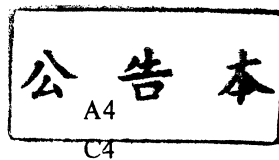


申請日期	87.7.1
案號	87110640
類別	C08J 5/00, 5/24, 2004/62



517068

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明名稱	中文	纖維強化複合物及其製造方法
	英文	FIBER-REINFORCED COMPOSITE AND METHOD OF MAKING SAME
二、發明人	姓名	(1) 克里斯多夫 M. 愛德華 (2) 愛德華 L. 狄霍格
	國籍	(1) 英國 (2) 荷蘭
	住、居所	(1) 英國英格蘭布克斯頓·農場路11號 (2) 荷蘭赫斯特·史汀恩斯迪克56號
三、申請人	姓名 (名稱)	美商·陶氏化學國際有限公司
	國籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國密西根州密德蘭市·陶氏中心2030號
	代表人姓名	史蒂芬 S. 葛拉思

裝訂線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

美 國 (地 區) 申 請 專 利 ， 申 請 日 期 ： 1997,7,2 案 號 ： 08/888,340 ， 有 無 主 張 優 先 權

有 關 微 生 物 已 寄 存 於 ： ， 寄 存 日 期 ： ， 寄 存 號 碼 ：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明係關於纖維加強複合物。已知經由於拉塑裝置拉伸纖維，使用樹脂浸漬纖維及同時於加熱模具內成形及固化結構件而生產纖維強化複合物之方法(參考聚合物科學工程百科，第二版第4卷，約翰威利父子公司，紐約，1-28頁，1986年)。因有效樹脂浸漬需要低熔體黏度(複合物可接受性質之必要要求)，熱固物比熱塑材料更佳。雖然熱固複合物具有絕佳機械性質但有若干缺點：熱固基體之伸長率有限，熱固前驅物為非期望的揮發性有機化合物或來源，複合物無法再度成形或回收，及其生產速率受限。

近年來，致力於使用熱塑材料製造複合物。例如，Hawley於美國專利4,439,387教示經由埋置纖維之模具擠塑熔融熱塑樹脂材料。於美國專利4,559,262，Cogswell等揭示纖維強化組合物，其係經由連續拉伸多條纖維通過浸漬浴獲得，浸漬浴為具有夠低分子量(結果導致低溶體黏度)可充份濕潤纖維之熱塑聚合物靜態熔體組成。Cogswell等教示之適當聚合物包括熱塑聚酯類，聚醯胺類，聚砜類，聚氧亞甲基類，聚丙烯，聚伸芳基硫化物類，聚環氧苯/聚苯乙烯攪合物，聚醚醚酮類及聚醚酮類。Cogswell等也教示為了於強化組合物可達成接受的物理性質，較佳熔體黏度超過 1 Ns/m^2 。如此，若熱塑樹脂分子量夠低而達成夠低熔體黏度來加工處理樹脂，則所得複合物之性質受損。

單層纖維強化片(或帶)之厚度受先前技術方法所限。例如，Cogswell等教示單層帶厚度約0.1毫米(21欄，29至31

五、發明說明（3）

脂，及至少30%容積比由聚合物樹脂浸漬之強化纖維延伸貫穿其長度，但纖維長度大於100毫米及具有單層厚度至少約0.2毫米。

第二態樣中，本發明為一種製備纖維強化剛性熱塑聚胺基甲酸酯複合物之方法，該方法包括下列步驟：將纖維束連續拉伸通過熔體，該熔體係經由加熱含有水解穩定性及熱穩定性催化劑之剛性熱塑聚胺基甲酸酯至足夠解聚合熱塑聚胺基甲酸酯之溫度獲得；使用解聚合熱塑聚胺基甲酸酯浸漬經拉伸纖維束而形成複合熔體；將複合熔體成形為厚度至少0.2毫米之物件；然後冷卻複合物熔體而再聚合熱塑聚胺基甲酸酯，其中該纖維組成複合物總容積之至少50容積%。

第三態樣中，本發明為一種改良之藉拉塑製備纖維強化複合物之方法，該方法包括以聚合物熔體浸漬纖維束之步驟，改良部份包含熔體流過大體具有縱向長槽適合纖維束於熔體流之橫向方向通過之加熱導管；及纖維束通過長槽，故熔體大體完全浸漬纖維束。

本發明經由提供於升高溫度具有夠低熔體黏度之熱塑物而有效浸漬纖維束且無需限制熱塑物分子量。本發明之較佳態樣中，經由纖維接觸熱熔體流動流可免除聚合物熔體之熱貯器需求。如此，減少聚合物之非期望的劣化。

第1圖為用於製備纖維強化熱塑複合物之較佳拉塑機/擠塑機裝置之示意圖。

第2圖為拉塑機/擠塑機裝置之浸漬單元及壓密單元之

五、發明說明(4)

分解示圖。

第3圖為浸漬針之側視圖。

第4圖為拭除板之較佳設計。

可解聚合且可再聚合熱塑聚合物(DRTP)可藉任何適當手段，較佳藉業界眾所周知之擠塑方法浸漬於纖維束而形成纖維強化複合物。較佳，浸漬方法係使用根據第1圖示例說明之方法使用纖維拉塑及聚合物樹脂熔體擠塑之組合進行。需了解，該方法可用於使用任一種可流動之樹脂，非僅DRTP浸漬纖維束。

現在參照第1圖，來自纖維備料(12)之纖維束(10)被拉送通過纖維預熱站(14)，及含有紅外線陶瓷加熱器。纖維束(10)可由任何多種不同類型材料包括玻璃，碳，聚芳醯胺纖維，陶瓷及多種金屬組成。預熱站夠熱而可去除任何存在於纖維之水，及預熱纖維至高於樹脂熔體固化點之溫度。然後纖維束(10)拉送通過纖維預拉張單元(16)，其為針陣列將各別纖維展開且使其處於張力下，然後拉送通過浸漬單元(18)，於此處纖維束以樹脂熔體濕潤。

樹脂熔體較佳以下述方式製備。固體樹脂經造粒，然後於除濕器(24)內乾燥至不多於200 ppm水，更佳不多於100 ppm水。然後除濕後之粒狀樹脂較佳擠塑通過經加熱的單螺桿擠塑機(26)，其藉剪切及加熱熔化樹脂。然後樹脂熔體利用經加熱的樹脂槽道(28)轉運至浸漬單元(18)。

現在參照第2圖，浸漬單元(18)含有至少一根浸漬針(20)及系列桿(22)。浸漬針(20)包含一根大體筒形件(30)，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (5)

且含有：a)兩條縱向槽道，第一槽道供轉運樹脂熔體(32)，及第二槽道供匣式加熱器(34)，加熱器可維持浸漬針(20)加熱至高於樹脂熔點之溫度，或於DRTP之例高於解聚合溫度，較佳於200°C至約300°C之範圍；及b)經由安裝細長件(36)高於浴第一槽道(32)重合之浸漬針(20)之縱向開口形成長槽。於浸漬針(20)頂部之縱向開口可提供樹脂熔體接觸纖維束之手段，纖維束以相對於流過第一槽道之樹脂熔體流之橫向方向拉伸通過長槽。熔體與纖維束之接觸闡明於第2圖之(38)。

需了解“頂部開口”僅為方便使用而絕非意圖限制浸漬針的設計。此外，形成纖維束(10)可通過其中且與樹脂接觸之長槽可以多種方式進行，例如於縱向方向研磨中空圓柱。

於纖維束(10)拉送通過浸漬針(20)之長槽且以樹脂熔體濕潤後，濕纖維束(10a)經由一系列濕桿(22)編織而輔助樹脂的浸漬。浸漬妥的纖維束(10a)被拉送通過壓密單元(40)，該單元含有一個模具(42)，其初步成形纖維束(10a)，及含有多片拭除板(44)，其進一步將纖維束(10a)成形為所需物件並去除過量熔體，及隨後改良浸漬。各片拭除板(44)有個開口具有待成形之部件形狀。開口尺寸與浸漬單元(16)之更為下游變成縮小，至達到期望成形的剖面尺寸為止。第4圖示例說明拭除板(44)之較佳設計。

再度參照第1圖，複合物區段被拉送通過冷卻模具(46)，其固化熔體且提供光滑表面。冷卻模具(46)設計成具有

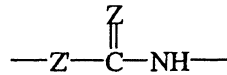
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(6)

待成形物件尺寸。完成之物件較佳藉毛蟲型拖曳機(48)來拉送。大體彼此對正平行之纖維係占已完成之纖維強化複合件總容積至少約30容積%，較佳至少約50容積%，及更佳至少約65容積%，及加強纖維大體延伸貫穿複合物全長。經拉塑段可切成任一種所需長度，由數毫米至數千米，及進一步使用業界眾所周知之技術成形，成型，或接合，包括熱成形，熱衝鍛，及熔接。出乎意外地，本發明之較佳方法提供製備具有單層厚度至少0.2毫米，較佳至少1毫米，更佳至少2毫米，及最佳至少5毫米之手段。

纖維強化複合物聚合物之較佳類別為加熱時解聚合及冷卻時再聚合之熱塑聚合物。此種熱塑聚合物之範例包括具如下結構單位之聚合物：



其中Z為S或O，較佳O，及Z'為S，O，N-烷基或NH，較佳O或NH，更佳O。較佳DRTP為熱塑聚胺基甲酸酯類及熱塑聚脲類，較佳熱塑聚胺基甲酸酯類。

DRTP為單向或二向聚合物其可經由適當化學計算量之下列各者反應製備：a)二異氰酸酯或二異硫氰酸酯，較佳二異氰酸酯；b)含有兩個活性氫基之低分子量化合物(不大於300道耳吞)；及c)選擇性含有兩個活性氫基之高分子量化合物(分子量通常於約500至約8,000道耳吞之範圍)。低分子量化合物組合二異氰酸酯或二異硫氰酸酯，促成

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(7)

稱做“硬段”內容物，及高分子量化合物組合二異氰酸酯或二異硫氰酸酯，組成所謂之“軟段”內容物。

如此處使用“活性氫基”一詞表示可與異氰酸根或異硫氰酸根反應之基如所示：



其中Z及Z'定義如前，及R及R'為連接基，可為脂族、芳族或脂環族或其組合。

含兩個活性氫之化合物可為二醇，二胺，二硫醇，羥胺，硫醇胺，或羥硫醇，較佳為二硫醇。

DRTP可為剛性或軟性。軟DRTP較佳熱塑聚胺基甲酸酯(STPUs)之特徵為具有蕭耳A硬度不大於95或 T_g 不大於 25°C 。剛性DRTP較佳為剛性熱塑聚胺基甲酸酯(RTPUs)，具有玻璃化溫度(T_g)不大於 50°C 及典型具有硬段含量至少75%。RTPUs之揭示及製備例如由Goldwasser等述於美國專利4,376,834。RTPUs為本發明複合物，較佳熱塑聚合物。市售RTPUs範例包括ISOPLAST工程用熱塑聚胺基甲酸酯類(陶氏化學公司商品名)。

較佳二異氰酸酯類包括芳族、脂族、及脂環族二異氰酸酯及其組合。較佳二異氰酸酯類之代表例參考美國專利4,385,133；4,522,975；及5,167,899。較佳二異氰酸酯包括4,4'-二異氰酸根二苯基甲烷，對-伸苯基二異氰酸酯，1,3-貳(異氰酸根甲基)環己烷，1,4-二異氰酸根環己烷，六亞甲基二異氰酸酯，1,5-伸萘基二異氰酸酯，3,3'-二甲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

錄

五、發明說明(8)

基-4,4'-聯苯二異氰酸酯，4,4'-二異氰酸根二環己基甲烷，及2,4-伸甲苯二異氰酸酯。更佳為4,4'-二異氰酸根二環己基甲烷及4,4'-二異氰酸根二苯基甲烷。最佳為4,4'-二異氰酸根二苯基甲烷。

較佳含兩個活性氫基之低分子量化合物為乙二醇，1,3-丙二醇，1,4-丁二醇，1,5-戊二醇，1,6-己二醇，二乙二醇，三乙二醇，三丙二醇，四乙二醇，新戊二醇，1,4-環己二醇，1,4-環己烷二甲醇，1,4-(貳羥乙基)氫醌，2,2-貳(β-羥-4-乙氧苯基)丙烷(亦即，乙氧化雙酚A)及其混合物。較佳鏈延長劑為1,4-丁二醇，1,6-己二醇，1,4-環己烷二甲醇，二乙二醇，三乙二醇，三丙二醇及其混合物。

DRTP可選擇性含有由含兩個活性氫基之高分子量化合物形成的結構單位，較佳為分子量係於較佳不低於約750，更佳不低於約1000，及最佳不低於約1500；及較佳不高於約6000，及更佳不高於約5000之範圍之二醇。高分子量二醇之單位係占DRTP較佳RTPU之夠低分量，故DRTP之 T_g 高於50°C。較佳，高分子量二醇單位係占RTPU之不多於約25，更佳不多於約10及最佳不多於約5重量%，至約0重量%RTPU。

高分子量二醇較佳為聚酯二醇或聚醚二醇或其組合。較佳聚酯二醇及聚醚二醇類之範例包括聚己內酯二醇，聚氧伸乙基二醇，聚氧伸丙基二醇，聚氧四亞甲基二醇，聚伸乙基己二酸酯，聚伸丁基己二酸酯二醇，聚伸乙基-伸丁基己二酸酯二醇及聚(六亞甲基碳酸酯二醇)，或其組合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(9)

反應物之異氰酸根對XH，較佳OH比由約0.95：1，較佳0.975：1，及更佳由約0.985：1至約1.05：1，較佳約1.025：1，及更佳約1.015：1。

DRTP，較佳RTPU可優異地於有效量之水解穩定性及熱穩定性催化劑存在下製備，該催化劑可催化異氰酸基與活性氫基間之反應，活性氫基較佳為羥基，反應形成胺基甲酸酯，脲，或硫脲鍵聯，較佳胺基甲酸酯鍵聯，且於聚合物解聚合過程中保持活性而催化胺基甲酸酯、脲或硫脲間鍵結再度形成，較佳為胺基甲酸酯鍵結之再度形成並重建分子量。此等催化劑範例為 Sn^{+2} 例如辛酸亞錫；及 Sn^{+4} 催化劑如二烷基錫二硫醇鹽類，較佳二甲基錫二硫醇鹽(可以FOMREZ UL-22，Witco化學公司商品名獲得)，及二烷基錫二羧酸鹽，如美國專利3,661,887詳細揭示者。較佳，催化劑之存在量占反應物重量約0.001至約5重量%。

非為DRTP之熱塑樹脂可與DRTP併用而製造本發明之複合物，但非DRTP之用量夠低故樹脂之熔體黏度保持夠低而可有效浸漬纖維束。非DRTP之範例包括丙烯腈-丁二烯-乙烯共聚物類，聚苯乙烯類，聚伸苯基氧化物，聚伸苯基氧化物聚苯乙烯攪合物，聚氧亞甲基類，聚丙烯，聚醯胺類，聚伸丁基對酞酸酯，聚(伸乙基對酞酸酯)，聚(伸丁基對酞酸酯)與聚(伸乙基對酞酸酯)之聚酯共聚物，苯乙烯-乙烯腈共聚物，及乙烯-丙烯-二烯三聚物。

複合物也包括添加劑如阻燃劑，紫外光安定劑，顏料

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明（10）

，染料，抗靜電劑，抗微生物劑，殺真菌劑，去霉劑及流動促進劑。

強化熱塑複合物可由DRTP製備其比較由非可解聚合及再聚合熱塑物製備之複合物具有出乎意外之優異物理性質。此外，使用DRTP，特別使用較佳裝置需可快速拉送速率，較佳至少約1米/分鐘，更佳至少約2米/分鐘，更佳至少約5米/分鐘，及最佳至少約10米/分鐘，而未犧牲浸漬程度。較佳複合物具有抗彎強度至少500 MPa，更佳至少750 MPa，及最佳至少1200MPa，即使使用玻璃纖維亦如此。遠更高的強度可使用聚芳醯胺及碳纖維達成。

本發明之強化複合物可用於廣泛多種需要極高強度及剛性，以及額外緻密之用途，例如雪屐，滑雪撐桿，桅纜，帳篷柱，混凝土，防衝撞之護欄，門或窗框，纜索及光纖纜索。

下列實例僅供舉例說明之用，而非意圖限制本發明之範圍。

實例-浸漬以剛性熱塑聚胺基甲酸酯之玻璃纖維之製備

24束纖維(歐文康寧公司，R43S，2400特)排列成3層，拉送通過240°C之預熱站。ISOPAST 2530聚胺基甲酸酯工程用熱塑樹脂(陶氏化學公司商品名)已經於皮歐文除濕乾燥器內於95°C預熱超過8小時及於柯林斯單螺桿擠塑機加工處理(螺桿速度25 rpm，筒段溫度250°C(料斗)，260°C，及270°C)。連桿設定於280°C。各層纖維拉送通過浸漬針，於此處纖維飽和以聚胺基甲酸酯熔體然後通過若干熱

五、發明說明(11)

桿編織。浸漬針之各自長槽尺寸為高0.8毫米，寬60毫米，第一槽道長120毫米及槽道直徑30毫米。浸漬針維持285℃，其它桿維持於260℃。纖維拉伸速率為2米/分鐘。生產尺寸為2釐米寬x2毫米厚(及長度可變)之長條。纖維強化複合物之抗彎強度為1300 MPa，及抗彎模量為41 GPa(BS 2787測試)。

元件標號對照

10...纖維束	30...筒形件
12...纖維備料	32...第一槽道
14...纖維預熱站	34...第二槽道
16...纖維預拉張單元	36...細長件
18...浸漬單元	38...接點
20...浸漬針	40...壓密單元
22...桿	42...模具
24...除濕器	44...拭除板
26...單螺桿擠塑機	46...冷卻模具
28...槽道	48...毛蟲型拖曳機

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱： 纖維強化複合物及其製造方法)

由可解聚合及可再聚合聚合物製備之纖維強化複合物具有熱固聚合物之加工優點而不會脆變。聚合物浸漬入纖維束容易達成，而仍生產具有絕佳物理性質及高度損傷耐性之複合物。

英文發明摘要(發明之名稱： FIBER-REINFORCED COMPOSITE AND METHOD OF MAKING SAME)

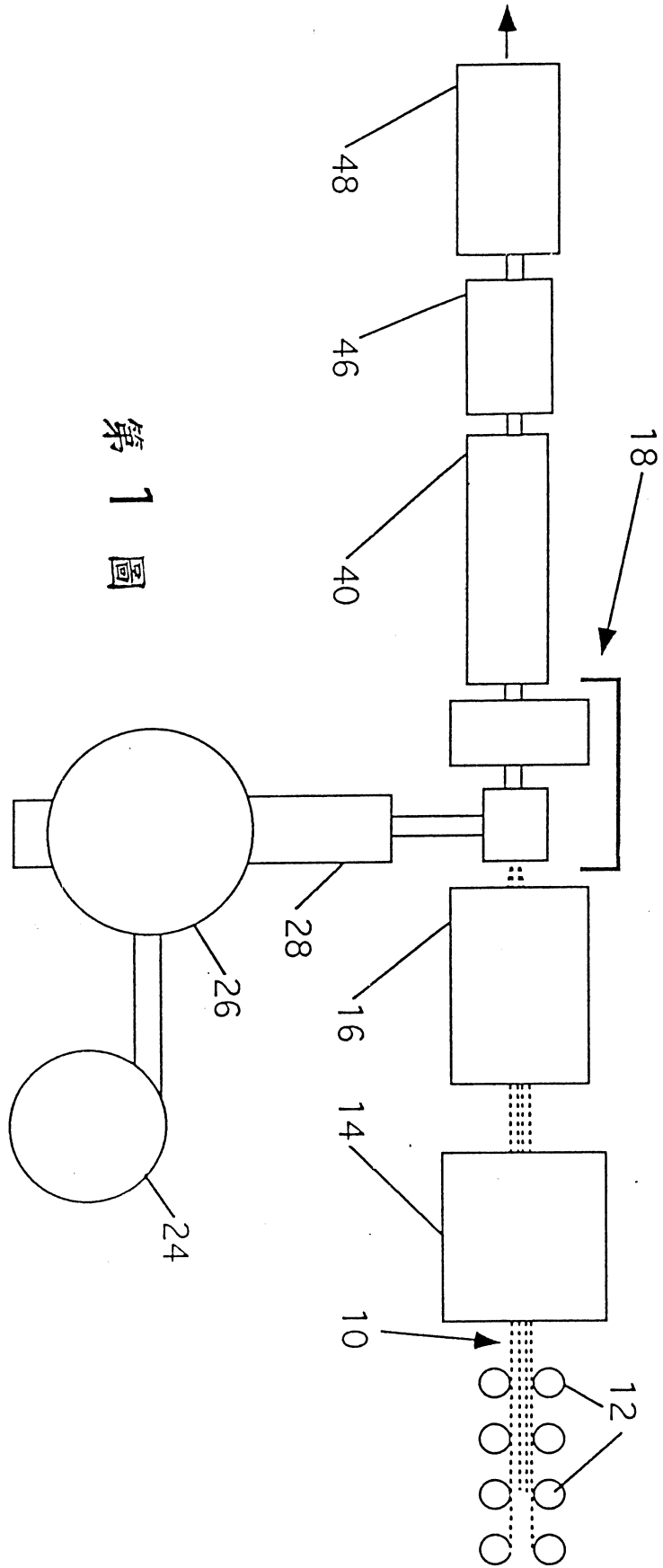
Fiber-reinforced composites prepared from a depolymerizable and repolymerizable polymer have the processing advantages of a thermoset without being brittle. Impregnation of polymer into the fiber bundle can be achieved with ease, while still producing a composite with excellent physical properties and high damage tolerance.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

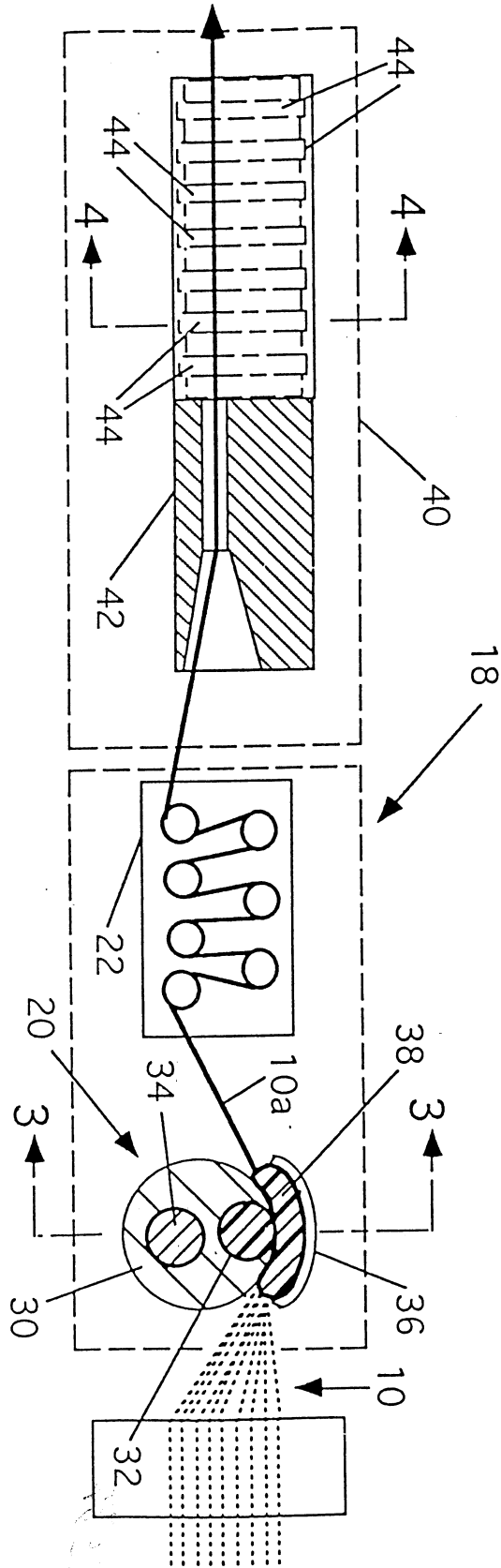
訂

線

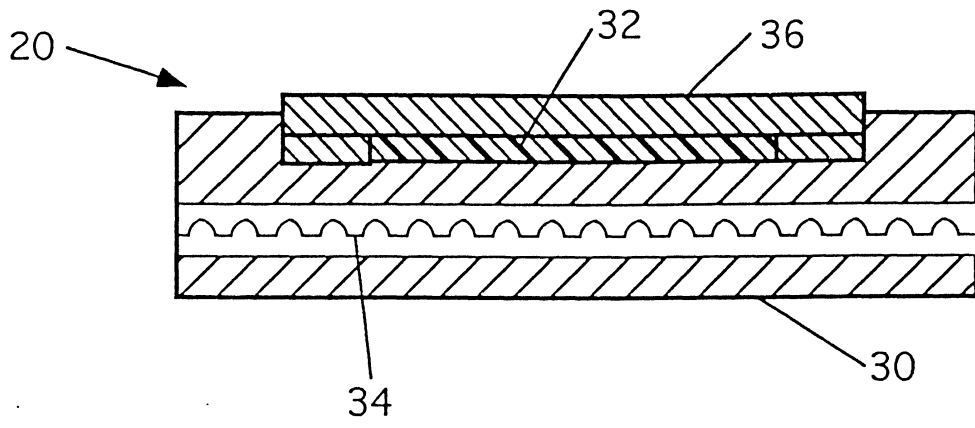


第 1 圖

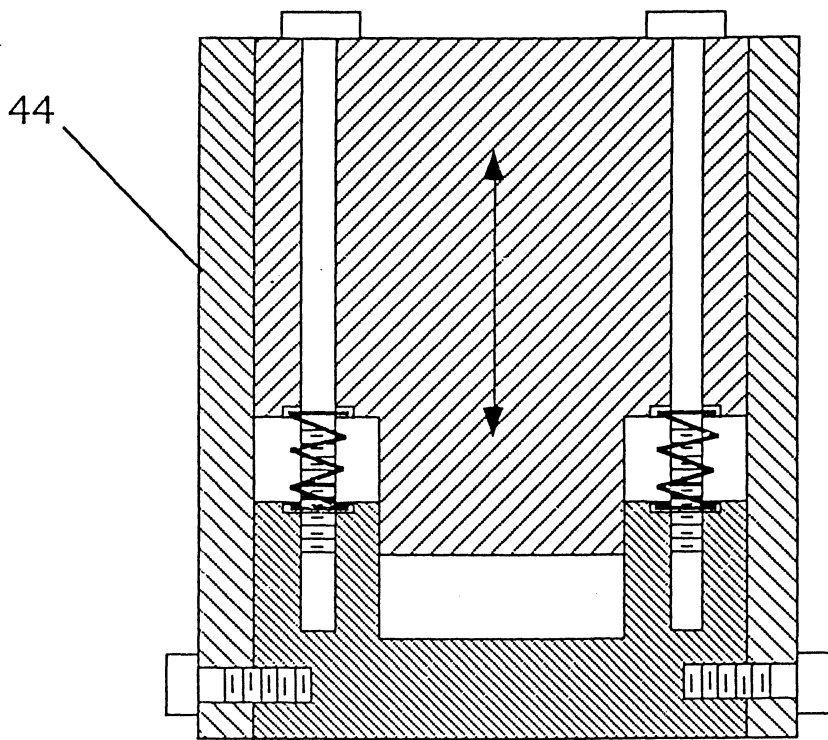
公告本



第 2 圖



第 3 圖



第 4 圖

五、發明說明 (2)

第87110640號專利申請案發明說明書修正頁 修正日期：90年12月行，及22欄，29至30行)。為了獲得較厚帶，需堆疊及壓塑若干帶(22欄，33至48行)。

原則上，熱塑複合物可解決熱固物關聯的多種問題。例如，不似熱固物，熱塑物可再成形、熔接、堆疊或熱成形。此外，熱塑物通常韌性較高，延展性較高且具有比熱固物更大的伸長率。不幸，至纖維於典型熱塑樹脂製備之複合物有多種缺點。第一，如前述，需要低分子量樹脂來達成加工性所需之低黏度。第二，完全浸漬通常需要緩慢托曳貫穿速率。第三，靜態浸漬浴造成聚合物熔體不當地長時間處於受熱狀態，最終導致聚合物劣化。第四，最終複合物之形狀及尺寸受限。例如，單層熱塑複合物帶厚度通常不大於0.1毫米，複合物長度限度不大於約100毫米。

需要平衡熱塑樹脂之加工性與複合物最終物理性質。因此，需要有一種使用具有夠低熔體黏度而可充份濕潤纖維之熱塑樹脂製備的纖維強化複合物。同時，需要樹脂不受分子量做為達成低熔體黏度之手段所限，故使用此種樹脂製備之複合物比較業界所述製備之熱塑複合物具有改良的物理性質。業界之進展也希望去除靜態浸漬浴，採用浸漬手段及無需熔體暴露於較高溫度經歷不當的長時間。最後，希望製備具有單層厚度大於0.2毫米，較佳大於0.5毫米之較長複合帶或物件，因而免除壓塑步驟建立厚度的需求。

本發明經由提供一種纖維強化熱塑複合物可解決業界需求，該複合物包含一種可解聚合及再聚合熱塑聚合物樹

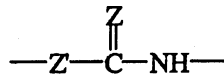
90.12.27
補元

六、申請專利範圍

第87110640號專利申請案申請專利範圍修正本

修正日期：90年12月

1. 一種纖維強化熱塑複合物，其包含一種可解聚合且可再聚合物之熱塑聚合物樹脂，及至少30%容積比強化纖維由聚合物樹脂浸漬並延伸貫穿複合物全長，但該複合物長度係超過100毫米，及具有單層厚度至少0.2毫米，其中該熱塑聚合物樹脂含有下式結構單位：



此處Z為S或O；及Z'為S，O或NH。

2. 如申請專利範圍第1項之熱塑複合物，其中Z及Z'為O及其中該複合物具有單層厚度至少約0.5毫米。
3. 如申請專利範圍第1或2項之熱塑複合物，其中該熱塑聚合物樹脂為具有T_g至少50°C之熱塑聚胺基甲酸酯。
4. 如申請專利範圍第3項之熱塑複合物，其中該纖維係占樹脂之至少50%容積比，及該複合物具有厚度至少1毫米。
5. 一種製備纖維強化剛性熱塑聚胺基甲酸酯複合物件之方法，該方法包括下列步驟：
 - a) 連續拉伸纖維束通過熔體，該熔體係經由加熱含水解-及熱-穩定性催化劑之剛性熱塑聚胺基甲酸酯至足夠解聚合熱塑聚胺基甲酸酯之溫度獲得；
 - b) 使用經解聚合之熱塑聚胺基甲酸酯浸漬經拉伸

裝
訂
線

六、申請專利範圍

之纖維束而形成複合物熔體；

c)將複合物熔體成形為厚度至少0.2毫米之物件；

及

d)冷卻複合物熔體而再聚合熱塑聚胺基甲酸酯；

其中該纖維係占複合物總容積至少50容積%。

6. 如申請專利範圍第5項之方法，其中於步驟(b)，纖維係經由使聚胺基甲酸酯流過加熱導管而被浸漬，該導管具有大體於樹脂流動方向橫向之縱向長槽適合供纖維束通過；及使纖維束通過長槽，故樹脂浸漬纖維束。
7. 一種藉拉塑製備纖維強化複合物之改良方法，該方法包括以聚合物熔體浸漬纖維束之步驟，其改良部份包括使熔體流過加熱導管，該導管具有適合纖維束以熔體流動方向之橫向通過之大體縱向之長槽；及使纖維束通過長槽，故熔體大體完全浸漬纖維束。
8. 如申請專利範圍第7項之方法，其中該具有大體縱向長槽之導管包含細長件安裝於細長且大體筒形接受器上方。
9. 如申請專利範圍第7或8項之方法，其中該聚合物為熱塑性。
10. 如申請專利範圍第7或8項之方法，其中該聚合物為熱固聚合物。
11. 如申請專利範圍第9項之方法，其中該熱塑聚合物具有 T_g 至少 50°C 之熱塑聚胺基甲酸酯。
12. 如申請專利範圍第7或8項之方法，其中該聚合物熔體又包含非可解聚合且再聚合之聚合物。