



(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 201245250 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：101101773

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 01 月 17 日

(51)Int. Cl. : **C08F220/52 (2006.01)**

C08J5/18 (2006.01)

C08J9/14 (2006.01)

(30)優先權：2011/01/20 德國

102011002905.2

(71)申請人：贏創羅恩有限責任公司 (德國) EVONIK ROHM GMBH (DE)

德國

(72)發明人：柏恩哈德 凱 BERNHARD, KAY (DE)；漢普勒 馬提亞斯 HEMPLER, MATHIAS

(DE)；普拉斯 史蒂芬 PLASS, STEFAN (DE)；吉爾 維那 GEYER, WERNER

(DE)；巴賽爾 湯瑪斯 BARTHEL, THOMAS (DE)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 22 頁

(54)名稱

殘餘單體含量減低之聚甲基丙烯醯亞胺發泡體及其製造方法

POLYMETHACRYLIMIDE FOAMS WITH REDUCED RESIDUAL MONOMER CONTENT AND PRODUCTION THEREOF

(57)摘要

本發明關於一種方法，其係用於製造聚(甲基)丙烯醯亞胺發泡體，以及由此等聚(甲基)丙烯醯亞胺發泡體所組成之塊體、薄片等，以及由(甲基)丙烯酸與(甲基)丙烯腈之共聚物所形成之中間物件，該等物件之特徵均為具有特別低之殘餘單體含量。



(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 201245250 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：101101773

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 01 月 17 日

(51)Int. Cl. : **C08F220/52 (2006.01)**

C08J5/18 (2006.01)

C08J9/14 (2006.01)

(30)優先權：2011/01/20 德國

102011002905.2

(71)申請人：贏創羅恩有限責任公司 (德國) EVONIK ROHM GMBH (DE)

德國

(72)發明人：柏恩哈德 凱 BERNHARD, KAY (DE)；漢普勒 馬提亞斯 HEMPLER, MATHIAS

(DE)；普拉斯 史蒂芬 PLASS, STEFAN (DE)；吉爾 維那 GEYER, WERNER

(DE)；巴賽爾 湯瑪斯 BARTHEL, THOMAS (DE)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 22 頁

(54)名稱

殘餘單體含量減低之聚甲基丙烯醯亞胺發泡體及其製造方法

POLYMETHACRYLIMIDE FOAMS WITH REDUCED RESIDUAL MONOMER CONTENT AND PRODUCTION THEREOF

(57)摘要

本發明關於一種方法，其係用於製造聚(甲基)丙烯醯亞胺發泡體，以及由此等聚(甲基)丙烯醯亞胺發泡體所組成之塊體、薄片等，以及由(甲基)丙烯酸與(甲基)丙烯腈之共聚物所形成之中間物件，該等物件之特徵均為具有特別低之殘餘單體含量。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種方法，其係用於製造聚（甲基）丙烯酸鹽亞胺發泡體，以及由此等聚（甲基）丙烯酸鹽亞胺發泡體所組成之塊體、薄片等，以及由（甲基）丙烯酸與（甲基）丙烯酸之共聚物所形成之中間物件，該等物件之特徵均為具有特別低之殘餘單體含量。

【先前技術】

已知將聚（甲基）丙烯酸鹽亞胺發泡體製成呈塊體形式。第一步驟係將（甲基）丙烯酸及（甲基）丙烯酸彼此共聚合以形成已具有對應薄片形式之前驅物。然後將該共聚物環化以形成鹽亞胺。反應混合物中之發泡劑確使在加熱時形成對應之發泡體。

本文之調合物 (formulation)（甲基）丙烯酸鹽亞胺為甲基丙烯酸鹽亞胺及丙烯酸鹽亞胺。此原則亦適用於術語（甲基）丙烯酸，其對應於丙烯酸及甲基丙烯酸。

然而，現存之方法均具有於合成期間較大量殘餘單體殘留在產物中，或必須投注大量工作、費用及不便以減少殘餘單體含量的缺點。

特別是使用有毒丙烯酸時，殘餘單體含量扮演決定性角色。

先前技術方法另一常見問題係直接製造厚度至高達 30 mm 之聚合物薄片。由於絕對要求安全與均勻之聚合方法

，聚合系統必須交替地冷卻及加熱，特別是因為任何過熱意謂著聚合作用不再可控制且形成不均勻結構。此等交替冷卻及加熱階段當然不方便且具有高能量及水需求。

DE 1 817 156 已描述一種藉由在兩個由撓性繩狀密合墊所隔開之玻璃板之間聚合甲基丙烯腈及甲基丙烯酸之混合物來製造呈薄片形式之可發泡塑膠的方法。起始混合物已包括發泡劑，即甲醯胺或單烷基甲醯胺。亦包括自由基形成劑，例如呈過氧三甲基乙酸三級丁酯及過氧化苯甲醯基之雙組分混合物形式。

該聚合作用在例如 40、45 或 48℃之溫度下發生，其過程為約 15 至 40 小時。之後在約 100℃下回火，然後加熱至 170 至 300℃。在後者溫度下，發生環化成醯亞胺及發泡。

由於溫度容易超過目標溫度，故難以使聚合作用均勻。因此，必須非常精確地管制溫度波動並藉由冷卻或加熱階段來補償。

EP 0 356 714 A1 描述類似方法。使用例如偶氮雙異丁腈作為自由基形成劑，且將 0.1-10 重量%之導電粒子加入待聚合之混合物。上述問題亦存在本方法中。

EP 1 175 458 描述以等溫法製造厚塊體。此係藉由使用至少四種不同起始劑所獲致。然而，該參考侷限於甲基丙烯腈且不適用於以丙烯腈作為建構單元。亦未減少所討論之殘餘單體含量。在所描述之起始劑當中，在最高溫度下具活性者在 115℃至 125℃下具有 1 小時之半衰期，且特

別是在回火階段有效但在發泡階段無效者。

基於甲基丙烯酸及丙烯腈之發泡體係描述於例如 CN 100420702C。這些 PI 發泡體的未轉換殘餘單體含量嚴重增加，總計遠高於 10 000 ppm 之丙烯腈。

DE 2 804 533 描述丙烯腈含量為 60 重量%至 80 重量%之甲基丙烯酸丙烯腈甲酯（MMA）聚合物在不低於 130℃下與起始劑一起回火。此只造成殘餘單體含量無效率降低。只加熱不會導致足夠低之殘餘單體含量，特別是丙烯腈之含量。

或者，另外可使用至少兩種在高溫下分解且分別於 60℃至 100℃及 100℃至 140℃下具有 1 小時之半衰期的起始劑。

然而，該方法未立即可轉用至發泡及/或含酸系統。

難題

本發明所討論的問題係提出具有特別低殘餘單體含量及無毒性顧慮之用途的聚（甲基）丙烯醯亞胺發泡體及/或此等 P（M）I 發泡體之製造方法。

本發明所討論之問題特別係提出可藉以獲得具有特別低丙烯腈含量之聚丙烯醯亞胺發泡體（PI 發泡體）的方法。

本發明所討論之問題另外係確保如此獲得之 P（M）I 發泡體具有與先前技術相當之高品質，尤其是關於可獲得之薄片及/或塊體厚度方面，且具有均勻之封閉單元分布

。

【發明內容】

解決方案

前述問題係藉用於製造呈塊體、薄片形式的聚（甲基）丙烯酸亞胺發泡體之方法來解決，該方法係在存在自由基起始劑之下，藉由在三個聚合製程步驟中且在具有或不具其他可共聚單體之下，共聚合（甲基）丙烯酸與（甲基）丙烯腈、在三個相對於先前製程步驟個別較高製程溫度下進行回火及發泡來進行。

二次聚合係在回火之製程步驟中發生。此等步驟在轉化成發泡體及共聚物環化成聚醯亞胺之第三製程步驟期間同時持續進行。

較佳地，聚合係在 30 與 80℃之間的溫度下進行，回火係至少部分在 80 與 120℃之間的溫度下進行，而發泡係在 120℃與 200℃之間的溫度下進行。回火通常係在單調或分階段升高之溫度下進行，至少最終溫度介於 80 與 120℃之間。

本發明更明確的特徵在於聚合混合物含有至少三種起始劑。在這方面更重要的是這三種起始劑的分解溫度使得第一起始劑在低於 80℃（較佳在 40 至 80℃之範圍，更佳在 50 至 75℃之範圍）下具有一個小時之半衰期，第二起始劑在 80 與 120℃之間（較佳在 85 至 100℃之範圍）具有一個小時之半衰期，及第三起始劑在高於 120℃（較佳在

120 至 180℃之範圍，更佳在 120 至 150℃之範圍）具有一個小時之半衰期。此形成在發泡之後直接獲得之產物，其（甲基）丙烯酸含量低於 6000 ppm，更特別係低於 1000 ppm。

特佳情況係這三種起始劑之分解溫度至少相隔 10℃，較佳係至少相隔 15℃。

特佳情況係待分解之三種起始劑的混合物如下，以整體組成計：0.5 重量%至 1.5 重量%之在 50 至 75℃範圍中具有一個小時之半衰期的第一起始劑，

0.01 重量%至 0.2 重量%之在 85 至 100℃之範圍中具有一個小時之半衰期的第二起始劑，及

0.01 重量%至 0.2 重量%之在 120 至 150℃之中具有一個小時之半衰期的第三起始劑。

同樣較佳情況係單體組成物及由其所獲得之聚（甲基）丙烯酸亞胺發泡體另外含有 8 重量%至 18 重量%之丙基膦酸二甲酯作為防火安定劑。

本發明更明確地提供兩個較佳具體實例：

第一具體實例之特徵在於恰使用三種起始劑。此更明確地關於聚甲基丙烯酸亞胺發泡體（PMI 發泡體）係從甲基丙烯酸與甲基丙烯酸之混合物獲得。

在第二特定且較佳具體實例中，聚丙烯酸亞胺發泡體係藉由在具有或不具其他可共聚單體之下共聚合甲基丙烯酸與丙烯酸之混合物獲得。特佳情況係該具體實例使用至少四種，較佳為四或五種針對個別不同溫度範圍的起始劑

。該四及隨意的第五種起始劑可各具有在上述四種起始劑其中之一的範圍中之分解溫度，且可在個別相同製程步驟中予以活化。

或者，這四種所使用之起始劑可在 50 至 75℃、85 至 100℃、120 至 130℃及 130℃至 180℃之範圍中具有一小時之半衰期。較佳地，這四種起始劑之溫度至少相隔 15℃。

較佳地，以整體組成物計，該四種起始劑之混合物包含 0.5 重量%至 1.5 重量%之在 50 至 75℃範圍中具有一個小時之半衰期的第一起始劑，0.01 重量%至 0.2 重量%之在 85 至 100℃之範圍中具有一個小時之半衰期的第二起始劑，及 0.01 重量%至 0.2 重量%之在 120 至 130℃之中具有一個小時之半衰期的第三起始劑，及 0.01 重量%至 0.2 重量%之在 130 至 180℃之範圍中具有一個小時之半衰期的第四起始劑。

所使用之起始劑混合物的數量可在相對較廣的限制中變動；可藉此控制聚合時間，且亦可經由所使用之起始劑數量來影響聚合溫度。本發明內容中所使用之數量的陳述係以每 100 重量份單體使用的起始劑重量份來表示。

呈塊體形式之發泡體的製造之第一步驟係製造含有（甲基）丙烯酸與（甲基）丙烯腈之單體混合物作為主要成分，較佳係彼等之莫耳比介於 2：3 與 3：2 之間。此外可使用其他共聚單體，例如丙烯酸或甲基丙烯酸、苯乙烯、順丁烯二酸或伊康酸及/或其酐之酯，或乙烯吡咯啉酮。共聚單體之比例總計不應超過這兩種主要成分的 30 重量%

，較佳不應超過 10 重量%。可使用少量交聯單體，諸如丙烯酸烯丙酯。然而，該等數量較佳應至多 0.05 重量%至 2.0 重量%。

用於共聚合之混合物另外含有在約 150 至 250℃之溫度下分解或汽化的發泡劑，在製程中形成氣相。適用之發泡劑為含氮化合物脲、一甲脲或 N,N'-二甲脲、甲醯胺或一甲基甲醯胺。此外，無氮發泡劑為甲酸、水或一元脂族醇，特別是具有三至八個碳原子者。該等發泡劑的用量根據所使用的單體計通常為 0.5 重量%至 8 重量%。

呈塊體形式進行聚合較便利。為製造扁平塊體，例如呈厚度至高達 80 mm 之層，單體混合物係定位在兩片玻璃板之間，該等玻璃板每一邊緣係經密封以形成一種扁平室。該扁平室係由設定至所期望聚合溫度的水浴所環繞。

該聚合可大部分或徹底在等溫條件下進行，即，在恆定水浴溫度下進行。在許多情況下，該水浴溫度可從聚合開始至結束保持恆定。然而，隨意地，該水浴溫度亦可先保持恆定一段長時間，於特定時間之後升高，以進行在較高溫度下的聚合部分。

在該於較高溫度下進行之下一聚合階段中，水浴溫度亦可保持恆定。

水浴溫度的選擇係視聚合室之厚度及該聚合中所使用的配方而定。在這方面，隨著待製造之薄片的厚度增加，使聚合溫度偏移因而水浴之溫度亦偏移至較低值通常較為有利。

該配方與厚度之適用溫度在各情況中可藉由簡單預備試驗予以最佳化。

容易瞭解該溫度係根據該室之厚度及該配方而在上述限制內做調整，使得可適當移除聚合過程中所釋放的熱，在聚合期間該聚合混合物中並無不想要的溫度。當受到環繞的水浴控制之聚合程序完成時，在熱櫃（thermal cabinet）中進行回火。該回火通常係在 80 至 120℃ 之溫度下進行，且如前文提及，可以從 38℃ 開始（較佳係在聚合溫度開始）之均勻或漸增的溫度曲線進行。回火櫃中之結束階段聚合通常費時 10 至 1000 小時。

在聚合完成時，將塊體加熱至約 120 至 250℃（較佳在 120 至 200℃ 之範圍中）之溫度，於該溫度下環化成醯亞胺結構且發生發泡。

3 至 5 小時之熱後處理的時間通常足夠。例如，醯亞胺化可在一小時內完成，發泡在又兩小時內完成。所獲得之塊體以均質均勻結構為特徵。

形成聚合物之薄片作為本發明塊體形（甲基）丙烯酸醯亞胺發泡體之製造中的中間產物。本發明另外提出可藉由上述方法獲得之聚合物的薄片。

本發明之方法提出等溫聚合，即，在恆定溫度下聚合，製造厚度至高達 80 mm 且在塊體整體厚度中具有單一性質廓型的聚合物塊體，其係均勻均質聚合的標記。在邊緣區域產生非常少刮痕的情況中，可由該聚合物塊體製造之發泡體塊體做為終端產物。藉此可能只使用單一塊體製造

過去需要將數塊塊體黏合在一起之具有對應厚度的成形物件。所獲得之一件式發泡塊體/薄片的厚度較佳為 80 至 300 mm。

本發明的特殊實施樣態係使用各種不同溫度範圍之起始劑使得該等起始劑在不同製程步驟中被活化，因此在所有製程步驟中導致特殊設定之起始劑濃度。該方法提出令人意外之各種不同技術效果的組合。首先，獲得具有非常均勻且可有效率調整之發泡體結構的發泡體材料。其次，以特別有效率之方式降低殘餘單體含量。此特別適用於重要的甲基丙烯酸腈及更重要的丙烯酸腈。第三，非常令人意外的是，該等良好結果可轉用至丙烯酸鹽亞胺發泡體，且在聚丙烯酸鹽亞胺（PI）發泡體之製造中亦可呈現出該等技術效果。

根據本發明之用於包含至少三種起始劑之混合物中的適用起始劑可為用於自由基起始之聚合中形成自由基之慣用起始劑。其包括以下化合物：諸如有機過氧化物，諸如過氧化二異丙苯；過氧二碳酸酯，諸如過氧二碳酸二異丙酯；過氧酯（perester），諸如過氧-2-乙基己酸三級丁酯及等效物（comparable）。能形成自由基之其他類型化合物亦適用於本發明內容。其更明確地包括偶氮化合物，諸如偶氮雙（異丁腈）及偶氮雙（2,4-二甲基戊腈）。

特別適用於本發明內容之起始劑混合物具有選自以下起始劑之組分：偶氮雙（異丁腈）、過氧辛酸三級丁酯、過氧-2-乙基己酸三級丁酯、過氧苯甲酸三級丁酯、過氧三

甲基乙酸三級丁酯、偶氮雙（2,4-二甲基戊腈）、過氧新癸酸三級丁酯、過氧化二-三級丁基、過氧化二苯甲醯、過氧二碳酸雙（4-三級丁基環己酯）、過氧新癸酸異丙苯酯及 1,4-二-（2-新癸醯基過氧異丙基）苯。

可用之起始劑的半衰期通常已由製造公司報告提出。其容易分析測定，在該情況下，通常證實苯適於作為溶劑。該測定通常使用 0.1 莫耳溶液完成。

類似地，發泡塊體或薄片或根據本發明方法獲得之分別等效的發泡體薄片及發泡體塊體形成本發明主旨的一部分。此不只關於用於製造聚（甲基）丙烯醯亞胺發泡體的方法，亦關於由該方法所獲得之產物。

這些發泡體薄片及發泡體塊體為非常有利的營建材料，且更明確地用作建造飛行載具、載具、軌道載具（track vehicle）、太空船、飛行器或用於造船之結構組件。根據本發明製造之聚合物塊體相當引人注目的是其非常均勻之結構及非常低之殘餘單體含量。其可貯存至所希望的時間長度，且當希望藉由適當加熱形成發泡體薄片時可定期轉化。

【實施方式】

本發明係使用以下實例更明確地闡述：

實施例

對照實例 1

將 57 份甲基丙烯酸與 43 份丙烯腈之混合物與 4.2 份之異丙醇和作為發泡劑的 4.7 份之甲醯胺摻混。該混合物進一步與 0.103 份之過氧新癸酸異丙苯酯、0.04 份之過氧三甲基乙酸三級丁酯、0.04 份之過氧-2-乙基己酸三級丁酯、50 ppm 之對苯醌、0.22 份之氧化鋅及 0.150 份之脫模劑（PAT 1037）摻混。

該混合物係在熔融密封之玻璃安瓿中於 40℃ 下聚合 94 小時。該聚合物隨後係藉由在 32℃ 至 100℃ 之範圍進行回火程序 32 小時來進行最終聚合（end-polymerised）。在該回火程序期間，溫度在所述期間從溫度下限線性升高至溫度上限。

於熱空氣法中之隨後發泡在 185℃ 下進行 2 小時。如此獲得之發泡體的包封密度（envelope density）為 27 kg/m³。測得未轉化之甲基丙烯酸的殘餘量為 2586 ppm，及未轉化之丙烯腈的殘餘量為 9810 ppm。

此對照實例不同於本發明之處係，使用三種在低於 100℃ 之分解溫度下具有一小時半衰期的起始劑。其高殘餘丙烯腈含量顯示此種方法不適用於解決本發明所討論的問題。

發明實例 1

將 57 份甲基丙烯酸與 43 份丙烯腈之混合物與 4.2 份之異丙醇和作為發泡劑的 4.7 份之甲醯胺摻混。該混合物進一步與 0.103 份之過氧新癸酸異丙苯酯、0.04 份之過氧

三甲基乙酸三級丁酯、0.04 份之過氧-2-乙基己酸三級丁酯、0.07 份之過氧苯甲酸三級丁酯、50 ppm 之對苯醌、0.22 份之氧化鋅及 0.150 份之脫模劑 (PAT 1037) 摻混。該混合物係在熔融密封之玻璃安瓿中於 40℃ 下聚合 94 小時。該聚合物隨後係藉由在 32℃ 至 100℃ 之範圍進行回火程序 32 小時來進行最終聚合。在該回火程序期間，溫度在所述期間從溫度下限線性升高至溫度上限。

於熱空氣法中之隨後發泡在 185℃ 下進行 2 小時。如此獲得之發泡體的包封密度為 70 kg/m³。測得未轉化之甲基丙烯酸之殘餘量為 202 ppm，及未轉化之丙烯腈的殘餘量為 5850 ppm。

發明實例 2

將 57 份甲基丙烯酸與 43 份丙烯腈之混合物與 4.2 份之異丙醇和作為發泡劑的 4.7 份之甲醯胺摻混。該混合物進一步與 0.103 份之過氧新癸酸異丙苯酯、0.04 份之過氧三甲基乙酸三級丁酯、0.04 份之過氧-2-乙基己酸三級丁酯、0.07 份之過氧苯甲酸三級丁酯、0.1 份之過氧化二-三級丁基、50 ppm 之對苯醌、0.22 份之氧化鋅及 0.150 份之脫模劑 (PAT 1037) 摻混。

該混合物係在熔融密封之玻璃安瓿中於 40℃ 下聚合 94 小時。該聚合物隨後係藉由在 32℃ 至 100℃ 之範圍進行回火程序 32 小時來進行最終聚合。在該回火程序期間，溫度在所述期間從溫度下限線性升高至溫度上限。

於熱空氣法中之隨後發泡在 185℃下進行 2 小時。如此獲得之發泡體的包封密度為 73 kg/m³。測得未轉化之甲基丙烯酸之殘餘量為 82 ppm，及未轉化之丙烯腈的殘餘量為 4660 ppm。

發明實例 3

將 57 份甲基丙烯酸與 43 份甲基丙烯腈之混合物與 4.2 份之異丙醇和作為發泡劑的 4.7 份之甲醯胺摻混。該混合物進一步與 0.103 份之過氧新癸酸異丙苯酯、0.04 份之過氧三甲基乙酸三級丁酯、0.04 份之過氧-2-乙基己酸三級丁酯、50 ppm 之對苯醌、0.22 份之氧化鋅及 0.150 份之脫模劑（PAT 1037）摻混。

該混合物係在熔融密封之玻璃安瓿中於 50℃下聚合 19.75 小時。該聚合物隨後係藉由在 32℃至 115℃之範圍進行回火程序 32 小時來進行最終聚合。在該回火程序期間，溫度在所述期間從溫度下限線性升高至溫度上限。

於熱空氣法中之隨後發泡在 185℃下進行 2 小時。如此獲得之發泡體的包封密度為 55 kg/m³。測得未轉化之甲基丙烯酸之殘餘量為 5137 ppm，及未轉化之甲基丙烯腈的殘餘量為 1660 ppm。

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101101773

※申請日：101 年 01 月 17 日

※IPC 分類：

C08F 220/52
C08J 518
1/4
2006.01
2006.01
2006.01

一、發明名稱：(中文／英文)

殘餘單體含量減低之聚甲基丙烯酸鹽亞胺發泡體及其製造方法

Polymethacrylimide foams with reduced residual monomer content and production thereof

二、中文發明摘要：

本發明關於一種方法，其係用於製造聚(甲基)丙烯酸鹽亞胺發泡體，以及由此等聚(甲基)丙烯酸鹽亞胺發泡體所組成之塊體、薄片等，以及由(甲基)丙烯酸與(甲基)丙烯腈之共聚物所形成之中間物件，該等物件之特徵均為具有特別低之殘餘單體含量。

三、英文發明摘要：

The invention relates to a process for producing poly(meth)acrylimide foams and also blocks, sheets and the like composed of such poly(meth)acrylimide foams and also the intermediate articles formed from the copolymer of (meth)acrylic acid and (meth)acrylonitrile, which are all distinguished by a particularly low residual monomer content.

七、申請專利範圍：

1. 一種用於製造呈塊體、薄片形式的聚（甲基）丙烯酸亞胺發泡體之方法，其係藉由在三個聚合製程步驟中且在具有或不具其他可共聚單體之下，共聚合（甲基）丙烯酸與（甲基）丙烯腈、在三個個別較高製程溫度下進行回火及發泡來製造，該方法之特徵在於該聚合混合物含有三種起始劑；及這三種起始劑的分解溫度使得第一起始劑在低於 80℃ 下具有一個小時之半衰期，第二起始劑在 80 與 110℃ 之間具有一個小時之半衰期，及第三起始劑在高於 110℃ 具有一個小時之半衰期；及該產物在發泡之後立即具有低於 6000 ppm 之（甲基）丙烯腈含量。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該聚合係在 30 與 80℃ 之間的溫度下進行，該回火係至少部分在 80 與 110℃ 之間的溫度下進行，而該發泡係在 110℃ 與 200℃ 之間的溫度下進行。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中使用在 40 至 80℃、80 至 110℃ 及 110 至 180℃ 之範圍中具有一個小時之半衰期的三種起始劑之混合物，及這三種起始劑之分解溫度至少相隔 10℃。

4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中使用在 50 至 75℃、85 至 100℃ 及 110 至 150℃ 之範圍中具有一個小時之半衰期的三種起始劑之混合物，及這三種起始劑之分解溫度至少相隔 15℃。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該產物在發

泡之後立即具有低於 1000 ppm 之（甲基）丙烯酸含量。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中以整體組成物計，該三種起始劑之混合物包含 0.5 重量%至 1.5 重量%之在 50 至 75℃範圍中具有一個小時之半衰期的第一起始劑，0.01 重量%至 0.2 重量%之在 85 至 100℃之範圍中具有一個小時之半衰期的第二起始劑，及 0.01 重量%至 0.2 重量%之在 110 至 150℃之中具有一個小時之半衰期的第三起始劑。

7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該單體組成物及由彼所獲得之聚（甲基）丙烯酸醯亞胺另外含有 8 重量%至 18 重量%之丙基膦酸二甲酯。

8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中使用正好三種起始劑。

9. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中聚丙烯酸醯亞胺發泡體系藉由在具有或不具其他可共聚單體之下共聚合甲基丙烯酸與丙烯酸之混合物來製造。

10. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中使用至少四種針對個別不同溫度範圍的起始劑。

11. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中使用在 50 至 75℃、85 至 100℃、110 至 130℃及 130 至 180℃之範圍中具有一個小時之半衰期的至少四種起始劑之混合物，及這四種起始劑之分解溫度至少相隔 15℃。

12. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中以整體組成物計，該四種起始劑之混合物包含 0.5 重量%至 1.5 重

量 % 之在 50 至 75℃ 範圍中具有一個小時之半衰期的第一起始劑，0.01 重量 % 至 0.2 重量 % 之在 85 至 100℃ 之範圍中具有一個小時之半衰期的第二起始劑，及 0.01 重量 % 至 0.2 重量 % 之在 110 至 130℃ 之中具有一個小時之半衰期的第三起始劑，及 0.01 重量 % 至 0.2 重量 % 之在 130 至 180℃ 之範圍中具有一個小時之半衰期的第四起始劑。

13. 一種聚甲基丙烯酸醯亞胺之發泡塊體或薄片，其可藉由如申請專利範圍第 1 至 9 項中至少一項之方法獲得。

14. 一種聚丙烯酸醯亞胺之發泡塊體或薄片，其可藉由如申請專利範圍第 1 至 12 項中至少一項之方法獲得。

15. 一種如申請專利範圍第 13 或 14 項之發泡塊體或薄片的用途，其係用作建造飛行載具、載具、軌道載具 (track vehicle)、太空船、飛行器或用於造船之結構組件。

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無