

公告本

申請日期	2000, 6, 5
案 號	89110959
類 別	H04R7/60

A4
C4

484336

(以上各欄由本局填註)

TP14018

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	電聲轉換器所用薄片之製造方法與此種薄片
	英 文	METHOD OF PREPARING MEMBRANE USING FOR ELECTRACOUSTICAL CONVERTER AND THE MEMBRANE
二、發明 創作人	姓 名	1. 德克盧森 (Dirk Roosen) 2. 里奧哈德梅爾 (Leonhard Maier) 3. 荷曼希貝爾特 (Hermann Selbert)
	國 籍	1-3 皆屬德國
	住、居所	1. 德國布特堡 D-64572 舒狄登街 27 號 2. 德國尼德羅登 D-63110 賴皮茲格林 425 3. 德國凱瑟史蘭敦 D-67633 崔比史坦德街 8 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	羅莫股份有限公司 Röhm GmbH
	國 籍	德國
	住、居所 (事務所)	德國達杜塔 D-64293 吉爾遜納利路
	代 表 人 姓 名	1. 麥克高提斯查克 (Dr. Michael Gottschalk) 2. 曼弗瑞德布雷莫 (Dr. Manfred Brehm)

(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
德 1999年 6月 5日 19925787.6號

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

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明關係電聲轉換器所用薄片之製造方法，薄片中含有一聚(甲基)丙烯醯亞胺泡體所成之芯層和至少一表層；發明並關係用於電聲轉換器之薄片。

電聲轉換器或揚聲器是在聲頻範圍內能夠使交流電轉變成可聽聲音之裝置。此等裝置為業界所熟知，且已載於諸如 US-PS4,928,312, DE-OS30 36 876 和 DE-OS 22 25 710 之中。

揚聲器之製造所需之薄片，必須滿足許多條件。其如薄片之重量須儘可能小，而另一方面其強度必須比較高以滿足各項要求，所以薄片也須在高頻時也保持完全有如堅強之活塞。

如同 EP-A-0 087 177 所描述，一種薄片是由聚(甲基)丙烯醯亞胺泡體所構成。在該資料中所記載，此種為聚(甲基)丙烯醯亞胺之層設有一表層。該表層是在室溫用接著劑貼上，謀使保證芯層之密度儘可能保持微小。依 EP-A-0 087 277，產品之密度和彈性模數必須儘量小，其理由是此項因素是薄片品質的指標。

揚聲器薄片之表層設置，固然有其種種原因，然而屬於其中以外者為薄片強度之提高，在另一方面也是基於美觀的理由。在 EP-A-0 087 177 所建議對於音響轉換器所用薄片之製法中，含有由聚(甲基)丙烯醯亞胺泡體所成之芯層和至少一表層，因為是一種兩步驟的方法，依然非所適用。更且其僅適合於採用纖維質結構作為表層，方能讓芯層與表層接合所生溶劑之蒸發獲得確保。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(²)

更可確定者，如果裝飾膜複合特別光滑之聚(甲基)丙烯醯亞胺層者，日久將易從芯層鬆脫。因此而考慮，薄片應該當作為強固的活塞而構成，然而此項目的只能局部達成，而且薄片內部的振盪和扭曲無可避免。其中振盪現象可能導致須用較大的空間予以紓解。

如就技術上予以說明與討論而言，對電聲轉換器所用薄片，提供製造方法備用，是為本發明之課題，其為包含由聚(甲基)丙烯醯亞胺泡體所成之芯層和至少一表層，可以儘量簡化而實施。

發明之另一課題，是提供能夠在特別短的循環週期中製造電聲轉換器所用薄片之方法以備應用。

此外本發明致力於以此課題為基礎，創作電聲轉換器所用之薄片，其為含有由一種聚(甲基)丙烯醯亞胺泡體所成之芯層和至少一表層，用以減少或消除如上所述關於表層之脫離問題。

其他未以文字表述而出自於與所討論者相關且自然衍生之問題，或源自於自然產生之問題，利用申請專利範圍第1項獨立項之特徵，藉由用於電聲轉換器之薄片之製造方法，其為使薄片含有聚(甲基)丙烯醯亞胺泡體所成之芯層和至少一表層，因而得以解決。

依據本發明之方法，其與目的相關之改變，在申請專利範圍第1項之相關附屬項中予以保護。關於用於電聲轉換器之薄片，在申請專利範圍第8項之標的中，提供本發明基本課題之答案。

五、發明說明 (3)

對於本發明之第一標的，其達成是藉由使表層與芯層在 $\geq 0.4\text{MPa}$ (兆帕斯卡) 之壓力和 $> 160^\circ\text{C}$ 之溫度下層積，同時在降低週圍壓力之前，以低於 80°C 之溫度冷卻，至少使表層與芯層一側之接觸密接而最後得以連結，成為電聲轉換器所用薄片之一種製造方法，在薄片中含有由聚(甲基)丙烯醯亞胺所成之芯層和至少一表層，以供利用，從而使表層在芯層上特別牢固而加貼。

對於本發明之第二標的，藉由具有剝落強度 ≥ 10 牛頓·毫米/毫米，彈性模數 $\geq 50\text{MPa}$ ，和彎曲強度 $\geq 2\text{MPa}$ 所成用於電聲轉換器之薄片而達成，其為含有為聚(甲基)丙烯醯亞胺泡體之芯層和至少一表層，以供使用，其表層經長期使用也不從芯層鬆脫。

藉由根據本發明之方法，在其中特別可得如下之優點：

- = 在單一作業步驟中壓合與層積合併進行
- = 根據本發明之方法使得有極短的週期時間
- = 藉由根據本發明之方法，在芯層上表層特別牢固而貼覆
- = 在根據本發明之方法中，芯層也可以用無纖維結構之表層加上
- = 結合表層之選擇對於其與芯層之壓合，得以使所希望之構件強度設定於比較寬廣之範圍。

根據本發明之方法，其特徵在於表層與芯層是在壓力 $> 0.4\text{MPa}$ 而溫度 $\geq 160^\circ\text{C}$ 之下層積，同時芯層至少有一側與表層接觸而壓合，最後在降低週圍壓力之前，於

五、發明說明 (4)

80℃以下之溫度冷卻而獲得結合，通常是用所謂熱壓方法完成。此方法在業界中為已知，其中本發明特別適用之施行方式例如為雙帶壓法、SMC壓法（片狀模塑料壓製法）和GMT壓法（重力壓模法）。較佳者在壓製程序中採用間距夾具，即所謂隔板。如此將使芯層所希望之壓合程序易於調整，本發明因而並未受到限制。

根據本發明薄片之較佳實施形式，為具有兩表層，其為與芯層形成夾層結構。如此之薄片，其製造以如下附圖予以表示。

所示為：

第1圖：在各表層和芯層裝入時之壓機，

第2圖：於壓合溫度加熱，並接觸中貼合，

第3圖：於壓合溫度，壓機之貼合。

第1至3圖圖面表示根據本發明之薄片製法。首先將聚（甲基）丙烯酸酯亞胺泡體所成之芯層(3)併同置於其兩側之表層(4)送入壓機，其中設有可加熱的和可冷卻之板件(1)和隔板(2)。此程序可以進行於<80℃之溫度，其為大約相當於壓合循環中結合物之取出溫度。

如第2圖所示，壓機最後進行接觸，其間壓機之溫度昇高至壓合溫度。壓合溫度訂為最低160℃，較佳在165-230℃之範圍，特優之範圍為175-180℃。若溫度低於160℃，聚（甲基）丙烯酸酯亞胺硬泡之泡孔結構將有所損害。

一俟到達此溫度，壓機前進至隔板上，如第3圖所示

五、發明說明 (5)

。在此芯層壓合於預定之壓合程序，用符號 5 標記。對此所需之壓力訂定一般至少為 0.4 MPa。如果依所設定之溫度，也可以選用較高之壓力，較佳落在自 1 至 16 MPa 之範圍內。在壓機中停留時間視樹脂或接著劑硬化條件而定。在製成結合物可從壓機取出之前，至少必須將溫度冷卻至 $< 80^{\circ}\text{C}$ ，因為否則已壓縮之泡孔將恢復原狀。

繼續下去可以加熱於各外層和產生根據本發明之結合。對此，壓機之溫度直接設定於壓合溫度，其間壓機用 $> 0.4\text{ MPa}$ 之壓力，尤其在 1-16 MPa 壓合芯層，同時將各表層疊積於芯層上。較佳者壓機之壓力大約設定為聚(甲基)醯亞胺泡體之耐壓性之 70%。

其他步驟與前述者相同。

藉用本發明方法，芯層被壓縮至厚度較佳為小於原厚之 90%，更佳為小於 80%。如若壓縮至更小，在許多情況中，尤其未用特別接著劑者，積層之接著不良。壓縮之意義是指芯層之孔洞縮小，因而使薄片之強度基本上被提高，然而實質上不影響其作為電聲轉換器用途之能力。

用於本發明方法之相關芯層為聚(甲基)丙烯醯亞胺泡體。

(甲基)丙烯在字面上包括甲基丙烯基、丙烯酸和兩者之混合。

薄片之芯層所用之聚(甲基)丙烯醯亞胺泡體含有以式 (I) 所表示之重複單元，

五、發明說明 (6)

其中

R^1 和 R^2 相同或不同而為氫或甲基，而

R^3 代表氫或最多 20 個碳原子之烷基或芳香族基，其中以氫為佳。

在聚(甲基)丙烯酸亞胺泡體中，結構(I)之構成單元較佳為多於 30 重量%，特別是多於 50 重量%，尤其是多於 80 重量% 者更佳。

根據本發明可用之聚(甲基)丙烯酸亞胺-硬泡材料之製法為已知，例如揭示於 GB-PS 1 078 425 和 1 045 229，DE-PS 1 817 156 (=US-PS 3 627 711) 或 DE-PS 27 26 259 (=US-PS 4 139 685)。

所以結構式(I)之單元可以由(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯腈等之相近單元藉由環化異構化反應加熱於 150 至 250°C 而構成(參考 DE-C 18 17 156，DE-C 27 26 259，EP-B146 892)。習慣上首先將單體在有自由基起始劑存在中於例如 30 至 60°C 之低溫繼而加熱於 60 至 120°C 予以聚合而產生預製物，然後加熱於約 180 至 250°C 利用所含發泡劑(見 EP-B 356 714)發泡。

此外，可以先構成例如(甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯腈之共聚物，具有在 2:3 和 3:2 之莫耳比為較佳。

五、發明說明 (7)

對此，該共聚物更可以採用其他共單體，例如丙烯酸或甲基丙烯酸之酯，尤其是用1-4個C原子之低級醇、苯乙烯、馬來酸或其酸酐、衣康酸或其酸酐、乙烯基吡咯烷酮、氯乙烯或偏二氯乙烯。不能環化或極難環化之共單體之份量應不超過30重量%，較佳不超過10重量%。

作為其他單體者，可以用同為已知之少量交聯劑，較佳如丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、二丙烯酸乙二醇酯或二甲基丙烯酸乙二醇酯，或丙烯酸或甲基丙烯酸等之多價金屬鹽，如甲基丙烯酸鎂。用量可以為例如0.005至5重量%。

預製物通常可以另含添加劑，其如另含抗靜電劑、抗氧化劑、脫模劑、阻燃劑、潤滑劑、染料、流性助劑、填充劑、光穩定劑和有機磷化物如亞磷酸鹽或磷酸酯、顏料、風化保護劑和助塑劑。

作為聚合反應起始劑者，使用習常甲基丙烯酸酯在聚合時所用者，例如偶氮化合物，如偶氮二異丁腈；以及過氧化物，如過氧化二苯醌或過氧化二月桂醌；或其他過氧化物如第三-丁基過辛酸酯或過縮酮，以及視需要採用氧化還原起始劑（參考例如H. Rauch-Puntigam, Th. Volker: Acryl. und Methacrylverbindungen(丙烯-和甲基丙烯酸化合物), Springer, Heidelberg, 1967出版；或Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology(化學技術百科), 第1冊，第286頁，John Wiley & Sons, New York, 1978出版）。聚合反應起始

五、發明說明 (8)

劑之用量較佳自原料之 0.01 至 0.3 重量 %。聚合反應起始劑也可以合併使用結合隨時間和溫度而有不同分解特性者而較有益。例如過特戊酸第三丁酯、過苯甲酸第三丁酯和過 2-乙基己酸第三丁酯。

當在含醯亞胺之聚合物中轉化之時，共聚物之發泡是用習知之發泡劑，其為在 150 至 250°C 藉由分解或蒸發而構成氣相者。具有醯胺結構之發泡劑如脲素、單甲基-或 N,N'-二甲基脲素、甲醯胺或單甲基甲醯胺，在分解時釋出氨或胺，能夠有助於醯亞胺基之增補形成。然而也可以用無氮發泡劑如甲酸、水或具有 3 至 8 個 C 原子之一價脂肪醇，如丙醇、丁醇、異丁醇、戊醇或己醇。在反應組成中發泡劑之習慣用量約為所用單體之 0.5 至 8 重量 %。

一種特別有益可調整之聚甲基丙烯醯亞胺發泡材料可以經由例如如下之各項步驟而獲得：

1. 聚合物片之製造，是在有一或多種起始劑和預先加入之其他適當習用添加劑之中，以自由基聚合反應所製成，其組成為：

(a) 一種單體混合物，含 40-60 重量 % 之甲基丙烯腈，60-40 重量 % 之甲基丙烯酸。並視需要加入多達 20 重量 % 之其他單官能基乙烯基不飽和單體，依甲基丙烯酸與甲基丙烯腈之總量計算。

(b) 0.5-8 重量 % 之發泡劑混合物，含甲醯胺或單甲基甲醯胺和一種一價脂肪族醇，其為在分子中含有 3-8 個

五、發明說明(9)

碳原子。

(c) 一種交聯系統，其組成為：

(c.1) 0.005-5重量%之自由基可聚合之乙烯基不飽

和化合物，在分子中至少具有2個雙鍵，和

(c.2) 1-5重量%之氧化鎂，溶於單體混合物內。

2.片之發泡是使甲基丙烯醯胺片在自200至260℃之溫度，繼而為

3.在兩步驟中熱處理，其第一步驟為2-6小時於100-130℃，而第二步驟為32-64小時於180-220℃。

具有較高之形成耐熱性之聚甲基丙烯醯亞胺可以另由聚甲基丙烯酸甲酯或其共聚物與第一胺反應而獲得，同樣可合本發明使用。用於聚合物之醯亞胺化之諸多實例之代表，其如：US 4 246 374，EP 216 505A2，EP 806 821等。高的形狀耐熱性可以利用加入芳基胺(JP 05 222 119 A2)或藉由採用特別之共單體(EP 561 230 A2，EP 577 002 A1)即達成。然而所有這些反應不產生泡體，而成固實之聚合物，必須另以第二步驟予以發泡方能獲得泡體。對此亦為業界已知之技術。

聚(甲基)丙烯醯亞胺硬泡材料也可以自市面購得，例如Röhm公司之Rohacell[®]，有不同之密度和大小。

聚(甲基)丙烯醯亞胺泡體之密度，在壓合之前較佳在20公斤/米³至180公斤/米³之範圍，以50至110公斤/米³為特優。

芯層可以具有另增之各層。在壓合之前，芯層厚度在

五、發明說明(¹⁰)

1 至 100 毫米之範圍內，尤其以 5 至 40，而特別優良者在 10 至 30 毫米範圍內。

作為表層者可以用各種已知之平面積層，其對薄片之製造所需之加工參數，如壓力和溫度，均屬穩定。此中包括諸如聚丙烯、聚酯、聚醯胺、聚胺基甲酸酯、聚氯乙烯、聚(甲基)丙烯酸甲酯及／或金屬，例如含有鋁。較佳者可以採用其他之簾片或條幅，其為含有玻璃纖維、碳纖維及／或芳香醯胺纖維者。作為表層者也可以採用具有多層結構之條幅。

較佳者例如可用預浸片，為預浸有可硬化塑料之條幅，大部份玻璃纖維簾或玻璃紗織物可經熱壓被加工而成為成形物或半成品，其中屬於使用 GMT 和 SMC。

其他如碳纖強化塑膠亦為已知，特別適合用作表層。

表層厚度較佳在 0.05 至 10 毫米範圍內，較佳在自 0.1 至 5 毫米範圍內，特優者在 0.5 至 2 毫米範圍內。

黏合之改進亦可以採用接著劑，然而不須一定依照表層之材料。

根據本發明方法所製之薄片具有優越之性質。例如依據 DIN 53 295 之剝離強度為 10 牛頓·毫米／毫米或更大，較優者高於 15 牛頓·毫米／毫米。依據 DIN 53 423 之彈性模數大於或等於 50MPa，尤其大於 60MPa。

其他有如根據 DIN 53 423 之彎曲強度具有 2MPa 或更大之值，尤其大於 2.3MPa 而甚高。依據 DIN 53 293 之耐彎曲性具有 8MPa 或更大之值，尤其大於 10MPa。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (¹¹)

實施例 1

在一大小為 300×300×36 毫米之聚甲基丙烯酸亞胺泡體材料 (® ROHACELL51) 之上和下側，用 Cytec GFK/EP 預浸層 (Prepreg Lagen) (Cycom69) 配置。將此包件放入可加熱之壓機。繼使壓機前進並於 180℃ 加熱。然後壓機前進 20 毫米，其間利用厚度阻塊，並使壓機在 80℃ 之溫度冷卻，取出完成之薄片。根據 DIN 53 295 作剝離試驗，得 18 牛頓·毫米／毫米之值。

比較例 1

此例進行如實施例 1，但芯層未被壓縮，意即壓機未前進 20 毫米。根據 DIN 53 295 所作剝離試驗，得 6 牛頓·毫米／毫米之值。

高的剝離強度對於平薄片-揚聲器，亦稱 DML 者 (= 分佈態揚聲器)，因為在揚聲器原理中，薄片本身振動而發聲，故而重要。

符號之說明

1	壓板
2	隔板
3	芯層
4	表層
5	已壓實之芯層

四、中文發明摘要 (發明之名稱：電聲轉換器所用薄片之製造方法與此種薄片)

本發明關係一種電聲轉換器所用薄片之製造方法，薄片包含為聚(甲基)丙烯酸亞胺泡體之芯層和至少一片表層，其間表層與芯層是在 $\geq 0.4\text{MPa}$ 之壓力和 $\geq 160^\circ\text{C}$ 之溫度下層積，同時至少壓合芯層與表層接觸之一側，繼而在降低週圍壓力之前將既成之連結物冷卻至低於 80°C 之溫度。

此方法是可以作為一步驟之方法進行。依本發明製成之薄片顯示優越之強度，尤其是表層具有很高的剝離強度。

英文發明摘要 (發明之名稱：Method of Preparing Membrane Using for Electroacoustical Converter and the Membrane)

The invention relates to a preparing method of membrane using for electroacoustical converter, which the membrane comprises a core layer of poly(meth)acrylimide foam and at least one surface layer, the said core layer and surface layer are laminated under the pressure $\geq 0.4\text{MPa}$ and the temperature $\geq 160^\circ\text{C}$, simultaneously consolidating at least one side of the contacting sides between core layer and surface layer, subsequently cooling the conjunctions to the temperature of less than 80°C before reducing the pressure into environmental pressure.

The said preparation can be achieved by the preparation of single step. The membrane prepared according to the invention presents excellent strength, especially the peel strength of surface layer is very high.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

修正
90.12.11日
補充

六、申請專利範圍

第 89110959 號「電聲轉換器所用薄片之製造方法及此種薄片」專利案

(90 年 12 月 11 日修正)

六 申請專利範圍：

1. 一種製造電聲轉換器用薄片之方法，薄片中包含具有聚(甲基)丙烯醯亞胺泡體之芯層和至少一表層，其特徵在於
表層與芯層是利用 $\geq 0.4\text{MPa}$ (兆帕斯) 之壓力和 $\geq 160^\circ\text{C}$ 之溫度予以層積，同時至少壓合芯層與表層接觸之一側，繼而在降低壓力至週圍壓力之前將既成之連結物冷卻至低於 80°C 之溫度。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵在於，
在層積芯層與表層接觸之一側時，加熱於自 165 至 230°C 範圍內之溫度，尤其在自 175 至 180°C 範圍內。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵在於，
用 1 至 16MPa 範圍內之壓力。
4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵在於，
芯層被壓縮至厚度小於其相對原厚度之 90% 。
5. 如申請專利範圍第 1 房 2 項之方法，其特徵在於，
所用芯層是由聚(甲基)丙烯醯亞胺泡體所構成。
6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵在於，
表層是用平的構層，含有碳纖維、玻璃纖維、芳醯

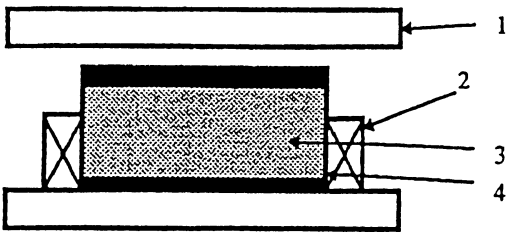
煩請委員明示
修正本有無變更實質內容是否准予修正。

90.12.11
年 月 日

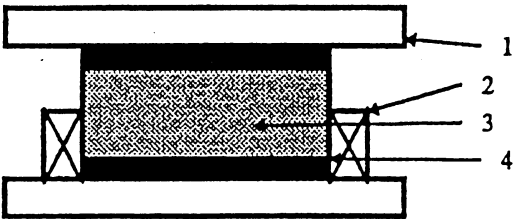
六、申請專利範圍

胺纖維、聚丙烯、聚酯、聚醯胺、聚胺基甲酸酯、
聚(甲基)丙烯酸甲酯、聚氯乙烯及／或金屬。

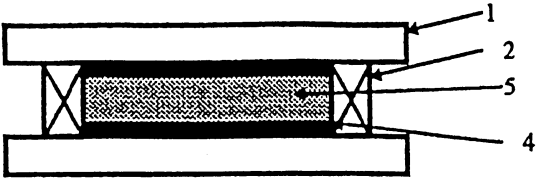
7. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵在於，
使用兩片表層而製成夾層結構。
8. 一種用於電聲轉換器之薄片，包含一為聚(甲基)丙
烯醯亞胺泡體之芯層和至少一片表層，其特徵在於，
剝離強度 ≥ 10 牛頓·毫米／毫米，彈性模數 $\geq$
50MPa 而彎曲強度 ≥ 2 MPa。
9. 如申請專利範圍第 8 項之薄片，其特徵在於，
薄片含有兩片表層。



第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖