(19)中華民國智慧財產局
(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201442852 A
(43)公開日： 中華民國 103 (2014) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：103108450 (22)申請日： 中華民國 103 (2014) 年 03 月 11 日

(51)Int. Cl.： ***B29C70/20 (2006.01)*** ***B29C70/50 (2006.01)***
***B29B15/14 (2006.01)*** ***B01F1/00 (2006.01)***
***B05D1/28 (2006.01)*** *B29K105/10 (2006.01)*
*B29K45/00 (2006.01)* *B29L31/30 (2006.01)*

(30)優先權：2013/03/11 美國 61/776,754

(71)申請人：阿爾尼克斯先進材料公司 (加拿大) AONIX ADVANCED MATERIALS (CA)
加拿大

(72)發明人：勒柯維克傑洛米 LE CORVEC, JEROME (FR) ；寇特皮爾 COAT, PIERRE (FR) ；里耶文大衛 LIEVIN, DAVID (FR)

(74)代理人：蔡坤財；李世章

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：24 項 圖式數：9 共 28 頁

(54)名稱

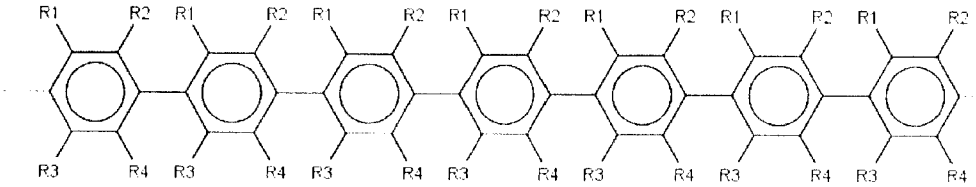
用於製造熱塑性複合材料之組成物與方法（一）

COMPOSITIONS AND METHODS FOR MAKING THERMOPLASTIC COMPOSITE MATERIALS

(1)

(57)摘要

本揭示提供包括熱塑性聚(伸苯)聚合物和強化組分的複合材料。該聚(伸苯)聚合物包括對伸苯單元。該對伸苯單元之至少一部分可以經極性非酸官能基取代。該熱塑性聚(伸苯)聚合物還可以包括間伸苯單元。該揭示還描述了使用溶劑溶解的聚(伸苯)聚合物和強化纖維製作複合材料的方法。




第 4 圖

(19)中華民國智慧財產局
(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201442852 A
(43)公開日： 中華民國 103 (2014) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：103108450 (22)申請日： 中華民國 103 (2014) 年 03 月 11 日

(51)Int. Cl.： ***B29C70/20 (2006.01)*** ***B29C70/50 (2006.01)***
***B29B15/14 (2006.01)*** ***B01F1/00 (2006.01)***
***B05D1/28 (2006.01)*** *B29K105/10 (2006.01)*
*B29K45/00 (2006.01)* *B29L31/30 (2006.01)*

(30)優先權：2013/03/11 美國 61/776,754

(71)申請人：阿爾尼克斯先進材料公司 (加拿大) AONIX ADVANCED MATERIALS (CA)
加拿大

(72)發明人：勒柯維克傑洛米 LE CORVEC, JEROME (FR) ；寇特皮爾 COAT, PIERRE (FR) ；里耶文大衛 LIEVIN, DAVID (FR)

(74)代理人：蔡坤財；李世章

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：24 項 圖式數：9 共 28 頁

(54)名稱

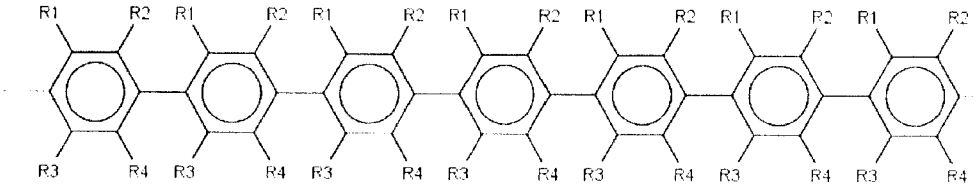
用於製造熱塑性複合材料之組成物與方法（一）

COMPOSITIONS AND METHODS FOR MAKING THERMOPLASTIC COMPOSITE MATERIALS

(1)

(57)摘要

本揭示提供包括熱塑性聚(伸苯)聚合物和強化組分的複合材料。該聚(伸苯)聚合物包括對伸苯單元。該對伸苯單元之至少一部分可以經極性非酸官能基取代。該熱塑性聚(伸苯)聚合物還可以包括間伸苯單元。該揭示還描述了使用溶劑溶解的聚(伸苯)聚合物和強化纖維製作複合材料的方法。




第 4 圖

201442852

# 發明摘要

※ 申請案號：103108450

※ 申請日：2014 年 03 月 11 日　　※IPC 分類：B01F1/00(2006.01)
B05D1/28(2006.01)
B29B15/14(2006.01)
B29C70/20(2006.01)
B29C70/50(2006.01)
B29K105/10(2006.01)
B29K45/00(2006.01)
B29L31/30(2006.01)

【發明名稱】（中文/英文）

用於製造熱塑性複合材料之組成物與方法(一)

COMPOSITIONS AND METHODS FOR MAKING THERMOPLASTIC COMPOSITE MATERIALS(1)

【中文】

本揭示提供包括熱塑性聚(伸苯)聚合物和強化組分的複合材料。該聚(伸苯)聚合物包括對伸苯單元。該對伸苯單元之至少一部分可以經極性非酸官能基取代。該熱塑性聚(伸苯)聚合物還可以包括間伸苯單元。該揭示還描述了使用溶劑溶解的聚(伸苯)聚合物和強化纖維製作複合材料的方法。

【英文】

The present disclosure provides a composite material that includes a thermoplastic poly(phenylene) polymer and a reinforcement component. The poly(phenylene) polymer includes para-phenylene units. At least a portion of the para-phenylene units may be substituted with a polar non-acid functional group. The thermoplastic poly(phenylene) polymer may also include meta-phenylene units. The disclosure also describes a method of making a composite material using a solvent-dissolved

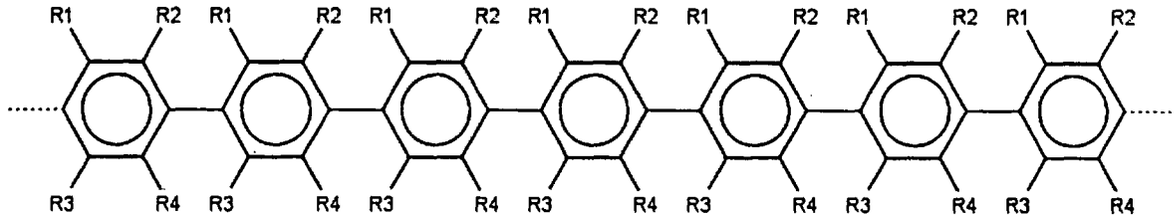
poly(phenylene) polymer and a reinforcing fiber.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第 4 圖 。

【本代表圖之符號簡單說明】：

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



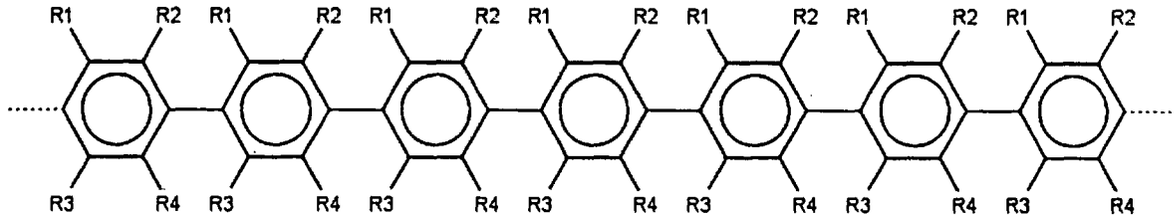
poly(phenylene) polymer and a reinforcing fiber.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第 4 圖 。

【本代表圖之符號簡單說明】：

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



# 發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動）

【發明名稱】（中文/英文）

用於製造熱塑性複合材料之組成物與方法(一)

COMPOSITIONS AND METHODS FOR MAKING THERMOPLASTIC COMPOSITE MATERIALS(1)

【相關申請案的交叉引用】

【0001】 本申請案主張於 2014 年 3 月 11 日提出申請的美國臨時專利申請案第 61/776,754 號之優先權權益，以引用方式將該專利申請案併入本文中。

【技術領域】

【0002】 本揭示大體而言係關於複合材料。更具體言之，本揭示係關於熱塑性複合材料。

【先前技術】

【0003】 複合物是從兩種或更多種組分的混合物所形成的材料，該等組分能產生性質或特性與個別材料不同的材料。大多數的複合物包含兩個部分，即基質組分和強化組分。基質組分是將複合物結合在一起的材料，而且基質組分往往比強化組分硬度低。複合材料可以在高溫、壓力下成形。

【0004】 基質組分將強化組分封裝在適當位置，並將負載分配於強化組分之間。由於強化組分往往比基質材料更堅硬，所以強化組分是複合物內的主要負荷承載組分。強化組分可以有許多不同的形式，例如：纖維、織物、顆粒或棒。

【0005】 已經開發出基於複合材料的結構，該複合材料包含

聚合物基質，該聚合物基質含有纖維材料。這種結構已被使用於高性能複合物製造，並且可以展現高強度、耐損傷性、層間斷裂韌性、撓曲性或上述之任意組合。在高要求的應用中，例如汽車和航空應用的結構部件，由於重量輕、強度高及耐高溫的組合，複合材料是理想的。已經開發出使用聚合物基質沉浸纖維材料以改變複合結構性質的製造技術。

【0006】 有許多不同類型的複合物，包括塑膠複合物。每種塑膠樹脂有其自有的獨特性質，其中當塑膠樹脂與不同的強化物結合時可形成具有不同機械和物理性質的複合物。塑膠複合物被歸類成兩個主要的類別：熱固性和熱塑性複合物。

【0007】 在熱固性複合物的情況下，施加熱和壓力之後，熱固性樹脂發生化學變化，而使材料的分子結構交聯。一旦固化了，熱固性部分不能再被模塑。熱固性塑膠可耐更高的溫度，而且由於熱固性塑膠中發現的緊密交聯結構，熱固性塑膠可提供比大部分的熱塑性塑膠更高的尺寸穩定性。

【0008】 在熱塑性複合物的情況下，基質組分是不交聯的，因此不像熱固性材料會受到限制，而且可以被回收和再成形，以形成新的部件。

【0009】 使用高強度、高模數的纖維強化以形成熱塑性複合物的熱塑性塑膠提供了大幅增加的強度和堅硬度、以及韌性和尺寸穩定性。熱塑性複合物可以藉由加熱來熔化、再成形及再成型（若有必要的話），然後藉由冷卻來固化。熱塑性材料可以是非晶形或半結晶的，每種熱塑性材料都有自有的屬性集。用於熱塑性複合物的常見基質組分包括聚丙烯（PP）、

聚乙烯（PE）、聚醚醚酮（PEEK）及耐綸。

【0010】 在纖維-基質界面的結構和性質在決定複合材料的機械和物理性質方面發揮重要作用。作用於基質的應力被傳遞到橫跨界面的纖維，所以纖維與基質需要相互作用以充分利用纖維的性能。這種相互作用的強度可以決定複合物本身的性質。弱的相互作用會產生堅韌的複合物，因爲能量可以被各種機制吸收，例如纖維拔出。纖維與基質之間強的相互作用會產生脆性的複合物。

【0011】 因此，希望提供一種具有理想物理性質的複合材料。

【發明內容】

【0012】 堅硬棒狀聚合物包括具有理想機械性質的熱塑性材料。堅硬棒狀聚合物的主鏈結構主要包含直接鏈接的伸苯單元。此整體芳基-芳基鍵結的主鏈化學結構賦予這些聚合物理想的物理和機械屬性，例如比聚丙烯（PP）、聚乙烯（PE）、聚醚醚酮（PEEK）或耐綸熱塑性塑膠更高的拉伸強度和楊氏模數值。

【0013】 先前從堅硬棒狀熱塑性基質和強化纖維形成複合物的嘗試包括其中將聚合物熔化並將熔化的聚合物沉浸進入纖維中的方法，以及其中使用聚合物顆粒來沉浸纖維的方法。

【0014】 由於缺乏基質對纖維的黏著性及對基質/纖維分佈的控制不良，這樣的方法已經失敗了。此外，許多堅硬棒狀聚合物表現出的高熔化黏度導致在複合物製造的纖維沉浸階段過程中、在層固結的過程中或上述二過程中纖維強化組分沉浸不足。

【0015】 強化組分的沉浸不足接著可能會導致:(i) 強化組分和基質之間的黏著性降低，(ii) 基質中形成孔洞及相關的不理想複合物物理性質；或 (iii) 上述兩者。

【0016】 本揭示之目的係消除或減輕前述複合材料之至少一缺點。

【0017】 在一個態樣中，本揭示提供一種複合材料，該複合材料包括：強化組分；以及包括對伸苯單元的熱塑性聚(伸苯)聚合物。

【0018】 該對伸苯單元之至少一部分可以經極性非酸官能基取代。

【0019】 該熱塑性聚(伸苯)聚合物還可以包括間伸苯單元。該對伸苯和間伸苯單元可以以從 500:1 至 1:4 mol/mol 的比率存在。在特定的實例中，該複合材料對伸苯和間伸苯單元係以約 5:1 mol/mol 的比率存在。

【0020】 該熱塑性聚(伸苯)聚合物可以具有約 5.5 至約 8 GPa 的拉伸模數。該熱塑性聚(伸苯)聚合物可以具有約 150 至約 200 MPa 的拉伸強度。該熱塑性聚(伸苯)聚合物可以具有約 6 至約 6.5 GPa 的撓曲模數。該熱塑性聚(伸苯)聚合物可以具有約 230 至約 250 MPa 的撓曲強度。

【0021】 該強化組分可以包括：碳纖維、玻璃纖維、聚芳醯胺纖維、對聚芳醯胺纖維、硼纖維、玄武岩纖維或上述之任意組合。

【0022】 在另一個態樣中，本揭示提供一種形成複合材料的方法。該方法包括以下步驟：使用溶劑溶解的熱塑性聚(伸苯)

聚合物沉浸強化組分。該方法可以包括從沉浸的強化組分去除至少一部分該溶劑，例如藉由蒸發去除。由於從沉浸的強化組分去除溶劑的困難以及找到其中非晶形聚合物能夠溶於溶劑中的溶劑/聚合物組合的困難，使用溶劑溶解的熱塑性聚合物來形成複合物一直沒有一致地成功。

【0023】 沉浸可以使用轉筒、濕膜施加或藉由纖維浸泡來實現，該纖維浸泡牽涉到拉動纖維通過聚合物基質的溶液槽。可以使用刮刀片或蠕動泵來將該溶劑溶解的熱塑性聚(伸苯)聚合物計量於該轉筒上。

【0024】 該熱塑性聚(伸苯)聚合物可以包括對伸苯單元。

【0025】 該溶劑溶解的熱塑性聚(伸苯)聚合物可被溶於可以溶解該聚合物並仍可藉由蒸發去除的任何溶劑。例如，該溶劑可以包括極性非質子性溶劑。該極性非質子性溶劑可以是：N-甲基吡咯啶酮（NMP）、二甲基亞碸（DMSO）、二甲基甲醯胺（DMF）、二甲基乙醯胺（DMAC）或上述之任意組合。或者，可以使用氯化溶劑，例如氯化甲烷，雖然由於毒性問題、環境問題或上述兩者，這樣的溶劑可能較不理想。

【0026】 該溶劑溶解的熱塑性聚(伸苯)聚合物可以被溶於溶劑混合物中，該溶劑混合物還包括第二溶劑，該第二溶劑與該第一溶劑和該熱塑性聚(伸苯)聚合物相容。該第二溶劑可以是任何與該第一溶劑形成均質摻合物且不會使該聚合物與該第一溶劑相分離的溶劑。該第二溶劑可以是例如丙酮、甲苯、二甲苯或上述之任意組合。

【0027】 該溶劑溶解的熱塑性聚(伸苯)聚合物可以介於該聚

合物和溶劑組成物的 10 和 50 重量%之間。例如，該溶劑溶解的熱塑性聚(伸苯)聚合物可以介於該聚合物和溶劑組成物的 15 和 45 重量%之間，或可以介於該聚合物和溶劑組成物的 20 和 30 重量%之間。

【0028】 該方法還可以包括在約 150℃和約 420 ℃之間的溫度下成型該複合材料。該方法還可以包括在約 5 psi 至約 250 psi 或從約 35 kPa 至約 1500 kPa 之間的壓力下成型該複合材料。

【0029】 對於本技術領域中具有通常知識者而言，在結合附圖檢視了以下具體實施例的描述之後，本揭示的其他態樣和特徵將變得顯而易見。

**【圖式簡單說明】**

【0030】 現在將只藉由舉例的方式來參照附圖描述本揭示的實施例。

【0031】 第 1 圖爲複合材料之圖示。

【0032】 第 2 圖圖示聚(伸苯)聚合物的對位-鏈接伸苯單元之實例。

【0033】 第 3 圖圖示聚(伸苯)聚合物的間位-鏈接伸苯單元之實例。

【0034】 第 4 圖爲只具有對位-鏈接伸苯單元的聚(伸苯)聚合物之一部分的圖示。

【0035】 第 5 圖爲具有對位-鏈接伸苯單元和一個間位-鏈接伸苯單元的聚(伸苯)聚合物之一部分的圖示。

【0036】 第 6 圖爲未經取代的間位-鏈接伸苯單元。

【0037】 第 7 圖爲依據本揭示的纖維沉浸製程之實例的示意圖。

【0038】 第 8 圖爲層的疊置之圖示。

【0039】 第 9 圖爲具有多種纖維角度的固結複合片之圖示。

【實施方式】

【0040】 本申請案全文中採用了幾個在下面段落中定義的術語。這些術語和片語的討論旨在幫助本技術的理解。

【0041】 本文所使用的術語「複合材料」係指由形式和化學組成不同但基本上彼此不互溶的兩種或更多種微觀或巨觀組分之混合物或組合所組成的材料系統。在其最基本的形式中，複合材料爲具有強化劑（例如：纖維、晶鬚、微粒）的基質（例如：聚合物、陶瓷、金屬）。

【0042】 本文所使用的術語「強化」和「強化組分」係指複合材料的主要承重構件。強化材料的實例包括碳纖維（強的強化纖維）、硼纖維（優於碳纖維）、聚芳醯胺纖維（具有高拉伸強度且重量輕的長鏈聚醯胺）、對聚芳醯胺纖維（Kevlar® 和 Twaron®）、玄武岩纖維（用於替代金屬強化常見的噴出火山岩）及玻璃纖維（玻纖）等。

【0043】 本文所使用的術語「基質」和「基質組分」係指用於將強化物結合及保持在一起、藉以形成固體複合材料、保護該強化物免於環境降解同時提供光潔度、顏色、紋理、耐久性或其它功能性質的介質。

【0044】 本文所使用的術語「聚合物」係指由共價化學鍵結連接的重複結構單元所組成的分子（巨分子）。

【0045】 本文所使用的術語「聚合物基質複合物」係指用於將強化物結合及保持在一起成爲固體、保護該強化物免於環境降解同時提供光潔度、顏色、紋理、耐久性或其它功能性質的聚合物介質。

【0046】 本文所使用的術語「熱固性聚合物」係指大量交聯以產生強的三維網狀結構的聚合物。這些聚合物通常是液體或固化前有展延性的，並被設計來成型爲最終形式。熱固性聚合物具有藉由例如熱、催化劑或 UV 光的作用來進行化學反應以成爲不溶且不熔物質的性質。一旦交聯了，這些熱固性聚合物會在足夠高的溫度下分解，而不是熔化。

【0047】 本文所使用的術語「熱塑性聚合物」係指直鏈或支鏈的聚合物，其中鏈基本上彼此不互連。熱塑性聚合物藉由非共價鍵，例如氫鍵及/或凡得瓦力以及物理糾結保持在一起。加熱熱塑性聚合物會斷裂聚合物鏈之間的這些非共價鍵，而且聚合物可以被成型成新的形狀。這些熱塑性聚合物在其玻璃溫度以上變得柔軟或可模塑並在冷卻後返回固體狀態。

【0048】 本文所使用的術語「抗伸強度」係量測聚合物在遭受永久變形之前可以忍受多少應力。拉伸強度爲材料被伸張或拉引時在破壞或斷裂之前可以承受的最大拉伸應力之量。

【0049】 本文所使用的術語「拉伸模數」和「楊氏模數」或「彈性模數」係指聚合物的彈性之量測。拉伸模數定量被伸張或壓縮的線性物體之彈性性能，並表示應力與應變之比。

【0050】 本文所使用的術語「撓曲模數」係指在撓曲變形中

應力對應變的比值，並爲材料彎曲的傾向之量測。

【0051】 本文所使用的術語「撓曲強度」或「彎曲強度」或「斷裂強度」係指材料在負載下抵抗變形的能力之量測。

【0052】 本文所使用的術語「降解溫度」所指的溫度爲高於該溫度時聚合物開始分解。

【0053】 本文所使用的術語「玻璃溫度」所指的溫度範圍爲在該溫度範圍以下非晶形聚合物呈現堅硬的玻璃態結構。

【0054】 本文所使用的術語「纖維束」係指連續長絲的無撚束。它可以指人造纖維，例如碳纖維。

【0055】 本文所使用的術語「預浸物」係指複合纖維，其中基質組分，例如樹脂的聚合物基質被沉浸在纖維中，但纖維尚未成形爲其最終複合結構。

【0056】 一般來說，本揭示提供用於生產熱塑性複合材料的方法。該方法包括將纖維沉浸在溶劑溶解的熱塑性聚(伸苯)聚合物中。在下面更詳細地討論該方法之具體實例。

【0057】 本揭示還提供包括熱塑性聚(伸苯)聚合物和強化組分的複合材料。該聚(伸苯)聚合物可以具有約 5.5 至約 8 GPa 的拉伸模數、約 150 至約 200 MPa 的抗伸強度或上述兩者。該熱塑性聚(伸苯)聚合物可以具有約 6 至約 6.5 GPa 的撓曲模數、約 230 至約 250 MPa 的撓曲強度或上述兩者。該強化組分可以具有高模數、高強度、及/或高度定向的連續強化纖維。對於碳纖維而言，約 200 至約 700 GPa 的拉伸模數將被理解爲「高的」。對於玻璃纖維而言，約 70 至約 90 GPa 的拉伸模數將被理解爲「高的」。對於碳纖維而言，約 2 至約 7 GPa 的

拉伸強度將被視爲是「高的」。對於玻璃纖維而言，約 3.5 至約 4.5G Pa 的拉伸強度將被視爲是「高的」。

【0058】 該強化纖維可以是例如：碳纖維、玻璃纖維、聚芳醯胺纖維、對聚芳醯胺纖維、硼纖維、玄武岩纖維或上述之任意組合。該熱塑性聚(伸苯)聚合物複合物可被用於製造以下之組件，例如：汽車工業、航空工業、電信工業、電子工業或體育用品工業。

【0059】 依據本揭示用以形成複合材料的該熱塑性聚(伸苯)聚合物可以是包括對伸苯作爲單體單元的聚合物或包括對伸苯和間伸苯兩者作爲單體單元的聚合物。該聚合物可以包括經一個或更多個極性非酸官能基取代的單體對及/或間伸苯單元。該極性非酸官能基可以改良熱塑性聚(伸苯)聚合物的溶解度。在多取代的伸苯單元中的取代基可以相同或不同。來自一個經取代的伸苯單元之一取代基或多個取代基可以與另一個經取代的伸苯單元之一取代基或多個取代基相同或不同。

【0060】 包括對伸苯和間伸苯兩者作爲單體單元的聚合物可以使用比率從 500:1 至 1:4 mol/mol 的對伸苯與間伸苯來形成。

【0061】 第 2 圖圖示聚(伸苯)聚合物的對位-鏈接伸苯單元之實例。該伸苯單元可以在 R1、R2、R3 及/或 R4 位置被取代。第 3 圖圖示聚(伸苯)聚合物的間位-鏈接伸苯單元之實例。該伸苯單元可以在 R5、R6、R7 及/或 R8 位置被取代。第 4 圖圖示只具有對位-鏈接伸苯單元的聚(伸苯)聚合物之一部分的實例。第 5 圖圖示具有對位-鏈接伸苯單元和間位-鏈接伸苯單元的混合物之聚(伸苯)聚合物的一部分之實例。據信間位-鏈接

伸苯單元將分子可撓性引進該聚合物中。

【0062】 可以選擇取代基來改變聚合物的化學性質或機械性質。例如，可以選擇取代基來改良處理和生成的複合材料之功能性質。

【0063】 在特定實例中，依據本揭示的聚(伸苯)聚合物包括被極性非酸官能基單取代的對位-鏈接伸苯單元與未被取代的間位-鏈接伸苯單元。該示例性的聚合物具有比率約 5:1 mol/mol 的對位-和間位-鏈接伸苯單元。第 6 圖圖示未經取代的間位-鏈接伸苯單元。

【0064】 關於該方法，用以溶解該熱塑性聚(伸苯)聚合物的溶劑可以爲單一溶劑或溶劑混合物。在特定實例中，該溶劑爲極性非質子性溶劑，例如：N-甲基吡咯啶酮（NMP）、二甲基亞碸（DMSO）、二甲基甲醯胺（DMF）或二甲基乙醯胺（DMAC）。在其他實例中，該溶劑爲極性非質子性溶劑和其他與該非質子性溶劑和該熱塑性聚(伸苯)聚合物皆相容的溶劑之混合物。該其他溶劑可以爲例如：丙酮、甲苯、二甲苯或上述之任意組合。

【0065】 一旦溶解在該溶劑中，該熱塑性聚(伸苯)聚合物可以在聚合物/溶劑組成物的 10 和 50 重量%之間。在特定實例中，該熱塑性聚(伸苯)聚合物可以在該聚合物/溶劑組成物的 15 和 45 重量%之間 ，較佳爲在該聚合物/溶劑組成物的 20 和 30 重量%之間。

【0066】 可以將該纖維沉浸在聚合物和溶劑的混合物中，並使用沉浸轉筒來控制基質/纖維的分佈。第 7 圖爲示例性纖維

沉浸製程之圖示，其中藉由聚合物和載體的混合物使用沉浸轉筒來沉浸該纖維。在此示例性製程中，首先使用紅外線加熱器(7)來乾燥纖維束(6)，然後使纖維束(6)並排形成纖維網(8)。然後從壓力罐(9)分配聚合物和溶劑的溶液，並藉由刮刀片(10)計量，以在沉浸轉筒(11)上形成一層受控制的厚度。使該纖維網與沉浸轉筒(11)接觸，沉浸轉筒(11)被塗覆大致上均勻的聚合物溶液層，然後該纖維網通過烘箱再被收集到卷筒上。

【0067】 在第 7 圖圖示的製程中，基質對纖維的體積比是由刮刀片(10)和沉浸轉筒(11)之間的間隙所控制。此外，網的寬度和纖維的展開是由纖維束上的張力所調整。可以藉由蒸發（例如在烘箱中）來將溶劑從纖維-聚合物溶液混合物中部分或完全去除，以產生經沉浸的單向或多向預浸片或帶。

【0068】 這種材料的預浸片可以被相對於纖維方向以不同的角度堆疊，以形成具有所需機械性能、厚度及重量的預形體。第 8 圖圖示層的疊置。第 9 圖圖示具有多種纖維角度的固結複合片。

【0069】 預形體的固結可以例如在約 150℃和約 420 ℃之間的溫度、約 35 kPa 和約 1500 kPa 之間的壓力下藉由壓縮成型或沖壓來完成。

【0070】 本文所描述的熱塑性複合物可被使用於各種的應用，例如用於以下所列之組件：汽車、卡車、商用飛機、航空、手持裝置（例如手機）、休閒或運動器材（例如曲棍球棒、高爾夫球桿、自行車車架、運動鞋及頭盔），用於機器或電子

裝置（例如筆記型電腦、平板電腦及電視）的結構組件。

實例

【0071】 *實例 1 ：示例性的聚(伸苯)基質溶液之製備：*

【0072】 將 3000 克的 N-甲基-2 -吡咯啶酮（NMP）倒入配備有頂置式攪拌器、加料漏斗、熱電偶和冷凝器的 5 升圓底反應器中。將反應器放在加熱套中，並邊攪拌邊將溫度升高到 100 °C。將 1000 克來自 Solvay Plastics 的 PrimoSpire® PR-250 自強化聚(伸苯)（示例性的聚對(伸苯)聚合物）緩慢加到攪拌過的 NMP 中。 3 小時後生成濃度爲 25 重量%的均質透明溶液。

【0073】 將 3400 克的 NMP 倒入配備有頂置式攪拌器、加料漏斗、熱電偶和冷凝器的 5 升圓底反應器中。將反應器放在加熱套中，並邊攪拌邊將溫度升高到 100 °C。將 600 克來自 Solvay Plastics 的 PrimoSpire® PR- 250 自強化聚(伸苯)（示例性的聚對(伸苯)聚合物）緩慢加到攪拌過的 NMP 中。3 小時後，生成濃度爲 15 重量%的均質透明溶液。

【0074】 *實例 2：示例性的聚(伸苯)碳纖維複合材料之製備：*

【0075】 藉由在纖維束上沉積聚合物溶液（如實例 1 中製備的）的薄膜來製備複合預浸物，接著在烘箱中烘乾溶劑。具體來說，從貯槽分配出溶液並藉由重力進料到轉筒上。聚合物溶液薄膜的厚度是由可調整的刮刀片所控制。然後沉浸過的網被拉動通過設定在約 215 °C 的封閉烘箱，以將 NMP 溶劑蒸發。使用捲取滾筒收集乾燥的預浸物。迫使烘箱中產生的溶劑蒸氣通過溶劑回收冷卻系統。溶劑回收系統的外洩氣體

溫度爲 22°C 或更低。製備出的預浸物具有約 40 重量%的標稱聚合物含量。碳纖維的單位面積重量爲約 66.7 $g/m^2$。使用環氧尺寸的碳纖維（ Grafil 34-700，Grafil Inc）。

【0076】 *實例 3 ：示例性的聚(伸苯)碳纖維複合材料之測試：*

【0077】 動態機械分析（DMA）的分析測試是在聚(伸苯)碳纖維複合材料上進行。DMA 是一種用於研究和特性化材料的技術。DMA 對於研究聚合物的黏彈行爲是最有用的。施加正弦應變並量測材料中的應力允許測定彈性模數（儲存在材料中的能量）和損失模數（經由熱損失的能量）。樣品的溫度或應力的頻率經常變化，造成模數的變化；這種方法可被用來找出材料的玻璃轉移溫度，以及識別對應於其他分子運動的轉變。

【0078】 使用電腦數值控制（cnc）銑床從固結的單向板材切割出聚(伸苯)碳纖維複合樣品，測得寬度爲 4.9 mm，厚度爲 2.0 mm 及長度爲 60 mm。測得樣品的纖維體積含量爲 52+/-1%。將樣品固定於扭轉混合流變計/動態機械分析儀（Discovery Hybrid 流變計 - 美國德拉瓦州紐卡斯爾的 TA 儀器公司）的柄中。製備樣品使得所有的纖維強化平行於樣品的長度。藉由環境熱室將溫度控制在 30 ℃ +/- 0.1 ℃。以頻率 1hz 和應變 0.01%的扭力使樣品變形，並記錄彈性和損失模數。量測彈性剪切模數爲 G' = 6.2 GPa，並且量測損失剪切模數爲 G'' = 136 MPa。

【0079】 *實例 4：示例性的聚(伸苯)碳纖維複合材料之比較例：*

【0080】 三點彎曲是一種用於纖維強化熱塑性複合物的國際標準測試（ISO 14125）。該方法測定複合物在三點負載下的撓曲性質。將支撐爲束的測試樣本以恆定的速率偏轉直到樣品斷裂或直到變形達到某一預定值。在此程序的過程中，量測施加到樣本的力和偏轉。該方法係用以在界定條件下觀察測試樣本的撓曲行爲和用於測定撓曲強度、撓曲模數及撓曲應力/應變關係的其他態樣。該方法可應用於以三點撓曲承受負載的自由支撐束。選擇測試幾何形狀來限制剪切變形，並避免層間的剪切破壞。

【0081】 在論文「來自纖維束沉浸物的熱塑性基質複合物（Thermoplastic Matrix Composites from Towpregs.）」（Silva， J.等人，Advances in Composite Materials – Analysis of Natural and Man-made Materials，第 307 - 324 頁）中，使用 PrimoSpire® PR-120 以粉末沉浸法製作以聚伸苯爲基礎的預浸物。此方法產生的複合材料爲撓曲模數 30 GPa 和撓曲強度 124 MPa 的 51%纖維體積單向碳纖維複合物。使用實例 2 所述的溶劑方法來使用 PrimoSpire® PR-250 製作示例性的、以聚伸苯爲基礎的預浸物，產生撓曲模數 117 GPa 和撓曲強度 1012 MPa 的複合材料。

【0082】 在表 1 中使用以下的公式來爲兩種製作複合材料的方法計算理論的撓曲模數。理論 = 混合物的規則：（複合縱向模數）=（纖維體積含量）*（纖維縱向模數） +（1-纖維體積含量）*（基質模數）。如表 1 中可以看到的，當使用本揭示的溶劑/溶液法時，與理論和實驗撓曲模數彼此相當不同

的粉末沉浸法相比，使用此公式的理論撓曲模數更接近實驗值。

表 1

| 方法 | 基質 | 纖維體積 | 理論撓曲模數 | 實驗撓曲模數 | 實驗/理論 |
|---|---|---|---|---|---|
| 溶劑/溶液沉浸 | PrimoSpire® 250碳纖維 | 52% | 124 Gpa | 117 Gpa | 94.4% |
| 參考粉末沉浸 | PrimoSpire® 120碳纖維 | 52% | 108 Gpa | 30 Gpa | 27.8% |

【0083】 在前面的描述中，爲了解釋的目的闡述了許多細節，以徹底地瞭解這些實例。然而，對於本技術領域中具有通常知識者而言，顯而易見的是這些具體細節並不是必須的。

【0084】 上述實例僅意圖爲示例性的。在不偏離範圍之下，可以由本技術領域中具有通常知識者對特定實例實現變更、修改及變化，該範圍僅由所附申請專利範圍界定。

**【符號說明】**

【0085】

6 纖維束

7 紅外線加熱器

8 纖維網

9 壓力罐

10 刮刀片

11 沉浸轉筒

**【生物材料寄存】**

國內寄存資訊【請依寄存機構、日期、號碼順序註記】

無

國外寄存資訊【請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】

無

【序列表】(請換頁單獨記載)

無

# 申請專利範圍

1. 一種形成一複合材料的方法，該方法包含以下步驟：

使用一溶劑溶解的熱塑性聚(伸苯)聚合物沉浸一強化組分。

2. 如請求項 1 所述之方法，其中使用一轉筒來使該強化組分沉浸有該溶劑溶解的熱塑性聚(伸苯)聚合物。

3. 如請求項 2 所述之方法，其中使用一刮刀片或一蠕動泵來將該溶劑溶解的熱塑性聚(伸苯)聚合物計量於該轉筒上。

4. 如請求項 1-3 中任一項所述之方法，其中該熱塑性聚(伸苯)聚合物包含對伸苯單元。

5. 如請求項 1-4 中任一項所述之方法，其中該溶劑溶解的熱塑性聚(伸苯)聚合物係溶於一將與該聚合物形成一均質混合物的溶劑。

6. 如請求項 5 所述之方法，其中該溶劑爲一極性非質子性溶劑，該極性非質子性溶劑爲：N-甲基吡咯啶酮（NMP）、二甲基亞碸（DMSO）、二甲基甲醯胺（DMF）、二甲基乙醯胺（DMAC）或上述之任意組合。

7. 如請求項 5 或 6 所述之方法，其中該溶劑溶解的熱塑性

聚(伸苯)聚合物被溶於一溶劑混合物，該溶劑混合物進一步包含一第二溶劑，該第二溶劑與該第一溶劑並與該熱塑性聚(伸苯)聚合物形成一均質混合物，而且該第二溶劑不會使該聚合物與該第一溶劑分離。

8. 如請求項 7 所述之方法，其中該第二溶劑爲丙酮、甲苯、二甲苯或上述之任意組合。

9. 如請求項 1-8 中任一項所述之方法，其中該溶劑溶解的熱塑性聚(伸苯)聚合物係介於該聚合物和溶劑組成物的 10 和 50 重量%之間。

10. 如請求項 1-8 中任一項所述之方法，其中該溶劑溶解的熱塑性聚(伸苯)聚合物係介於該聚合物和溶劑組成物的 15 和 45 重量%之間。

11. 如請求項 1-8 中任一項所述之方法，其中該溶劑溶解的熱塑性聚(伸苯)聚合物係介於該聚合物和溶劑組成物的 20 和 30 重量%之間。

12. 如請求項 1-11 中任一項所述之方法，進一步包含在一約 150℃和約 420 ℃之間的溫度下成型該複合材料。

13. 如請求項 1-12 中任一項所述之方法，進一步包含在一約

35 kPa 和約 1500 kPa 之間的壓力下成型該複合材料。

14. 一種複合材料，包含：

一強化組分；以及

一包含對伸苯單元的熱塑性聚(伸苯)聚合物。

15. 如請求項 14 所述之複合材料，其中該對伸苯單元之至少一部分係經一極性非酸官能基取代。

16. 如請求項 14 或 15 所述之複合材料，其中該熱塑性聚(伸苯)聚合物進一步包含間伸苯單元。

17. 如請求項 16 所述之複合材料，其中該對伸苯和間伸苯單元係以一從 500:1 至 1:4 mol/mol 的比率存在。

18. 如請求項 16 所述之複合材料，其中該對伸苯和間伸苯單元係以一約 5:1 mol/mol 的比率存在。

19. 如請求項 14-18 中任一項所述之複合材料，其中該熱塑性聚(伸苯)聚合物具有一約 5.5 至約 8 GPa 的拉伸模數。

20. 如請求項 14-19 中任一項所述之複合材料，其中該熱塑性聚(伸苯)聚合物具有一約 150 至約 200 MPa 的拉伸強度。

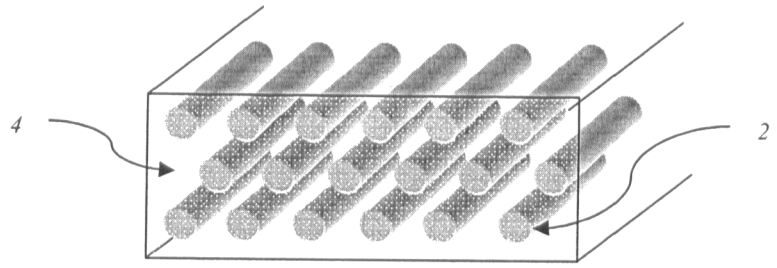
21. 如請求項 14-20 中任一項所述之複合材料，其中該熱塑性聚(伸苯)聚合物具有一約 6 至約 6.5 GPa 的撓曲模數。

22. 如請求項 14-21 中任一項所述之複合材料，其中該熱塑性聚(伸苯)聚合物具有一約 230 至約 250 MPa 的撓曲強度。

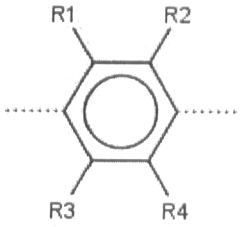
23. 如請求項 14-21 中任一項所述之複合材料，其中該強化組分包含：一碳纖維、一玻璃纖維、一聚芳醯胺纖維、一對聚芳醯胺纖維、一硼纖維、一玄武岩纖維或上述之任意組合。

24. 一種如請求項 1-13 中任一項所述之方法所製作的複合材料。

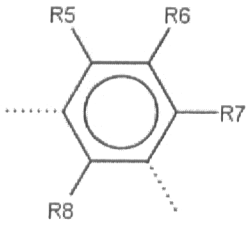
# 圖式



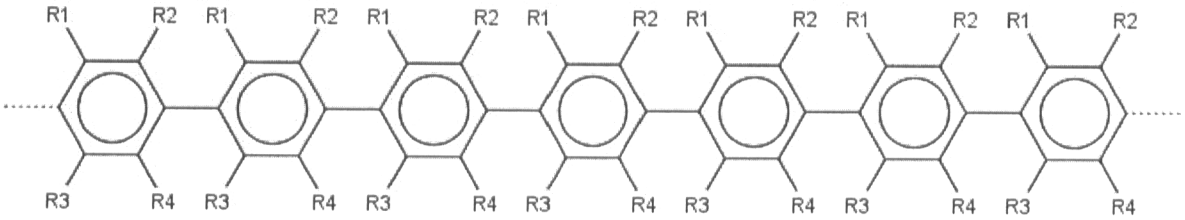

第 1 圖



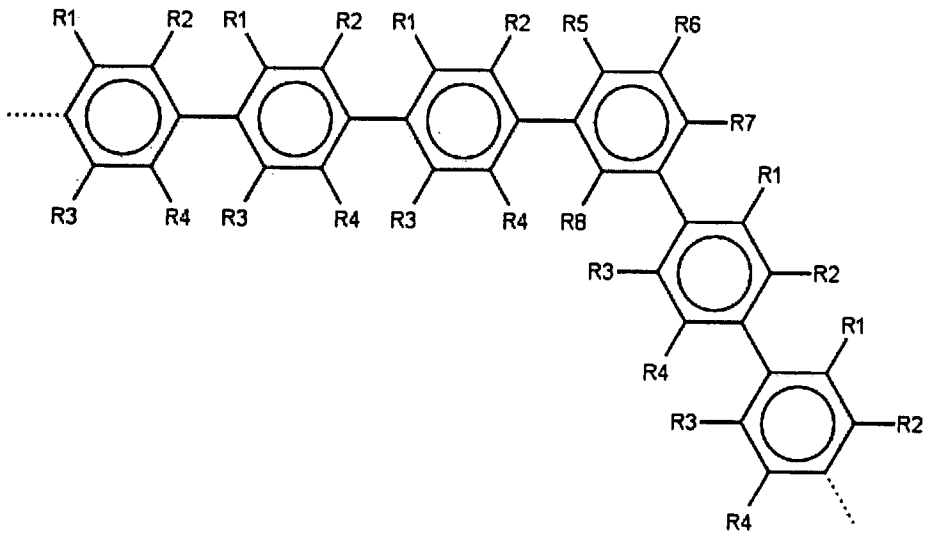

第 2 圖



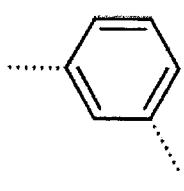

第 3 圖



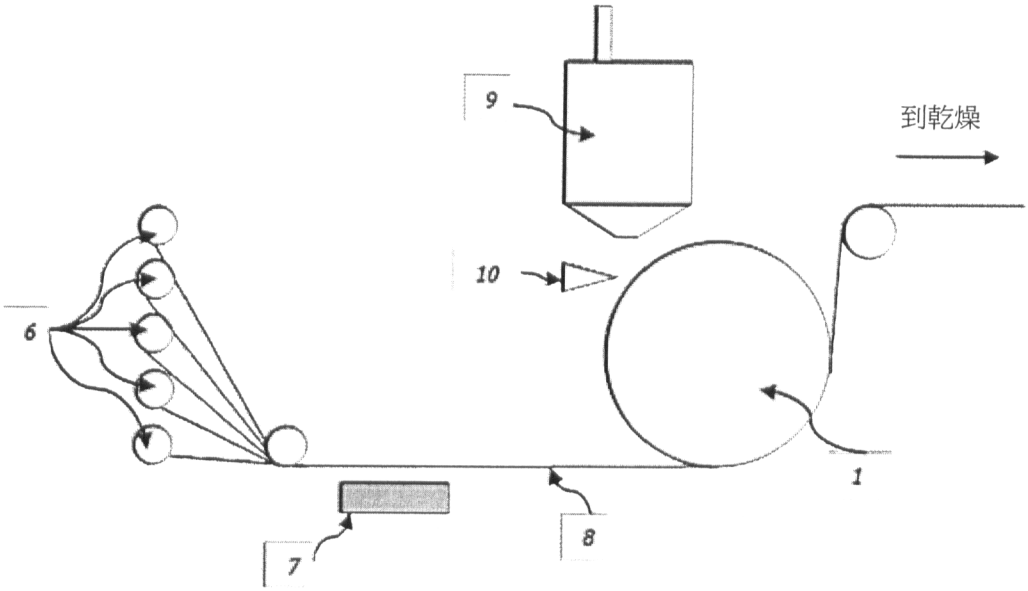

第 4 圖



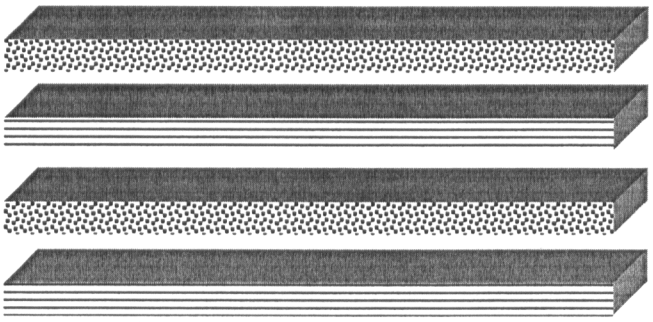

第 5 圖



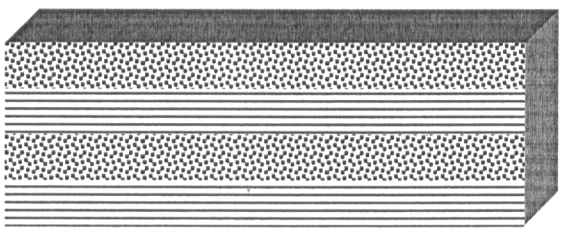
第 6 圖




第 7 圖



第 8 圖



第 9 圖

第 103108450 號專利申請案 103 年 7 月 1 日修正

# 發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動）

【發明名稱】（中文/英文）

用於製造熱塑性複合材料之組成物與方法(一)

COMPOSITIONS AND METHODS FOR MAKING THERMOPLASTIC COMPOSITE MATERIALS(1)

【相關申請案的交叉引用】

【0001】 本申請案主張於 2013 年 3 月 11 日提出申請的美國臨時專利申請案第 61/776,754 號之優先權權益，以引用方式將該專利申請案併入本文中。

【技術領域】

【0002】 本揭示大體而言係關於複合材料。更具體言之，本揭示係關於熱塑性複合材料。

【先前技術】

【0003】 複合物是從兩種或更多種組分的混合物所形成的材料，該等組分能產生性質或特性與個別材料不同的材料。大多數的複合物包含兩個部分，即基質組分和強化組分。基質組分是將複合物結合在一起的材料，而且基質組分往往比強化組分硬度低。複合材料可以在高溫、壓力下成形。

【0004】 基質組分將強化組分封裝在適當位置，並將負載分配於強化組分之間。由於強化組分往往比基質材料更堅硬，所以強化組分是複合物內的主要負荷承載組分。強化組分可以有許多不同的形式，例如：纖維、織物、顆粒或棒。

【0005】 已經開發出基於複合材料的結構，該複合材料包含