

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於用於製造具有降低孔洞的耐熱性聚甲基丙烯酸醯亞胺發泡體之組成物，其製造方法，以及這些發泡體之處理與用途。

【先前技術】

聚甲基丙烯酸醯亞胺發泡體（PMI 發泡體）已經知道有很長的時間，商標名稱是 ROHACELL[®]之這些發泡體特別廣泛用在層狀材料部份（層壓製件、合成物、發泡體合成物、三明治結構、三明治系統），層狀材料是由外部面層及內部核心材料組成之模製品，使用的面層是由單一或多重軸之材料組成，可以耐受極高的張力，實例是玻璃織物及碳纖維織物，或鋁片，其係經由黏著樹脂固定至核心材料，使用的核心材料較宜由低密度之材料組成，特別是在 30 公斤/立方米及 200 公斤/立方米之範圍。

三種核心材料之間有差異性，可以舉例之第一種是巴賽木（balsa wood），巴賽木之纖維結構使其可以耐受高張力及壓縮力，尤其是在纖維之方向，但是在其垂直方向只有很弱的機械性質，巴賽木因此是高度各向異性的材料，平均密度是相當高達 ~ 150 公斤/立方米，但是雖然如此仍然足夠低用於許多應用，此種核心材料上市之實例是從製造商 DIAB 之商標名稱 Baltec[®]。

另一種核心材料是以蜂窩狀結構提供，例如 Nomex[®]

(2)

蜂窩體或鋁組成之蜂窩體，蜂窩狀結構之特性是有特別低的密度且在蜂窩體之縱向有高載荷能力，蜂窩體在此方面優於其他核心材料，但是，如果處理期間或當組件完成時，力量從垂直於蜂窩體方向產生時，蜂窩體有較低的適用性，因為其結構使得垂直於縱向機械性薄弱，另一個缺點是用於生產三明治結構之樹脂可移動進入蜂窩體，因而增加結構之總重量，此點嚴重限制可用於生產蜂窩體基質的三明治結構之方法選擇，具體地說，蜂窩體不可能使用於相當低黏性樹脂系統例如在樹脂注射處理中使用，另一個問題是蜂窩體之處理容易，此係非常複雜且因而昂貴，尤其是在形狀不是完全簡單的織物之情形。

可以舉例的第三種是密閉孔洞剛性聚合物發泡體，上述各向同向性的發泡體可以在任何立體方向耐受三明治剪力，一個優點是容易處理，其可使用一般用於木材之工具及機械進行，而且，部份剛性發泡體，例如 ROHACELL[®]，可以因而形成，密閉孔洞剛性發泡體之一個明顯優點是沒有樹脂可以穿透且因此增加總重量。

以前三明治結構之生產是很複雜，不論是使用核心材料或面層，且此係指長久以來與價格相關的因素使得這些結構無法獲得充分的接受，生產三明治結構之傳統方法是乾式應用面層至核心材料且隨後經由樹脂飽和之層化方法，另一種方法是建立在使用經部份聚合化的樹脂飽和化之玻璃墊或碳纖維墊（預浸漬體“prepregs”），這些樹脂之黏性通常足夠高至可以防止滴體之任何分離。

(3)

最近，稱為“樹脂灌注”之新方法經發展用於生產三明治系統，在密閉模具或氣密小囊內將三明治核心覆蓋乾燥纖維材料並用相當低黏性的樹脂飽和化，這些方法之優點首先是更廣的樹脂系統及纖維材料範圍且第二是更容易自動化，三明治結構可以因此藉由這些方法在較低的成本下大量生產，樹脂灌注法之實例是 RTM（樹脂轉移模塑法）、RIM（樹脂灌注模塑法）、SCRIMP（Seeman 氏樹脂灌注模塑法™）及 VARI（真空輔助樹脂灌注法），進一步細節是揭示在“Resin Transfer Molding, SAMPE® Monograph No. 3”（ISBN 0-938994-83-2），灌注法之一個問題是相當低黏性的樹脂完全填入核心材料之開口孔洞，使得例如蜂窩體不合適作為核心材料。

如果密閉孔洞發泡體是機械化，此無法避免在表面產生開口胞室，這些代表經相當低黏性的樹脂填入之模槽且因此得到相當重的組件，因此，在完全密閉孔洞發泡體之情形下，在核心材料表面之樹脂吸附實質上依賴於胞室之大小，當大胞室經切開後所得的模槽很深，且大量的樹脂穿透進入。

幾乎不可能在發泡體核心之表面進行直接量測樹脂吸附，雖然如此下列方法經發展以便彼此比較樣本：首先，在最大精密度下測量測試樣本板之密度及重量，然後將測試樣本放入配備兩個觸及點之已知體積腔內，並將腔密封使得可以保持真空，腔內的間隔物保證樣本無實質上的面積與腔壁接觸，測量總重量，經由一個觸及點使腔內真空

(4)

至 0.2 巴，保持真空下，經由第二個觸及點吸入油並穿透測試樣本之表面，將腔密封並秤重，增加的重量得到穿透的油之重量，使用油之密度及重量、腔體積；以及測試樣本之密度及重量，可以計算穿透進入測試樣本表面的油之體積及重量，下表列出選擇的商業化供應的發泡體之油吸附。

表 1：密度範圍在 60-80 公斤/立方米之部份聚合物發泡體之油吸附。

種類/製造商	根據	密度 公斤/立方米	油吸附 公斤/平方米
R82.60/Airex	PEI	60	0.68
R82.80/Airex	PEI	80	0.30
C70.75/Airex	PVC	80	0.44
ROHACELL® 71A	PMI	72	0.18
ROHACELL® 71 RIST	PMI	72	0.23
ROHACELL® 71 WF	PMI	72	0.48

表中的值顯示經由減低核心材料之樹脂吸附，可以明顯減低重量，大小是 1000x1000x10 立方毫米之 ROHACELL® 71 RIST 組成之方形片其重量是 0.72 公斤，但是處理期間吸附 0.46 公斤樹脂，ROHACELL® 71 WF 組成的對應片吸收高達 0.96 公斤之樹脂，也就是大於其本身的重量。

(5)

爲了在三明治結構中減重，因此需要選擇具有特別低樹脂吸附之發泡體，在表 1 所列的發泡體之油吸附值中，先前在 ROHACELL[®] 71A 之情形下達到 0.18 公斤/平方米之低值，但是，需要具有更低樹脂吸附之發泡體，而且，ROHACELL[®] 71A 不足以耐受固化部份樹脂系統所需之壓力及溫度，對此經由 ROHACELL[®] 71 RIST 可以提供幫助，但是其有較高的樹脂吸附。

DE 2726260 揭示即使在高溫也具有極佳機械性質的聚甲基丙烯醯亞胺發泡體（PMI 發泡體）之製造，該發泡體是經由澆鑄法生產，也就是在槽內將單體及所需要的添加物混合並聚合化，第二階段經由加熱將聚合物發泡，揭示在 DE 2726260 的發泡體之缺點是其粗孔洞結構，簡單經由改變發泡劑可以達到明顯降低孔洞大小，但是仍然太粗而無法生產用於樹脂注射法之核心材料（比較實例 1）並顯現部均勻的孔洞大小分布（圖 1）。

經由使用不溶解的核晶劑可以生產具有更小孔洞之 PMI 發泡體（DE 10212235.0），但是，在澆鑄法中使用不溶解的核晶劑伴隨著明顯額外生產成本，要聚合的單體混合物之密度只有約 0.8 克/立方公分，可作為核晶劑使用之物質，例如二氧化矽、硫化鋅、氯化鈉或氯化鉀，具有高於單體混合物之密度且因此立即沈澱，只有當核晶劑之沈澱被抑制時才能得到具有均勻孔洞結構之發泡體，對此，抗沈澱劑例如 Aerosil 及碳黑，或增稠劑例如可溶解的高分子量聚合物，必須添加至單體混合物，且這些必須

(6)

在複雜的方法下與核晶劑摻混至混合物中。

以 PMI 爲基質之微細孔洞發泡體還揭示在 EP 532023 (比較實例 7)，但是，該文獻揭示的方法具有多種嚴重缺點，聚合時使用相當高濃度之引發劑，且雖然所得的聚合物是經由澆鑄法製備，其重量平均分子量只有在 50-500 kDa 之範圍，而且，沒有交聯劑添加至混合物，對於這些理由，所得的發泡體只有低耐熱性及不良的蠕變性能。

微細孔洞發泡體是已知且以 ROHACELL[®] 的名稱由 Röhm GmbH & Co KG 上市販賣，經由改變發泡劑或經由添加不溶解的核晶劑可以達到微細孔洞的結構，但是，問題是經由改變發泡劑所得的微細孔洞結構不是都充分，雖然相當微細孔洞的材料可以經由使用不溶解的核晶劑生產，後者需要使用抗沈澱劑，伴隨著增加生產成本。

【發明內容】

因此本發明之目的是尋找用於生產特別微細孔洞的 PMI 發泡體之調製物，在此沒有依靠使用不溶解的核晶劑，該發泡體還需要有和已知 PMI 發泡體一樣好的熱-機械性質。

經由下列組成之混合物生產可發泡的交聯聚合物之方法可以達到此目的：

(A) 30-70 重量組份之甲基丙烯酸、30-60 重量組份之甲基丙烯腈、0-30 重量組份含乙烯不飽和度之其他

(9)

經發現本發明方法由於少量比例之甲基丙烯酸第三丁酯或丙烯酸第三丁酯，可以生產高克分子量及極佳熱-機械性質之發泡體，良好的發泡體是得自使用 0.01-15 重量組份之甲基丙烯酸第三丁酯及/或丙烯酸第三丁酯，更大比例之甲基丙烯酸第三丁酯或丙烯酸第三丁酯軟化聚合物，損害熱-機械性質（比較實例 7a），得到克分子量 >600 kDa 之可發泡的聚合物且可進一步加工而得到非常微細孔洞的發泡體。

較宜使用 0.01-4.99 重量組份之甲基丙烯酸第三丁酯及/或丙烯酸第三丁酯，特別較宜是 1.0-4.99 重量組份之甲基丙烯酸第三丁酯及/或丙烯酸第三丁酯，對於可以均勻且控制性發泡之聚合物，必須添加 0.01-10 重量組份，較宜是 0.05-3 重量組份之交聯劑，用於良好的發泡，也需要加入 0.01-10 重量組份，較宜是 2-8 重量組份之發泡劑。

如此得到的微細孔洞發泡體其密度是在從 30 至 300 公斤/立方米之所要範圍內。

當與 DE 10212235.0 比較時，本發明方法提供不只是較不複雜的生產，另外的優點是經由省略不均勻的核晶劑，發泡體有更微細的孔洞結構，樹脂吸附因此也下降（實例 2 及 8 於表 2）。

具有乙烯不飽和度之其他單體（A）之實例是：丙烯酸或甲基丙烯酸，以及這些與含 1-4 個碳原子的低碳醇類之酯類、苯乙烯、馬來酸或其酸酐、衣康酸或其酸酐、乙

(10)

烯吡咯酮、氯乙烯及/或偏氯乙烯，環化而得到酸酐或醯亞胺是不可能或非常困難之共單體比例是不超過 30 重量組份，較宜是不超過 20 重量組份且特別較宜是不超過 10 重量組份，以單體之重量為基準。

可以使用下列化合物或混合物作為發泡劑 (C)：甲醯胺、甲酸、脲、衣康酸、檸檬酸、雙氰胺、水、單烷基脲、二甲基脲、5,5-偶氮雙(5-乙基-1,3-二噁烷)、2,2'-偶氮雙(N-丁基異丁醯胺)、2,2'-偶氮雙(N-二乙基丁基異丁醯胺)、2,2',4,4',4',4'-六甲基-2,2'-偶氮戊烷、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙烷)、碳酸二甲酯、碳酸二第三丁酯、丙酮合氰化氫碳酸鹽、氧化異丁酸甲酯碳酸鹽、N-甲基胺基甲酸乙酯、N-乙基胺基甲酸乙酯、N-第三丁基胺基甲酸乙酯、胺基甲酸乙酯、草酸、馬來酸、氧化異丁酸、丙二酸、氰基甲醯胺、二甲基馬來酸、甲基四碳酸四乙酯、草胺酸 N-丁酯、甲基三碳酸三甲酯、甲基三碳酸三乙酯；以及含 3-8 個碳原子之單元醇類，例如 1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、第三丁醇及異丁醇。

混合物中必須加入少量的交聯劑 (D)，在發泡過程中稍微交聯可以安定發泡體且因此可以生產均勻的發泡體，同時，交聯劑改善發泡體之耐熱性及蠕變行為，可能的交聯劑可以分成兩種：共價交聯劑 (D1)，也就是可共聚合的多重不飽和度化合物，這些單體可以舉例的是丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、烯丙基丙烯醯胺、烯丙基甲基丙烯醯胺、亞甲基雙(丙烯醯胺)或-(甲基丙烯醯

(13)

劑是阻燃劑，除了含鹵素之阻燃劑以外，其中部份含氧化鋇，也可使用含磷的化合物，含磷的化合物因為在火災事件時之煙霧毒性較低而較佳，磷化合物中特別是磷烷、磷烷氧化物、磷化合物、磷酸鹽、亞磷酸鹽及/或磷酸鹽，這些化合物可以有機及/或無機特質，實例是磷酸單酯類、磷酸單酯類、磷酸二酯類、磷酸二酯類及磷酸三酯類以及多磷酸鹽類。

根據本發明生產之聚（甲基）丙烯酸亞胺發泡體可以用於生產層狀材料，本發明之聚（甲基）丙烯酸亞胺發泡體具有廣泛的應用領域，其可用在汽車、火車、飛機、船、太空船、機械組件、天線、X-光桌、喇叭及導管。

本發明具有下列優點超越先前技藝之方法：

— 聚合方法使用均勻、低黏性的混合物，其可在技術上簡單的方法下製備及進一步加工。

— 該發泡體具有極微細的孔洞結構且因此有極低的樹脂吸附（表 3）。

— 機械性質、耐熱性極蠕變行為明顯優於比較樣本（表 4）。

— 該發泡體具有特別均勻的孔洞結構（圖 2）。

下列提供的實例是提供本發明之較佳說明，而不是要將本發明限制在其中揭示之特寫。

【實施方式】

發明實例 1-7：

(17)

表 3：選擇的樣本之孔洞大小及樹脂吸附比較

實例	發泡體密度 公斤/立方米	孔洞大小 微米	樹脂吸附 公斤/平方米
2	69	35	<0.040 a)
8	77	100-200	0.061
9	77	沒有測量	0.287

a) 無法測量

表 4：機械數據

實例	密度 公斤/立方米	擠壓強度 a) MPa	耐熱性 b) °C	蠕變 c) %
2	69	2.1	224	-0.15
6	68	1.8	215	0.05
7	66	1.8	210	0.57
8	67	1.5	沒有測量	0.3

a) DIN 53452

b) DIN 53424

c) DIN 53425、ASTM D621 及 D2990：180°C，2 小時，0.35 MPa

【圖式簡單說明】

圖 1：表示實例 1 孔洞結構之放大圖，影像尺寸 1 微米 x 1 微米。

(18)

圖 2：表示實例 3 孔洞結構之放大圖，影像尺寸 1 微米 x 1 微米。

五、中文發明摘要

發明之名稱：具微細孔洞之耐熱性聚甲基丙烯酸醯亞胺發泡體

本發明係關於用於製造具有降低孔洞大小的聚甲基丙烯酸醯亞胺發泡體之組成物，本申請專利之方法可以製備具有特別均勻孔洞大小之非常微細孔洞之發泡體，且不依賴於不溶解的核晶劑。

六、英文發明摘要

發明之名稱： Heat-resistant polymethacrylimide foams with fine pores

Compositions for producing polymethacrylimide foams with reduced pore size. The claimed process can prepare a very fine-pore foam with particularly homogeneous pore size distribution, and is not dependent on insoluble nucleating agents.

圖 1

845069

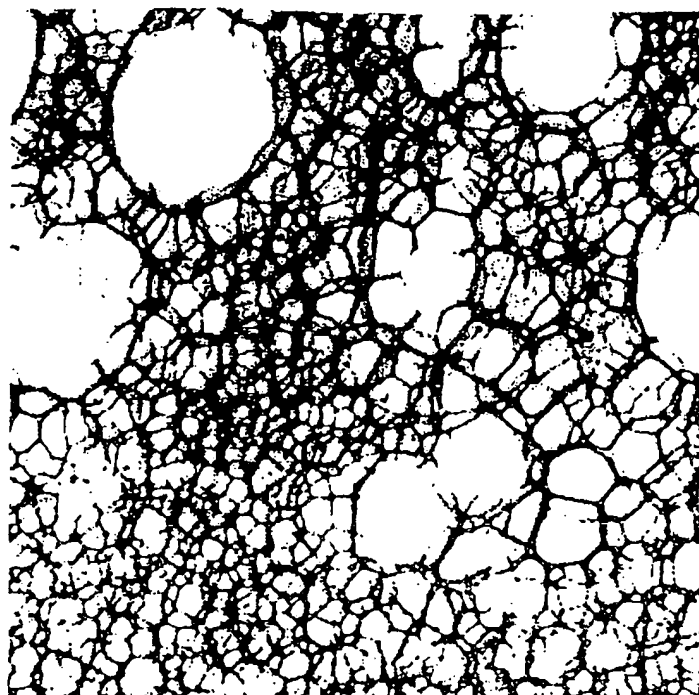
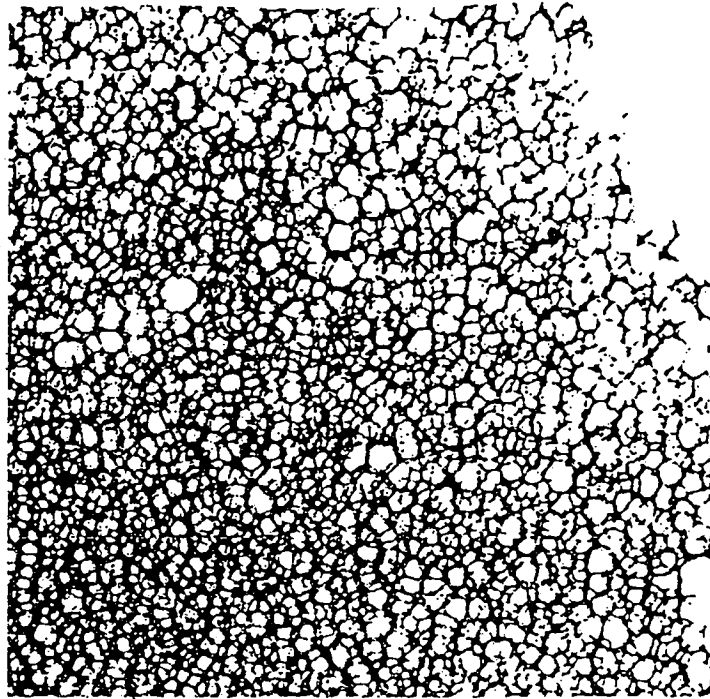


圖 2



七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第 (1) 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

發明專利說明書

99年2月10日修(更)正替換頁

公告本

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93123939

※申請日期：93 年 08 月 10 日

※IPC 分類：C08J 9/04 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 具微細孔洞之耐熱性聚甲基丙烯酸鹽亞胺發泡體

(英) Heat-resistant polymethacrylimide foams with fine pores

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 贏創羅恩有限責任公司

(英) EVONIK ROHM GMBH

代表人：(中) 1. 華納 沙賓娜 2. 薛佛 瑪蒂斯

(英) 1. WERNER, SABRINA 2. SCHAEFER, MATTHIAS

地 址：(中) 德國達木士塔柯斯甘利

(英) Kirschenallee, D-64293 Darmstadt, Germany

國籍：(中英) 德國 GERMANY

三、發明人：(共 6 人)

1. 姓 名：(中) 裘那 史哥勃

(英) SCHERBLE, JONAS

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

2. 姓 名：(中) 維那 吉爾

(英) GEYER, WERNER

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

3. 姓 名：(中) 赫曼 席伯特

(英) SEIBERT, HERMANN

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

4. 姓 名：(中) 倫納赫德 梅爾

(英) MAIER, LEONHARD

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

5. 姓名：(中) 托爾史丹 真
(英) JAHN, TORSTEN
國籍：(中) 德國
(英) GERMANY

6. 姓名：(中) 湯瑪斯 巴賽爾
(英) BARTHEL, THOMAS
國籍：(中) 德國
(英) GERMANY

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 德國 ; 2003/10/30 ; 103 50 971.2 ☒ 有主張優先權

(英) GERMANY

5. 姓名：(中) 托爾史丹 真
(英) JAHN, TORSTEN
國籍：(中) 德國
(英) GERMANY

6. 姓名：(中) 湯瑪斯 巴賽爾
(英) BARTHEL, THOMAS
國籍：(中) 德國
(英) GERMANY

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 德國 ; 2003/10/30 ; 103 50 971.2 ☒ 有主張優先權

(7)

單體，

(B) 0.01-15 重量組份之甲基丙烯酸第三丁酯及 / 或丙烯酸第三丁酯，

(C) 0.01-10 重量組份之發泡劑，

(D) 0.01-10 重量組份之交聯劑，也就是 (D1) 可自由基聚合之多重不飽和化合物，及 / 或 (D2) 含一個至少二價金屬陽離子且可溶解在單體混合物中的鹽形式之離子交聯劑，

(E) 0.01 至 2 重量組份之聚合引發劑，及

(F) 0 至 20 重量組份之傳統添加劑，例如抗靜電劑、抗氧化劑、脫模劑 (mould-release agents)、潤滑劑、染料、阻燃劑、流動改良劑、填充劑、光安定劑及有機磷化合物例如亞磷酸鹽或磷酸鹽、顏料、剝離劑 (release agents)、氣候安定劑及塑化劑在整體中聚合而得到板片，其視需要熱調適後在從 150 至 250℃ 之溫度發泡。

本發明也提供下列組成之可發泡之交聯聚合物：

(A) 30-70 重量組份之甲基丙烯酸、30-60 重量組份之甲基丙烯腈、0-30 重量組份含乙烯不飽和度之其他單體，

(B) 0.01-15 重量組份之甲基丙烯酸第三丁酯及 / 或丙烯酸第三丁酯，

(C) 0.01-10 重量組份之發泡劑，

(D) 0.01-10 重量組份之交聯劑，也就是 (D1) 可自由基聚合之多重不飽和化合物，及 / 或 (D2) 含一個至

(8)

少二價金屬陽離子且可溶解在單體混合物中的鹽形式之離子交聯劑，

(E) 0.01 至 2 重量組份之聚合引發劑，及

(F) 0 至 20 重量組份之傳統添加劑，例如抗靜電劑、抗氧化劑、脫模劑 (mould-release agents)、潤滑劑、染料、阻燃劑、流動改良劑、填充劑、光安定劑及有機磷化合物例如亞磷酸鹽或磷酸鹽、顏料、剝離劑 (release agents)、氣候安定劑及塑化劑。

較宜使用下列組成之可發泡的交聯聚合物：

(A) 30-70 重量組份之甲基丙烯酸、30-60 重量組份之甲基丙烯腈、0-30 重量組份含乙烯不飽和度之其他單體，

(B) 0.01-4.99 重量組份之甲基丙烯酸第三丁酯及 / 或丙烯酸第三丁酯，

(C) 0.01-10 重量組份之發泡劑，

(D) 0.01-10 重量組份之交聯劑，也就是 (D1) 可自由基聚合之多重不飽和化合物，及 / 或 (D2) 含一個至少二價金屬陽離子且可溶解在單體混合物中的鹽形式之離子交聯劑，

(E) 0.01 至 2 重量組份之聚合引發劑，及

(F) 0 至 20 重量組份之傳統添加劑。

訝異地，本文發現少量甲基丙烯酸第三丁酯或丙烯酸第三丁酯之共聚合得到具有非常好的熱-機械性質及極微細且均勻孔洞結構之發泡體。

(11)

胺)、二乙撐雙(碳酸烯丙酯)、乙二醇二丙烯酸酯或乙二醇二甲基丙烯酸酯、二甘醇二丙烯酸酯或二甘醇二甲基丙烯酸酯、三甘醇二丙烯酸酯或二甲基丙烯酸酯、四甘醇二丙烯酸酯或四甘醇二甲基丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯或三丙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯或1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯或1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、新戊基二醇二丙烯酸酯或新戊基二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯或1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙基二丙烯酸酯或三羥甲基丙基二甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙基三丙烯酸酯或三羥甲基丙基三甲基丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯或季戊四醇三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯或季戊四醇四甲基丙烯酸酯，各季戊四醇衍生物視需要也可使用三-及四功能基化合物組成之工業混合物形式，以及氰尿酸三烯丙酯或異氰尿酸三烯丙酯，另一種可以使用的是離子性交聯劑(D2)，這些是多價金屬陽離子其在共聚合物之酸基間形成離子性橋，其他實例是鹼土金屬或鋅之丙烯酸鹽或甲基丙烯酸鹽，較宜是(甲基)丙烯酸鋅及(甲基)丙烯酸鎂，(甲基)丙烯酸鹽也可經由溶解例如 ZnO 或 MgO 於單體混合物中而製備。

使用的引發劑(E)包括可以引發自由基聚合反應之化合物及引發劑系統，已知種類之化合物是過氧化物、氫過氧化物、過氧二硫酸鹽、過碳酸鹽、過縮酮、過氧酯類、過氧化氫及偶氮化合物，引發劑之實例是過氧化氫、過

(12)

氧化二苯甲醯、過氧化二碳酸二環己酯、二月桂基過氧化物、甲乙酮過氧化物、乙醯基丙酮過氧化物、二第三丁基過氧化物、第三丁基氫過氧化物、枯烯氫過氧化物、過辛酸第三丁酯、2-乙基過己酸第三丁酯、過新癸酸第三丁酯、過特戊酸第三戊酯、過特戊酸第三丁酯、過苯甲酸第三丁酯、過氧二硫酸鋰、過氧二硫酸鈉、過氧二硫酸鉀及過氧二硫酸銨、偶氮異丁腈、2,2-偶氮雙(2,4-二甲基異戊腈)、2,2-偶氮雙(異丁腈)、2,2-偶氮雙(2-脒基丙烷)二鹽酸鹽、2-(胺基甲醯基偶氮)異丁腈及4,4'-偶氮雙(氰基戊酸)，氧化還原引發劑也同樣合適(H. Rauch-Puntigam, Th. Völker, Acryl- und Methacrylverbindungen [Acrylic and methacrylic compounds], Springer, Heidelberg, 1967 或 Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 1, pages 286 et seq., John Wiley & Sons, New York, 1978)，有利於合併對時間及溫度有不同分解性質之引發劑及引發劑系統，引發劑(E)之使用量較宜是從0.01至2重量組份，特別較宜是從0.15至1.5重量組份，以單體之總重量為基準。

傳統的添加劑(F)也可添加至混合物，其中特別是抗靜電劑、抗氧化劑、脫模劑(mould-release agents)、潤滑劑、染料、阻燃劑、流動改良劑、填充劑、光安定劑及有機磷化合物例如亞磷酸鹽或磷酸鹽、顏料、剝離劑(release agents)、氣候安定劑及塑化劑，其他可能的添加

(14)

將表中提供的量之甲基丙烯酸 (MAA) 、 甲基丙烯腈 (MAN) 、 第三丁醇 (tert-BuOH) 及甲基丙烯酸第三丁酯 (tBMA) ， 以及在各情形下 0.17 重量組份之甲基丙烯酸烯丙酯、 0.1 重量組份之 MgO 、 0.40 重量組份之過特戊酸第三丁酯、 0.036 重量組份之 2-乙基過己酸第三丁酯、 0.10 重量組份之過苯甲酸第三丁酯、 0.103 重量組份之過新癸酸枯酯、 0.005 重量組份之苯醌及 0.16 重量組份之作爲剝離劑 (release agent) 的 PAT 1037 (供應者 : E. und P. Würtz GmbH & Co. KG, Industriegebiet, In der Weide 13+18, 55411 Bingen, Sponsheim) 小心地混合，在厚度是 23 毫米之槽內將混合物聚合 48 小時後進行從 40 °C 延伸至 115 °C 之溫度程式歷時 3 小時，在表中提供的情形下之對流烤爐中使聚合物發泡，藉由顯微鏡測量孔洞大小。

(15)

表 2：發泡體樣本 1-7 之組成物、發砲情形、密度及孔洞大小。

實 例	MAA Pbw	MAN pbw	tBMA pbw	tert- BuOH pbw	發 泡 ℃ / 小 時	密 度 公 斤 / 立 方 米	孔 洞 大 小 微 米
1	50.0	50.0	0.0	8.0	220/2	61	50-200
2	50.0	50.0	1.0	7.5	220/2	69	35
3	49.0	50.0	2.0	7.0	200/2	75	20
4	47.0	50.0	4.0	6.0	200/2	77	10
5	46.0	50.0	6.0	1.5	230/2	81	7
6	44.0	50.0	10.0	2.0	230/2	57	7
7a)	39.7	40.3	20.0	0	200/2	75	5

a) 非常脆的發泡體，很難機械處理

表 2 之孔洞大小清楚顯示用 tBMA 取代 tert-BuOH 可以使孔洞結構明顯更微細，其顯示 tBMA 同時作為發泡劑及核晶劑。

比較實例 8（不溶解的核晶劑）

將作為發泡劑之 290 克（2.9 重量組份）之甲醯胺及 290 克（2.9 重量組份）之異丙醇添加至 5000 克甲基丙烯酸（50.0 重量組份）、5000 克甲基丙烯腈（50.0 重量組份）及 17 克（0.17 重量組份）之甲基丙烯酸烯丙酯組成之混合物中，將 40 克（0.40 重量組份）之過特戊酸第三

(16)

丁酯、3.6 克（0.036 重量組份）之 2-乙基過己酸第三丁酯、10 克（0.10 重量組份）之過苯甲酸第三丁酯、10.3 克（0.103 重量組份）之過新癸酸枯酯、400 克（4.0 重量組份）之 Degalan BM 310（高分子量聚甲基丙烯酸甲酯）、0.5 克（0.005 重量組份）之苯醌及 16.0 克（0.32 重量組份）之作為剝離劑（release agent）的 PAT 1037 也加入混合物中。

將作為核晶劑之 25 克粒子大小 <5 微米之 SiO_2 粒子（商標是 Mikrosil® LM500 之粉狀石英，Euroquarz GmbH, Kirchhellener Allee 53, 46282 Dorsten 供應）加入混合物中。

將混合物攪拌至均勻，然後在大小是 50x50 公分且邊緣密封厚度是 2.3 公分之兩個玻璃板組成之槽內在 39℃ 聚合 18.5 小時，然後將聚合物進行從 40℃ 延伸至 115℃ 之溫度程式歷時 17.25 小時而完成聚合，然後在 205℃ 使混合物發泡 2 小時，所得的發泡體之包封密度是 77 公斤/立方米。

比較實例 9（無核晶劑）

此步驟是根據比較實例 8 之說明但是沒有使用核晶劑，所得的發泡體之包封密度是 77 公斤/立方米。

附件 5A ：第093123939號申請專利範圍修正本

民國 100 年 3 月17日修正

十、申請專利範圍

1.一種生產可發泡的交聯化聚合物之方法，其特徵是將下列組成之混合物

(A) 30-70 重量份之甲基丙烯酸、30-60 重量份之甲基丙烯腈、0-30 重量份含乙烯不飽和度之其他單體，

(B) 0.01-4.99 重量份之甲基丙烯酸第三丁酯及/或丙烯酸第三丁酯，

(C) 0.01-10 重量份之發泡劑，

(D) 0.01-10 重量份之交聯劑，

(E) 0.01 至 2 重量份之聚合引發劑，及

(F) 0 至 20 重量份之傳統添加劑，選自抗靜電劑、抗氧化劑、脫模劑 (mould-release agent)、潤滑劑、染料、阻燃劑、流動改良劑、填充劑、光安定劑和有機磷化合物 (選自亞磷酸鹽或磷酸鹽)、顏料、剝離劑 (release agent)、氣候安定劑及塑化劑，

整體聚合而得到片層，接著在從 150 至 250℃ 之溫度下發泡。

2.一種可發泡的交聯化聚合物，其包含下列組份：

(A) 30-70 重量份之甲基丙烯酸、30-60 重量份之甲基丙烯腈、0-30 重量份含乙烯不飽和度之其他單體，

(B) 0.01-4.99 重量份之甲基丙烯酸第三丁酯及/或丙烯酸第三丁酯，

(C) 0.01-10 重量份之發泡劑，

(D) 0.01-10 重量份之交聯劑，

(E) 0.01 至 2 重量份之聚合引發劑，及

(F) 0 至 20 重量份之傳統添加劑，選自抗靜電劑、抗氧化劑、脫模劑 (mould-release agent)、潤滑劑、染料、阻燃劑、流動改良劑、填充劑、光安定劑和有機磷化合物 (選自亞磷酸鹽或磷酸鹽)、顏料、剝離劑 (release agent)、氣候安定劑及塑化劑。

3.一種聚(甲基)丙烯醯亞胺發泡體，其特徵是其係得自經由發泡如申請專利範圍第2項之聚合物。

4.一種層狀材料，其包含如申請專利範圍第3項之聚(甲基)丙烯醯亞胺發泡體層。

5.一種如申請專利範圍第3項之聚(甲基)丙烯醯亞胺發泡體的用途，其係用於汽車、火車、船、飛機、太空船。

6.一種如申請專利範圍第3項之聚(甲基)丙烯醯亞胺發泡體的用途，其係用於機械元件。

7.一種如申請專利範圍第3項之聚(甲基)丙烯醯亞胺發泡體的用途，其係用於天線。

8.一種如申請專利範圍第3項之聚(甲基)丙烯醯亞胺發泡體的用途，其係用於X-光桌。

9.一種如申請專利範圍第3項之聚(甲基)丙烯醯亞胺發泡體的用途，其係用於喇叭。

10.一種如申請專利範圍第3項之聚(甲基)丙烯醯亞

胺發泡體的用途，其係用於導管。