



(10) 授权公告号 CN 115023344 B

(45) 授权公告日 2025. 06. 17

(21) 申请号 202180011518.3

(22) 申请日 2021.01.26

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115023344 A

(43) 申请公布日 2022.09.06

(30) 优先权数据
FR2000816 2020.01.28 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.07.28

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/FR2021/050139 2021.01.26

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/152253 FR 2021.08.05

(73) 专利权人 阿科玛法国公司
地址 法国科隆布

(72) 发明人 N.杜富尔 P.但格 A.古皮尔

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105

专利代理师 李玉钢

(51) Int.Cl.
B32B 27/08 (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01)
B32B 27/38 (2006.01)
B29C 53/60 (2006.01)
B29C 53/58 (2006.01)
B29C 63/00 (2006.01)
B29C 63/10 (2006.01)
B29C 63/24 (2006.01)
B29L 31/00 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 106255726 A, 2016.12.21
CN 107428139 A, 2017.12.01

审查员 赵真慧

权利要求书2页 说明书16页 附图2页

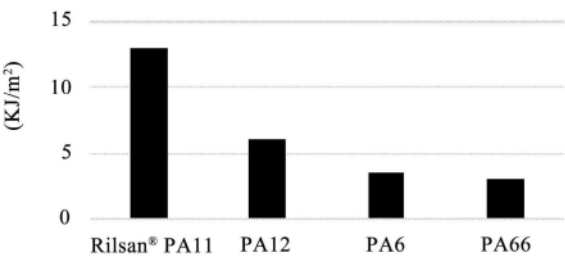
(54) 发明名称

用于运输或储存氢气的多层结构体

(57) 摘要

用于运输、分配和储存氢气的多层结构体，其从内到外包括至少一个密封层 (1) 和至少一个复合增强层 (2)，最里面的复合增强层被缠绕在最外面的相邻密封层 (1) 周围，密封层由组合物组成，所述组合物主要包括：至少一种半结晶长链聚酰胺热塑性聚合物P1i (i=1至n, n为密封层的数量)，如根据ISO 11357-3:2013测量的其Tf大于160℃，排除聚醚嵌段酰胺 (PEBA)；相对于组合物的总重量的最高达50重量%的抗冲改性剂和相对于组合物的总重量的最高达1.5重量%的增塑剂，组合物不含成核剂，各密封层的至少一种聚酰胺热塑性聚合物能够是相同的或不同的，且复合增强层的至少一个由被组合物浸渍的连续纤维形式的纤维材料组成，所述组合物主要包括至少一种聚合物P2j (j=1至m, m为增强层的数量)、特别地环氧树脂或环氧基树脂，并且所述结

构体不含与最外面的聚酰胺聚合物复合增强层相邻的最外面的层。



1. 打算用于运输、分配、或储存氢气的多层结构体,其从内到外包括至少一个密封层(1)和至少一个复合增强层(2),

所述最里面的复合增强层被缠绕在所述最外面的相邻密封层(1)周围,

所述密封层由密封层组合物组成,所述密封层组合物包括:

相对于密封层组合物的总重量的超过50重量%的至少一种半结晶长链聚酰胺热塑性聚合物P1i,其包括根据ISO 11357-3:2013测量的 T_m 大于 160°C , $i=1$ 至 n , n 为密封层的数量,

所述长链聚酰胺热塑性聚合物具有大于9的每氮原子的平均碳原子数,

排除聚醚嵌段酰胺(PEBA),

相对于密封层组合物的总重量的最高达50重量%的抗冲改性剂,

相对于密封层组合物的总重量的最高达1.5重量%的增塑剂,

所述密封层组合物没有成核剂,

各密封层中的所述至少一种主要聚酰胺热塑性聚合物相同或不同,

并且所述复合增强层的至少一个由浸渍有复合增强层组合物的连续纤维形式的纤维材料组成,所述复合增强层组合物包括相对于复合增强层组合物的总重量的超过50重量%的至少一种聚合物P2j, $j=1$ 至 m , m 为复合增强层的数量,

所述结构体没有聚酰胺聚合物层,所述聚酰胺聚合物层是最外面的且与最外面的复合增强层相邻,

其中从所述密封层组合物排除PA6和PA610,

其中所述聚合物P2j为环氧树脂或环氧基树脂。

2. 根据权利要求1的多层结构体,特征在于,所述 T_m 大于 170°C 。

3. 根据权利要求1的多层结构体,特征在于,所述密封层由密封层组合物组成,所述密封层组合物包括:最高达小于15重量%的抗冲改性剂。

4. 根据权利要求3的多层结构体,特征在于,所述密封层由密封层组合物组成,所述密封层组合物包括:最高达小于12重量%的抗冲改性剂。

5. 根据权利要求1的多层结构体,特征在于,所述复合增强层的至少一个由浸渍有复合增强层组合物的连续纤维形式的纤维材料组成,所述复合增强层组合物包括超过50重量%的环氧树脂或环氧基树脂。

6. 根据权利要求1的多层结构体,特征在于,各密封层包括相同类型的聚酰胺。

7. 根据权利要求1至2之一的多层结构体,特征在于,各复合增强层包括相同类型的聚合物。

8. 根据权利要求7的多层结构体,特征在于,各复合增强层包括环氧树脂或环氧基树脂。

9. 根据权利要求7的多层结构体,特征在于,各密封层包括相同类型的聚合物且各复合增强层包括相同类型的聚合物。

10. 根据权利要求9的多层结构体,特征在于,各密封层包括环氧树脂或环氧基树脂。

11. 根据权利要求9的多层结构体,特征在于,各复合增强层包括环氧树脂或环氧基树脂。

12. 根据权利要求1至6中任一项的多层结构体,特征在于,其具有单个密封层和单个复

合增强层。

13. 根据权利要求1的多层结构体,特征在于,所述聚合物P1i为:长链脂族聚酰胺;或者半芳族聚酰胺。

14. 根据权利要求13的多层结构体,特征在于,所述聚合物P1i是选自PA1010、PA1012、PA1212、PA11、PA12的长链脂族聚酰胺。

15. 根据权利要求14的多层结构体,特征在于,所述聚合物P1i是选自PA 11或PA12的长链脂族聚酰胺。

16. 根据权利要求13的多层结构体,特征在于,所述聚合物P1i是选自聚酰胺11/5T或11/6T或11/10T、MXDT/10T、MPMDT/10T和BACT/10T的半芳族聚酰胺。

17. 根据权利要求1或13的多层结构体,特征在于,所述多层结构体由单个复合增强层和单个密封层组成,其中所述聚合物P1i为:长链脂族聚酰胺;或者半芳族聚酰胺,并且聚合物P2j为环氧或环氧基树脂。

18. 根据权利要求17的多层结构体,特征在于,所述聚合物P1i为选自PA1010、PA1012、PA1212、PA11、PA12的长链脂族聚酰胺。

19. 根据权利要求17的多层结构体,特征在于,所述聚合物P1i为选自聚酰胺11/5T或11/6T或11/10T、MXDT/10T、MPMDT/10T和BACT/10T的半芳族聚酰胺。

20. 根据权利要求17的多层结构体,特征在于,所述聚合物P1i选自PA11或PA12。

21. 根据权利要求1的多层结构体,特征在于,复合增强层的纤维材料选自玻璃纤维、碳纤维、玄武岩纤维或玄武岩基纤维、或其混合物。

22. 根据权利要求21的多层结构体,特征在于,复合增强层的纤维材料选自碳纤维。

23. 根据权利要求1至6之一的多层结构体,特征在于,所述结构体进一步包括至少一个由浸渍有透明无定形聚合物的由连续玻璃纤维制成的纤维材料组成的外层,所述外层为所述多层结构体的最外面的层。

24. 如权利要求1至23之一中所限定的多层结构体的制造方法,特征在于,其包括通过挤出吹塑、滚塑、注塑和/或挤出而制备密封层的步骤。

25. 如权利要求24中所限定的多层结构体的制造方法,特征在于,其包括将如权利要求1至5任一项中所限定的复合增强层丝缠绕在如权利要求1至5任一项中所限定的密封层周围的步骤。

用于运输或储存氢气的多层结构体

技术领域

[0001] 本专利申请涉及运输(输送)、分配、或储存氢气(氢)、特别地用于分配或储存氢气的多层复合结构体、和用于制造其的方法。

背景技术

[0002] 氢气罐当前正在引起来自众多制造商、尤其是汽车行业中的制造商的许多关注。寻求的目标之一是提出越来越少地引起污染的车辆。因而,包括电池的电动或混合动力车旨在逐步地代替内燃机车诸如汽油或柴油车。事实已证明,电池是相对复杂的车辆部件。取决于电池在车辆中的安置(位置),保护它免受冲击以及免受可具有极端温度和可变湿度的外部环境可为必要的。避免任何火焰的风险也是必要的。

[0003] 另外,如下是重要的:其运行温度不超过55℃以不破坏电池的单元电池和维护其寿命。相反,例如在冬天,提高电池温度以优化其运行可为必要的。

[0004] 而且,电动车如今仍遭受几个问题,即电池续航里程、稀土金属在这些电池中的使用、用于其的资源不是无穷的、比填充罐花费的时间长度长得多的再充电时间、以及为了能够将电池再充电的在各个国家中的电力生产的问题。

[0005] 因此氢气是电动电池的替代物,因为氢气可通过燃料电池被转换成电力且因而驱动电动车。

[0006] 氢气罐经常由必须防止氢气渗透出去的金属衬里(或密封层)组成。展望的罐的类型之一,称作IV型,基于复合物缠绕在其周围的热塑性衬里。

[0007] 它们的基本原理是将密封和机械强度这两种基本功能分开并且将它们彼此独立地管理。在该类型的罐中,由热塑性树脂制成的衬里(或密封护套)与也称作增强护套或层的由纤维(玻璃、芳族聚酰胺、碳)组成的增强结构体组合,其使得可在高得多的压力下运行,同时减小重量和避免万一发生严重的外部攻击时的爆炸性破裂的风险。

[0008] 衬里必须具有一些基本特性:

[0009] 通过挤出吹塑、滚塑(旋转模塑)、注塑或挤出而变形(成型)的可能性;

[0010] 低的对于氢气的渗透率,实际上,衬里的渗透率在限制从罐的氢气损失方面是关键因素;

[0011] 在低温(-40至-70℃)下的良好的机械性质(疲劳);

[0012] 在120℃下的耐热性。

[0013] 实际上,如下是必要的:提高氢气罐的填充速度,其应粗略地等于用于内燃机的燃料罐的填充速度(约3至5分钟),但是该在速度方面的提高导致罐的更显著的加热,所述罐然后达到约100℃的温度。

[0014] 氢气罐的性能和安全性的评估可在参考欧洲实验室(GasTeF:氢气罐测试设施)中确定。如Galassi等(World hydrogen energy conference 2012, Onboard compressed hydrogen storage: fast filling experiments and simulations, Energy Procedia 29, (2012) 192-200)中所描述的。

[0015] 第一代的IV型罐使用基于高密度聚乙烯(HDPE)的衬里。

[0016] 然而,HDPE具有如下的缺点:具有太低的熔点和高的对于氢气的渗透率,其提出了在耐热性方面有新的要求的问题,并且未使得提高罐的填充速度是可能的。

[0017] 基于聚酰胺PA6的衬里已经发展了许多年。

[0018] 然而,PA6具有如下缺点:具有低的耐寒性。

[0019] 申请EP3112421描述了用于打算用于高压氢气的模塑制品的聚酰胺树脂组合物,该组合物包括:

[0020] 聚酰胺6树脂(A);和具有不大于聚酰胺6树脂(A)的熔点+20°C的诸如通过DSC测定的熔点和比聚酰胺6树脂(A)的冷却结晶温度更高的诸如通过DSC测定的冷却结晶温度的聚酰胺树脂(B)。

[0021] 法国申请FR2923575描述了用于储存在高压下的流体的罐,其在沿着其轴的其每个端部处包括金属端部件、围绕所述端部件的衬里、和围绕所述衬里的由浸渍有热固性树脂的纤维制成的结构层。

[0022] 申请EP3222668描述了用于打算用于高压氢气的模塑制品的聚酰胺树脂组合物,该组合物包含包括得自六亚甲基二胺的单元和得自8至12个碳原子的脂族二羧酸的单元的聚酰胺树脂(A)和用不饱和羧酸和/或其衍生物之一改性的乙烯/ α -烯烃共聚物(B)。

[0023] 申请US2014/008373描述了用于高压压缩气体的轻质储存圆瓶,该圆瓶具有被约束性层包围的衬里,该衬里包括:

[0024] 与该气体接触的第一抗冲改性聚酰胺(PA)内层,

[0025] 与约束性层接触的热塑性外层;以及

[0026] 在第一抗冲改性PA内层和热塑性外层之间的粘合性结合层。

[0027] W018155491描述了具有三层结构的氢气运输组件,其内层为由如下组成的组合物:PA11、15至50%的抗冲改性剂和1至3%的增塑剂,或者没有(不含)增塑剂,其具有氢气阻挡性质、良好的柔性和在低温下的耐久性。然而,该结构适于用于运输氢气、但不用于存储氢气的管道。

[0028] 因而,仍然存在如下需要:一方面,优化复合物的基体以优化其在高温下的机械强度,且另一方面,优化构成密封护套的材料,以优化其工作(操作)温度。因而,构成将被实施的密封衬里的材料的组成的任选的修改必须不导致与当今所实践的相比该衬里的制造温度(挤出吹塑、注塑、滚塑等)的显著增加。

[0029] 这些问题通过提供本发明的打算用于运输、分配或储存氢气的多层结构体来解决。

[0030] 在整个说明书中,术语“衬里”和“密封护套”具有相同的含义。

[0031] 本发明因而涉及打算用于运输、分配、或储存氢气的多层结构体,其从内到外包括至少一个密封层(1)和至少一个复合增强层(2),

[0032] 所述最里面的复合增强层被缠绕在所述最外面的相邻密封层(1)周围,

[0033] 所述密封层(一个或多个)由组合物组成,所述组合物主要包括:

[0034] 至少一种半结晶热塑性聚合物P1i i=1至n,n为密封层的数量,其如根据ISO 11357-3:2013测量的T_m大于160°C、特别地大于170°C,排除聚醚嵌段酰胺(PEBA),

[0035] 相对于组合物的总重量的最高达(至多)50重量%的抗冲改性剂、尤其是最高达小

于15重量%的抗冲改性剂、特别地最高达12重量%的抗冲改性剂,

[0036] 相对于组合物的总重量的最高达1.5重量%的增塑剂,

[0037] 所述组合物没有成核剂,

[0038] 各密封层的所述至少一种聚酰胺热塑性聚合物可相同或不同,

[0039] 并且所述复合增强层的至少一个由浸渍有组合物的连续纤维形式的纤维材料组成,所述组合物主要包括至少一种聚合物P2j, j=1至m, m为增强层的数量、特别地环氧树脂或环氧基树脂,

[0040] 所述结构体没有最外面的层并且与最外面的聚酰胺聚合物复合增强层相邻。

[0041] 因此,本发明人出乎意料地发现,对于密封层使用包括有限比例的抗冲改性剂和增塑剂的长链半结晶聚酰胺热塑性聚合物和对于复合物的基体使用不同的聚合物、且尤其是环氧树脂或环氧基树脂(所述复合物被缠绕在密封层周围)使得可获得适合用于运输、分配或储存氢气的结构体,且尤其是最大使用温度的提高,其可拓展直至120℃,从而使得可提高罐的填充速度。

[0042] 通过“多层结构体”,应理解包括如下或由如下组成的罐:若干个(几个)层,即若干个密封层和若干个增强层,或者一个密封层和若干个增强层,或者若干个密封层和一个增强层,或者一个密封层和一个增强层。

[0043] 多层结构体因此被理解为排除管道或管子。

[0044] 聚醚嵌段酰胺(PEBA)是具有酰胺单元(Ba1)和聚醚单元(Ba2)的共聚物,所述酰胺单元(Ba1)对应于选自如下的脂族重复单元:由至少一种氨基酸获得的单元或由至少一种内酰胺获得的单元、或由如下的缩聚获得的单元X.Y:

[0045] -至少一种二胺,所述二胺优先选自直链或支化的脂族二胺或其混合物,和

[0046] -至少一种羧二酸,所述二酸优先选自:

[0047] 直链或支化的脂族二酸、或其混合物,

[0048] 所述二胺和所述二酸包括4至36个碳原子、有利地6至18个碳原子;

[0049] 所述聚醚单元(Ba2)尤其得自至少一种聚亚烷基醚多元醇、尤其是聚亚烷基醚二醇。

[0050] 成核剂是本领域技术人员已知的且该术语指的是如下物质:当引入聚合物中时,其形成用于在熔融聚合物中生长晶体的核。

[0051] 它们可例如从微滑石、炭黑、二氧化硅、二氧化钛和纳米粘土选择。

[0052] 在一种实施方式中,从所述组合物排除PA6和PA610。

[0053] 表述“所述结构体没有最外面的层且与最外面的聚酰胺聚合物复合增强层相邻”意指结构体没有位于最外面的复合增强层之上的聚酰胺聚合物的层。

[0054] 在一种实施方式中,所述多层结构体由以下两个层组成:密封层和增强层。

[0055] 一个或多个密封层为与作为最外面的层的复合增强层相比最里面的层。

[0056] 罐可为在用于运输氢气的卡车上、在用于运输氢气且用于向燃料电池供应氢气的小汽车上,例如,在用于供应氢气的火车上或在用于供应氢气的无人机上的用于氢气的可移动储存的罐,但是它也可为在用于将氢气分配至车辆(交通工具)的站中的用于氢气的静态储存的罐。

[0057] 有利地,密封层(1)在23℃下不漏氢气,即,在23℃下在0%相对湿度(RH)下在23℃

下对于氢气的渗透率小于 $500\text{cc}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot\text{atm}$ 。

[0058] 在一种实施方式中,所述一个或多个密封层由组合物组成,所述组合物主要包括:

[0059] 至少一种半结晶热塑性聚合物 $P1i$ $i=1$ 至 n , n 为密封层的数量,其如根据ISO 11357-3:2013测量的 T_m 大于 160°C 、特别地大于 170°C ,排除聚醚嵌段酰胺(PEBA),且排除PA11。

[0060] 复合增强层(一个或多个)通过例如经由丝缠绕沉积的浸渍有聚合物的纤维的带(或带材或粗纱)缠绕在密封层周围。

[0061] 当存在若干个层时,聚合物不同。

[0062] 当增强层的聚合物相同时,可存在若干个层,但是有利地存在单个增强层,其是具有在密封层周围的至少一个完整的缠绕。

[0063] 为本领域技术人员所公知的该自动化的过程使得可逐层选择缠绕角度,其将向最终结构体提供其耐受内部压力负载的能力。

[0064] 当存在若干个密封层时,密封层中的仅最里面的与氢气直接接触。

[0065] 当存在仅一个密封层和一个复合增强层,从而导致双层多层结构体时,则这两个层可相互直接接触地相互粘附,尤其是由于复合增强层缠绕在密封层之上。

[0066] 当存在若干个密封层和/或若干个复合增强层时,则所述密封层的最外面的层和因而与同氢气接触的层相反的层可粘附到或者可不粘附到最里面的复合增强层。

[0067] 其它复合增强层也可相互粘附或者可不相互粘附。

[0068] 其它密封层也可相互粘附或者可不相互粘附。

[0069] 有利地,仅一个密封层和一个增强层存在,且不相互粘附。

[0070] 有利地,仅一个密封层和一个增强层存在,且不相互粘附,并且增强层由浸渍有主要包括至少一种聚合物 $P2j$ 、特别地环氧树脂或环氧基树脂的组合物连续纤维形式的纤维材料组成。

[0071] 在一种实施方式中,仅一个密封层和一个增强层存在,且不相互粘附,并且增强层由浸渍有主要包括聚合物 $P2j$ 的组合物连续纤维形式的纤维材料组成,聚合物 $P2j$ 为环氧树脂或环氧基树脂。

[0072] 遍及说明书的表述“环氧基”意指环氧占基体的至少50重量%。

[0073] 关于密封层(一个或多个)和热塑性聚合物 $P1i$

[0074] 可存在一个或多个密封层。

[0075] 所述层各自由组合物组成,所述组合物主要包括至少一种热塑性聚合物 $P1i$, i 对应于存在的层的数量。 i 为1至10、特别地1至5、尤其是1至3,优先地 $i=1$ 。

[0076] 术语“主要”意指,相对于组合物的总重量,所述至少一种聚合物以超过50重量%存在。

[0077] 有利地,相对于组合物的总重量,所述至少一种主要聚合物以超过60重量%、特别地以超过70重量%、特别地以超过80重量%、更特别地大于或等于90重量%存在。

[0078] 所述组合物还可包括相对于组合物的总重量的最高达50重量%的抗冲改性剂和/或增塑剂和/或添加剂。

[0079] 添加剂可选自另一聚合物、抗氧化剂、热稳定剂、UV吸收剂、光稳定剂、润滑剂、无机填料、阻燃剂、染料、炭黑和碳质纳米填料,除了成核剂之外;特别地,添加剂选自抗氧化

剂、热稳定剂、UV吸收剂、光稳定剂、润滑剂、无机填料、阻燃剂、染料、炭黑和碳质纳米填料，除了成核剂之外。

[0080] 所述其他聚合物可为另一半结晶热塑性聚合物或不同的聚合物，且尤其是EVOH(乙烯乙烯醇)。

[0081] 有利地，所述组合物主要包括所述热塑性聚合物P1i、0至50重量%的抗冲改性剂、尤其是0至小于15%的抗冲改性剂、特别地0至12%的抗冲改性剂、0至1.5%的增塑剂和0至5重量%的添加剂，组合物的成分之和等于100%。

[0082] 有利地，所述组合物主要由如下组成：所述热塑性聚合物P1i、0至50重量%的抗冲改性剂、尤其是0至小于15%的抗冲改性剂、特别地0至12%的抗冲改性剂、0至1.5%的增塑剂和0至5重量%的添加剂，组合物的成分之和等于100%。

[0083] 各层中的所述至少一种主要聚合物可相同或不同。

[0084] 在一种实施方式中，单一主要聚合物存在于至少如下密封层中：所述密封层不粘附到复合增强层。

[0085] 在一种实施方式中，所述组合物包括0.1至50重量%、尤其是0.1至小于15重量%的抗冲改性剂、特别地0.1至12重量%的抗冲改性剂，相对于组合物的总重量。

[0086] 在一种实施方式中，所述组合物没有增塑剂。

[0087] 在另一实施方式中，所述组合物包括0.1至50重量%、尤其是0.1至小于15重量%的抗冲改性剂、特别地0.1至12重量%的抗冲改性剂，且所述组合物没有增塑剂，相对于组合物的总重量。

[0088] 在还另一实施方式中，所述组合物包括0.1至50重量%、尤其是0.1至小于15重量%的抗冲改性剂、特别地0.1至12重量%的抗冲改性剂和0.1至1.5重量%的增塑剂，相对于组合物的总重量。

[0089] 在另一实施方式中，所述组合物没有抗冲改性剂。

[0090] 有利地，所述组合物包括0.1至1.5重量%的增塑剂，相对于组合物的总重量，且所述组合物没有抗冲改性剂。

[0091] 在另一实施方式中，所述组合物没有抗冲改性剂和增塑剂。

[0092] 在该上一实施方式中，所述组合物主要包括所述热塑性聚合物P1i和0至5重量%的添加剂、特别地0.1至5%的添加剂，组合物的成分之和等于100%。

[0093] 在此情况下，所述主要热塑性聚合物P1i与另一聚酰胺混合。

[0094] 有利地，所述组合物主要由如下组成：所述热塑性聚合物P1i和0至5重量%的添加剂、特别地0.1至5%的添加剂，组合物的成分之和等于100%。

[0095] 有利地，所述组合物主要由如下组成：所述热塑性聚合物P1i、0至5重量%的添加剂、特别地0.1至5%的添加剂，组合物的成分之和等于100%。

[0096] 在此情况下，所述主要热塑性聚合物P1i与另一聚酰胺混合。

[0097] 有利地，所述组合物由如下组成：所述热塑性聚合物P1i和0至5%的添加剂、特别地0.1至5%的添加剂，组合物的成分之和等于100%。

[0098] 热塑性聚合物P1i

[0099] 热塑性聚合物或半结晶热塑性聚合物指的是如下材料：其在环境温度下通常为固体，且其在温度升高期间、特别地在超出其玻璃化转变温度(Tg)之后软化并且在超过其所

谓的熔点 (T_m) 时可呈现出急剧的转变, 并且当温度降低到低于其结晶温度时其再次变成固体。

[0100] T_g 、 T_c 和 T_m 分别根据标准 11357-2:2013 和 11357-3:2013 通过差示扫描量热法 (DSC) 测定。

[0101] 所述半结晶聚酰胺热塑性聚合物的数均分子量 M_n 优选地在 10,000 至 85,000、尤其是 10,000 至 60,000、优先地 10,000 至 50,000、甚至更优先地 12,000 至 50,000 的范围内。这些 M_n 值可对应于大于或等于 0.8 的特性粘度, 如在间甲酚中根据标准 ISO 307:2007 但是通过改变溶剂 (使用间甲酚代替硫酸且温度为 20°C) 而测定的。

[0102] 用于定义聚酰胺的命名法描述于 ISO standard 1874-1:2011 “Plastiques-Matériaux polyamides (PA) pour moulage et extrusion-Partie 1:Désignation” 中, 尤其是第 3 页 (表 1 和 2) 上并且是本领域技术人员所公知的。

[0103] 聚酰胺可为均聚酰胺或共聚酰胺或其混合物。

[0104] 在一种实施方式中, 所述热塑性聚合物为长链脂族聚酰胺, 即具有大于或等于 8.5、优选地大于 9、特别地大于 10 的每氮原子的平均碳原子数的聚酰胺。

[0105] 特别地, 长链脂族聚酰胺选自:

[0106] 聚酰胺 11 (PA11)、聚酰胺 12 (PA12)、聚酰胺 1010 (PA1010)、聚酰胺 1012 (PA1012)、聚酰胺 1212 (PA1012)、或者其混合物或其共聚酰胺, 特别地 PA11 和 PA12。

[0107] 更特别地, 聚酰胺 11 (PA11)、聚酰胺 12 (PA12)、聚酰胺 1012 (PA1012)、聚酰胺 1212 (PA1012)、或者其混合物或其共聚酰胺, 特别地 PA11 和 PA12。

[0108] 在一种实施方式中, 长链脂族聚酰胺选自:

[0109] 聚酰胺 12 (PA12)、聚酰胺 1010 (PA1010)、聚酰胺 1012 (PA1012)、聚酰胺 1212 (PA1012)、或者其混合物或其共聚酰胺、特别地 PA12。

[0110] 在另一实施方式中, 长链脂族聚酰胺选自:

[0111] 聚酰胺 12 (PA12)、聚酰胺 1012 (PA1012)、聚酰胺 1212 (PA1012)、或者其混合物或其共聚酰胺, 特别地 PA12。

[0112] 有利地, 所述半结晶热塑性聚合物为长链半芳族半结晶聚酰胺, 即具有大于 8.5, 优选地大于 9、特别地大于 10 的每氮原子的平均碳原子数和 240°C 至小于 280°C 的熔点的聚酰胺。

[0113] 特别地, 长链半芳族半结晶聚酰胺选自聚酰胺 11/5T 或 11/6T 或 11/10T、MXDT/10T、PMDT/10T 和 BACT/10T。

[0114] 有利地, 各密封层由包括相同类型的聚酰胺的组合物组成。

[0115] 假若焊接是必要的, 则存在多种使得可焊接由聚酰胺热塑性聚合物制成的元件的方法。因而, 可使用接触或无接触加热叶片、超声、红外、振动、将待焊接的一个元件抵着另一个旋转或者甚至激光焊接。

[0116] 关于抗冲改性剂

[0117] 抗冲改性剂可为任何抗冲改性剂, 只要它是具有比所述树脂的模量低的模量、具有良好的对基体的粘附以耗散开裂能的聚合物。

[0118] 抗冲改性剂有利地由具有根据标准 ISO 178 测量的低于 100MPa 的挠曲模量和低于 0°C 的 T_g (根据标准 11357-2 在 DSC 温谱图的拐点处测量) 的聚合物、特别地聚烯烃组成。

[0119] 在一种实施方式中,从抗冲改性剂的定义排除PEBA。

[0120] 抗冲改性剂的聚烯烃可为官能化的或非官能化的或者为至少一种官能化聚烯烃和/或至少一种非官能化聚烯烃的混合物。为了简化,聚烯烃用(B)表示且下面描述官能化聚烯烃(B1)和非官能化聚烯烃(B2)。

[0121] 非官能化聚烯烃(B2)经典地为 α -烯烃或二烯烃诸如例如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-辛烯、丁二烯的均聚物或共聚物。作为实例,可提及:

[0122] -聚乙烯的均聚物和共聚物,特别地LDPE、HDPE、LLDPE(线性低密度聚乙烯)、VLDPE(极低密度聚乙烯)和茂金属聚乙烯。

[0123] -丙烯的均聚物或共聚物。

[0124] -乙烯/ α -烯烃共聚物诸如乙烯/丙烯、EPR(对于乙烯-丙烯橡胶的缩写)和乙烯/丙烯/二烯(三元乙丙橡胶)(EPDM)。

[0125] -苯乙烯/乙烯-丁烯/苯乙烯(SEBS)、苯乙烯/丁二烯/苯乙烯(SBS)、苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯(SIS)、苯乙烯/乙烯-丙烯/苯乙烯(SEPS)嵌段共聚物。

[0126] -乙烯与选自如下的至少一种产品的共聚物:不饱和羧酸的盐或酯诸如(甲基)丙烯酸烷基酯(例如丙烯酸甲酯),或饱和羧酸的乙烯基酯诸如乙酸乙烯酯(EVA),其中共聚单体的比例可达到40重量%。

[0127] 官能化聚烯烃(B1)可为具有反应性单元(官能团)的 α -烯烃的聚合物;这样的反应性单元为酸、酐、或环氧官能团。作为实例,可提及通过不饱和环氧化物诸如(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、或通过羧酸或相应的盐或酯诸如(甲基)丙烯酸(其可被金属诸如Zn等完全地或部分地中和)或甚至通过羧酸酐诸如马来酸酐接枝或共聚或三元共聚的前面的聚烯烃(B2)。官能化聚烯烃例如PE/EPR混合物,其重量计的比率可宽范围地改变,例如在40/60和90/10之间,所述混合物用酐、尤其是马来酸酐根据例如0.01至5重量%的接枝率共接枝。

[0128] 官能化聚烯烃(B1)可选自以下的、马来酸酐或甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝的(共)聚合物,其中接枝率例如0.01至5重量%:

[0129] -PE,PP,含有例如35至80重量%的乙烯的乙烯与丙烯、丁烯、己烯、或辛烯的共聚物;

[0130] -乙烯/ α -烯烃共聚物诸如乙烯/丙烯、EPR(对于乙烯-丙烯橡胶的缩写)和乙烯/丙烯/二烯(EPDM)。

[0131] -苯乙烯/乙烯-丁烯/苯乙烯(SEBS)、苯乙烯/丁二烯/苯乙烯(SBS)、苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯(SIS)、苯乙烯/乙烯-丙烯/苯乙烯(SEPS)嵌段共聚物。

[0132] -含有最高达40重量%的乙酸乙烯酯的乙烯和乙酸乙烯酯的共聚物(EVA);

[0133] -含有最高达40重量%的(甲基)丙烯酸烷基酯的乙烯和(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物;

[0134] -含有最高达40重量%的共聚单体的乙烯与乙酸乙烯酯(EVA)和(甲基)丙烯酸烷基酯的共聚物。

[0135] 官能化聚烯烃(B1)还可选自乙烯/丙烯共聚物,其中主要被马来酸酐接枝的丙烯与单胺聚酰胺(或聚酰胺低聚物)缩合(EP-A-0,342,066中描述的产品)。

[0136] 官能化聚烯烃(B1)还可为至少以下单元的共聚物或三元共聚物:(1)乙烯、(2)(甲基)丙烯酸烷基酯或饱和羧酸的乙烯基酯、和(3)酐诸如马来酸酐或(甲基)丙烯酸或环氧诸

如(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。

[0137] 作为后一类型的官能化聚烯烃的实例,可提及以下共聚物:其中乙烯优选地占共聚物的至少60重量%且其中三元共聚单体(官能团)占例如共聚物的0.1至10重量%:

[0138] -乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯/(甲基)丙烯酸或马来酸酐或甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物;

[0139] -乙烯/乙酸乙烯酯/马来酸酐或甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物;

[0140] -乙烯/乙酸乙烯酯或(甲基)丙烯酸烷基酯/(甲基)丙烯酸或马来酸酐或甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物。

[0141] 在前面的共聚物中,可用Zn或Li使(甲基)丙烯酸成盐。

[0142] (B1)或(B2)中的术语“(甲基)丙烯酸烷基酯”表示甲基丙烯酸C1至C8烷基酯和丙烯酸C1至C8烷基酯,并且可选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸乙酯。

[0143] 而且,之前提及的聚烯烃(B1)也可通过任何适当的方法或试剂(二环氧、二酸、过氧化物等)交联;术语官能化聚烯烃还包括之前提及的聚烯烃与可与这些反应的双官能试剂诸如二酸、二酐、二环氧等的混合物或者可在一起反应的至少两种官能化聚烯烃的混合物。

[0144] 以上提及的共聚物(B1)和(B2)可以统计或顺序化的方式共聚并且具有直链或支化结构。

[0145] 这些聚烯烃的分子量、指数MFI、密度也可宽范围地改变,本领域技术人员将知晓其。MFI,对于熔体流动指数的缩写,是在熔融状态下的流动性的度量。它是根据标准ASTM 1238测量的。

[0146] 有利地,非官能化聚烯烃(B2)选自聚丙烯的均聚物或共聚物以及任何乙烯均聚物或者乙烯与更高级 α -烯烃共聚单体诸如丁烯、己烯、辛烯或4-甲基-1-戊烯的共聚物。可提及例如PP、高密度PE、中密度PE、线性低密度PE、低密度PE、极低密度PE。这些聚乙烯被本领域技术人员知晓为是根据“自由基”方法、根据“齐格勒”催化方法、或更近期地“茂金属”催化制造的。

[0147] 有利地,官能化聚烯烃(B1)选自包括 α 烯烃单元和带有极性反应性官能团如环氧、羧酸或羧酸酐官能团的单元的任何聚合物。作为这样的聚合物的实例,可提及乙烯、丙烯酸烷基酯和马来酸酐或甲基丙烯酸缩水甘油酯的三元共聚物例如来自申请人的**Lotader®**、或通过马来酸酐接枝的聚烯烃例如来自申请人的**Orevac®**、以及乙烯、丙烯酸烷基酯和(甲基)丙烯酸的三元共聚物。还可提及聚丙烯的均聚物或者通过羧酸酐接枝、然后与聚酰胺或单胺聚酰胺低聚物缩合的聚丙烯的共聚物。

[0148] 有利地,构成所述密封层(一个或多个)的所述组合物没有聚醚嵌段酰胺(PEBA)。在该实施方式中,因此从抗冲改性剂排除PEBA。

[0149] 有利地,所述透明组合物没有芯-壳颗粒或芯-壳聚合物。

[0150] 芯-壳颗粒必须被理解为如下颗粒:其第一层形成芯并且第二或所有接着的层形成相应的壳。

[0151] 芯-壳颗粒可通过包括至少两个步骤的具有若干个步骤的方法获得。这样的方法描述于例如文献US2009/0149600或EP0,722,961中。

- [0152] 关于增塑剂:
- [0153] 增塑剂可为通常用在基于聚酰胺(一种或多种)的组合物中的增塑剂。
- [0154] 有利地,使用如下增塑剂:其具有良好的热稳定性,使得其在将不同的聚合物混合并且使所获得的组合物变形的步骤中不形成烟雾。
- [0155] 特别地,该增塑剂可选自:
- [0156] 苯磺酰胺衍生物,诸如n-丁基苯磺酰胺(BBSA)、乙基甲苯磺酰胺(ETSA)的邻位和对位异构体、N-环己基甲苯磺酰胺和N-(2-羟丙基)苯磺酰胺(HP-BSA),
- [0157] 羟基苯甲酸的酯,诸如对-羟基苯甲酸2-乙基己酯(EHPB)和对-羟基苯甲酸2-癸基己酯(HDPB),
- [0158] 四氢糠醇的酯或醚,诸如低聚亚乙基氧基四氢糠醇,和
- [0159] 柠檬酸或羟基丙二酸的酯,诸如低聚亚乙基氧基丙二酸酯。
- [0160] 优选的增塑剂为n-丁基苯磺酰胺(BBSA)。
- [0161] 另一更特别地优选的增塑剂为N-(2-羟丙基)苯磺酰胺(HP-BSA)。实际上,后者具有如下优势:在通过挤出的变形步骤期间防止在挤出螺杆和/或口模处的沉积物(“口模流涎”)的形成。
- [0162] 当然,可使用增塑剂的混合物。
- [0163] 关于复合增强层和聚合物P2j
- [0164] 聚合物P2j可为热塑性聚合物或热固性聚合物。
- [0165] 可存在一个或多个复合增强层。
- [0166] 所述层各自由浸渍有组合物的连续纤维形式的纤维材料组成,所述组合物主要包括至少一种热塑性聚合物P2j,j对应于存在的层的数量。
- [0167] j包括1至10、特别地1至5、尤其是1至3,优先地j=1。
- [0168] 术语“主要”意指相对于组合物和复合物的基体的总重量,所述至少一种聚合物以超过50重量%存在。
- [0169] 有利地,相对于组合物的总重量,所述至少一种主要聚合物以超过60重量%、尤其是以超过70重量%、特别地以超过80重量%、更特别地大于或等于90重量%存在。
- [0170] 所述组合物可进一步包括抗冲改性剂和/或添加剂。
- [0171] 添加剂可选自抗氧化剂、热稳定剂、UV吸收剂、光稳定剂、润滑剂、无机填料、阻燃剂、增塑剂和染料,除了成核剂之外。
- [0172] 有利地,所述组合物主要由如下组成:所述热塑性聚合物P2j,0至15重量%的抗冲改性剂、特别地0至12重量%的抗冲改性剂,0至5重量%的添加剂,组合物的成分之和等于100重量%。
- [0173] 各层中的所述至少一种主要聚合物可相同或不同。
- [0174] 在一种实施方式中,单一主要聚合物至少在复合增强层中存在并且不粘附至密封层。
- [0175] 在一种实施方式中,各增强层包括相同类型的聚合物、特别地环氧树脂或环氧基树脂。
- [0176] 聚合物P2j
- [0177] 热塑性聚合物P2j

[0178] 热塑性材料、或热塑性聚合物指的是如下材料：其在环境温度下通常为固体，其可为半结晶的或无定形的、特别地半结晶的，并且当其是无定形的时其在温度升高期间、特别地在超出其玻璃化转变温度 (T_g) 之后软化且在更高的温度下流动，或者当其为半结晶的时其在超过其所谓的熔点 (T_m) 时可呈现出急剧的转变，并且当温度降低到低于其结晶温度 T_c (对于半结晶的) 和低于其玻璃化转变温度 (对于无定形的) 时其再次变成固体。

[0179] T_g 、 T_c 和 T_m 分别根据标准 11357-2:2013 和 11357-3:2013 通过差示扫描量热法 (DSC) 测定。

[0180] 所述热塑性聚合物的数均分子量 M_n 优选地在 10,000 至 40,000、优选地 10,000 至 30,000 的范围内。这些 M_n 值可对应于大于或等于 0.8 的特性粘度，如在间甲酚中根据标准 ISO 307:2007 但是通过改变溶剂 (使用间甲酚代替硫酸且温度为 20°C) 而测定的。

[0181] 本发明中的合适的半结晶热塑性聚合物的实例包括：

[0182] 聚酰胺，其特别地包括芳族和/或脂环族结构，该聚酰胺包括共聚物，例如聚酰胺-聚醚共聚物，

[0183] 聚酯，

[0184] 聚芳基醚酮 (PAEK)，

[0185] 聚醚醚酮 (PEEK)，

[0186] 聚醚酮酮 (PEKK)，

[0187] 聚醚酮醚酮酮 (PEKEKK)，

[0188] 聚酰亚胺、特别地聚醚酰亚胺 (PEI) 或聚酰胺-酰亚胺，

[0189] 聚砜 (PSU)、特别地聚芳基砜诸如聚苯基砜 (PPSU)，

[0190] 聚醚砜 (PES)。

[0191] 半结晶聚合物、且特别地聚酰胺和它们的半结晶共聚物是更特别地优选的。

[0192] 用于定义聚酰胺的命名法描述于 ISO standard 1874-1:2011 “Plastiques-Matériaux polyamides (PA) pour moulage et extrusion-Partie 1:Désignation” 中，尤其是第 3 页 (表 1 和 2) 上并且是本领域技术人员所公知的。

[0193] 聚酰胺可为均聚酰胺或共聚酰胺或其混合物。

[0194] 有利地，半结晶聚酰胺为半芳族聚酰胺、尤其是如 EP1505099 中描述的式 X/YAr 的半芳族聚酰胺、特别地式 A/XT 的半芳族聚酰胺，其中 A 选自由氨基酸获得的单元、由内酰胺获得的单元和对应于式 (Ca 二胺) · (Cb 二酸) 的单元，其中 a 表示二胺的碳原子的数量且 b 表示二酸的碳原子的数量，a 和 b 各自在 4 和 36 之间、有利地在 9 和 18 之间，单元 (Ca 二胺) 选自直链或支化的脂族二胺、脂环族二胺和烷基芳族二胺并且单元 (Cb 二酸) 选自直链或支化的脂族二酸、脂环族二酸和芳族二酸；

[0195] X.T 表示由 C_x 二胺和对苯二甲酸的缩聚获得的单元，其中 x 表示 C_x 二胺的碳原子的数量，x 在 5 和 36 之间、有利地在 9 和 18 之间，尤其是具有式 A/5T、A/6T、A/9T、A/10T、或 A/11T 的聚酰胺，A 如以上所定义的，特别是从如下之中选择的聚酰胺：PA MPMDT/6T、PA11/10T、PA 5T/10T、PA11/BACT、PA 11/6T/10T、PA MXDT/10T、PA MPMDT/10T、PA BACT/10T、PA BACT/6T、PA BACT/10T/6T、PA 11/BACT/6T、PA 11/MPMDT/6T、PA11/MPMDT/10T、PA 11/BACT/10T、PA 11/MXDT/10T、PA 11/5T/10T。

[0196] T 对应于对苯二甲酸，MXD 对应于间苯二甲酸，MPMD 对应于甲基五亚甲基二胺且 BAC

对应于双(氨基甲基)环己烷。以上定义的所述半芳族聚酰胺尤其具有大于或等于80℃的T_g。

[0197] 热固性聚合物P2j

[0198] 热固性聚合物选自环氧树脂或环氧基树脂、聚酯、乙烯基酯和聚氨酯、或其混合物,特别地环氧树脂或环氧基树脂。

[0199] 有利地,各复合增强层由包括相同类型的聚合物、特别地环氧树脂或环氧基树脂的组合物组成。

[0200] 包括所述聚合物P2j的所述组合物对于适合用于焊接的辐射可为透明的。

[0201] 在另一实施方式中,复合增强层在没有任何随后的焊接的情况下缠绕在密封层周围。

[0202] 关于结构体

[0203] 所述多层结构体因此包括密封层和缠绕在密封层周围并且可相互粘附或者可不相互粘附的至少一个复合增强层。

[0204] 有利地,所述密封层和增强层不相互粘附并且由分别包括不同的聚合物的组合物组成。

[0205] 然而,所述不同的聚合物可为相同的类型。

[0206] 因而,如果两个焊接的复合增强和密封层之一由包括脂族聚酰胺的组合物制成,则另一层由包括如下聚酰胺的组合物组成:所述聚酰胺不是脂族的并且其为例如半芳族聚酰胺以具有高T_g聚合物作为复合增强物的基体。

[0207] 所述多层结构体可包括不同性质的最高达10个复合增强层和最高达10个密封层。

[0208] 有利地,所述结构体在密封层之间、或在复合增强层之间、或甚至在最外面的密封层和最里面的复合增强层之间没有粘结剂或胶粘剂层。

[0209] 显然所述多层结构体不必是对称的且其可因此包括比复合层多的密封层或者反过来,但是可不存在层和增强层的交替。

[0210] 有利地,所述多层结构体包括一个、两个、三个、四个、五个、六个、七个、八个、九个或十个密封层和一个、两个、三个、四个、五个、六个、七个、八个、九个或十个复合增强层。

[0211] 有利地,所述多层结构体包括一个、两个、三个、四个或五个密封层和一个、两个、三个、四个或五个复合增强层。

[0212] 有利地,所述多层结构体包括一个、两个或三个密封层和一个、两个或三个复合增强层。

[0213] 有利地,它们由分别包括不同的聚合物的组合物组成。

[0214] 有利地,它们由分别包括对应于聚酰胺PA1i的聚酰胺和环氧树脂或环氧基树脂P2j的组合物组成。

[0215] 在一种实施方式中,所述多层结构体包括一个密封层和若干个增强层,所述相邻的增强层被缠绕在所述密封层周围并且其它增强层被缠绕在直接相邻的增强层周围。

[0216] 在另一实施方式中,所述多层结构体包括单个增强层和若干个密封层,所述增强层被缠绕在所述相邻密封层周围。

[0217] 在一种有利的实施方式中,所述多层结构体包括单个密封层和单个复合增强层,所述增强层被缠绕在所述密封层周围。

[0218] 因此,这两个层的所有组合在本发明的范围内,条件是至少所述最里面的复合增强层缠绕在所述最外面的相邻密封层周围,其它的层相互粘附或不相互粘附。

[0219] 有利地,在所述多层结构体中,各密封层由包括相同类型的聚合物P1i、特别地聚酰胺的组合物组成。

[0220] 表述“相同类型的聚合物”意指,例如,聚酰胺取决于层而可为相同的或不同的聚酰胺。

[0221] 有利地,所述聚合物P1i为聚酰胺且所述聚合物P2j为环氧或环氧基树脂。

[0222] 有利地,对于所有密封层,聚酰胺P1i是相同的。

[0223] 有利地,所述聚合物P1i为长链脂族聚酰胺,特别地PA1010、PA 1012、PA 1212、PA11、PA12,尤其是PA11或PA12。

[0224] 有利地,聚酰胺P1i为长链半芳族聚酰胺,特别地PA 11/5T、PA 11/6T或PA 11/10T。显然在此情况下,必须小心地选择11的比率,使得所述聚合物的T_m为低于280℃、优选地265℃。

[0225] 有利地,在所述多层结构体中,各增强层由包括相同类型的聚合物P2j、特别地环氧树脂或环氧基树脂的组合物组成。

[0226] 有利地,对于所有增强层,聚酰胺P2j是相同的。

[0227] 有利地,在所述多层结构体中,各密封层由包括相同类型的聚合物P1i、特别地聚酰胺的组合物组成,且各增强层由包括相同类型的聚合物P2j、特别地环氧或环氧基树脂的组合物组成。

[0228] 有利地,所述聚合物P1i为长链脂族聚酰胺,特别地PA1010、PA 1012、PA 1212、PA11、PA12,尤其是PA 11或PA12,且所述聚合物P2j为半芳族聚酰胺,特别地从如下之中选择:PAMPMDT/6T、PA11/10T、PA 11/BACT、PA 5T/10T、PA 11/6T/10T、PA MXDT/10T、PA MPMDT/10T、PA BACT/10T、PA BACT/6T、PA BACT/10T/6T、PA 11/BACT/6T、PA 11/MPMDT/6T、PA11/MPMDT/10T、PA 11/BACT/10T、和PA 11/MXDT/10T。

[0229] 在一种实施方式中,所述多层结构体由单个增强层和单个密封层组成,其中所述聚合物P1i为长链脂族聚酰胺,特别地PA1010、PA 1012、PA1212、PA11、PA12,尤其是PA11或PA12,且所述聚合物P2j为半芳族聚酰胺,其特别地选自PA MPMDT/6T、PA PA11/10T、PA 11/BACT、PA11/6T/10T a PA MXDT/10T、PA MPMDT/10T、PA BACT/10T、PA BACT/6T、PA BACT/10T/6T、PA 11/BACT/6T、PA 11/MPMDT/6T、PA 11/MPMDT/10T、PA 11/BACT/10T、PA 11/MXDT/10T。

[0230] 在另一实施方式中,所述多层结构体由单个增强层和单个密封层组成,其中所述聚合物P1i为长链脂族聚酰胺,特别地PA1010、PA 1012、PA 1212、PA11、PA12,尤其是PA11或PA12,且所述聚合物P2j为半芳族聚酰胺,其特别地选自PA MPMDT/6T、PA PA11/10T、PA 11/BACT、PA 11/6T/10T a PA MXDT/10T、PA MPMDT/10T、PA BACT/10T、PA BACT/6T、PA BACT/10T/6T、PA 11/BACT/6T、PA 11/MPMDT/6T、PA 11/MPMDT/10T、PA 11/BACT/10T、PA 11/MXDT/10T。

[0231] 在还另一实施方式中,多层结构体由单个增强层和单个密封层组成,其中所述聚合物P1i为长链脂族聚酰胺,特别地PA1010、PA 1012、PA 1212、PA11、PA12,或半芳族聚酰胺,其特别地选自聚酰胺11/5T或11/6T或11/10T、MXDT/10T、MPMDT/10T和BACT/10T,特别地

PA11或PA12,并且所述聚合物P2j为环氧或环氧基树脂。

[0232] 在另一实施方式中,多层结构体由单个增强层和单个密封层组成,其中所述聚合物P1i为长链脂族聚酰胺,特别地PA1010、PA1012、PA1212、PA12,或半芳族聚酰胺,其特别地选自聚酰胺11/5T或11/6T或11/10T、MXDT/10T、MPMDT/10T和BACT/10T,特别地PA12,并且所述聚合物P2j为环氧或环氧基树脂。

[0233] 有利地,所述多层结构体进一步包括至少一个由浸渍有透明无定形聚合物的由连续玻璃纤维制成的纤维材料组成的外层,所述层为所述多层结构体的最外面的层。

[0234] 所述外层为第二增强层,但是为透明的,这使得可能能够在结构体上设置文本(text)。

[0235] 所述外层决不对应于位于最外面的聚酰胺聚合物复合增强层之上的层,如上所述,结构体没有其。

[0236] 关于纤维材料

[0237] 关于构成所述纤维材料的纤维,它们特别地为矿物、有机或植物纤维。

[0238] 有利地,所述纤维材料可为上浆的或未上浆的。

[0239] 所述纤维材料可因此包括最高达3.5重量%的有机材料(热固性或热塑性树脂型的),称作上浆。

[0240] 矿物纤维包括例如碳纤维、玻璃纤维、玄武岩或玄武岩基纤维、二氧化硅纤维、或碳化硅纤维。有机纤维包括例如热塑性或热固性聚合物基纤维,诸如半芳族聚酰胺纤维、芳族聚酰胺纤维或聚烯烃纤维。优选地,它们是基于无定形热塑性聚合物的并且当构成预浸渍基体的聚合物或热塑性聚合物混合物是无定形的时具有比后者的T_g高的玻璃化转变温度T_g、或者当构成预浸渍基体的聚合物或热塑性聚合物混合物是半结晶的时具有比后者的T_m高的玻璃化转变温度T_g。有利地,它们是基于半结晶热塑性聚合物的并且当构成预浸渍基体的聚合物或热塑性聚合物混合物是无定形的时具有比后者的T_g高的熔融温度T_m、或者当构成预浸渍基体的聚合物或热塑性聚合物混合物是半结晶的时具有比后者的T_m高的熔融温度T_m。因而,构成纤维材料的有机纤维在通过最终复合物的热塑性基体的浸渍期间不存在熔化风险。植物纤维包括天然的亚麻,汉麻(hemp),木质素,竹子,丝、特别地蜘蛛丝,剑麻和其它纤维素纤维、特别地粘胶。这些植物纤维可纯地使用、被处理过或者涂覆有涂层,以促进热塑性聚合物基体的粘附和浸渍。

[0241] 纤维材料也可用纤维编织或纺织的织物。

[0242] 它也可对应于具有支持线的纤维。

[0243] 这些构成纤维可单独地或以混合物使用。因而,有机纤维可与矿物纤维混合以用热塑性聚合物粉末预浸渍和以形成预浸渍的纤维材料。

[0244] 有机纤维束(股)可具有若干克重。它们可进一步具有若干几何形状。纤维材料的构成纤维可进一步采取具有不同几何形状的这些增强纤维的混合物的形式。纤维为连续纤维。

[0245] 优选地,纤维材料选自玻璃纤维、碳纤维、玄武岩纤维或玄武岩基纤维、或其混合物,特别地碳纤维。

[0246] 它以一根粗纱或若干粗纱的形式使用。

[0247] 根据另一方面,本发明涉及用于制造如上定义的多层结构体的方法,特征在于,其

包括通过挤出吹塑、滚塑、注塑和/或挤出而制备密封层的步骤。

[0248] 在一种实施方式中,所述用于制造多层结构体的方法包括将如上定义的增强层丝缠绕在如上定义的密封层周围。

[0249] 以上详述的所有特性也适用于所述方法。

附图说明

[0250] 图1显示以下四个衬里根据ISO 179-1:2010在-40℃下的夏比(摆锤式)缺口冲击:从左到右PA11、PA12、PA6和PA66。

[0251] 图2显示衬里PA12和HDPE在23℃下的氢气渗透率。

[0252] 其以cc.mm/m².24 h.atm表示。其可以25μ/m².24 h.Pa表示。

[0253] 然后必须将渗透率乘以101325。

[0254] 图3显示衬里PA11和PA12的根据ISO 179-1:2010在-40℃下的夏比缺口冲击:对于各组的直方图,PA11在左边且PA12在右边。第一组对应于0%的增塑剂,第二组对应于7%的增塑剂且最后一组对应于最高达12%的增塑剂。

实施例

[0255] 在所有实施例中,罐通过在适合于所使用的热塑性树脂的性质的温度下对密封层(衬里)进行滚塑而获得。

[0256] 假若复合增强物由环氧树脂或环氧基树脂制成,则使用湿法丝缠绕工艺,该工艺在于将纤维缠绕在衬里周围,该纤维之前已经被预浸渍在液体环氧的浴或环氧基液体的浴中。然后在烘箱中聚合储罐2小时。

[0257] 在所有其它情况中,使用之前用热塑性树脂(带材)浸渍的纤维材料。该带材使用具有1500W激光加热器的自动操作装置通过丝缠绕以12m/分钟的速度沉积并且不存在聚合步骤。

[0258] 实施例1:夏比缺口冲击在-40℃下根据ISO 179-1:2010

[0259] 通过如上所述的滚塑制备以PA11和PA12的两个长链衬里和两个短链衬里。

[0260] 对这四个衬里在-40℃下进行夏比缺口冲击试验且结果示于图1中。

[0261] 长链衬里的耐寒性明显优于短链PA6和PA66衬里的耐寒性。

[0262] 实施例2:

[0263] PA11和PA12(Arkema)和HDPE (Marlex®HMN TR-942(Chevron Phillips))衬里的渗透率

[0264] 通过滚塑制备两个长链衬里:一个以PA11(Arkema)且第二个以PA12(Arkema),并且通过滚塑制备HDPE衬里,且测试在23℃下的氢气渗透率。

[0265] 这由如下组成:用测试气体(氢气)冲扫膜的上表面,并且通过气相色谱法测量在通过载气氮气冲扫的下部部分中扩散通过膜的流量。

[0266] 实验条件示于表1中:

[0267] [表1]

[0268]

设备	LYSSY GPM500 / GC 联用
检测	Chromatographic(TCD)
柱	Poraplot Q(L=27.5 m, Dint=0.530 mm, Ep.膜=20 μ)
载气	氮气
扩散气体	氢气 U(H ₂)
测试表面积	50 cm ²
校正	绝对的, 经由通过隔膜直接注入
在柱头处的压力	18 psi
烘箱温度	等温 30°C
检测器温度	200°C 检测器: TCD [-]
注射器温度	Iyssy 注入回路的温度
温度/相对湿度	23°C / 0% RH

[0269] 结果示于图2中且显示PA11衬里和PA12衬里两者都具有比HDPE衬里低得多的渗透率。

[0270] 实施例3: 增塑剂(N-丁基苯磺酰胺:BBSA)的比例对根据ISO 179-1:2010在-40°C下的夏比缺口冲击的影响

[0271] 通过滚塑制备不具有增塑剂或者包括相对于组合物的总重量的7或12%的增塑剂(BBSA)的两个衬里PA11和PA12。

[0272] 对这些衬里根据ISO 179-1:2010在-40°C下进行夏比缺口冲击试验且结果示于图3中。

[0273] 增塑剂在寒冷时具有不利影响,其削弱结构并且使渗透率增加,特别地在7%BBSA的情况下使渗透率增加50%。

[0274] 实施例4

[0275] 抗冲改性剂(具有以下组成的“LT cocktail”: lotader® 4700 (50%)+lotader® AX8900 (25%)+Lucalene® 3110 (25%))的比例对衬里PA12的氢气渗透率的影响。

[0276] 测试不具有增塑剂并且具有或不具有抗冲改性剂的PA12衬里的氢气渗透率且将其报道于表2中。

[0277] [表2]

[0278]

衬里	渗透率(cc.25 μ /m ² .24 h.atm)
仅PA12	7,300
PA12+18%抗冲改性剂	15,000
PA12+30%抗冲改性剂	22,000

- [0279] 所述渗透率也可以 ($\text{cc} \cdot 25\mu/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{Pa}$) 表示。
- [0280] 然后必须将所述渗透率乘以101325。
- [0281] 结果显示,抗冲改性剂的比例影响氢气渗透率。
- [0282] 抗冲改性剂的比例越大,渗透率越大。
- [0283] 实施例5
- [0284] 由T700SC31E (由Toray生产) 碳纤维环氧复合增强物 (T_g 120°C) 和PA11密封层构成的IV型氢气储存罐。
- [0285] 操作温度足以快速填充罐,特别是在3至5分钟内。
- [0286] 实施例6 (反例) :
- [0287] 由T700SC31E (由Toray生产) 碳纤维环氧复合增强物 (T_g 120°C) 和HDPE密封层构成的IV型氢气储存罐。
- [0288] 操作温度太低,无法快速填充罐,特别是在3至5分钟内。
- [0289] 实施例7:由T700SC31E (由Toray生产) 碳纤维环氧复合增强物BACT/10T和PA12密封层构成的IV型氢气储存罐。
- [0290] 所选择的BACT/10T成分具有283°C的熔融温度 T_m 、250°C的结晶温度 T_c 、和164°C的玻璃化转变温度。
- [0291] 所述 T_g 、 T_c 和 T_m 分别是根据标准11357-2:2013和11357-3:2013通过差示扫描量热法 (DSC) 测定的。
- [0292] BACT/10T PA基复合物具有高 T_g 的基体,但是没有在140°C下8小时型的长的交联。
- [0293] 因此,在除去纤维之后,罐被完成,这节省了8小时的工艺时间。

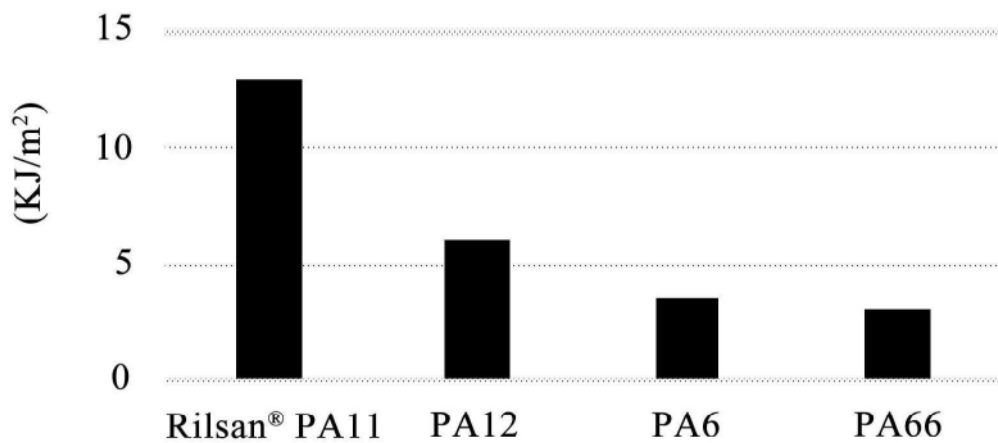


图1

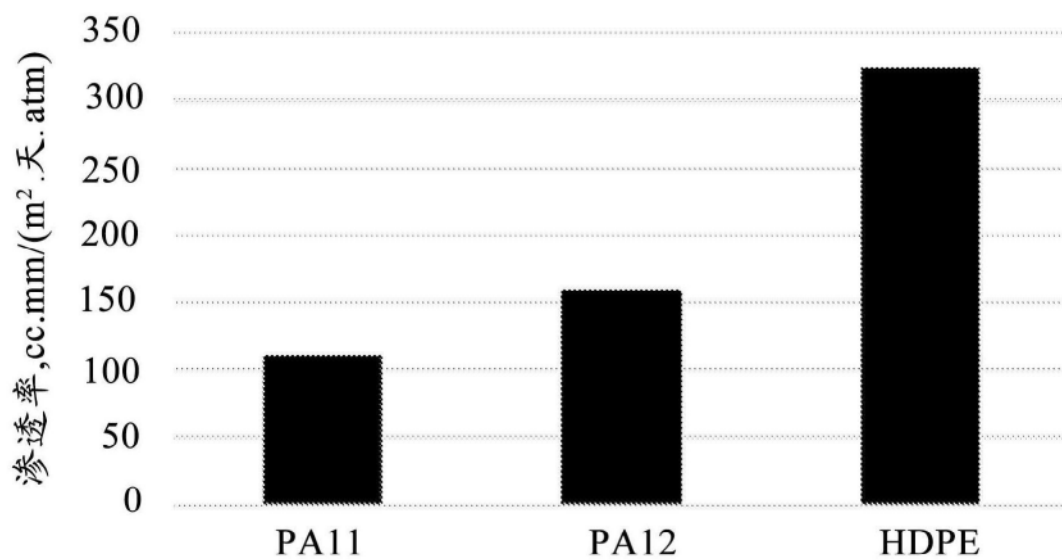
在23°C对于H²的渗透率

图2

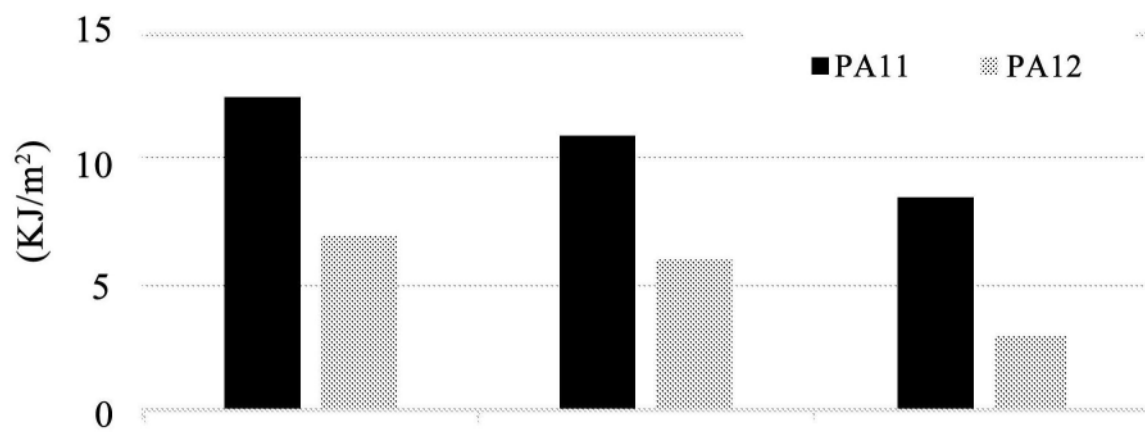


图3