第6页第1段-第14页第3段</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 116141800 A (晋江国盛新材料科技有限公司) 2023年5月23日 (2023 - 05 - 23) 说明书第[0004]-[0018]段</td> <td>1-9</td> </tr> </tbody> </table> <p><input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p> <p>* 引用文件的具体类型:          “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件          “D” 申请人在国际申请中引证的文件          “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利          “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)          “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件          “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件          “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件          “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性          “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性          “&amp;” 同族专利的文件</p>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 116770455 A (中山大学) 2023年9月19日 (2023 - 09 - 19) 全文	1-9	X	CN 107916467 A (宁波格林美孚新材料科技有限公司等) 2018年4月17日 (2018 - 04 - 17) 说明书第[0002]-[0022]段	1, 3, 9	Y	CN 107916467 A (宁波格林美孚新材料科技有限公司等) 2018年4月17日 (2018 - 04 - 17) 说明书第[0002]-[0022]段	1-9	X	TW 201118207 A (财团法人纺织产业综合研究所) 2011年6月1日 (2011 - 06 - 01) 说明书第3页第2段, 第6页第1段-第14页第3段	1, 3, 9	Y	TW 201118207 A (财团法人纺织产业综合研究所) 2011年6月1日 (2011 - 06 - 01) 说明书第3页第2段, 第6页第1段-第14页第3段	1-9	Y	CN 116141800 A (晋江国盛新材料科技有限公司) 2023年5月23日 (2023 - 05 - 23) 说明书第[0004]-[0018]段	1-9
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
PX	CN 116770455 A (中山大学) 2023年9月19日 (2023 - 09 - 19) 全文	1-9																					
X	CN 107916467 A (宁波格林美孚新材料科技有限公司等) 2018年4月17日 (2018 - 04 - 17) 说明书第[0002]-[0022]段	1, 3, 9																					
Y	CN 107916467 A (宁波格林美孚新材料科技有限公司等) 2018年4月17日 (2018 - 04 - 17) 说明书第[0002]-[0022]段	1-9																					
X	TW 201118207 A (财团法人纺织产业综合研究所) 2011年6月1日 (2011 - 06 - 01) 说明书第3页第2段, 第6页第1段-第14页第3段	1, 3, 9																					
Y	TW 201118207 A (财团法人纺织产业综合研究所) 2011年6月1日 (2011 - 06 - 01) 说明书第3页第2段, 第6页第1段-第14页第3段	1-9																					
Y	CN 116141800 A (晋江国盛新材料科技有限公司) 2023年5月23日 (2023 - 05 - 23) 说明书第[0004]-[0018]段	1-9																					
国际检索实际完成的日期	2024年8月16日	国际检索报告邮寄日期	2024年8月23日																				
ISA/CN的名称和邮寄地址	中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	授权官员	杨晓娟 电话号码 (+86) 010-53962226																				

C. 相关文件		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 114456433 A (中山大学南昌研究院) 2022年5月10日 (2022 - 05 - 10) 全文	1-9
A	CN 114989570 A (中山大学) 2022年9月2日 (2022 - 09 - 02) 全文	1-9
A	CN 115895097 A (晋江国盛新材料科技有限公司) 2023年4月4日 (2023 - 04 - 04) 全文	1-9
A	CN 113248770 A (中山大学) 2021年8月13日 (2021 - 08 - 13) 全文	1-9
A	US 2022259771 A1 (NANYA PLASTICS CORP.) 2022年8月18日 (2022 - 08 - 18) 全文	1-9

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2024/096672

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	116770455	A	2023年9月19日	无			
CN	107916467	A	2018年4月17日	无			
TW	201118207	A	2011年6月1日	TW	I390092	B	2013年3月21日
CN	116141800	A	2023年5月23日	无			
CN	114456433	A	2022年5月10日	无			
CN	114989570	A	2022年9月2日	无			
CN	115895097	A	2023年4月4日	无			
CN	113248770	A	2021年8月13日	无			
US	2022259771	A1	2022年8月18日	TW	202233918	A	2022年9月1日
				CN	114959943	A	2022年8月30日
				TW	785500	B1	2022年12月1日