A4
C4

申請日期	87.7.10
案號	87111233
類別	C08 T9/2

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書 I224604

一、發明 名稱	中文	發泡劑粉末及其製造方法
	英文	BLOWING AGENT POWDER AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME
二、發明 人	姓名	1.前川 司 2.高尾 敏智 3.庄野 禎文 4.安丸 千秋 5.住友 茂 6.上田 伸行 7.館 良文
	國籍	1-7均日本
	住、居所	1-5均日本國德島縣德島市川内町加賀須野463大塚化學股份有限公司德島工場内 6-7均日本國德島縣鳴門市里浦町里浦字花面615大塚化學股份有限公司鳴門工場内
三、申請人	姓名 (名稱)	日商大塚化學股份有限公司
	國籍	日本
	住、居所 (事務所)	日本國大阪府大阪市中央區大手通3丁目2番27號
	代表人 姓名	大塚 雄二郎

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國 (地區)	申請專利，申請日期：	案號：	， ☐ 有 ☐ 無主張優先權
日本	1998年3月19日	特願平10-69618	☒ 有 ☐ 無主張優先權
日本	1998年4月17日	特願平10-107262	☒ 有 ☐ 無主張優先權

有關微生物已寄存於：，寄存日期：，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝
訂
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明背景

1. 發明範圍

本發明係關於發泡劑粉末及其製造方法。

2. 背景之討論

發泡劑習見以細粉末之形式而使用，構成在工作環境中，粉塵的問題。

作為消除上述問題之一種方法，業已建議一種技術，其中，使用具有剪切葉片，混合葉片等之混合器，將發泡劑粉末在加熱下與蠟混合，並使所產生之混合物成粒(參閱：日本公告之未經審查之專利申請案第90543/77)。然而，經由上述技術所獲得之成粒的發泡劑具有不良之均勻性及樹脂中之不良分散性。因此，難以使用該成粒之發泡劑而獲得精細且均勻之發泡物體，而因此，該成粒之發泡劑供實際使用係不能令人滿意。

此外，此類習用之發泡劑具有一個問題即：隨著時間之消逝或在負載下，彼等會凝集且固化而藉以在添加至樹脂的步驟中顯示減少之流動性而致使給料斗堵塞，或藉以進入樹脂中具有減少分散性。隨著向著泡沫樹脂之品質改良的最近趨勢及其製造時之勞力節省，愈來愈需要減少此種固化。

在另一方面，業經採用以抑制發泡劑固化之技術包括：(1)添加無機粉末粒子，例如矽石、金屬矽酸鹽等至發泡劑中作為固化抑制劑之技術，(2)分批乾燥發泡劑歷充分期間而藉以減少經包含在其中的水達微量之技術，等。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(2)

然而，使用此等技術具有各種缺點。即，技術(1)，雖然於防止固化方面有效達某一程度，但是不能授予該效果持續超過數個月。爲了應用至包含較細粒子之發泡劑，須以較大數量添加無機粉末粒子。然而，添加較大數量的無機粉末粒子是在發泡期間，晶胞擴大的成因，而因此，於需要細晶胞之各種應用中，這是可厭的。在另一方面，技術(2)，顯著降低了生產率，因爲乾燥需要許多時間，導致增加生產成本。另外，技術(2)不能與連續製造抗衡。

日本公告之未經審查之專利申請案第320432/92中揭示：添加已溶入一種溶劑中之矽烷偶聯劑至偶氮甲醯胺之方法而藉以改良流動性和進入樹脂中之分散性。此外，日本公告之未經審查之專利申請案第295872/96中揭示：添加已溶入一種溶劑中之一種鋁偶聯劑至化學發泡劑的方法而藉以改良流動性及進入樹脂中之分散性。然而，此等技術之每一者在防止固化的效果方面不足且在消除粉塵的問題方面無效。

發明概述

本發明的一個目的在提供經改質之發泡劑粉末，在包裝、運輸、儲存、使用等每一者期間，抑制造成工作環境中之粉塵且隨著時間之消逝或在負載下，抑制凝聚和固化而且係均勻並在樹脂中具有令人滿意之分散性。

本發明的另外目的在提供製造該發泡劑粉末之方法。

本發明的此等及其他目的經由包含使用至少一種油狀物質予以塗覆在其表面上之發泡劑粉末芯子之一種粉末而達

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(4)

劑粉末，其顯著抑制了固化且在進入樹脂中之流動性、分散性等均能令人滿意，甚至在延長時間消逝以後，且以形成表面處理劑之薄膜在發泡劑粒子表面上較佳。其結果是，顯著抑制了發泡劑粉末之固化且提供係均勻並具有進入樹脂中之令人滿意分散性的發泡劑粉末。

可使用於本發明中之發泡劑粉末係選自習見所知之發泡劑。實例包括下列各種發泡劑，例如，偶氮甲醯胺(ADCA)、次聯胺基甲醯胺(HDCA)、p,p'-氧化雙苯磺醯肼(OBSH)、二硝基戊四胺(DPT)、對-甲苯磺醯肼(TSH)、苯磺醯肼(BSH)、5-苯基四唑(5-PT)等、及此等與一種鹼土金屬(例如鈣、鋇或鋇)或與鋁所形成之鹽類等；及無機發泡劑，例如，碳酸氫鈉、無水之檸檬酸-鈉等。其中，較佳者是ADCA、OBSH、DPT、TSH、BSH、5-PT等；及此等與鈣、鋇、鋇、鋁所形成之鹽類等。特佳者是ADCA。

在本發明中，此等發泡劑粉末係單獨使用或以其兩種或多種的混合物而使用。

雖然本發明中，發泡劑粉末的粒子直徑並未特別限制，但是本發明的方法通常可應用於具有約1至100 μm 粒子直徑之發泡劑粉末，此種大小之粉末時常構成粉塵之問題，發泡劑粉末的粒子大小較佳是約2至50 μm ，以約3至30 μm 更佳，而以約3至20 μm 最佳，術語“粒子直徑”，如本文中關於發泡劑粉末所使用者，意指使用雷射衍射型粒子大小分佈分析儀所測定之其中間大小。

供使用於本發明中之發泡劑粉末可含有一種或數種此領

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(5)

域中所熟知之其他成份，例如，穩定劑，顏料/填料，發泡抑制劑等。將含有此等成份之發泡劑粉末包括入本發明的發泡劑粉末中。

穩定劑的實例包括三代硫酸鋁、二代亞磷酸鹽、硬脂酸鉛、硬脂酸鋅、碳酸鋅、氧化鋅、硬脂酸鋇、硬脂酸鋁、硬脂酸鈣、馬來酸二丁基錫等。顏料/填料的實例包括鉻黃、碳黑、二氧化鈦、碳酸鈣等。發泡抑制劑的實例包括馬來酸等。

術語“實質上無水”，如本文中所使用者，意指具有低於以重量計0.03%之水含量，以低於以重量計0.01%較佳。本文中，發泡劑(例如，結晶之ADCA)中之水含量(以重量計%)係經由在110°C下，加熱發泡劑歷2小時同時採不含水之氮氣通經其中，採流出之氮氣引入Karl Fisher氏水表中(係由Kyoto電子製造公司所造，商業名稱：MKS-1)以防止周圍空氣滲透入其中之水而測量經包含在氮氣中之水的含量予以測定，並以發泡劑重量為基準，轉變此水含量成為百分數數量。

此類實質上無水之發泡劑粉末可經由步驟(c)：添加能自發泡劑中移除水之表面處理劑至發泡劑予以獲得。可將步驟(c)包括在與根據本發明製造發泡劑之方法相關的各步驟中。

於包括步驟(c)，用以製造本發明發泡劑之方法中，該步驟(c)可在步驟(a)前，期間或後予以進行。即：在本發明的方法中，添加表面處理劑和油狀物質的序列並無特別限

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(7)

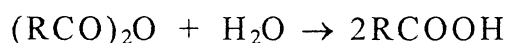
鈦酸鹽、雙(焦磷酸二辛酯)羥乙酸鹽鈦酸鹽等。

此等偶聯劑可單獨使用或以其兩種或多種之混合物而使用。其中，較佳者是鋁偶聯劑，特別是三(乙基乙醯乙酸)鋁。

現認為：經由與發泡劑粉末混合，鋁偶聯劑與經包含在發泡劑粉末中之水起反應而形成氫氧化鋁之薄膜在發泡劑粒子的表面上。實質上無水之發泡劑可根據如此效應予以製造即：鋁偶聯劑移除存在於發泡劑粉末的表面上和其孔隙中之水。此外，即使將十分少量的水留在發泡劑粉末的内部部份中，由氫氧化鋁所組成之薄膜，經由屏障水之轉移至粉末表面而藉以促成防止聚集和固化而保持粉末表面實質上無水。

另外，認為：依然未起反應之鋁偶合劑抑制來自外部之吸濕性而藉以，由於其拒水性，有助於防止聚集和固化。

有機酸酸酐的實例包括習見所熟知之有機酸酸酐。特定實例包括：苯二甲酸酐、琥珀酸酐、戊二酸酐、苯甲酸酐、苯偏三酸酐等。此等化合物，例如，經由下列反應歷程，與發泡劑中之水起反應並移除此水：



(其中R代表有機酸殘基)。

上述偶聯劑和有機酸酸酐可能將佳，因為彼等不僅具有對於水化學結合之性質而藉以移除經包含在發泡劑中之水，而且具有形成能防止外來水吸收在發泡劑表面上的薄膜之性質(例如，未起反應之偶聯劑等)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(9)

施加在與水起反應上，或水之吸附上。如果使用偶聯劑在溶劑中之溶液或分散體，則存在發泡劑中之水與該偶聯劑間之反應進行不充分，而將水殘留在發泡劑中，而因此，不能獲得實質上無水之發泡劑。因此之故，此項使用不佳。特別，使用含有水或水份之有機溶劑不佳，因為反之，可能增加發泡劑的水含量。

術語“在實質上無水之條件下”，如本文中所使用者，意指：不使用溶劑或使用含有以重量計少於0.1%水含量之有機溶劑，其數量等於或少於表面處理劑的數量。在使用固態表面處理劑之情況下，以使用細粉末形式，或在予以熔化後使用較佳。

在使用在常溫下係固體之表面處理劑的情況下，在將它添加至發泡劑前，使表面處理劑歷經預加熱處理較佳。舉例而言，將固體鋁偶聯劑歷經在70°C至90°C下之熱處理較佳，以便使用經加熱和熔化之鋁偶聯劑。

術語“油狀物質”，如本文中所使用者，意指：呈液態至固態之任何油類和脂肪、烴類和脂肪酸。

油和脂肪的實例包括：自植物或動物所衍生出之天然脂肪，例如，大豆油、椰子油、亞麻子油、棉子油、菜子油、桐油、松油、松香、蓖麻油、牛脂、角鯊烷、羊毛脂、各種硬化油及此等之純化產品。

烴類的實例包括：具有20至48個碳原子之脂族烴，包括所謂之石蠟及其衍生物；具有8至19個碳原子之脂族烴及其衍生物(舉例而言，酞酸二烷酯(例如酞酸二辛酯等)，高級

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(10)

醇之酞酸酯(例如，酞酸壬酯等)，等)；鏈烷、環烷或芳族處理油類；液體石蠟等，上述烴類包括自上述天然油類和脂肪所離析者與純化者。

脂肪酸之實例包括：各種脂肪酸(例如，月桂酸、十四烷酸、棕櫚酸、硬脂酸、油酸、廿二烷酸、等)與其鹽類，及其衍生物。脂肪酸包括自上述天然油類和脂肪所離析者與純化者。

使用具有90°C或更低熔點之油狀物質在本發明中較佳。更佳者是各種油狀物物質，其在常溫下是液態者。一種特佳之油狀物質是液態石蠟。

在本發明中，油狀物質可以其原狀而使用，或在經溶入一種適當溶劑中後而使用。溶劑之實例包括芳族烴類，例如甲苯、二甲苯等。在使用油狀物質其在常溫下是固體之情況下，其較佳者為：經由加熱將它液化。

在本發明之步驟(a)中，添加油狀物質至發泡劑粉末係經由形成油狀物質之霧並噴射此霧在發泡劑粉末上予以實現。如果將油狀物質放置在容器中，例如一只杯子中，例如，經由液滴而直接添加至發泡劑粉末，則不能將發泡劑粉末與油狀物質充分混合。其結果是，發泡劑粉末，甚至在相同批中，其示出：具有不均勻之油狀物質含量。因此，經如此獲得之發泡劑粉末不適合使用於需要均勻且精細泡沫之各種應用。

形成油狀物質之霧及噴射該霧在發泡劑粉末上之方法的實例包括一種方法，其中，將液體油狀物質或經由加熱已

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(11)

予液化之油形物質，藉一只噴霧器予以噴在發泡劑粉末上。噴霧器的實例包括：雙流體噴嘴和壓力噴嘴。在噴射期間，霧粒子的大小通常係在約0.1至100 μm ，以約1至50 μm 較佳而以約1至10 μm 更佳。

以發泡劑粉末為基準，油狀物質的添加數量較佳是以以重量計100份之發泡劑粉末為基準，以重量計0.001至10份較佳，以重量計0.1至0.5份更佳。經由調整油狀物質的添加數量至以重量計0.001份或更大，可獲得充分抑制造成粉塵之發泡劑粉末。經由調整油狀物質之添加數量至以重量計10份或更小，以以重量計0.5份或更小較佳，該發泡劑粉末可抑制固化或具有減少之分散性入樹脂中。更特別者，其較佳者為：根據發泡劑粉末的比表面積而調整油狀物質的添加數量。舉例而言，關於具有小比表面積(0.1至2 m^2/g)之發泡劑泡沫，油狀物質的添加數量以小(以重量計0.001至0.5份)較佳，而關於具有大比表面積(2至10 m^2/g)之發泡劑粉末則以大較佳(以重量計0.2至10份)。

在本發明之步驟(b)中，混合係在發泡劑粉末甚少易於粉碎之混合條件下予以實施。此處，術語“在發泡劑粉末甚少易於粉碎之混合條件下”意指：通過混合，比表面積之增加是20%或較小，以10%或較小更佳。可使用於上述混合之混合裝置並無特別限制。實例包括超混合器，Henschel混合器，螺桿混合器例如Nauta混合器，proshear混合器及帶式摻合器。

如果在上述混合中，粉碎發泡劑，則可能失去減少粉塵

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (13)

施，但是以同時實施(a)與(b)兩步驟為特佳。此外，其較佳者為：同時實施步驟(c)。

更特別者，舉例而言，在使用具有50升容量之錐形帶式摻合器乾燥器(商業名稱：Ribocone E RME-50；係由Okawara製造有限公司所造)作為混合裝置之情況下，較佳將它以40至100 rpm之旋轉速率，1至200 g/min的鋁化物偶聯劑之噴射速率(以1至200 g/min較佳)，1至200 g/min的油狀物質之噴射速率(以1至20 g/min較佳)及1至30分鐘之混合時間予以操作。在舉例而言，使用具有400升容量之錐形帶式摻合器乾燥器(商業名稱：Ribocone E RME-400；係由Okawara製造有限公司所造)作為混合裝置之情況下，較佳將它在下列條件下操作：30至70 rpm之旋轉速率，10至2,000 g/min之鋁化合物偶聯劑之噴射速率(以10至100 g/min較佳)，10至2,000 g/min之油狀物質之噴射速率(以10至100 g/min較佳)及1至30分鐘之混合時間。

因為經由本發明方法所改質之發泡劑粉末在包裝、儲存、運輸、使用等每一情況者中，抑制造成處理大氣中之粉塵，所以它不會不利影響工人之健康。在發泡性能方面，本發明的發泡劑粉末等於或優於習用之發泡劑粉末。此外，因為本發明的發泡劑粉末具有進入樹脂中之令人滿意之分散性，所以它特別適合使用於各種應用用途(於此等情況，需要均勻且精細泡沫)，例如在製造供使用作為壁紙之泡沫片。另外，因為本發明之發泡劑粉末具有完整無損不易於固化，所以它不需要在使用前，粉碎之步驟等。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (14)

本發明的發泡劑粉末特別顯著改良了在負載下之對固化不敏感性及隨著時間消逝對固化之不敏感性。因此，它不僅難以固化，甚至通過以堆疊狀態長期儲存，而且保持令人滿意之流動性歷長久時間及進入樹脂中之令人滿意之分散性，此等性質係在製造後立即具有。

因此之故，由於提供本發明的發泡劑粉末之結果，消除了畏懼在負載下或隨著自其製造至其使用使用人使用間之時間消逝，發泡劑粉末產物可能(被)固化。

本發明將參照實例，比較性實例和試驗實例予以更詳細解釋如下。

下列實例和比較性實例中所使用之油狀物質如下：

油狀物質 A：平均具有 21 個碳原子之極純之液體石蠟(係由 Matsumura 油研究公司所造，商業名稱：U-6)；

油狀物質 B：平均具有 21 個碳原子之液態石蠟(係由 Matsumura 油研究公司所造，商業名稱：P-60)；

油狀物質 C：平均具有 33 個碳原子之液態石蠟(係由 Matsumura 油研究公司所造，商業名稱：P-350P)；

實例 1 至 8

將 20 仟克之 ADCA(由 Otsuka 化學有限公司所造；平均粒子直徑：5 μm ；比表面積：1.5 m^2/g ，相同化合物應用於下列實例 9 至 11 及比較性實例 1 中)引入具有 50 升容量之錐形帶式摻合器中(係由 Okawara 製造有限公司所造，商業名稱：Ribocone E)。在稍後所示之表 1 中所示之條件下，使用雙流體噴嘴或壓力噴嘴將油狀物質 A、B 或 C 噴射在

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (15)

ADCA上，同時以76 rpm的旋轉速率，混合內含物。在表1中，“流速”意指“噴射之流速”。在完成噴射後，將內含物連續另外攪拌歷7分鐘又30秒而獲得根據本發明之發泡劑粉末。

實例9

將ADCA引入一具超級混合器中(容量：200升；係由Kawata Seisakusho K.K.公司所造)。使用一只雙流體噴嘴，將油狀物質A噴射在ADCA上，同時以300 rpm之旋轉速率混合內含物。其後，將內含物連續另外攪拌歷7分鐘30秒而獲得發泡劑粉末。

實例10

除去添加油狀物質A經由滴液予以實施外，發泡劑粉末以與實例9中之相同方式獲得。

實例11

除去添加油狀物質A經由滴液予以實施外，發泡劑粉末以與實例1中之相同方式獲得。

比較性實例1

採取未經處理狀態之ADCA作為比較性實例1的發泡劑粉末。

試驗實例1

將5克部份，自每一上述實例和比較性實例中所獲得之發泡劑粉末中取出，並使用Heubach粉塵計，在20 l/min之流速和5分鐘之檢驗時間的條件下，檢驗粉塵度(%)。所獲得之結果示於表1中。

五、發明說明 (16)

表 1

	油狀 物質	添加 數量	噴嘴	流速 (g/min)	混合器	粉塵之程度
實例1	A	50 g (0.25%)	雙流體	5.0	Ribocone E	0.1
實例2	B	50 g (0.25%)	雙流體	3.7	Ribocone E	0.1
實例3	C	50 g (0.25%)	雙流體	2.7	Ribocone E	0.1
實例4	A	50 g (0.25%)	雙流體	51.0	Ribocone E	0.1
實例5	A	50 g (0.25%)	雙流體	35.0	Ribocone E	0.1
實例6	A	50 g (0.25%)	壓力	5.0	Ribocone E	0.1
實例7	A	100 g (0.5%)	雙流體	5.0	Ribocone E	0.1
實例8	A	20 g (0.1%)	雙流體	5.0	Ribocone E	0.3
實例9	A	50 g (0.25%)	雙流體	5.0	超級混合器	0.1
實例10	A	50 g (0.25%)	滴液	-	超級混合器	0.1
實例11	A	50 g (0.25%)	滴液	-	Ribocone E	0.1
比較性 實例1	-	-	-	-	-	12.3

表1中所示之結果顯示：當與未經處理之發泡劑粉末相比較(比較性實例1)時，根據本發明之發泡劑粉末顯著抑制造

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(17)

成粉塵。

試驗實例2

將400克部份的每種上述實例1和比較性實例1中所獲得之發泡劑粉末填充入具有23 cm×13 cm尺寸之聚乙烯袋中。在充份除氣後，將每一袋的開口熱封。將如此獲得之包裝堆疊並將0.08 kg/cm²之負載施加至堆疊上。容許此等包裝以該種狀態靜置歷10天而獲得欲予試驗之發泡劑粉末。

將以重量計3份的欲予試驗之每種發泡劑粉末，以重量計2.5份的鈣/鋅化合物穩定劑(係由Kyodo化學有限公司所製造，商業名稱：KV-83)及以重量計60份的塑化劑(酞酸二辛酯)加至以重量計100份的PVC中。將此等成份藉一只螺旋漿式混合器以400 rpm混合歷3或7分鐘。將所產生之混合物施加至作為壁紙之阻燃紙(其係以0.25 mm厚度使用在具有120 mm寬度和400 mm長度的面積上，並將塗料經由在145℃下加熱歷45秒而致使它膠凝而獲得薄片，將所獲得之薄片且視檢驗而計數經包含在其中的發泡劑固化的數目，藉以鑑定分散性。

兩樣品具有相同分散性。此等結果顯示：在發泡性能方面，本發明的發泡劑粉末等於未經處理之發泡劑粉末。

實例12

將250仟克之ADCA(係由Otsuka化學有限公司所造，平均粒子直徑，20 μm；將它應用至下列實例13至18和比較性實例2-4)置入錐形帶式摻合器中(由Okawara製造有限公司所造，商業名稱：Ribocone E)。將250克之三(乙基乙醯乙酸)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(18)

鋁(係由 Kawaken 精細化學有限公司所造，商業名稱：ALCH-TR；其業已經由在 90°C 下加熱予以熔化)及 125 克，未經預熱之油基物質 B) 在附以攪拌下，以 70 rpm 和 90°C 同時添加至其中，係經由使用雙流體噴嘴以霧狀形式噴射，(熱熔融之三(乙基乙醯乙酸)鋁)以 20 克/分之速率予以噴射，而液態蠟則以 10 克/分之速率噴射)。在完成添加後，在相同條件下，另外繼續攪拌歷 7.5 分鐘而獲得根據本發明之發泡劑粉末。

實例 13

將 250 仟克之 ADCA 置入錐形帶式摻合器中(係由 Okawara 製造有限公司所造；商業名稱：Ribocone E RME-400)。將 250 克之三(乙基乙醯乙酸)鋁(係由 Kawaken 精細化學公司所造，商業名稱：ALCH-TR)，其業已經由在 90°C 下加熱予以熔化)，在附以攪拌下，以 70 rpm 和 90°C 添加至其中，係經由使用雙體噴嘴以霧狀形式噴射，(熱熔融之三(乙基乙醯乙酸)鋁)以 20 克/分之速率予以噴射。在完成添加後，在相同條件下，另外繼續攪拌歷 10 分鐘。隨後，乘繼續攪拌內含物時，將未經預熱之 125 克，油基物質 B 添加至其中，係經由使用雙流體噴嘴以霧狀形式噴射(液態石蠟以 10 克/分之速率予以噴射)。在完成添加後，另外繼續攪拌歷 7.5 分鐘而獲得根據本發明之發泡劑粉末。

實例 14

將 250 仟克之 ADCA 置入錐形帶式摻合器中(係由 Okawara 製造有限公司所造)，商業名稱：Ribocone E RME-400)。將

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(19)

250克之三(乙基乙醯乙酸)鋁(係由Kawaken精細化學公司所造，商業名稱：ALCH-TR)，其業已經由在90°C下加熱予以熔化)及125克，未經預熱之油基物質B)經由液滴，在附以攪拌下，以70 rpm和90°C同時添加至其中，(熱熔融之三(乙基乙醯乙酸)鋁以20克/分之速率滴入，而液態石蠟則以10克/分之速率滴入)。在完成添加後，在相同條件下，另外繼續攪拌歷7.5分鐘而獲得根據本發明之發泡劑粉末。

實例15

製備250克的三(乙基乙醯乙酸)鋁(係由Kawaken精細化學公司所造，商業名稱：ALCH-TR)，和500克，油基物質B之混合物並預先經由在90°C下加熱而熔化。將250仟克之ADCA置入錐形帶式摻合器中(係由Okawara製造有限公司所造)，商業名稱：Ribocone E RME-400)，採先前所製備之三(乙基乙醯乙酸)鋁/液態蠟混合物，在附以攪拌下，以70 rpm和90°C同時添加至其中，係經由使用雙流體噴嘴以霧狀形式噴射，(三(乙基乙醯乙酸)鋁液態蠟混合物係以20克/分之速率予以噴射)。在完成添加後，在相同條件下，另外繼續攪拌歷7.5分鐘而獲得根據本發明之發泡劑粉末。。

實例16

將250仟克之ADCA置入錐形帶式摻合器中(係由Okawara製造有限公司所造，商業名稱：Ribocone E RME-400)。將250克之三(乙基乙醯乙酸)鋁(係由Kawaken精細化學公司所造，商業名稱：ALCH-TR)，其業已經由在90°C下加熱予以熔化)以70 rpm和90°C，在附以攪拌下加至其中，係經由使

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(20)

用壓力噴嘴，以霧狀形式噴射，(該熱熔化之三(乙基乙醯乙酸)鋁係以40克/分之速率予以噴射)。在完成添加後，在相同條件下，另外繼續攪拌歷10分鐘。隨後，乘連續攪拌內含物時，將未經預熱之125克，油基物質B，經由使用壓力噴嘴以霧狀形式噴射予以添加至其中(液態石蠟係以20克/分之速率予以噴射)。在完成添加後，另外繼續攪拌歷7.5分鐘而獲得根據本發明之發泡劑粉末。

實例17

將250仟克之ADCA置入錐形帶式摻合器中(係由Okawara製造有限公司所造，商業名稱：Ribocone E RME-400)。將500克之三(乙基乙醯乙酸)鋁(係由Kawaken精細化學公司所造，商業名稱：ALCH-TR)，其業已經由在90°C下加熱予以熔化)在附以攪拌下，以70 rpm和90°C添加至其中，係經由使用反流體噴嘴，以霧狀形式噴射(該熱熔化之三(乙基乙醯乙酸)鋁係以20克/分之速率予以噴射)。在完成添加後，在相同條件下，另外繼續攪拌歷10分鐘。隨後，乘連續攪拌內含物時，將未經預熱之125克，油基物質B，經由使用雙流噴嘴以霧狀形式噴射予以添加至其中(液態石蠟係以5克/分之速率予以噴射)。在完成添加後，另外繼續攪拌歷7.5分鐘而獲得根據本發明之發泡劑粉末。

實例18

將100仟克之ADCA置入一只超級混合器中(係由Kawata Seisakusho K.K.公司所造，商業名稱：SMV-200)。將100克之三(乙基乙醯乙酸)鋁(係由Kawaken精細化學公司所造，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (21)

商業名稱：ALCH-TR，其業已經由在90°C下加熱予以熔化)及50克，未經預熱之油基物質B在附以攪拌下，以300 rpm和90°C同時添加至其中，係經由使用雙流噴嘴，以霧狀形式噴射(該熱熔化之三(乙基乙醯乙酸)鋁係以20克/分之速率予以噴射而液態石蠟則以10克/分之速率噴射)。在完成添加後，在相同條件下，另外繼續攪拌歷7.5分鐘而獲得一種發泡劑粉末。

比較性實例2

採取未經處理之發泡劑作為比較性實例2之發泡劑粉末。

比較性實例3

將250仟克之ADCA置入錐形帶式摻合器中(係由Okawara製造有限公司所造，商業名稱：Ribocone E RME-400)。將250克之三(乙基乙醯乙酸)鋁(係由Kawaken精細化學公司所造，商業名稱：ALCH-TR)，其業已經由在90°C下加熱予以熔化作為唯一添加劑在附以攪拌下，以70 rpm和90°C添加至其中，係經由使用雙流體噴嘴，以霧狀形式噴射(該熱熔化之三(乙基乙醯乙酸)鋁係以20克/分之速率予以噴射)。在完成添加後，在相同條件下，另外繼續攪拌歷7.5分鐘而獲得發泡劑粉末。

比較性實例4

將250仟克之ADCA置入錐形帶式摻合器中(係由Okawara製造有限公司所造，商業名稱：Ribocone E RME-400)。將125克，油基物質B(其未經預熱)作為唯一添加劑在附以攪拌下，以70 rpm和90°C添加至其中，係經由使用雙流體噴

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(22)

嘴，以霧狀形式噴射(該液態石蠟係以20克/分之速率予以噴射)。在完成添加後，在相同條件下另外繼續攪拌歷7.5分鐘而獲得發泡劑粉末。

試驗實例3

鑑定固化性質：

經由下列各種方法，使每種的上文所示之實例9至14和比較性實例2至4中所獲得之發泡劑粉末歷經堆疊時之固化試驗及於實際包裝時之固化試驗。所獲得之結果示於表2中。

(1)堆疊時之固化試驗：

將每一者具有23 cm×13 cm尺寸之聚乙烯袋各自填充以450克部份的樣品。在充分除氣後，將每一個袋的開口熱封。將經如此獲得之袋子堆疊，並施加0.216 kg/cm²之負載在該堆疊上。14天後，取出樣品並使用14網眼篩予以篩選而測量所篩出之樣品的數量。將此數量轉變成為%，採用此%作為堆疊時，固化之數值。

(2)於實際包裝時之固化試驗：

將25 仟克部份的樣品填充入供使用作為產物包裝容器以使分配之波紋纖維紙板中。容許將此包裝在40℃溫度和80%溼度的條件下靜置歷1個月。其後，將樣品使用14網眼篩篩選而測量所篩出之樣品數量。將此數量轉變成為%，採用此%作為於實際包裝時之固化數值。

試驗實例4

五、發明說明 (24)

表 2

	實例 12	實例 13	實例 14	實例 15	實例 16	實例 17	實例 18	比較性 實例2	比較性 實例3	比較性 實例4
鋁化合物 偶聯劑數 量(pts.wt.)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	-	0.1	-
添加速率 (g/min)	20	20	20	20*	40	20	20	-	20	-
添加之 方法	雙流 體噴 嘴	雙流 體噴 嘴	滴液	雙流 體噴 嘴	壓力 噴嘴	雙流 體噴 嘴	雙流 體噴 嘴	-	雙流體 噴嘴	-
液態石蠟 數量 (pts.wt.)	0.05	0.05	0.05	0.2	0.05	0.05	0.05	-	-	0.05
添加速率 (g/min)	10	10	10	20*	20	5	10	-	-	20
添加之 方法	雙流 體噴 嘴	雙流 體噴 嘴	滴液	雙流 體噴 嘴	壓力 噴嘴	雙流 體噴 嘴	雙流 體噴 嘴	-	-	雙流體 噴嘴
添加之 方法	同時 噴射	分開 噴射	同時 噴射	混合 物噴 射	分開 噴射	分開 噴射	同時 噴射	-	-	-
混合裝置	Riboc- one	Riboc- one	Riboc- one	Riboc- one	Riboc- one	Riboc- one	超級 混合 器	Riboco- ne	Riboco- ne	Riboco- ne
堆疊時， 固化之數 值(%)	5	5	15	25	10	3.1	25	55	3	59
實際包裝 時，固化 之數值 (%)	2.1	2.3	9.2	15	5	1.9	19	40	1.8	45
粉塵之 程度	0.1	0.1	3.4	0	0.1	0.1	2.2	12.0	4.8	2.0

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (25)

：在實例 15，20 各列中，是鋁化合物偶聯劑/液態石蠟混合物的添加速率。

雖本發明已詳細並參照其特定具體實施例序以敘述，但是對於精於該項技藝之人士，顯然可見：只要不遠離本發明之要旨和範圍，可作成各種改變和變型。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

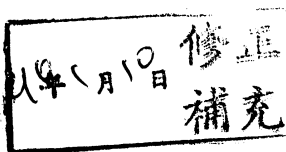
四、中文發明摘要(發明之名稱: 發泡劑粉末及其製造方法)

本發明係關於發泡劑粉末，包含經塗覆以至少一種油狀物質在其表面上之發泡劑粉末芯子，及包含經塗覆以至少一種油狀物質在其表面上之發泡劑粉末芯子之粉末製造方法，包括下列步驟(a)與(b)：(a)添加霧狀形式之至少一種油狀物質至發泡劑粉末；及(b)在如此之混合條件下，將油狀物質與發泡劑粉末混合以便該發泡劑粉末甚少易於粉碎。

英文發明摘要(發明之名稱: BLOWING AGENT POWDER AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME)

A powder comprising a blowing agent powder core which is coated with at least one oil-like substance on its surface, and a process for producing a powder comprising a blowing agent powder core which is coated with at least one oil-like substance on its surface, comprising the following steps (a) and (b): (a) adding at least one oil-like substance in the form of a mist to a blowing agent powder; and (b) mixing the oil-like substance with the blowing agent powder under such mixing conditions that the blowing agent powder is less susceptible to pulverization.

五、發明說明(3)



到。

此外，本發明的此等及其他目的經由製造下列粉末之方法而達到，此粉末包含一種發泡劑粉末芯子，將它蓋覆以至少一種油狀物質在其表面上，此方法包括下列步驟(a)和(b)：

(a)添加呈霧狀形式之至少一種油狀物質至發泡劑粉末；
及

(b)在使該發泡劑粉末甚少易於粉碎之混合條件下，將該油狀物質與發泡劑粉末混合。

本發明之詳細敘述

為了解決上述問題，本發明發明人進行廣泛研究。其結果是，本發明人發現：具有所需要性質之發泡劑粉末經由添加呈霧狀形式之一種油狀物質至發泡劑粉末中，並在使該發泡劑粉末甚少易於粉碎之混合條件下，將油狀物質與發泡劑粉末混合而獲得。其結果是，在包裝、運輸、儲存、使用等每一者期間，抑制了工作環境中之粉塵，且提供均勻並具有在樹脂中令人滿意之分散性的發泡劑粉末。

此外，本發明發明人假定：因為微量的水，發泡劑粉末固化進行，特別是在製造、輸運、和儲存期間，以微量經包含在發泡劑粒子中之水及經由發泡劑粒子自大氣中所吸收之水，會將發泡劑粒子以其表面相互結合。另外之研究係以此項假定為基準而作成。其結果是，本發明發明人發現：經由使經包含在發泡劑粒子中之水與能自發泡劑中移除水之界面活性劑，例如一種偶聯劑起反應而獲得發泡

五、發明說明(6)

A7、B7 修正
補充

制；然而，可以採用任何下列之方法：(1)方法，其中，首先添加表面處理劑，然後添加油狀物質；(2)方法，其中，表面處理劑和油狀物質係同時添加；及(3)方法，首先添加油狀物質，然後添加表面處理劑。此等中，使用於本發明，以方法(1)與(2)較佳。更佳者，將表面處理劑以霧的形式添加至發泡劑粉末。根據添加表面處理劑，可以提供所需要之發泡劑粉末，具可抑制造成粉塵並隨著時間消逝或在負載下，抑制集聚和固化。

可使用於本發明中之表面處理劑是能自發泡劑中移除水者。實例包括：具有化學上與水起反應的性質之化合物及具有吸附或固定水的性質之化合物。特定實例包括偶聯劑、有機酸酸酐、無水之無機化合物、乾燥劑等。

偶聯劑之實例包括矽烷偶聯劑、鋁偶聯劑、鈦酸鹽偶聯劑等。

矽烷偶聯劑的實例包括習見所熟知之矽烷偶聯劑。特定實例包括甲基三甲氧基矽烷、 γ -胺丙基-三乙氧基矽烷、N-(β -胺乙基)- γ -胺丙基-三甲氧基矽烷、N-苯胺基甲基三甲氧基矽烷、乙烯基甲基二乙氧基矽烷等。

鋁偶聯劑的實例包括習見所熟知之鋁偶聯劑。特定實例包括：異丙醇鋁、乙醇鋁、三(乙基乙醯乙酸)鋁、二異丙醇乙基乙醯乙酸基鋁等。

鈦酸鹽偶聯劑之實例包括習見所熟知之鈦酸鹽偶聯劑。特定實例包括：異丙基、三異硬脂醯鈦酸鹽、異丙基、三(焦磷酸二辛酯)鈦酸鹽、四辛基、雙(亞磷酸二十三烷酯)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

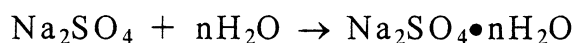
裝

訂

線

五、發明說明 (8)

無水之無機化合物的實例包括所熟知之無水無機化合物，只要彼等能經由與水結合而移除結晶水。特定實例包括：無水之硫酸鎂、無水之碳酸鉀、無水之碳酸鈉、無水之硫酸鈉、無水之亞硫酸鈉、無水之碳酸鎂等。此等化合物與經包含在發泡劑中之水起反應並固定所起反應之水成為結晶水，舉例而言，經由下列典型反應歷程：



(其中 n 代表 1 或更大之整數)。

乾燥劑之實例包括習見所熟知之乾燥劑，只要彼等具有移除水的性質。特定實例包括：酸性黏土、矽凝膠、氧化鎂、氧化鈣等。

本發明中，可單獨使用偶聯劑，有機酸酐，無水之無機化合物，或以其兩種或數種之混合物使用作為表面處理劑。

較佳以發泡劑粉末為基準，選擇表面處理劑的添加數量，以便表面處理劑數量足夠容許經包含在發泡劑粉末中之水完全起反應。特別，以重量計 100 份之發泡劑粉末為基準，表面處理劑可以以重量計約 0.01 至 10 份的數量而使用，以以重量計約 0.05 至 0.5 份較佳。

於應用至發泡劑的表面上，並較佳加熱時，表面處理劑有效與經包含在發泡劑中之水起反應而藉以減少發泡劑的水份含量。

表面處理劑以其原狀而使用較佳而不須溶入溶劑中，而在實質上無溶劑之條件下較佳，為的是不將不利的影響

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(12)

之效果而所產生之粉末具有增加之比表面積而因此，增加之吸濕性。另外，即使使用已塗覆之發泡劑粉末而抑制水吸附，提供不具有塗層之一個截面而因此，吸濕性愈來愈加強。因此，可能失去本發明之效果。特別，如果使用具有 $10\text{ }\mu\text{m}$ 或更大之粒子直徑的發泡劑粉末(其容易被粉碎)，則應特別注意此點。

為了更為均勻混合發泡劑粉末與本發明中之油狀物質，所使用之混合裝置以在充分高之混合速率下操作較佳只要發泡劑粉末抑制被粉碎。即：其較佳者為：以如此之方式，在此等條件下(即：不粉碎發泡劑粉末)實施混合以便將發泡劑粉末均勻噴射以油狀物質，換言之，將發泡劑粉末噴射以此等成份遍一定時間以使避免噴射之不均勻性。

在本發明之步驟(b)中，發泡劑粉末係在加熱下與油狀物質等混合。

舉例而言，加熱溫度通常是自 30°C 至發泡劑之分解溫度，以 40°C 至發泡劑的分解溫度較佳。如果使用具有不低於 150°C 之分解溫度的ADCA、OBSh、DPT等作為發泡劑，則較佳之溫度是55至 100°C 。自減少加熱之期間而實施甚至更為有效之混合而藉以將能量成本減至最少的立場，其較佳者為：使用約70至 90°C 之加熱溫度。

添加方法，混合條件和使用油狀物質處理發泡劑粉末的上述方法中之加熱溫度可以與步驟(c)中使用表面處理劑處理發泡劑粉末的方法中相同方式予以選擇。

雖然在本發明方法中，步驟(b)可在步驟(a)後予以實

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(23)

鑑定發泡性能：

將實例12和比較性實例2中所獲得之每種發泡劑粉末，以重量計15份的數量與以重量計100份之低密度聚乙烯(熔體指數：2.0)和以重量計0.8份之過氧化二異丙苯配合。將所產生之組合物每種在以110至115℃之輥溫下加熱予以捏和，取出成為5 mm厚度之薄片，然後，在125℃下加熱歷5分鐘同時施加120 kg/cm²壓力至其上而獲得一種壓片。使所獲得之薄片使用經設定在220℃下之熱空氣烘箱起泡沫。各自使用實例12和比較性實例2的發泡劑粉末如此獲得發泡物體，每一者具有均勻而精細晶胞。兩種起泡沫之物體均令人滿意且其表面光滑度和分解速率幾乎彼此相等。

此等結果顯示：在發泡性能方面，本發明的發泡劑等於未經處理之發泡劑粉末。

試驗實例5

測量粉塵之程度：

將5克部份取自實例9至14及比較性實例5至8中所獲得之每種發泡劑粉末，在20 l/min之流速和5分鐘的檢驗時間之條件下使用Heubach粉塵計檢驗粉塵的程度(%)。所獲得之結果亦示於表2中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

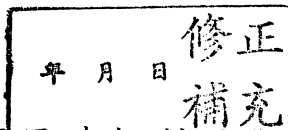
裝

訂

線

六、申請專利範圍

93.8.20



1. 一種可~~同時抑制固化~~及粉塵發生的發泡劑粉末，其係以液態石蠟蓋覆在選自偶氮甲醯胺(ADCA)、以聯胺基甲醯胺(HDCA)、p,p'-氧化雙(苯磺醯肼)(OBSh)、二硝基戊四胺(DPT)、對-甲苯磺醯肼(TSH)、苯磺醯肼(BSH)、5-苯基四唑(5-PT)及其鹽所組成之群的發泡劑粉末芯子之表面，以重量計100份的發泡劑粉末為基準，該液態石蠟係以重量計0.001至10份之數量而使用。
2. 根據申請專利範圍第1項之粉末，其中該液態石蠟係以以重量計100份的發泡劑粉末為基準，以重量計0.1至0.5份之數量而使用。
3. 根據申請專利範圍第1項之粉末，其中發泡劑粉末是偶氮甲醯胺。
4. 根據申請專利範圍第1項之粉末，其中發泡劑粉末是含水量未達0.03重量%之發泡劑粉末。
5. 根據申請專利範圍第1項之粉末，其中發泡劑粉末是經由使用能自發泡劑中移除水之表面處理劑處理發泡劑所獲得之含水量未達0.03重量%之發泡劑粉末。
6. 根據申請專利範圍第5項之粉末，其中該表面處理劑是選自包括偶聯劑、有機酸酐、無水之無機化合物和乾燥劑之一種或多種。
7. 根據申請專利範圍第5項之粉末，其中該表面處理劑是選自包括矽烷偶聯劑、鋁偶聯劑和鈦酸鹽偶聯劑之一種或多種。

六、申請專利範圍

8. 一種製造包含發泡劑粉末芯子之可同時抑制固化及粉塵發生的發泡劑粉末的方法，其係將此芯子蓋覆以一種或多種之液態石蠟在其表面上，此方法包括下列步驟(a)和(b)：

(a) 添加呈霧狀形式之相對以重量計100份之選自偶氮甲醯胺(ADCA)、以聯胺基甲醯胺(HDCA)、p,p'-氧化雙(苯磺醯肼)(OBSh)、二硝基戊四胺(DPT)、對-甲苯磺醯肼(TSH)、苯磺醯肼(BSH)、5-苯基四唑(5-PT)及其鹽所組成之群的發泡劑粉末，以重量計0.001至10份之數量而使用之一種或多種液態石蠟至發泡劑粉末中；及

(b) 在透過比表面積之增加是20%或更小之混合條件下，將該液態石蠟與發泡劑粉末混合，以便使發泡劑粉末不易於粉碎。

9. 根據申請專利範圍第8項之方法，其中液態石蠟連同發泡劑粉末係在比表面積之增加是10%或更小之混合條件下予以混合。
10. 根據申請專利範圍第8項之方法，其中液態石蠟係以以重量計100份之發泡劑粉末為基準，以重量計0.1至0.5份之數量而使用。
11. 根據申請專利範圍第8項之方法，其中油狀物質係選自包括呈液體至固體狀態之油和脂肪，烴類和脂肪酸之一種或多種。
12. 根據申請專利範圍第8項之方法，其中另外包括下列步

六、申請專利範圍

驟(c)：

(c)添加能自發泡劑中移除水之表面處理劑至發泡劑粉末中。

13. 根據申請專利範圍第12項之方法，其中該表面處理劑係以霧狀之形式而添加。
14. 根據申請專利範圍第13項之方法，其中步驟(c)係在步驟(a)前或期間予以進行。
15. 根據申請專利範圍第12項之方法，其中表面處理劑係選自包括偶聯劑、有機酸酸酐、無水之無機化合物和乾燥劑之一種或多種。
16. 根據申請專利範圍第12項之方法，其中表面處理劑係選自包括矽烷偶聯劑、鋁偶聯劑和鈦酸鹽偶聯劑之一種或多種。