

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03818012. X

[51] Int. Cl.

C08G 18/60 (2006.01)

C08L 77/00 (2006.01)

C08G 18/28 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 4 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 100480295C

[22] 申请日 2003.6.20 [21] 申请号 03818012. X

[30] 优先权

[32] 2002. 6. 21 [33] FR [31] 0207714

[86] 国际申请 PCT/FR2003/001900 2003. 6. 20

[87] 国际公布 WO2004/000908 法 2003. 12. 31

[85] 进入国家阶段日期 2005. 1. 27

[73] 专利权人 罗狄亚聚酰胺中间体公司

地址 法国圣丰

[72] 发明人 J-M·伯纳德 J-F·布里瓦

E·罗什

[56] 参考文献

EP0424548A 1991. 5. 2

EP0409599A 1991. 1. 23

GB950876A 1964. 2. 26

CN1204346A 1999. 1. 6

EP0449419A 1991. 10. 2

EP0372292A 1990. 6. 13

审查员 张海成

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 龙传红

权利要求书 3 页 说明书 13 页 附图 1 页

[54] 发明名称

可发泡聚酰胺组合物和由此获得的聚酰胺泡沫体

[57] 摘要

本发明涉及可发泡的聚酰胺组合物和由此获得的聚酰胺泡沫体。所述组合物包括具有至少一个异氰酸酯官能团的化合物，聚酰胺和具有至少一个羧酸官能团的化合物。本发明还涉及制备以所述组合物为基础的聚酰胺泡沫体的方法。

1、至少包含下列化合物的可发泡的组合物：

A：具有至少一个异氰酸酯官能团的化合物

B：聚酰胺

C：具有至少一个酸官能团的化合物。

2、根据权利要求 1 的组合物，特征在于化合物 C 具有至少一个羧酸官能团。

3、根据权利要求 1 的组合物，特征在于该聚酰胺是低聚物或具有高于或等于 1 000g/mol 的数均分子量的聚合物。

4、根据权利要求 1-3 的任一项的组合物，特征在于该聚酰胺选自聚酰胺 6 和聚酰胺 6, 6，以及它们的共混物和共聚物。

5、根据权利要求 1-3 之一的组合物，特征在于聚酰胺是线性聚酰胺。

6、根据权利要求 1-3 的任一项的组合物，特征在于聚酰胺包括星爆形或 H 形大分子链。

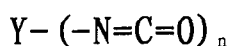
7、根据权利要求 1-3 的任一项的组合物，特征在于聚酰胺是无规树枝状结构的共聚酰胺。

8、根据权利要求 1-3 的任一项的组合物，特征在于该聚酰胺是含有线性聚酰胺和星爆形和/或 H 形和/或树枝状聚酰胺的组合物。

9、根据权利要求 1-3 的任一项的组合物，特征在于该聚酰胺是含有高度支化的共聚酰胺的组合物。

10、根据权利要求 1 的组合物，特征在于化合物 A 是多异氰酸酯。

11、根据权利要求 10 的组合物，特征在于多异氰酸酯是通式 (I) 的多异氰酸酯：



其中 Y 是任选含有杂原子的取代或未取代芳族、脂族、脂环族或杂环多价基团和 n 至少等于 1。

12、根据权利要求 10 的组合物，特征在于多异氰酸酯是二异氰酸

酯或三异氰酸酯。

13、根据权利要求 10 的组合物，特征在于多异氰酸酯是异氰脲酸酯。

14、根据权利要求 1, 2, 3, 11, 12 或 13 的任一项的组合物，特征在于化合物 A 不是预聚物或聚合物。

15、根据权利要求 1, 2, 3, 11, 12 或 13 的任一项的组合物，特征在于化合物 A 的异氰酸酯官能团用保护基团保护。

16、根据权利要求 14 的组合物，特征在于保护基团是内酰胺。

17、根据权利要求 14 的组合物，特征在于化合物 A 的异氰酸酯官能团的去保护温度高于聚酰胺 B 的熔点或软化点。

18、根据权利要求 1, 2, 3, 11, 12 或 13 的任一项的组合物，特征在于化合物 C 是二羧酸。

19、根据权利要求 1, 2, 3, 11, 12 或 13 的任一项的组合物，特征在于化合物 C 是聚酰胺 B。

20、根据权利要求 1, 2, 3, 11, 12 或 13 的任一项的组合物，特征在于它包括成孔剂。

21、根据权利要求 1, 2, 3, 11, 12 或 13 的任一项的组合物，特征在于它包括成核剂和/或表面活性剂和/或增塑剂。

22、根据权利要求 1, 2, 3, 11, 12 或 13 的任一项的组合物，特征在于它包括补强填料，消光剂，颜料，着色剂，热稳定剂，光稳定剂，生物活性剂，防污剂，抗静电剂和/或阻燃剂。

23、由根据权利要求 1 - 22 的任一项的可发泡的组合物制备聚酰胺泡沫体的方法，至少包括下列步骤：

a) 将该组合物加热到至少 80℃ 的温度，

b) 稳定所获得的蜂窝状结构。

24、根据权利要求 23 的方法，特征在于步骤 a) 的温度高于或等于组合物的聚酰胺的熔点或软化点。

25、根据权利要求 23 或 24 的任一项的方法，特征在于步骤 a) 的温度高于或等于化合物 A 的异氰酸酯官能团的去保护温度。

26、根据权利要求 23 或 24 的任一项的方法，特征在于在步骤 a) 中引入成孔剂。

27、根据权利要求 23 或 24 的任一项的方法，特征在于在步骤 a) 中引入成核剂和/或表面活性剂和/或增塑剂。

28、根据权利要求 23 或 24 的任一项的方法，特征在于在步骤 a) 中引入增强填料，消光剂，颜料，着色剂，热稳定剂，光稳定剂，生物活性剂，防污剂和/或抗静电剂。

29、根据权利要求 23 或 24 的任一项的方法，特征在于步骤 b) 用物理和/或化学方法进行。

30、通过根据权利要求 23 - 29 的任一项的方法获得的泡沫体。

31、根据权利要求 30 的泡沫体，特征在于它具有低于或等于 0.5g/cm^3 的质量/单位体积。

可发泡聚酰胺组合物和由此获得的聚酰胺泡沫体

本发明涉及可发泡的聚酰胺组合物和由此获得的聚酰胺泡沫体，还涉及获取该泡沫体的方法。

合成泡沫体用于许多领域，比如热绝缘或隔音，汽车内部装饰等等。

主要分为两种类型的泡沫体：结构泡沫体和非结构泡沫体。

结构泡沫体是由低密度芯和其密度接近组成基质的聚合物的密度的表层组成的硬质泡沫体。这些泡沫体可以用作例如航空学或汽车工业中的减轻结构。

非结构泡沫体可以是软质或硬质的。硬质泡沫体用于热绝缘（存在于泡孔中的气体起绝缘剂的作用）的领域。软质泡沫体由于它们的可压缩性和缓冲性能而用于家具和汽车内部装饰，由于它们的重量轻而用于包装领域，以及还用于隔音领域（具有开孔的泡沫体具有吸收某些频率的特殊特征）。

各种方法已知用于获取热塑性聚合物泡沫，比如聚苯乙烯，PVC，聚乙烯，聚丙烯等泡沫体。

已知的做法是将压缩气体注入到聚合物熔体中。

还有一种已知的做法是将成孔剂 - 热不稳定填料 - 引入到聚合物熔体中，它在分解过程中释放气体。该方法有时候难以控制并且所产生的泡孔可能具有不规则尺寸。

还可以将溶于熔体的化合物引入到聚合物熔体中，泡沫体通过挥发这些化合物来获得。

最后，一种已知的做法是依靠释放气体，例如二氧化碳的化学反应来获得泡沫体。例如，对于通过异氰酸酯、多元醇和水之间的反应，导致聚氨酯形成，同时释放二氧化碳而获得的聚氨酯泡沫体，情况就是如此。

聚酰胺泡沫体也可以借助化学反应通过让异氰酸酯和内酰胺以及

用于活化阴离子聚合的碱接触来获得。

本发明提出了用于生产聚酰胺泡沫体的另一种化学途径，它使用包括具有至少一个异氰酸酯官能团的化合物，聚酰胺和具有至少一个酸官能团的化合物的可发泡的组合物。该组合物和泡沫体制备简单，直接由该组合物原位获得了泡沫体，不需要引入外部化合物。制备泡沫体的该方法尤其可以控制发泡反应。该方法也是灵活的：具体地说，通过该方法，尤其通过适当选择组合物的聚酰胺的属性和特性可以轻易获得各种属性和性能的泡沫体。

在第一个主题中，本发明提出了至少包括下列化合物的可发泡的组合物：

- A: 具有至少一个异氰酸酯官能团的化合物
- B: 聚酰胺
- C: 具有至少一个酸官能团，优选羧酸官能团的化合物。

在第二个主题中，本发明提出了由如上所述的可发泡的组合物制备聚酰胺泡沫体的方法，至少包括以下步骤：

- a) 将该组合物加热到至少 80℃ 的温度，
- b) 稳定所获得的蜂窝状 (alveolar) 结构。

最后，本发明提出了由上述方法获得的聚酰胺泡沫体。

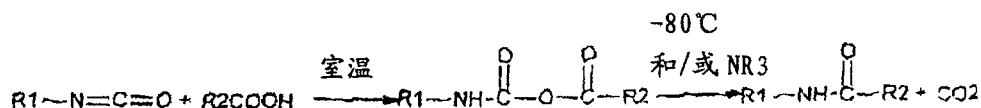
术语“酸官能团”是指能够通过异氰酸酯官能团反应而释放气体，通常二氧化碳的任何酸官能团；例如，可以提及羧酸，磷酸，磺酸等官能团。然而，羧酸官能团是优选的。术语“酸官能团”还指由酸官能团获得的官能团，比如酸酐，酰氯，酯等官能团。这些衍生的官能团通过在热条件下与异氰酸酯官能团反应直接，或在衍生的官能团与再生酸官能团的化合物反应之后间接地导致了气体，通常二氧化碳的释放；作为能够间接地导致气体释放的衍生官能团的实例，可以提及酰氯官能团或羧酸酐官能团，它们可以通过与水反应而再生羧酸官能团。

组合物的化合物 C 包括至少一个酸官能团。本发明的聚酰胺 B 也通常包括羧酸官能团；这些官能团可以存在于聚酰胺的末端和/或沿聚酰胺链分布。沿聚酰胺链分布的酸官能团尤其可以例如使用共聚单体比如

氨基二酸，或例如通过尤其与醛的反应的酰胺键的官能化而引入到缩聚中。

化合物 A 还可以包括酸官能团，尤其羧酸官能团。

这些羧酸官能团能够根据下列反应与化合物 A 的异氰酸酯官能团反应：



一般，本发明的可发泡的组合物包括适应于气体，尤其二氧化碳的所需释放，并因此适应于希望由可发泡的组合物获得的泡沫体密度的各个量的酸官能团和异氰酸酯官能团。

酸官能团可以由化合物 C 单独携带，由聚酰胺 B 单独携带，由化合物 A 单独携带，由这些化合物 A、B 和 C 的任何两种携带，或由三种化合物 A、B 和 C 携带。

其中酸官能团单独由聚酰胺携带的情况对应于其中化合物 C 是聚酰胺 B 的本发明的特殊实施方案。

其中酸官能团单独由化合物 A 携带的情况对应于其中化合物 C 是化合物 A 的本发明的另一特殊实施方案。

本发明的聚酰胺 B 是通过使用二羧酸和二胺缩聚而获得的那类聚酰胺，或通过内酰胺和/或氨基酸的缩聚而获得的那类聚酰胺。本发明的聚酰胺 B 可以是不同类型和/或相同类型的聚酰胺，和/或由对应于相同类型和/或不同类型的聚酰胺的不同单体获得的共聚物的混合物。

根据本发明的一个优选实施方案，聚酰胺的酸官能团的摩尔数大于胺官能团的摩尔数，该情况通常被称为具有过量酸端基的聚酰胺。

本发明的聚酰胺 B 可以是低聚物。本发明的聚酰胺的数均分子量有利地高于或等于 1 000g/mol 和优选高于或等于 3 000g/mol。

作为可以适合于本发明的聚酰胺的实例，可以提到聚酰胺 6，聚酰

胺 6, 6, 聚酰胺 11, 聚酰胺 12, 聚酰胺 4, 6; 6, 10; 6, 12; 12, 12; 6, 36; 半芳族聚酰胺, 由对苯二甲酸和/或间苯二甲酸获得的聚苯二甲酰胺, 比如以 Amodel 的商品名出售的聚酰胺, 以及它们的共聚物和合金。

根据本发明的一个优选实施方案, 聚酰胺选自聚酰胺 6 和聚酰胺 6, 6, 以及它们的共混物和共聚物。

根据本发明的一个特定变型, 本发明的聚酰胺是线性聚酰胺。

根据本发明的另一个特定变型, 本发明的聚酰胺包括星爆形或 H 形大分子链和如果适宜的线性高分子链。包括这种星爆形或 H 形大分子链的聚合物例如描述在文件 FR 2 743 077, FR 2 779 730, US 5 959 069, EP 0 632 703, EP 0 682 057 和 EP 0 832 149 中。

根据本发明的另一个特定变型, 本发明的聚酰胺是具有无规树枝状结构的共聚酰胺。这些无规树枝状结构的共聚酰胺和获取它们的方法尤其描述在文件 W0 99/03909 中。

本发明的聚酰胺还可以是包括如上所述的线性聚酰胺和星爆形, H 形和/或树枝状聚酰胺组合物。

本发明的聚酰胺还可以是包括在文件 W0 00/68298 中所述的那类高度支化的共聚酰胺的组合物。

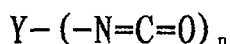
该聚酰胺可以任选包括其它官能团比如酯和/或脲和/或碳酸酯和/或醚等官能团。

本发明的化合物 A 是具有至少一个异氰酸酯官能团的化合物; 它可以是具有至少一个异氰酸酯官能团的化合物的共混物。

根据本发明的一个优选实施方案, 化合物 A 是多异氰酸酯。

术语“多异氰酸酯”是指具有至少两个异氰酸酯官能团的化合物。

本发明的多异氰酸酯优选是以下通式 (I) 的多异氰酸酯:



其中 Y 是任选含有杂原子的取代或未取代芳族、脂族、脂环族或杂环多价基团和 n 至少等于 1。可以适合的多异氰酸酯的实例是异佛尔酮二异氰酸酯, 1, 3-和 1, 4-环己烷二异氰酸酯, 1, 2-亚乙基二异氰酸酯, 1, 4-亚丁基二异氰酸酯, 1, 6-亚己基二异氰酸酯, 2, 2, 4-和 2, 4, 4-三

甲基-1,6-亚己基二异氰酸酯, 1,12-十二烷二异氰酸酯, α, α' -二异氰酸根二丙基醚, 1,3-环丁烷二异氰酸酯, 2,2-和 2,6-二异氰酸根-1-甲基环己烷, 2,5-和 3,5-双(异氰酸根甲基)-8-甲基-1,4-亚甲基十氢萘, 1,5-, 2,5-, 1,6-和 2,6-双(异氰酸根甲基)-4,7-亚甲基六氢茚满, 2,4'-和 4,4'-二环己基二异氰酸酯, 2,4-和 2,6-六氢甲苯二异氰酸酯, 全氢化-2,4'-和 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯, α, α' -二异氰酸根-1,4-二乙基苯, 1,3-和 1,4-亚苯基二异氰酸酯, 4,4'-二异氰酸根联苯, 4,4'-二异氰酸根-3,3'-二氯联苯, 4,4'-二异氰酸根-3,3'-二甲氧基联苯, 4,4'-二异氰酸根-3,3'-二甲基联苯, 4,4'-二异氰酸根-3,3'-二苯基联苯, 2,4'-和 4,4'-二异氰酸根二苯基甲烷, 1,5-亚萘基二异氰酸酯, 2,4-和 2,6-甲苯二异氰酸酯, N,N'-(4,4'-二甲基-3,3'-二异氰酸根二苯基)脲二酮, 间苯二甲撑二异氰酸酯, 二环己基甲烷二异氰酸酯, 四甲代苯二甲撑二异氰酸酯, 2,4,4'-三异氰酸根二苯基醚, 4,4', 4', 4'-三异氰酸根三苯基甲烷, 以及类似物和混合物。可以提及的此类多异氰酸酯低聚物的实例包括异氰脲酸酯三聚体(HDI三聚体)比如购自 Rhodia 公司的 Tolonate HDT®和缩二脲比如购自 Rhodia 公司的 Tolonate HDB®。异氰酸酯低聚物的其它实例是脂族异氰酸酯低聚物比如异佛尔酮二异氰酸酯二聚体或三聚体, 非对称六亚甲基二异氰酸酯三聚体, 以及高官能度和低粘度的六亚甲基二异氰酸酯衍生物, 和降冰片烯二异氰酸酯二聚体和三聚体。

根据本发明的一个特定实施方案, 多异氰酸酯是具有 2-8(包括端值)的平均官能度和优选具有 3-7(包括端值)的官能度的多异氰酸酯化合物的混合物。官能度被定义为由组成混合物的各分子所携带的异氰酸酯官能团的数目。

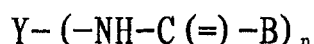
可以提及的多异氰酸酯混合物的实例包括异氰脲酸酯三聚体比如具有大约 3.5 的平均官能度的六亚甲基二异氰酸酯三聚体(HDT)和异佛尔酮二异氰酸酯三聚体(IPDT)标准品。

还可以使用甲苯二异氰酸酯(TDI)或甲烷二苯基异氰酸酯(MDI)衍生物的异氰脲酸酯多异氰酸酯。

根据本发明的另一个优选的实施方案，多异氰酸酯是二异氰酸酯，即含有两个异氰酸酯官能团的多异氰酸酯，或三异氰酸酯，即具有三个异氰酸酯官能团的多异氰酸酯。多异氰酸酯有利地是异氰脲酸酯。

有利地，具有至少一个异氰酸酯官能团的化合物 A 不是预聚物或聚合物。

根据本发明的一个特定实施方案，化合物 A 的异氰酸酯官能团全部或部分用保护基团保护，一般以共价键连接于异氰酸酯官能团。本发明的保护多异氰酸酯优选是以下通式 (II) 的多异氰酸酯：



其中 B 是保护基团 BH 的残基，Y 和 n 具有与以上通式 (I) 相同的含义。

作为可以适合于本发明的保护基团 BH 的实例，可以提及内酰胺比如己内酰胺或十二内酰胺；肟类比如 2-丁酮肟，丙酮酸肟 (pyruvatoxime)，丙酮肟 (acetono xime) 或二苯甲酮肟；任选取代的杂环化合物比如吡唑，三唑，咪唑或苯并三唑衍生物或它们的烷基衍生物比如二甲基吡唑，甲基吡唑，二甲基三唑和 2-乙基-或-丙基-咪唑；醇类或酚类和它们的衍生物，比如叔丁醇，甲醇，乙醇或苯酚，对和邻-羟基苯甲酸或它们的 (环) 烷基酯，丙二酸二烷基酯，异羟肟酸等。

异氰酸酯官能团的保护的一种特定情况是脲丁啉二酮的情况，它由异氰酸酯官能团的自保护组成。

异氰酸酯官能团还可以通过让异氰酸酯官能团与酰胺官能团 (后者可能是聚酰胺的那些) 反应而以 N-酰基脲的形式被保护。

在本发明中可以使用保护基团的混合物。

保护的多异氰酸酯是液体化合物或固体配制料。一般，这些配制料不含溶剂。

本发明的保护基团优选是内酰胺和更优选己内酰胺。

多异氰酸酯化合物可以任选包含其它官能团比如脲和/或缩二脲和/或氨基甲酸酯和/或脲基甲酸酯和/或酯和/或碳酸酯和/或醚官能团。

根据本发明的一个优选的实施方案，化合物 A 的异氰酸酯官能团的

“去保护”温度高于或等于聚酰胺 B 的熔点或软化点。在本发明的意义上，化合物 A 的异氰酸酯官能团的“去保护”温度是发现在保护基团和异氰酸酯官能团之间的共价键裂解的温度，在该温度以上，异氰酸酯官能团再次游离并具有反应性。异氰酸酯官能团的“去保护”温度尤其随保护基团的性质的变化而变化；保护基团的选择因此例如要适应于选择用于组合物的聚酰胺 B 的熔点。聚酰胺的软化点是当施加既定应力时，在该温度或该温度以上会变形的温度。

化合物 A 的异氰酸酯官能团的保护一般在制备本发明的组合物之前进行。然而，它还可以在本发明的组合物的制备过程中进行，例如通过在将组合物的各成分接触的时候引入保护基团。

对于本发明来说，表述“化合物 A 的异氰酸酯官能团”指用保护基团保护的异氰酸酯官能团和未保护的异氰酸酯官能团两者。例如，当提到化合物 A 的异氰酸酯官能团的摩尔数时，如果这些官能团用保护基团或保护基团的混合物保护，那么这将是保护的异氰酸酯官能团的摩尔数。

具有至少一个酸官能团的化合物 C 优选是多元酸，即具有至少两个酸官能团的化合物。可以使用不同化合物 C 的混合物。

化合物 C 还可以是具有酸官能团和与聚酰胺的羧酸或胺官能团反应的另一官能团的化合物。因此可以提到的反应性官能团的实例包括伯胺或仲胺，醇，巯基(sulphydryl)等官能团。可以提到的此类化合物 C 的实例是柠檬酸。优选的反应性官能团是伯胺或仲胺官能团。

本发明的化合物 C 优选是二羧酸。可以提到的二羧酸的实例包括己二酸，十二烷二酸，对苯二甲酸等。

除了化合物 A、B 和 C 以外，本发明的可发泡的组合物还可以包括可以在由组合物制备泡沫体的过程中使发泡现象增强的成孔剂。这种成孔剂是本领域的那些技术人员所已知的。

本发明的可发泡组合物还可以包括可用于泡沫体的后续制备的其它添加剂，比如表面活性剂，成核剂，例如滑石，增塑剂等。这些添加剂是本领域的那些技术人员所已知的。

该组合物还可以包括增强填料比如玻璃纤维，消光剂比如二氧化钛或硫化锌，颜料，着色剂，热稳定剂，光稳定剂，生物活性剂，防污剂，抗静电剂，阻燃剂，高密度或低密度填料等。该列举决不是详尽的。

可以使用本领域那些技术人员已知用于制备组合物的任何方法来制备包括化合物 A、B 和 C 的本发明的组合物。例如，可以制备各种化合物的粉料的均质混合物。还可以将化合物 A 和 C 引入到聚酰胺 B 熔体中。该混合物例如可以在挤出设备中进行。聚酰胺 B 还可以为颗粒形状，它可以涂有化合物 A 和 C。适合于本发明的制备组合物的另一方法是将各种化合物制浆。

当使用挤出设备制备组合物时，例如，该组合物然后可以成形为粒状。然后，在制备可发泡组合物的泡沫体之前，这些粒料可以在不用进一步修饰的情况下使用，或例如可以研磨成适合粒度的粉料形式。粉末形式的组合物的粒度有利地小于或等于 1mm 和优选小于或等于 500 μm 。

本发明的组合物还可以是液体或凝胶形式或可以变为液体或凝胶形式，例如使用本领域那些技术人员已知的任何方式。

当化合物 A 的异氰酸酯官能团用保护基团保护时，在组合物的制备过程中的工作温度优选低于异氰酸酯官能团的“去保护”温度。

在第二个主题中，本发明涉及由如上所述的可发泡的组合物制备聚酰胺泡沫体的方法，至少包括下列步骤：

- a) 将组合物加热到至少 80 $^{\circ}\text{C}$ 的温度
- b) 稳定所获得的蜂窝状结构。

步骤 a) 的温度必须足以实现在组合物的异氰酸酯官能团和羧酸官能团之间的反应，以及气体，通常二氧化碳的释放和蜂窝状结构的形成。脱羧反应的温度和动力学取决于泡沫体的各种成分，即化合物 A、B 和 C 的性质，以及催化剂的存在与否。一般，该温度是至少 80 $^{\circ}\text{C}$ 。

根据本发明的一个特定实施方案，在步骤 a) 期间的温度高于聚酰胺 B 的熔点或软化点。

步骤 a) 一般在熔体中进行。在该步骤中可以使用挤出设备。

步骤 a) 的持续时间可以随使用的设备的改变而改变。催化剂或催

化剂的混合物可以在该步骤过程中使用。

催化剂例如可以用来加速去保护动力学或降低化合物A的异氰酸酯官能团的去保护温度。可以提及的催化剂的实例包括金属衍生物比如锡衍生物（比如二月桂酸二丁基锡），锌衍生物（比如辛酸锌）和铋衍生物，以及叔胺比如二氮杂双环辛烷（DABCO）和二氮杂双环十一碳烯（DBU）。另一催化剂可以用来加速氨基甲酸酐和通过让酸官能团与异氰酸酯官能团反应获得的酸的脱羧反应；可以提及的实例包括叔胺比如二氮杂双环辛烷（DABCO），二氮杂双环十一碳烯（DBU）和三乙胺。

本发明的组合物的制备和由该组合物制备泡沫体可以同时进行。它们可以在同一反应器，比如挤出设备中进行。

当可发泡的组合物的化合物A的异氰酸酯官能团被保护时，步骤a)的温度高于或等于化合物A的异氰酸酯官能团的“去保护”温度。

成孔剂可以在步骤a)的过程中与表面活性剂、成核剂，例如滑石，增塑剂等一起引入。

其它化合物还可以在步骤a)的过程中引入，比如补强填料，例如玻璃纤维，消光剂，例如二氧化钛或硫化锌，颜料，着色剂，热稳定剂，光稳定剂，生物活性剂，防污剂，抗静电剂，阻燃剂等。该列举决不是详尽的。

稳定蜂窝状结构的步骤b)可以例如用化学方法 - 通过使聚酰胺交联 - 和/或用物理方法 - 例如通过冷却到低于或等于聚酰胺的玻璃化转变温度或熔点的温度来实现。聚酰胺的交联可以使用本领域技术人员已知的交联剂来进行。它们一般是具有与聚酰胺的酸和/或胺官能团反应的至少两个官能团的化合物。一般，这些化合物具有至少三个反应性官能团。可以提到的交联剂的实例包括羧基双内酰胺比如羧基双己内酰胺，双噁嗪和双噁唑啉。这些交联剂优选在所发泡的组合物的制备过程中引入。

所得泡沫结构可以成形为随后可熔化或不熔化的粒料，或例如通过模塑来成形。

最后，本发明涉及通过上述方法获得的聚酰胺泡沫体。根据该方法

获得的泡沫体有利地具有低于或等于 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 和优选低于或等于 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 的质量/单位体积。

借助以下实施例，本发明的其它细节或优点将更加清楚地呈现。这些实施例仅仅为了说明的目的而给出。

实施例

所用化合物：

化合物 B1：具有过量酸端基（CEG[羧基端基]=480meq/kg）和具有 33ml/g 的在 90% 甲酸中测量的相对粘度（25℃）的共聚酰胺 6/6，6(60/40)

化合物 B2：具有 120ml/g 的在 90% 甲酸中测量的相对粘度（25℃）的共聚酰胺 6/6，6(60/40)

化合物 B3：具有 140ml/g 的在 90% 甲酸中测量的相对粘度（25℃）的共聚酰胺 6/6，6(60/40)

化合物 B4：具有过量酸端基（CEG=1 200meq/kg）的共聚酰胺 6/6，6(60/40)

化合物 A1：异佛尔酮二异氰酸酯三聚体（IPDT），它的异氰酸酯官能团用 ϵ -己内酰胺保护，具有 3 200meq/kg 的异氰酸酯官能团滴定度

化合物 A2：异佛尔酮二异氰酸酯（IPDI）和异佛尔酮二异氰酸酯三聚体（IPDT）的混合物，它的异氰酸酯官能团用 ϵ -己内酰胺保护，以 Crelan LS2256® 的名称由 Bayer 公司出售

化合物 D1：以 Mistron Vapor RP6® 的参考名称由 Luzenac Europe 公司出售的滑石（硅酸镁），具有 7 μm 的粒度

化合物 D2：以 Tixosil 365® 的参考名称由 Rhodia 公司出售和具有 3.5 μm 的平均粒度的硅石

化合物 C：由 Rhodia 公司出售的己二酸

所制备的组合物详细描述在表 1 中。比例用在组合物中的重量百分率来表示。

表 1

化合物	组合物 E	组合物 F	组合物 G	组合物 H	组合物 J	组合物 K
B1	85.8	—	—	—	—	—
B2	—	83.3	—	—	—	—
B3	—	—	83.3	58.6	57.1	57.1
B4	—	—	—	26.3	26.3	26.3
A1	12.9	12.9	12.9	15.1	15.1	—
A2	—	—	—	—	—	15.1
D1	1.3	1.5	1.5	—	—	—
D2	—	—	—	—	1.5	1.5
C	—	2.4	2.4	—	—	—

实施例 1

组合物 E 通过在具有等于 20 的长度/直径比的 Brabender 单螺杆挤出机中将各种化合物一起混合来获得。挤出条件如下所示：

- 温度：150 – 175 – 175 – 175℃
- 流速：2kg/h。

挤出组合物在室温下在水中冷却。它具有 1.1 的密度。将该组合物粗略地研磨，直至获得 1 – 2mm 的粒度。

将 3g 的该组合物投入到预先涂有脱模剂的 Pyrex 模具内。将该模具在旋转加热炉内加热到 190℃ 的温度，并保持 30 分钟。这样获得了具有 0.25 的密度的硬质发泡聚酰胺样品。泡孔分布是封闭型的。泡孔尺寸是 0.1-1mm（直径）。

作为参考，如果在实施例 1 中组合物 E 用单独的化合物 A1 代替，那么所得样品的密度是 1.1。

实施例 2

将 10g 的在实施例 1 中获得的组合物 E（粒度 1 – 2mm）低温研磨，直到获得了具有 300μm 的平均粒度的粉末为止。将 3g 的该组合物投入到预先涂有脱模剂的 Pyrex 模具中。将该模具在旋转加热炉内加热到 190℃ 的温度，并保持 30 分钟。这样获得了具有 0.2 的密度的硬质发泡聚酰胺样品。泡孔分布是封闭型的，并且是相当均匀的。泡孔尺寸是

0.1-0.2mm (直径)。

实施例 3

将组合物F的各种化合物进行粉末共混,所得共混物然后低温研磨,直到获得具有低于 300 μ m 的平均粒度的粉末为止。

然后将 3g 的该组合物投入到预先涂有脱模剂的 Pyrex 模具中。将该模具在旋转加热炉内加热到 190℃ 的温度,并保持 30 分钟。这样获得了具有 0.2 的密度的半硬质发泡聚酰胺样品。泡孔分布是封闭型的,并且是相当均匀的。泡孔尺寸是 0.1-0.2mm (直径)。

实施例 4

将组合物F的各种化合物进行粉末共混,所得共混物然后低温研磨,直到获得具有低于 300 μ m 的平均粒度的粉末为止。在研磨过程中进行均化。

然后将 3g 的该组合物投入到预先涂有脱模剂的 Pyrex 模具中。将该模具在旋转加热炉内加热到 190℃ 的温度,并保持 40 分钟。这样获得了具有 0.15 的密度的半硬质发泡聚酰胺样品。泡孔分布是封闭型的,并且是相当均匀的。泡孔尺寸是 0.1-0.2mm (直径)。

实施例 5

将组合物H的各种化合物进行粉末共混,所得共混物然后低温研磨,直到获得具有低于 300 μ m 的平均粒度的粉末为止。在研磨过程中进行均化。

然后将 3g 的该组合物投入到预先涂有脱模剂的 Pyrex 模具中。将该模具在旋转加热炉内加热到 190℃ 的温度,并保持 40 分钟。这样获得了具有 0.25 的密度的发泡聚酰胺样品。泡孔分布是封闭型的,并且是相当均匀的。泡孔尺寸是 0.1-0.2mm (直径)。

用直径 26.5mm 和厚度 15.8mm 的系列 4 件圆柱形试样测量所得样品的杨氏模量。测量使用 Instron 1185 机器在下列条件下进行:

温度: 23℃

相对湿度：50 %

牵引速度：20mm/min。

使用该机器记录应力-应变曲线。

图 1 显示了对应于组合物 H 的样品的应力位移曲线。

所测定的平均模量是 43.4MPa。

实施例 6

通过在装有包埋切割头的 Buss 46 共捏合机内共混各化合物来获得组合物 J。挤出条件如下所示：

- 温度：175 - 170 - 160 - 155 - 155 - 140℃
- 流速：9kg/h。

这样获得了直径 1.5mm 的“立即可发泡的”聚酰胺珠粒。这些珠粒然后进给安装了中心直接注塑的尺寸为 85 × 85 × 5mm 的“平板(plaque)”模具的 Billion Stabilog 注射压机。在加热元件上的温度分布如下所示：进料区 165℃ - 165℃ - 190℃。喷嘴温度保持在 240℃。

获得了具有 0.45 的密度（包括表层）的平板。

实施例 7

通过在装有包埋切割头的 Buss 46 共捏合机内共混各化合物来获得组合物 K。挤出条件如下所示：

- 温度：175 - 170 - 160 - 155 - 155 - 140℃
- 流速：9kg/h。

这样获得了直径 1.5mm 的“立即可发泡的”聚酰胺珠粒。这些珠粒然后进给安装了中心直接注塑的尺寸为 85 × 85 × 5mm 的“平板”模具的 Billion Stabilog 注射压机。在加热元件上的温度分布如下所示：进料区 165℃ - 165℃ - 190℃。喷嘴温度保持在 240℃。

获得了具有 0.45 的密度（包括表层）的平板。

图 1

