(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107250268 B
(45)授权公告日 2019.12.27

(21)申请号 201680010664.3

(22)申请日 2016.02.22

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107250268 A

(43)申请公布日 2017.10.13

(30)优先权数据
62/119,474 2015.02.23 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.08.17

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2016/018847 2016.02.22

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2016/137852 EN 2016.09.01

(73)专利权人 沙特基础工业全球技术有限公司
地址 荷兰贝尔根奥普佐姆市

(72)发明人 卡皮尔·钱德拉坎特·谢特
哈里哈兰·拉马林加姆
戈拉夫·迈迪拉塔

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限责任公司 11240
代理人 张英 沈敬亭

(51)Int.Cl.
C08L 67/02(2006.01)
C08L 77/06(2006.01)
C08L 79/08(2006.01)

(56)对比文件
EP 0414748 B1,1996.12.18,
CN 1791641 A,2006.06.21,
JP 2003171552 A,2003.06.20,
US 4636544 A,1987.01.13,
CN 103635539 A,2014.03.12,

审查员 安娜

权利要求书3页 说明书22页

(54)发明名称

耐漏电起痕组合物、由其形成的制品及其制造方法

(57)摘要

一种组合物，基于该组合物的总重量，包含50wt％至90wt％的聚醚酰亚胺；和10wt％至50wt％的填料，该填料包括滑石、二氧化钛、氧化锆、中性氧化铝或包含上述中的至少一种的组合；其中，该组合物具有根据ASTM D-3638-85测定的大于或等于50滴的250伏特下至漏电起痕的滴数。

CN 107250268 B

1.一种组合物,基于所述组合物的总重量,包含

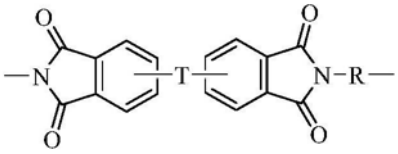
50wt%至70wt%的聚醚酰亚胺;和

30wt%至50wt%的填料,所述填料包括具有通过Sedigraph分析确定的2微米至6微米的D95的滑石、氧化锆、中性氧化铝或包含上述中的至少一种的组合;

其中,所述聚醚酰亚胺与所述聚醚酰亚胺和所述填料的共混物之间的降解温度差小于10℃;并且所述组合物具有根据ASTM D-3638-85测定的大于或等于50滴的250伏特下至漏电起痕的滴数。

2.根据权利要求1所述的组合物,其中,所述组合物具有根据ASTM D638测定的大于或等于30MPa的拉伸强度和根据ASTM D638测定的大于等于4,000GPa的拉伸模量。

3.根据权利要求1所述的组合物,其中,所述聚醚酰亚胺包含下式的单元:



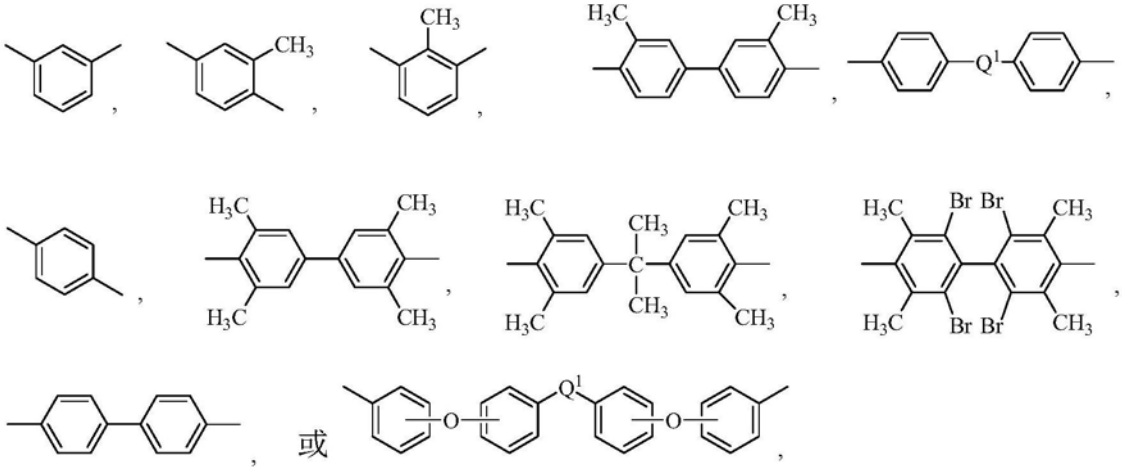
其中,

R相同或不同,并且是取代的或未取代的二价有机基团,

T是-O-或式-O-Z-O-的基团,其中-O-或-O-Z-O-基团的二价键处于3,3'、3,4'、4,3'或4,4'位置;并且其中,Z是可选地被1至6个C_{1-8}烷基基团、1至8个卤素原子或它们的组合取代的芳香族C_{6-24}单环或多环部分,条件是不超过Z的化合价。

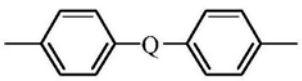
4.根据权利要求3所述的组合物,其中,

R是下式的二价基团:



或包含上述中的至少一种的组合,其中,Q^1是-O-、-S-、-C(O)-、$-SO_2-$、-SO-、$-C_yH_{2y}-$,其中y是1至5的整数,或它们的卤代衍生物、或$-(C_6H_{10})_z-$,其中z是1至4的整数,并且

Z是下式的二价基团:



其中,Q是-O-、-S-、-C(O)-、$-SO_2-$、-SO-或$-C_yH_{2y}-$,其中y是1至5的整数,或它们的卤代衍生物。

5.根据权利要求3所述的组合物,其中,

至少50摩尔百分数的R基团是双(3,4'-亚苯基)砜、双(3,3'-亚苯基)砜或包含上述中的至少一种的组合,且剩余的R基团是对亚苯基、间亚苯基或包含上述中的至少一种的组合;并且Z是2,2-(4-亚苯基)异丙叉基。

6.根据权利要求1所述的组合物,其中,所述填料包括滑石。

7.根据权利要求1所述的组合物,基于所述组合物的总重量,包含

50wt%至65wt%的聚醚酰亚胺;和

35wt%至50wt%的具有3.5微米的D95的滑石;

其中,所述组合物具有:

根据ASTM D-3638-85测定的大于或等于50滴的250伏特下至漏电起痕的滴数;

根据ASTM D638测定的大于或等于50MPa的拉伸强度;和

根据ASTM方法D638测定的大于或等于10,000GPa的拉伸模量。

8.根据权利要求1所述的组合物,基于所述组合物的总重量,包含

50wt%至70wt%的聚醚酰亚胺;和

30wt%至50wt%的具有2.9微米的D95的滑石;

其中,所述组合物具有:

根据ASTM D-3638-85测定的大于或等于50滴的250伏特下至漏电起痕的滴数;

根据ASTM D638测定的大于或等于50MPa的拉伸强度;和

根据ASTM方法D638测定的大于或等于10,000GPa的拉伸模量。

9.根据权利要求1所述的组合物,基于所述组合物的总重量,包含

50wt%至60wt%的聚醚酰亚胺;和

40wt%至50wt%的具有5.7微米的D95的滑石;

其中,所述组合物具有:

根据ASTM D-3638-85的大于或等于50滴的250伏特下至漏电起痕的滴数;

根据ASTM D638测定的大于或等于50MPa的拉伸强度;

根据ASTM方法D638测定的大于或等于10,000GPa的拉伸模量,和

根据ASTM D648在1.82MPa应力下对3.2毫米的注射模制棒测量的大于或等于200℃的热变形温度。

10.根据权利要求1所述的组合物,基于所述组合物的总重量,包含

50wt%至65wt%的聚醚酰亚胺砜;和

35wt%至50wt%的滑石;

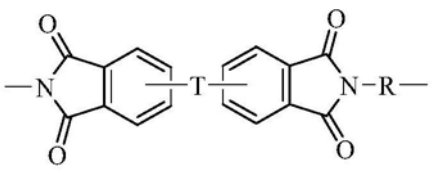
其中,所述组合物具有:

根据ASTM D-3638-85测定的大于或等于50滴的250伏特下至漏电起痕的滴数;

根据ASTM D638测定的大于或等于40MPa的拉伸强度;和

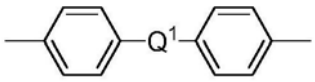
根据ASTM方法D638测定的大于或等于11,000GPa的拉伸模量,

其中,所述聚醚酰亚胺砜包含下式的单元:



其中，

R是下式的二价基团：



其中，Q^1是$-SO_2-$，并且

T是-O-或式-O-Z-O-的基团，其中-O-或-O-Z-O-基团的二价键处于3,3'、3,4'、4,3'或4,4'位置；并且其中，Z是可选地被1至6个C_{1-8}烷基基团、1至8个卤素原子或它们的组合取代的芳香族C_{6-24}单环或多环部分，条件是不超过Z的化合价。

11.根据权利要求1所述的组合物，进一步包含选自加工助剂、热稳定剂、紫外光吸收剂、着色剂、阻燃剂或包含上述中的至少一种的组合的添加剂。

12.根据权利要求11所述的组合物，基于所述组合物的总重量，包含0.0001至20wt％的每种存在于所述组合物中的添加剂。

13.一种绝缘材料，包含权利要求1至12中任一项所述的组合物。

14.一种由权利要求1至12中任一项所述的组合物制成的制品，所述制品选自模制制品、热成型制品、挤出膜、挤出片材、多层制品的一个或多个层、用于涂覆制品的基底和用于金属化制品的基底。

15.一种由权利要求1至12中任一项所述的组合物制成的制品，其中，所述制品是太阳能装置、电气接线盒、电气连接器、电动车辆充电器、室外电器外壳、智能电表外壳、智能电网电力节点、光伏框架和微型断路器。

16.一种制造制品的方法，包括模制、挤出或浇铸权利要求1至12中任一项所述的组合物以形成制品。

17.一种控制制造的制品的电流漏电起痕的方法，所述方法包括：提供权利要求1至12中任一项所述的组合物，以及加工所述组合物以形成制造的制品。

18.根据权利要求17所述的方法，其中，所述制品是太阳能装置、电气接线盒、电气连接器、电动车辆充电器、室外电器外壳、智能电表外壳、智能电网电力节点、光伏框架和微型断路器。

耐漏电起痕组合物、由其形成的制品及其制造方法

技术领域

[0001] 本公开涉及聚醚酰亚胺组合物，以及具体涉及耐漏电起痕的聚醚酰亚胺组合物、由其形成的制品及其制造方法。

背景技术

[0002] 聚醚酰亚胺是已知的突出的高性能材料，具有高玻璃化转变温度(Tg)、高模量、和升高的温度下的强度以及优异的耐化学性。它们可用于制造用于各种各样应用的制品和组件。因为它们的用途广泛，特别是在电气和电子工业中，所以期望提供具有良好的耐漏电性的聚醚酰亚胺。漏电起痕是在一定条件下以及在一定电压下在聚合物的表面上形成导电通路。聚合物的漏电起痕可能是火的起源，因此耐漏电起痕经常是对用于某些电气应用的材料的重要的安全要求。报告聚合物的耐漏电起痕性的常用方法是通过其相对漏电起痕指数等级(CTI)。目前已知的聚醚酰亚胺可以具有100至175伏特的CTI。然而，一些应用可能要求具有更高的CTI的材料。

[0003] 因此本领域仍存在对于具有优异的漏电起痕耐性的聚醚酰亚胺组合物的需要。如果在不显著不利地影响材料成本、可加工性和机械性能中的一种或多种的情况下可以使组合物耐漏电起痕，这将是进一步的优势。

发明内容

[0004] 本领域的上述和其他不足由包含以下的聚醚酰亚胺组合物满足：基于组合物的总重量，50wt％至90wt％的聚醚酰亚胺；和10wt％至50wt％的填料，填料包括滑石、二氧化钛、氧化锆、中性氧化铝或包含上述中的至少一种的组合；其中，组合物具有根据ASTM D-3638-85测定的大于或等于50滴的250伏特下的至漏电起痕的滴数。

[0005] 在另一个实施方式中，制造方法包括组合上述的组分以形成聚醚酰亚胺组合物。

[0006] 在又一个实施方式中，制品包含以上描述的聚醚酰亚胺组合物。

[0007] 在再一个实施方式中，制品的制造方法包括将以上描述的聚醚酰亚胺组合物模制、挤出或成型为制品。

[0008] 通过以下附图、详细描述、实施例和权利要求举例说明上述的及其他特征。

具体实施方式

[0009] 本发明人发现将10wt％至50wt％的滑石、二氧化钛、氧化锆、中性氧化铝或包含上述中的至少一种的组合添加到聚醚酰亚胺中导致聚醚酰亚胺的耐漏电起痕性显著改善。结果是出乎意料的，因为其他填料如钛酸钡、云母、水滑石、二氧化硅、硅酸铝、酸性氧化铝、膨润土、埃洛石粘土、氧化镁、羟基磷灰石钙或碳酸钙都不能改善或仅稍微改善聚醚酰亚胺的耐漏电起痕性。

[0010] 结果是特别出乎意料的，因为预期具有较高的介电常数的填料与具有较低介电常数的填料相比将由于更好的绝缘行为而增强CTI性能，但是发明人发现具有较高介电常数

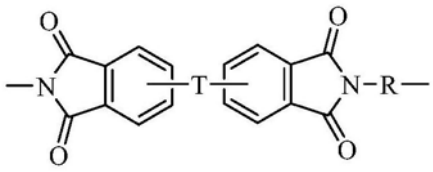
的填料如钛酸钡与具有较低介电常数的填料如二氧化钛相比没有示出预期的CTI性能的改善。

[0011] 本发明人还发现将10wt％至50wt％的滑石、二氧化钛、氧化锆、中性氧化铝或包含上述中的至少一种的组合添加到聚醚酰亚胺中提供具有平衡的机械性能的组合物。

[0012] 本发明人还发现当纯的聚醚酰亚胺和聚醚酰亚胺/填料共混物之间的降解温度差小于10℃时，聚醚酰亚胺的漏电起痕性能可以大幅度改善，且当差大于10℃时，改善不显著或观察不到。

[0013] 通过该发现，现在可以制造实现以下的组合的聚醚酰亚胺组合物：根据ASTM D638测定的大于或等于70MPa的拉伸强度、根据ASTM D638测定的大于等于4000GPa的拉伸模量和根据ASTM D-3638-85测定的大于或等于50滴的250伏特下的至漏电起痕的滴数。

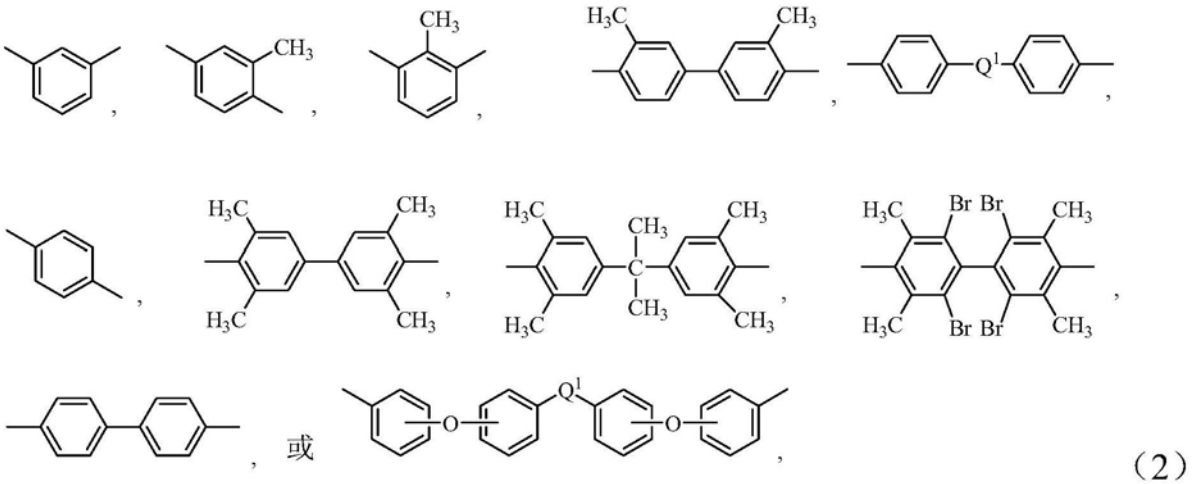
[0014] 如在本文中使用的，聚醚酰亚胺包含大于1、例如2至1000、或5至500、或10至100个的式(1)的结构单元：

[0015] 

(1)

[0016] 其中，每个R独立地相同或不同，并且是取代或未取代的二价有机基团，如取代或未取代的C_{6-20}芳香族烃基团、取代或未取代的直链或支链C_{2-20}亚烷基基团、取代或未取代的C_{3-8}亚环烷基基团，特别是上述中的任一种的卤代衍生物。在一些实施方式中，R是下式(2)中的一种或多种的二价基团：

[0017]

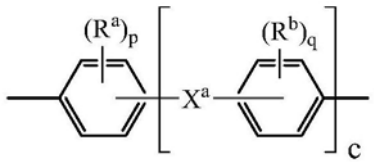


(2)

[0018] 其中，Q^1是-O-、-S-、-C(O)-、$-SO_2-$、-SO-、$-C_yH_{2y}-$，其中y是1至5的整数，或它们的卤代衍生物(包括全氟亚烷基基团)、或$-(C_6H_{10})_z-$，其中z是1至4的整数。在一些实施方式中，R是间亚苯基、对亚苯基或二亚芳砜，特别是双(4,4'-亚苯基)砜、双(3,4'-亚苯基)砜、双(3,3'-亚苯基砜)或包含上述中的至少一种的组合。在一些实施方式中，至少10摩尔百分数的R基团包含砜基团，以及在其他实施方式中，R基团不包含砜基团。

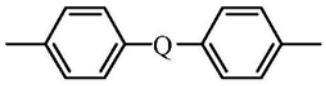
[0019] 进一步地，在式(1)中，T是-O-或式-O-Z-O-的基团，其中-O-或-O-Z-O-基团的二价键处于3,3'、3,4'、4,3'或4,4'位置，并且Z是芳香族的，可选地被1至6个C_{1-8}烷基基团、1至8

个卤素原子或包含上述中的至少一种的组合取代的C_{6-24}单环或多环部分，条件是不超过Z的化合价。示例性的基团Z包括式(3)的基团：

[0020] 

(3)

[0021] 其中，R^a和R^b各自独立地相同或不同且是例如卤素原子或一价的C_{1-6}烷基基团；p和q各自独立地是0至4的整数；c是0至4；并且X^a是连接羟基取代的芳香族基团的桥连基团，其中每个C_6亚芳基基团的桥连基团和羟基取代基彼此排列在C_6亚芳基基团上的邻位、间位或对位(特别是对位)。桥连基团X^a可以是单键、-O-、-S-、-S(O)-、-S(O)$_2$-、-C(O)-或C_{1-18}有机桥连基团。C_{1-18}有机桥连基可以是环状或非环状的、芳香族或非芳香族的，并且可以进一步包含杂原子如卤素、氧、氮、硫、硅或磷。可以排列C_{1-18}有机基团，使得与其连接的C_6亚芳基基团各自连接至共同的烷叉基碳或连接至C_{1-18}有机桥连基团的不同碳。基团Z的具体实例是式(3a)的二价基团

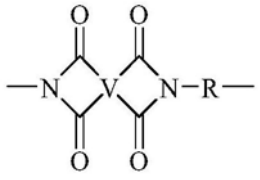
[0022] 

(3a)

[0023] 其中，Q是-O-、-S-、-C(O)-、-SO2-、-SO-或$-C_yH_{2y}-$，其中y是1至5的整数，或它们的卤代衍生物(包括全氟亚烷基基团)。在具体的实施方式中，Z衍生自双酚A，使得在式(3a)中的Q是2,2-异丙叉基。

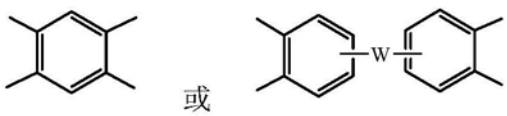
[0024] 在一个实施方式中，在式(1)中，R是间亚苯基、对亚苯基或包含上述中的至少一种的组合，以及T是-O-Z-O-，其中Z是式(3a)的二价基团。可替换地，R是间亚苯基、对亚苯基或包含上述中的至少一种的组合，以及T是-O-Z-O，其中Z是式(3a)的二价基团以及Q是2,2-异丙叉基。可替换地，聚醚酰亚胺可以是包含式(1)的另外的结构聚醚酰亚胺单元的共聚物，其中R基团的至少50摩尔百分数(mol%)是双(3,4'-亚苯基)砜、双(3,3'-亚苯基)砜或包含上述中的至少一种的组合，并且剩余的R基团是对亚苯基、间亚苯基或包含上述中的至少一种的组合；并且Z是2,2-(4-亚苯基)异丙叉基，即双酚A部分。

[0025] 在一些实施方式中，聚醚酰亚胺是可选地包含不是聚醚酰亚胺单元的另外的结构酰亚胺单元，例如式(4)的酰亚胺单元的共聚物：

[0026] 

(4)

[0027] 其中，R是如式(1)中所描述的且每个V相同或不同，并且是取代或未取代的C_{6-20}芳香族烃基团，例如下式的四价连接基：

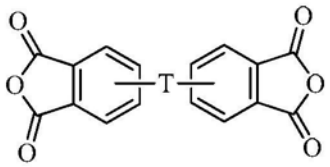
[0028] 

或

[0029] 其中，W是单键、-S-、-C(O)-、-SO$_2$-、-SO-或$-C_yH_{2y}-$，其中y是1至5的整数，或它们的卤代衍生物(其包括全氟亚烷基基团)。这些另外的结构酰亚胺单元优选地占单元总数的小

于20mol％，并且更优选地可以以单元总数的0至10mol％、或单元总数的0至5mol％、或单元总数的0至2mol％的量存在。在一些实施方式中，没有另外的酰亚胺单元存在于聚醚酰亚胺中。

[0030] 聚醚酰亚胺可以由本领域技术人员已知的任何方法制备，包括式(5)的芳香族双(醚酐)或其化学等同物与式(6)的有机二胺的反应：

[0031]  (5) H2N-R-NH2 (6)

[0032] 其中，T和R如上述所定义的。可以使用式(5)的芳香族双(醚酐)和不是双(醚酐)的另外的双(酸酐)，例如均苯四甲酸二酐或双(3,4-二羧酸苯基)砜二酐的组合制造聚醚酰亚胺的共聚物。

[0033] 芳香族双(醚酐)的示例性实例包括2,2-双[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐(也称为双酚A二酐或BPADA)、3,3-双[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐；4,4'-双(3,4-二羧基苯氧基)二苯基醚二酐；4,4'-双(3,4-二羧基苯氧基)二苯硫醚二酐；4,4'-双(3,4-二羧基苯氧基)二苯甲酮二酐；4,4'-双(3,4-二羧基苯氧基)二苯基砜二酐；4,4'-双(2,3-二羧基苯氧基)二苯基醚二酐；4,4'-双(2,3-二羧基苯氧基)二苯基硫醚二酐；4,4'-双(2,3-二羧基苯氧基)二苯甲酮二酐；4,4'-双(2,3-二羧基苯氧基)二苯基砜二酐；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)二苯基硫醚二酐；4-(2,3-二羧基苯氧基)-4'-(3,4-二羧基苯氧基)二苯甲酮二酐；4,4'-(六氟异丙叉基)邻苯二甲酸酐；和4-(2,3-二羧基苯氧基)-4'-(3,4-二羧基苯氧基)二苯基砜二酐。可以使用不同的芳香族双(醚酐)的组合。

[0034] 有机二胺的实例包括1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、1,6-己二胺、1,7-庚二胺、1,8-辛二胺、1,9-壬二胺、1,10-癸二胺、1,12-十二烷二胺、1,18-十八烷二胺、3-甲基庚二胺、4,4-二甲基庚二胺、4-甲基壬二胺、5-甲基壬二胺、2,5-二甲基己二胺、2,5-二甲基庚二胺、2,2-二甲基丙二胺、N-甲基-双(3-氨基丙基)胺、3-甲氧基己二胺、1,2-双(3-氨基丙氧基)乙烷、双(3-氨基丙基)硫醚、1,4-环己二胺、双-(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、间二甲苯二胺、对二甲苯二胺、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、联苯胺、3,3'-二甲基联苯胺、3,3'-二甲氧基联苯胺、1,5-二氨基萘、双(4-氨基苯基)甲烷、双(2-氯-4-氨基-3,5-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)砜(也称为4,4'-二氨基二苯基砜(DDS))和双(4-氨基苯基)醚。可以使用上述化合物的任何结构异构体(regioisomer)。可以使用上述中的任一种的C_{1-4}烷基化或聚(C_{1-4})烷基化的衍生物，例如聚甲基化的1,6-己二胺。也可以使用这些化合物的组合。在一些实施方式中，有机二胺是间苯二胺、对苯二胺、4,4′-二氨基二苯砜、3,4′-二氨基二苯砜、3,3′-二氨基二苯砜或包含上述中的至少一种的组合。

[0035] 聚醚酰亚胺可以具有如通过美国材料与试验学会(ASTM)D1238在340至370℃下使

用6.7千克(kg)重量测量的0.1至10克/分钟(g/min)的熔融指数。在一些实施方式中，聚醚酰亚胺具有如通过凝胶渗透色谱法、使用聚苯乙烯标准测量的1,000至150,000克/摩尔(道尔顿)的重均分子量(Mw)。在一些实施方式中，聚醚酰亚胺具有10,000至80,000道尔顿的Mw。这种聚醚酰亚胺通常具有在间甲酚中在25℃下测量的大于0.2分升/克(dl/g)、或更具体地0.35至0.7dl/g的特性粘度。

[0036] 聚醚酰亚胺组合物中使用的的聚醚酰亚胺的量可以大幅变化，并且是有效地提供期望的机械性能和耐漏电起痕性的量。在一些情况下，聚醚酰亚胺以50wt％至90wt％、具体地50wt％至80wt％、以及更具体地50wt％至70wt％的量存在，各自基于聚醚酰亚胺组合物的总重量。

[0037] 出乎意料地发现滑石、二氧化钛、氧化锆、中性氧化铝或包含上述中的至少一种的组合作为用于改善聚醚酰亚胺的耐漏电起痕性的添加剂是有用的，尤其是与矿物填料如钛酸钡、云母、水滑石、二氧化硅、硅酸铝、酸性氧化铝、膨润土、埃洛石粘土、氧化镁、羟基磷灰石钙或碳酸钙相比。

[0038] 基于聚醚酰亚胺组合物的总重量，滑石、二氧化钛、氧化锆、中性氧化铝或包含上述中的至少一种的组合的量在10至50wt％、或20至50wt％的范围内，或在30至50wt％、或35至45wt％的范围内。

[0039] 滑石的粒径也影响聚醚酰亚胺组合物的CTI性能。在一些实施方式中，二氧化钛具有2微米至6微米的D95。如在本文中使用的，D95是指颗粒的分隔粒径，其中参考样品的总分布中的95wt％的颗粒具有指出的或更小的粒径。例如，3.5微米的D95粒径是指样品中的95wt％的颗粒具有3.5微米或更小的直径。在一些实施方式中，通过Sedigraph分析，使用例如Micromeritics Sedigraph 5120粒径分析系统确定粒径。

[0040] 在一些实施方式中，聚醚酰亚胺组合物包含50wt％至65wt％的聚醚酰亚胺和35wt％至50wt％的具有3.5微米的D95的滑石。在另一个实施方式中，聚醚酰亚胺组合物包含50wt％至70wt％的聚醚酰亚胺和30wt％至50wt％的具有2.9微米的D95的滑石。在又一个实施方式中，聚醚酰亚胺组合物包含50wt％至60wt％的聚醚酰亚胺和40wt％至50wt％的具有5.7微米的D95的滑石。

[0041] 聚醚酰亚胺组合物可以包括通常并入该类型的聚合物组合物的各自添加剂，条件是选择这些添加剂使得不能显著不利地影响组合物的期望的性质。示例性的添加剂包括催化剂、抗冲改性剂、填料、抗氧化剂、热稳定剂、光稳定剂、紫外光(UV)吸收添加剂、淬灭剂、增塑剂、润滑剂、脱模剂、抗静电剂、视觉效果添加剂如染料、颜料、和光效应添加剂、阻燃剂、抗滴落剂和辐射稳定剂。可以使用添加剂的组合，例如，热稳定剂、脱模剂以及可选地紫外光稳定剂的组合。在一些实施方式中，聚醚酰亚胺组合物进一步包含选自加工助剂、热稳定剂、紫外光吸收剂、着色剂、阻燃剂或包含上述中的至少一种的组合的添加剂。通常，以通常已知有效的量使用添加剂。基于组合物的总重量，上述添加剂(除任何填料之外)通常以0.0001wt％至20wt％或0.005至20wt％、具体地0.01至10wt％的量存在。可替换地，在一些实施方式中，组合物不包含可估计的量的添加剂，并且在一些实施方式中，不存在可检测的量的添加剂，即，组合物中基本不存在或不存在添加剂。因此，基于组合物的总重量，上述添加剂(除了任何填料之外)可以以0至0.1wt％、0至0.01wt％、或0至0.001wt％、或0至0.0001wt％的量存在。在另一个实施方式中，除了热稳定剂、脱模剂和可选地紫外光稳定剂

之外，组合物中不存在可估计量的任何添加剂。在又一个实施方式中，没有除了热稳定剂、脱模剂以及可选地紫外光稳定剂之外的可检检测量的任何添加剂存在于组合物中。

[0042] 合适的抗氧化剂可以是化合物如亚磷酸酯、亚膦酸酯和受阻酚或包含上述中的至少一种的组合。含磷稳定剂，包括亚磷酸三芳酯和膦酸芳酯是有用的添加剂。双官能的含磷化合物也可以是非种子的(unseeded)。优选的稳定剂可以具有大于300的分子量。一些示例性的化合物是作为IRGAFOS 168可获得自Ciba Chemical Co.的三-二叔丁基苯基亚磷酸酯和作为DOVERPHOS S-9228可商购自Dover Chemical Co.的双(2,4-二枯基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯。

[0043] 亚磷酸酯和亚膦酸酯的实例包括：亚磷酸三苯酯、二苯基烷基亚磷酸酯、苯基二烷基亚磷酸酯、三(壬基苯基)亚磷酸酯、三月桂基亚磷酸酯、三(十八烷基)亚磷酸酯、二硬脂基二亚磷酸季戊四醇酯、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、二异癸基二亚磷酸季戊四醇酯、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二磷酸酯、双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)-季戊四醇二亚磷酸酯、二异癸氧基季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4,6-三(叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、三硬脂基山梨醇三亚磷酸酯、四(2,4-二叔丁基-苯基)4,4'-亚联苯基二亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)甲基亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)乙基亚磷酸酯、2,2',2"-次氮基[三乙基三(3,3',5,5'-四叔丁基-1,1'-联苯基-2,2'-二基)亚磷酸酯]、2-乙基己基(3,3',5,5'-四叔丁基-1,1'-联苯基-2,2'-二基)亚磷酸酯和5-丁基-5-乙基-2-(2,4,6-三叔丁基苯氧基)-1,3,2-二氧杂磷杂环丙烷。

[0044] 设想了包含多于一种的有机磷化合物的组合。当组合使用时，有机磷化合物可以是相同类型或不同类型的。例如，组合可以包含两种亚磷酸酯或组合可以包含亚磷酸酯和亚膦酸酯。在一些实施方式中，具有大于300的分子量的含磷稳定剂是有用的。基于组合物的总重量，含磷稳定剂，例如亚磷酸芳酯通常以0.005至3wt％的量、具体地0.01至1.0wt％的量存在于组合物中。

[0045] 也可以将受阻苯酚用作抗氧化剂，例如烷基化的一元酚，以及烷基化的双酚或多酚。示例性的烷基化的一元酚包括2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚；2-叔丁基-4,6-二甲基苯酚；2,6-二-叔丁基-4-乙基苯酚；2,6-二-叔丁基-4-正-丁基苯酚；2,6-二-叔丁基-4-异丁基苯酚；2,6-二环戊基-4-甲基苯酚；2-(α-甲基环己基)-4,6-二甲基苯酚；2,6-双十八烷基-4-甲基苯酚；2,4,6-三环己基苯酚；2,6-二-叔丁基-4-甲氧基甲基苯酚；在侧链上是直链或支链的壬基苯酚，例如，2,6-二-壬基-4-甲基苯酚；2,4-二甲基-6-(1'-甲基十一-1'-基)苯酚；2,4-二甲基-6-(1'-甲基十七-1'-基)苯酚；2,4-二甲基-6-(1'-甲基十三-1'-基)苯酚或包含上述中的至少一种的组合。示例性的烷叉基双酚包括2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-乙基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-(α-甲基环己基)-苯酚]、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-环己基苯酚)、2,2'-亚甲基双(6-壬基-4-甲基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4,6-二-叔丁基苯基)、2,2'-乙叉基(4,6-二-叔丁基苯酚)、2,2'-乙叉基(6-叔-丁基-4-异丁基苯酚)、2,2'-亚甲基双[6-(α-甲基苄基)-4-壬基苯酚]、2,2'-亚甲基双[6-(α,α-二甲基苄基-4-壬基苯酚]、4,4'-亚甲基双-(2,6-二-叔-丁基苯酚)、4,4'-亚甲基双(6-叔丁基-2-甲基苯酚)、1,1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)丁烷、2,6-双(3-叔丁基-5-甲基-2-羟基苄基)-4-甲基苯酚、1,1,3-三(5-叔-丁基-4-羟基-2-甲基

苯基)丁烷、1,1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基-苯基)-3-正癸基巯基丁烷、乙二醇双[3,3-双(3'-叔丁基-4'-羟苯基)丁酸酯]、双(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基-苯基)二环戊二烯、双[2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苄基)-6-叔丁基-4-甲基苯基]对苯二甲酸酯、1,1-双-(3,5-二甲基-2-羟基苯基)丁烷、2,2-双-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双-(5-叔丁基-4-羟基2-甲基苯基)-4-正癸基巯基丁烷、1,1,5,5-四-(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)戊烷或包含上述中的至少一种的组合。

[0046] 受阻酚化合物可以具有大于300g/mol的分子量。高分子量可以在高加工温度,例如大于300℃下,帮助保留聚合物中的受阻酚部分。基于组合物的总重量,受阻酚稳定剂通常以0.005wt%至2wt%、具体地0.01至1.0wt%的量存在于组合物中。

[0047] 脱模剂的实例包括脂肪族和芳香族羧酸和它们的烷基酯,例如,硬脂酸、山嵛酸、季戊四醇四硬脂酸酯、丙三醇三硬脂酸酯和乙二醇二硬脂酸酯。也可以将聚烯烃,如高密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、低密度聚乙烯和类似的聚烯烃均聚物和共聚物用作脱模剂。基于组合物的总重量,脱模剂通常以0.05至10wt%、具体地0.1至5wt%存在于组合物中。优选地脱模剂将具有一般大于300的高分子量,以防止在熔融加工过程中脱模剂从熔融聚合物混合物中损失。

[0048] 特别地,可以添加可选的聚烯烃来改变组合物的耐化学性和脱模特性。可以单独或组合地使用均聚物如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯。可以作为高密度聚乙烯(HDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)或支链聚乙烯添加聚乙烯。也可以以与包含碳酸基团的化合物如马来酸或柠檬酸或它们的酸酐、包含丙烯酸基团的酸化合物如丙烯酸酯等以及包含上述中的至少一种的组合的共聚物形式使用聚烯烃。当存在时,以大于0至10wt%、具体地0.1至8wt%、更具体地0.5至5wt%的量使用聚烯烃,特别是HDPET,全部基于组合物的总重量。

[0049] 在一些实施方式中,聚醚酰亚胺组合物可以进一步包含至少一种另外的聚合物。这种另外的聚合物的实例包括但不限于PPSU(聚苯砜)、聚醚酰亚胺、PSU(聚砜)、PPET(聚苯醚)、PFA(全氟烷氧基烷烃)、MFA(TFE四氟乙烯和PFVE全氟乙烯基醚的共聚物)、FEP氟化乙烯丙烯聚合物)、PPS(聚(苯硫醚))、PTFE(聚四氟乙烯)、PA(聚酰胺)、PBI(聚苯并咪唑)和PAI(聚(酰胺-酰亚胺))、聚(醚砜)、聚(芳砜)、聚苯、聚苯并噁唑、聚苯并噻唑以及它们的共混物和共聚物。当存在时,以大于0至20wt%、具体地0.1至15wt%、更具体地0.5至10wt%的量使用聚合物,全部基于组合物的总重量。在一些实施方式中,除本文描述的聚醚酰亚胺外,没有聚合物存在于聚醚酰亚胺组合物中。

[0050] 还可以可选地存在着色剂,如颜料和/或染料添加剂。有用的颜料可以包括例如无机颜料如金属氧化物和混合的金属氧化物如氧化锌、二氧化钛、氧化铁等;硫化物如硫化锌等;铝酸盐;磺酰硅酸钠(sodium sulfo-silicates)、硫酸盐、铬酸盐等;炭黑;铁酸锌;群青蓝;有机颜料如偶氮,二偶氮,喹吖啶酮,苝,萘四羧酸,黄烷士酮,异吲哚啉酮,四氯异吲哚啉酮,蒽醌,蒽酮,二噁嗪,酞菁和偶氮色淀;颜料红101、颜料红122、颜料红149、颜料红177、颜料红179、颜料红202、颜料紫29、颜料蓝15、颜料蓝60、颜料绿7、颜料黄119、颜料黄147、颜料黄150和颜料棕24;或包含上述颜料中的至少一种的组合。基于组合物的总重量,通常以0至10wt%、具体地0至5wt%的量使用颜料。在某些情况下,在期望改进冲击的情况下,颜料如二氧化钛将具有小于5微米的平均粒径。

[0051] 在一些情况下,期望具有基本不含溴和氯的聚醚酰亚胺组合物。"基本上不含"溴

和氯是指按组合物的重量计，组合物具有小于3wt％的溴和氯，以及在其他实施方式中，具有小于1wt％的溴和氯。在其他实施方式中，组合物不含卤素。将“不含卤素”定义为具有每百万重量份总的组合物小于1000重量份卤素(ppm)的卤素含量(氟、溴、氯和碘的总量)。通过普通的化学分析如原子吸收可以确定卤素的量。

[0052] 可以通过在用于形成紧密共混物的条件下，共混成分来制备聚醚酰亚胺组合物。这样的条件经常包括在单或双螺杆挤出机、搅拌钵或类似的混合设备中的熔融混合，该设备可以向组分施加剪切。由于它们的更强的混合能力和自卸脱(self wiping)能力，所以双螺杆挤出机相比单螺杆挤出机经常是优选的。通过挤出机中的至少一个排气口向共混物施加真空来去除组合物中的挥发性杂质通常是有利的。经常有利的是，在熔融之前干燥PET和聚酰亚胺聚合物。经常在290至340℃下完成熔融加工，以避免过多的聚合物降解，同时仍然允许足够的熔融以获得不含任何脱离的成分的紧密的聚合物混合物。也可以使用40微米至100微米的烛式过滤器或网式过滤器熔融过滤聚合物，以除去不期望的黑斑或其他非均匀的污染物。

[0053] 在示例性的过程中，将各种组分放置到挤出混合机中，以产生连续的丝束，将其冷却然后切成粒料。在另一个步骤中，通过干燥共混将组分混合，然后在研磨机中流体化并分割，或挤出并切割。例如，还可以通过注射模制或传递模制技术混合和直接模制组合物和任何可选的组分。优选地，所有组分尽可能地不含水。此外，进行混合以确保在机器中较短的停留时间；仔细控制温度；利用摩擦热；以及获得组分之间的紧密共混物。然后，在便于用于热塑性组合物的任何设备，如Newbury或van Dorn型注射模塑机中，使用250℃至320℃的常规缸体温度和55℃至120℃的常规模具温度模制聚醚酰亚胺组合物。

[0054] 如以上的讨论，将聚醚酰亚胺组合物配制为具有优异的耐漏电起痕性。在一些实施方式中，组合物具有根据ASTM D-3638-85确定的大于或等于50滴、大于或等于60滴、大于或等于70滴、大于或等于80滴、大于或等于90滴或大于或等于100滴的250伏特下的至漏电起痕的滴数。

[0055] 聚醚酰亚胺组合物可以进一步具有根据ASTM D638确定的大于或等于50MPa(兆帕斯卡)、大于或等于60MPa、大于或等于70MPa、或大于或等于80MPa的拉伸强度。

[0056] 聚醚酰亚胺组合物可以进一步具有根据ASTM D638确定的大于或等于4000GPa(千兆帕斯卡)、大于或等于5000GPa、大于或等于6000GPa、大于或等于7000GPa、大于或等于8000GPa、或大于或等于10,000GPa的拉伸模量。

[0057] 聚醚酰亚胺组合物可以进一步具有在3.2毫米注射模制棒上在1.82MPa应力下根据ASTM D648测量的190至250℃、更具体地190至230℃的热变形温度(HDT)。

[0058] 还提供了包含聚醚酰亚胺组合物的成形、成型或模制的制品。通过各种方式如注射模制、挤出、旋转模制、吹塑和热成型可以将聚醚酰亚胺组合物模制成有用的成型制品。因此，聚醚酰亚胺组合物可以用于形成泡沫制品、模制品、热成型制品、挤出膜、挤出片材、多层制品的一个或更多个层(例如，盖层)、用于涂覆的制品的基底或用于金属化的制品的基底。

[0059] 在另一个实施方式中，以下制品中至少一种包含在本公开所涵盖的组合物中或源自本公开所涵盖的组合物：太阳能装置、电气接线盒、电气连接件、电动汽车充电器、室外电器外壳、智能电表外壳、智能电网电力节点、PV(光伏)框架和微型断路器(MCB)应用。

[0060] 通过以下非限制性实施例进一步示出具有改善的CTI性能和平衡的机械性质的聚醚酰亚胺组合物。除非另外明确指出，否则所有份数和百分比是按重量计。除非另外明确指出，否则所有温度是摄氏度。

[0061] 实施例

[0062] 在表1中描述了用于实施例的材料。

[0063] 表1.

[0064]

组分	化学描述	来源，供应商
PEI	聚醚酰亚胺（ULTEM*）	SABIC
PEI2	聚醚酰亚胺（ULTEM* 5001），透明、标准流动的聚醚酰亚胺聚合物（Tg 225°C）	SABIC
PEI3	聚醚酰亚胺砜（EXTEM* VH1003），透明的，流动增强的聚醚酰亚胺砜共聚物（Tg 247°C）	SABIC
PEI4	聚醚酰亚胺砜（EXTEM* XH1015），透明的，流动增强的聚醚酰亚胺砜共聚物（Tg 267°C）	SABIC
滑石粉末	具有小于 10 微米的 D95 的滑石	Aldrich
Jetfine 滑石 3CA	具有小于 3.5 微米的 D95 的滑石	IMERYS
Jetfine 滑石 8CF	具有小于 5.7 微米的 D95 的滑石	IMERYS
滑石– HM4	具有小于 30 微米的 D95 的滑石	Imifabi
滑石 – 超细	具有小于 4.5 微米的 D95 的滑石	Imifabi
滑石-HTP1	具有小于 8 微米的 D95 的滑石	Imifabi
二氧化钛	R107	DuPont
钛酸钡（IV）	3-12 mm 和小于 3 微米	Aldrich
羟基磷灰石钙	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	Aldrich
碳酸钙	10 -30 微米	Aldrich
云母	小于 5 微米	Sanbaomica
埃洛石粘土	小于 5 微米	Applied Minerals Inc.
水滑石	$Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16}\cdot 4H_2O$	Aldrich
氧化镁	325 目径	Aldrich
氧化锆	<5 微米尺寸	Aldrich
硅酸锆	325 目径	Aldrich
二氧化硅	200 nm 尺寸	Aldrich
硅酸铝	水合的	Nano Products Corp.
氧化铝（中性）	70-230 目径	Loba Chemie PVT Ltd
膨润土	页硅酸铝	E-Merck

[0065] 共混、挤出和模制条件

[0066] 通过熔融混合聚醚酰亚胺和填料形成组合物。在2.5英寸的双螺杆真空排气挤出机中进行挤出。将挤出机设定在约300-350℃。在真空下以约250转/分钟(rpm)运行共混。以一次方法制造组合物。将挤出物在150℃下冷却、造粒和干燥。使用30秒的循环时间在340-350℃的设定温度和150-160℃的模具温度下注射模制测试样品。

[0067] 测试步骤

[0068] 在测试之前使所有模制样品处于50％相对湿度条件下至少48小时。使用ASTM测试方法测定性质。除非本文指定相反，否则所有测试标准是在提交本申请时有效的最新标准。

[0069] 根据ASTM D256在3.2毫米厚的棒上测量缺口悬臂梁冲击值。在烘箱老化前将棒刻痕；在室温下测试样品。结果以焦耳/米(J/m)表示。

[0070] 根据ASTM方法D638在23℃下用5毫米/分钟的十字头(crosshead)速度在3.2毫米的I型棒上测量拉伸性能。报告断裂(B)时的伸长率(伸长率％)。以MPa(兆帕斯卡)或GPa(千兆帕斯卡)报告拉伸模量、屈服拉伸强度和断裂拉伸强度。

[0071] 根据ASTM D1238在337℃下使用6.7千克(Kg)重量测量熔体流动速率(MFR)。MFR以克/10分钟(g/10min)报告。

[0072] 在空气中在20℃的加热速率下从23℃至800℃测量热重分析。以℃报告0.5wt％损失时的降解温度。

[0073] 在3.2毫米的注射模制棒上在1.82MPa下根据ASTM D648测量热变形温度(HDT)。HDT以摄氏度(℃)报告。

[0074] 根据ASTM D-3638用3mm正方形板(6x6cm)进行耐漏电起痕测试。可以在任何给定电压下开始测试。在每个电压下，测试5个试样并记录平均滴数。在(至少)4个不同电压下进行测试，其中应有至少两个平均滴数高于50的数据点和两个平均滴数低于50的数据点。进行至50滴的电压外推，并基于该电压(V_{ASTM})指定PLC类别。根据下表提供该指定。聚合物的CTI等级指示了在特定电压下聚合材料对于漏电起痕的耐性如何。CTI等级在CTI-0至CTI-5范围内，其中CTI-1等级指示聚合物比具有较低CTI等级(例如CTI-3)的聚合物更耐漏电起痕。

[0075]

VASTM	PLC
<100	5
100-174	4
175-249	3
250-399	2
400-599	1
≥600	0

[0076] 采用筛选法来预测聚醚酰亚胺组合物的CTI-2性能。该方法采用ASTM D-3638方法，但仅在一个电压(250V)下进行测试。记录滴数直到失效并且施加不超过100滴。样品的CTI-2等级的预测是基于在250V下在失效以前达到至少50滴的电解质溶液。未获得CTI评级的预测是基于在250V下在达到50滴电解质溶液以前失效。用于预测CTI-2等级的筛选方法在本公开中被确定为CTI测试。

[0077] 实施例1-6

[0078] 实施例1-6展示了添加各种填料至聚醚酰亚胺对机械和CTI性能的影响。在表2中示出了配方和结果。

[0079] 表2

[0080]

组分	1	2*	3*	4*	5*	6*
PEI	60	60	60	60	60	60
Jetfine 滑石	40					
云母		40				
水滑石			40			
硅酸锆				40		
二氧化硅					40	
硅酸铝						40
性能						
拉伸强度（MPa）	84	98	43	93	43	25
拉伸模量（GPa）	12159	10302	4564	5357	5681	5902
伸长率%	1	1	1	4	1	1
弯曲强度（GPa）	123	220	85	153	75	77
弯曲模量（MPa）	11357	10810	4944	5432	5790	6321

[0081]

MFR 337 °C，6.7 Kg，5 min（g/10 min）	4	11	21	9	33	46
无缺口冲击（J/m）	265	153	163	460	184	65
HDT（1.82 MPa）	207	199	179	200	177	170
250 伏特下的漏电起痕滴数	100	10	6	5	10	5

[0082] *比较例

[0083] 比较例2-6示出了包含60wt％的聚醚酰亚胺和40wt％的云母、或40wt％的水滑石、或40wt％的硅酸锆、或40wt％的二氧化硅、或40wt％的硅酸铝的配方具有不良的CTI性能，其中在250伏特下至漏电起痕的滴数分别是10、6、5、10和5。对于纯的聚醚酰亚胺，在250伏特下至漏电起痕的滴数是5滴。因此，添加40wt％的硅酸铝或40wt％的硅酸锆完全没有改善聚醚酰亚胺的CTI性能。添加40wt％的云母、40wt％的水滑石、或40wt％的二氧化硅仅稍微改善聚醚酰亚胺的CTI性能，在250伏特下的至漏电起痕的滴数仍不满足50滴测试。当将40wt％的滑石与60wt％的聚醚酰亚胺共混时，CTI性能大幅度改善，其中在250伏特下的至漏电起痕的滴数是265。

[0084] 这些实施例表明在测试的组合物中，仅滑石和聚醚酰亚胺的组合能够实现大于或等于70MPa的拉伸强度、大于等于12,000GPa的拉伸模量和250伏特下大于或等于50滴的至漏电起痕的滴数的组合。

[0085] 实施例7-10

[0086] 实施例7-10表明了添加具有高介电常数(D_k)的填料至聚醚酰亚胺对聚醚酰亚胺的CTI性能的影响。在表3中示出了配方和结果。

[0087] 表3

[0088]

组分	7	8	9*	10*
PEI	60	60	60	60
TiO_2	40			
氧化锆		40		
钛酸钡（3-12 微米）			40	
钛酸钡（小于 3 微米）				40
性能				
拉伸强度（MPa）	70	80	13	86

[0089]

拉伸模量（GPa）	4322	4570	2209	4549
伸长率%	1	2	1	3
弯曲强度（GPa）	110	145	44	181
弯曲模量（MPa）	4538	4792	2660	4879
MFR 337 °C，6.7 Kg，5 min（g/10 min）	11	10	17	12
无缺口冲击（J/m）	205	435	104	460
HDT（1.82 MPa）	195	191	181	194
在 250 伏特下的漏电起痕滴数	100	82.4	19	9

[0090] *比较例

[0091] 这些实施例表明包含60wt％的聚醚酰亚胺和40wt％的TiO_2或40wt％的氧化锆的配方实现了大于或等于70MPa的拉伸强度、大于等于4000GPa的拉伸模量、大于或等于195℃的热变形温度和250伏特下大于或等于50滴的至漏电起痕的滴数的组合。

[0092] 预期具有较高介电常数的填料与具有较低介电常数的填料相比，将由于它们更好的绝缘行为增强CTI性能。结果是未预料到的，因为比较例示出与具有较低介电常数的填料如TiO_2相比，具有较高介电常数的填料如钛酸钡没有示出预期的CTI性能的改善。

[0093] 比较两种类型的TiO_2的CTI测试结果。使用40wt％的TiO_2和60wt％的聚醚酰亚胺配制实施例7的组合物，而使用40wt％的TiO_2和60wt％的聚醚酰亚胺配制实施例9的组合物。实施例7的组合物以100滴通过CTI测试，同时实施例9的组合物以25滴没有通过CTI测试。

[0094] 实施例11-17

[0095] 实施例11-17显示了添加各种填料至聚醚酰亚胺对机械和CTI性能的影响。在表4中示出了配方和结果。

[0096] 表4

[0097]

组分	11	12*	13*	14*	15*	16*	17*
PEI	60	60	60	60	60	60	60
氧化铝（中性）	40						
氧化铝（酸性）		40					
膨润土			40				
埃洛石粘土				40			
氧化镁					40		
羟基磷灰石钙						40	
碳酸钙							40
性能							
拉伸强度（MPa）	74	68	35	54	40	100	84
拉伸模量（GPa）	4989	4879	4399	5756	4735	4140	5057
伸长率%	1	1	1	1	1	4	2
弯曲强度（GPa）	111	105	59	61	87	120	121
弯曲模量（MPa）	7231	5369	4814	6122	4826	4222	5502
MFR 337 °C，6.7 Kg，5 min（g/10 min）	4	14	35	39	14	8	5
无缺口冲击（J/m）	256	178	57	168	129	231	377
HDT（1.82 MPa）	191	190	187	181	190	184	192
250伏特下的漏电起痕滴数	61	18	3	9	5	9	19

[0098] *比较例

[0099] 实施例11-17的比较示出添加中性氧化铝(实施例11)显著改善聚醚酰亚胺的CTI性能，将250伏特下的至漏电起痕的滴数增加至61。

[0100] 另外，包含40wt％的中性氧化铝和60wt％的聚醚酰亚胺的组合物具有大于或等于70MPa的拉伸强度、大于或等于4000GPa的拉伸模量和大于或等于200J/m的冲击强度。

[0101] 比较起来，包含氧化铝(酸性)、膨润土、埃洛石粘土、氧化镁、羟基磷灰石钙或碳酸钙的组合物都不具有大于或等于70MPa的拉伸强度、大于或等于4000GPa的拉伸模量、大于或等于200J/m的冲击强度和250伏特下大于或等于50滴的至漏电起痕的滴数的组合。

[0102] 结果进一步是未预料到的，因为填料在改善CTI性能和机械性能上没有示出相同的趋势。不影响聚醚酰亚胺的起始降解温度的填料如滑石、TiO_2、氧化锆、中性氧化铝(由TGA研究显而易见的)示出了良好的CTI性能。在不希望受到理论限制的情况下，相信填充的配制品的起始降解温度越高，则配制品在较高电压下形成焦炭的倾向越低，导致在特定电压下漏电起痕失效越低。

[0103] 实施例18-24

[0104] 实施例18-24表明了添加具有不同的粒径分布的滑石至聚醚酰亚胺对机械和CTI性能的影响。在表5中示出了配方和结果。

[0105] 表5

[0106]

组分	18	19	20	21*	22*	23*	24*
PEI	60	60	60	60	60	60	60
Jetfine 滑石 3CA	40						
Jet 细滑石 1A		40					
Jetfine 滑石 8CF			40				
HTP 1				40			
HM4					40		
HTP 超细						40	
Talc Aldrich							40
粒径分布（D95，通过 Sedigraph）	3.5	2.9	5.7	4.5	8	30	10
性能							
拉伸强度（MPa）	84	79	73	83	99	92	73
拉伸模量（GPa）	12159	10586	11318	5794	5622	6723	10225
伸长率%	1	1	1	1	5	2	1
弯曲模量（GPa）	123	123	121	142	159	130	116
弯曲模量（MPa）	11357	9970	10731	5873	5576	6827	9987
MFR 337 °C，6.7 Kg，5 min（g/10 min）	4	6	7	12	24	14	12
无缺口冲击（J/m）	265	184	194	189	595	530	162
HDT（1.82 MPa）	207	204	202	200	200	201	200
250 伏特下漏电起痕的滴数	100	94	100	25	22	17	5

[0107] *比较例

[0108] 这些实施例表明仅通过使用要求量的某些来源的滑石填料得到能够实现大于或等于70MPa的拉伸强度、大于等于10,000GPa的拉伸模量和250伏特下大于或等于50滴的至漏电起痕的滴数的组合物。预期滑石填料的所有来源将由于稀释效应和相同的矿物组成增强CTI性能。然而，与来自其他来源的滑石如Imifabi和Aldrich滑石相比，仅Jetfine滑石示出了CTI性能改善。

[0109] 实施例25-31

[0110] 实施例25-31表明了添加不同量的具有3.5微米的D95的滑石至聚醚酰亚胺对机械和CTI性能的影响。表6中示出了配方和结果。

[0111] 表6.

[0112]

组分	25*	26*	27*	28*	29	30	31
PEI	90	85	80	70	65	60	50
Jetfine 滑石 3CA	10	15	20	30	35	40	50
性能							
拉伸强度（MPa）	105	102	107	98	71	84	55
拉伸模量（GPa）	4751	5627	6574	8469	11312	12159	14288
伸长率%	6	4	4	2	1	1	1
弯曲强度（GPa）	170	176	185	154	139	123	98
弯曲模量（MPa）	4850	5804	6528	9060	11417	11357	13150
无缺口冲击（J/m）	822	635	790	297	258	265	79
MFR 337 °C，6.7 Kg，5 min（g/10 min）	14	12	10	8	5	4	2
HDT（1.82 MPa）	194	194	200	205	209	207	210
250 伏特下的漏电起痕滴数	6	6	6	14	68	100	100
漏电起痕电压（伏特）	190	191	180	234	266	326	411
PLC 等级	3	3	3	3	2	2	1

[0113] *比较例

[0114] 这些实施例表明包含35wt％至50wt％的具有3.5微米的D95的滑石的组合物能够实现大于或等于50MPa的拉伸强度、大于等于10,000GPa的拉伸模量、大于或等于190℃的热变形温度、在250伏特下大于或等于50滴的至漏电起痕的滴数以及大于或等于250伏特的漏电起痕电压的组合。当具有3.5微米的D95的滑石的量降低到30wt％或更低时，聚醚酰亚胺组合物的CTI性能劣化，其中在250伏特下的至漏电起痕的滴数小于或等于14滴。

[0115] 实施例32-36

[0116] 实施例32-36表明了添加不同量的具有2.9微米的D95的滑石至聚醚酰亚胺对机械和CTI性能的影响。在表7中示出了配方和结果。

[0117] 表7.

[0118]

组分	32*	33*	34	35	36
PEI	90	80	70	60	50
Jetfine 滑石 1A	10	20	30	40	50
性能					
拉伸强度（MPa）	104	105	97	69	54
拉伸模量（GPa）	4549	6411	8792	10586	13361
伸长率%	7	4	2	1	1
弯曲强度（GPa）	171	179	170	123	79
弯曲模量（MPa）	4670	6079	4850	9970	12389
无缺口冲击（J/m）	890	588	159	84	60
MFR 337 °C，6.7 Kg，5 min（g/10 min）	12	10	8	6	3
HDT（1.82 MPa）	196	200	205	205	207
250 伏特下的漏电起痕滴数	10	5	81	94	100
漏电起痕电压（伏特）	167	220	263	272	366
PLC 等级	4	3	2	2	2

[0119] *比较例

[0120] 这些实施例表明包含30wt％至50wt％的具有2.9微米的D95的滑石和50wt％至70wt％的聚醚酰亚胺的组合物能够实现大于或等于50MPa的拉伸强度、大于等于10,000GPa的拉伸模量、大于或等于190℃的热变形温度、在250伏特下大于或等于50滴的至漏电起痕的滴数和大于或等于250伏特的漏电起痕电压的组合。当具有2.9微米的D95的滑石的量降低到20wt％或更低时，聚醚酰亚胺组合物的CTI性能劣化，其中在250伏特下的至漏电起痕的滴数小于或等于10滴。

[0121] 实施例37-41

[0122] 实施例37-41显示了添加不同量的具有5.7微米的D95的滑石至聚醚酰亚胺对机械和CTI性能的影响。在表8中示出了配方和结果。

[0123] 表8.

[0124]

组分	37*	38*	39*	40	41
PEI	90	80	70	60	50
Jetfine 滑石 8CF	10	20	30	40	50
性能					
拉伸强度（MPa）	100	100	94	73	59
拉伸模量（GPa）	4823	6610	8963	11318	14255
伸长率%	10	5	2	1	1
弯曲强度（GPa）	161	169	170	121	109
弯曲模量（MPa）	4543	6373	4850	10731	12763
无缺口冲击（J/m）	930	589	246	194	110
MFR 337 °C，6.7 Kg，5 min（g/10 min）	13	11	9	7	5
HDT（1.82 MPa）	196	197	202	203	207
250 伏特下的漏电起痕滴数	6	5	6	100	100
漏电起痕电压（伏特）	223	220	221	279	333
PLC 等级	3	3	3	2	2

[0125] *比较例

[0126] 这些实施例表明包含40wt％至50wt％的具有5.7微米的D95的滑石和50wt％至60wt％的聚醚酰亚胺的组合物能够实现大于或等于50MPa的拉伸强度、大于等于11,000GPa的拉伸模量、大于或等于200℃的热变形温度、在250伏特下大于或等于50滴的至漏电起痕的滴数和大于或等于270伏特的漏电起痕电压的组合。当具有5.7微米的D95的滑石的量降低到30wt％或更低时，聚醚酰亚胺组合物的CTI性能劣化，其中在250伏特下的至漏电起痕的滴数小于或等于10滴。

[0127] 实施例42-44

[0128] 实施例42-44表明了添加滑石至不同的聚醚酰亚胺对机械和CTI性能的影响。在表9中示出了配方和结果。

[0129] 表9

[0130]

组分	42*	43	44
PEI2	70	60	50
Jetfine 滑石 3CA	30	40	50
性能			
拉伸强度（MPa）	73	70	36
拉伸模量（GPa）	9574	11291	14048
伸长率%	1	1	2
弯曲强度（GPa）	112	111	99
弯曲模量（MPa）	9282	9769	12221
无缺口冲击强度（J/m）	142	140	76
MFR 337 °C，6.7 Kg，5 min（g/10 min）	4	3	1
HDT（1.82 MPa）	206	206	207
250 伏特下的漏电起痕滴数	23	100	100
漏电起痕电压	232	285	366
PLC 等级	3	2	2

[0131] *比较例

[0132] 比较例42示出了包含70wt％的PEI2和30wt％的滑石的组合物的250伏特下的至漏电起痕的滴数仅为23。当滑石的量增加至40wt％或50wt％时(实施例44和45)，在250伏特下的至漏电起痕的滴数增加至100。另外，包含40wt％或50wt％的滑石的组合物具有大于或等于35MPa的拉伸强度、大于等于11,000GPa的拉伸模量、和大于或等于200℃的热变形温度以及大于或等于250伏特的漏电起痕电压的组合。

[0133] 实施例45-50

[0134] 实施例45-50表明了添加滑石至聚醚酰亚胺砜对机械和CTI性能的影响。在表10中示出了配方和结果。

[0135] 表10

[0136]

组分	45*	46	47	48*	49	50
PEI3	70	60	50			
PEI4				70	60	50
Jetfine 滑石 3CA	30	40	50	30	40	50
性能						
拉伸强度（MPa）	61	49	40	68	48	45
拉伸模量（GPa）	11576	11248	13008	7903	11031	11450
伸长率%	1	1	2	1	1	1
弯曲强度（GPa）	96	82	94	107	73	71
弯曲模量（MPa）	9445	9877	12362	7835	9627	11650
无缺口冲击强度（J/m）	181	57	54		67	56
MFR 337 °C，6.7 Kg，5 min（g/10 min）	12	8	3	9	5	3
HDT（1.82 MPa）	214	214	216	215	218	218
250 伏特下的漏电起痕滴数	7	100	100	12	91	100
漏电起痕电压	212	278	379	190	286	312
PLC 等级	3	2	2	3	2	2

[0137] *比较例

[0138] 比较例45和48示出了包含70wt％的聚醚酰亚胺砜和30wt％的滑石的组合物不能通过CTI 50滴测试。当滑石的量增加至40wt％或50wt％时，在250伏特下的至漏电起痕的滴数增加到100。另外，包含40wt％或50wt％的滑石的组合物具有大于或等于40MPa的拉伸强度、大于等于11,000GPa的拉伸模量、大于或等于210℃的热变形温度和大于或等于250伏特的漏电起痕电压的组合。

[0139] 实施例52-58

[0140] 实施例51-57显示了纯的聚醚酰亚胺聚合物及聚醚酰亚胺和填料的共混物的CTI性能和降解温度差的关系。在表11中示出了配方和结果。

[0141] 表11

[0142]

组分	51*	52	53	54*	55*	56	57
PEI	100	60	60	60	60	60	60
HTP 超细		40					
Jetfine 滑石			40				
HM4 滑石				40			
碳酸钙					40		
氧化铝（中性）						40	
氧化锆							40
性能							
降解温度（°C）	560	483.9	559.8	511.4	500.9	550.6	558.1
纯 PET 的降解温度和 PET+填料的起始降解的差（°C）		76	0	48.6	59	9	2
250 伏特下的漏电起痕滴数	10	17	100	17	9	61	82.5

[0143] *比较例

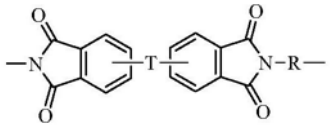
[0144] 比较例54和55示出了当纯PEI树脂和PEI/填料之间的降解温度差大于10℃时，包含60wt％的PEI和40wt％的HM4滑石的组合物以及包含60wt％的PEI和40wt％的碳酸钙的组合物在250伏特下的至漏电起痕的滴数分别是17和9。实施例53、56和57示出当降解温度差小于10℃时，包含60wt％的PEI和40wt％的填料如Jetfine滑石或氧化锆或氧化铝(中性)的组合物在250伏特下的至漏电起痕的滴数分别是100、82.5和61。以上实施例示出纯树脂和树脂/填料共混物的降解温度差对于CTI性能是关键的。当纯PEI和PEI/填料的降解温度差小于10℃时，可以实现良好的CTI性能。

[0145] 以下阐述了聚醚酰亚胺组合物、制造方法以及包含其的制品的具体实施方式。

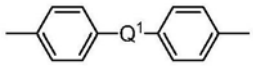
[0146] 在一些实施方式中，基于组合物的总重量，组合物包含50wt％至90wt％的聚醚酰亚胺；和10wt％至50wt％的填料，填料包括滑石、二氧化钛、氧化锆、中性氧化铝或包含上述中的至少一种的组合；其中，组合物具有根据ASTM D-3638-85测定的大于或等于50滴的250伏特下的至漏电起痕的滴数。

[0147] 以下条件中的一个或多个可以适用：(1)组合物具有根据ASTM D638测定的大于或等于30MPa的拉伸强度和根据ASTM D638测定的大于等于4,000GPa的拉伸模量；(2)聚醚酰亚胺及聚醚酰亚胺和填料的共混物之间的降解温度差小于10℃；(3)聚醚酰亚胺包含式(1)的单元，其中R相同或不同，并且是取代的或未取代的二价有机基团，T是-O-或式-O-Z-O-的基团，其中-O-或-O-Z-O-基团的二价键在3,3'、3,4'、4,3'或4,4'位；并且其中Z是可选地被1至6个C_{1-8}烷基基团、1至8个卤素原子或它们的组合取代的芳香族C_{6-24}单环或多环部分，条件是不超过Z的化合价，优选地，R是式(2)的二价基团，其中Q^1是-O-、-S-、-C(O)-、$-SO_2-$、-SO-、$-C_yH_{2y}-$，其中y是1至5的整数，或它们的卤代衍生物，或$-(C_6H_{10})_z-$，其中z是1至4的整数，并且Z是式(3a)的二价基团，其中Q是-O-、-S-、-C(O)-、$-SO_2-$、-SO-或$-C_yH_{2y}-$，其中y是1至5的整数，或其卤代衍生物，更优选地，R是间亚苯基以及Q是异丙叉基，以及在一些实施方式中，聚醚酰亚胺可以是包含式(1)的另外的结构聚醚酰亚胺单元的共聚物，其中，R基团的

至少50摩尔百分数(mol%)是双(3,4'-亚苯基)砜、双(3,3'-亚苯基)砜或包含上述中的至少一种的组合,并且其余的R基团是对亚苯基、间亚苯基或包含上述中的至少一种的组合;且Z是2,2-(4-亚苯基)异丙叉基;(4)填料包含滑石;或(5)滑石具有2微米至6微米的D95;(6)基于组合物的总重量,组合物包含50wt%至65wt%的聚醚酰亚胺;和35wt%至50wt%的具有3.5微米的D95的滑石;其中,组合物具有:根据ASTM D-3638-85测定的大于或等于50滴的250伏特下的至漏电起痕的滴数;根据ASTM D638测定的大于或等于50MPa的拉伸强度;和根据ASTM方法D638测定的大于或等于10,000GPa的拉伸模量;(7)基于组合物的总重量,组合物包含50wt%至70wt%的聚醚酰亚胺;和30wt%至50wt%的具有2.9微米的D95的滑石;其中,组合物具有:根据ASTM D-3638-85确定的大于或等于50滴的250伏特下的至漏电起痕的滴数;根据ASTM D638确定的大于或等于50MPa的拉伸强度;和根据ASTM方法D638确定的大于或等于10,000GPa的拉伸模量;(8)基于组合物的总重量,组合物包含50wt%至60wt%的聚醚酰亚胺;和40wt%至50wt%的具有5.7微米的D95的滑石;其中,组合物具有:根据ASTM D-3638-85确定的大于或等于50滴的250伏特下的至漏电起痕的滴数;根据ASTM D638测定的大于或等于50MPa的拉伸强度;根据ASTM方法D638测定的大于或等于10,000GPa的拉伸模量,和根据ASTM D648在3.2毫米注射模制棒上在1.82MPa应力下测量的大于或等于200℃的热变形温度;(9)基于组合物的总重量,组合物包含50wt%至65wt%的聚醚酰亚胺砜;和35wt%至50wt%的滑石;其中,组合物具有:根据ASTM D-3638-85测定的大于或等于50滴的250伏特下的至漏电起痕的滴数;根据ASTM D638测定的大于或等于40MPa的拉伸强度;和根据ASTM方法D638测定的大于或等于11,000GPa的拉伸模量,并且其中,聚醚酰亚胺砜包含下式的单元:

[0148] 

[0149] 其中,R是下式的二价基团:

[0150] 

[0151] 其中,Q^1是-SO_2-,T是-O-或式-O-Z-O-的基团,其中-O-或-O-Z-O-基团的二价键在3,3′、3,4′、4,3′、或4,4′位置;并且其中,Z是可选地被1至6个C_{1-8}烷基基团、1至8个卤素原子或它们的组合取代的芳香族C_{6-24}单环或多环部分,条件是不超过Z的化合价;(10)组合物进一步包含选自加工助剂、热稳定剂、紫外光吸收剂、着色剂、阻燃剂或包含上述中的至少一种的组合的添加剂;或(11)基于组合物的总重量,组合物包含0.0001至20wt%的存在于组合物中的每种添加剂。

[0152] 在一些实施方式中,绝缘材料包含上述实施方式中的任一项或多项的组合物。

[0153] 还公开了选自模制品、热成型制品、挤出膜、挤出片材、多层制品的一个或多个层、用于涂覆制品的基底和用于金属化制品的基底的制品。

[0154] 制造制品的方法包括模制、挤出或浇铸上述实施方式中的任一种或多种的组合物。

[0155] 一种控制制品的电流的漏电起痕的方法,包括:提供上述实施方式中任一项或多项的组合物,以及加工组合物以形成制品。

[0156] 对于上述制品和方法，制品是太阳能装置、电接线盒、电气连接器、电动车辆充电器、室外电器外壳、智能电表外壳、智能电网电力节点、光伏框架和微型断路器。

[0157] 除非上下文另有明确规定，否则单数形式“一个”、“一种”和“该”包括复数指示物。“或”是指“和/或”。涉及相同组分或性质的所有范围的端点包括在内并且可独立地组合。除非另有定义，否则在本文中使用的技术和科学术语具有与本发明所属领域的技术人员通常理解的相同的含义。

[0158] 如在本文中使用的，“组合”包括共混物、混合物、合金、反应产物等。利用标准命名法描述化合物。例如，未由任何指定基团取代的任何位置应被理解为具有由指定键或氢原子填充的化合价。使用不在两个字母或符号之间的短线(“-”)来指示取代基的连接点。例如，-CHO通过羰基的碳附接。

[0159] 术语“烷基”包含支链或直链、未取代的脂肪族C_{1-30}烃基团，例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、仲戊基、正己基和仲己基、正庚基和仲庚基、以及正辛基和仲辛基。“烯基”指的是直链或支链，具有至少一个碳-碳双键的一价烃基团(例如，乙烯基($-HC=CH_2$))。“烷氧基”是指经由氧连接的烷基基团(即烷基-O-)，例如甲氧基、乙氧基和仲丁氧基基团。“亚烷基”是指直链或支链、饱和的、二价的脂肪族烃基团(例如亚甲基($-CH_2-$)或亚丙基($-(CH_2)_3-$))。“环亚烷基”指的是二价环状的亚烷基基团，$-C_nH_{2n-x}$，其中x代表由环化替代的氢的数量。术语“芳基”是指含有特定数量的碳原子的芳香族烃基团，如苯基、环庚三烯酮、茚满基或萘基。前缀“杂”是指包含至少一个是杂原子(例如，1、2或3个杂原子)的环成员的化合物或基团，其中杂原子各自独立地是N、O、S或P。

[0160] “取代的”是指由至少一个(例如1、2、3或4个)取代基代替氢取代化合物或基团，其中各个取代基独立地是硝基($-NO_2$)、氰基(-CN)、羟基(-OH)、卤素、硫醇(-SH)、硫代氰基(-SCN)、C_{1-6}烷基、C_{2-6}烯基、C_{2-6}炔基、C_{1-6}卤烷基、C_{1-9}烷氧基、C_{1-6}卤代烷氧基、C_{3-12}环烷基、C_{5-18}环烯基、C_{6-12}芳基、C_{7-13}芳基亚烷基(例如苄基)、C_{7-12}烷基亚芳基(例如甲苯酰基)、C_{4-12}杂环烷基、C_{3-12}杂芳基、C_{1-6}烷基磺酰基($-S(=O)_2$-烷基)、C_{6-12}芳基磺酰基($-S(=O)_2$-芳基)或甲苯磺酰基($CH_3C_6H_4SO_2-$)，条件是不超过取代原子的正常化合价，且取代不会显著不利地影响制造、稳定性或期望的化合物的性质。当化合物被取代时，指定数目的碳原子是在基团中碳原子的总数，包括取代基的那些。

[0161] 通过引证将所有引用的参考文献以它们的全部内容合并于此。

[0162] 尽管出于举例说明的目的已经阐述了典型的实施方式，但是上述说明书不应当被认为是对本文中的范围的限制。因此，在不背离本文中的精神和范围的情况下，本领域的技术人员可以想到各种修改、适应和替换。