

【發明說明書】

【中文發明名稱】

製備膨脹熱塑性聚合物之方法

【英文發明名稱】

METHOD FOR PRODUCING EXPANDED THERMOPLASTIC
POLYMERS

【技術領域】

本發明係關於一種用於以非膨脹熱塑性聚合物(TP)為起始物製造膨脹(發泡)熱塑性聚合物(eTP)之改進且具成本效益的方法。

本發明進一步關於一種用於以平均直徑介於0.2 mm至10 mm範圍內之非膨脹熱塑性聚胺甲酸酯(TPU)丸粒或以非膨脹熱塑性聚胺甲酸酯(TPU)薄片為起始物形成膨脹熱塑性聚胺甲酸酯(eTPU)珠粒或薄片之方法。

本發明進一步關於eTP/eTPU及包含該eTP/eTPU之模製產品及該eTP/eTPU在例如鞋類應用中之用途。

【先前技術】

熱塑性聚胺甲酸酯(TPU)已為人所熟知，詳言之係因其極高的拉伸及撕裂強度、在低溫下之高可撓性、極其良好的耐磨性及耐刮擦性。TPU亦因其優良的動力學性質而為人所知，詳言之極高的回彈數值(rebound figure)、低壓縮永久變形及磁滯損失。膨脹TPU (eTPU)不僅保留其基質材料(非膨脹TPU)之極佳效能而且另外亦提供良好的減震(shock-absorbing)性質，且因此使eTPU材料在用於要求非常高的減震材料中極有吸引力，諸如應用於鞋底(尤其用於專業的運動鞋及跑鞋)。

對於製造eTPU，更詳言之eTPU珠粒，數種發泡方法已為人所知。

數種發泡方法使用高壓釜(11)，其中首先引入非膨脹TPU粒子且使用氣態流體(17)安放在高壓下以便使TPU粒子(13)飽和，且隨後執行減壓步驟以使TPU粒子(13)膨脹且獲得eTPU粒子(18)。然而，此等方法缺乏溫度控制且該所獲得的eTPU粒子(18)遭受黏附性及各向異性問題。使用此方法之實例可見於CN 1016122772、CN 104987525及WO 2015052265中且說明於圖2A-2C中。

作為另一實例，US 2014/275306揭示由具有不同密度的區域之熱塑性彈性體製成之模製品及製備該熱等塑性彈性體之方法。US'306中之方法包含：(a)藉由在加壓容器中用超臨界流體灌注丸粒，自該容器移除該等丸粒且藉由使該等丸粒浸入加熱流體中或用紅外線或微波輻射照射該等丸粒以使該等丸粒發泡來製造具有第一密度之發泡丸粒，從而製備具有第一密度之熱塑性彈性體丸粒；(b)藉由在加壓容器中用超臨界流體灌注丸粒，自該容器移除該等丸粒且藉由使該等丸粒浸入加熱流體中或用紅外線或微波輻射照射該等丸粒以使該等丸粒發泡來製造具有不同於第一密度之第二密度的發泡丸粒，從而製備具有第二密度之熱塑性彈性體丸粒；(c)在模具之第一區域中置放具有第一密度之發泡丸粒且在該模具之第二區域中置放具有第二密度之發泡丸粒，且使該等丸粒成型以形成模製品。

其他目前先進技術的發泡方法使用高壓釜(22)，其中引入非膨脹TPU粒子(23)且浸入液體(25)中，該液體為有機液體抑或水溶液，且同時保持該等TPU粒子浸入該液體中，引入氣態流體(27)以便使該等TPU粒子飽和。隨後執行減壓步驟以使該等飽和TPU粒子(26)膨脹且獲得eTPU粒子(28)。此等方法之效率視液體選擇而定。與在氣態環境中充裝相比，使用

液體(例如具有低透氣性)，甚至在攪拌之情況下，將需要更長的充裝期。對於某些發泡氣體，透過該液體之滲透性可能會過低而在商業上不可行。使用此方法之實例可見於WO 94/20568及WO 2008/125250中且說明於圖3A-3C中。

由於上文所指示之所有原因，需要研發改進的發泡方法來以非膨脹TPU為起始物製造eTPU，進而避免上文所提及之缺點。

本發明之目標

本發明之目的為研發一種用於以非膨脹TP (TPU)為起始物製造膨脹熱塑性聚合物(eTP)、較佳eTPU之改良方法，由此該方法具有改進的熱控制且使用較佳對環境友好的發泡氣體。

本發明之目的為研發一種用於以非膨脹TP (TPU)為起始物製造膨脹熱塑性聚合物(eTP)、較佳eTPU，進而避免該eTP (eTPU)在加工期間之各向異性及黏附性之改進方法。

另一目的為研發一種用於以非膨脹TP (TPU)為起始物製造膨脹熱塑性聚合物(eTP)、較佳eTPU，進而使充裝步驟之持續時間縮到最短之改進方法。

另一目的為研發一種用於以非膨脹TP (TPU)為起始物製造膨脹熱塑性聚合物(eTP)、較佳eTPU之改進方法且在充裝步驟期間及/或在浸沒步驟之後合併丸粒改質。

另一目的為研發一種用於製造適合用於減振及減震材料(諸如用於要求非常高的鞋類)之膨脹熱塑性聚胺甲酸酯之改進方法。

【發明內容】

根據本發明之**第一態樣**，揭示一種用於製備膨脹熱塑性聚合(eTP)材

料之方法，該方法包含至少以下步驟：

- 提供非膨脹熱塑性聚合物(TP)材料，且隨後
- 將該非膨脹TP置放在高壓釜中，該高壓釜部分填充有液體且該材料不與該液體接觸，且隨後
- 藉由在該高壓釜內溫度低於該熱塑性聚合物之熔融溫度的情況下引入至少一種氣態流體來增加壓力，且隨後
- 容許該非膨脹TP材料達到飽和狀態(充裝步驟)，且隨後
- 將該飽和TP材料浸入該液體中(浸沒步驟)，且隨後
- 降低該高壓釜中之壓力以使得該浸沒TP材料膨脹以形成eTP材料(膨脹步驟)。

根據實施例，用於本發明之方法之氣態流體係選自N₂及/或CO₂。

根據實施例，用於本發明之方法之氣態流體可包含低導熱性氣體，該等氣體係選自氫氯氟碳(HCFC)、氯氟碳(CFC)、氫氯氟烯烴(HCFO)、氫氟烯烴(HFO)、諸如(環)戊烷之(環)烷烴及/或諸如氮氣、氬氣及氙氣之稀有氣體。

根據實施例，用於本發明之方法之在高壓釜中之液體可對熱塑性聚合物(TP)具有反應性或不具有反應性。

根據實施例，用於本發明之方法之在高壓釜中之液體可對熱塑性聚合物(TP)不具有反應性。

根據實施例，用於本發明之方法之在高壓釜中之液體可為混合物，其包含至少一種對熱塑性聚合物(TP)具有反應性之液體及至少一種對熱塑性聚合物(TP)不具有反應性之液體。

根據實施例，熱塑性聚合物(TP)可對在高壓釜中之液體具有反應性

或被致使具有反應性。

根據實施例，用於本發明之方法之在高壓釜中之氣態流體可進一步包含添加劑，該等添加劑對熱塑性聚合物(TP)具有反應性且可在充裝步驟期間引起該熱塑性聚合物之改質。

根據實施例，用於本發明之方法之在高壓釜中之液體可進一步包含添加劑，該等添加劑對熱塑性聚合物(TP)具有反應性且可在浸沒步驟期間引起該熱塑性聚合物之改質。

根據實施例，用於本發明之方法之熱塑性聚合物(TP)材料為熱塑性聚胺甲酸酯(TPU)，較佳為平均直徑介於0.2至10 mm範圍內、較佳介於0.5至5 mm範圍內之TPU丸粒。

根據實施例，在本發明之方法中的增加高壓釜中之壓力之步驟使得該高壓釜內壓力超過氣態流體之超臨界限值，即介於1-25 MPa範圍內且較佳介於5-25 MPa範圍內。

根據實施例，在本發明之方法中的高壓釜內溫度超過氣態流體之超臨界限值且低於熱塑性材料之熔融溫度。使用較佳介於30-250°C範圍內、更佳介於30-190°C範圍內之溫度。

根據實施例，在本發明之方法中的容許熱塑性聚合物材料達到飽和狀態之步驟在高壓釜內在受控壓力及溫度下進行直至獲得飽和熱塑性聚合物材料。

此外，根據本發明之**第二態樣**，揭示根據本發明之方法所獲得的膨脹熱塑性聚合物材料，以及揭示該材料在減振材料、包裝材料、汽車內飾、體育用品、鞋類及絕熱材料中之用途。

獨立項及附屬項陳述本發明之特定及較佳特性。根據附屬項之特性

可按需要與獨立項或其他附屬項之特性組合。

結合藉助於實例說明本發明之原理的隨附實例，本發明之以上及其他特徵、特性及優點根據以下實施方式將變得顯而易見。

定義及術語

在本發明之上下文中，以下術語具有以下意義：

1) 如本文所使用之術語「**液體**」係指在整個程序中保持液體物態(在剪切下流動，(幾乎)不可壓縮)的流體。對於給定液體，此可能會限制實驗之可達壓力及溫度範圍。該液體可為有機(諸如甘油)、無機(諸如水)或金屬(諸如鎂)的。

2) 如本文所使用之術語「**丸粒**」係指平均直徑介於0.2 mm至10 mm範圍內、較佳介於0.5至5 mm範圍內之非膨脹材料塊(例如球形、橢圓形、多面形或圓柱形)。如本文所使用之術語「**珠粒**」係指尺寸為原始丸粒之尺寸的1.2至100倍之膨脹或發泡丸粒。

3) 如本文所使用之術語「**薄片**」係指一個維度顯著地小於其他兩個維度之非膨脹材料塊，通常但非排他地為矩形長方體(rectangular cuboid)(另一實例可為薄預成形部件如鞋底或在非可膨脹部件上之薄聚合物塗層)且其中最小尺寸落入0.2 mm與100 mm之間之範圍內。如本文所使用之術語「**膨脹薄片**」係指尺寸為原始薄片之尺寸的1.2至100倍之膨脹或發泡薄片。

4) 視壓力及溫度條件而定，「**氣態流體**」係指呈氣體抑或超臨界氣體物態之發泡劑或發泡劑混合物(例如CO₂)及可能的共吸收氣體(例如N₂，因其對材料性質、成核速率、.....之可能性效應而存在)。

5) 「**飽和**」係指所需量的發泡劑已溶解於丸粒中且僅殘留較小的內

部濃度梯度之狀態。所需溶解量很大程度上視最終所需密度而定。

6) 如本文所使用之術語「**聚胺甲酸酯**」不限於彼等僅包括胺甲酸酯或聚胺甲酸酯鍵之聚合物。一般熟習製備聚胺甲酸酯之技術者充分瞭解，除胺甲酸酯鍵之外，聚胺甲酸酯聚合物亦可包括脲甲酸酯、碳二亞胺、尿丁啶二酮(uretidinedione)及其他鍵。

7) 如本文所使用之術語「**熱塑性**」在其廣義上係指表示在高溫下不可再加工之材料，而「**熱固性**」表示在高溫下展現高溫穩定性而無該不可再加工性之材料。

【圖式簡單說明】

圖1說明獲取本發明之膨脹聚合物粒子之高壓釜裝設及方法步驟。

圖2說明根據目前先進技術方法獲取膨脹聚合物粒子之高壓釜裝設及方法步驟。

圖3說明根據目前先進技術方法獲取膨脹聚合物粒子之高壓釜裝設及方法步驟。

圖4說明執行浸沒步驟之本發明之若干實施例。圖4B說明下降機制；圖4C說明旋轉機制。

圖5說明在液體中及在氣態環境中的充裝步驟(根據本發明之實例1之模擬)。圖5A說明隨充裝持續時間而變之TPU丸粒中所吸收的CO₂量(g CO₂/ kg TPU)。圖5B說明隨充裝持續時間而變之TPU珠粒之密度(kg/m³)。

圖6說明在液體中及在氣態環境中的膨脹步驟(根據本發明之實例1之模擬)。圖6A說明隨減壓持續時間而變之TPU丸粒中所吸收的CO₂量(g CO₂/ kg TPU)。圖6B說明隨減壓持續時間而變之TPU珠粒之密度

(kg/m^3)。圖6C說明在液體(A、B)中或在氣態(C、D)環境中之膨脹步驟模擬之後TPU材料(珠粒)的不同特徵，該等模擬呈現快製程(A、C)或慢製程(B、D)。相應點亦指示於圖6A及6B中。

圖7說明在液體中及在氣態環境中的充裝步驟(根據本發明之實例2之模擬)。圖7A說明隨充裝持續時間而變之TPU丸粒中所吸收的 CO_2 量($\text{g CO}_2/\text{kg TPU}$)。圖7B說明隨充裝持續時間而變之TPU珠粒之密度(kg/m^3)。

圖8說明在液體中及在氣態環境中的膨脹步驟(根據本發明之實例2之模擬)。圖8A說明隨減壓持續時間而變之TPU丸粒中所吸收的 CO_2 量($\text{g CO}_2/\text{kg TPU}$)。圖8B說明隨減壓持續時間而變之TPU珠粒之密度(kg/m^3)。

圖9A、9B及9C：本發明之發泡eTPU珠粒之截面(經過CT成像獲得)。

【實施方式】

根據本發明之第一態樣，揭示一種用於製備膨脹熱塑性聚合材料(eTP)之方法，該方法包含至少以下步驟：

- 提供非膨脹熱塑性聚合物(TP)材料，且隨後
- 將該非膨脹TP材料置放在高壓釜中，該高壓釜部分填充有液體且該材料不與該液體接觸，且隨後
- 藉由引入至少一種氣態流體來增加該高壓釜中之壓力，且隨後
- 容許該非膨脹TP材料達到飽和狀態(充裝步驟)，且隨後
- 將該飽和TP材料浸入該液體中(浸沒步驟)，且隨後
- 降低該高壓釜中之壓力以使得該浸沒TP材料膨脹以形成eTP材料

(膨脹步驟)。

根據實施例，非膨脹熱塑性聚合物(TP)材料呈丸粒形式。作為替代方案，該非膨脹熱塑性聚合物(TP)材料呈薄片形式。

根據實施例，浸沒步驟機制可以數種方法實現，例如但不限於：

- 下降機制(參見圖4B)，其伴以非膨脹TP材料位於固持器(具有小於該非膨脹TP材料之最大尺寸的開口)之上或之中，且由此該固持器懸置在該液體上方且隨後降入該液體中；
- 旋轉機制(參見圖4C)，其中藉由旋轉容器使起初例如用固定柵格分離或經由容器幾何結構(諸如倒V形)分離之非膨脹TP材料(例如丸粒)落入該液體中或反過來將該液體倒在該非膨脹TP材料(例如丸粒)上。

上述浸沒步驟機制之統一特性為起初分離的非膨脹TP材料(例如丸粒)與液體之合併。

根據本發明之實施例，氣態流體可包括但不限於 N_2 及/或 CO_2 。視eTP材料(例如珠粒)之最終應用而定，可能需要包括具有良好的熱絕緣性質之氣體，諸如氫氯氟碳(HCFC)、氯氟碳(CFC)、氫氯氟烯烴(HCFO)、氫氟烯烴(HFO)、諸如(環)戊烷之(環)烷烴及諸如氮氣、氬氣及氙氣之稀有氣體。

根據本發明之實施例，高壓釜中之氣態流體及液體可對熱塑性聚合物(TP)具有反應性(不限於共價結合)或不具有反應性，或替代地，TP材料可被致使對所使用之液體具有反應性(例如藉助於表面處理)。

根據本發明之實施例，高壓釜中之氣態流體可進一步包含添加劑，該等添加劑對熱塑性聚合物(TP)具有反應性(不限於共價結合)且可在充裝步驟期間引起該熱塑性聚合物之改質。通常此等添加劑將旨在修改整體性

質，包括例如著色劑、阻燃劑、.....。

根據本發明之實施例，高壓釜中之液體進一步可包含添加劑，該等添加劑對熱塑性聚合物(TP)具有反應性(不限於共價結合)且可在浸沒步驟期間引起該熱塑性聚合物之改質。通常此等添加劑將旨在修改表面性質，包括例如疏水性或親水性化合物、輻射(例如紫外線)可活化添加劑、避免eTP之黏附性的添加劑、.....。

根據本發明，熱塑性聚合(TP)材料為熱塑性聚胺甲酸酯(TPU)。

根據本發明，熱塑性聚合材料為熱塑性聚胺甲酸酯(TPU)，較佳但不限於可使用擠壓機製造之丸粒或薄片形式。在擠壓機中，首先熔融TPU起始物質以形成TPU聚合物熔融物且隨後冷卻且切割成所需形狀，諸如但不限於丸粒、薄片或任何其他形式。

根據本發明之實施例，TP材料呈平均直徑較佳為0.2至10 mm、詳言之0.5至5 mm之TP丸粒形式(例如TPU丸粒)，且可藉由下降機制(參見圖4B)來實現浸沒步驟，該下降機制伴以非膨脹TP丸粒位於固持器(具有小於該等非膨脹TP丸粒之最大尺寸的開口)之上或之中且由此該固持器懸置於該液體上方且隨後降入該液體中。

根據本發明，進行增加高壓釜中之壓力且引入至少一種氣態流體之步驟以使得高壓釜內壓力處於1-25 MPa，較佳介於5-25 MPa範圍內(充裝步驟)。通常以幾巴/秒之速率降低壓力(膨脹步驟)。

根據本發明，較佳進行藉由引入氣態流體來增加高壓釜中之壓力的步驟(充裝步驟)直至壓力達到介於1-25MPa範圍內且溫度介於30-250℃範圍內，更佳介於5-25 MPa範圍內且溫度介於30-190℃範圍內。

根據本發明，增加高壓釜中之壓力之步驟(充裝步驟)使得該高壓釜內

壓力較佳超過氣態流體之超臨界限值(例如對於CO₂超過7.4 MPa，對於氮氣超過3.4 MPa)。

根據本發明，高壓釜內溫度較佳超過氣態流體之超臨界限值(例如對於CO₂超過30°C)且該高壓釜內溫度低於熱塑性材料之熔融溫度，由此得出介於30-250°C範圍內之操作溫度。

根據本發明，在高壓釜內在受控壓力及溫度下進行容許熱塑性聚合物材料達到飽和狀態之步驟直至獲得發泡劑飽和的熱塑性聚合材料。此步驟通常可持續數分鐘至數小時。

根據本發明，將飽和熱塑性聚合材料浸入液體中。當環境壓力下降時，該液體充當用於來自該飽和熱塑性聚合材料之任何逸出氣體的障壁。藉由將該飽和熱塑性聚合材料浸入該液體中，熱控制將增加，因為該液體比氣態環境具有更好的熱能運輸性質。該液體之存在進一步減少膨脹粒子之間的接觸且因此顯著地減少黏附性。由該液體施加至該等粒子上的浮力減少接觸強度，容許攪拌該等珠粒。

根據實施例，可攪拌高壓釜中之液體以使得避免或至少減少(在發泡期間)熱塑性材料內之主導變形取向之存在。

本發明之一個目標係獲得各向異性較小的膨脹熱塑性聚合材料(例如珠粒)，且由此避免或至少大幅度地減少該膨脹TP材料(例如珠粒)之黏附性(相較於膨脹步驟在氣態流體中執行之方法)。該目標藉由將製造製程拆分為兩個階段來達成，亦即第一步驟為充裝階段，其中粒子在高壓下經氣態流體(例如超臨界CO₂及/或N₂)飽和，且第二步驟為膨脹(發泡)階段，在此期間將該材料(例如丸粒)浸入液體中。在降低壓力之前將飽和TP材料(丸粒)浸入液體中之步驟至關重要。該液體將充當障壁以避免在飽和TP中

的吸收氣體自材料(丸粒)逸出。

圖1說明本發明之方法的實施例。圖1A說明高壓釜(1)部分填充有液體(5)，其中引入非膨脹TP丸粒(3)以使得此等丸粒不與該液體接觸。圖1B說明當非膨脹TP丸粒(3)與液體保持分離時，隨著將至少一種氣態流體(7)引入至該高壓釜中，高壓釜中之壓力增加，且非膨脹TP丸粒(3)將經氣態流體飽和以使得可產生飽和TP聚合物丸粒(6)。圖1C說明隨後使水平固持器或板朝向該液體移動以使得將非膨脹TP飽和丸粒(6)浸入該液體(5)中。圖1D說明膨脹步驟，其中降低高壓釜之壓力(減壓步驟以達成發泡)且使該等飽和TP丸粒膨脹以形成膨脹TP珠粒(8)。

圖4說明執行浸沒步驟之本發明之不同實施例。圖4A說明高壓釜(31)部分填充有液體(35)，其中引入非膨脹TP丸粒(33)以使得此等丸粒不與該液體接觸。圖4B說明下降機制，其中使水平固持器(32)(其為液體可滲透的)朝向該液體移動以使得將非膨脹TP飽和丸粒(36)浸入液體(35)中。圖4C說明旋轉機制，其中高壓釜反應器自身旋轉以使得該液體能夠通過水平固持器(32)且將非膨脹TP飽和丸粒(36)浸入液體(35)中。

根據較佳實施例，TP聚合物材料為TPU聚合物材料(諸如eTPU珠粒及eTPU薄片)。TPU及用於其生產之方法已為人所熟知。藉助於實例，TPU可經由以下各者之反應來生產：(a)一或多種多官能異氰酸酯與(b)一或多種分子量介於500至500000範圍內之對異氰酸酯具有反應性之化合物，以及若適宜(c)分子量介於50至499範圍內之鏈伸長劑，且若適宜在(d)催化劑及/或(e)習知助劑及/或習知添加劑存在之情況下反應。

一或多種用於形成適合於製造用於本發明之方法的eTPU材料(諸如eTPU珠粒及eTPU薄片)的TPU之多官能異氰酸酯可為熟知的脂族、環脂

族、芳脂族及/或芳族異氰酸酯，較佳二異氰酸酯。例如二異氰酸三、四、五、六、七及/或八亞甲酯、1,5-二異氰酸2-甲基五亞甲酯、1,4-二異氰酸2-乙基伸丁酯、二異氰酸1,5-五亞甲酯、二異氰酸1,4-伸丁酯、1-異氰酸酯基-3,3,5-三甲基-5-異氰酸酯基甲基環己烷(異佛爾酮二異氰酸酯，IPDI)、1,4-及/或1,3-雙(異氰酸酯基甲基)環己烷(HXDI)、環己烷1,4-二異氰酸酯；1-甲基環己烷2,4-及/或2,6-二異氰酸酯；及/或二環己基甲烷4,4'-、2,4'-及2,2'-二異氰酸酯；2,2'-、2,4'-及/或4,4'-二苯甲烷二異氰酸酯(MDI)；1,5-二異氰酸伸萘酯(NDI)；2,4-及/或2,6-甲苯二異氰酸酯(TDI)；二苯甲烷二異氰酸酯、3,3'-二甲基聯苯二異氰酸酯、1,2-二苯基乙烷二異氰酸酯，及/或二異氰酸伸苯酯。

一或多種用於形成適合於製造用於本發明之方法的eTPU材料(諸如eTPU珠粒及eTPU薄片)的TPU之多官能異氰酸酯可基本上由純4,4'-二苯甲烷二異氰酸酯或該二異氰酸酯與一或多種其他有機聚異氰酸酯之混合物組成，該一或多種其他有機聚異氰酸酯尤其為其他二苯甲烷二異氰酸酯，例如視情況與2,2'-異構體結合之2,4'-異構體。聚異氰酸酯組分亦可為衍生自含有至少95重量% 4,4'-二苯甲烷二異氰酸酯之聚異氰酸酯組合物的MDI變體。MDI變體為此項技術中熟知且根據本發明使用，特別包括藉由將碳化二亞胺基引入至該聚異氰酸酯組合物中及/或藉由與一或多種多元醇反應所獲得之液體產物。

較佳多官能異氰酸酯為含有至少80重量% 4,4'-二苯甲烷二異氰酸酯之多官能異氰酸酯。4,4'-二苯甲烷二異氰酸酯含量更佳為至少90重量%且最佳至少95重量%。

一或多種用於形成適合於製造用於本發明之方法的eTPU (諸如eTPU

珠粒及eTPU薄片)的TPU之對異氰酸酯具有反應性之化合物的分子量可在500與500000之間，且可選自聚酯醯胺、聚硫醚、聚碳酸酯、聚縮醛、聚烯烴、聚矽氧烷及尤其聚酯及聚醚或其混合物。

一或多種用於形成適合於製造用於本發明之方法的eTPU (諸如eTPU珠粒及eTPU薄片)的TPU之對異氰酸酯具有反應性之化合物較佳為諸如聚醚二醇之二醇，且可包括藉助於例如環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁烷或四氫呋喃之環狀氧化物之聚合反應所獲得之產物，必要時在該反應中存在雙官能引發劑。合適的引發劑化合物含有2個活性氫原子且包括水、丁二醇、乙二醇、丙二醇、二乙二醇、三乙二醇、二丙二醇、1,3-丙二醇、新戊二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,6-戊二醇及其類似物。可使用引發劑及/或環狀氧化物之混合物。

一或多種用於形成適合於製造用於本發明之方法的eTPU (諸如eTPU珠粒及eTPU薄片)的TPU材料之對異氰酸酯具有反應性之化合物較佳為諸如聚酯之二醇，且可包括二元醇與二羧酸或其成酯衍生物之羥基封端的反應產物，該等二元醇諸如乙二醇、丙二醇、二乙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,6-己二醇或環己烷二甲醇或該等二元醇之混合物，該等二羧酸或其成酯衍生物例如丁二酸、戊二酸及己二酸或其二甲酯、癸二酸、鄰苯二甲酸酐、四氯鄰苯二甲酸酐或對苯二甲酸二甲酯或其混合物。亦應考慮聚己內酯及不飽和聚酯多元醇。

合適的充當鏈伸長劑之用於形成適合於製造用於本發明之方法的eTPU材料(諸如eTPU珠粒及eTPU薄片)的TPU之低分子量(一般低於400)雙官能化合物可包括二醇，諸如脂族二醇如乙二醇、1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬

二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、1,2-丙二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,3-戊二醇、2-乙基-丁二醇、1,2-己二醇、1,2-辛二醇、1,2-癸二醇、3-甲基戊烷-1,5-二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2,5-二甲基-2,5-己二醇、3-氯-丙二醇、1,4-環己二醇、2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇、二乙二醇、二丙二醇及三丙二醇、1,4'-丁二醇、3-羥基-2,2-二甲基-丙酸；胺基醇，諸如乙醇胺、N-甲基二乙醇胺及其類似物；二胺、胍及醯胍及其混合物。較佳為二醇，諸如己二醇、1,4-丁二醇或乙二醇。最佳為1,4-丁二醇。亦合適地為對苯二甲酸與具有2至4個碳原子之二醇的二酯，例如對苯二甲酸雙(乙二醇)或雙-1,4-丁二醇，及氫醌羥基亞烷基醚及分子量為162至378之聚四氫呋喃二醇。該反應混合物較佳不含有任何低分子量三醇。

其他習知成分(添加劑及/或助劑)可用於形成適合於製造用於本發明之方法的eTPU材料(諸如eTPU珠粒及eTPU薄片)的TPU材料。此等習知成分包括催化劑、界面活性劑、防火劑、填充劑、顏料(以提供不同顏色)、穩定劑及其類似物。可使用增強胺甲酸酯及脲鍵形成之催化劑，例如錫化合物，諸如羧酸錫鹽，例如二月桂酸二丁基錫、乙酸亞錫及辛酸亞錫；胺，例如二甲基環己胺及三仲乙基二胺。

形成適合於製造用於本發明之方法的eTPU材料(諸如eTPU珠粒及eTPU薄片)的TPU材料所使用之反應物可利用熟習此項技術者已知之分批或連續法，使用此項技術中已知之所謂的一次性、半預聚物或預聚物方法來施加。因此所生產之TPU溶解於反應性稀釋劑中且可根據已知技術加工。所有反應物可同時反應或可以依序方式反應至反應性稀釋劑中。實際上可以任何順序添加所使用之各種組分。

舉例而言，在用於形成適合於製造用於本發明之方法的eTPU粒子之TPU的方法中，可使用聚異氰酸酯與多元醇之預聚物，隨後添加二醇及一元醇，或可使用聚異氰酸酯與多元醇及一元醇之預聚物，隨後添加二醇，從而形成適合於製造用於本發明之方法的eTPU粒子之TPU。

根據本發明之**第二態樣**，揭示使用本發明之方法所獲得的膨脹熱塑性聚合材料以及該材料之用途。

可在減振材料、包裝材料、兒童玩具、體育用品、航空模型、絕熱材料、汽車內飾材料、.....領域中廣泛應用本發明之eTPU (諸如eTPU珠粒及eTPU薄片)。

實例

模擬實例：說明在充裝步驟期間之氣體吸收及在膨脹步驟期間之擴散滲漏(模擬)，比較液體與氣態環境之效應。

數值實驗設置(numerical experimental setup)為在TPU丸粒之球形域中之擴散模擬，該等TPU丸粒之半徑為1 mm且由厚度為5 mm之液體層圍繞。不存在混合、不存在聚合物溶脹、不存在成核，溫度保持恆定，材料性質不依賴於壓力及溶解濃度。

實例1

輸入：在TPU中之擴散率： $2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ，在液體中之擴散率： $3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ，在TPU中之溶解度： $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}/\text{m}^3 \text{ Pa}$ ，在液體中之溶解度： $10^{-4} \text{ mol}/\text{m}^3 \text{ Pa}$ 。

充裝步驟模擬(圖5)始於TPU丸粒與 10^5 Pa CO_2 氛圍處於平衡，之後壓力上升至 $2 \cdot 10^7 \text{ Pa CO}_2$ 。

膨脹步驟模擬(圖6)始於TPU丸粒與 $2 \cdot 10^7 \text{ Pa CO}_2$ 氛圍處於平衡，之

後壓力下降至 10^5 Pa CO₂。

顯示在丸粒中之體積平均CO₂含量(圖5A+6A)在氣態環境(虛線)中揮發性大得多，而其在液體環境(實線)中之放出慢得多。

最終珠粒密度之下限值(圖5B+6B)(其為珠粒品質之量度)可自CO₂含量推導出-在捕捉點(capture point)處該含量愈高，最終密度可愈低。對於最低可實現的密度計算，假定在所指示之充裝/降壓持續時間之後，捕捉所有殘留CO₂含量且完全轉化為氣泡填充氣體(此排除進一步氣體逸出、凝結或殘留在基質中之任何氣體)。

結論：本發明之方法選擇更快的充裝環境(圖5)，亦即在氣態流體中，及給予最低潛在密度之降壓環境(圖6)，亦即在液體中。

實例2 (使用更加可滲透的TPU材料)

輸入：在TPU中之擴散率： $4 \cdot 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ ，在液體中之擴散率： $12 \cdot 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ ，在TPU中之溶解度： $2 \cdot 10^{-4} \text{mol}/\text{m}^3 \text{Pa}$ ，在液體中之溶解度： $10^{-4} \text{mol}/\text{m}^3 \text{Pa}$ 。

充裝步驟模擬(圖7)始於TPU丸粒與 10^5 Pa CO₂氛圍處於平衡，之後壓力上升至 $2 \cdot 10^7$ Pa CO₂。

膨脹步驟模擬(圖8)始於TPU丸粒與 $2 \cdot 10^7$ Pa CO₂氛圍處於平衡，之後壓力下降至 10^5 Pa CO₂。

此處亦顯示在丸粒中之體積平均CO₂含量(圖7A+8A)在氣態環境(虛線)中揮發性大得多，而其在液體環境(實線)中之放出慢得多。

最終珠粒密度之下限值(圖7B+8B)(其為珠粒品質之量度)可自CO₂含量推導出-在捕捉點處該含量愈高，最終密度可愈低。對於最低可實現的密度計算，此處亦假定在所指示之充裝/降壓持續時間之後，捕捉所有殘

留CO₂含量且完全轉化為氣泡填充氣體(此排除進一步氣體逸出、凝結或殘留在基質中之任何氣體)。

此處可得出類似結論：本發明之方法選擇更快的充裝環境(圖7)，亦即在氣態流體中，及給予最低潛在密度之降壓環境(圖8)，亦即在液體中。

實驗實例：說明本發明之方法及所獲得的膨脹熱塑性(聚胺甲酸酯)珠粒。

進行三項實驗以說明且確認本發明之方法。

使用兩種尺寸的基本上呈球形的TPU丸粒：

1. 直徑在2與3 mm之間的『常規』丸粒(用於實驗A及B)，及
2. 直徑約在0.2與0.3 mm之間的『微型丸粒』(用於實驗C)。

對於所有的3項實驗，使兩個連接的(閥門分離)圓柱形容器(1公升)加熱至130°C。使一個容器填充有水且加壓(對於實驗A接近145巴CO₂且對於實驗B及C接近250巴CO₂)。

使另一容器裝載有約30 g丸粒/微型丸粒且充裝至相同壓力。

在此等條件下使該等容器保持30分鐘(對於實驗A及B)/15分鐘(對於實驗C)以容許丸粒飽和。

隨後，在1分鐘內(對於實驗A及B)/16分鐘內(對於實驗C)將水轉移至含有丸粒之容器。

在實驗A及C中，藉由在稀薄流中添加水歷時較長時間段同時曝露於高壓CO₂來達成更好的水之CO₂飽和度。此並不影響丸粒CO₂飽和，因為微型丸粒更小且因此比常規丸粒更快達到飽和。使全部實驗持續時間保持相同以具有可比較的熱歷程。

最終，在所有3項實驗中，在約5秒之時間標度上釋放壓力，引起氣泡成核且膨脹。

在圖9中，包括各實驗之結果的CT分析影像(黑色為固體餾分)。

圖9A及9B說明源自直徑在2與3 mm之間的『常規』丸粒(用於實驗A及B)之膨脹熱塑性珠粒。

圖9C說明源自直徑約在0.2與0.3 mm之間的『微型丸粒』(用於實驗C)之膨脹熱塑性珠粒。

【符號說明】

- 1 高壓釜
- 3 非膨脹TP丸粒
- 5 液體
- 6 飽和TP聚合物丸粒
- 7 氣態流體
- 8 膨脹TP珠粒
- 11 高壓釜
- 13 TPU粒子
- 17 氣態流體
- 18 eTPU粒子
- 22 高壓釜
- 23 非膨脹TPU粒子
- 25 液體
- 26 飽和TPU粒子
- 27 氣態流體

28 eTPU粒子

31 高壓釜

32 水平固持器

33 非膨脹TP丸粒

35 液體

36 非膨脹TP飽和丸粒



I641637

【發明摘要】

【中文發明名稱】

製備膨脹熱塑性聚合物之方法

【英文發明名稱】

METHOD FOR PRODUCING EXPANDED THERMOPLASTIC
POLYMERS

【中文】

本發明揭示一種用於以非膨脹TP為起始物製造膨脹熱塑性聚合物(eTP)之改進方法，由此該方法具有改進的熱控制，使用較佳對環境友好的發泡氣體，避免該eTP在加工期間之各向異性及黏附性且使充裝步驟之持續時間縮到最短。

【英文】

An improved process for fabricating expanded thermoplastic polymers (eTP) starting from non-expanded TP is disclosed whereby said process has improved thermal control, uses preferably environmentally friendly foaming gasses, avoids anisotropy and sticking of the eTP during the processing and minimises the duration of the charging step.

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

- | | |
|---|---------|
| 1 | 高壓釜 |
| 3 | 非膨脹TP丸粒 |
| 5 | 液體 |

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種用於製備膨脹熱塑性聚合(eTP)材料(8)之方法，該方法包含至少以下步驟：

提供非膨脹熱塑性聚合物(TP)材料(3、33)，且隨後

將該非膨脹TP置放在高壓釜(1、31)中，該高壓釜部分填充有液體(5、35)且該材料不與該液體接觸，且隨後

藉由在該高壓釜內溫度低於該熱塑性聚合物之熔融溫度的情況下引入至少一種氣態流體(7)來增加該高壓釜中之壓力，及隨後

容許該非膨脹TP材料(3)達到飽和狀態(6、36)之充裝步驟，及隨後

使該飽和TP材料(6)浸入該液體中之浸沒步驟，及隨後

降低該高壓釜中之壓力使得該浸沒TP材料膨脹以形成eTP材料(8)之膨脹步驟。

【第2項】

如請求項1之方法，其中該等氣態流體係選自N₂及/或CO₂。

【第3項】

如請求項1之方法，其中該等氣態流體包含低導熱性氣體，該等低導熱性氣體係選自氫氯氟碳(HCFC)、氯氟碳(CFC)、氫氯氟烯烴(HCFO)、氫氟烯烴(HFO)、諸如(環)戊烷之(環)烷烴及/或諸如氮氣、氬氣及氙氣之稀有氣體。

【第4項】

如請求項1至3中任一項之方法，其中在該高壓釜中之該液體對該熱塑性聚合物(TP)具有反應性或不具有反應性。

【第5項】

如請求項1至3中任一項之方法，其中該熱塑性聚合物(TP)對在該高壓釜中之該液體具有反應性或被致使具有反應性。

【第6項】

如請求項1至3中任一項之方法，其中在該高壓釜中之該等氣態流體進一步包含添加劑，該等添加劑對該熱塑性聚合物(TP)具有反應性且可在該充裝步驟期間引起該熱塑性聚合物之改質。

【第7項】

如請求項1至3中任一項之方法，其中在該高壓釜中之該液體進一步包含添加劑，該等添加劑對該熱塑性聚合物(TP)具有反應性且可在該浸沒步驟期間引起該熱塑性聚合物之改質。

【第8項】

如請求項1至3中任一項之方法，其中該熱塑性聚合物(TP)材料為熱塑性聚胺甲酸酯(TPU)。

【第9項】

如請求項1至3中任一項之方法，其中該熱塑性聚合物(TP)材料為平均直徑介於0.2至10 mm範圍內之TPU丸粒。

【第10項】

如請求項1至3中任一項之方法，其中該熱塑性聚合物(TP)材料為平均直徑介於0.5至5 mm範圍內之TPU丸粒。

【第11項】

如請求項1至3中任一項之方法，其中該增加該高壓釜中之壓力的步驟使得該高壓釜內壓力超過該等氣態流體之超臨界限值，即介於1至25

MPa範圍內。

【第12項】

如請求項1至3中任一項之方法，其中該增加該高壓釜中之壓力的步驟使得該高壓釜內壓力超過該等氣態流體之超臨界限值，即介於5至25 MPa範圍內。

【第13項】

如請求項1至3中任一項之方法，其中該高壓釜內溫度超過該等氣態流體之超臨界限值且低於該熱塑性材料之熔融溫度。

【第14項】

如請求項1至3中任一項之方法，其中該高壓釜內溫度介於30至250°C範圍內。

【第15項】

如請求項1至3中任一項之方法，其中在該高壓釜內在受控壓力及溫度下進行容許該熱塑性聚合物材料達到飽和狀態之步驟直至獲得飽和熱塑性聚合物材料。



【發明摘要】

【中文發明名稱】

製備膨脹熱塑性聚合物之方法

【英文發明名稱】

METHOD FOR PRODUCING EXPANDED THERMOPLASTIC
POLYMERS

【中文】

本發明揭示一種用於以非膨脹TP為起始物製造膨脹熱塑性聚合物(eTP)之改進方法，由此該方法具有改進的熱控制，使用較佳對環境友好的發泡氣體，避免該eTP在加工期間之各向異性及黏附性且使充裝步驟之持續時間縮到最短。

【英文】

An improved process for fabricating expanded thermoplastic polymers (eTP) starting from non-expanded TP is disclosed whereby said process has improved thermal control, uses preferably environmentally friendly foaming gasses, avoids anisotropy and sticking of the eTP during the processing and minimises the duration of the charging step.

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

- | | |
|---|---------|
| 1 | 高壓釜 |
| 3 | 非膨脹TP丸粒 |
| 5 | 液體 |

- 6 飽和TP聚合物丸粒
- 7 氣態流體
- 8 膨脹TP珠粒