



(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 I656152 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 04 月 11 日

(21)申請案號：103141980

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 12 月 03 日

(51)Int. Cl. : **C08J9/04 (2006.01)** **C08J9/20 (2006.01)**
C08J9/22 (2006.01) **C08F20/52 (2006.01)**
B29B13/08 (2006.01) **B29C44/00 (2006.01)**
B29K33/00 (2006.01)

(30)優先權：2013/12/06 德國 102013225132.7

(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)；雷柏 伊娜 LIEBL, INA (DE)；霍林 丹
尼斯 HOLLEYN, DENIS (DE)；賽培爾 克里斯多夫 SEIPEL, CHRISTOPH (DE)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 201333085A EP 0987292A1
US 3627711

審查人員：楊艾琪

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 18 頁

(54)名稱

聚(甲基)丙烯醯亞胺粒子之預發泡以供隨後於封閉模內發泡模塑

PREFOAMING OF POLY (METH) ACRYLIMIDE PARTICLES FOR SUBSEQUENT FOAM
MOULDING ENCLOSED MOULDS

(57)摘要

本發明係關於一種可經進一步加工而獲得發泡體模塑物或複合物之經預發泡的聚(甲基)丙烯醯亞胺(P(M)I)粒子的製造方法。此方法之特徵是：先將聚合物顆粒在一設備中利用波長適合此目的之 IR 輻射予以加熱並因此預發泡。該顆粒可在隨後之步驟中(例如在壓模中)被加工並發泡而獲得模塑物或具有發泡體核心之複合工件。

The invention relates to a process for the production of prefoamed poly(meth)acrylimide (P(M)I) particles which can be further processed to give foam mouldings or composites. A feature of this process is that a polymer granulate is first heated and thus prefoamed in an apparatus by means of IR radiation of a wavelength suitable for this purpose. Said granulate can be further processed in subsequent steps, e.g. in a press mould with foaming to give a moulding or a composite workpiece with foam core.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

聚(甲基)丙烯酸醯亞胺粒子之預發泡以供隨後於封閉模內發泡模塑

Prefoaming of poly(meth) acrylimide particles for subsequent foam moulding enclosed moulds

【技術領域】

本發明係關於一種可經進一步加工而獲得發泡體模塑物或複合物之經預發泡的聚(甲基)丙烯酸醯亞胺(P(M)I)粒子的製造方法，尤其是聚甲基丙烯酸醯胺(PMI)粒子的製造方法。此方法之特徵是：先將聚合物顆粒在一設備中利用波長適合此目的之IR輻射予以加熱並因此預發泡。可在隨後步驟中，例如在壓模中，將該顆粒進一步加工並發泡而獲得模塑物或具有發泡體核心之複合工件。當聚合物粒子(尤其是P(M)I粒子)係在封閉模內發泡時，尤其是重力影響導致在該模內之個別粒子之不均勻的分布且因此不均勻之密度分布。在本發明中，此不均勻藉由在材料進料至該模之前將該等粒子預發泡至允許組件模之極高填充度的整體密度而抵銷。在該真實的發泡體模塑方法之前，因此，該模係已完全藉由自由流動之材料所填充，然後在該等粒子之間的空隙藉由利用曝於熱以進一步發泡而以發泡體填充。在本發明中，可能確保在該

組件中均勻的密度分布且因此達到均勻的成品性質。

【先前技術】

DE 27 26 260 描述甚至在高溫下也具有優越機械性之聚（甲基）丙烯酸醯胺發泡體（P(M)I 發泡體）的製造。該發泡體係藉由鑄造方法製造，亦即在一腔室中將所需之單體和另外物質混合且聚合。在第二步驟中，藉由加熱將該聚合物發泡。這些方法是極複雜的且難以自動化。

DE 3 630 930 描述另一種用於上述由甲基丙烯酸和甲基丙烯酸製成之共聚物片之發泡的方法。在此，該聚合物片係在微波場輔助下發泡，且此方法因此在下文中稱為微波方法。在此必須考慮之因素是：必須預先將該待發泡之片或至少其表面加熱至或高於該材料之軟化點。因為在這些條件下，藉由該外部加熱所軟化之材料當然也開始發泡，不可能僅經由微波場之效應控制該發泡方法；反而，需要藉由補助的加熱系統所附隨之外部控制。這是指：將微波場附加至標準的單一階段熱空氣方法，以加速發泡。然而，該微波方法已證實是太複雜且因此無實際適切性，且尚未被使用。另外，需要極高能量之低波長輻射，以確保透入該片的足夠深度。然而，此方法是極不具效率的，且在沒有另外加熱下，甚至對於極薄之片，該輻射時間會是至少 30 分鐘。

在 EP 356 714 中發現：以甲基丙烯酸烯丙酯所交聯之機械穩定的 PMI 發泡體。舉例而言，使用偶氮雙異丁

子製造。此方法之特徵是：藉由紅外光輻射（其至少 80% 具有 1.4 至 10.0 微米的波長），將未經發泡之 P(M)I 粒子預先發泡。

為此，較佳使用 IR 來源，其在具有 5.0 至 9.0 微米之波長範圍的中間至長 IR 區中發射至少 5%。極特佳在此是彼此分開之二波長範圍，其中該 IR 來源發射至少 5%。此二範圍之第一者是 5.3 至 6.5 微米。第二較佳波長範圍是 7.8 至 8.9 微米。令人驚訝地，具有波長在此二範圍之一內的 IR 輻射可特別有效地使用於預先發泡的方法。

此類型之輻射特佳藉由使用 IR 來源來完成，該 IR 來源具有以維恩（Wein's）方法計算之 780 K 至 1800 K 的溫度，特別是 800 至 1200 K。該 IR 輻射依照 DIN 5031 分類。

特別令人驚訝地，已發現：具有所述波長（特別是具有該較佳波長）之 IR 輻射是極適合於 P(M)I 粒子之預發泡。對於由先前技藝已知之片狀 P(M)I，使用之輻射來源舉例而言是 2000 K 來源。這些 IR 來源在約 1.2 微米具有發射最大值。彼等發出高能量輻射而確保合適之透入該材料的深度。然而，這些來源在 5.0 以上之波長區內幾乎沒有發射。令人驚訝地，已發現：在本發明之方法中，精確地，此發射區特別適合於 P(M)I 粒子之預發泡。

在一較佳具體例中，本發明方法之進行是將尚未預發泡之該等 P(M)I 粒子置於輸送設備上（例如輸送帶上），且傳送通過具有合適之 IR 輻射來源（其特別在所要波長

範圍中發射)的加熱單元。為要獲得特別良好結果，此輸送設備之負載方式應是使該 P(M)I 粒子在其上形成單層且皆藉由 IR 輻射來源來直接照射。此預發泡較佳可在如 5 分鐘之短時間後，特佳在 3 分鐘之後完成。在此用於所述具體例之預發泡時間是以下因素之函數：該粒子尺寸、發泡劑類型及發泡劑濃度、輻射來源之波長、與該輻射來源之距離及該輻射強度。對於該粒子所設定之輸送速率轉而是該預發泡時間的函數。

該輻射強度和輻射時間在此視多種因素而定且可藉由精於此技藝之人士使用一些實驗來最佳化。這些加熱參數視使用之發泡體材料的軟化點、使用之發泡劑的沸點或分解溫度、該材料之孔尺寸及/或密度、該材料之厚度及在該輻射來源與該發泡體核心之間的距離而定。輻射強度之增加通常在具有較大堅固性之材料、該材料之較高密度、該材料之較大厚度及與該輻射來源之間的較大距離的情況下是需要的。該輻射強度可再隨待達成之成形程度來變化。該輻射強度之調節因此通常是使該 P(M)I 粒子中央達成 170 至 250°C 之溫度。

在本發明之一特別具體例中，已將該加熱單元整合於多階段製造系統中。二變化型在此特別令人感興趣。在第一變化型中，該經預發泡之 P(M)I 粒子在該加熱單元後直接通入成形模。此種成形模有很多變化型。在此，一可能性是利用模內發泡之該發泡體材料的簡單成形。此類型之下游方法舉例而言可在 EP 2 598 304 中發現。在此，另一

可能性不僅是要模塑該發泡體，同時也要提供外部材料（例如複合材料）給此發泡體。因此可能容易地由本發明之經預發泡的 P(M)I 粒子製造複雜形狀的發泡體複合材料。

在此，可能製造具有明顯更均勻之孔結構且無缺陷的發泡體核心複合物；這在利用尚未預發泡之粒子時並不恰當。藉由將本發明之方法整合於用於製造複雜形狀之發泡體材料或發泡體核心複合材料的整個方法中，因此可能快速地、在短循環時間中且在具有特別良好品質下製造這些材料。另外，在模內發泡中，相較於當使用未預發泡且因此明顯更小之粒子時，當使用經預發泡之粒子時粒子更容易進料至模，因此是明顯更小的。此優點當然對於極薄壁之模塑物是較不重要的，且在該類型之情況中，因此可能使用尚未預發泡之粒子。因此可能將經預發泡之粒子進料至模之主要區且將已經預發泡之粒子進料至那些導致該模之極薄壁區的區。

與先前技藝相比，本方法之另一大優點是：雖然該預發泡快速地進行，同時該預發泡不太激烈而避免破壞該 P(M)I 粒子表面。

在第二同樣較佳之變化型中，本發明之方法整合於整個方法中是先使該經預發泡之 P(M)I 粒子輸送於貯存容器中。然後，該材料由該貯存容器進料於至少一成形模。此變化型明顯特別有用於整個方法，其中有一個與多個成形模組合之加熱單元。以此方式，可連續地操作該加熱單

元，同時該成形模當然在固定循環次數下分批地操作。

該加熱單元較佳具有多個 IR 光源，以致該等級之顆粒表面被均勻地加熱。令人驚訝地，已發現：在對該材料無任何伴隨之破壞下，該材料之非激烈的加熱可提供快速且有效率之預發泡。當該方法正確地進行時，特別消除對該剛性泡體表面之破壞，此舉例而言可在爐中加熱時被觀察到。在使用之 IR 光譜區中的輻射在無吸收下透入該泡室（foam cell）之氣相中，且直接加熱該室壁基質。特別令人驚訝地，在此已發現：此種利用 IR 輻射之加熱類型即使在相對大粒子中可達成特別均勻的熱分布。

為要改良在用於複合材料製造之隨後步驟中重要的發泡體核心材料與外層之間的黏合性，也可能使用黏合促進劑。該黏合促進劑在本發明之預發泡開始之前，也可已應用在該 P(M)I 粒子之表面上，這是在隨後步驟中之應用的替代方案。特別地，聚醯胺類或聚（甲基）丙烯酸酯類已證實是適合作為黏合促進劑。然而，也可能使用對精於此技藝之人士由複合材料之製造得知之低分子量化合物，尤其是如該外層用之基質材料所需的。

特別地，本發明之方法所具有之大優點是：本發明之方法可極快速地進行且因此可在極短循環時間下與下游方法組合。本發明之方法因此可極成功地整合於量產系統內。

對本發明之整個方法所要選擇之處理參數視在任何個別情況中所用之系統設計及其設計以及所用之材料而定。

彼可容易地藉由一些初步實驗，被精於此技藝之人士所測定。

在本發明中所用之材料是 P(M)I，尤其是 PMI。這些 P(M)I 發泡體也稱為剛性發泡體，且特徵是特別堅固。該 P(M)I 發泡體一般是在二階段方法中被製造：a) 鑄造聚合物之製造及 b) 該鑄造聚合物之發泡。依照先前技藝，隨後將這些裁切或鋸開成所要之形狀。迄今在工業中較未確立之替代方案是模內發泡，本發明之方法可能用於此模內發泡。

本發明之方法較佳使用尚未預發泡之具有 0.5 至 5.0 毫米（較佳是 1.0 至 4.0 毫米）之粒子尺寸的 P(M)I 粒子。

尚未預發泡之該 P(M)I 粒子在將這些粒子用於本發明方法之前，可藉由二種不同之方法變化型製造。在第一方法變化型中，顆粒形之該 P(M)I 粒子，藉由粉碎，由 P(M)I 半成品而獲得。此 P(M)I 半成品是上述之未經發泡之片聚合物，其係以鑄造聚合物形式被獲得。

該鑄造聚合物係藉由先製造包含（甲基）丙烯酸及（甲基）丙烯腈（較佳莫耳比率為 2:3 至 3:2）作為主成份之單體混合物而製造。也可能使用其他共單體，例如丙烯酸之酯或甲基丙烯酸之酯、苯乙烯、順丁烯二酸或衣康酸或其酸酐或乙烯基吡咯啉酮。然而，在此該共單體之比例不應多於 30 重量%。也可以使用小量交聯用單體，一實例是丙烯酸烯丙酯。然而，該量應是至多 0.05 重量%至

2.0 重量 %。

該共聚混合物還包含在約 150 至 250°C 之溫度下分解或蒸發且因此形成氣相之發泡劑。該聚合在低於此溫度下進行，且因此該鑄造聚合物包含潛在的發泡劑。該聚合有利地在區段模（block mould）中二玻璃板之間進行。

此類型之 PMI 半成品的製造原則上對精於此技藝之人士是已知的且舉例而言可在 EP 1 444 293、EP 1 678 244 或 WO 2011/138060 中發現。特別可提及之 PMI 半成品是那些以經發泡之形式由 Evonik Industries AG 用商標 ROHACELL® 上市者。可考慮使丙烯醯亞胺半成品（PI 半成品）在製造和加工方面類似於該 PMI 發泡體。然而，該丙烯醯亞胺產品比其他發泡體材料由於毒性而明顯較不佳。

在本發明之方法的第二變化型中，該 P(M)I 粒子是本質上可直接導入該方法的懸浮聚合物。此類型之懸浮聚合物的製造舉例而言可在 DE 18 17 156 或在申請檔案編號 13155413.1 之德國專利申請案中發現。

較佳是：該預發泡之 P(M)I 粒子之整體密度是 40 至 400 公斤/立方公尺、較佳是 60 至 300 公斤/立方公尺且特佳是 80 至 220 公斤/立方公尺。

該預發泡之 P(M)I 粒子的最大尺寸還更佳是 1.0 至 25 毫米、特佳是 2.0 至 20 毫米。

可另外將在本發明中所製造之經預發泡 P(M)I 粒子如所述地加工以獲得發泡體模塑物或發泡體核心複合材料。

該發泡體模塑物或發泡體核心複合材料特別可用在例如汽車工業之車身構造或內部包覆物的量產、軌道車輛構造或船舶建造之內部零件、航太工業、機械工程、運動設備之製造、家具構造或風力渦輪設計中。

【實施方式】

實施例

用作 PMI 顆粒之材料係由 Evonik Industries 所上市之具有產品名 ROHACELL RIMA 的 PMI 發泡體。該等顆粒係利用得自 Getecha 之 RS3806 切碎磨機，由粉碎尚未預發泡之經聚合的聚合物片來製造。所得顆粒之最大直徑在最大點處是 5 毫米。

比較用實例 1：利用對流爐預發泡

來自該磨機之尚未預發泡的經粉碎材料具有約 1200 公斤/立方公尺之封套密度（envelope density）和約 600 至 700 公斤/立方公尺之整體密度。此二密度係藉由在爐中之預發泡來降低。這是藉由變化滯留時間及溫度來達成。對此，將該自由流動之經粉碎材料分散在以離型膜覆蓋之金屬片上。此應達成最大均勻度，且為要保證均勻發泡，該層厚度不應超過最大晶粒直徑。然後，該片在已經預熱至預發泡溫度的爐中放置例如 45 分鐘。

該整體密度因此可在 175℃ 之預發泡溫度下，於 30 分鐘內，由約 600-700 公斤/立方公尺降至約 360-460 公斤

/立方公尺。

本發明之實例 1：利用 IR 室之預發泡

使用之來源是得自 KRELUS Infrared AG，其具有以下性質：

這些是具有 2.5 微米主波長（有效至 9.6 微米）之中波金屬箔來源。在此 2.5 微米對應於由該維恩方法計算之 850°C 之溫度。該載體是金屬殼體，且該等金屬箔作為阻抗材料且摺皺以提供大的發射表面。

在該 IR 室中，有設置遍布在整個上下表面上（3*3 模組）而具有（3*3*2.5kW）之表觀功率定額：22.5kW 之總功率定額的來源。該等來源具有連續可變控制且不具有主動冷卻。將該大面積來源作成具有 123x248 毫米之單一模組尺寸的模組，來源高度是 65 毫米。

配備 IR 輻射來源的室係在開啟大面積來源、有約 160°C 之所得表面溫度和約 135°C 之所得底面溫度下操作 1.5 小時。此操作之目標是要改良與經連續進行之預發泡相關之結果的再現性。

然後將該預發泡之材料如所述地分布在置於該室內之該經預熱的載體上。對於該預發泡方法，該上方和下方來源場被活化。使用之輻射來源包含多個發射 1.4 至 3.0 微米之最大波長的來源。一旦預發泡屆滿 10 分鐘，則將該來源關掉，且該載體與經粉碎之材料由該爐移出。

預發泡參數之實例：以約 190°C 之預發泡溫度，可在

明之實例 2 顯明的：當在該 PMI 之最大吸收的波長區中進行操作時，達成特別有效率的發泡。

公告本

I656152

發明摘要

※申請案號：103141980

※申請日：103 年 12 月 03 日

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

聚(甲基)丙烯酸醯亞胺粒子之預發泡以供隨後於封閉模
內發泡模塑

Prefoaming of poly(meth) acrylimide particles for subsequent foam
moulding enclosed moulds

【中文】

本發明係關於一種可經進一步加工而獲得發泡體模塑物或複合物之經預發泡的聚(甲基)丙烯酸醯亞胺(P(M)I)粒子的製造方法。此方法之特徵是：先將聚合物顆粒在一設備中利用波長適合此目的之 IR 輻射予以加熱並因此預發泡。該顆粒可在隨後之步驟中(例如在壓模中)被加工並發泡而獲得模塑物或具有發泡體核心之複合工件。

【英文】

The invention relates to a process for the production of prefoamed poly(meth)acrylimide (P(M)I) particles which can be further processed to give foam mouldings or composites. A feature of this process is that a polymer granulate is first heated and thus prefoamed in an apparatus by means of IR radiation of a wavelength suitable for this purpose. Said granulate can be further processed in subsequent steps, e.g. in a press mould with foaming to give a moulding or a composite workpiece with foam core.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

申請專利範圍

1. 一種可用於模內發泡之經預發泡的聚（甲基）丙烯酸酯亞胺（P(M)I）粒子的製造方法，其特徵在於藉由其中至少 80% 具有 1.4 至 10.0 微米之波長的紅外光（IR）輻射來將未發泡之 P(M)I 粒子預發泡。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中使用之 IR 來源在 5.0 至 9.0 微米之波長範圍發射至少 5%。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中使用之 IR 來源在 5.3 至 6.5 微米或 7.8 至 8.9 微米之波長範圍發射至少 5%。

4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該 IR 來源之溫度以維恩（Wein's）方法計算為 780K 至 1800K。

5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中該 IR 來源之溫度以維恩方法計算為 800K 至 1200K。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中尚未預發泡之該等 P(M)I 粒子的尺寸是 0.5 至 5.0 毫米。

7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中預發泡係在至多 5 分鐘內完成。

8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中係將尚未預發泡之該等 P(M)I 粒子以單層方式在輸送帶上傳送通過具有 IR 輻射來源的加熱器單元。

9. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中在該加熱器單元之後，將該等經預發泡之 P(M)I 粒子直接傳送至成形模中或傳送至由其中將材料進料到至少一個成形模的貯存

容器中。

10. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中藉由研磨 P(M)I 半成品而獲得顆粒狀之尚未預發泡的該等 P(M)I 粒子。

11. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該等 P(M)I 粒子是懸浮聚合物。

12. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該等經預發泡之 P(M)I 粒子的最大尺寸是 1.0 至 25 毫米。

13. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該等經預發泡之 P(M)I 粒子的整體密度是 60 至 300 公斤/立方公尺。

腈作為自由基生成劑，且將 0.1 重量%至 10 重量%之導電粒子添加至待聚合之混合物。雖然這些發泡體是極堅固的，彼僅具有極小的破裂點拉伸應變。同理適用於在 JP 2006 045532 中所揭示之藉由金屬鹽以離子性交聯的 PMI 發泡體。然而，再次，這些發泡體是由聚合物片來製造且，在發泡後於複雜方法中裁切或鋸開成合適形狀。

在 PMI 發泡體之外，還有其他已知之具有類似性質之以甲基丙烯酸和丙烯腈為底質之發泡體（PI 發泡體）。這些舉例而言係在 CN 100420702C 中被描述。然而，再次地，這些發泡體係由片來製造。

在這些由未發泡之聚合物片所開始之方法之外，還有已知之由顆粒開始的"模內發泡"方法。然而，原則上，這些與所述之方法相比有很多缺點。獲得非均勻孔結構，其在原初粒子之內部與該等原有粒子間之邊界之間有差異。另外，該發泡體之密度也是不均勻的，由於如上述之在發泡期間該粒子之非均勻分布。可再觀察到這些由顆粒所發泡之產物，在發泡期間，於該等原初粒子之間所形成之邊界上，具有相對差的內聚力且因此具有比由片半成品所發泡之材料差的機械性。

WO 2013/056947 描述一種已解決至少該後項問題之模內方法，因為在將該等粒子進料至該成形及發泡模之前，彼以黏合促進劑（例如以聚醯胺或以聚甲基丙烯酸酯）塗覆。因此在該顆粒邊界獲得極良好之黏合性。然而，此方法並不消除成品中不均勻之孔分布。

【發明內容】

目的

鑒於所討論之先前技藝，本發明之目的因此是要提供一種可以簡單方式及在高產出速率下提供用於模內發泡之 P(M)I 粒子的新穎方法。該意圖是：可能快速地且在低能量消耗下進行此方法。

本發明之特別目的是要提供一種用於在成品中導致均勻密度分布的模內發泡的 P(M)I 材料。

另一意圖是：用於模內發泡之粒子的預處理方法可快速地且連續地進行。

其他未在此明確討論之目的可由該先前技藝、該描述、該等申請專利範圍或該等具體例來辨明。

目的的達成

在下文中聚（甲基）丙烯酸鹽亞胺一詞意指聚甲基丙烯酸鹽亞胺、聚丙烯酸鹽亞胺及其混合物。類似之考量適用於對應之單體諸如（甲基）丙烯酸鹽亞胺及（甲基）丙烯酸。舉例而言，（甲基）丙烯酸不僅是指甲基丙烯酸，也是指丙烯酸以及此二者之混合物。

經由新穎之製造下述物質的方法達成：可用於模內發泡之經預發泡的聚（甲基）丙烯酸鹽亞胺（P(M)I）粒子、或具有由剛性發泡體所製成之發泡體核心的複合材料、由 P(M)I 發泡體製成之模塑物，其中這些已利用該 P(M)I 粒

2 分鐘內將整體密度由約 600-700 公斤/立方公尺降至約 130 公斤/立方公尺。使用之粒子的直徑在每一情況中於最大點上是 1 至 5 毫米。該預發泡之粒子直徑在每一情況中於最大點上是 2 至 20 毫米。

如由比較用實例 1 與本發明之實例 1 的比較可見，藉由本發明之方法，可能在明顯更短時間內，達成明顯更低之整體密度，亦即明顯更高程度之預發泡。