



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104955886 B

(45)授权公告日 2018.09.11

(21)申请号 201480006203.X

(22)申请日 2014.01.20

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104955886 A

(43)申请公布日 2015.09.30

(30)优先权数据
2013-013758 2013.01.28 JP
2013-013771 2013.01.28 JP
2013-239436 2013.11.20 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.07.27

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2014/051592 2014.01.20

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/115861 EN 2014.07.31

(73)专利权人 株式会社理光
地址 日本东京

(72)发明人 渡边政树 田中千秋 新井阳子
和泉贤 根本太一 清水孝幸
平野滋大

(74)专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司 11245
代理人 赵蓉民 张全信

(51)Int.Cl.
C08J 9/12(2006.01)
C08L 101/16(2006.01)

(56)对比文件
US 6562374 B1,2003.05.13,
审查员 王卓

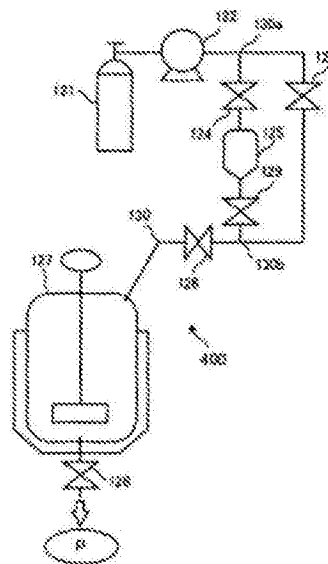
权利要求书1页 说明书44页 附图4页

(54)发明名称

多孔材料、其生产方法及其连续生产设备

(57)摘要

提供的是由至少脂族聚酯树脂或脂族聚碳酸酯树脂制成的并且具有70%或更高的孔隙度的多孔材料,其中通过凝胶渗透色谱法测量的树脂的聚苯乙烯等效重均分子量是300,000或更大。



1. 用于生产多孔材料的方法,所述多孔材料包括选自脂族聚酯树脂和脂族聚碳酸酯树脂的至少一种树脂,其中所述多孔材料由所述树脂制成,其中所述多孔材料的孔隙度是80%至98%,和其中通过凝胶渗透色谱法测量的所述树脂的聚苯乙烯等效重均分子量是400,000至1,000,000或更大,所述方法包括:

开环聚合混合物中的开环可聚合单体,所述混合物包括所述开环可聚合单体和压缩流体;和

通过快速地膨胀所述压缩流体使在所述开环聚合中获得的所述树脂多孔。

2. 根据权利要求1所述的用于生产所述多孔材料的方法,

其中在使所述树脂多孔中,将在所述开环聚合中获得的所述树脂进一步与第二压缩流体混合,并且在此之后,所述压缩流体和所述第二压缩流体快速地膨胀。

3. 用于多孔材料的连续生产设备,所述多孔材料选自脂族聚酯树脂和脂族聚碳酸酯树脂的至少一种树脂,其中所述多孔材料由所述树脂制成,其中所述多孔材料的孔隙度是80%至98%,和其中通过凝胶渗透色谱法测量的所述树脂的聚苯乙烯等效重均分子量是400,000至1,000,000或更大,所述连续生产设备包括:

第一供应单元,其配置为供应包括单体的原料;

第二供应单元,其配置为供应压缩流体;

接触区域,在其中使所述单体和所述压缩流体彼此接触;

反应区域,在其中所述单体在所述压缩流体的存在下经历聚合反应;

进料口,第二压缩流体通过所述进料口被供应至在所述反应区域中获得的所述树脂;

和

出料口,其配置为排出在所述反应区域中获得的所述树脂从而使所述树脂多孔。

多孔材料、其生产方法及其连续生产设备

技术领域

[0001] 本发明涉及多孔材料、其生产方法及其连续生产设备。

背景技术

[0002] 最近,树脂多孔材料利用其亮度、缓冲性能和绝热性能被用作防震材料、反射板、绝热材料、隔音材料等。因此,需要树脂多孔材料同时具有高强度和高孔隙度二者。聚酯树脂多孔材料和聚碳酸酯树脂多孔材料在其耐水解性方面具有缺陷,并且对于长时间使用的耐久性差,并且它们不能承受实际应用。在这些情况下,需要这些多孔材料同时具有高孔隙度、高强度和高耐水解性三者。

[0003] 作为多孔材料,提出了绝热材料,通过使其孔径分布为双峰的提高其孔隙度(见例如,PTL 1)。

[0004] 为了改进绝热效果,优选地使多孔材料包含碳酸气。然而,问题是难以使小直径孔包含足量的碳酸气。进一步地,当材料被用于套管等时,有必要更大地提高强度。

[0005] 还提出了多孔材料,通过使用结晶成核剂提高其强度和耐热性(见例如,PTL 2)。

[0006] 然而,存在不同时实现足够水平的孔隙度和强度的问题。

[0007] 如从以上可理解的,常规的聚酯树脂或聚碳酸酯树脂多孔材料还不能够同时具有高孔隙度、高强度和高耐水解性。

[0008] 因此,当前,需要提供由聚酯树脂、聚碳酸酯树脂或其二者制成,并且同时具有高孔隙度、高强度和高耐水解性的多孔材料。

[0009] 引用列表

[0010] 专利文献

[0011] [PTL 1]国际公开号2009/110587

[0012] [PTL 2]日本专利申请特许公开(JP-A)号2005-206771

发明内容

[0013] 本发明旨在解决上面所述的常规问题并实现以下目标。即,本发明的目标是提供由聚酯树脂、聚碳酸酯树脂或其二者制成,并且同时具有高孔隙度、高强度和高耐水解性的多孔材料。

[0014] 用于解决问题的手段如下。

[0015] 本发明的多孔材料由脂族聚酯树脂、脂族聚碳酸酯树脂或其二者制成,并且具有70%或更高的孔隙度,其中由凝胶渗透色谱法测量的树脂的聚苯乙烯等效重均分子量是300,000或更大。

[0016] 本发明可提供可以解决以上所述的常规问题的多孔材料,其由聚酯树脂、聚碳酸酯树脂或其二者制成,并且同时具有高孔隙度、高强度和高耐水解性。

附图说明

- [0017] 图1是显示物质状态关于温度和压力的常见相图。
- [0018] 图2是限定压缩流体的范围的相图。
- [0019] 图3是显示实例连续聚合步骤的系统线路图。
- [0020] 图4是显示实例连续聚合步骤的系统线路图。
- [0021] 图5A是显示在第一方法中使用的生产系统的示例性图。
- [0022] 图5B是显示在第一方法中使用的生产系统的示例性图。
- [0023] 图6是显示在第二方法中使用的生产系统的示例性图。
- [0024] 图7是显示实例分批聚合步骤的系统线路图。
- [0025] 实施本发明的最佳模式
- [0026] (多孔材料和多孔材料生产方法)
- [0027] 本发明的多孔材料(在下文中可被称为“树脂多孔材料”)由脂族聚酯树脂、脂族聚碳酸酯树脂或其二者制成。
- [0028] 本发明的多孔材料生产方法包括至少聚合步骤和孔隙度赋予步骤,并且根据需要包括其它步骤。
- [0029] <孔隙度>
- [0030] 多孔材料的孔隙度是70%或更高,优选地从70%至98%,并且更优选地从80%至98%。
- [0031] 利用70%或更高的孔隙度,多孔材料可以充分地发挥其性能,比如绝热性能、隔音性能、防震性能、反射板性能、吸附性能和催化活性。进一步地,当多孔材料由脂族聚酯树脂制成时,多孔材料的耐水解性是卓越的,条件是孔隙度是70%或更高。
- [0032] 当孔隙度小于70%时,多孔材料的性能,比如绝热性能、隔音性能、防震性能、反射板性能、吸附性能和催化活性可能是不充分的。而且,当多孔材料成形为产品时,所得的产品的重量可能过大。
- [0033] 当孔隙度大于98%时,多孔材料的强度可能退化。
- [0034] 多孔材料的平均孔径不被具体限制并且可根据目的适当地选择。然而,其优选地从10 μm 至1,000 μm ,更优选地从20 μm 至500 μm ,并且特别优选地从40 μm 至80 μm 。当平均孔径大于1,000 μm 时,不可以制造足够小的成形的产品,或吸附性能、催化活性等可能是不充分的。
- [0035] 多孔材料的平均孔壁厚度不被具体限制并且可根据目的适当地选择。然而,其优选地为1 μm 或更小,并且更优选地为0.5 μm 或更小。当平均孔壁厚度是1 μm 或更小时,可改进耐水解性。当它大于1 μm 时,多孔材料的孔隙度可以是低的,这可使其不可能制造足够轻质的成形的产品。
- [0036] 平均孔壁厚度的下限不被具体限制并且可根据目的适当地选择。然而,其优选地为0.2 μm 。当平均孔壁厚度小于0.2 μm 时,不可以实现足够的强度。
- [0037] 可通过例如SEM观察测量孔隙度、平均孔径和平均孔壁厚度。具体地,可根据以下方式测量它们。
- [0038] 使用由JEOL Ltd.制造的扫描电子显微镜(FE-SEM)观察多孔材料的横截面。图像分析软件程序IMAGE-PRO PLUS被用于图像分析。切片被用于暴露多孔材料的横截面。以下面表1中所示的放大倍数进行平均孔径的显微观察。以下面表2中所示的放大倍数进行平均孔壁厚度的显微观察。

[0039] 具体地,例如,根据以下方式获得孔隙度。

[0040] 扩展多孔材料的横截面使得可以以500 μm 的图像范围观察其一个侧面,并且拍摄扩展的横截面的照片。

[0041] 透明片(比如OHP片)被放置在拍摄的照片上方,并且使用黑色油墨实心涂黑(solidly)涂黑对应于孔的部分。

[0042] 将使用黑色油墨涂黑的透明片成像以使用图像分析软件识别使用黑色油墨涂黑的部分,获得使用黑色油墨涂黑的部分的面积,即,孔的面积(V_a),并且根据下式计算空隙率(X)。

[0043] 孔隙度% = [孔的面积(V_a) / 整个图像的面积] $\times 100$

[0044] 待测样品的数量是5 ($n=5$),并且5个样品的平均值被用作孔隙度(X)。

[0045] 具体地,例如,根据以下方式获得平均孔径。

[0046] 以下面表1中所示的每个显微镜放大倍数,随机地选择100个孔,并且获得它们的圆等效直径。生成在每个放大倍数下的柱形图。注意孔径不能被完全观察到的任意孔,比如在SEM图像的边缘存在的一个孔不能被测量。

[0047] 通过对在每个放大倍数下抽样的孔设定下限(或上限),确保相同的孔不可以被测量两次。

[0048] 将由此获得的在各个放大倍数下的柱形图彼此关联为多孔材料的孔径分布。中值大小被用作平均孔径。

[0049] 具体地,例如,根据以下方式获得平均孔壁厚度。

[0050] 以下面表2中所示的每个显微镜放大倍数,随机地选择100个孔,并且获得它们的孔壁厚度。生成在每个放大倍数下的柱形图。通过对在每个放大倍数下抽样的孔壁厚度设定下限(或上限),确保相同的壁不可以被测量两次。

[0051] 将由此获得的在各个放大倍数下的柱形图彼此关联为多孔材料的孔壁厚度分布。中值厚度被用作平均孔壁厚度。

[0052] 表1

孔径	放大倍数	柱形图的宽度
小于 1 μm	$\times 10,000$	0.1 μm

[0053]

1 μm 或更大,但是小于 10 μm	$\times 200$	1 μm
10 μm 或更大,但是小于 100 μm	$\times 200$	10 μm
100 μm 或更大	$\times 50$	100 μm

[0054]

[0055] 表2

[0056]

孔壁厚度	放大倍数	柱形图的宽度
小于1 μm	$\times 10,000$	0.1 μm

1 μ m或更大	$\times 5,000$	1 μ m
--------------	----------------	-----------

[0057] <重均分子量>

[0058] 通过凝胶渗透色谱法测量的树脂的聚苯乙烯等效重均分子量是300,000或更大,优选地从300,000至1,000,000,并且更优选地从400,000至1,000,000。当重均分子量是300,000或更大时,有可能获得具有高孔隙度并且具有高强度的多孔材料,即使其孔壁厚度小。当重均分子量小于30,000时,多孔材料的强度将是不充分的。当重均分子量是1,000,000或更小时,多孔材料的可加工性将是卓越的。

[0059] 例如,通过调节聚合步骤中引发剂的量调节重均分子量是有可能的。

[0060] 通过将多孔材料的重均分子量 M_w 除以其数均分子量 M_n 获得的值(M_w/M_n)不被具体限制并且可根据目的适当地选择。然而,其优选地从1.0至2.5,并且更优选地从1.0至2.0。当值(M_w/M_n)大于2.0时,很有可能聚合反应非均匀地进行,这可使得难以控制树脂的物理性能。

[0061] 可以通过凝胶渗透色谱法(GPC)获得重均分子量和分子量分布[即,值(M_w/M_n)]。

[0062] 具体地,可以根据以下方法测量它们。

[0063] 根据GPC(凝胶渗透色谱法)在以下条件下进行测量。

[0064] -仪器:GPC-8020(由Tosoh Corporation制造)

[0065] -柱:TSK G2000HXL和G4000HXL(由Tosoh Corporation制造)

[0066] -温度:40 $^{\circ}$ C

[0067] -溶剂:氯仿

[0068] -流速:1.0mL/分钟

[0069] 随着使用基于单分散聚苯乙烯标准样品生成的分子量校准曲线,由聚合物的分子量分布计算聚合物的数均分子量(M_n)和重均分子量(M_w),通过注射具有按质量计0.5%浓度(1mL)的样品和在以上条件下测量其获得聚合物的分子量分布。分子量分布是通过将 M_w 除以 M_n 获得的值。将多孔材料以按质量计0.2%的浓度溶解在氯仿中,并且然后通过0.2 μ m的过滤器过滤。得到的滤液被用作样品。

[0070] <聚合步骤>

[0071] 聚合步骤不被具体限制并且可根据目的适当地选择,只要它是在混合物中开环聚合单体的步骤。

[0072] 混合物包含至少单体和压缩流体,优选地包含填充材料,并且根据需要进一步包含其它组分。

[0073] 可连续地或分批地进行聚合步骤。

[0074] 当混合物包含无机材料时——其是填充材料,多孔材料将是有机-无机杂化多孔材料。

[0075] -单体-

[0076] 单体(在下文中可被称为“可聚合单体”)不被具体限制并且可根据目的适当地选择。然而,其优选地是开环可聚合单体。

[0077] 开环可聚合单体不被具体限制并且可根据目的适当地选择。然而,其优选地是在环中包含羰基的开环可聚合单体。羰基由高电负性的氧和碳之间的 π 键构成。在羰基中,氧吸引 π 键电子从而具有其自身的负极性并且具有碳正极性。因此,羰基是高度活性的。当压

缩流体是二氧化碳时,因为羰基类似于二氧化碳的结构,估计二氧化碳和待获得的聚合物之间的亲和力的水平将是高的。在这些作用的辅助下,压缩流体对待获得的聚合物的增塑作用将是高的。在环中包含羰基的开环可聚合单体不被具体限制并且可根据目的适当地选择。然而,其优选地是包含酯键的开环可聚合单体。

[0078] 开环可聚合单体不被具体限制并且可根据目的适当地选择。其实例包括环酯和环状碳酸酯。当开环聚合环酯时,获得脂族聚酯树脂。当开环聚合环状碳酸酯时,获得脂族聚碳酸酯树脂。

[0079] --环酯--

[0080] 环酯不被具体限制并且可根据目的适当地选择。然而,优选的是通过脱水-缩合由以下通式(1)代表的化合物的L型、D型或其二者获得的环二聚物。

[0081] $R-C^*-H(-OH) (-COOH)$ 通式(1)

[0082] 在通式(1)中,R代表包含1至10个碳原子的烷基,并且C*代表不对称碳。

[0083] 由以上通式(1)代表的化合物不被具体限制并且可根据目的适当地选择。其实例包括乳酸的对映体、2-羟基丁酸的对映体、2-羟基戊酸的对映体、2-羟基己酸的对映体、2-羟基庚酸的对映体、2-羟基辛酸的对映体、2-羟基壬酸的对映体、2-羟基癸酸的对映体、2-羟基十一烷酸的对映体和2-羟基十二烷酸的对映体。在这些之中,乳酸的对映体是特别优选的,因为它们是高活性并且容易得到的。

[0084] 环酯不被具体限制并且可根据目的适当地选择。其实例包括脂族内酯。脂族内酯不被具体限制并且可根据目的适当地选择。其实例包括 β -丙内酯、 β -丁内酯、 γ -丁内酯、 γ -己内酯、 γ -辛内酯、 δ -戊内酯、 δ -己内酯、 δ -辛内酯、 ϵ -己内酯、 δ -十二烷醇内酯、 α -甲基- γ -丁内酯、 β -甲基- δ -戊内酯、乙交酯和丙交酯。在这些之中, ϵ -己内酯是特别优选的,因为它是高活性并且容易得到的。

[0085] --环状碳酸酯--

[0086] 环状碳酸酯不被具体限制并且可根据目的适当地选择。其实例包括碳酸亚乙酯和碳酸丙烯酯。

[0087] 可单独使用这些开环可聚合单体中的一个,或组合使用这些中的两个或更多个。

[0088] -压缩流体-

[0089] 将参考图1和图2说明压缩流体。图1是显示物质状态关于温度和压力的相图。图2是限定压缩流体的范围的相图。“压缩流体”意思是当其存在于图2中所示的(1)、(2)和(3)的任一个中时的状态中的流体,所述图2在图1中所示的相图中。

[0090] 在这些区域中,已知物质具有非常高的密度并显示与当其在正常温度和正常压力下时不同的行为。当物质在区域(1)中时,它是超临界流体。超临界流体是作为在界限(临界点)以上的温度/压力区域中不可冷凝的高密度流体存在的流体,直到该界限气体和液体可共存,并且当压缩时不冷凝。当物质在区域(2)中时,它是液体。然而,在本发明中,区域(2)中的物质意为通过压缩在正常温度(25°C)和正常压力(1atm)下具有气态状态的物质获得的液化气体。当物质在区域(3)中时,它具有气态状态。然而,在本发明中,区域(3)中的物质意为高压气体,其压力等于或高于临界压力(P_c)的1/2,即,1/2 P_c 或更高。

[0091] 构成压缩流体的物质的实例不被具体限制并且可根据目的适当地选择。其实例包括一氧化碳、二氧化碳、一氧化二氮、氮气、甲烷、乙烷、丙烷、2,3-二甲基丁烷和乙烯。在这

些之中,二氧化碳是优选的,因为其超临界状态易于产生,由于其临界压力是大约7.4MPa,并且其临界温度是大约31℃,并且因为它是不可燃的且易于操纵。可单独使用这些压缩流体中的一种,或组合使用这些中的两种或更多种。

[0092] 二氧化碳与具有碱性和亲核性的物质反应。因此,传统地,二氧化碳已被认为当进行活性阴离子聚合时不能够用作溶剂(见NTS Incorporation于2004年3月15日出版的“Latest Applied Technique for Using Supercritical Fluid”,第173页)。然而,本发明人已经推翻了传统发现。即,本发明人已经发现即使在超临界的二氧化碳下,具有碱性和亲核性的催化剂稳定地配位至开环可聚合单体以使开环可聚合单体开环,从而允许聚合反应在短时间内定量地进行,以便由此允许聚合反应以活性方式进行。此处的活性方式意为定量地进行反应而没有副反应,比如迁移反应和终止反应,从而产生其分子量分布相对窄并且单分散的聚合物产物。

[0093] 一填充材料一

[0094] 填充材料不被具体限制并且可根据目的适当地选择。其实例包括无机材料、碳纤维和大分子多糖。

[0095] 一无机材料一

[0096] 无机材料不被具体限制并且可根据目的适当地选择。其实例包括硅石、粘土、滑石、铁素体、氧化钛、氧化锆、钛酸钡、氢氧化镁、羟磷灰石、β-磷酸三钙、氮化铝和氮化硅。在这些之中,使用羟磷灰石和β-磷酸三钙是特别优选的,因为它们可以赋予多孔材料生物相容性。

[0097] 无机材料的形状不被具体限制并且可根据目的适当地选择。其实例包括颗粒形状。

[0098] 无机材料不同于稍后描述的金属催化剂。

[0099] 多孔材料中无机材料的含量不被具体限制并且可根据目的适当地选择。然而,相对于多孔材料其优选地从按质量计5%至按质量计95%,更优选地从按质量计15%至按质量计85%,并且特别优选地从按质量计30%至按质量计80%。

[0100] 这些优选的范围通常适用于任何以上列举的无机材料,但是当无机材料是生物相容的材料(例如,羟磷灰石和β-磷酸三钙)时更适用。

[0101] 例如,当多孔材料被用作生物相容的材料(例如,人工骨)时,当含量小于按质量计5%时生物相容性可能退化,然而当含量大于按质量计95%时机械强度可能退化。如果含量在特别优选的范围内则是有利的,因为将满足生物相容性和机械强度二者,并且除此之外,生产率是卓越的。

[0102] 当具有反应活性的无机材料被用作生产多孔材料的无机材料时,当含量大于按质量计95%时,所得聚合物可能需要时间以实现足够的分子量。

[0103] 一碳纤维一

[0104] 碳纤维不被具体限制并且可根据目的适当地选择。其优选的实例是碳含量从按质量计85%至按质量计100%,并且至少部分地包含石墨结构的纤维材料。碳纤维的实例包括聚丙烯腈(PAN)基碳纤维、螺螄基碳纤维、木质素基碳纤维、沥青基碳纤维、气相生长的碳纤维、碳纳米管和碳纳米角。在这些之中,不含反应性官能团的碳纤维,即碳纳米管和碳纳米角是优选的。

[0105] 碳纤维的形状不被具体限制并且可根据目的适当地选择。其实例包括多层碳纳米管和单层碳纳米管。

[0106] 多孔材料中碳纤维的含量不被具体限制并且可根据目的适当地选择。然而,相对于多孔材料,其优选地从按质量计0.1%至按质量计25%,更优选地从按质量计1%至按质量计12%,并且特别优选地从按质量计3%至按质量计8%。这些优选的范围通常适用于任何以上列举的碳纤维,但是当碳纳米管被用作碳纤维时更适用。例如,当多孔材料被用作生物相容的材料(例如,人工骨),按质量计30%的羟磷灰石被添加为无机材料时,当碳纤维的含量小于按质量计0.1%时,可能不获得改进机械强度的作用,然而当其含量大于按质量计25%时,不但生物相容性可以退化,而且机械强度也可以退化,因为硬度将降低。如果含量在特别优选的范围内则是有利的,因为将满足生物相容性和机械强度二者,并且除此之外,生产率是卓越的。当包含反应性官能团的碳纤维被用作用于生产作为多孔材料的碳纤维复合多孔材料的碳纤维时,当碳纤维的含量大于按质量计25%时,所得聚合物的分子量可能低。

[0107] --大分子多糖--

[0108] 大分子多糖不被具体限制并且可根据目的适当地选择。其实例包括纤维素、甲壳质、甲壳糖、葡聚糖和海藻酸。当其对于将在聚合步骤中获得的树脂具有高分子量是期望的时,优选地使用其羟基被乙酰化的大分子多糖,特别优选地使用按质量计50%或更高的酯化程度。当期望抑制生物富集潜能时,生物可吸收的多糖,比如甲壳质和葡聚糖是优选的。

[0109] 多孔材料中大分子多糖的含量不被具体限制并且可根据目的适当地选择。然而,其优选地从按质量计0.01%至按质量计25%,更优选地从按质量计0.05%至按质量计10%,并且特别优选地从按质量计0.1%至按质量计5%。当大分子多糖的含量小于按质量计0.01%时,可能不获得改进物理性能的效果。当其大于按质量计25%时,将存在过多的大分子多糖从而提供过多的羟基,其可起到一类引发剂的作用,聚合步骤中待获得的树脂的分子量可能不充分地增长,并且可能不获得期望的性能。

[0110] -其它组分-

[0111] 上面提到的其它组分不被具体限制并且可根据目的适当地选择。其实例包括引发剂、催化剂和添加剂。

[0112] --引发剂--

[0113] 引发剂被用于控制通过开环聚合待获得的聚合物的分子量。引发剂不被具体限制并且可根据目的适当地选择。例如,当引发剂是醇时,它可以是脂族单醇和脂族多元醇中的任一种,并且它可以是饱和醇和不饱和醇中的任一种。引发剂的实例包括单醇、多元醇和乳酸酯。单醇的实例包括甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、庚醇、壬醇、癸醇、十二醇、十四醇、十六醇和十八醇。多元醇的实例包括:二醇,比如乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、己二醇、壬二醇、四亚甲基二醇和聚乙二醇;丙三醇;山梨醇;木糖醇;核糖醇;赤藓醇;和三乙醇胺。乳酸酯不被具体限制并且可根据目的适当地选择。其实例包括乳酸甲酯和乳酸乙酯。可单独使用这些中的一个,或组合使用这些中的两个或更多个。

[0114] 在末端处包含醇残基的聚合物,比如聚己内酯二醇和聚丁二醇也可被用作引发剂。使用这种引发剂允许合成二嵌段共聚物、三嵌段共聚物等。

[0115] 可根据目标分子量适当地调节聚合步骤中引发剂的使用量。相对于开环可聚合单

体,其优选地从0.1mol%至5mol%。为了防止聚合被不均匀地引发,优选地在使单体与催化剂接触前充分地混合单体和引发剂。

[0116] --催化剂--

[0117] 催化剂不被具体限制并且可根据目的适当地选择。其实例包括有机催化剂和金属催化剂。

[0118] ---有机催化剂---

[0119] 有机催化剂不被具体限制并且可根据目的适当地选择。优选的有机催化剂是以下催化剂:其不包含金属原子,有助于开环可聚合单体的开环聚合反应,并且可通过与醇的反应被解吸以及在其与开环可聚合单体形成活性中间体后被回收。

[0120] 例如,对于包含酯键的开环可聚合单体的聚合,有机催化剂不被具体限制并且可根据目的适当地选择。然而,其优选是用作具有碱性的亲核试剂的(亲核)化合物,更优选地是包含氮原子的化合物,并且特别优选地是包含氮原子的环状化合物。这样的化合物不被具体限制并且可根据目的适当地选择。其实例包括环状单胺、环状二胺(例如,具有脒骨架的环状二胺化合物)、具有胍骨架的环状三胺化合物、包含氮原子的杂环芳族有机化合物和N-杂环卡宾。阳离子有机催化剂可被用于开环聚合。然而,在此情况下,催化剂可从聚合物的主链抽拉氢(背向切短(back-biting))以加宽分子量分布,这使得难以获得具有高分子量的产物。

[0121] 环状单胺不被具体限制并可适当地选择。其实例包括奎宁环。

[0122] 环状二胺的实例包括1,4-二氮杂二环-[2.2.2]辛烷(DABCO)和1,5-二氮杂二环(4,3,0)-5-壬烯。具有脒骨架的环状二胺化合物的实例包括1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一-7-烯(DBU)和二氮杂二环壬烯。

[0123] 具有胍骨架的环状三胺化合物不被具体限制并且可根据目的适当地选择。其实例包括1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯(TBD)和二苯胍(DPG)。包含氮原子的杂环芳族有机化合物不被具体限制并且可根据目的适当地选择。其实例包括N,N-二甲基-4-氨基吡啶(DMAP)、4-吡咯烷基吡啶(PPY)、8-吡咯并吡啶、咪唑、嘧啶和嘌呤。N-杂环卡宾不被具体限制并可适当地选择。其实例包括1,3-二叔丁基咪唑-2-亚基(ITBU)。在这些之中,DABCO、DBU、DPG、TBD、DMAP、PPY和ITBU是优选的,因为它们具有高度亲核性而不被位阻极大地影响,或因为它们具有沸点以致它们可在减小的压力下被去除。

[0124] 在这些有机催化剂之中,例如,DBU在室温下具有液体状态并具有沸点。当选择这样的有机催化剂时,通过在减小的压力下处理聚合物从获得的聚合物基本上定量地去除有机催化剂是可能的。根据待获得的产物被用于何种应用而确定有机催化剂的类型和是否进行去除它的处理。

[0125] ---金属催化剂---

[0126] 金属催化剂不被具体限制并且可根据目的适当地选择。其实例包括锡基化合物、铝基化合物、钛基化合物、锆基化合物和铟基化合物。锡基化合物的实例包括辛酸锡、二丁基化锡(tin dibutylate)和二(2-己酸乙酯)锡。铝基化合物的实例包括乙酰丙酮铝和乙酸铝。钛基化合物的实例包括钛酸四异丙酯和钛酸四丁酯。锆基化合物的实例包括异丙醇锆。铟基化合物的实例包括三氧化二铟。

[0127] 催化剂的种类和使用量不能被直接地指定,因为它们取决于压缩流体和开环可聚

合单体的组合。然而,相对于开环可聚合单体,其使用量优选地从0.01mol%至15mol%,更优选地从0.1mol%至1mol%,并且特别优选地从0.3mol%至0.5mol%。当其使用量小于0.01mol%时,催化剂将在聚合反应完成前失效,这可使其不可能获得具有目标分子量的聚合物。另一方面,当其使用量大于15mol%时,可能难以控制聚合反应。

[0128] 由于催化剂被用于聚合步骤,有机催化剂(不含金属原子的有机催化剂)优选地被用于其中要求待获得的产物的安全性和稳定性的应用。

[0129] --添加剂--

[0130] 在聚合步骤中,可根据需要添加添加剂。添加剂不被具体限制并且可根据目的适当地选择。其实例包括表面活性剂和抗氧化剂。

[0131] 作为表面活性剂,优选地使用在压缩流体中熔化并与压缩流体和开环可聚合单体二者具有亲和力的那一个。使用这样的表面活性剂允许聚合反应均匀地进行,使得有可能获得具有窄分子量分布的产物,并且使得易于获得颗粒状态的聚合物。当使用表面活性剂时,其可被添加至压缩流体或其可被添加至开环可聚合单体。例如,当二氧化碳被用作压缩流体时,使用在分子中包含亲二氧化碳基团(carbon dioxide-philic group)和亲单体基团(monomer-philic group)的表面活性剂。这样的表面活性剂不被具体限制并且可根据目的适当地选择。其实例包括氟基表面活性剂和硅基表面活性剂。

[0132] 在聚合步骤中,使用压缩流体可实现低温下的聚合反应。因此,与传统的熔融聚合相比,可极大地抑制解聚。这可实现96mol%或更高、优选地是98mol%或更高的聚合物转化率。当聚合物转化率小于96mol%时,待获得的含聚合物的产品将具有不充分的热学特性,这可使其必须进行用于去除开环可聚合单体的额外操作。此处的聚合物转化率意为促成聚合物产生的开环可聚合单体与作为原料的开环可聚合单体的比率。可通过从产生的聚合物的量减去未反应的开环可聚合单体的量(残留的开环可聚合单体的量)获得促成聚合物产生的开环可聚合单体的量。

[0133] 聚合物优选地是包含2种或更多种聚合物链段的共聚物。聚合物还优选地是立体络合物。在这里,通过以立体络合物聚乳酸为例进行说明,“立体络合物”意为包含聚D-乳酸组分和聚L-乳酸组分的聚乳酸组合物,其包含立体络合物晶体,并且其具有结晶度为90%或更高的立体络合物,其中通过以下式(i)表达立体络合物结晶度。可基于聚乳酸均相晶体(homocrystal)的熔化热(ΔH_{mh})由以下式(i)计算立体络合物结晶度(S),在差示扫描量热法(DSC)中在低于190°C下观察该熔化热(ΔH_{mh}),并且在差示扫描量热法中在190°C下或者更高观察聚乳酸立体络合物的熔化热(ΔH_{msc})。

[0134] $(S) = [\Delta H_{msc} / (\Delta H_{mh} + \Delta H_{msc})] \times 100$ --- (i)

[0135] <孔隙度赋予步骤>

[0136] 孔隙度赋予步骤不被具体限制并且可根据目的适当地选择,只要它是通过快速地膨胀压缩流体使在聚合步骤中获得的树脂多孔的步骤。

[0137] 孔隙度赋予步骤优选地是将在聚合步骤中获得的树脂与第二压缩流体进一步混合,并且然后快速地膨胀压缩流体和第二压缩流体的步骤。

[0138] 通过在使树脂和压缩流体(和第二压缩流体)彼此接触的状态下快速地膨胀压缩流体(和第二压缩流体),有可能在树脂被压缩流体(和第二压缩流体)充分地渗透的同时对树脂赋予孔隙度。这可以对获得的多孔材料赋予高孔隙度。

[0139] 在孔隙度赋予步骤中,优选的是压缩流体与树脂的比率高于其在聚合步骤中的比率。以较高的比率,可获得具有高孔隙度和具有小孔壁厚度的多孔材料。

[0140] 例如,第二压缩流体可以是与混合物中的压缩流体相同的压缩流体,或可以与其不同。

[0141] 快速膨胀的速率不被具体限制并且可根据目的适当地选择,只要它是这样的膨胀压缩流体的速率:当以该速率膨胀压缩流体时,包含压缩流体的树脂将是多孔的。然而,优选地是以10MPa/s或更高的速率减小压力。更优选地是以20MPa/s或更高的速率减小压力。

[0142] 下面将描述本发明的多孔材料生产方法的优势,同时还描述传统的技术。

[0143] 通常,有机树脂易于制造为期望的形状,因为它们具有卓越的可塑性和柔韧性。然而,另一方面,它们可能在耐热性、化学稳定性等方面不如无机材料。

[0144] 另一方面,无机材料比如金属和陶瓷在耐热性、机械强度、电学特性、光学特性、化学稳定性等方面是卓越的。因此,无机材料利用这些功能性被广泛地用于工业应用。然而,无机材料通常是易碎的并具有高硬度。因此,为了将它们制造成为期望的形状,有必要在高温下将它们形成为形状或机械地加工它们,这可以限制无机材料的应用。

[0145] 因此,最近,注意力已经集中到有机-无机杂化多孔材料,其中杂化无机材料——比如金属和陶瓷——与有机树脂以具有它们二者的特性。有机-无机杂化多孔材料特别受关注,因为其同时具有无机材料的特性——比如吸附性能和催化活性,和有机树脂的特性——比如可塑性和柔韧性。

[0146] 为了改进例如热固性树脂比如酚醛树脂或热塑性树脂比如聚乳酸树脂的特性——特别是耐磨性和耐热性实施有机-无机杂化。具体地,提出了有机-无机杂化组合物,其由有机合成树脂和精细并且基本上均匀地分散在其中的硅石颗粒组成,并且其通过在有机合成树脂的水乳液中混合液态玻璃并且通过向其中进一步添加酸从而胶质化有机合成树脂和硅石溶胶而获取(见例如,JP-A号2003-277509)。然而,该提出的技术需要合成有机树脂、乳化有机树脂、混合乳液与无机材料、和通过干燥去除水,这是有问题的,因为许多步骤对杂化是必需的。而且,很有可能用于生产有机-无机杂化材料的溶剂可保留在获得的有机-无机杂化材料中。

[0147] 还提出了通过杂化生物相容的无机材料比如羟磷灰石与生物相容的天然聚合物比如琼脂糖和甲壳糖获得的有机-无机杂化材料(见例如,JP-A号2004-026653)。然而,该提出的技术使用天然聚合物作为有机树脂,这是有问题的,因为机械强度差。

[0148] 因此,当前需要的是提供不需要许多步骤可被制造而且具有卓越的机械强度的有机-无机杂化材料。

[0149] 作为有机-无机杂化多孔材料,提出了通过杂化无机材料比如陶瓷、金属和玻璃与聚酰亚胺获得的有机-无机杂化多孔材料(见例如,JP-A号2005-146243)。该提出的技术通过使用溶剂萃取方法生产有机-无机杂化多孔材料。

[0150] 还提出了包含细菌纤维素和键合增强剂的有机-无机杂化多孔材料,并且其中形成细菌纤维素的膜以覆盖孔(见例如,JP-A号2009-62460)。该提出的技术通过使用冷冻干燥方法生产有机-无机杂化多孔材料。

[0151] 然而,这些提出的技术是有问题的,因为必须处置大量的溶剂,其花费长的时间使得产品多孔等。

[0152] 关于以上所述的传统技术的问题,本发明的生产多孔材料的方法免于处置用于生产的溶剂,可通过花费短的时间生产产品以使得产品多孔,并且可生产有机-无机杂化多孔材料,条件是无机材料被用作原料。

[0153] (成形的产品以及其生产方法)

[0154] 根据本发明的成形的产品包含本发明的多孔材料,并且根据需要进一步包含其它组分。成形的产品可以是多孔材料自身。用于生产成形的产品的方法不被具体限制并且可根据目的适当地选择。例如,它包括聚合步骤、孔隙度赋予步骤和成形步骤,并且根据需要进一步包括其它步骤。

[0155] <聚合步骤>

[0156] 聚合步骤可以是在本发明的多孔材料生产方法的描述中说明的聚合步骤。

[0157] <孔隙度赋予步骤>

[0158] 孔隙度赋予步骤可以是在本发明的多孔材料生产方法的描述中说明的孔隙度赋予步骤。

[0159] <成形步骤>

[0160] 成形步骤不被具体限制并且可根据目的适当地选择,只要它是成形多孔材料的步骤。其实例包括将多孔材料成形为颗粒状态的步骤、将多孔材料成形为膜的步骤、将多孔材料成形为片的步骤、将多孔材料成形为纤维的步骤、和使用预定的模具成形多孔材料的步骤。

[0161] 优选的是同时进行孔隙度赋予步骤和成形步骤。即,通过快速地膨胀包含在树脂中的压缩流体使在聚合步骤中获得的树脂多孔同时还成形树脂的步骤是优选的,因为这样的步骤将使得成形过程更容易。因为压缩流体的特性,包含压缩流体的树脂处于低黏度状态。因此,通过成形树脂同时快速地膨胀包含在树脂中的压缩流体将促进成形过程。

[0162] 快速膨胀的速率不被具体限制并且可根据目的适当地选择,只要它是这样的膨胀压缩流体的速率:当以该速率膨胀压缩流体时,包含压缩流体的树脂将是多孔的。然而,优选地是以10MPa/s或更高的速率减小压力。

[0163] <<成形为颗粒状态的步骤>>

[0164] 将多孔材料成形为颗粒状态的步骤不被具体限制并且可根据目的适当地选择。其实例包括粉碎多孔材料的步骤。粉碎多孔材料的方法不被具体限制并且可根据目的适当地选择。颗粒的粒径不被具体限制并且可根据目的适当地选择。然而,其优选地从1 μ m至50 μ m。

[0165] <<成形为膜的步骤>>

[0166] 将多孔材料成形为膜的步骤不被具体限制并且可根据目的适当地选择。其实例包括拉伸。用于拉伸的方法的实例包括单轴拉伸、和同时或顺序的双轴拉伸(例如,管式方法(tubular method)和拉幅方法)。这里,膜意为具有平均厚度小于250 μ m的过滤器。

[0167] 通过这样的拉伸,可获得多种拉伸膜,比如拉伸片、扁平长丝、拉伸带(stretched tape)、带(band)、具有线的带(tape with lines)和裂开长丝(split yarn)。根据拉伸膜的应用,拉伸膜的平均厚度是任意的。然而,其优选地为5 μ m或更大,但是小于250 μ m。

[0168] <<成形为片的步骤>>

[0169] 将多孔材料成形为片的步骤不被具体限制并且可根据目的适当地选择。其实例包括T模具(T-die)方法、充气方法和压延机方法。将多孔材料成形为片的成形条件不被具体

限制并且可根据目的适当地选择。例如,当采用T模具方法成形包含聚乳酸的多孔材料时,有可能通过使用在其出口处安装有T模具的挤压塑模机挤压来自T模具的多孔材料,同时将多孔材料加热至优选地150℃至250℃,将多孔材料成形为片。

[0170] <<成形为纤维的步骤>>

[0171] 将多孔材料成形为片的方法不被具体限制并且可根据目的适当地选择。其实例包括熔融纺丝。

[0172] <<使用预定的模具成形的步骤>>

[0173] 使用预定的模具成形多孔材料的步骤不被具体限制并且可根据目的适当地选择。其实例包括注塑成型、真空成型、压缩空气成型、真空压缩空气成型和加压成型。使用预定的模具成形多孔材料的成形条件不被具体限制并且可根据目的适当地选择。例如,当采用注塑成型时,有可能通过将其加热至150℃至250℃,注入模具中,并且设定模具的温度为20℃至80℃而塑造多孔材料。

[0174] 在将多孔材料成形为膜的步骤、将其成形为片的步骤和使用预定的模具将其成形的步骤中,优选的是成形包含压缩流体的树脂,同时快速地膨胀压缩流体,因为这将使成形过程更容易。由于压缩流体的特性,包含压缩流体的树脂处于低黏度状态。因此,通过成形树脂同时快速地膨胀包含在树脂中的压缩流体,有可能通过将其从低黏度状态逐步地改变至高黏度状态而成形树脂。这将消除将材料成形为膜的步骤、将材料成形为片的步骤和使用预定的模具成形材料的步骤中加热的必要,这可使得成形过程更容易。

[0175] (多孔材料的连续生产设备)

[0176] 本发明的多孔材料的连续生产设备包括至少第一供应单元、第二供应单元、接触区域、反应区域、进料口(supply port)和出料口(discharge port),并且根据需要进一步包括其它构件。

[0177] 第一供应单元供应包括单体的原料至接触区域。

[0178] 第二供应单元供应压缩流体至接触区域。

[0179] 接触区域使单体和压缩流体彼此接触。

[0180] 反应区域在压缩流体的存在下进行单体的聚合反应。

[0181] 进料口供应第二压缩流体至在反应区域中获得的树脂。

[0182] 出料口包括在反应区域中获得的树脂通过变得多孔从其排出的出料口。

[0183] 这里,将参考附图说明用于生产本发明的多孔材料的生产设备。(第一实施方式)

[0184] 图3和图4是显示聚合步骤的实例的系统线路图。在图3中所示的系统线路图中,聚合反应设备100:供应单元100a配置为供应开环可聚合单体、填充材料(例如,无机材料)和压缩流体,并且聚合反应设备主体100b作为实例聚合物生产设备配置为聚合由供应单元100a供应的开环可聚合单体。供应单元100a包括罐(1、3、5、7、11)、进料计量器(2、4)和泵送计量器(6、8、12)。聚合反应设备主体100b包括在聚合反应设备主体100b的一个端部处提供的接触区域9、液体输送泵10、反应区域13、泵送计量器14和在聚合反应设备主体100b的另一个端部处提供的孔隙度赋予单元15。

[0185] 罐1和进料计量器2构成第一供应单元。

[0186] 罐7和泵送计量器8构成第二供应单元。

[0187] 供应单元100a的罐1储存开环可聚合单体。其中储存的开环可聚合单体可以以粉

末状态或液体状态。罐3储存固体(粉末或颗粒)的引发剂和添加剂中的一种。罐5储存液体的填充材料(例如,无机材料)、引发剂和添加剂中的一种。罐7储存压缩流体。罐7可储存气态主体(气体)或固体,其通过被供应至接触区域9的过程转变为压缩流体,或其通过在接触区域9中被加热或加压转变为压缩流体。在此情况下,储存在罐7中的气态主体或固体通过被加热或加压在接触区域9中变为图2的相图中(1)、(2)或(3)的状态。

[0188] 进料计量器2称量储存在罐1中的开环可聚合单体并连续地供应其至接触区域9。进料计量器4称量储存在罐3中的固体并连续地供应其至接触区域9。泵送计量器6称量储存在罐5中的液体并连续地供应其至接触区域9。泵送计量器8以恒定压力以恒定流速连续地供应储存在罐7中的压缩流体至接触区域9。在本实施方式中,连续地供应是与分批地供应相对的概念,并且意为供应材料,以便可以连续地获得树脂多孔材料,该树脂多孔材料包含通过开环聚合开环可聚合单体待获得的聚合物。即,只要可以连续地获得树脂多孔材料,该树脂多孔材料包含通过开环聚合开环可聚合单体待获得的聚合物,可间隔地或间歇地供应各个材料。当引发剂和添加剂二者都是固体时,聚合反应设备100不需要包括罐5和泵送计量器6。同样地,当引发剂和添加剂二者都是液体时,聚合反应设备100不需要包括罐3和进料计量器4。

[0189] 在本实施方式中,聚合反应设备主体100b是管状设备,在其一个端部处包括开环可聚合单体通过其被引入的单体进口,并且在其另一个端部处包括出口,所述出口配置为使得包含通过聚合开环可聚合单体获得的聚合物的树脂多孔并将其作为树脂多孔材料排出。聚合反应设备主体100b在其一个端部处还包括压缩流体通过其被引入的压缩流体进口,并且在端部和另一个端部之间的部分处还包括催化剂通过其被引入的催化剂进口。聚合反应设备主体100b的各个装置经由压力密闭管(pressure-tight tube)30如图3中所示连接,通过所述压力密闭管30输送原料、压缩流体或产生的聚合物。聚合反应设备的接触区域9、液体输送泵10和反应区域13的各个装置包括原料等通过其经过的管状构件。

[0190] 聚合反应设备主体100b的接触区域9由压力密闭设备或管构成,在其中连续地使由罐(1、3、5)供应的原料——比如开环可聚合单体、填充材料(例如,无机材料)、引发剂和添加剂与由罐7供应的压缩流体接触以混合原料(例如,熔化或溶解开环可聚合单体和引发剂)。在本实施方式中,被熔化意为原料或生产的聚合物在与压缩流体的接触时即膨胀从而被塑化或液化。被溶解意为压缩流体中的原料流。当开环可聚合单体溶解时形成流体相,并且当它熔化时形成熔融相。为了反应均匀地进行,优选的是形成熔融相或者流体相。进一步地,因为优选的是原料的比率高于压缩流体的比率的反应进程,所以熔化开环可聚合单体是优选的。在本实施方式中,通过连续地供应原料和压缩流体,有可能使原料比如开环可聚合单体和压缩流体在接触区域9中以恒定浓度比率连续地与彼此接触。这允许有效地混合原料(例如,允许有效地熔化或溶解开环可聚合单体和引发剂)。

[0191] 可由罐形设备或者由管状设备构成接触区域9。然而,优选的是由管状设备构成,从其一端供应原料,并且从其另一端取出混合物,比如熔融相或流体相。进一步地,接触区域9可包括配置为搅拌原料、压缩流体等的搅拌器。当接触区域9包括搅拌器时,搅拌器的优选的实例包括单轴螺旋桨、彼此啮合的双轴螺旋桨、包括彼此啮合或重叠的多重搅拌元件的双轴混合器、包括彼此啮合的螺旋搅拌元件的捏合机和静态混合器。特别地,彼此啮合的双轴或多轴搅拌器是优选的,因为反应产物的极少沉积物将出现在这些搅拌器和容器中,

并且这些搅拌器具有自洁功能。当接触区域9不包括搅拌器时,优选的是接触区域9由压力密闭管30的部件构成。当接触区域9由管30构成时,为了确保原料将在接触区域9中绝对可靠地混合,优选的是提前液化供应至接触区域9的开环可聚合单体。

[0192] 接触区域9被提供有作为实例压缩流体进口的进口9a,通过该进口由泵送计量器8自罐7供应的压缩流体被引入;作为实例单体进口的进口9b,通过该进口由进料计量器2自罐1供应的开环可聚合单体被引入;进口9c,通过该进口由进料计量器4自罐3供应的粉末被引入;和进口9d,通过该进口由泵送计量器6自罐5供应的液体被引入。在本实施方式中,每个进口(9a、9b、9c、9d)由连接管状构件比如筒或管30的部件的接头构成,通过其原料等在接触区域9中被供应至相应的管,从所述相应的管输送每种原料或压缩流体。接头不被具体限制,并且其实例包括公众已知的接头,比如减缩接头、耦接头、Y、T和出口。接触区域9还包括用于加热供应至其的原料和压缩流体的加热器9e。

[0193] 液体输送泵10输送在接触区域9中形成的混合物比如熔融相或流体相至反应区域13。罐11储存催化剂。泵送计量器12称量储存在罐11中的催化剂并供应其至反应区域13。

[0194] 反应区域13由压力密闭设备或管构成,在其中将通过液体输送泵10输送的原料与通过泵送计量器12供应的催化剂混合从而开环聚合开环可聚合单体。反应区域13可由罐形设备或管状设备构成。然而,其优选由管状设备构成,因为管状设备几乎没有死空间。反应区域13还可以包括配置为搅拌原料、压缩流体等的搅拌器。作为反应区域13的搅拌器,依据自洁能力,彼此啮合的螺旋桨、2段式(椭圆形)或3段式(三角形)搅拌元件、和包括具有盘形状或多叶形状(例如,三叶形状)的搅拌叶片的双轴或多轴搅拌器是优选的。当提前混合好包括催化剂的原料时,配置为通过导向装置中的多阶段分开和组合(聚集)流动的静态混合器也可被用作搅拌器。静态混合器的实例包括在日本专利申请公开(JP-B)号47-15526、47-15527、47-15528和47-15533中公开的那些(多阶段混合类型)、JP-A号47-33166中公开的一种(Kenics类型)和类似于以上列举的那些不包括可移动构件的混合器。当反应区域13不包括搅拌器时,反应区域13由压力密闭管30的部件构成。在此情况下,管的形状不被具体限制并且可根据目的适当地选择,但是为了减小设备的尺寸,优选的形状是螺旋形状。

[0195] 反应区域13被提供有进口13a,通过其在接触区域9中混合的原料被引入;和作为实例催化剂进口的进口13b,通过其由泵送计量器12自罐11供应的催化剂被引入。在本实施方式中,进口(13a、13b)每个由连接管状构件比如筒或管30的部件的接头构成,通过其原料等在反应区域13中穿过至每个管,从所述每个管供应每种原料或压缩流体。接头不被具体限制,并且其实例包括公众已知的接头,比如减缩接头、耦接头、Y、T和出口。反应区域13还可被提供有通过其去除蒸发物的气体出口。反应区域13还包括用于加热输送至其的原料的加热器13c。

[0196] 图3显示了其中存在一个反应区域13的实例。然而,聚合反应设备100可包括2个或更多个反应区域13。当存在数个反应区域13时,反应区域13可具有相同的反应(聚合)条件,比如温度、催化剂浓度、压力、平均保留时间和搅拌速度。然而,优选的是根据各自的聚合进行程度单独地选择最佳条件。连接过多的反应区域13多阶段是不明智的,因为这将增加反应时间或使设备复杂化。阶段的数量优选地从1至4,并且特别优选地从1至3。

[0197] 通常,当仅用一个反应区域进行聚合时,将由开环可聚合单体的开环聚合获得的聚合物的聚合度和残留单体的量倾向于不稳定和波动,这被认为不适合于工业生产。这被

认为是由于不稳定性,所述不稳定性归因于具有从几泊至几十泊的熔融黏度的原料和由聚合产生的具有几千泊的熔融黏度的聚合物的混合存在。与此相比,在本实施方式中,原料和产生的聚合物熔体(液化)使得有可能减小反应区域13(也被称为聚合系统)中的黏度差异。因此,有可能使用比传统聚合反应设备中少的数量的阶段稳定地生产聚合物。

[0198] 泵送计量器14通过孔隙度赋予单元15将包含由反应区域13中的聚合产生的聚合物的树脂排出至外部作为树脂多孔材料P。此时,通过被排出的同时快速地膨胀压缩流体,使得树脂多孔并成为树脂多孔材料。优选的是通过额外的进料口(未图解)额外地进料压缩流体(第二压缩流体)至孔隙度赋予单元15。

[0199] 通过额外地进料压缩流体(第二压缩流体),有可能产生具有高孔隙度和小孔壁厚度的多孔材料。

[0200] 还有可能不使用泵送计量器14,通过利用反应区域13的内部和外部之间的压力差从反应区域13内部排出树脂作为树脂多孔材料P。在此情况下,为了调节反应区域13内部的压力和待排出的树脂多孔材料P的量,也可能使用如图4中所示的压力调节阀16代替泵送计量器14。

[0201] 为了混合额外进料的压缩流体(第二压缩流体)与树脂,孔隙度赋予单元15优选地包括搅拌器。作为混合器,依据自洁能力,彼此啮合的螺旋桨、2段式(椭圆形)或3段式(三角形)搅拌元件、和包括具有盘形状或多叶形状(例如,三叶形状)的搅拌叶片的双轴或多轴搅拌器是优选的。配置为通过导向装置中的多阶段分开和组合(聚集)流动的静态混合器也可被用作搅拌器。静态混合器的实例包括在JP-B号47-15526、47-15527、47-15528和47-15533中公开的那些(多阶段混合类型)、JP-A号47-33166中公开的一种(Kenics类型)和类似于以上列举的那些不包括可移动构件的混合器。

[0202] <聚合步骤>

[0203] 然后,将说明使用聚合反应设备100聚合开环可聚合单体的步骤。在本实施方式中,连续地供应开环可聚合单体、压缩流体和根据需要的填充材料(例如,无机材料)并使其彼此接触,以开环聚合开环可聚合单体以连续地获得包含得到的聚合物的树脂。首先,启动进料计量器(2、4)、泵送计量器6和泵送计量器8以连续地供应罐(1、3、5、7)中的开环可聚合单体、引发剂、添加剂和压缩流体。因此,原料和压缩流体通过进口(9a、9b、9c、9d)被连续地引入接触区域9中的管。固体(粉末或颗粒)原料的称重可以比液体原料的称重较不精确。在此情况下,为了储存在罐5中并以其液体状态通过泵送计量器6引入接触区域9中的管,可提前融化固体原料。启动进料计量器(2、4)、泵送计量器6和泵送计量器8的顺序不被具体限制。然而,如果原料在初始阶段被供应进反应区域13中而没有接触压缩流体,则由于温度下降原料可能被固化。因此,优选的是首先启动泵送计量器8。

[0204] 基于开环可聚合单体、填充材料(例如,无机材料)、引发剂和添加剂之间的预定定量比,将通过进料计量器(2、4)和泵送计量器6的原料的进料速率调节至它们之间的恒定比。基于期望的聚合物的物理性能、反应时间等,调节通过进料计量器(2、4)和泵送计量器6每单位时间供应的原料的总质量(总原料进料速率(g/min))。同样地,基于期望的聚合物的物理性能、反应时间等,调节通过泵送计量器8每单位时间供应的压缩流体的质量(压缩流体进料速率(g/min))。压缩流体进料速率和原料进料速率之间的比率(原料进料速率/压缩流体进料速率,被称为进料比)优选地是1或更大,更优选地是3或更大,甚至更优选地是5或

更大,并且特别优选地是10或更大。进料比的上限优选地是1,000或更小,更优选地是100或更小,并且特别优选地是50或更小。

[0205] 在1或更大的进料比的情况下,当原料和压缩流体被输送至反应区域13时,将以其原料和产生的聚合物的浓度(所谓的固体含量浓度)是高的的状态进行反应。在此情况下,聚合系统中的固体含量浓度极大地不同于根据传统生产方法的聚合系统中的固体含量浓度,在所述传统生产方法中通过在非常大量的压缩流体中溶解较少量的开环可聚合单体进行聚合。本实施方式的生产方法表征为甚至在具有高固体含量浓度的聚合系统中仍有效地和稳定地进行聚合反应。在本实施方式中,进料比可以小于1。甚至在此情况下,待获得的聚合物将不具有质量上的任何问题,但是经济效率将较小。当进料比大于1,000时,压缩流体溶解开环可聚合单体的能力可以是不足够的,使得不可能均匀地进行预期的反应。

[0206] 因为原料和压缩流体被连续地引入接触区域9中的管,所以它们连续地彼此接触。因此,原料比如开环可聚合单体、填充材料(例如,无机材料)、引发剂和添加剂在接触区域9中彼此混合。当接触区域9包括搅拌器时,可搅拌原料和压缩流体。为了防止引入的压缩流体转变为气体,控制反应区域13中的管中的温度和压力为至少等于或大于压缩流体的三相点的温度和压力。通过调节接触区域9中加热器9e的功率或压缩流体的进料速率进行此控制。在本实施方式中,当熔化开环可聚合单体时的温度可以是等于或低于常压下开环可聚合单体的熔点的温度。这被认为可能的,因为在压缩流体的存在下接触区域9内部地变为高压状态,从而降低开环可聚合单体的熔点至低于常压下的其熔点。因此,甚至当压缩流体的量相对于开环可聚合单体小时,开环可聚合单体仍在接触区域9中熔化。

[0207] 为了有效地混合原料,可能调节定时以向接触区域9中的原料和压缩流体施加热或搅拌。在此情况下,在促使原料和压缩流体彼此接触后可施加热或搅拌,或者促使原料和压缩流体彼此接触的同时施加热或搅拌。为了更可靠地混合,可以在向开环可聚合单体施加等于或高于开环可聚合单体的熔点的热后促使开环可聚合单体和压缩流体彼此接触。当接触区域9是例如单轴混合器时,通过适当地设定螺旋桨的布置、进口(9a、9b、9c、9d)的位置和加热器9e的温度实现这些方案中的每个。

[0208] 在本实施方式中,与开环可聚合单体分离地供应填充材料(例如,无机材料)和添加剂至接触区域9。然而,可与开环可聚合单体一起供应填充材料(例如,无机材料)和添加剂。可在聚合反应后供应添加剂。在此情况下,可能取出自反应区域13获得聚合物的树脂多孔材料,并且然后通过捏合添加添加剂。

[0209] 通过液体输送泵10输送在接触区域9中混合的原料以通过进口13a供应其进入反应区域13。同时,通过泵送计量器12称量罐11中的催化剂并且通过进口13b以预定量供应其进入反应区域13。由于催化剂可在室温下作用,在本实施方式中,优选的是在原料与压缩流体混合添加催化剂。反应通常均匀地进行,如果催化剂被添加至反应区域13中的聚合系统,在所述聚合系统中开环可聚合单体、引发剂等被压缩流体充分地溶解或熔化。然而,取决于开环可聚合单体、引发剂等,可在促使开环可聚合单体、引发剂等与压缩流体彼此接触前添加催化剂。

[0210] 如果必要的话,通过反应区域13中的搅拌器充分地搅拌通过液体输送泵10输送的原料和通过泵送计量器12供应的催化剂,或者在输送的同时通过加热器13c将其加热至预定温度。结果,在催化剂的存在下在反应区域13中开环聚合开环可聚合单体(聚合步骤)。

[0211] 当开环聚合开环可聚合单体时温度(聚合反应温度)的下限不被具体限制并且可根据目的适当地选择。然而,优选地是40℃,更优选地是50℃,并且特别优选地是60℃。当聚合反应温度低于40℃时,一些种类的开环可聚合单体可以花费较长时间被压缩流体熔化或可以被不充分熔化,或者催化剂的活性可以变弱。这倾向于减慢聚合的反应速度,并且使得不可能定量地进行聚合反应。

[0212] 聚合反应温度的上限不被具体限制,但是其是150℃和高于开环可聚合单体的熔点30℃的温度中较高的那一个。聚合反应温度的上限优选地是130℃和开环可聚合单体的熔点中较高的那一个。聚合反应温度的上限优选地是80℃和低于开环可聚合单体的熔点20℃的温度中较高的那一个。当聚合反应温度比高于开环可聚合单体的熔点30℃的温度高时,它很可能变为解聚反应,其是开环聚合的逆反应,将平衡出现,其使得聚合反应难于定量地进行。当使用低熔点开环可聚合单体,比如在室温下是液体的开环可聚合单体时,为了增强催化剂的活性,聚合反应温度可被设定为比熔点高30℃的温度。同样在此情况下,优选的是设定聚合反应温度至150℃或更低。通过在反应区域13中提供的加热器13c或通过从反应区域13的外部加热等控制聚合反应温度。

[0213] 使用超临界二氧化碳的传统聚合物生产方法通过使用大量的超临界二氧化碳聚合开环可聚合单体,因为超临界二氧化碳对聚合物的裂解潜能(lytic potential)低。本实施方式的聚合方法可在高浓度下开环聚合开环可聚合单体,使用压缩流体通过传统聚合物生产方法还没有实现上述反应。在此情况下,反应区域13在压缩流体的存在下内部地变为高压状态,从而降低产生的聚合物的玻璃化温度(Tg)。这将降低产生的聚合物的黏度以允许甚至在其中聚合物的浓度已经变高的状态中均匀地进行开环聚合反应。

[0214] 在本实施方式中,根据目标分子量设定聚合反应时间(反应区域13中的平均保留时间)。然而,通常,其优选地是1小时或更短,更优选地是45分钟或更短,并且仍更优选地是30分钟或更短。根据本实施方式的生产方法,聚合反应时间可被设定为20分钟或更短。这对于压缩流体中开环可聚合单体的聚合是空前短的时间。

[0215] 聚合期间的压力,即压缩流体的压力可以是在其下自罐7供应的压缩流体转变为液化气体(图2的相图中的(2))或高压气体(图2的相图中的(3))的压力。然而,其优选地是在其下压缩流体转变为超临界流体(图2的相图中的(1))的压力。通过将压缩流体转变为超临界流体状态,其将改进开环可聚合单体的熔化,可能均匀地和定量地进行聚合反应。当二氧化碳被用作压缩流体时,考虑到反应效率、聚合物转化率等,其压力是3.7MPa或更高,优选地是5MPa或更高,并且更优选地是7.4MPa或更高的其临界压力。进一步地,当二氧化碳被用作压缩流体时,出于同样的原因其温度优选地是25℃或更高。

[0216] 反应区域13中的含水量不被具体限制并且可根据目的适当地选择。然而,相对于开环可聚合单体,其优选地是4mol%或更小,更优选地是1mol%或更小,并且特别优选地是0.5mol%或更小。当含水量大于4mol%时,水分自身开始作为引发剂发挥作用,其可使得难于控制分子量。为了控制聚合系统中的含水量,根据需要,可能添加去除包含在开环可聚合单体中的水分和其它原料的操作作为预处理。

[0217] 在反应区域13中完成聚合反应的树脂(脂族聚酯树脂、脂族聚碳酸酯树脂或二者)通过泵送计量器14被输送至孔隙度赋予单元15,并且与额外进料至孔隙度赋予单元15并快速膨胀的压缩流体一起作为树脂多孔材料P被排出至外部。

[0218] 优选的是在孔隙度赋予单元15中混合额外进料的压缩流体和聚合的树脂。

[0219] 根据需要去除在包含本实施方式中获得的聚合物的树脂多孔材料中保留的催化剂。去除方法不被具体限制并且可根据目的适当地选择。其实例包括当目标是具有沸点的化合物时在减小的压力下蒸馏、通过使用作为共沸剂的可溶解催化剂的物质的萃取和去除催化剂的方法、和使用柱吸附和去除催化剂的方法。在此情况下,用于去除催化剂的方案可以是在从反应区域13取出包含聚合物的有机-无机杂化多孔材料后去除它的分批类型,或者可以是不需要取出的去除它的连续类型。当在减小的压力下蒸馏催化剂时,基于催化剂的沸点设定减压条件。例如,当压力减小的温度是从100℃至120℃时,其意为可能在低于在其下解聚聚合物的温度的温度下去除催化剂。当使用有机溶剂用于此萃取操作时,有必要在萃取催化剂后进行去除有机溶剂的步骤。因此,同样在此萃取操作中,优选地是使用压缩流体作为溶剂。对于这样的萃取操作,可能使用公众已知的用于合成香料的萃取的技术。

[0220] (第二实施方式)

[0221] (应用的实例)

[0222] 然后,将说明作为第一实施方式的应用的实例的第二实施方式。在第一实施方式的生产方法中,几乎不存在残留单体并且反应(开环可聚合单体的开环聚合)定量地进行。以此为基础,通过使用通过第一实施方式的生产方法产生的树脂,并且通过适当地设定对添加1种或多种开环可聚合单体的定时,第二实施方式的第一方法将添加更多树脂进入树脂。通过使用2种或更多种树脂(包括通过第一实施方式的生产方法产生的树脂),并且通过在压缩流体的存在下混合2种或更多种树脂,第二实施方式的第二方法将形成2种或更多种树脂的复合体。在本实施方式中,“树脂复合体”意为包括2种或更多种树脂片段的共聚物——通过多个单独系统线路通过聚合单体获得的,或2种或更多种树脂的混合物——通过多个单独系统线路通过聚合单体获得的。下面将说明用于合成作为复合体的实例的立体络合物的两个模式。

[0223] <第一方法和设备>

[0224] 第二实施方式的第一方法不被具体限制并且可根据目的适当地选择。例如,它包括上面所述的聚合步骤(第一聚合步骤),和促使通过在第一聚合步骤中开环聚合第一开环聚合单体获得的第一聚合物与第二开环可聚合单体彼此连续地接触并聚合第一聚合物与第二开环可聚合单体的第二聚合步骤,并且根据需要进一步包括其它步骤。树脂复合体生产设备,其是第二实施方式的第一设备,包括上面所述的聚合物生产设备和压缩流体通过其循环的第二反应区域。第二反应区域在其上游侧处包括第二开环可聚合单体通过其导入的第二单体进口、和通过聚合物生产设备的孔隙度赋予单元15排出的第一树脂通过其导入的进口;在第二单体进口的下游侧处包括第二催化剂通过其导入的第二催化剂进口;并且在第二催化剂进口的下游侧包括通过聚合第一聚合物与第二开环可聚合单体获得的树脂通过其排出的出口;并且根据需要进一步包括其它构件。优选地通过树脂复合体生产设备进行生产方法。树脂复合体生产设备优选地是具有管状形状的树脂复合体连续生产设备:在其中,第二反应区域是管状反应区域在其一个端部(上游侧)处包括第二开环可聚合单体通过其导入的第二单体进口和通过上面所述的聚合物生产设备的孔隙度赋予单元15排出的第一树脂通过其导入的进口;在其另一个端部处包括通过聚合第一树脂与第二开环可聚合单体获得的树脂复合体通过其排出的出口;并且在一个端部和另一个端部之间的部分处

包括第二催化剂通过其导入的第二催化剂进口。上面所述的聚合物生产设备是具有管状形状的聚合物连续生产设备；并且进口（第一树脂通过其导入的进口）与上面所述的聚合物生产设备的孔隙度赋予单元15连接。第一开环可聚合单体和第二开环可聚合单体不被具体限制并可根据目的从列为开环可聚合单体中那些中选择。它们可以是彼此不同种类的开环可聚合单体，或者可以是相同的种类。例如，还可能通过使用彼此互为对映体的单体获得立体复合体。第一催化剂和第二催化剂不被具体限制，可根据目的从列为催化剂的那些中选择，并且可以是彼此相同或不同的。

[0225] 首先，将参考图5A和图5B说明第一方法。图5A和图5B是在第一方法中使用的复合体生产系统的示例性图。第一方法包括在压缩流体的存在下连续地混合通过第一实施方式的生产方法获得的树脂的混合步骤。具体地，树脂是通过图5A的生产系统200的系统线路1（在图5A中由参考符号201指示）中的第一实施方式的生产方法产生的，并且为了在压缩流体的存在下连续地混合它们，在系统线路2（在图5A中由参考符号202指示）中促使产生的树脂P'与最近引入的第二开环可聚合单体接触，从而产生包含树脂复合体的树脂并通过使它多孔获得树脂多孔材料PP。通过重复相同的系统线路，如串联的图5A的生产系统200的系统线路2，还可能获得包括3种或更多种片段的树脂多孔材料PP。

[0226] 然后，将参考图5B说明生产系统200的具体实例。生产系统200包括如在第一实施方式中使用的相同的聚合反应设备100：罐（21、27）、进料计量器22、泵送计量器28、接触区域29、反应区域33和压力调节阀34。

[0227] 在生产系统200中，反应区域33由管或管状设备构成，所述管或管状设备在其一个端部处包括第一树脂通过其导入的进口33a，并且在其另一个端部处包括通过使包含树脂复合体的树脂多孔而获得的树脂多孔材料通过其排出的出口，通过混合多种树脂获得所述树脂复合体。反应区域33的进口33通过压力密闭管31被连接至聚合反应设备100的出口。这里，聚合反应设备100的出口31d意为反应区域13中管30或筒的前端，或者压力调节阀16（图4）的泵送计量器14（图3）的出口。在此情况下，通过每个聚合反应设备100产生的树脂P'可被供应至反应区域33而不用恢复常压。

[0228] 罐21储存第二开环可聚合单体。在第一方法中，第二开环可聚合单体是在罐1中储存的开环可聚合单体的对映体。罐27储存压缩流体。罐27中储存的压缩流体不被具体限制，但是为了均匀地进行聚合反应，优选与罐7中储存的压缩流体相同种类。罐27可储存气态物体（气体）或固体，其通过被供应至接触区域29的过程转变为压缩流体，或通过接触区域29中被加热或加压转变为压缩流体。在此情况下，储存在罐27中的气态物体或固体通过被加热或加压在接触区域29中变为图2的相图中（1）、（2）或（3）的状态。

[0229] 进料计量器22称量储存在罐21中的第二开环可聚合单体并连续地供应其至接触区域29。泵送计量器28在恒定压力和恒定流速下连续地供应储存在罐27中的压缩流体至接触区域29。

[0230] 接触区域29由压力密闭设备或管构成，在其中促使自罐21供应的第二开环可聚合单体与自罐27供应的压缩流体彼此连续地接触以溶解或熔化原料。接触区域29的容器提供有通过泵送计量器28自罐27供应的压缩流体通过其引入的进口29a，和通过进料计量器22自罐21供应的第二开环可聚合单体通过其引入的进口29b。接触区域29被提供有配置为加热供应至其的第二开环可聚合单体和压缩流体的加热器29c。在本实施方式中，相同于被用

作接触区域29的接触区域9。

[0231] 反应区域33由压力密闭设备或管构成,在其中聚合通过聚合反应设备100产生的包含在树脂P'中的树脂与在接触区域29中的压缩流体中溶解或熔化的第二开环可聚合单体。反应区域33被提供有有机-无机杂化材料P'通过其被引入管的进口33a,和溶解或熔化的第二开环可聚合单体其被引入管的进口33b。反应区域33还提供有配置为加热树脂P'和输送的第二开环可聚合单体的加热器33c。在本实施方式中,相同于被用作反应区域33的反应区域13。压力调节阀34作为出口的实例,通过利用反应区域33的内部和外部之间的压差,将通过使在反应区域33中产生的树脂复合体多孔而获得的树脂多孔材料PP排出至反应区域33的外部。

[0232] 在第一方法中,在反应区域13中聚合开环可聚合单体(例如,L-丙交酯),并且在反应定量地完成,添加作为第二开环可聚合单体的实例的对映体开环可聚合单体(例如,D-丙交酯)至反应区域33以进一步进行聚合反应。结果,获得立体嵌段共聚物。此方法是非常有用的,因为非常不可能发生外消旋作用,并且通过一段反应可获得产物,由于此方法可在等于或低于开环可聚合单体的熔点的温度下进行反应而几乎没有留下残留单体。

[0233] <第二方法和设备>

[0234] 第二实施方式的第二方法的生产方法不被具体限制并且可根据目的适当地选择。它包括上面所述的聚合步骤、在压缩流体的存在下连续地混合在聚合步骤中获得的树脂与聚合物的混合步骤、和孔隙度赋予步骤,并且根据需要进一步包括其它步骤。优选的是将最终获得的树脂多孔材料中的树脂中的2种或更多种包括通过开环聚合第一开环可聚合单体获得的第一树脂和通过开环聚合第二开环可聚合单体获得的第二树脂,并且第一开环可聚合单体和第二开环可聚合单体彼此互为对映体。复合体生产设备,其是第二实施方式的第二设备,包括上面所述的聚合物生产设备中的2种或更多种,进一步包括在其中混合自一个出口和2种或更多种聚合物生产设备的任意其它出口(一个或多个)排出的树脂的混合容器,并且根据需要进一步包括其它构件。2种或更多种聚合物生产设备中,一个聚合物生产设备产生树脂,并且任意其它聚合物生产设备产生聚合物(在压缩流体的存在下通过开环聚合开环可聚合单体获得的树脂)。优选地通过复合体生产设备进行生产方法。复合体生产设备优选是具有管状形状的复合体连续生产设备,在其中:2种或更多种聚合物生产设备是每个具有管状形状的聚合物连续生产设备;混合容器是在其一个端部(上游侧)处包括2个或更多个进口并在其另一个端部处包括复合体出口的管状混合容器;并且2个或更多个进口被分别连接至2个或更多个聚合物生产设备的2个或更多个出口。

[0235] 然后,将参考图6说明第二方法。图6是在第二方法中使用复合体生产系统的示例性图。通过在压缩流体的存在下连续地混合各自包括通过第一实施方式的生产方法产生的聚合物的树脂,第二方法产生包含树脂复合体的树脂。进一步地,通过使产生的树脂多孔,第二方法产生树脂多孔材料PP。包括在最终获得的树脂多孔材料中的多种树脂是通过单独地聚合彼此互为对映体的开环可聚合单体获得的聚合产物。生产系统300包括多个聚合反应设备100、混合设备41和压力调节阀42。

[0236] 在复合体生产系统300中,混合设备41的进口41d通过压力密闭管31被连接至各个聚合反应设备100的出口(31b、31c)。这里,聚合反应设备100的出口意为反应区域13中管30或筒的前端,或者泵送计量器14(图3)或压力调节阀16(图4)的出口。在任何情况下,通过每

个聚合反应设备100产生的树脂可被供应进入反应区域33而不被恢复至常压。结果,在压缩流体的存在下每种树脂黏度将下降,其使得可能在较低温度下在混合设备41中混合树脂。图6显示了在其中提供与包括一个接头31a的管31并联的两个聚合反应设备100的实例。然而,可提供与多个接头并联的三个或更多个聚合反应设备100。

[0237] 混合设备41不被具体限制,只要它可以混合自各个聚合反应设备100供应的树脂。其实例包括包括搅拌器的混合设备。搅拌器不被具体限制并且可根据目的适当地选择。搅拌器的优选的实例包括彼此啮合的单轴螺旋桨、双轴螺旋桨;包括彼此啮合或重叠的多重搅拌元件的单轴混合器;包括彼此啮合的螺旋搅拌元件的捏合机;和静态混合器。可设定混合设备41混合树脂时的温度(混合温度)与每个聚合反应设备100的反应区域13中的聚合反应温度一致。混合设备41可包括配置为供应压缩流体至被混合的树脂的分离机构。压力调节阀42,作为复合体出口的实例,是配置为调节树脂多孔材料PP的流速的装置,通过使包含复合体的树脂多孔获得所述树脂多孔材料PP,通过在混合设备41中混合树脂获得所得包含复合体的树脂。

[0238] 在第二方法中,提前在各自的聚合反应设备100中分别聚合在压缩流体中的L型单体和D型单体(例如,丙交酯)。然后,在压缩流体中掺杂通过聚合获得的聚合物从而获得立体嵌段共聚物(混合步骤)。正常地,当再次加热至等于或高于熔点时聚合物比如聚乳酸通常可分解,即使其包含非常稀少的残留单体。第二方法是有用的,因为通过掺杂具有低黏度并在等于或低于熔点下在压缩流体中熔化的聚乳酸,它与第一方法一样可以抑制外消旋作用和热降解。

[0239] 在第一方法和第二方法中,说明了一种情况,在其中立体络合物是通过单独地聚合彼此互为对映体的开环可聚合单体产生的。然而,在本实施方式中使用的开环可聚合单体不必是彼此的对映体。进一步地,通过结合第一方法和第二方法,还可能混合各自形成立体络合物的嵌段共聚物。

[0240] (第三实施方式)

[0241] 然后,将说明分批过程中使用的聚合反应设备400。在图7中所示的系统线路图中,聚合反应设备400包括罐121、泵送计量器122、添加壶(adding pot)125、反应容器127和阀门(123、124、126、128、129)。这些装置通过压力密闭管130如图7中所示被连接。管130提供有接头(130a、130b)。

[0242] 罐121储存压缩流体。罐121可储存气态物体(气体)或固体,其通过所述气态物体(气体)或固体通过其被供应至反应容器127的路径转变为压缩流体,或通过反应容器127中被加热或加压转变为压缩流体。在此情况下,储存在罐121中的气态物体或固体通过被加热或加压在反应容器127中变为图2的相图中(1)、(2)或(3)的状态。

[0243] 泵送计量器122在恒定压力和恒定流速下供应在罐121中储存的压缩流体至反应容器127。添加壶125储存待添加至反应容器127中的原料的催化剂。通过打开或关闭,阀门(123、124、126、129)在经由添加壶125供应在罐121中储存的压缩流体至反应容器127的路径和通过绕过添加壶125供应其至反应容器127的路径之间转换。

[0244] 反应容器127在开始聚合之前预先储存开环可聚合单体、引发剂和根据需要的填充材料(例如,无机材料)。反应容器127是压力密闭容器,在其中,促使在其中预先储存的开环可聚合单体、引发剂等与自罐121供应的压缩流体和自添加壶125供应的催化剂接触从而

开环聚合开环可聚合单体。反应容器127可被提供有蒸发物通过其去除的气体出口。反应容器127包括配置为加热原料和压缩流体的加热器。进一步地,反应容器127包括配置为搅拌原料和压缩流体的搅拌器。当在原料和产生的聚合物之间出现密度差异时,通过使用搅拌器施加搅拌可能抑制产生的聚合物的沉降,其使得可能更均匀地和定量地进行聚合反应。通过在聚合反应完成后打开阀门128以便快速地膨胀压缩流体使得反应容器127中的树脂多孔,并且排出由此孔隙度赋予产生的树脂多孔材料P。

[0245] 当制造本发明的成形的产品时,通过在生产设备(聚合反应设备)的出口处组装任意种类的成形设备以允许在包含在树脂中的压缩流体被快速膨胀的同时进行成形,有可能同时进行孔隙度赋予和成形。

实施例

[0246] 将在下面说明本发明的实施例。不通过任何手段将本发明限于这些实施例。

[0247] 以以下方式获得在实施例和对比实施例中获得的树脂的物理性能。物理性能包括分子量、残留单体含量、强度、耐水解性、平均孔径和平均孔壁厚度。在以下表1至9中显示了测量的结果和评估的结果。

[0248] <分子量>

[0249] 通过GPC(凝胶渗透色谱法)在以下条件下测量分子量。

[0250] -仪器:GPC-8020(由Tosoh Corporation制造)

[0251] -柱:TSK G2000HXL和G4000HXL(由Tosoh Corporation制造)

[0252] -温度:40°C

[0253] -溶剂:氯仿

[0254] -流速:1.0mL/分钟

[0255] 注射具有按质量计0.5%的浓度(1mL)的样品并在以上条件下进行测量以获得所述聚合物的分子量分布。以此为基础,使用基于单分散聚苯乙烯标准样品生成的分子量校准曲线,计算聚合物的数均分子量(Mn)和重均分子量(Mw)。分子量分布是通过将Mw除以Mn获得的值。将多孔材料以按质量计0.2%的浓度溶解于氯仿中,并且然后过滤通过0.2 μ m的过滤器。得到的滤液被用作样品。

[0256] <残留单体含量>

[0257] 根据在“Voluntary standards for container packaging of food with synthetic resin such as polyolefin,第3修订版,2004年6月增刊,第3章,卫生测试方法,第13页”中所述的测量单体含量的方法获得残留单体含量。具体地,将聚合物的多孔材料均匀地溶解于二氯甲烷中,并且向其中添加丙酮/环己烷混合溶液以再沉淀聚合物产物。得到的上清液经过具有氢火焰离子化检测器(FID)的气相色谱仪(GC)以分离残留单体。基于内标法定量测量在聚合物产物中的所得单体的含量。可在以下条件下进行GC测量。

[0258] (GC测量条件)

[0259] -柱:毛细管柱(由J&W Inc.制造,DB-17MS,长度30m×内径2.25 μ m×膜厚度0.25 μ m)

[0260] -内标:2,6-二甲基- γ -吡喃酮

[0261] -柱流速:1.8mL/min

- [0262] -柱温度:在50℃保持1分钟,以25℃/分钟的恒定速率加温,并且在320℃保持5分钟。
- [0263] -检测器:氢火焰离子化检测方法(FID)
- [0264] <强度>
- [0265] 以以下方式进行强度的评估。
- [0266] 制造具有0.4mm的厚度的片。200g的重量坠落至片以测量由其测试件将不会破损的最大高度,并且基于以下标准评估强度。
- [0267] [评估标准]
- [0268] 5:400mm或更高
- [0269] 4:300mm或更高,但是低于400mm
- [0270] 3:200mm或更高,但是低于300mm
- [0271] 2:100mm或更高,但是低于200mm
- [0272] 1:低于100mm
- [0273] <耐水解性>
- [0274] 以以下方式进行耐水解性的评估。将材料在50℃的温水中保留4周。在此之后,测量材料的分子量以计算Mw的下降比。基于以下标准评估耐水解性。更小的Mw的下降比意为更好的耐水解性。
- [0275] [评估标准]
- [0276] 5:低于10%
- [0277] 4:10%或更高,但是低于20%
- [0278] 3:20%或更高,但是低于30%
- [0279] 2:30%或更高,但是低于40%
- [0280] 1:40%或更高
- [0281] <孔隙度、平均孔径和平均孔壁厚度>
- [0282] 使用由JEOL Ltd. 制造的扫描电子显微镜(FE-SEM) 观察多孔材料的横截面。图像分析软件程序IMAGE-PRO PLUS被用于图像分析。切片机被用于暴露多孔材料的横截面。以表1中所示的放大倍数进行平均孔径的显微观察。以表2中所示的放大倍数进行平均孔壁厚度的显微观察。
- [0283] 以以下方式获得孔隙度。
- [0284] 扩展多孔材料的横截面使得可以以500μm的图像范围观察其一个侧面,并且拍摄扩展的横截面的照片。
- [0285] 透明片(比如OHP片)被放置在拍摄的照片上方,并且使用黑色油墨实心涂黑对应于孔的部分。
- [0286] 将使用黑色油墨涂黑的透明片成像以使用图像分析软件识别使用黑色油墨涂黑的部分,获得使用黑色油墨涂黑的部分的面积,即,孔的面积(Va),并且根据下式计算空隙率(X)。
- [0287] $\text{孔隙度}\% = [\text{孔的面积}(V_a) / \text{整个图像的面积}] \times 100$
- [0288] 待测样品的数量是5(n=5),并且5个样品的平均值被用作孔隙度(X)。
- [0289] 根据以下方式获得平均孔径。以表1中所示的每个显微镜放大倍数,随机地选择

100个孔,并且获得它们的圆等效直径。生成在每个放大倍数下的柱形图。注意孔径不能被完全观察到的任意孔,比如在SEM图像的边缘存在的一个孔不能被测量。

[0290] 通过对在每个放大倍数下抽样的孔设定下限(或上限),确保相同的孔不可以被测量两次。

[0291] 将由此获得的在各个放大倍数下的柱形图彼此关联为多孔材料的孔径分布。中值大小被用作平均孔径。

[0292] 根据以下方式获得平均孔壁厚度。以表2中所示的每个显微镜放大倍数,随机地选择100个孔,并且获得它们的孔壁厚度。生成在每个放大倍数下的柱形图。通过对在每个放大倍数下抽样的孔壁厚度设定下限(或上限),确保相同的壁不可以被测量两次。

[0293] 将由此获得的在各个放大倍数下的柱形图彼此关联为多孔材料的孔壁厚度分布。中值厚度被用作平均孔壁厚度。

[0294] <压缩流体的质量比(按质量计%)>

[0295] 根据以下式计算压缩流体的质量比(按质量计%)。

[0296] 当使用图3中所示的聚合反应设备100时:

[0297] 压缩流体的质量比(按质量计%)

[0298] $= 1 - [\text{原料}(\text{g}) / [\text{压缩流体}(\text{g}) + \text{原料}(\text{g})]]$

[0299] 当使用图7中所示的聚合反应设备400时:

[0300] 超临界二氧化碳的空间体积 = $100\text{mL} - \text{原料}(\text{g}) / 1.27$ (原料的比重)

[0301] 超临界二氧化碳的质量 = 原料的体积(mL) × 二氧化碳的比重

[0302] 压缩流体的质量比(按质量计%)

[0303] $= 1 - [\text{原料}(\text{g}) / [\text{压缩流体}(\text{g}) + \text{原料}(\text{g})]]$

[0304] <二氧化碳的比重>

[0305] 基于参考文献'R.Span和W.Wagner "A New Equation of State for Carbon Dioxide covering the Fluid Region from the Triple Point Temperature to 1100K at pressures up to 800MPa" J.Phys.Chem.Ref.Data25,pp.1,509-1,596 (1996)' 获得聚合密度(二氧化碳的比重)。

[0306] (实施例1)

[0307] 使用图3中所示的聚合反应设备100进行L-丙交酯(由Pulac Inc.制造)的开环聚合。在下面描述聚合反应设备100的配置。

[0308] -罐1、进料计量器2:

[0309] 由Nihon Seimitsu Co.,Ltd.制造的柱塞泵NP-S462。罐1充满熔化的丙交酯作为开环可聚合单体。

[0310] -罐3、进料计量器4:

[0311] 由Jasco Corporation制造的智能HPLC泵(PU-2080)。罐3充满十二醇作为引发剂。

[0312] -罐5、泵送计量器6:

[0313] 不在本实施例中使用。

[0314] -罐7:

[0315] 碳酸气筒

[0316] -罐11、泵送计量器12:

[0317] 由Jasco Corporation制造的智能HPLC泵(PU-2080)。罐11充满DBU(二氮杂二环十一烯;有机催化剂)。

[0318] -熔体混合设备(接触区域9):

[0319] 装备有彼此啮合的螺旋桨的双轴搅拌器

[0320] -30mm的筒内径

[0321] -100°C的筒设定温度

[0322] -两个轴的旋转方向相同

[0323] -30rpm的旋转速度

[0324] -反应容器(反应区域13):

[0325] 双轴捏合机

[0326] -40mm的筒内径

[0327] -原料供应部分处的100°C的筒设定温度

[0328] -两个轴的旋转方向相同

[0329] -60rpm的旋转速度

[0330] 在以上所述的设定条件下驱动接触区域9和反应区域13。进料计量器2定容地进料罐1中熔化的丙交酯进入接触区域9的容器中。相对于丙交酯的99.9mol的进料量,进料计量器4以0.1mol的量定容地进料罐3中的十二醇进入接触区域9的容器中。泵送计量器8进料作为罐7中的压缩流体的碳酸气(二氧化碳)使得接触区域9的容器内的压力将是15MPa。结果,接触区域9连续地使原料——即,丙交酯和十二醇与由罐(1、3、7)供应的压缩流体彼此接触并使用螺旋桨将它们混合从而熔化原料。

[0331] 通过液体输送泵10输送在接触区域9中熔化的原料至反应区域13。相对于99.95mol的丙交酯,泵送计量器12以0.05mol的量进料罐11中的有机催化剂(DBU)至作为反应区域13的双轴捏合机的原料进料口。在反应区域13中,通过液体输送泵10输送的原料与通过泵送计量器12进料的DBU在一起从而开环聚合丙交酯。在此情况下,原料在反应区域13中的平均保留时间是大约1,200秒。反应区域13的温度被设定为60°C。在聚合期间压缩流体的质量比(按质量计%)被设定为按质量计10%。反应区域13的前端装配有泵送计量器14和孔隙度赋予单元15。孔隙度赋予单元15的压力和温度被设定为与聚合期间的那些压力和温度相同。添加压缩流体以设定压缩流体的质量比为按质量计50%。在快速膨胀压缩流体的同时从狭缝状模具挤压得到的聚合产物,以便在1秒内达到常压,从而获得0.4mm的多孔材料片。根据以上所述的方式获得所得多孔材料的物理性能(M_w 、 M_w/M_n 、残留单体含量、孔隙度、平均孔径、平均孔壁厚度、强度和耐水解性)。表3-1中显示了结果。

[0332] (实施例2至20)

[0333] 除了催化剂、引发剂的量、聚合压力、聚合温度、聚合期间压缩流体的质量比和孔隙度赋予期间压缩流体的质量比被改变为表3-1和3-2中所示的条件之外,以与实施例1相同的方式生产多孔材料。

[0334] (实施例21至30)

[0335] 使用羟磷灰石(SHAp,由SofSera Corporation制造)充满罐5,并且使用泵6。除了催化剂、引发剂的量、聚合压力、聚合温度、聚合期间压缩流体的质量比和孔隙度赋予期间压缩流体的质量比被改变为表3-3-1和3-3-2中所示的条件之外,以与实施例1相同的方式

生产多孔材料。实施例24的 β -TCP是由Taihei Chemical Industrial Co.,Ltd.制造的 β -TCP-100。

[0336] (实施例31至33)

[0337] 除了使用图5中所示的设备,并且催化剂、引发剂的量、聚合压力、聚合温度、聚合期间压缩流体的质量比和孔隙度赋予期间压缩流体的质量比被改变为表4中所示的条件之外,以与实施例21相同的方式生产多孔材料。使用第一聚合反应设备201聚合单体1,并且使用第二聚合反应设备202聚合单体2。在使用第一聚合反应设备201的聚合中,聚合压力、聚合温度和聚合期间压缩流体的质量比与使用第二聚合反应设备202的聚合中的那些相同。

[0338] (实施例34和35)

[0339] 除了催化剂、引发剂的量、聚合压力、聚合温度、聚合期间压缩流体的质量比和孔隙度赋予期间压缩流体的质量比被改变为表5-1中所示的条件之外,以与实施例31相同的方式使用图5中所示的设备生产多孔材料。不使用在实施例31中用于进料无机材料的罐和泵。

[0340] (实施例36)

[0341] 除了使用图6中所示的设备,并且催化剂、引发剂的量、聚合压力、聚合温度、聚合期间压缩流体的质量比和孔隙度赋予期间压缩流体的质量比被改变为表5-1中所示的条件之外,以与实施例1相同的方式生产多孔材料。使用各自的聚合反应设备100聚合单体1和单体2。在混合设备41中混合所得的聚合产物,并且随着添加压缩流体,在它在1秒内快速地膨胀至常压的同时,从狭缝状模具挤压出所得的产物,从而获得0.4mm的多孔材料片。

[0342] -混合设备41:

[0343] 装备有彼此啮合的螺旋桨的双轴搅拌器

[0344] -40mm的筒内径

[0345] -两个轴的旋转方向相同

[0346] -30rpm的旋转速度

[0347] (实施例37至40)

[0348] 除了催化剂、引发剂的量、聚合压力、聚合温度、聚合期间压缩流体的质量比和孔隙度赋予期间压缩流体的质量比被改变为表5-1和5-2中所示的条件之外,以与实施例34相同的方式使用图5的设备生产多孔材料。

[0349] (实施例41至43)

[0350] 除了己二醇被用作引发剂(在实施例41中)、由Asahi Kasei Corporation制造的DURANOL T5652被用作脂族聚碳酸酯二醇(在实施例42中)、由DIC Corporation制造的OD-X-668被用作聚酯二醇(在实施例43中),并且催化剂、引发剂的量、聚合压力、聚合温度、聚合期间压缩流体的质量比和孔隙度赋予期间压缩流体的质量比被改变为表5-2中所示的条件之外,以与实施例1相同的方式生产多孔材料。

[0351] (实施例44和47)

[0352] 除了使用图7中所示的设备,并且催化剂、引发剂的量、聚合压力、聚合温度、聚合期间压缩流体的质量比和孔隙度赋予期间压缩流体的质量比被改变为表6-1和6-2中所示的条件之外,以与实施例1相同的方式生产多孔材料。使用反向喷射研磨机(counter jet mill)(由Hosokawa Micron Corporation制造)粉碎获得的多孔材料以获得具有6 μ m的体积

平均粒径的颗粒。

[0353] (实施例45和48)

[0354] 除了使用图7中所示的设备,并且催化剂、引发剂的量、聚合压力、聚合温度、聚合期间压缩流体的质量比和孔隙度赋予期间压缩流体的质量比被改变为表6-1和6-2中所示的条件之外,以与实施例1相同的方式生产多孔材料。使用整体充气成型(general inflation molding)设备将获得的多孔材料成型为具有100 μ m的厚度的膜。

[0355] (实施例46和49)

[0356] 除了使用图7中所示的设备,并且催化剂、引发剂的量、聚合压力、聚合温度、聚合期间压缩流体的质量比和孔隙度赋予期间压缩流体的质量比被改变为表6-1和6-2中所示的条件之外,以与实施例1相同的方式生产多孔材料。使用公众已知的简化的熔融纺丝机(由Toyo Seiki Co.,Ltd.制造的CAPIROGRAPH 1D PMD-C)纺制获得的多孔材料,并且使用热空气拉幅机拉伸从而获得单丝。

[0357] (实施例50至59)

[0358] 使用图7中所示的聚合反应设备400。 CO_2 筒被用作聚合反应设备400的罐121。100mL的分批式压力容器被用作聚合反应设备400的反应容器127。在孔隙度赋予期间压缩流体的质量比和在聚合期间压缩流体的质量比是相同的。在表7-1和7-2中所示的条件下生产多孔材料。

[0359] (实施例60至64)

[0360] 在表8-1和8-2中所示的条件下使用图7中所示的聚合反应设备400和图5A中所示的系统生产多孔材料。在孔隙度赋予期间压缩流体的质量比和在聚合期间压缩流体的质量比是相同的。

[0361] (对比实施例1)

[0362] 在实施例1的条件下进行聚合,并且从压缩流体取出聚合产物。取出的聚合产物被放在压力容器中,其然后被加热至200 $^{\circ}\text{C}$,同时供应 CO_2 至20MPa。在孔隙度赋予期间压缩流体的质量比是按质量计50%。搅拌2小时后,在1秒内快速地膨胀至常压的同时从狭缝状模具挤压出聚合产物,从而获得0.4mm的多孔材料片。表9中显示了结果。

[0363] (对比实施例2)

[0364] 在实施例3的条件下进行聚合,并且从压缩流体取出聚合产物。取出的聚合产物被放在压力容器中,其然后被加热至200 $^{\circ}\text{C}$,同时供应 CO_2 至20MPa。在孔隙度赋予期间压缩流体的质量比是按质量计70%。搅拌2小时后,在1秒内快速地膨胀至常压的同时从狭缝状模具挤压出聚合产物,从而获得0.4mm的多孔材料片。表9中显示了结果。

[0365] (对比实施例3)

[0366] 在表9中所示的条件下使用图7的聚合反应设备400进行聚合,并且从压缩流体取出聚合产物。取出的聚合产物被放在压力容器中,其然后被加热至200 $^{\circ}\text{C}$,同时供应 CO_2 至20MPa。在孔隙度赋予期间压缩流体的质量比是按质量计10%。搅拌2小时后,在1秒内快速地膨胀至常压的同时从狭缝状模具挤压出聚合产物,从而获得0.4mm的多孔材料片。表9中显示了结果。

[0367] (对比实施例4)

[0368] 将L-丙交酯(170g)、D-丙交酯(30g)和羟磷灰石(由SofSera Corporation制造的

SHAp) 放入300mL的四颈可分离烧瓶中,内部温度逐步地升高至150℃,并且然后将材料在10mmHg下脱水30分钟。然后,在使用N₂净化的同时,加温烧瓶至170℃。在通过视觉观察确认系统被均匀后,添加2-己基乙酯锡(50mg)至系统以进行聚合反应。在此时,控制系统的内部温度以便不超过190℃。在经过2小时的反应时间后,再次转换系统至排出线路以在190℃和10mmHg的条件下去除丙交酯并且终止聚合反应从而获得树脂。

[0369] 然后,根据冷冻干燥方法使树脂多孔。

[0370] 无机材料不处于良好的分散状态,并且以聚集的形式存在。花费的聚合时间比在本发明的实施例中长4倍,并且孔隙度赋予步骤也花费比在本发明的实施例中长10倍。

[0371]

表 3-1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10
单体种类	L-丙交酯	L-丙交酯	L-丙交酯	L-丙交酯	L-丙交酯	L-丙交酯	L-丙交酯	L-丙交酯	L-丙交酯	L-丙交酯
催化剂	DBU	DBU	辛酸锡	辛酸锡	辛酸锡	辛酸锡	辛酸锡	辛酸锡	辛酸锡	辛酸锡
引发剂种类	十二醇	十二醇	十二醇	十二醇	十二醇	十二醇	十二醇	十二醇	十二醇	十二醇
引发剂量 (mol%)	0.1	0.05	0.05	0.1	0.1	0.05	0.02	0.02	0.5	0.5
聚合压力 (MPa)	20	15	20	20	15	17	40	40	15	15
聚合温度 (°C)	60	60	150	150	150	150	150	150	150	150
聚合期间的压缩流体质量比(按质量计%)	10	5	10	10	5	10	10	5	10	10
孔隙度赋予期间的压缩	50	20	70	30	50	50	30	50	70	70

[0372]

流体质量比 (按质量计 %)														
Mw	310000	350000	370000	300000	320000	410000	530000	510000	360000	520000				
Mw/Min	1.2	1.4	1.9	1.8	1.9	1.9	1.9	1.8	1.3	1.4				
残留单体 (ppm)	300	3000	20000	4000	11000	13000	9000	800	1100	700				
孔隙度(%)	70	95	78	81	97	98	82	95	97	94				
平均孔径 (μm)	17	167	34	28	104	53	47	218	87	73				
平均孔壁厚 度(μm)	0.3	0.8	0.9	1	0.4	0.5	0.7	0.4	0.3	0.2				
强度	3	3	4	3	3	4	5	5	3	5				
耐水解性	4	3	3	3	5	4	4	5	5	5				

[0373]

表 3-2

单体种类	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20
催化剂	ε-己内酯	ε-己内酯	ε-己内酯	碳酸亚乙酯	碳酸亚乙酯	碳酸丙烯酯	二恶烷酮	乙交酯	乙交酯	乙交酯
引发剂种类	DBU	辛酸锡	辛酸锡	DMAP	辛酸锡	DMAP	DMAP	DMAP	DMAP	辛酸锡
引发剂量(mol%)	十二醇	十二醇	十二醇	十二醇	十二醇	十二醇	十二醇	十二醇	十二醇	十二醇
引发剂量(mol%)	0.1	0.05	0.02	0.1	0.05	0.05	0.05	0.1	0.05	0.05
聚合压力(MPa)	20	15	20	20	15	17	17	12	15	15
聚合温度(°C)	60	150	150	120	120	120	120	120	120	150
聚合期间的压缩流体质量比(按质量计%)	10	5	10	5	5	5	10	10	10	10
孔隙度赋予期间的压缩流体质量比(按质量计%)	30	10	50	50	50	50	70	50	50	70
Mw	320000	410000	490000	330000	370000	330000	320000	320000	330000	510000
Mw/Mn	1.6	1.5	1.7	1.3	1.6	2.1	1.9	1.6	1.3	1.8
残留单体(ppm)	300	3000	400	700	1300	21000	9000	17000	1700	600

[0374]

孔隙度(%)	92	83	96	93	94	78	79	84	89	97
平均孔径(μm)	96	29	197	83	41	27	12	33	49	78
平均孔壁厚度(μm)	0.8	1	0.2	0.3	0.3	0.3	0.2	0.7	0.6	0.2
强度	3	4	4	3	4	3	3	3	3	5
耐水解性	4	3	5	5	4	4	5	3	3	5

[0375] 表3-3-1

[0376]

	实施例 21	实施例 22	实施例 23	实施例 24	实施例 25
单体种类	L-丙交酯	L-丙交酯	L-丙交酯	L-丙交酯	L-丙交酯
催化剂	DBU	DBU	DBU	DBU	辛酸锡
引发剂种类	十二醇	十二醇	十二醇	十二醇	十二醇
引发剂量(mol%)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
填充材料	羟磷灰石	羟磷灰石	羟磷灰石	β -TCP	羟磷灰石
填充材料的配料量(按质量计份)	5	15	25	10	10
聚合压力(MPa)	20	20	20	15	40
聚合温度($^{\circ}$ C)	60	60	60	60	150
聚合期间的压缩流体质量比(按质量计%)	10	10	10	10	5
孔隙度赋予期间的压缩流体质量比(按质量计%)	30	30	30	50	50
Mw	470000	430000	330000	430000	520000
Mw/Mn	1.4	1.7	1.6	1.8	1.6
多孔材料中的填充材料含量(按质量计%)	5	13	21	9	9
残留单体(ppm)	600	2300	1200	2300	4300
孔隙度(%)	89	92	96	81	98
平均孔径(μ m)	77	56	17	29	71
平均孔壁厚度(μ m)	0.9	0.7	0.4	0.3	0.3
强度	5	5	4	5	5
耐水解性	3	4	5	4	5

[0377] 表3-3-2

[0378]

	实施例 26	实施例 27	实施例 28	实施例 29	实施例 30
单体种类	ϵ -己内酯	碳酸亚乙酯	L-丙交酯	L-丙交酯	L-丙交酯
催化剂	DBU	DBU	辛酸锡	辛酸锡	辛酸锡
引发剂种类	十二醇	十二醇	十二醇	十二醇	十二醇
引发剂量(mol%)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
填充材料	羟磷灰石	羟磷灰石	碳纳米管	水铝氧	硬水铝石
填充材料的配料量(按质量计份)	10	10	10	10	10
聚合压力(MPa)	30	30	40	40	40
聚合温度($^{\circ}$ C)	60	80	150	150	150
聚合期间的压缩流体质量比(按质量计%)	10	10	5	5	5
孔隙度赋予期间的压缩流体质量比(按质量计%)	30	30	50	50	50
Mw	390000	380000	540000	560000	580000
Mw/Mn	1.5	1.7	1.7	1.8	1.6
多孔材料中的填充材料含量(按质量计%)	9	8	9	8	9
残留单体(ppm)	900	5200	3800	4200	1600
孔隙度(%)	87	76	91	89	94
平均孔径(μ m)	63	43	77	59	63
平均孔壁厚度(μ m)	0.2	0.6	0.2	0.4	0.3
强度	5	5	5	5	5
耐水解性	5	4	5	4	5

[0379] 表4

[0380]

	实施例 31	实施例 32	实施例 33
单体 1	L-丙交酯	L-丙交酯	L-丙交酯
单体 2	D-丙交酯	D-丙交酯	ϵ -己内酯
催化剂	DBU	辛酸锡	辛酸锡
引发剂种类	十二醇	十二醇	十二醇
引发剂量(mol%)	0.1	0.05	0.05
无机材料	羟磷灰石	羟磷灰石	羟磷灰石
无机材料的配料量(按质量计份)	15	15	15
聚合压力(MPa)	20	25	25
聚合温度($^{\circ}$ C)	60	150	150
聚合期间的压缩流体质量比(按质量计%)	10	10	10
孔隙度赋予期间的压缩流体质量比(按质量计%)	30	50	50
Mw	330000	430000	490000
Mw/Mn	1.3	1.5	1.6
多孔材料中的无机材料含量(按质量计%)	14	13	14
残留单体(ppm)	800	1900	2100
孔隙度(%)	92	98	97
平均孔径(μ m)	96	72	66
平均孔壁厚度(μ m)	0.9	0.3	0.2
强度	3	5	5
耐水解性	3	5	5

[0381] 表5-1

[0382]

	实施例 34	实施例 35	实施例 36	实施例 37	实施例 38
单体 1	L-丙交酯	L-丙交酯	L-丙交酯	L-丙交酯	L-丙交酯
单体 2	D-丙交酯	D-丙交酯	D-丙交酯	ϵ -己内酯	ϵ -己内酯
催化剂	DBU	辛酸锡	辛酸锡	DBU	辛酸锡
引发剂种类	十二醇	十二醇	十二醇	十二醇	十二醇
引发剂量 (mol%)	0.1	0.05	0.05	0.1	0.02
聚合压力 (MPa)	15	15	20	20	15
聚合温度(°C)	60	120	150	150	150
聚合期间的 压缩流体质量比(按质量 计%)	10	5	10	10	5
孔隙度赋予 期间的压缩 流体质量比 (按质量计%)	70	10	70	30	50
Mw	320000	470000	560000	300000	510000
Mw/Mn	1.1	1.4	2.2	1.7	1.3
残留单体 (ppm)	500	3000	2000	2100	900
孔隙度(%)	75	96	82	78	97
平均孔径(μm)	186	34	167	31	258
平均孔壁厚 度(μm)	0.2	0.9	0.8	0.9	0.3
强度	3	4	5	3	5
耐水解性	5	4	4	4	5

[0383] 表5-2

[0384]

	实施例 39	实施例 40	实施例 41	实施例 42	实施例 43
单体 1	L-丙交酯	L-丙交酯	L-丙交酯	L-丙交酯	L-丙交酯
单体 2	乙交酯	碳酸亚乙酯	D-丙交酯	D-丙交酯	D-丙交酯
催化剂	DMAP	DMAP	辛酸锡	辛酸锡	辛酸锡
引发剂种类	十二醇	十二醇	己二醇	聚碳酸酯二醇	聚酯二醇
引发剂量(mol%)	0.05	0.1	0.02	0.5	0.5
聚合压力(MPa)	17	17	12	15	15
聚合温度(°C)	150	150	150	150	150
聚合期间的压缩流体质量比(按质量计%)	10	10	5	10	10
孔隙度赋予期间的压缩流体质量比(按质量计%)	30	30	50	70	70
Mw	310000	330000	550000	360000	530000
Mw/Mn	1.6	1.7	1.6	1.2	1.5
残留单体(ppm)	7300	5300	600	1700	300
孔隙度(%)	84	91	98	97	96
平均孔径(μm)	68	153	406	96	213
平均孔壁厚度(μm)	0.7	0.4	0.2	0.3	0.2
强度	3	3	5	4	5
耐水解性	4	5	5	5	5

[0385] 表6-1

[0386]

	实施例 44	实施例 45	实施例 46
单体种类	丙交酯	丙交酯	丙交酯
催化剂	DBU	辛酸锡	辛酸锡
引发剂种类	十二醇	十二醇	十二醇
引发剂量(mol%)	0.05	0.05	0.05
聚合压力(MPa)	20	15	20
聚合温度(°C)	60	60	150
聚合期间的压缩流体质量比(按质量计%)	10	5	10
孔隙度赋予期间的压缩流体质量比(按质量计%)	50	70	70
Mw	340000	430000	480000
Mw/Mn	1.3	1.2	1.7
残留单体(ppm)	4200	400	3200
孔隙度(%)	89	91	93
平均孔径(μm)	37	18	78
平均孔壁厚度(μm)	0.3	0.2	0.2

[0387] 表6-2

[0388]

	实施例 47	实施例 48	实施例 49
单体种类	丙交酯	丙交酯	丙交酯
催化剂	DBU	辛酸锡	辛酸锡
引发剂种类	十二醇	十二醇	十二醇
引发剂量(mol%)	0.05	0.05	0.05
无机材料	羟磷灰石	羟磷灰石	羟磷灰石
无机材料的配料量(按质量计份)	10	10	10
聚合压力(MPa)	20	15	20
聚合温度(°C)	60	60	150
聚合期间的压缩流体质量比(按质量计%)	10	5	10
孔隙度赋予期间的压缩流体质量比(按质量计%)	50	70	70
Mw	340000	430000	480000
Mw/Mn	1.2	1.4	1.6
树脂多孔材料中的无机材料含量(按质量计%)	10	9	8
残留单体(ppm)	2600	800	4300
孔隙度(%)	88	96	97
平均孔径(μm)	48	24	74
平均孔壁厚度(μm)	0.4	0.3	0.2

[0389] 表7-1

[0390]

	实施例 50	实施例 51	实施例 52	实施例 53
单体种类	L-丙交酯	L-丙交酯	ϵ -己内酯	碳酸亚乙酯
催化剂	DBU	辛酸锡	辛酸锡	DMAP
引发剂种类	十二醇	十二醇	十二醇	十二醇
引发剂量(mol%)	0.05	0.02	0.02	0.02
聚合压力(MPa)	20	15	20	20
聚合温度($^{\circ}$ C)	60	150	150	170
聚合期间的压缩流体质量比(按质量计%)	20	10	20	20
Mw	330000	550000	560000	490000
Mw/Mn	1.2	1.4	1.3	1.4
残留单体(ppm)	900	1100	700	2900
孔隙度(%)	70	78	85	81
平均孔径(μ m)	59	117	185	37
平均孔壁厚度(μ m)	0.8	0.7	0.4	0.9
强度	3	5	5	5
耐水解性	3	3	4	3

[0391] 表7-2

[0392]

	实施例 54	实施例 55	实施例 56	实施例 57	实施例 58	实施例 59
单体种类	L-丙交酯	L-丙交酯	L-丙交酯	L-丙交酯	ϵ -己内酯	碳酸亚乙酯
催化剂	DBU	DBU	DBU	辛酸锡	DBU	DBU
引发剂种类	十二醇	十二醇	十二醇	十二醇	十二醇	十二醇
引发剂量 (mol%)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
无机材料	羟磷灰石	羟磷灰石	β -TCP	羟磷灰石	羟磷灰石	羟磷灰石
无机材料的配料量(按质量计份)	5	25	10	10	10	10
聚合压力(MPa)	30	30	30	40	30	30
聚合温度($^{\circ}$ C)	60	60	60	150	60	80
聚合期间的压缩流体质量比(按质量计%)	20	20	20	20	20	20
Mw	430000	310000	410000	500000	410000	360000
Mw/Mn	1.4	1.5	1.6	1.4	1.5	1.3
多孔材料中的无机材料含量(按质量计%)	5	22	9	10	8	9
残留单体(ppm)	500	3400	3200	4400	600	4800
孔隙度(%)	73	79	83	84	85	73
平均孔径(μ m)	56	21	35	68	126	36
平均孔壁厚度(μ m)	0.6	0.4	0.7	0.5	0.4	0.9
强度	5	4	5	5	4	4
耐水解性	3	3	3	4	4	3

[0393] 表8-1

[0394]

	实施例 60	实施例 61	实施例 62
单体 1	L-丙交酯	L-丙交酯	L-丙交酯
单体 2	D-丙交酯	D-丙交酯	ϵ -己内酯
催化剂	DBU	辛酸锡	辛酸锡
引发剂种类	十二醇	十二醇	十二醇
引发剂量(mol%)	0.02	0.02	0.02
聚合压力(MPa)	15	40	20
聚合温度($^{\circ}$ C)	60	150	150
聚合期间的压缩流体质量比(按质量计%)	20	20	20
Mw	310000	560000	520000
Mw/Mn	1.3	1.6	1.4
残留单体(ppm)	500	3000	2100
孔隙度(%)	73	81	84
平均孔径(μ m)	75	96	145
平均孔壁厚度(μ m)	0.6	0.5	0.4
强度	3	5	5
耐水解性	5	4	4

[0395] 表8-2

[0396]

	实施例63	实施例64
单体1	L-丙交酯	L-丙交酯
单体2	D-丙交酯	ϵ -己内酯
催化剂	DBU	DBU
引发剂种类	十二醇	十二醇
引发剂量(mol%)	0.02	0.02
无机材料	羟磷灰石	羟磷灰石
无机材料的配料量(按质量计份)	15	15
聚合压力(MPa)	20	20
聚合温度($^{\circ}$ C)	60	150

聚合期间的压缩流体质量比(按质量计%)	20	20
Mw	350000	430000
Mw/Mn	1.4	1.5
树脂多孔材料中的无机材料含量(按质量计%)	14	13
残留单体(ppm)	1100	2800
孔隙度(%)	74	83
平均孔径(μm)	89	124
平均孔壁厚度(μm)	0.8	0.5
强度	4	5
耐水解性	3	4

[0397] 表9

[0398]

	对比实施例 1	对比实施例 2	对比实施例 3
单体种类	L-丙交酯	L-丙交酯	L-丙交酯
催化剂	DBU	辛酸锡	辛酸锡
引发剂种类	十二醇	十二醇	十二醇
引发剂量(mol%)	0.1	0.05	0.1
聚合压力(MPa)	20	20	20
聚合温度($^{\circ}\text{C}$)	60	150	150
聚合期间的压缩流体质量比(按质量计%)	10	10	10
孔隙度赋予期间的压缩流体质量比(按质量计%)	50	70	10
Mw	290000	330000	280000
Mw/Mn	1.8	2.2	1.8
残留单体(ppm)	2300	51000	14000
孔隙度(%)	72	63	57
平均孔径(μm)	36	218	197
平均孔壁厚度(μm)	1.3	2.4	3.6
强度	1	2	1
耐水解性	1	1	1

- [0399] 发现多孔材料的分子量越大,强度和耐水解性越高。
- [0400] 本发明的方面如下,例如
- [0401] <1>多孔材料,其包括:
- [0402] 选自脂族聚酯树脂和脂族聚碳酸酯树脂的至少一种树脂,
- [0403] 其中所述多孔材料由所述树脂制成,
- [0404] 其中所述多孔材料由选自脂族聚酯树脂和脂族聚碳酸酯树脂的至少一种树脂制成,
- [0405] 其中所述多孔材料的孔隙度是70%或更高,并且
- [0406] 其中通过凝胶渗透色谱法测量的树脂的聚苯乙烯等效重均分子量是300,000或更大。
- [0407] <2>根据<1>所述的多孔材料,其中所述多孔材料包括填充材料。
- [0408] <3>成形的产品,其包括:根据<1>或<2>所述的多孔材料。
- [0409] <4>根据<3>所述的成形的产品,其中所述成形的产品是膜、颗粒和模制品中的一种。
- [0410] <5>用于生产根据<1>或<2>所述的多孔材料的方法,其包括:
- [0411] 开环聚合混合物中的开环可聚合单体的聚合步骤,所述混合物包括开环可聚合单体和压缩流体;和
- [0412] 通过快速地膨胀压缩流体使在聚合步骤中获得的树脂多孔的孔隙度赋予步骤。
- [0413] <6>根据<5>所述的用于生产多孔材料的方法,
- [0414] 其中所述孔隙度赋予步骤是进一步混合在聚合步骤中获得的树脂与第二压缩流体的步骤,并且在此之后,快速地膨胀压缩流体和第二压缩流体。
- [0415] <7>用于根据<1>或<2>所述的多孔材料的连续生产设备,其包括:
- [0416] 第一供应单元,其配置为供应包括单体的原料;
- [0417] 第二供应单元,其配置为供应压缩流体;
- [0418] 接触区域,在其中使所述单体和所述压缩流体彼此接触;
- [0419] 反应区域,在其中所述单体在压缩流体的存在下经历聚合反应;
- [0420] 进料口,第二压缩流体通过所述进料口被供应至在反应区域中获得的所述树脂;
- 和
- [0421] 出料口,其配置为排出在反应区域中获得的所述树脂从而使所述树脂多孔。
- [0422] 参考符号列表
- [0423] 1 罐
- [0424] 9 接触区域
- [0425] 13 反应区域
- [0426] 15 孔隙度赋予单元
- [0427] 21 罐
- [0428] 100 聚合反应设备
- [0429] 125 添加壶
- [0430] 127 反应容器
- [0431] 200 聚合反应设备

-
- [0432] 300 聚合反应设备
 - [0433] 400 聚合反应设备
 - [0434] P 树脂多孔材料

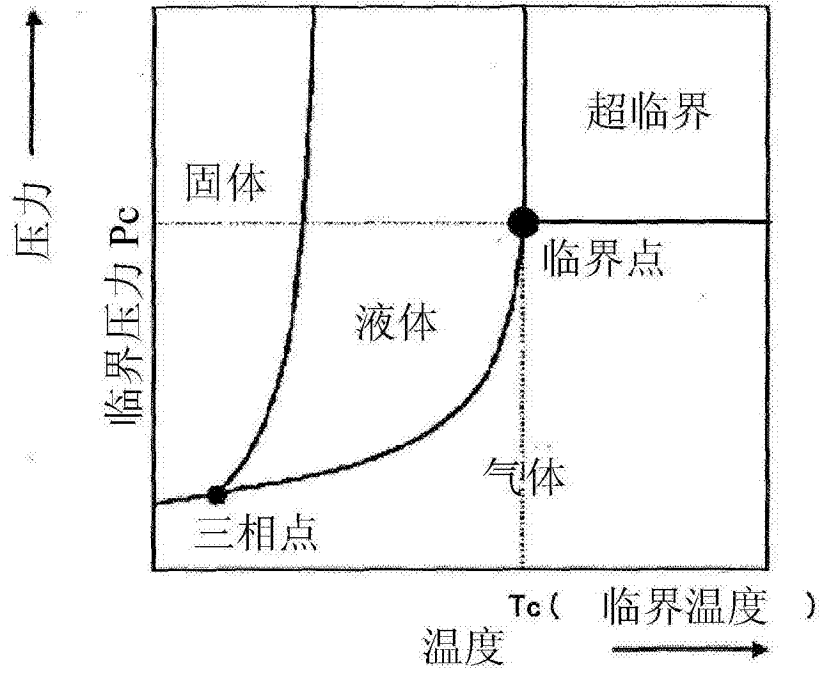


图1

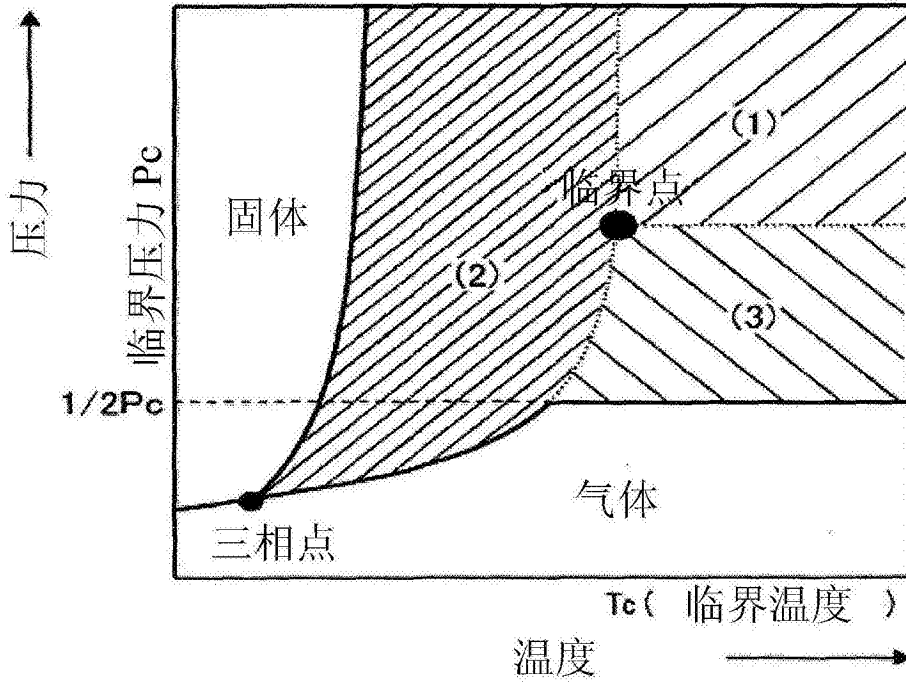


图2

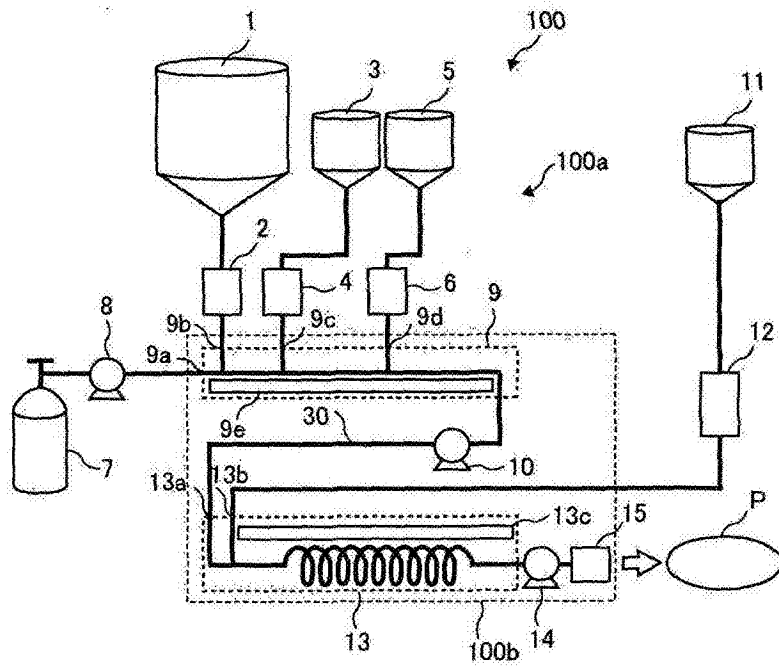


图3

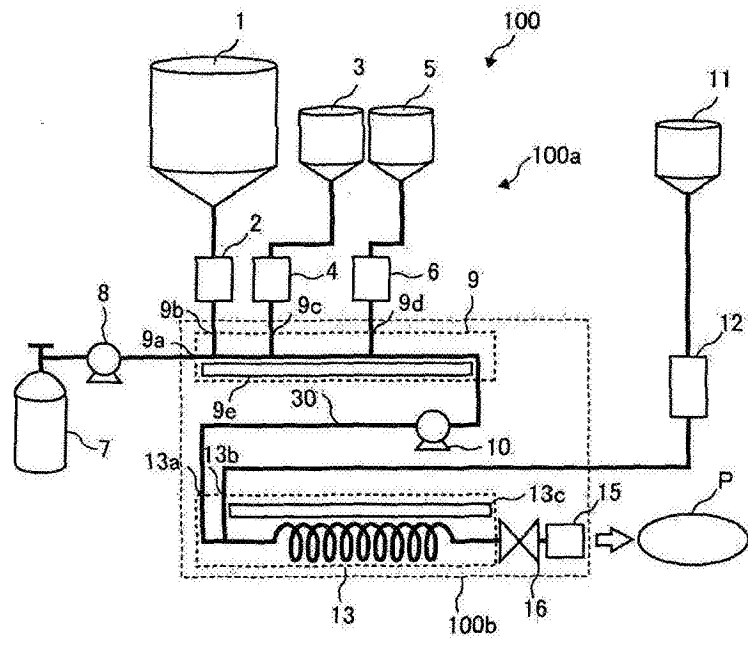


图4

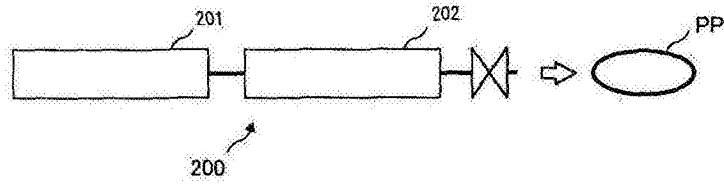


图5A

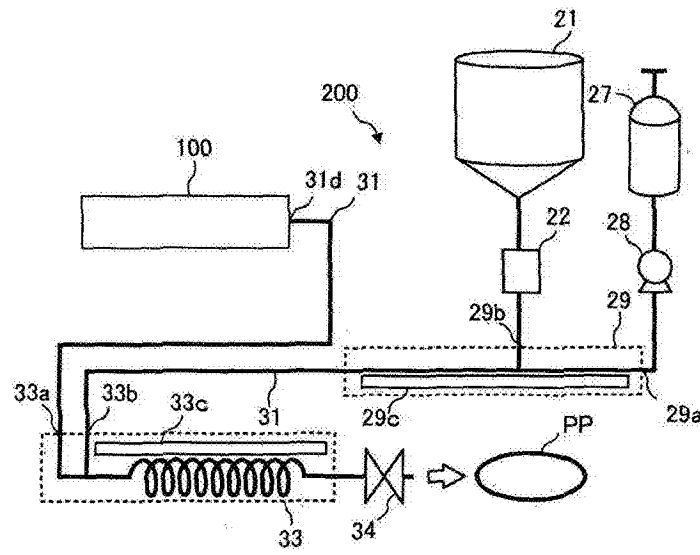


图5B

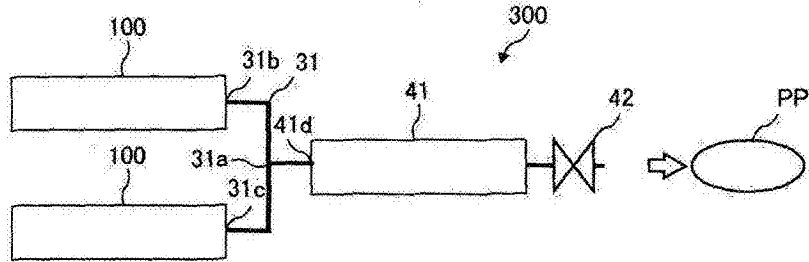


图6

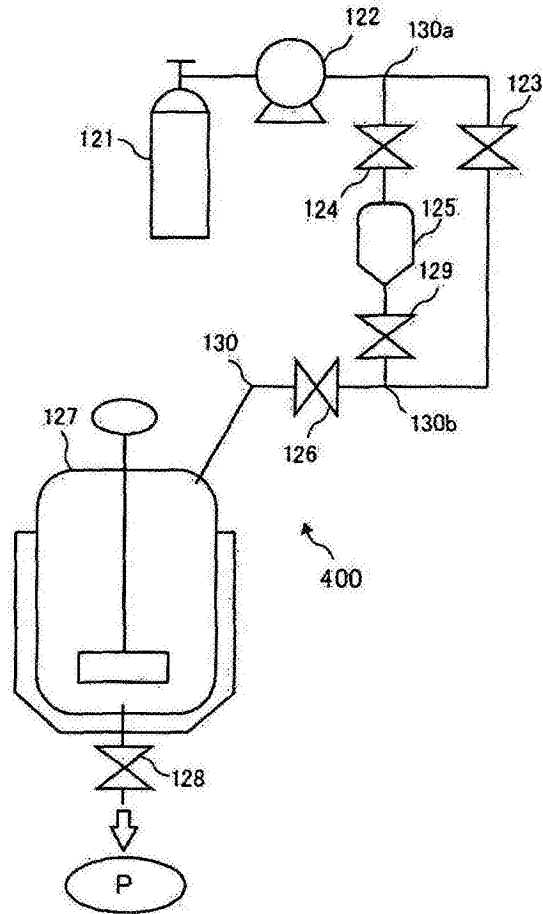


图7