

公告本

申請日期	88.7.16
案 號	88112073
類 別	B29C 47/00 4E/3E

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書
新 型

一、發明 名稱	中 文	超臨界二氧化碳之加成方法及利用此加成方法來 製造多孔熱塑性樹脂產物之方法
	英 文	ADDITION METHOD OF SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE, AND PRODUCTION PROCESS OF EXPANDED THERMOPLASTIC RESIN PRODUCT BY MAKING USE OF THE ADDITION METHOD
二、發明 創作人	姓 名	(1)西川茂雄 (2)杉原永一 (3)竹立昌弘 (4)依田馨 (5)井上晴夫 (6)島田陽子 (7)江里口真男
	國 籍	日 本
三、申請人	住、居所	(1)日本國神奈川縣横浜市戸塚區矢部町1541-2-13 (2)日本國神奈川縣横浜市戸塚區平戸3-42-7-437 (3)日本國神奈川縣横浜市榮區中野町1071-2-103 (4)日本國神奈川縣横浜市榮區飯島町2882-3-16 (5)日本國神奈川縣逗子市久木1-6-15 (6)日本國神奈川縣藤沢市下土棚450-1-206 (7)日本國神奈川縣横浜市榮區飯島町2882-2-48
	姓 名 (名稱)	三井化學股份有限公司 (三井化學株式會社)
代 表 人 姓 名	國 籍	日 本
	住、居所 (事務所)	日本國東京都千代田區霞が關3丁目2番5號
	代 表 人 姓 名	佐藤彰夫

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

日 本 國 (地 區) 申請專利，申請日期：1998-7-16案號：10-202059 有 無主張優先權

有關微生物已寄存於： ， 寄存日期： ， 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

發明背景

1) 發明領域

本發明係關於一種加成超臨界二氧化碳至熔融熱塑性樹脂之方法以及關於使用該加成方法製造多孔熱塑性樹脂產物之方法。特別，本發明係關於一種經由使用二氧化碳作為發泡劑生產品質均勻的多孔熱塑性樹脂產物之方法。

2) 先前技術之說明

為了製造多孔熱塑性樹脂產物，已知使用化學發泡劑或氣體發泡劑之方法。化學發泡方法通常包含混合原料丸粒與低分子量有機發泡劑，發泡劑於低溫分解產生氣體，然後於擠塑機加熱所得混合物至發泡劑之分解溫度或以上而執行發泡模塑。根據此種方法，容易藉由添加發泡輔助劑等調整分解溫度。此外此種方法可獲得具有相對均勻閉胞之發泡產物。但除了成本高之外，發泡產物由於發泡劑分解殘餘物關係傾向於出現變色、刺鼻臭味、食品衛生問題等，分解殘餘物殘留於多孔產物內部以及發泡劑之未分解部份。其它問題包括模塑機器受化學發泡劑玷污以及此種玷污造成的瑕疵模塑問題。

它方面，使用物理發泡劑進行氣體發泡過程為一種方法，包含於模塑機融化樹脂，將低沸點有機化合物如丁烷、戊烷或二氯二氟甲烷進給樹脂，將樹脂及有機化合物混練在一起，然後將所得混合物釋出至低壓區段進行發泡模塑。用於本發明方法之低熔點有機化合物可與樹脂相容，因此溶解度以及保持性絕佳，又其特點為可獲得具有高發

訂

線

五、發明說明 (2)

泡比的多孔產物。雖言如此，此種發泡產物昂貴，此外有可燃及毒性等缺點。也可能有空氣污染問題。又由於環保問題例如破壞臭氧層，故逐漸傾向於放棄芙洛恩 (flon) 系列氣體，該系列氣體以二氯二氟甲烷為最出名。

為了克服習知方法之問題，曾經提議無數利用惰性氣體如二氧化碳或氮氣作為發泡劑之方法，惰性氣體乾淨且經濟。但惰性氣體由於與樹脂的相容性低故具有於樹脂之溶解度不良的缺點。發泡產物具有大且非均勻的泡胞直徑且泡胞數目少，結果導致外觀、機械強度及絕熱性質等問題。進一步未曾建立任何方法可將惰性氣體穩定加成人模塑機。因此產物出現發泡不均勻，而難以獲得具有一致品質的發泡產物。

當多孔熱塑性樹脂產物係使用惰性氣體特別二氧化碳生產時，習知實務係由汽缸透過減壓閥直接加成。但根據此種方法由於發泡劑加成段之樹脂壓力起伏波動，結果造成發泡劑流速的起伏波動。結果產物發泡不均勻，因而無法獲得具有一致品質的發泡產物。此外，若發泡劑加成段之樹脂壓力係高於汽缸壓力，則此種方法無法加成發泡劑。

美國專利第 5,158,986 號揭示一種獲得發泡產物之技術，係使用超臨界流體作為發泡劑且將熱塑性樹脂浸漬以超臨界流體。因超臨界流體具有類似液體的溶解度以及接近液體的優異擴散性，故於樹脂顯示高溶解度及擴散速率。樹脂可在短時間內浸漬發泡流體。提出兩種方法用於此專利公開文獻提出兩種獲得發泡產物之方法，一種方法包含

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(3)

經濟擠塑機將熱塑性樹脂成形為片狀物，將片狀物引進加壓腔室內部，腔室內填充以超臨界狀態之二氧化碳而使片狀物浸漬二氧化碳，然後於發泡腔室於大氣壓下藉加熱器加熱片狀物而使片狀物發泡；以及另一種方法包含於擠塑機融化樹脂，對熔融樹脂浸漬以超臨界態之二氧化碳，將所得經過浸漬後之樹脂擠塑成為片狀產物，將片狀產物引進加壓腔室，因壓力差異造成泡胞核，然後加熱或冷卻所得片狀物。

但此等方法需要大規模高壓設備，因而最初成本高且工作效率差，故幾乎難以以產業規模實施。又前述方法需要長時間來以二氧化碳完全浸漬片狀產物，因片狀產物係直接浸漬故。它方面，後述方法係將二氧化碳浸漬於熔融樹脂，故後述方法之二氧化碳穿透速率比前一方法更快。但難以達成僅於一部擠塑機經由混練而獲得二氧化碳之增溶。

發明人於日本專利申請案第185268/1997(日本專利公開案第76560/1998號)提示一種藉發泡擠塑生產多孔熱塑性樹脂產物之方法，其中使用超臨界態之二氧化碳及/或氮氣作為發泡劑。

前述發明中，舉例說明兩種方法將發泡劑於連續塑化器混合入樹脂組合物熔體，一種方法係將氣態二氧化碳及/或氮藉氣體加壓注入，而另一種方法係藉柱塞泵注入液化的二氧化碳及/或氮氣。此等方法可以單一步驟或使用簡單設備進行，加成超臨界態之二氧化碳至擠塑機，此種加成乃以美國專利第5,128,183號之技術進行工業生產時無

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

後

五、發明說明(4)

法達成者。

發明人經由進一步徹底研究，顯然了解由壓縮機泵輸送的二氧化碳數量及壓力隨壓縮機泵附近溫度以及待注入壓縮機泵之二氧化碳溫度即可起伏波動。前述發明並未敘述有關生產發泡比超過10倍之多孔產物。

至於另一種於壓力等於或高於臨界壓力加成發泡劑之方法，一種獲得多孔熱塑性樹脂產物之方法提示於日本專利公開案第222922/1989號。根據此種方法，惰性氣體壓力透過減壓閥調整至不低於氣體加成區段之熔融樹脂壓力但不高於9.8MPa之範圍，然後注入擠塑機內部。但此種方法於樹脂壓力為9.8MPa或以上時無法加成發泡劑。因此須將氣體加成區段之熔融樹脂壓力控制於9.8MPa或以下。因而對可使用的樹脂、擠塑機及擠塑條件造成顯著限制，故藉此方法可得之多孔產物相當受限制。當使用二氧化碳作為發泡劑時，其於9.8MPa或以下加成入擠塑機係藉由限制添加發泡劑之最大量達成。如此無法獲得高發泡比產物。又二氧化碳於熔融樹脂之溶解度不佳，需要相當長時間才能達到溶解。此種方法所得發泡產物具有大泡胞直徑，泡胞分布不均勻，及泡胞量少。

為了獲得多孔熱塑性樹脂產物，日本專利公告案第41161/1994號提出另一種方法。根據該方法，加壓二氧化碳儲存於槽內，二氧化碳溫度維持於其臨界溫度或以上，然後加壓二氧化碳被減壓且以9.8MPa或以上之壓力進給擠

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明（5）

塑機同時控制流速。

但此種方法可藉由限制二氧化碳之最大添加量達成。該專利公告案敘述若二氧化碳比例超過2重量%則無法穩定加成至系統。因此任何嘗試獲得高發泡比產物結果可能導致產物發泡不均勻，因而難以獲得具有一致品質的多孔產物。此外，此種方法需要大規模且複雜的設備，因此需要相當高初成本及寬廣的安裝場所。該種方法又有另一問題為二氧化碳流速幾乎無法控制。

由前文說明顯然易知，使用二氧化碳作為發泡劑難以穩定加成預定量二氧化碳至成形機內部的熔融熱塑性樹脂。因此難以獲得具有一致品質的多孔產物，特別生產具有一致品質且有高發泡比之多孔產物。

發明概述

因此本發明之目的係提供一種可穩定加成預定量二氧化碳作為發泡劑至成形機內部之熔融熱塑性樹脂之方法，如此藉由使用二氧化碳作為發泡劑可製造具有一致泡胞之多孔熱塑性樹脂產物而無非均勻發泡現象。本發明之另一目的係提供一種使用前述方法製造多孔熱塑性樹脂產物之方法。

鑑於使用二氧化碳作為發泡劑獲得具有一致品質之發泡熱塑性樹脂產物，發明人對穩定添加預定量二氧化碳至成形機內之熔融熱塑性樹脂方法進行徹底研究。結果發現為了於可輸送預定量之輸送泵中加壓二氧化碳至其臨界壓力或以上以及以恆速進給二氧化碳至成形機(4)，二氧化碳

五、發明說明 (6)

須進給至可輸送預定量之輸送泵，同時許可其保持液化態，結果導致完成本發明。

特別本發明包含下列發明及具體例：

(A)一種加成超臨界二氧化碳至熔融熱塑性樹脂之方法，包含由液化二氧化碳汽缸(1)進給二氧化碳至可輸送預定量之輸送泵(2)，同時許可二氧化碳保持液化態，由可送預定量之輸送泵(2)以下述方式輸送二氧化碳，因此當二氧化碳係藉可輸送預定量之輸送泵(2)加壓與輸送時，輸送壓力係控制於由二氧化碳之臨界壓力(7.4MPa)至40MPa範圍之選擇性壓力輸送二氧化碳，經由設定壓力控制閥(3)可未發生輸送量之任何起伏波動，加熱二氧化碳至二氧化碳之臨界溫度(31℃)或以上而將二氧化碳轉成超臨界二氧化碳，然後將超臨界二氧化碳加成至熔融熱塑性樹脂。

(B)(A)項所述方法，其中當加成超臨界態二氧化碳至熔融熱塑性樹脂時，於成形機(4)之二氧化碳加成區段之熔融熱塑性樹脂壓力事先升高至等於或高於二氧化碳之臨界壓力(7.4MPa)之壓力。

(C)如(A)或(B)項所述之方法，其中該待由液化二氧化碳汽缸(1)進給預定量輸送泵(2)之液化二氧化碳經控制成液化二氧化碳於可輸送預定量之輸送泵(2)入口具有恆溫於-30℃至15℃之範圍。

(D)如(A)-(C)項中任一項所述之方法，其中由液化二氧化碳汽缸(1)至可輸送預定量之輸送泵(2)之流動管線係藉由冷卻介質循環機冷卻，其中冷卻介質係維持於-60℃至0℃範圍之恆溫。

(E)如(A)-(D)項中任一項所述之方法，其中該可輸送預

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

定量之輸送泵(2)係控制成具有恆定容積效率於60至95%之範圍。

(F)如(A)-(E)項中任一項之方法，其中該液化二氧化碳汽缸(1)為虹吸汽缸。

(G)一種製造多孔熱塑性樹脂產物之方法，該方法包含：

(i)作為氣體溶解步驟，於配備有進給管線之連續塑化器，於等於或高於熱塑性樹脂熔點或塑化溫度之溫度融化熱塑性樹脂，發泡劑係經由進給管線加成至熔融熱塑性樹脂，以每百份重量比熱塑性樹脂由0.1至30份重量比比例加成二氧化碳，以及形成熔融熱塑性樹脂組合物，其中該熱塑性樹脂及二氧化碳係呈彼此溶解狀態；

(ii)至於冷卻步驟，於連續塑化器梢端部冷卻熔融熱塑性樹脂組合物至某種溫度，該溫度係等於或高於熔融熱塑性樹脂組合物之塑化溫度，高於熔融熱塑性樹脂組合物之塑化溫度達50℃或以下，以及等於或低於氣體溶解步驟之熔點，同時將熔融熱塑性樹脂組合物維持於等於或高於二氧化碳臨界壓力之壓力下；

(iii)至於泡胞核形成步驟，經由聯結至連續塑化器梢端部之壓模擠塑熔融熱塑性樹脂組合物，以及固化至熔融熱塑性樹脂組合物之最佳發泡溫度，如此熔融熱塑性樹脂組合物壓力下降至等於或低於二氧化碳臨界壓力之壓力而誘導形成泡胞核；以及

(iv)至於發泡控制步驟，快速冷卻如此經過擠塑發泡的熱塑性樹脂產物至等於或低於該熱塑性樹脂之結晶化溫度

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(8)

或玻璃化溫度，其中

於氣體溶解步驟(i)加成二氧化碳係藉(A)項定義之二氧化碳加成方法進行。

(H)一種生產多孔熱塑性樹脂產物之方法，該方法包含：

(i) 至於氣體溶解步驟，於配備有進給管線之樹脂塑化汽缸(23)，於等於或高於熱塑性樹脂熔點或塑化溫度熔融熱塑性樹脂，經此進給管線發泡劑加成至熔融熱塑性樹脂，以每百份重量比熱塑性樹脂為0.1至30份重量比之量加成二氧化碳，及形成熔融熱塑性樹脂組合物，其中熱塑性樹脂及二氧化碳呈彼此不溶解態；

(ii) 至於冷卻步驟，於樹脂塑化汽缸(23)內部冷卻熔融熱塑性樹脂組合物至某種溫度，該溫度係等於或高於熔融熱塑性樹脂組合物之塑化溫度，高於熔融熱塑性樹脂組合物之塑化溫度達50℃或以下，以及等於或低於氣體溶解步驟之熔點；

(iii) 至於計量與注入步驟，計量如此經冷卻之熔融熱塑性樹脂組合物並將其注入模具(30)內部；以及

(iv) 至於發泡控制步驟，包括藉由降低模具(30)壓力誘使形成泡胞核來控制發泡比，其中

(v) 該二氧化碳之加成於氣體溶解步驟係藉如(A)項定義之二氧化碳加成方法進行。

(I) 如(H)項所述方法，其中該發泡控制步驟係經由將填充於模具(30)之高壓氣體釋放且使至少部份模具(30)之中心於熔融熱塑性樹脂組合物注入後向後移動進行。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

(J)如(G)-(I)項中任一項之方法，其中當加成超臨界態二氧化碳至熔融熱塑性樹脂時，成形機(4)之二氧化碳加成區段之熔融熱塑性樹脂壓力事先升高至等於或高於二氧化碳臨界壓力(7.4MPa)之壓力。

(K)如(G)-(J)項中任一項之方法，其中該待由液化二氧化碳汽缸(1)進給至可輸送預定量之輸送泵(2)之液化二氧化碳經控制為於可輸送預定量之輸送泵(2)入口，液化二氧化碳具有-30℃至15℃範圍之恆溫。

(L)如(G)-(K)項中任一項之方法，其中由液化二氧化碳汽缸(1)之可輸送預定量之輸送泵(2)之流動管線係藉由冷卻介質循環器冷卻，該循環器中冷卻介質係控制於-60至0℃範圍之恆溫。

(M)如(G)-(L)項中任一項之方法，其中該可輸送預定量之輸送泵(2)係控制為具有恆定容積效率於60至95%之範圍。

(N)如(G)-(M)項中任一項之方法，其中該液化二氧化碳汽缸(1)為虹吸汽缸。

(O)如(G)-(N)項中任一項之方法，其中該熔融熱塑性樹脂組合物進一步包含至少一種添加劑選自包括無機細粉、脂族羧酸類及其衍生物及化學發泡劑。

(P)如(O)項之方法，其中至少一種添加劑為滑石呈無機細粉。

(Q)如(O)項之方法，其中該至少一種添加劑為硬脂酸鋅作為脂族羧酸衍生物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(10)

(R)如(O)項之方法，其中該至少一種添加劑為碳酸氫鈉及/或檸檬酸作為發泡劑，其於熱分解時產生由二氧化碳及/或氮氣組成的氣體。

(S)一種多孔熱塑性樹脂產物，其具有發泡比為5至100倍且係藉由如(G)-(R)項中任一項之製法生產。

圖式之簡單說明

圖1為示意組成圖說明根據本發明之具體例加成超臨界二氧化碳之方法；

圖2為示意組成圖說明根據本發明之第一具體例生產多孔熱塑性樹脂產物之方法；

圖3為示意組成圖說明根據本發明之第二具體例生產多孔熱塑性樹脂產物之方法；

圖4為示意組成圖說明根據本發明之第三具體例生產多孔熱塑性樹脂產物之方法；

圖5為示意組成圖說明根據本發明之第四具體例生產多孔熱塑性樹脂產物之方法；

圖6為示意組成圖說明根據本發明之第五具體例生產多孔熱塑性樹脂產物之方法；

圖7為示意組成圖說明根據本發明之第六具體例生產多孔熱塑性樹脂產物之方法；

圖8為示意組成圖說明於比較例4之多孔熱塑性樹脂產物之製法；

圖9為示意組成圖說明於比較例5之多孔熱塑性樹脂產物之製法；及

(請先閱讀背面之注意事項再為本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(11)

圖 10 為示意組成圖說明於比較例 6 之多孔熱塑性樹脂產物之製法；

此等圖中顯示液化二氧化碳汽缸 1，可輸送預定量之輸送泵 2，壓力控制閥 3，成形機(模塑機或擠塑機)4，冷卻介質循環器 5，加熱器 6，流量計 7，料斗 8，第一擠塑機 9，螺桿 10，聯結件 11，第二擠塑機 12，壓模 13，心軸 14，多孔片 15，二氧化碳汽缸 16，減壓閥 17，第一壓縮機 18，第二壓縮機 19，槽 20，流量調節器 21，線上注塑機 22，樹脂塑化汽缸 23，配接器 24，樹脂積聚器柱塞 25，樹脂積聚器 26，開關閥 27，注入柱塞 28，注入器 29，模具 30，汽缸 31，壓力控制閥 32 及開關閥 33。

較佳具體例之說明

發明人進行研究意圖達成前述目的。參照圖 1，說明有關本發明之裝置及方法。

發明之說明書中，「泵之容積效率」表示由式 1 求出之值：

$$n = Q/Q_{th} \times 100(\%) \quad (\text{式 1})$$

此處

n ；容積效率(%)

Q ：泵實際輸送容積(升/分鐘)，及

Q_{th} ：理論輸送速率(升/分鐘)

理論輸送速率 Q_{th} 由如下式 2 求出：

$$Q_{th} = (\pi D^2 LN/4) \times 10^{-6} \quad (\text{式 2})$$

此處

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

後

五、發明說明(12)

D：泵柱塞直徑或泵活塞直徑(毫米)，

L：泵衝程長度(毫米)，及

N：泵速度(rpm)。

進一步於本發明之說明及申請專利範圍，「可輸送預定量之輸送泵」一詞表示每單位時間於該泵之可輸送容量範圍內可連續且穩定輸送預定量之二氧化碳至熔融熱塑性樹脂之泵。

二氧化碳由液化二氧化碳汽缸1，呈液態進給至可輸送預定量之輸送泵2。為了確保二氧化碳係於液態進給泵，以使用虹吸型液化二氧化碳汽缸為佳。如此許可二氧化碳由汽缸之液化相二氧化碳直接供給。進一步由液化二氧化碳汽缸1至可輸送預定量之輸送泵2之流動管線距離設定為儘可能短，此種流動管線係由雙重管等製成且係藉冷卻介質循環器5循環。至於冷卻介質，較佳使用乙二醇水溶液或甲醇水溶液。冷卻介質循環器5溫度較佳設定於 -60°C 至 0°C 。溫度高於 -10°C 容易使液化二氧化碳進入氣化態，故容積效率降低且無法保持穩定。如此無法以恆定速率加入液化二氧化碳。它方面，溫度低於 -60°C 將使液化二氧化碳變成對固化易感狀態。容積效率無法保持穩定因而無法許可以固定速率添加。

也較佳藉由施用絕熱器等至可輸送預定量之輸送泵2主體，包括止回閥來維持液化二氧化碳之溫度穩定俾便儘可能消除溫度交換。

為了維持汽缸壓力的恆定，也較佳將液化二氧化碳汽缸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

後

五、發明說明(13)

1設置於可維持於15至30℃恆溫範圍的位置。

許可維持液化態之二氧化碳係由可輸送預定量之輸送泵以某種方式輸送，因此當二氧化碳由可輸送預定量之輸送泵2加壓且輸送時，輸送壓力係控制於臨界壓力(7.4MPa)二氧化碳至40MPa之選擇性壓力，俾便輸送二氧化碳而藉由設定壓力控制閥3之壓力使輸送量無任何起伏波動。輸送壓力低於二氧化碳臨界壓力(7.4MPa)引起相變化，故容積效率無法維持穩定且以固定速率添加變成不可行。它方面，高於40MPa之輸送壓力會降低容積效率，此外使容積效率變不穩定。因此以固定速率添加變成不可行。

當二氧化碳係藉可輸送預定量之輸送泵加成時出現漩渦現象。因此相信難以藉此可輸送預定量之輸送泵以穩定速率加成二氧化碳。如此發明人進行徹底研究，結果發現二氧化碳可藉由設定壓力控制閥3以及設定其溫度而以固定速率輸送，可輸送預定量之輸送泵2之容積效率可藉由控制可輸送預定量之輸送泵2之入口側溫度以及控制可輸送預定量之輸送泵2出口側之輸送壓力恆定於前述條件範圍內而將容積效率控制恆定於60%至95%範圍內。常見可輸送預定量之輸送泵控制其容積效率於95%或以上。雖言如此，極難以以95%或以上容積效率加成二氧化碳。根據本發明發現經由控制容積效率恆定於60%至95%而穩定化輸送速率之方法。

較佳用作本發明之可輸送預定量之輸送泵2為柱塞泵，其設置有高壓柱塞封來防止流體滲漏，同時也使雙珠止回

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

後

五、發明說明(14)

閥可準確控制流出方向。

此外，以施用絕熱器等維持由可輸送預定量之輸送泵2至壓力控制閥3之流動管線沿線溫度恆定為佳。

以穩定速率輸送之二氧化碳於流動管線內至二氧化碳被加成至成形機4之熔融熱塑性樹脂該點，藉加熱器加熱至臨界溫度(31℃)或以上。此外成形機4之二氧化碳加成區段之熔融樹脂壓力事先升高至二氧化碳之臨界壓力(7.4MPa)或以上。於二氧化碳於由壓力控制閥3至成形機4之流動管線中被調整至溫度或壓力等於或高於臨界溫度及臨界壓力，換言之，被調整至臨界狀態後，較佳二氧化碳加成至成形機4之熔融熱塑性樹脂。本發明方法中，二氧化碳轉成超臨界態可顯著改善二氧化碳於樹脂的溶解度，因而穩定產生具有均勻泡胞直徑之多孔產物，此種方法可與過去實施之方法比較，後述方法中二氧化碳係以氣態或液態添加至熔融熱塑性樹脂。此外，本發明方法可輔助以恆定速率以大量加成二氧化碳，因此容易穩定生產具有高發泡比之多孔產物。

二氧化碳添加量之決定例如係藉流量計7或藉測量汽缸重量減輕速率進行。較佳係藉流量計7決定。至於流量計7，較佳使用直接質量流量計，其為高精度流量計且不受流體之溫度、壓力、黏度、密度等影響。對流量計設置點以及流量計設置於可輸送預定量之輸送泵2之入口側及出口側並無特殊限制，最佳設置於緊鄰成形機前方。

進一步由流量計7偵測得二氧化碳之流速可反饋至可輸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

後

五、發明說明(15)

送預定量之輸送泵2而執行維持預定流速控制。此種方法對穩定生產多孔產物而言為更佳。

根據本發明方法，預定量之二氧化碳可以恆定速率穩定添加至成形機4之熔融熱塑性樹脂。結果變成可生產品質一致之多孔熱塑性樹脂產物。

「熱塑性樹脂」一詞不僅涵括熱塑性樹脂本身，同時也涵括熱塑性樹脂組合物，其各自含有一或多種熱分解型發泡劑、脂族羧酸及其衍生物、無機細粉等其可視需要添加至熱塑性樹脂。此處使用「熔融熱塑性樹脂組合物」一詞表示作為發泡劑之二氧化碳及熱塑性樹脂於熔融態均勻混合之混合物。

本發明之具體例於後文將參照附圖詳細說明。圖1至2說明液化二氧化碳汽缸1，可輸送預定量之輸送泵2，壓力控制閥3，成形機4，冷卻介質循環器5，加熱器6，流量計7，料斗8，第一擠塑機9，螺桿10，聯結件11，第二擠塑機12，壓模13，心軸14。

對超臨界二氧化碳之加成方法使用的樹脂加工或成形機並無特殊限制，而可應用本發明之相關方法。可採用已知樹脂加工方法有用的成形機例如擠塑，注塑，吹塑，擠壓吹塑，注入吹塑，吹脹模塑，衝壓模塑，壓縮模塑，珠粒模塑及RIM模塑。此處敘述連續塑化器及樹脂塑化汽缸須涵括於此等成形機。又本發明之加成超臨界二氧化碳之方法也可用於高壓蒸汽鍋內以二氧化碳浸漬熱塑性樹脂後獲得多孔產物之方法。

五、發明說明(16)

有關本發明之加成超臨界二氧化碳之方法或製造多孔熱塑性樹脂產物之方法，對所得產物形狀並無特殊限制。例如對擠塑所得多孔熱塑性樹脂產物形狀並無特殊限制。因此多孔熱塑性樹脂產物包括薄片、薄板、桿、管路、管、圓筒形、卵圓筒形、股線、長絲、網狀、輪廓擠塑產物、多層擠塑產物及線塗層。

參照圖2，將對擠塑製造多孔熱塑性樹脂產物之方法作說明，該方法係利用本發明之加成超臨界二氧化碳之方法。

熱塑性樹脂進給第一擠塑機9，其組成連續塑化器之入口端，設置有管線，經此管線將發泡劑加至所得熔融熱塑性樹脂。當加熱及熔化熱塑性樹脂時，加入超臨界態之二氧化碳。如此形成熱塑性樹脂組合物，該組合物係由熱塑性樹脂及發泡劑呈交互溶解態組成。

此時藉前述加成超臨界態二氧化碳之方法，穩定加成預定量之超臨界態二氧化碳。此時熔融熱塑性樹脂壓力較佳係於二氧化碳之超臨界壓力(7.4MPa)至40MPa之範圍。

然後熔融熱塑性樹脂組合物移轉至第二擠塑機12，其組成連續塑化器之出口側，其溫度漸進下降至發泡之最佳溫度。此時第二擠塑機12自由端部之壓力及溫度要求等於或高於二氧化碳之臨界壓力及臨界溫度，故許可二氧化碳於該處維持於超臨界狀態。

較佳第一擠塑機9與第二擠塑機12間之聯結件11設置有具有混合部份之配接器。如此進一步促進熔融熱塑性樹脂與二氧化碳的混合，如此有助於將熱塑性樹脂及二氧化碳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

後

五、發明說明(17)

成形為交互溶解狀態。進一步藉配接器控制溫度，更容易冷卻熔融熱塑性樹脂組合物，此樹脂組合物具有適合隨後發泡之黏度。

對具有混合部之配接器類型並無特殊限制，但適合採用具有內建式靜態混合機之配接器，原因為熔融熱塑性樹脂組合物可於該處接受混練及冷卻故。

但連續塑化器無需呈啣接發泡擠塑機形式額外使用第二擠塑機12，反由可僅由單一擠塑機組成，如第一擠塑機9所示，於其中熔融熱塑性樹脂組合物可充分形成為交互溶解態，也可被冷卻至最適合發泡溫度。

其次將熔融熱塑性樹脂組合物移轉至壓模13，壓模係設定於最適合脹大以及聯結至連續塑化器自由端部之溫度且壓力下降俾便引發發泡。

對本發明使用之熱塑性樹脂並無特殊限制，只要其為可於成形機4塑化之熱塑性樹脂即可。熱塑性樹脂之例包括苯乙烯樹脂(如聚苯乙烯，丁二烯-苯乙烯共聚物，丙烯腈-苯乙烯共聚物，丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物等)，ABS樹脂，聚乙烯，聚丙烯，乙烯-丙烯樹脂，乙烯-丙烯酸乙酯樹脂，聚乙烯基氯，聚亞乙烯基氯，聚丁烯，聚碳酸酯類，聚縮醛類，聚伸苯基氧化物，聚乙烯基醇，聚甲基丙烯酸甲酯，飽和聚酯樹脂類(例如聚對酞酸伸乙酯，聚對酞酸伸丁酯等)，可生物分解聚酯類(例如羥-羧酸縮合產物如聚乳酸，二醇-二羧酸縮合產物如聚丁二酸伸丁酯等)，聚醯胺樹脂，聚醯亞胺樹脂，氟化樹脂，聚砜類，聚醚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

後

五、發明說明(18)

醜類，聚丙烯酸酯類，聚醚醚酮類，液晶聚合物。其可單獨或合併使用。熱塑性樹脂中以基於苯乙烯樹脂及基於聚烯烴樹脂為佳，以聚苯乙烯，聚丙烯及聚乙烯為特佳。

進一步各熱塑性樹脂於其加工溫度附近測得之熔體流動指數較佳係於0.05至60克/10分鐘，又較佳0.1至40克/10分鐘，及更佳0.2至20克/10分鐘等之範圍。此種案例中，測量條件亦即測量溫度及負載可使用遵照ASTM規定之條件設定作為指標。例如測量溫度及負載對聚丙烯可設定為230℃及21.18牛頓及對聚丙炔設定為190℃及21.18牛頓，其它條件係遵照ASTM D1238規定之對應條件設定。

環繞前述範圍下限或以上之熔體流動指數於熔化時提供適當樹脂黏度，因此未施加過量負載至擠塑機4而有助於加工。它方面，於前述範圍上限附近或以下之熔體流動指數許可熱塑性樹脂保有於發泡過程中可忍受氣體壓力之黏度，故可維持良好外觀而未出現泡胞塌陷。根據此等指標，可適當選擇適用於所使用之熱塑性樹脂之熔體指數。

可用於本發明作為發泡劑之超臨界二氧化碳之用量比例相對於每100份重量比熱塑性樹脂為0.1至30份重量比，更佳為0.2至20份重量比。

若發泡劑比例小於0.1份重量比，則無法獲得足夠發泡比。比例大於30份重量比結果導致由於加成二氧化碳出現額外發泡力，造成多孔產物具有大泡狀表面之瑕疵外觀。為了於大發泡力下將熱塑性樹脂成形為預定形狀，冷卻步驟時間必須延長。如此造成生產時間也須延長，故生產效

訂

五、發明說明(19)

率下降。

鑑於二氧化碳於熔融樹脂組合物之溶解度、穿透性、擴散性等，要求二氧化碳於成形機內部處於超臨界狀態。

本發明也許可合併使用一或多熱分解型發泡劑與超臨界二氧化碳。發泡劑於加熱處理時放出二氧化碳或氮氣以及作為發泡凝核劑來使發泡均勻。熱分解型發泡劑之例包括偶氮二甲醯胺，N,N-二亞硝基戊烷四胺，偶氮貳異丁腈，檸檬酸及碳酸氫鈉。使用熱分解型發泡劑時，其使用比例為每100份重量比熱塑性樹脂0.01至10份重量比。

為了使所得多孔產物具有良好表面外觀而無泡胞塌陷，可添加一或多種添加劑至本發明使用之熱塑性樹脂。至於此等添加劑可使用已知用於一般發泡模塑之添加劑。例如適合使用脂族羧酸類及其衍生物。

脂族羧酸類及其衍生物之例包括脂族羧酸類，酸酐類，鹼金屬鹽類，鹼土金屬鹽類等。至於脂族羧酸類以含3-30個碳原子之脂族羧酸為適合例如月桂酸，硬脂酸，巴豆酸，油酸，馬來酸，戊二酸及褐煤酸。由於樹脂之分散性及溶解度以及改善表面外觀等效果觀點看來。以硬脂酸、硬脂酸衍生物、褐煤酸及褐煤酸衍生物為佳。其中以硬脂酸之鹼金屬鹽及鹼土金屬鹽特別硬脂酸鋅及硬脂酸鈣為特佳。

添加劑比例相對於每百份重量比熱塑性樹脂係於0.01至10份重量比，較佳0.05至8份重量比及更佳0.1至5份重量比之範圍。

等於或高於0.01份重量比之添加劑可防止發泡產物之泡

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(20)

胞塌陷，等於或低於10份重量比之添加劑比例許可樹脂保有足夠忍受發泡過程之氣體壓力的黏度，如此可獲得改良之表面外觀而無胞塌陷。

至於熱塑性樹脂添加劑，本發明也許可使用無機細粉作為發泡凝核劑。無機細粉之例包括滑石，碳酸鈣，白土，氧化鎂，氧化鋅，玻璃珠，玻璃粉，氧化鈦，碳黑及無水矽石。其中以滑石、碳酸鈣、氧化鈦及無水矽石為佳，以滑石為特佳。其粒徑要求為50微米或以下，較佳10微米或以下，更佳5微米或以下。

使用50微米或以下粒徑之無機細粉可獲得具較佳表面外觀之多孔產物。

使用無機細粉時，其用量比例係於0.01至40份重量比，較佳0.05至20份重量比，更佳0.05至10份重量比及又更佳0.1至5份重量比之範圍，全部皆以100份重量比熱塑性樹脂為基準。

當無機細粉係以等於或高於0.1份重量比但等於或低於40份重量比之比例添加時，所得多孔產物具有良好表面外觀。因此以添加前述範圍之無機細粉為佳。

至不會危害本發明之特性之程度，前述樹脂組合物可添加添加劑等，添加劑為隨應用目的及應用領域所需於前述無機細粉、脂族羧酸及其衍生物以外之添加劑。其它添加劑等包括樹脂例如多種彈性體，苯乙烯樹脂（例如聚苯乙烯，丁二烯-苯乙烯共聚物，丙烯腈-苯乙烯共聚物，丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物等），ABS樹脂，聚乙烯，聚丙烯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(21)

， 乙 烯 - 丙 烯 樹 脂 ， 乙 烯 - 丙 烯 酸 乙 酯 樹 脂 ， 聚 乙 烯 基 氨 ， 聚 亞 乙 烯 基 氨 ， 聚 丁 烯 ， 聚 碳 酸 酯 類 ， 聚 縮 醛 類 ， 聚 伸 苯 基 氧 化 物 ， 聚 乙 烯 醇 ， 聚 甲 基 丙 烯 酸 甲 酯 ， 飽 和 聚 酯 樹 脂 (例 如 聚 對 酞 酸 伸 乙 酯 ， 聚 對 酞 酸 伸 丁 酯 等) ， 可 生 物 分 解 聚 酯 類 (例 如 羥 - 羧 酸 縮 合 產 物 如 聚 乳 酸 ， 二 醇 - 二 羧 酸 縮 合 產 物 如 聚 丁 二 酸 伸 丁 酯 等) ， 聚 醯 胺 樹 脂 類 ， 聚 醯 亞 胺 樹 脂 類 ， 氟 化 樹 脂 類 ， 聚 矽 類 ， 聚 醚 矽 類 ， 聚 芳 酸 酯 類 ， 聚 醚 醚 酮 類 ， 及 液 晶 聚 合 物 及 其 混 合 物 ； 過 氧 化 物 ； 硫 ； 加 工 油 類 ； 防 結 塊 添 加 劑 ； 增 塑 劑 ； 顏 料 ； 安 定 劑 ； 填 充 劑 及 金 屬 粉 。

對 用 作 本 發 明 之 多 孔 熱 塑 性 樹 脂 產 物 原 料 之 熱 塑 性 樹 脂 組 合 物 製 法 並 無 特 殊 限 制 ， 可 採 用 習 知 製 法 。 例 如 熱 塑 性 樹 脂 組 合 物 可 經 由 將 前 述 熱 塑 性 樹 脂 及 添 加 劑 使 用 高 速 攪 拌 器 等 形 成 緻 密 混 合 物 ， 然 後 使 用 單 螺 桿 或 多 螺 桿 擠 塑 機 、 混 合 輥 、 混 練 機 、 班 柏 利 混 合 機 等 具 有 足 夠 混 練 能 力 之 設 備 熔 化 及 混 練 。

至 於 替 代 之 道 ， 熱 塑 性 樹 脂 及 前 述 添 加 劑 也 可 以 緊 密 混 合 態 使 用 而 無 任 何 不 便 。

本 發 明 經 由 擠 塑 生 產 多 孔 熱 塑 性 樹 脂 產 物 之 方 法 中 之 氣 體 溶 解 步 驟 ， 其 中 熱 塑 性 樹 脂 及 超 臨 界 二 氧 化 碳 被 形 成 為 交 互 溶 解 狀 態 ， 氣 體 溶 解 步 驟 為 於 熱 塑 性 樹 脂 於 第 一 擠 塑 機 9 (組 成 連 續 塑 化 器 之 入 口 側) 加 熱 及 熔 化 後 ， 二 氧 化 碳 藉 前 述 添 加 超 臨 界 二 氧 化 碳 之 方 法 以 超 臨 界 態 添 加 至 如 此 形 成 的 熔 融 樹 脂 ， 然 後 所 得 混 合 物 成 形 為 均 勻 混 合 物 。

五、發明說明(22)

冷卻步驟為熔融熱塑性樹脂組合物於連續塑化器出口側冷卻，因而使其黏度調整至適合發泡程度之步驟。

泡胞核形成步驟為其中熔融熱塑性樹脂組合物壓力下降至等於或低於二氧化碳於壓模 13 之臨界壓力的程度，因而使二氧化碳變成過飽和態，引起產生多個泡胞核於過飽和熔融熱塑性樹脂組合物。

發泡控制步驟為多孔片狀物 15 冷卻至樹脂之玻璃化溫度或結晶溫度或以下且泡胞生長經調整而控制發泡比至預定值之步驟。

此等步驟中，至少氣體溶解步驟及冷卻步驟係遵照日本專利公開案第 11190/1996 號所申請專利及所舉例說明之方法進行，容後詳述。

熱塑性樹脂由料斗 8 進給第一擠塑機 9，擠塑機組成連續塑化器之入口側，於等於或高於熱塑性樹脂熔點或塑化溫度之溫度熔化。至於此點之溫度，加熱及熔化係於 100 至 450℃ 進行。它方面，任二氧化碳由液化二氧化碳汽缸 1 流入可輸送預定量之輸送泵 2，於此處二氧化碳被壓縮。然後壓力經過控制的二氧化碳加成至第一擠塑機 9 內部之熔融熱塑性樹脂。

此時系統內部維持高於二氧化碳於擠塑機 9 之臨界壓力及臨界溫度，故二氧化碳溶解及擴散入熔融熱塑性樹脂大致增高俾便許可其於短時間內滲透入熱塑性樹脂內部。

又二氧化碳進給第一擠塑機 9 之溫度及壓力於進給擠塑機 9 之前升高，如此其調整至超臨界狀態後加入二氧化碳。

五、發明說明(23)

第一擠塑機9中，熔融熱塑性樹脂及二氧化碳係藉螺桿10混練，故熱塑性樹脂及二氧化碳成形為交互溶解態。

於交互溶解後，第二擠塑機12(其組成連續塑化器之出口側)之自由端部溫度於冷卻步驟冷卻，故熔融熱塑性樹脂組合物冷卻至高於50℃或低於熔融熱塑性樹脂組合物之塑化溫度之溫度，且該溫度等於或低於熱塑性樹脂於氣體溶解步驟之熔點。至於此點之溫度，熔融熱塑性樹脂組合物被冷卻至50至300℃及較佳80至280℃之溫度且等於或高於熔融熱塑性樹脂組合物之塑化溫度，故其黏度被調整至適合供隨後進行發泡的程度。

後文將參照圖1至2說明本發明之第二具體例，其中顯示液化二氧化碳汽缸1，可輸送預定量之輸送泵2，料斗8，第一擠塑機9，螺桿10，聯結件11，第二擠塑機12，壓模13，心軸14及多孔片15。

現在參照圖2。於氣體溶解步驟中，100份重量比熱塑性樹脂由料斗8進給第一擠塑機9，然後被加熱及熔化，第一擠塑機9組成連續塑化器之入口側。它方面，二氧化碳係於控制溫度由液化二氧化碳汽缸1注入可輸送預定量之輸送泵2，於此處被壓縮至壓力控制閥3之預設溫度，然後壓力經控制的二氧化碳以0.1至30份重量比之量引進第一擠塑機9內部之熔融熱塑性樹脂組合物而執行氣體溶解步驟。此時須維持系統內部高於二氧化碳臨界壓力及臨界溫度，使第一擠塑機9所含二氧化碳之溶解及擴散於熔融熱塑性樹脂速率大致增高俾便許可其於短時間內滲透入熱塑性

五、發明說明(24)

樹脂內部。

以二氧化碳為例，臨界壓力及臨界溫度分別為7.4MPa及31.35℃。於第一擠塑機9內部，壓力係於7.4至40MPa，較佳10至30MPa之範圍及溫度係於100至450℃，較佳110至280℃之範圍。

又於添加前二氧化碳之溫度及壓力升高，調整至超臨界態後，二氧化碳加成至第一擠塑機9內部之熔融熱塑性樹脂。

於第一擠塑機9，熔融熱塑性樹脂及超臨界二氧化碳係藉螺桿10混練，故熱塑性樹脂及超臨界二氧化碳被形成交互溶解態。

於交互溶解後之冷卻步驟中，為了提高二氧化碳於熱塑性樹脂之溶解度，熔融熱塑性樹脂組合物進給第二擠塑機12，第二擠塑機12組成連續塑化器之出口側，樹脂組合物漸進被冷卻至適合發泡溫度，同時維持等於或高於臨界壓力之壓力。

至於此時之溫度，於50至300℃及較佳80至280℃執行冷卻，同時維持溫度等於或高於熔融熱塑性樹脂組合物之塑化溫度。溫度須調整使熔融熱塑性樹脂組合物具有適合供隨後進行發泡之黏度。

使用第二擠塑機12之冷卻步驟為一種將熔融熱塑性樹脂組合物調整至接近適合發泡之溫度條件且毫無困難之步驟。於此步驟徹底冷卻可連續穩定地產生發泡熱塑性樹脂產物。但當其中熔融熱塑性樹脂組合物可全然冷卻至適合僅

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明（25）

利用第一擠塑機9發泡之溫度的生產設備用作連續塑化器時，不再需要第二擠塑機12聯結作為連續塑化器之出口側，可單獨利用第一擠塑機9生產多孔產物。

進一步為了改善二氧化碳於熔融熱塑性樹脂組合物之溶解狀態，更佳聯結混練裝置例如靜態混合機至介於第一擠塑機9與第二擠塑機12間之聯結件11。

然後熔融熱塑性樹脂組合物轉送至壓模13，壓模係設定於適合發泡溫度且聯結至連續塑化器出口側，使其開始發泡。熔融熱塑性樹脂組合物壓力於壓模出口側於控制條件下下降，因而將二氧化碳調整至過飽和態。

其中二氧化碳被調整至過飽和態之熔融熱塑性樹脂組合物被調整至熱不穩態，如此形成多個泡胞。通常含氣體樹脂之玻璃化溫度已知係與氣體含量成比例下降。因此較佳設定壓模13內部溫度於等於或高於浸漬以二氧化碳之熔融熱塑性樹脂組合物之玻璃化溫度。

已經被引發發泡的熔融熱塑性樹脂組合物經壓模13出口擠壓。

至於發泡控制步驟，所得多孔片15通過冷卻裝置，多孔片15即刻冷卻至熱塑性樹脂之玻璃化溫度或結晶化溫度或以下溫度。如此可控制形成的泡胞的成長，如此可穩定產生多孔熱塑性樹脂產物含有大量非均勻分布之細小泡胞但不含無規輸送情況。例如由原型壓模13擠壓出之熔融熱塑性樹脂組合物於其輸送之同時開始發泡。藉由施加輸送的熔融熱塑性樹脂組合物至設置於原型壓模13後方之水冷式

五、發明說明(26)

圓柱形心軸 14，所得多孔產物被成形為圓柱形。其後多孔圓柱形產物於冷卻下順著心軸 14 前進，由切削機葉片切割獲得脹大的熱塑性樹脂片。

本發明中經常須維持發泡劑於臨界壓力或以上，至氣體溶解步驟以及冷卻步驟完成為止，否則熔融熱塑性樹脂組合物分離為熱塑性樹脂及氣體。

對本方法獲得之多孔熱塑性樹脂產物形狀並無特殊限制。此等多孔熱塑性樹脂產物包括薄片、圓桿、薄板、棒狀、管狀等。

參照圖 3，其次說明有關根據本發明之第二具體例藉擠塑製造多孔熱塑性樹脂產物之方法，該方法係利用本發明之加成超臨界二氧化碳之方法。於配備有管線之樹脂塑化汽缸 23，發泡劑係經此管線添加至熔融熱塑性樹脂，配備有注入柱塞 28 之注入器 29 透過開關閥 27 聯結。熱塑性樹脂進給入樹脂塑化汽缸 23 內部，以及於加熱及熔化樹脂之同時，超臨界二氧化碳藉前述本發明之加成超臨界二氧化碳之方法加成，如此形成交互溶解態之熔融熱塑性樹脂組合物。

然後熔融熱塑性樹脂組合物移轉至配備有注入柱塞 28 之注入器 29。於移轉後關閉開關閥，使樹脂塑化汽缸 23 及注入器 29 彼此隔離。樹脂塑化汽缸 23 連續形成熔融熱塑性樹脂組合物毫無中斷，即使於注入器進行計量與注入步驟時亦無中斷。

因熔融熱塑性樹脂組合物並未計量入注入器 29，故樹脂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(27)

塑化汽缸 23 內部壓力增高。因熔融熱塑性樹脂組合物之交互溶解態不會被壓力升高摧毀，故經由持續氣體溶解步驟及冷卻步驟不會發生任何問題。若樹脂塑化汽缸 23 之壓力發生任何問題，可修改裝置而未背離本發明之原理，因此熔融熱塑性樹脂組合物可藉由操控開關閥 27 而由系統排放。

它方面，注入器 29 於計量完成後進行注入。於習知注塑機，於完成計量後可去除背壓。但本發明中由計量開始至計量結束須經常維持背壓以防發泡劑與熱塑性樹脂彼此分離。此時背壓至少為發泡劑及熱塑性樹脂可防止彼此分離的壓力，總而言之需要等於或高於發泡劑的臨界壓力。

於樹脂塑化汽缸 23 形成的熔融熱塑性樹脂組合物被注入模具 30 內部，而發泡劑與熱塑性樹脂間未出現相分離。

於模具 30 內部，經由於熔融熱塑性樹脂注入後去除填裝於模具 30 內部之高壓氣體及 / 或經由使模具 30 芯部部份或全部向後移動可進行發泡控制步驟。

本發明之第三具體例顯示於圖 4。介於樹脂塑化汽缸 23 (配備有可將發泡劑加成至熔融熱塑性樹脂之管線) 與注入器 29 (配備有注入器柱塞 28) 間，設置有配接器 24，配接器 24 可聯結樹脂塑化汽缸 23 之輸送管線，該輸送管線透過開關閥 27 聯結至注入器 29。配接器 24 之設置進一步促進熔融熱塑性樹脂與二氧化碳之混合因而輔助將熱塑性樹脂及二氧化碳形成交互溶解態。又藉配接器 24 進行溫度控制可輔助冷卻熱塑性樹脂組合物，此樹脂黏度適合隨後注入與發泡。對具有混合部之配接器 24 並未加諸特殊限制，反而適

(請先閱讀背面之注意事項再為本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(28)

合採用附有內建靜態混合機之配接器，原因為其可對熔融熱塑性樹脂組合物執行混練及冷卻。

本發明之第四具體例舉例說明於圖5。於配備有柱塞之樹脂積聚器26設置成樹脂積聚器26可經由開關閥27聯結至注入器29。於計量完成後於開關閥27關閉後以及當藉注入柱塞28執行注入模具30期間，熔融熱塑性樹脂組合物由樹脂塑化汽缸23進給至樹脂積聚器26，該積聚器恰設置於開關閥27之前。由於熔融熱塑性樹脂組合物的流入，樹脂積聚器26之柱塞25回縮。此種藉樹脂積聚器26執行的控制可容易維持裝置系統內部於預定壓力。如此又輔助維持熔融熱塑性樹脂組合物於交互溶解態，因此容易形成具有良好表面之多孔產物。因此以設置樹脂積聚器26為佳。

本發明之第五具體例顯示於圖6。可設置另一注入器29其也配備有注入柱塞28來替代配備有柱塞的樹脂積聚器26。如此更容易維持裝置系統內部於預定壓力。如此又有助於維持熔融熱塑性樹脂組合物於交互溶解態，如此更易形成具有良好表面之多孔產物。因此以設置配備有注入柱塞28之額外注入器29為佳。

於圖3至6所示注塑機之例，該注塑機係由樹脂塑化汽缸與注入器彼此分開組成，系統內壓容易維持使熱塑性樹脂及發泡劑彼此隔開。容易生產多孔熱塑性樹脂產物而達成本發明之目的。但線上注入型注塑機，如圖7所示同樣可用於生產本發明之多孔熱塑性樹脂產物，只要注塑機可維持反壓施加通過氣體溶解步驟、冷卻步驟、及計量與注入

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(29)

步驟即可。

本發明之氣體溶解步驟其中形成交互溶解態之熱塑性樹脂及超臨界二氧化碳，表示一種步驟，其中如圖3所示根據本發明之第二具體例之方法生產多孔熱塑性樹脂產物，熱塑性樹脂係於樹脂塑化汽缸23加熱及熔化，超臨界二氧化碳藉前述本發明之加成超臨界二氧化碳之方法加成至所得熔融熱塑性樹脂，然後混合成均勻組合物。

冷卻步驟為熔融熱塑性樹脂組合物於連續塑化器出口側冷卻，故其黏度調整至適合發泡的程度之步驟。

氣體溶解步驟及冷卻步驟於圖4所示製造多孔產物之範例方法中係於樹脂塑化汽缸23及配接器24進行。又於圖5說明之方法中為了生產多孔熱塑性樹脂產物，生產過程係於樹脂塑化汽缸23、配接器24及樹脂積聚器26進行。

計量與注入步驟為溫度已經控制而獲得適合注入與發泡之黏度的熔融熱塑性樹脂組合物被計量入注入器29，然後藉注入柱塞28注入之步驟。發泡控制步驟為已經注入模具30之熔融熱塑性樹脂組合物由加壓狀態被解除加壓而形成泡胞核，如此控制發泡比之步驟。此等步驟中，至少氣體溶解步驟及冷卻步驟係遵照日本專利公開案第11190/1996號所述方法進行，容後詳述。此等步驟係如日本專利公開案第11190/1996號所述進行，其內容併述於此以供參考。

熱塑性樹脂由料斗8進給樹脂塑化汽缸23，及於等於或高於熱塑性樹脂熔點或塑化溫度之溫度熔化。至於此時之溫度，熱塑性樹脂被加熱且於100至450℃熔化。它方面，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(30)

二氧化碳由液化二氧化碳汽缸1注入可輸送預定量之輸送泵2，於此處二氧化碳被壓縮至壓力控制閥3之預設壓力，然後壓力經控制的二氧化碳加成至樹脂塑化汽缸23內部之熔融熱塑性樹脂內部。此時，系統內部須維持高於樹脂塑化汽缸23所含二氧化碳之臨界壓力及臨界溫度，故二氧化碳溶解及擴散入熔融熱塑性樹脂大致增高，因而可在短時間內滲透入熔融熱塑性樹脂內部。

又二氧化碳之溫度及壓力於加成至樹脂塑化汽缸23之熔融熱塑性樹脂前升高，以及於調整至超臨界狀態後加成。

於樹脂塑化汽缸23，熔融熱塑性樹脂及二氧化碳藉螺桿10混練，故熱塑性樹脂及二氧化碳被形成為交互溶解態。於交互溶解後進行冷卻步驟。藉由控制樹脂塑化汽缸23自由端部溫度，熔融熱塑性樹脂組合物被冷卻至高於熔融熱塑性樹脂組合物之塑化溫度達50℃或以下之溫度，且等於或低於前述氣體溶解步驟之熔點。至於此時之溫度，熔融熱塑性樹脂組合物被冷卻至50至300℃，較佳80至280℃之溫度，且等於或高於熔融熱塑性樹脂組合物之塑化溫度，故樹脂組合物黏度被調整至適合隨後注入與發泡的程度。

後文將參照圖3至6說明本發明之第二至第五具體例，其中顯示液化二氧化碳汽缸1，可輸送預定量之輸送泵2，料斗8，螺桿10，線上注塑機22，樹脂塑化汽缸23，配接器24，樹脂積聚器柱塞25，樹脂積聚器26，開關閥27，注入柱塞28，注入器29，模具30，汽缸31，壓力控制閥32及開關閥33。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(31)

現在參考圖3。於氣體溶解步驟，100份重量比熱塑性樹脂由料斗8進給樹脂塑化汽缸23且被加熱熔化。它方面，二氧化碳於控制溫度由液化二氧化碳汽缸1進給可輸送預定量之輸送泵2，此處二氧化碳被加壓至壓力控制閥3之預設壓力，然後壓力經控制之超臨界二氧化碳加成至樹脂塑化汽缸23內部之熔融熱塑性樹脂而進行氣體溶解步驟。此時須維持系統內部於高於樹脂塑化汽缸23所含二氧化碳之臨界壓力及臨界溫度，故可大致增加二氧化碳之溶解及擴散入熱塑性樹脂，因而使其可於短時間內滲透入熱塑性樹脂內部。

以二氧化碳為例，臨界壓力及臨界溫度為7.4MPa及31.35℃。於樹脂塑化汽缸23內部，壓力可於7.5至40MPa之範圍，較佳為10至30MPa及溫度可於100至450℃之範圍，但較佳為110至280℃。

進一步作為發泡劑之二氧化碳於其加成至樹脂塑化汽缸23之熔融熱塑性樹脂前溫度及壓力升高，以及於調整至超臨界態後二氧化碳加成。

於樹脂塑化汽缸23，熔融熱塑性樹脂及二氧化碳藉螺桿10混練，故熱塑性樹脂及二氧化碳被形成交互溶解態。於交互溶解後進行冷卻步驟。藉由控制樹脂塑化汽缸23自由端部溫度，熔融熱塑性樹脂組合物被冷卻至50至300℃且較佳80至280℃範圍之溫度，且等於或高於熔融熱塑性樹脂組合物之塑化溫度，故樹脂組合物黏度被調整至適合隨後注入與發泡的程度。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(32)

於計量與注入步驟中，熔融熱塑性樹脂組合物其溫度已經控制至具有適合注入與發泡之黏度的程度，該組合物進給經由開關閥27聯結且配備有注入柱塞28之注入器29。當開關閥27開啟時，熔融熱塑性樹脂組合物流入注入器29內部而使注入柱塞28向後移動而進行計量。

習知注塑機，恰在完成計量之後，及不再施加反壓而無論其類型如何皆如此，例如線上螺桿型或柱塞型。但本發明中須持續施加反應，以及控制系統內壓至注入結束為止，俾便防止熔融熱塑性樹脂組合物分離成為發泡劑及熱塑性樹脂，同時也防止於此段期間於注入器29內部發泡。此段期間之反壓須等於或高於二氧化碳之臨界壓力，但反壓須足夠維持防止熔融熱塑性樹脂分離成發泡劑及熱塑性樹脂以及防止發泡的最低壓力。至該系列步驟結束亦即氣體溶解步驟、冷卻步驟及計量與注入步驟完成，必須經常維持可防止熔融熱塑性樹脂組合物分離成熱塑性樹脂及氣體的壓力。

於計量完成後，開關閥27被關閉然藉注入柱塞28進行注入模具30內部。經由於注入前於計量後抽取回注入柱塞28，可使注入器29內壓略微下降而誘生泡胞核。此種方法也可適當採用。

恰於注入前不久於模具30內部經由壓力控制閥32進給來自汽缸31或壓縮機泵之高壓氣體，高壓氣體被填裝至預定壓力。例如當氮氣用作高壓氣體時，其壓力較佳等於或高於用作發泡劑之二氧化碳臨界壓力。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (33)

模具內事先填裝高壓氣體可確保熔融熱塑性樹脂組合物注入模具內進行無發泡式裝填，如此使所得多孔產物具有良好表面外觀。

發泡控制步驟中，由熱塑性樹脂及二氧化碳於交互溶解態組成的熔融熱塑性樹脂組合物被注入填裝有高壓氣體之模具30內部。注入後填裝於模具30之高壓氣體迅速洩放，如此於模具30內部出現突然減壓。藉此步驟使浸漬於熱塑性樹脂的氣體被調整至過飽和態因而形成無數泡胞核。

至於於模具30內部突然出現壓降之方法，也適合使用一種方法其中由熱塑性樹脂及二氧化碳呈交互溶解態組成之熔融熱塑性樹脂組合物被注入模具30內部，使部份或者全體中心向後移動，因而模具30之內部容積突然增加而出現模具30內部之突然壓降。

發泡比可藉由模具30溫度、模具30內部壓力及模具內部中心向後行程控制。因此可獲得具有預定發泡比之多孔熱塑性樹脂產物。

經由使用此等控制方法進行發泡可獲得足夠發泡比之效果，但同時使用控制方法不成問題。

如圖4所示，具有混合部的配接器24設置於樹脂塑化汽缸23(配備有發泡劑可加成至熔融熱塑性樹脂之管線)與注入器29(配備有注入柱塞28)間，故配接器24聯結至樹脂塑化汽缸23之輸送管線，而管線係經由開關閥27聯結至注入器29。設置配接器24可進一步促進熔融熱塑性樹脂與二氧化碳間混合來輔助將熱塑性樹脂及二氧化碳形成交互溶解

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(34)

態。進一步藉配接器 24 控制溫度有助於冷卻熔融熱塑性樹脂組合物，故樹脂組合物具有適合隨後進行注入與發泡的黏度，因此容易進行氣體溶解步驟及冷卻步驟。因此以設置配接器 24 為佳。對具有混合部之配接器 24 並無特殊限制，但適合採用附有內建靜態混合器之配接器，原因為可執行熔融熱塑性樹脂之混練及冷卻。

如圖 5 所示，配備有柱塞 25 之樹脂積聚器 26 係設置於注入器 29 前方，注入器 29 配備有注入柱塞 28，樹脂積聚器 26 係透過開關閥 27 聯結注入器 29。於完成計量後於開關閥 27 關閉且同時藉注入柱塞 28 進行注入模具 30 後，由樹脂塑化汽缸 23 進給的熔融熱塑性樹脂組合物進給至恰設置於開關閥 27 前方之樹脂積聚器 26。由於熔融熱塑性樹脂組合物的流入，使樹脂積聚器 26 的柱塞向後移動。此種樹脂積聚器 26 之控制使其更易維持裝置內部與預定壓力。如此又有助於維持熔融熱塑性樹脂組合物於交互溶解態，因而使多孔產物具良好表面外觀。因此以設置樹脂積聚器 26 為佳。

如圖 6 所示，可設置額外注入器 29 其亦配備有注入柱塞 28 來替代配備有柱塞的樹脂積聚器 26 (圖 5)。如此更容易維持裝置系統內部於預定壓力。如此又有助於維持熔融熱塑性樹脂組合物於交互溶解態，如此使多孔產物具有良好表面外觀。因此以設置配備有注入柱塞 28 之額外注入器 29 為佳。

以圖 3 至 6 所示注塑機為例，該注塑機係由樹脂塑化汽缸與注入器彼此隔開組成，系統內壓容易維持因此可避免熱

五、發明說明（35）

塑性樹脂與發泡劑彼此分開。容易達成本發明之目的亦即生產多孔熱塑性樹脂產物。但如圖7所示之線上注入型之注塑機同等可生產本發明之多孔熱塑性樹脂產物，只要該注塑機於氣體溶解步驟、冷卻步驟及計量與注入步驟皆保持施加反壓即可藉由本發明之加成超臨界二氧化碳之方法，變成可將預定量之二氧化碳穩定加入成形機，因此可形成多孔熱塑性樹脂產物，其含有均勻泡胞，大致不含非均勻發泡，藉由將液化二氧化碳呈液化態注入可輸送預定量之輸送泵2而維持一致品質，可維持可輸送預定量之輸送泵2的容積效率，因此容積效率穩定維持於60%至95%範圍內，經由設置壓力控制閥3控制可輸送預定量之輸送泵2之輸送壓力，因此壓力可維持恆定於二氧化碳之臨界壓力（7.4MPa）至40MPa之範圍，輸送二氧化碳，加熱如此被輸送之二氧化碳至二氧化碳之臨界溫度（31℃）或以上，將二氧化碳轉成超臨界二氧化碳，然後將超臨界二氧化碳加入成形機4，進一步藉事先設定成形機4之二氧化碳加成區段之熔融樹脂於二氧化碳之臨界壓力（7.4MPa）或以上可達成前述目的。

根據本發明之藉擠塑製造發泡熱塑性產物之方法，可以穩定速率添加預定量之超臨界二氧化碳作為發泡劑至熔融熱塑性樹脂。因此藉由加成超臨界二氧化碳至第一擠塑機9（組成連續塑化器之入口側）之熔融熱塑性樹脂，徹底混練超臨界二氧化碳及熔融熱塑性樹脂而使其變成交互溶解態，降低於連續塑化器出口側之所得熔融熱塑性樹脂組合

五、發明說明(36)

物溫度同時維持超臨界態，突然降低控制壓力而引發發泡，以及藉冷卻裝置控制發泡比，可生產由高密度多孔產物至低密度多孔產物範圍且具有一致品質之多孔熱塑性樹脂產物。

又根據本發明之藉注塑生產多孔熱塑性樹脂產物之方法，可以恒定速率穩定加成超臨界二氧化碳作為發泡劑至熔融熱塑性樹脂。因此二氧化碳於樹脂塑化汽缸23內部加成至熔融熱塑性樹脂，二氧化碳與熔融熱塑性樹脂徹底混合而將其調整至交互溶解態，然後計量所得熔融熱塑性樹脂且注入注入器29內部。此等步驟期間保持施加反壓，故熔融熱塑性樹脂組合物可形成交互溶解態且有助於保有熔融熱塑性樹脂之交互溶解態。因此多孔產物具有良好表面外觀。可生產具有一致品質之由高密度多孔產物至低密度多孔產物範圍之一系列多孔熱塑性樹脂產物。

後文將舉例說明本發明。但注意本發明之內容不圍限於此等具體例。

圖1為示意組成圖說明根據本發明之具體例加成超臨界二氧化碳之方法；

圖2至7為示意組成圖說明根據本發明之第一至第六具體例製造多孔熱塑性樹脂產物之方法；

圖8為示意組成圖說明比較例4之多孔熱塑性樹脂產物之製法；

圖9為示意組成圖說明比較例5之多孔熱塑性樹脂產物之製法；及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(37)

圖 10 為示意組成圖說明比較例 6 之多孔熱塑性樹脂產物之製法。

實施例及比較例中所述物理性質評估係遵照下述方法進行。

1) 表面外觀

藉目測觀察多孔產物表面均勻光滑，則將該多孔產物評級為「A」。當觀察得多孔產物外觀極有瑕疵，例如含有泡囊狀脹大部時，則將多孔產物評級為「B」。

2) 發泡比

使用電子密度計測量 30 毫米 × 30 毫米尺寸之多孔熱塑性樹脂產物密度，計算其對原料熱塑性樹脂密度比。數值估計至小數點一位記錄作為發泡比。

3) 平均泡胞直徑

多孔產物中計算直徑相等的泡胞數目，計算方式係以多孔產物之截面相片做影像處理，截面相片係藉掃描電子顯微鏡拍攝，並記錄其數值作為平均泡胞直徑。

4) 受熱之形穩性

使用 60 毫米 × 60 毫米之多孔產物作為測量樣本及比較樣本，市售 10 倍發泡 PS 產物具有泡胞直徑分布為 100 至 400 微米，其於 80℃ 溫水浸泡 10 分鐘。浸泡後於 23℃ 及 50% 調理濕度環境放置 2 小時。測量樣本尺寸來決定尺寸變化百分比。發現比較樣本收縮 0.73%。當其尺寸變化百分比小於比較樣本時，該測量樣本評級為「A」。否則評級為「B」。

5) 產能穩定

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(38)

實例 1-5 及比較例 1-8 中連續進行擠塑發泡 8 小時，而實例 6-8 及比較例 9-12 連續進行注入發泡 2 小時。於連續發泡時二氧化碳添加量及發泡比保持無變化以及二氧化碳加成區段之樹脂壓力起伏波動維持於 1MPa 以下則穩定產能評級為「A」。否則評級為「B」。

實例 1

使用圖 2 所示唧接擠塑機作為成形機 4，配備有第一擠塑機 9，具有螺桿直徑 50 毫米及螺桿直徑 65 毫米之第二擠塑機 12。二氧化碳加成區段係以第一擠塑機為中心設置。使用 100 份重量比聚苯乙烯樹脂丸粒（「日本聚苯乙烯 G690N」，商品名：日本聚苯乙烯公司產品）及 1.5 份重量比滑石組成之混合物作為熱塑性樹脂。進料經由料斗 8 加成至第一擠塑機 9，然後於 220℃ 加熱熔化。

虹吸型液化二氧化碳汽缸 1 用以許可直接由液相供應二氧化碳。使用冷卻介質循環器 5，由液化二氧化碳汽缸 1 至柱塞泵 2 之流動管線以控制於 -12℃ 之乙二醇水溶液冷卻，如此可以液化態進給二氧化碳至柱塞泵 2。此時，二氧化碳溫度為 -5℃。然後控制柱塞泵 2 使如此進給的液化二氧化碳加成速率變成 1 千克 / 小時，以及柱塞泵 2 之輸送壓力藉由壓力控制閥 3 調整至 30MPa。此時柱塞泵 2 之容積效率變成穩定於 65%。然後由壓力控制閥 3 之第一擠塑機 9 至二氧化碳加成區段伸展的管線藉加熱器加熱使其溫度維持於 50℃，二氧化碳加成至於第一擠塑機 9 之熔融聚苯乙烯。然後於二氧化碳加成區段之熔融聚苯乙烯壓力為 20MPa。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(39)

亦即二氧化碳恰於溶解於熔融聚苯乙烯前為超臨界態之二氧化碳，故其溫度為50℃或以上及壓力為20MPa。

以前述方式，超臨界二氧化碳係以5份重量比對100份重量比熔融聚苯乙烯之比例加成至第一擠塑機9，然後藉螺桿10混合成緻密混合物。然後混合物進給第二擠塑機12，於該處混合物被加熱至150℃樹脂溫度然後於20千克/小時輸送速率擠壓通過壓模13。此時壓模13壓力為19MPa。作為壓模13可使用具有出口間隙0.5毫米及直徑80毫米之圓形壓模13。擠壓出之聚苯乙烯由壓模13送出之同時進行發泡，且施加至設置於壓模13後方之水冷式圓柱形心軸14。所得發泡聚苯乙烯成形為圓柱形且沿心軸14前進至冷卻後，藉切刀切開獲得多孔聚苯乙烯片。如此所得多孔聚苯乙烯片寬630毫米厚1.5毫米，外部外觀光滑美麗。多孔產物評估結果示於表1。其為具有一致平均泡胞直徑、良好表面外觀及高發泡比之發泡產物。又持續發泡擠壓試驗8小時。可持續進行發泡擠塑具有一致品質，且二氧化碳添加量及表面外觀無任何變化，多孔片之尺寸及發泡比也無任何變化，但二氧化碳加成區段之樹脂壓力出現0.5MPa範圍內的起伏波動，原因在於丸粒咬合以及各批次間之差異變化所致。

實例 2

本實例係以類似實例1之方式進行，但柱塞泵2控制為於1.8千克/小時輸送液化二氧化碳。超臨界二氧化碳係以每百份熔融聚苯乙烯為9份重量比之比例加成至第一擠塑機9

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(40)

，藉螺桿10混合成為緻密混合物。然後混合物進給第二擠塑機12，於該處混合物加熱至樹脂溫度120℃然後以20千克/小時輸送率擠壓通過壓模13。此時壓模13壓力為25MPa。如此所得多孔聚苯乙烯片寬630毫米厚1.5毫米，外部外觀光滑美麗。多孔產物評估結果顯示於表1。其為具有一致平均泡胞直徑、良好表面外觀及高發泡比之多孔產物。又發泡擠壓試驗持續8小時。可以一致品質持續進行發泡擠塑，而二氧化碳加成量以及多孔片外觀、維度及發泡比間並無任何變化，但因例如丸粒咬合以及逐批間變化差異之干擾造成二氧化碳加成區段之樹脂壓力出現0.5MPa範圍內之起伏波動。

實例 3

本實例係以類似實例1之方式進行，但使用冷卻介質循環器5，由液化二氧化碳汽缸1至柱塞泵2之流動管線係以控制於-20℃之乙二醇水溶液冷卻。此時二氧化碳溫度為-10℃，柱塞泵2之容積效率穩定於75%。如此所得多孔聚苯乙烯片相當於實例1之聚苯乙烯片。當持續進行8小時發泡擠壓試驗時，可獲得如同實例1之一致品質的發泡。

實例 4

本實例係以類似實例1之方式進行，但柱塞泵2之輸送壓力藉壓力控制閥3控制於25MPa。此時柱塞泵2之容積效率變成穩定於70%。如此所得多孔聚苯乙烯片類似實例1。當連續進行8小時之發泡擠壓試驗時，可如實例1獲得一致品質之發泡。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(41)

實例 5

本實例係以類似實例 1 之方式進行，但由壓力控制閥 3 至第一擠塑機 9 之二氧化碳加成區段之管線係藉加熱器加熱至 100℃。如此所得多孔聚苯乙烯片相當於實例 1。當連續進行 8 小時發泡擠壓試驗時，如同實例 1 可獲得一致品質之發泡。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(42)

表 1

	實 例				
	1	2	3	4	5
壓縮方法	柱塞泵	柱塞泵	柱塞泵	柱塞泵	柱塞泵
於泵入口之二氧化碳溫度(°C)	-5	-10	-12	-7	-5
二氧化碳汽缸與泵間之冷卻溫度(°C)	-12	-12	-20	-12	-12
泵輸送壓力(MPa)	30	30	30	25	30
泵容積效率(%)	65	65	75	70	65
壓力控制閥與擠塑機溫度(°C)	50	50	50	50	100
二氧化碳添加量(份數重量比)	5.0	9.0	5.0	5.0	5.0
於二氧化碳加成區段之樹脂壓力起伏波動(MPa)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
片狀物厚度(毫米)	1.5	2.0	1.5	1.5	1.5
表面外觀	A	A	A	A	A
發泡比	15.0	21.0	15.0	15.0	15.0
平均泡胞直徑(微米)	120	150	120	120	120
受熱之形穩性	A	A	A	A	A
穩定產能	A	A	A	A	A

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(13)

比較例 1

本比較例係以類似實例 1 之方式進行，但發泡擠壓試驗係於室溫（23℃）進行且未冷卻由液化二氧化碳汽缸 1 至柱塞泵 2 之流動管線。因二氧化碳係呈氣態進給柱塞泵 2，故柱塞泵 2 出現全然空化效應。因而柱塞泵之容積效率降至 0%，故加成二氧化碳至第一擠塑機 9 實際上變成不可能。因此無法將樹脂溫度降至預定溫度。所得擠塑產物未見任何實質發泡。因此未測量受熱形穩性。

比較例 2

本比較例係以類似實例 1 之方式進行，但柱塞泵 2 之輸送壓力係藉壓力控制閥 3 控制於 6MPa。於二氧化碳加成區段之熔融樹脂壓力此時為 20MPa。結果柱塞泵 2 之出口端輸送壓力變成 20MPa。換言之，二氧化碳係於壓力未藉壓力控制閥 3 均勻控制的條件下輸送。如此獲得多孔聚苯乙烯片寬 630 毫米，外觀均勻美麗，多孔產物之截面於掃描電子顯微鏡下觀察，觀察到泡胞分布均勻。但當連續進行發泡擠壓試驗 5 小時時，二氧化碳加成區段之樹脂壓力出現 1MPa 範圍的起伏波動。因此厚度與密度分別於 1.4 毫米至 1.5 毫米以及 0.069 至 0.071 克/立方厘米範圍改變。如此無法長時間以一致品質進行發泡。

比較例 3

本比較例係以類似實例 1 之方式進行，但柱塞泵 2 之輸送壓力藉壓力控制閥 3 控制於 45MPa。此時，柱塞泵 2 之容積效率係於 55% 至 60% 範圍改變且變不穩定。柱塞泵 2 嘗試控

五、發明說明(續)

制以1千克/小時加成液化二氧化碳。但液化二氧化碳加量無法穩定。結果，超臨界二氧化碳量加成至第一擠塑機，但其加成至每百份重量比熔融聚苯乙烯之量係於每小時4.5至5份重量比間起伏波動。如此所得多孔聚苯乙烯片寬630毫米，外觀均勻美麗。多孔產物之截面於掃描電子顯微鏡下觀察，觀察得泡泡分布均勻。但當持續進行發泡擠壓試驗3小時時，厚度及密度分別於1.4毫米至1.6毫米及0.068至0.072克/立方厘米範圍改變。此外二氧化碳加成區段壓力及壓模壓力皆於1MPa範圍改變。如此無法長時間穩定執行品質一致之發泡。

比較例 4

本比較例係以類似實例1之方式進行，但如圖8所示，二氧化碳僅於第一擠塑機9之汽缸加壓(6MPa)下加成而未藉柱塞泵2加壓。當二氧化碳加成區段之樹脂壓力為20MPa，換言之，高於汽缸壓力時，實際上無法加成二氧化碳至第一擠塑機9。因此無法降低樹脂溫度至預定溫度。所得擠塑產物未見任何實質發泡。因此也未測量受熱形穩性。

比較例 5

本比較例中，二氧化碳係經由設置於液化二氧化碳汽缸1出口的減壓閥17減壓至3.4MPa，然後經由直接質量流量計7加成至第一擠塑機9，如圖9所示。因二氧化碳加成區段之樹脂壓力為20MPa，換言之高於汽缸壓力，故實際上不可能將二氧化碳加成至第一擠塑機9。因此無法降低樹脂溫度至預定溫度。所得擠塑產物未進行任何實質發泡。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(15)

比較例 6

本比較例係以類似實例1之方式進行，但如圖10所示，使用二氧化碳係由氣相饋入之該型二氧化碳汽缸16來替代虹吸型液化二氧化碳汽缸1。二氧化碳經由第一壓縮機18加壓至6.5MPa然後經由第二壓縮機19加壓至31MPa，隨後於31MPa壓力下儲存於控制於50℃之槽20。其次使槽20內部的二氧化碳流經減壓閥17，如此將二氧化碳減壓至27MPa。觀察直接質量流量計7，利用流量調節器21將二氧化碳調整至1千克/小時流速然後加成至第一擠塑機9。但加成交量不穩定。結果二氧化碳加成至第一擠塑機9而其加成至100份重量比熔融聚苯乙烯之量係於每小時4至6份重量比間起伏。如此形成寬630毫米之多孔聚苯乙烯片，其外觀光滑美麗。於掃描電子顯微鏡下觀察多孔產物剖面。泡胞直徑分布不均勻。當發泡擠壓試驗連續1小時時，厚度及密度分別於1.3毫米至1.6毫米及0.062及0.072克/立方厘米間起變化。此外，二氧化碳加成區段壓力及壓模壓力皆於1MPa範圍改變。如此無法長時間以一致品質穩定進行發泡。因而未測量受熱形穩性。

五、發明說明(16)

表 2

	比較例					
	1	2	3	4	5	6
壓縮方法	柱塞泵	柱塞泵	柱塞泵	未壓縮	未壓縮	壓縮機
於泵入口之二氧化碳溫度(°C)	23	-9	-5	-	-	-
二氧化碳汽缸與泵間之冷卻溫度(°C)	23	-12	-12	-	-	-
泵輸送壓力(MPa)	-	20 ¹⁾	45	-	-	-
泵容積效率(%)	0	74-76	55-60	-	-	-
壓力控制閥與擠塑機溫度(°C)	50	50	50	50	50	-
二氧化碳添加量(份數重量比)	-	4.8-5.2	4.5-5.0	-	-	4.0-6.0
於二氧化碳加成區段之樹脂壓力起伏波動(MPa)	-	0.5	1.0	-	-	2.0
片狀物厚度(毫米)	-	1.4-1.5	1.4-1.6	-	-	1.3-1.6
表面外觀	-	A	A	-	-	A
發泡比	-	14.8-15.2	14.6-15.4	-	-	14.6-16.2
平均泡胞直徑(微米)	-	120	110-120	-	-	100-200
受熱之形穩性	- ²⁾	A ³⁾	A ³⁾	- ²⁾	- ²⁾	A ³⁾
穩定產能	B	B	B	B	B	B

1) 壓力控制閥之設定壓力為 6MPa。2) 未獲得測量用樣品。

3) 選用厚度 1.5 毫米之片狀物剖面用作測量樣品。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(17)

實例 6

採用圖3所示樹脂塑化汽缸23作為成形機4且配備有鏗孔直徑30毫米及縱橫比30之螺桿10。二氧化碳加成區段設置於環繞樹脂塑化汽缸23中心。至於熱塑性樹脂使用由100份重量比聚苯乙烯樹脂丸粒(「日本聚苯乙烯G690N」, 商品名: 日本聚苯乙烯公司產品)及1.5份重量比滑石組成的混合物。進料係經料斗8加成至樹脂塑化汽缸23, 然後於250℃加熱熔化。

使用虹吸型液化二氧化碳汽缸1許可直接由液相供應二氧化碳。使用冷卻介質循環器5, 由液化二氧化碳汽缸1至柱塞泵2之流動管線以控制於-12℃之乙二醇水溶液冷卻, 如此可以液化態進給二氧化碳至柱塞泵2。此時二氧化碳溫度為-5℃。然後柱塞泵2控制為如此進給的液化二氧化碳加成速率變成每100份重量比聚苯乙烯樹脂為10份重量比, 柱塞泵2之輸送壓力藉壓力控制閥3調整為30MPa。此時柱塞泵2之容積效率變成穩定65%。然後由壓力控制閥3伸展至樹脂塑化汽缸23之二氧化碳加成區段之管線藉加熱器加熱, 使溫度維持於50℃, 二氧化碳加成至樹脂塑化汽缸23。此時於二氧化碳加成區段之熔融樹脂壓力為20MPa。換言之, 恰於二氧化碳溶解於熔融聚苯乙烯前二氧化碳係於超臨界態, 故其溫度為50℃或以上及壓力為20MPa。

以前述方式超臨界二氧化碳加成至全然熔融聚苯乙烯。

五、發明說明(18)

於樹脂塑化汽缸 23 將二氧化碳及熔融聚苯乙烯混練及溶解。熔融聚苯乙烯漸進冷卻至 180℃，計量入設定於 180℃ 之注入器 29，然後注入設定於 40℃ 之模具 30 內部。此時，模具 30 恰於注入前填充以壓力為 8MPa 之氮氣。注入完成後填充於模穴 30 之氮氣以 1 秒鐘釋放並調整發泡比為 10 倍左右，使模具 30 [其模穴尺寸為 60×60×1(厚度)毫米] 之中心向後退 9 毫米，如此獲得扁平板 (60 毫米×60 毫米×10 毫米) 作為多孔熱塑性樹脂產物。

多孔產物之評估結果示於表 3。其為具有一致平均泡胞直徑、良好表面外觀及高發泡比之多孔產物。又持續發泡注入試驗 2 小時。可以均勻品質持續發泡注入而二氧化碳加成量以及多孔產物外觀、維度及發泡比並無任何變化，但因丸粒咬合以及逐批變化差異的干擾，二氧化碳加成區段之樹脂壓力出現 0.5MPa 範圍內之起伏。

實例 7

遵照實例 6 之程序，但模具 30 中心之反向行程設定為 14 毫米，及預設發泡比改成約 15 倍，獲得扁平板 (60 毫米×60 毫米×15 毫米) 作為多孔熱塑性樹脂產物。

多孔產物之評估結果示於表 3。其為具有一致平均泡胞直徑、良好表面外觀及高發泡比之多孔產物。又持續發泡注入試驗 2 小時。可以均勻品質持續發泡注入而二氧化碳加成量以及多孔產物外觀、維度及發泡比並無任何變化，但因丸粒咬合以及逐批變化差異的干擾，二氧化碳加成區段之樹脂壓力出現 0.5MPa 範圍內之起伏。

五、發明說明 (19)

實例 8

遵照實例 6 之程序，但模具 30 中心之反向行程設定為 19 毫米，及預設發泡比改成約 20 倍，獲得扁平板 (60 毫米 × 60 毫米 × 20 毫米) 作為多孔熱塑性樹脂產物。

多孔產物之評估結果示於表 3。其為具有一致平均泡胞直徑、良好表面外觀及高發泡比之多孔產物。又持續發泡注入試驗 2 小時。可以均勻品質持續發泡注入而二氧化碳加成量以及多孔產物外觀、維度及發泡比並無任何變化，但因丸粒咬合以及逐批變化差異的干擾，二氧化碳加成區段之樹脂壓力出現 0.5MPa 範圍內之起伏。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(50)

表 3

	實 例		
	6	7	8
壓縮方法	柱塞泵	柱塞泵	柱塞泵
於泵入口之二氧化碳溫度(°C)	-5	-10	-12
二氧化碳汽缸與泵間之冷卻溫度(°C)	-12	-12	-20
泵輸送壓力(MPa)	30	30	30
泵容積效率(%)	65	65	75
壓力控制閥與擠塑機溫度(°C)	50	50	50
二氧化碳添加量(份數重量比)	10	10	10
於二氧化碳加成區段之樹脂壓力起伏波動(MPa)	0.5	0.5	0.5
表面外觀	A	A	A
發泡比	10.0	15.0	20.0
平均泡胞直徑(微米)	100	130	180
受熱之形穩性	A	A	A
穩定產能	A	A	A

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (51)

比較例 7

本比較例係以類似實例 6 之方式進行，但發泡擠壓試驗係於室溫 (23℃) 進行且未冷卻由液化二氧化碳汽缸 1 至柱塞泵 2 之流動管線。因二氧化碳係呈氣態進給柱塞泵 2，故柱塞泵 2 出現全然空化效應。因而柱塞泵之容積效率降至 0%，故加成二氧化碳至第一擠塑機 9 實際上變成不可能。因此無法將樹脂溫度降至預定溫度。所得擠塑產物未見任何實質發泡。

比較例 8

本比較例係以類似實例 6 之方式進行，但二氧化碳係加成至於單獨於汽缸壓力 (6MPa) 下之樹脂塑化汽缸 23 而未藉柱塞泵 2 加壓。因二氧化碳加成區段之樹脂壓力為 20MPa，換言之，高於汽缸壓力，故實際上無法加成二氧化碳至樹脂塑化汽缸 23。因此無法降低樹脂溫度至預定溫度。所得擠塑產物未見進行任何實質發泡。

比較例 9

本比較例係以類似實例 6 之方式進行，但使用氣相進給二氧化碳該型二氧化碳汽缸 16 來取代虹吸型液化二氧化碳汽缸 1。二氧化碳經第一壓縮機 18 加壓至 6.3MPa 然後經第二壓縮機 19 加壓至 31MPa，隨後儲存於控制於 50℃ 之槽 20 內部於 31MPa 壓力下。槽 20 內部之二氧化碳流經減壓閥 17，如此二氧化碳被減壓至 27MPa。觀察直接質量流量計 7，二氧化碳加成至樹脂塑化汽缸 23，同時二氧化碳藉流量調節器 21 調整使二氧化碳流速達基於 100 份聚苯乙烯樹脂為

五、發明說明(52)

10份重量比。但加成量無法穩定。結果二氧化碳加成至樹脂塑化汽缸23而其加成至100份重量比熔融聚苯乙烯之量係於8至11份重量比/小時間變化。

如此所得多孔產物具有良好表面外觀。但當持續發泡注入試驗1小時時，二氧化碳加成區段之樹脂壓力於1MPa範圍起伏。如此無法穩定進行具有一致品質的發泡。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(53)

表 4

	比較例		
	7	8	9
壓縮方法	柱塞泵	未壓縮	壓縮機
於泵入口之二氧化碳溫度(°C)	23	-	-
二氧化碳汽缸與泵間之冷卻溫度(°C)	23	-	-
泵輸送壓力(MPa)	-	-	-
泵容積效率(%)	0	-	-
壓力控制閥與擠塑機溫度(°C)	50	50	-
二氧化碳添加量(份數重量比)	-	-	8-11
於二氧化碳加成區段之樹脂壓力起伏波動(MPa)	-	-	1.0
表面外觀	-	-	A
發泡比	-	-	9.8-10.8
平均泡胞直徑(微米)	-	-	100-200
受熱之形穩性	- ²⁾	- ²⁾	A ⁴⁾
穩定產能	B	B	B

2) 未獲得測量用樣品。

4) 選用具有發泡比為10倍之多孔產物作為測量樣品。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(54)

利用本發明可以恆定速率穩定加成二氧化碳至成形機4內部之熔融熱塑性樹脂。結果可以一致品質生產由高密度多孔產物至低密度多孔產物範圍之多孔熱塑性樹脂產物。又二氧化碳添加量可容易自由控制，故可生產由高密度多孔產物至低密度多孔產物範圍之多孔產物。但由於使用二氧化碳作為習知芙洛恩或丁烷替代品，故本發明不會造成例如空氣污染及臭氧層破壞等環保問題同時安全性也絕佳。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱：超臨界二氧化碳之加成方法及利用此加成方法來製造多孔熱塑性樹脂產物之方法)

本發明提供一種以固定輸送速率穩定加成預定量之超臨界二氧化碳至成形機器之方法以及一種藉由使用該加成方法製造多孔熱塑性樹脂產物之方法。二氧化碳由液化二氧化碳汽缸(1)進給至可輸送預定量之輸送泵(2)，同時許可二氧化碳保持液態。當二氧化碳係藉可輸送預定量之輸送泵(2)加壓及輸送時，二氧化碳之輸送壓力係控制於由二氧化碳之臨界壓力(7.4MPa)至40MPa之選擇性壓力來輸送二氧化碳，經由設定壓力控制閥(3)之壓力可使輸送量無起伏波動。二氧化碳係於二氧化碳之臨界溫度(31℃)或以上加熱而將其轉成超臨界二氧化碳。然後超臨界二氧化碳添加至成形機(4)內之熔融熱塑性樹脂。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

四、英文發明摘要 (發明之名稱 :ADDITION METHOD OF SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE,) AND PRODUCTION PROCESS OF EXPANDED THERMOPLASTIC RESIN PRODUCT BY MAKING USE OF THE ADDITION METHOD

This invention provides a method for stably adding a predetermined amount of supercritical carbon dioxide at a fixed delivery rate into a forming machine and also a process for producing an expanded thermoplastic resin product by making use of the addition method. Carbon dioxide is charged from a liquefied carbon dioxide cylinder (1) into a predetermined amount deliverable pump (2) while allowing the carbon dioxide to remain in a liquefied state. When the carbon dioxide is pressurized and delivered by the predetermined amount deliverable pump (2), a delivery pressure of the carbon dioxide is controlled at an optional pressure within a range of from a critical pressure (7.4 MPa) of carbon dioxide to 40 MPa to deliver the carbon dioxide without any fluctuation of the amount of the delivery by setting up the pressure of a pressure control valve (3). The carbon dioxide is heated to a critical temperature (31°C) of carbon dioxide or higher to convert it into supercritical carbon dioxide. This supercritical carbon dioxide is then added to a molten thermoplastic resin in the forming machine (4).

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

1. 一種超臨界二氧化碳至熔融熱塑性樹脂之加成方法，包含由液化二氧化碳汽缸(1)進給二氧化碳至可輸送預定量之輸送泵(2)，同時許可二氧化碳保持液化態，由可輸送預定量之輸送泵(2)以下述方式輸送二氧化碳，因此當二氧化碳係藉可輸送預定量之輸送泵(2)加壓與輸送時，輸送壓力係控制於由二氧化碳之臨界壓力(7.4MPa)至40MPa範圍之選擇性壓力輸送二氧化碳，經由設定壓力控制閥(3)可未發生輸送量之任何起伏波動，加熱二氧化碳至二氧化碳之臨界溫度(31℃)或以上而將二氧化碳轉成超臨界二氧化碳，然後將超臨界二氧化碳加成至熔融熱塑性樹脂。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中當加成超臨界二氧化碳至熔融熱塑性樹脂時，於成形機(4)之二氧化碳加成區段之熔融熱塑性樹脂壓力事先升高至等於或高於二氧化碳之臨界壓力(7.4MPa)之壓力。

3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中待由液化二氧化碳汽缸(1)進給至可輸送預定量之輸送泵(2)之液化二氧化碳控制成液化二氧化碳具有於可輸送預定量之輸送泵(2)入口係於-30至15℃範圍之恆定溫度。

4. 如申請專利範圍第2項之方法，其中待由液化二氧化碳汽缸(1)進給至可輸送預定量之輸送泵(2)之液化二氧化碳控制成液化二氧化碳具有於可輸送預定量之輸送泵(2)入口係於-30至15℃範圍之恆定溫度。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中由液化二氧化碳汽缸(1)至可輸送預定量之輸送泵(2)之流動管線係藉冷卻介質循環器冷卻，循環器中冷卻介質係控制於-60至0℃範圍之恆溫。

6. 如申請專利範圍第2項之方法，其中由液化二氧化碳汽缸(1)至可輸送預定量之輸送泵(2)之流動管線係藉冷卻介質循環器冷卻，循環器中冷卻介質係控制於-60至0℃範圍之恆溫。

7. 如申請專利範圍第3項之方法，其中由液化二氧化碳汽缸(1)至可輸送預定量之輸送泵(2)之流動管線係藉冷卻介質循環器冷卻，循環器中冷卻介質係控制於-60至0℃範圍之恆溫。

8. 如申請專利範圍第4項之方法，其中由液化二氧化碳汽缸(1)至可輸送預定量之輸送泵(2)之流動管線係藉冷卻介質循環器冷卻，循環器中冷卻介質係控制於-60至0℃範圍之恆溫。

9. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該可輸送預定量之輸送泵(2)係控制成具有於60%至95%範圍之恆定容積效率。

10. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該可輸送預定量之輸送泵(2)係控制成具有於60%至95%範圍之恆定容積效率。

11. 如申請專利範圍第3項之方法，其中該可輸送預定量之輸送泵(2)係控制成具有於60%至95%範圍之恆定容積效

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

率。

12. 如申請專利範圍第4項之方法，其中該可輸送預定量之輸送泵(2)係控制成具有於60%至95%範圍之恆定容積效率。

13. 如申請專利範圍第5項之方法，其中該可輸送預定量之輸送泵(2)係控制成具有於60%至95%範圍之恆定容積效率。

14. 如申請專利範圍第6項之方法，其中該可輸送預定量之輸送泵(2)係控制成具有於60%至95%範圍之恆定容積效率。

15. 如申請專利範圍第7項之方法，其中該可輸送預定量之輸送泵(2)係控制成具有於60%至95%範圍之恆定容積效率。

16. 如申請專利範圍第8項之方法，其中該可輸送預定量之輸送泵(2)係控制成具有於60%至95%範圍之恆定容積效率。

17. 如申請專利範圍第1至16項中任一項之方法，其中該液化二氧化碳汽缸(1)為虹吸汽缸。

18. 一種多孔熱塑性樹脂產物之製造方法，該方法包含：
(i) 作為氣體溶解步驟，於配備有進給管線之連續塑化器，於等於或高於熱塑性樹脂熔點或塑化溫度之溫度熔化熱塑性樹脂，發泡劑係經由進給管線加成至熔融熱塑性樹脂，以每百份重量比熱塑性樹脂由0.1至30份重量比比例加成二氧化碳，以及形成熔融熱塑性樹脂組合物，其中該

六、申請專利範圍

熱塑性樹脂及二氧化碳係呈彼此溶解狀態；

(ii) 至於冷卻步驟，於連續塑化器梢端部冷卻熔融熱塑性樹脂組合物至某種溫度，該溫度係等於或高於熔融熱塑性樹脂組合物之塑化溫度，高於熔融熱塑性樹脂組合物之塑化溫度達 50℃ 或以下，以及等於或低於氣體溶解步驟之熔點，同時將熔融熱塑性樹脂組合物維持於等於或高於二氧化碳臨界壓力之壓力下；

(iii) 至於泡胞核形成步驟，經由聯結至連續塑化器梢端部之壓模擠塑熔融熱塑性樹脂組合物，以及固化至熔融熱塑性樹脂組合物之最佳發泡溫度，如此熔融熱塑性樹脂組合物壓力下降至等於或低於二氧化碳臨界壓力之壓力而誘導形成泡胞核；以及

(iv) 至於發泡控制步驟，快速冷卻如此經過擠塑發泡的熱塑性樹脂產物至等於或低於該熱塑性樹脂之結晶化溫度或玻璃化溫度，其中

於氣體溶解步驟 (i) 加成二氧化碳係藉如申請專利範圍第 1 項定義之二氧化碳加成方法進行。

19. 一種多孔熱塑性樹脂產物之製造方法，該方法包含：

(i) 至於氣體溶解步驟，於配備有進給管線之樹脂塑化汽缸 (23)，於等於或高於熱塑性樹脂熔點或塑化溫度融化熱塑性樹脂，經此進給管線發泡劑加成至熔融熱塑性樹脂，以每百份重量比熱塑性樹脂為 0.1 至 30 份重量比之量加成二氧化碳，及形成熔融熱塑性樹脂組合物，其中熱塑性樹脂及二氧化碳呈彼此不溶解態；

六、申請專利範圍

(ii) 至於冷卻步驟，於樹脂塑化汽缸(23)內部冷卻熔融熱塑性樹脂組合物至某種溫度，該溫度係等於或高於熔融熱塑性樹脂組合物之塑化溫度，高於熔融熱塑性樹脂組合物之塑化溫度達50℃或以下，以及等於或低於氣體溶解步驟之熔點；

(iii) 至於計量與注入步驟，計量如此經冷卻之熔融熱塑性樹脂組合物並將其注入模具(30)內部；以及

(iv) 至於發泡控制步驟，包括藉由降低模具(30)壓力誘使形成泡胞核來控制發泡比，其中

(v) 該二氧化碳之加成於氣體溶解步驟係藉如申請專利範圍第1項定義之二氧化碳加成方法進行該氣體溶解步驟。

20. 如申請專利範圍第19項之方法，其中該發泡控制步驟係經由於熔融熱塑性樹脂組合物注入後，釋放填充於模具(30)之高壓氣體及/或使至少部份模具(30)中心向後退進行。

21. 一種多孔熱塑性樹脂產物，具有發泡比5至100倍及其係經由如申請專利範圍第18至20項中任一項之製造方法生產。

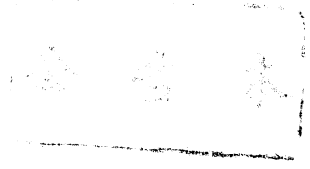


圖 1

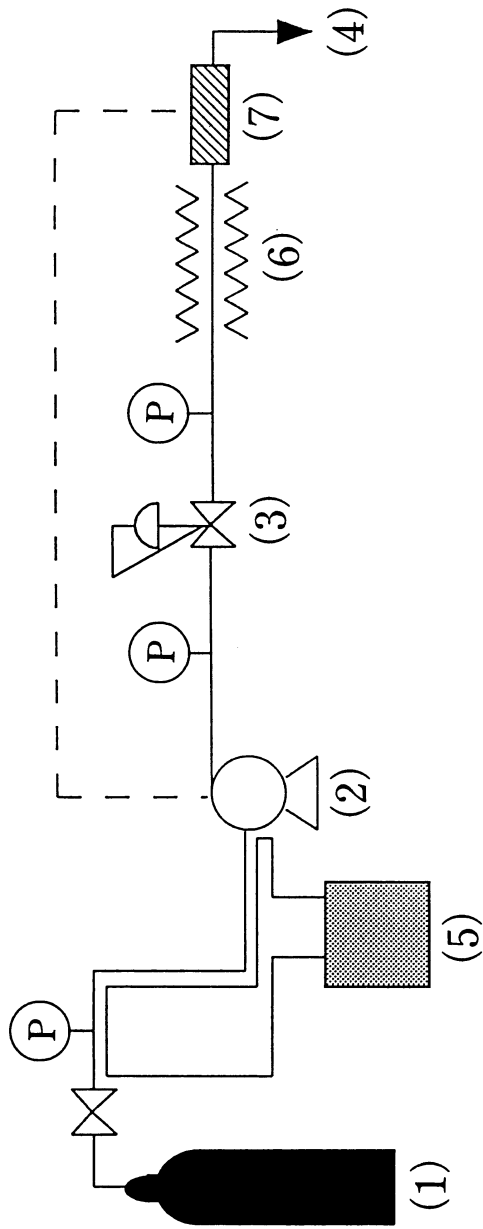


圖 2

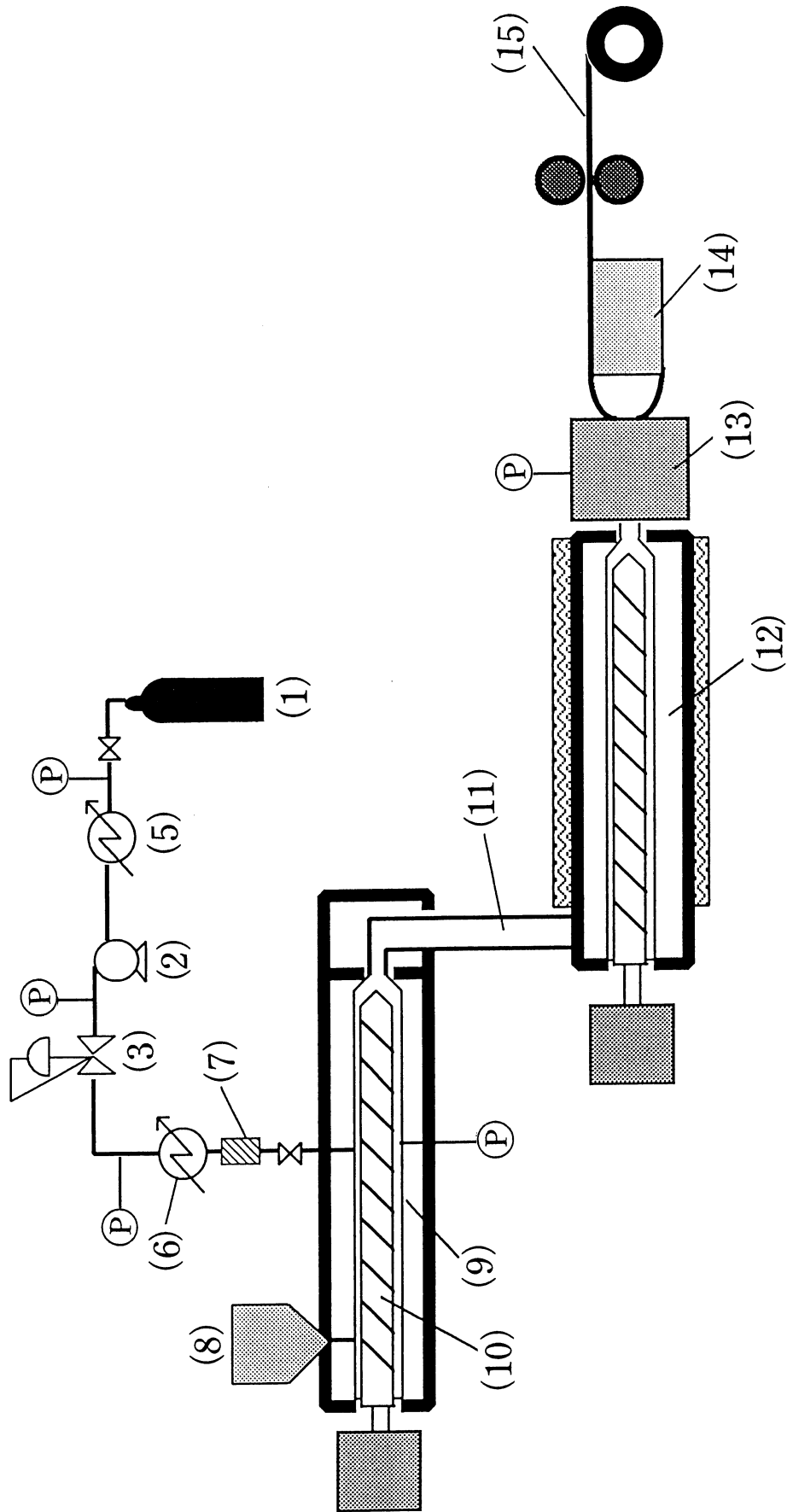
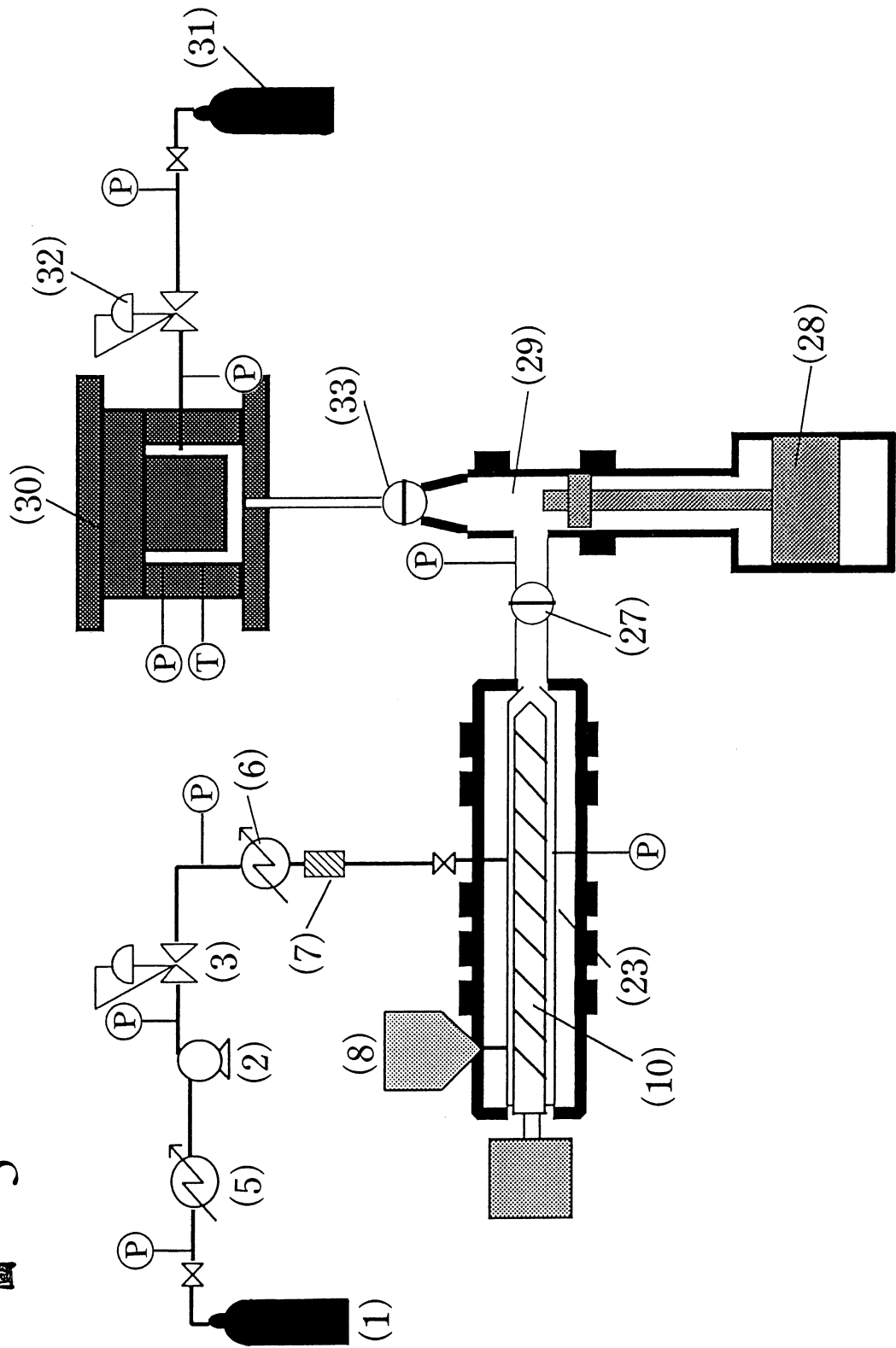


圖 3



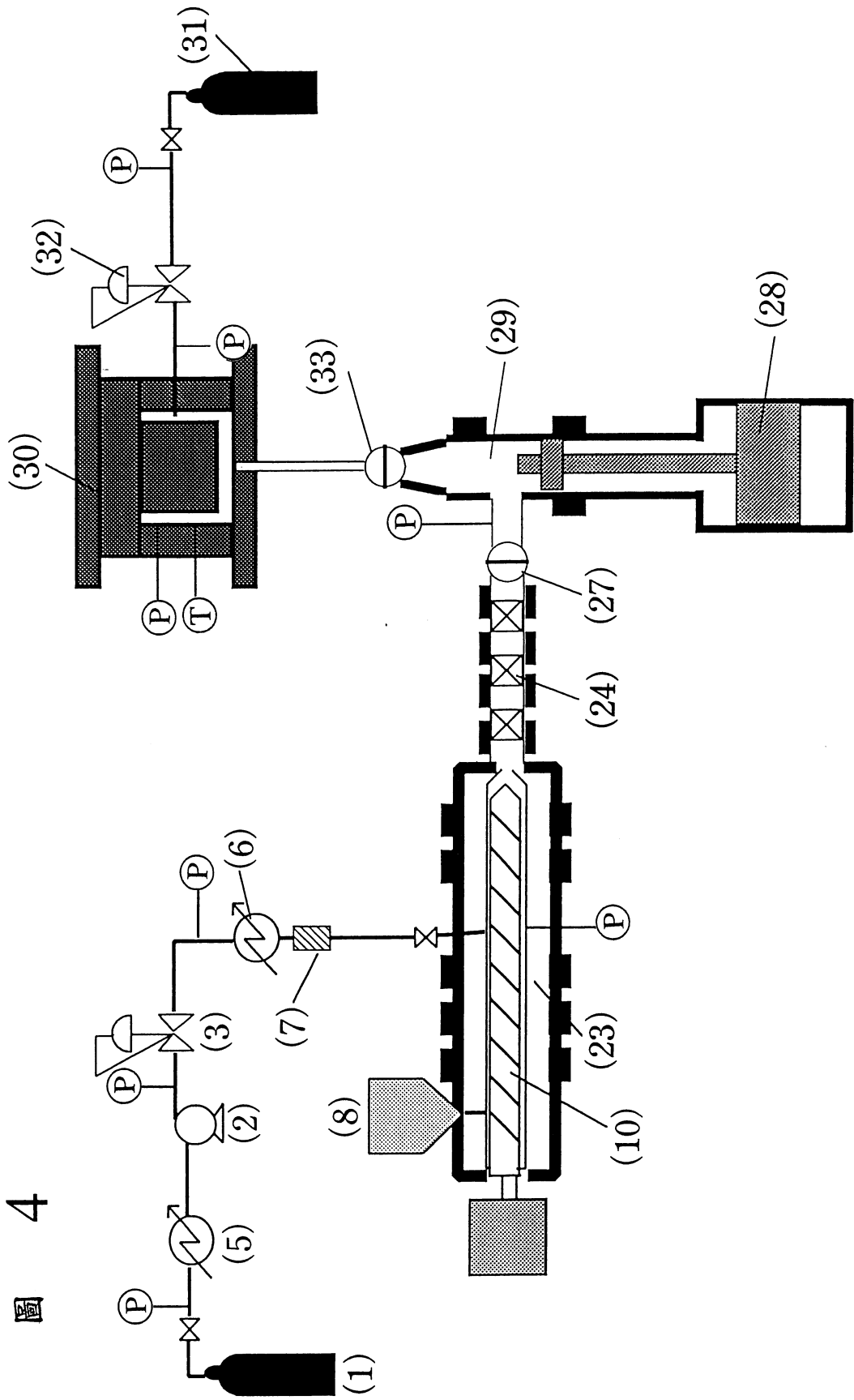


圖 6

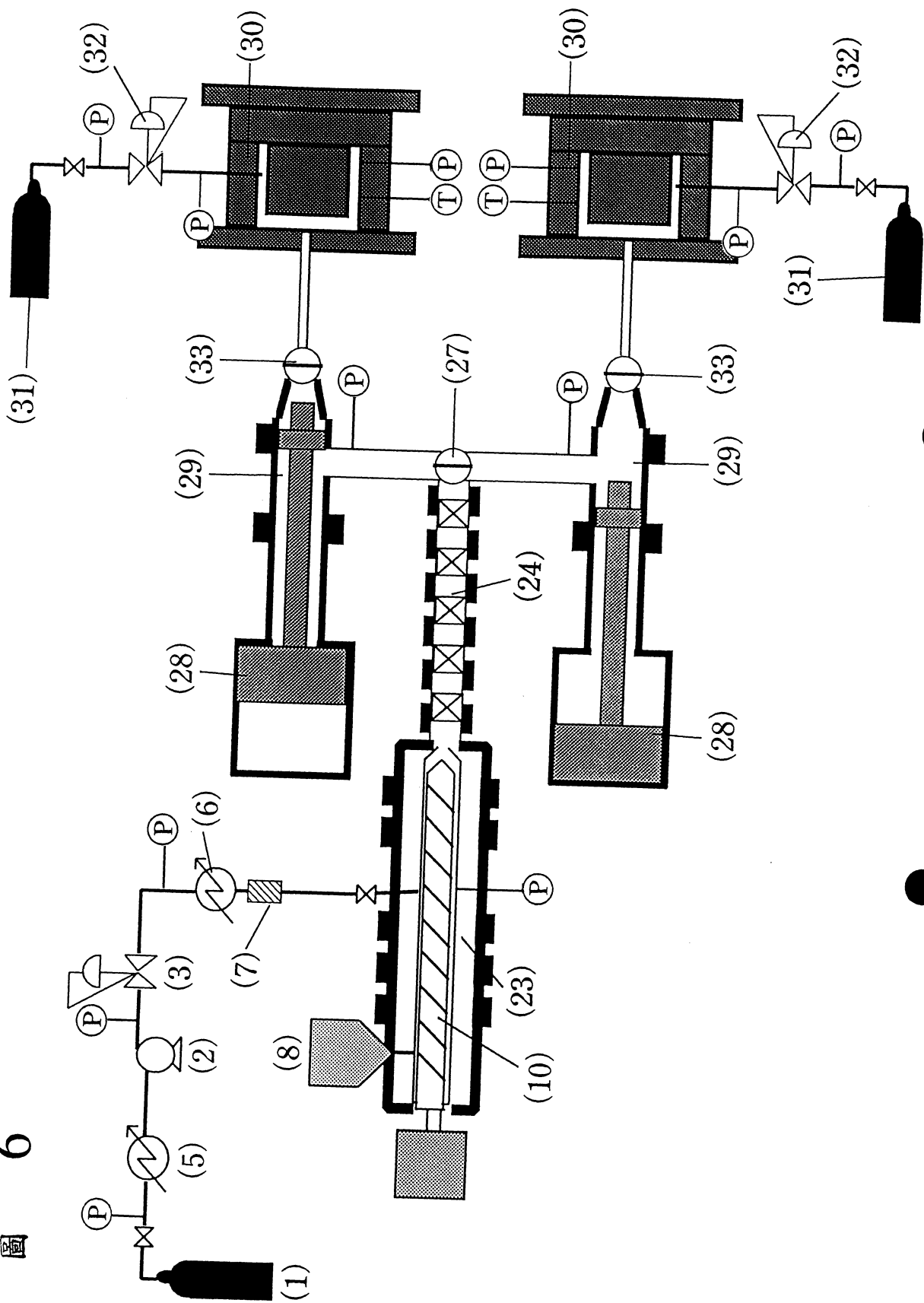


圖 7

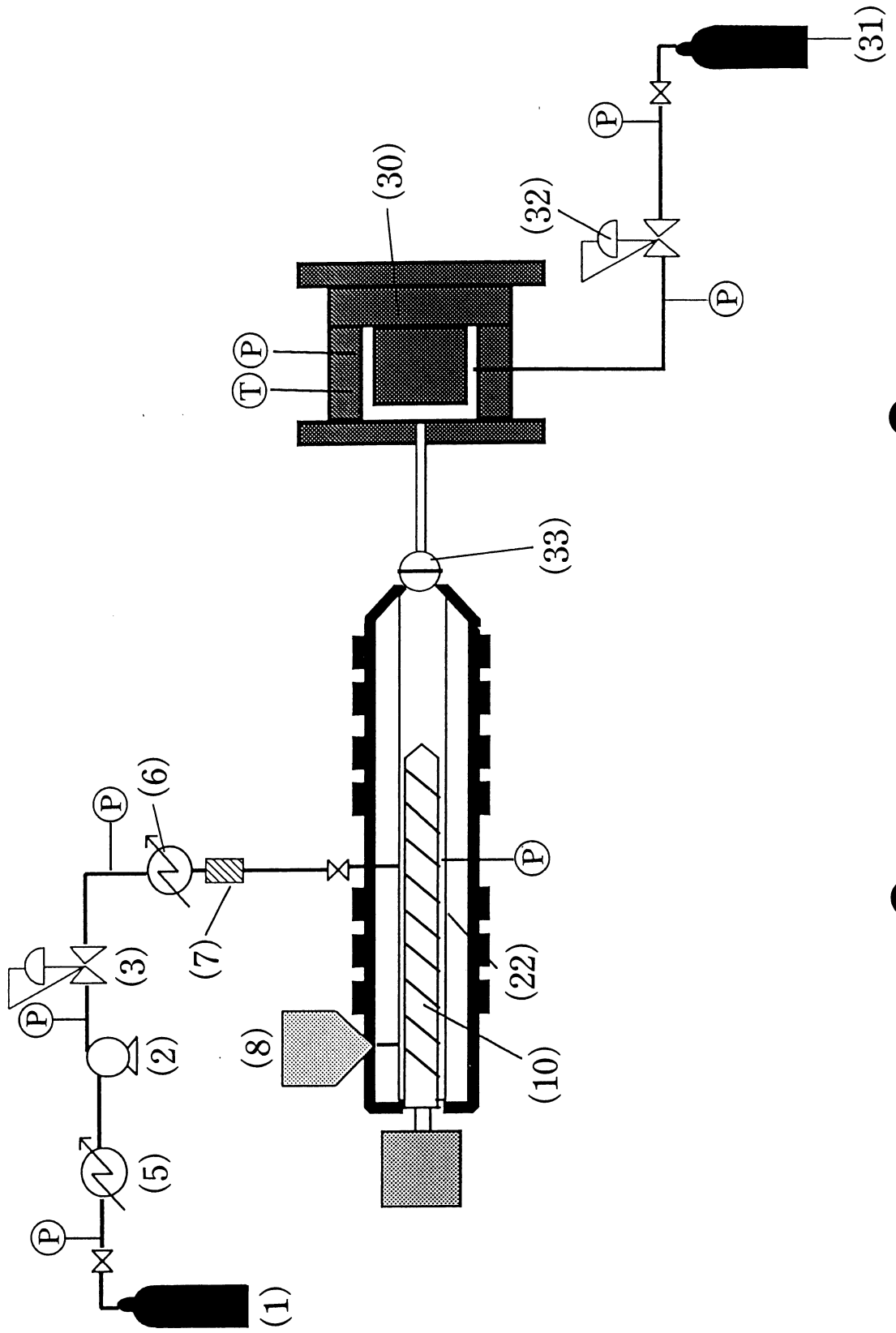


圖 8

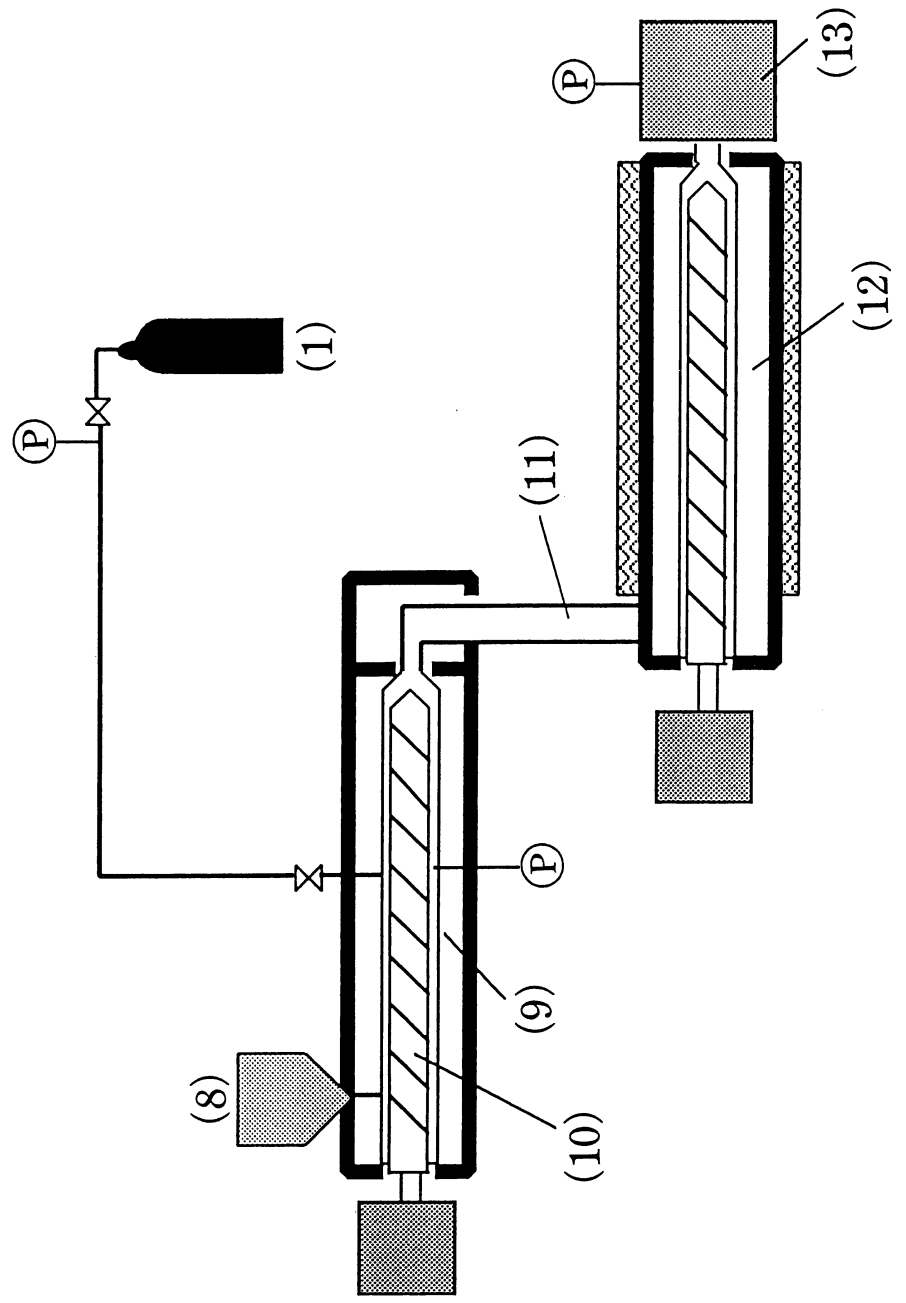


圖 9

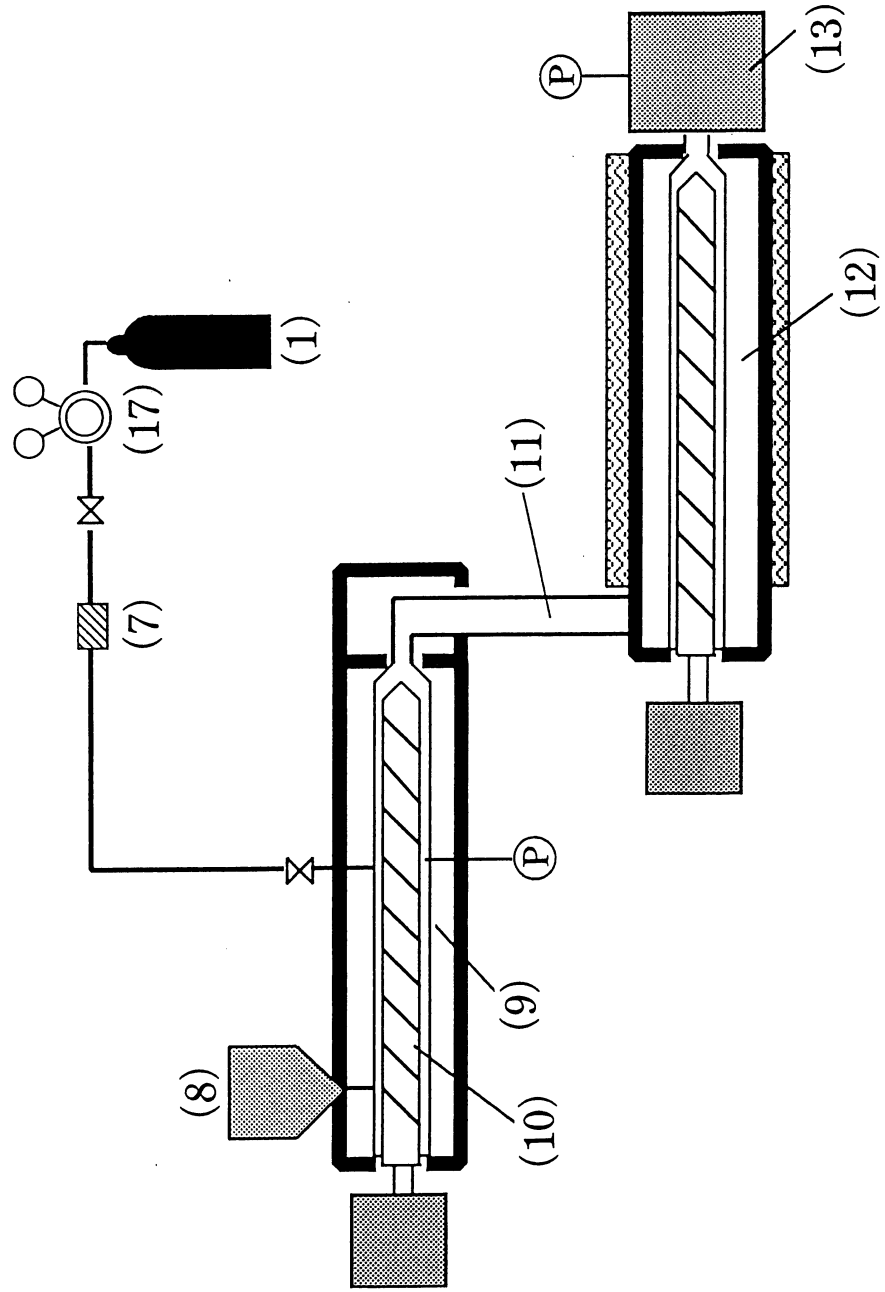


圖 10

