

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. Februar 2019 (28.02.2019)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2019/038213 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08J 9/16 (2006.01) C08J 9/232 (2006.01)
C08J 9/18 (2006.01) C08J 9/04 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2018/072392

(22) Internationales Anmeldedatum:

20. August 2018 (20.08.2018)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

17187663.4 24. August 2017 (24.08.2017) EP

(71) Anmelder: **EVONIK RÖHM GMBH** [DE/DE]; Kir-
schenallee, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder: **TRASSL, Christian**; Hintergeiersberg 9, 95485
Warmensteinach (DE). **HOLLEYN, Denis**; Hintergasse
50a, 65719 Hofheim am Taunus (DE). **BERNHARD, Kay**;
440 Wallingford Rd, Cheshire, Connecticut 06410 (US).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN,
KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,

SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI,
SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: PEI PARTICLE FOAMS FOR APPLICATIONS IN AVIATION INTERIORS

(54) Bezeichnung: PEI-PARTIKELSCHÄUME FÜR ANWENDUNGEN IM LUFTFAHRT-INTERIEUR

(57) Abstract: Polyetherimide (PEI)-based polymer foams comply with the statutory requirements on interiors in aviation demanded by the aviation industry. The requirements concerning fire behaviour, resistance to media and mechanical strength in particular represent significant challenges. Suitable polymer foams are produced as semi-finished products in the prior art. Post-processing into shaped parts is uneconomic in terms of time and the use of material, because of the large volumes of cutting waste, for instance. The invention solves this problem in that the material that is, in principle, suitable can be processed into particle-foam shaped parts. Said shaped parts can be produced without post-processing in short cycle times and hence economically. Furthermore, new options arise for function integration, such as the direct foam moulding of inserts, etc., and in respect of design freedom.

(57) Zusammenfassung: Polymerschäume auf Basis von Polyetherimiden (PEI) erfüllen die von der Luftfahrtindustrie geforderten gesetzlichen Vorgaben für das Luftfahrt-Interieur. Speziell die Anforderungen an das Brandverhalten, die Medienbeständigkeit und die Mechanik stellen hier eine große Herausforderung dar. Nach dem Stand der Technik werden geeignete Polymerschäume als Halbzeuge hergestellt. Die Nachbearbeitung zu Formteilen ist unwirtschaftlich hinsichtlich Zeit und Materialausnutzung, wie z.B. durch große Mengen Schnittabfall. Die Erfindung löst dieses Problem dadurch, dass das prinzipiell geeignete Material zu Partikelschaum-Formteilen verarbeitet werden kann. Diese Formteile können ohne Nachbearbeitung in kurzen Zykluszeiten und damit wirtschaftlich hergestellt werden. Des Weiteren ergeben sich dadurch neue Möglichkeiten der Funktionsintegration, wie z.B. durch direktes Einschäumen von Inserts usw., und hinsichtlich der gestalterischen Freiheit.



WO 2019/038213 A1

PEI-Partikelschäume für Anwendungen im Luftfahrt-Interieur

5

Gebiet der Erfindung

Polymerschäume auf Basis von Polyetherimiden (PEI) erfüllen die von der Luftfahrtindustrie geforderten gesetzlichen Vorgaben für das Luftfahrt-Interieur. Speziell die Anforderungen an das Brandverhalten, die Medienbeständigkeit und die Mechanik stellen hier eine große Herausforderung dar. Nach dem Stand der Technik werden geeignete Polymerschäume als Halbzeuge hergestellt. Die Nachbearbeitung zu Formteilen ist unwirtschaftlich hinsichtlich Zeit und Materialausnutzung, wie z.B. durch große Mengen Schnittabfall. Die Erfindung löst dieses Problem dadurch, dass das prinzipiell geeignete Material zu Partikelschaum-Formteilen verarbeitet werden kann. Diese Formteile können ohne Nachbearbeitung in kurzen Zykluszeiten und damit wirtschaftlich hergestellt werden. Des Weiteren ergeben sich dadurch neue Möglichkeiten der Funktionsintegration, wie z.B. durch direktes Einschäumen von Inserts usw., und hinsichtlich der gestalterischen Freiheit.

20

Stand der Technik

Zum Verbau in der Luftfahrtindustrie geeignete Schaumwerkstoffe sind allgemein bekannt. Jedoch sind dazu zu einem überwiegenden Teil nur Schaumstoffe aus reinem PMI (Polymethacrylimid), PPSU (Polyphenylensulfone) oder PES (Polyethersulfonen) beschrieben. In der Literatur auch zu finden, jedoch aus toxikologischer Sicht ungeeignet, ist auch PI (Polyarylimid). Alle diese Materialien werden bislang ausschließlich als Block- bzw. Plattenmaterialien eingesetzt.

Auch andere Materialien sind weniger ausführlich als Plattenmaterial zum Verbau in der Luftfahrtindustrie beschrieben. So stellt z.B. Poly(oxy-1,4-phenylsulfonyl-1,4-phenyl) (PESU) ein solches Material dar. Dieses wird beispielsweise unter dem Produktnamen Divinycell F von der Firma DIAB vertrieben. Bei der weiteren Verarbeitung dieser Extrusionsschaumplatten fallen jedoch unwirtschaftlich große Mengen Verschnittmaterial an.

Eine wirtschaftliche Methode zur Vermeidung von Schnittabfall bei der Herstellung von dreidimensionalen Schaumstoff-Formteilen ist die Verwendung von Schaumpartikeln (bead foams) anstatt von Blockschäumen. Alle nach dem Stand der Technik verfügbaren Partikelschäume haben entweder Nachteile bei der Verwendung bei hohen Temperaturen oder aber insgesamt, und insbesondere bei diesen hohen Temperaturen, nicht optimale mechanische Eigenschaften. Hinzu kommt, dass nur sehr wenige Schaumstoffe bekannt sind, die nicht leicht zu entflammen sind und

daher z.B. in Innenräumen von Straßen-, Schienen- oder Luftfahrzeugen verbaut werden können. So haben beispielsweise Partikelschäume auf Basis von Polypropylen (EPP), Polystyrol (EPS), thermoplastischem Polyurethan-Elastomer (E-TPU) oder PMI (ROHACELL Triple F) eine unzureichende Flammgeschützwirkung, während sämtliche prinzipiell geeignete inhärent
5 flammgeschützte Polymere, wie z.B. PES, PEI oder PPSU nach aktuellem Stand der Technik nur zu Blockschäumen verarbeitet werden.

10

Aufgabe

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es in Hinblick auf den Stand der Technik eine Zusammensetzung zur Herstellung neuartiger Schaumstoffe bzw. Verbundmaterialien, bei denen
15 es sich beispielsweise um einen Schaumkern mit thermoplastischen bzw. vernetzten Deckschichten handeln kann, für die Verwendung im Flugzeugbau zur Verfügung zu stellen. Dabei sollen die resultierenden Schaumstoffe eine gute Kombination aus Anwendbarkeit bei hohen Temperaturen, guten mechanischen Eigenschaften, insbesondere bezüglich einer ausreichenden Reißdehnung und eine für viele Anwendungen im Bereich des Fahrzeug- und Flugzeugbaus
20 zumindest ausreichende Flammgeschützwirkung haben.

Insbesondere soll der Schaumstoff dabei eine hohe Beständigkeit gegenüber diversen flüssigen, aciden, basischen oder hydrophoben Flüssigkeiten sowie gegenüber Emulsionen haben.

25 Weiterhin soll aus der zu entwickelnden Zusammensetzung über verschiedenste Methoden und mit einer großen Brandbreite von dreidimensionalen Formen der Schaumstoff realisierbar sein und bei der Herstellung des finalen Bauteils möglichst kein oder nur sehr wenig Verschnitt anfallen.

Weitere nicht explizite Aufgaben können sich aus der Beschreibung, den Ansprüchen oder den
30 Beispielen des vorliegenden Textes ergeben, ohne dazu an dieser Stelle explizit aufgeführt worden zu sein.

35 Lösung

Gelöst werden die Aufgaben durch die Zurverfügungstellung einer neuartigen Zusammensetzung zur Herstellung von temperaturbeständigen, schwer entflammbaren Schaumwerkstoffen zur Anwendung in der Luftfahrtindustrie, insbesondere im Luftfahrzeugbau. Diese erfindungsgemäße
40 Zusammensetzung zur Herstellung von Schaumstoffen ist dadurch gekennzeichnet, dass es sich

um einen Partikelschaum auf Basis von Polyetherimiden (PEI) handelt. Der erfindungsgemäße Partikelschaum weist dabei als geschäumtes Material eine Glasübergangstemperatur zwischen 180 und 215 °C auf, und in dem der mittlere Zelldurchmesser des Partikelschaums kleiner 2 mm, bevorzugt kleiner 1 mm, besonders bevorzugt kleiner 500 µm und ganz besonders bevorzugt kleiner 250 µm ist.

Dies ist insbesondere überraschend, da die eigentliche Glasübergangstemperatur des PEI's 215 bis 217 °C beträgt und das Material somit nicht nach dem aktuellen Stand der Technik, beispielsweise mittels Unterwassergranulierung, zu einem Partikelschaum verarbeitet werden kann.

Erfindungsgemäß beschreibt der Begriff Zelle einen Bereich in einem Schaumstoff, der kein Matrixmaterial enthält, jedoch von diesem zumindest teilweise umschlossen ist. Zellen werden dabei auch als Poren bezeichnet. Idealerweise sind in einem Hartschaum diese Poren bzw. Zellen geschlossen, was wiederum bedeutet, dass die Zelle vollständig von dem Matrixmaterial des Schaumstoffs umschlossen ist. Im Falle eines weichen Schaumstoffs liegen zumindest teilweise offene Zellen vor. Diese lassen sich durch die Anordnung unvollständiger Wände bzw. im Extremfall von Stegen dennoch als einzelne Zellen identifizieren. Damit lässt sich auch die Größe solcher offenen Zellen bestimmen. Die Größe einer Zelle lässt sich in vielen Fällen einfach, zum Beispiel unter Zuhilfenahme eines Mikroskops, ausmessen. Auch unter Berücksichtigung dieser Faktoren, ist es für den Fachmann einfach, die maximale Zellgröße im Schaumstoff einzuhalten.

Unter einem Schaumpartikel wird erfindungsgemäß der Bereich in einem Partikelschaum verstanden, der durch Aufschäumen eines einzelnen un- bzw. vorgeschäumten Partikels definiert ist. Die Grenze zwischen den einzelnen, miteinander verbundenen Schaumpartikeln lässt sich einfach mit dem bloßen Auge erkennen bzw. unter einem Lichtmikroskop bestimmen. Dies ist insbesondere anwendbar, wenn die Grenzflächen zwischen zwei Schaumpartikeln gut erkennbar sind. Da dieses aber nicht unbedingt gegeben sein muss, wird erfindungsgemäß eine vereinfachte Methode angewendet: dazu wird ein theoretischer durchschnittlicher Durchmesser eines Schaumpartikels einfach aus dem Durchmesser der ungeschäumten Partikel, dem Gesamtvolumen der ungeschäumten Partikel und dem Volumen des fertigen Schaumteils berechnet. Der Fachmann weiß, dass bei Partikelschäumen eine regelmäßige Größenverteilung der Schaumpartikel dergestalt erreicht werden kann, dass nur in den Randbereichen des Schaumteils geringe Abweichungen auftreten. Weiterhin ist ein Vorteil der vorliegenden Erfindung, dass der Volumenanteil der Zwickel zwischen den einzelnen Schaumpartikel derart gering ist, dass dieser bei der Volumenmessung des fertigen Schaumteils kaum zum Tragen kommt. Bevorzugt sind diese Schaumpartikel im fertigen Schaum kleiner 1 cm, besonders bevorzugt kleiner 0,7 cm.

Angegebene Glasübergangstemperaturen werden erfindungsgemäß – wenn nicht anders ausgeführt - mittels DSC (Differential Scanning Calometry) gemessen. Der Fachmann weiß dazu, dass die DSC nur ausreichend aussagekräftig ist, wenn nach einem ersten Aufheizzyklus bis zu einer Temperatur, die minimal 25 °C oberhalb der höchsten Glasübergangs- bzw.

- 5 Schmelztemperatur, dabei jedoch mindestens 20 °C unterhalb der tiefsten Zersetzungstemperatur eines Materials liegt, die Materialprobe für mindestens 2 min bei dieser Temperatur gehalten wird. Danach wird wieder auf eine Temperatur, die mindestens 20 °C unterhalb der tiefsten zu bestimmenden Glasübergangs- oder Schmelztemperatur liegt, abgekühlt, wobei die Abkühlrate maximal 20 °C / min, bevorzugt maximal 10 °C / min betragen sollte. Nach einer weiteren Wartezeit
- 10 von wenigen Minuten erfolgt dann die eigentliche Messung, bei der mit einer Aufheizrate von in der Regel 10 °C / min oder weniger die Probe bis mindestens 20 °C über die höchste Schmelz- oder Glasübergangstemperatur erhitzt wird.

- Bevorzugt besteht die erfindungsgemäße Zusammensetzung zur Herstellung des Partikelschaums
- 15 in einer ersten alternativen Ausführungsform der Erfindung aus 80 bis 99,5 Gew% PEI. Weiterhin weist diese Zusammensetzung 0,5 bis 10 Gew%, bevorzugt 1 bis 9 Gew% eines Treibmittels auf. Darüber hinaus können unter anderem 0 bis 10 Gew%, bevorzugt 1 bis 5 Gew% Additive enthalten sein.

- 20 Bei den Additiven kann es sich insbesondere um Flammschutzadditive, Weichmacher, Pigmente, UV-Stabilisatoren, Nukleierungsmittel, Schlagzähmodifizier, Haftvermittler, Rheologiemodifizier, Kettenverlängerer, Fasern und/oder um Nanopartikel handeln.

- Als Flammschutzadditive kommen in der Regel Phosphor-Verbindungen, insbesondere Phosphate,
- 25 Phosphine oder Phosphite zum Einsatz. Geeignete UV-Stabilisatoren bzw. UV-Absorber sind dem Fachmann im Allgemeinen bekannt. In der Regel verwendet man dazu HALS-Verbindungen, Tiuvine oder Triazole. Als Schlagzähmodifizier werden in der Regel Polymerpartikel, aufweisend eine Elastomer- bzw. Weichphase verwendet. Dabei handelt es sich häufig um Kern-(Schale-)Schale-Partikel, mit einer Außenschale, die als solche maximal schwach vernetzt ist und als
- 30 reines Polymer eine zumindest minimale Mischbarkeit mit dem PEI aufweisen würde. Als Pigmente können grundsätzlich alle bekannten Pigmente eingesetzt werden. Insbesondere bei größeren Mengen sollte natürlich der Einfluss auf den Schäumungsvorgang – wie bei allen anderen in größeren Mengen von mehr als 0,1 Gew% eingesetzten Additiven – untersucht werden. Dies ist für den Fachmann mit relativ wenig Aufwand durchführbar.

- 35 Geeignete Weichmacher, Rheologiemodifizier und Kettenverlängerer sind dem Fachmann im Allgemeinen aus der Herstellung von Folien, Membranen oder Formteilen aus PEI oder Blends, enthaltend PEI bekannt und können entsprechend mit wenig Aufwand auf die Herstellung eines Schaums aus der erfindungsgemäßen Zusammensetzung übertragen werden.

Bei den optional zugegebenen Fasern handelt es sich in der Regel um bekannte Fasermaterialien, die einer Polymerzusammensetzung zugegeben werden können. In einer besonders geeigneten Ausführung der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei den Fasern um PEI-, PES-, PPSU- oder um Blend-Fasern, letztere aus einer Auswahl der genannten Polymere.

5

Die Nanopartikel, die beispielsweise als Röhrchen, Plättchen, Stab, Kugel oder in anderen bekannten Formen vorliegen können, handelt es sich in der Regel um anorganische Materialien. Diese können gleich verschiedene Funktionen in dem fertigen Schaum übernehmen. So wirken diese Partikel teilweise als Nukleierungsmittel beim Schäumen. Weiterhin können die Partikel die mechanischen Eigenschaften, wie auch die (Gas-)Diffusionseigenschaften des Schaums beeinflussen. Weiterhin tragen die Partikel zusätzlich zur Schwerentflammbarkeit bei.

Neben den aufgeführten Nanopartikel können auch Mikropartikel oder wenig mischbare, phasenseparierende Polymere als Nukleierungsmittel zugefügt sein. Dabei sind die beschriebenen Polymere in der Betrachtung der Zusammensetzung getrennt von den anderen Nukleierungsmitteln zu sehen, da diese primär einen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Schaums, die Schmelzviskosität der Zusammensetzung und damit die Schäumungsbedingungen nehmen. Die zusätzliche Wirkung eines phasenseparierenden Polymers als Nukleierungsmittel ist ein zusätzlicher gewünschter, in diesem Fall jedoch nicht primärer Effekt dieser Komponente. Aus diesem Grund werden diese zusätzlichen Polymere in der Gesamtbilanz weiter oben getrennt von den übrigen Additiven aufgeführt.

In den Additiven können optional auch bis zu 9 Gew% einer weiteren Polymerkomponente zur Einstellung der physikalischen Eigenschaften enthalten sein. Bei den zusätzlichen Polymeren kann es sich beispielsweise um Polyamide, Polyolefine, insbesondere PP, Polyester, insbesondere PET, schwefelbasierte Polymere, wie zum Beispiel PSU, PPSU, PES oder Poly(meth)acrylimid handeln.

Die Wahl der Treibmittel ist relativ frei und bestimmt sich für den Fachmann insbesondere durch die gewählte Schäumungsmethode, die Löslichkeit im Polymer und die Schäumtemperatur. Geeignet sind zum Beispiel Alkohol, wie z.B. Isopropanol oder Butanol, Ketone, wie Aceton oder Methylethylketon, Alkane, wie iso- oder n-Butan, bzw. -Pentan, Hexan, Heptan oder Octan, Alkene, wie zum Beispiel Penten, Hexen, Hepten oder Octen, CO₂, N₂, Wasser, Ether, wie zum Beispiel Diethylether, Aldehyde, wie z.B. Formaldehyd oder Propanal, Fluor(chlor)kohlenwasserstoffe, chemische Treibmittel oder um Mischungen aus mehreren dieser Substanzen.

35

Bei den chemischen Treibmitteln handelt es sich um weniger oder nicht flüchtige Substanzen, die unter den Schäumungsbedingungen chemisch zersetzt werden und dabei das eigentliche Treibmittel bilden. Ein sehr einfaches Beispiel dafür stellt tert-Butanol dar, welches unter Schäumungsbedingungen Isobuten und Wasser bildet. Weitere Beispiele sind NaHCO₃, Zitronensäure

bzw. deren Derivate, Azodicarbonamid (ADC), bzw. Verbindungen davon ausgehend, Toluolsulfonylhydrazin (TSH), Oxybis(benzosulfohydroazid) (OBSh) oder 5-Phenyl-tetrazol (5-PT).

5 Bevorzugt weist der erfindungsgemäße Partikelschaum eine Zugfestigkeit nach ISO1926 größer 0,5 MPa, eine Bruchdehnung nach ISO1926 zwischen 8 und 12 %, ein Schubmodul nach ASTM C273 bei Raumtemperatur größer 8 MPa, eine Schubfestigkeit nach ASTM C273 bei Raumtemperatur größer 0,45 MPa, ein Druck-Modul nach ISO 844 bei Raumtemperatur größer 13 MPa und eine Druckfestigkeit nach ISO 844 bei Raumtemperatur größer 0,4 MPa auf. Bei Anwendung des weiter unten beschriebenen Verfahrens zur Herstellung des Partikelschaums ist es für den Fachmann, unter Erhalt der erfindungsgemäßen Glasübergangstemperatur und Zellgröße einfach, diese mechanischen Eigenschaften einzuhalten. Überraschend wurde darüber hinaus auch gefunden, dass der erfindungsgemäße Partikelschaum unter den in der Luftfahrtindustrie, insbesondere für Verwendung im Innenraum eines Luftfahrzeugs wichtigen Brandschutzbestimmungen bzw. Brandeigenschaften nach FAR 25.852 anwendbar ist.

15 Weiterhin sehr überraschend ist, dass alle benötigten Materialeigenschaften, die für die Verwendung in einem Flugzeuginnenraum vorausgesetzt werden, durch einen erfindungsgemäßen Partikelschaum genauso erfüllt werden, wie durch einen entsprechenden Schaum in Plattenform. Für PMI z.B. ist dieser Zusammenhang nicht gegeben, da für dieses Polymethacrylimid Plattenware aus einem Blockschaum die Bedingungen erfüllt, während ein Partikelschaum oft schlechtere mechanische Eigenschaften aufweist als ein Blockschaum. Als besonders überraschender Vorteil hat sich darüber hinaus ergeben, dass ein solcher Partikelschaum im Gegensatz zu einem Blockschaum keine nennenswerte bis gar keine Zellorientierung aufweist. Daraus ergeben sich für einen Partikelschaum in vielen Fällen vorteilhafte isotrope mechanische Eigenschaften, während ein entsprechender Blockschaum oft anisotrope mechanische Eigenschaften dergestalt aufweist, dass diese sich in einer Fläche und einer zu dieser Fläche senkrechten Achse unterscheiden. Je nach spezifischer Anwendung können isotrope mechanische Eigenschaften durchaus vorteilhaft sein, insbesondere, wenn Druckbelastungen gleichmäßig aus verschiedenen Richtungen erfolgen.

30 Bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Schaumstoffe einen Schäumungsgrad auf, der eine Reduktion der Dichte gegenüber dem ungeschäumten Material zwischen 1 und 98 %, bevorzugt zwischen 50 und 97 %, besonders bevorzugt zwischen 70 und 95 % ausmacht. Bevorzugt hat der Schaum eine Dichte zwischen 20 und 1000 kg/m³, bevorzugt 40 und 250 kg/m³ insbesondere bevorzugt zwischen 50 und 150 kg/m³.

Neben dem erfindungsgemäßen Partikelschaum sind auch Verfahren zu dessen Herstellung Bestandteil der vorliegenden Erfindung.

Grundsätzlich gibt es zwei bevorzugte Vorgehen zur Herstellung der erfindungsgemäßen PEI-Partikelschäume. In einer ersten Verfahrensvariante wird eine Zusammensetzung, bestehend aus 80 bis 99,5 Gew% PEI, 0,5 bis 10 Gew% Treibmittel und 0 bis 10 Gew% Additiven mittels einem Extruder mit Lochplatte zu einem geschäumten bzw. schäumbaren Granulat verarbeitet. Dabei
5 liegen die Temperaturen zwischen Einzugszone und Schneckenspitze bevorzugt in einem Bereich zwischen 320 und 400 °C. Weiterhin liegt zumeist keine einheitliche Temperatur über diese Strecke vor, sondern beispielsweise ein Gradient mit steigender Temperatur in Förderrichtung der Polymerschmelze. Die Temperatur der Lochplatte liegt dabei zwischen 250 und 350 °C und die Massetemperatur beim Austritt durch die Lochplatte zwischen 230 und 360 °C. In dem Extruder
10 erfolgt dabei in der Regel die Beladung mit dem Treibmittel. Das Granulat schäumt dann beim Austritt aus der Lochplatte wenn der Druck in der Unterwassergranulierung geringer ist als die Expansionskraft des Treibmittels. Das so geschäumte Granulat wird dann bevorzugt anschließend zu einem Partikelschäum weiter verarbeitet.

15 In einer Variante dieser Ausführungsform kann die Zusammensetzung beim Austritt aus dem Extruder in einen Unterwassergranulator geleitet werden. Dieser ist dabei derart bezüglich einer Kombination aus Temperatur und Druck ausgelegt, dass ein Schäumen verhindert wird. Durch dieses Vorgehen erhält man ein mit Treibmittel beladenes Granulat, welches später durch erneute Energiezufuhr auf die gewünschte Dichte aufgeschäumt und/oder unter optionaler Formgebung zu
20 einem Partikelschäumwerkstück weiterverarbeitet werden kann. Der zum Vorschäumen notwendige Energieeintrag kann mittels Kontaktwärme z.B. in einem Umluftofen oder strahlungsbasiert mittels IR- oder Mikrowellenstrahlung erfolgen.

In einer zweiten Verfahrensvariante zur Herstellung eines PEI-Partikelschäums wird eine
25 Zusammensetzung, bestehend aus 90 bis 100 Gew% PEI und 0 bis 10 Gew% Additiven mittels einem Extruder mit Lochplatte ebenfalls zunächst zu einem Granulat verarbeitet, dabei jedoch nicht mit einem Treibmittel beladen. Auch hier liegen die – wieder nicht zwingend gleichmäßigen – Temperaturen zwischen Einzugszone und Schneckenspitze in einem Bereich zwischen 320 und 400 °C. Gleichfalls beträgt die Temperatur der Lochplatte zwischen 250 und 350 °C und die
30 Massetemperatur beim Austritt durch die Lochplatte zwischen 230 und 360 °C. Hier wird das Granulat anschließend in einem Autoklaven derart mit einem Treibmittel beladen werden, dass diese darauf zwischen 0,5 und 10 Gew% Treibmittel enthält. Das mit Treibmittel beladene Granulat kann anschließend durch Entspannen und/oder durch Erhitzen auf eine Temperatur von über 200 °C zu einem Partikelschäum geschäumt werden.

35 In Bezug auf das eigentliche Schäumen sind dem Fachmann grundsätzlich diverse Methoden zum Schäumen von Polymerzusammensetzungen bekannt, die insbesondere in Bezug auf Methoden für thermoplastische Schäume auf die vorliegende Zusammensetzung anwendbar sind. Zum Beispiel kann die Zusammensetzung bei einer Temperatur zwischen 150 und 250 °C und einem
40 Druck zwischen 0,1 und 2 bar aufgeschäumt werden. Bevorzugt erfolgt das eigentliche Schäumen,

wenn nicht in Anschluss an die Extrusion, bei einer Temperatur zwischen 180 und 230 °C in einer Normaldruckatmosphäre.

5 In der Variante der späteren Beladung mit einem Treibmittel wird eine Zusammensetzung, noch ohne Treibmittel, in einem Autoklaven bei einer Temperatur z.B. zwischen 20 und 120 °C und einem Druck z.B. zwischen 30 und 100 bar mit dem Treibmittel beaufschlagt und anschließend durch Senken des Drucks und Erhöhen der Temperatur auf die Schäumtemperatur im Autoklaven geschäumt. Alternativ wird die mit dem Treibmittel beaufschlagte Zusammensetzung im Autoklaven abgekühlt und nach dem Abkühlen entnommen. Diese Zusammensetzung kann dann
10 durch Erhitzen auf die Schäumtemperatur später aufgeschäumt werden. Dies kann beispielsweise auch unter weiterer Formgebung oder in Verbindung mit anderen Elementen wie Inserts oder Deckschichten erfolgen.

15 Besonders bevorzugt wird der hergestellte Partikelschaum – unabhängig vom verwendeten Verfahren - anschließend mit einem Deckmaterialien verklebt, vernäht oder verschweißt. Verschweißt meint dabei, dass durch Erhitzen der Komponenten ein Stoffschluss, bzw. eine Adhesion zwischen den Materialien, z.B. durch partielles Füllen offener Poren an der Schaumoberfläche mit Deckmaterial, entsteht.

20

Bei dem Deckmaterial kann es sich um Holz, Metalle, Dekorfolien, Compositematerialien, Prepregs oder andere bekannte Materialien handeln.

25 Bei einem späteren Schäumen des eingesetzten Materials, z.B. nach dem Treibmittel-Beladen in einem Autoklaven, kann der hergestellte Partikelschaum alternativ auch in Gegenwart eines Deckmaterials derart geschäumt werden, dass es mit diesem mittels Verkleben oder Verschweißen verbunden wird.

30 Bei der Verfahrensvariante, bei der die Beladung mit Treibmittel im Extruder erfolgt kann das PEI alternativ auch bei Austritt aus dem Extruder in eine optional beheizte Form, optional enthaltend Deckmaterialien, gegeben werden. Dabei wird unter Formgebung zu einem Partikelschaum bzw. einem Verbundmaterial ausgeschäumt. Alternativ kann die Zusammensetzung beim Austritt aus dem Extruder in eine Schaumspritzvorrichtung geleitet werden. In dieser Vorrichtung wird dann direkt unter Formgebung aufgeschäumt.

35

Unabhängig von den eingesetzten Varianten können die Partikelschäume oder Verbundmaterialien während des Schäumens mit Inserts versehen werden und/oder Kanäle in den Partikelschaum eingebaut werden.

40 Die erfindungsgemäßen Schaumstoffe, bzw. die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Schaumstoffe finden in der Konstruktion von Raum- oder Luftfahrzeugen,

insbesondere in deren Interieur oder Exterieur Verwendung. Das kann dabei die Partikelschäume, hergestellt nach erfindungsgemäßen Verfahren oder auch nicht, genauso wie die daraus realisierten Verbundmaterialien umfassen. Insbesondere aufgrund der schweren Entflammbarkeit können die erfindungsgemäßen Schaumstoffe auch im Innenraum dieser Fahrzeuge verbaut werden.

Insbesondere die reinen PEI-Partikelschäume eignen sich insbesondere dazu, im Innenbereich eines Luftfahrzeugs eingebaut zu werden. Luftfahrzeug umfasst dabei insbesondere neben Jets oder Kleinflugzeugen auch Hubschrauber oder sogar Raumfahrzeuge. Beispiele für den Verbau im Innenraum eines solchen Luftfahrzeugs sind zum Beispiel die herausklappbaren Tablettts auf der Sitzrückseite einer Passagiermaschine, die Füllung eines Sitzes oder einer Zwischenwand, sowie beispielsweise in innenliegenden Türen.

Partikelschäume auf Basis eines Blends, enthaltend PEI sind darüber hinaus auch dazu geeignet, auch im Außenbereich eines Luftfahrzeugs eingebaut zu werden. Außenbereich meint dabei nicht nur als Füllung in der Außenhaut eines Luftfahrzeugs, sondern insbesondere auch in einer Flugzeugnase, im Heckbereich, in den Tragflächen, in den Außentüren, in den Rudern oder in Rotorblättern.

Ansprüche

1. Verwendung eines PEI-Partikelschaums im Luftfahrzeugbau, dadurch gekennzeichnet, dass das geschäumte PEI eine Glasübergangstemperatur zwischen 180 und 215 °C aufweist, und dass der mittlere Zelldurchmesser des Partikelschaums kleiner 2 mm beträgt.
5
2. Verwendung eines Partikelschaums gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass dieser aus einer Zusammensetzung bestehend aus 80 bis 99,5 Gew% PEI, 0,5 bis 10 Gew% eines Treibmittels und 0 bis 10 Gew% Additiven erhalten wurde.
10
3. Verwendung eines Partikelschaums gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Additiven um Flammschutzadditive, Weichmacher, Pigmente, UV-Stabilisatoren, Nukleierungsmittel, Schlagzähmodifizier, Haftvermittler, Rheologiemodifizier, Kettenverlängerer, Fasern und/oder um Nanopartikel handelt
15
4. Verwendung eines Partikelschaums gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Treibmitteln um einen Alkohol, ein Keton, ein Alkan, ein Alken, CO₂, N₂, Wasser, einen Ether, ein Aldehyd, chemische Treibmittel oder um Mischungen aus mehreren dieser Substanzen handelt.
20
5. Verwendung eines Partikelschaums gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Partikelschaum eine Zugfestigkeit nach ISO1926 größer 0,5 MPa, eine Bruchdehnung nach ISO1926 zwischen 8 und 12 %, ein Schubmodul nach ASTM C273 bei Raumtemperatur größer 8 MPa, eine Schubfestigkeit nach ASTM C273 bei Raumtemperatur größer 0,45 MPa, ein Druck-Modul nach ISO 844 bei Raumtemperatur größer 13 MPa und eine Druckfestigkeit nach ISO 844 bei Raumtemperatur größer 0,4 MPa erfüllt.
25
6. Verwendung eines Partikelschaums gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Partikelschaum im Innenbereich eines Luftfahrzeugs eingebaut ist.
30
7. Verwendung eines Partikelschaums gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der mittlere Zelldurchmesser des Partikelschaums kleiner 500 µm beträgt.
35
8. Verfahren zur Herstellung eines PEI-Partikelschaums zur Verwendung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass eine Zusammensetzung, bestehend aus 80 bis 99,5 Gew%, PEI, 0,5 bis 10 Gew% Treibmittel und 0 bis 10 Gew% Additiven mittels einem Extruder mit Lochplatte zu einem geschäumten Granulat
40

5 verarbeitet wird, wobei die Temperaturen zwischen Einzugszone und Schneckenspitze in einem Bereich zwischen 180 und 380 °C, die der Lochplatte zwischen 250 und 350 °C und die Massetemperatur beim Austritt durch die Lochplatte zwischen 230 und 360 °C liegen, und dass das geschäumte Granulat anschließend zu einem Partikelschaum weiter geschäumt wird.

10 9. Verfahren zur Herstellung eines PEI-Partikelschaums zur Verwendung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass eine Zusammensetzung, bestehend aus 90 bis 100 Gew%, PEI und 0 bis 10 Gew% Additiven mittels einem Extruder mit Lochplatte zu einem Granulat verarbeitet wird, wobei die Temperaturen zwischen Einzugszone und Schneckenspitze in einem Bereich zwischen 180 und 380 °C, die der Lochplatte zwischen 300 und 350 °C und die Massetemperatur beim Austritt durch die Lochplatte zwischen 250 und 360 °C liegen, dass das Granulat anschließend in einem Autoklaven derart mit einem Treibmittel beladen werden, dass diese darauf zwischen 0,5 und 10 Gew% Treibmittel enthält, und dass das mit Treibmittel beladene Granulat
15 anschließend durch Entspannen und/oder durch Erhitzen auf eine Temperatur von über 200 °C zu einem Partikelschaum geschäumt wird.

20 10. Verfahren zur Herstellung eines Verbundteils, dadurch gekennzeichnet, dass der mittels einem Verfahren gemäß Anspruch 8 oder 9 hergestellte Partikelschaum mit Deckmaterialien verklebt, vernäht oder verschweißt wird.

25 11. Verfahren zur Herstellung eines Verbundteils, dadurch gekennzeichnet, dass der mittels einem Verfahren Anspruch 8 oder 9 hergestellte Partikelschaum mit in Gegenwart eines Deckmaterials derart geschäumt wird, dass es mit diesem mittels Verkleben oder Verschweißen verbunden wird.

30 12. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das PEI bei Austritt aus dem Extruder in eine optional beheizte Form, optional enthaltend Deckmaterialien, gegeben wird und dabei unter Formgebung zu einem Partikelschaum bzw. einem Verbundmaterial ausgeschäumt wird.

35 13. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass während des Schäumens Inserts und/oder Kanäle in den Partikelschaum eingebaut werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2018/072392

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08J 9/16</i> (2006.01)i; <i>C08J 9/18</i> (2006.01)i; <i>C08J 9/232</i> (2006.01)i; <i>C08J 9/04</i> (2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08J; B29C; B32B; B64C; B64D Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 4532263 A (KRUTCHEN CHARLES M [US] ET AL) 30 July 1985 (1985-07-30) column 1, line 5 - line 40 column 1, line 52 - column 3, line 33 column 4, line 13 - column 5, line 52	1-3, 5-7, 9-11, 13 4, 8, 12
X A	EP 0411437 A2 (BASF AG [DE]) 06 February 1991 (1991-02-06) page 2, line 5 - line 36 page 2, line 46 - page 3, line 26 page 3, line 27 - line 55 page 3, line 56 - page 4, line 36 page 4, line 37 - line 42	1-7 8-13
X A	EP 3202837 A1 (SEKISUI PLASTICS [JP]) 09 August 2017 (2017-08-09) paragraphs [0012], [0013] examples - assessment 1 claims 7-9	8-13 1-7
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 05 September 2018		Date of mailing of the international search report 14 September 2018
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Lichau, Holger Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2018/072392

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	4532263	A	30 July 1985	NONE			
EP	0411437	A2	06 February 1991	DE	3925740	A1	07 February 1991
				EP	0411437	A2	06 February 1991
				JP	H03143933	A	19 June 1991
				US	5091126	A	25 February 1992
EP	3202837	A1	09 August 2017	CN	106795313	A	31 May 2017
				EP	3202837	A1	09 August 2017
				JP	6064096	B2	18 January 2017
				JP	2017025337	A	02 February 2017
				JP	WO2016052604	A1	27 April 2017
				KR	20170038007	A	05 April 2017
				TW	201619257	A	01 June 2016
				TW	201639907	A	16 November 2016
				US	2018186958	A1	05 July 2018
				WO	2016052604	A1	07 April 2016

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C08J9/16 C08J9/18 C08J9/232 C08J9/04
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C08J B29C B32B B64C B64D

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X A	US 4 532 263 A (KRUTCHEN CHARLES M [US] ET AL) 30. Juli 1985 (1985-07-30) Spalte 1, Zeile 5 - Zeile 40 Spalte 1, Zeile 52 - Spalte 3, Zeile 33 Spalte 4, Zeile 13 - Spalte 5, Zeile 52 -----	1-3,5-7, 9-11,13 4,8,12
X A	EP 0 411 437 A2 (BASF AG [DE]) 6. Februar 1991 (1991-02-06) Seite 2, Zeile 5 - Zeile 36 Seite 2, Zeile 46 - Seite 3, Zeile 26 Seite 3, Zeile 27 - Zeile 55 Seite 3, Zeile 56 - Seite 4, Zeile 36 Seite 4, Zeile 37 - Zeile 42 -----	1-7 8-13
X A	EP 3 202 837 A1 (SEKISUI PLASTICS [JP]) 9. August 2017 (2017-08-09) Absätze [0012], [0013] Beispiele - Assessment 1 Ansprüche 7 - 9 -----	8-13 1-7



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. September 2018

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

14/09/2018

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lichau, Holger

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/072392

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4532263	A	30-07-1985	KEINE
EP 0411437	A2	06-02-1991	DE 3925740 A1 07-02-1991
			EP 0411437 A2 06-02-1991
			JP H03143933 A 19-06-1991
			US 5091126 A 25-02-1992
EP 3202837	A1	09-08-2017	CN 106795313 A 31-05-2017
			EP 3202837 A1 09-08-2017
			JP 6064096 B2 18-01-2017
			JP 2017025337 A 02-02-2017
			JP WO2016052604 A1 27-04-2017
			KR 20170038007 A 05-04-2017
			TW 201619257 A 01-06-2016
			TW 201639907 A 16-11-2016
			US 2018186958 A1 05-07-2018
			WO 2016052604 A1 07-04-2016