



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102186941 A

(43) 申请公布日 2011. 09. 14

(21) 申请号 2009801411140. 8

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009. 10. 09

C09J 7/04 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C09J 163/00 (2006. 01)

61/105, 473 2008. 10. 15 US

C09J 11/06 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 04. 15

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/060096 2009. 10. 09

(87) PCT申请的公布数据

W02010/045100 EN 2010. 04. 22

(71) 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 迪安·M·莫伦

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 张爽 樊卫民

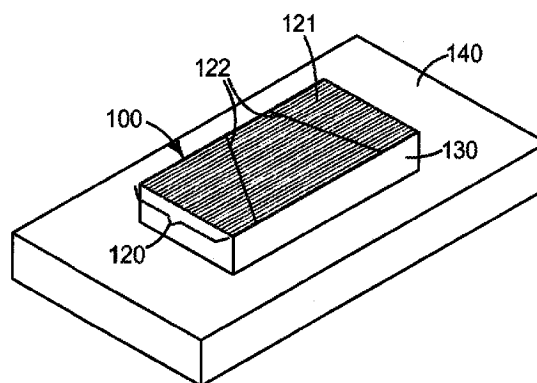
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 2 页

(54) 发明名称

含单向对齐纤维的补强片

(57) 摘要

本发明描述了补强片,所述补强片包含胶泥和多根单向对齐纤维,所述多根单向对齐纤维至少部分嵌入所述胶泥的第一主表面。一般来讲,至少 90% 的所述单向对齐纤维具有这样的取向,其定向轴在所述单向对齐纤维的平均定向轴的 ± 10 度范围内。本发明还描述了包括包封树脂和覆盖层的补强片。本发明还公开了用补强板强化面板的方法,以及用所述补强片强化的面板。



1. 一种补强片,所述补强片包含胶泥和多根单向对齐纤维,所述多根单向对齐纤维至少部分嵌入所述胶泥的第一主表面,其中至少 90% 的所述单向对齐纤维具有这样的取向,其定向轴在所述单向对齐纤维的平均定向轴的 ± 10 度范围内。
2. 根据权利要求 1 所述的补强片,其中所述胶泥包含热固性环氧树脂。
3. 根据权利要求 2 所述的补强片,其中所述胶泥包含所述热固性环氧树脂、丙烯酸系共聚物以及微球。
4. 根据权利要求 3 所述的补强片,其中按所述环氧树脂、所述丙烯酸系共聚物以及所述微球的总重量计,所述胶泥包含 40 至 65 重量份的环氧树脂、10 至 30 重量份的丙烯酸系共聚物,以及 25 至 35 重量份的微球。
5. 根据权利要求 3 或 4 所述的补强片,其中所述丙烯酸系共聚物包含丙烯酸丁酯、丙烯酸甲酯和丙烯酸异辛酯的反应产物。
6. 根据前述任一项权利要求所述的补强片,其中所述多根单向对齐纤维包括玻璃纤维。
7. 根据前述任一项权利要求所述的补强片,其中至少 95% 的所述单向对齐纤维是单纤维。
8. 根据前述任一项权利要求所述的补强片,其中至少 95% 的所述单向对齐纤维的定向轴在所述单向对齐纤维的平均定向轴的 ± 5 度范围内。
9. 根据前述任一项权利要求所述的补强片,其还包含偏轴纤维,所述偏轴纤维具有大于所述单向对齐纤维的平均定向轴 ± 10 度的定向轴,并且其中相邻偏轴纤维间的平均间隙与相邻取向纤维间的平均间隙之比为至少 50 : 1。
10. 根据前述任一项权利要求所述的补强片,其中至少 95% 的所述多根单向对齐纤维仅部分嵌入所述胶泥。
11. 根据前述任一项权利要求所述的补强片,其还包含与所述胶泥表面相邻的包封树脂。
12. 根据权利要求 11 所述的补强片,其中所述包封树脂包含粘合剂。
13. 根据权利要求 11 至 12 中任一项所述的补强片,其还包含粘合到所述包封树脂的覆盖层。
14. 根据权利要求 13 所述的补强片,其中所述覆盖层包含热塑性材料。
15. 一种用根据前述任一项权利要求所述的补强片强化面板的方法,所述方法包括使用所述胶泥将所述补强片粘合到面板并固化所述胶泥。
16. 一种强化面板,所述强化面板包括面板和根据权利要求 1 至 14 中任一项所述的补强片,所述补强片通过所述胶泥粘合到所述面板。

含单向对齐纤维的补强片

技术领域

[0001] 本发明涉及补强片,例如,用于加强和加固金属面板的补强片。补强片包含单向对齐的增强纤维和胶泥。

发明内容

[0002] 简而言之,在一个方面,本发明提供包含胶泥和多根单向对齐的纤维的补强片,所述单向对齐的纤维至少部分地嵌入胶泥的第一主表面。至少 90% 的纤维具有这样的取向,其定向轴在单向对齐纤维平均定向轴的 ± 10 度范围内。

[0003] 在一些实施例中,胶泥包含热固性环氧树脂。在一些实施例中,胶泥包含热固性环氧树脂、丙烯酸系共聚物以及微球,例如在一些实施例中,按环氧树脂、丙烯酸系共聚物以及微球的总重量计,胶泥包含 40 至 65 重量份的环氧树脂、10 至 30 重量份的丙烯酸系共聚物、以及 25 至 35 重量份的微球。

[0004] 在一些实施例中,所述多根纤维包括玻璃纤维。在一些实施例中,至少 95% 的纤维是单纤维。在一些实施例中,至少 95% 的纤维的定向轴在单向对齐纤维平均定向轴的 ± 10 度范围内。在一些实施例中,至少 90% 的纤维的定向轴在单向对齐纤维平均定向轴的 ± 5 度范围内。

[0005] 在一些实施例中,补强片还包含偏轴纤维,所述偏轴纤维具有比单向对齐纤维平均定向轴大 ± 10 度的定向轴。在一些实施例中,相邻偏轴纤维间的平均间隙与相邻取向纤维间的平均间隙之比为至少 50 : 1。

[0006] 在一些实施例中,纤维完全嵌入胶泥。在一些实施例中,至少 95%, 如至少 98% 的纤维仅部分嵌入胶泥。在一些实施例中,补强片还包含与胶泥表面相邻的包封树脂。在一些实施例中,包封树脂包含粘合剂。在一些实施例中,补强片还包括粘合到包封树脂的覆盖层。在一些实施例中,补强片还包括与胶泥第二主表面接触的隔离衬垫,所述隔离衬垫与纤维相对。

[0007] 在另一方面,本发明提供用补强片加固面板的方法。该方法包括使用胶泥将补强片粘附到面板上以及固化胶泥。

[0008] 在又一个方面,本发明提供强化面板,所述强化面板包括面板和通过胶泥粘合到面板的补强片。

[0009] 本公开的上述发明内容并不旨在描述本发明的每一个实施例。本发明的一个或多个实施例的细节还在以下描述中给出。本发明的其他特征、目标和优点从描述和权利要求中将显而易见。

附图说明

[0010] 图 1 示出了包括织造玻璃垫的现有技术补强片。

[0011] 图 2 示出了根据本发明一些实施例的示例性补强片。

[0012] 图 3 示出了根据本发明一些实施例的示例性补强片的横截面。

[0013] 图 4 示出了包含根据本发明一些实施例的包封树脂的示例性补强片的横截面。

[0014] 图 5 示出了包括根据本发明一些实施例的覆盖层和隔离衬垫的示例性补强片。

具体实施方式

[0015] 一般来讲,补强片包含增强材料和胶泥。胶泥用于将补强片粘附到接受强化的基底上,以及用于将面板弯曲应力转移到增强材料上。补强片用于加强和加固面板,如金属面板和塑料面板。例如,在汽车工业中已组合使用补强片和轻型金属面板 (low gauge metal panels),尤其是用于汽车门、发动机罩和后备箱的那些,以便提高弯曲强度和避免在低外加应力下造成不期望的翘曲。

[0016] 现有的补强片通常包括织造玻璃背衬和固化环氧树脂胶泥。虽然织造玻璃背衬已提供足够的性能,但试图找到低成本、低重量的补强片。例如,已有建议使用无机织物、有机织物、塑料薄膜、纸张、非织造织物、以及金属箔。本发明的发明人筛选了此类材料。棉(有机织物)、塑料、纸张以及短纤维玻璃片缺乏足够的强度和模量。金属箔(铝和不锈钢)可提供强度和刚度,但由于热膨胀差值会使其附连的钢板翘曲。

[0017] 通常,织造织物(如织造玻璃织物)和有机织物包含沿至少两个方向取向的纤维。例如,参见图 1,织造玻璃织物 10 通过胶泥 30 粘附到面板 40 上。织造玻璃织物 10 包含第一纤维 21 和垂直于第一纤维 21 取向的第二纤维 22。因此,当面板 40 弯曲时,第一纤维 21 可抵抗 x 方向的变形,而第二纤维 22 可抵抗 y 方向的变形。相似地,非织造织物、塑料薄膜、纸张和金属箔可同时抵抗 x 方向和 y 方向的变形。

[0018] 本发明的发明人已发现虽然单向对齐纤维只能抵抗一个方向的变形,但它可提供低成本、无翘曲增强层。一般来讲,可使用任何已知用于补强片的纤维。在一些实施例中,可使用无机纤维,如玻璃纤维。其他示例性纤维包括碳纤维、聚合物纤维(如聚酰胺和聚酰亚胺纤维)、以及有机纤维(如天然纤维)。

[0019] 在一些实施例中,纤维是单一的单纤维。在一些实施例中,纤维可以被集聚(如捻合)形成多纤维束。

[0020] 单纤维的定向轴是其主轴,即该纤维的长度方向。多根纤维的定向轴是多根纤维内纤维的平均定向轴。如本文所用,如果单纤维的定向轴在多根纤维内纤维平均定向轴的 ± 10 度范围内,则该单纤维为“取向的”。如本文所用,如果至少 90% 的纤维为取向的(即,如果至少 90% 纤维的定向轴在多根纤维内纤维平均定向轴的 ± 10 度范围内),则多根纤维为“单向对齐的”。在一些实施例中,至少 95%、或甚至至少 98% 的纤维定向在多根纤维内纤维平均定向轴的 ± 10 度范围内。在一些实施例中,至少 90% (如至少 95%、或甚至至少 98%) 的纤维的定向轴在多根纤维内纤维平均定向轴的 ± 5 度范围内(如在 ± 2 度范围内)。

[0021] 取决于制备纤维的方法,相对于多根纤维内的纤维平均定向轴,相对少数的纤维可能具有大于 10 度(如大于 45 度、或甚至大于 75 度(如约 90 度))的定向轴。此类“偏轴”纤维的每单位长度数目通常比每单位长度取向纤维的数目小得多。例如,在一些实施例中,相邻偏轴纤维间的平均间隙与相邻取向纤维间的平均间隙之比为至少 50 : 1,在一些实施例中为至少 100 : 1、至少 500 : 1、或甚至至少 1000 : 1。

[0022] 在一些实施例中,相邻取向纤维间的平均间隙小于纤维的平均宽度。在一些实施

例中,平均间隙不大于纤维平均宽度的 80%,如不大于纤维平均宽度的 50%、不大于 25%、或甚至不大于 10%。在一些实施例中,至少一些取向纤维与相邻取向纤维接触。与织造纤维网相比,相邻的单向对齐纤维(如幅材纵向纤维)间隔至少交织纤维(如幅材横向纤维)的宽度。

[0023] 参见图 2,图中示出了粘附到面板 140 的根据本发明一些实施例的示例性补强片 100。补强片 100 包括胶泥 130 和单向对齐纤维 120。单向对齐纤维 120 主要包括取向纤维 121,但在一些实施例中,可能包括一些偏轴纤维 122。

[0024] 一般而言,可以使用任何已知的胶泥。在一些实施例中,胶泥包含可固化材料,如热固性材料。在一些实施例中,胶泥包含环氧树脂。胶泥的选择可取决于多个因素,包括纤维的组成和在其上施用增强织物的基底,以及可用的固化条件。例如,在汽车工业中,通常将补强片直接施用到油性、未涂漆金属面板上,并且在常规干燥处理过程中固化胶泥。除这些处理条件外,胶泥的选择还可取决于最终使用参数,包括温度和水分接触。

[0025] 在一些实施例中,胶泥包含环氧树脂和固化剂。示例性环氧树脂包括脂环族环氧化物、环氧化酚醛树脂、环氧化双酚 A 或双酚 F 树脂、丁二醇二缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚、柔性环氧树脂以及它们的组合。这些树脂可与羧基封端的丁二烯丙烯腈反应生成橡胶改性环氧树脂。双酚 A 的二缩水甘油醚和双酚 F 的二缩水甘油醚与羧基封端的丁二烯丙烯腈反应生成具有改善的剥离强度和抗冲击性的可交联树脂。

[0026] 在一些实施例中,胶泥可包含添加剂,例如增塑剂、阻燃剂、流控剂、填充剂等。在一些实施例中,可使用固化剂。示例性固化剂包括路易斯酸、取代咪唑和胺盐。胶泥也可包含合适的催化剂(例如取代脲催化剂,如苯基二甲脲)。

[0027] 在一些实施例中,胶泥包含热固性环氧树脂、丙烯酸系共聚物以及微球(如玻璃微球)。在一些实施例中,胶泥包含 40 至 65 重量份的环氧树脂、10 至 30 重量份的丙烯酸系共聚物、以及 25 至 35 重量份的微球。在一些实施例中,胶泥包含 40 至 55(如 44 至 46)重量份的环氧树脂、15 至 25(如 23 至 25)重量份的丙烯酸系共聚物、以及 25 至 35(如 27 至 29)重量份的微球。重量份按环氧树脂、丙烯酸系共聚物以及微球的总重量计。

[0028] 悬臂梁刚度随悬臂梁厚度的三次方增加。相似地,将补强片施用到面板所提供的刚度增量也随面板与增强纤维分隔的距离的三次方而增加。除将增强纤维粘附到面板外,胶泥还用于提供面板与增强纤维之间的所需间隙。然而,增加胶泥厚度以增大此间隙可能增加不期望的原材料成本。

[0029] 为使面板与增强纤维之间的距离最大化,在一些实施例中,将纤维直接施用到胶泥表面可能是有利的。在一些实施例中,纤维可能部分嵌入胶泥。在任一种情况下,纤维的至少一部分仍然暴露在胶泥表面。图 3 示出了一个此类示例性补强片的横截面。补强片 211 包括胶泥 230 和多根单向对齐增强纤维 221。纤维 221 部分嵌入胶泥 230 的顶面,纤维的余下一部分暴露在外。在一些实施例中,纤维可以完全嵌入胶泥。

[0030] 在一些实施例中,将纤维包封可能是有利的,如图 4 所示。补强片 212 包括胶泥 230 和多根单向对齐增强纤维 221。包封材料 250 覆盖暴露在胶泥 230 之外的纤维。一般来讲,可使用任何已知的包封树脂。在一些实施例中,可使用非固化性、非结构性材料。在一些实施例中,密封剂可为粘合剂。在一些实施例中,粘合剂为非结构性粘合剂。在一些实施例中,粘合剂为压敏粘合剂。

[0031] 在一些实施例中,可以包括附加层。参见图 5,补强片 213 包括附接到包封材料 250 的附加覆盖层 260。除提供如模压和水分防护外,覆盖层 260 还可为补强片提供附加的刚度。示例性覆盖层包括聚合膜(如热塑性聚合膜)或纤维素。在一些实施例中,材料必须适于在胶泥固化的温度下使用。在一些实施例中,聚酯是可用的,如用于固化的环氧树脂胶泥。

[0032] 密封剂和/或覆盖层不仅保护纤维,还可保护胶泥本身。例如,环氧材料可吸收水分,水分常降低贮存稳定性。在一些实施例中,密封剂和/或覆盖层可提供减慢贮存期间湿气侵入的屏障,因此延长了贮存稳定性。

[0033] 参见图 5,在一些实施例中,包括与胶泥 230 下表面相邻、与增强纤维 221 相对的层可能是有利的。例如,在一些实施例中,隔离衬垫 270 可用于在加工、运输、贮存以及安装过程中帮助执握补强片。示例性隔离衬垫包括有机硅处理过的纸张和膜。

[0034] 单向对齐的增强纤维可直接施用到胶泥表面。然后可通过常规方法(如涂布或层合)施用任选的附加层。在一些实施例中,结合一个或多个补强片附加层可便利地将纤维施用到胶泥上。例如,在一些实施例中,可将施用到包封材料上的单向对齐增强纤维施用到胶泥上。在一些实施例中,在施用到胶泥前,结构中包括覆盖层。例如,一种将纤维施用到胶泥的简便方法包括提供包括覆盖层的条带、包封材料(如粘合剂)层以及施用到包封材料的单向对齐增强纤维。然后可通过将包封材料粘合到胶泥而将该结构与胶泥层合。或者,胶泥可施用(如浇注或涂覆)到支撑纤维(如在载体表面定向或粘合到包封材料的纤维)的表面。

[0035] 通常,补强片在压力下粘合到需要强化的面板表面。然后使用已知方法如热空气烘箱、红外线加热以及感应加热来固化胶泥。该热固化处理可以是单独步骤,或者可在部件组装的后期同时进行,如在油漆烘烤周期中与油漆金属面板同时进行。

[0036] 在一些实施例中,补强片可直接施用到面板上。一般来讲,希望补强片与面板间良好接触。在一些实施例中,补强片可通过模制而适形于其待施用的面板表面。

[0037] 实例 1. 将双酚 A 二缩水甘油醚(179.2 克,EPON 828,Heloxy Corp.)以及丙烯酸丁酯、丙烯酸甲酯和丙烯酸异辛酯的丙烯酸系共聚物(100.8 克,3M 公司)置于 Brabender 搅拌器中,先在 150℃下捏合 4 小时,然后在 40℃下捏合 15.5 小时。然后将一部分(72.92 克)在设定在 65℃的 Brabender 搅拌器中捏合,此时依次加入 EPON 828(1.63 克)、SCOTCHLITE K37 玻璃微球(30.45 克,3M 公司)、双氰胺(2.51 克)以及 OMICURE 24(1.35 克,Air Products)。使用 70℃热压机将所得环氧树脂胶泥的一部分压制在玻璃纤维构造(890NR,3M 公司)和有机硅处理过的聚酯膜之间。所得胶泥层为 1 毫米厚,并且该构造具有 0.8kg/m² 的质量面密度(已移除隔离衬垫)。

[0038] 890NR 玻璃纤维构造包括聚酯膜背衬、中间粘合剂层、以及多根部分暴露的单向对齐的长玻璃单纤维。当施用到胶泥以制备增强织物时,中间粘合剂层作为密封剂而聚酯膜背衬作为覆盖层。

[0039] 沿平均定向轴方向切割 25mm×150mm 条带,将胶泥固定到 40mm×150mm 钢板上。将胶泥在 177℃下固化 30 分钟,然后冷却。使用三点弯曲夹具以 5mm/min 测定弯曲力。夹具的单杆压在钢板上而夹具的双杆压在增强条带背衬上。双杆相距 100mm。强化构造要求造成 2mm 挠曲的力为 63N,可承受 150N 的最大力(即断裂时的力)。代表性行业规格要求造

成 2mm 挠曲的最小力为 60N,而造成断裂的力为至少 130N。

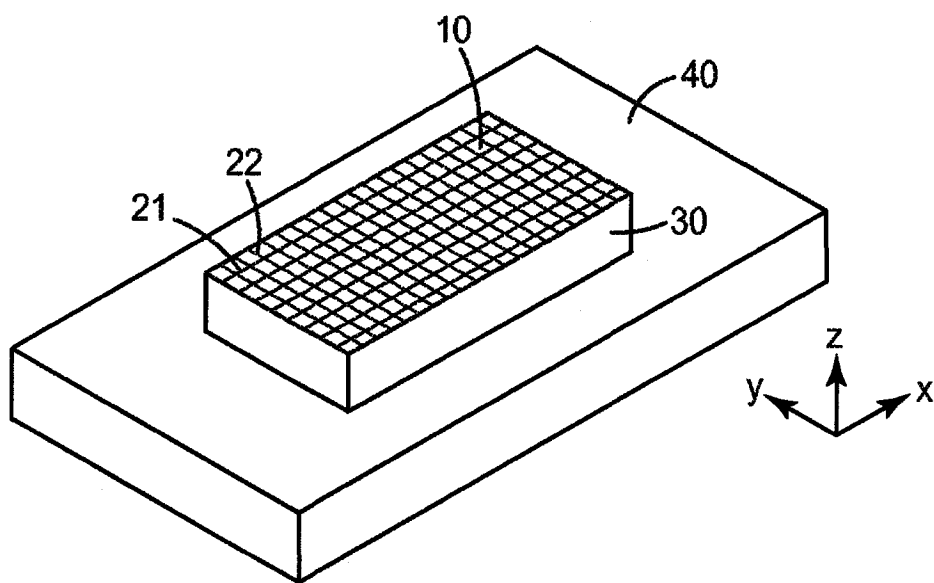
[0040] 重复实例 1,不同的是使用 12.75 克 EPON 828、10.20 克丙烯酸系共聚物、2.55 克苯甲酸异癸酯、10.20 克 SCOTCHLITE K37 玻璃微球、0.70 克双氰胺以及 0.38 克 OMICURE 24。将所得环氧树脂胶泥的一部分压制在有机硅处理过的聚酯膜和若干玻璃纤维背衬中的每一个之间。比较例 1(CE-1) 的背衬包含沿两个方向取向的玻璃长丝(织造玻璃背衬 #F 07628 0380 642,可购自 BGF Industries)。比较例 2(CE-2) 的背衬包含无规取向玻璃纤维(非织造玻璃垫 20103A,得自 Technical Fibers Products)。实例 2(EX-2) 的背衬包含 890NR 纤维构造。按照实例 1 中所述方法组装、固化以及测试样品。结果总结于表 1 中。

[0041] 表 1:增强性能的比较。

实例	增强层	力 (N)	
		2mm 挠曲	最大
CE-1	织造垫	91	165
CE-2	非织造材料	68	97
实例 2	单向对齐玻璃长丝	131	143

[0043] 与这些织造和非织造垫相比,包含单向对齐玻璃长丝的补强片具有令人满意的增强性能。

[0044] 在不脱离本发明范围和精神的前提下,对本发明进行的各种修改和更改对本领域内的技术人员来说将是显而易见的。



现有技术

图 1

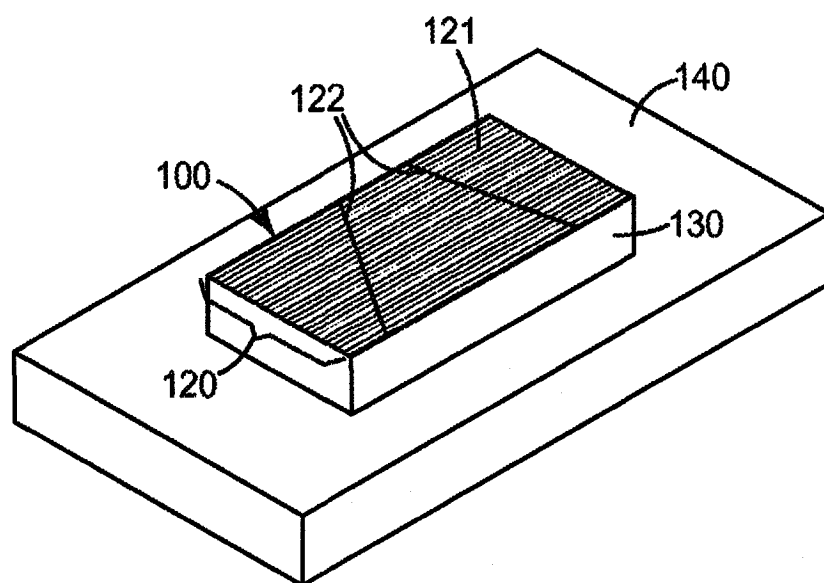


图 2

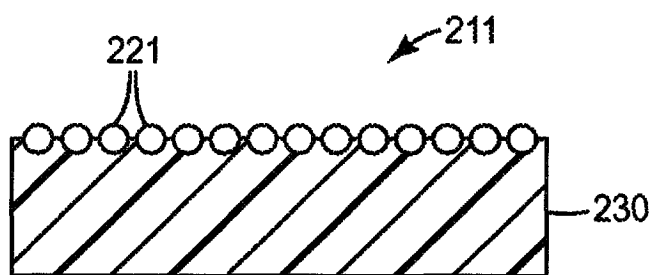


图 3

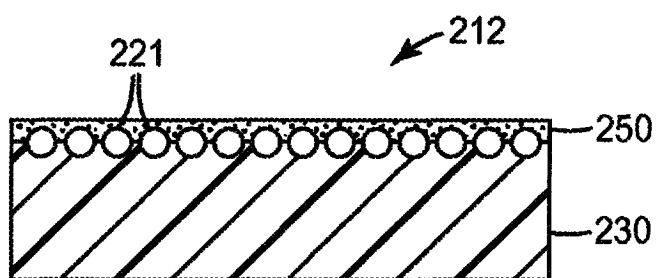


图 4

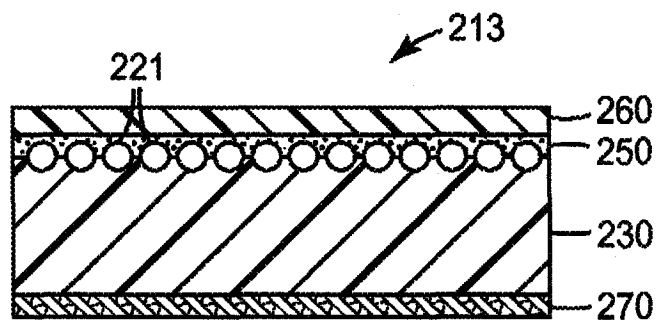


图 5