



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I875726 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 03 月 11 日

(21)申請案號：108146663

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 12 月 19 日

(51)Int. Cl. : C08J9/04 (2006.01)

B29C44/34 (2006.01)

(30)優先權：2019/01/16 歐洲專利局

19152178.0

(71)申請人：德商贏創運營有限公司 (德國) EVONIK OPERATIONS GMBH (DE)
德國(72)發明人：理查特 湯瑪斯 RICHTER, THOMAS (DE)；列博 安德亞斯 LIEBE, ANDREAS
(DE)；特瑞瑟 克利斯汀 TRASSL, CHRISTIAN (DE)；貝克 弗羅里恩 BECKER,
FLORIAN (DE)；馬 俊勇 MA, VINCENT JUNYONG (SG)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

EP 0259706A2

JP S60-262835A

審查人員：楊淑珍

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 12 頁

(54)名稱

製造發泡體材料之新穎發泡方法

(57)摘要

本發明係關於一種由聚合物組成物製備發泡體材料之新穎方法，其中此新穎方法包含在含發泡劑的聚合物發泡下預熱並隨後藉由微波輔助的熱處理發泡之方法步驟。

The present invention relates to a novel production process for foam materials from polymer compositions, wherein this novel process comprises a process step of preheating in the foaming of polymers containing blowing agents and subsequent foaming by a thermal process assisted by microwaves.



I875726

【發明摘要】

【中文發明名稱】

製造發泡體材料之新穎發泡方法

【英文發明名稱】

NOVEL FOAMING PROCESS FOR PRODUCTION OF FOAM
MATERIALS

【中文】

本發明係關於一種由聚合物組成物製備發泡體材料之新穎方法，其中此新穎方法包含在含發泡劑的聚合物發泡下預熱並隨後藉由微波輔助的熱處理發泡之方法步驟。

【英文】

The present invention relates to a novel production process for foam materials from polymer compositions, wherein this novel process comprises a process step of preheating in the foaming of polymers containing blowing agents and subsequent foaming by a thermal process assisted by microwaves.

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

製造發泡體材料之新穎發泡方法

【英文發明名稱】

NOVEL FOAMING PROCESS FOR PRODUCTION OF FOAM
MATERIALS

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種由聚合物組成物製備發泡體材料之新穎方法，其中此新穎方法包含在含發泡劑的聚合物發泡下預熱並隨後藉由微波輔助的熱處理發泡之方法步驟。

【先前技術】

【0002】用於製造(硬質)發泡體之聚合物的發泡方法為一般知識。已知的方法包含連續擠壓方法(extrusion processes)，其中聚合物在擠製機中熔融並負載發泡劑，在這種情況下，該聚合物由於從噴嘴離開時壓力下降而發泡；珠狀發泡方法(bead foam processes)，其中含發泡劑的聚合物顆粒(pellet)在模具中藉由提供能量(熱、蒸汽)而發泡；批次方法，其中聚合物在壓力下(例如，在超臨界條件下)加載CO₂或N₂，以及在壓力下降的情況下發泡；或其它塊狀發泡方法(slabstock foam processes)，其中含發泡劑

第 108146663 號

民國 111 年 3 月 22 日修正

的聚合物藉由在烘箱中加熱到高於玻璃轉移溫度而軟化，並且藉由存在的該發泡劑而發泡。

【0003】上述塊狀發泡方法尤其是用於製造基於 PMI 或 PMMA 的硬質發泡體 (DE2726259、DE1817156、EP3277748)，於該塊狀發泡方法中，將含發泡劑的聚合物片材加熱至該聚合物的 T_g 以上。使用的原因之一是藉由該發泡溫度/發泡期間獲得的該發泡體的密度的良好可調節性。此外，基於 PMI 或 PMMA 的該上述硬質發泡體不能藉由其它製造方法而經濟地獲得，因為它們的高分子量(其對機械性能而言是重要的)表示它們不能藉由擠壓方法製造。

【0004】微波技術在製造發泡體的用途非常有限。EP 0037470 描述了，例如，彈性三聚氰胺發泡體的製造。此涉及借助微波輻射加熱液態三聚氰胺-甲醛預縮合物，從而進行發泡和交聯。

【0005】EP 259706 揭示了一種製造硬質發泡體板 (a panel of a rigid foam) 的方法，其中預熱可熱發泡的 (heat-foamable) 有機塑膠板直到至少一些表面達到軟化溫度。一旦部分的表面達到軟化溫度，就可以使用適合觸發發泡操作的微波場。在此方法中，不是加熱塑膠板的核心，這導致了不均勻的發泡程序。

【0006】EP 3277748 提出了大略的描述，即使結合了熱能與微波，可能使含發泡劑的 PMMA 鑄塑聚合物 (blowing agent-containing PMMA cast polymers) 發泡。但

第 108146663 號

民國 111 年 3 月 22 日修正

是該文獻沒有提出關於方法參數或上游預熱步驟的更精確的細節。

【0007】該硬質發泡體嵌段(rigid foam blocks)較佳地係由藉由鑄塑聚合方法(casting polymerization process)獲得的聚合物片材製造的，其中在聚合作用之前將發泡劑加入至該單體溶液中。為了使這些含發泡劑的聚合物片材發泡，必須將它們加熱至高於該存在的發泡劑的沸點/分解點，並且同時加熱至高於該聚合物的該玻璃轉移溫度。在烘箱中進行純熱加熱的缺點為，輸入至該聚合物中的能量僅藉由熱能的對流和傳導而發生。此方法可能需要兩至三個小時，因為塑膠本身為不良的熱導體，因此只能緩慢地達到該聚合物片材中的核心的該發泡溫度。此外，該發泡聚合物相對於烘箱溫度是自身隔熱(insulates itself)。

【發明內容】

欲解決的問題

【0008】欲解決的問題是開發一種經濟上可行的用於發泡(硬質)發泡體之方法，其同時導致產品具有非常均勻的孔結構。

【0009】特別是關於硬質發泡體嵌段的製造，諸如藉由擠壓方法無法製造的基於PMI和PMMA發泡體，例如，由於其基質聚合物的高莫耳質量，一種經濟上可行的發泡方法待開發。

【0010】另一個目的是一種顯著縮短硬質發泡體片材

之製造方法，從而使該發泡方法在經濟上更可行。

【0011】在此未明確討論的其它問題將在下文中根據先前技術、說明書、申請專利範圍或實施例變得顯而易見。

解決方法

【0012】本目的係藉由一種用於製造發泡體之新穎方法來實現，其特徵在於，在此方法中，將含發泡劑的聚合物組成物在設備中發泡，及在於在該發泡之前，將欲發泡的該聚合物組成物預熱。該設備具有熱加熱裝置(thermal heating device)以用於加熱至該設備的內部溫度 T_s ，並且藉由至少一種微波源同時照射該聚合物組成物。

【0013】該聚合物組成物較佳地為發泡之後形成硬質發泡體的材料。此較佳地為P(M)I(聚(甲基)丙烯醯亞胺)、PMMA、基於甲基丙烯酸酯的共聚物、PVC(聚氯乙烯)、PP(聚丙烯)、PU(聚胺甲酸酯)，尤其是高度交聯的PU、聚砜或聚(醚)醯亞胺。

【0014】在該預熱步驟中，在該設備中進行該發泡之前，將該欲發泡的該聚合物在低於該設備的該內部溫度 T_s 最低 80°C 至高於該設備的該內部溫度 T_s 最高 10°C 間的溫度 T_v 預熱。較佳地， T_v 低於該設備的該內部溫度至少 60°C ，更佳地至少 40°C ，尤其是至少 20°C 。亦較佳地， T_v 不高於 T_s ，並且更佳地較 T_s 低至少 10°C 。

【0015】該預熱和該實際的發泡可以在同一設備中進

行，例如以任選的溫度變化和在該預熱之後開啟該微波源的形式。然而，較佳地在分開的設備中進行該二步驟。例如，該預熱可以在具有多個工件的大烘箱中同時進行。然後從中取出個別的工件進行該發泡。

【0016】已發現以下述方式進行該預熱是特別有利的：使在預熱之後聚合物組成物內的最冷點和最熱點間的該溫度差不大於 15°C ，較佳地不大於 10°C 。相同較佳地，然後將該預熱的聚合物組成物直接送至該設備中的該發泡。

【0017】在該發泡之前，將該聚合物組成物預熱至高於該聚合物組成物的該玻璃轉移溫度 T_g 的預熱溫度 T_v 是特別有利的。理想地，當該實際的發泡開始時，該聚合物組成物是有彈性的。

【0018】對於許多材料而言，即使是那些具有相對較高結晶組分的材料，例如PP，以簡化的方式，已發現在 110 至 190°C 間的預熱溫度 T_v 是有利的。一般而言，該預熱時間至少為70 min，較佳地至少為80 min，更佳地至少為100 min尤其是120 min，這取決於板的厚度。特別是在預熱過程中不應發生相變。

【0019】較佳係使用具有頻率在 0.85 至 6.0 GHz 間的微波輻射。已發現使用厚度為 10 至 30 mm ，較佳地為 20 至 25 mm 間的聚合物片材作為聚合物組成物是有利的。

【0020】該實際的發泡可在該設備中進行，例如在 2 至 30 min 內，較佳地在 5 至 20 min 內。

【實施方式】

【0021】 在本發明的一個較佳的實施態樣中，該聚合物組成物是PMI。對於此實施態樣，該預熱溫度 T_v 較佳地在120至190℃間，並且該設備的該內部溫度 T_s 在180至240℃間。

【0022】 在本發明的另一個較佳的實施態樣中，該聚合物組成物是PMMA或基於甲基丙烯酸酯的共聚物。對於此實施態樣，該預熱溫度 T_v 較佳地在110至140℃間，並且該設備的該內部溫度 T_s 在120至190℃間。

【0023】 根據本發明之方法的主要優點在於，其可以以環境友善的方式及以非常短的循環時間且同時以節省材料的方式進行。特別地，藉由本發明的方法，在整個該發泡體部件中獲得出乎意料地均勻的孔徑和孔徑分佈。

【0024】 另一種可加工的硬質發泡體是PVC發泡體。此硬質發泡體在纖維複合物技術和用於台車建造的夾層製造(sandwich production for wagon construction)、風力機(wind turbines)的製造以及造船業是眾所周知的。該成品發泡體片材可以類似於PMI發泡體片材進行加工。

【0025】 同樣地應用至硬質PP發泡體。PP發泡體特別已知在運輸容器中作為隔熱材料(insulation material)和作為夾層材料(sandwich material)。PP發泡體可包含填料，並且可以商購獲得，其密度範圍大多在20至200 kg/m³。

【0026】 與可撓的PU發泡體相比，硬質PU發泡體的

第 108146663 號

民國 111 年 3 月 22 日修正

特徵是孔結構更封閉並且交聯度更高。硬質 PU 發泡體亦可包含相對大量的無機填料。

【0027】可相對自由地選擇該硬質發泡體材料的該密度。例如，可以使用，密度範圍在 25 至 220 kg/m³ 的發泡體。

【0028】原則上，由硬質發泡體製造的本發明的該工件可廣泛地使用。

實施例

實施例 1

【0029】將包含酒精作為發泡劑的聚甲基丙烯酸鹽亞胺以 70 x 70 x 23 mm 尺寸的板懸掛在代表對流烤箱和微波的組合的裝置中。預熱對流烤箱至 160℃ 的溫度。預熱聚甲基丙烯酸鹽亞胺板 85 min。

【0030】用溫度感測器測量邊緣區域和板核心中的溫度。觀察到相等的溫度分佈。最熱和最冷點之間的溫差為 14℃。此外，沒有觀察到過早開始的發泡(相變)。

實施例 2

【0031】將包含作為成核劑之氧化矽、引發劑和作為發泡劑之尿素的聚甲基丙烯酸甲酯板以 70 x 70 x 23 mm 的尺寸放置在代表對流烤箱和微波的組合的裝置中。預熱對流烤箱至 120℃ 的溫度。預熱聚甲基丙烯酸甲酯板 100 min。

【0032】用溫度感測器測量邊緣區域和板核心中的溫度。觀察到相等的溫度分佈。最熱和最冷點之間的溫差為 10°C 。

【0033】預熱後，開啟微波功能。以 1 kW/kg (輸入功率/千克的待發泡聚合物)的輸出對預熱後的板進行發泡。觀察到具有均勻孔徑的非常均勻的發泡。

實施例 3

【0034】將包含作為成核劑之氧化矽、引發劑和作為發泡劑之尿素的聚甲基丙烯酸甲酯板以 $70\text{ x }70\text{ x }33\text{ mm}$ 的尺寸置入，較佳為以懸掛方式置入，於代表對流烤箱和微波的組合的裝置中。預熱對流烤箱至 120°C 的溫度。預熱聚甲基丙烯酸甲酯板 120 min 。

【0035】用溫度感測器測量邊緣區域和板核心中的溫度。觀察到相等的溫度分佈。最熱和最冷點之間的溫差為 12°C 。此外，沒有觀察到過早開始的發泡(相變)。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種製造發泡體之方法，其特徵在於將含發泡劑的聚合物組成物在具有熱加熱裝置(thermal heating device)之設備(apparatus)中發泡，該熱加熱裝置係用來加熱至該設備的內部溫度 T_s ，並且藉由至少一種微波源同時照射該聚合物組成物，及在該發泡之前將待發泡的該聚合物組成物預熱，其中預熱時間至少為70 min，且在該預熱之後，該聚合物組成物內的最冷點和最熱點間的溫度差不大於 15°C 。

【請求項2】如請求項1之方法，其中該預熱時間至少為80 min且沒有發生相變。

【請求項3】如請求項1或2之方法，其中在該發泡之前，將欲發泡的該聚合物在該設備中在低於該設備的該內部溫度 T_s 最低 80°C 至高於該設備的該內部溫度 T_s 最高 10°C 間的溫度預熱。

【請求項4】如請求項1或2之方法，其中該預熱的聚合物組成物係直接地提供給該設備中的該發泡過程。

【請求項5】如請求項1或2之方法，其中該聚合物組成物係在該發泡之後形成硬質發泡體之材料。

【請求項6】如請求項5之方法，其中該材料係為P(M)I(聚(甲基)丙烯醯亞胺)、PMMA、基於甲基丙烯酸酯的共聚物、PVC、PP、PU、聚砜或聚(醚)醯亞胺。

【請求項7】如請求項1或2之方法，其中在該發泡之前，該聚合物組成物係預熱至高於該聚合物組成物的該玻

第 108146663 號

民國 112 年 2 月 24 日修正

璃轉移溫度 T_g 的預熱溫度 T_v 。

【請求項 8】如請求項 1 或 2 之方法，其中該預熱溫度 T_v 係在 110 至 190℃ 間，並且其中該預熱時間係至少為 85 min。

【請求項 9】如請求項 8 之方法，其中該預熱時間係至少為 110 min。

【請求項 10】如請求項 1 或 2 之方法，其中該微波輻射的頻率係在 0.85 至 6.0 GHz 間。

【請求項 11】如請求項 1 或 2 之方法，其中該聚合物組成物包含 PMI(聚甲基丙烯酸鹽亞胺)，其中該預熱溫度 T_v 係在 120 至 190℃ 間，並且其中該設備的該內部溫度 T_s 係在 180 至 240℃ 間。

【請求項 12】如請求項 1 或 2 之方法，其中該聚合物組成物包含 PMMA 或基於甲基丙烯酸酯的共聚物，其中該預熱溫度 T_v 係在 110 至 140℃ 間，其中該設備的該內部溫度 T_s 係在 120 至 190℃ 間。