202108341

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202108341 A

(43)公開日： 中華民國 110 (2021) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：109121843 (22)申請日： 中華民國 109 (2020) 年 06 月 29 日

(51)Int. Cl.： ***B29C44/38*** ***(2006.01)*** ***B29C44/02*** ***(2006.01)***

B29B7/42 ***(2006.01)*** ***B29B7/82*** ***(2006.01)***

B29K105/04 (2006.01)

(30)優先權：2019/06/27 美國 62/867,516

(71)申請人：美商莫克西泰克公司 (美國) MOXIETEC, LLC (US)

美國

(72)發明人：明尼切 傑森 L MINNICH, JASON L. (US)；比吉斯 特拉維斯 J BIGGS, TRAVIS J. (US)；羅德斯 艾里森 M RHOADES, ALICYN M. (US)；杜賓 奧利維亞 K DUBIN, OLIVIA K. (US)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：21 項 圖式數：41 共 117 頁

(54)名稱

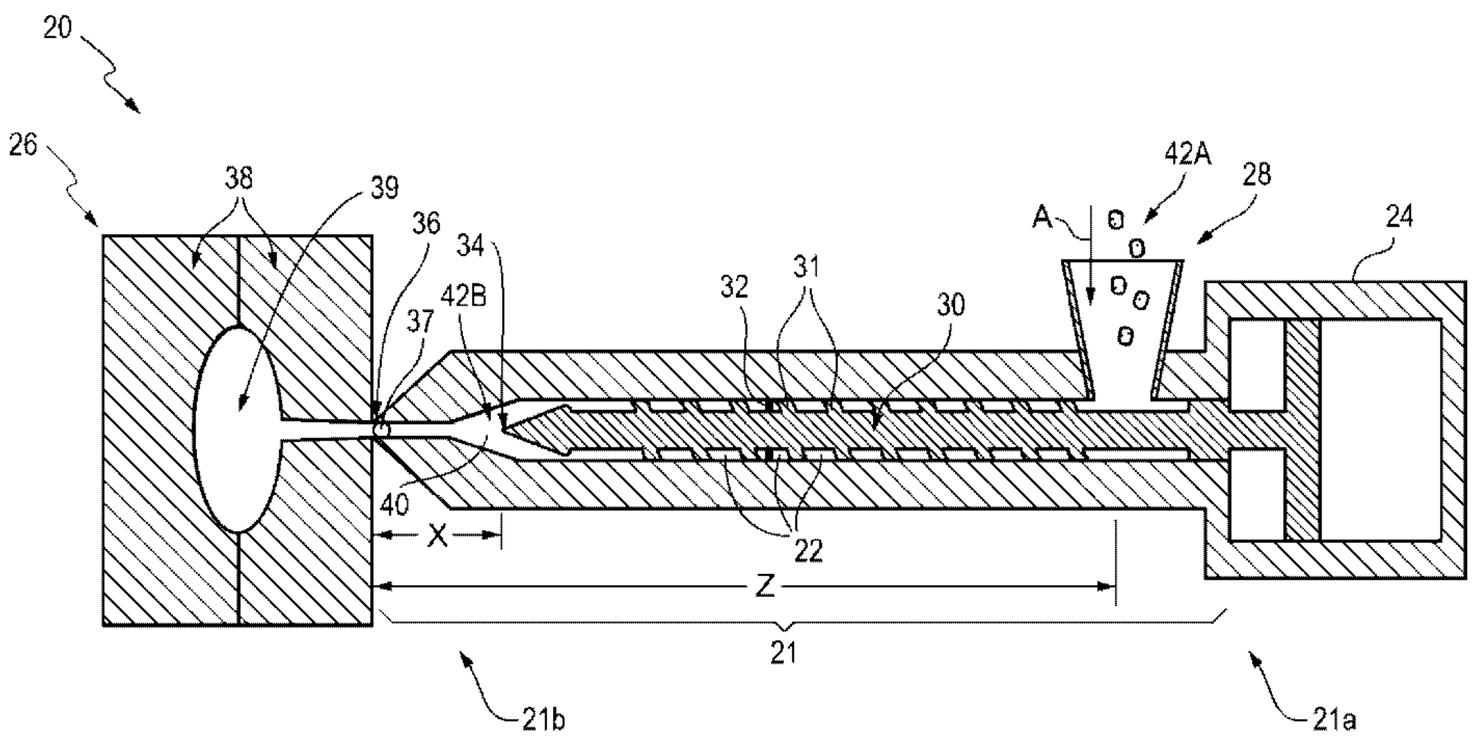
聚合物泡沫製品及製備聚合物泡沫之方法

(57)摘要

模製之聚合物泡沫製品被描述為具有新穎泡沫結構。該等聚合物泡沫製品包含存在於整個該製品中之連續聚合物基質，該連續聚合物基質在其中界定複數個氣囊，包含在該製品之表面下方延伸500 微米的表面區域中。該表面區域進一步表徵為具有壓縮氣囊。即使當模製包括厚度大於 2 cm、體積大於 1000 cm^3 或體積大於 1000 cm^3 且厚度大於 2 cm 的聚合物泡沫製品時，仍達成該新穎泡沫結構。亦描述製備該等模製之聚合物泡沫製品之方法。

Molded polymer foam articles are described as having a novel a foam structure. The polymer foam articles include a continuous polymer matrix defining a plurality of pneumatoceles therein which is present throughout the entirety of the article, including in the surface region extending 500 microns beneath the surface of the article. The surface region is further characterized as having compressed pneumatoceles. The novel foam structure is achieved even when molding polymer foam articles comprising a thickness of more than 2 cm, a volume of more than 1000 cm^3; or both a volume of more than 1000 $cm^3$and a thickness of more than 2 cm. Methods of making the molded polymer foam articles are also described.

指定代表圖：



【圖1A】

符號簡單說明：

20:熔融含氟混合物裝置

21:機筒

21a:機筒第一端

21b:機筒第二端

22:機筒部分

24:馬達

26:模具

28:入口

30:螺桿

31:螺紋

32:止回閥

34:螺桿尖端

36:噴嘴

37:噴嘴截流閥

38:模具部分

39:空腔

40:收集區域

42A:混合物

42B:含氟混合物

202108341

202108341

【發明摘要】

【中文發明名稱】 聚合物泡沫製品及製備聚合物泡沫之方法

【英文發明名稱】 POLYMER FOAM ARTICLES AND METHODS OF MAKING POLYMER FOAMS

【中文】

模製之聚合物泡沫製品被描述為具有新穎泡沫結構。該等聚合物泡沫製品包含存在於整個該製品中之連續聚合物基質，該連續聚合物基質在其中界定複數個氣囊，包含在該製品之表面下方延伸500微米的表面區域中。該表面區域進一步表徵為具有壓縮氣囊。即使當模製包括厚度大於2 cm、體積大於1000 cm^3或體積大於1000 cm^3且厚度大於2 cm的聚合物泡沫製品時，仍達成該新穎泡沫結構。亦描述製備該等模製之聚合物泡沫製品之方法。

【英文】

Molded polymer foam articles are described as having a novel a foam structure. The polymer foam articles include a continuous polymer matrix defining a plurality of pneumatoceles therein which is present throughout the entirety of the article, including in the surface region extending 500 microns beneath the surface of the article. The surface region is further characterized as having compressed pneumatoceles. The novel foam structure is achieved even when molding polymer foam articles comprising a thickness of more than 2 cm, a volume of more than 1000 cm^3; or both a volume of more than 1000 cm^3 and a thickness of more than 2 cm. Methods of making the molded polymer foam articles are also described.

【指定代表圖】　　圖1A

【代表圖之符號簡單說明】

20:熔融含氣混合物裝置

21:機筒

21a:機筒第一端

21b:機筒第二端

22:機筒部分

24:馬達

26:模具

28:入口

30:螺桿

31:螺紋

32:止回閥

34:螺桿尖端

36:噴嘴

37:噴嘴截流閥

38:模具部分

39:空腔

40:收集區域

42A:混合物

42B:含氣混合物

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】　聚合物泡沫製品及製備聚合物泡沫之方法

【英文發明名稱】　POLYMER FOAM ARTICLES AND METHODS OF MAKING POLYMER FOAMS

【技術領域】

【0001】

相關申請之交叉引用

【0002】　本申請案主張在2019年6月27日申請且標題為「發泡部件之熔融泡沫注射模製的方法（Method for Molten Foam Injection Molding of Foamed Parts）」之美國臨時專利申請案第62/867,516號之優先權。美國臨時專利申請案第62/867,516號特此以引用之方式完全併入，如同在本文中完全闡述一般。

【先前技術】

【0003】　由於提供與固體聚合物製品相關的高強度的高度期望的屬性，同時還提供降低之密度且因此降低了用於形成選定體積的製品的聚合物的量，因此在行業中廣泛使用發泡聚合物製品。另外，與發泡製品的固體對應物相比，行業享有降低的發泡製品重量所提供之益處，同時仍獲得聚合物本身所提供的強度、韌性、抗衝擊性等益處。

【0004】　因此，行業界已經開發出若干現在習知之方法來將氣體夾帶到熱塑性聚合物中以製造此類泡沫製品。為使用氣體模製發泡熱塑性聚合物製品，商業指南及行業實踐採用可操作以維持一定壓力以限制裝置內部之氣體膨脹，同時進一步在高於熱塑性聚合物之熔融溫度之溫度下熔融混合氣體或氣體源與熱

塑性聚合物的熔體混合的熔融混合裝置。此類方法及裝置經設計以將氣囊或氣體之囊袋的形成降至最低，否則其將藉由氣體膨脹在熔融熱塑性聚合物中形成。因此，當位於熔融混合裝置內並設置在熔融混合裝置內時，熱塑性聚合物可包含溶解或分散在其中之氣體源或氣體本身，同時不包含氣囊或實質上不包含氣囊。處於或高於其將在大氣壓下形成氣囊之溫度，同時不包含氣囊或實質上不包含氣囊之熔融熱塑性聚合物與氣體的混合物可稱為熔融含氣混合物。氣體或氣生成物（pneumatogen）將在大氣壓下在熔融含氣混合物中形成氣囊之溫度可稱為臨界溫度。因此設計且調適此項技術中熟知之熔融混合裝置以製造及分配熔融含氣混合物。另外，此類裝置適合於藉由添加在特徵溫度下釋放或藉由在特徵溫度下之放熱或吸熱化學反應形成之新生、潛伏或潛在氣體來製造熔融含氣混合物。新生、潛伏或潛在氣體之臨界溫度為發生反應或將氣體釋放至熱塑性聚合物中之溫度。所有此類材料及方法均為充分理解的，且具有不同設計之熔融混合裝置可廣泛市售以用於此目的。常用熔融混合裝置為經調整以在螺桿之遠端具有加壓腔室以接收一定量之熔融含氣混合物或其「注料（shot）」的單螺桿或雙螺桿擠壓機，其在混合期間藉由操作螺桿行進以將熔融含氣混合物推向加壓腔室。

【0005】　在加壓腔室中積累一定量或注料後，熔融含氣混合物自熔融混合裝置分配且藉由流體連接之管、管道等引導至獲得所需形狀之模具之空腔中。通常進行分配以藉由在熱塑性聚合物仍熔融時釋放壓力，使在模具空腔中進行之發泡（氣囊形式）之量達至最大。隨後冷卻空腔中之膨脹泡沫以產生發泡製品。使用此方法模製之發泡部件在此項技術中稱為注射模製泡沫部件。該等技術通常在範疇內受限以製造具有約2 cm或更小之厚度的部件。

【0006】　採用氣生成物以誘導模製部件中泡沫結構之注射模製方法可理解為來自Bociaga等人之最近的同行評議期刊文章「發泡劑添加、滑石填充劑含量及注射速度對聚丙烯注射模製部件之所選擇特性、表面狀態及結構之影響

（The influence of foaming agent addition, talc filler content, and injection velocity on selected properties, surface state, and structure of polypropylene injection molded parts）」《多孔聚合物（*Cellular Polymers*）》2020, 39（1） 3-30。在此公開案中，對通常用於模製厚度為4.1 mm之標準注射模製ISO測試條的製程條件系統地改變，以產生製程設置及調配變數（氣生成物源之濃度、填充劑含量、注射速度、注射時間、保持時間及保持壓力）之16種不同組合。作者教示操控制程及調配物在所得泡沫部件中產生泡沫結構之一些改變，但所有變數產生具有「表層」之部件，該「表層」為此項技術中用以描述接近不含或實質上不含氣囊之注射模製泡沫製品之表面的高度特徵區域的術語。

【0007】 注射模製發泡製品之表面及在任何方向上在表面下方延伸約500微米之區域的檢測固體熱塑性區域，亦即，該等區域不含氣囊或實質上不含氣囊。根據習知注射模製方法由注射模製產生之泡沫部件包含表層特徵。另外，根據所採用的方法、裝置及材料，大多數此類部件之表層明顯地厚於500 μm，並且可以是1 mm、2 mm、3 mm或者甚至更厚。

【0008】 為了製造較大發泡部件（例如，托盤或推車體），上述習知方法並不足夠，此係因為較大模具空腔在熔融含氣混合物在模具填充期間流動及膨脹時誘發超壓降，且氣囊可形成但隨後在填充期間自黏稠聚合物流聚結或漏泄。因此，在“結構泡沫”成型的某些情況下，同時使用多個噴嘴可以快速填充較大或較厚的模具空腔。在其他情況下，可以在模具空腔內施加明顯的背壓，以防止在填充過程中形成氣囊；填充模具後釋放壓力，以允許實質上在模具空腔內形成氣囊。兩種方法通常用於單一製程中。

【0009】 然而，前述結構泡沫模製製程並未解決實際上阻擋行業產生極大部件之問題。眾所周知，熔融物料表面附近的區域將比其內部更快地冷卻，並且在物料內部形成溫度的冷卻梯度。物料內最深點的冷卻速度最慢。就填充有熔融

聚合物或含氣混合物之物料的較大模具空腔而言，物料之內部區域可緩慢冷卻以使得熱塑性物質之黏性流允許氣囊聚結，形成較大無聚合物囊袋且破壞界定此類泡沫之預期連續聚合物基質。當聚合物冷卻至低於其熔融轉變溫度時，聚合物體積的收縮會加劇這種影響。對於較大發泡部件，此影響可甚至使得泡沫結構在部件內部完全塌陷。

【0010】 在整個部件中無連續聚合物基質之情況下，未實現與發泡製品相關之組合強度及密度減小。具有較大無聚合物區域或空隙之發泡部件損害部件之結構完整性，其使得此類部件不適於其預期用途。此等嚴峻的技術問題將聚合物泡沫的行業應用限制在許多其他高度有用及有益的應用中。因此，持續需要提供用於製備發泡製品，特別是較大或較厚發泡製品的改進方法。持續需要獲得其中具有連續泡沫結構的部件。特別需要獲得厚度大於2 cm並且其中具有連續泡沫結構的部件。行業中持續需要使用常規裝置及材料來滿足此類需求。

【發明內容】

【0011】 本文描述一種製備熔融聚合物泡沫之方法。該方法包含：將熱塑性聚合物及氣生成物源添加到擠壓機中；在一定壓力下在擠壓機中加熱且混合熱塑性聚合物及氣生成物源，以形成熔融含氣混合物，其中，熔融含氣混合物的溫度超過了氣生成物源的臨界溫度；在擠壓機的收集區域中收集一定量的熔融含氣混合物；在收集區域中限定膨脹體積以引起收集區域中的壓力下降；在界定後允許經過一定膨脹時段；且自收集區域分配熔融聚合物泡沫。在實施例中，選擇膨脹體積以在收集區域中提供介於10%與300%之間的總預期熔融泡沫體積。在實施例中，膨脹時段在5秒至600秒之間。在實施例中，熔融含氣混合物在膨脹時段期間不受干擾或實質上不受干擾。

【0012】 在實施例中，該分配為分配至成形元件；在一些實施例中，成形

元件為模具。在實施例中，在擠壓機之收集區域與模具之間存在流體連接。在實施例中，分配呈熔融聚合物泡沫暢通無阻地流動。在實施例中，分配呈熔融聚合物泡沫的線性流。

【0013】 在實施例中，該方法進一步包括將分配的熔融聚合物泡沫冷卻至低於熱塑性聚合物的熔融轉變的溫度。在實施例中，擠壓機之一或多種額外材料，其中一或多種材料係選自著色劑、穩定劑、光亮劑、成核劑、纖維、顆粒及填充劑。在實施例中，氣生成物源為氣生成物，且添加為加壓添加。在其他實施例中，氣生成物源包括碳酸氫鹽、聚羧酸或其鹽或酯或其混合物。

【0014】 本文亦揭示一種使用本文所描述之方法、材料及裝置製備之聚合物泡沫製品。在實施例中，聚合物泡沫製品具有貫穿其整體之泡沫結構，其特徵為在其中界定複數個氣囊的連續聚合物基質。在實施例中，聚合物泡沫製品之表面區域包括壓縮氣囊。在實施例中，表面區域為自製品之表面延伸500微米之區域。

【0015】 本文亦揭示熱塑性聚合物泡沫製品，該製品具有貫穿其整體之泡沫結構，該泡沫結構為在其中界定複數個氣囊的連續聚合物基質，另外其中該製品之表面區域包括壓縮氣囊。在一些實施例中，表面區域為自其表面延伸500微米之製品之區域。在一些實施例中，製品包括距其表面超過500微米之壓縮氣囊。在實施例中，聚合物泡沫製品包括大於2 cm之厚度；在其他實施例中，聚合物泡沫製品包括大於1000 cm^3、1000 cm^3至5000 cm^3或甚至大於5000 cm^3之體積；且在另其他實施例中，聚合物泡沫製品包括大於1000 cm^3之體積及大於2 cm之厚度、1000 cm^3與5000 cm^3之間的體積及大於2 cm之厚度或大於5000 cm^3之體積及大於2 cm之厚度。

【0016】 在實施例中，用於製備聚合物泡沫製品之材料不受特定限制，且包含選自聚烯烴、聚醯胺、聚醯亞胺、聚酯、聚碳酸酯、聚(乳酸)、丙烯腈-丁二

烯-苯乙烯共聚物、聚苯乙烯、聚胺基甲酸酯、聚氯乙烯、四氟乙烯之共聚物、聚醚碸、聚縮醛、芳族聚醯胺、聚苯醚、聚丁烯、聚丁二烯、聚丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯、離子聚合物、聚醚-醯胺嵌段共聚物、聚芳醚酮、聚碸、聚苯硫醚、聚醯胺-醯亞胺共聚物、聚丁二酸丁二醇酯、纖維素材料、多醣以及其共聚物、複合物、混雜物及摻合物。在一些實施例中，熱塑性聚合物為混合塑膠廢料流。連續聚合物基質視情況進一步包含一或多種選自著色劑、穩定劑、光亮劑、成核劑、纖維、顆粒及填充劑之額外材料。

【0017】 其他目標及特徵將部分顯而易見且在下文中部分指出。

【圖式簡單說明】

【0018】 [圖1]A-1B說明適用於進行本文所描述之方法的熔融混合裝置。

【0019】 [圖2]-1為如實例1中所描述之根據標準泡沫模製製程模製之部件的像片影像。圖2-2為如實例1中所描述之根據熔融泡沫注射模製（MFIM）製程模製之部件的像片影像。圖2-3及2-5為自如實例1中所描述之根據標準泡沫模製製程製成之部件切割的零件之像片影像。圖2-2及圖2-3為自如實例1中所描述之根據MFIM製程製成之部件切割的零件之像片影像。

【0020】 [圖3]A為如實例2中所描述之根據標準泡沫模製製程製成且切成兩塊以顯露橫截面之部件A之橫截面的像片影像。圖3B為如實例2中所描述之根據MFIM製程製成且切成兩塊以顯露橫截面之部件B之橫截面的像片影像。

【0021】 [圖4]A為如實例2中所描述之根據MFIM製程製造且切成兩塊以顯露橫截面之部件C之橫截面的像片影像。圖4B為如實例2中所描述之根據標準泡沫模製製程製成且切成兩塊以顯露橫截面之部件D之橫截面的像片影像。

【0022】 [圖5]為包含如實例3中所描述之試驗B之針對各種減壓時間之部件密度相對於減壓體積之曲線圖的圖表。

【0023】 [圖6]為包含如實例4中所描述之試驗A、B及C中所製造之部件的應變相對於時間之曲線圖的圖表。

【0024】 [圖7]展示如實例4中所描述之部件A、B及C之不同態樣中之視圖的像片影像。

【0025】 [圖8]展示如實例4中所描述之部件A'、B'、C'及D'之橫截面之像片影像視圖。

【0026】 [圖9]為如實例5中所描述之兩個部件之圖式。

【0027】 [圖10]為如實例6中所描述之根據MFIM製程製成的第一部件之層析成像掃描的等距影像。

【0028】 [圖11]為如實例6中所描述之展示於圖10中之橫截面平面的影像。

【0029】 [圖12]為包含如實例6中所描述製備之第一部件之平均孔尺寸及孔計數相對於孔圓度的圖表。

【0030】 [圖13]為如實例6中所描述之第二（球形）部件之橫截面的X射線層析成像影像之圖式。

【0031】 [圖14]為包含如實例6中所描述製備之第二（球形）部件之平均孔尺寸及孔計數相對於孔圓度的曲線圖的圖表。

【0032】 [圖15]為根據如實例7中所描述之MFIM製程製成之破裂三吋直徑複合球體之破裂表面的顯微圖。

【0033】 [圖16]為根據如實例7中所描述之MFIM製程製成之破裂三吋直徑複合球體之破裂表面的影像顯微圖。

【0034】 [圖17]為根據如實例7中所描述之MFIM製程製成之破裂三吋直徑複合球體之破裂表面的影像顯微圖。

【0035】 [圖18]為根據如實例7中所描述之MFIM製程製成之破裂三吋直

徑複合球體之破裂表面的影像顯微圖。

【0036】 [圖19]顯示來自根據如實例8中所描述之標準泡沫模製製程第10輪、第11輪、第14輪及第15輪製備之ISO條部件之橫截面的顯微圖影像。

【0037】 [圖20]顯示來自根據如實例8中所描述之MFIM製程第9輪、第10輪、第15輪及第16輪製造之ISO條部件之橫截面的顯微圖影像。

【0038】 [圖21]顯示如實例8中所描述之根據第9輪之MFIM製程製成之ISO條部件之橫截面及根據第9輪之MFIM製程製成之重複部件之應力-應變曲線的顯微圖。

【0039】 [圖22]包含如實例8中所描述之根據第10輪之標準泡沫模製製程製備之ISO條部件之橫截面及根據第10輪之標準泡沫模製製程製備之重複部件的應力-應變曲線的顯微圖。

【0040】 [圖23]包含如實例8中所描述之來自根據第15輪之標準泡沫模製製程製備之ISO條部件之X射線層析成像的兩個影像。

【0041】 [圖24]包含如實例8中所描述之來自根據第9輪之MFIM製程製備之ISO條部件之X射線層析成像的兩個影像。

【0042】 [圖25]為如實例9中所描述之來自根據MFIM製程製備之較大拉伸條部件之X射線掃描的影像。

【0043】 [圖26]包含如實例9中所描述之根據MFIM製程製備之八個大拉伸條部件之橫截面。

【0044】 [圖27]為如實例9中所描述之根據MFIM製程製備之較大拉伸條部件之X射線層析成像影像。

【0045】 [圖28]包含如實例10中所描述之根據MFIM製程製備之拉伸條部件內之不同深度處的一系列X射線層析成像影像及根據標準泡沫模製製程製備之拉伸條部件內之不同深度處的一系列影像。

【0046】 [圖29]為包含如實例10中所描述之根據MFIM製程製備之拉伸條部件之孔計數相對於深度之曲線圖及根據標準泡沫模製製程製備之拉伸條部件之孔計數相對於深度之曲線圖的圖表。

【0047】 [圖30]為包含如實例10中所描述之根據MFIM製程製備之拉伸條部件之孔圓度相對於深度之曲線圖及根據標準泡沫模製製程製備之拉伸條部件之孔圓度相對於深度之曲線圖的圖表。

【0048】 [圖31]為包含如實例10中所描述之根據MFIM製程製備之拉伸條部件之孔尺寸相對於深度之曲線圖及根據標準泡沫模製製程製備之拉伸條部件之孔尺寸相對於深度之曲線圖的圖表。

【0049】 [圖32]為如實例12中所描述之根據反向MFIM製程製備之樣品20的像片。

【0050】 [圖32]為如實例12中所描述之根據反向MFIM製程製備之樣品20的像片。

【0051】 [圖33]為如實例12中所描述之根據MFIM製程製備之樣品10的像片。

【0052】 [圖34]為顯示如實例12中所描述之根據反向MFIM製程製備之樣品20之橫截面的像片。

【0053】 [圖35]為顯示如實例12中所描述之根據MFIM製程製備之樣品10之橫截面的像片。

【0054】 [圖36]為如實例12中所描述之樣品10（MFIM）及樣品20（反向MFIM）之孔計數相對於深度（距表面之距離）的曲線圖。

【0055】 [圖37]為如實例12中所描述之樣品10（MFIM）及樣品20（反向MFIM）之孔尺寸相對於深度（距表面之距離）的曲線圖。

【0056】 [圖38]為如實例12中所描述之包含樣品10（MFIM）之平均應力

相對於應變之曲線圖及來自壓縮模數量測之樣品20（反向MFIM）之曲線圖的圖表。

【0057】 [圖39]為如實例12中所描述之包括樣品10（MFIM）之平均應力相對於應變之曲線圖及來自撓曲模數量測之樣品20（反向MFIM）之曲線圖的圖表。

【0058】 [圖40]為如實例14中所描述之利用具有不同密度之三個茂金屬聚乙烯（mPE）材料且根據MFIM製程進行之壓縮模數量測的應力相對於應變的曲線圖的圖表。

【0059】 [圖41]說明適用於進行本文所描述之方法的模具組態。

【0060】 在整個圖式中，對應的元件符號指示對應的部件。

【實施方式】

【0061】 儘管本揭示案提供較佳實施例之參考，但本領域中熟習此項技術者應認識到，在不偏離本發明之精神及範疇的情況下，可在形式及細節上做出改變。將參照附圖詳細描述各種實施例，其中在若干視圖中，相同元件符號表示相同部件及組合件。對各種實施例之參考並不限制在此隨附的申請專利範圍之範圍。此外，本說明書中所闡述之任何實例並不意欲為限制性的且僅針對隨附申請專利範圍闡述多個可能性實施例中之一些。

【0062】 除非另外定義，否則本文所用之所有技術及科學術語均具有與一般熟習此項技術者通常理解相同之含義。在發生衝突之情況下，將以本文獻（包含定義）為準。儘管可使用類似於或等效於本文中所描述之方法及材料的方法及材料來實踐或測試本發明，但下文描述較佳方法及材料。本文提及之所有公開案、專利申請案、專利及其他參考案均以全文引用的方式併入本文中。本文中所揭示之材料、方法及實例僅為說明性的且並不意欲為限制性的。

【0063】　如本文所使用，包含「連續聚合物基質」、「熱塑性聚合物基質」、「熔融聚合物基質」及類似術語之「*聚合物基質*」係指連續固體或熔融熱塑性聚合物相或定義連續相之固體或熔融熱塑性聚合物之量。

【0064】　如本文所用，「*熔融混合物*」意謂熔融熱塑性聚合物或熔融熱塑性聚合物之混合物，視情況包含與熔融熱塑性聚合物或其混合物混合之一或多種額外材料。

【0065】　如本文所使用，「*熔融含氣混合物*」意謂熱塑性聚合物及氣生成物源之混合物，其中聚合物在高於其熔融溫度之溫度下且混合物之溫度超過氣生成物源之臨界溫度，另外其中混合物之特徵為不具有氣囊或實質上無氣囊。熔融含氣混合物存在於足以防止氣囊形成，或實質上防止氣囊形成，或使得氣生成物源呈氣體或超臨界流體形式溶解或分散於熱塑性聚合物內之壓力下。關於熔融含氣混合物之「實質上防止氣囊形成」、「實質上無氣囊」等類似術語意謂當壓力條件可用於在熔融混合物中防止氣囊形成時，在處理設備中之部件之缺損或磨損及其類似者可產生無意的壓力損失，其總體上不會干擾獲得及維持加壓熔融混合物。

【0066】　如本文所使用，「*泡沫*」、「聚合物泡沫」、「熱塑性聚合物泡沫」、「熔融泡沫」、「熔融聚合物泡沫」及類似術語一般係指界定複數個氣囊作為分散於其中之不連續相的連續聚合物基質。

【0067】　如本文所用，如本文所使用，術語「*氣囊*」意謂由連續熱塑性聚合物基質界定且圍繞之離散空隙。

【0068】　如本文所使用，術語「*氣生成物*」意謂能夠在熔融熱塑性聚合物基質內界定氣囊之氣態化合物。

【0069】　如本文所使用，術語「*臨界溫度*」意謂氣生成物源在大氣壓下產生氣生成物所處之溫度。

【0070】 如本文所使用，術語「氣生成物源」係指添加至熱塑性聚合物基質或存在於熱塑性聚合物基質內（諸如溶解於基質中及/或在其中以超臨界流體形式存在）的潛伏、潛在或初生氣生成物；或呈藉由化學反應產生氣生成物之有機化合物形式；或此等之組合；或其中氣生成物源在氣生成物源之臨界溫度特徵下為氣生成物、變成氣生成物或產生氣生成物。

【0071】 如本文中所使用，術語「包括」、「包含」、「具有（having）」、「具有（has）」、「可」、「含有」及其變體意欲為並不排除額外動作或結構之可能性的開放式過渡片語、術語或詞語。除非上下文另外明確規定，否則單數形式「一」、「及」及「該」包含複數個參考物。無論是否明確闡述，本揭示案亦涵蓋其他實施例，「包括」、「由以下組成」及「基本上由以下組成」：本文中呈現之實施例或要素。

【0072】 如本文中所使用，術語「視情況選用」或「視情況地」意謂隨後所描述之事件或情況可能不發生，且描述包含其中事件或情況發生之情形及事件或情況不發生之情形。

【0073】 如本文所用，描述本揭示案之實施例所用的修飾例如組成物中成分之量、濃度、體積、製程溫度、製程時間、產率、流動速率、壓力及類似值及其範圍的術語「約」係指可例如經由製備化合物、組成物、濃縮物或使用調配物所用之典型量測及操作程序；經由此等程序中的無意誤差；經由進行方法所用的起始物質或成分之製造、來源或純度的差異及類似的相近考慮因素而出現的數量變化。術語「約」亦涵蓋歸因於調配物之老化而與特定初始濃度或混合物不同的量，及歸因於混合或處理調配物而與特定初始濃度或混合物不同的量。當藉由術語「約」修飾時，在此隨附的申請專利範圍包含此等量之等效物。此外，除非由上下文具體限制，否則在採用「約」任何值範圍，例如「約1至5」之情況下，敍述意謂「1至5」及「約1至約5」及「1至約5」及「約1至5」。

【0074】 如本文所使用，術語「實質上」意謂「基本上由… …組成」，如該術語在美國專利法中所解釋，且包含「由… …組成」，如該術語在美國專利法中所解釋。舉例而言，「實質上不含」指定化合物或材料之組成物可不含該化合物或材料，或可具有少量該化合物或材料存在，諸如經由非預期污染、副反應或不完全純化。“少量”可以是微量，不可量測的量，不干擾值或特性的量，或上下文中提供的某些其他量。具有「實質上僅」提供之組分清單之組成物可僅由彼等組分組成，或具有微量之一些其他組分存在，或具有不實質上影響組成物之特性的一或多種額外組分。另外，描述本發明之實施例中所採用之「實質上」修飾（例如）組成物中之成分之類型或量、特性、可量測量、方法、值或範圍係指以抵消預期組成物、特性、量、方法、值或範圍之方式不影響整體敍述之組成物、特性、量、方法、值或範圍之變化。當藉由術語「實質上」修飾時，在此隨附之申請專利範圍包含根據此定義之等效物。

【0075】 如本文所使用，任何敍述值範圍涵蓋範圍內的所有值且應解釋為對敍述具有敍述範圍內的實數值的端點的任何子範圍的申請專利範圍的支持。藉助於假設說明性實例，本說明書中揭示1至5之範圍將被視為支持以下範圍中之任一者的申請專利範圍：1-5、1-4、1-3、1-2、2-5、2-4、2-3、3-5、3-4及4-5。

【0076】 在本文公開的實施例中，擠出熔融聚合物泡沫的方法包括、基本上由以下組成或由以下組成：將熱塑性聚合物及氣生成物源添加至位於擠壓機第一端上的入口；在擠壓機中加熱且混合熱塑性聚合物及氣生成物源，以形成熔融的含氣混合物，其中熔融的含氣混合物的溫度超過氣生成物源的臨界溫度；在位於擠壓機第二端附近的擠壓機機筒區域中收集一定量的熔融含氣混合物；在機筒區域中形成膨脹體積，其中形成引起機筒區域中的壓力下降；壓力下降後允許經過一定時段；且從擠壓機中分配熔融聚合物泡沫。

【0077】 在實施例中，擠壓機為經設計且經調適用於熔融、混合及分配熱

塑性聚合物及其混合物之任何機器，視情況具有一或多種額外材料，諸如填充劑、成核劑、稀釋劑、穩定劑、光亮劑及其類似物；且另外其中擠壓機包含收集大量混合熔融材料的收集區域且進一步能夠在與壓降相關之收集區域中形成膨脹體積。擠壓機在行業中為熟知的且廣泛用於熔融、混合及操控熔融熱塑性聚合物。在實施例中，擠壓機經調適及設計以用於熔融、混合及分配熱塑性聚合物與氣生成物源之混合物。此類擠壓機經調適以在足以防止或實質上防止在熔融含氣混合物中形成氣囊之壓力下獲得熔融含氣混合物。

【0078】　在實施例中，適用於進行本發明方法之擠壓機包含內部體積，在此項技術中稱為擠壓機之「機筒」，其經設計且經調適用於接收固體熱塑性聚合物，進一步用於進行其熔融及混合。在實施例中，擠壓機界定經設計以用於接收固體熱塑性聚合物及氣生成物或氣生成物源之內部體積，進一步用於進行至少聚合物之熔融及用於混合氣生成物或氣生成物源與熔融聚合物以獲得熔融含氣混合物。在實施例中，擠壓機進一步包含用於收集大量熔融含氣混合物材料的收集區域。在實施例中，擠壓機進一步包含在與壓降相關之收集區域中形成膨脹體積的構件。

【0079】　在實施例中，擠壓機為注射模製機。在實施例中，擠壓機為由伊利諾伊州紹姆堡（Schaumburg, IL）之Plustech公司出售之SODICK™模製機。在實施例中，擠壓機包含在此項技術中已知為安置於內部體積內之「螺桿」的一或兩個構件，在此項技術中稱為「機筒」。在實施例中，螺桿總體上具有右側圓柱形形狀，且進一步包含被稱作「螺紋」之一或多個凸起螺紋構件。在一些實施例中，擠壓機為單螺桿擠壓機，其定義為包含可移動地安置於機筒內用於圍繞其軸線旋轉圓筒、用於沿其圓筒之軸線橫向移動、或包括旋轉及橫向移動兩者之組合移動的一個螺桿。在其他實施例中，擠壓機為雙螺桿擠壓機，其定義為包含相對於彼此有實質上平行且接近關係地安置於機筒內之兩個螺桿，另外其中每一螺

桿可移動地安置於機筒內以供圓筒圍繞其軸線旋轉，以用於圓筒沿著其軸線橫向移動，或包括旋轉及橫向移動兩者之組合移動。雙螺桿擠壓機之螺桿經進一步配置以使得螺桿之操作在以反向旋轉方式轉動時界定安置於機筒內之熔融熱塑性聚合物的設計混合及輸送模式。

【0080】 在實施例中，擠壓機經進一步調適及設計以接收固體熱塑性聚合物。在實施例中，藉由包含位於擠壓機之第一端附近之入口，擠壓機之機筒經進一步調適及設計以接收固體熱塑性聚合物且適於添加固體熱塑性聚合物至機筒。將固體熱塑性聚合物以任何適合之形式添加至入口，例如珠粒、注料、粉末、帶狀物或塊體，其為熟習此項技術者所熟悉之形式。在實施例中，擠壓機包含第二、第三或甚至第四或更高數目之入口，該等入口經設計及調適用於將一或多種包括一或多種固體、流體或氣體之額外材料添加或引入擠壓機之內部體積，進一步用於將一或多種額外材料與熱塑性聚合物混合。擠壓機之內部體積適用於接收、含有及熔融熱塑性聚合物及視情況選用之一或多種額外材料；且使熱塑性聚合物及視情況選用之一或多種額外材料經受加熱、剪切及混合以形成熔融混合物，同時大體上自其第一端進行至其第二端之方向上同時輸送熔融混合物。在擠壓機為單螺桿擠壓機或雙螺桿擠壓機之實施例中，剪切、混合及輸送藉由旋轉螺桿或反向旋轉兩個螺桿來實現。

【0081】 在實施例中，擠壓機內部體積或其部分由一或多個熱源包圍或部分圍繞。在各種實施例中，適合於加熱擠壓機之內部體積之熱源包含加熱水套、加熱油套、電阻加熱器、開口或夾套火焰或另一熱源。熱源可操作以升高擠壓機之內部體積中之溫度。溫度由操作員適當選擇以熔融熱塑性聚合物及/或在擠壓機之內部體積之一部分內維持所需溫度。在實施例中，擠壓機經調適以包含超過一個熱源，其中該等熱源可獨立地操作以使得熟習此項技術者能夠在內部體積內提供一定範圍的溫度「區」。額外溫度區可包含於與添加一或多種材料至其入

口或自其出口分配一多種材料之一些擠壓機中。在實施例中，藉由操作員設置一或多個溫度區內之溫度以提高熱塑性聚合物及視情況選用之一或多種額外材料之熔融、混合、剪切及輸送之控制及最佳化。

【0082】 擠壓機習知設計且經調適以在熔融混合物之加熱、混合及輸送期間施加壓力且維持其內部體積內之壓力。在實施例中，擠壓機經設計且調適以在熔融混合物之加熱、混合及輸送期間在內部體積或機筒內施加及維持第一壓力。在實施例中，在熔融含氣混合物之加熱、混合及輸送期間機筒內部之壓力足以防止或實質上防止熔融含氣混合物自機筒洩漏。在實施例中，當機筒內之溫度超過氣生成物源之臨界溫度時，機筒內之壓力足以防止熔融含氣混合物產生氣囊。在實施例中，當機筒內之溫度超過氣生成物源之臨界溫度時，機筒內之壓力實質上足以防止熔融含氣混合物產生氣囊。在此段落中所描述之此類實施例中，由於如熟習此項技術者所熟悉之擠壓機及/或螺桿之製造、老化或使用方式，故「實質上」係指材料之無意漏泄或來自機筒之壓力之無意損失。另外，在此類實施例中，在「足以防止熔融含氣混合物產生氣囊」之上下文中，「實質上」意謂當壓力維持在熔融含氣混合物上時，較小百分比（諸如至多10%氣生成物）可能無意中形成氣囊；但其目標為操作人員用以維持足夠壓力以防止氣囊形成。

【0083】 在實施例中，擠壓機之機筒包含收集區域，其用於收集一定量的熔融混合物以製備自擠壓機分配熔融混合物。由使用者選擇熔融混合物之質量。在實施例中，熔融混合物為熔融含氣混合物。在此類實施例中，用於描述將大量熔融含氣混合物收集在擠壓機之機筒之收集區域中的技術術語稱為「構建注料」。如注射模製領域熟習此項技術者將理解的那樣，為了構建注料，藉由將熔融含氣混合物從擠壓機的第一端朝向第二端，即朝向並進入收集區域來輸送，藉由旋轉一或多個螺桿（或另一混合元件），並進一步藉由使熔融含氣混合物積聚在收集區域中來收集大量的熔融含氣混合物，直到收集全部所需質量的熔融含

氣混合物並將其設置在機筒的收集區域。收集區域位於一或多個螺桿與擠壓機之第二端之間且與機筒之其餘部分加壓連通。

【0084】 在形成熱塑性聚合物泡沫之習知注射模製中，藉由經由一或多種螺桿（或另一混合元件）之旋轉將熔融含氣混合物朝向收集區域輸送且進入收集區域，而在收集區域中收集大量熔融含氣混合物或「構建注料」。當熔融含氣混合物之整個經選擇之質量安置於收集區域內時，將其稱為構建注料。熟習此項技術者應瞭解，熔融混合裝置（諸如擠壓機或其他熔融混合裝置之機械元件及特徵）之前述描述及另外在注料中製造及收集熔融含氣混合物之方法的前述描述係符合使用此類裝置製造熔融含氣混合物及其構建注料之常規裝置及方法。

【0085】 根據此等已知方法及裝置，在存在於機筒中時，包含在混合、加熱、輸送及收集期間且進一步在安置於收集區域內時，習知地防止或實質上防止熔融含氣混合物之注料產生氣囊。習知地，當在收集區域中收集所需注料時，打開位於收集區域與位於擠壓機之第二端上之出口之間的閘或門，提供自機筒至出口之流體連接以自擠壓機分配注料。在一些實施例中，當打開閘或門時，施加機械柱塞以自機筒推進熔融含氣混合物且穿過出口。在實施例中，一或多個螺桿在朝向擠壓機第二端之方向上適當地用於橫向移動，其轉而推動來自機筒之收集區域的熔融含氣混合物且穿過出口。

【0086】 吾人已發現，在擠壓機之收集區域中構建熔融含氣混合物之注料之後，有利的是在擠壓機之收集區域中形成、提供或界定膨脹體積，其中該界定伴隨有收集區域中之壓降；界定之後允許經過一定時段，在本文中稱作膨脹時段；且在膨脹時段之後自擠壓機分配注料。在此類實施例中，注料係以熔融聚合物泡沫之形式分配。在實施例中，膨脹體積界定為接近安置於擠壓機之收集區域內的注料。在實施例中，在膨脹體積處於所界定之製程中時，注料未混合或經受所施加之剪切或延伸。在實施例中，在膨脹時段期間並不輸送注料。在實施例中，

允許注料在膨脹時段期間在收集區域中靜置或靜止、不受干擾或實質上不受干擾。在前述實施例中之任一者中，注料可在膨脹時段期間加熱；然而，在一些實施例中，在膨脹時段期間不向注料中添加熱量。

【0087】 在膨脹時段已過去或經過之後，可自擠壓機之第二端分配熔融聚合物泡沫。熔融聚合物泡沫包含複數個氣囊。在不受理論限制的情況下，吾人咸信當熔融含氣混合物經受膨脹體積及伴隨壓降（第二壓力）時，氣囊形成。根據已知物理學原理，氣囊之形成可能由在機筒之收集區域中界定膨脹體積及伴隨壓降，連同藉由操作氣生成物形成氣囊的膨脹時段引起。在一些實施例中，在構建注料之後界定膨脹體積產生可歸因於所分配之熔融聚合物泡沫之優良特性。換言之，吾人已發現，在壓力下形成熔融含氣混合物，隨後降低壓力且同時在分配混合物（諸如進入模具空腔中）之前形成經界定體積，產生熔融聚合物泡沫，其在冷卻後得到具有出人意料且高度有益的物理特性之固化聚合物泡沫製品。

【0088】 吾人已發現根據前述方法自擠壓機分配之熔融聚合物泡沫獲得顯著技術益處。在固化聚合物泡沫中觀測到此等益處，其由將熔融聚合物泡沫冷卻至低於熱塑性聚合物之熔融轉變溫度之溫度而產生。在膨脹時段之後，使用自擠壓機分配之熔融聚合物泡沫製備之製品的結構宏觀上及微觀上不同於藉由習知方法製備之聚合物泡沫；且展現適用於例如結構構件之優良特性。使用本文所描述之方法、裝置及材料製備的聚合物泡沫製品特徵為具有貫穿其整體之連續熱塑性基質及分佈於整個聚合物泡沫製品中之複數個氣囊。對於厚度大於2 cm、體積大於1000 cm^3或厚度大於2 cm、另外體積大於1000 cm^3、在1000 cm^3與5000 cm^3之間或甚至大於5000 cm^3的製品，此特徵適用；且對於包括體積大於1000 cm^3且厚度大於2 cm、體積在1000 cm^3與5000 cm^3之間且厚度大於2 cm、或體積大於5000 cm^3且厚度大於2 cm的製品亦適用。

【0089】 在實施例中，在單螺桿擠壓機中定義膨脹體積適當地藉由朝向擠

壓機之第一端且遠離收集注料之擠壓機之收集區域移動螺桿來達成。在實施例中，在雙螺桿擠壓機中界定膨脹體積係藉由朝向擠壓機之第一端且遠離收集注料之擠壓機之區域橫向移動螺桿來達成。橫向移動視情況伴隨著一或多個螺桿之旋轉。亦即，可在橫向移動期間旋轉一或兩個螺桿，或可在橫向移動期間停止旋轉。應瞭解，藉由一或兩個螺桿之橫向移動界定膨脹體積有利地由擠壓機之操作者選擇以提供所選擇之膨脹體積。亦即，一或多個螺桿之橫向移動的距離由操作員適當地選擇以界定所選擇之膨脹體積。

【0090】 因此，在實施例中，操作員以膨脹體積為目標向收集區域添加足夠體積以容納總的預期熔融聚合物泡沫體積；或其一定百分比。注料之總預期熔融聚合物泡沫體積可基於熱塑性聚合物及氣生成物源外加添加以構建注料之任何額外材料的量來計算，進一步假設所有氣生成物源均將有助於在待獲得之熔融聚合物泡沫中形成氣囊。熟習此項技術者應理解，行業上獲得之氣生成物源供應有適合於基於添加至製造注料之氣生成物源之量及其他加工條件計算總預期熔融聚合物泡沫體積之資訊。在實施例中，膨脹體積為注射體積與預期熔融聚合物泡沫體積之間的差值。在實施例中，膨脹體積的目標是在收集區域中提供總預期熔融聚合物泡沫體積的10%至100%，例如15%至100%、或20%至100%、或25%或100%、或30%至100%、或35%至100%、或40%至100%、或45%至100%、或50%至100%、或55%至100%、或60%至100%、或65%至100%、或70%至100%、或75%至100%、或80%至100%、或85%至100%、或90%至100%、或10%或95%、或10%或90%、或10%或85%、或10%至80%、或10%至75%、或10%至70%、或10%至65%、或10%至60%、或10%至55%、或10%至50%、或10%至45%、或10%至40%、或10%至35%、或10%至30%、或10%至25%、或10%至20%、或10%至15%、或15%至20%、或20%至25%、或25%至30%、或30%至35%、或35%至40%、或40%至45%、或45%至50%、或50%至55%、或55%至60%、或60%至65%、或65%至

70%、或70%至75%、或75%至80%、或80%至85%、或85%至90%、或90%至95%、或95%至100%之注射體積與預期熔融聚合物泡沫體積之間的差值。在另其他實施例中，膨脹體積在注射體積與預期熔融聚合物泡沫體積之間的差值之100%與300%之間，諸如100%至105%、或100%至110%、或100%至115%、或100%至120%、或105%至110%、或110%至115%、或115%至120%、或120%至125%、或120%至150%、或150%至200%、或200%至250%、或250%至300%之注射體積與預期熔融聚合物泡沫體積之間的差值。

【0091】 在界定膨脹體積之後，在自擠壓機分配熔融聚合物泡沫之前要歷經或經過一定時段。在實施例中，將該時段稱作膨脹時段。在一些實施例中，在膨脹時段期間，在膨脹時段期間在收集區域內不進行混合、輸送、剪切或其他物理操作或額外體積變化。取而代之，在此類實施例中，允許注料在膨脹時段期間位於收集區域內。在膨脹時段結束時，自擠壓機出口分配熔融聚合物泡沫。在實施例中，將熔融聚合物泡沫分配至模具空腔中，且將熔融聚合物泡沫冷卻至低於熱塑性聚合物之熔融轉變的溫度以獲得固化聚合物泡沫製品。

【0092】 在實施例中，膨脹時段由操作員選擇為約5秒至600秒，視樣品之質量、氣生成物源及量及存在於注料中之任何額外材料而定。在實施例中，膨脹時段為5秒至600秒、或5秒至500秒、或5秒至400秒、或5秒至300秒、或20秒至600秒、或20秒至500秒、或20秒到400秒、或者20秒到300秒、或者10秒到200秒、或者20秒到200秒、或者30秒到200秒、或者40秒到200秒、或者50秒到200秒、或者5秒至190秒、或5秒至180秒、或5秒至170秒、或5秒至160秒、或5秒至150秒、或5秒至140秒、或5秒至130秒、或5秒120秒或5秒至110秒、或5秒至100秒、或5秒至90秒、或5秒至80秒、或5秒至70秒、或5秒至60秒、或5秒至50秒、或5秒至40秒、或5秒至30秒、或5秒至20秒、或5秒至10秒、或10秒至15秒、或15秒到20秒、或者20秒到25秒、或者25秒到30秒、或者30秒到35秒、或者35秒到40秒、或者40

秒到45秒、或者45秒到50秒、或者50秒至55秒、或55秒至60秒、或60秒至70秒、或70秒至80秒、或80秒至90秒、或90秒至100秒、或100秒至110秒、或110秒120秒或120秒至130秒、或130秒至140秒、或140秒至150秒、或150秒至160秒、或160秒至170秒、或170秒至180秒、或180秒至190秒、或190秒至200秒、或200秒至250秒，250秒至300秒、或300秒至350秒、或350秒至400秒、或400秒至450秒、或450秒至500秒、或500秒至550秒、或550秒至600秒。

【0093】 使用前述方法使得形成熔融聚合物泡沫，其在將熔融聚合物泡沫冷卻至低於熱塑性聚合物之熔融溫度的溫度時，獲得描述於以下部分中之若干顯著技術益處，以得到固化聚合物泡沫。聚合物泡沫製品之特徵一般為單體製品具有界定分散於整個製品中之複數個氣囊的連續聚合物基質。在實施例中，聚合物泡沫製品之特徵尤其在於具有界定分散於製品之表面區域中之複數個氣囊的連續聚合物基質，其中該表面區域界定為製品表面（聚合物泡沫-空氣界面）與表面內部500微米之距離之間的製品之區域。

【0094】 在圖1A中展示有效地用以進行前述方法之裝置的代表性實施例。圖1A為根據本文所揭示之實施例的例示性單螺桿注射模製裝置20之示意圖，其適用於執行本文所描述之方法以製備本文中亦揭示之熔融聚合物泡沫及聚合物泡沫製品。如圖1A中所示，注射模製系統20包含附接至馬達或驅動段24及模具段26之機筒21。機筒21包含第一端21a、第二端21b及界定中空內部機筒部分22。機筒部分22進一步界定接近機筒第二端21b之噴嘴36。螺桿30安置於機筒部分22內且包含螺桿尖端部分34。螺桿30可操作地耦接至馬達段24以用於圍繞其中心軸線旋轉螺桿30；或用於藉由箭頭Z指示橫向移動。可在大體自機筒第一端21a朝向機筒第二端21b的方向上或在自機筒第二端21b朝向機筒第一端21a的方向上橫向移動螺桿30。螺桿30在任一方向上之橫向移動視情況進一步與旋轉移動耦接。螺桿30進一步包含一或多個螺紋31，該一或多個螺紋為用於混合及輸送

存在於大體自機筒第一端21a朝向機筒第二端21b之機筒部分22中之材料的混合元件。螺桿30以可加壓密封關係安置於其中之機筒部分22內，以使得超過常壓之壓力能夠藉由機筒21內之螺桿螺紋31且進一步藉由止回閥32之狀態維持在機筒部分22內。截流閥37連接至靠近第二端20b之機筒21，且可操作以控制噴嘴36與模具段26之間的流體連接、加壓連接或兩者。安置於機筒部分22內且包圍螺桿30之止回閥32可操作以防止背壓朝向機筒第一端21a推動駐留於機筒部分22中之材料，且因此提供截流閥37與止回閥32之間的可加壓密封、流體密封或可加壓流體密封關係。

【0095】 進一步關於圖1A，模具段26包含如所展示之兩個模具段38。模具段38以可移除方式接合在一起以界定空腔39。在一些實施例中，模具段38中之一或多者為可移動的，以允許自其射出固化聚合物泡沫製品。在一些實施例中，模具段38相對於彼此以觸碰方式定位；在其他實施例中，模具段28藉由間隙間隔開。

【0096】 在實施例中，本文中所揭示之方法適合地使用諸如圖1A-1B中所展示之系統20之裝置進行。在圖1A中，將包括選定量之熱塑性聚合物、氣生成物源及視情況一或多種額外材料之選定質量之混合物42A添加到機筒段22通過入口28，如由箭頭A所指示。在一些實施例中，氣生成物源為氣生成物且入口28或另一入口（未圖示）為與機筒段22加壓連接之進氣口；且將氣生成物以經選擇之壓力添加至進氣口，同時將非氣態材料添加至入口28。在將混合物42A添加至機筒部分22通過入口28期間，馬達24可操作以旋轉螺桿30。螺桿30之旋轉輸送且混合混合物42A至螺桿尖端34。適合地採用熱源（未圖示）以將熱量添加至機筒部分22內之混合物42A中。馬達24使螺桿30沿大體上自機筒21之第一端21a朝向第二端21b行進直至達至螺桿尖端34之方向旋轉以輸送存在於機筒部分22中之混合物42A。另外，螺桿30之旋轉在輸送期間提供混合物42A之混合。當混合物

42A藉由螺桿30之旋轉而輸送且混合時，操作接近於機筒部分22之加熱元件或加熱帶（未圖示）以加熱混合物42A。多個加熱區可存在於接近機筒部分22處以改變機筒21之第一端21a與第二端21b之間機筒部分22的內部之溫度。在輸送期間，在機筒部分22內旋轉之螺桿30可操作以混合混合物42A；且在輸送時將熱量添加至混合物中，藉此升高混合物之溫度使其高於熱塑性聚合物之熔點，以至少藉由達至機筒21之第二端21b將混合物42A轉變成熔融含氣混合物42B。另外，將螺桿30安置於機筒部分22內，另外其中螺紋31在螺桿30旋轉期間與機筒21接觸；與止回閥32組合，截流閥37在閉閥位處，或兩者在機筒部分22內提供可加壓密封關係，藉此熔融含氣混合物42B在超過常壓之壓力下存在於機筒部分22中。機筒部分22內之壓力足以防止或實質上防止氣囊形成，即使氣生成物源高於其臨界溫度。

【0097】　此外，操作螺桿30之旋轉以朝向螺桿尖端34輸送加壓熔融含氣混合物，從而將選定質量之加壓熔融含氣混合物42B輸送或積累於機筒部分22之收集區域40內。收集區域40定義為在圖1A中之止回閥32與截流閥37之間延伸的機筒部分22之體積內之區域，進一步定義為沿機筒21之X距離定位的機筒部分22之區域。在機筒部分22之收集區域40中收集或積累選定質量之加壓熔融含氣混合物42B或其「注料」。收集區域40內之壓力足以防止或實質上防止熔融含氣混合物中之氣囊形成。在實施例中，注料實質上填充收集區域40。

【0098】　構建熔融含氣混合物42B之注料係使用熟習此項技術者熟悉之習知方法來達成。構建用於注射模製之注料之方法及材料的習知及已知變化由本文所描述之方法涵蓋。構建注料後，則可對其進行本文所揭示之方法以獲得關於形成聚合物泡沫及聚合物泡沫製品之本文所揭示之所有技術益處。舉例而言，為形成注料，適當地採用由馬薩諸塞州威爾明頓（Wilmington, MA）之Trexel公司採用之諸如MUCELL®高壓製程的方法，其中將氣生成物源作為氣體直接添加

至擠壓機中，經加壓混合以防止或實質上防止氣囊形成，隨後進行注料收集。各種專利技術及貿易公開案進一步描述用於獲得熔融含氣混合物及形成注料之特定熔融混合及輸送設計，諸如用於混合及回流模式及其類似者之特定螺桿設計；此等中之任一者可與前述注料形成方法及裝置結合有效地使用以形成如本文所描述之注料，且在熔融混合裝置之收集區域內在一定壓力下收集注料。

【0099】 在注料形成且在收集區域中收集後，則在其中界定膨脹體積，另外其中膨脹伴隨在收集區域中及接近注料之壓力下降。因此，圖1A描繪熔融含氣混合物裝置20，其中螺桿30經定位以收集在收集區域40中之注料。注料包含所選擇質量之熔融含氣混合物42B且在一定壓力下安置於收集區域40內。在製程之此階段，進一步相對於圖1A，圖1B描繪裝置20，其中螺桿30經定位以界定收集區域40內之膨脹體積44。在略微更詳細的情況下，圖1B展示在由螺桿30朝向機筒第一端21a之橫向移動產生之位置中的螺桿30；亦即相對於圖1A，螺桿30在圖1B中回縮。螺桿30自收集區域40之回縮及由此產生的部分移位界定收集區域40內之膨脹體積44且進一步使得收集區域40內之壓力下降。在一些實施例中，在回縮之前使螺桿30停止旋轉。在一些實施例中，螺桿30在回縮期間或在回縮完成之後停止旋轉。螺桿30之回縮距離（亦即，螺桿30朝向機筒第一端21a之橫向移動距離）係由操作者選擇以提供合適之膨脹體積44。

【0100】 在一些實施例中，如在圖1B中表示，藉由操作員選擇膨脹體積44以提供總體積與注料之總預期熔融聚合物泡沫體積匹配之收集區域40；在此類實施例中，在添加膨脹體積44之後收集區域40中之總體積為圖1B之熔融含氣混合物42B之總預期熔融聚合物泡沫體積。在其他實施例中，膨脹體積44由操作員選擇以提供總體積為存在於收集區域40中之熔融含氣混合物或注料之總預期熔融聚合物泡沫體積之百分比的收集區域40；亦即在添加膨脹體積44之後收集區域40中之總體積等於約50%至120%總預期熔融聚合物泡沫體積。在一些實施例

中，膨脹體積經設置以在收集區域中提供總體積以容納100%總預期熔融聚合物泡沫體積。注料之總預期熔融聚合物泡沫體積可基於熱塑性聚合物及氣生成物源外加添加以構建注料之任何額外材料的量來計算，進一步假設所有氣生成物源有助於在待獲得之熔融聚合物泡沫中形成氣囊。

【0101】 如圖1B中所示，在回縮螺桿30界定膨脹體積44之後，允許將注料容納於收集區域40內經過或歷經一定時段（稱為「膨脹時段」），如圖1B中所示，特定言之，其中收集區域40包含膨脹體積44。由操作員選擇介於5秒與200秒之間的膨脹時段。在實施例中，在膨脹時段期間，允許注料在收集區域40內不受干擾或實質上不受干擾。在實施例中，「不受干擾」意謂注料不經受在膨脹時段期間引起混合、剪切或輸送（流動）注料之任何製程。在實施例中，「實質上不受干擾」意謂在膨脹時段期間進行之混合、剪切或輸送製程不會有意地擾動注料，但會有例如，熱差異、洩漏及可能在膨脹時段期間滯留於收集區域中之注料產生無意的應力或應變的其他製造問題。

【0102】 在膨脹時段已過去之後，如圖1B中所示之噴嘴截流閥37打開且自機筒22分配熔融聚合物泡沫。在如圖1A-1B中所示之實施例中，熔融聚合物泡沫流入空腔39中。在一些實施例中，分配可藉由機械構件，諸如使用螺桿之橫向移動直進加壓分配，或藉由施加加壓氣體至收集區域，但在一些實施例中，施加壓力不必分配熔融聚合物泡沫。在實施例中，在熔融聚合物泡沫的分配期間，如圖1A-1B所示的噴嘴36處的壓力超過重力1 psi至20 psi，例如3 psi至20 psi、5 psi至20 psi、7 psi至20 psi、10 psi至20 psi、15 psi至20 psi、1 psi至15 psi、1 psi至10 psi、1 psi至7 psi、1 psi至5 psi、2 psi至5 psi、5 psi至10 psi、10 psi至15 psi或15 psi至20 psi，而無需添加外部壓力源，諸如，通過使用螺桿30朝向圖1A-1B中之機筒第二端21b的額外橫向移動使熔融聚合物泡沫直進。在實施例中，分配係藉由維持噴嘴36與空腔39之間的流體連接來實現。在一些此類實施例中，流體連接進一

步為加壓連接。

【0103】 安置於由圖1A-1B中展示之模具部分38界定之空腔39內後，熔融聚合物泡沫經冷卻或使其冷卻直至其達至低於熱塑性聚合物之熔融轉變之溫度，諸如周圍環境之環境條件中存在之溫度。在膨脹體積經設置以在收集區域中提供小於總預期熔融聚合物泡沫體積之100%的總體積之一些實施例中，在分配熔融聚合物泡沫之後且在溫度足夠冷卻以達至熱塑性聚合物之熔融轉變溫度之前，氣囊可繼續成核及/或發展（尺寸增長）。使用用於冷卻注射模製製品之習知方法實現熔融聚合物泡沫之冷卻，且包含將模具浸沒於具有設置溫度之流體冷卻劑中，或用諸如流體水之流體冷卻劑噴塗模具；沖射空氣流至模具上；周圍空氣冷卻；及類似者而無限制。

【0104】 在前述方法的替代實施例中，使用如圖1B中所示組態之裝置20形成熔融聚合物泡沫。圖1B展示在由螺桿30朝向機筒第一端21a之橫向移動產生之位置中的螺桿30；亦即相對於圖1A，螺桿30在圖1B中回縮。螺桿30自收集區域40之回縮及由此產生的部分移位界定收集區域40內之膨脹體積44且進一步使得收集區域40內之壓力下降。使用如圖1B中所示之裝置20組態以與上文所描述實質上相同之方式朝向機筒21之第二端21b混合、加熱及輸送熔融含氣混合物42B。另外，將螺桿30安置於機筒部分22內，另外其中螺紋31在螺桿30旋轉期間與機筒21接觸；與止回閥32組合，截流閥37在閉閥位處，或兩者在機筒部分22內提供可加壓密封關係，藉此熔融含氣混合物42B在超過常壓之壓力下存在於機筒部分22中。機筒部分22內之壓力足以防止或實質上防止氣囊形成，即使氣生成物源高於其臨界溫度。然而，在此替代實施例中，經由止回閥32輸送熔融含氣混合物且輸送至進一步由膨脹體積44附接之收集區域40中。

【0105】 本發明所揭示之方法之優點為用於擠壓及注射模製之習知材料及裝置適用於執行該等方法。不需要專業設備或材料要求來執行所揭示之方法。

因此，適用於注射模製及/或用於形成聚合物泡沫之任何熱塑性聚合物或其混合物視情況連同如由裝置操作者所選擇之一或多種額外材料一起使用習知技術（諸如標準注射模製裝置）有效地與任何行業上適用之氣生成物源組合。

【0106】 在實施例中，與本文所描述之方法、裝置及製品結合使用之熱塑性聚合物包含行業中已知適用於注射模製或注射模製聚合物泡沫製品之任何熱塑物或其混合物；及此類聚合物之混合物。適用聚合物表徵為具有適用於注射模製（諸如在注料形成中）之熔體流動黏度。因此，熱塑性聚合物可包含為熱可逆的或以其他方式不防止用於注射模製製程之足夠黏稠熔體流動的交聯程度。

【0107】 在實施例中，可與本文所描述的方法、裝置及製品結合使用的熱塑性聚合物包含烯烴聚合物，例如聚乙烯、聚丙烯、聚α-烯烴及各種共聚物及其支化/交聯的變體，包含但不限於低密度聚乙烯（LDPE）、高密度聚乙烯（HDPE）、線性低密度聚乙烯（LLDPE）、熱塑性聚烯烴彈性體（TPE）、超高分子量聚乙烯（UHMWPE）等；聚醯胺（PA）、聚醯亞胺（PI）、聚酯，諸如聚酯對苯二甲酸酯（PET）及聚丁烯對苯二甲酸酯（PBT）、聚羥基烷酸酯（PHA），諸如聚羥基丁酸酯（PHB）、聚碳酸酯（PC）、聚(乳酸)（PLA）、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物（ABS）、聚苯乙烯、聚氨酯，其包含熱塑性聚氨酯彈性體（PU，TPU）、聚己內酯、聚氯乙烯（PVC）、四氟乙烯之共聚物、聚醚碸（PES）、聚縮醛、芳族聚醯胺、聚苯醚（PPO）、聚丁烯，聚丁二烯，聚丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯（丙烯酸聚合物）、離子聚合物（SURLYN®及類似的離子官能化的烯烴共聚物）、聚醚-醯胺嵌段共聚物（PEBAX®）、聚芳基醚基酮（PAEK）、聚碸、聚苯硫醚（PPS）、聚醯胺-醯亞胺共聚物、聚丁二酸丁二醇酯、纖維素材料、多醣以及其共聚物、複合物、混雜物及摻合物可有效地與本文所描述之方法結合使用而無限制。

【0108】 關於聚合物摻合物及混合物之無限用途，吾人發現經混合之液流回收塑膠在實施例中適用作熱塑性聚合物。因此，在實施例中，海洋廢料塑膠為

自海洋及沙灘收集之聚合廢料之混合料流，且具有10%-90%聚烯烴含量、10%-90% PET含量、1%-25%聚苯乙烯含量及1%至50%未知聚合物含量之例示性含量。此類混合塑膠流及廢料塑膠流（不限於自海洋及沙灘收集之彼等）類似地有效地用以使用本文中所描述之方法及裝置形成熔融聚合物泡沫及聚合物泡沫製品。

【0109】 氣生成物源可廣泛用於行業中，且在熔融混合期間用於部署氣生成物之條件為眾所周知的且廣泛地報告。因此，任何適用於注射模製、反應物注射模製或其他製備聚合物泡沫之方法的氣生成物源在本文中可用於根據本文中所描述之方法、裝置及聚合物泡沫製品形成熔融聚合物泡沫及凝固聚合物泡沫製品。與本文所描述之方法及裝置結合使用之氣生成物包含空氣、CO_2及N_2，如以珠粒、注料及其類似物形式或潛伏形式囊封於熱塑性材料內，其中在熔融混合裝置內加熱時，化學反應產生CO_2或N_2。此類化學反應適當放熱或吸熱，但不限於關於其結合本文所揭示之方法及裝置之用途。適合的氣生成物源包含碳酸氫鈉；基於聚羧酸（諸如檸檬酸）之化合物；或其鹽或酯，諸如檸檬酸鈉或檸檬酸鈉之三甲酯；碳酸氫鈉與聚羧酸（諸如檸檬酸）之混合物；磺醯基醯肼，其包含對甲苯磺醯基醯肼（p-TSH）及4,4'-氧基雙-(苯磺醯基醯肼)（OBSH）、純及經改質之偶氮二甲醯胺、半卡肼、四唑及二嗪農。在前述任一者中，氣生成物源視情況進一步囊封於載體樹脂中，該載體樹脂經設計以在注料之加熱、混合及收集期間熔化。

【0110】 在實施例中，有用的氣生成物源包含可商購的組成物，諸如均購自瑞士之科萊恩公司（Clariant AG of Switzerland）的HYDROCEROL® BIH 70、HYDROCEROL® BIH CF-40-T或HYDROCEROL® XH-901；購自明尼蘇達州威諾納之RTP公司（RTP Company of Winona, MN）的FCX 7301；購自明尼蘇達州威諾納之RTP公司的FCX 27314；購自佛羅里達州那不勒斯之CelChem有限責任

公司（CelChem LLC of Naples, FL）的CELOGEN ® 780；購自康涅狄格州索斯伯里之加拉塔化學公司（Galata Chemicals of Southbury, CT）的ACTAFOAM® 780；購自康涅狄格州索斯伯里之加拉塔化學公司的ACTAFOAM® AZ；購自法國米盧斯（Mulhouse, France）之ADEKA Polymer Additives Europe的ORGATER MB.BA.20；購自伊利諾伊州羅克福德之恩德克斯國際公司（Endex International of Rockford, IL）的ENDEX 1750™；及購自新澤西州東盧瑟福之卑爾根國際公司（Bergen International of East Rutherford, NJ）的FOAMAZOL™ 57。

【0111】 在一些實施例中，氣生成物源為氣生成物，其中氣生成物以氣體形式應用至熔融混合裝置，諸如類似於圖1A-1B中所示之擠壓機的裝置。在此類實施例中，藉由將加壓添加物導入至熔融混合裝置中且在熔融混合裝置內混合使氣體在熱塑性聚合物內溶解。在一些實施例中氣體藉由在溶解於熔融熱塑性聚合物中之前或同時加壓而變成超臨界流體。將氣生成物直接應用於注射模製裝置在行業上稱為MUCELL®製程，如特拉華州威爾明頓（Wilmington, DE）之Trexel公司所採用。此製程需要專業設備，諸如自氣體儲集器（貯槽、圓筒等）至擠壓機裝置之入口的經調節之加壓流體連接，以在熱塑性聚合物亦添加至機筒且熔融時與機筒形成加壓關係。在此類專業設備可用之情況下，藉由將氣生成物直接施用於熱塑性聚合物及一或多種額外材料，而將氣生成物結合本文中所描述之方法有效地用作氣生成物源，以形成熔融含氣混合物。

【0112】 根據與期望之聚合物泡沫密度及氣生成物及氣生成物源之操作相關之習知技術，將氣生成物源添加至熱塑性聚合物及任何視情況選用之一或多種額外材料，其量以熱塑性聚合物之經選擇之密度降低為目標，以形成熱塑性聚合物泡沫。添加至熱塑性聚合物之氣生成物源之量不受特別限制；因此，吾人已發現，在不使用聚合物或玻璃氣泡或其類似物之情況下達成至多85%密度降低，以提供具有下文報導之獨特及驚人特徵且進一步具有至多85%之目標密度降

低的聚合物泡沫製品。如本文所使用，與不添加氣生成物（源）之相同製品相比，「密度降低」意謂聚合物泡沫製品中之百分比質量減輕以製備製品（亦即不包含或實質上不包含氣囊之聚合物製品）。因此，在實施例中，本文所描述之熔融聚合物泡沫及聚合物泡沫製品適合地排除玻璃或聚合物氣泡，同時提供至多85%，例如30%至35%、35%至40%、40%至50%、50%至55%、55%至60%、60%至65%、65%至70%、70%至75%、75%至80%或80%至85%之經選擇之密度降低。包含玻璃或聚合物氣泡進一步擴展根據本文中之方法製備之聚合物泡沫製品之可用密度降低。在一些實施例中，可達成大於85%之密度降低。然而，受益於密度降低之聚合物泡沫製品的特徵在於在整個製品中具有其中分散有氣囊之連續聚合物基質，包含體積大於1000 cm^3、1000 cm^3至5000 cm^3或甚至大於5000 cm^3之模製品；及體積大於1000 cm^3且厚度大於2 cm、體積在1000 cm^3與5000 cm^3之間且厚度大於2 cm或體積大於5000 cm^3且厚度大於2 cm之模製製品。

【0113】 如上文所提及，添加至熱塑性聚合物中之氣生成物源之量不受特別限制；因此，吾人已發現，聚合物泡沫製品之總體積之至多70%包括氣囊。將氣囊之總體積占聚合物泡沫製品之總體積之百分比稱為製品之「空隙分數」；因此，在不包含聚合物或玻璃氣泡或其類似物之情況下達成至多約70%之空隙分數，以提供具有下文報導之獨特及出人意料的特徵且進一步具有至多聚合物泡沫製品之體積之至多70%的目標空隙分數的聚合物泡沫製品。因此，在實施例中，本文所描述之熔融聚合物泡沫及聚合物泡沫製品適合地排除玻璃或聚合物氣泡，同時提供至多70%，例如5%至10%、10%至15%、15%至20%、20%至25%、25%至30%、30%至35%、35%至40%、40%至50%、50%至55%、55%至60%、60%至65%或65%至70%之空隙分數。包含玻璃或聚合物氣泡進一步擴展根據本文中之方法製備之聚合物泡沫製品之可用空隙分數。在一些實施例中，可達成大於70%之空隙分數。儘管如此，具有70%空隙分數之聚合物泡沫製品的特徵為在整

個製品中具有其中分散有氣囊之連續聚合物基質，包含體積大於5000 cm^3、厚度大於2 cm或體積大於5000 cm^3且厚度大於2 cm之模製製品。

【0114】 在一些實施例中，在將混雜物施加至熔融混合裝置以用於加熱且混合之前摻合熱塑性聚合物及氣生成物源。在其他實施例中，將熱塑性聚合物及氣生成物源分別添加至熔融混合裝置中，諸如藉由可用於將材料添加至熔融混合裝置中之兩個不同入口或通口。在其他實施例中，將包含熱塑性聚合物及氣生成物源兩者之固體混合物作為單一輸入添加至熔融混合裝置以用於加熱且混合。

【0115】 在實施例中，一或多種額外材料連同熱塑性聚合物及氣生成物源一起包含於熔融混合裝置中或添加至熔融混合裝置；此類額外材料適當地與熱塑性聚合物、氣生成物源或兩者混合或摻合；或一或多種額外材料諸如藉由個別端口或入口分開添加至熔融混合裝置中。適合之額外材料之實例包含著色劑（染料及顏料）、穩定劑、光亮劑、成核劑、纖維、顆粒及填充劑。一些適合材料之特定實例包含滑石、玻璃氣泡或珠粒、熱固性聚合物粒子、珠粒或氣泡及纖維，諸如玻璃纖維、碳纖維或芳醯胺纖維。適合之額外材料之其他實例為廢料材料，按需要進一步切碎或切短，且包含紙、砂、礫石、壓碎石、爐渣、再循環混凝土及地質合成聚集體及其類似物。適合之額外材料之其他實例為礦物，諸如碳酸鈣及白雲石；黏土，諸如蒙脫石、海泡石及膨潤土；雲母；矽灰石；水菱鎂礦/碳鈣鎂礦混合物；合成礦物；二氧化矽聚結物或膠體；氫氧化鋁；氧化鋁-二氧化矽複合材料膠體及顆粒；埃洛石奈米管；氫氧化鎂；鹼性碳酸鎂；沈澱碳酸鈣及氧化銻。適合之額外材料之其他實例包含含碳填充劑，諸如石墨、石墨烯、石墨烯量子點、碳奈米管及C_{60}巴克球。適合額外材料之其他實例包含導熱填充劑，諸如氮化硼（BN）及經表面處理之BN。

【0116】 在實施例中，將一或多種額外材料連同熱塑性聚合物及氣生成物

源一起包含於熔融混合裝置中或添加至熔融混合裝置中，其量為約0.1%至50%熱塑性聚合物之質量，例如0.1%至45%、0.1%至40%、0.1%至35%、0.1%至30%、0.1%至25%、0.1%至20%、0.1%至15%、0.1%至10%、0.1%至9%、0.1%至8%、0.1%至7%、0.1%至6%、0.1%至5%、0.1%至4%、0.1%至3%、0.1%至2%、0.1%至1%、1%至50%、2%至50%、3%至50%、4%至50%、5%至50%、6%至50%、7%至50%、8%至50%、9%至50%、10%至50%、11%至50%、12%至50%、13%至50%、14%至50%、15%至50%、20%至50%、25%至50%、30%至50%、35%至50%、40%至50%、45%至50%、0.1%至2%、2%至5%、5%至10%、10%至15%、15%至20%、20%至25%、25%至30%、30%至35%、35%至40%、40%至45%或45%至50%添加至熔融混合裝置中之熱塑性聚合物的質量，以形成注料。

【0117】 因此，在不為擠壓機之熔融混合裝置中，熟習此項技術者應理解以下方法將產生具有以下章節中描述之顯著技術益處的熔融聚合物泡沫。形成及收集熔融聚合物泡沫之方法包含以下：加熱且混合熱塑性聚合物及氣生成物源，以形成熔融含氣混合物，其中，熔融含氣混合物之溫度超過了氣生成物源的臨界溫度，且施加至熔融含氣混合物之壓力足以實質上防止氣囊形成；在收集區域中收集經選擇之量的熔融含氣混合物；在接近產生壓降之熔融含氣混合物的收集區域中限定膨脹體積；在膨脹時段中維持膨脹體積；且自收集區域收集熔融聚合物泡沫。在實施例中，熔融含氣混合物在膨脹時段期間不受干擾或實質上不受干擾。

【0118】 在一些實施例中，收集熔融聚合物泡沫包含將熔融聚合物泡沫塗覆至由模具界定之空腔；及將熔融聚合物泡沫冷卻至低於熱塑性聚合物之熔融溫度，以獲得聚合物泡沫製品。在將熔融聚合物泡沫塗覆至模具之腔體之實施例中，經冷卻之聚合物泡沫製品獲得模具之形狀及尺寸，另外其中聚合物泡沫表徵為具有分佈於整個製品中之氣囊之連續聚合物基質。在實施例中，藉由使熔融聚

合物泡沫流動且藉由重力施力進入模具空腔，將熔融聚合物泡沫塗覆至模具空腔；在一些此類實施例中，流動不受阻且使其落入開放空腔中。在其他實施例中，在加壓流動下將熔融聚合物泡沫塗覆至成形元件。在實施例中，熔融聚合物泡沫藉由自噴嘴流體連接於其上或自熔融混合裝置之收集區域遞送熔融聚合物泡沫之其他方式而遞送至模具空腔。

【0119】 舉例而言，在實施例中，擠壓機經調適及設計以將熔融混合物自出口分配至成形元件中，該成形元件為其中界定空腔之模具，且經設計及調適以接收熔融聚合物混合物，諸如熔融含氣混合物。在實施例中，成形元件為經組態且經調適以容納自出口分配之熔融熱塑性聚合物的模具，另外其中模具之特徵為大體上界定具有所選擇之形狀及尺寸的所需製品之空隙或空腔。

【0120】 在實施例中，藉由機械插入、藉由施加來自擠壓機之機筒內之氣態壓力或其組合來實現自擠壓機之分配。在其他實施例中，在經過膨脹時段之後僅打開至收集區域之出口、閥門、閘、噴嘴或門，且使熔融聚合物泡沫不受阻地流過出口；隨後將熔融流導引至冷卻或其他處理裝置，或允許熔融流傾倒至成形元件中。在其他實施例中，成形元件流體地連接至出口且進一步經設計且調適以用熔融混合物填充，以使得熔融混合物在冷卻及固化時獲得所選擇之形狀。在一些實施例中，成形元件流體地連接至擠壓機出口，使得壓力維持在收集區域、出口與成形元件或模具之間。適合地採用與聚合物製品（諸如聚合物泡沫製品）之注射模製相關的任何習知熱塑性模製或成形製程來模製本文所描述之熔融聚合物泡沫。

【0121】 在實施例中，其中使熔融聚合物泡沫不受阻礙地流動通過出口或在無進一步流動阻抗之情況下在一定壓力下自出口插入，熔融流動最終照射在表面上，諸如大體上垂直於熔融流動方向之表面。吾人已觀察到，在此類情況下流動隨後在繼續熔融流動期間獲得大體上圓柱形（成卷）及平面（摺疊）圖案，

諸如由Batty及Bridson所報告，「用於彎曲、捲曲及旋轉流體之精確黏稠游離表面（Accurate Viscous Free Surfaces for Buckling, Coiling, and Rotating Liquids）」，*計算機動畫專題討論會（Symposium on Computer Animation）*，都柏林（Dublin），2008年7月。在實施例中，使熔融聚合物泡沫流動，或自熔融混合裝置之出口不受阻礙「倒入」且進入經組態為打開容器之模具中。在實施例中，打開的容器模具完全填充有熔融聚合物泡沫；在其他實施例中，打開的容器模具部分填充有熔融聚合物泡沫。

【0122】 在上文所描述之與捲曲熔融流動相關之一些實施例中，實質上不含剪切之熔融流或實質上線性之熔融流或為實質上線性且不含剪切之熔融流藉由擠壓機之出口之間的流體連接提供且進入模具空腔中。在一些此類實施例中，藉由沖射於其垂直表面上或藉由使模具空腔之實質上垂直壁或側面向下流動且在模具空腔之底部處收集，熔融流可獲得捲曲熔融流。一個此實施例之示意性表示展示於圖41中，其展示圖1A-圖1B之擠壓機之變化，其中裝置20之模具26位於實質上水平表面100上。參考如圖1A-1B中所示之元件，在機筒21之遠端21b處不存在截流閥37；替代地，在圖41中，收集區域40延伸至位於接近於界定於模具26內之模具空腔39的模具閥137。因此，模閥137可操作以界定收集區域40，或提供用於經由實質上線性水平流110將熔融聚合物泡沫分配至模具空腔39之出口。模具閥137定位於水平表面100上方之高度H及定位於水平表面100上之模具26之底層或底部120上方之高度H2。參考圖41，選擇性打開模具閥137以提供收集區域40與模具空腔39之間的流體連接。因此，選擇性打開模具閥137以提供進入模具空腔39之熔融聚合物泡沫實質上線性水平流110。在進入模具空腔39時，線性流向下流動經過距離H2，且在一些實施例中，在其繼續填充模具空腔39時獲得捲曲熔融流。涵蓋方法及裝置之其他相關變化以提供如本文所描述之捲曲熔融流。

【0123】 在實施例中，在冷卻及自諸如圖41中所示定位之打開的容器或模

具移出聚合物泡沫製品後，在製品表面處可見成捲曲及摺疊流型。此可見流型之實例可見於例如圖2-2及2-4中。在對使用捲曲及摺疊流形成的聚合物泡沫製品的內部進行低溫破裂及微觀檢查時，製品之內部不含或實質上不含捲曲及摺疊之流型、界面或其他跡象。舉例而言，此類聚合物泡沫製品之低溫斷裂不會在線圈與摺疊之間的任何可辨別的界面處破裂；且此類聚合物泡沫製品之內部之宏觀及微觀檢查兩者獲得關於流型之均勻外觀。此類聚合物泡沫製品之物理特性與藉由以下獲得之物理特性一致：使熔融聚合物泡沫經受導向之流體流動、經由熔融混合裝置之出口與模具之間的流體連接、或使熔融聚合物泡沫經受加壓導向之流體流動。

【0124】 在一些實施例中，本文中之方法包含用根據前述所描述之方法形成之熔融聚合物泡沫實質上填充模具，隨後冷卻熔融聚合物泡沫以形成固化聚合物泡沫；且在實施例中進一步自模具移除固化聚合物泡沫製品。在實施例中，冷卻為冷卻至低於熱塑性聚合物之熔融轉變之溫度。在實施例中，冷卻為冷卻至與周圍環境之環境溫度平衡之溫度。在一些實施例中，在用熔融聚合物泡沫填充模具期間，模具進一步包含用於模具中之壓力等化的一或多個通風口，但在其他實施例中，不存在通風口。在冷卻之後，可自模具移出聚合物泡沫製品以供進一步改質或使用。

【0125】 根據前述描述中之任一者，表1提供用於使用習知單螺桿擠壓機類型反應注射模製裝置製備熔融聚合物泡沫之適用但非限制性之處理條件的實例，進一步藉由採用如所指示之一或多種代表性熱塑性聚合物及基於檸檬酸之氣生成物源。

【0126】 表1.適用於製備及模製熔融聚合物泡沫之代表性熱塑性聚合物及條件。

變數	*聚合物樣品*							
	高衝擊聚苯乙烯	PBT	PC/ABS	聚醯胺6/15%滑石	熱塑性聚合物	Surlyn離聚物	30% LDPE/ 70% PP	PMMA
起泡劑% Hydrocerol BIH 70 （吸熱）或Hydrocerol XH-901（放熱）	2（吸熱）	3（吸熱）	3（吸熱）	2（吸熱）	2（吸熱）	2（吸熱）	2（吸熱）	3%（吸熱） + 0.5%（放熱）
模製空腔尺寸（in）	4x4x2	4x4x2	4x4x2	6"球體	4x4x2	4x4x2	3"球體	4x4x2
丸粒體積（cc）	545	545	545	1856	545	545	252	545
丸粒尺寸（cm^3）	4026.3	4294.7	295.0	983.2	327.7	278.6	98.3	150.3
加壓體積（cm^3）	131.1	409.7	1065.2	819.4	163.9	49.2	49.2	163.9
熔融溫度（℃）	213	227	221	265	221	150	360	226
夾緊噸位	10	10	15	20	10	17	14	10
冷卻時間（sec）	120	120	90	160	320	500	120	160
減壓時間（sec）	60	80	60	100	60	50	56	100
保持壓力（MPa）	0	0	0	0	0	0	0	0
保持時間（sec）	0	0	0	0	0	0	0	0
注射速度（cm^3/sec）	0.066	0.098	0.041	0.066	0.057	0.066	0.082	0.049
模製溫度（℃）	10	43	29	44	30	10	20	35
螺桿速度（m/sec）	0.15	**0.11**	0.21	0.15	0.15	0.15	0.12	0.09
比背壓（MPa）	6.90	12.41	7.59	10.34	8.97	8,97	6.90	5,17
注射壓力（MPa）	31.03	37.93	41.38	34.48	48.28	129.66	13.79	14.48
最終部件密度（g/cc）	0.456	0.571	0.597	0.454	0.594	0.476	0.327	0.482

【0127】 在實施例中，有效地用於形成使用該等方法製備之聚合物泡沫製品的模具及本文所揭示之材料的尺寸包含模具，該等模具界定可由熔融聚合物泡沫之單一注料填充之空腔或可由熔融聚合物泡沫之單一注料填充之一系列空腔。因此，模具空腔之尺寸僅受使用者所用之熔融混合裝置中可構建之注料之尺寸限制。具有高達1×10^5 cm^3體積之代表性模具空腔適用於製備較大部件，諸如汽車艙或外部部件、工字樑構造部件以及適合地採用聚合物泡沫之其他較大塑膠物品。另外，模具空腔之形狀不受特別限制且就整體形狀及甚至表面圖案及特

徵而言可為複雜的，例如，可辨識為啞鈴、餐具、具有凸起地理特徵之觀賞地球儀；人類或動物或昆蟲形狀；用於成框或包覆之構架或外殼形狀，例如電子製品、電氣設備、汽車及類似者；用於以後將螺桿、螺釘及其他非熱塑性物品放置並安裝至聚合物泡沫製品中或通過聚合物泡沫製品的形狀；等等都是用於模製如本文所描述之聚合物泡沫製品之適合的模具形狀。在一些實施例中，空腔包含關於空腔之一或多個區域的至多300%之厚度梯度。

【0128】 根據前述描述中之任一者，表2提供模具之模具空腔體積及尺寸之適用但非限制性的實例，該等模具適用於將熔融聚合物泡沫藉由加壓流動或藉由不受阻礙流動至模具中模製熔融聚合物泡沫。另外，當注料質量適當地增加時，諸如高達或大於100,000 cm^3之較大模具體積為適用的。

【0129】 表2.適用於模製熔融聚合物泡沫之代表性模具空腔體積及尺寸。

部件	空腔體積（cc）
3"直徑球體	231.00
6"直徑球體	1,856.66
9"直徑球體	6,243.47
18"直徑球體	50,038.52
帆布主體	4,771.10
帆布頂部	812.80
12"×12"×1"板	2,359.74
4"×4"×2"磚形物	545.69
4"×4"×4"塊	1,091.38
12"×12"×12"塊	28,316.84
17"×4"×1"板	1,114.32
11"×4"×2"板	1,442.06
2"×2"×0.5"板	32.77
2"×2"×2"塊	131.10
2.625"×5.625"×1"板	241.97
1"×1"×2"板	32.77

【0130】 上文所描述之其任何方法、製程、用途、機器、裝置或個別特徵可彼此自由組合以形成具有獨特及出人意料之特徵的聚合物泡沫及聚合物泡沫製品。因此，在實施例中，使用前述方法、材料及裝置形成聚合物泡沫製品。聚合物泡沫製品為藉由根據上文所揭示之方法及材料中之任一者形成或模製熔融聚合物泡沫製備的離散單體物體以及其變化形式，其可在任何部件中且以任何方式組合以形成如上文所描述之熔融聚合物泡沫。

【0131】 因此，下文使用用以指代前述論述中之方法、材料及裝置的術語來指代使用涵蓋於前述論述中之一或多種方法、材料及裝置所製備的製品。

【0132】 在實施例中，前述方法之任何組合使得形成聚合物泡沫製品，其包含以下、基本上由以下組成或由以下組成：界定複數個氣囊之連續熱塑性聚合物基質。連續熱塑性聚合物基質包括以下、由以下組成或基本上由以下組成：固體熱塑性聚合物，亦即存在於低於其熔融轉變之溫度下的熱塑性聚合物。在實施例中，連續熱塑性聚合物基質進一步包含一或多種分散於固體熱塑性聚合物中之額外材料。

【0133】 基於所添加之熱塑性聚合物及任何其他材料之密度，聚合物泡沫製品獲得密度降低，以形成具有基於添加至注料中之氣生成物源之量的經選擇之百分比的聚合物泡沫。在實施例中，如使用者所選擇，密度降低30%、40%、50%、60%、70%且甚至高達80%至85%之密度降低。在實施例中，僅藉由聚合物基質中不連續分佈之氣囊之存在達成至多85%密度降低。在實施例中，使用本文所描述之方法及裝置，在形成聚合物泡沫製品之前，聚合物泡沫製品不包含添加至注料之中空顆粒，諸如聚合物或玻璃氣泡。

【0134】 此外，與降低之密度結合，如上文所提及，本文中之聚合物泡沫製品之特徵為具有貫穿其整體或實質上貫穿其整體之連續熱塑性聚合物基質。吾人已發現，較大聚合物泡沫製品可適當地由本文所揭示之熔融聚合物泡沫形

成以包含界定複數個氣囊之連續聚合物基質。「較大」製品為體積為1000 cm^3或更大，例如2000 cm^3或更大、3000 cm^3或更大、4000 cm^3或更大或5000 cm^3或更大，或1000 cm^3與5000 cm^3之間的任何體積的彼等製品；且包含體積至多10,000 cm^3、至多20,000 cm^3、至多50,000 cm^3或甚至至多100,000 cm^3或更大。因此，較大聚合物泡沫製品可適當地形成以包含貫穿其整體之界定複數個氣囊的連續聚合物基質。製品之體積僅受模具空腔之尺寸及可在熔融混合裝置中收集之注料之尺寸限制。在實施例中，較大製品由自熔融混合裝置之單一出口分配的單注料形成，亦即，不將熔融聚合物泡沫流分流至多個同時分佈管道、噴嘴或將多個熔融流同時導引至單一模具空腔中之其他方法。

【0135】 另外，吾人已發現厚聚合物泡沫製品可適合地形成以包含界定複數個氣囊之連續聚合物基質。如本文所使用之厚度係指在其表面上之任何兩個點之間穿過聚合物泡沫製品之內部的直線距離。「厚」製品定義為厚度為2 cm或更大，諸如3 cm、4 cm、5 cm、6 cm、7 cm、8 cm、9 cm、10 cm、15 cm、20 cm、25 cm、30 cm、35 cm、40 cm、45 cm或甚至50 cm或更大。在一些實施例中，聚合物泡沫製品使用本文中所描述之方法及材料形成，其特徵為較大及較厚，另外其中較大、較厚聚合物泡沫製品之特徵為在整個製品中具有界定複數個氣囊之連續聚合物基質。在實施例中，較大較厚製品由自熔融混合裝置之單一出口分配的單注料形成，亦即，不將熔融聚合物泡沫流分流至多個同時分佈管道、噴嘴或將多個熔融流同時導引至單一模具空腔中之其他方法。

【0136】 歸因於在將熔融泡沫分配至具有此類尺寸之空腔中之後的熔融泡沫之冷卻梯度，較大、較厚或較大且較厚聚合物泡沫製品之製造在行業中成問題。此類製品之內部往往會冷卻地非常緩慢，且安置於模具空腔中之一些熱塑性聚合物可保持高於其熔融溫度，從而允許在熱塑性材料固化（達至低於其熔融轉變之溫度）之前發生氣囊之顯著聚結。相比之下，吾人已發現，使用本文所揭示

之方法、材料及裝置適當地形成較大製品、較厚製品及較大較厚製品，另外其中所形成之聚合物泡沫製品之特徵在於具有分佈於整個製品中之氣囊之連續聚合物基質。在冷卻期間，較大製品內之緩慢冷卻展示極小或無跡象之氣囊聚結。在熔融聚合物泡沫冷卻期間，氣囊保持完整或實質上完整，且在冷卻期間並不聚結，產生連續聚合物基質，不管所形成之聚合物泡沫製品之尺寸、厚度或體積如何。

【0137】 本文中所描述之聚合物泡沫製品之此特徵為出人意料且意外的：在冷卻期間，先前技術之方法產生傾向於經受氣囊聚結之泡沫。因此，位於模具之內部體積中的習知技術之熔融聚合物泡沫可冷卻以使得氣囊能夠完全聚結，且因此使用習知聚合物發泡方法形成之較大或較厚製品之內部可在其內部獲得極大間隙或甚至完全塌陷結構。相比之下，在熔融聚合物泡沫之冷卻期間，根據本發明方法形成之熔融聚合物泡沫未經歷顯著氣囊聚結或連續聚合物基質塌陷。因此，使用本文所描述之方法、材料及裝置達成其中具有連續聚合物基質之較大且較厚聚合物泡沫製品。

【0138】 由於根據前述方法、裝置及材料之聚合物發泡製品之結構特徵，連續聚合物基質表徵為在整個聚合物發泡製品中存在，包含其表面區域。表面區域可宜表徵為距表面500微米或更小之聚合物泡沫製品的內部區域。如本文所定義之表面區域為習知地稱為「表層」之發泡製品之區域之一部分，其為使用習知方法製備之聚合物泡沫製品中之不含氣囊或實質上不含氣囊之區域。習知地形成之泡沫製品包含至少與表面區域一樣厚之表層，亦即，500微米厚；但表層常常厚得多，且可自製品表面行進多達1 mm、1.5 mm、2 mm、2.5 mm、甚至3 mm。然而，使用本發明所揭示之方法形成之聚合物泡沫製品自其表面且在其整個厚度及體積中獲得真實泡沫結構。在實施例中，微觀檢查揭示在使用本文所揭示之條件、製程及材料形成之聚合物泡沫製品之表面上的氣囊之跡象。因此，就整個

聚合物泡沫製品中之聚合物基質結構之連續性質而言，本文所揭示之方法在任何方向上，且在其每個區域中，包含在極大及/或極厚聚合物泡沫製品之內部內且亦在製品之表面區域上及表面區域中獲得出人意料的結果。

【0139】 以下實例包含使用本文所揭示之方法製備且呈現此連續泡沫結構之多種聚合物泡沫製品之表面區域的分析。宏觀上，使用本文所揭示之方法製備之聚合物泡沫製品可似乎具有表層：亦即，製品之表面區域可似乎不同於製品之內部區域。然而，吾人已發現，與特徵為不存在氣囊之表層形成鮮明對比，藉由本發明方法製備之聚合物泡沫製品之表面區域包含複數個壓縮氣囊。宏觀上壓縮氣囊產生表明表層之外觀；然而，微觀檢查揭示在視覺上顯而易見的差異起因於在製品表面附近之連續聚合物基質之「扁平」或壓縮安置。

【0140】 因此，例如，如圖17及圖18中所見，存在朝向藉由採用本文所揭示之條件、製程及材料形成之聚合物泡沫製品之表面移動的自球形至壓縮氣囊的逐漸過渡。因此，在實施例中，使用本文所揭示之方法製備之聚合物發泡製品的表面區域包含複數個壓縮氣囊。在實施例中，壓縮氣囊存在於使用本文所揭示之方法製備之聚合物泡沫製品的表面區域中。在一些此類實施例中，壓縮氣囊存在於距表面500微米或更小之聚合物泡沫製品的內部區域內。在一些此類實施例中，壓縮氣囊存在於距表面多達2 cm之聚合物泡沫製品之內部區域內。將壓縮氣囊定義為圓度小於1之氣囊，其中圓度值為零表示完全非球形氣囊，且值為1表示完全球形氣囊。在實施例中，在發泡聚合物製品的表面區域中觀察到具有小於0.9之圓度的氣囊，另外其中10%至90%、或10%至80%、或10%至70%、或10%至60%、或10%至50%、或10%至40%、或10%至30%、或10%至20%、或20%至80%、或20%至70%、或20%至60%、或20%至50%、或20%至40%、或20%至30%、或30%至70%、或30%至60%、或30%至50%、或30%至40%之表面區域中之氣囊具有0.9或更小之圓度。在實施例中，發泡聚合物製品之表面區域中的平均圓度為

0.70至0.95，諸如0.75至0.95、或0.80至0.95、或0.85至0.95、或0.90至0.95、或0.70至0.90、或0.70至0.85、或0.70至0.80、或0.70至0.75、或0.70至0.75、或0.75至0.80、或0.80至0.85、或0.85至0.90、或0.90至0.95。

【0141】 在實施例中，壓縮氣囊存在於距其表面超過500微米之聚合物泡沫製品中。舉例而言，在實施例中，壓縮氣囊距聚合物泡沫製品之表面至多1 mm存在，或距其表面至多2 mm、3 mm、4 mm、5 mm、6 mm、7 mm、8 mm、1 cm或更大存在。在一些實施例中，聚合物泡沫製品中之壓縮氣囊的區域對應於0.01%至70%之製品總體積，例如0.1%至70%、或0.5%至70%、或1%至70%、或2%至70%、或3%至70%、或4%至70%、或5%至70%、或6%至70%、或7%至70%、或8%至70%、或9%至70%、或10%至70%、或15%至70%、或20%至70%、或30%至70%、或40%至70%、或50%至70%、或60%至70%、或0.01%至60%、或0.01%至60%、或0.01%至50%、或0.01%至40%、或0.01%至30%、或0.01%至20%、或0.01%至10%、或0.01%至9%、或0.01%至8%、或0.01%至7%、或0.01%至6%、或0.01%至5%、或0.01%至4%、或0.01%至3%、或0.01%至2%、或0.01%至1%、或0.01%至0.1%之製品總體積。

【0142】 圖12及14展示對於使用本發明所揭示之方法製備之兩種聚合物泡沫製品，平均氣囊尺寸及平均氣囊計數相對於平均氣囊圓度之曲線圖。氣囊尺寸及分佈之定量分析展示平均氣囊尺寸與氣囊圓度之間的反比關係，及平均氣囊尺寸與氣囊數目之間的反比關係。

【0143】 圖18另外展示氣囊存在於使用如本文所描述之方法、材料及裝置形成之聚合物泡沫製品的表面之可見跡象。圖18另外展示實質上距使用如本文所描述之方法、材料及裝置所形成之聚合物泡沫製品之表面500微米存在之複數個壓縮氣囊的可見跡象。在此意義上，當前所揭示之聚合物泡沫製品與先前技術之泡沫製品獲得顯著差異。儘管藉由習知方法製備之泡沫製品之「表層」或最初

500微米厚度不包含氣囊或實質上不包含氣囊，但泡沫製品之先前技術之特徵一般為無論氣囊位於何處，其為球形。因此，在其中觀測到氣囊之習知泡沫製品中之厚度下，其通常為球形，具有接近或約1之圓度。壓縮氣囊不使用習知方法形成來製備發泡製品，且因此在此類習知泡沫製品中未觀測到氣囊圓度之分佈。另外，氣囊甚至不形成於藉由習知方法製備之泡沫製品之最初500微米厚度中，因此不可對如本文所描述之發泡聚合物製品及使用習知注射模製方法製備之發泡製品之表面區域作關於氣囊的比較。

【0144】　另外，視目標最終用途或應用而定，本文所揭示之條件、製程及材料經適當最佳化以形成具有不同物理特性之聚合物泡沫製品。舉例而言，聚合物泡沫製品之密度適合地隨膨脹體積變化。藉由降低膨脹體積，所得聚合物泡沫製品之密度以大體上線性方式降低，例如如圖5中所示。亦可自圖5所見，增加膨脹時段使得形成更緻密之聚合物泡沫製品。所有在本文所揭示之條件、方法及材料之範疇內的此類條件及其他變數適當地用於改變所產生之聚合物泡沫製品的物理特性。

【0145】　在本文所揭示之條件、製程及材料之一種變化形式中，熔融聚合物泡沫適合地藉由將熔融聚合物泡沫流分成通向多個模具或模具段之2個、3個、4個或更多個路徑，以自單一注料形成多個聚合物泡沫製品。在本文所揭示之條件、製程及材料之另一變化形式中，使用兩個注料填充單一模具，其中就熱塑性聚合物含量或混合聚合物之比率、氣生成物源、視情況包含密度、空隙分數之一或多種額外材料、壓縮氣囊區域之深度、或一些其他材料或物理特性差異而言，第一注料不同於第二注料。

【0146】　在本文所揭示之條件、製程及材料之另一變化形式中，對使用本文所揭示之方法製備之聚合物泡沫製品進行根據ASTM D6117之緊固件拉拔測試。聚合物泡沫製品比使用習知發泡方法製備之泡沫製品獲得優異的拉拔強度。

另外，使用本文所揭示之材料、方法及裝置形成之聚合物泡沫製品不需要預打孔、攻絲或工程改造之緊固件位置。

【0147】 在本文所揭示之條件、製程及材料之又一變化形式中，對使用本文所揭示之方法製備之聚合物泡沫製品進行衝擊測試。根據國家司法學院（NIJ）“防彈衣防彈性能NIJ標準-0101.06”之指導，使用基於檸檬酸的氣生成物源由聚醚-醯胺嵌段共聚物（PEBAX®）、線性低密度聚乙烯（LLDPE）及聚丙烯形成一系列3吋厚的聚合物泡沫製品。發現使用所有三種此等熱塑性聚合物製備之聚合物泡沫製品可阻止停止.22 LR手槍子彈通過NIJ I級；且發現可阻止9 mm LLUGER®手槍子彈，通過NIJ II級及IIA級。

【0148】 **實驗部分**

【0149】 以下實例意欲進一步說明本發明且不意欲以任何方式限制本發明之範疇。在Engel Duo 550 Ton注射模製機器（可購自美國賓夕法尼亞州約克之恩格爾機械公司（Engel Machinery Inc. of York, PA, USA））上進行實例1及11。在Van Dorn 300注射模製機器（購自美國俄亥俄州斯特恩斯維爾（Strongsville, Ohio, USA）之Van Dorn Demag）上進行實例2-4。除非另有說明，否則均在Engel Victory 340 Ton注射模製機器（購自美國賓夕法尼亞州約克之恩格爾機械公司（Engel Machinery Inc. of York, PA, USA））上實施其餘實例。

【0150】 在本文中之實例中，「cc」意謂「立方公分（cubic centimeter）」或「立方公分（cubic centimeters）」（cm^3），「sec」意謂「秒（second/seconds）」。

標準泡沫模製及MFIM

【0151】 在本文中之實例中，採用兩個直接注射膨脹泡沫模製技術，其在本文中稱為「標準泡沫成型」及「熔融泡沫注射模製」（「MFIM」）。

【0152】 在標準泡沫成型中，使用以下通用程序：A）藉由將聚合物（其可呈注料、粉末、珠粒、顆粒及其類似物之形式）與發泡劑（起泡劑）及諸如填

充劑之任何其他添加劑摻合來製備混合物。將混合物引入至注射單元，且旋轉注射單元螺桿使混合物在注射單元機筒中向前移動，因此根據正常注射模製製程形成加熱流體材料。B）藉由旋轉螺桿將設置體積之材料投用至注射單元之機筒前部，因此將設置體積自饋料區移動至螺桿前部。在此進料步驟期間，旋轉螺桿以將熔融混合物向前平移至螺桿與噴嘴之間的機筒中之空間中，藉此提供設置體積。C）藉由螺桿之向前轉移及/或螺桿之旋轉將熔融混合物注入模具空腔中。

【0153】 在熔融泡沫注射模製（MFIM）製程中，使用以下通用程序：A）藉由將聚合物（其可呈球粒、注料、粉末、珠粒、顆粒及其類似物之形式）與化學發泡劑及諸如填充劑之任何其他添加劑摻合來製備混合物。將混合物引入至注射單元，且旋轉注射單元螺桿使材料在注射單元機筒中向前移動，因此根據正常注射模製製程形成加熱流體材料。B）藉由旋轉螺桿將設置體積之材料投用至注射單元之機筒前部，因此將設置體積自饋料區移動至螺桿前部。在此進料步驟期間，旋轉螺桿以在螺桿與噴嘴之間移動材料，藉此提供設置體積。C）在材料已移動至螺桿之前部之後，在本文中稱為「減壓」之步驟中，螺桿在無旋轉或實質上無旋轉之情況下自噴嘴向後移動遠離，以避免更多材料移動螺桿之前部。

【0154】 在機筒內產生不含在螺桿與噴嘴之間的混合物之空間，該既定空間具有本文中稱為「減壓體積」之體積。D）使材料在螺桿與噴嘴之間的機筒中停留一定時段，在本文中稱為「減壓時間」。在減壓時間期間，材料由於由步驟（C）中所添加之空間產生之壓降而發泡。E）藉由螺桿之向前平移及/或螺桿之旋轉將熔融泡沫注射至模具空腔中。

實例1

【0155】 使用低密度聚乙烯與可購自瑞士穆滕茲之科萊恩公司（Clariant AG of Muttenz, Switzerland）的2重量%Hydrocerol® BIH 70發泡劑摻合之摻合物發泡模製兩個部件。使用Engel Duo 550 Ton注射模製機（購自美國賓夕法尼亞州

約克之恩格爾機械公司（Engel Machinery Inc. of York, PA, USA））進行模製。模具空腔之形狀為（近似地）球形，直徑為六吋（15.24 cm）。使用標準泡沫模製製程模製第一部件，且使用MFIM製程模製第二部件。將具有饋入6吋直徑球體空腔之冷注道及流道系統之鋁模具用於兩個部件。各部件之熔融遞送系統與大多數處理條件相同。用作對照之MFIM製程及標準泡沫模製製程之製程設置詳述於表3中。根據每一製程，部件由大致等效質量製成。

表3：實例1之設置；等效質量研究

	標準泡沫模製製程	MFIM
機筒溫度（℃）	182/182/182/174/163/154/161/121/49	
模具溫度（℃）	10	
注射速度（cc/sec）	655.5	
背壓（kPa）	17237	
減壓（cc）	--	164
螺桿速度（cm/sec）	15.24	
冷卻時間（sec）	160	
保持時間（sec）	30	--
保持壓力（kPa）	8963	--
注料重量（g）	328.9	331.9

【0156】　拍攝第一及第二部件。圖2-1為使用標準泡沫模製製程模製之第一部件之像片影像。如影像中所見，標準泡沫製程未產生填充模具空腔之部件，且該部件不符合模具之球形空腔之形狀。

【0157】　圖2-2為使用MFIM製程模製之第二部件之像片影像。如影像中所見，MFIM製程得到完全或實質上填充球狀模具空腔之部件，且部件符合或實質上符合模具之球狀空腔之形狀。

【0158】　將使用標準泡沫模製製程模製之第一部件切割成兩個零件。圖2-3及2-5為根據標準泡沫模製製程製備之部件之零件中之一者的像片影像。如影像中所見，第一部件含有較大中空空腔。

【0159】　將根據MFIM製程模製之第二部件切割成兩個零件。圖2-4及2-6

為第二部件之零件中之一者的像片影像。如影像中所見，第二部件缺乏標準泡沫製程部件之較大中空空腔。在整個MFIM部件中具有孔結構。

實例2

【0160】 藉由泡沫注射模製形成兩個部件，部件A根據標準泡沫模製製程形成，且部件B根據MFIM製程形成。在兩個製程中，將LDPE/滑石注料與發泡劑乾燥摻合且在裝載至模製機中期間混合。

【0161】 對於部件B，形成低密度聚乙烯(LDPE)、滑石及Hydrocerol® BIH 70之混合物且將其饋入Van Dorn 300注射模製機中以提供機筒內部之聚合物注料。在螺桿前部累積注料之後，根據MFIM製程將螺桿向後平移遠離注射噴嘴而無旋轉，以在螺桿與噴嘴之間產生空間，該空間具有減壓體積。隨後，混合物在注射至模具中之前發泡至空間中。

【0162】 A部件使用相同步驟，不同之處在於在螺桿前部積累注料之後，螺桿不會遠離噴嘴，亦即減壓體積為零。計量注料以在標準泡沫模製條件下填充模具空腔，其中目標相對於固體部件減少10%重量。

【0163】 下表4-7顯示用於實例2中之聚合物、模具、機器及加工設置。

表4：材料組成		
		重量%
聚合物：	LDPE	82%
填充劑：	滑石	15%
發泡劑：	Hydrocerol®BIH 70	3%

表5：基準模具參數	
塊模（2×4×4吋） （5.08 × 10.16 × 10.16 cm）	ASTM模具
模具空腔體積（cc）	524.39
注道體積（cc）	17.39
總體積（cc）	541.78

表6：生產「零減壓」及MFIM部件之通用設置	
機筒溫度（℃）	154|185|177|166
模具溫度（℃）	20
背壓（kPa）	0
螺桿速度（rpm）	165
螺桿旋轉延遲時間（sec）	100
保持時間（sec）	10
注射速度（cc/sec）	394

表7：獨立設置		
注料詳情	**部件A**	**部件B**
聚合物質量（g）	456.2	189.4
機筒中之聚合物體積（cc）	486.3	162.12
減壓體積（cc）	0	231.57
總熔融注射量（cc）	486.297	393.69
冷卻時間（sec）	800	160

【0164】 將部件A及B中之各者切成兩半以顯示橫截面。圖3A及圖3B分別展示部件A及部件B之所得橫截面。如圖3A中所示，部件A具有距表面幾乎0.8吋（20.3 mm）延伸之較厚外部區域，表明超過50%之模製部件為完全固體的。部件A之密度為0.84 g/cc。

【0165】 圖3B展示使用表4及表5中所示之設置根據MFIM製程模製之部件B的橫截面。如圖3B中所見，部件B具有包含孔尺寸及形狀之分佈的泡沫結構。部件B中幾乎不存在固體未發泡外部區域。部件B之密度為0.35 g/cc。

【0166】 將球體空腔模具用於形成藉由泡沫注射模製的其他兩個部件，部件C及部件D。使用LDPE、滑石、Hydrocerol® BIH 70之相同混合物組成物來形成部件C及D。部件C係藉由MFIM製程製備，部件D係藉由標準泡沫模製製程製備。兩種製程均產生具有六吋（15.24 cm）直徑之球形或近似球形之部件。將部件C及D從中間（最寬部件）切割成兩塊以暴露部件之橫截面。圖4A為藉由MFIM製程（471 g，所需冷卻時間160秒）製備之部件C之橫截面的像片影像。圖4B為

使用標準發泡製程目標（1360 g，所需冷卻時間800秒）模製之部件D之橫截面的像片影像。

【0167】 獲得與塊模相似的結果。根據MFIM製程製備之部件C在整個部件中展示孔，而根據標準泡沫模製製程製備之部件D展示鄰接於不含或實質上不含孔之部件之外表面的區域（「固體」）。部件C之密度低於部件D。

實例3

【0168】 在實例3中，在各種減壓體積（試驗A）及各種減壓體積及減壓時間（試驗B）下使用MFIM製程模製塊部件。

【0169】 表8-10展示材料組成、模具幾何結構資訊及用於試驗A及B之處理設置。

表8：材料組成		
		重量%
聚合物：	LDPE	82%
填充劑：	滑石	15%
發泡劑：	Hydrocerol® BIH 70	3%

表9：基準模具參數	
塊模（2×2×2吋） （5.08 × 5.08 × 5.08 cm）	ASTM模具
模具空腔體積（cc）	132.74
注道體積（cc）	17.39
總體積（cc）	150.13

【0170】 在即將模製之前將複合LDPE/滑石注料與發泡劑混合。

【0171】 試驗A

【0172】 在試驗A中，所有變數均保持恆定，不同之處在於注射之前機筒中聚合物與減壓體積（空的空間）的體積比。試驗A之各樣品輪次之設置展示於

表10中：

表10：試驗A之設置					
	樣品1	**樣品2**	**樣品3**	**樣品4**	**樣品5**
機筒 溫度（℃）	171|185| 177|166	171|185| 177|166	171|185| 177|166	171|185| 177|166	171|185| 177|166
模具 溫度（℃）	21	21	21	21	21
注射 壓力（kPa）	4137	4137	4137	4137	4137
背壓（psi）	0	0	0	0	0
減壓體積（cc）	0	7.7	15.4	23.2	30.1
螺桿速度（rpm）	165	165	165	165	165
總體 循環時間（sec）	76.5	76.5	76.5	76.5	76.5
注射量（cc）	92.62	84.91	77.19	69.47	61.75
減壓時間（sec）	20	20	20	20	20

【0173】 注入至聚合物空腔中之熔融泡沫的體積為恆定的，但熔融泡沫之密度為聚合物注料/減壓體積比之函數。使聚合物注料/減壓體積變化，得到具有重量及密度之部件，如表11中所示：

表11：試驗A部件重量及密度							
樣品	**機筒中之聚合物體積（cc）**	**機筒中之減壓體積（cc）**	**總熔融泡沫注射體積（cc）**	**聚合物注料占總體積之百分比（聚合物+減壓體積）**	**減壓時間（sec）**	**部件重量（g）**	**部件密度（g/cc）**
1	92	0	92	100%	20	94.1	0.71
2	85	7	92	92%	20	90.4	0.68
3	77	15	92	83%	20	86.0	0.65
4	69	23	92	75%	20	81.8	0.62
5	62	30	92	67%	20	76.1	0.58

【0174】 表11中的結果表明，通過減少熔融泡沫注料中之聚合物的質量及體積，同時減壓體積也相應增加，可以改變所得部件的密度。

【0175】 試驗B

【0176】 試驗B中，在與試驗A相同的條件下進行五次成型三次；在20秒

之減壓時間下進行一次（與試驗A相同），在70秒之減壓時間下進行一次，且在120秒之減壓時間下進行一次。稱量15個所得經泡沫模製之部件，且使用模具空腔之體積計算密度。將部件密度繪製為三個減壓時間中之各者的減壓體積之函數。曲線圖展示於圖5中。如圖5中所見，部件密度隨減壓體積變化。另外，如圖5中所示，減壓時間愈大，部件愈緻密。

實例4

【0177】 在實例4中，使用MFIM製程、系列I及系列II運作兩個系列試驗。在系列I中，使用恆定注射速度，但改變模具閉合高度。在系列II中，模具閉合高度隨著注射速度增加而增加。在系列II中，除注射速度（cc/sec）及模具閉合高度以外，所有條件保持恆定。在試驗中，將LDPE/滑石注料與發泡劑乾燥摻合且在裝載至模製機中期間混合。

【0178】 下文之表12-13展示用於試驗之注射摻合物及基礎模製組態之材料組成。

表12：材料組成		
		重量%
聚合物：	LDPE	82%
填充劑：	滑石	15%
發泡劑：	Hydrocerol®BIH 70	3%

表13：基準模具參數	
塊模（2×4×4吋） （5.08 × 10.16 × 10.16 cm）	ASTM模具
模具空腔體積（cc）	524.39
注道體積（cc）	17.39
總體積（cc）	541.78

【0179】 系列I

【0180】 在系列I中，使用394立方公分/秒之注射速度，且運作三個試驗，具有製造部件A之1.02 mm模具閉合高度的試驗A；具有製造部件B之0.76 mm模

具閉合高度的試驗B；及具有製造部件C之0.51 mm模具閉合高度的試驗C。用於系列I試驗之設置展示於表14中：

表14：設置	
機筒溫度（℃）	154|185|177|166
模具溫度（℃）	20
注射速度（cc/sec）	394
背壓（psi）	0
螺桿速度（rpm）	165
螺桿旋轉延遲時間（sec）	100
保持壓力（kPa）	0
保持時間（sec）	10
填充時間（sec）	1.78
模具閉合高度（mm）	1.02, 0.76, 0.51

【0181】 在各模製週期（試驗A、試驗B及試驗C中之各者）期間，將應變計（祁斯特勒表面應變感測器類型9232A，購自瑞士溫特圖爾之奇石樂控股公司（Kistler Holding AG, Winterthur, Switzerland））恰好安裝於模製空腔上方或內部。應變感測器含有在模製週期期間隨時間變化而量測鋁空腔之應變的兩個壓電感測器。將應變數測用作由注射熔融泡沫及發生於模具空腔內之任何後續額外發泡產生的作用於模具空腔表面之力的間接量測。空腔應變數測繪示於圖6中，對於試驗A，1.02 mm間隙高度（線A）；試驗B，0.76 mm模具閉合高度（線B）；及試驗C，0.51 mm模具閉合高度（線C）。在圖6中相對於以秒為單位之時間標繪應變（每單位長度之單位延伸）。應變曲線指示試驗C高於試驗B中之壓力，且試驗B高於試驗A中之壓力。

【0182】 圖7包含展示部件A、部件B以及部件C之側視圖、俯視圖、斜視圖及底視圖的像片影像。部件A及部件B展示塌陷跡象，因為部件不充分匹配模具空腔形狀。部件A展示比部件B更多之塌陷。部件C比部件A及部件B中之任一者更充分地形成，此係因為部件C之邊緣經更好地界定，且部件C更好地符合模具空腔形狀，且部件之內部似乎更均勻。

【0183】 咸信，若不供應足夠的壓力以在凝固期間穩定空腔中之泡沫，則部件可在模製期間在空腔中部分地塌陷。因此，在系列II中，模具在更慢注射速率下更緊密地閉合以便維持足夠的壓力以防止部件在模製期間塌陷。

【0184】 系列II

【0185】 在系列II中，模具半部之間的間隙，模具閉合高度，隨著注射速率降低而系統地減小。所使用之模製條件與系列I中之彼等條件相同，不同之處在於所使用之注射速率及模具閉合高度為如表15中所示之彼等：

表15：系列II

實驗	注射速率（cc/sec）	模具閉合高度（mm）
A'	394	+ 0.51（間隙）
B'	317	+ 0.21（間隙）
C'	162	-0.26（壓力）
D'	85	-0.51（壓力）

【0186】 在試驗A'、B'、C'及D'中產生了四個部件，分別為部件A'、B'、C'及D'。

【0187】 將部件A'、B'、C'及D'中之各者切成兩部分，並拍攝橫截面。攝影影像展示於圖8中。為了產生凝固前未塌陷之部件，如表15中所示，模具半部必須逐漸閉合，直至其實際上按壓在一起（如由負極尺寸所指示）。

【0188】 部件A'、B'、C'及D'不顯示塌陷跡象，邊緣及表面經充分界定，並且似乎相當均勻。因此，藉由控制注射期間空腔內之壓力（例如藉由改變模具閉合高度），使用顯著不同之注射速率，使用MFIM製程，來製備部件。

實例5

【0189】 在實例5中，與實例1-3相同之LDPE複合材料用於具有如表16-18中所示之模製參數之非標準兩種空腔模具中。

表16：材料組成		
		重量%
聚合物：	LDPE	82%
填充劑：	滑石	15%
發泡劑：	Hydrocerol®BIH 70	3%
在裝載至模製機期間與發泡劑乾燥摻合且混合之LDPE/滑石注料。		

表17：基準模具參數	
總模具空腔體積（cc）	1232
注道及流道體積（cc）	18
單模具空腔體積（cc）	607

表18：機器設置點及模具詳情	
注射量（cc）	555.7
減壓體積（cc）	463.1
減壓時間（s）	160
封裝體積時間（sec）	0.00
封裝體積速度（cm/sec）	0.00
保持壓力（kPa）	0.00
保持時間（sec）	10.00
背壓（kPa）	0.00
襯墊（cm）	0.00
冷卻時間（sec）	180.00
注道斷裂（cm）	2.54（堆疊）
注道體積（cc）	18
機筒溫度（℃）	163|185|177|166
模具溫度（℃）	26.7
注射速度（cc/sec）	394
螺桿速度（rpm）	165
螺桿旋轉延遲時間（sec）	20
填充時間（sec）	2.385

【0190】　實例5產生圖9中所示之部件51。在注射期間，熔融泡沫熔體穿過注道52進入且分流至兩個獨立通道中以實質上同時填充部件51。因此，MFIM製

程可用於藉由將熔融物分成模具中之多個路徑來形成部件。

實例6

【0191】 使用在裝載至注射模製機中之前，與3重量%Hydrocerol® XH-901摻合之15重量%滑石/85重量%聚碳酸酯複合材料之調配物模製第一部件。使用MFIM製程形成第一部件。製程詳情提供於表19及20中。使用具有524.4 cc之模具空腔體積及17.4 cc之注道體積的4×2×2塊模（5.08×10.16×10.16 cm）製備部件。自部件切割注道，且隨後使部件經受X射線層析成像以對5.08×10.16×10.16 cm幾何結構內形成之多孔結構定量。

表19：材料組成

		重量%
聚合物：	聚碳酸酯	82%
填充劑：	滑石	15%
發泡劑：	Hydrocerol® XH-901	3%

表20：設置

機筒溫度（℃）	288|282|277|260|232|204
噴嘴溫度（℃）	288
進料口溫度（℃）	65.5
模具溫度（℃）	32
注射速度（cc/sec）	655.48
比背壓（kPa）	6,895
聚合物注射量（cc）	139
減壓尺寸（cc）	90
總熔融泡沫注射量（cc）	229
螺桿速度（cm/sec）	7.62
螺桿旋轉延遲時間（sec）	40
Appx.減壓時間（sec）	80
保持壓力（kPa）	0
保持時間（sec）	0
冷卻時間（sec）	120
夾緊力（kN）	267

【0192】 使用Zeiss Metrotom 800 130 kV成像系統（購自德國奧伯科欽之卡爾蔡司股份有限公司（Carl Zeiss AG of Oberkochen, Germany））進行X射線層析成像。儀器量測歸因於所使用之組件幾何結構及材料及密度的X射線輻射之衰減。使用Feldkamp重建演算法（用於行業之標準技術）計算列數據。儀器在此量測條件下具有針對3.5 μm之極限解析度的1536×1920像素之平板偵測器。

【0193】 第一部件之全Zeiss 3D層析成像掃描之等距影像展示於圖10中，其中固體聚合物部分展示為透明的，孔經遮光以用於觀測，且指定單一橫截面之切割平面A-A。圖11為選自X射線數據之單一平面橫截面A-A，其中應用臨限值分析以允許精密孔識別及後續定量分析。

【0194】 獲得孔之橫截面之圓度。將此等橫截面之圓度用作孔之球度之量測。因此，在實例中，圓度及球度可互換使用。圖12中所展示之定量分析揭示計數及平均尺寸兩者隨各孔之圓度而變之孔分佈。圓度值為零表示完全非球形孔，且值為1表示完全球形孔。數據展示孔尺寸及形狀之分佈。除變形最嚴重之孔（在圓度等級上由0.1-0.2指示）之外，在平均孔尺寸與給定圓度之孔數目之間存在反比關係。另外，平均孔尺寸與孔數目之間存在反比關係。

【0195】 使用MFIM製程，使用如表21及表22中概述之聚合物調配物及處理參數由低密度聚乙烯（LDPE）模製第二球形、直徑為六吋（15.24 cm）之部件。在裝載至模製機期間將LDPE/滑石注料與發泡劑、Hydrocerol® BIH 70乾燥摻合且混合。

表21：材料組成

		重量%
聚合物：	LDPE	82%
填充劑	滑石	15%
發泡劑：	Hydrocerol BIH-70	3%

表22：設置	
機筒溫度（℃）	182|174|171|171|166|135
噴嘴溫度（℃）	182
進料口溫度（℃）	54
模具溫度（℃）	21
注射速度（cc/sec）	655.5
比背壓（kPa）	6895
聚合物注射量（cc）	574
減壓尺寸（cc）	1475
總熔融泡沫注射量（cc）	2048
螺桿速度（cm/sec）	15.24
螺桿旋轉延遲時間（sec）	60
Appx.減壓時間（sec）	100
保持壓力（kPa）	0
保持時間（sec）	0
冷卻時間（sec）	160
夾緊力（kN）	178

【0196】 圖13為球體之橫截面之X射線層析成像影像。如圖13中所見，外部區域含有大量較小孔尺寸,而中心區域含有較大孔。

【0197】 圖14展示平均孔尺寸及平均孔計數相對於平均孔圓度之曲線且揭示平均孔尺寸與圓度之間的反比關係及平均孔尺寸與孔數目之間的反比關係。

實例7

【0198】 將MFIM製程用於模製直徑為三吋（7.62 cm）之LDPE複合球體（92重量%聚合物，5重量%滑石，及3重量%Hydrocerol® BIH 70）及圖15-18中詳述之所得泡沫孔結構。模製條件提供於表23中。在定製設計之水冷式鋁模具中，在Engel Victory 340 Ton注射模製壓力機上模製部件。模具空腔之體積為15.38 in^3（252 cc），注射量為5 in^3（82 cc），且機筒中之減壓體積為5 in^3（82 cc）。減壓時間為77秒。模製部件重量為80.31 g，產生0.32 g/cc之最終部件密度。

表23：機器設置點及模具詳情	
封裝體積時間（sec）	0.00
封裝體積速度（cm/sec）	0.00
保持壓力（kPa）	0.00
保持時間（sec）	0.00
襯墊（cm）	0.00
冷卻時間（sec）	120.00
注道斷裂（cm）	2.54（堆疊）
注道體積（cc）	18
模具空腔體積（cc）	252
機筒溫度（℃）	180|174|166|160
模具溫度（℃）	13
注射速度（cm/sec）	51
背壓（kPa）	689.5
螺桿速度（cm/sec）	30.5
螺桿旋轉延遲時間（sec）	40
填充時間（sec）	2.38
夾緊力（kN）	98

【0199】 自模具移出後，使部件在環境條件下老化24小時，隨後刻痕且浸沒於液氮中兩分鐘。自液氮移出後，沿著刻痕之表面線破裂球體且使用環境掃描電子顯微鏡（ESEM）（FEI Quanta FEG 650）使破裂表面成像。圖15-18中所示之影像為在球體部件之破裂表面使用較大區域偵測器（5.0 kV及40 Pa壓力）獲取之各種放大倍數下的顯微圖。

【0200】 圖15中之白框指示在圖16中詳述之區域。圖16中之白框指示在圖17中詳述之區域。

【0201】 在圖17中，在影像左側之孔更大且相對為球形，而在像片右側之彼等孔隨著其接近球體表面而顯得逐漸平坦化。

【0202】 圖18中之影像詳述由圖17中之白框指示之區域。如圖18中所見，存在自球形至「扁平」或壓縮孔朝向部件表面移動之逐步轉變。

實例8

【0203】 為確定標準泡沫模製條件下所製造之標準厚度之部件之間的基線差異，使用最近公佈之標準泡沫注射模製之研究（Paultkiewicz等人，《多孔聚合物》39, 3-30（2020））以使用16輪統計分析設計之實驗（DOE）方法建立模製參數基線。將材料（標準模製級聚丙烯，其具有0重量%、10重量%及20重量%滑石；及0重量%、1重量%及2重量%Hydrocerol® BIH 70（發泡劑））以公開案中所概述之規格混配以便密切地模仿基線研究。研究經設計以研究發泡劑濃度、滑石含量及處理條件對注射模製泡沫部件之所選擇特性的影響。使用具有厚度為4.1 mm、標距寬度為10 mm且長度為170 mm之空腔尺寸的標準ISO拉伸條模具。未針對ISO條模具開發特殊通氣。在確保注射模製機、材料調配物及製程窗能夠模仿Paultkiewicz等人所公佈之結果之後，使用針對MFIM之特定製程變數進行第二研究，特定言之減壓體積及減壓時間，同時將壓力及保持時間（公開研究中之重要變數）分別設置為零kN及零秒之恆定值。

【0204】 使用配備有水冷卻之Engel Victory 340 Ton機器完成模製。所使用之恆定及可變製程條件展示於表24中用於「標準」泡沫模製製程及MFIM模製製程兩者。

表24：恆定之機器設置點及模具詳情		
	標準模製	**MFIM模製**
變數設置		
設計的實驗變數	*低/中/高水準*	
發泡劑含量（ba）（重量%）	0/1/2	0/1/2
滑石含量（ta）（重量%）	0/10/20	0/10/20
注射速度（cc/sec）	34.4 / 54.6 / 74.6	34.4 / 54.6 / 74.6
保持壓力（kPa）	75840/19995	0
保持時間（sec）	2/20	0
減壓體積（cc）	-	0 / 7.4 / 14.7
減壓時間（sec）	-	15
常數設置		
冷卻時間（sec）	20	
模具溫度（℃）	20	
注射溫度（℃）	210	
比背壓（kPa）	6895	
冷卻時間（sec）	20.00	
機筒溫度（℃）	210/210/210/177/163/149/38	
注射量（in^3）	44.2	29.5

【0205】 所設計之研究的標準模製及MFIM模製研究中之每一者需要16個處理條件/聚合物調配物組合（16輪）。對各輪次進行多次重複，產生各輪次之重複部件。表25概述標準及MFIM設計輪次兩者中各輪次之間的變化。以隨機次序進行各輪次以避免偏差。ISO拉伸條之L/T比率為40.5。

表25

熔融泡沫注射模製製程				標準泡沫模製製程			
輪次編號	減壓體積（cc）	發泡劑（%）	滑石負載量（重量%）	輪次編號	保持壓力（kPa）	發泡劑（%）	滑石負載量（重量%）
1	0	0	0	1	75842	0	0
2	14.7	0	0	2	75842	0	0
3	0	0	20	3	75842	0	20
4	14.7	0	20	4	75842	0	20
5	7.4	0	10	5	75842	0	10
6	7.4	1	0	6	19995	1	0
7	7.4	1	20	7	19995	1	20
8	0	1	10	8	19995	1	10
9	14.7	1	10	9	19995	1	10
10	7.4	1	10	10	19995	1	10
11	7.4	1	10	11	19995	1	10
12	0	2	0	12	19995	2	0
13	14.7	2	0	13	19995	2	0
14	0	2	20	14	19995	2	20
15	14.7	2	20	15	19995	2	20
16	7.4	2	20	16	19995	2	10

【0206】 在模製兩項16輪DOE研究之32種獨特製程組合後，以機械方式測試各系列之五個樣品之拉伸強度及破裂後成像之破裂表面。來自標準泡沫模製製程之第10輪、第11輪、第14輪及第15輪之ISO條橫截面之代表性選擇展示於圖19中，且來自MFIM製程之第9輪、第10輪、第15輪及第16輪之ISO條橫截面之代表性選擇展示於圖20中。

【0207】 在檢查橫截面影像時，自最近文獻採用之標準泡沫模製技術與MFIM製程之間的差異顯而易見。標準製程條中之結構由相對較少但明確界定之球形孔側接於缺乏孔之聚合物的較厚區域的所有側上。獲自標準泡沫模製製程之橫截面影像與Paultkiewicz等人之出版物中之彼等非常吻合，且代表當前行業標準。相比之下，MFIM模製之ISO條的典型橫截面展示具有更多不對稱、變形

之孔的孔結構。

【0208】 MFIM橫截面中之孔亦行進至幾乎所有情況下鄰接於表面之區域，類似於本文中所描述之先前實例，且儘管為具有比先前所描述大得多的L/T比率（40.5）之薄得多的部件。結果清楚地指示，採用MFIM中之減壓步驟，結合消除保持壓力及時間之標準泡沫模製製程變數，產生模製部件中之明顯不同的孔結構。

【0209】 運作來自MFIM第9輪之五個重複部件之拉伸測試。圖21展示來自MFIM第9輪所測試之五個部件之代表性橫截面及一系列應力/應變曲線。

【0210】 使用標準泡沫模製製程運作來自第10輪之五個重複部件之拉伸測試。圖22展示來自標準泡沫製程第10輪所測試之五個部件之代表性橫截面及一系列應力/應變曲線。

【0211】 來自MFIM第9輪之五個部件之平均拉伸強度小於來自標準泡沫模製製程第10輪之五個部件之平均拉伸強度。然而，MFIM部件展示斷裂時更大的應變（伸長率）。

【0212】 來自第9輪之MFIM部件（102個孔）可見比來自第10輪之標準泡沫模製製程部件（19個孔）之橫截面中更多的孔。

【0213】 針對來自標準泡沫模製製程之第15輪的隨機選擇之複製部件(展示於圖23中）且針對在MFIM製程之第9輪期間產生之隨機選擇之複製部件（展示於圖24中）完成X射線層析成像掃描（在描述於實例5中之條件下完成）。圖23及圖24兩者展示以50%深度拍攝之「頂」視圖及以50%深度拍攝之「側」視圖。

【0214】 在標準泡沫模製製程ISO條之開發之孔結構中（圖23），之橫截面中之形狀為圓形且靠近條之表面之區域不含孔。

【0215】 相比之下，經由MFIM製程產生之ISO條如圖24中所示，其包含大量細長孔，且在鄰近於部件表面之區域中發現孔。

實例9

【0216】 為探究最終孔結構對MFIM製程條件之依賴性，使用MFIM製程將LDPE之八個拉伸條模製於Engel Victory 340 Ton注射模製機上。模具包含具有以下尺寸之經鋁材料改質之拉伸條空腔：長度為24 cm、厚度為2.54 cm且可變寬度標距為6 cm及規範寬度為2.54 cm，逐漸變細至寬度為3.5 cm的邊盤。經由直徑為1.0 cm之閘自冷注道及流道系統饋入較大拉伸條。材料調配物由具有或不具有滑石之LDPE組成，始終含有2重量%起泡劑Clariant Hydrocerol® BIH 70。將熔融溫度設置成表26中詳述之概況，且在構建注料用於注射之前，機筒中之滯留時間為13分鐘。在構建注料之後，使螺桿回縮以得到4.0立方吋（66 cc）或6.0立方吋（98 cc）之減壓體積，且使LDPE發泡劑混合物在注射之前發泡至空機筒空間中15或45秒。完成未填充之LDPE及經15%滑石填充之LDPE的研究。詳細製程條件展示於表26中。

表26：大測試條之MFIM的恆定機器設置點及模具詳情

設計的實驗變數	*低/高水準*
滑石含量（重量%）	0/15
減壓體積（dv）（cc）	66/98
減壓時間（dt）（sec）	15/45
常數設置	
發泡劑含量（重量%）	2
冷卻時間（sec）	60
模具溫度（℃）	10
注射溫度（℃）	182
注射速度（cc/sec）	328
比背壓（kPa）	6895
冷卻時間（sec）	60.0
機筒溫度（℃）	210/210/210/177/163/149/38
注射量（cc）	98
夾緊力（kN）	89

【0217】 圖25顯示來自此研究之部件中之一者的X射線掃描，顯示各部件

之總體形狀。

【0218】 圖26描繪研究中模製之各測試條之橫截面，其在所指示之可變參數之情況下自標距之中部切割。樣品集包含兩個主要組：用滑石製備之樣品及不用滑石製備之樣品。在圖26中，左側之樣品集描繪在無滑石之情況下製備之彼等部件。此等部件在部件之核心中顯示較小孔結構，且經研發之孔結構之完整性實質上不受減壓比率及減壓時間之變化影響，指示減壓比率及時間均在可接受範圍內。

【0219】 右側之樣品集描繪含有15重量%滑石之彼等條。部分表面上之一些污點由在低模數LDPE上之刀損壞產生且不表示部件質量。滑石部件中之孔結構始終較大，且孔之圓度略微低於不含滑石之等效物。

【0220】 將來自約50%之主表面之橫截面獲得X射線層析成像影像進入用15%滑石、6 in^3（98 cc）減壓體積及15秒減壓時間製備之MFIM部件中。影像展示於圖27中。

實例10

【0221】 使用如針對實例9所描述之處理參數，但無MFIM製程之減壓步驟，使用來自負載有15重量%滑石及2重量%Hydrocerol® BIH 70之LDPE的標準泡沫模製製程製備拉伸條部件。將此標準泡沫模製部件與由來自實例9之用15%滑石、6 in^3（98 cc）減壓體積及15秒減壓時間製備之MFIM部件相比較。使用如實例6中所描述之方法，在距主表面之各種深度下獲得各部件（MFIM模製及標準泡沫模製）之中心部分之X射線層析成像影像。亦記錄橫截面影像。影像展示於圖28中。

【0222】 在距主表面之各深度下對各拉伸條部件（MFIM及標準處理材料）之影像進行孔計數、孔圓度及平均孔尺寸孔之最長尺寸）之X射線層析成像分析。孔計數、孔圓度及平均孔尺寸各自相對於橫截面之深度繪製；且各別曲線

分別展示於圖29-31中。

【0223】 如圖29中所示，孔計數在MFIM模製部件中在所有深度下均較高。如整個實例及圖式中所見，使用標準泡沫模製製程模製之部件似乎無或實質上無靠近表面之區域或「表層」中之孔，例如距主表面約2.5 mm之深度，而在表面下方約2.5 mm與表面之間的區域內，使用MFIM製程使孔存在於模製之部件中。

【0224】 如圖30中所示，一般孔圓度在標準泡沫模製製程樣品中比在MFIM模製部件中更大，朝向MFIM部件之中部除外，其中MFIM模製樣品中之圓度亦較高。

【0225】 如圖31中所示，對於標準泡沫模製之拉伸條部件，孔尺寸大體上較大，但在接近外表面之區域中快速下降至零（例如，在表面之2.5 mm內）。相比之下，在MFIM模製部件之深層中，孔尺寸更均勻，且孔繼續向表面延伸。

【0226】 藉由目視檢查圖28中所展示之橫截面發現相同趨勢。在2.5 mm之任何外表面上，標準泡沫模製部件呈現無孔，而在MFIM部件中可見孔直至外表面。

實例11

【0227】 使用差示掃描熱量測定分析一大批所回收之海洋塑膠之樣品，且估算為由大約85重量%之HDPE組成，且其餘部分包括聚丙烯及污染物。

【0228】 使用MFIM製程由海洋塑膠成功地模製兩個部件，4"×4"×2"磚形物及具有15.24 cm直徑之球體。使用Engel Duo 550 Ton注射模製機（購自美國賓夕法尼亞州約克之恩格爾機械公司（Engel Machinery Inc. of York, PA, USA））進行模製。兩個部件均為中心閘控的且藉由黏性線圈摺疊流填充。

【0229】 所得部件之處理參數及特徵分別列於表27及表28中：

表27		
	6''球體	**4''×4''×2''磚形物**
材料	海洋塑膠	海洋塑膠
機器	Engel Duo 550 Ton	Engel Duo 550 Ton
減壓體積（cc）	819	295
減壓時間（sec）	340	60
發泡劑BIH 70（重量%）	3	3
冷卻時間（sec）	400	120
模具溫度（℃）	35	38
注射溫度（℃）	204	204
注射速度（cc/sec）	655	787
比背壓（kPa）	6895	13790
機筒溫度（℃）	204/191/177/163/149/107/54	
注射量（cc）	1229	279
夾緊力（kN）	445	445
保持時間（s）	0	0
保持壓力（kPa）	0	0

表28		
部件特徵	**6''球體**	**磚形物**
部件重量（g）	921.6	253.2
體積（無流道）（cc）	1856	524.3
部件密度（g/cc）	0.496	0.482

實例12

【0230】 使用本文所描述之MFIM製程模製直徑為九吋（22.86 cm）之球體，「樣品10」。另外，使用變異製程模製直徑為九吋（22.86 cm）之第二球體，樣品20。變異製程，本文中稱為「反向MFIM」製程如下：

【0231】 A）藉由將聚合物（其可呈注料、粉末、珠粒、顆粒及其類似物之形式）與化學發泡劑及任何其他添加劑（諸如填充劑）摻合來製備混合物。將混合物引入至注射單元，且旋轉注射單元螺桿使材料在注射模製機機筒中向前移動，因此根據正常注射模製製程形成加熱流體材料。B）螺桿朝向漏斗向後移

動，從而在機筒內在螺桿與之噴嘴之間產生既定空間。C）藉由旋轉螺桿將設置體積之材料投用至注射單元之機筒前部，因此將設置體積自饋料區移動至螺桿前部，且移動至在步驟B中產生的既定空間中。在此饋料步驟期間，螺桿經旋轉以將熔融材料移動至螺桿與噴嘴之間的機筒中的空間，藉此提供設置體積。然而，設置體積僅佔據既定空間之部分，由此為注料提供體積以發泡且使減壓體積膨脹。D）使材料在螺桿與噴嘴之間的機筒中停留一定時段，在本文中稱為「減壓時間」。在減壓時間期間，材料由於發泡而膨脹以填充或部分填充步驟（B）中產生之空間。E）藉由螺桿之向前平移及/或螺桿之旋轉將熔融泡沫注射至模具空腔中。

【0232】　因此，常規及反向MFIM製程彼此的不同之處在於，在MFIM製程中，在螺桿經反向平移以允許有減壓空間之前，旋轉螺桿以將注料引入機筒之前部；而在反向製程中，在旋轉螺桿以將材料注料引入既定產生的空間之前，反向平移螺桿以允許有減壓空間。

【0233】　樣品10及樣品20均由含有2% Hydrocerol® BIH 70、2%滑石及1%黃色著色劑之原始LDPE模製。在Engel Duo 550 Ton注射模製機（購自美國賓夕法尼亞州約克之恩格爾機械公司（Engel Machinery Inc. of York, PA, USA））上進行模製。模具為由冷流道及注道饋入之鋁模具內之球形空腔。

【0234】　處理參數展示於表29中：

表29		
	樣品10	樣品20
製程方法	MFIM	反向MFIM
注射量（cc）	1639	1762
減壓體積（cc）	1475	1475
麵糊（cc）	3114	3236
注料與減壓體積之比	10:9	10:9
冷卻時間（sec）	300	300
螺桿旋轉延遲時間（sec）	140	140
計量效能（cc/sec）	32.8	32.8
減壓速度（cc/sec）	164	164
近似減壓時間（sec）	101	106
夾緊力（kN）	89	89
比背壓（kPa）	6895	6895
注射壓力（kPa）	52476	53827
注射速度（cc/sec）	655	655
螺桿速度（cm/sec）	15.24	15.25
模具溫度（℃）	10	10
注料重量（g）	1334	1335

【0235】 部件（樣品10及樣品20兩者）之密度為0.214 g/cc，在兩種情況下密度均降低77%。

【0236】 圖32展示樣品20之像片且圖33展示樣品10之像片，其中每一球形部件安裝於支架上。如圖式中可見，使用「反向MFIM製程」製備之樣品20展現不均勻表面，而使用MFIM製程製備之樣品10之表面平坦得多。使用光學顯微法及X射線層析成像估計平均褶皺深度。樣品10在小於50微米下，而樣品20在565微米下量測平均褶皺深度。

【0237】 將樣品10及樣品20中之各者切成一半以提供最大直徑下之橫截面。拍攝四個零件之橫截面。藉由反向MFIM方法製備之樣品20之一半展示於圖34中，且樣品10之一半展示於圖35中。對邊緣仔細檢查顯示，在樣品10及樣品20中，不同於實例中其他地方藉由標準泡沫方法產生之部件，在表面之右側，例如

在表面之2.5 mm內發現孔。

【0238】 在樣品10及樣品20之第一吋深度上進行X射線層析成像，且使用實例6所描述之方法量測距各樣品表面不同距離之孔計數及孔尺寸。圖36及37中給出曲線，其中「MFIM」係指樣品10，且「反向MFIM」係指樣品20。

【0239】 在與樣品10相同之條件下且用相同之聚合物/滑石/著色劑/發泡劑混合物（亦即藉由MFIM方法）製備兩個其他球體部件（部件6及部件7）。自部件6及部件7中之各者切割各呈大致2吋×2吋×1吋之五個長方體部件，且測試壓縮模數（應力相對於應變）。繪製平均應力相對於平均應變（MFIM方法）且展示於圖38中。

【0240】 在與樣品20相同之條件下且用相同之聚合物/滑石/著色劑/發泡劑混合物製備兩個其他球體部件（部件22及部件24）。自部件22及部件24中之各者切割各呈大致2吋×2吋×1吋（約5.1 cm×5.1 cm×5.1 cm）之五個長方體部件，且測試壓縮模數（應力相對於應變）。繪製平均應力相對於平均應變（反向MFIM方法）且亦展示於圖38中。如圖38中可見，藉由MFIM製程製備之部件的壓縮模數（部件6及部件7之平均值）及藉由反向MFIM製程製備之部件的壓縮模數（部件22及部件24之平均值）為類似的。

【0241】 自部件6及部件7（MFIM）及部件22及部件24（反向MFIM）中之各者切割五個條帶。各條帶大致為1吋×1吋×8吋。測試所有條帶之撓曲模數（應力相對於應變），且將十個MFIM產生之條帶之結果平均化，且將十個反向MFIM條帶之結果平均化。結果繪製於圖39中。

實例13

【0242】 部件使用如本文中所描述之各種形狀及材料之MFIM方法製造，如表30中所示。將各部件橫截。在所有情況下，接近表面之區域包含尺寸較小但遠離表面移動時孔尺寸增加之孔。更接近表面之減小之孔尺寸之區域進一步自

表面轉變為更大孔尺寸。儘管逐漸變化且因此不存在尺寸較小之相異層及尺寸較大之相異層，但使用顯微法，較小或「壓縮」孔之區域及更大孔之區域之相對面積藉由眼睛得到估計且藉由光學顯微術得到確認，且展示於表30中。雖然數目僅為估計，影像之檢查顯示由「壓縮」孔佔據之區域深度及面積百分比廣泛變化，可能視部件形狀、材料及/或輪次條件而定。

表30

材料	填充劑	球體直徑（吋）	估計核心百分比	壓縮區之估計百分比
LDPE	-	3 in球體	91%	9%
LDPE	15%滑石	3 in球體	80%	20%
耐綸6	15%滑石	3 in球體	85%	15%
LDPE	15%滑石	6 in球體	87%	13%
LDPE	-	6 in球體	85%	15%
高衝擊聚苯乙烯	15%滑石	6 in球體	85%	15%
材料	**填充劑**	**幾何結構（吋）**	**估計核心百分比**	**壓縮區之估計百分比**
茂金屬聚乙烯	-	4×4×2	66%	34%
高衝擊聚苯乙烯	15%滑石	4×4×2	53%	47%
ABS	20%滑石	4×4×2	71%	29%
材料	**填充劑**	**幾何結構**	**估計核心百分比**	**壓縮區之估計百分比**
LDPE	-	較大拉伸條	54%	46%
LDPE	15%滑石	較大拉伸條	73%	27%
材料	**填充劑**	**幾何結構**	**估計核心百分比**	**壓縮區之估計百分比**
聚丙烯	10%滑石	ISO拉伸條	65%	35%

實例14

【0243】 使用在裝入注射模製機中之前，與2重量%Hydrocerol® BIH 70摻合之98重量%茂金屬聚乙烯之調配物模製第一部件。使用MFIM製程形成第一部件。製程詳情提供於表31及表32中。使用具有524.4 cc之模具空腔體積及17.4 cc之注道體積的2"×4"×4"塊模（5.08×10.16×10.16 cm）製備部件。自部件切割注道，

且部件隨後經受壓縮負載測試以對形成於2"×4"×4"幾何結構內之多孔結構之壓縮強度特性進行定量。

表31：材料組成		
		重量%
聚合物：	茂金屬聚乙烯	98%
發泡劑：	Hydrocerol BIH 70	2%

表32：設置	
機筒溫度（℃）	204 | 193 | 188 | 188 | 177 | 166 | 166 |
噴嘴溫度（℃）	204
進料口溫度（℃）	49
模具溫度（℃）	55
注射速度（cc/sec）	655.48
比背壓（kPa）	10,342
聚合物注射量（cc）	245.8 / 327.7 / 409.7
減壓尺寸（cc）（用於樣品A/B/C）	360.5 / 163.9 / 81.9
螺桿速度（cm/sec）	7.62
螺桿旋轉延遲時間（sec）	100/740/740
Appx.減壓時間（sec）	60
保持壓力（kPa）	0

【0244】 壓縮測試在英斯特朗全球測試系統(購自美國馬薩諸塞州諾伍德美國英斯特朗（Instron USA, Norwood, Massachusetts, USA））上進行。將各模製泡沫塊置放於測試壓板之間且在測試之前在30℃下在環境腔室內穩定五分鐘。儀器配備有250 kN測力計。壓縮測試速率為5毫米/分鐘。

【0245】 結果顯示樣品A之壓縮模數為19 MPa（0.37公克/立方公分），樣品B為39 MPa（0.45公克/立方公分）且樣品C為55 MPa（0.57公克/立方公分）。如圖40中所示，茂金屬聚乙烯（mPE）塊之壓縮強度隨密度升高而增加。

【符號說明】

【0246】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種方法，其包括：

將熱塑性聚合物及氣生成物（pneumatogen）源添加至擠壓機中；

在一定壓力下在該擠壓機中加熱且混合該熱塑性聚合物及氣生成物源，以形成熔融含氣混合物，其中該熔融含氣混合物之溫度超過該氣生成物源之臨界溫度；

在該擠壓機之收集區域中收集一定量的該熔融含氣混合物；

在該收集區域中界定膨脹體積以使該收集區域中之壓力下降；

在該界定後允許經過一定膨脹時段；及

自該收集區域分配熔融聚合物泡沫。

【請求項2】如請求項1之方法，其中選擇該膨脹體積以在該收集區域中提供10%與300%之間的總預期熔融泡沫體積。

【請求項3】如請求項1或2之方法，其中該膨脹時段在5秒與600秒之間。

【請求項4】如請求項1至3中任一項之方法，其中該熔融含氣混合物在該膨脹時段期間實質上不受干擾。

【請求項5】如請求項1至4中任一項之方法，其中該分配為分配至模具。

【請求項6】如請求項5之方法，其進一步包括在該擠壓機之收集區域與該模具之間進行流體連接。

【請求項7】如請求項1至6中任一項之方法，其中該分配包括該熔融聚合物泡沫之線性流。

【請求項8】如請求項1至7中任一項之方法，其進一步包括將經分配之熔融聚合物泡沫冷卻至低於該熱塑性聚合物之熔融轉變的溫度。

【請求項9】如請求項1至8中任一項之方法，其進一步包括將一或多種額外材料添加至該擠壓機中，該一或多種材料係選自著色劑、穩定劑、光亮劑、成核

劑、纖維、顆粒及填充劑。

【請求項10】如請求項1至9中任一項之方法，其中該氣生成物源為氣生成物，且該添加為加壓添加。

【請求項11】如請求項1至9中任一項之方法，其中該氣生成物源包括碳酸氫鹽、聚羧酸或其鹽或酯或其混合物。

【請求項12】一種熱塑性聚合物泡沫製品，該製品具有貫穿其整體之泡沫結構，其為在其中界定複數個氣囊之連續聚合物基質，另外其中該製品之表面區域包括壓縮氣囊。

【請求項13】如請求項12之聚合物泡沫製品，其中該表面區域為自該製品之表面延伸500微米之該製品之區域。

【請求項14】如請求項13之聚合物泡沫製品，其中該製品包括距其表面超過500微米之壓縮氣囊。

【請求項15】如請求項12至14中任一項之聚合物泡沫製品，其中該熱塑性聚合物係選自：一或多種聚烯烴、聚醯胺、聚醯亞胺、聚酯、聚碳酸酯、聚(乳酸)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚苯乙烯、聚胺基甲酸酯、聚氯乙烯、四氟乙烯之共聚物、聚醚碸、聚縮醛、芳族聚醯胺、聚苯醚、聚丁烯、聚丁二烯、聚丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯、離子聚合物、聚醚-醯胺共聚物、聚芳醚酮、聚碸、聚苯硫醚、聚醯胺-醯亞胺共聚物、聚丁二酸丁二醇酯、纖維素材料、多醣以及其共聚物、複合物、混雜物及摻合物。

【請求項16】如請求項12至15中任一項之聚合物泡沫製品，其中該連續聚合物基質進一步包括一或多種選自著色劑、穩定劑、光亮劑、成核劑、纖維、顆粒及填充劑之額外材料。

【請求項17】如請求項12至16中任一項之聚合物泡沫製品，其中該連續聚合物基質進一步包括滑石。

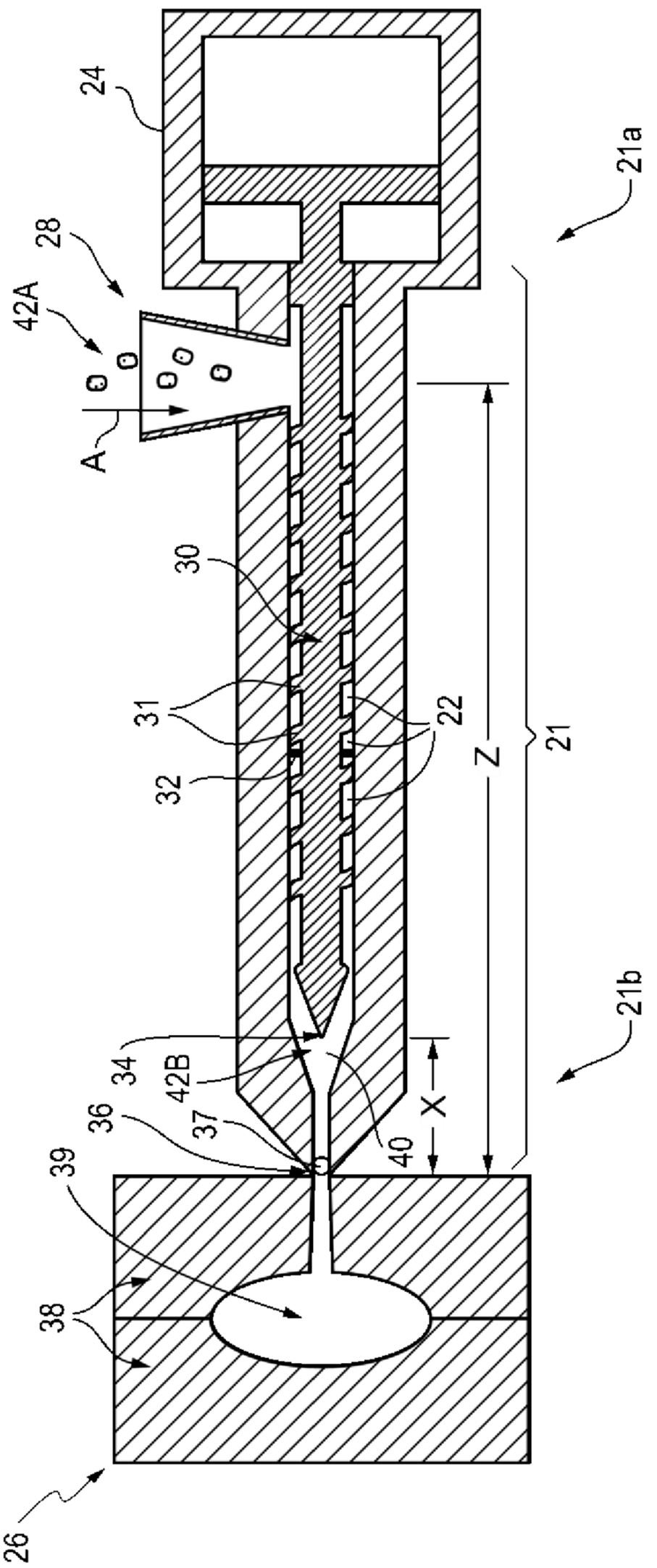
【請求項18】如請求項12至17中任一項之聚合物泡沫製品，其中該連續聚合物基質包括混合塑膠廢料流。

【請求項19】如請求項12至18中任一項之聚合物泡沫製品，其中該聚合物泡沫製品包括大於2 cm之厚度。

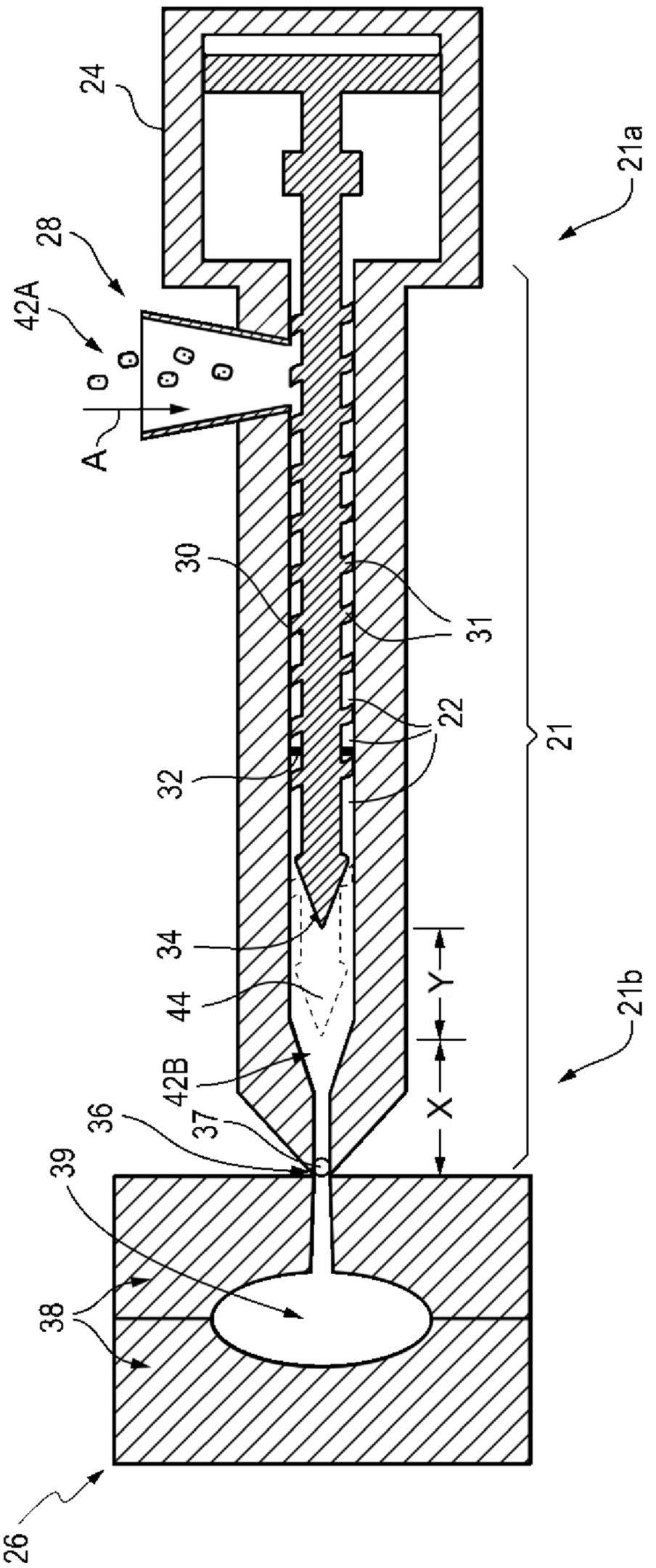
【請求項20】如請求項12至18中任一項之聚合物泡沫製品，其中該聚合物泡沫製品包括大於1000 cm^3之體積。

【請求項21】如請求項12至18中任一項之聚合物泡沫製品，其中該聚合物泡沫製品包括大於2 cm之厚度及大於1000 cm^3之體積。

【發明圖式】



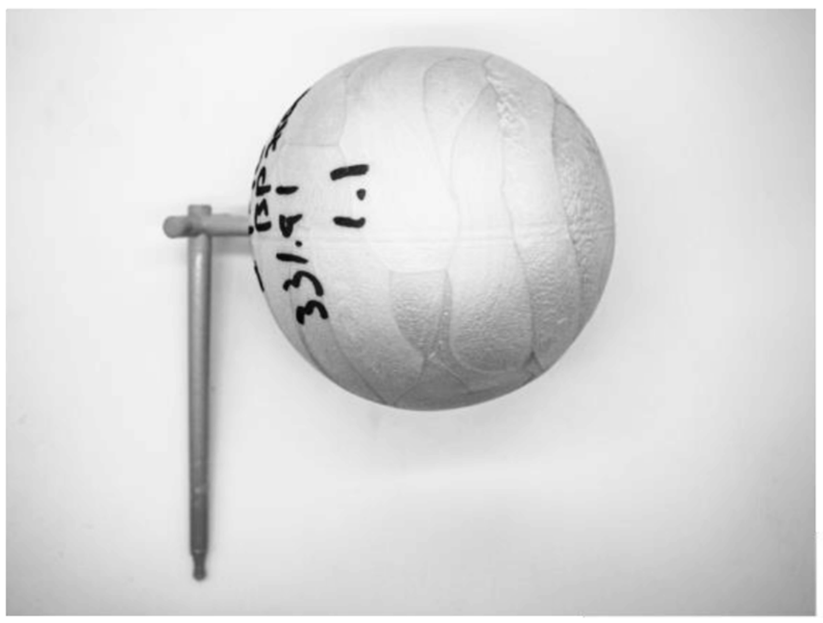
【圖1A】



【圖1B】



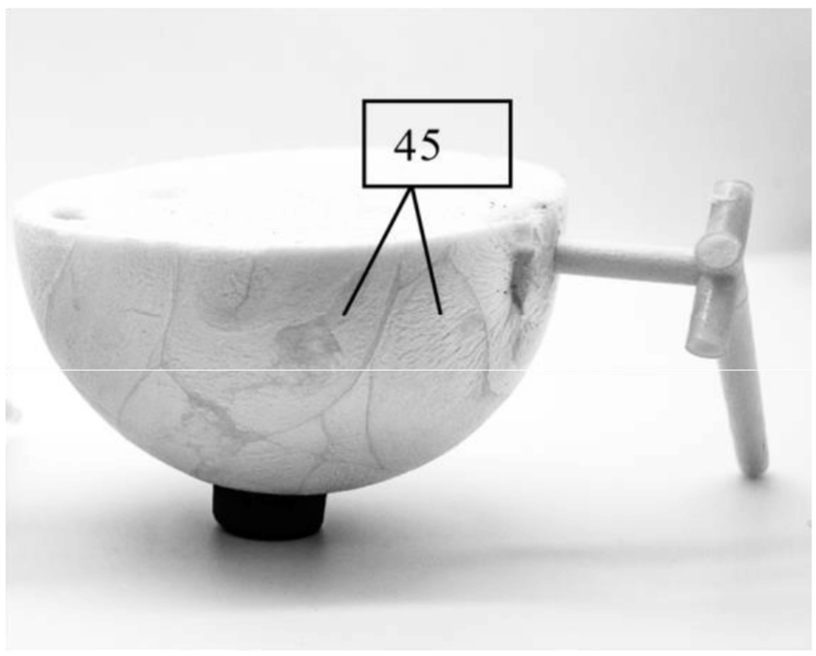
【圖2-1】



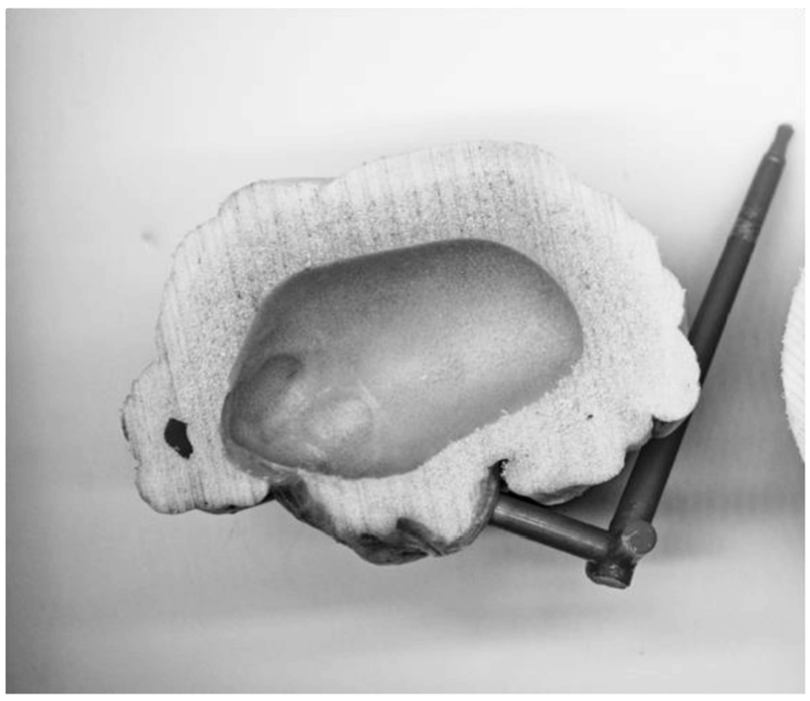
【圖2-2】



【圖2-3】



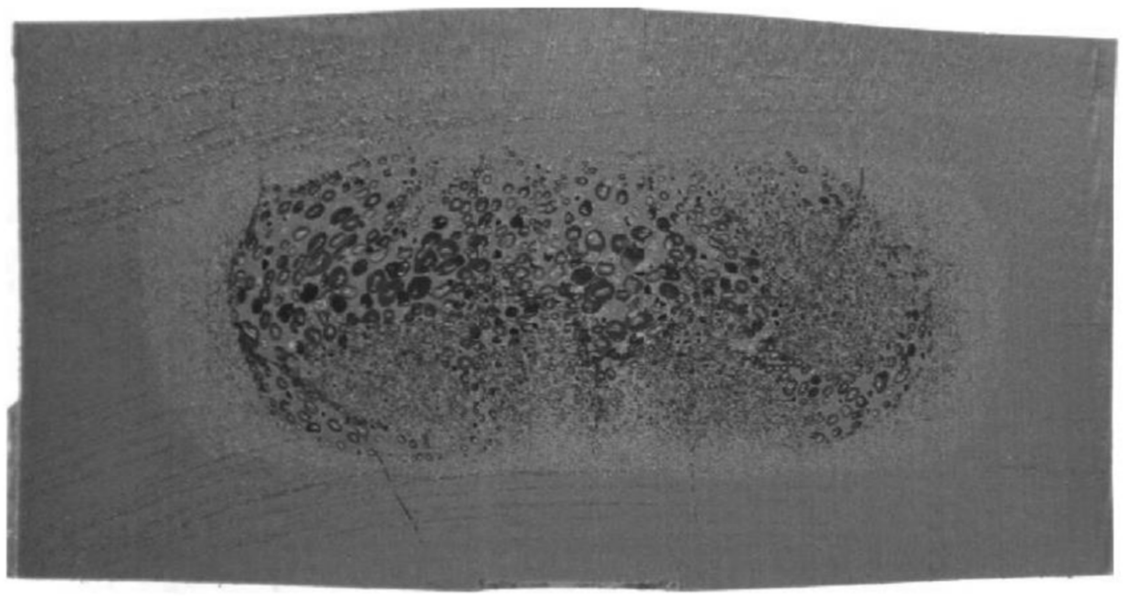
【圖2-4】



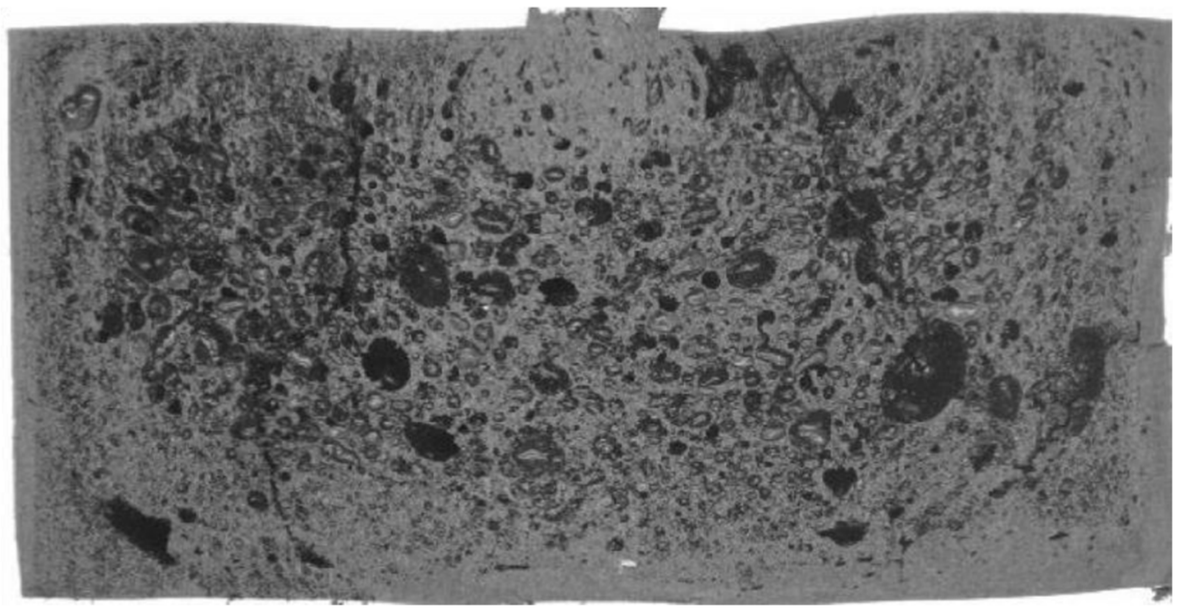
【圖2-5】



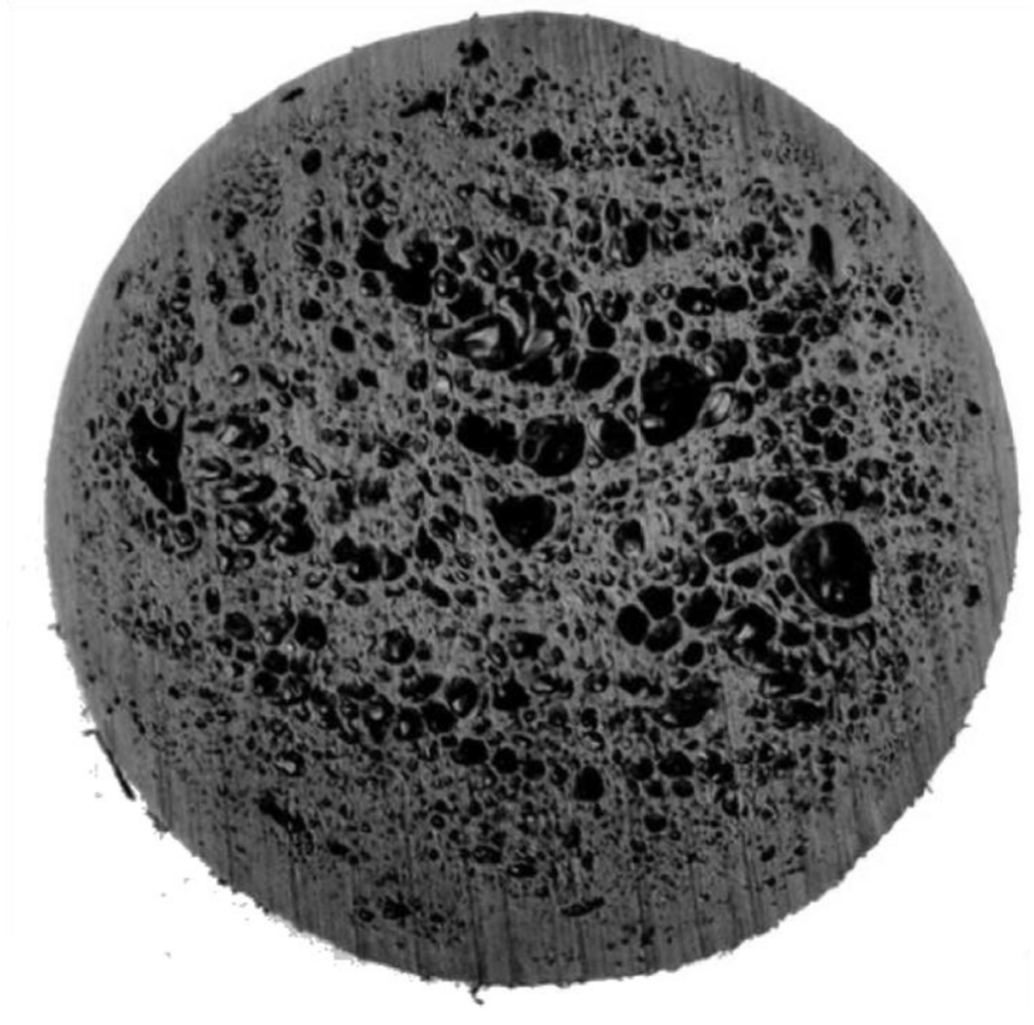
【圖2-6】



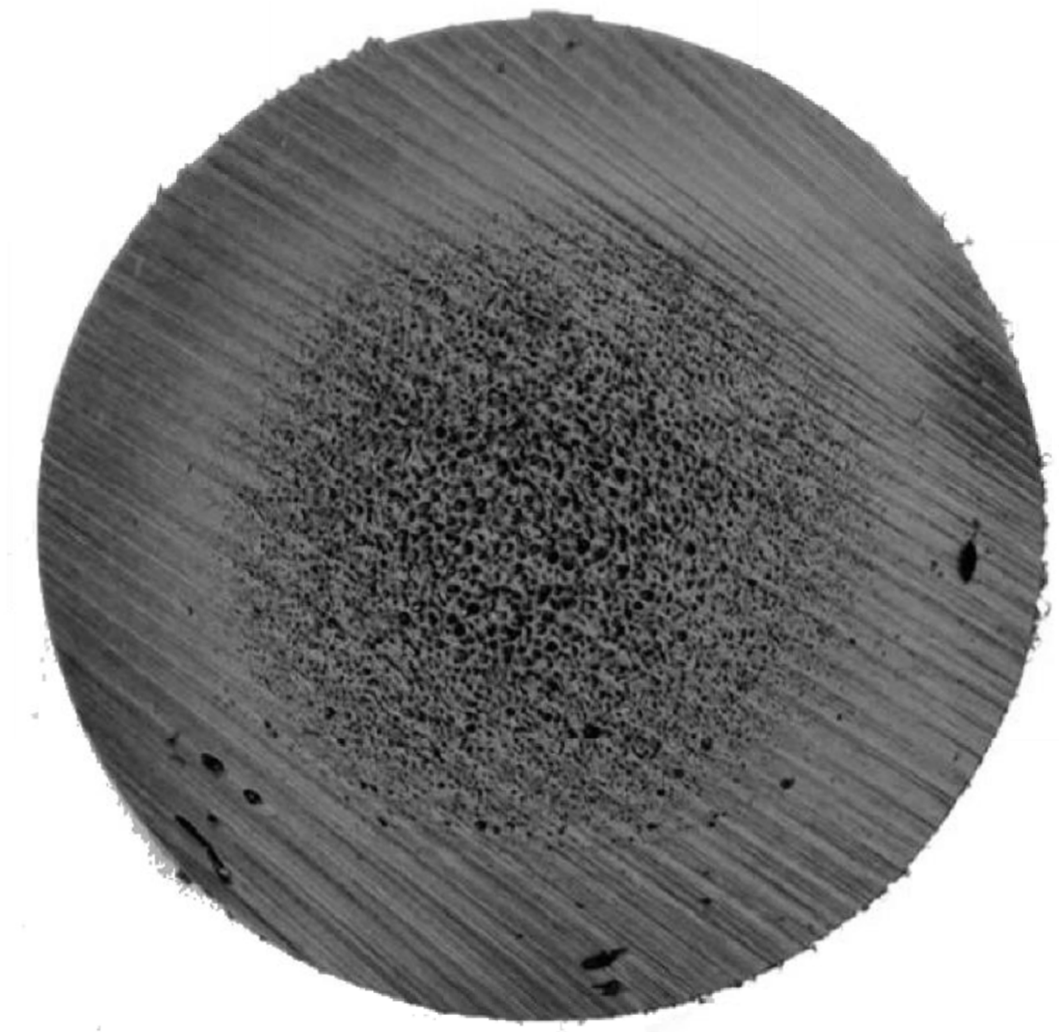
【圖3A】



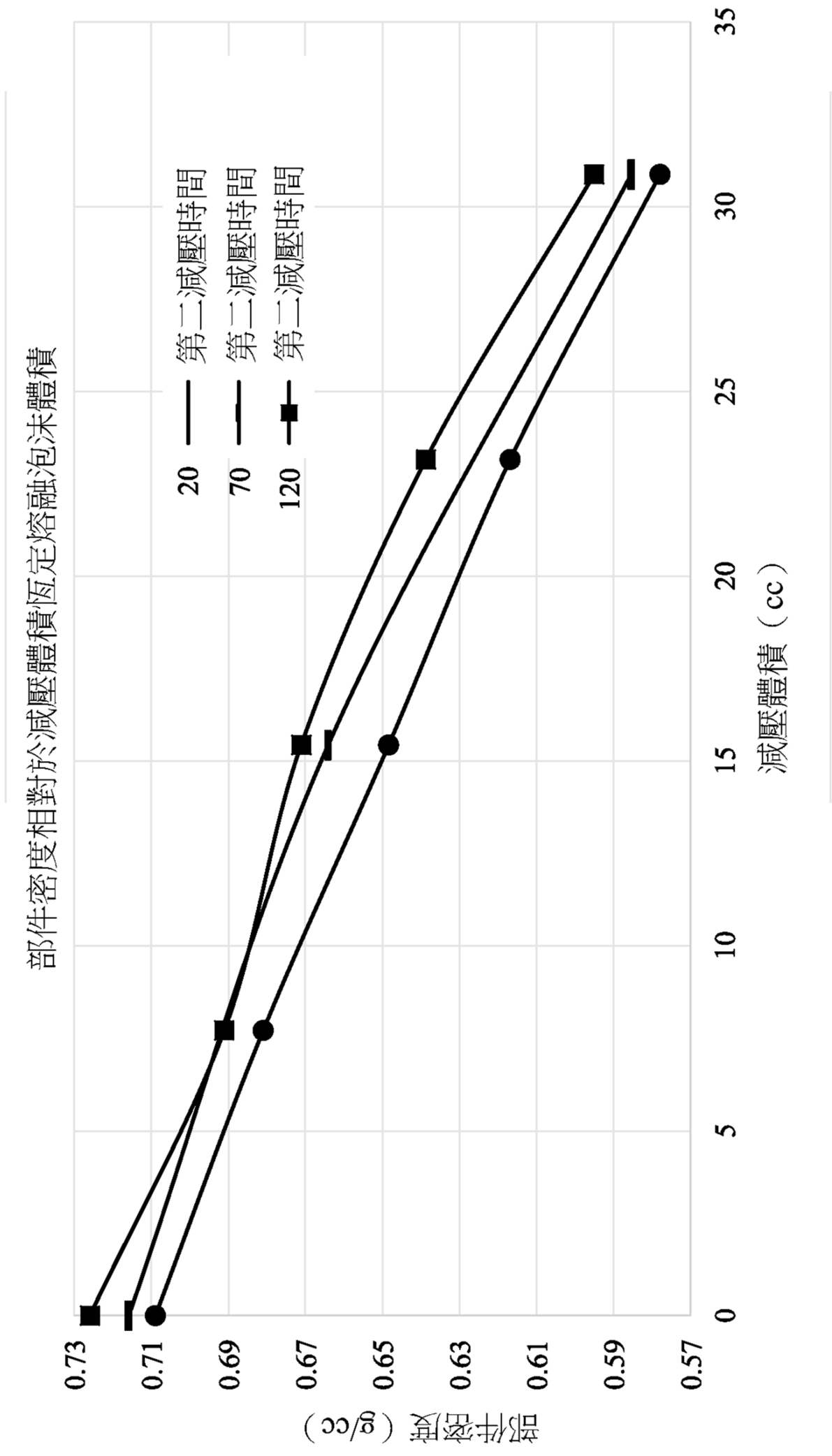
【圖3B】



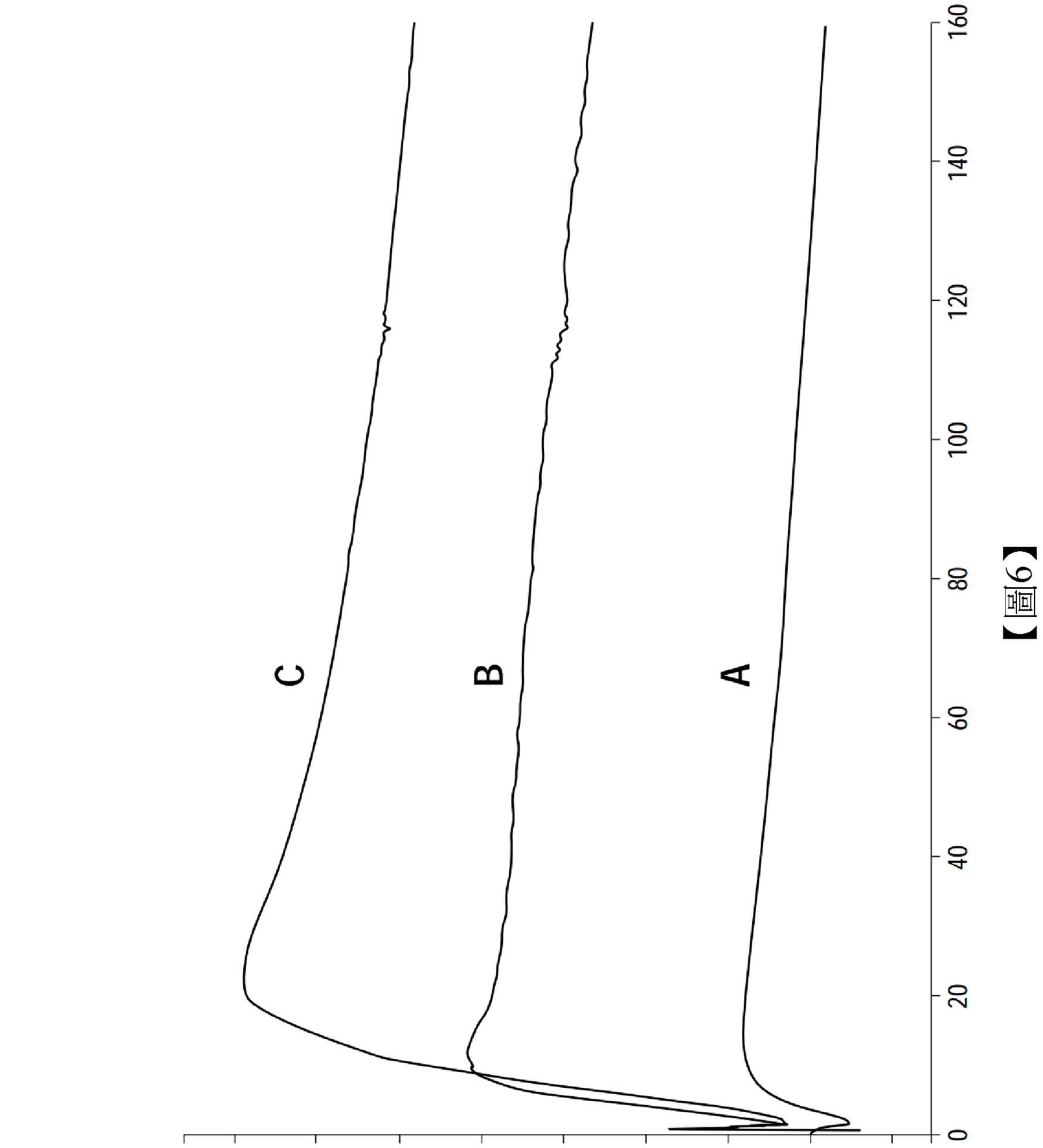
【圖4A】



【圖4B】


部件密度相對於減壓體積恆定熔融泡沫體積
部件密度（g/cc）
減壓體積（cc）
第二減壓時間
20
70
120
73
71
69
67
65
63
61
59
57
0
5
10
15
20
25
30
35

【圖5】



【圖6】

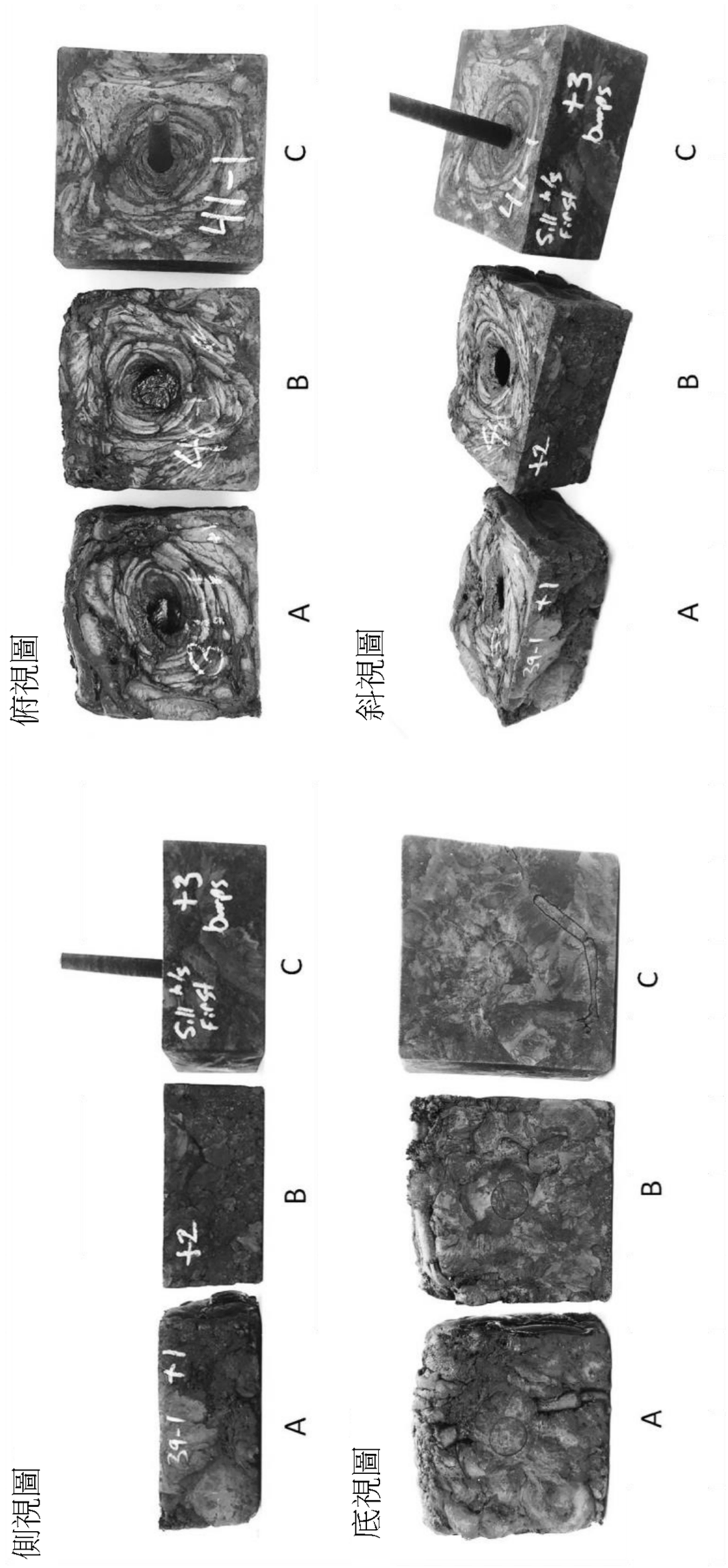
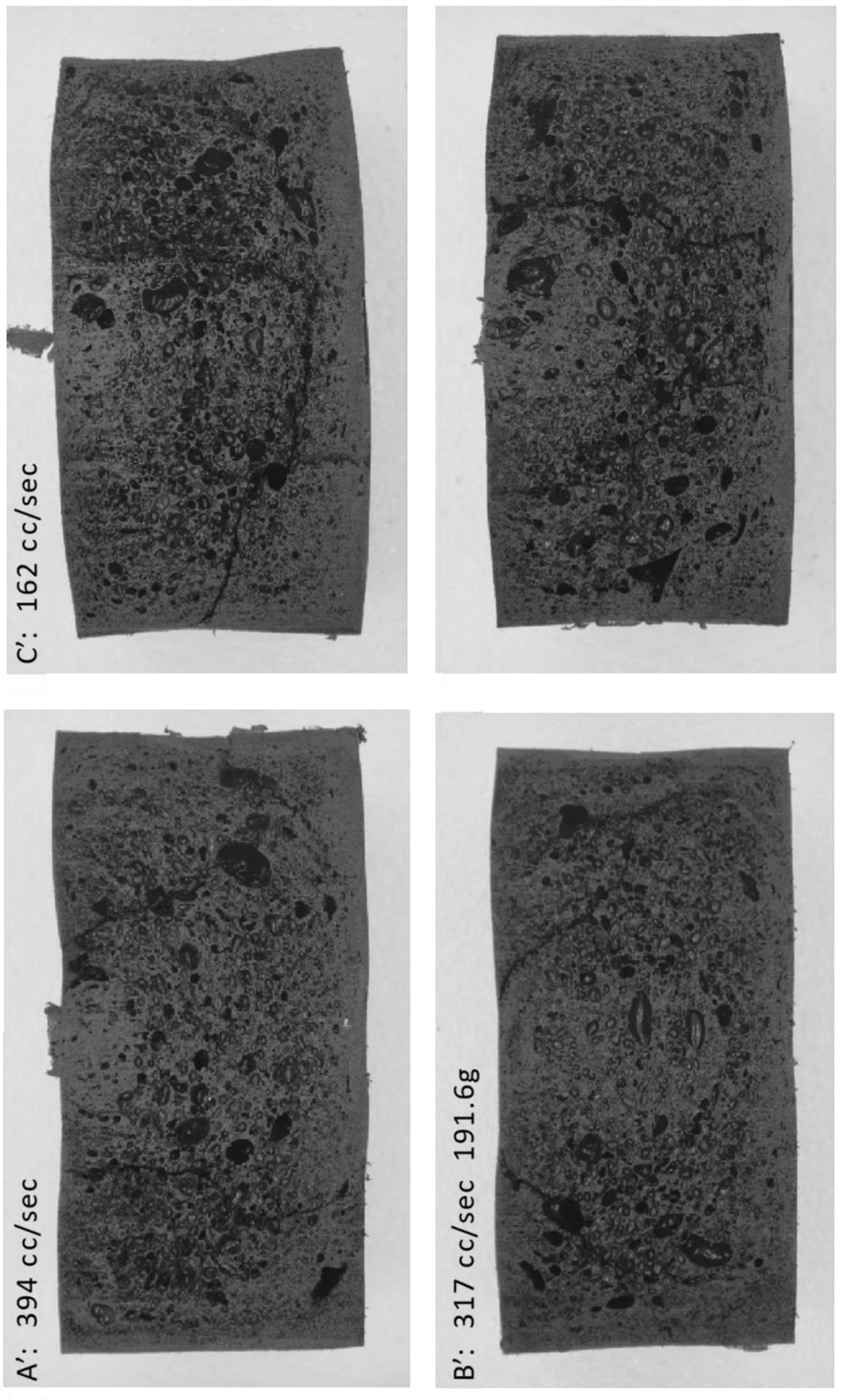
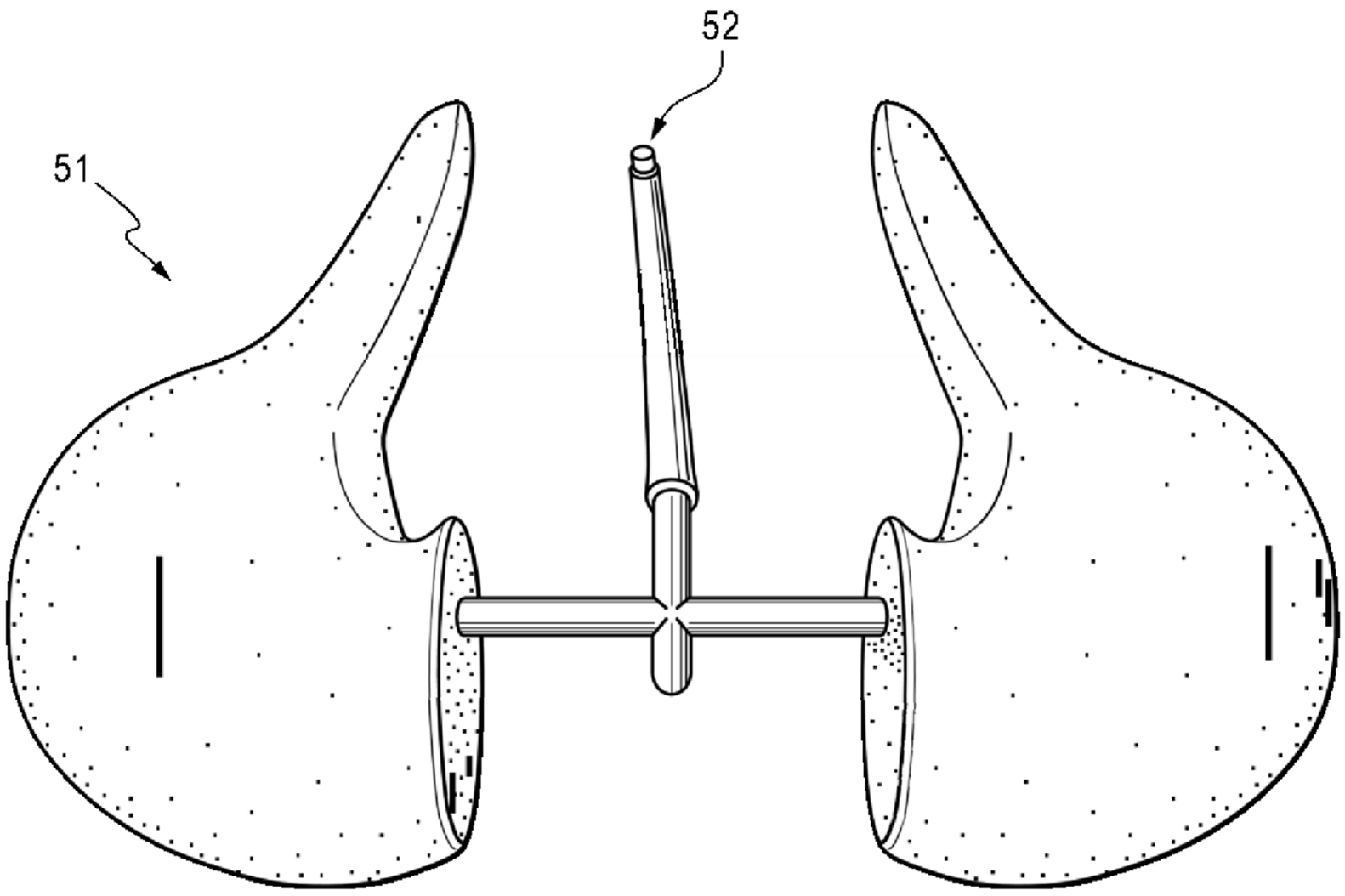


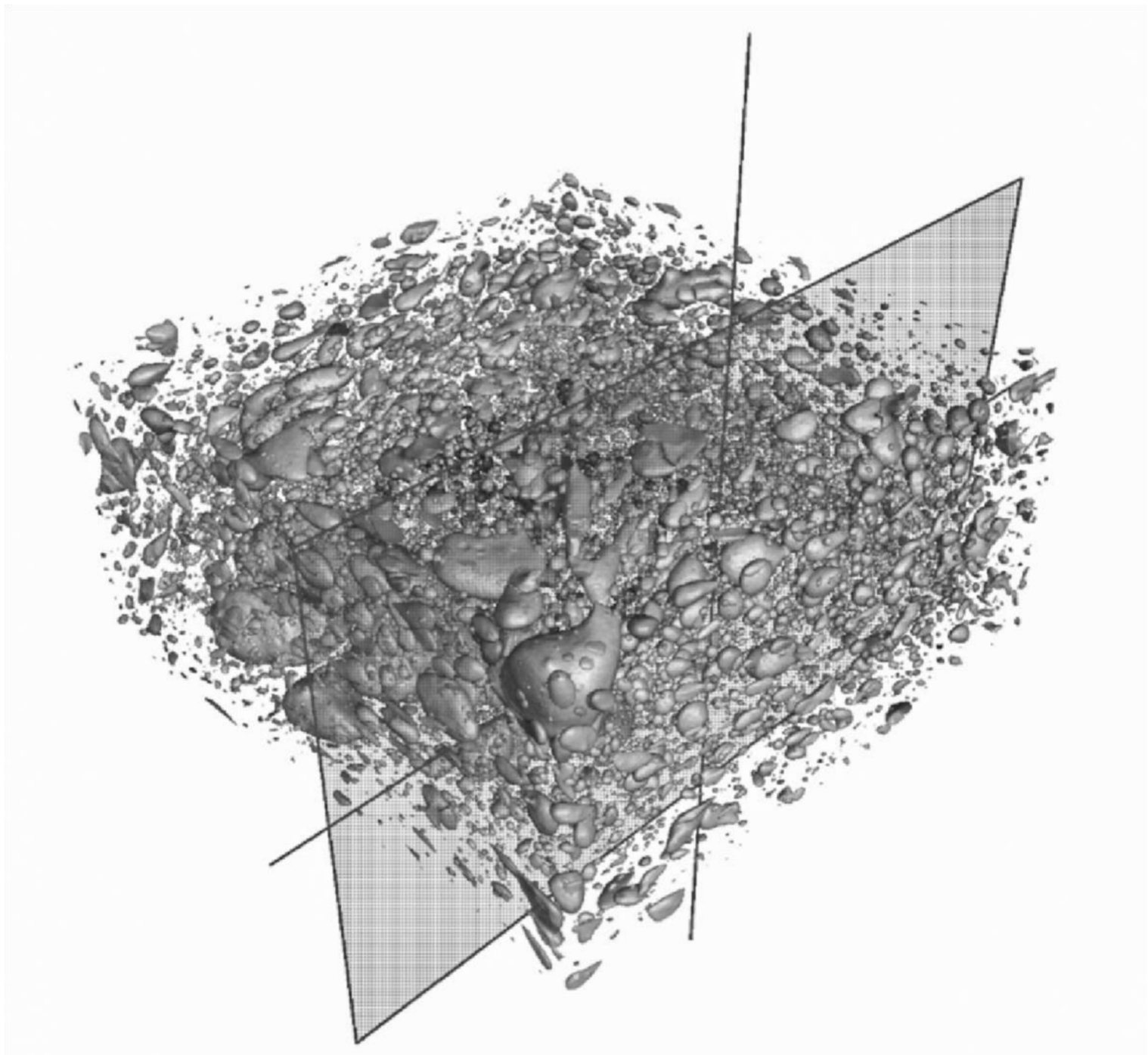
圖7】



【圖8】

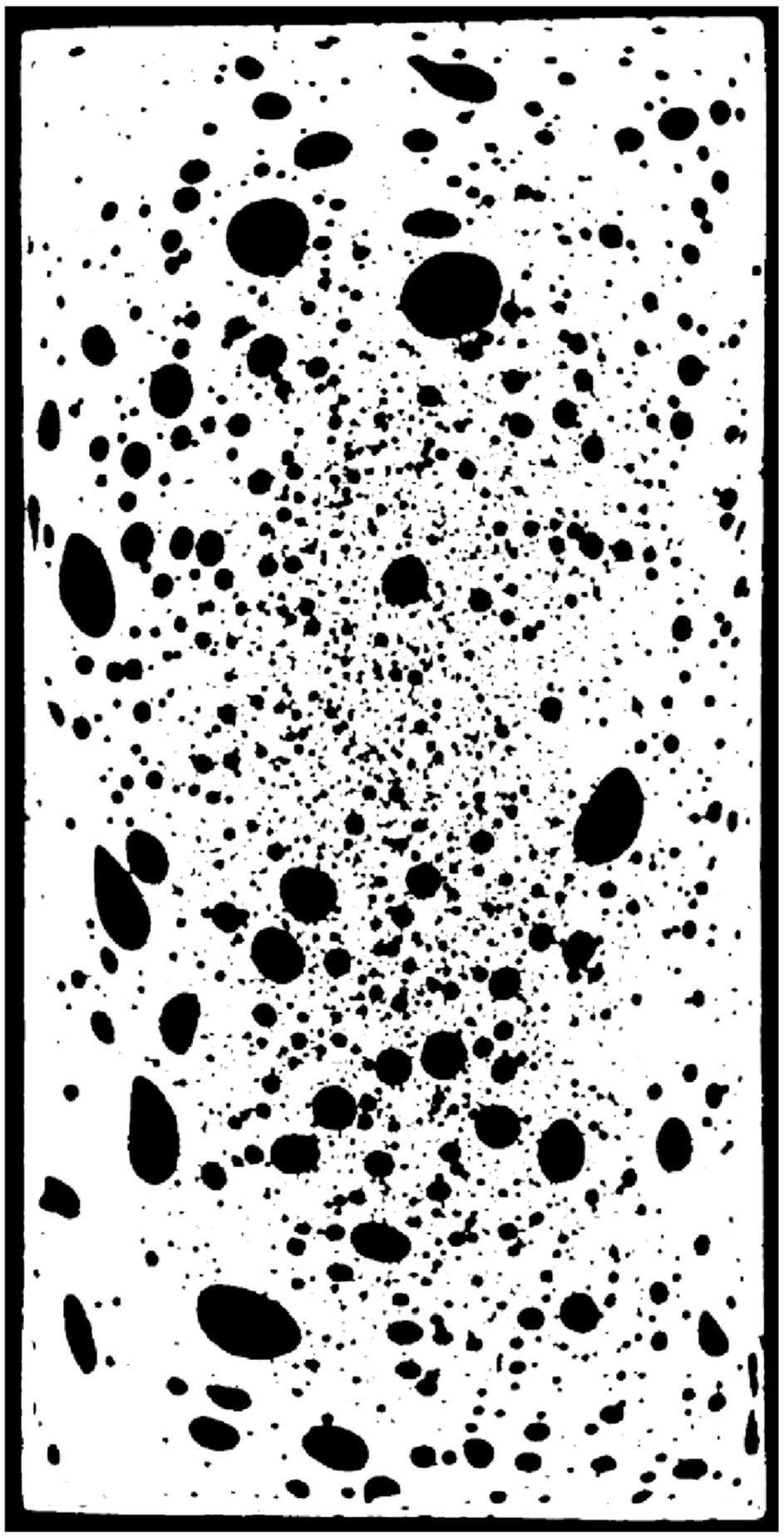


【圖9】

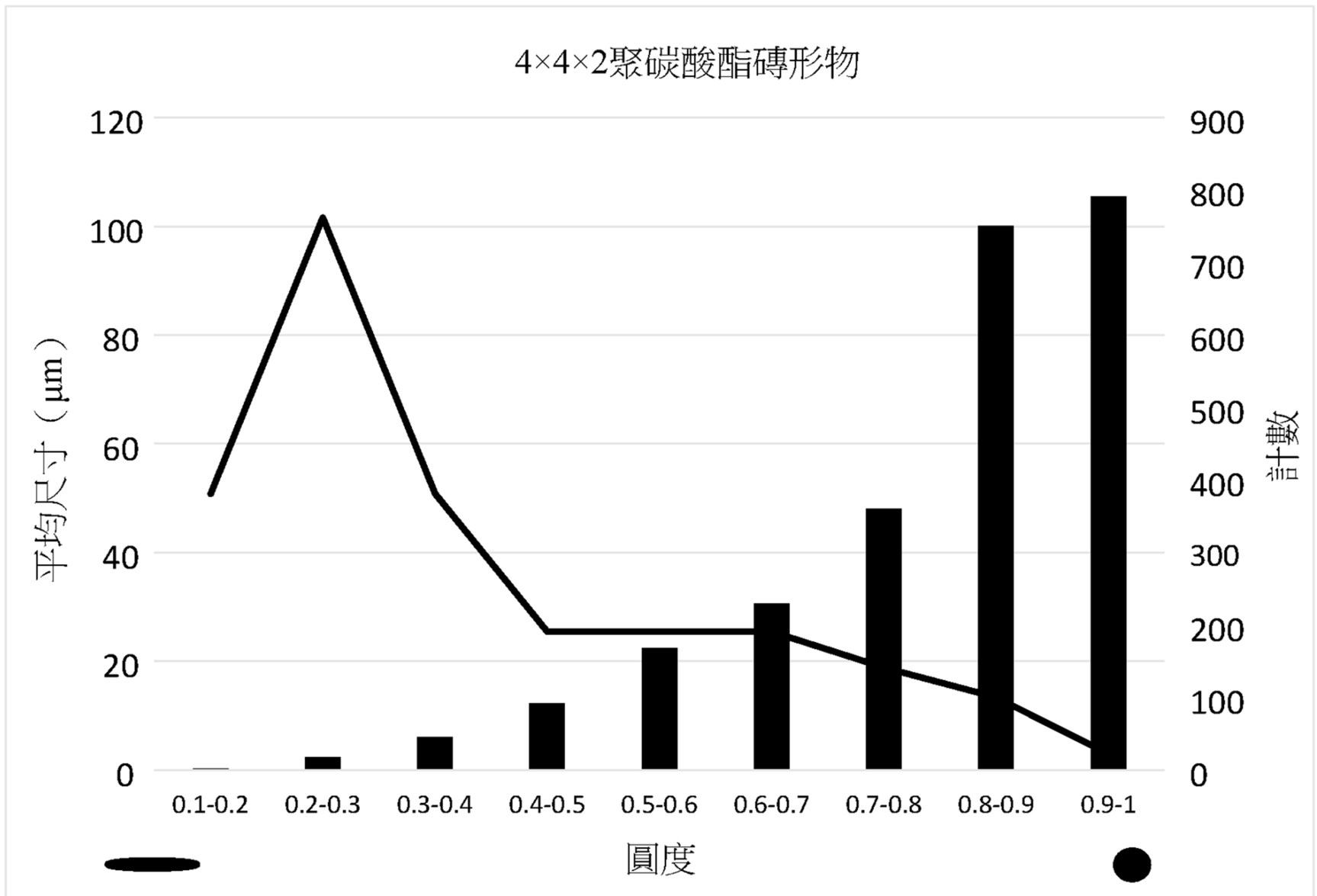


【圖10】

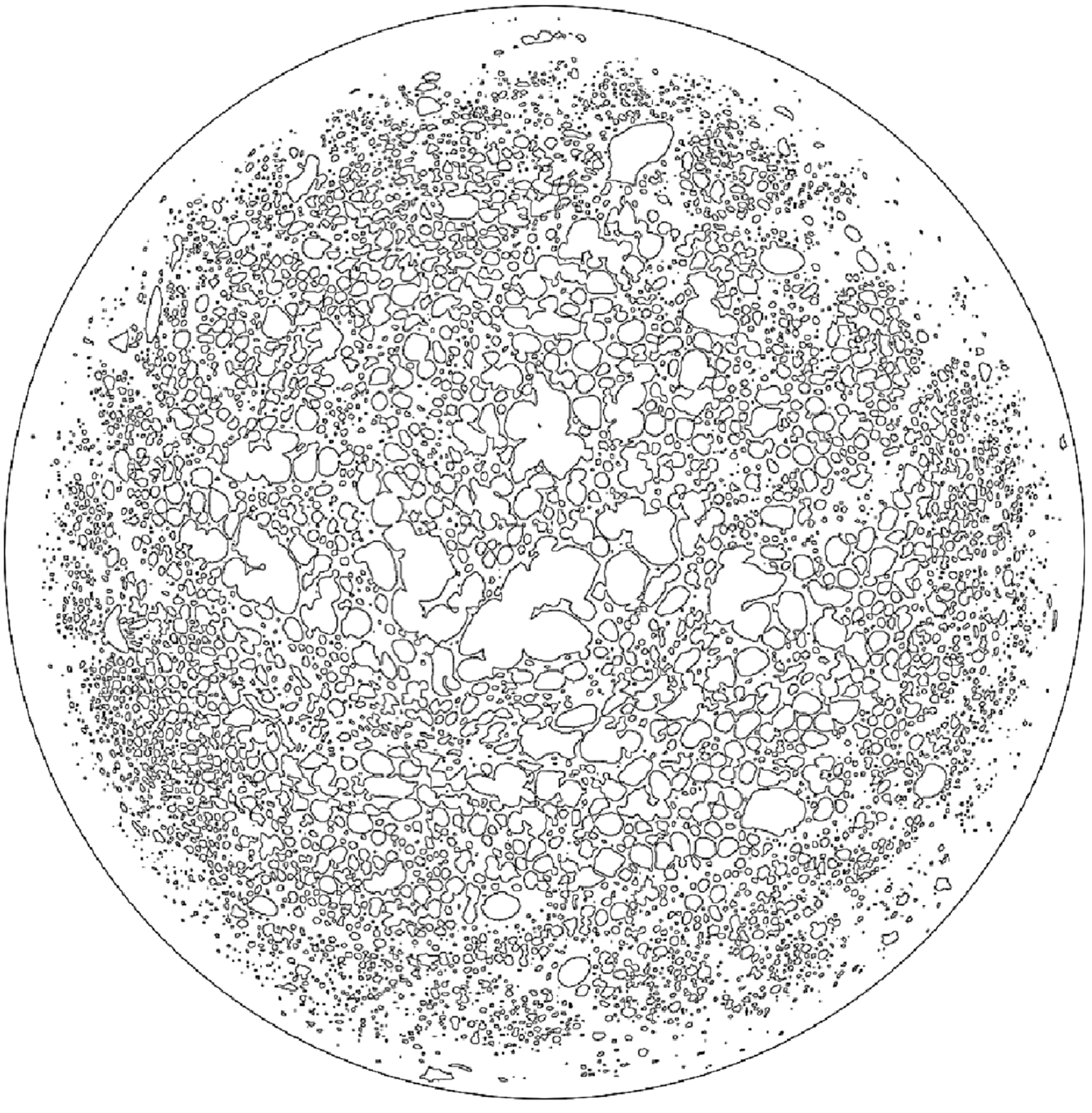
202108341



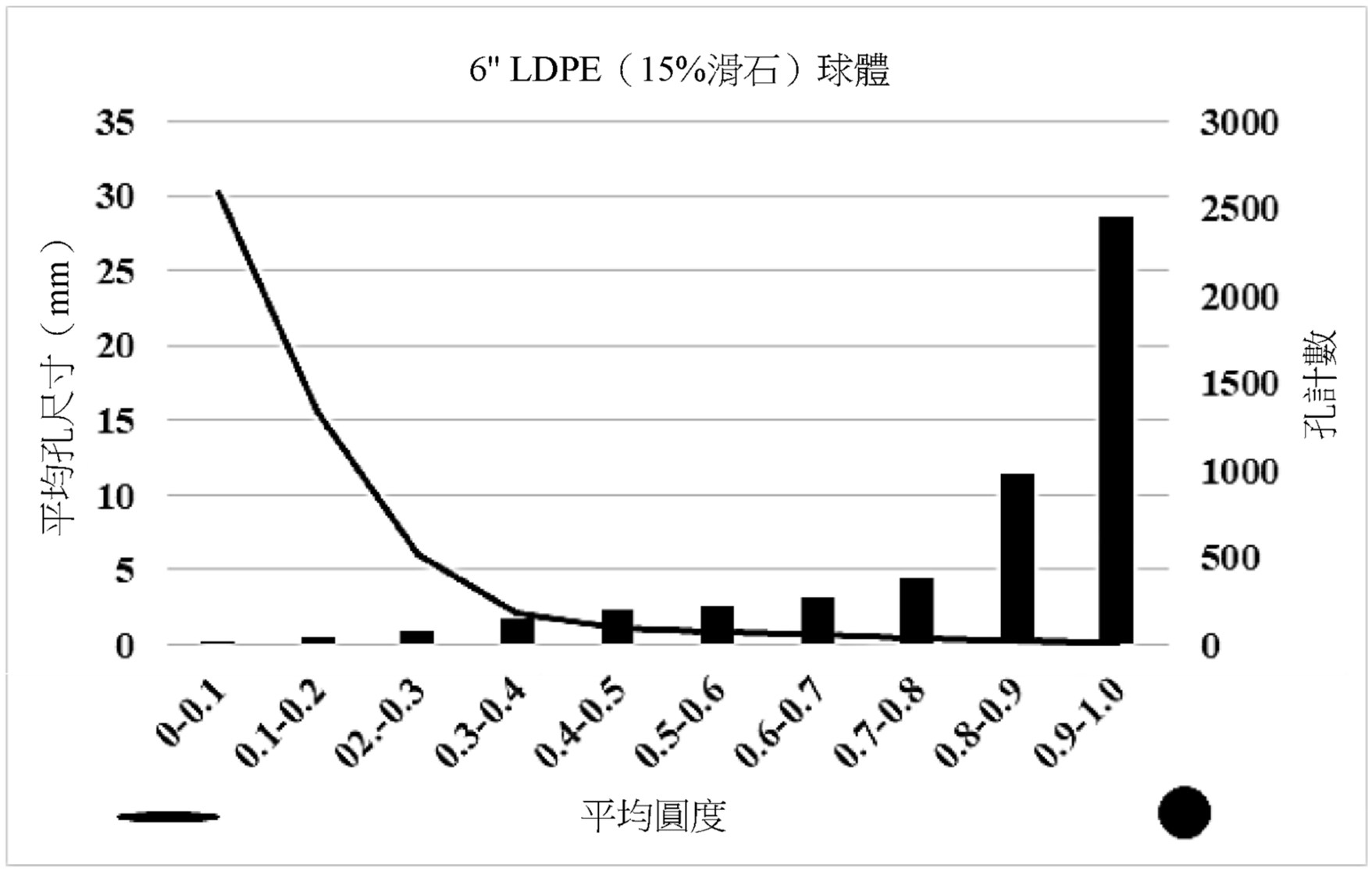
【圖11】


4×4×2聚碳酸酯磚形物
120
100
80
60
40
20
0
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0
平均尺寸（μm）
計數
0.1-0.2
0.2-0.3
0.3-0.4
0.4-0.5
0.5-0.6
0.6-0.7
0.7-0.8
0.8-0.9
0.9-1
圓度

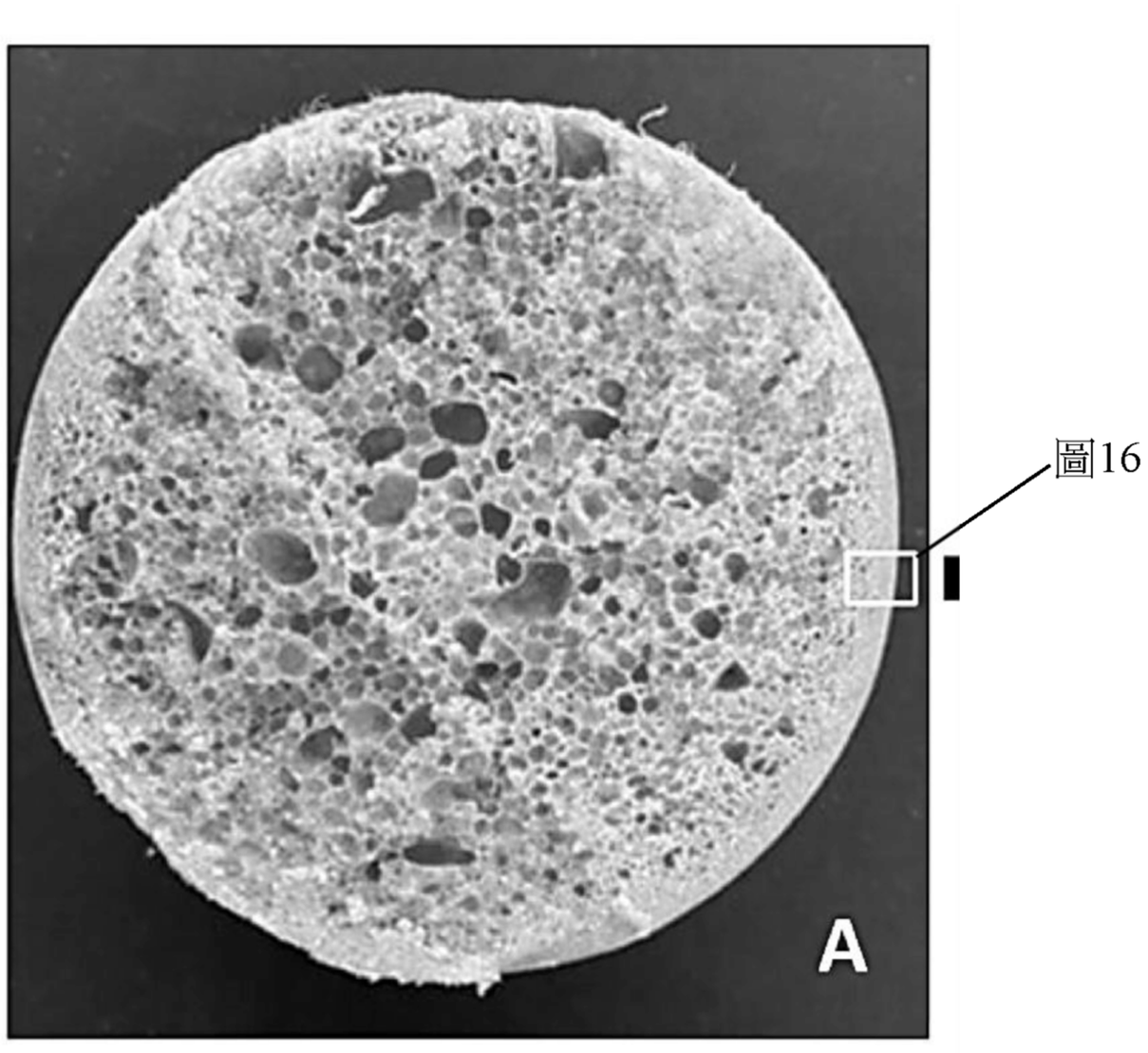
【圖12】



【圖13】


6" LDPE（15%滑石）球體
35
30
25
20
15
10
5
0
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
平均孔尺寸（mm）
孔計數
0-0.1
0.1-0.2
02.-0.3
0.3-0.4
0.4-0.5
0.5-0.6
0.6-0.7
0.7-0.8
0.8-0.9
0.9-1.0
平均圓度

【圖14】



【圖15】

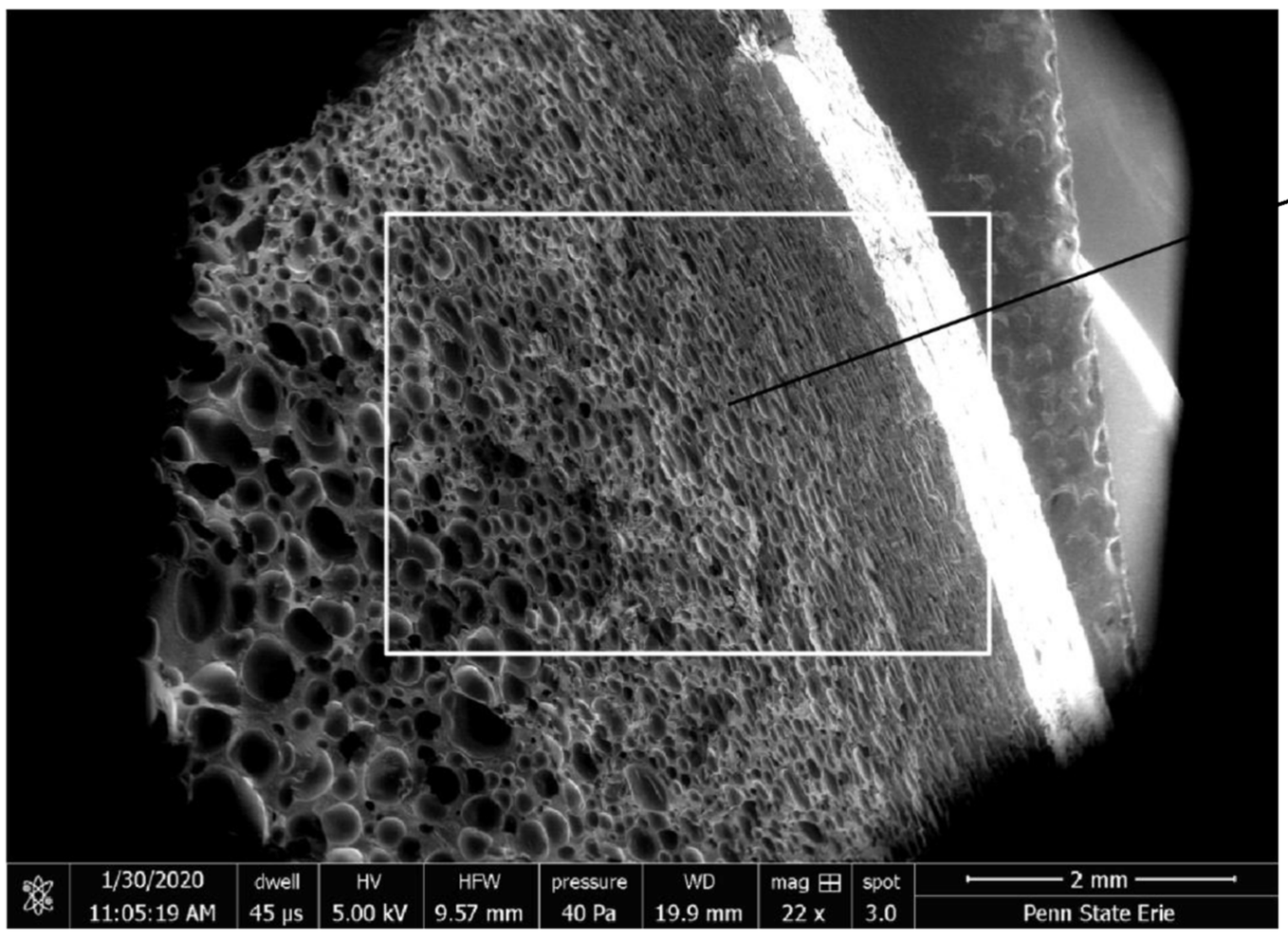

1/30/2020
11:05:19 AM
dwell
45 µs
HV
5.00 kV
HFW
9.57 mm
pressure
40 Pa
WD
19.9 mm
mag
22 x
spot
3.0
2 mm
Penn State Erie

圖17

【圖16】

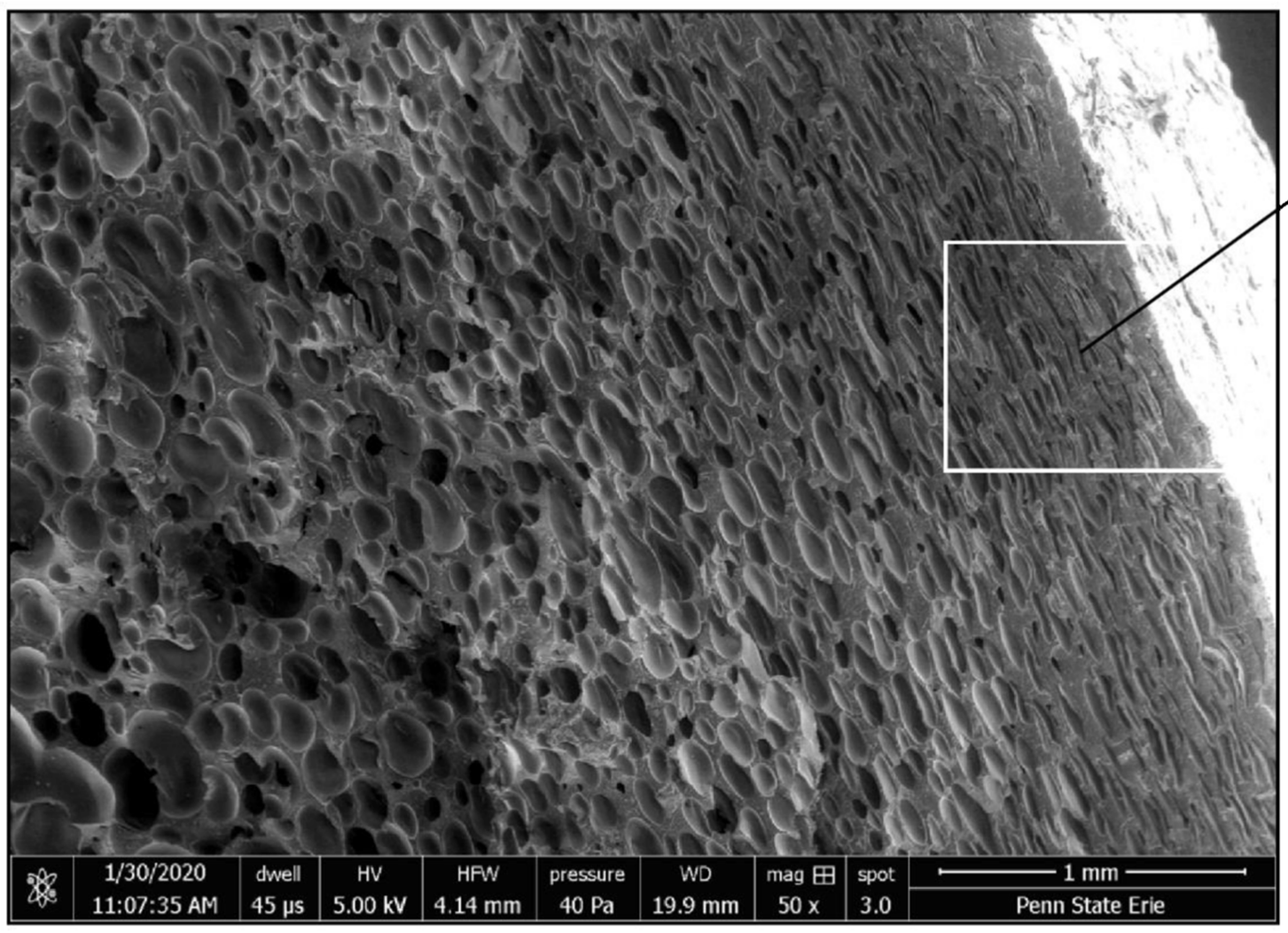
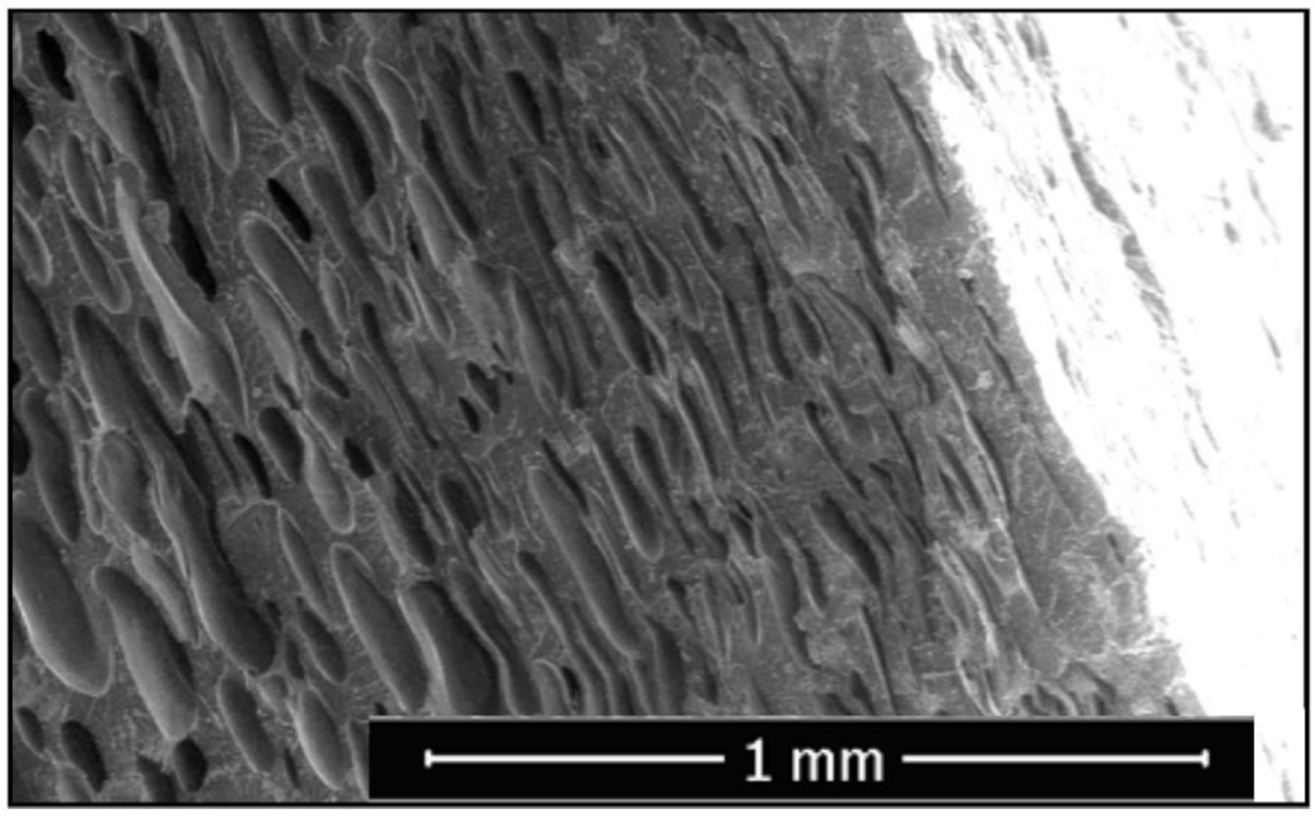

1/30/2020
11:07:35 AM
dwell
45 µs
HV
5.00 kV
HFW
4.14 mm
pressure
40 Pa
WD
19.9 mm
mag
50 x
spot
3.0
1 mm
Penn State Erie

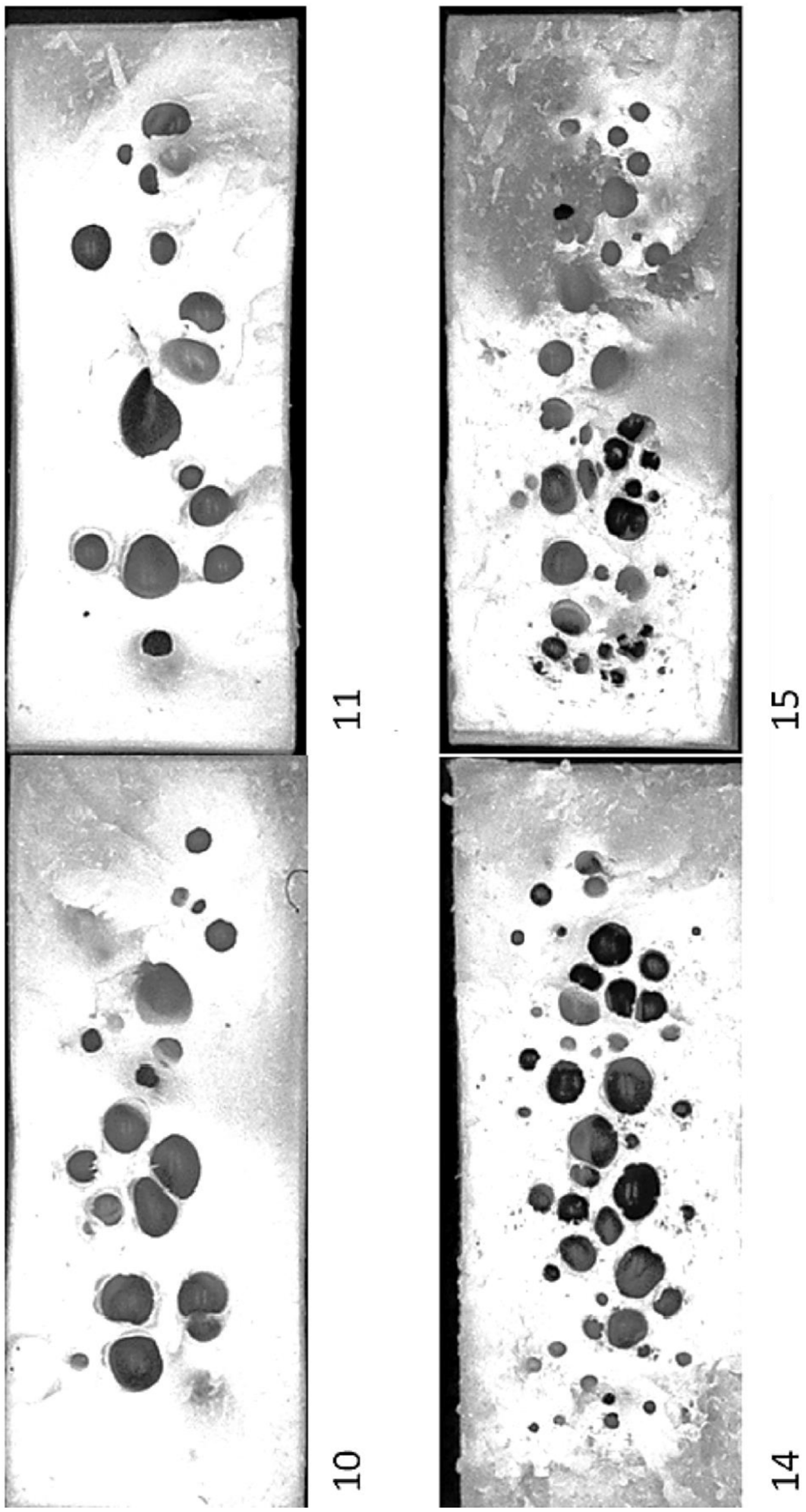
圖18

【圖17】

202108341

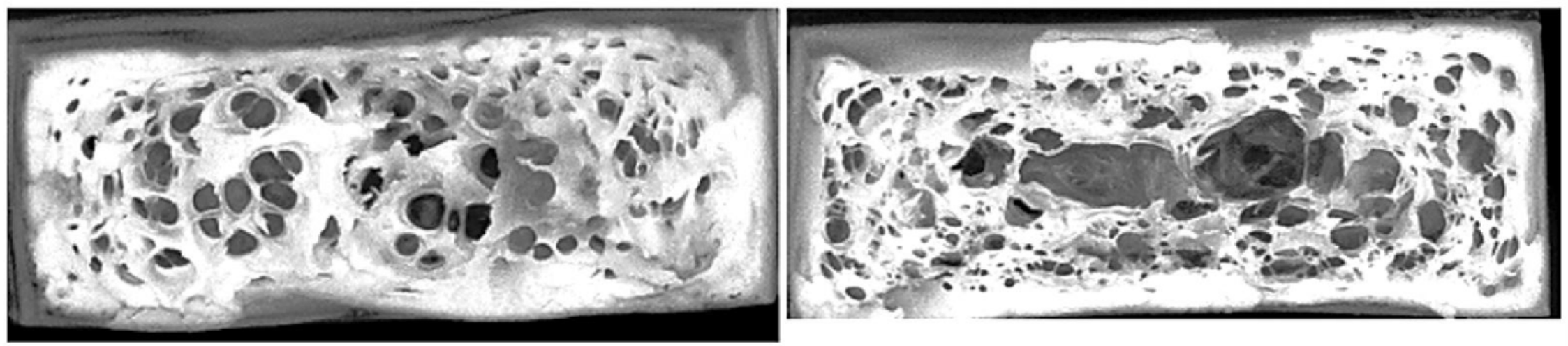


【圖18】

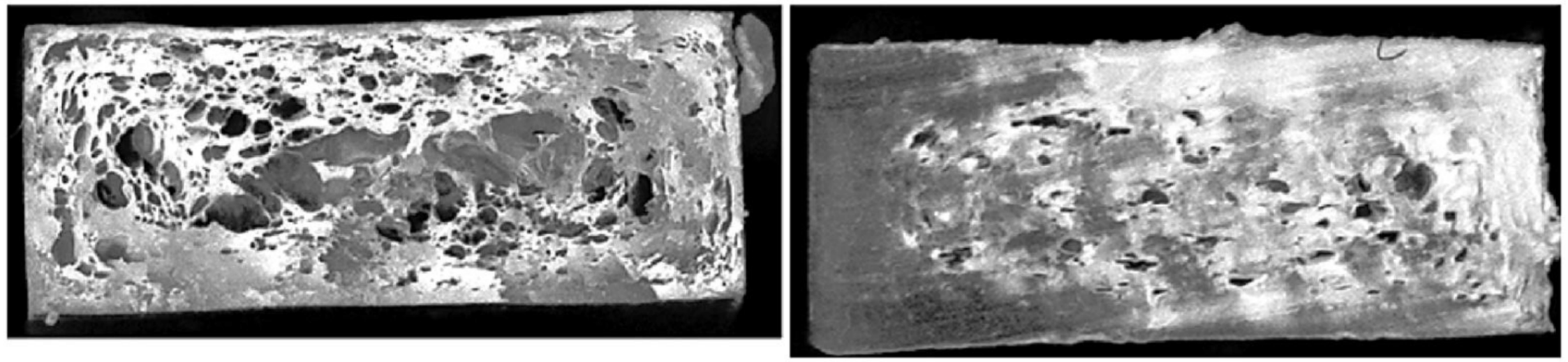


【圖19】

熔融泡沫注射模製

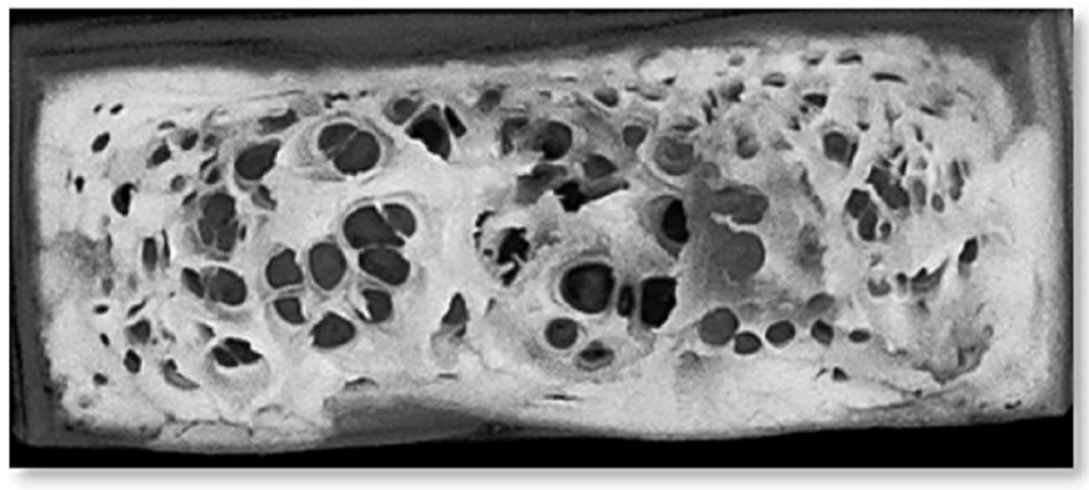


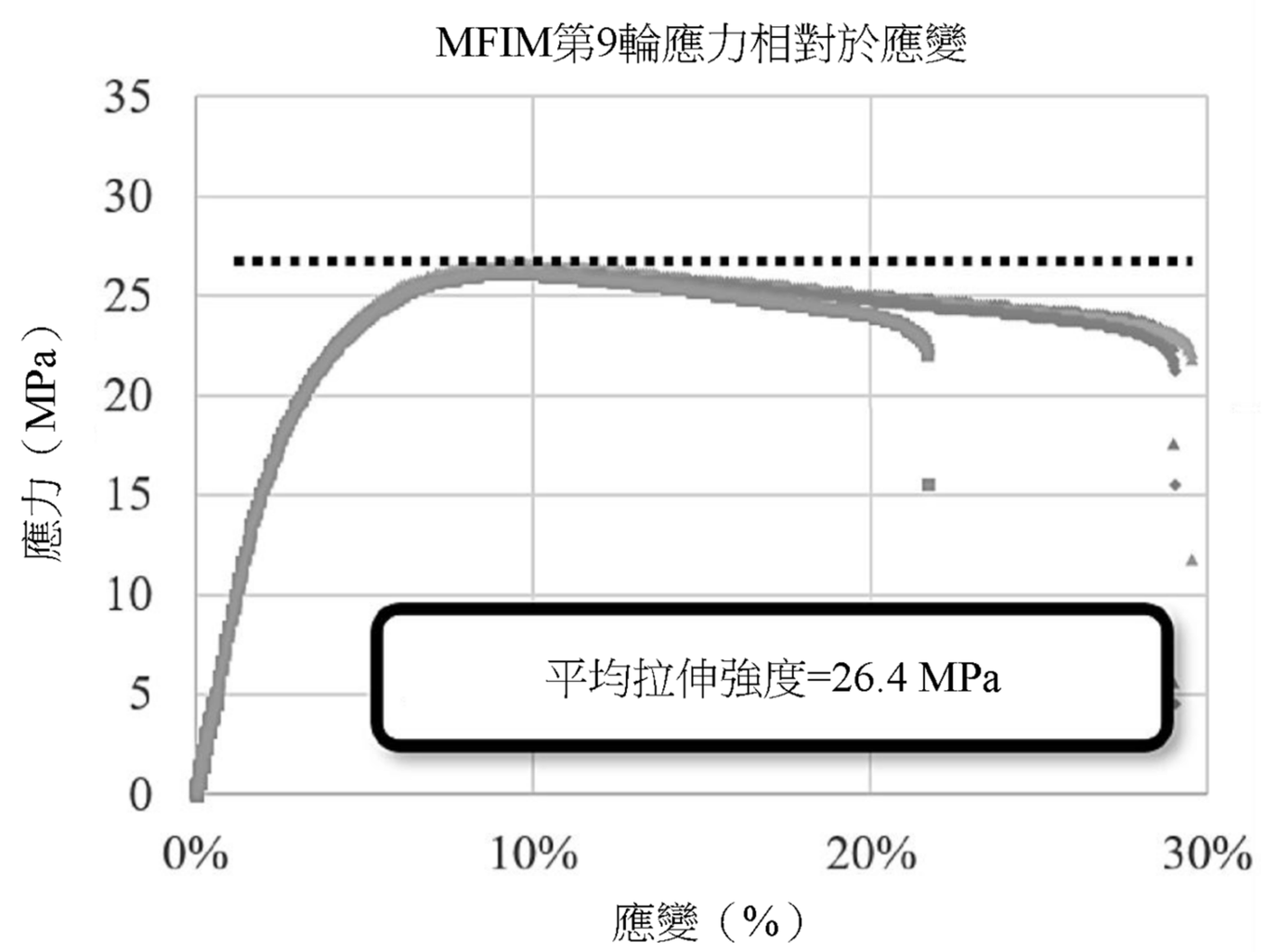
9 10



15 16

【圖20】


MFIM
第9輪

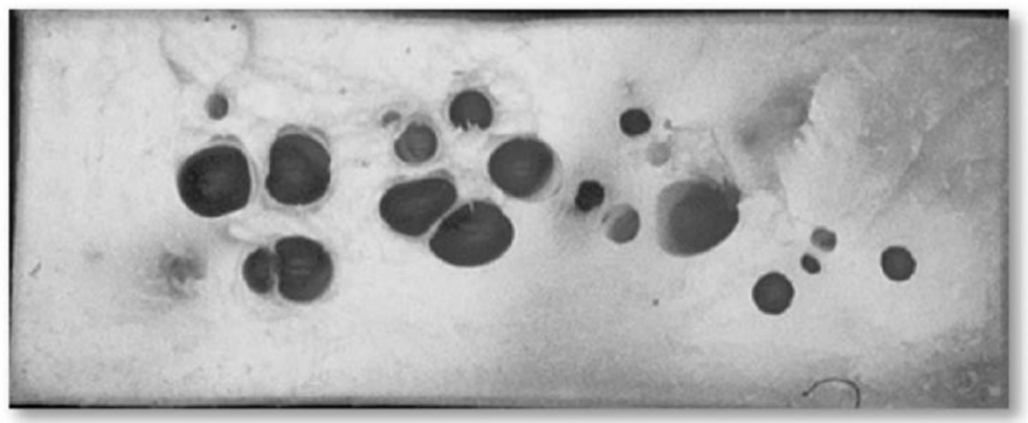

MFIM第9輪應力相對於應變
應力（MPa）
35
30
25
20
15
10
5
0
0%
10%
20%
30%
應變（%）
平均拉伸強度=26.4 MPa

【圖21】

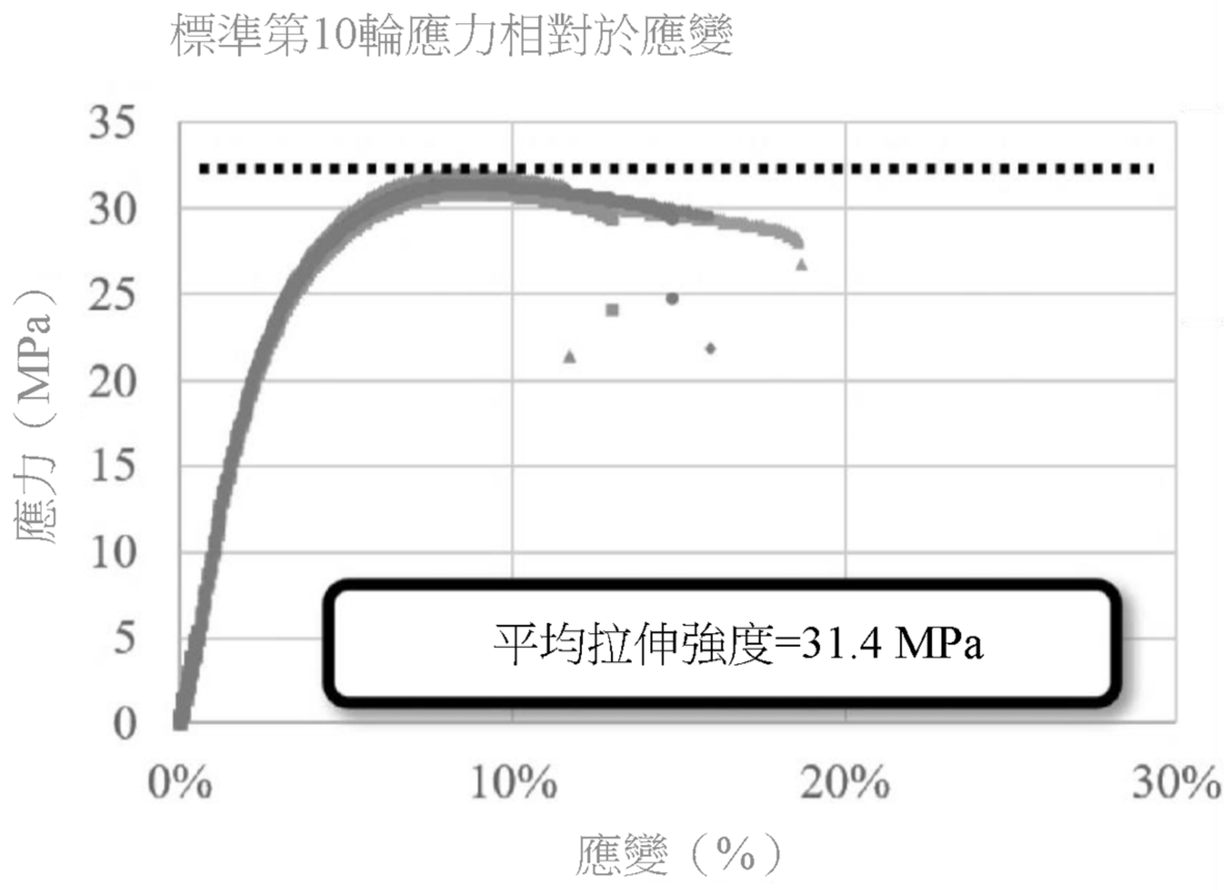
標準

第10輪

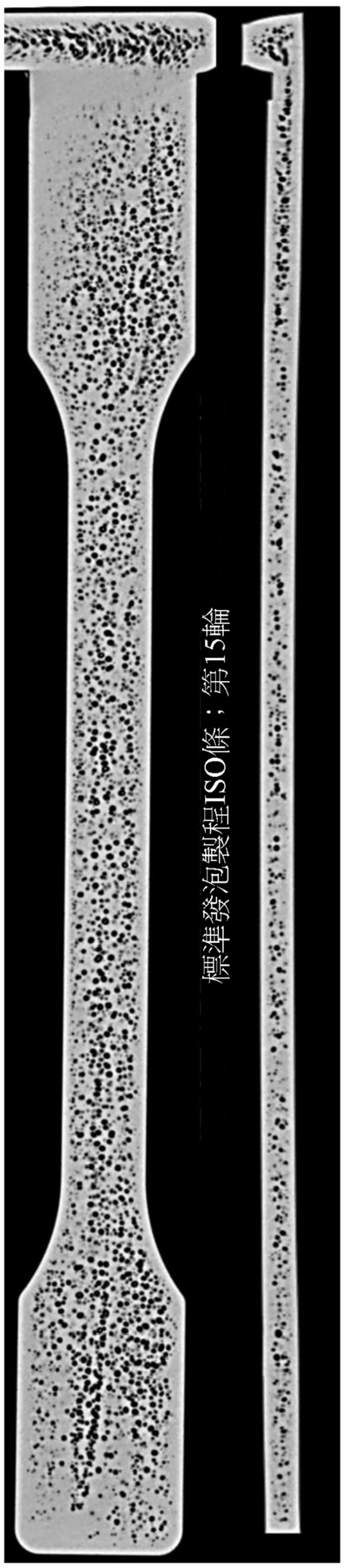
平均值=8.2 g



ba = 1%, ta = 10%,
Hp = 2,900 psi, v_W = 3.33 in^3/秒

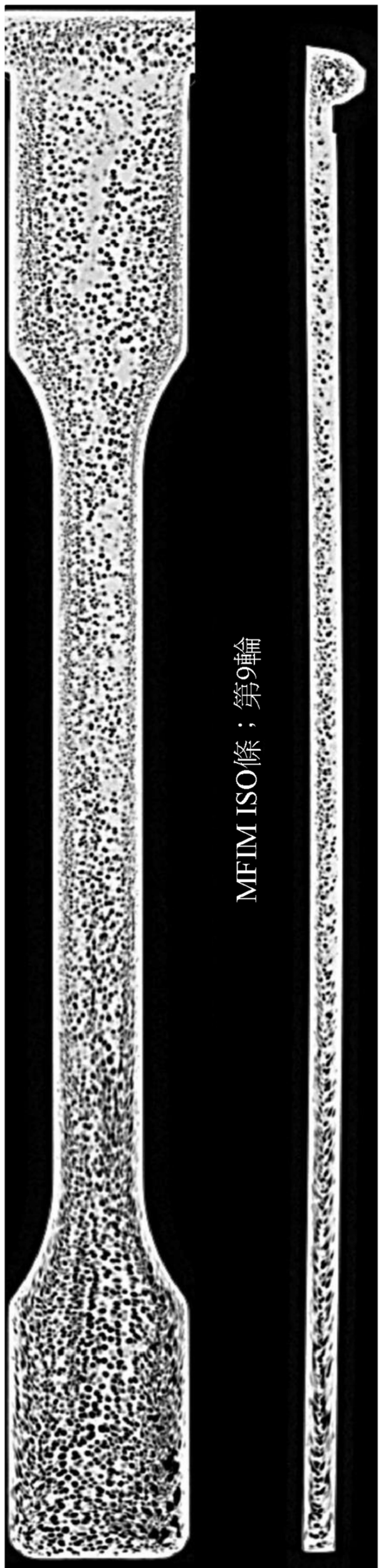


【圖22】

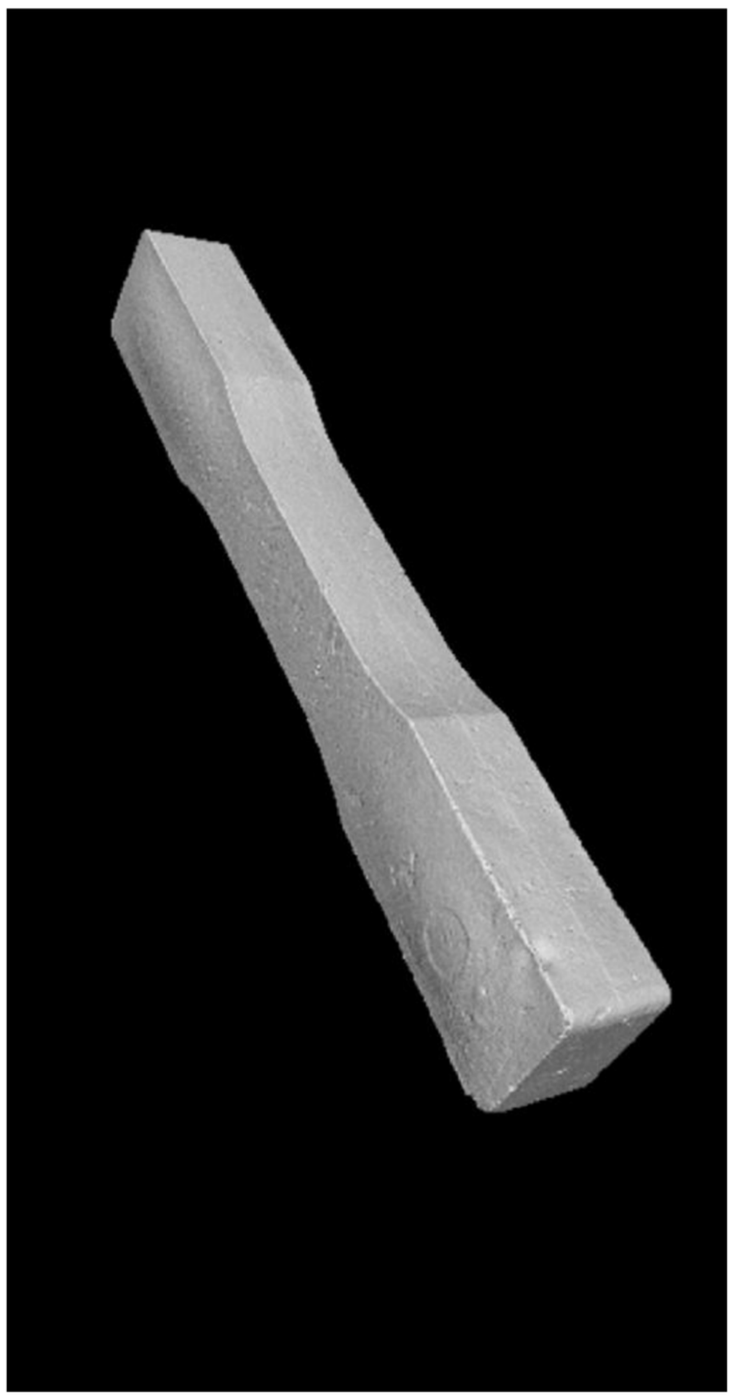


【圖23】

202108341

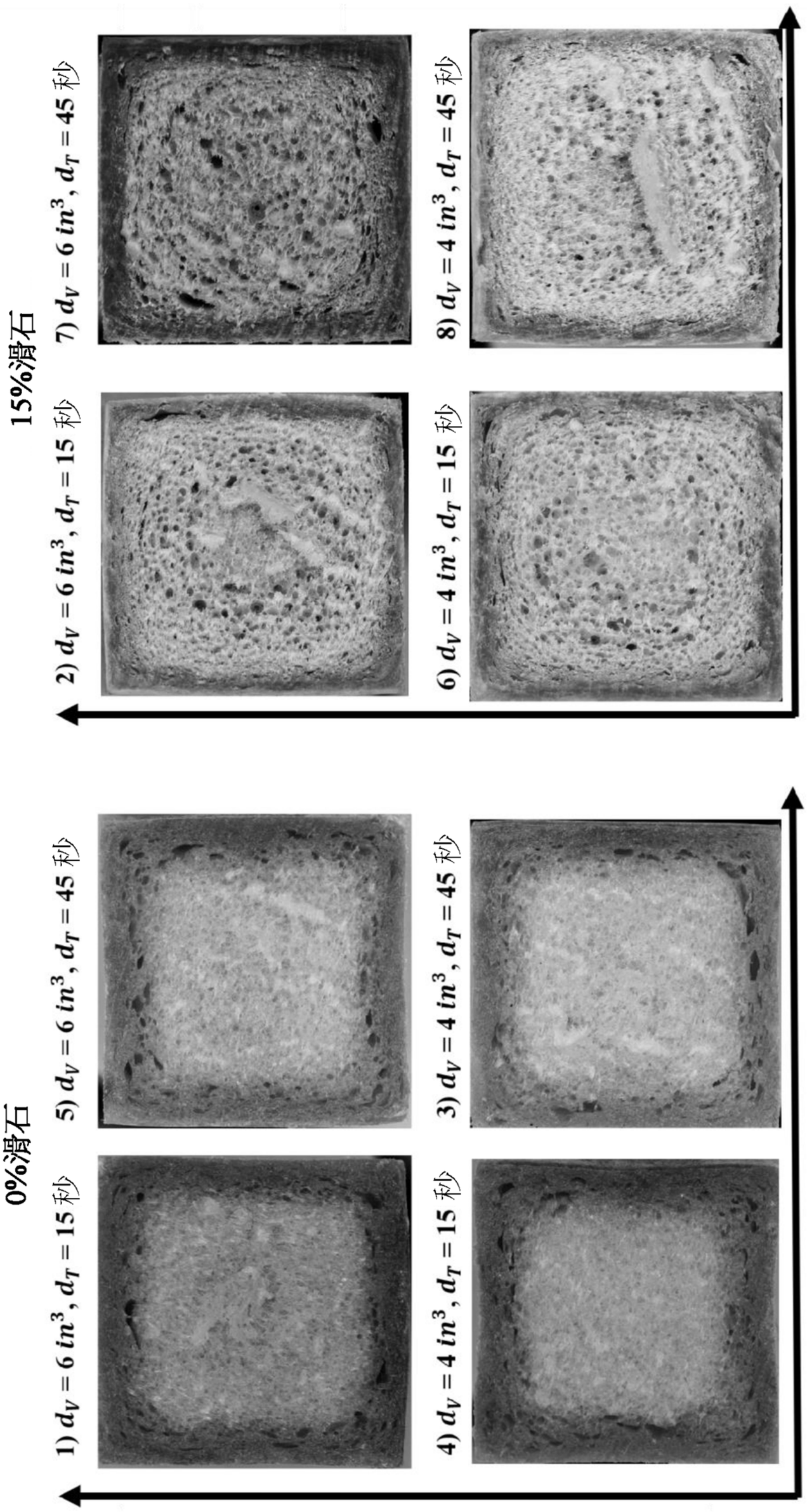


【圖24】



【圖25】

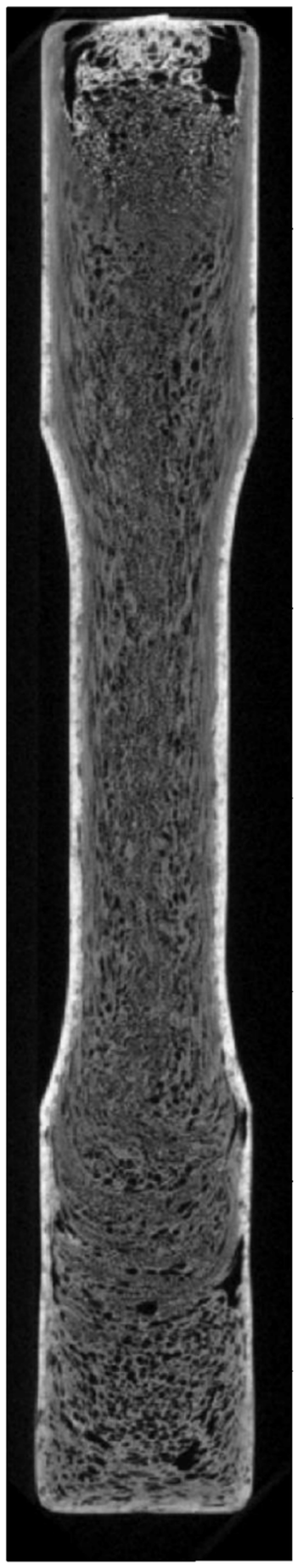
202108341



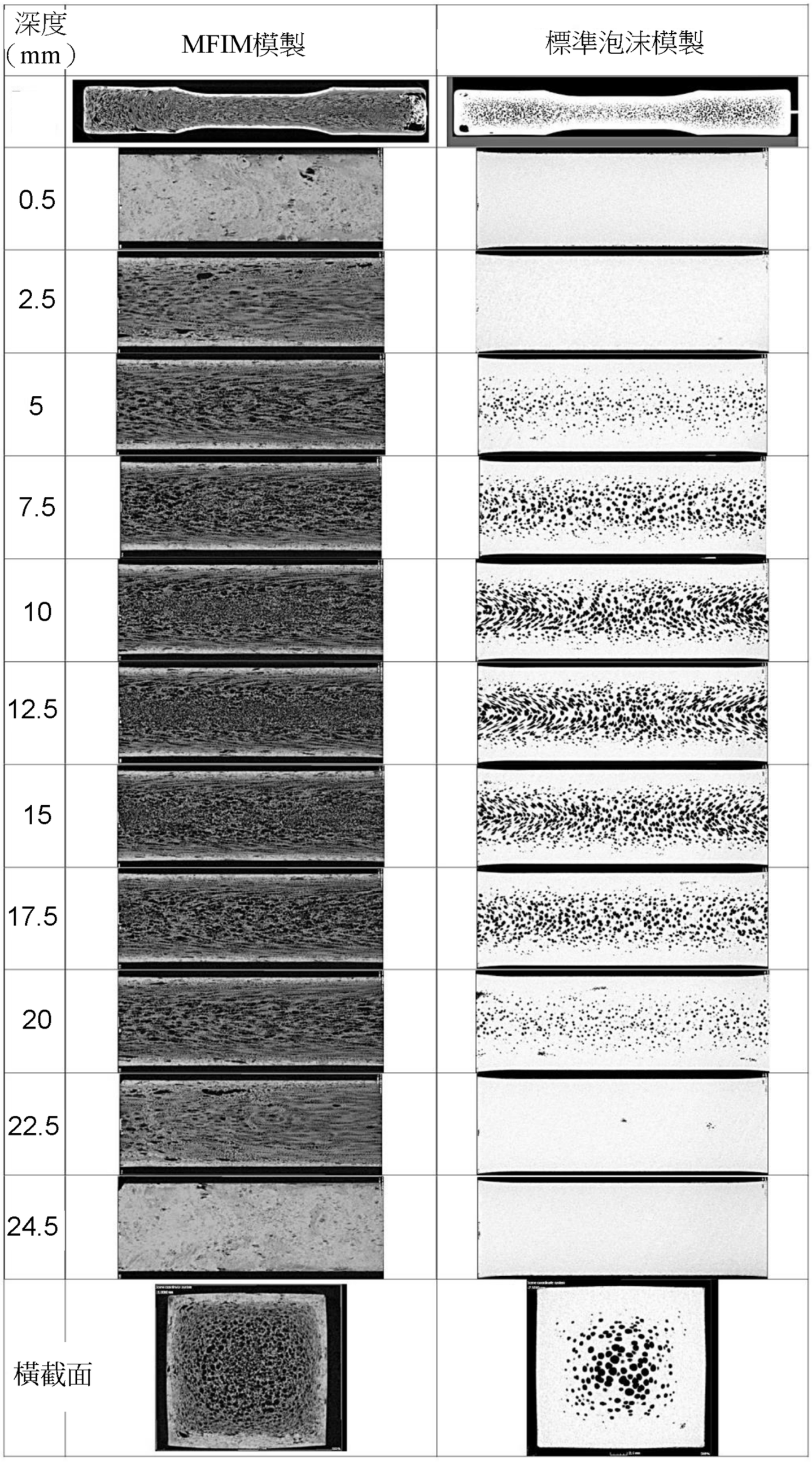
【圖26】

【圖27】

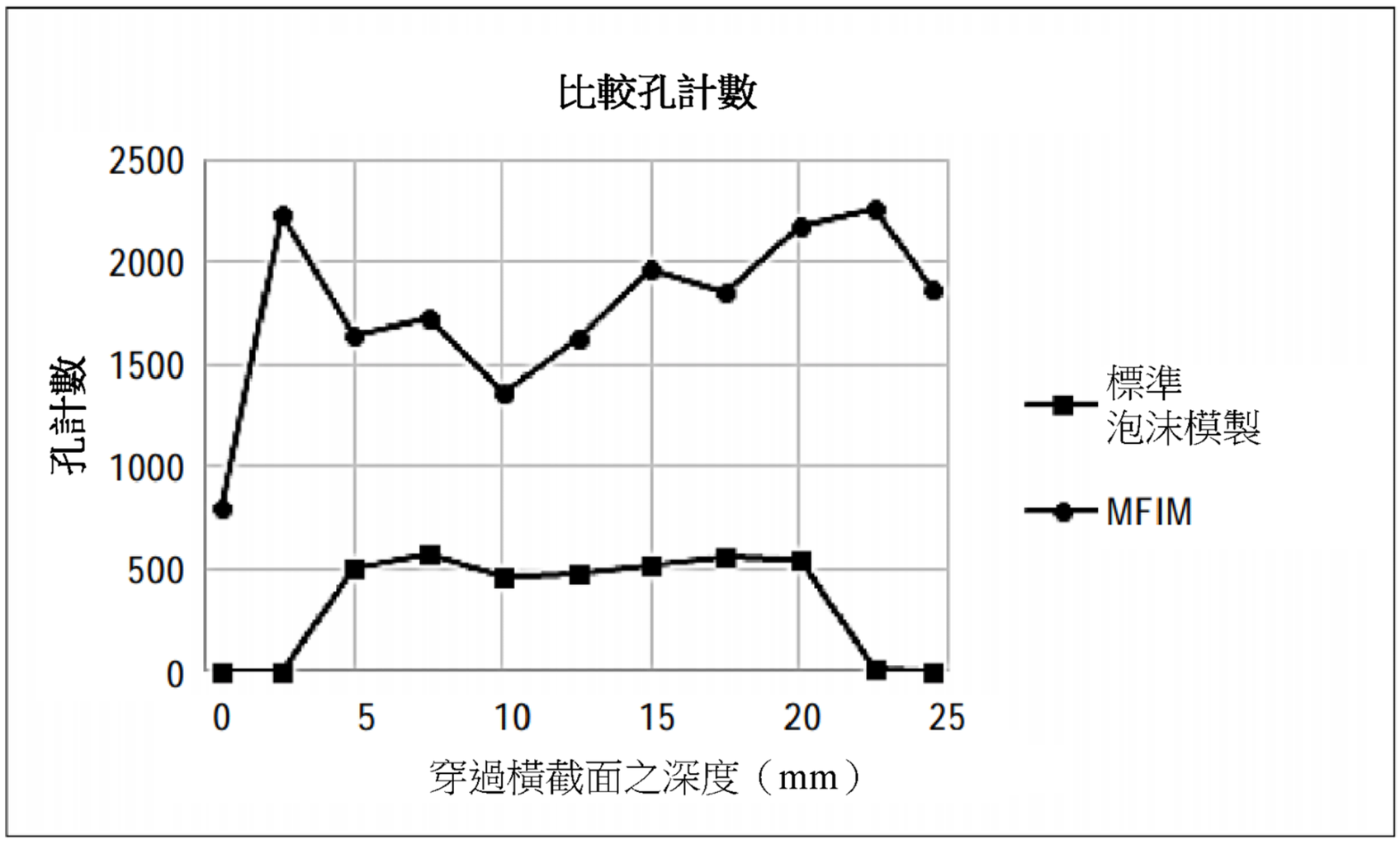
202108341



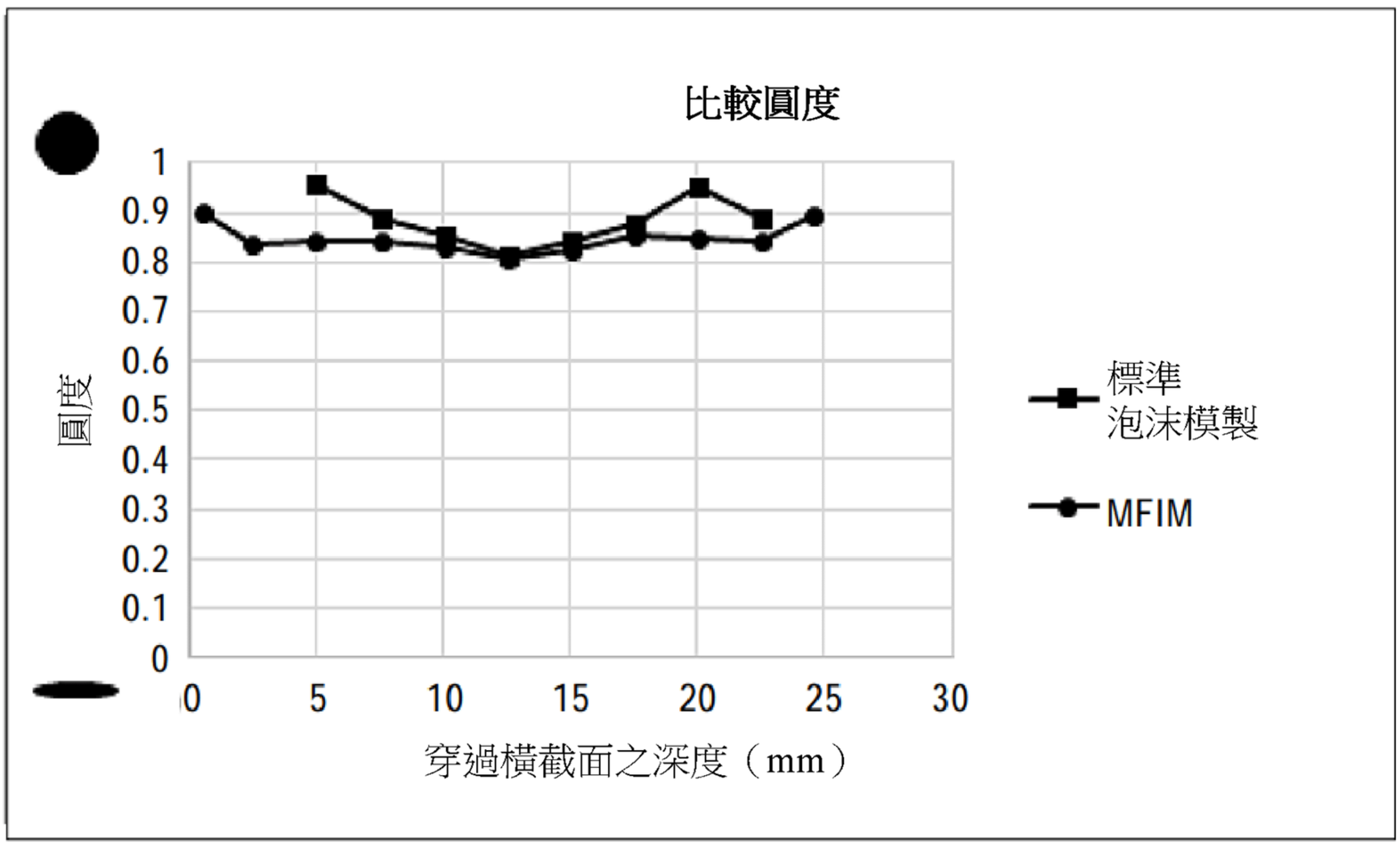
【圖27】



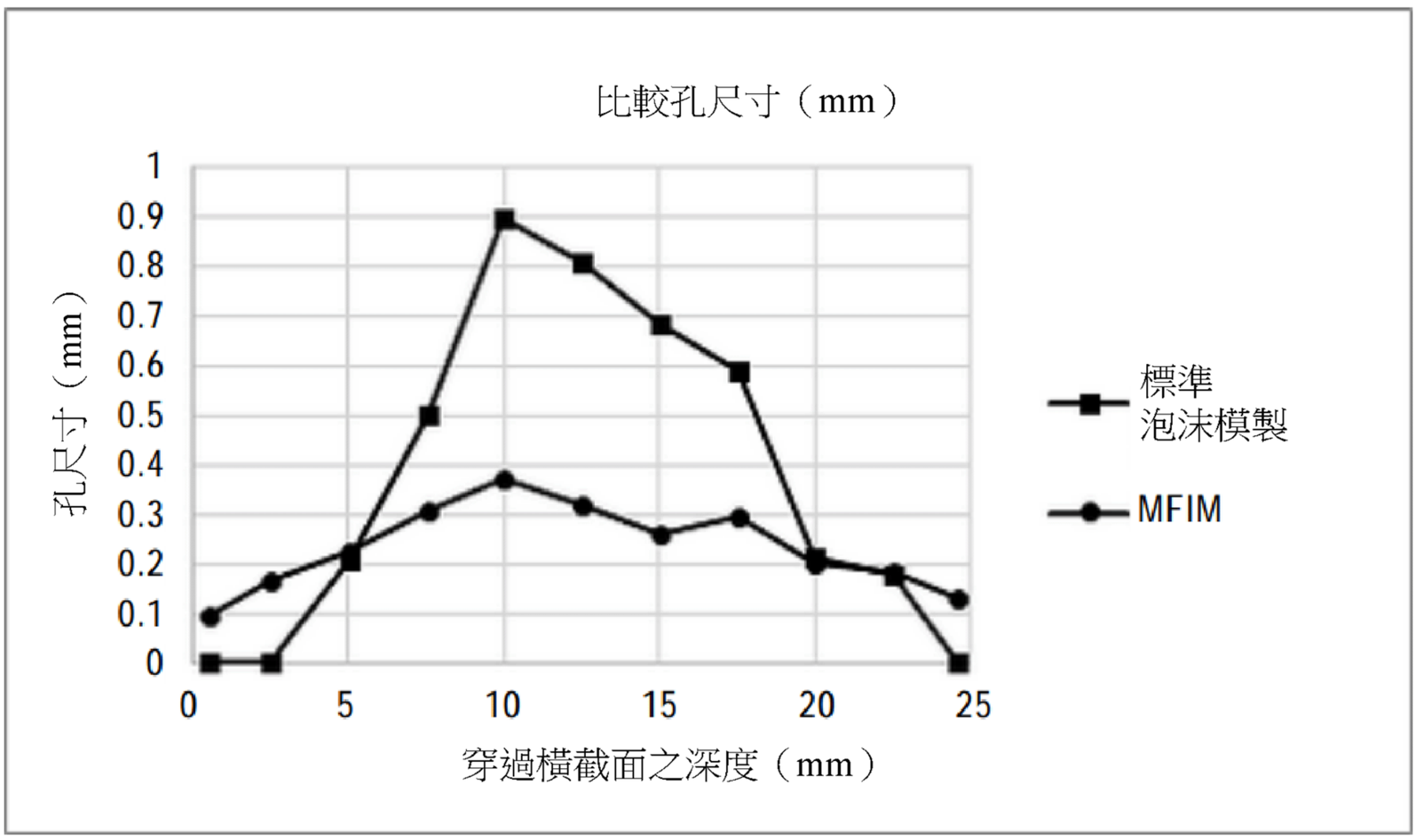
【圖28】


比較孔計數
2500
2000
1500
1000
500
0
孔計數
0
5
10
15
20
25
穿過橫截面之深度（mm）
標準
泡沫模製
MFIM

【圖29】


比較圓度
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
圓度
0
5
10
15
20
25
30
穿過橫截面之深度（mm）
標準
泡沫模製
MFIM

【圖30】

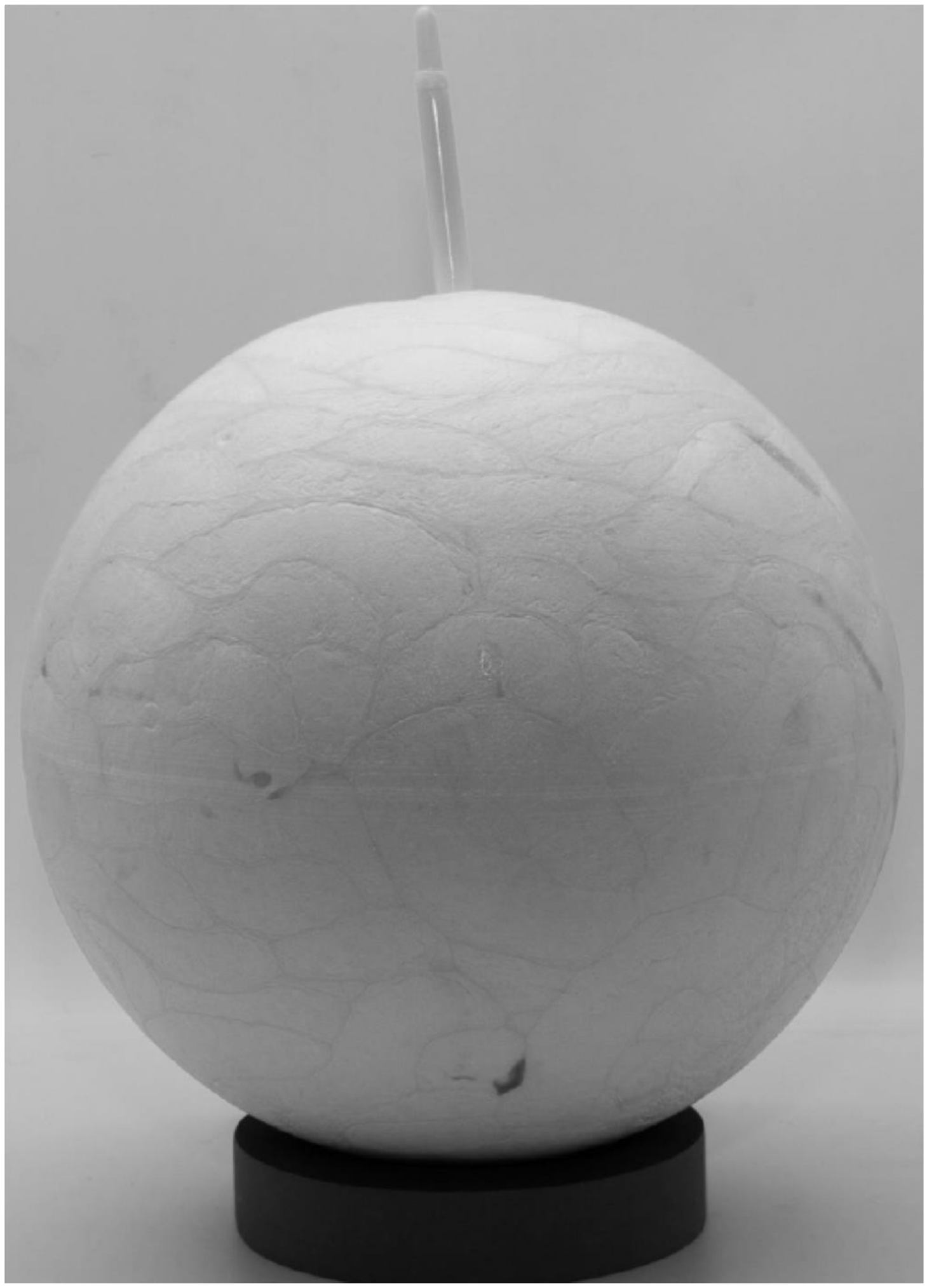

比較孔尺寸（mm）
孔尺寸（mm）
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
0
5
10
15
20
25
穿過橫截面之深度（mm）
標準
泡沫模製
MFIM

【圖31】

202108341



【圖32】



【圖33】

202108341

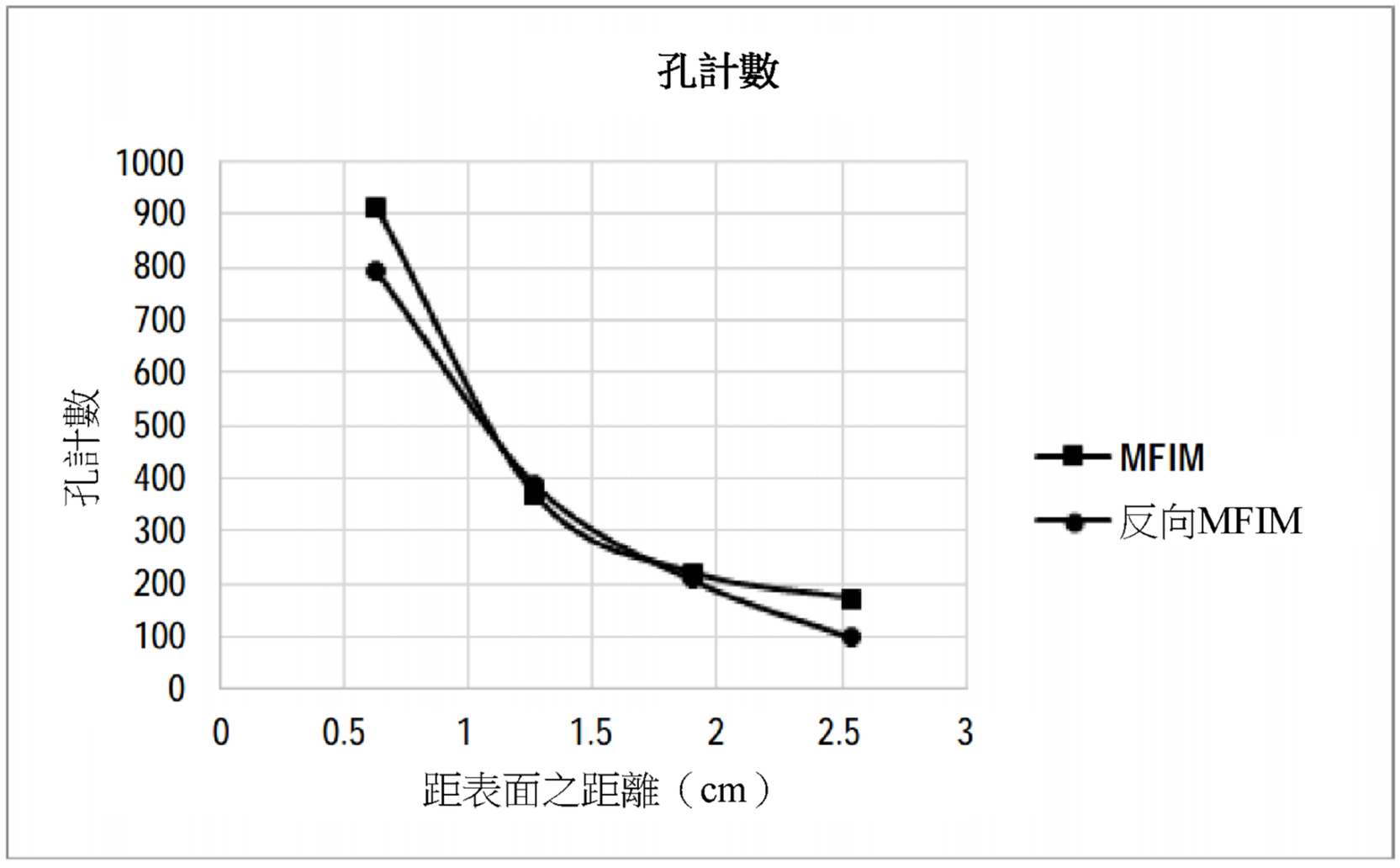


【圖34】

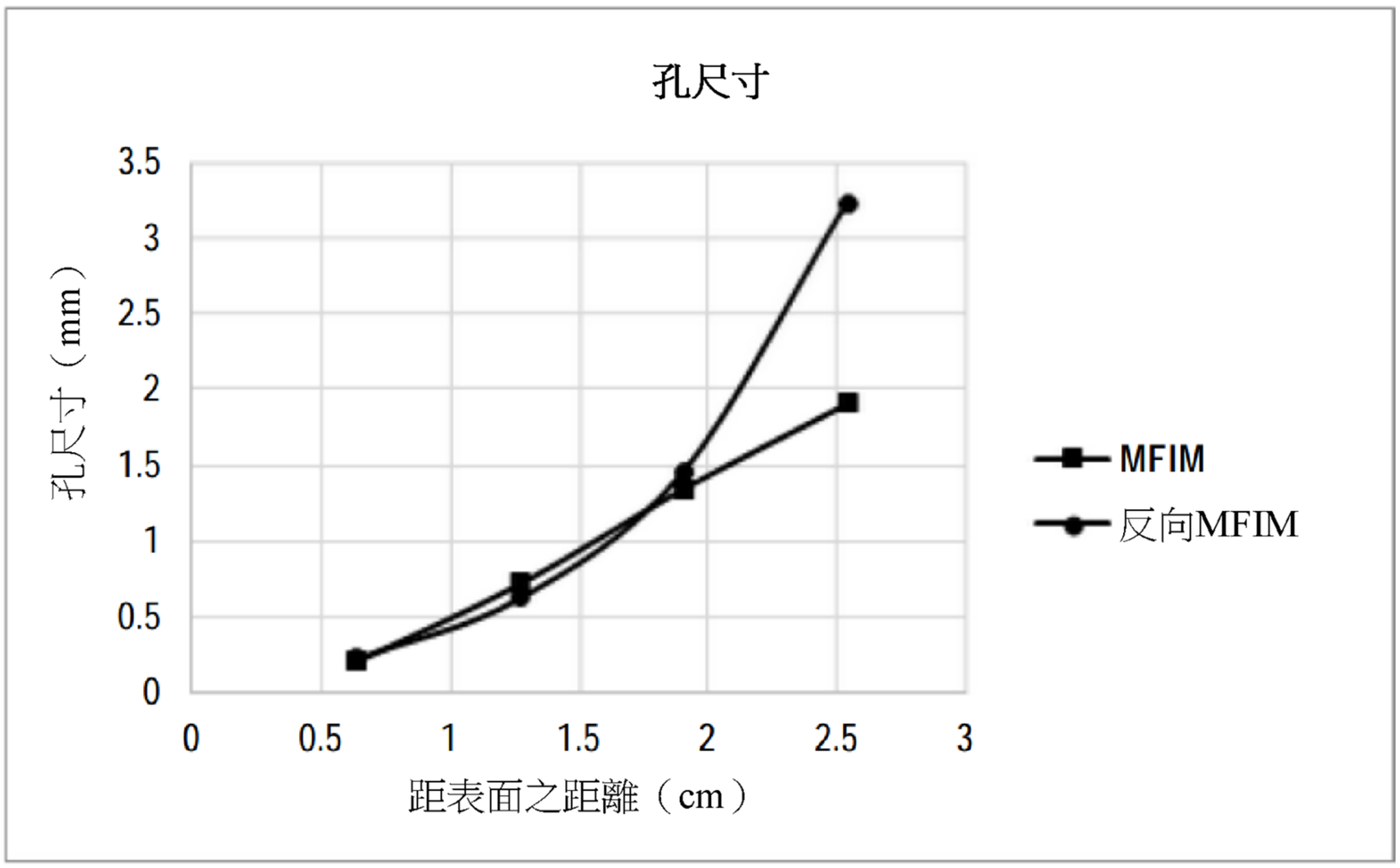
202108341



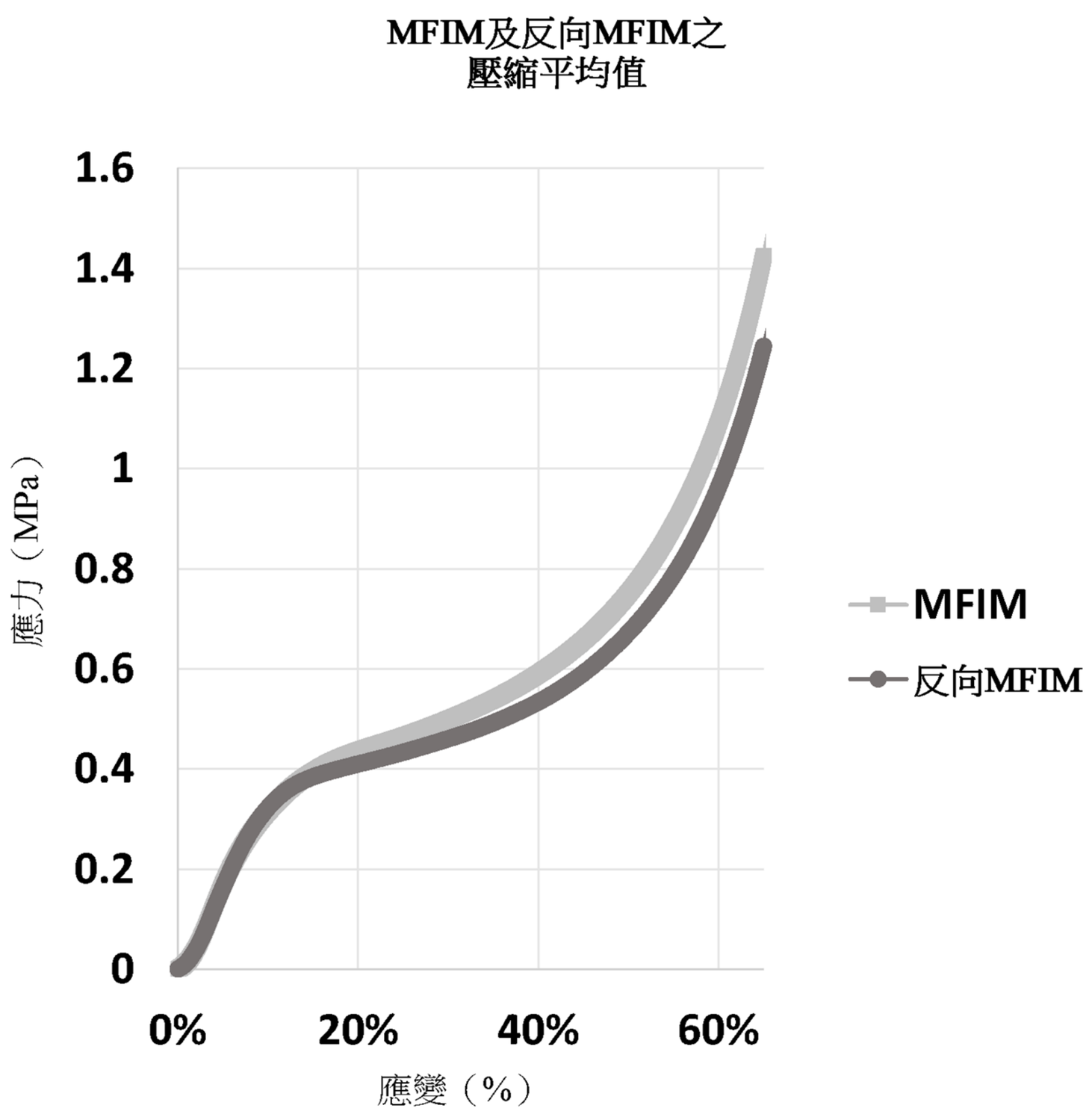
【圖35】


孔計數
1000
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0
孔計數
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
距表面之距離（cm）
MFIM
反向MFIM

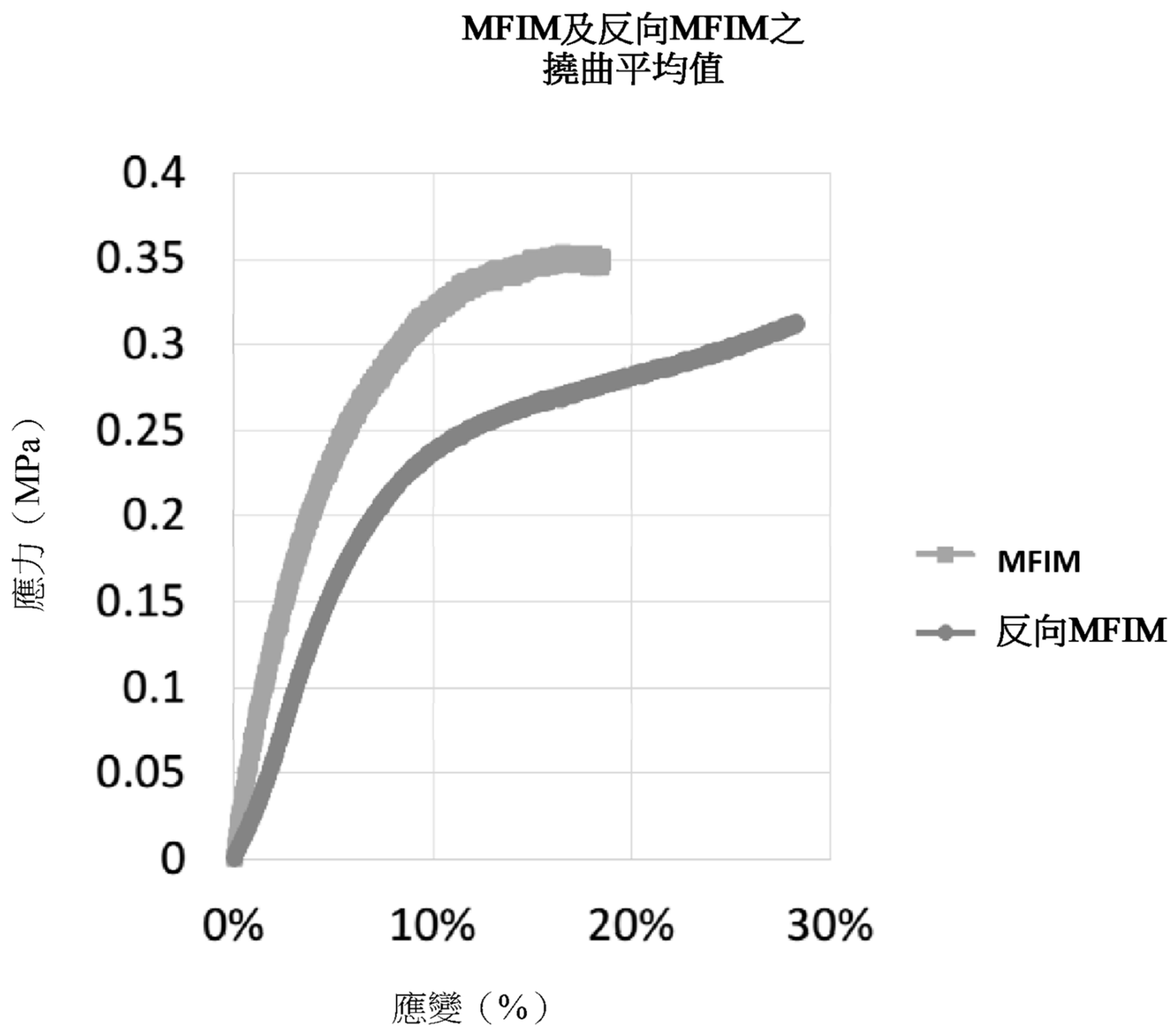
【圖36】


孔尺寸
3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
孔尺寸（mm）
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
距表面之距離（cm）
MFIM
反向MFIM

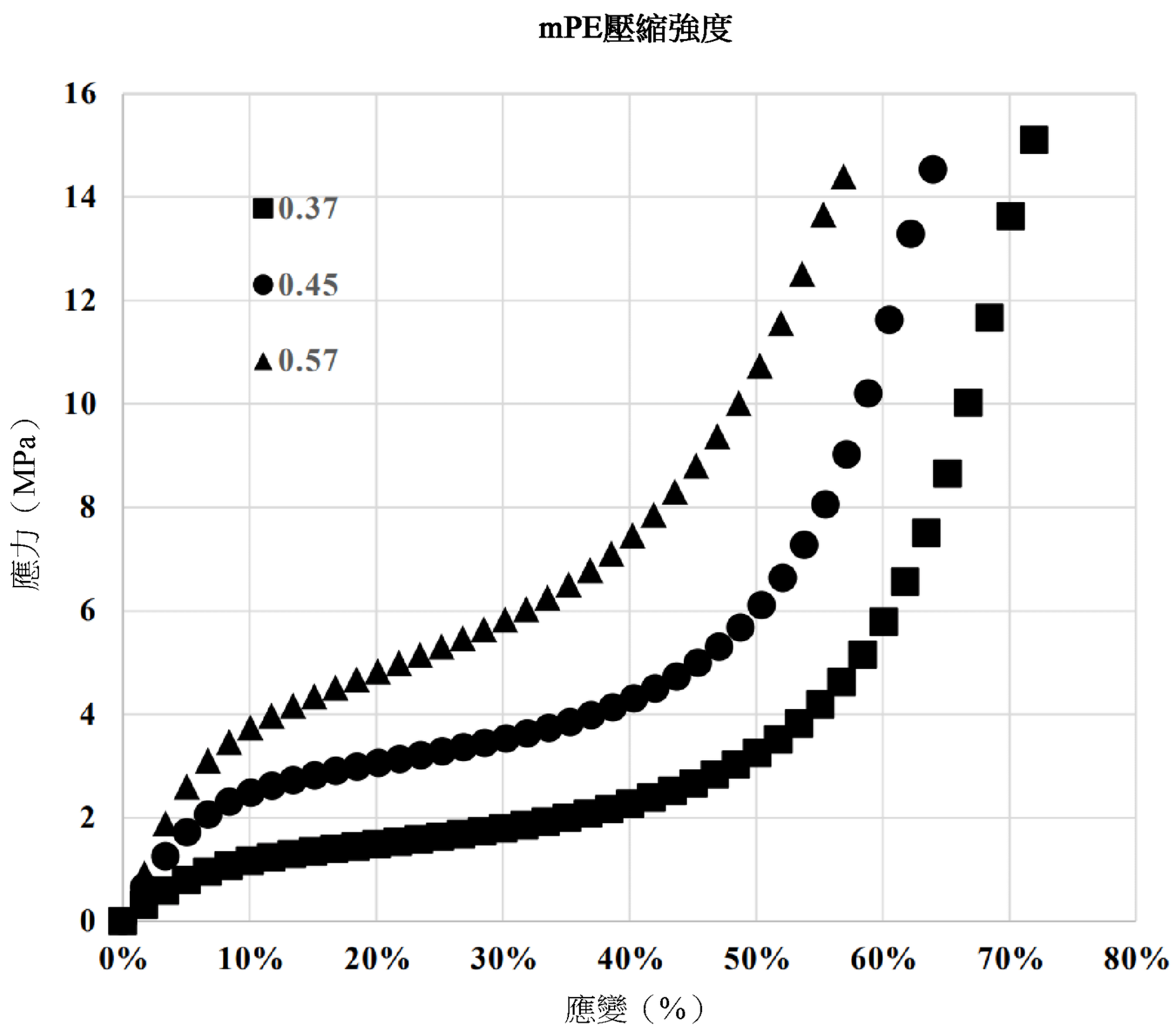
【圖37】


MFIM及反向MFIM之
壓縮平均值
1.6
1.4
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
應力（MPa）
0%
20%
40%
60%
應變（%）
MFIM
反向MFIM

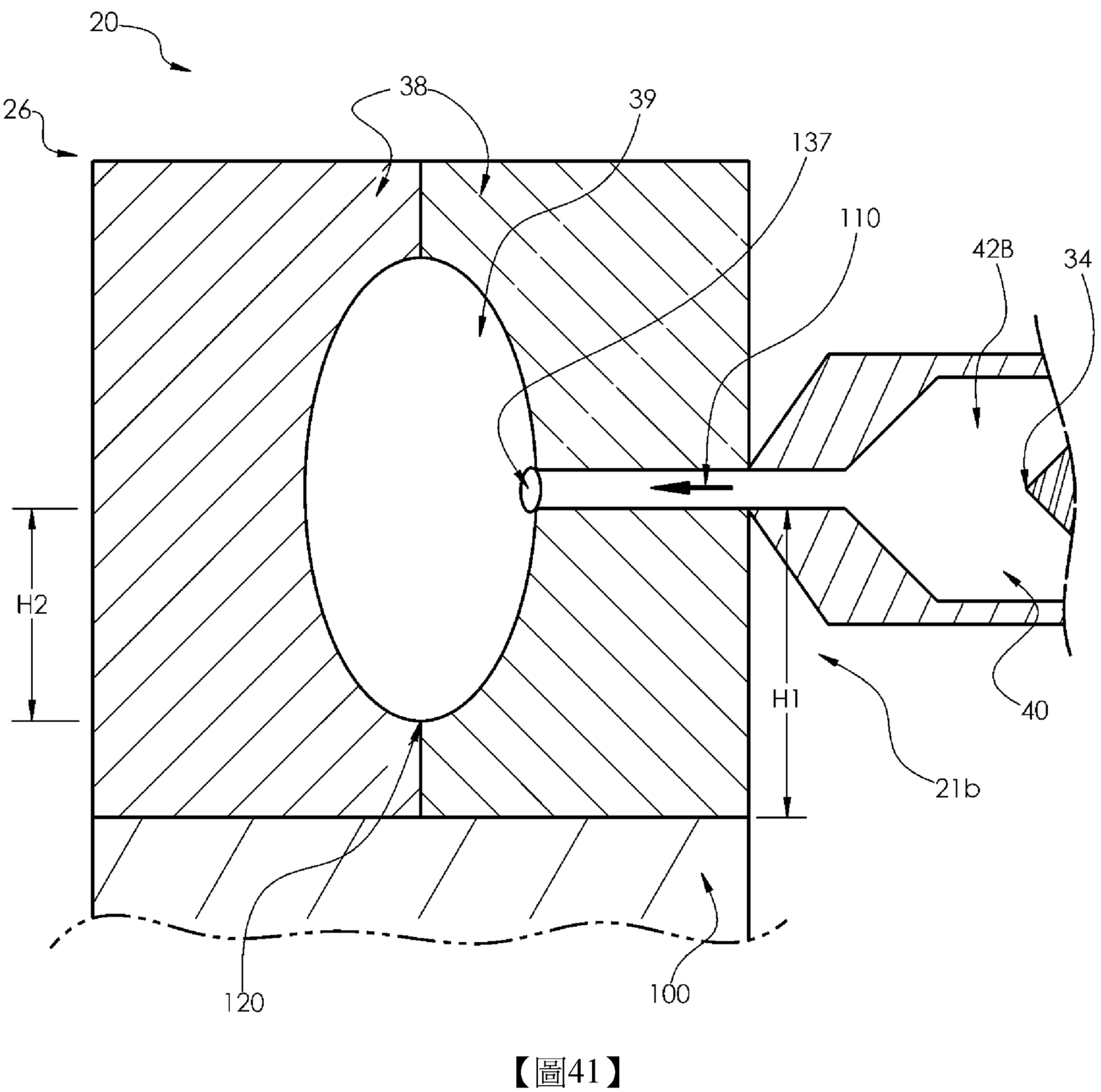
【圖38】


MFIM及反向MFIM之
撓曲平均值
0.4
0.35
0.3
0.25
0.2
0.15
0.1
0.05
0
應力（MPa）
0%
10%
20%
30%
應變（%）
MFIM
反向MFIM

【圖39】


mPE壓縮強度
16
14
12
10
8
6
4
2
0
0.37
0.45
0.57
應力（MPa）
0%
10%
20%
30%
40%
50%
60%
70%
80%
應變（%）

【圖40】



【圖41】

109 年 07 月 31 日修正替換本

【發明說明書】

【中文發明名稱】 聚合物泡沫製品及製備聚合物泡沫之方法

【英文發明名稱】 POLYMER FOAM ARTICLES AND METHODS OF MAKING POLYMER FOAMS

【技術領域】

【0001】 本發明係關於聚合物泡沫製品及製備聚合物泡沫之方法。

相關申請之交叉引用

【0002】 本申請案主張在2019年6月27日申請且標題為「發泡部件之熔融泡沫注射模製的方法（Method for Molten Foam Injection Molding of Foamed Parts）」之美國臨時專利申請案第62/867,516號之優先權。美國臨時專利申請案第62/867,516號特此以引用之方式完全併入，如同在本文中完全闡述一般。

【先前技術】

【0003】 由於提供與固體聚合物製品相關的高強度的高度期望的屬性，同時還提供降低之密度且因此降低了用於形成選定體積的製品的聚合物的量，因此在行業中廣泛使用發泡聚合物製品。另外，與發泡製品的固體對應物相比，行業享有降低的發泡製品重量所提供之益處，同時仍獲得聚合物本身所提供的強度、韌性、抗衝擊性等益處。

【0004】 因此，行業界已經開發出若干現在習知之方法來將氣體夾帶到熱塑性聚合物中以製造此類泡沫製品。為使用氣體模製發泡熱塑性聚合物製品，商業指南及行業實踐採用可操作以維持一定壓力以限制裝置內部之氣體膨脹，同時進一步在高於熱塑性聚合物之熔融溫度之溫度下熔融混合氣體或氣體源與熱

塑性聚合物的熔體混合的熔融混合裝置。此類方法及裝置經設計以將氣囊或氣體之囊袋的形成降至最低，否則其將藉由氣體膨脹在熔融熱塑性聚合物中形成。因此，當位於熔融混合裝置內並設置在熔融混合裝置內時，熱塑性聚合物可包含溶解或分散在其中之氣體源或氣體本身，同時不包含氣囊或實質上不包含氣囊。處於或高於其將在大氣壓下形成氣囊之溫度，同時不包含氣囊或實質上不包含氣囊之熔融熱塑性聚合物與氣體的混合物可稱為熔融含氣混合物。氣體或氣生成物（pneumatogen）將在大氣壓下在熔融含氣混合物中形成氣囊之溫度可稱為臨界溫度。因此設計且調適此項技術中熟知之熔融混合裝置以製造及分配熔融含氣混合物。另外，此類裝置適合於藉由添加在特徵溫度下釋放或藉由在特徵溫度下之放熱或吸熱化學反應形成之新生、潛伏或潛在氣體來製造熔融含氣混合物。新生、潛伏或潛在氣體之臨界溫度為發生反應或將氣體釋放至熱塑性聚合物中之溫度。所有此類材料及方法均為充分理解的，且具有不同設計之熔融混合裝置可廣泛市售以用於此目的。常用熔融混合裝置為經調整以在螺桿之遠端具有加壓腔室以接收一定量之熔融含氣混合物或其「注料（shot）」的單螺桿或雙螺桿擠壓機，其在混合期間藉由操作螺桿行進以將熔融含氣混合物推向加壓腔室。

【0005】　在加壓腔室中積累一定量或注料後，熔融含氣混合物自熔融混合裝置分配且藉由流體連接之管、管道等引導至獲得所需形狀之模具之空腔中。通常進行分配以藉由在熱塑性聚合物仍熔融時釋放壓力，使在模具空腔中進行之發泡（氣囊形式）之量達至最大。隨後冷卻空腔中之膨脹泡沫以產生發泡製品。使用此方法模製之發泡部件在此項技術中稱為注射模製泡沫部件。該等技術通常在範疇內受限以製造具有約2 cm或更小之厚度的部件。

【0006】　採用氣生成物以誘導模製部件中泡沫結構之注射模製方法可理解為來自Bociaga等人之最近的同行評議期刊文章「發泡劑添加、滑石填充劑含量及注射速度對聚丙烯注射模製部件之所選擇特性、表面狀態及結構之影響

（The influence of foaming agent addition, talc filler content, and injection velocity on selected properties, surface state, and structure of polypropylene injection molded parts）」《多孔聚合物（*Cellular Polymers*）》2020, 39（1） 3-30。在此公開案中，對通常用於模製厚度為4.1 mm之標準注射模製ISO測試條的製程條件系統地改變，以產生製程設置及調配變數（氣生成物源之濃度、填充劑含量、注射速度、注射時間、保持時間及保持壓力）之16種不同組合。作者教示操控制程及調配物在所得泡沫部件中產生泡沫結構之一些改變，但所有變數產生具有「表層」之部件，該「表層」為此項技術中用以描述接近不含或實質上不含氣囊之注射模製泡沫製品之表面的高度特徵區域的術語。

【0007】 注射模製發泡製品之表面及在任何方向上在表面下方延伸約500微米之區域的檢測固體熱塑性區域，亦即，該等區域不含氣囊或實質上不含氣囊。根據習知注射模製方法由注射模製產生之泡沫部件包含表層特徵。另外，根據所採用的方法、裝置及材料，大多數此類部件之表層明顯地厚於500 μm，並且可以是1 mm、2 mm、3 mm或者甚至更厚。

【0008】 為了製造較大發泡部件（例如，托盤或推車體），上述習知方法並不足夠，此係因為較大模具空腔在熔融含氣混合物在模具填充期間流動及膨脹時誘發超壓降，且氣囊可形成但隨後在填充期間自黏稠聚合物流聚結或漏泄。因此，在“結構泡沫”成型的某些情況下，同時使用多個噴嘴可以快速填充較大或較厚的模具空腔。在其他情況下，可以在模具空腔內施加明顯的背壓，以防止在填充過程中形成氣囊；填充模具後釋放壓力，以允許實質上在模具空腔內形成氣囊。兩種方法通常用於單一製程中。

【0009】 然而，前述結構泡沫模製製程並未解決實際上阻擋行業產生極大部件之問題。眾所周知，熔融物料表面附近的區域將比其內部更快地冷卻，並且在物料內部形成溫度的冷卻梯度。物料內最深點的冷卻速度最慢。就填充有熔融

聚合物或含氣混合物之物料的較大模具空腔而言，物料之內部區域可緩慢冷卻以使得熱塑性物質之黏性流允許氣囊聚結，形成較大無聚合物囊袋且破壞界定此類泡沫之預期連續聚合物基質。當聚合物冷卻至低於其熔融轉變溫度時，聚合物體積的收縮會加劇這種影響。對於較大發泡部件，此影響可甚至使得泡沫結構在部件內部完全塌陷。

【0010】 在整個部件中無連續聚合物基質之情況下，未實現與發泡製品相關之組合強度及密度減小。具有較大無聚合物區域或空隙之發泡部件損害部件之結構完整性，其使得此類部件不適於其預期用途。此等嚴峻的技術問題將聚合物泡沫的行業應用限制在許多其他高度有用及有益的應用中。因此，持續需要提供用於製備發泡製品，特別是較大或較厚發泡製品的改進方法。持續需要獲得其中具有連續泡沫結構的部件。特別需要獲得厚度大於2 cm並且其中具有連續泡沫結構的部件。行業中持續需要使用常規裝置及材料來滿足此類需求。

【發明內容】

【0011】 本文描述一種製備熔融聚合物泡沫之方法。該方法包含：將熱塑性聚合物及氣生成物源添加到擠壓機中；在一定壓力下在擠壓機中加熱且混合熱塑性聚合物及氣生成物源，以形成熔融含氣混合物，其中，熔融含氣混合物的溫度超過了氣生成物源的臨界溫度；在擠壓機的收集區域中收集一定量的熔融含氣混合物；在收集區域中限定膨脹體積以引起收集區域中的壓力下降；在界定後允許經過一定膨脹時段；且自收集區域分配熔融聚合物泡沫。在實施例中，選擇膨脹體積以在收集區域中提供介於10%與300%之間的總預期熔融泡沫體積。在實施例中，膨脹時段在5秒至600秒之間。在實施例中，熔融含氣混合物在膨脹時段期間不受干擾或實質上不受干擾。

【0012】 在實施例中，該分配為分配至成形元件；在一些實施例中，成形

元件為模具。在實施例中，在擠壓機之收集區域與模具之間存在流體連接。在實施例中，分配呈熔融聚合物泡沫暢通無阻地流動。在實施例中，分配呈熔融聚合物泡沫的線性流。

【0013】 在實施例中，該方法進一步包括將分配的熔融聚合物泡沫冷卻至低於熱塑性聚合物的熔融轉變的溫度。在實施例中，擠壓機之一或多種額外材料，其中一或多種材料係選自著色劑、穩定劑、光亮劑、成核劑、纖維、顆粒及填充劑。在實施例中，氣生成物源為氣生成物，且添加為加壓添加。在其他實施例中，氣生成物源包括碳酸氫鹽、聚羧酸或其鹽或酯或其混合物。

【0014】 本文亦揭示一種使用本文所描述之方法、材料及裝置製備之聚合物泡沫製品。在實施例中，聚合物泡沫製品具有貫穿其整體之泡沫結構，其特徵為在其中界定複數個氣囊的連續聚合物基質。在實施例中，聚合物泡沫製品之表面區域包括壓縮氣囊。在實施例中，表面區域為自製品之表面延伸500微米之區域。

【0015】 本文亦揭示熱塑性聚合物泡沫製品，該製品具有貫穿其整體之泡沫結構，該泡沫結構為在其中界定複數個氣囊的連續聚合物基質，另外其中該製品之表面區域包括壓縮氣囊。在一些實施例中，表面區域為自其表面延伸500微米之製品之區域。在一些實施例中，製品包括距其表面超過500微米之壓縮氣囊。在實施例中，聚合物泡沫製品包括大於2 cm之厚度；在其他實施例中，聚合物泡沫製品包括大於1000 cm^3、1000 cm^3至5000 cm^3或甚至大於5000 cm^3之體積；且在另其他實施例中，聚合物泡沫製品包括大於1000 cm^3之體積及大於2 cm之厚度、1000 cm^3與5000 cm^3之間的體積及大於2 cm之厚度或大於5000 cm^3之體積及大於2 cm之厚度。

【0016】 在實施例中，用於製備聚合物泡沫製品之材料不受特定限制，且包含選自聚烯烴、聚醯胺、聚醯亞胺、聚酯、聚碳酸酯、聚(乳酸)、丙烯腈-丁二

烯-苯乙烯共聚物、聚苯乙烯、聚胺基甲酸酯、聚氯乙烯、四氟乙烯之共聚物、聚醚碸、聚縮醛、芳族聚醯胺、聚苯醚、聚丁烯、聚丁二烯、聚丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯、離子聚合物、聚醚-醯胺嵌段共聚物、聚芳醚酮、聚碸、聚苯硫醚、聚醯胺-醯亞胺共聚物、聚丁二酸丁二醇酯、纖維素材料、多醣以及其共聚物、複合物、混雜物及摻合物。在一些實施例中，熱塑性聚合物為混合塑膠廢料流。連續聚合物基質視情況進一步包含一或多種選自著色劑、穩定劑、光亮劑、成核劑、纖維、顆粒及填充劑之額外材料。

【0017】 其他目標及特徵將部分顯而易見且在下文中部分指出。

【圖式簡單說明】

【0018】 [圖1]A-1B說明適用於進行本文所描述之方法的熔融混合裝置。

【0019】 [圖2]-1為如實例1中所描述之根據標準泡沫模製製程模製之部件的像片影像。圖2-2為如實例1中所描述之根據熔融泡沫注射模製（MFIM）製程模製之部件的像片影像。圖2-3及2-5為自如實例1中所描述之根據標準泡沫模製製程製成之部件切割的零件之像片影像。圖2-2及圖2-3為自如實例1中所描述之根據MFIM製程製成之部件切割的零件之像片影像。

【0020】 [圖3]A為如實例2中所描述之根據標準泡沫模製製程製成且切成兩塊以顯露橫截面之部件A之橫截面的像片影像。圖3B為如實例2中所描述之根據MFIM製程製成且切成兩塊以顯露橫截面之部件B之橫截面的像片影像。

【0021】 [圖4]A為如實例2中所描述之根據MFIM製程製造且切成兩塊以顯露橫截面之部件C之橫截面的像片影像。圖4B為如實例2中所描述之根據標準泡沫模製製程製成且切成兩塊以顯露橫截面之部件D之橫截面的像片影像。

【0022】 [圖5]為包含如實例3中所描述之試驗B之針對各種減壓時間之部件密度相對於減壓體積之曲線圖的圖表。

【0023】 [圖6]為包含如實例4中所描述之試驗A、B及C中所製造之部件的應變相對於時間之曲線圖的圖表。

【0024】 [圖7]展示如實例4中所描述之部件A、B及C之不同態樣中之視圖的像片影像。

【0025】 [圖8]展示如實例4中所描述之部件A'、B'、C'及D'之橫截面之像片影像視圖。

【0026】 [圖9]為如實例5中所描述之兩個部件之圖式。

【0027】 [圖10]為如實例6中所描述之根據MFIM製程製成的第一部件之層析成像掃描的等距影像。

【0028】 [圖11]為如實例6中所描述之展示於圖10中之橫截面平面的影像。

【0029】 [圖12]為包含如實例6中所描述製備之第一部件之平均孔尺寸及孔計數相對於孔圓度的圖表。

【0030】 [圖13]為如實例6中所描述之第二（球形）部件之橫截面的X射線層析成像影像之圖式。

【0031】 [圖14]為包含如實例6中所描述製備之第二（球形）部件之平均孔尺寸及孔計數相對於孔圓度的曲線圖的圖表。

【0032】 [圖15]為根據如實例7中所描述之MFIM製程製成之破裂三吋直徑複合球體之破裂表面的顯微圖。

【0033】 [圖16]為根據如實例7中所描述之MFIM製程製成之破裂三吋直徑複合球體之破裂表面的影像顯微圖。

【0034】 [圖17]為根據如實例7中所描述之MFIM製程製成之破裂三吋直徑複合球體之破裂表面的影像顯微圖。

【0035】 [圖18]為根據如實例7中所描述之MFIM製程製成之破裂三吋直

徑複合球體之破裂表面的影像顯微圖。

【0036】 [圖19]顯示來自根據如實例8中所描述之標準泡沫模製製程第10輪、第11輪、第14輪及第15輪製備之ISO條部件之橫截面的顯微圖影像。

【0037】 [圖20]顯示來自根據如實例8中所描述之MFIM製程第9輪、第10輪、第15輪及第16輪製造之ISO條部件之橫截面的顯微圖影像。

【0038】 [圖21]顯示如實例8中所描述之根據第9輪之MFIM製程製成之ISO條部件之橫截面及根據第9輪之MFIM製程製成之重複部件之應力-應變曲線的顯微圖。

【0039】 [圖22]包含如實例8中所描述之根據第10輪之標準泡沫模製製程製備之ISO條部件之橫截面及根據第10輪之標準泡沫模製製程製備之重複部件的應力-應變曲線的顯微圖。

【0040】 [圖23]包含如實例8中所描述之來自根據第15輪之標準泡沫模製製程製備之ISO條部件之X射線層析成像的兩個影像。

【0041】 [圖24]包含如實例8中所描述之來自根據第9輪之MFIM製程製備之ISO條部件之X射線層析成像的兩個影像。

【0042】 [圖25]為如實例9中所描述之來自根據MFIM製程製備之較大拉伸條部件之X射線掃描的影像。

【0043】 [圖26]包含如實例9中所描述之根據MFIM製程製備之八個大拉伸條部件之橫截面。

【0044】 [圖27]為如實例9中所描述之根據MFIM製程製備之較大拉伸條部件之X射線層析成像影像。

【0045】 [圖28]包含如實例10中所描述之根據MFIM製程製備之拉伸條部件內之不同深度處的一系列X射線層析成像影像及根據標準泡沫模製製程製備之拉伸條部件內之不同深度處的一系列影像。

【0046】 [圖29]為包含如實例10中所描述之根據MFIM製程製備之拉伸條部件之孔計數相對於深度之曲線圖及根據標準泡沫模製製程製備之拉伸條部件之孔計數相對於深度之曲線圖的圖表。

【0047】 [圖30]為包含如實例10中所描述之根據MFIM製程製備之拉伸條部件之孔圓度相對於深度之曲線圖及根據標準泡沫模製製程製備之拉伸條部件之孔圓度相對於深度之曲線圖的圖表。

【0048】 [圖31]為包含如實例10中所描述之根據MFIM製程製備之拉伸條部件之孔尺寸相對於深度之曲線圖及根據標準泡沫模製製程製備之拉伸條部件之孔尺寸相對於深度之曲線圖的圖表。

【0049】 [圖32]為如實例12中所描述之根據反向MFIM製程製備之樣品20的像片。

【0050】 [圖32]為如實例12中所描述之根據反向MFIM製程製備之樣品20的像片。

【0051】 [圖33]為如實例12中所描述之根據MFIM製程製備之樣品10的像片。

【0052】 [圖34]為顯示如實例12中所描述之根據反向MFIM製程製備之樣品20之橫截面的像片。

【0053】 [圖35]為顯示如實例12中所描述之根據MFIM製程製備之樣品10之橫截面的像片。

【0054】 [圖36]為如實例12中所描述之樣品10（MFIM）及樣品20（反向MFIM）之孔計數相對於深度（距表面之距離）的曲線圖。

【0055】 [圖37]為如實例12中所描述之樣品10（MFIM）及樣品20（反向MFIM）之孔尺寸相對於深度（距表面之距離）的曲線圖。

【0056】 [圖38]為如實例12中所描述之包含樣品10（MFIM）之平均應力

相對於應變之曲線圖及來自壓縮模數量測之樣品20（反向MFIM）之曲線圖的圖表。

【0057】 [圖39]為如實例12中所描述之包括樣品10（MFIM）之平均應力相對於應變之曲線圖及來自撓曲模數量測之樣品20（反向MFIM）之曲線圖的圖表。

【0058】 [圖40]為如實例14中所描述之利用具有不同密度之三個茂金屬聚乙烯（mPE）材料且根據MFIM製程進行之壓縮模數量測的應力相對於應變的曲線圖的圖表。

【0059】 [圖41]說明適用於進行本文所描述之方法的模具組態。

【0060】 在整個圖式中，對應的元件符號指示對應的部件。

【實施方式】

【0061】 儘管本揭示案提供較佳實施例之參考，但本領域中熟習此項技術者應認識到，在不偏離本發明之精神及範疇的情況下，可在形式及細節上做出改變。將參照附圖詳細描述各種實施例，其中在若干視圖中，相同元件符號表示相同部件及組合件。對各種實施例之參考並不限制在此隨附的申請專利範圍之範圍。此外，本說明書中所闡述之任何實例並不意欲為限制性的且僅針對隨附申請專利範圍闡述多個可能性實施例中之一些。

【0062】 除非另外定義，否則本文所用之所有技術及科學術語均具有與一般熟習此項技術者通常理解相同之含義。在發生衝突之情況下，將以本文獻（包含定義）為準。儘管可使用類似於或等效於本文中所描述之方法及材料的方法及材料來實踐或測試本發明，但下文描述較佳方法及材料。本文提及之所有公開案、專利申請案、專利及其他參考案均以全文引用的方式併入本文中。本文中所揭示之材料、方法及實例僅為說明性的且並不意欲為限制性的。

【0063】 如本文所使用，包含「連續聚合物基質」、「熱塑性聚合物基質」、「熔融聚合物基質」及類似術語之「*聚合物基質*」係指連續固體或熔融熱塑性聚合物相或定義連續相之固體或熔融熱塑性聚合物之量。

【0064】 如本文所用，「*熔融混合物*」意謂熔融熱塑性聚合物或熔融熱塑性聚合物之混合物，視情況包含與熔融熱塑性聚合物或其混合物混合之一或多種額外材料。

【0065】 如本文所使用，「*熔融含氣混合物*」意謂熱塑性聚合物及氣生成物源之混合物，其中聚合物在高於其熔融溫度之溫度下且混合物之溫度超過氣生成物源之臨界溫度，另外其中混合物之特徵為不具有氣囊或實質上無氣囊。熔融含氣混合物存在於足以防止氣囊形成，或實質上防止氣囊形成，或使得氣生成物源呈氣體或超臨界流體形式溶解或分散於熱塑性聚合物內之壓力下。關於熔融含氣混合物之「實質上防止氣囊形成」、「實質上無氣囊」等類似術語意謂當壓力條件可用於在熔融混合物中防止氣囊形成時，在處理設備中之部件之缺損或磨損及其類似者可產生無意的壓力損失，其總體上不會干擾獲得及維持加壓熔融混合物。

【0066】 如本文所使用，「*泡沫*」、「聚合物泡沫」、「熱塑性聚合物泡沫」、「熔融泡沫」、「熔融聚合物泡沫」及類似術語一般係指界定複數個氣囊作為分散於其中之不連續相的連續聚合物基質。

【0067】 如本文所用，如本文所使用，術語「*氣囊*」意謂由連續熱塑性聚合物基質界定且圍繞之離散空隙。

【0068】 如本文所使用，術語「*氣生成物*」意謂能夠在熔融熱塑性聚合物基質內界定氣囊之氣態化合物。

【0069】 如本文所使用，術語「*臨界溫度*」意謂氣生成物源在大氣壓下產生氣生成物所處之溫度。

【0070】 如本文所使用，術語「氣生成物源」係指添加至熱塑性聚合物基質或存在於熱塑性聚合物基質內（諸如溶解於基質中及/或在其中以超臨界流體形式存在）的潛伏、潛在或初生氣生成物；或呈藉由化學反應產生氣生成物之有機化合物形式；或此等之組合；或其中氣生成物源在氣生成物源之臨界溫度特徵下為氣生成物、變成氣生成物或產生氣生成物。

【0071】 如本文中所使用，術語「包括」、「包含」、「具有（having）」、「具有（has）」、「可」、「含有」及其變體意欲為並不排除額外動作或結構之可能性的開放式過渡片語、術語或詞語。除非上下文另外明確規定，否則單數形式「一」、「及」及「該」包含複數個參考物。無論是否明確闡述，本揭示案亦涵蓋其他實施例，「包括」、「由以下組成」及「基本上由以下組成」：本文中呈現之實施例或要素。

【0072】 如本文中所使用，術語「視情況選用」或「視情況地」意謂隨後所描述之事件或情況可能不發生，且描述包含其中事件或情況發生之情形及事件或情況不發生之情形。

【0073】 如本文所用，描述本揭示案之實施例所用的修飾例如組成物中成分之量、濃度、體積、製程溫度、製程時間、產率、流動速率、壓力及類似值及其範圍的術語「約」係指可例如經由製備化合物、組成物、濃縮物或使用調配物所用之典型量測及操作程序；經由此等程序中的無意誤差；經由進行方法所用的起始物質或成分之製造、來源或純度的差異及類似的相近考慮因素而出現的數量變化。術語「約」亦涵蓋歸因於調配物之老化而與特定初始濃度或混合物不同的量，及歸因於混合或處理調配物而與特定初始濃度或混合物不同的量。當藉由術語「約」修飾時，在此隨附的申請專利範圍包含此等量之等效物。此外，除非由上下文具體限制，否則在採用「約」任何值範圍，例如「約1至5」之情況下，敍述意謂「1至5」及「約1至約5」及「1至約5」及「約1至5」。

【0074】 如本文所使用，術語「實質上」意謂「基本上由… …組成」，如該術語在美國專利法中所解釋，且包含「由… …組成」，如該術語在美國專利法中所解釋。舉例而言，「實質上不含」指定化合物或材料之組成物可不含該化合物或材料，或可具有少量該化合物或材料存在，諸如經由非預期污染、副反應或不完全純化。“少量”可以是微量，不可量測的量，不干擾值或特性的量，或上下文中提供的某些其他量。具有「實質上僅」提供之組分清單之組成物可僅由彼等組分組成，或具有微量之一些其他組分存在，或具有不實質上影響組成物之特性的一或多種額外組分。另外，描述本發明之實施例中所採用之「實質上」修飾（例如）組成物中之成分之類型或量、特性、可量測量、方法、值或範圍係指以抵消預期組成物、特性、量、方法、值或範圍之方式不影響整體敍述之組成物、特性、量、方法、值或範圍之變化。當藉由術語「實質上」修飾時，在此隨附之申請專利範圍包含根據此定義之等效物。

【0075】 如本文所使用，任何敍述值範圍涵蓋範圍內的所有值且應解釋為對敍述具有敍述範圍內的實數值的端點的任何子範圍的申請專利範圍的支持。藉助於假設說明性實例，本說明書中揭示1至5之範圍將被視為支持以下範圍中之任一者的申請專利範圍：1-5、1-4、1-3、1-2、2-5、2-4、2-3、3-5、3-4及4-5。

【0076】 在本文公開的實施例中，擠出熔融聚合物泡沫的方法包括、基本上由以下組成或由以下組成：將熱塑性聚合物及氣生成物源添加至位於擠壓機第一端上的入口；在擠壓機中加熱且混合熱塑性聚合物及氣生成物源，以形成熔融的含氣混合物，其中熔融的含氣混合物的溫度超過氣生成物源的臨界溫度；在位於擠壓機第二端附近的擠壓機機筒區域中收集一定量的熔融含氣混合物；在機筒區域中形成膨脹體積，其中形成引起機筒區域中的壓力下降；壓力下降後允許經過一定時段；且從擠壓機中分配熔融聚合物泡沫。

【0077】 在實施例中，擠壓機為經設計且經調適用於熔融、混合及分配熱

塑性聚合物及其混合物之任何機器，視情況具有一或多種額外材料，諸如填充劑、成核劑、稀釋劑、穩定劑、光亮劑及其類似物；且另外其中擠壓機包含收集大量混合熔融材料的收集區域且進一步能夠在與壓降相關之收集區域中形成膨脹體積。擠壓機在行業中為熟知的且廣泛用於熔融、混合及操控熔融熱塑性聚合物。在實施例中，擠壓機經調適及設計以用於熔融、混合及分配熱塑性聚合物與氣生成物源之混合物。此類擠壓機經調適以在足以防止或實質上防止在熔融含氣混合物中形成氣囊之壓力下獲得熔融含氣混合物。

【0078】 在實施例中，適用於進行本發明方法之擠壓機包含內部體積，在此項技術中稱為擠壓機之「機筒」，其經設計且經調適用於接收固體熱塑性聚合物，進一步用於進行其熔融及混合。在實施例中，擠壓機界定經設計以用於接收固體熱塑性聚合物及氣生成物或氣生成物源之內部體積，進一步用於進行至少聚合物之熔融及用於混合氣生成物或氣生成物源與熔融聚合物以獲得熔融含氣混合物。在實施例中，擠壓機進一步包含用於收集大量熔融含氣混合物材料的收集區域。在實施例中，擠壓機進一步包含在與壓降相關之收集區域中形成膨脹體積的構件。

【0079】 在實施例中，擠壓機為注射模製機。在實施例中，擠壓機為由伊利諾伊州紹姆堡（Schaumburg, IL）之Plustech公司出售之SODICK™模製機。在實施例中，擠壓機包含在此項技術中已知為安置於內部體積內之「螺桿」的一或兩個構件，在此項技術中稱為「機筒」。在實施例中，螺桿總體上具有右側圓柱形形狀，且進一步包含被稱作「螺紋」之一或多個凸起螺紋構件。在一些實施例中，擠壓機為單螺桿擠壓機，其定義為包含可移動地安置於機筒內用於圍繞其軸線旋轉圓筒、用於沿其圓筒之軸線橫向移動、或包括旋轉及橫向移動兩者之組合移動的一個螺桿。在其他實施例中，擠壓機為雙螺桿擠壓機，其定義為包含相對於彼此有實質上平行且接近關係地安置於機筒內之兩個螺桿，另外其中每一螺

桿可移動地安置於機筒內以供圓筒圍繞其軸線旋轉，以用於圓筒沿著其軸線橫向移動，或包括旋轉及橫向移動兩者之組合移動。雙螺桿擠壓機之螺桿經進一步配置以使得螺桿之操作在以反向旋轉方式轉動時界定安置於機筒內之熔融熱塑性聚合物的設計混合及輸送模式。

【0080】 在實施例中，擠壓機經進一步調適及設計以接收固體熱塑性聚合物。在實施例中，藉由包含位於擠壓機之第一端附近之入口，擠壓機之機筒經進一步調適及設計以接收固體熱塑性聚合物且適於添加固體熱塑性聚合物至機筒。將固體熱塑性聚合物以任何適合之形式添加至入口，例如珠粒、注料、粉末、帶狀物或塊體，其為熟習此項技術者所熟悉之形式。在實施例中，擠壓機包含第二、第三或甚至第四或更高數目之入口，該等入口經設計及調適用於將一或多種包括一或多種固體、流體或氣體之額外材料添加或引入擠壓機之內部體積，進一步用於將一或多種額外材料與熱塑性聚合物混合。擠壓機之內部體積適用於接收、含有及熔融熱塑性聚合物及視情況選用之一或多種額外材料；且使熱塑性聚合物及視情況選用之一或多種額外材料經受加熱、剪切及混合以形成熔融混合物，同時大體上自其第一端進行至其第二端之方向上同時輸送熔融混合物。在擠壓機為單螺桿擠壓機或雙螺桿擠壓機之實施例中，剪切、混合及輸送藉由旋轉螺桿或反向旋轉兩個螺桿來實現。

【0081】 在實施例中，擠壓機內部體積或其部分由一或多個熱源包圍或部分圍繞。在各種實施例中，適合於加熱擠壓機之內部體積之熱源包含加熱水套、加熱油套、電阻加熱器、開口或夾套火焰或另一熱源。熱源可操作以升高擠壓機之內部體積中之溫度。溫度由操作員適當選擇以熔融熱塑性聚合物及/或在擠壓機之內部體積之一部分內維持所需溫度。在實施例中，擠壓機經調適以包含超過一個熱源，其中該等熱源可獨立地操作以使得熟習此項技術者能夠在內部體積內提供一定範圍的溫度「區」。額外溫度區可包含於與添加一或多種材料至其入

口或自其出口分配一多種材料之一些擠壓機中。在實施例中，藉由操作員設置一或多個溫度區內之溫度以提高熱塑性聚合物及視情況選用之一或多種額外材料之熔融、混合、剪切及輸送之控制及最佳化。

【0082】 擠壓機習知設計且經調適以在熔融混合物之加熱、混合及輸送期間施加壓力且維持其內部體積內之壓力。在實施例中，擠壓機經設計且調適以在熔融混合物之加熱、混合及輸送期間在內部體積或機筒內施加及維持第一壓力。在實施例中，在熔融含氣混合物之加熱、混合及輸送期間機筒內部之壓力足以防止或實質上防止熔融含氣混合物自機筒洩漏。在實施例中，當機筒內之溫度超過氣生成物源之臨界溫度時，機筒內之壓力足以防止熔融含氣混合物產生氣囊。在實施例中，當機筒內之溫度超過氣生成物源之臨界溫度時，機筒內之壓力實質上足以防止熔融含氣混合物產生氣囊。在此段落中所描述之此類實施例中，由於如熟習此項技術者所熟悉之擠壓機及/或螺桿之製造、老化或使用方式，故「實質上」係指材料之無意漏泄或來自機筒之壓力之無意損失。另外，在此類實施例中，在「足以防止熔融含氣混合物產生氣囊」之上下文中，「實質上」意謂當壓力維持在熔融含氣混合物上時，較小百分比（諸如至多10%氣生成物）可能無意中形成氣囊；但其目標為操作人員用以維持足夠壓力以防止氣囊形成。

【0083】 在實施例中，擠壓機之機筒包含收集區域，其用於收集一定量的熔融混合物以製備自擠壓機分配熔融混合物。由使用者選擇熔融混合物之質量。在實施例中，熔融混合物為熔融含氣混合物。在此類實施例中，用於描述將大量熔融含氣混合物收集在擠壓機之機筒之收集區域中的技術術語稱為「構建注料」。如注射模製領域熟習此項技術者將理解的那樣，為了構建注料，藉由將熔融含氣混合物從擠壓機的第一端朝向第二端，即朝向並進入收集區域來輸送，藉由旋轉一或多個螺桿（或另一混合元件），並進一步藉由使熔融含氣混合物積聚在收集區域中來收集大量的熔融含氣混合物，直到收集全部所需質量的熔融含

氣混合物並將其設置在機筒的收集區域。收集區域位於一或多個螺桿與擠壓機之第二端之間且與機筒之其餘部分加壓連通。

【0084】 在形成熱塑性聚合物泡沫之習知注射模製中，藉由經由一或多種螺桿（或另一混合元件）之旋轉將熔融含氣混合物朝向收集區域輸送且進入收集區域，而在收集區域中收集大量熔融含氣混合物或「構建注料」。當熔融含氣混合物之整個經選擇之質量安置於收集區域內時，將其稱為構建注料。熟習此項技術者應瞭解，熔融混合裝置（諸如擠壓機或其他熔融混合裝置之機械元件及特徵）之前述描述及另外在注料中製造及收集熔融含氣混合物之方法的前述描述係符合使用此類裝置製造熔融含氣混合物及其構建注料之常規裝置及方法。

【0085】 根據此等已知方法及裝置，在存在於機筒中時，包含在混合、加熱、輸送及收集期間且進一步在安置於收集區域內時，習知地防止或實質上防止熔融含氣混合物之注料產生氣囊。習知地，當在收集區域中收集所需注料時，打開位於收集區域與位於擠壓機之第二端上之出口之間的閘或門，提供自機筒至出口之流體連接以自擠壓機分配注料。在一些實施例中，當打開閘或門時，施加機械柱塞以自機筒推進熔融含氣混合物且穿過出口。在實施例中，一或多個螺桿在朝向擠壓機第二端之方向上適當地用於橫向移動，其轉而推動來自機筒之收集區域的熔融含氣混合物且穿過出口。

【0086】 吾人已發現，在擠壓機之收集區域中構建熔融含氣混合物之注料之後，有利的是在擠壓機之收集區域中形成、提供或界定膨脹體積，其中該界定伴隨有收集區域中之壓降；界定之後允許經過一定時段，在本文中稱作膨脹時段；且在膨脹時段之後自擠壓機分配注料。在此類實施例中，注料係以熔融聚合物泡沫之形式分配。在實施例中，膨脹體積界定為接近安置於擠壓機之收集區域內的注料。在實施例中，在膨脹體積處於所界定之製程中時，注料未混合或經受所施加之剪切或延伸。在實施例中，在膨脹時段期間並不輸送注料。在實施例中，

允許注料在膨脹時段期間在收集區域中靜置或靜止、不受干擾或實質上不受干擾。在前述實施例中之任一者中，注料可在膨脹時段期間加熱；然而，在一些實施例中，在膨脹時段期間不向注料中添加熱量。

【0087】 在膨脹時段已過去或經過之後，可自擠壓機之第二端分配熔融聚合物泡沫。熔融聚合物泡沫包含複數個氣囊。在不受理論限制的情況下，吾人咸信當熔融含氣混合物經受膨脹體積及伴隨壓降（第二壓力）時，氣囊形成。根據已知物理學原理，氣囊之形成可能由在機筒之收集區域中界定膨脹體積及伴隨壓降，連同藉由操作氣生成物形成氣囊的膨脹時段引起。在一些實施例中，在構建注料之後界定膨脹體積產生可歸因於所分配之熔融聚合物泡沫之優良特性。換言之，吾人已發現，在壓力下形成熔融含氣混合物，隨後降低壓力且同時在分配混合物（諸如進入模具空腔中）之前形成經界定體積，產生熔融聚合物泡沫，其在冷卻後得到具有出人意料且高度有益的物理特性之固化聚合物泡沫製品。

【0088】 吾人已發現根據前述方法自擠壓機分配之熔融聚合物泡沫獲得顯著技術益處。在固化聚合物泡沫中觀測到此等益處，其由將熔融聚合物泡沫冷卻至低於熱塑性聚合物之熔融轉變溫度之溫度而產生。在膨脹時段之後，使用自擠壓機分配之熔融聚合物泡沫製備之製品的結構宏觀上及微觀上不同於藉由習知方法製備之聚合物泡沫；且展現適用於例如結構構件之優良特性。使用本文所描述之方法、裝置及材料製備的聚合物泡沫製品特徵為具有貫穿其整體之連續熱塑性基質及分佈於整個聚合物泡沫製品中之複數個氣囊。對於厚度大於2 cm、體積大於1000 cm^3或厚度大於2 cm、另外體積大於1000 cm^3、在1000 cm^3與5000 cm^3之間或甚至大於5000 cm^3的製品，此特徵適用；且對於包括體積大於1000 cm^3且厚度大於2 cm、體積在1000 cm^3與5000 cm^3之間且厚度大於2 cm、或體積大於5000 cm^3且厚度大於2 cm的製品亦適用。

【0089】 在實施例中，在單螺桿擠壓機中定義膨脹體積適當地藉由朝向擠

壓機之第一端且遠離收集注料之擠壓機之收集區域移動螺桿來達成。在實施例中，在雙螺桿擠壓機中界定膨脹體積係藉由朝向擠壓機之第一端且遠離收集注料之擠壓機之區域橫向移動螺桿來達成。橫向移動視情況伴隨著一或多個螺桿之旋轉。亦即，可在橫向移動期間旋轉一或兩個螺桿，或可在橫向移動期間停止旋轉。應瞭解，藉由一或兩個螺桿之橫向移動界定膨脹體積有利地由擠壓機之操作者選擇以提供所選擇之膨脹體積。亦即，一或多個螺桿之橫向移動的距離由操作員適當地選擇以界定所選擇之膨脹體積。

【0090】 因此，在實施例中，操作員以膨脹體積為目標向收集區域添加足夠體積以容納總的預期熔融聚合物泡沫體積；或其一定百分比。注料之總預期熔融聚合物泡沫體積可基於熱塑性聚合物及氣生成物源外加添加以構建注料之任何額外材料的量來計算，進一步假設所有氣生成物源均將有助於在待獲得之熔融聚合物泡沫中形成氣囊。熟習此項技術者應理解，行業上獲得之氣生成物源供應有適合於基於添加至製造注料之氣生成物源之量及其他加工條件計算總預期熔融聚合物泡沫體積之資訊。在實施例中，膨脹體積為注射體積與預期熔融聚合物泡沫體積之間的差值。在實施例中，膨脹體積的目標是在收集區域中提供總預期熔融聚合物泡沫體積的10%至100%，例如15%至100%、或20%至100%、或25%或100%、或30%至100%、或35%至100%、或40%至100%、或45%至100%、或50%至100%、或55%至100%、或60%至100%、或65%至100%、或70%至100%、或75%至100%、或80%至100%、或85%至100%、或90%至100%、或10%或95%、或10%或90%、或10%或85%、或10%至80%、或10%至75%、或10%至70%、或10%至65%、或10%至60%、或10%至55%、或10%至50%、或10%至45%、或10%至40%、或10%至35%、或10%至30%、或10%至25%、或10%至20%、或10%至15%、或15%至20%、或20%至25%、或25%至30%、或30%至35%、或35%至40%、或40%至45%、或45%至50%、或50%至55%、或55%至60%、或60%至65%、或65%至

70%、或70%至75%、或75%至80%、或80%至85%、或85%至90%、或90%至95%、或95%至100%之注射體積與預期熔融聚合物泡沫體積之間的差值。在另其他實施例中，膨脹體積在注射體積與預期熔融聚合物泡沫體積之間的差值之100%與300%之間，諸如100%至105%、或100%至110%、或100%至115%、或100%至120%、或105%至110%、或110%至115%、或115%至120%、或120%至125%、或120%至150%、或150%至200%、或200%至250%、或250%至300%之注射體積與預期熔融聚合物泡沫體積之間的差值。

【0091】 在界定膨脹體積之後，在自擠壓機分配熔融聚合物泡沫之前要歷經或經過一定時段。在實施例中，將該時段稱作膨脹時段。在一些實施例中，在膨脹時段期間，在膨脹時段期間在收集區域內不進行混合、輸送、剪切或其他物理操作或額外體積變化。取而代之，在此類實施例中，允許注料在膨脹時段期間位於收集區域內。在膨脹時段結束時，自擠壓機出口分配熔融聚合物泡沫。在實施例中，將熔融聚合物泡沫分配至模具空腔中，且將熔融聚合物泡沫冷卻至低於熱塑性聚合物之熔融轉變的溫度以獲得固化聚合物泡沫製品。

【0092】 在實施例中，膨脹時段由操作員選擇為約5秒至600秒，視樣品之質量、氣生成物源及量及存在於注料中之任何額外材料而定。在實施例中，膨脹時段為5秒至600秒、或5秒至500秒、或5秒至400秒、或5秒至300秒、或20秒至600秒、或20秒至500秒、或20秒到400秒、或者20秒到300秒、或者10秒到200秒、或者20秒到200秒、或者30秒到200秒、或者40秒到200秒、或者50秒到200秒、或者5秒至190秒、或5秒至180秒、或5秒至170秒、或5秒至160秒、或5秒至150秒、或5秒至140秒、或5秒至130秒、或5秒120秒或5秒至110秒、或5秒至100秒、或5秒至90秒、或5秒至80秒、或5秒至70秒、或5秒至60秒、或5秒至50秒、或5秒至40秒、或5秒至30秒、或5秒至20秒、或5秒至10秒、或10秒至15秒、或15秒到20秒、或者20秒到25秒、或者25秒到30秒、或者30秒到35秒、或者35秒到40秒、或者40

秒到45秒、或者45秒到50秒、或者50秒至55秒、或55秒至60秒、或60秒至70秒、或70秒至80秒、或80秒至90秒、或90秒至100秒、或100秒至110秒、或110秒120秒或120秒至130秒、或130秒至140秒、或140秒至150秒、或150秒至160秒、或160秒至170秒、或170秒至180秒、或180秒至190秒、或190秒至200秒、或200秒至250秒，250秒至300秒、或300秒至350秒、或350秒至400秒、或400秒至450秒、或450秒至500秒、或500秒至550秒、或550秒至600秒。

【0093】 使用前述方法使得形成熔融聚合物泡沫，其在將熔融聚合物泡沫冷卻至低於熱塑性聚合物之熔融溫度的溫度時，獲得描述於以下部分中之若干顯著技術益處，以得到固化聚合物泡沫。聚合物泡沫製品之特徵一般為單體製品具有界定分散於整個製品中之複數個氣囊的連續聚合物基質。在實施例中，聚合物泡沫製品之特徵尤其在於具有界定分散於製品之表面區域中之複數個氣囊的連續聚合物基質，其中該表面區域界定為製品表面（聚合物泡沫-空氣界面）與表面內部500微米之距離之間的製品之區域。

【0094】 在圖1A中展示有效地用以進行前述方法之裝置的代表性實施例。圖1A為根據本文所揭示之實施例的例示性單螺桿注射模製裝置20之示意圖，其適用於執行本文所描述之方法以製備本文中亦揭示之熔融聚合物泡沫及聚合物泡沫製品。如圖1A中所示，注射模製系統20包含附接至馬達或驅動段24及模具段26之機筒21。機筒21包含第一端21a、第二端21b及界定中空內部機筒部分22。機筒部分22進一步界定接近機筒第二端21b之噴嘴36。螺桿30安置於機筒部分22內且包含螺桿尖端部分34。螺桿30可操作地耦接至馬達段24以用於圍繞其中心軸線旋轉螺桿30；或用於藉由箭頭Z指示橫向移動。可在大體自機筒第一端21a朝向機筒第二端21b的方向上或在自機筒第二端21b朝向機筒第一端21a的方向上橫向移動螺桿30。螺桿30在任一方向上之橫向移動視情況進一步與旋轉移動耦接。螺桿30進一步包含一或多個螺紋31，該一或多個螺紋為用於混合及輸送

存在於大體自機筒第一端21a朝向機筒第二端21b之機筒部分22中之材料的混合元件。螺桿30以可加壓密封關係安置於其中之機筒部分22內，以使得超過常壓之壓力能夠藉由機筒21內之螺桿螺紋31且進一步藉由止回閥32之狀態維持在機筒部分22內。截流閥37連接至靠近第二端20b之機筒21，且可操作以控制噴嘴36與模具段26之間的流體連接、加壓連接或兩者。安置於機筒部分22內且包圍螺桿30之止回閥32可操作以防止背壓朝向機筒第一端21a推動駐留於機筒部分22中之材料，且因此提供截流閥37與止回閥32之間的可加壓密封、流體密封或可加壓流體密封關係。

【0095】　進一步關於圖1A，模具段26包含如所展示之兩個模具段38。模具段38以可移除方式接合在一起以界定空腔39。在一些實施例中，模具段38中之一或多者為可移動的，以允許自其射出固化聚合物泡沫製品。在一些實施例中，模具段38相對於彼此以觸碰方式定位；在其他實施例中，模具段28藉由間隙間隔開。

【0096】　在實施例中，本文中所揭示之方法適合地使用諸如圖1A-1B中所展示之系統20之裝置進行。在圖1A中，將包括選定量之熱塑性聚合物、氣生成物源及視情況一或多種額外材料之選定質量之混合物42A添加到機筒段22通過入口28，如由箭頭A所指示。在一些實施例中，氣生成物源為氣生成物且入口28或另一入口（未圖示）為與機筒段22加壓連接之進氣口；且將氣生成物以經選擇之壓力添加至進氣口，同時將非氣態材料添加至入口28。在將混合物42A添加至機筒部分22通過入口28期間，馬達24可操作以旋轉螺桿30。螺桿30之旋轉輸送且混合混合物42A至螺桿尖端34。適合地採用熱源（未圖示）以將熱量添加至機筒部分22內之混合物42A中。馬達24使螺桿30沿大體上自機筒21之第一端21a朝向第二端21b行進直至達至螺桿尖端34之方向旋轉以輸送存在於機筒部分22中之混合物42A。另外，螺桿30之旋轉在輸送期間提供混合物42A之混合。當混合物

42A藉由螺桿30之旋轉而輸送且混合時，操作接近於機筒部分22之加熱元件或加熱帶（未圖示）以加熱混合物42A。多個加熱區可存在於接近機筒部分22處以改變機筒21之第一端21a與第二端21b之間機筒部分22的內部之溫度。在輸送期間，在機筒部分22內旋轉之螺桿30可操作以混合混合物42A；且在輸送時將熱量添加至混合物中，藉此升高混合物之溫度使其高於熱塑性聚合物之熔點，以至少藉由達至機筒21之第二端21b將混合物42A轉變成熔融含氣混合物42B。另外，將螺桿30安置於機筒部分22內，另外其中螺紋31在螺桿30旋轉期間與機筒21接觸；與止回閥32組合，截流閥37在閉閥位處，或兩者在機筒部分22內提供可加壓密封關係，藉此熔融含氣混合物42B在超過常壓之壓力下存在於機筒部分22中。機筒部分22內之壓力足以防止或實質上防止氣囊形成，即使氣生成物源高於其臨界溫度。

【0097】　此外，操作螺桿30之旋轉以朝向螺桿尖端34輸送加壓熔融含氣混合物，從而將選定質量之加壓熔融含氣混合物42B輸送或積累於機筒部分22之收集區域40內。收集區域40定義為在圖1A中之止回閥32與截流閥37之間延伸的機筒部分22之體積內之區域，進一步定義為沿機筒21之X距離定位的機筒部分22之區域。在機筒部分22之收集區域40中收集或積累選定質量之加壓熔融含氣混合物42B或其「注料」。收集區域40內之壓力足以防止或實質上防止熔融含氣混合物中之氣囊形成。在實施例中，注料實質上填充收集區域40。

【0098】　構建熔融含氣混合物42B之注料係使用熟習此項技術者熟悉之習知方法來達成。構建用於注射模製之注料之方法及材料的習知及已知變化由本文所描述之方法涵蓋。構建注料後，則可對其進行本文所揭示之方法以獲得關於形成聚合物泡沫及聚合物泡沫製品之本文所揭示之所有技術益處。舉例而言，為形成注料，適當地採用由馬薩諸塞州威爾明頓（Wilmington, MA）之Trexel公司採用之諸如MUCELL®高壓製程的方法，其中將氣生成物源作為氣體直接添加

至擠壓機中，經加壓混合以防止或實質上防止氣囊形成，隨後進行注料收集。各種專利技術及貿易公開案進一步描述用於獲得熔融含氣混合物及形成注料之特定熔融混合及輸送設計，諸如用於混合及回流模式及其類似者之特定螺桿設計；此等中之任一者可與前述注料形成方法及裝置結合有效地使用以形成如本文所描述之注料，且在熔融混合裝置之收集區域內在一定壓力下收集注料。

【0099】 在注料形成且在收集區域中收集後，則在其中界定膨脹體積，另外其中膨脹伴隨在收集區域中及接近注料之壓力下降。因此，圖1A描繪熔融含氣混合物裝置20，其中螺桿30經定位以收集在收集區域40中之注料。注料包含所選擇質量之熔融含氣混合物42B且在一定壓力下安置於收集區域40內。在製程之此階段，進一步相對於圖1A，圖1B描繪裝置20，其中螺桿30經定位以界定收集區域40內之膨脹體積44。在略微更詳細的情況下，圖1B展示在由螺桿30朝向機筒第一端21a之橫向移動產生之位置中的螺桿30；亦即相對於圖1A，螺桿30在圖1B中回縮。螺桿30自收集區域40之回縮及由此產生的部分移位界定收集區域40內之膨脹體積44且進一步使得收集區域40內之壓力下降。在一些實施例中，在回縮之前使螺桿30停止旋轉。在一些實施例中，螺桿30在回縮期間或在回縮完成之後停止旋轉。螺桿30之回縮距離（亦即，螺桿30朝向機筒第一端21a之橫向移動距離）係由操作者選擇以提供合適之膨脹體積44。

【0100】 在一些實施例中，如在圖1B中表示，藉由操作員選擇膨脹體積44以提供總體積與注料之總預期熔融聚合物泡沫體積匹配之收集區域40；在此類實施例中，在添加膨脹體積44之後收集區域40中之總體積為圖1B之熔融含氣混合物42B之總預期熔融聚合物泡沫體積。在其他實施例中，膨脹體積44由操作員選擇以提供總體積為存在於收集區域40中之熔融含氣混合物或注料之總預期熔融聚合物泡沫體積之百分比的收集區域40；亦即在添加膨脹體積44之後收集區域40中之總體積等於約50%至120%總預期熔融聚合物泡沫體積。在一些實施例

中，膨脹體積經設置以在收集區域中提供總體積以容納100%總預期熔融聚合物泡沫體積。注料之總預期熔融聚合物泡沫體積可基於熱塑性聚合物及氣生成物源外加添加以構建注料之任何額外材料的量來計算，進一步假設所有氣生成物源有助於在待獲得之熔融聚合物泡沫中形成氣囊。

【0101】 如圖1B中所示，在回縮螺桿30界定膨脹體積44之後，允許將注料容納於收集區域40內經過或歷經一定時段（稱為「膨脹時段」），如圖1B中所示，特定言之，其中收集區域40包含膨脹體積44。由操作員選擇介於5秒與200秒之間的膨脹時段。在實施例中，在膨脹時段期間，允許注料在收集區域40內不受干擾或實質上不受干擾。在實施例中，「不受干擾」意謂注料不經受在膨脹時段期間引起混合、剪切或輸送（流動）注料之任何製程。在實施例中，「實質上不受干擾」意謂在膨脹時段期間進行之混合、剪切或輸送製程不會有意地擾動注料，但會有例如，熱差異、洩漏及可能在膨脹時段期間滯留於收集區域中之注料產生無意的應力或應變的其他製造問題。

【0102】 在膨脹時段已過去之後，如圖1B中所示之噴嘴截流閥37打開且自機筒22分配熔融聚合物泡沫。在如圖1A-1B中所示之實施例中，熔融聚合物泡沫流入空腔39中。在一些實施例中，分配可藉由機械構件，諸如使用螺桿之橫向移動直進加壓分配，或藉由施加加壓氣體至收集區域，但在一些實施例中，施加壓力不必分配熔融聚合物泡沫。在實施例中，在熔融聚合物泡沫的分配期間，如圖1A-1B所示的噴嘴36處的壓力超過重力1 psi至20 psi，例如3 psi至20 psi、5 psi至20 psi、7 psi至20 psi、10 psi至20 psi、15 psi至20 psi、1 psi至15 psi、1 psi至10 psi、1 psi至7 psi、1 psi至5 psi、2 psi至5 psi、5 psi至10 psi、10 psi至15 psi或15 psi至20 psi，而無需添加外部壓力源，諸如，通過使用螺桿30朝向圖1A-1B中之機筒第二端21b的額外橫向移動使熔融聚合物泡沫直進。在實施例中，分配係藉由維持噴嘴36與空腔39之間的流體連接來實現。在一些此類實施例中，流體連接進一

步為加壓連接。

【0103】 安置於由圖1A-1B中展示之模具部分38界定之空腔39內後，熔融聚合物泡沫經冷卻或使其冷卻直至其達至低於熱塑性聚合物之熔融轉變之溫度，諸如周圍環境之環境條件中存在之溫度。在膨脹體積經設置以在收集區域中提供小於總預期熔融聚合物泡沫體積之100%的總體積之一些實施例中，在分配熔融聚合物泡沫之後且在溫度足夠冷卻以達至熱塑性聚合物之熔融轉變溫度之前，氣囊可繼續成核及/或發展（尺寸增長）。使用用於冷卻注射模製製品之習知方法實現熔融聚合物泡沫之冷卻，且包含將模具浸沒於具有設置溫度之流體冷卻劑中，或用諸如流體水之流體冷卻劑噴塗模具；沖射空氣流至模具上；周圍空氣冷卻；及類似者而無限制。

【0104】 在前述方法的替代實施例中，使用如圖1B中所示組態之裝置20形成熔融聚合物泡沫。圖1B展示在由螺桿30朝向機筒第一端21a之橫向移動產生之位置中的螺桿30；亦即相對於圖1A，螺桿30在圖1B中回縮。螺桿30自收集區域40之回縮及由此產生的部分移位界定收集區域40內之膨脹體積44且進一步使得收集區域40內之壓力下降。使用如圖1B中所示之裝置20組態以與上文所描述實質上相同之方式朝向機筒21之第二端21b混合、加熱及輸送熔融含氣混合物42B。另外，將螺桿30安置於機筒部分22內，另外其中螺紋31在螺桿30旋轉期間與機筒21接觸；與止回閥32組合，截流閥37在閉閥位處，或兩者在機筒部分22內提供可加壓密封關係，藉此熔融含氣混合物42B在超過常壓之壓力下存在於機筒部分22中。機筒部分22內之壓力足以防止或實質上防止氣囊形成，即使氣生成物源高於其臨界溫度。然而，在此替代實施例中，經由止回閥32輸送熔融含氣混合物且輸送至進一步由膨脹體積44附接之收集區域40中。

【0105】 本發明所揭示之方法之優點為用於擠壓及注射模製之習知材料及裝置適用於執行該等方法。不需要專業設備或材料要求來執行所揭示之方法。

因此，適用於注射模製及/或用於形成聚合物泡沫之任何熱塑性聚合物或其混合物視情況連同如由裝置操作者所選擇之一或多種額外材料一起使用習知技術（諸如標準注射模製裝置）有效地與任何行業上適用之氣生成物源組合。

【0106】 在實施例中，與本文所描述之方法、裝置及製品結合使用之熱塑性聚合物包含行業中已知適用於注射模製或注射模製聚合物泡沫製品之任何熱塑物或其混合物；及此類聚合物之混合物。適用聚合物表徵為具有適用於注射模製（諸如在注料形成中）之熔體流動黏度。因此，熱塑性聚合物可包含為熱可逆的或以其他方式不防止用於注射模製製程之足夠黏稠熔體流動的交聯程度。

【0107】 在實施例中，可與本文所描述的方法、裝置及製品結合使用的熱塑性聚合物包含烯烴聚合物，例如聚乙烯、聚丙烯、聚α-烯烴及各種共聚物及其支化/交聯的變體，包含但不限於低密度聚乙烯（LDPE）、高密度聚乙烯（HDPE）、線性低密度聚乙烯（LLDPE）、熱塑性聚烯烴彈性體（TPE）、超高分子量聚乙烯（UHMWPE）等；聚醯胺（PA）、聚醯亞胺（PI）、聚酯，諸如聚酯對苯二甲酸酯（PET）及聚丁烯對苯二甲酸酯（PBT）、聚羥基烷酸酯（PHA），諸如聚羥基丁酸酯（PHB）、聚碳酸酯（PC）、聚(乳酸)（PLA）、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物（ABS）、聚苯乙烯、聚氨酯，其包含熱塑性聚氨酯彈性體（PU，TPU）、聚己內酯、聚氯乙烯（PVC）、四氟乙烯之共聚物、聚醚碸（PES）、聚縮醛、芳族聚醯胺、聚苯醚（PPO）、聚丁烯，聚丁二烯，聚丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯（丙烯酸聚合物）、離子聚合物（SURLYN®及類似的離子官能化的烯烴共聚物）、聚醚-醯胺嵌段共聚物（PEBAX®）、聚芳基醚基酮（PAEK）、聚碸、聚苯硫醚（PPS）、聚醯胺-醯亞胺共聚物、聚丁二酸丁二醇酯、纖維素材料、多醣以及其共聚物、複合物、混雜物及摻合物可有效地與本文所描述之方法結合使用而無限制。

【0108】 關於聚合物摻合物及混合物之無限用途，吾人發現經混合之液流回收塑膠在實施例中適用作熱塑性聚合物。因此，在實施例中，海洋廢料塑膠為

自海洋及沙灘收集之聚合廢料之混合料流，且具有10%-90%聚烯烴含量、10%-90% PET含量、1%-25%聚苯乙烯含量及1%至50%未知聚合物含量之例示性含量。此類混合塑膠流及廢料塑膠流（不限於自海洋及沙灘收集之彼等）類似地有效地用以使用本文中所描述之方法及裝置形成熔融聚合物泡沫及聚合物泡沫製品。

【0109】 氣生成物源可廣泛用於行業中，且在熔融混合期間用於部署氣生成物之條件為眾所周知的且廣泛地報告。因此，任何適用於注射模製、反應物注射模製或其他製備聚合物泡沫之方法的氣生成物源在本文中可用於根據本文中所描述之方法、裝置及聚合物泡沫製品形成熔融聚合物泡沫及凝固聚合物泡沫製品。與本文所描述之方法及裝置結合使用之氣生成物包含空氣、CO_2及N_2，如以珠粒、注料及其類似物形式或潛伏形式囊封於熱塑性材料內，其中在熔融混合裝置內加熱時，化學反應產生CO_2或N_2。此類化學反應適當放熱或吸熱，但不限於關於其結合本文所揭示之方法及裝置之用途。適合的氣生成物源包含碳酸氫鈉；基於聚羧酸（諸如檸檬酸）之化合物；或其鹽或酯，諸如檸檬酸鈉或檸檬酸鈉之三甲酯；碳酸氫鈉與聚羧酸（諸如檸檬酸）之混合物；磺醯基醯肼，其包含對甲苯磺醯基醯肼（p-TSH）及4,4'-氧基雙-(苯磺醯基醯肼)（OBSH）、純及經改質之偶氮二甲醯胺、半卡肼、四唑及二嗪農。在前述任一者中，氣生成物源視情況進一步囊封於載體樹脂中，該載體樹脂經設計以在注料之加熱、混合及收集期間熔化。

【0110】 在實施例中，有用的氣生成物源包含可商購的組成物，諸如均購自瑞士之科萊恩公司（Clariant AG of Switzerland）的HYDROCEROL® BIH 70、HYDROCEROL® BIH CF-40-T或HYDROCEROL® XH-901；購自明尼蘇達州威諾納之RTP公司（RTP Company of Winona, MN）的FCX 7301；購自明尼蘇達州威諾納之RTP公司的FCX 27314；購自佛羅里達州那不勒斯之CelChem有限責任

公司（CelChem LLC of Naples, FL）的CELOGEN ® 780；購自康涅狄格州索斯伯里之加拉塔化學公司（Galata Chemicals of Southbury, CT）的ACTAFOAM® 780；購自康涅狄格州索斯伯里之加拉塔化學公司的ACTAFOAM® AZ；購自法國米盧斯（Mulhouse, France）之ADEKA Polymer Additives Europe的ORGATER MB.BA.20；購自伊利諾伊州羅克福德之恩德克斯國際公司（Endex International of Rockford, IL）的ENDEX 1750™；及購自新澤西州東盧瑟福之卑爾根國際公司（Bergen International of East Rutherford, NJ）的FOAMAZOL™ 57。

【0111】 在一些實施例中，氣生成物源為氣生成物，其中氣生成物以氣體形式應用至熔融混合裝置，諸如類似於圖1A-1B中所示之擠壓機的裝置。在此類實施例中，藉由將加壓添加物導入至熔融混合裝置中且在熔融混合裝置內混合使氣體在熱塑性聚合物內溶解。在一些實施例中氣體藉由在溶解於熔融熱塑性聚合物中之前或同時加壓而變成超臨界流體。將氣生成物直接應用於注射模製裝置在行業上稱為MUCELL®製程，如特拉華州威爾明頓（Wilmington, DE）之Trexel公司所採用。此製程需要專業設備，諸如自氣體儲集器（貯槽、圓筒等）至擠壓機裝置之入口的經調節之加壓流體連接，以在熱塑性聚合物亦添加至機筒且熔融時與機筒形成加壓關係。在此類專業設備可用之情況下，藉由將氣生成物直接施用於熱塑性聚合物及一或多種額外材料，而將氣生成物結合本文中所描述之方法有效地用作氣生成物源，以形成熔融含氣混合物。

【0112】 根據與期望之聚合物泡沫密度及氣生成物及氣生成物源之操作相關之習知技術，將氣生成物源添加至熱塑性聚合物及任何視情況選用之一或多種額外材料，其量以熱塑性聚合物之經選擇之密度降低為目標，以形成熱塑性聚合物泡沫。添加至熱塑性聚合物之氣生成物源之量不受特別限制；因此，吾人已發現，在不使用聚合物或玻璃氣泡或其類似物之情況下達成至多85%密度降低，以提供具有下文報導之獨特及驚人特徵且進一步具有至多85%之目標密度降

低的聚合物泡沫製品。如本文所使用，與不添加氣生成物（源）之相同製品相比，「密度降低」意謂聚合物泡沫製品中之百分比質量減輕以製備製品（亦即不包含或實質上不包含氣囊之聚合物製品）。因此，在實施例中，本文所描述之熔融聚合物泡沫及聚合物泡沫製品適合地排除玻璃或聚合物氣泡，同時提供至多85%，例如30%至35%、35%至40%、40%至50%、50%至55%、55%至60%、60%至65%、65%至70%、70%至75%、75%至80%或80%至85%之經選擇之密度降低。包含玻璃或聚合物氣泡進一步擴展根據本文中之方法製備之聚合物泡沫製品之可用密度降低。在一些實施例中，可達成大於85%之密度降低。然而，受益於密度降低之聚合物泡沫製品的特徵在於在整個製品中具有其中分散有氣囊之連續聚合物基質，包含體積大於1000 cm^3、1000 cm^3至5000 cm^3或甚至大於5000 cm^3之模製品；及體積大於1000 cm^3且厚度大於2 cm、體積在1000 cm^3與5000 cm^3之間且厚度大於2 cm或體積大於5000 cm^3且厚度大於2 cm之模製製品。

【0113】 如上文所提及，添加至熱塑性聚合物中之氣生成物源之量不受特別限制；因此，吾人已發現，聚合物泡沫製品之總體積之至多70%包括氣囊。將氣囊之總體積占聚合物泡沫製品之總體積之百分比稱為製品之「空隙分數」；因此，在不包含聚合物或玻璃氣泡或其類似物之情況下達成至多約70%之空隙分數，以提供具有下文報導之獨特及出人意料的特徵且進一步具有至多聚合物泡沫製品之體積之至多70%的目標空隙分數的聚合物泡沫製品。因此，在實施例中，本文所描述之熔融聚合物泡沫及聚合物泡沫製品適合地排除玻璃或聚合物氣泡，同時提供至多70%，例如5%至10%、10%至15%、15%至20%、20%至25%、25%至30%、30%至35%、35%至40%、40%至50%、50%至55%、55%至60%、60%至65%或65%至70%之空隙分數。包含玻璃或聚合物氣泡進一步擴展根據本文中之方法製備之聚合物泡沫製品之可用空隙分數。在一些實施例中，可達成大於70%之空隙分數。儘管如此，具有70%空隙分數之聚合物泡沫製品的特徵為在整

個製品中具有其中分散有氣囊之連續聚合物基質，包含體積大於5000 cm^3、厚度大於2 cm或體積大於5000 cm^3且厚度大於2 cm之模製製品。

【0114】 在一些實施例中，在將混雜物施加至熔融混合裝置以用於加熱且混合之前摻合熱塑性聚合物及氣生成物源。在其他實施例中，將熱塑性聚合物及氣生成物源分別添加至熔融混合裝置中，諸如藉由可用於將材料添加至熔融混合裝置中之兩個不同入口或通口。在其他實施例中，將包含熱塑性聚合物及氣生成物源兩者之固體混合物作為單一輸入添加至熔融混合裝置以用於加熱且混合。

【0115】 在實施例中，一或多種額外材料連同熱塑性聚合物及氣生成物源一起包含於熔融混合裝置中或添加至熔融混合裝置；此類額外材料適當地與熱塑性聚合物、氣生成物源或兩者混合或摻合；或一或多種額外材料諸如藉由個別端口或入口分開添加至熔融混合裝置中。適合之額外材料之實例包含著色劑（染料及顏料）、穩定劑、光亮劑、成核劑、纖維、顆粒及填充劑。一些適合材料之特定實例包含滑石、玻璃氣泡或珠粒、熱固性聚合物粒子、珠粒或氣泡及纖維，諸如玻璃纖維、碳纖維或芳醯胺纖維。適合之額外材料之其他實例為廢料材料，按需要進一步切碎或切短，且包含紙、砂、礫石、壓碎石、爐渣、再循環混凝土及地質合成聚集體及其類似物。適合之額外材料之其他實例為礦物，諸如碳酸鈣及白雲石；黏土，諸如蒙脫石、海泡石及膨潤土；雲母；矽灰石；水菱鎂礦/碳鈣鎂礦混合物；合成礦物；二氧化矽聚結物或膠體；氫氧化鋁；氧化鋁-二氧化矽複合材料膠體及顆粒；埃洛石奈米管；氫氧化鎂；鹼性碳酸鎂；沈澱碳酸鈣及氧化銻。適合之額外材料之其他實例包含含碳填充劑，諸如石墨、石墨烯、石墨烯量子點、碳奈米管及C_{60}巴克球。適合額外材料之其他實例包含導熱填充劑，諸如氮化硼（BN）及經表面處理之BN。

【0116】 在實施例中，將一或多種額外材料連同熱塑性聚合物及氣生成物

源一起包含於熔融混合裝置中或添加至熔融混合裝置中，其量為約0.1%至50%熱塑性聚合物之質量，例如0.1%至45%、0.1%至40%、0.1%至35%、0.1%至30%、0.1%至25%、0.1%至20%、0.1%至15%、0.1%至10%、0.1%至9%、0.1%至8%、0.1%至7%、0.1%至6%、0.1%至5%、0.1%至4%、0.1%至3%、0.1%至2%、0.1%至1%、1%至50%、2%至50%、3%至50%、4%至50%、5%至50%、6%至50%、7%至50%、8%至50%、9%至50%、10%至50%、11%至50%、12%至50%、13%至50%、14%至50%、15%至50%、20%至50%、25%至50%、30%至50%、35%至50%、40%至50%、45%至50%、0.1%至2%、2%至5%、5%至10%、10%至15%、15%至20%、20%至25%、25%至30%、30%至35%、35%至40%、40%至45%或45%至50%添加至熔融混合裝置中之熱塑性聚合物的質量，以形成注料。

【0117】 因此，在不為擠壓機之熔融混合裝置中，熟習此項技術者應理解以下方法將產生具有以下章節中描述之顯著技術益處的熔融聚合物泡沫。形成及收集熔融聚合物泡沫之方法包含以下：加熱且混合熱塑性聚合物及氣生成物源，以形成熔融含氣混合物，其中，熔融含氣混合物之溫度超過了氣生成物源的臨界溫度，且施加至熔融含氣混合物之壓力足以實質上防止氣囊形成；在收集區域中收集經選擇之量的熔融含氣混合物；在接近產生壓降之熔融含氣混合物的收集區域中限定膨脹體積；在膨脹時段中維持膨脹體積；且自收集區域收集熔融聚合物泡沫。在實施例中，熔融含氣混合物在膨脹時段期間不受干擾或實質上不受干擾。

【0118】 在一些實施例中，收集熔融聚合物泡沫包含將熔融聚合物泡沫塗覆至由模具界定之空腔；及將熔融聚合物泡沫冷卻至低於熱塑性聚合物之熔融溫度，以獲得聚合物泡沫製品。在將熔融聚合物泡沫塗覆至模具之腔體之實施例中，經冷卻之聚合物泡沫製品獲得模具之形狀及尺寸，另外其中聚合物泡沫表徵為具有分佈於整個製品中之氣囊之連續聚合物基質。在實施例中，藉由使熔融聚

合物泡沫流動且藉由重力施力進入模具空腔，將熔融聚合物泡沫塗覆至模具空腔；在一些此類實施例中，流動不受阻且使其落入開放空腔中。在其他實施例中，在加壓流動下將熔融聚合物泡沫塗覆至成形元件。在實施例中，熔融聚合物泡沫藉由自噴嘴流體連接於其上或自熔融混合裝置之收集區域遞送熔融聚合物泡沫之其他方式而遞送至模具空腔。

【0119】 舉例而言，在實施例中，擠壓機經調適及設計以將熔融混合物自出口分配至成形元件中，該成形元件為其中界定空腔之模具，且經設計及調適以接收熔融聚合物混合物，諸如熔融含氣混合物。在實施例中，成形元件為經組態且經調適以容納自出口分配之熔融熱塑性聚合物的模具，另外其中模具之特徵為大體上界定具有所選擇之形狀及尺寸的所需製品之空隙或空腔。

【0120】 在實施例中，藉由機械插入、藉由施加來自擠壓機之機筒內之氣態壓力或其組合來實現自擠壓機之分配。在其他實施例中，在經過膨脹時段之後僅打開至收集區域之出口、閥門、閘、噴嘴或門，且使熔融聚合物泡沫不受阻地流過出口；隨後將熔融流導引至冷卻或其他處理裝置，或允許熔融流傾倒至成形元件中。在其他實施例中，成形元件流體地連接至出口且進一步經設計且調適以用熔融混合物填充，以使得熔融混合物在冷卻及固化時獲得所選擇之形狀。在一些實施例中，成形元件流體地連接至擠壓機出口，使得壓力維持在收集區域、出口與成形元件或模具之間。適合地採用與聚合物製品（諸如聚合物泡沫製品）之注射模製相關的任何習知熱塑性模製或成形製程來模製本文所描述之熔融聚合物泡沫。

【0121】 在實施例中，其中使熔融聚合物泡沫不受阻礙地流動通過出口或在無進一步流動阻抗之情況下在一定壓力下自出口插入，熔融流動最終照射在表面上，諸如大體上垂直於熔融流動方向之表面。吾人已觀察到，在此類情況下流動隨後在繼續熔融流動期間獲得大體上圓柱形（成卷）及平面（摺疊）圖案，

諸如由Batty及Bridson所報告，「用於彎曲、捲曲及旋轉流體之精確黏稠游離表面（Accurate Viscous Free Surfaces for Buckling, Coiling, and Rotating Liquids）」，*計算機動畫專題討論會（Symposium on Computer Animation）*，都柏林（Dublin），2008年7月。在實施例中，使熔融聚合物泡沫流動，或自熔融混合裝置之出口不受阻礙「倒入」且進入經組態為打開容器之模具中。在實施例中，打開的容器模具完全填充有熔融聚合物泡沫；在其他實施例中，打開的容器模具部分填充有熔融聚合物泡沫。

【0122】 在上文所描述之與捲曲熔融流動相關之一些實施例中，實質上不含剪切之熔融流或實質上線性之熔融流或為實質上線性且不含剪切之熔融流藉由擠壓機之出口之間的流體連接提供且進入模具空腔中。在一些此類實施例中，藉由沖射於其垂直表面上或藉由使模具空腔之實質上垂直壁或側面向下流動且在模具空腔之底部處收集，熔融流可獲得捲曲熔融流。一個此實施例之示意性表示展示於圖41中，其展示圖1A-圖1B之擠壓機之變化，其中裝置20之模具26位於實質上水平表面100上。參考如圖1A-1B中所示之元件，在機筒21之遠端21b處不存在截流閥37；替代地，在圖41中，收集區域40延伸至位於接近於界定於模具26內之模具空腔39的模具閥137。因此，模閥137可操作以界定收集區域40，或提供用於經由實質上線性水平流110將熔融聚合物泡沫分配至模具空腔39之出口。模具閥137定位於水平表面100上方之高度H及定位於水平表面100上之模具26之底層或底部120上方之高度H2。參考圖41，選擇性打開模具閥137以提供收集區域40與模具空腔39之間的流體連接。因此，選擇性打開模具閥137以提供進入模具空腔39之熔融聚合物泡沫實質上線性水平流110。在進入模具空腔39時，線性流向下流動經過距離H2，且在一些實施例中，在其繼續填充模具空腔39時獲得捲曲熔融流。涵蓋方法及裝置之其他相關變化以提供如本文所描述之捲曲熔融流。

【0123】 在實施例中，在冷卻及自諸如圖41中所示定位之打開的容器或模

具移出聚合物泡沫製品後，在製品表面處可見成捲曲及摺疊流型。此可見流型之實例可見於例如圖2-2及2-4中。在對使用捲曲及摺疊流形成的聚合物泡沫製品的內部進行低溫破裂及微觀檢查時，製品之內部不含或實質上不含捲曲及摺疊之流型、界面或其他跡象。舉例而言，此類聚合物泡沫製品之低溫斷裂不會在線圈與摺疊之間的任何可辨別的界面處破裂；且此類聚合物泡沫製品之內部之宏觀及微觀檢查兩者獲得關於流型之均勻外觀。此類聚合物泡沫製品之物理特性與藉由以下獲得之物理特性一致：使熔融聚合物泡沫經受導向之流體流動、經由熔融混合裝置之出口與模具之間的流體連接、或使熔融聚合物泡沫經受加壓導向之流體流動。

【0124】 在一些實施例中，本文中之方法包含用根據前述所描述之方法形成之熔融聚合物泡沫實質上填充模具，隨後冷卻熔融聚合物泡沫以形成固化聚合物泡沫；且在實施例中進一步自模具移除固化聚合物泡沫製品。在實施例中，冷卻為冷卻至低於熱塑性聚合物之熔融轉變之溫度。在實施例中，冷卻為冷卻至與周圍環境之環境溫度平衡之溫度。在一些實施例中，在用熔融聚合物泡沫填充模具期間，模具進一步包含用於模具中之壓力等化的一或多個通風口，但在其他實施例中，不存在通風口。在冷卻之後，可自模具移出聚合物泡沫製品以供進一步改質或使用。

【0125】 根據前述描述中之任一者，表1提供用於使用習知單螺桿擠壓機類型反應注射模製裝置製備熔融聚合物泡沫之適用但非限制性之處理條件的實例，進一步藉由採用如所指示之一或多種代表性熱塑性聚合物及基於檸檬酸之氣生成物源。

【0126】 表1.適用於製備及模製熔融聚合物泡沫之代表性熱塑性聚合物及條件。

109 年 07 月 31 日修正替換本

變數	*聚合物樣品*							
	高衝擊聚苯乙烯	**PBT**	**PC/ABS**	**聚醯胺6/15%滑石**	**熱塑性聚合物**	**Surlyn離聚物**	**30% LDPE/ 70% PP**	**PMMA**
起泡劑% Hydrocerol BIH 70 （吸熱）或Hydrocerol XH-901（放熱）	2（吸熱）	3（吸熱）	3（吸熱）	2（吸熱）	2（吸熱）	2（吸熱）	2（吸熱）	3%（吸熱） + 0.5%（放熱）
模製空腔尺寸（in）	4x4x2	4x4x2	4x4x2	6"球體	4x4x2	4x4x2	3"球體	4x4x2
丸粒體積（cc）	545	545	545	1856	545	545	252	545
丸粒尺寸（cm^3）	4026.3	4294.7	295.0	983.2	327.7	278.6	98.3	150.3
加壓體積（cm^3）	131.1	409.7	1065.2	819.4	163.9	49.2	49.2	163.9
熔融溫度（℃）	213	227	221	265	221	150	360	226
夾緊噸位	10	10	15	20	10	17	14	10
冷卻時間（sec）	120	120	90	160	320	500	120	160
減壓時間（sec）	60	80	60	100	60	50	56	100
保持壓力（MPa）	0	0	0	0	0	0	0	0
保持時間（sec）	0	0	0	0	0	0	0	0
注射速度（cm^3/sec）	0.066	0.098	0.041	0.066	0.057	0.066	0.082	0.049
模製溫度（℃）	10	43	29	44	30	10	20	35
螺桿速度（m/sec）	0.15	**0.11**	0.21	0.15	0.15	0.15	0.12	0.09
比背壓（MPa）	6.90	12.41	7.59	10.34	8.97	8,97	6.90	5,17
注射壓力（MPa）	31.03	37.93	41.38	34.48	48.28	129.66	13.79	14.48
最終部件密度（g/cc）	0.456	0.571	0.597	0.454	0.594	0.476	0.327	0.482

【0127】 在實施例中，有效地用於形成使用該等方法製備之聚合物泡沫製品的模具及本文所揭示之材料的尺寸包含模具，該等模具界定可由熔融聚合物泡沫之單一注料填充之空腔或可由熔融聚合物泡沫之單一注料填充之一系列空腔。因此，模具空腔之尺寸僅受使用者所用之熔融混合裝置中可構建之注料之尺寸限制。具有高達1×10^5 cm^3體積之代表性模具空腔適用於製備較大部件，諸如汽車艙或外部部件、工字樑構造部件以及適合地採用聚合物泡沫之其他較大塑膠物品。另外，模具空腔之形狀不受特別限制且就整體形狀及甚至表面圖案及特

徵而言可為複雜的，例如，可辨識為啞鈴、餐具、具有凸起地理特徵之觀賞地球儀；人類或動物或昆蟲形狀；用於成框或包覆之構架或外殼形狀，例如電子製品、電氣設備、汽車及類似者；用於以後將螺桿、螺釘及其他非熱塑性物品放置並安裝至聚合物泡沫製品中或通過聚合物泡沫製品的形狀；等等都是用於模製如本文所描述之聚合物泡沫製品之適合的模具形狀。在一些實施例中，空腔包含關於空腔之一或多個區域的至多300%之厚度梯度。

【0128】 根據前述描述中之任一者，表2提供模具之模具空腔體積及尺寸之適用但非限制性的實例，該等模具適用於將熔融聚合物泡沫藉由加壓流動或藉由不受阻礙流動至模具中模製熔融聚合物泡沫。另外，當注料質量適當地增加時，諸如高達或大於100,000 cm^3之較大模具體積為適用的。

【0129】 表2.適用於模製熔融聚合物泡沫之代表性模具空腔體積及尺寸。

部件	**空腔體積（cc）**
3"直徑球體	231.00
6"直徑球體	1,856.66
9"直徑球體	6,243.47
18"直徑球體	50,038.52
帆布主體	4,771.10
帆布頂部	812.80
12"×12"×1"板	2,359.74
4"×4"×2"磚形物	545.69
4"×4"×4"塊	1,091.38
12"×12"×12"塊	28,316.84
17"×4"×1"板	1,114.32
11"×4"×2"板	1,442.06
2"×2"×0.5"板	32.77
2"×2"×2"塊	131.10
2.625"×5.625"×1"板	241.97
1"×1"×2"板	32.77

【0130】 上文所描述之其任何方法、製程、用途、機器、裝置或個別特徵可彼此自由組合以形成具有獨特及出人意料之特徵的聚合物泡沫及聚合物泡沫製品。因此，在實施例中，使用前述方法、材料及裝置形成聚合物泡沫製品。聚合物泡沫製品為藉由根據上文所揭示之方法及材料中之任一者形成或模製熔融聚合物泡沫製備的離散單體物體以及其變化形式，其可在任何部件中且以任何方式組合以形成如上文所描述之熔融聚合物泡沫。

【0131】 因此，下文使用用以指代前述論述中之方法、材料及裝置的術語來指代使用涵蓋於前述論述中之一或多種方法、材料及裝置所製備的製品。

【0132】 在實施例中，前述方法之任何組合使得形成聚合物泡沫製品，其包含以下、基本上由以下組成或由以下組成：界定複數個氣囊之連續熱塑性聚合物基質。連續熱塑性聚合物基質包括以下、由以下組成或基本上由以下組成：固體熱塑性聚合物，亦即存在於低於其熔融轉變之溫度下的熱塑性聚合物。在實施例中，連續熱塑性聚合物基質進一步包含一或多種分散於固體熱塑性聚合物中之額外材料。

【0133】 基於所添加之熱塑性聚合物及任何其他材料之密度，聚合物泡沫製品獲得密度降低，以形成具有基於添加至注料中之氣生成物源之量的經選擇之百分比的聚合物泡沫。在實施例中，如使用者所選擇，密度降低30%、40%、50%、60%、70%且甚至高達80%至85%之密度降低。在實施例中，僅藉由聚合物基質中不連續分佈之氣囊之存在達成至多85%密度降低。在實施例中，使用本文所描述之方法及裝置，在形成聚合物泡沫製品之前，聚合物泡沫製品不包含添加至注料之中空顆粒，諸如聚合物或玻璃氣泡。

【0134】 此外，與降低之密度結合，如上文所提及，本文中之聚合物泡沫製品之特徵為具有貫穿其整體或實質上貫穿其整體之連續熱塑性聚合物基質。吾人已發現，較大聚合物泡沫製品可適當地由本文所揭示之熔融聚合物泡沫形

成以包含界定複數個氣囊之連續聚合物基質。「較大」製品為體積為1000 cm^3或更大，例如2000 cm^3或更大、3000 cm^3或更大、4000 cm^3或更大或5000 cm^3或更大，或1000 cm^3與5000 cm^3之間的任何體積的彼等製品；且包含體積至多10,000 cm^3、至多20,000 cm^3、至多50,000 cm^3或甚至至多100,000 cm^3或更大。因此，較大聚合物泡沫製品可適當地形成以包含貫穿其整體之界定複數個氣囊的連續聚合物基質。製品之體積僅受模具空腔之尺寸及可在熔融混合裝置中收集之注料之尺寸限制。在實施例中，較大製品由自熔融混合裝置之單一出口分配的單注料形成，亦即，不將熔融聚合物泡沫流分流至多個同時分佈管道、噴嘴或將多個熔融流同時導引至單一模具空腔中之其他方法。

【0135】 另外，吾人已發現厚聚合物泡沫製品可適合地形成以包含界定複數個氣囊之連續聚合物基質。如本文所使用之厚度係指在其表面上之任何兩個點之間穿過聚合物泡沫製品之內部的直線距離。「厚」製品定義為厚度為2 cm或更大，諸如3 cm、4 cm、5 cm、6 cm、7 cm、8 cm、9 cm、10 cm、15 cm、20 cm、25 cm、30 cm、35 cm、40 cm、45 cm或甚至50 cm或更大。在一些實施例中，聚合物泡沫製品使用本文中所描述之方法及材料形成，其特徵為較大及較厚，另外其中較大、較厚聚合物泡沫製品之特徵為在整個製品中具有界定複數個氣囊之連續聚合物基質。在實施例中，較大較厚製品由自熔融混合裝置之單一出口分配的單注料形成，亦即，不將熔融聚合物泡沫流分流至多個同時分佈管道、噴嘴或將多個熔融流同時導引至單一模具空腔中之其他方法。

【0136】 歸因於在將熔融泡沫分配至具有此類尺寸之空腔中之後的熔融泡沫之冷卻梯度，較大、較厚或較大且較厚聚合物泡沫製品之製造在行業中成問題。此類製品之內部往往會冷卻地非常緩慢，且安置於模具空腔中之一些熱塑性聚合物可保持高於其熔融溫度，從而允許在熱塑性材料固化（達至低於其熔融轉變之溫度）之前發生氣囊之顯著聚結。相比之下，吾人已發現，使用本文所揭示

之方法、材料及裝置適當地形成較大製品、較厚製品及較大較厚製品，另外其中所形成之聚合物泡沫製品之特徵在於具有分佈於整個製品中之氣囊之連續聚合物基質。在冷卻期間，較大製品內之緩慢冷卻展示極小或無跡象之氣囊聚結。在熔融聚合物泡沫冷卻期間，氣囊保持完整或實質上完整，且在冷卻期間並不聚結，產生連續聚合物基質，不管所形成之聚合物泡沫製品之尺寸、厚度或體積如何。

【0137】 本文中所描述之聚合物泡沫製品之此特徵為出人意料且意外的：在冷卻期間，先前技術之方法產生傾向於經受氣囊聚結之泡沫。因此，位於模具之內部體積中的習知技術之熔融聚合物泡沫可冷卻以使得氣囊能夠完全聚結，且因此使用習知聚合物發泡方法形成之較大或較厚製品之內部可在其內部獲得極大間隙或甚至完全塌陷結構。相比之下，在熔融聚合物泡沫之冷卻期間，根據本發明方法形成之熔融聚合物泡沫未經歷顯著氣囊聚結或連續聚合物基質塌陷。因此，使用本文所描述之方法、材料及裝置達成其中具有連續聚合物基質之較大且較厚聚合物泡沫製品。

【0138】 由於根據前述方法、裝置及材料之聚合物發泡製品之結構特徵，連續聚合物基質表徵為在整個聚合物發泡製品中存在，包含其表面區域。表面區域可宜表徵為距表面500微米或更小之聚合物泡沫製品的內部區域。如本文所定義之表面區域為習知地稱為「表層」之發泡製品之區域之一部分，其為使用習知方法製備之聚合物泡沫製品中之不含氣囊或實質上不含氣囊之區域。習知地形成之泡沫製品包含至少與表面區域一樣厚之表層，亦即，500微米厚；但表層常常厚得多，且可自製品表面行進多達1 mm、1.5 mm、2 mm、2.5 mm、甚至3 mm。然而，使用本發明所揭示之方法形成之聚合物泡沫製品自其表面且在其整個厚度及體積中獲得真實泡沫結構。在實施例中，微觀檢查揭示在使用本文所揭示之條件、製程及材料形成之聚合物泡沫製品之表面上的氣囊之跡象。因此，就整個

聚合物泡沫製品中之聚合物基質結構之連續性質而言，本文所揭示之方法在任何方向上，且在其每個區域中，包含在極大及/或極厚聚合物泡沫製品之內部內且亦在製品之表面區域上及表面區域中獲得出人意料的結果。

【0139】 以下實例包含使用本文所揭示之方法製備且呈現此連續泡沫結構之多種聚合物泡沫製品之表面區域的分析。宏觀上，使用本文所揭示之方法製備之聚合物泡沫製品可似乎具有表層：亦即，製品之表面區域可似乎不同於製品之內部區域。然而，吾人已發現，與特徵為不存在氣囊之表層形成鮮明對比，藉由本發明方法製備之聚合物泡沫製品之表面區域包含複數個壓縮氣囊。宏觀上壓縮氣囊產生表明表層之外觀；然而，微觀檢查揭示在視覺上顯而易見的差異起因於在製品表面附近之連續聚合物基質之「扁平」或壓縮安置。

【0140】 因此，例如，如圖17及圖18中所見，存在朝向藉由採用本文所揭示之條件、製程及材料形成之聚合物泡沫製品之表面移動的自球形至壓縮氣囊的逐漸過渡。因此，在實施例中，使用本文所揭示之方法製備之聚合物發泡製品的表面區域包含複數個壓縮氣囊。在實施例中，壓縮氣囊存在於使用本文所揭示之方法製備之聚合物泡沫製品的表面區域中。在一些此類實施例中，壓縮氣囊存在於距表面500微米或更小之聚合物泡沫製品的內部區域內。在一些此類實施例中，壓縮氣囊存在於距表面多達2 cm之聚合物泡沫製品之內部區域內。將壓縮氣囊定義為圓度小於1之氣囊，其中圓度值為零表示完全非球形氣囊，且值為1表示完全球形氣囊。在實施例中，在發泡聚合物製品的表面區域中觀察到具有小於0.9之圓度的氣囊，另外其中10%至90%、或10%至80%、或10%至70%、或10%至60%、或10%至50%、或10%至40%、或10%至30%、或10%至20%、或20%至80%、或20%至70%、或20%至60%、或20%至50%、或20%至40%、或20%至30%、或30%至70%、或30%至60%、或30%至50%、或30%至40%之表面區域中之氣囊具有0.9或更小之圓度。在實施例中，發泡聚合物製品之表面區域中的平均圓度為

0.70至0.95，諸如0.75至0.95、或0.80至0.95、或0.85至0.95、或0.90至0.95、或0.70至0.90、或0.70至0.85、或0.70至0.80、或0.70至0.75、或0.70至0.75、或0.75至0.80、或0.80至0.85、或0.85至0.90、或0.90至0.95。

【0141】 在實施例中，壓縮氣囊存在於距其表面超過500微米之聚合物泡沫製品中。舉例而言，在實施例中，壓縮氣囊距聚合物泡沫製品之表面至多1 mm存在，或距其表面至多2 mm、3 mm、4 mm、5 mm、6 mm、7 mm、8 mm、1 cm或更大存在。在一些實施例中，聚合物泡沫製品中之壓縮氣囊的區域對應於0.01%至70%之製品總體積，例如0.1%至70%、或0.5%至70%、或1%至70%、或2%至70%、或3%至70%、或4%至70%、或5%至70%、或6%至70%、或7%至70%、或8%至70%、或9%至70%、或10%至70%、或15%至70%、或20%至70%、或30%至70%、或40%至70%、或50%至70%、或60%至70%、或0.01%至60%、或0.01%至60%、或0.01%至50%、或0.01%至40%、或0.01%至30%、或0.01%至20%、或0.01%至10%、或0.01%至9%、或0.01%至8%、或0.01%至7%、或0.01%至6%、或0.01%至5%、或0.01%至4%、或0.01%至3%、或0.01%至2%、或0.01%至1%、或0.01%至0.1%之製品總體積。

【0142】 圖12及14展示對於使用本發明所揭示之方法製備之兩種聚合物泡沫製品，平均氣囊尺寸及平均氣囊計數相對於平均氣囊圓度之曲線圖。氣囊尺寸及分佈之定量分析展示平均氣囊尺寸與氣囊圓度之間的反比關係，及平均氣囊尺寸與氣囊數目之間的反比關係。

【0143】 圖18另外展示氣囊存在於使用如本文所描述之方法、材料及裝置形成之聚合物泡沫製品的表面之可見跡象。圖18另外展示實質上距使用如本文所描述之方法、材料及裝置所形成之聚合物泡沫製品之表面500微米存在之複數個壓縮氣囊的可見跡象。在此意義上，當前所揭示之聚合物泡沫製品與先前技術之泡沫製品獲得顯著差異。儘管藉由習知方法製備之泡沫製品之「表層」或最初

500微米厚度不包含氣囊或實質上不包含氣囊，但泡沫製品之先前技術之特徵一般為無論氣囊位於何處，其為球形。因此，在其中觀測到氣囊之習知泡沫製品中之厚度下，其通常為球形，具有接近或約1之圓度。壓縮氣囊不使用習知方法形成來製備發泡製品，且因此在此類習知泡沫製品中未觀測到氣囊圓度之分佈。另外，氣囊甚至不形成於藉由習知方法製備之泡沫製品之最初500微米厚度中，因此不可對如本文所描述之發泡聚合物製品及使用習知注射模製方法製備之發泡製品之表面區域作關於氣囊的比較。

【0144】 另外，視目標最終用途或應用而定，本文所揭示之條件、製程及材料經適當最佳化以形成具有不同物理特性之聚合物泡沫製品。舉例而言，聚合物泡沫製品之密度適合地隨膨脹體積變化。藉由降低膨脹體積，所得聚合物泡沫製品之密度以大體上線性方式降低，例如如圖5中所示。亦可自圖5所見，增加膨脹時段使得形成更緻密之聚合物泡沫製品。所有在本文所揭示之條件、方法及材料之範疇內的此類條件及其他變數適當地用於改變所產生之聚合物泡沫製品的物理特性。

【0145】 在本文所揭示之條件、製程及材料之一種變化形式中，熔融聚合物泡沫適合地藉由將熔融聚合物泡沫流分成通向多個模具或模具段之2個、3個、4個或更多個路徑，以自單一注料形成多個聚合物泡沫製品。在本文所揭示之條件、製程及材料之另一變化形式中，使用兩個注料填充單一模具，其中就熱塑性聚合物含量或混合聚合物之比率、氣生成物源、視情況包含密度、空隙分數之一或多種額外材料、壓縮氣囊區域之深度、或一些其他材料或物理特性差異而言，第一注料不同於第二注料。

【0146】 在本文所揭示之條件、製程及材料之另一變化形式中，對使用本文所揭示之方法製備之聚合物泡沫製品進行根據ASTM D6117之緊固件拉拔測試。聚合物泡沫製品比使用習知發泡方法製備之泡沫製品獲得優異的拉拔強度。

另外，使用本文所揭示之材料、方法及裝置形成之聚合物泡沫製品不需要預打孔、攻絲或工程改造之緊固件位置。

【0147】 在本文所揭示之條件、製程及材料之又一變化形式中，對使用本文所揭示之方法製備之聚合物泡沫製品進行衝擊測試。根據國家司法學院（NIJ）“防彈衣防彈性能NIJ標準-0101.06”之指導，使用基於檸檬酸的氣生成物源由聚醚-醯胺嵌段共聚物（PEBAX®）、線性低密度聚乙烯（LLDPE）及聚丙烯形成一系列3吋厚的聚合物泡沫製品。發現使用所有三種此等熱塑性聚合物製備之聚合物泡沫製品可阻止停止.22 LR手槍子彈通過NIJ I級；且發現可阻止9 mm LLUGER®手槍子彈，通過NIJ II級及IIA級。

【0148】 **實驗部分**

【0149】 以下實例意欲進一步說明本發明且不意欲以任何方式限制本發明之範疇。在Engel Duo 550 Ton注射模製機器（可購自美國賓夕法尼亞州約克之恩格爾機械公司（Engel Machinery Inc. of York, PA, USA））上進行實例1及11。在Van Dorn 300注射模製機器（購自美國俄亥俄州斯特恩斯維爾（Strongsville, Ohio, USA）之Van Dorn Demag）上進行實例2-4。除非另有說明，否則均在Engel Victory 340 Ton注射模製機器（購自美國賓夕法尼亞州約克之恩格爾機械公司（Engel Machinery Inc. of York, PA, USA））上實施其餘實例。

【0150】 在本文中之實例中，「cc」意謂「立方公分（cubic centimeter）」或「立方公分（cubic centimeters）」（cm^3），「sec」意謂「秒（second/seconds）」。

標準泡沫模製及MFIM

【0151】 在本文中之實例中，採用兩個直接注射膨脹泡沫模製技術，其在本文中稱為「標準泡沫成型」及「熔融泡沫注射模製」（「MFIM」）。

【0152】 在標準泡沫成型中，使用以下通用程序：A）藉由將聚合物（其可呈注料、粉末、珠粒、顆粒及其類似物之形式）與發泡劑（起泡劑）及諸如填

充劑之任何其他添加劑摻合來製備混合物。將混合物引入至注射單元，且旋轉注射單元螺桿使混合物在注射單元機筒中向前移動，因此根據正常注射模製製程形成加熱流體材料。B）藉由旋轉螺桿將設置體積之材料投用至注射單元之機筒前部，因此將設置體積自饋料區移動至螺桿前部。在此進料步驟期間，旋轉螺桿以將熔融混合物向前平移至螺桿與噴嘴之間的機筒中之空間中，藉此提供設置體積。C）藉由螺桿之向前轉移及/或螺桿之旋轉將熔融混合物注入模具空腔中。

【0153】 在熔融泡沫注射模製（MFIM）製程中，使用以下通用程序：A）藉由將聚合物（其可呈球粒、注料、粉末、珠粒、顆粒及其類似物之形式）與化學發泡劑及諸如填充劑之任何其他添加劑摻合來製備混合物。將混合物引入至注射單元，且旋轉注射單元螺桿使材料在注射單元機筒中向前移動，因此根據正常注射模製製程形成加熱流體材料。B）藉由旋轉螺桿將設置體積之材料投用至注射單元之機筒前部，因此將設置體積自饋料區移動至螺桿前部。在此進料步驟期間，旋轉螺桿以在螺桿與噴嘴之間移動材料，藉此提供設置體積。C）在材料已移動至螺桿之前部之後，在本文中稱為「減壓」之步驟中，螺桿在無旋轉或實質上無旋轉之情況下自噴嘴向後移動遠離，以避免更多材料移動螺桿之前部。

【0154】 在機筒內產生不含在螺桿與噴嘴之間的混合物之空間，該既定空間具有本文中稱為「減壓體積」之體積。D）使材料在螺桿與噴嘴之間的機筒中停留一定時段，在本文中稱為「減壓時間」。在減壓時間期間，材料由於由步驟（C）中所添加之空間產生之壓降而發泡。E）藉由螺桿之向前平移及/或螺桿之旋轉將熔融泡沫注射至模具空腔中。

實例1

【0155】 使用低密度聚乙烯與可購自瑞士穆滕茲之科萊恩公司（Clariant AG of Muttenz, Switzerland）的2重量%Hydrocerol® BIH 70發泡劑摻合之摻合物發泡模製兩個部件。使用Engel Duo 550 Ton注射模製機（購自美國賓夕法尼亞州

約克之恩格爾機械公司（Engel Machinery Inc. of York, PA, USA））進行模製。模具空腔之形狀為（近似地）球形，直徑為六吋（15.24 cm）。使用標準泡沫模製製程模製第一部件，且使用MFIM製程模製第二部件。將具有饋入6吋直徑球體空腔之冷注道及流道系統之鋁模具用於兩個部件。各部件之熔融遞送系統與大多數處理條件相同。用作對照之MFIM製程及標準泡沫模製製程之製程設置詳述於表3中。根據每一製程，部件由大致等效質量製成。

表3：實例1之設置；等效質量研究

	標準泡沫模製製程	MFIM
機筒溫度（℃）	182/182/182/174/163/154/161/121/49	
模具溫度（℃）	10	
注射速度（cc/sec）	655.5	
背壓（kPa）	17237	
減壓（cc）	--	164
螺桿速度（cm/sec）	15.24	
冷卻時間（sec）	160	
保持時間（sec）	30	--
保持壓力（kPa）	8963	--
注料重量（g）	328.9	331.9

【0156】 拍攝第一及第二部件。圖2-1為使用標準泡沫模製製程模製之第一部件之像片影像。如影像中所見，標準泡沫製程未產生填充模具空腔之部件，且該部件不符合模具之球形空腔之形狀。

【0157】 圖2-2為使用MFIM製程模製之第二部件之像片影像。如影像中所見，MFIM製程得到完全或實質上填充球狀模具空腔之部件，且部件符合或實質上符合模具之球狀空腔之形狀。

【0158】 將使用標準泡沫模製製程模製之第一部件切割成兩個零件。圖2-3及2-5為根據標準泡沫模製製程製備之部件之零件中之一者的像片影像。如影像中所見，第一部件含有較大中空空腔。

【0159】 將根據MFIM製程模製之第二部件切割成兩個零件。圖2-4及2-6

為第二部件之零件中之一者的像片影像。如影像中所見，第二部件缺乏標準泡沫製程部件之較大中空空腔。在整個MFIM部件中具有孔結構。

實例2

【0160】 藉由泡沫注射模製形成兩個部件，部件A根據標準泡沫模製製程形成，且部件B根據MFIM製程形成。在兩個製程中，將LDPE/滑石注料與發泡劑乾燥摻合且在裝載至模製機中期間混合。

【0161】 對於部件B，形成低密度聚乙烯(LDPE)、滑石及Hydrocerol® BIH 70之混合物且將其饋入Van Dorn 300注射模製機中以提供機筒內部之聚合物注料。在螺桿前部累積注料之後，根據MFIM製程將螺桿向後平移遠離注射噴嘴而無旋轉，以在螺桿與噴嘴之間產生空間，該空間具有減壓體積。隨後，混合物在注射至模具中之前發泡至空間中。

【0162】 A部件使用相同步驟，不同之處在於在螺桿前部積累注料之後，螺桿不會遠離噴嘴，亦即減壓體積為零。計量注料以在標準泡沫模製條件下填充模具空腔，其中目標相對於固體部件減少10%重量。

【0163】 下表4-7顯示用於實例2中之聚合物、模具、機器及加工設置。

表4：材料組成		
		重量%
聚合物：	LDPE	82%
填充劑：	滑石	15%
發泡劑：	Hydrocerol®BIH 70	3%

表5：基準模具參數	
塊模（2×4×4吋） （5.08 × 10.16 × 10.16 cm）	ASTM模具
模具空腔體積（cc）	524.39
注道體積（cc）	17.39
總體積（cc）	541.78

表6：生產「零減壓」及MFIM部件之通用設置	
機筒溫度（℃）	154|185|177|166
模具溫度（℃）	20
背壓（kPa）	0
螺桿速度（rpm）	165
螺桿旋轉延遲時間（sec）	100
保持時間（sec）	10
注射速度（cc/sec）	394

表7：獨立設置		
注料詳情	**部件A**	**部件B**
聚合物質量（g）	456.2	189.4
機筒中之聚合物體積（cc）	486.3	162.12
減壓體積（cc）	0	231.57
總熔融注射量（cc）	486.297	393.69
冷卻時間（sec）	800	160

【0164】 將部件A及B中之各者切成兩半以顯示橫截面。圖3A及圖3B分別展示部件A及部件B之所得橫截面。如圖3A中所示，部件A具有距表面幾乎0.8吋（20.3 mm）延伸之較厚外部區域，表明超過50%之模製部件為完全固體的。部件A之密度為0.84 g/cc。

【0165】 圖3B展示使用表4及表5中所示之設置根據MFIM製程模製之部件B的橫截面。如圖3B中所見，部件B具有包含孔尺寸及形狀之分佈的泡沫結構。部件B中幾乎不存在固體未發泡外部區域。部件B之密度為0.35 g/cc。

【0166】 將球體空腔模具用於形成藉由泡沫注射模製的其他兩個部件，部件C及部件D。使用LDPE、滑石、Hydrocerol® BIH 70之相同混合物組成物來形成部件C及D。部件C係藉由MFIM製程製備，部件D係藉由標準泡沫模製製程製備。兩種製程均產生具有六吋（15.24 cm）直徑之球形或近似球形之部件。將部件C及D從中間（最寬部件）切割成兩塊以暴露部件之橫截面。圖4A為藉由MFIM製程（471 g，所需冷卻時間160秒）製備之部件C之橫截面的像片影像。圖4B為

使用標準發泡製程目標（1360 g，所需冷卻時間800秒）模製之部件D之橫截面的像片影像。

【0167】 獲得與塊模相似的結果。根據MFIM製程製備之部件C在整個部件中展示孔，而根據標準泡沫模製製程製備之部件D展示鄰接於不含或實質上不含孔之部件之外表面的區域（「固體」）。部件C之密度低於部件D。

實例3

【0168】 在實例3中，在各種減壓體積（試驗A）及各種減壓體積及減壓時間（試驗B）下使用MFIM製程模製塊部件。

【0169】 表8-10展示材料組成、模具幾何結構資訊及用於試驗A及B之處理設置。

表8：材料組成		
		重量%
聚合物：	LDPE	82%
填充劑：	滑石	15%
發泡劑：	Hydrocerol® BIH 70	3%

表9：基準模具參數	
塊模（2×2×2吋） （5.08 × 5.08 × 5.08 cm）	ASTM模具
模具空腔體積（cc）	132.74
注道體積（cc）	17.39
總體積（cc）	150.13

【0170】 在即將模製之前將複合LDPE/滑石注料與發泡劑混合。

【0171】 試驗A

【0172】 在試驗A中，所有變數均保持恆定，不同之處在於注射之前機筒中聚合物與減壓體積（空的空間）的體積比。試驗A之各樣品輪次之設置展示於

表10中：

表10：試驗A之設置					
	樣品1	**樣品2**	**樣品3**	**樣品4**	**樣品5**
機筒 溫度（℃）	171|185| 177|166	171|185| 177|166	171|185| 177|166	171|185| 177|166	171|185| 177|166
模具 溫度（℃）	21	21	21	21	21
注射 壓力（kPa）	4137	4137	4137	4137	4137
背壓（psi）	0	0	0	0	0
減壓體積（cc）	0	7.7	15.4	23.2	30.1
螺桿速度（rpm）	165	165	165	165	165
總體 循環時間（sec）	76.5	76.5	76.5	76.5	76.5
注射量（cc）	92.62	84.91	77.19	69.47	61.75
減壓時間（sec）	20	20	20	20	20

【0173】 注入至聚合物空腔中之熔融泡沫的體積為恆定的，但熔融泡沫之密度為聚合物注料/減壓體積比之函數。使聚合物注料/減壓體積變化，得到具有重量及密度之部件，如表11中所示：

表11：試驗A部件重量及密度							
樣品	**機筒中之聚合物體積（cc）**	**機筒中之減壓體積（cc）**	**總熔融泡沫注射體積（cc）**	**聚合物注料占總體積之百分比（聚合物+減壓體積）**	**減壓時間（sec）**	**部件重量（g）**	**部件密度（g/cc）**
1	92	0	92	100%	20	94.1	0.71
2	85	7	92	92%	20	90.4	0.68
3	77	15	92	83%	20	86.0	0.65
4	69	23	92	75%	20	81.8	0.62
5	62	30	92	67%	20	76.1	0.58

【0174】 表11中的結果表明，通過減少熔融泡沫注料中之聚合物的質量及體積，同時減壓體積也相應增加，可以改變所得部件的密度。

【0175】 試驗B

【0176】 試驗B中，在與試驗A相同的條件下進行五次成型三次；在20秒

之減壓時間下進行一次（與試驗A相同），在70秒之減壓時間下進行一次，且在120秒之減壓時間下進行一次。稱量15個所得經泡沫模製之部件，且使用模具空腔之體積計算密度。將部件密度繪製為三個減壓時間中之各者的減壓體積之函數。曲線圖展示於圖5中。如圖5中所見，部件密度隨減壓體積變化。另外，如圖5中所示，減壓時間愈大，部件愈緻密。

實例4

【0177】 在實例4中，使用MFIM製程、系列I及系列II運作兩個系列試驗。在系列I中，使用恆定注射速度，但改變模具閉合高度。在系列II中，模具閉合高度隨著注射速度增加而增加。在系列II中，除注射速度（cc/sec）及模具閉合高度以外，所有條件保持恆定。在試驗中，將LDPE/滑石注料與發泡劑乾燥摻合且在裝載至模製機中期間混合。

【0178】 下文之表12-13展示用於試驗之注射摻合物及基礎模製組態之材料組成。

表12：材料組成		
		重量%
聚合物：	LDPE	82%
填充劑：	滑石	15%
發泡劑：	Hydrocerol®BIH 70	3%

表13：基準模具參數	
塊模（2×4×4吋） （5.08 × 10.16 × 10.16 cm）	ASTM模具
模具空腔體積（cc）	524.39
注道體積（cc）	17.39
總體積（cc）	541.78

【0179】 系列I

【0180】 在系列I中，使用394立方公分/秒之注射速度，且運作三個試驗，具有製造部件A之1.02 mm模具閉合高度的試驗A；具有製造部件B之0.76 mm模

具閉合高度的試驗B；及具有製造部件C之0.51 mm模具閉合高度的試驗C。用於系列I試驗之設置展示於表14中：

表14：設置

機筒溫度（℃）	154|185|177|166
模具溫度（℃）	20
注射速度（cc/sec）	394
背壓（psi）	0
螺桿速度（rpm）	165
螺桿旋轉延遲時間（sec）	100
保持壓力（kPa）	0
保持時間（sec）	10
填充時間（sec）	1.78
模具閉合高度（mm）	1.02, 0.76, 0.51

【0181】 在各模製週期（試驗A、試驗B及試驗C中之各者）期間，將應變計（祁斯特勒表面應變感測器類型9232A，購自瑞士溫特圖爾之奇石樂控股公司（Kistler Holding AG, Winterthur, Switzerland））恰好安裝於模製空腔上方或內部。應變感測器含有在模製週期期間隨時間變化而量測鋁空腔之應變的兩個壓電感測器。將應變數測用作由注射熔融泡沫及發生於模具空腔內之任何後續額外發泡產生的作用於模具空腔表面之力的間接量測。空腔應變數測繪示於圖6中，對於試驗A，1.02 mm間隙高度（線A）；試驗B，0.76 mm模具閉合高度（線B）；及試驗C，0.51 mm模具閉合高度（線C）。在圖6中相對於以秒為單位之時間標繪應變（每單位長度之單位延伸）。應變曲線指示試驗C高於試驗B中之壓力，且試驗B高於試驗A中之壓力。

【0182】 圖7包含展示部件A、部件B以及部件C之側視圖、俯視圖、斜視圖及底視圖的像片影像。部件A及部件B展示塌陷跡象，因為部件不充分匹配模具空腔形狀。部件A展示比部件B更多之塌陷。部件C比部件A及部件B中之任一者更充分地形成，此係因為部件C之邊緣經更好地界定，且部件C更好地符合模具空腔形狀，且部件之內部似乎更均勻。

【0183】 咸信，若不供應足夠的壓力以在凝固期間穩定空腔中之泡沫，則部件可在模製期間在空腔中部分地塌陷。因此，在系列II中，模具在更慢注射速率下更緊密地閉合以便維持足夠的壓力以防止部件在模製期間塌陷。

【0184】 系列II

【0185】 在系列II中，模具半部之間的間隙，模具閉合高度，隨著注射速率降低而系統地減小。所使用之模製條件與系列I中之彼等條件相同，不同之處在於所使用之注射速率及模具閉合高度為如表15中所示之彼等：

表15：系列II

實驗	注射速率（cc/sec）	模具閉合高度（mm）
A'	394	+ 0.51（間隙）
B'	317	+ 0.21（間隙）
C'	162	-0.26（壓力）
D'	85	-0.51（壓力）

【0186】 在試驗A'、B'、C'及D'中產生了四個部件，分別為部件A'、B'、C'及D'。

【0187】 將部件A'、B'、C'及D'中之各者切成兩部分，並拍攝橫截面。攝影影像展示於圖8中。為了產生凝固前未塌陷之部件，如表15中所示，模具半部必須逐漸閉合，直至其實際上按壓在一起（如由負極尺寸所指示）。

【0188】 部件A'、B'、C'及D'不顯示塌陷跡象，邊緣及表面經充分界定，並且似乎相當均勻。因此，藉由控制注射期間空腔內之壓力（例如藉由改變模具閉合高度），使用顯著不同之注射速率，使用MFIM製程，來製備部件。

實例5

【0189】 在實例5中，與實例1-3相同之LDPE複合材料用於具有如表16-18中所示之模製參數之非標準兩種空腔模具中。

109 年 07 月 31 日修正替換本

表16：材料組成		
		重量%
聚合物：	LDPE	82%
填充劑：	滑石	15%
發泡劑：	Hydrocerol®BIH 70	3%
在裝載至模製機期間與發泡劑乾燥摻合且混合之LDPE/滑石注料。		

表17：基準模具參數	
總模具空腔體積（cc）	1232
注道及流道體積（cc）	18
單模具空腔體積（cc）	607

表18：機器設置點及模具詳情	
注射量（cc）	555.7
減壓體積（cc）	463.1
減壓時間（s）	160
封裝體積時間（sec）	0.00
封裝體積速度（cm/sec）	0.00
保持壓力（kPa）	0.00
保持時間（sec）	10.00
背壓（kPa）	0.00
襯墊（cm）	0.00
冷卻時間（sec）	180.00
注道斷裂（cm）	2.54（堆疊）
注道體積（cc）	18
機筒溫度（℃）	163|185|177|166
模具溫度（℃）	26.7
注射速度（cc/sec）	394
螺桿速度（rpm）	165
螺桿旋轉延遲時間（sec）	20
填充時間（sec）	2.385

【0190】　實例5產生圖9中所示之部件51。在注射期間，熔融泡沫熔體穿過注道52進入且分流至兩個獨立通道中以實質上同時填充部件51。因此，MFIM製

程可用於藉由將熔融物分成模具中之多個路徑來形成部件。

實例6

【0191】 使用在裝載至注射模製機中之前，與3重量%Hydrocerol® XH-901摻合之15重量%滑石/85重量%聚碳酸酯複合材料之調配物模製第一部件。使用MFIM製程形成第一部件。製程詳情提供於表19及20中。使用具有524.4 cc之模具空腔體積及17.4 cc之注道體積的4×2×2塊模（5.08×10.16×10.16 cm）製備部件。自部件切割注道，且隨後使部件經受X射線層析成像以對5.08×10.16×10.16 cm幾何結構內形成之多孔結構定量。

表19：材料組成

		重量%
聚合物：	聚碳酸酯	82%
填充劑：	滑石	15%
發泡劑：	Hydrocerol® XH-901	3%

表20：設置

機筒溫度（℃）	288|282|277|260|232|204
噴嘴溫度（℃）	288
進料口溫度（℃）	65.5
模具溫度（℃）	32
注射速度（cc/sec）	655.48
比背壓（kPa）	6,895
聚合物注射量（cc）	139
減壓尺寸（cc）	90
總熔融泡沫注射量（cc）	229
螺桿速度（cm/sec）	7.62
螺桿旋轉延遲時間（sec）	40
Appx.減壓時間（sec）	80
保持壓力（kPa）	0
保持時間（sec）	0
冷卻時間（sec）	120
夾緊力（kN）	267

【0192】 使用Zeiss Metrotom 800 130 kV成像系統（購自德國奧伯科欽之卡爾蔡司股份有限公司（Carl Zeiss AG of Oberkochen, Germany））進行X射線層析成像。儀器量測歸因於所使用之組件幾何結構及材料及密度的X射線輻射之衰減。使用Feldkamp重建演算法（用於行業之標準技術）計算列數據。儀器在此量測條件下具有針對3.5 μm之極限解析度的1536×1920像素之平板偵測器。

【0193】 第一部件之全Zeiss 3D層析成像掃描之等距影像展示於圖10中，其中固體聚合物部分展示為透明的，孔經遮光以用於觀測，且指定單一橫截面之切割平面A-A。圖11為選自X射線數據之單一平面橫截面A-A，其中應用臨限值分析以允許精密孔識別及後續定量分析。

【0194】 獲得孔之橫截面之圓度。將此等橫截面之圓度用作孔之球度之量測。因此，在實例中，圓度及球度可互換使用。圖12中所展示之定量分析揭示計數及平均尺寸兩者隨各孔之圓度而變之孔分佈。圓度值為零表示完全非球形孔，且值為1表示完全球形孔。數據展示孔尺寸及形狀之分佈。除變形最嚴重之孔（在圓度等級上由0.1-0.2指示）之外，在平均孔尺寸與給定圓度之孔數目之間存在反比關係。另外，平均孔尺寸與孔數目之間存在反比關係。

【0195】 使用MFIM製程，使用如表21及表22中概述之聚合物調配物及處理參數由低密度聚乙烯（LDPE）模製第二球形、直徑為六吋（15.24 cm）之部件。在裝載至模製機期間將LDPE/滑石注料與發泡劑、Hydrocerol® BIH 70乾燥摻合且混合。

表21：材料組成

		重量%
聚合物：	LDPE	82%
填充劑	滑石	15%
發泡劑：	Hydrocerol BIH-70	3%

表22：設置	
機筒溫度（℃）	182|174|171|171|166|135
噴嘴溫度（℃）	182
進料口溫度（℃）	54
模具溫度（℃）	21
注射速度（cc/sec）	655.5
比背壓（kPa）	6895
聚合物注射量（cc）	574
減壓尺寸（cc）	1475
總熔融泡沫注射量（cc）	2048
螺桿速度（cm/sec）	15.24
螺桿旋轉延遲時間（sec）	60
Appx.減壓時間（sec）	100
保持壓力（kPa）	0
保持時間（sec）	0
冷卻時間（sec）	160
夾緊力（kN）	178

【0196】 圖13為球體之橫截面之X射線層析成像影像。如圖13中所見，外部區域含有大量較小孔尺寸,而中心區域含有較大孔。

【0197】 圖14展示平均孔尺寸及平均孔計數相對於平均孔圓度之曲線且揭示平均孔尺寸與圓度之間的反比關係及平均孔尺寸與孔數目之間的反比關係。

實例7

【0198】 將MFIM製程用於模製直徑為三吋（7.62 cm）之LDPE複合球體（92重量%聚合物，5重量%滑石，及3重量%Hydrocerol® BIH 70）及圖15-18中詳述之所得泡沫孔結構。模製條件提供於表23中。在定製設計之水冷式鋁模具中，在Engel Victory 340 Ton注射模製壓力機上模製部件。模具空腔之體積為15.38 in^3（252 cc），注射量為5 in^3（82 cc），且機筒中之減壓體積為5 in^3（82 cc）。減壓時間為77秒。模製部件重量為80.31 g，產生0.32 g/cc之最終部件密度。

表23：機器設置點及模具詳情	
封裝體積時間（sec）	0.00
封裝體積速度（cm/sec）	0.00
保持壓力（kPa）	0.00
保持時間（sec）	0.00
襯墊（cm）	0.00
冷卻時間（sec）	120.00
注道斷裂（cm）	2.54（堆疊）
注道體積（cc）	18
模具空腔體積（cc）	252
機筒溫度（℃）	180|174|166|160
模具溫度（℃）	13
注射速度（cm/sec）	51
背壓（kPa）	689.5
螺桿速度（cm/sec）	30.5
螺桿旋轉延遲時間（sec）	40
填充時間（sec）	2.38
夾緊力（kN）	98

【0199】　自模具移出後，使部件在環境條件下老化24小時，隨後刻痕且浸沒於液氮中兩分鐘。自液氮移出後，沿著刻痕之表面線破裂球體且使用環境掃描電子顯微鏡（ESEM）（FEI Quanta FEG 650）使破裂表面成像。圖15-18中所示之影像為在球體部件之破裂表面使用較大區域偵測器（5.0 kV及40 Pa壓力）獲取之各種放大倍數下的顯微圖。

【0200】　圖15中之白框指示在圖16中詳述之區域。圖16中之白框指示在圖17中詳述之區域。

【0201】　在圖17中，在影像左側之孔更大且相對為球形，而在像片右側之彼等孔隨著其接近球體表面而顯得逐漸平坦化。

【0202】　圖18中之影像詳述由圖17中之白框指示之區域。如圖18中所見，存在自球形至「扁平」或壓縮孔朝向部件表面移動之逐步轉變。

實例8

【0203】 為確定標準泡沫模製條件下所製造之標準厚度之部件之間的基線差異，使用最近公佈之標準泡沫注射模製之研究（Paultkiewicz等人，《多孔聚合物》39, 3-30（2020））以使用16輪統計分析設計之實驗（DOE）方法建立模製參數基線。將材料（標準模製級聚丙烯，其具有0重量%、10重量%及20重量%滑石；及0重量%、1重量%及2重量%Hydrocerol® BIH 70（發泡劑））以公開案中所概述之規格混配以便密切地模仿基線研究。研究經設計以研究發泡劑濃度、滑石含量及處理條件對注射模製泡沫部件之所選擇特性的影響。使用具有厚度為4.1 mm、標距寬度為10 mm且長度為170 mm之空腔尺寸的標準ISO拉伸條模具。未針對ISO條模具開發特殊通氣。在確保注射模製機、材料調配物及製程窗能夠模仿Paultkiewicz等人所公佈之結果之後，使用針對MFIM之特定製程變數進行第二研究，特定言之減壓體積及減壓時間，同時將壓力及保持時間（公開研究中之重要變數）分別設置為零kN及零秒之恆定值。

【0204】 使用配備有水冷卻之Engel Victory 340 Ton機器完成模製。所使用之恆定及可變製程條件展示於表24中用於「標準」泡沫模製製程及MFIM模製製程兩者。

表24：恆定之機器設置點及模具詳情		
	標準模製	**MFIM模製**
變數設置		
設計的實驗變數	*低/中/高水準*	
發泡劑含量（ba）（重量%）	0/1/2	0/1/2
滑石含量（ta）（重量%）	0/10/20	0/10/20
注射速度（cc/sec）	34.4 / 54.6 / 74.6	34.4 / 54.6 / 74.6
保持壓力（kPa）	75840/19995	0
保持時間（sec）	2/20	0
減壓體積（cc）	-	0 / 7.4 / 14.7
減壓時間（sec）	-	15
常數設置		
冷卻時間（sec）	20	
模具溫度（℃）	20	
注射溫度（℃）	210	
比背壓（kPa）	6895	
冷卻時間（sec）	20.00	
機筒溫度（℃）	210/210/210/177/163/149/38	
注射量（in^3）	44.2	29.5

【0205】 所設計之研究的標準模製及MFIM模製研究中之每一者需要16個處理條件/聚合物調配物組合（16輪）。對各輪次進行多次重複，產生各輪次之重複部件。表25概述標準及MFIM設計輪次兩者中各輪次之間的變化。以隨機次序進行各輪次以避免偏差。ISO拉伸條之L/T比率為40.5。

表25

熔融泡沫注射模製製程				標準泡沫模製製程			
輪次編號	減壓體積（cc）	發泡劑（%）	滑石負載量（重量%）	輪次編號	保持壓力（kPa）	發泡劑（%）	滑石負載量（重量%）
1	0	0	0	1	75842	0	0
2	14.7	0	0	2	75842	0	0
3	0	0	20	3	75842	0	20
4	14.7	0	20	4	75842	0	20
5	7.4	0	10	5	75842	0	10
6	7.4	1	0	6	19995	1	0
7	7.4	1	20	7	19995	1	20
8	0	1	10	8	19995	1	10
9	14.7	1	10	9	19995	1	10
10	7.4	1	10	10	19995	1	10
11	7.4	1	10	11	19995	1	10
12	0	2	0	12	19995	2	0
13	14.7	2	0	13	19995	2	0
14	0	2	20	14	19995	2	20
15	14.7	2	20	15	19995	2	20
16	7.4	2	20	16	19995	2	10

【0206】 在模製兩項16輪DOE研究之32種獨特製程組合後，以機械方式測試各系列之五個樣品之拉伸強度及破裂後成像之破裂表面。來自標準泡沫模製製程之第10輪、第11輪、第14輪及第15輪之ISO條橫截面之代表性選擇展示於圖19中，且來自MFIM製程之第9輪、第10輪、第15輪及第16輪之ISO條橫截面之代表性選擇展示於圖20中。

【0207】 在檢查橫截面影像時，自最近文獻採用之標準泡沫模製技術與MFIM製程之間的差異顯而易見。標準製程條中之結構由相對較少但明確界定之球形孔側接於缺乏孔之聚合物的較厚區域的所有側上。獲自標準泡沫模製製程之橫截面影像與Paultkiewicz等人之出版物中之彼等非常吻合，且代表當前行業標準。相比之下，MFIM模製之ISO條的典型橫截面展示具有更多不對稱、變形

之孔的孔結構。

【0208】 MFIM橫截面中之孔亦行進至幾乎所有情況下鄰接於表面之區域，類似於本文中所描述之先前實例，且儘管為具有比先前所描述大得多的L/T比率（40.5）之薄得多的部件。結果清楚地指示，採用MFIM中之減壓步驟，結合消除保持壓力及時間之標準泡沫模製製程變數，產生模製部件中之明顯不同的孔結構。

【0209】 運作來自MFIM第9輪之五個重複部件之拉伸測試。圖21展示來自MFIM第9輪所測試之五個部件之代表性橫截面及一系列應力/應變曲線。

【0210】 使用標準泡沫模製製程運作來自第10輪之五個重複部件之拉伸測試。圖22展示來自標準泡沫製程第10輪所測試之五個部件之代表性橫截面及一系列應力/應變曲線。

【0211】 來自MFIM第9輪之五個部件之平均拉伸強度小於來自標準泡沫模製製程第10輪之五個部件之平均拉伸強度。然而，MFIM部件展示斷裂時更大的應變（伸長率）。

【0212】 來自第9輪之MFIM部件（102個孔）可見比來自第10輪之標準泡沫模製製程部件（19個孔）之橫截面中更多的孔。

【0213】 針對來自標準泡沫模製製程之第15輪的隨機選擇之複製部件(展示於圖23中）且針對在MFIM製程之第9輪期間產生之隨機選擇之複製部件（展示於圖24中）完成X射線層析成像掃描（在描述於實例5中之條件下完成）。圖23及圖24兩者展示以50%深度拍攝之「頂」視圖及以50%深度拍攝之「側」視圖。

【0214】 在標準泡沫模製製程ISO條之開發之孔結構中（圖23），之橫截面中之形狀為圓形且靠近條之表面之區域不含孔。

【0215】 相比之下，經由MFIM製程產生之ISO條如圖24中所示，其包含大量細長孔，且在鄰近於部件表面之區域中發現孔。

實例9

【0216】 為探究最終孔結構對MFIM製程條件之依賴性，使用MFIM製程將LDPE之八個拉伸條模製於Engel Victory 340 Ton注射模製機上。模具包含具有以下尺寸之經鋁材料改質之拉伸條空腔：長度為24 cm、厚度為2.54 cm且可變寬度標距為6 cm及規範寬度為2.54 cm，逐漸變細至寬度為3.5 cm的邊盤。經由直徑為1.0 cm之閘自冷注道及流道系統饋入較大拉伸條。材料調配物由具有或不具有滑石之LDPE組成，始終含有2重量%起泡劑Clariant Hydrocerol® BIH 70。將熔融溫度設置成表26中詳述之概況，且在構建注料用於注射之前，機筒中之滯留時間為13分鐘。在構建注料之後，使螺桿回縮以得到4.0立方吋（66 cc）或6.0立方吋（98 cc）之減壓體積，且使LDPE發泡劑混合物在注射之前發泡至空機筒空間中15或45秒。完成未填充之LDPE及經15%滑石填充之LDPE的研究。詳細製程條件展示於表26中。

表26：大測試條之MFIM的恆定機器設置點及模具詳情

設計的實驗變數	*低/高水準*
滑石含量（重量%）	0/15
減壓體積（dv）（cc）	66/98
減壓時間（dt）（sec）	15/45
常數設置	
發泡劑含量（重量%）	2
冷卻時間（sec）	60
模具溫度（℃）	10
注射溫度（℃）	182
注射速度（cc/sec）	328
比背壓（kPa）	6895
冷卻時間（sec）	60.0
機筒溫度（℃）	210/210/210/177/163/149/38
注射量（cc）	98
夾緊力（kN）	89

【0217】 圖25顯示來自此研究之部件中之一者的X射線掃描，顯示各部件

之總體形狀。

【0218】 圖26描繪研究中模製之各測試條之橫截面，其在所指示之可變參數之情況下自標距之中部切割。樣品集包含兩個主要組：用滑石製備之樣品及不用滑石製備之樣品。在圖26中，左側之樣品集描繪在無滑石之情況下製備之彼等部件。此等部件在部件之核心中顯示較小孔結構，且經研發之孔結構之完整性實質上不受減壓比率及減壓時間之變化影響，指示減壓比率及時間均在可接受範圍內。

【0219】 右側之樣品集描繪含有15重量%滑石之彼等條。部分表面上之一些污點由在低模數LDPE上之刀損壞產生且不表示部件質量。滑石部件中之孔結構始終較大，且孔之圓度略微低於不含滑石之等效物。

【0220】 將來自約50%之主表面之橫截面獲得X射線層析成像影像進入用15%滑石、6 in^3（98 cc）減壓體積及15秒減壓時間製備之MFIM部件中。影像展示於圖27中。

實例10

【0221】 使用如針對實例9所描述之處理參數，但無MFIM製程之減壓步驟，使用來自負載有15重量%滑石及2重量%Hydrocerol® BIH 70之LDPE的標準泡沫模製製程製備拉伸條部件。將此標準泡沫模製部件與由來自實例9之用15%滑石、6 in^3（98 cc）減壓體積及15秒減壓時間製備之MFIM部件相比較。使用如實例6中所描述之方法，在距主表面之各種深度下獲得各部件（MFIM模製及標準泡沫模製）之中心部分之X射線層析成像影像。亦記錄橫截面影像。影像展示於圖28中。

【0222】 在距主表面之各深度下對各拉伸條部件（MFIM及標準處理材料）之影像進行孔計數、孔圓度及平均孔尺寸孔之最長尺寸）之X射線層析成像分析。孔計數、孔圓度及平均孔尺寸各自相對於橫截面之深度繪製；且各別曲線

分別展示於圖29-31中。

【0223】 如圖29中所示，孔計數在MFIM模製部件中在所有深度下均較高。如整個實例及圖式中所見，使用標準泡沫模製製程模製之部件似乎無或實質上無靠近表面之區域或「表層」中之孔，例如距主表面約2.5 mm之深度，而在表面下方約2.5 mm與表面之間的區域內，使用MFIM製程使孔存在於模製之部件中。

【0224】 如圖30中所示，一般孔圓度在標準泡沫模製製程樣品中比在MFIM模製部件中更大，朝向MFIM部件之中部除外，其中MFIM模製樣品中之圓度亦較高。

【0225】 如圖31中所示，對於標準泡沫模製之拉伸條部件，孔尺寸大體上較大，但在接近外表面之區域中快速下降至零（例如，在表面之2.5 mm內）。相比之下，在MFIM模製部件之深層中，孔尺寸更均勻，且孔繼續向表面延伸。

【0226】 藉由目視檢查圖28中所展示之橫截面發現相同趨勢。在2.5 mm之任何外表面上，標準泡沫模製部件呈現無孔，而在MFIM部件中可見孔直至外表面。

實例11

【0227】 使用差示掃描熱量測定分析一大批所回收之海洋塑膠之樣品，且估算為由大約85重量%之HDPE組成，且其餘部分包括聚丙烯及污染物。

【0228】 使用MFIM製程由海洋塑膠成功地模製兩個部件，4"×4"×2"磚形物及具有15.24 cm直徑之球體。使用Engel Duo 550 Ton注射模製機（購自美國賓夕法尼亞州約克之恩格爾機械公司（Engel Machinery Inc. of York, PA, USA））進行模製。兩個部件均為中心閘控的且藉由黏性線圈摺疊流填充。

【0229】 所得部件之處理參數及特徵分別列於表27及表28中：

109 年 07 月 31 日修正替換本

表27		
	6''球體	**4''×4''×2''磚形物**
材料	海洋塑膠	海洋塑膠
機器	Engel Duo 550 Ton	Engel Duo 550 Ton
減壓體積（cc）	819	295
減壓時間（sec）	340	60
發泡劑BIH 70（重量%）	3	3
冷卻時間（sec）	400	120
模具溫度（℃）	35	38
注射溫度（℃）	204	204
注射速度（cc/sec）	655	787
比背壓（kPa）	6895	13790
機筒溫度（℃）	204/191/177/163/149/107/54	
注射量（cc）	1229	279
夾緊力（kN）	445	445
保持時間（s）	0	0
保持壓力（kPa）	0	0

表28		
部件特徵	**6''球體**	**磚形物**
部件重量（g）	921.6	253.2
體積（無流道）（cc）	1856	524.3
部件密度（g/cc）	0.496	0.482

實例12

【0230】 使用本文所描述之MFIM製程模製直徑為九吋（22.86 cm）之球體，「樣品10」。另外，使用變異製程模製直徑為九吋（22.86 cm）之第二球體，樣品20。變異製程，本文中稱為「反向MFIM」製程如下：

【0231】 A）藉由將聚合物（其可呈注料、粉末、珠粒、顆粒及其類似物之形式）與化學發泡劑及任何其他添加劑（諸如填充劑）摻合來製備混合物。將混合物引入至注射單元，且旋轉注射單元螺桿使材料在注射模製機機筒中向前移動，因此根據正常注射模製製程形成加熱流體材料。B）螺桿朝向漏斗向後移

動，從而在機筒內在螺桿與之噴嘴之間產生既定空間。C）藉由旋轉螺桿將設置體積之材料投用至注射單元之機筒前部，因此將設置體積自饋料區移動至螺桿前部，且移動至在步驟B中產生的既定空間中。在此饋料步驟期間，螺桿經旋轉以將熔融材料移動至螺桿與噴嘴之間的機筒中的空間，藉此提供設置體積。然而，設置體積僅佔據既定空間之部分，由此為注料提供體積以發泡且使減壓體積膨脹。D）使材料在螺桿與噴嘴之間的機筒中停留一定時段，在本文中稱為「減壓時間」。在減壓時間期間，材料由於發泡而膨脹以填充或部分填充步驟（B）中產生之空間。E）藉由螺桿之向前平移及/或螺桿之旋轉將熔融泡沫注射至模具空腔中。

【0232】　因此，常規及反向MFIM製程彼此的不同之處在於，在MFIM製程中，在螺桿經反向平移以允許有減壓空間之前，旋轉螺桿以將注料引入機筒之前部；而在反向製程中，在旋轉螺桿以將材料注料引入既定產生的空間之前，反向平移螺桿以允許有減壓空間。

【0233】　樣品10及樣品20均由含有2% Hydrocerol® BIH 70、2%滑石及1%黃色著色劑之原始LDPE模製。在Engel Duo 550 Ton注射模製機（購自美國賓夕法尼亞州約克之恩格爾機械公司（Engel Machinery Inc. of York, PA, USA））上進行模製。模具為由冷流道及注道饋入之鋁模具內之球形空腔。

【0234】　處理參數展示於表29中：

表29		
	樣品10	樣品20
製程方法	MFIM	反向MFIM
注射量（cc）	1639	1762
減壓體積（cc）	1475	1475
麵糊（cc）	3114	3236
注料與減壓體積之比	10:9	10:9
冷卻時間（sec）	300	300
螺桿旋轉延遲時間（sec）	140	140
計量效能（cc/sec）	32.8	32.8
減壓速度（cc/sec）	164	164
近似減壓時間（sec）	101	106
夾緊力（kN）	89	89
比背壓（kPa）	6895	6895
注射壓力（kPa）	52476	53827
注射速度（cc/sec）	655	655
螺桿速度（cm/sec）	15.24	15.25
模具溫度（℃）	10	10
注料重量（g）	1334	1335

【0235】 部件（樣品10及樣品20兩者）之密度為0.214 g/cc，在兩種情況下密度均降低77%。

【0236】 圖32展示樣品20之像片且圖33展示樣品10之像片，其中每一球形部件安裝於支架上。如圖式中可見，使用「反向MFIM製程」製備之樣品20展現不均勻表面，而使用MFIM製程製備之樣品10之表面平坦得多。使用光學顯微法及X射線層析成像估計平均褶皺深度。樣品10在小於50微米下，而樣品20在565微米下量測平均褶皺深度。

【0237】 將樣品10及樣品20中之各者切成一半以提供最大直徑下之橫截面。拍攝四個零件之橫截面。藉由反向MFIM方法製備之樣品20之一半展示於圖34中，且樣品10之一半展示於圖35中。對邊緣仔細檢查顯示，在樣品10及樣品20中，不同於實例中其他地方藉由標準泡沫方法產生之部件，在表面之右側，例如

在表面之2.5 mm內發現孔。

【0238】 在樣品10及樣品20之第一吋深度上進行X射線層析成像，且使用實例6所描述之方法量測距各樣品表面不同距離之孔計數及孔尺寸。圖36及37中給出曲線，其中「MFIM」係指樣品10，且「反向MFIM」係指樣品20。

【0239】 在與樣品10相同之條件下且用相同之聚合物/滑石/著色劑/發泡劑混合物（亦即藉由MFIM方法）製備兩個其他球體部件（部件6及部件7）。自部件6及部件7中之各者切割各呈大致2吋×2吋×1吋之五個長方體部件，且測試壓縮模數（應力相對於應變）。繪製平均應力相對於平均應變（MFIM方法）且展示於圖38中。

【0240】 在與樣品20相同之條件下且用相同之聚合物/滑石/著色劑/發泡劑混合物製備兩個其他球體部件（部件22及部件24）。自部件22及部件24中之各者切割各呈大致2吋×2吋×1吋（約5.1 cm×5.1 cm×5.1 cm）之五個長方體部件，且測試壓縮模數（應力相對於應變）。繪製平均應力相對於平均應變（反向MFIM方法）且亦展示於圖38中。如圖38中可見，藉由MFIM製程製備之部件的壓縮模數（部件6及部件7之平均值）及藉由反向MFIM製程製備之部件的壓縮模數（部件22及部件24之平均值）為類似的。

【0241】 自部件6及部件7（MFIM）及部件22及部件24（反向MFIM）中之各者切割五個條帶。各條帶大致為1吋×1吋×8吋。測試所有條帶之撓曲模數（應力相對於應變），且將十個MFIM產生之條帶之結果平均化，且將十個反向MFIM條帶之結果平均化。結果繪製於圖39中。

實例13

【0242】 部件使用如本文中所描述之各種形狀及材料之MFIM方法製造，如表30中所示。將各部件橫截。在所有情況下，接近表面之區域包含尺寸較小但遠離表面移動時孔尺寸增加之孔。更接近表面之減小之孔尺寸之區域進一步自

表面轉變為更大孔尺寸。儘管逐漸變化且因此不存在尺寸較小之相異層及尺寸較大之相異層，但使用顯微法，較小或「壓縮」孔之區域及更大孔之區域之相對面積藉由眼睛得到估計且藉由光學顯微術得到確認，且展示於表30中。雖然數目僅為估計，影像之檢查顯示由「壓縮」孔佔據之區域深度及面積百分比廣泛變化，可能視部件形狀、材料及/或輪次條件而定。

表30

材料	填充劑	球體直徑（吋）	估計核心百分比	壓縮區之估計百分比
LDPE	-	3 in球體	91%	9%
LDPE	15%滑石	3 in球體	80%	20%
耐綸6	15%滑石	3 in球體	85%	15%
LDPE	15%滑石	6 in球體	87%	13%
LDPE	-	6 in球體	85%	15%
高衝擊聚苯乙烯	15%滑石	6 in球體	85%	15%
材料	**填充劑**	**幾何結構（吋）**	**估計核心百分比**	**壓縮區之估計百分比**
茂金屬聚乙烯	-	4×4×2	66%	34%
高衝擊聚苯乙烯	15%滑石	4×4×2	53%	47%
ABS	20%滑石	4×4×2	71%	29%
材料	**填充劑**	**幾何結構**	**估計核心百分比**	**壓縮區之估計百分比**
LDPE	-	較大拉伸條	54%	46%
LDPE	15%滑石	較大拉伸條	73%	27%
材料	**填充劑**	**幾何結構**	**估計核心百分比**	**壓縮區之估計百分比**
聚丙烯	10%滑石	ISO拉伸條	65%	35%

實例14

【0243】 使用在裝入注射模製機中之前，與2重量%Hydrocerol® BIH 70摻合之98重量%茂金屬聚乙烯之調配物模製第一部件。使用MFIM製程形成第一部件。製程詳情提供於表31及表32中。使用具有524.4 cc之模具空腔體積及17.4 cc之注道體積的2"×4"×4"塊模（5.08×10.16×10.16 cm）製備部件。自部件切割注道，

且部件隨後經受壓縮負載測試以對形成於2"×4"×4"幾何結構內之多孔結構之壓縮強度特性進行定量。

表31：材料組成		
		重量%
聚合物：	茂金屬聚乙烯	98%
發泡劑：	Hydrocerol BIH 70	2%

表32：設置	
機筒溫度（℃）	204 | 193 | 188 | 188 | 177 | 166 | 166 |
噴嘴溫度（℃）	204
進料口溫度（℃）	49
模具溫度（℃）	55
注射速度（cc/sec）	655.48
比背壓（kPa）	10,342
聚合物注射量（cc）	245.8 / 327.7 / 409.7
減壓尺寸（cc）（用於樣品A/B/C）	360.5 / 163.9 / 81.9
螺桿速度（cm/sec）	7.62
螺桿旋轉延遲時間（sec）	100/740/740
Appx.減壓時間（sec）	60
保持壓力（kPa）	0

【0244】 壓縮測試在英斯特朗全球測試系統(購自美國馬薩諸塞州諾伍德美國英斯特朗（Instron USA, Norwood, Massachusetts, USA））上進行。將各模製泡沫塊置放於測試壓板之間且在測試之前在30℃下在環境腔室內穩定五分鐘。儀器配備有250 kN測力計。壓縮測試速率為5毫米/分鐘。

【0245】 結果顯示樣品A之壓縮模數為19 MPa（0.37公克/立方公分），樣品B為39 MPa（0.45公克/立方公分）且樣品C為55 MPa（0.57公克/立方公分）。如圖40中所示，茂金屬聚乙烯（mPE）塊之壓縮強度隨密度升高而增加。

【符號說明】

【0246】

20:熔融含氣混合物裝置

21:機筒

21a:機筒第一端

21b:機筒第二端

22:機筒部分

24:馬達

26:模具

28:入口

30:螺桿

31:螺紋

32:止回閥

34:螺桿尖端

36:噴嘴

37:噴嘴截流閥

38:模具部分

39:空腔

40:收集區域

42A:混合物

42B:含氣混合物

44:膨脹體積

51:部件

52:注道

100:水平表面

110:實質上線性水平流

120:底層或底部