



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101952096 A

(43) 申请公布日 2011. 01. 19

(21) 申请号 200880127237. 9

(22) 申请日 2008. 12. 15

(30) 优先权数据

11/961, 328 2007. 12. 20 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 08. 20

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/086810 2008. 12. 15

(87) PCT申请的公布数据

W02009/085688 EN 2009. 07. 09

(71) 申请人 沙伯基础创新塑料知识产权有限公  
司

地址 荷兰贝亨奥普佐姆

(72) 发明人 文森特·L·兰宁 理查德·D·拉索

兰达尔·T·迈尔斯

迈克尔·K·皮利奥德

埃里克·O·托伊奇

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 吴培善 封新琴

(51) Int. Cl.

*B29C 44/34* (2006. 01)

*C08J 9/12* (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图 2 页

(54) 发明名称

制备聚醚酰亚胺泡沫材料的连续方法和由其  
制备的制品

(57) 摘要

本发明公开了制备聚醚酰亚胺泡沫材料的连续方法和包含这些泡沫材料的制品。该连续方法是泡沫挤出方法,使用选择的发泡剂、设备设计和加工条件来连续制备宽泡孔密度范围的、具有基本上均匀的泡孔尺寸的挤出的泡沫体。在一些实施方式中可以采用随后的加热从泡沫体中除去任何残留的组分,例如发泡剂或成核剂。由于较高的密度以及聚醚酰亚胺制品的固有特性,得到的泡沫材料适合非常宽的应用范围。本发明的连续方法提供了更加成本有效的产品,同时也避免使用氟利昂和/或其它对环境具有潜在危害的试剂。

1. 连续形成聚醚酰亚胺泡沫材料的方法,包括:  
在第一挤出机中熔融聚醚酰亚胺树脂;  
在所述挤出机中在高压高温下将熔融的聚醚酰亚胺树脂和沸点为 100°C 或更低的至少一种发泡剂共混;  
将共混的混合物输送到第二挤出机;  
在压力下将该共混的混合物输送到模头;以及  
将该共混的混合物输送到成型套中形成聚醚酰亚胺泡沫材料,冷却该聚醚酰亚胺泡沫材料和控制其厚度、宽度,并进一步控制其密度。
2. 权利要求 1 的方法,其进一步包括在添加所述至少一种发泡剂之前将所述聚醚酰亚胺树脂和成核剂混合。
3. 权利要求 2 的方法,其中所述成核剂选自滑石、粘土,或包含至少一种前述成核剂的组合。
4. 权利要求 3 的方法,其中所述成核剂的添加量为所述聚醚酰亚胺树脂总重量的 0.1 ~ 5% 重量。
5. 前述权利要求任一项的方法,其进一步包括在添加所述至少一种发泡剂之前将所述聚醚酰亚胺树脂和超临界 CO<sub>2</sub> 混合。
6. 权利要求 5 的方法,其中所述超临界 CO<sub>2</sub> 的添加量为所述聚醚酰亚胺树脂总重量的 0.01 ~ 2% 重量。
7. 前述权利要求任一项的方法,其进一步包括加热所述聚合物泡沫材料,从而从所述聚醚酰亚胺泡沫材料中除去任何残留的发泡剂或超临界 CO<sub>2</sub>。
8. 前述权利要求任一项的方法,其中所述至少一种发泡剂选自酮、醇、环己烷、酯,或包含至少一种前述发泡剂的混合物。
9. 前述权利要求任一项的方法,其中所述至少一种发泡剂的添加量为所述聚醚酰亚胺树脂总重量的 1 ~ 15% 重量。
10. 前述权利要求任一项的方法,其中第一挤出机为双螺杆挤出机。
11. 前述权利要求任一项的方法,其中所述聚合物泡沫材料具有基本上均匀的泡孔尺寸。
12. 聚醚酰亚胺泡沫材料,其密度为 25g/L 至 260g/L 且由前述权利要求任一项的方法制得。
13. 制造制品,其包含权利要求 12 的聚醚酰亚胺泡沫材料。

## 制备聚醚酰亚胺泡沫材料的连续方法和由其制备的制品

### 发明领域

[0001] 本发明涉及聚合物泡沫材料,特别是涉及制备聚醚酰亚胺泡沫材料的连续方法和由这些泡沫材料制得的制品。

### [0002] 发明背景

[0003] 发泡的热塑性树脂和源自它的产品在许多领域已经获得相当大的和重要的商业成功。这些发泡树脂已经用于飞行器和为了绝缘和构造用途 (structural purposes) 的其它结构体中。电子和电器产业使用聚合物泡沫体用于电绝缘和绝热以及用于构造用途。在许多情况中,能够耐受高热环境的聚合物泡沫体是有利的。为了在高热环境使用聚合物泡沫体,有利地使用能够耐受高热环境的热塑性树脂。

[0004] 一种这样的高热热塑性树脂是聚醚酰亚胺。在电性能、机械性能和阻燃性能可以保障其应用的高要求应用中,多年来使用聚醚酰亚胺 (PEI) 泡沫体。由于该材料的高成本及其有限的可获得性使得保障很难。高成本和有限的可获得性两者均部分因为在该材料的制造中使用间歇法。间歇法通常效率低,难以控制,对可以制造的泡沫体密度的选择有限,以及往往有缺陷。然而,使用间歇法制得的泡沫体已要求溢价 (premium price) 并且指定用于许多苛刻的 DOD 应用中。

[0005] 目前 PEI 泡沫体的“间歇”法要求使用氯代溶剂和制备大的泡沫“胶块”,该大的泡沫“胶块”在密度和泡孔结构方面不均一并且因污染物,大孔隙和未发泡的聚合物小块而存在缺陷。然后依照尺寸切割胶块,通常切成标称密度范围为 60、80 和 110g/L 的板。间歇法形成的 PEI 泡沫的不均一的质量、密度和低产率使得产品的成本对于大多数应用来说太高。尽管工业上大规模采用挤出法来制备聚苯乙烯、聚丙烯、聚乙烯和 PVC 泡沫板,但该方法以前没有成功地用于制备 PEI 泡沫体。

[0006] 因此,提供比现有技术的间歇法更具效率的形成聚醚酰亚胺泡沫体的方法将是有益的。提供比现有技术的方法利用的树脂少的形成聚醚酰亚胺泡沫体的方法也将是有益的。如果 PEI 泡沫材料的成本可以通过更有效的制备方式得以降低,则在商业航空应用、高速铁路应用和 / 或航海应用中的许多其它应用将是切实可行的。

### [0007] 发明简述

[0008] 本发明通过提供聚醚酰亚胺 (PEI) 泡沫材料和制备该方法解决了与现有技术有关的问题,与现有技术的 PEI 泡沫体和 / 或方法相比,能够更便宜地和 / 或较少浪费地制造 PEI 泡沫体。本发明的方法利用一种或多种发泡剂、成核剂和 / 或 CO<sub>2</sub>,以及控制控制设备和加工条件,从而制备连续挤出的、泡孔尺寸基本上均匀的、泡孔密度范围为 25 ~ 260g/L 的泡沫体。由于较大的密度范围以及聚醚酰亚胺制品固有的特性,所得的泡沫材料适合用于范围宽得多的应用。

[0009] 因此,在一个方面,本发明提供了制备聚醚酰亚胺泡沫体的连续方法,包括以下步骤:在第一挤出机中熔融聚醚酰亚胺树脂;在该挤出机中在高压高温下将该熔融的聚醚酰亚胺树脂和至少一种沸点为 100°C 或以下的发泡剂共混;将共混的混合物输送至第二挤出机中;以及在压力下将聚醚酰亚胺泡沫材料通过模头从第二挤出机中挤出,然后输送到成

型套 (calibrator) 中形成泡沫体, 冷却该聚醚酰亚胺泡沫材料和控制其厚度、宽度, 并进一步控制其密度。

[0010] 在另一方面, 本发明提供包含聚醚酰亚胺泡沫材料的制品, 该聚醚酰亚胺泡沫材料使用制备聚醚酰亚胺泡沫体的连续方法制造, 所述方法包括以下步骤: 在第一挤出机中熔融聚醚酰亚胺树脂; 在该挤出机中在高压高温下将该熔融的聚醚酰亚胺树脂和至少一种沸点为 100°C 或以下的发泡剂共混; 将共混的混合物输送至第二挤出机中; 在压力下将混合物输送至模头, 然后输送到成型套中形成聚醚酰亚胺泡沫材料。

[0011] 附图简述

[0012] 图 1 和 2 显示根据本发明的连续方法制得的两种泡沫材料的 Log 微分凹进 (Differential Intrusion) 和孔尺寸的关系。

[0013] 图 3 和 4 显示根据现有技术的间歇法制得的两种泡沫材料的 Log 微分凹进 (Differential Intrusion) 和孔尺寸的关系。

[0014] 发明详述

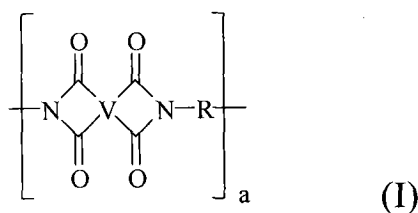
[0015] 在下面的说明和实施例中更具体地描述本发明, 这些说明和实施例意指仅仅是示例说明的, 因为其中的许多修改和变化对于本领域技术人员将是显而易见的。正如在说明书和权利要求中所使用的, 单数形式的“一”、“一个”和“所述”可以包括复数指代物, 除非上下文另外清楚地规定。同样, 正如在说明书和权利要求中所使用的, 术语“包含”可以包括“由... 组成”和“基本上由... 组成”的实施方式。另外, 本文公开的所有范围均包括端值且可独立地组合。

[0016] 本文使用的近似语可用于修饰任何定量的说明, 这些定量的说明可以变化, 而不会导致与其相关的基本功能改变。因此, 由措词例如“约”和“基本上”修饰的数值在一些情况下可以不限于指定的准确值。在至少一些情况下, 近似语可以对应于用于测量该数值的仪器的精确度。

[0017] 本发明提供形成聚醚酰亚胺 (PEI) 泡沫材料如 PEI 泡沫板的泡沫挤出方法。通过结合所选的发泡剂、设备设计和加工条件, 可以制备具有宽密度范围 (例如密度范围为 25 ~ 260g/L) 和尺寸的、泡孔尺寸基本上均匀的连续挤出的泡沫体, 并且, 在一些条件下没有残留的成核剂。因此这些泡沫体适合范围宽得多的应用, 并且由于该方法的效率高, 甚至可以提供更加成本有效的产品用于不太苛刻的应用中。目前商业上可获得的 PEI 泡沫体的密度通常为 60 ~ 110g/L。

[0018] 因此, 在一个方面, 本发明提供制备泡沫材料的方法, 该方法包括使用有机聚合物。在一种实施方式中, 聚醚酰亚胺可以在该泡沫材料中用作所述有机聚合物。有用的热塑性聚醚酰亚胺具有通式 (I)

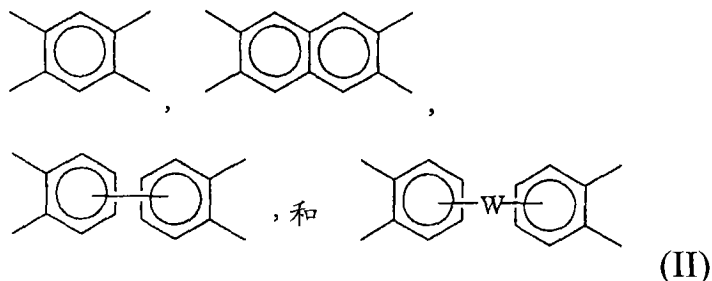
[0019]



[0020] 其中 a 大于或等于 10, 在可替代的实施方式中, 大于或等于 1000; 其中 V 毫无限制地为四价连接基, 只要该连接基不妨碍聚醚酰亚胺的合成或使用。合适的连接基包括但不限于

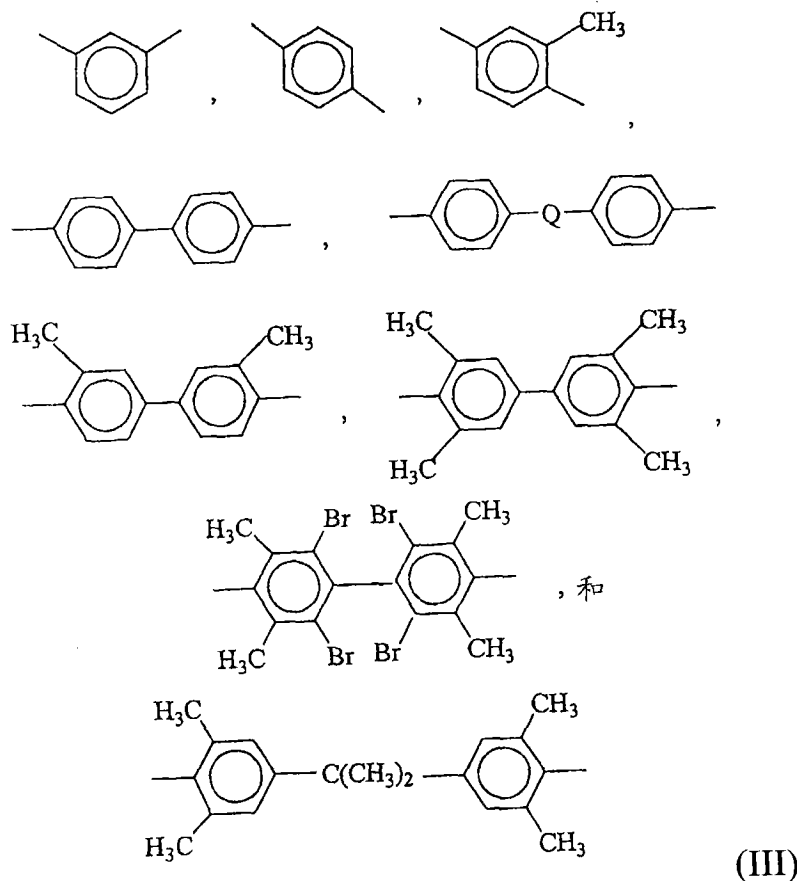
于：(a) 具有 5 ~ 50 个碳原子的取代或未取代、饱和、不饱和或芳族单环基团和多环基团，(b) 具有 1 ~ 30 个碳原子的取代或未取代、直链或支化、饱和或不饱和的烷基；或其组合。合适的取代基和 / 或连接基包括但不限于醚、环氧基、酰胺、酯、及其组合。有益的连接基包括但不限于，式 (II) 的四价芳族基团，例如：

[0021]



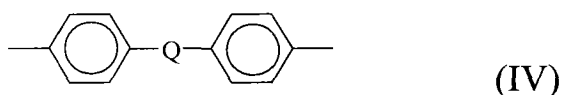
[0022] 其中 W 为二价基团，选自 -O-、-S-、-C(O)-、-SO<sub>2</sub>-、-SO-、-C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>- (y 为 1 ~ 5 的整数)，及其卤化衍生物（包括全氟亚烷基），或者式 -O-Z-O- 的基团，其中 -O- 或 -O-Z-O- 基团的二价键合在 3, 3'、3, 4'、4, 3' 或 4, 4' 位，且 Z 包括但不限于式 (III) 的二价基团

[0023]



[0024] 式 (I) 中的 R 包括取代或未取代的二价有机基团，例如：(a) 具有 6 ~ 20 个碳原子的芳烃基团及其卤代衍生物；(b) 具有 2 ~ 20 个碳原子的直链或支链亚烷基基团；(c) 具有 3 ~ 20 个碳原子的亚环烷基基团；或 (d) 通式 (IV) 的二价基团

[0025]

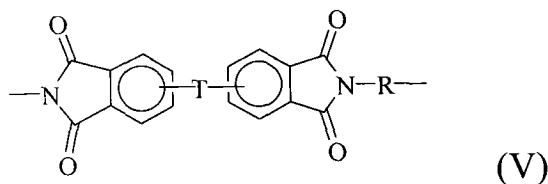


[0026] 其中 Q 包括选自  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-C_yH_{2y}-$  ( $y$  为 1 ~ 5 的整数) 的二价基团, 及其卤化衍生物, 包括全氟亚烷基。

[0027] 在可替代的实施方式中, 可以用于泡沫材料的聚酰亚胺类型包括聚酰胺酰亚胺和聚醚酰亚胺, 尤其是熔体可加工的聚醚酰亚胺。

[0028] 在本发明的可替代的实施方式中, 使用包含大于 1 个式 (V) 结构单元的聚醚酰亚胺聚合物。在可替代的实施方式中, 使用包含 10 ~ 1000 个式 (V) 结构单元的聚醚酰亚胺聚合物。在另一可替代的实施方式中, 使用包含 10 ~ 500 个式 (V) 结构单元的聚醚酰亚胺聚合物。

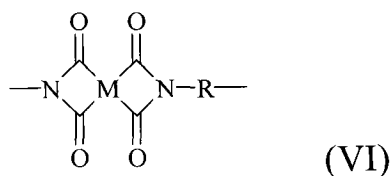
[0029]



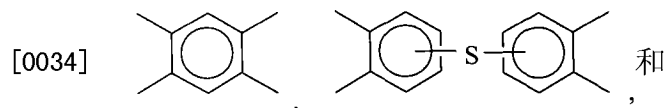
[0030] 其中 T 为  $-O-$  或式  $-O-Z-O-$  基团, 其中  $-O-$  或式  $-O-Z-O-$  基团的二价键合在 3, 3'、3, 4'、4, 3' 或 4, 4' 位, 且其中 Z 包括但不限于如上所定义的式 (III) 的二价基团。

[0031] 在一种实施方式中, 聚醚酰亚胺可以为共聚物, 除了上述醚酰亚胺单元之外, 还包含式 (VI) 的聚酰亚胺结构单元

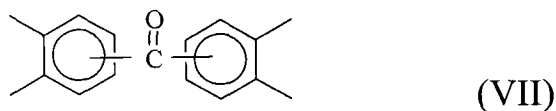
[0032]



[0033] 其中 R 如前面式 (I) 所定义, M 包括但不限于式 (VII) 的基团。

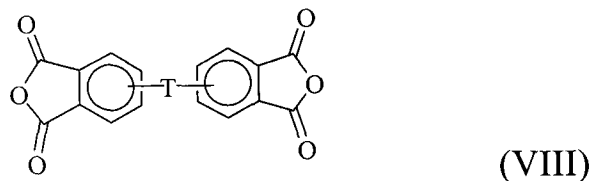


[0035]



[0036] 聚醚酰亚胺可以通过任何方法制备, 该方法包括式 (VIII) 的芳族二(醚酐)和式 (IX) 的有机二胺反应:

[0037]



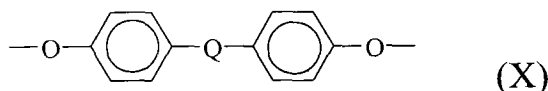
[0038]  $H_2N-R-NH_2$  (IX)

[0039] 其中 T 和 R 如上述式 (I) 和 (IV) 所定义。

[0040] 说明性的式 (VIII) 的芳族二(醚酐)的实例包括:2,2-二[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐;4,4'-二(3,4-二羧基苯氧基)二苯基醚二酐;4,4'-二(3,4-二羧基苯氧基)二苯硫醚二酐;4,4'-二(3,4-羧基苯氧基)二苯甲酮二酐;4,4'-二(3,4-二羧基苯氧基)二苯基砒二酐;2,2-二[4-(2,3-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐;4,4'-二(2,3-二羧基苯氧基)二苯基醚二酐;4,4'-二(2,3-二羧基苯氧基)二苯硫醚二酐;4,4'-二(2,3-二羧基苯氧基)二苯甲酮二酐;4,4'-二(2,3-二羧基苯氧基)二苯基砒二酐;4-(2,3-二羧基苯氧基)-4'-(3,4-二羧基苯氧基)二苯基-2,2-丙烷二酐;4-(2,3-二羧基苯氧基)-4'-(3,4-二羧基苯氧基)二苯基醚二酐;4-(2,3-二羧基苯氧基)-4'-(3,4-二羧基苯氧基)二苯硫醚二酐;4-(2,3-二羧基苯氧基)-4'-(3,4-二羧基苯氧基)二苯甲酮二酐和4-(2,3-二羧基苯氧基)-4'-(3,4-二羧基苯氧基)二苯基砒二酐,以及它们的各种混合物。

[0041] 二(醚酐)可以如下制备:在偶极疏质子溶剂存在下将硝基取代的苯二腈(phenyl dinitrile)和二元酚化合物的金属盐的反应产物水解,接着脱水。式 (VIII) 包含的有利的芳族二(醚酐)类型包括但不限于以下化合物:其中 T 为式 (X), 并且醚键合例如有利地在 3,3'、3,4'、4,3' 或 4,4' 位, 以及它们的混合物,

[0042]

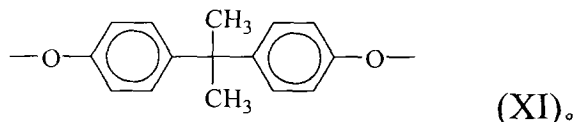


[0043] 其中 Q 如上所定义。

[0044] 在聚酰亚胺和/或聚醚酰亚胺的制备中可以使用任何二氨基化合物。合适的化合物的实例为乙二胺、丙二胺、三亚甲基二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、六亚甲基二胺、七亚甲基二胺、八亚甲基二胺、九亚甲基二胺、十亚甲基二胺、1,12-十二烷二胺、1,18-十八烷二胺、3-甲基七亚甲基二胺、4,4-二甲基七亚甲基二胺、4-甲基九亚甲基二胺、5-甲基九亚甲基二胺、2,5-二甲基六亚甲基二胺、2,5-二甲基七亚甲基二胺、2,2-二甲基丙二胺、N-甲基-双(3-氨基丙基)胺、3-甲氧基六亚甲基二胺、1,2-双(3-氨基丙氧基)乙烷、双(3-氨基丙基)硫醚、1,4-环己烷二胺、二-(4-氨基环己基)甲烷、间苯二胺、对苯二胺、2,4-二氨基甲苯、2,6-二氨基甲苯、间亚二甲苯基二胺、对亚二甲苯基二胺、2-甲基-4,6-二乙基-1,3-亚苯基-二胺、5-甲基-4,6-二乙基-1,3-亚苯基-二胺、对二氨基联苯、3,3'-二甲基对二氨基联苯、3,3'-二甲氧基对二氨基联苯、1,5-二氨基萘、双(4-氨基苯基)甲烷、双(2-氯-4-氨基-3,5-二乙基苯基)甲烷、双(4-氨基苯基)丙烷、2,4-双(对-氨基-叔丁基)甲苯、双(对氨基-叔丁基苯基)醚、双(对甲基-邻氨基苯基)苯、双(对甲基-邻氨基戊基)苯、1,3-二氨基-4-异丙基苯、双(4-氨基苯基)硫醚、双(4-氨基苯基)砒、双(4-氨基苯基)醚和1,3-双(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷。还可以存在这些化合物的混合物。在一种实施方式中,该二氨基化合物为芳族二胺,特别为间苯二胺和对苯二胺,及其混合物。

[0045] 在例示的实施方式中,聚醚酰亚胺树脂包括式 (V) 的结构单元,其中各 R 独立地为对亚苯基或间亚苯基或其混合物,且 T 为式 (XI) 的二价基团

[0046]



[0047] 通常,可以采用各种溶剂如邻二氯苯、间甲酚 / 甲苯等进行反应,使得在 100°C ~ 250°C 的温度下在式 (VIII) 的酐和式 (IX) 的二胺之间发生反应。或者,可以通过加热原料的混合物至高温,同时进行搅拌,熔体聚合式 (VIII) 的芳族二(醚酐)和式 (IX) 的二胺来制备聚醚酰亚胺。一般,熔体聚合采用 200°C ~ 400°C 的温度。在反应中也可以使用链终止剂和支化剂。当使用聚醚酰亚胺 / 聚酰亚胺共聚物时,可以组合使用二酸酐(如均苯四酸酐)和二(醚酐)。聚醚酰亚胺聚合物可以任选由芳族二(醚酐)和有机二胺的反应制备,其中在反应混合物中存在的二胺过量不大于 0.2 摩尔,且二胺过量有利地小于 0.2 摩尔。在此条件下,聚醚酰亚胺树脂具有小于 15 微摩尔 / 克 ( $\mu\text{eq/g}$ ) 酸可滴定基团 (acid titratable group),且有利地小于 10  $\mu\text{eq/g}$  酸可滴定基团,如用氢溴酸在冰乙酸中的 33 重量百分比 (wt%) 溶液滴定氯仿溶液所示的。酸可滴定基团本质上是因为在聚醚酰亚胺树脂中存在胺端基。

[0048] 通常,有用的聚醚酰亚胺的熔体指数为 0.1 ~ 10 克 / 分钟 (g/min),根据 American Society for Testing Materials (ASTM) D1238 在 295°C 使用 6.6 千克 (kg) 重物测量的。在选择实施方式中,聚醚酰亚胺树脂的重均分子量 ( $M_w$ ) 为 10,000 ~ 150,000 克 / 摩尔 (g/mol),根据凝胶渗透色谱法使用苯乙烯标样测量。该聚醚酰亚胺聚合物的特性粘度通常大于 0.2 分升 / 克 (dl/g),有利地为 0.35 ~ 0.7 dl/g,在间甲酚中在 25°C 测量。

[0049] 除了有机聚合物树脂之外,本发明的方法在用于制备泡沫体的连续方法中也使用一种或多种发泡剂。虽然修整过的泡沫产品基本上不含发泡剂,预计在泡沫材料中可存在残留量的一种或多种发泡剂,但这些残留量不足以不利地影响泡沫材料的泡沫特性。

[0050] 因此,在一种实施方式中,在连续方法中形成聚合物泡沫体的方法使用一种或多种发泡剂。在一种实施方式中,一种或多种发泡剂选自低沸点发泡剂。在一种实施方式中,本申请使用的“低沸点”发泡剂有利地为沸点小于 100°C 的发泡剂。在另一实施方式中,“低沸点”发泡剂为沸点小于 90°C 的发泡剂。还在另一实施方式中,“低沸点”发泡剂为沸点为 50°C 至 85°C 的发泡剂。然而,存在一些选择的实施方式,其中“低沸点”发泡剂包括水、二氧化碳、氮气或氩气。就此而论,在这些实施方式中,沸点可以高于 100°C 或显著小于 100°C。

[0051] 在本发明中可以使用的发泡剂实例包括但不限于,低沸点酮如丙酮,醇如甲醇,环己烷,酯如乙酸乙酯,或包含至少一种前述发泡剂的混合物。在可替代的实施方式中,可以使用二氧化碳、氮气、氩气和 / 或甚至水。通常,可以使用能够注射和混入熔体以连续制备 PEI 泡沫材料的任何试剂。如果不认为毒性和因醚形成的环氧化物或者它们在接触热熔体或设备表面时着火是个问题,则在可替代的实施方式中可以使用氯化烃和醚或二醚。然而,在有利的实施方式中,出于环境原因不使用氟利昂或有关发泡剂。由于本发明的连续方法能够用非氟利昂发泡剂制造 PEI 泡沫材料,这些实施方式是优选的。还在其它可替代实施方式中可以使用醚,但在这些实施方式中有利的是,防止醚形成环氧化物和 / 或防止它们一离开模头和与空气混合就着火。

[0052] 选择发泡剂,使得它们在 PEI 中具有一定的溶解度。正如讨论的,预计在挤出之后



将可能有一些残留的发泡剂长时间保持在 PEI 泡沫中,但形成泡沫体采用的高挤出温度有助于在熔体离开模头时除去大部分发泡剂。在可替代的实施方式中,通过将泡沫材料进行加热循环可以降低任何残留的发泡剂含量。

[0053] 本发明的连续方法也使用足量的发泡剂并且选择可充分溶解的发泡剂,从而将空隙生长成气泡,形成泡沫体。因此,如果平衡所有的参数包括发泡剂的溶解度和 PEI 熔体(压力、温度和剪切速率),气泡壁充分稳定,使得在树脂/发泡剂的粘度/熔体强度在冷却时足以形成稳定的泡沫体之前,它们不会破裂或接合,结果得到良好、均匀、小泡孔的泡沫体。

[0054] 就此而论,在有利的实施方式中,选择发泡剂使得其为如下溶剂,该溶剂仅在高温高压下基本上溶于聚合物,但以选择的速率从聚合物中去除和蒸出,从而提供塑化作用,直到聚合物冷却并且泡沫体稳定。

[0055] 因此,使用的一种或多种发泡剂的类型将根据欲形成的聚合物泡沫体的最终特性而改变。例如,对于较低密度的泡沫体,已确定一些发泡剂比另一些更有用。相反,对于较高密度的泡沫体,另一些发泡剂更有用。无论如何,在一种实施方式中,使用的一种或多种发泡剂的量为 PEI 总重量的 1 ~ 15wt%。在可替代的实施方式中,使用的一种或多种发泡剂的量为 PEI 总重量的 3 ~ 10wt%。一种或多种发泡剂的精确量将取决于一个或多个因素,包括但不限于,所选择的泡沫产品的密度,工艺参数和/或使用的是哪种发泡剂或发泡剂混合物。

[0056] 对于较低密度的泡沫体,有利的是选择较低沸点发泡剂和/或在挤出机的 PEI 熔体中具有明显较低溶解度的发泡剂。这些较低沸点的发泡剂有益地使挤出机模头保持非常高的压力,从而在 PEI 熔体离开模头之前抑制该熔体在模头中膨胀。发泡过程本身因发泡剂消失在大气中而冷却树脂。

[0057] 对于较高密度的泡沫体,有利的是选择较高沸点发泡剂和/或在挤出机的 PEI 熔体中具有较高溶解度的发泡剂。这些较高沸点发泡剂当熔体温度开始下降时不会使 PEI 熔体膨胀。因此,当开始起泡时,用不太膨胀的物质进行起泡,使得当因发泡剂消失在大气中而泡沫材料冷却时,而形成较高密度的泡沫体。

[0058] 因此,通过改变所使用的发泡剂类型,本发明的连续方法可以用于形成宽密度范围(例如,25 ~ 300g/L)的 PEI 泡沫材料,以及允许制造具有较低密度和/或较高密度的泡沫材料,所述宽密度范围包括现有技术通过间歇法制得的泡沫材料的密度。

[0059] 除了发泡剂之外,要制备的泡沫类型也可以根据其它因素而变化,例如成核剂粒子的存在、装载和/或工艺条件,以及形成泡沫材料所使用的设备的类型。成核剂通过提供形成气泡的位点来帮助控制泡沫结构,位点数量越多,则气泡数量越多且最后产品将越不致密。就此而论,对于较低密度泡沫体,可以使用较大的成核剂,而对制造较高密度泡沫体的实施方式,可以不使用或使用非常少量的成核剂。

[0060] 因此,在那些要形成较低密度的泡沫材料的实施方式中,本发明的方法包括使用成核剂。可以用于本发明的成核剂包括但不限于,金属氧化物如二氧化钛,粘土,滑石,硅酸盐,硅石,铝酸盐,重晶石,钛酸盐,硼酸盐,氮化物和甚至一些微细的惰性金属,基于碳的材料(如金刚石、炭黑以及甚至碳纳米管),或包含至少一种前述物质的组合。在可替代的实施方式中,硅和任何交联的有机材料也可以充当成核剂,所述有机材料在加工温度下为刚

性和不溶的。

[0061] 在可替代的实施方式中,可以使用其它填料,只要它们在提供形成气泡的位点方面具有和成核剂相同的效果。这包括纤维性填料如芳纶纤维、碳纤维、玻璃纤维、矿物纤维、或包含至少一种前述纤维的组合。

[0062] 当使用时,在一种实施方式中,成核剂的用量为 PEI 总重量的 0.1 ~ 5wt%。在另一实施方式中,成核剂的用量为 PEI 总重量的 0.2 ~ 3wt%。还在另一实施方式中,成核剂的用量为 PEI 总重量的 0.5 ~ 1wt%。

[0063] 除了用量之外,可以利用成核剂类型来帮助控制泡沫体密度。一些成核剂具有不同数量的可以形成的成核位点,由此帮助控制其上形成的气泡尺寸。通常,形成的气泡越大,泡沫材料越不致密,而形成的气泡越小,泡沫材料越致密。一般来说,其它所有因素相同时,具有很少成核位点的成核剂产生较大的气泡和不太致密的泡沫材料。相反,具有很多成核位点的成核剂产生较小的气泡和较致密的泡沫材料。在不使用成核剂的那些实施方式中,生长出柱形的气泡结构,呈现较高的压缩强度。通常,泡沫体的密度取决于每单位体积的空体积(empty volume)分率,这可以通过气泡尺寸和/或气泡的壁厚控制。

[0064] 此外,可以采用控制工艺参数来帮助形成所选密度的 PEI 泡沫材料。通过使过程在较低生产量和较长停留时间下运行,将发泡剂、成核剂和成型套中较长的停留时间相结合产生致密性较低的产品。不希望受到理论的束缚,据信较低的生产量和在成型套中较长的停留时间能够持续较长地在成型套中形成泡沫体,由此得到不太致密的最终泡沫材料。相反,可以采用较高的生产量和在成型套中较短的停留时间来形成密度较高的泡沫材料。此外,可以利用压力和/或温度控制来帮助增加或降低泡沫体形成的速率,由此帮助控制所制造的泡沫材料的密度。

[0065] 在形成致密泡沫体的那些实施方式中,可以使用低含量的超临界 CO<sub>2</sub> 代替较低密度泡沫体中使用的成核剂。当使用时,在一种实施方式中,CO<sub>2</sub> 的用量为 PEI 总重量的 0.01 ~ 5wt%。在另一实施方式中,CO<sub>2</sub> 的用量为 PEI 总重量的 0.1 ~ 1wt%。还在另一实施方式中,CO<sub>2</sub> 的用量为 PEI 总重量的 0.2 ~ 0.4wt%。

[0066] 本发明的方法能够形成泡孔尺寸基本上均匀的泡沫材料。本申请使用的“基本上均匀的泡孔尺寸”指如下泡沫材料,其中至少 50% 的孔隙大小在根据泡沫材料的密度所选择的单个孔尺寸的 ±20 微米范围内。因此,泡沫材料的微分凹进和孔尺寸的关系图将反映为单峰分布。另外,Log 微分凹进(以 mL/g 计)比间歇法高(即,大于 10)。在另一实施方式中,“基本上均匀的泡孔尺寸”指如下泡沫材料,其中至少 70% 的孔隙大小在根据泡沫材料的密度所选择的单个孔尺寸的 ±20 微米范围内。此外,Log 微分凹进(以 mL/g 计)大于 20。均匀的泡孔尺寸的优点是较好的机械性能,因为较大的泡孔在泡沫材料中充当着弱点,其可能引发失效。正如图 1-4 可以看到的,根据本发明制得的泡沫材料(图 1 和 2)在泡孔尺寸分布中具有单个“尖峰(spike)”,而根据现有技术的方法制得的泡沫材料(图 3 和 4)则不是。

[0067] 本发明的方法能够以连续的方式形成宽密度范围的 PEI 泡沫材料。在一种实施方式中,使用挤出法形成 PEI 泡沫材料。在该方法中,首先在初级挤出机中将 PEI 树脂和任意成核剂熔体共混在一起。然后,在初级挤出机的最后部分将发泡剂送入初级挤出机中并在高压高温下混合成熔体共混物。接着将熔体在压力下送入次级挤出机中,该次级挤出机用

于冷却泡沫材料并将聚醚酰亚胺泡沫材料经由模头输送到成型套,从而形成泡沫材料。成型套有助于控制泡沫材料的冷却速率,并因此能够控制泡沫材料的厚度、宽度和密度。在特定温度范围和压力范围操作模头,从而提供必要的熔体强度和抑制在模头中过早起泡。在一种实施方式中,初级挤出机和次级挤出机均使用单螺杆挤出机。在可替代的实施方式中,初级挤出机和次级挤出机均使用双螺杆挤出机。还在另一可替代的实施方式中,初级挤出机和次级挤出机中的一个使用单螺杆挤出机,另一个使用双螺杆挤出机。

[0068] 如上所讨论的,本发明的方法能够形成从 25g/L 至 260g/L 或者甚至更高的宽泡孔密度范围的聚合物泡沫体。这一较宽的范围由于一个或多个因素而可获得,该因素包括但不限于,使用的发泡剂的数量和 / 或类型,使用的成核剂的数量和 / 或类型,在所述方法中使用的设备的类型和 / 或设计,使用连续方法形成聚合物泡沫材料,和 / 或加工条件。

[0069] 因此,由于可以制得宽范围的泡孔密度,得到的聚合物泡沫体可以用于较多的应用中,这些应用至今因聚合物泡沫体的成本和 / 或特性不可用于其中。所述较低密度的泡沫体呈现出充分的机械性能,被看作是“碎芯 (crushcore)”应用的替代品,其中它的低密度和易于层压胜过目前的热固性“蜂窝”材料。较高密度的泡沫体提供优异的机械性能和可热成型的能力。纯的 PEI 树脂通常不含离子物质,因此,提供优异的介电性质和雷达透明度 (radar transparency)。发泡的 PEI 树脂提供了和未发泡的 PEI 树脂基本上类似的热性能,但其密度低,使得发泡的 PEI 树脂尤其可用于“雷达罩 (raydome)”或雷达覆盖物应用 (radar cover application)。

[0070] 发泡的 PEI 泡沫材料能够在定型套中成型为各种形状,如泡沫板、泡沫管或任何形状的泡沫材料。

[0071] 所有引用的专利、专利申请和其它参考物以它们的整体引入本申请中作为参考。通过以下非限制性实例进一步说明本发明。

## 实施例

[0072] 制备几种聚醚酰亚胺泡沫材料。在这些样品中,取决于欲形成的是不大致密的泡沫体或是较致密的泡沫体,在 Berstorff **Schaumex**<sup>®</sup> 双螺杆挤出机中将 PEI 树脂 (ULTEM<sup>™</sup> 1000 PEI 树脂粒料,得自 SABIC InnovativePlastics) 和不同量的滑石 (Microtuff AG 609)、丙酮、甲醇和 / 或二氧化碳熔融共混。然后在压力下将熔体输入第二个 Berstorff 双螺杆挤出机中,该挤出机用于冷却熔体共混物。从这里将熔体共混物通过模头输送到成型套中,在该成型套中进行产物的发泡,从而形成最终的泡沫材料。

[0073] 表 1 显示,根据本发明的理念制得的三种 PEI 泡沫体实例的组成成分。表 2 提供了每种样品的加工参数以及每种材料所得到的物理特性。如同可以看到的,本发明的方法能够形成具有高熔融温度的 PEI 泡沫体,同时既形成高密度泡沫体也形成低密度泡沫体,这些密度至今不能使用常规间歇法获得。

[0074] 正如实施例中看到的,采用导致形成较低量的物质但进行较长时间处理的工艺参数可以制备低密度泡沫体。就此而论,使用较低量的材料和较长的加工时间有助于形成密度低得多的泡沫材料。相反,在较短时间内加工较多的材料产生密度较高的泡沫材料,尽管形成的温度与该较低密度的泡沫材料相同。也可以根据所用的发泡剂选择密度,如样品 1 和 2 中所示。

[0075] 表 1

组成:		样品 1	样品 2	样品 3
[0076]	ULTEM™ 1000 PEI 树脂粒料	100 份	100 份	100 份
	滑石(Microtuff AG 609, 致密化 )	1.0 份	0.5 份	0.0 份
	丙酮	8.0 份	4.8 份	6.0 份
	甲醇		1.2 份	0.0 份
	CO <sub>2</sub>			0.29 份

[0077] 表 2

样品	进料速度 Kg/hr	螺杆速度 (初级)rpm	熔体温度 °C	螺杆速度 (冷却)rpm	熔体温度 °C	熔体压力 Bar	密度 g/L
[0078] 1	50	90	380	7	226	64	27
2	50	100	380	5	228	87	44
3	100	290	380	8	237	110	230

[0079] 关于现有技术的间歇法,如前所述,本发明的连续方法同样制得具有基本上均匀的泡孔尺寸的泡沫材料。这可以在图 1-4 中看到。正如可以在图 1(密度为 60kg/m<sup>3</sup> 的泡沫材料)和图 2(密度为 80kg/m<sup>3</sup> 的泡沫材料)中看到的,这两种材料的 Log 微分凹进和孔尺寸的关系图显示为单峰分布,其中对于密度为 60kg/m<sup>3</sup> 的泡沫材料,在孔尺寸约 90 处的 Log 微分凹进 (mL/g) 接近 35,对于密度为 80kg/m<sup>3</sup> 的泡沫材料,在孔尺寸约 110 处的 Log 微分凹进 (mL/g) 接近 48。

[0080] 相反,正如图 3 和 4 所示,制备密度为 60kg/m<sup>3</sup> 的泡沫材料(图 3)的间歇法和制备密度为 80kg/m<sup>3</sup> 的泡沫材料(图 4)的间歇法得到低得多的 Log 微分凹进(小于 10),其中在孔隙尺寸分布中有多个峰,使得在这些泡沫体中存在双峰式或者甚至是多峰式泡孔尺寸分布。

[0081] 在一些实施方式中,连续形成聚醚酰亚胺泡沫材料的方法包括:在第一挤出机中熔融聚醚酰亚胺树脂;在所述挤出机中在高压高温下将熔融的聚醚酰亚胺树脂和沸点为 100°C 或更低的至少一种发泡剂共混;将共混的混合物输送到第二挤出机;在压力下将该共混的混合物输送到模头;以及将该共混的混合物输送到成型套中形成聚醚酰亚胺泡沫材料,冷却该聚醚酰亚胺泡沫材料和控制其厚度、宽度,并进一步控制其密度。本文公开的方法可以制备密度为 25g/L 至 260g/L 的聚醚酰亚胺泡沫材料。此外,制造的制品可以包含所述聚醚酰亚胺泡沫材料。

[0082] 本发明方法的不同实施方式可以进一步包括:在添加所述至少一种发泡剂之前将所述聚醚酰亚胺树脂和成核剂混合;在添加所述至少一种发泡剂之前将所述聚醚酰亚胺树脂和超临界 CO<sub>2</sub> 混合;和/或加热所述聚合物泡沫材料,从而从所述聚醚酰亚胺泡沫材料中除去任何残留的发泡剂或超临界 CO<sub>2</sub>。在不同的实施方式中,所述成核剂可选自滑石、粘土,或包含至少一种前述成核剂的组合;所述成核剂的添加量可以为所述聚醚酰亚胺树脂总重量的 0.1 ~ 5% 重量;所述超临界 CO<sub>2</sub> 的添加量可以为所述聚醚酰亚胺树脂总重量的 0.01 ~ 2% 重量;所述至少一种发泡剂可以选自酮、醇、环己烷、酯,或包含至少一种前述发泡剂的混合物;所述至少一种发泡剂的添加量可以为所述聚醚酰亚胺树脂总重量的 1 ~ 15% 重量;所述第一挤出机可以为双螺杆挤出机;和/或所述聚合物泡沫材料可以具有基

本上均匀的泡孔尺寸。

[0083] 书面描述使用实施例公开了本发明,包括最佳模式,也使得任何本领域技术人员能够实现和利用本发明。本发明可专利保护的范围由权利要求限定,并且可以包括本领域技术人员想到的其它实施例。这些其它实施例如果具有没有不同于权利要求的文字语言的构成要素,或者如果它们包括与权利要求的文字语言无实质性差异的等同构成要素,则意指它们在权利要求的范围内。所有引用的专利、专利申请和其它参考物均整体地在此引入作为参考。

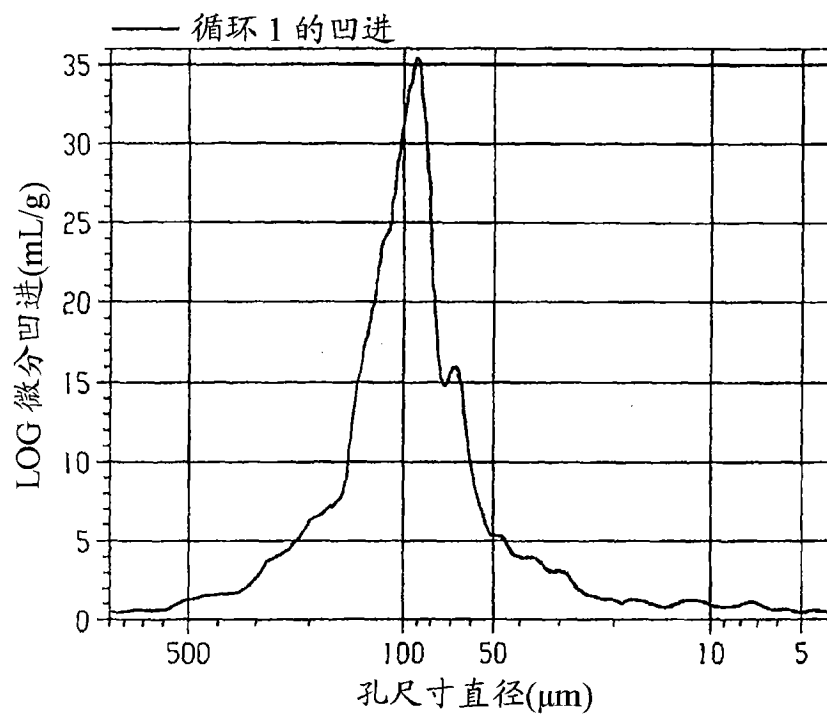


图 1

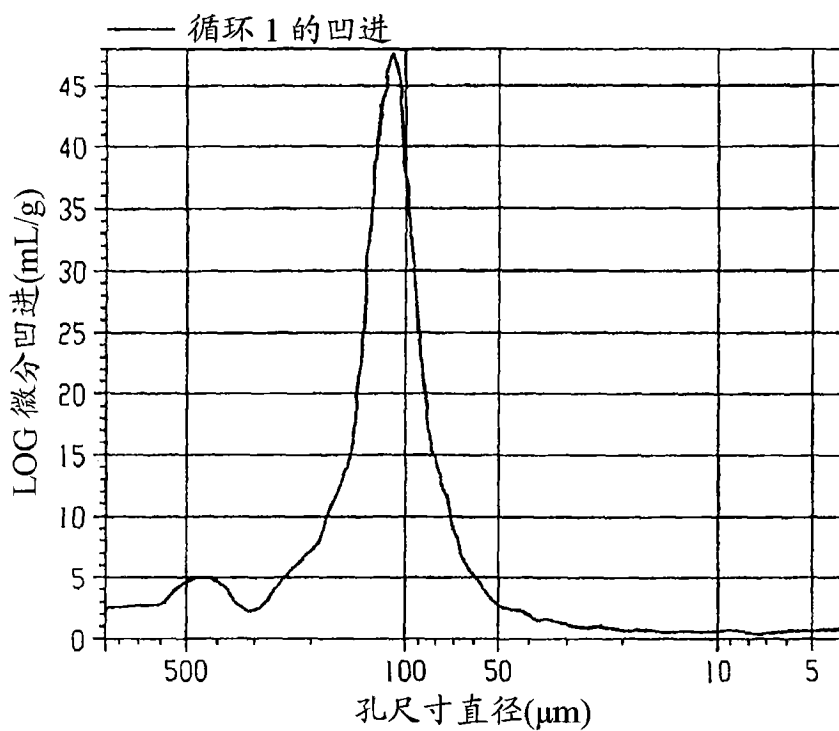


图 2

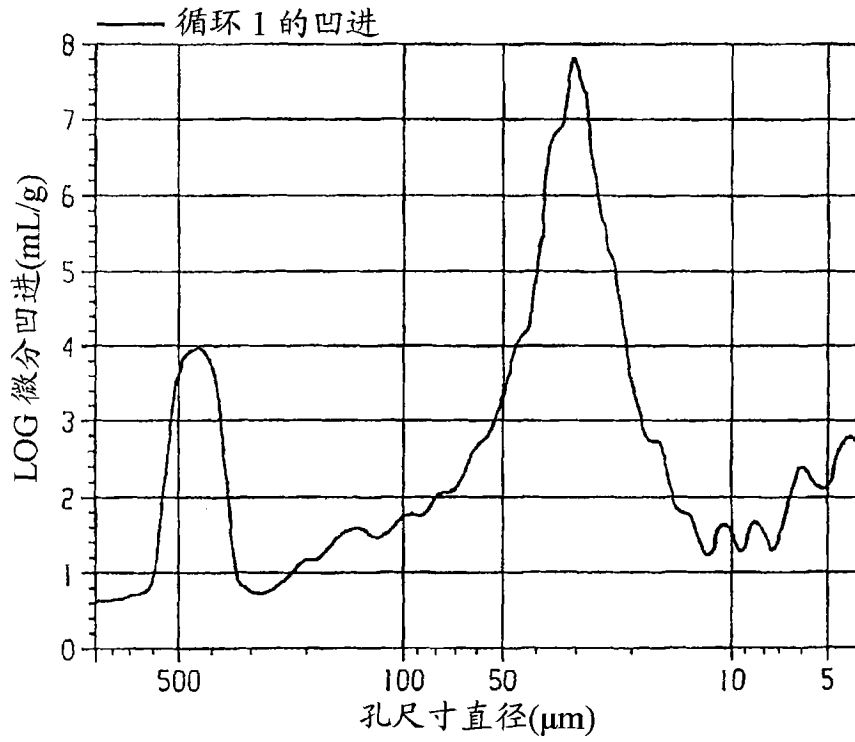


图 3

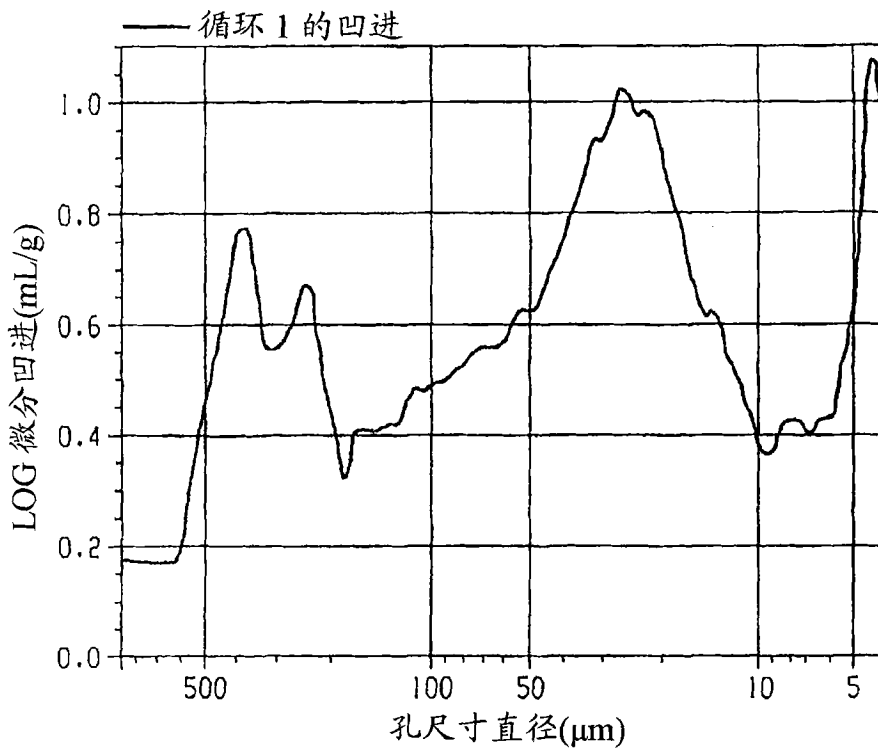


图 4