



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104379639 A

(43) 申请公布日 2015. 02. 25

(21) 申请号 201380032927. 7

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 06. 17

C08J 5/04(2006. 01)

(30) 优先权数据

C08J 5/10(2006. 01)

1255907 2012. 06. 22 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 12. 22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2013/051405 2013. 06. 17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/190224 FR 2013. 12. 27

(71) 申请人 阿克马法国公司

地址 法国科隆布

(72) 发明人 S. 博德雷 P. 德尔普拉特

P. 盖拉德 O. 科尔曾科

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 宋莉

权利要求书3页 说明书10页

(54) 发明名称

制造用热塑性聚合物预浸渍的纤维材料的方法

(57) 摘要

本发明涉及制造预浸渍纤维材料的方法, 其包括以下步骤: 用由熔融态的热塑性聚合物构成的基质浸渍所述纤维材料。该方法特征在于, 在浸渍步骤之前, 插入步骤在于将润滑剂引入所述浸渍热塑性聚合物中, 所述润滑剂包括选自环状酯的低聚物、环状醚的低聚物和有机矿物化合物的低聚物的至少一种低聚物。该低聚物使得可润滑热塑性聚合物, 以促进纤维材料的纤维的湿润, 并因此显著改善纤维材料的浸渍。

1. 制造预浸渍纤维材料的方法,包括以下步骤:用由熔融态的热塑性聚合物构成的基质浸渍所述纤维材料,其特征在于:在所述浸渍步骤之前,插入步骤在于将润滑剂引入所述浸渍热塑性聚合物中,所述润滑剂包括选自环状酯的低聚物、环状醚的低聚物和有机矿物化合物的低聚物的至少一种低聚物或者低聚物混合物。

2. 权利要求1的制造预浸渍纤维材料的方法,其特征在于:当所述至少一种低聚物选自环状酯的低聚物时,其更具体地选自:

- 环状聚酯如环化聚(对苯二甲酸丁二醇酯)的低聚物,或者含有其的混合物,
- 丙交酯,
- 内酯的环状低聚物,
- 选自碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯或者碳酸亚丁酯的碳酸亚烃酯的低聚物,和
- 其混合物。

3. 权利要求1的制造预浸渍纤维材料的方法,其特征在于:当所述至少一种低聚物选自环状醚的低聚物时,其更具体地选自:

- 乙二醇低聚物,
- 丙二醇低聚物,和
- 其混合物。

4. 权利要求1的制造预浸渍纤维材料的方法,其特征在于:当所述至少一种低聚物选自有机矿物化合物的低聚物时,其更具体地选自:

- 硅烷低聚物,
- 硅氧烷低聚物,和
- 其混合物。

5. 前述权利要求中任一项的制造预浸渍纤维材料的方法,其特征在于:将所述至少一种低聚物以低于阈值的比例引入所述熔融浸渍热塑性聚合物中,高于所述阈值时在所述浸渍热塑性聚合物中发生相分离。

6. 权利要求5的制造预浸渍纤维材料的方法,其特征在于:将所述至少一种低聚物以0.1重量%至30重量%、优选0.2重量%至10重量%并优选0.2%至5%的比例引入所述熔融浸渍热塑性聚合物中。

7. 前述权利要求中任一项的制造预浸渍纤维材料的方法,其特征在于:所述至少一种低聚物具有低于或者等于所述浸渍热塑性聚合物的熔点 M_p 的熔点 M_p 和低于所述浸渍热塑性聚合物的粘度的粘度。

8. 前述权利要求中任一项的制造预浸渍纤维材料的方法,其特征在于:在插入步骤时,将所述浸渍热塑性聚合物加热至至少等于其熔点的温度,并通过捏合或者挤出将所述至少一种低聚物引入所述浸渍热塑性聚合物中。

9. 前述权利要求中任一项的制造预浸渍纤维材料的方法,其特征在于:所述浸渍步骤根据选自以下方法的方法进行:

- 使所述纤维材料经过所述浸渍热塑性聚合物的熔融浴,
- 通过在所述纤维材料上挤出所述浸渍热塑性聚合物的物流的沉积,
- 通过使所述纤维材料经过所述浸渍热塑性聚合物的颗粒的流化床的浸渍,或者
- 使纤维形式的所述浸渍热塑性聚合物与所述纤维材料的纤维接触,然后加热集合体。

10. 前述权利要求中任一项的制造预浸渍纤维材料的方法,其特征在于:构成所述浸渍热塑性聚合物的热塑性聚合物选自:

- 聚乙烯亚胺 (PEI);
- 聚酰亚胺 (PI);
- 聚烯烃,例如聚乙烯特别是高密度聚乙烯,聚丙烯以及乙烯和 / 或聚丙烯的共聚物;
- 热塑性聚氨酯 (TPU);
- 聚酯如聚羟基烷酸酯;
- 聚(甲基丙烯酸甲酯) (PMMA);
- 聚碳酸酯 (PC);
- 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 或者聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT);
- 聚苯硫醚 (PPS);
- 聚氯乙烯;
- 有机硅或者氟有机硅聚合物;
- 聚(乙烯醇);
- 聚芳基醚酮 (PAEK) 如聚醚醚酮 (PEEK) 和聚醚酮酮 (PEKK);
- 聚酰胺如聚酰胺 6 (PA-6)、聚酰胺 11 (PA-11)、聚酰胺 12 (PA-12)、聚酰胺 6.6 (PA-6.6)、聚酰胺 4.6 (PA-4.6)、聚酰胺 6.10 (PA-6.10)、聚酰胺 6.12 (PA-6.12)、芳族聚酰胺特别是聚邻苯二甲酰胺和芳纶、以及嵌段共聚物、特别是聚酰胺 / 聚醚;
- 包含至少一种式 (I) 的单体的含氟聚合物:



其中 X 和 X' 独立地表示氢或者卤素 (特别是氟或者氯) 原子或者全卤化的 (特别是全氟化的) 烷基,并优选 X = F 和 X' = H,例如聚(偏二氟乙烯) (PVDF)、优选为 α 形式,偏二氟乙烯的共聚物 (PVDF)、优选为 α 形式,偏二氟乙烯与例如六氟丙烯 (HFP) 的共聚物,氟乙烯 / 丙烯 (FEP) 共聚物,乙烯与氟乙烯 / 丙烯 (FEP) 或者四氟乙烯 (TFE) 或者全氟甲基乙烯基醚 (PMVE) 或者氯三氟乙烯 (CTFE) 的共聚物,特别地这些聚合物的一些由 Arkema 公司销售;

- 苯氧基聚合物 (或者树脂),和
- 其混合物;

并且优选选自具有高熔点 M_p 、即从 130°C 和更高开始的熔点 M_p 的热塑性聚合物,例如聚酰胺 (PA) 及其共聚物,聚(甲基丙烯酸甲酯) (PMMA) 及其共聚物,聚碳酸酯 (PC),聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET),聚(对苯二甲酸丁二醇酯) (PBT),聚醚酰亚胺 (PEI),聚苯硫醚 (PPS),聚醚酮酮 (PEKK),聚醚醚酮 (PEEK),含氟聚合物例如聚(偏二氟乙烯) (PVDF) 或者六氟丙烯 (HFP)、氟乙烯 / 丙烯 (FEP) 共聚物、乙烯与氟乙烯 / 丙烯 (FEP) 或者四氟乙烯 (TFE) 或者全氟甲基乙烯基醚 (PMVE) 或者氯三氟乙烯 (CTFE) 的共聚物。

11. 前述权利要求中任一项的制造预浸渍纤维材料的方法,其特征在于:在于将所述浸渍热塑性聚合物加热至其熔点的浸渍步骤与由所述纤维材料和所述浸渍热塑性聚合物制成的复合材料的成形组合。

12. 前述权利要求中任一项的制造预浸渍纤维材料的方法,其特征在于:在所述低聚物的插入步骤时,在所述熔融热塑性聚合物中还有粉末形式的由传导性矿物填料构成的添

加剂,其选自:金属粉末,或者碳化硅、碳氮化硼、氮化硼或者氮化硅纳米管,或者碳来源的纳米填料如碳纳米管、碳纳米纤维、炭黑、石墨烯、原纤维、石墨,或者其混合物。

13. 权利要求 12 的制造预浸渍纤维材料的方法,其特征在于:用作添加剂的所述传导性矿物填料是碳纳米管。

14. 前述权利要求中任一项的制造预浸渍纤维材料的方法,其特征在于:将所述浸渍热塑性聚合物通过红外辐射、通过感应或者通过微波加热。

15. 包含涂布在热塑性聚合物基质中的增强纤维的预浸渍复合材料,其特征在于所述热塑性聚合物基质包含润滑剂,所述润滑剂包括选自环状酯的低聚物、环状醚的低聚物和有机矿物化合物的低聚物的至少一种低聚物或者低聚物混合物。

制造用热塑性聚合物预浸渍的纤维材料的方法

[0001] 本发明涉及制造用热塑性聚合物预浸渍的纤维材料的方法。

[0002] 术语“纤维材料”意在表示织物、毡或者无纺布,其为条、片、编织物(辫)、粗纱或者碎片的形式。它包括一种或者多种纤维的集合体。当纤维是连续纤维(长纤维)时,其集合体构成织物。当纤维是短纤维时,其集合体构成毡或者无纺布。

[0003] 更具体地,可引入纤维材料的组成中的纤维为碳纤维、玻璃纤维、基于聚合物的纤维、或者植物纤维,其单独使用或者作为混合物使用。

[0004] 具体地,这样的预浸渍纤维材料预期用于制造轻质复合材料,所述轻质复合材料用于制造具有三维结构且具有良好机械强度和良好耐热性的性质的机械零件,且其能够释放静电荷,即与机械、航空和航海、及电子学领域中的零件制造相容的性质。

[0005] 预浸渍纤维材料也称为复合材料。它们包括由纤维(称为增强纤维)和基质构成的纤维材料,所述基质由浸渍聚合物构成。该基质的第一个作用是使增强纤维保持紧凑形状和给予最终产物所需的形状。这样的基质尤其用于保护增强纤维免受磨损和侵蚀性环境,以控制外观和消散纤维之间的电荷。该基质的作用对于复合材料的长期强度(特别是关于疲劳和蠕变)是重要的。

[0006] 已知的实践是使用树脂预浸渍的耐熔织物产生绝热基质,以提供经受高温的机械设备的热保护,如可为在航空或者机动车领域中的情况。可提及欧洲专利 No 0 398 787,其描述了包括耐熔织物的热保护层,所述层意在保护冲压式喷气发动机的燃烧室的圆柱外壳。除了制造该热保护层的复杂性之外,嵌在该层中的耐熔织物仅起到热屏障的作用。

[0007] 数年来,也已经利用复合纤维资源以制造尤其是各种航空或者机动车零件。这些复合纤维(其特征在于良好的热机械强度和良好的耐化学性)由形成框架的丝状增强物构成,其意在分布拉伸、挠曲或者压缩强度应变,在一些情况中对材料赋予化学保护和对其给予形状。

[0008] 可参考例如专利申请 FR 2918081,其描述了用含有热塑性聚合物的复合聚合物基质浸渍连续纤维的方法。为了改善增强纤维的浸渍,所述文件教导使用在所述热塑性基质中的碳纳米管(CNT)的分散剂和增塑剂,由此改变它的玻璃化转变温度 T_g 。

[0009] 由这些经涂布的纤维制造复合材料零件的方法包括多种技术,例如接触成型、喷射成型、高压釜包模成型或者低压成型。

[0010] 一种用于制造中空零件的技术是被称为长丝缠绕的技术,其在于用树脂浸渍干纤维,然后将它们卷绕在心轴上,所述心轴由框架形成并具有适合于待制造零件的形状。随后将通过卷绕得到的零件通过加热固化。意在制造片或者壳的另一种技术在于用纤维浸渍织物,然后在模具中压缩它们以使得到的层叠的复合材料强化(consolidate)。

[0011] 为了制造包含纤维增强物的聚合物材料,通常使用上浆(sizing)步骤,其在于在纤维上沉积热塑性聚合物的膜。因此,文件 US 4 541 884 中所述的制造预浸渍材料的方法包括以下作为纤维涂布步骤:使纤维连续经过含有有机溶剂如二苯甲酮的热塑性聚合物的熔融浴,该溶剂使得可调节熔融混合物的粘度和提供纤维的良好涂布。然后将用聚合物预浸渍的纤维形成(例如,切割)成条,然后置于压机下,用于制造结构零件,然后在高于聚合

物熔点的温度下加热以提供材料的内聚和特别是聚合物对纤维的粘附。

[0012] 取决于聚合物的化学性质,加热温度可升至高于 250℃、和甚至高于 320℃ 的温度,所述温度远高于溶剂的沸点,导致溶剂的突然离开,造成在零件中的缺陷和因此造成方法缺乏重现性以及使操作者处于危险中的爆炸风险。

[0013] 为了避免使用有机溶剂,申请人已经发现了在专利申请 WO 2011/030052 中描述的解决方案,其构成最接近的现有技术。该文件描述了用由第二系列纤维构成的热塑性聚合物浸渍包括第一系列纤维(称为增强纤维)的纤维材料的方法。所述方法在于:使两个系列的纤维接触,然后在高于浸渍聚合物熔点的温度下加热纤维。因此,该方法要求包括第一系列纤维的纤维材料的熔点 M_p 高于构成第二系列纤维的浸渍聚合物的熔点,以避免在加热期间降解。

[0014] 不管迄今为止用于浸渍纤维材料的解决方案(包括采用由专利申请 WO 2011/030052 组成的现有技术中所述的解决方案),申请人注意到,迄今为止,纤维材料的浸渍仍然是难以实施的步骤。这是因为,如果纤维材料的纤维(称为增强纤维)没有适当地浸渍,那么它们在通过高的且至少等于热塑性基质的熔点的温度下加热而形成复合材料时降解。随着其发生,不良浸渍的纤维产生其降解并且该降解随后导致在复合材料中的缺陷。

[0015] 申请人特别注意到,迄今为止,纤维的湿润仅为部分的,因为浸渍基质未恰当地展开。在这种情况下,纤维具有“裸露”区,即其中所述纤维未浸渍有聚合物的区。所述裸露区是弱化的并且响应于热而降解,由此在最终产物中产生缺陷。在其它区中,聚合物滴在增强纤维上形成,这些滴可为气泡产生的原因和在最终复合材料中产生其它缺陷。

[0016] 而且,对于预浸渍纤维材料,成形在高于浸渍基质的热塑性聚合物的熔点 M_p 的加热温度进行。另外,当聚合物具有高熔点 M_p ,例如聚酰胺(PA)及其共聚物、聚碳酸酯(PC)、聚(对苯二甲酸丁二醇酯)(PBT)、聚醚酰亚胺(PEI)、聚苯硫醚(PPS)、聚醚酮酮(PEKK)、聚醚醚酮(PEEK)或者聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)时,于是存在以下高风险:热塑性基质降解,和纤维基质未被恰当地浸渍和在其成形期间降解。然而,对于不得经历高温的一些结构零件和为了产生非常复杂几何形状的零件,使用具有高熔点的浸渍聚合物可为重要的。

[0017] 因此,本发明的目的是补救现有技术中的缺陷的至少一个,和更具体地解决该问题。为了解决该问题,提出降低用于由热塑性聚合物基质浸渍的纤维材料形成的复合材料的成形的温度。降低成形温度因此使得可限制热塑性基质的热降解和具有纤维材料的不良浸渍的风险。

[0018] 由本发明提出的解决方案满足所有这些标准并且容易地用于制造复杂三维结构例如特别是飞机机翼、飞机机身、船体、机动车的侧面机架或者扰流器、或者制动盘、汽缸体或者方向盘,或者用于电子元件的保护壳,或者最后用于为运动设计的装置的零件。

[0019] 为此,本发明的主题是制造预浸渍纤维材料的方法,包括以下步骤:用由熔融态的热塑性聚合物构成的基质浸渍所述纤维材料,其特征在于:在浸渍步骤之前,插入步骤在于将润滑剂引入所述浸渍热塑性聚合物中,所述润滑剂包括选自环状酯的低聚物、环状醚的低聚物和有机矿物化合物的低聚物的至少一种低聚物或者低聚物混合物。

[0020] 因此,引入熔融态的浸渍热塑性聚合物中的低聚物或者低聚物混合物使得可润滑所述浸渍热塑性聚合物。由于将热塑性聚合物润滑,在低于迄今为止用于成形的转化温度

的温度下使其转化或者使其成形变为可能。使用这样的低聚物作为润滑剂的另一优点在于以下事实：它使得可促进纤维材料的纤维的湿润。事实上，增强纤维的湿润变得完全，即浸渍基质在增强纤维上完全展开并均匀分布在纤维基质的纤维上，使得所述纤维在加热期间不降解。

[0021] 因此，在热塑性聚合物中以低含量使用低聚物或者低聚物混合物使得可润滑热塑性聚合物，以显著降低用于使聚合物成形的温度且避免其结构和其最终性能水平的降低的风险。它也使得可显著改善在不使用有机溶剂的情况下以熔融态浸渍纤维的能力。结果，将浸渍被大大地促进并使得可得到良好结果，而不管使用的浸渍方法。由于这两种组合的优点，纤维材料的纤维的性能水平在复合材料的成形期间不再降低。而且，由于降低成形温度的效果，本发明允许在所述成形中降低能量消耗。

[0022] 本发明还涉及预浸渍复合材料，其包括涂布（包覆）在热塑性聚合物基质中的增强纤维，特征在于：热塑性聚合物基质包含润滑剂，所述润滑剂包括选自环状酯的低聚物、环状醚的低聚物和有机矿物化合物的低聚物的至少一种低聚物或者低聚物混合物。

[0023] 聚合物基质：

[0024] 关于构成用于浸渍纤维材料的基质的热塑性聚合物，它们可非限制性地选自：

[0025] - 聚乙烯亚胺（PEI）；

[0026] - 聚酰亚胺（PI）；

[0027] - 聚烯烃，例如聚乙烯、特别是高密度聚乙烯，聚丙烯以及乙烯和 / 或聚丙烯的共聚物；

[0028] - 热塑性聚氨酯（TPU）；

[0029] - 聚酯如聚羟基烷酸酯；

[0030] - 聚（甲基丙烯酸甲酯）（PMMA）；

[0031] - 聚碳酸酯（PC）；

[0032] - 聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）或者聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）；

[0033] - 聚苯硫醚（PPS）；

[0034] - 聚氯乙烯；

[0035] - 有机硅或者氟有机硅聚合物（硅氧烷或氟硅氧烷聚合物）；

[0036] - 聚（乙烯醇）；

[0037] - 聚芳基醚酮（PAEK）如聚醚醚酮（PEEK）和聚醚酮酮（PEKK）；

[0038] - 聚酰胺如聚酰胺 6（PA-6）、聚酰胺 11（PA-11）、聚酰胺 12（PA-12）、聚酰胺 6.6（PA-6.6）、聚酰胺 4.6（PA-4.6）、聚酰胺 6.10（PA-6.10）、聚酰胺 6.12（PA-6.12）、芳族聚酰胺特别是聚邻苯二甲酰胺和芳纶、和嵌段共聚物特别是聚酰胺 / 聚醚；

[0039] - 包含至少一种式（I）的单体的含氟聚合物：

[0040] $CFX = CHX' \quad (I)$

[0041] 其中 X 和 X' 独立地表示氢或者卤素（特别是氟或者氯）原子或者全卤化的（特别是全氟化的）烷基，且优选地 $X = F$ 和 $X' = H$ ，例如聚（偏二氟乙烯）（PVDF）、优选为 α 形式，偏二氟乙烯与例如六氟丙烯（HFP）的共聚物，氟乙烯 / 丙烯（FEP）共聚物，乙烯与氟乙烯 / 丙烯（FEP）或者四氟乙烯（TFE）或者全氟甲基乙烯基醚（PMVE）或者氯三氟乙烯（CTFE）的共聚物，特别地这些聚合物的一些由 Arkema 公司以名称 Kynar[®] 销售；

[0042] - 苯氧基聚合物 (或者树脂), 和

[0043] - 其混合物;

[0044] 和优选选自具有高熔点 M_p (即从 130°C 和更高开始) 的热塑性聚合物, 例如聚酰胺 (PA) 及其共聚物, 聚 (甲基丙烯酸甲酯) (PMMA) 及其共聚物, 聚碳酸酯 (PC), 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET), 聚 (对苯二甲酸丁二醇酯) (PBT), 聚醚酰亚胺 (PEI), 聚苯硫醚 (PPS), 聚醚酮酮 (PEKK), 聚醚醚酮 (PEEK), 含氟聚合物例如聚 (偏二氟乙烯) (PVDF) 或者六氟丙烯 (HFP)、氟乙烯 / 丙烯 (FEP) 共聚物、乙烯与氟乙烯 / 丙烯 (FEP) 或者四氟乙烯 (TFE) 或者全氟甲基乙烯基醚 (PMVE) 或者氯三氟乙烯 (CTFE) 的共聚物。

[0045] 苯氧基聚合物 (或者树脂) 为具有 α -二醇端基的聚羟基醚。它们来自于双酚 A 和表氯醇之间的反应; 它们的重均分子量为 25000-60000。它们与环氧树脂型的热固性树脂相容。

[0046] 对于含氟聚合物, 优选使用偏二氟乙烯均聚物 (式 $\text{CH}_2 = \text{CF}_2$ 的 VDF) 或者包含至少 50 重量% VDF 和至少一种能与 VDF 共聚的其它单体的 VDF 共聚物。VDF 含量必须大于 80 重量%、或者甚至还更好地 90 重量%, 以提供具有良好机械强度的结构零件, 尤其是当它经受热应力时。共聚单体可为氟化单体, 其选自例如氟乙烯; 三氟乙烯 (VF3); 氯三氟乙烯 (CTFE); 1, 2- 二氟乙烯; 四氟乙烯 (TFE); 乙烯四氟乙烯 (ETFE)、六氟丙烯 (HFP); 全氟 (烷基乙烯基) 醚如全氟 (甲基乙烯基) 醚 (PMVE)、全氟 (乙基乙烯基) 醚 (PEVE) 和全氟 (丙基乙烯基) 醚 (PPVE); 全氟 (1, 3- 二氧杂环戊烯); 和全氟 (2, 2- 二甲基 -1, 3- 二氧杂环戊烯) (PDD)。优选地, 任选的共聚单体选自氯三氟乙烯 (CTFE)、六氟丙烯 (HFP)、三氟乙烯 (VF3) 和四氟乙烯 (TFE)。共聚单体也可作为烯烃如乙烯或者丙烯。优选的共聚单体为 HFP。

[0047] 对于必须经受高温的结构零件, 除了含氟聚合物之外, 根据本发明有利地使用 PAEK (聚芳基醚酮) 如 PEK、PEEK、PEKK、PEKEKK 等。

[0048] 相比于现有技术的方法, 根据本发明的方法完美地适合于如前所述的具有高熔点且更特别地高于 130°C 的熔点的聚合物, 例如 PMMA、聚酰胺 (PA)、聚碳酸酯 (PC)、含氟聚合物、PAEK、高密度聚乙烯、或者 PET 或 PBT。

[0049] 有利地, 构成浸渍基质的热塑性聚合物包括选自环状酯的低聚物、环状醚的低聚物和有机矿物化合物的低聚物的至少一种低聚物或者低聚物混合物。该低聚物或者该低聚物混合物充当热塑性聚合物基质中的润滑剂。与增塑剂相反, 该润滑剂不以任何方式改变其引入其中的聚合物的结构。因此, 热塑性聚合物基质的玻璃化转变温度 T_g 和熔点 M_p 不受低聚物或者低聚物混合物的存在影响, 并维持不变。

[0050] 对于本发明, “低聚物” 为小尺寸的聚合物化合物, 其包含 2-30 个单体, 即聚合度为 2-30。

[0051] 当低聚物或者低聚物混合物选自环状酯的低聚物时, 它更具体地选自:

[0052] - 聚酯例如环化聚 (对苯二甲酸丁二醇酯) (PBT) 的低聚物, 或者含有其的混合物, 例如由 Cyclics Corporation 销售的 CBT 100 树脂,

[0053] - 丙交酯 (交酯), 或者含有其的混合物,

[0054] - 内酯的环状低聚物, 例如 ϵ -己内酯的二聚体, 或者含有其的混合物,

[0055] - 碳酸酯低聚物, 且更具体地碳酸亚烃酯如碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯或者碳酸亚丁

酯的低聚物，

[0056] - 及其混合物。

[0057] 丙交酯为包含两个官能酯基团的环状二聚体并通过乳酸的酯化得到。丙交酯作为三种立体异构体存在。当它们以超出等于 2 的聚合度聚合时，它们通过开环而聚合以形成乳酸低聚物或者聚合物，取决于聚合度。

[0058] 内酯为通过羟基酸的酯化和分子内环化得到的单体。存在环状二聚体或者三聚体，例如 ϵ -己内酯的二聚体。在高于该聚合度时，低聚涉及其环的打开。

[0059] 当低聚物或者低聚物混合物选自环状醚的低聚物时，它更具体地选自：

[0060] - 乙二醇低聚物，

[0061] - 丙二醇低聚物，和

[0062] - 其混合物。

[0063] 环状醚的低聚物（也称为聚烯烃醚或者聚醚）由乙二醇或者丙二醇制备。它们的低聚涉及它们的环的打开。这些低聚物特别适合于浸渍天然纤维如亚麻、丝特别是蜘蛛丝、大麻或者剑麻纤维。

[0064] 当低聚物或者低聚物混合物选自有机矿物化合物的低聚物时，它更具体地选自：

[0065] - 硅烷低聚物，

[0066] - 硅氧烷低聚物，和

[0067] - 其混合物。

[0068] 式 $(R_2Si)_n$ 的硅烷低聚物（其中 n 为 2-30）是可为环状或者线型的低聚物。

[0069] 这些硅烷或者硅氧烷低聚物特别适合于浸渍矿物纤维，例如玻璃、硼、硅石或者碳纤维。

[0070] 尽管这样，使用的低聚物或者低聚物混合物必须总是具有低于或者等于浸渍热塑性基质的熔点 M_p 的熔点 M_p 和低于浸渍热塑性基质的粘度的粘度，使得低聚物可恰当地和均匀地混合在熔融热塑性基质中。

[0071] 例如，所用的低聚物可由环化成分例如环状酯、环状醚或者硅氧烷产生。另一方面，在这种情况下，低聚物不一定是环状的，且可为线型的。

[0072] 有利地，当所用的低聚物为环状的时，它们具有完全结晶结构，即它们的分子是按照有组织和紧凑的排列有序的。这样的结晶结构在熔融态具有大的流动性，由此使得可进一步提高熔融态的热塑性基质的润滑。因此，CBT 100 树脂、聚碳酸酯低聚物和一些硅烷低聚物是 100% 结晶的。

[0073] 在热塑性基质中充当润滑剂的低聚物或者低聚物混合物以如下比例引入该浸渍热塑性基质中：0.1 重量% -30 重量%，优选 0.2 重量% -10 重量%，优选小于 10% 并大于或者等于 0.2%、并优选 0.2% -5%。

[0074] 如果润滑剂没有以足够的量引入，那么未使得可恰当地润滑基质的热塑性聚合物。另一方面，高于一定量时，聚合物基质饱和。当低聚物的量太大时，甚至可在聚合物中发生相分离。因此，关于低聚物的比例，上限（即不要超过的临界阈值）应小于导致该相分离的量。因此，在环化聚（对苯二甲酸丁二醇酯）或者 CBT 100 树脂的具体情况中，例如，低聚物在聚合物基质中的比例优选小于 15 重量%，且甚至更优选它们为 0.5 重量% -5 重量%，其足以得到预期的润滑且保持热塑性聚合物基质的物理（机械）性质和与浸渍的纤

维材料的界面。

[0075] 低聚物或者低聚物混合物以这些比例的引入不影响热塑性聚合物的玻璃化转变温度 T_g 和熔点 M_p , 其维持不变。另一方面, 低聚物的存在使得可降低浸渍的纤维材料的转化温度 (也称为成形温度)。

[0076] 实际上, 成形温度必须总是高于聚合物基质的熔点 M_p 。这是因为, 当使用具有高熔点 M_p 的聚合物基质时, 高于熔点 M_p 的成形温度或者转化温度可将热塑性聚合物基质降解。下表 I 使得可证明, 复合材料的成形温度可由于在聚合物基质中低聚物或者低聚物混合物的存在而降低。

[0077] 表 I

[0078]

聚合物基质	没有 CBT 100 的成形温度	% CBT	具有 CBT 100 的成形温度
挤出级聚碳酸酯	300°C	0.20%	280°C
挤出级聚碳酸酯	300°C	2.00%	260°C
聚酰胺 6	290°C	0.50%	280°C
PBT	310°C	1.00%	290°C
PEEK	380°C	1.00%	360°C
带电的 PEI	350°C	2.00%	330°C

[0079] 因此, 当聚合物基质由例如聚碳酸酯制成时, 它的成形温度为 300°C。如果将 CBT 100 树脂添加至基质, 根据 CBT 树脂在热塑性聚合物基质中的比例, 成形温度可降低至 260–280°C。同样, 当聚合物基质由聚醚醚酮 (PEEK) 制成时, 转化温度为 380°C, 且当 CBT 树脂以在基质中的 1 重量%的量向其添加时, 转化温度降低至 360°C。

[0080] 这里将注意, 环化聚 (对苯二甲酸丁二醇酯) 和含有其的混合物、如由 Cyclics Corporation 销售的 CBT 100 树脂是公认已知的和在聚合物基质中作为增塑剂使用。而且, 可参考申请人提交的文件 WO 2010/046606, 其在聚合物基质中使用这样的增塑剂以提高其柔性、降低其玻璃化转变温度 T_g 和提高其展性和 / 或其伸长性。例如, 增塑剂的使用还使得可产生含有高负载的碳纳米管 CNT 的复合材料。同样, 文件 WO 2010/072975 描述了聚醚醚酮 (PEEK) 纤维的使用, 其中将碳纳米管通过使用分散剂而分散, 所述分散剂可选自增塑剂、如环化聚 (对苯二甲酸丁二醇酯) 和含有其的混合物、如 CBT 100 树脂。

[0081] 在本发明的情况中, 它涉及制造预浸渍纤维材料的方法, 其中以低含量, 即使得可不导致在热塑性聚合物基质中的相分离的比例, 使用环化聚 (对苯二甲酸丁二醇酯) 和含有其的混合物、且更一般地前述低聚物。实际上, 关于低聚物的比例, 上限 (即不要超过的临界阈值) 必须低于如下阈值: 高于该阈值, 这在基质中产生相分离。该选择使得可得到如下润滑剂: 其提供聚合物的成形温度的显著降低, 而不改变它的物理性质且特别地不降低它的玻璃化转变温度 T_g 。

[0082] 插入步骤

[0083] 低聚物或者低聚物混合物在热塑性聚合物中的插入有利地经熔融路线实施, 通过

捏合或者通过挤出。将低聚物引入熔融热塑性基质中。低聚物在引入前不需要熔融,因为它的熔点低于热塑性基质的熔点。因此,它在与热塑性基质接触时熔融。将熔融态的热塑性基质以及低聚物或者低聚物混合物引入高剪切设备中以混合。这样的设备例如为具有双同向旋转螺杆的挤出机或者包含转子的共捏合机,所述转子具有适于与安装在定子上的齿啮合的翼片(fins)。例如,在以条的形式转化熔融材料后收取混合物。

[0084] 可根据本发明使用的共捏合机的实例为由 Buss AG 公司销售的 **Buss**[®] MDK 46 共捏合机和 **Buss**[®] MKS 或者 MX 系列的那些,其全部由置于加热筒中的具有翼片的螺杆轴构成,所述加热筒任选由若干零件组成和其内壁具有适于与翼片啮合以产生捏合材料的剪切的捏合齿。通过马达将所述轴旋转并赋予在轴向上的振动。

[0085] 该捏合或者挤出操作在这样的温度下进行:其导致热塑性物质的软化或者熔融并因此导致低聚物的软化或者熔融,所述低聚物的熔点较低。

[0086] 然后可将含有低聚物或者低聚物混合物的热塑性聚合物用于浸渍纤维材料的步骤。

[0087] 然而,在该浸渍步骤之前,还可添加添加剂以使得可进一步改善聚合物基质的润滑。根据本发明的另一特征,该添加剂有利地由填料如导电性或者导热性粒子构成。

[0088] 根据本发明用作添加剂的填料例如为金属粉末,或者碳来源的纳米填料,或者碳化硅、碳氮化硼、氮化硼或者氮化硅纳米管。优选地,使用碳来源的纳米填料,例如碳纳米管、碳纳米纤维、炭黑、或者石墨烯、原纤维、石墨、或者以任何比例的其混合物。这些纳米填料为粉末形式并可引入至浸渍热塑性基质中。

[0089] 优选使用碳纳米管。想起术语“碳纳米管 CNT”意在表示一种或者多种中空管,其具有一个或者多个石墨平壁或者石墨烯片材(其为共轴的)、或者在自身上卷起的石墨烯片。这种或者这些管(其通常为“开放的”,即在一端开放)类似于许多共轴放置的点阵(栅格)管(lattice tubes);在横截面上,CNT 采取同心环的形式。CNT 的外径为 2-50nm。存在单壁碳纳米管或者 SWNT 和多壁碳纳米管或者 MWNT。

[0090] 以下列方式将这些传导性填料作为添加剂引入浸渍热塑性基质中:在引入低聚物之前或者之后,将粉末形式的矿物填料直接置于熔融热塑性聚合物中。然后捏合或者挤出使得可确保填料在基质中的均匀分布。

[0091] 有利地,优选使用 CNT 作为添加剂,因为除了润滑的改善之外,它们还使得可由在复合材料的成形期间导致的剪切所产生的热消散。

[0092] 将碳纳米管以 1-100ppm 的比例引入浸渍热塑性基质中。这些比例对应于相对于含有低聚物的热塑性基质的重量的约 0.01% 的最小重量百分比。

[0093] 浸渍步骤:

[0094] 可将纤维材料的纤维以多种方式浸渍。实际上,由于在浸渍热塑性基质中低聚物的存在,纤维的湿润显著改善,和热塑性物质以好得多的方式分布在纤维周围,使得没有限制地使用任何浸渍方法变得可能。

[0095] 因此,第一浸渍方法在于:使纤维材料经过浸渍热塑性基质的熔融浴,所述浸渍热塑性基质包含低聚物并任选地具有添加至其的 CNT。然后材料变得被混合物浸渍。然后将纤维材料冷却,然后它可成形为所需的形状。当纤维基材为条或者片的形式时,可将它们在

流体聚合物（例如含有 CNT 添加剂的液体）的浴中循环。

[0096] 对于本发明，术语“流体”意在表示介质，其在它自己的重量下流动并且不具有它自己的形状（不同于固体），例如可为或多或少粘性的液体或者悬浮在气体（例如空气）中的粉末，通常被称为术语“流化床”。

[0097] 如专利申请 WO 2011/030052 中所述的另一种方法（其为连续方法）在于：以纤维的形式使热塑性基质成形，其含有低聚物或者低聚物混合物、任选地具有添加至其的 CNT。使该第二系列的纤维与构成纤维基质的第一系列的纤维（也被称为增强纤维）接触。然后将由此接触的两种系列的纤维加热，然后经历一个或者多个压延以形成例如条或者片。

[0098] 第三种方法在于：通过在片或者条或者编织物形式的纤维基质上挤出热塑性基质-低聚物（其任选地具有添加至其的 CNT）的物流而实施直接淀积（plate-out）。还可在加热辊之间进行一个或者多个压延以得到具有优异表面光洁度（surface finish）的片或者条。

[0099] 纤维基材的浸渍也可根据流化床浸渍法进行，其中聚合物组合物（即含有低聚物或者低聚物混合物并任选地具有添加至其 CNT 的热塑性基质）为粉末形式。将粉末悬浮在气体（例如空气）中并将纤维材料在该流化床中的浴中循环。在将流化床维持在至少等于浸渍热塑性聚合物的熔点的温度的同时进行该浸渍。然后可将由此浸渍的纤维材料干燥。

[0100] 浸渍基质的加热可通过例如红外辐射进行。它也可通过感应或者通过微波进行。在填料如碳纳米管 CNT 的存在下，后者加热模式是特别适合的，因为该加热模式促进加热至芯并使得可在材料内得到 CNT 的更好分布 / 分散，导致在最终产品上的物理化学性质的更好均匀性和相应地更好的总体性质。

[0101] 浸渍步骤有利地与由浸渍有热塑性基质的纤维材料制成的复合材料的成形组合。为此，将仍然热的材料置于一个或者多个相继的成形设备中，和然后一旦成形，将其冷却至环境温度。

[0102] 成形可例如通过一个或者多个相继的压延设备进行。成形也可通过挤出进行，以产生稍微更复杂形状的异型元件。它也可通过热成形进行，以通过其中放置软化的材料的模具产生复杂形状的三维零件。这样的热成形的零件例如意在形成机器的电子元件或者复杂零件的保护壳，或者机动车车身零件等。

[0103] 一旦预浸渍复合材料已成形并冷却至环境温度，可使其经历退火以稳定它的结构。

[0104] 通过刚刚描述的方法，可得到非常良好浸渍的纤维材料和产生未展现缺陷的复杂形状的三维零件。

[0105] 纤维材料：

[0106] 构成纤维材料的纤维可为无机来源的纤维，例如碳纤维或者玻璃纤维，或者有机来源的纤维，例如基于热塑性或者热固性聚合物的纤维，或者植物来源的纤维。也可使用 Kevlar 纤维或者芳纶纤维。这些组成纤维的各自可单独使用或者作为混合物使用。

[0107] 构成热塑性纤维的聚合物在对于上述聚合物基质给出的列表中例示。

[0108] 构成热固性纤维的聚合物选自：不饱和聚酯、环氧树脂、乙烯基酯、酚醛树脂、聚氨酯、氰基丙烯酸酯和聚酰亚胺，例如双马来酰亚胺树脂、氨基塑料（得自胺如蜜胺与醛如乙二醛或者甲醛的反应）及其混合物。

[0109] 术语“热固性聚合物”或者“热固性树脂”意在表示如下材料：其在环境温度通常为液体或者具有低熔点，其能够在热或者催化剂或者两者的组合的作用下固化（通常在固化剂的存在下）以得到热固化树脂。后者由含有经共价键彼此连接以形成三维网络的不同长度的聚合物链的材料构成。在其性质方面，该热固化树脂是难熔的和不可溶的。它可通过在高于其玻璃化转变温度（ T_g ）加热其而软化，但是一旦已被赋予形状，它随后不能通过加热再成形。

[0110] 不饱和聚酯得自含有不饱和化合物的二羧酸（例如马来酸酐或者富马酸）和二醇如丙二醇的缩聚。它们通常通过以下固化：在反应性单体如苯乙烯中稀释，然后反应性单体与这些聚酯上存在的不饱和度反应，通常使用过氧化物或者催化剂，在重金属盐或者胺的存在下，或者使用光引发剂、电离辐射、或者这些各种技术的组合。

[0111] 乙烯基酯包括使过氧化物与（甲基）丙烯酸反应的产物。它们可在苯乙烯中溶解后（以类似于聚酯树脂的方式）或者使用有机过氧化物固化。

[0112] 环氧树脂由每分子含有一个或者多个环氧乙烷（oxyrane）基团、例如 2-4 个环氧乙烷基团的材料构成。在其中它们为多官能的情况下，这些树脂可由线型聚合物构成，所述线型聚合物携带环氧端基，或者其主链包含环氧基团，或者其主链携带悬垂的（侧链）环氧基团。它们通常需要酸酐或者胺作为固化剂。

[0113] 这些环氧树脂可得自表氯醇与双酚如双酚 A 的反应。作为变型，它们可为烷基缩水甘油基和 / 或烯基缩水甘油基醚或者酯；任选地取代的单酚和多酚的多（聚）缩水甘油基醚，特别是双酚 A 的多（聚）缩水甘油基醚；多元醇的多（聚）缩水甘油基醚；脂族或者芳族多羧酸的多（聚）缩水甘油基醚；多羧酸的多（聚）缩水甘油基酯；或者酚醛清漆的多（聚）缩水甘油基醚。作为进一步的变型，它们可为表氯醇与芳族胺的反应产物，或者芳族单胺或者二胺的缩水甘油基衍生物。在本发明中还可使用脂环族环氧化物、且优选双酚 A 的二缩水甘油基醚（或者 DGEBA）、双酚 F 的二缩水甘油基醚或者双酚 A/F 的二缩水甘油基醚。

[0114] 在固化剂或者交联剂中，可使用官能二胺或者三胺型的产品，以 1% -5% 的含量使用。

[0115] 对于用于加热热固性纤维的温度，参考熔点或者软化温度；它们为约 50°C -80°C，典型地 60°C。

[0116] 在添加固化剂（或者交联剂）后，使熔点或者软化温度达到 100°C -150°C，典型地 120°C。

[0117] 例如，通过压延、挤出或者热成型设备，将在熔点 M_p 的加热与最终复合材料的成形组合。

[0118] 关于可构成纤维材料的无机纤维，它们特别地为碳纤维、玻璃纤维、硼纤维或者硅石纤维、天然纤维如亚麻、丝特别是蜘蛛丝、大麻或者剑麻。为了促进热塑性聚合物基质的粘附 / 用其的浸渍或者在通过熔融该聚合物而浸渍之前它们的处理，这些纤维可以纯地使用、处理或者涂有涂层。

[0119] 可将有机纤维与无机纤维混合，以形成纤维材料的纤维，且其意在热塑性聚合物基质熔融后用聚合物浸渍。在这种情况下，当然将选择有机纤维，即其聚合物的纤维的熔点高于熔融的热塑性聚合物基质的熔点 M_p 。因此，对于纤维材料的组成有机纤维不存在熔融

的风险。

[0120] 用所述方法制造的纤维材料有利地用 50%无机纤维和 50%热塑性或者热固性有机聚合物纤维、优选用 30%无机纤维和 70%热塑性或者热固性有机聚合物纤维得到。