



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110785455 A

(43)申请公布日 2020.02.11

(21)申请号 201880041962.8

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

(22)申请日 2018.06.21

11105

(30)优先权数据

1755703 2017.06.22 FR

代理人 詹承斌 宋莉

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

(51)Int.Cl.

2019.12.23

C08J 5/04(2006.01)

C08J 5/24(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2018/066567 2018.06.21

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/234441 FR 2018.12.27

(71)申请人 阿科玛法国公司

地址 法国科隆布

(72)发明人 G.霍克斯泰特 M.卡佩罗特

T.萨瓦特 A.P.巴博 D.休泽

F.坦吉 P.盖尔拉德

权利要求书3页 说明书24页 附图4页

(54)发明名称

用反应性热塑性预聚物浸渍的纤维质材料

(57)摘要

本发明涉及经浸渍的纤维质材料，其包括由连续纤维制成的纤维质材料和至少一种反应性热塑性预聚物、和任选地扩链剂，特征在于所述至少一种反应性热塑性预聚物是部分地聚合的、任选地与所述扩链剂一起，并且具有范围为500-10,000、优选地4,000-8000的数均分子量(Mn)，所述经浸渍的纤维质材料中的纤维的比例为45-65体积%、优选地50-60体积%、和特别是54-60%。

1. 经浸渍的纤维质材料,其包括由连续纤维制成的纤维质材料和至少一种反应性热塑性预聚物、和任选地扩链剂,特征在于所述至少一种反应性热塑性预聚物是部分地聚合的、任选地与所述扩链剂一起,并且具有500-10,000、优选地4,000-8,000的数均分子量Mn,所述经浸渍的纤维质材料中的纤维的比例为45-65体积%、优选地50-60体积%、和特别地54-60体积%。

2. 根据权利要求1的经浸渍的纤维质材料,特征在于所述至少一种部分地聚合的反应性热塑性预聚物包括至少一种如下的反应性预聚物:其在相同链上携带两个末端官能团X' 和Y' ,即分别地通过缩合而一起反应的官能团,其中X' 和Y' 分别为胺和羧基或者羧基和胺。

3. 根据权利要求1的经浸渍的纤维质材料,特征在于所述至少一种部分地聚合的反应性热塑性预聚物包括如下的至少两种聚酰胺预聚物:其一起反应并且各自分别携带两个相同的末端官能团X' 或Y' ,其中预聚物的所述官能团X' 仅能够与其它预聚物的所述官能团Y' 反应、特别地通过缩合,更特别地其中X' 和Y' 分别为胺和羧基或者羧基和胺。

4. 根据权利要求1的经浸渍的纤维质材料,特征在于与所述扩链剂一起所述至少一种部分地聚合的反应性热塑性预聚物包括:

a1) 至少一种带有n个反应性末端官能团X的反应性热塑性预聚物,所述反应性末端官能团X选自:-NH<sub>2</sub>、-CO<sub>2</sub>H和-OH,优选地NH<sub>2</sub>和-CO<sub>2</sub>H,其中n为1-3、优选地1-2、更优选地1或2、更特别地2,

a2) 至少一种扩链剂Y-A'-Y,带有2个相同的末端反应性官能团Y,优选地具有小于500、更优选地小于400的分子质量,所述末端反应性官能团Y是与所述预聚物a1) 的至少一个官能团X通过加聚而反应性的,其中A' 为烃二取代基,

特别地,Y选自:**恶嗪、恶唑啉、恶唑啉酮、恶嗪酮、咪唑啉、环氧、异氰酸酯、马来酰亚胺、环状酸酐**,特别地**恶嗪、恶唑啉、恶唑啉酮、恶嗪酮、咪唑啉、环氧、马来酰亚胺、环状酸酐**,和优选地X为CO<sub>2</sub>H并且Y选自环氧和**恶唑啉**。

5. 根据权利要求1-4之一的纤维质材料,特征在于所述材料是非柔性的。

6. 根据权利要求1-5之一的经浸渍的纤维质材料,特征在于至少一种热塑性预聚物选自:聚芳基醚酮(PAEK),特别地聚(醚醚酮)(PEEK);聚芳基醚酮酮(PAEKK),特别地聚醚酮酮(PEKK);芳族聚醚酰亚胺(PEI);聚芳基砜,特别地聚亚苯基砜(PPSU);聚芳基硫醚,特别地聚苯硫醚(PPS);聚酰胺(PA),特别地半芳族聚酰胺(聚苯二甲酰胺),其任选地通过脲单元改性;PEBA、聚丙烯酸酯类特别地聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA);聚烯烃特别地聚丙烯、聚乳酸(PLA)、聚乙烯醇(PVA)、和氟化聚合物特别地聚偏氟乙烯(PVDF)或聚四氟乙烯(PTFE)或聚三氟氯乙烯(PCTFE);及其混合物,特别地PEKK和PEI的混合物、优选地90-10重量%至60-40重量%、特别是90-10重量%至70-30重量%的混合物。

7. 根据权利要求1-6之一的经浸渍的纤维质材料,特征在于所述至少一种热塑性预聚物选自聚酰胺、PEKK、PEI、以及PEKK和PEI的混合物。

8. 根据权利要求7的经浸渍的纤维质材料,特征在于所述聚酰胺选自脂族聚酰胺、脂环族聚酰胺和半芳族聚酰胺(聚苯二甲酰胺)。

9. 根据权利要求8的经浸渍的纤维质材料,特征在于所述脂族聚酰胺选自聚酰胺6(PA-6)、聚酰胺11(PA-11)、聚酰胺12(PA-12)、聚酰胺66(PA-66)、聚酰胺46(PA-46)、聚酰胺610

(PA-610)、聚酰胺612 (PA-612)、聚酰胺1010 (PA-1010)、聚酰胺1012 (PA-1012)、聚酰胺11/1010、聚酰胺12/1010、或其混合物或其共聚酰胺，和嵌段共聚物、特别地聚酰胺/聚醚(PEBA)，并且所述半芳族聚酰胺为可用脲单元改性的半芳族聚酰胺，特别地MXD6 PA和MXD10 PA或者式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”表示所述二胺的碳原子数并且“b”表示所述二酸的碳原子数，“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)选自线型或支化的脂族二胺、脂环族二胺和烷基芳族二胺并且单元(Cb二酸)选自脂族的线型或支化的二酸、脂环族二酸和芳族二酸；

X.T表示通过Cx二胺和对苯二甲酸的缩聚获得的单元，其中x表示Cx二胺的碳原子数，其中x被包括在6和36之间、有利地在9和18之间；特别地具有式A/6T、A/9T、A/10T或A/11T的聚酰胺，其中A如以上定义；特别地PA 6/6T、PA 66/6T、PA 6I/6T、PA MPMDT/6T、PA PA11/10T、PA 11/6T/10T、PA MXDT/10T、PA MPMDT/10T、PA BACT/10T、PA BACT/6T、PA BACT/10T/6T聚酰胺。

10. 根据权利要求1-9之一的经浸渍的纤维质材料，特征在于所述至少一种反应性热塑性预聚物具有玻璃化转变温度Tg≥80℃、优选地≥100℃、特别地≥120℃、特别地≥140℃，或者熔融温度Tf≥150℃。

11. 根据权利要求1-10之一的经浸渍的纤维质材料，特征在于所述纤维质材料包括选自如下的连续纤维：碳、玻璃、碳化硅、玄武岩、硅石、天然纤维特别地亚麻或汉麻、木质素、竹子、剑麻、丝、或纤维素，特别地粘胶纤维；或者具有如下玻璃化转变温度Tg的无定形热塑性纤维，其在所述预聚物或所述预聚物混合物为无定形的时高于所述预聚物或所述预聚物混合物的Tg，或者在所述预聚物或所述预聚物混合物为半结晶性的时高于所述预聚物或所述预聚物混合物的Tf；或者具有如下熔融温度Tf的半结晶性热塑性纤维，其在所述预聚物或所述预聚物混合物为无定形的时高于所述预聚物或所述预聚物混合物的Tg，或者在所述预聚物或所述预聚物混合物为半结晶性的时高于所述预聚物或所述预聚物混合物的Tf；或者所述纤维的两种或更多种的混合物，优选地碳纤维、玻璃或碳化硅的混合物，特别地碳纤维。

12. 根据权利要求1-11之一的经浸渍的纤维质材料，特征在于所述热塑性预聚物进一步包括碳质填料、特别地炭黑或碳纳米填料，其优选地选自碳质纳米填料、特别地石墨烯和/或碳纳米管和/或碳纳米原纤或其混合物。

13. 根据权利要求1-12之一的经浸渍的纤维质材料，特征在于所述热塑性预聚物进一步包括如下作为添加剂：液晶聚合物或者环状聚(对苯二甲酸丁二醇酯)、或者含有所述液晶聚合物或所述环状聚(对苯二甲酸丁二醇酯)的混合物。

14. 如权利要求1-13之一中定义的经浸渍的纤维质材料用于制备包括如下的经浸渍的纤维质材料的用途：具有连续纤维的纤维质材料和至少一种非反应性热塑性聚合物，其数均分子量Mn大于10,000、优选地在从10,000延伸至40,000、优选地从12,000延伸至30,000的范围内。

15. 如权利要求1-13之一中定义的纤维质材料用于制备校准条带的用途，所述校准条带适合于通过经由自动机械自动施加所述条带而制造三维复合物部件。

16. 条带，其包括至少一种如权利要求1-13之一中定义的纤维质材料。

17. 根据权利要求16的条带,特征在于其由单个单向条带或者多个平行的单向条带制成。

18. 根据权利要求16或17之一的条带,特征在于其具有适合于在三维部件的制造中的自动机械施加而不需要切割的宽度(l)和厚度(ep),和优选地至少5mm且最高达400mm、优选地在5和50mm之间、和甚至更优选地在5和20mm之间的宽度(l)。

19. 根据权利要求16-18之一的条带,特征在于所述热塑性预聚物为:聚酰胺预聚物,其特别地选自脂族聚酰胺例如PA 6、PA 11、PA 12、PA 66、PA 46、PA 610、PA 612、PA 1010、PA-1012、PA 11/1010和PA12/1010,选自PA 11/10T、PA 11/6T/10T、PA MXDT/10T、PA MPMDT/10T和PA BACT/10T、PA BACT/6T、PA BACT/10T/6T、PA MXD6和PA MXD10的半芳族聚酰胺,PEKK和PEI或PEKK和PEI的混合物。

20. 如根据权利要求16-19之一中定义的条带在三维复合物部件的制造中的用途。

21. 根据权利要求20的用途,特征在于所述复合物部件的所述制造涉及如下领域:运输特别地汽车,石油和天然气特别地海上石油和天然气,储气,航空,船舶和铁路;可再生能源特别地风能、潮汐、储能装置、太阳能面板;热防护面板;运动和休闲、健康和医疗、和电子设备。

22. 三维复合物部件,特征在于其得自如根据权利要求16-19之一定义的经预浸渍的纤维质材料的至少一个单向条带的使用。

## 用反应性热塑性预聚物浸渍的纤维质材料

### [技术领域]

[0001] 本发明涉及用具有低的数均分子量Mn的反应性热塑性预聚物浸渍的纤维质材料(纤维材料)。

[0002] 更具体地,本发明涉及用至少一种反应性热塑性预聚物和任选地扩链剂浸渍的纤维质材料,特征在于所述至少一种反应性热塑性预聚物是部分地聚合的、任选地与所述扩链剂一起部分地聚合的,并且具有500-10,000、优选地4,000-8,000的数均分子量Mn,并且所述经浸渍的纤维质材料中的纤维水平为45-65体积%、优选地50-60体积%、特别是54-60体积%。

[0003] 在本说明书中,“纤维质材料”被理解为意指增强纤维的组装体(集合)。在成形之前,其具有粗纱的形式。在成形之后,其具有条(或带)、或层的形式。当增强纤维为连续的时,其组装体产生单向增强体或者织造或非织造织物(NCF)。当所述纤维为短的时,其组装体产生毡或纤维垫。

[0004] 这样的经浸渍的纤维质材料特别地旨在实施用于制造具有三维结构并且具有良好的机械和热性质的机械部件的轻质复合材料。当纤维为碳或者树脂填充有合适的添加剂时,这些纤维质材料能够耗散静电荷。在耐火的树脂中使用耐火性树脂或耐火性添加剂容许经浸渍的纤维质材料是耐火的。它们因此具有与特别是在机械、航空、船舶、汽车、油气特别是海上油气、储气、能源、健康和医疗、运动和休闲、和电子设备领域中的部件的制造相容的性质。

[0005] 这样的经浸渍的纤维质材料也称作复合材料。它们包括由增强纤维构成的纤维质材料、和由浸渍所述纤维的聚合物形成的基质。该材料的第一个作用是将所述增强纤维保持为紧凑形状并且赋予最终产品以期望的形状。该基质还在所述纤维之间转移负荷并且因此改善复合物的机械耐受性。这样的基质还用于保护所述增强纤维免受磨损和侵蚀性环境,以控制表面外观和将可能的负荷在所述纤维之间分散。该基质的作用对于所述复合材料的长期耐受性是重要的,特别是当其涉及疲劳和流动时。

### [背景技术]

[0006] 由经浸渍的纤维质材料制造的良好品质的三维复合物部件通常由对用于将增强纤维用热塑性聚合物浸渍的方法并且因此所得经浸渍的纤维质材料的掌握而产生。

[0007] 在本说明书中,术语“条”用于表示其宽度大于或等于400mm的纤维质材料的条。术语“条带”用于表示其校准宽度小于或等于400mm的条带。

[0008] 术语“粗纱”也用于表示纤维质材料。

[0009] 迄今为止,通过用热塑性聚合物或热固性聚合物浸渍而增强的纤维质材料的条是根据如下的若干方法制造的:所述方法特别地取决于聚合物的性质、期望的最终复合材料的类型以及其应用领域,其中这些方法的一些由如下构成:浸渍步骤,之后为经浸渍的纤维质材料的热压延步骤或干燥步骤,其之后可为将热塑性聚合物熔融的步骤。

[0010] 因此,以湿法路线或者通过液体或者非常低粘度前体浸渍、原位聚合的技术经常

被用于通过热固性聚合物例如环氧树脂浸渍增强纤维,如在专利WO 2012/066241A2中描述的。这些技术通常不直接适用于用热塑性聚合物的浸渍,因为这些很少具有液体前体。

[0011] 通过熔融聚合物的十字头挤出进行浸渍的方法仅适合于使用低粘度热塑性聚合物。热塑性聚合物、特别是具有高的玻璃化转变温度的那些具有如下的熔融状态粘度:其太高而无法容许纤维的令人满意的浸渍、以及良好品质半成品或成品。

[0012] 国际申请WO 2014/064375描述了用于制造热塑性复合材料、特别是基于所述材料的机械部件或结构部件的方法,包括:在浸渍纤维质材料之后将非反应性聚酰胺组合物实施或模塑以在模具中或者使用另外的实施系统形成最终的复合物部件的步骤,或者将纤维质材料用反应性预聚物组合物在熔融状态下浸渍并且与所述反应性组合物的聚合步骤同时地通过模塑或者另外的实施系统实施的步骤。

[0013] 所述实施可根据RTM、S-RIM、注射-压缩、挤拉成型或灌注方法进行。

[0014] 然而,这些方法需要显著的且耗能的周期时间。

[0015] 此外,当反应性聚合物具有与最终聚合物的T<sub>f</sub>或T<sub>g</sub>接近的温度T<sub>g</sub>或T<sub>f</sub>时,所述预聚物在注入完成之前开始聚合,在所述部件中产生缺陷(材料不足,组分聚合物的热机械性质的均匀性不足等等)。

[0016] 因此,本发明目的在于解决现有技术的缺点的至少一个,并且特别是目的在于获得用反应性热塑性预聚物浸渍的纤维质材料,其随后使得可与现有技术相比用短的周期时间(特别是对于热冲压而言在分钟的级别上)、更低的能量成本并且使用更简单的设备且因此更低的设备投资来制备用非反应性热塑性聚合物浸渍的复合材料,特别是基于所述材料的机械部件或结构部件。

[0017] 本发明特别地目的在于提出用反应性热塑性预聚物浸渍的纤维质材料,其在所述经浸渍的纤维质材料中具有45–65体积%、优选地50–60体积%、特别是54–60%的纤维水平并且能够随后在其实施(加工)期间反应以稍后获得被非反应性热塑性聚合物浸渍并且具有最终复合物部件所必需的机械性能水平的纤维质材料。

## [发明内容]

[0018] 为此,本发明涉及经浸渍的纤维质材料,其包括连续纤维的纤维质材料和至少一种反应性热塑性预聚物、和任选地扩链剂,特征在于所述至少一种反应性热塑性预聚物是部分地聚合的、任选地与所述扩链剂一起,并且具有500–10,000、优选地4,000–8,000的数均分子量M<sub>n</sub>,所述经浸渍的纤维质材料中的纤维的比例为45–65体积%、优选地50–60体积%、和特别是54–60体积%。

[0019] 所述反应性热塑性预聚物为非反应性热塑性聚合物前体。

[0020] 表述“反应性热塑性预聚物”意指,所述反应性预聚物的分子量将在其随后的实施期间通过反应性预聚物与彼此经由缩合并且释放水的反应或者通过反应性预聚物与扩链剂经由加聚且在没有挥发性副产物的消除的情况下进行取代或反应而变化,以随后在实施之后导致热塑性基质的非反应性最终热塑性聚合物。

[0021] 表述“非反应性最终热塑性聚合物”意指,最终的热塑性聚合物在其被使用时具有不再可能显著变化的分子量,即其数均分子量(M<sub>n</sub>)变化小于50%,并且因此对应于热塑性基质的最终聚合物。

[0022] 表述“部分地聚合的”意指，所述预聚物具有与在其制备期间获得的分子量和粘度对应的初始数均分子量 $M_{n1}$ 和初始熔融粘度 $\eta_1$ 。

[0023] 在所述纤维质材料的浸渍期间，通过所述热塑性预聚物与彼此或者与所述扩链剂的部分反应，该量变化，这意味着在浸渍之后所述预聚物的数均分子量 $M_{n2}$ 和熔融粘度 $\eta_2$ 大于或等于初始分子量 $M_{n1}$ 和初始熔融粘度 $\eta_1$ 。

[0024] 所述部分地聚合的反应性预聚物(任选地与所述扩链剂一起)具有范围500-10,000、优选地4,000-8,000的数均分子量( $M_{n2}$ )。

[0025] 该数均分子量当然指的是在所述预聚物的冷却之后的固体状态。

[0026] 所述非反应性最终热塑性聚合物由可包括或可不包括扩链剂的反应性热塑性预聚物、或者反应性预聚物的混合物的聚合、任选地预聚物与扩链剂得到的。所述非反应性最终聚酰胺聚合物的数均分子量 $M_n$ 大于10,000、优选地在10,000-40,000、优选地12,000-30,000的范围内，其特别地是通过由通过在溶液中的电势滴定而测定的末端官能团的水平和所述预聚物的官能度进行计算或者通过NMR化验(Poastma等(Polymer, 47, 1899-1911 (2006))而测定的。

[0027] 有利地，所述经浸渍的纤维质材料是非柔性的(不可弯曲的)。

[0028] 由于本发明的方法中的浸渍进行至芯，因此其使得经浸渍的纤维质材料是非柔性的，这与其中浸渍是部分的(其导致柔性的纤维质材料)的本领域的经浸渍的纤维质材料形成对照。

[0029] 有利地，所述至少一种部分地聚合的反应性热塑性预聚物(任选地与所述扩链剂一起)具有0.1-100Pa.s的熔融粘度。

[0030] 所述熔融粘度是在Physica MCR301设备上在具有25mm直径的两个平行平面之间通过振荡流变学在温度 $T_f \leq T \leq T_f + 50^\circ\text{C}$ 下、以10rad/秒在氮气冲洗下在5%变形的情况下测量的。

[0031] 所述部分地聚合的预聚物(任选地与所述扩链剂一起)具有低的数均分子量 $M_n$ 或者0.1-100Pa.s的熔融粘度，这意味着该预聚物和任选地所述扩链剂具有低的粘度并且因此具有高的流动性，从而容许所述纤维质材料在两个表面上以及在所述纤维质材料的芯处的良好浸渍。

[0032] 不过，在两个表面上的浸渍不一定意味着，在所述纤维质材料的两个表面上，浸渍是类似的。实际上，所述浸渍可导致如下的经浸渍的材料：其具有在所述材料的一个表面上的富含热塑性预聚物和任选地扩链剂的区域和在所述材料的相反表面上的富含纤维的区域，这因此意味着所述用预聚物浸渍的材料是不对称的。

[0033] 有利地，在所述条或条带的体积的至少70%中、特别是在所述条或条带的体积的至少80%中、特别是在所述条或条带的体积的至少90%中、更特别地在所述条或条带的体积的至少95%中，纤维的按体积计的比例是恒定的。

[0034] 有利地，在所述条或条带的体积的至少95%中，纤维的分布是均匀的。

[0035] 术语“均匀的”意味着，所述浸渍是均一的并且在经浸渍的纤维质材料的条或条带的体积的至少95%中，不存在干纤维，所述干纤维意味着未被浸渍的纤维。

[0036] 纤维水平是在代表性单元体积(REV)上局部地以体积计测量的。

[0037] 术语“恒定的”表示，直至大约1%的测量不确定性，按体积计的纤维水平是恒定

的。

[0038] 有利地,通过所述预聚物进行的浸渍是均匀的并且达到芯。

[0039] 热塑性预聚物

[0040] 热塑性、或热塑性预聚物被理解为意指这样的材料:在室温下通常为固体,其可为半结晶性的或无定形的,并且当其为无定形的时其在升温期间、特别是在超过其玻璃化转变温度( $T_g$ )之后软化并且在更高的温度下流动,或者当其为半结晶性的时其在超过其熔点( $T_m$ )时显示出清晰的熔融,并且在温度下降至低于其结晶化温度(如果半结晶性的)和低于其玻璃化转变温度(如果无定形的)时恢复为固体。

[0041]  $T_g$ 和 $T_m$ 分别根据标准11357-2:2013和11357-3:2013通过差式量热分析(DSC)测定。

[0042] 在整个说明书中,表述“预聚物”、“热塑性预聚物”、“反应性热塑性预聚物”或“部分地聚合的反应性热塑性预聚物”被使用且指的是相同的化合物。

[0043] 对于构成用于所述纤维质材料的浸渍基质的预聚物,其有利地为热塑性预聚物或热塑性预聚物的混合物。该预聚物或热塑性预聚物的混合物可被破碎成粉末形式以便为在装置例如罐(槽)中、特别是流化床中或在含水(水性)分散体中可使用的。

[0044] 以罐形式、特别是流化床形式的装置可为开放的或封闭的。

[0045] 上文中指示的分子量范围因此对于 $Mn_1$ 或 $Mn_2$ 也成立,这意味着 $Mn_2$ 决不大于10,000。

[0046]  $Mn$ 具体地是通过由在溶液中的电势滴定而测定的末端官能团的水平和所述预聚物的官能度进行计算而测定的。质量 $Mn$ 也可通过空间排阻色谱法或者通过NMR测定。

[0047] 根据第一可能性,所述至少的部分地聚合的反应性热塑性预聚物包括至少一种在相同链上(即,在相同预聚物上)携带两个末端官能团 $X'$ 和 $Y'$ 的反应性(聚酰胺)预聚物,所述末端官能团 $X'$ 和 $Y'$ 分别为与彼此通过缩合而共反应性的,其中 $X'$ 和 $Y'$ 分别为胺以及羧基或者羧基和胺。

[0048] 有利地,所述至少的部分地聚合的反应性热塑性预聚物由至少一种在相同链上携带两个末端官能团 $X'$ 和 $Y'$ 的反应性预聚物构成,所述末端官能团 $X'$ 和 $Y'$ 是一起通过缩合而分别反应性的官能团,其中 $X'$ 和 $Y'$ 分别为胺和羧基或者羧基和胺。

[0049] 因此,在该第一实施方式中不存在扩链剂。

[0050] 根据第二可能性,所述至少的部分地聚合的反应性热塑性预聚物包括如下的至少两种聚酰胺预聚物:其一起反应且各自分别携带两个相同的末端官能团 $X'$ 或 $Y'$ (对于相同的预聚物是相同的并且在两种预聚物之间是不同的),其中预聚物的所述官能团 $X'$ 仅可与其它预聚物的所述官能团 $Y'$ 反应、特别是通过缩合,更特别地其中 $X'$ 和 $Y'$ 分别为胺和羧基或者羧基和胺。

[0051] 有利地,所述至少的部分地聚合的反应性热塑性预聚物由如下的至少两种聚酰胺预聚物构成:其一起反应且各自分别携带两个相同的末端官能团 $X'$ 或 $Y'$ (对于相同的预聚物是相同的并且在两种预聚物之间是不同的),其中预聚物的所述官能团 $X'$ 仅可与其它预聚物的所述官能团 $Y'$ 反应、特别是通过缩合,更特别地其中 $X'$ 和 $Y'$ 分别为胺和羧基或者羧基和胺。

[0052] 所述至少两种预聚物可或可不预先混合在一起。

[0053] 该缩合(或缩聚)反应可导致副产物的消除。这些可通过优选地根据使用开放模具技术的工艺工作而消除。在用封闭模具的工艺的情况下,存在将通过反应而消除的副产物脱气、优选地在真空下脱气的步骤,以防止在最终复合材料中形成微气泡,其(所述微气泡)如果在这里未被消除的话可影响所述材料的机械性能。

[0054] 因此,在该第二实施方式中不存在扩链剂。

[0055] 两种预聚物的反应可为完全的或者部分的。

[0056] 根据第三可能性,所述至少的部分地与所述扩链剂一起聚合的反应性热塑性预聚物包括:

[0057] a1) 至少一种如已经在上文中定义的反应性热塑性预聚物,其中该预聚物带有n个相同的反应性末端官能团X,所述反应性末端官能团X选自:-NH<sub>2</sub>(胺)、-CO<sub>2</sub>H(羧基)和-OH(羟基),优选地-NH<sub>2</sub>(胺)和-CO<sub>2</sub>H(羧基),其中n为1-3、优选地1-2、更优选地1或2、更特别地2

[0058] a2) 至少一种扩链剂Y-A'-Y,带有2个相同的末端反应性官能团Y,优选地具有小于500和更优选地小于400的分子质量,所述末端反应性官能团Y是与所述预聚物a1)的至少一个官能团X通过加聚而反应性的(没有反应副产物的消除),其中A'为烃二取代基。

[0059] 有利地,所述至少一种与所述扩链剂一起部分地聚合的反应性热塑性预聚物由上文中定义的a1)和a2)构成。

[0060] 有利地,Y选自:**恶嗪、恶唑啉、恶唑啉酮、恶嗪酮、咪唑啉、环氧、异氰酸酯、马来酰亚胺、环状酸酐,特别地恶嗪、恶唑啉、恶唑啉酮、恶嗪酮、咪唑啉、马来酰亚胺、环状酸酐,和优选地X1为CO<sub>2</sub>H且Y1选自环氧和恶唑啉。**

[0061] NH<sub>2</sub>(胺)意指伯和仲胺。

[0062] 随着被所述半结晶性聚酰胺预聚物a1)所携带的X官能团的变化的合适的扩链剂a2)的实例包括以下:

[0063] -当X为NH<sub>2</sub>或OH、优选地NH<sub>2</sub>时:

[0064] 扩链剂Y-A'-Y对应于

[0065] Y选自以下基团:马来酰亚胺、任选地被封端的异氰酸酯、**恶嗪酮和恶唑啉酮、环状酸酐,优选地恶嗪酮和恶唑啉酮,特别地马来酰亚胺、恶嗪酮和恶唑啉酮、环状酸酐,优选地恶嗪酮和恶唑啉酮**

[0066] 和

[0067] A'为带有反应性官能团或基团Y的间隔体或者碳质取代基,其选自:

[0068] 在其中Y=**恶嗪酮和恶唑啉酮**的情况下在两个官能团(基团)Y之间的共价键,或

[0069] 脂族烃链或者芳族和/或脂环族烃链,后两者包括至少一个任选地被取代的具有5或6个碳原子的环,其中任选地所述脂族烃链具有任选地14-200g.mol<sup>-1</sup>的分子量

[0070] 或者扩链剂Y-A'-Y对应于Y为己内酰胺基团和A'能够为羧基取代基例如羧基双己内酰胺或者A'能够为对苯二甲酰基或间苯二甲酰基,

[0071] 或者所述扩链剂Y-A'-Y携带环状酸酐基团Y,并且优选地该扩链剂选自脂环族和/或芳族羧酸二酐并且更优选地选自:亚乙基四羧酸二酐、均苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-联苯

四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、茋四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、六氟异丙叉双邻苯二甲酸酐、9,9-双(三氟甲基)咕吨四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砜四羧酸二酐、双环[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐、1,2,3,4-环戊烷四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基醚四羧酸二酐或其混合物

[0072] 和

[0073] -当X为COOH时：

[0074] 所述扩链剂Y-A'-Y对应于：

[0075] Y选自如下基团：𫫇唑啉、𫫇嗪、咪唑啉或吖丙啶类例如1,1'-间-或对-苯二甲酰基-双(2-甲基吖丙啶)或环氧，

[0076] A'为如以上定义的碳间隔体或取代基。

[0077] 更特别地，当在所述扩链剂Y-A'-Y中，所述官能团Y选自𫫇嗪酮、𫫇唑啉酮、𫫇嗪、𫫇唑啉或咪唑啉，特别地𫫇唑啉时，在此情况下，在由Y-A'-Y表示的扩链剂中，A'可表示亚烷基例如-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-，其中m范围为1-14和优选地2-10，或者A'可表示亚环烷基和/或(烷基)取代的或未取代的亚芳基例如苯亚芳基例如邻-、间-、对-亚苯基或者萘亚芳基，和优选地A'为亚芳基和/或亚环烷基。

[0078] 在羰基-或对苯二甲酰基-或间苯二甲酰基-双己内酰胺作为扩链剂Y-A'-Y的情况下，在所述聚合和当熔融时的实施期间，优选的条件避免副产物例如己内酰胺的消除。

[0079] 在其中Y为环氧的情况下，所述扩链剂可选自双酚A二缩水甘油醚(BADGE)和其氢化衍生物(脂环族)、双酚F二缩水甘油醚、四溴双酚A二缩水甘油醚或对苯二酚二缩水甘油醚、乙二醇二缩水甘油醚、丙二醇二缩水甘油醚、丁二醇二缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚、1,4-丁烷二醇二缩水甘油醚、1,6-己烷二醇二缩水甘油醚、环己烷二甲醇二缩水甘油醚、Mn<500的聚乙二醇二缩水甘油醚、Mn<500的聚丙二醇二缩水甘油醚、Mn<500的聚四亚甲基二醇二缩水甘油醚、间苯二酚二缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚、Mn<500的双酚A聚乙二醇二缩水甘油醚、Mn<500的双酚A聚丙二醇二缩水甘油醚、二羧酸二羧酸甘油酯例如对苯二甲酸的缩水甘油酯或者环氧化二烯烃(二烯)或者具有双重环氧化烯属不饱和官能团的脂肪酸、1,2-环己烷二羧酸二缩水甘油酯及其混合物。

[0080] 在羰基-或对苯二甲酰基-或间苯二甲酰基-双己内酰胺作为扩链剂Y-A'-Y的情况下，在所述聚合和当熔融时的实施期间，优选的条件避免副产物例如己内酰胺的消除。

[0081] 在其中Y表示被封端的异氰酸酯官能团的以上列举的可能情况下，该封端可通过用于异氰酸酯官能团的封端剂例如ε-己内酰胺、甲基乙基酮肟、二甲基吡唑、丙二酸二乙酯实现。

[0082] 类似地，在其中所述扩链剂为与其中X=NH<sub>2</sub>的预聚物P(X')<sub>n</sub>反应的二酸酐的情况下，优选的条件避免在聚合期间和在熔融实施期间的任何酰亚胺环形成。

[0083] 对于X=OH或NH<sub>2</sub>，基团Y优选地选自：异氰酸酯(未被封端)、𫫇嗪酮和𫫇唑啉酮，更优选地𫫇嗪酮和𫫇唑啉酮，具有作为间隔体或碳质取代基的如上文中定义的A'。

[0084] 适合于本发明的实施的携带𫫇唑啉或𫫇嗪反应性官能团Y的扩链剂的实例包括如下的那些：我们可参考在申请EP 0,581,642的第7页上的被称作“A”、“B”、“C”和“D”的那些、

以及其制备方法和其中描述的反应模式。该文献中的“*A*”为双噁唑啉、“*B*”为双噁嗪，“*C*”为1,3-亚苯基双噁唑啉和“*D*”为1,4-亚苯基双噁唑啉。

[0085] 作为实例,在其中X=C02H并且所述扩链剂Y-A'-Y为1,4-亚苯基双噁唑啉的情况下,所得反应产物具有至少一个拥有以下结构的重复单元:

[0086] -0-C(0)-P-C(0)-0-R1-NH-C(0)-A'-C(0)-NH-R1-

[0087] 其中:

[0088] P为由酰胺单元(A)、(B)或(C)获得的具有酸末端的聚酰胺HO-C(0)-P-C(0)-OH,

[0089] R1(CH2)2,

[0090] A'为苯基。

[0091] 适合于在本发明中的实施的具有咪唑啉反应性官能团Y的扩链剂的实例包括如下的那些:我们可参考在申请EP 0,739,924中的第7-8页以及第10页表1上描述的(“*A*”-“*F*”)、以及其制备方法和其中描述的反应模式。

[0092] 适合于本发明的实施的具有反应性官能团Y=噁嗪酮或噁唑啉酮的扩链剂的实例包括如下的那些:我们可参考在申请EP 0,581,641的第7-8页上的以符号“*A*”-“*D*”描述的、以及其制备方法和其中描述的反应模式。

[0093] 合适的噁嗪酮(6元环)和噁唑啉酮(5元环)Y基团的实例包括作为如下的Y基团衍生物:苯并噁嗪酮、噁嗪酮或噁唑啉酮,具有能够为共价单键的A'作为间隔体,且相应的分别的扩链剂为:双-(苯并噁嗪酮)、双噁嗪酮和双噁唑啉酮。

[0094] A'也可为C1-C14、优选地C2-C10亚烷基,但是优选地A'为亚芳基,并且更特别地其可为亚苯基(在1,2或1,3或1,4位被Y取代)或萘取代基(被Y二取代)或者苯二甲酰基(间-或对苯二甲酰基)或者A'可为亚环烷基。

[0095] 对于Y官能团像噁嗪(6元环)、噁唑啉(5元环)和咪唑啉(5元环),取代基A'可如以上描述,其中A'可为共价单键并且相应的分别的扩链剂为:双噁嗪、双噁唑啉和双咪唑啉。A'也可为C1-C14、优选地C2-C10亚烷基。取代基A'优选为亚芳基并且更特别地,其可为亚苯基(在1,2或1,3或1,4位被Y取代)或萘取代基(被Y二取代)或苯二甲酰基(间-或对苯二甲酰基)或者A'可为亚环烷基。

[0096] 在其中Y=吖丙啶(具有3个原子的氮杂环,相当于将醚-0-用-NH-代替的环氧乙烷)的情况下,取代基A'可为苯二甲酰基(1,1'间-或对-苯二甲酰基),其中1,1'-间苯二甲酰基-双(2-甲基吖丙啶)为该类型扩链剂的实例。

[0097] 用于在所述预聚物P(X)n和所述扩链剂Y-A'-Y之间的反应的催化剂以相对于所列举的两种共反应物的总重量的范围为0.001-2%、优选地0.01-0.5%的水平的存在可加速加成(加聚)反应并且因此缩短生产周期。这样的催化剂可选自:4,4'二甲氨基吡啶、对-甲苯磺酸、磷酸、NaOH和任选地如在EP 0,425,341第9页第1-7行中所描述的对于缩聚或酯交换所描述的那些。

[0098] 取决于所述扩链剂的选择的更具体情况,A'可表示亚烷基,例如-(CH2)m-,其中m范围为1-14和优选地2-10;或者表示烷基取代的或者未取代的亚芳基,例如苯亚芳基(例如

邻-、间-、对-亚苯基)或萘(具有亚芳基:亚萘基)。优选地,A'表示可为取代或者未取代的苯或萘的亚芳基。

[0099] 如已经陈述的,所述扩链剂(a2)优选地具有小于500、更优选地小于400的分子量。

[0100] 所述使用的扩链剂的比例按重量计从1到20%、特别是从5到20%、特别是从10到20%变化。

[0101] 在根据定义a)的本发明的反应性组合物的情况下,所述反应性预聚物是通过在相应的二胺和二酸组分和任选地氨基酸或内酰胺之间的经典缩聚反应而制备的。在相同链上携带X'和Y'胺和羧基官能团的预聚物可例如通过添加具有总计相等量的胺和羧基单元的单体(氨基酸、二胺、二酸)的组合而获得。获得携带一个官能团X'和一个Y'的这些预聚物的另一方式为例如通过将携带2个相同官能团X'=胺的预聚物与携带Y':羧基的二酸预聚物在酸官能团的总摩尔水平与起始胺官能团X'的总摩尔水平相等的情况下组合。

[0102] 为了获得在相同链上用相同官能团(胺或羧基)官能化的预聚物,具有过量的二胺(或者总体上,胺官能团)足以具有末端胺官能团,或者具有过量的二酸(或者总体上,羧基官能团)足以具有末端羧基官能团。

[0103] 在具有n个相同X1官能团的预聚物P(X1)n的情况下,在单官能封端组分(取决于X1=胺或羧基的性质的一元酸或一元胺)的存在下,可获得官能度1。

[0104] 由双官能组分:二胺和二酸获得官能度n=2,其中1种过量以取决于该过量而键合X1。

[0105] 对于例如n=3,对于预聚物P(X1)n,三官能组分的存在、例如在与二酸的反应中三元胺(一摩尔/预聚物链)与二胺一起存在是必要的。对于P(X1)n而言优选的官能度为n=2。

[0106] 任选地,所述热塑性预聚物或热塑性预聚物混合物进一步包括基于碳的填料,特别是炭黑或碳纳米填料,其优选地选自碳纳米填料、特别地石墨烯和/或碳纳米管和/或碳纳米原纤或其混合物。这些填料用于传导电和热,并且因此用于使所述预聚物基质在其被加热时的熔融更容易。

[0107] 任选地,所述热塑性预聚物包括至少一种添加剂,其特别地选自催化剂、抗氧化剂、热稳定剂、UV稳定剂、光稳定剂、润滑剂、填料、增塑剂、阻燃剂、成核剂、着色剂、电导体、热导体或其混合物。

[0108] 有利地,所述添加剂选自阻燃剂、电导体和热导体。

[0109] 所述阻燃剂可为不含卤素的阻燃剂,例如在US 2008/0274355中描述的那些并且特别地选自如下的金属盐:次膦酸的金属盐、二次膦酸的金属盐、含有次膦酸的至少一种金属盐的聚合物、含有二次膦酸的至少一种金属盐的聚合物或者红磷、氧化锑、氧化锌、铁氧化物、氧化镁或金属硼酸盐例如硼酸锌或三聚氰胺焦磷酸盐和三聚氰胺氯尿酸盐。它们也可为卤化的阻燃剂例如溴化或多溴化的聚苯乙烯、溴化的聚碳酸酯或溴化的酚。

[0110] 根据另一变型,所述热塑性预聚物或热塑性预聚物混合物可进一步包括如下作为添加剂:液晶聚合物或环化的聚对苯二甲酸丁二醇酯、或者含有所述液晶聚合物或环化的聚对苯二甲酸丁二醇酯的混合物,例如由公司CYCLICS CORPORATION销售的CBT100树脂。使用这些化合物,所述预聚物基质可在熔融状态下流化,以更好地渗透至纤维粗纱的芯。取决于用于实施浸渍基质的所述热塑性预聚物、或预聚物混合物的性质、特别地其熔点,将选择这些化合物的一种或另一种。

[0111] 进入所述纤维质材料的浸渍基质的组成中的所述热塑性预聚物为聚合物前体并且可选自：

- [0112] -脂族或脂环族聚酰胺 (PA) 或半芳族PA(也称作聚苯二甲酰胺 (PPA)) 的家族；
- [0113] -聚脲、特别是芳族聚脲；
- [0114] -丙烯酸类家族例如聚丙烯酸酯类和更特别地聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 或其衍生物；
- [0115] -聚芳基醚酮 (PAEK) 例如聚醚醚酮 (PEEK) 、或聚芳基醚酮酮 (PAEKK) 例如聚醚酮酮 (PEKK) 或其衍生物的家族，
- [0116] -芳族聚醚酰亚胺 (PEI) ；
- [0117] -聚芳基硫醚、特别是聚苯硫醚 (PPS) ；
- [0118] -聚芳基砜、特别是聚亚苯基砜 (PPSU) ；
- [0119] -聚烯烃、特别是聚丙烯 (PP) ；
- [0120] -聚乳酸 (PLA) ；
- [0121] -聚乙烯醇 (PVA) ；
- [0122] -氟化预聚物、特别是聚 (偏氟乙烯) (PVDF) 、或聚四氟乙烯 (PTFE) 或聚三氟氯乙烯 (PCTFE) ；
- [0123] 及其混合物。
- [0124] 所述预聚物可为均聚酰胺或共聚酰胺形式。
- [0125] 有利地,当所述预聚物为两种预聚物P1和P2的混合物时,预聚物P1和P2的重量比例被包括在1-99%至99-1%之间。
- [0126] 有利地,当所述热塑性预聚物为混合物形式并且在罐中使用时,将其以预先通过“干混”或“配混”获得的粉末形式添加至所述罐,或者直接以“干混”形式添加至所述罐中。
- [0127] 有利地,将其以预先通过干混获得的粉末形式或者直接以干混形式添加至所述罐中,并且两种预聚物P1和P2的混合物为PEKK和PEI的混合物。
- [0128] 有利地,按重量计从90-10%至60-40%、特别是按重量计从90-10%至70-30%包括所述PEKK/PEI混合物。
- [0129] 所述最终的非反应性热塑性聚合物的数均分子量Mn大于10,000、优先地在从10,000延伸至40,000的范围内、优选地在从10,000延伸至40,000、优选地从12,000延伸至30,000的范围内。这些Mn值可对应于如根据ISO307:2007标准但是通过改变溶剂(使用间-甲酚代替硫酸并且温度为20°C)在间-甲酚中测定的大于或等于0.8的特性粘度。
- [0130] Mn具体地是通过由在溶液中的电势滴定测定的末端官能团的水平进行计算而测定的。
- [0131] 质量Mn也可通过空间排阻色谱法或通过NMR测定。
- [0132] 用于定义聚酰胺的命名法描述于ISO 1874-1:2011标准“Plastics-polyamide (PA) Moulding And Extrusion Materials-Part 1:Designation”中、特别是第3页(表1和2)中并且是本领域技术人员公知的。
- [0133] 聚酰胺可为均聚酰胺或共聚酰胺或其混合物。
- [0134] 有利地,构成基质的所述预聚物选自聚酰胺 (PA),特别是选自脂族聚酰胺、脂环族聚酰胺、和半芳族聚酰胺(聚苯二甲酰胺)(其任选地通过脲基团改性的)、以及其共聚物,聚

甲基丙烯酸甲酯(PPMA)及其共聚物,聚醚酰亚胺(PEI),和聚(苯硫醚)(PPS),聚(亚苯基砜)(PPSU),聚醚酮酮(PEKK),聚醚醚酮(PEEK),和氟化聚合物例如聚(偏氟乙烯)(PVDF)。

[0135] 对于所述氟化聚合物,可使用偏氟乙烯均聚物(VDF,具有式 $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ )或者包括至少50质量%的VDF和至少一种能与VDF共聚的其它单体的共聚物。VDF水平必须超过80质量%、甚至更好地90质量%,以为结构部件提供良好的机械强度,尤其是当其经历热和化学应力时。所述共聚单体可为氟化物单体例如氟乙烯。

[0136] 对于需要耐高温的结构部件,除了氟化聚合物之外,有利地根据本发明,可使用以下:PAEK(聚芳基醚酮)例如聚(醚酮)PEK、聚(醚醚酮)PEKK、聚(醚酮酮)PEKK、聚(醚酮醚酮酮)PEKEKK或者PA,其具有高的玻璃化转变温度Tg)。

[0137] 有利地,所述至少一种热塑性预聚物选自聚酰胺、PEKK、PEI以及PEKK和PEI的混合物。

[0138] 有利地,所述聚酰胺选自脂族聚酰胺、脂环族聚酰胺和半芳族聚酰胺(聚苯二甲酰胺)。

[0139] 有利地,所述脂族聚酰胺预聚物选自:

[0140] -聚酰胺6(PA-6)、聚酰胺11(PA-11)、聚酰胺12(PA-12)、聚酰胺66(PA-66)、聚酰胺46(PA-46)、聚酰胺610(PA-610)、聚酰胺612(PA-612)、聚酰胺1010(PA-1010)、聚酰胺1012(PA-1012)、聚酰胺11/1010、和聚酰胺12/1010、或其混合物或其共聚酰胺,和嵌段共聚物,特别地聚酰胺/聚醚(PEBA),并且所述半芳族聚酰胺为任选地用脲单元改性的半芳族聚酰胺,特别地PA MXD6和PAMXD10、或式X/YAr的半芳族聚酰胺(例如在EP 1,505,099中描述的)、特别地式A/XT的半芳族聚酰胺,其中A选自得自氨基酸的单元、得自内酰胺的单元和对应于式(Ca二胺)•(Cb二酸)的单元,其中“a”表示二胺的碳原子数和“b”表示二酸的碳原子数,“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)选自线型或支化的脂族二胺、脂环族二胺和烷基芳族二胺并且单元(Cb二酸)选自脂族的线型或支化的二酸、脂环族二酸和芳族二酸。

[0141] X.T表示通过Cx二胺和对苯二甲酸的缩聚而获得的单元,其中x表示Cx二胺的碳原子数,其中x被包括在6和36之间、有利地在9和18之间;特别地具有式A/6T、A/9T、A/10T或A/11T的聚酰胺,其中A如以上定义;特别地PA 6/6T、PA 66/6T、PA 6I/6T、PA MPMDT/6T、PA PA11/10T、PA 11/6T/10T、PA MXDT/10T、PA MPMDT/10T、PA BACT/10T、PA BACT/6T、PA BACT/10T/6T聚酰胺。

[0142] T对应于对苯二甲酸,MXD对应于间-苯二甲胺,MPMD对应于甲基五亚甲基二胺和BAC对应于双(氨基甲基)环己烷。

[0143] 有利地,所述部分地聚合的反应性预聚物(任选地与扩链剂一起)具有大于或等于80°C、优选地大于或等于100°C、特别是大于或等于120°C、特别是大于或等于140°C的玻璃化转变温度Tg,或者为熔融温度Tf大于或等于150°C的半结晶性预聚物。

[0144] 纤维质材料:

[0145] 关于构成所述纤维质材料的纤维,它们特别地为粗纱形式的矿物、有机或植物来源的纤维。

[0146] 在矿物来源的纤维之中,可列出例如碳纤维、玻璃纤维、玄武岩纤维、硅石纤维或碳化硅纤维。

[0147] 有利地,这些为每粗纱的纤维数大于或等于30K、特别是大于或等于50K的碳纤维,或者其克重大于或等于1200特克斯、特别是大于或等于2400特克斯、特别地大于或等于2400特克斯的玻璃纤维粗纱。

[0148] 在有机来源的纤维之中,可列出基于热塑性或热固性聚合物的纤维、例如半芳族聚酰胺纤维、芳纶纤维或聚烯烃纤维。优选地,它们基于无定形热塑性聚合物并且具有这样的玻璃化转变温度T<sub>g</sub>:当浸渍基质为无定形的时,其大于构成所述浸渍基质的热塑性预聚物或预聚物混合物的T<sub>g</sub>;或者当浸渍基质为半结晶性的时,其大于构成所述浸渍基质的热塑性预聚物或预聚物混合物的T<sub>m</sub>。有利地,它们基于半结晶性的热塑性聚合物并且具有这样的熔点T<sub>m</sub>:当浸渍基质为无定形的时,其大于构成所述浸渍基质的热塑性预聚物或预聚物混合物的T<sub>g</sub>;或者当浸渍基质为半结晶性的时,其大于构成所述浸渍基质的热塑性预聚物或预聚物混合物的T<sub>m</sub>。这样,不存在构成所述纤维质材料的有机纤维在被最终复合物的热塑性基质浸渍期间熔融的风险。在植物来源的纤维之中,可列出基于亚麻、汉麻、木质素、竹子、丝特别是蛛丝、剑麻和其它纤维素纤维的天然纤维、特别地粘胶纤维。这些植物来源的纤维可在纯的、经处理的或者用涂层涂布的情况下使用,以实际上促进所述热塑性预聚物基质的粘附和浸渍。

[0149] 所述纤维质材料也可为用纤维编织或织造的布。

[0150] 其也可对应于具有保持纱的纤维。

[0151] 这些构成纤维可单独地或者以混合物使用。因此,有机纤维可与矿物纤维混合以用热塑性预聚物、任选地与扩链剂一起浸渍,和以形成所述经浸渍的纤维质材料。

[0152] 有机纤维的粗纱可具有若干线密度。它们可进一步具有若干几何形状。所述纤维可呈现短纤维形式,其然后构成可呈现为条、层或块形式的毡或者非织造物;或者所述纤维可呈现连续纤维形式,其构成单向(UD)或非织造纤维的2D布、编织物或粗纱。构成所述纤维质材料的所述纤维可进一步呈现变化的几何形状的这些增强纤维的混合物的形式。优选地,所述纤维是连续的。

[0153] 优选地,所述纤维质材料由连续的碳、玻璃或碳化硅纤维或其混合物、特别地碳纤维构成。其以一根粗纱或若干粗纱的形式使用。

[0154] 必须将用于浸渍的所述热塑性预聚物尽可能均匀地分布在所述纤维内以得到孔隙率的最小值,意味着在所述纤维之间的空隙的最小值。实际上,当处于通过例如牵引引起的机械应力下时,该类型材料中孔隙的存在可充当应力集中点,其然后形成对于所述经浸渍的纤维质材料的破坏引发点并且使得其是机械上脆弱的。因此,所述预聚物或预聚物混合物的均匀分布使由这些经浸渍的纤维质材料形成的复合材料的机械强度和均匀性改善。

[0155] 因此,所述经浸渍的纤维质材料中的纤维水平被包括在45–65体积%、优选地50–60体积%、特别是54–60体积%之间。

[0156] 浸渍水平可通过如下测量:条带的横截面的图像分析(特别地使用显微镜或照相机或者数码照相机),通过将被聚合物浸渍的条带的表面积除以产品的总表面积(浸渍的表面积加上孔隙的表面积)。为了获得良好品质的图像,优选地将以其横向切割的条带用标准抛光树脂涂布并且用容许将样品在至少6倍的显微镜放大倍数下观察的标准协议抛光。

[0157] 有利地,所述经浸渍的纤维质材料的孔隙率水平小于10%、特别地小于5%和特别是小于2%。

[0158] 必须注意,零孔隙率水平是难以达到的,并且因此,有利地孔隙率水平大于0%但是小于以上给出的水平。

[0159] 所述孔隙率水平对应于封闭孔隙率水平并且可如下测定:通过电子显微镜,或者如本发明的实验部分中所描述地作为所述经浸渍的纤维质材料的理论密度和实验密度之间的相对差异。

[0160] 用于制备纤维质材料的方法

[0161] 用部分地聚合的热塑性预聚物(任选地与扩链剂一起)浸渍的纤维质材料可在两个步骤中制备:

[0162] 通过热塑性预聚物和任选地扩链剂的预浸渍的第一步骤和通过至少一个支持部件(部分)(E)和至少一个加热系统进行加热的第二步骤,所述支持部件定位成与所述加热系统齐平。

[0163] 第一步骤:预浸渍

[0164] 预浸渍以产生材料的第一步骤可根据本领域技术人员公知的并且特别地选自以上描述的那些的技术进行。

[0165] 因此,它们可通过如下的预浸渍技术进行:通过粉末沉积、通过熔融路线、特别地通过挤拉成型、通过熔融预聚物的十字头挤出、通过将纤维在含水预聚物粉末分散体或者含水预聚物颗粒分散体或者含水预聚物乳液或悬浮液中连续通过、通过装备有或者未装备有至少一个支持部件(E')的流化床、通过经过喷嘴或喷枪的喷射经由干法路线在装备有或者未装备有至少一个支持部件(E')的罐中。

[0166] 然而,所述预浸渍步骤取决于所使用的反应性预聚物的性质。

[0167] 因此,在相同链上携带分别为与彼此通过缩合而共反应性的两个末端官能团X'和Y'官能团的反应性预聚物的情况下,熔融路线的使用需要使用挤出机,这可引起所述预聚物在该挤出机中的聚合,以在离开所述挤出机时产生非反应性最终热塑性聚合物,这将大大地损害所述纤维的浸渍品质;在一些情况下,这可甚至堵塞所述挤出机的螺杆。

[0168] 结果,必须使用预聚物颗粒的含水分散体或者预聚物的乳液或含水悬浮液、流化床或者经过喷嘴或枪的喷射经由干法路线在罐中。

[0169] 支持体可为凹的、凸的或圆柱形的压辊,特别地其为圆柱形的。

[0170] 图1显示设置有支持体的罐的实例并且图2显示其中支持体为圆柱形的压辊的包括流化床的罐的实例。

[0171] 可在不存在流化床且装备有喷枪的情况下使用相同的罐。

[0172] 在与彼此为反应性并且各自分别携带两个相同的末端官能团X'或Y'的至少两种聚酰胺预聚物、或者至少一种携带n个反应性末端官能团X的热塑性聚酰胺预聚物与扩链剂的情况下,通过熔融路线的浸渍仅可通过如下进行:将与彼此为反应性的不同物种刚好在所述纤维的浸渍之前分开引入到混合器中,或者直接引入到浸渍腔室中。优选地,所述预浸渍步骤是使用预聚物颗粒的含水分散体或者预聚物的乳液或含水悬浮液、流化床或经过喷嘴或喷枪的喷射经由干法路线在罐中、特别地使用流化床进行的。

[0173] 有利地,所述预浸渍是用如以上定义的系统进行的并且在所述系统上游存在一个或若干支持部件(E")。

[0174] 必须注意,所述支持部件(E)和(E")无论关于其材料或形状和性质(根据形状的直

径、长度、宽度、高度等)可为相同或不同的。

[0175] 熔融路线:

[0176] 所述预浸渍步骤可通过熔融路线、特别是通过挤拉成型而进行。

[0177] 熔融路线预浸渍技术是本领域技术人员公知的且描述于以上参考文献中。

[0178] 所述预浸渍步骤通过如下进行:使所述一根粗纱或多根粗纱在包括预聚物基质的浴中通过,然后在经加热的模头中通过,其中所述浴设置有固定的或旋转的支持体,所述粗纱在所述支持体上行进,导致所述粗纱的铺展,容许所述粗纱的预浸渍。

[0179] 所述预浸渍可特别地如下进行:例如在US 2014/0005331A1中所描述地采用如该申请中描述的供应或者将树脂从所述粗纱的两侧供应并且不存在从两个表面消除所述树脂的一部分的接触表面。

[0180] 有利地,所述预浸渍步骤通过熔融路线以高的速度(意味着在所述一根粗纱或所述多根粗纱的进料速度大于或等于5m/分钟、特别是大于9m/分钟的情况下)进行。

[0181] 流化床:

[0182] 所述预浸渍步骤可在流化床中进行。

[0183] 国际申请WO 2015/121583描述了用于通过至少一个支持部件在没有加热步骤的情况下实施制造方法的示例性单元。

[0184] 该系统描述了使用包括流化床的罐来进行预浸渍步骤并且可在本发明的范围中使用。

[0185] 有利地,所述包括流化床的罐设置有至少一个支持部件(E')(图1),其可为压辊(图2)。

[0186] 支持部件(E')必须被理解为意指在所述罐中所述粗纱在其上具有行进的可能性的任何系统。支持部件(E')可具有任何形状,只要所述粗纱可在与其接触的情况下行进。

[0187] 示例性的支持部件(E')详述于图1中,而不将本发明限于其。

[0188] 必须注意,支持部件(E)和(E')无论关于其材料或形状和性质(根据形状的直径、长度、宽度、高度等)可为相同或不同的。

[0189] 然而,支持部件(E')既不加热,也不被加热。

[0190] 预浸渍所述纤维质材料的步骤是通过如下进行的:使一根或多根粗纱在包括罐(10)的预浸渍装置中通过,罐(10)设置有至少一个支持部件(E')并且包括所述至少一种预聚物和任选地扩链剂的粉末的流化床(12)。

[0191] 将所述至少一种预聚物和任选地扩链剂的粉末悬浮在添加至罐并且通过料斗(11)在罐(10)中流通的气体G(例如,空气)中。所述粗纱(一根或多跟)流通通过该流化床(12)。

[0192] 所述罐可具有任何形状,特别地圆柱形或平行六面体形的,特别地长方体形的或者立方体,有利地长方体形的。

[0193] 罐(10)可为开放或封闭的罐。

[0194] 在其中所述罐为封闭的情况下,其于是装备有密封系统,使得所述至少一种预聚物和任选地扩链剂的粉末无法离开所述罐。

[0195] 因此,该预浸渍步骤通过干法路线进行,意味着所述至少一种预聚物和任选地扩链剂为粉末形式,特别地悬浮在气体、特别是空气中,但是不能分散在溶剂或水中。

- [0196] 将待预浸渍的各粗纱从进料卷装置在通过圆柱体(未示出)产生的牵引下展开。
- [0197] 各进料卷设置有制动器(未示出)以向各纤维粗纱施加张力。在此情况下,对准模块用于使所述纤维粗纱彼此平行排列。以此方式,所述纤维粗纱无需彼此接触,使得可避免所述纤维因与彼此的摩擦引起的机械故障。
- [0198] 所述纤维粗纱或者所述平行的纤维粗纱然后传到设置有支持部件(E')的特别地包括流化床(12)的罐(10)中,在图2的情况下,支持部件(E')为压辊(24)。在粉末中的停留时间的可能控制之后的预浸渍之后,所述纤维粗纱或平行的纤维粗纱然后离开所述罐。
- [0199] 表述“在粉末中的停留时间”意味着如下的时间:在该时间期间所述粗纱与在所述流化床中的所述粉末接触。
- [0200] 如果所述纤维质材料例如玻璃纤维具有施胶,则在所述纤维质材料传入所述罐中之前可进行任选的脱胶步骤。
- [0201] 术语“施胶”表示对于在离开喷嘴时的增强纤维施加的表面处理(织物施胶)和在布上施加的表面处理(塑料施胶)。
- [0202] 有利地,在本发明的方法中使用的罐包括流化床,并且所述预浸渍步骤是随着在包括所述流化床的所述罐的入口和出口之间所述一根粗纱或多根粗纱的同时铺展而进行的。
- [0203] 表述“所述流化床的罐的入口”对应于包括与流化床的罐的一个边缘的竖直切线。
- [0204] 表述“所述流化床的罐的出口”对应于与包括流化床的罐的另一边缘的竖直切线。
- [0205] 取决于所述罐的几何形状,在其入口和出口之间的距离因此对应于:在圆柱形罐的情况下直径,在立方体形罐的情况下边,或者在长方体形的罐的情况下宽度或长度。所述铺展由如下构成:使构成所述粗纱的各纤维与在最靠近其的空间中的包围其的其它纤维尽可能多地隔离。其对应于所述粗纱的横向分离。
- [0206] 换而言之,所述粗纱的横向分离或者宽度在流化床(或者包括流化床的罐)的入口和流化床(或者包括流化床的罐)的出口之间增加,并且因此使得所述纤维质材料的改进的预浸渍成为可能。
- [0207] 因此,与来自现有技术的方法相比,在预浸渍步骤中使用至少一个支持体(E')、特别地圆柱形压辊使得改进的预浸渍成为可能。
- [0208] 表述“压辊”意指,行进的粗纱部分地或完全地搁在所述压辊的表面上,其导致所述粗纱的铺展。
- [0209] 有利地,所述至少一个压辊具有圆柱形形状,并且在用于所述流化床的罐的入口和出口之间所述一根粗纱或所述多根粗纱的铺展百分比被包括在1%和1,000%之间、优选地在100%和800%之间、优选地在200%和800%之间、和优选地在400%和800%之间。
- [0210] 铺展百分比等于粗纱的最终宽度对粗纱的最初宽度的比率乘以100。
- [0211] 所述至少一个压辊的直径为3mm-500mm、优选地10mm-100mm和特别是20mm-60mm。
- [0212] 低于3mm,由所述压辊引起的所述纤维的变形太大。
- [0213] 有利地,所述压辊为圆柱形的并且不是带槽的,并且特别地其为金属。
- [0214] 当支持部件(E')为至少一个压辊时,根据第一变型,在所述流化床中存在单个压辊并且所述预浸渍是在由所述一根粗纱或所述多根粗纱在对所述压辊的入口和对所述压辊的竖直切线之间形成的角度 $\alpha_1$ 附近进行的。

[0215] 由所述一根粗纱或多根粗纱在对所述压辊的入口和对所述压辊的竖直切线之间形成的角度 $\alpha_1$ 容许形成其中所述粉末将要集中的区域,从而导致“角部(尖角)效应”,其与由所述压辊引起的所述粗纱的同时铺展一起容许与改进的现有技术的技术相比在更大粗纱宽度上的预浸渍并且因此改进的预浸渍。

[0216] 有利地,角度 $\alpha_1$ 为0°-89°、优选地5°-85°、优选地5°-45°和优选地5°-30°。

[0217] 然而,0-5°的角度 $\alpha_1$ 有可能引起机械应力的风险,这将导致纤维的破坏,和85°-89°的角度 $\alpha_1$ 未产生对于产生“角部效应”而言足够的机械力。

[0218] 因此,等于0°的角度 $\alpha_1$ 的值对应于竖直纤维。显然,圆柱形压辊的高度是可调节的,从容使得可将所述纤维竖直地安置。

[0219] 有利地,所述罐的入口边缘(23a)装备有辊、特别是圆柱形的旋转辊,所述一根粗纱或多根粗纱在其上行进,从容导致在先的铺展。

[0220] 显然,由角度 $\alpha_1$ 导致的“角部效应”增强在一个表面上的预浸渍,但是用所述压辊获得的所述粗纱的铺展还使得可在所述粗纱的另一表面上具有预浸渍。换而言之,在由所述一根粗纱或多根粗纱在对所述至少一个压辊R<sub>1</sub>的入口和对所述压辊R<sub>1</sub>的竖直切线之间形成的角度 $\alpha_1$ 附近在所述一根粗纱或多根粗纱的一个表面上所述预浸渍得以增强,而所述铺展还使得另一表面的预浸渍成为可能。

[0221] 角度 $\alpha_1$ 如以上定义。

[0222] 有利地,所述罐的入口边缘(23a)装备有辊、特别是圆柱形的旋转辊,所述一根粗纱或多根粗纱在其上行进,从而导致在预浸渍之前铺展。

[0223] 在一种实施方式中,所述铺展是在所述罐的入口边缘(23a)处引发的并且持续在上文中定义的支持体(一个或多个)(E')处。

[0224] 在另一实施方式中,在所述包括流化床的罐的上游存在一个或若干支持体(E''),在其处引发所述铺展。

[0225] 所述支持体(一个或多个)(E'')是如对于(E')所定义的。

[0226] 有利地,所述铺展是在上文中定义的所述支持体(一个或多个)(E'')处引发的并且任选地持续在所述罐的罐入口边缘处、然后在上文中定义的所述支持体(一个或多个)(E')处。

[0227] 所述铺展于是在所述压辊(一个或多个)(E')处通过之后是最大的。

[0228] 有利地,在对支持部件(E'')的入口和所述流化床的罐的出口之间所述一根粗纱或所述多根粗纱的铺展百分比被包括在1%和1,000%之间、优选地在100%和800%之间、优选地在200%和800%之间、和优选地在400%和800%之间。

[0229] 根据其它变型,在所述流化床中可存在两个、三个或更多个辊。

[0230] 有利地,所述热塑性聚合物粉末颗粒的按体积的直径D90为30-500μm、有利地80-300μm。

[0231] 有利地,所述热塑性聚合物粉末颗粒的按体积的直径D10为5-200μm、有利地15-100μm。

[0232] 有利地,所述热塑性聚合物粉末颗粒的按体积的直径是以D90/D10比率、或者1.5-50、有利地2-10被包括的。

[0233] 有利地,所述热塑性聚合物粉末颗粒的按体积的直径D50为10-300μm、特别是30-

200μm和更特别地45–200μm。

[0234] 通过喷枪喷射：

[0235] 所述纤维质材料的预浸渍的步骤还可通过如下进行：将一根或多根粗纱送到用于通过喷射进行连续预浸渍的装置中，所述装置包括罐，所述罐包括将所述反应性预聚物粉末、任选地与扩链剂一起在辊入口处喷射在所述纤维质材料上的一个或多个喷嘴或者一个或多个枪。

[0236] 在所述罐中通过在特别地（在入口的）压辊的支持部件附近的喷嘴（一个或多个）或喷枪（一个或多个）将所述反应性预聚物粉末（一种或多种）任选地与扩链剂一起喷射在所述纤维质材料上。所述粗纱（一根或多根）流通通过该罐。

[0237] 使用喷枪的实例示于图3中，而不限于此。

[0238] 所述支持部件、和特别地所述压辊的所有特性、以及导致角部效应并且对于所述流化床详述的角度 $\alpha_1$ 对于通过喷枪喷射而言也成立。

[0239] 根据其它变型，可存在两个、三个或更多个辊，各自具有喷枪。

[0240] 第二步骤：加热

[0241] 因此，所述预浸渍步骤可通过设置有或者未设置有至少一个支持体（E'）的任何手段进行。

[0242] 所述支持体的存在容许所述粗纱的铺展并且改善所述预浸渍。然而，该支持部件的存在不是不可缺少的，只要在所述预浸渍步骤之后存在设置有至少一个支持部件（E）的加热系统。

[0243] 表述“支持部件（E）”意指所述粗纱具有在其上行进的可能性的任何系统。所述支持部件（E）可具有任何形状，只要所述粗纱可在其上行进。其可为固定的或者旋转的。

[0244] 所述加热系统为释放热或者放出辐射的任何系统，其可加热所述支持部件（E）和用树脂预浸渍的粗纱。

[0245] 其可为红外加热器、UV等或者对流加热器。

[0246] 所述支持部件（E）因此传导或者吸收由所述热放出的辐射。

[0247] 表述“热传导支持部件（C）”意指支持部件（E）由能够吸收和传导热的材料制成。

[0248] 其也可为微波或激光加热系统。

[0249] 在此情况下，所述支持部件不传导热或者不吸收由所述热放出的辐射。

[0250] 表述“非热传导支持部件（C）”意指支持部件（E）由不能吸收和传导热的材料制成。

[0251] 所述至少一个支持部件（E）位于或者被包括在所述加热系统的环境中，意味着其不在所述加热系统之外。

[0252] 有利地，所述加热系统被安装在所述至少一个支持部件（E）上面。所述加热系统处足以让存在于所述粗纱上的所述至少一种预聚物、和任选地所述扩链剂能够熔融，但是不损伤所述预聚物和任选地所述扩链剂的高度处。

[0253] 然而，所述加热系统仅包括所述至少一个支持部件（E），但是也可将所述粗纱的一部分包括在所述支持系统（E）之外，其中粗纱的所述一部分位于所述支持系统（E）之前和/或之后。

[0254] 所述加热系统和对应于R'1、R'2和R'3的三个支持体（E）的代表示于图4中，而决不局限于其。

[0255] 显然,在所述支持体下面可存在第二加热系统,从而容许在所述粗纱的两个表面上的所述预聚物的均匀熔融。

[0256] 在所述加热系统和所述支持体之间的高度为1-100cm、优选地2-30cm、特别是2-10cm。

[0257] 图4中所示的加热系统为水平系统。然而,所述加热系统可竖直地布置,且所述粗纱通过所述支持体的行进也是竖直的。

[0258] 必须注意,所述粗纱在所述加热系统处的行进速度足以让所述预聚物、和任选地所述扩链剂能够熔融并且任选地部分聚合,但是不导致所述预聚物或者所述预聚物与扩链剂的完全聚合。

[0259] 因此,该加热步骤用于使之前在所述预浸渍步骤期间进行的所述粗纱的浸渍完成并且特别地获得均匀的且达到芯的浸渍,而不引起将产生最终的热塑性聚合物的完全聚合。

[0260] 有效地,无论用于所述预浸渍步骤的系统为何,在该步骤期间,特别是如果所述预浸渍步骤是在使用支持部件(E')的情况下、例如在如以上描述的具有至少一个支持体的流化床中进行的话,发生第一铺展。

[0261] 由于所述粗纱在所述支持体(一个多个)(E')上的部分或完全行进,在对应于具有“角部效应”的支持部件(E')的所述压辊附近发生所述粗纱的第一铺展,并且由于所述粗纱在所述支持体(一个或多个)(E)上的部分或完全行进,在加热步骤期间在对应于所述支持部件(E)的所述压辊上面发生第二铺展。

[0262] 第二铺展在所述粗纱在所述加热系统中通过期间、在其在所述支持体(一个或多个)(E)上的部分或完全行进之前以所述粗纱的收缩为先导,由于在所述粗纱上的所述聚合物的熔融。

[0263] 与通过所述加热系统引起的所述聚合物基质的熔融以及所述粗纱的收缩组合的该第二铺展用于使所述预浸渍均匀化并且因此完成所述浸渍,且用于因此对芯具有浸渍并具有按体积计的高的纤维水平(其特别地恒定在所述条或条带的体积的至少70%中、特别地在所述条或条带的体积的至少80%中、特别地在所述条或条带的体积的至少90%中、更特别地在所述条或条带的体积的至少95%中),并且还用于降低孔隙率。

[0264] 所述铺展是所使用的纤维质材料的函数。例如,碳纤维材料的铺展远大于亚麻纤维材料的铺展。

[0265] 所述铺展还是所述粗纱中的纤维的数量、其平均直径以及由于施胶引起的其内聚的函数。

[0266] 有利地,在对第一压辊R'1的入口和第三压辊R'3的出口之间在加热步骤期间的铺展百分比为约20-150%、特别是50-75%。

[0267] 在所述条通过所述第一加热系统之后,所述条收缩。

[0268] 与在所述加热步骤期间所述热塑性聚合物的熔融以及所述粗纱的收缩组合的在所述加热步骤期间的不同于的铺展使得可在所述加热步骤之后产生45%-64体积%、优选地50%-60体积%、特别是54-60体积%的经浸渍的纤维水平(通过经由熔融路线的常规路线无法达到的纤维水平),其中按体积计的纤维水平和纤维分布在所述纤维质材料的全部长度上在所述纤维质材料的中间平面的任意侧上平均来说是基本上相同的,从而特别地导

致获得特别地单层纤维质材料。

[0269] 低于45%纤维,当其涉及机械性质时,增强不是令人感兴趣的。

[0270] 高于65%,达到所述方法的极限并且再次损失机械性质。

[0271] 有利地,所述经浸渍的纤维质材料的孔隙率水平小于10%、特别地小于5%和特别是小于2%。

[0272] 因此,这使得可以高的行进速度工作并且因此降低生产成本。

[0273] 成型步骤

[0274] 任选地,进行将所述经浸渍的纤维质材料的所述一根粗纱或所述平行的多根粗纱成型的步骤。

[0275] 可使用压延系统,例如描述于WO 2015/121583中的。

[0276] 以与以上相同的方式,所述粗纱在压延机处的行进速度足以让所述预聚物、和任选地所述扩链剂能够成型和任选地部分聚合,但是不导致所述预聚物、或者所述预聚物与扩链剂的完全聚合。

[0277] 根据另一方面,本发明涉及如上文中定义的经浸渍的纤维质材料用于制备包括如下的经浸渍的纤维质材料的用途:具有连续纤维的纤维质材料和至少一种非反应性热塑性聚合物,其数均分子量Mn大于10,000、优选地在从10,000至40,000、优选地从12,000至30,000延伸的范围内。

[0278] 有利地,并且熔融粘度大于100Pa.s、特别是大于200Pa.s、优选地>400Pa.s和更优选地>600Pa.s。

[0279] 有利地,包括具有连续纤维的纤维质材料和至少一种非反应性热塑性聚合物的所述经浸渍的纤维质材料的制备是通过加热进行的,其容许所述反应性热塑性预聚物的聚合。

[0280] 根据另一方面,本发明涉及经浸渍的纤维质材料(例如以上定义的)用于制备如下的校准条带的用途:其适合于通过经由自动机械(机器人)自动施加所述条带而制造三维复合物部件。

[0281] 根据另一方面,本发明涉及包括至少一种如以上定义的纤维质材料的条带。

[0282] 有利地,所述条带为单向的单个条带或者多个单向的平行条带。

[0283] 有利地,所述条带具有适合于在三维部件的制造中的自动机械施加而不需要切割的宽度(l)和厚度(ep),和优选地至少5mm且最高达400mm、优选地在5和50mm之间、和甚至更优选地在5和20mm之间的宽度(l)。

[0284] 有利地,所述带的热塑性预聚物为:聚酰胺,特别地选自脂族聚酰胺例如PA 6、PA 11、PA 12、PA 66、PA 46、PA 610、PA 612、PA 1010、PA 1012、PA 11/1010或PA 12/1010或半芳族聚酰胺例如PA MXD6和PA MXD10或者选自PA 6/6T、PA 6I/6T、PA 66/6T、PA 11/10T、PA 11/6T/10T、PA MXDT/10T、PA MPMDT/10T、PA BACT/6T、PA BACT/10T和PA BACT/10T/6T;PEEK、PEKK、和PEI或其混合物。

[0285] 有利地,其特别地选自脂族聚酰胺例如PA 6、PA 11、PA 12、PA 11/1010或PA 12/1010或半芳族聚酰胺例如PA MXD6和PA MXD10或者选自PA 6/6T、PA 6I/6T、PA 66/6T、PA 11/10T、PA 11/6T/10T、PA MXDT/10T、PA MPMDT/10T和PA BACT/10T、PA BACT/6T、PA BACT/10T/6T。

[0286] 根据另一方面,本发明涉及条带(例如以上定义的)在三维复合物部件的制造中的用途。

[0287] 如上文中定义的用预聚物浸渍的纤维质材料可用于热冲压,例如通过如下:通过自动机械放置(沉积)用预聚物浸渍的条带而扁平地预成形,然后将所述经浸渍的条带预热以提高熔融粘度和因此提高数均分子量,并且接着将用最终的非反应性热塑性聚合物浸渍的条带转移到模具中,容许约1分钟的周期时间和低得多的能源成本。

[0288] 有利地,所述复合物部件的所述制造涉及如下领域:运输、特别地汽车,石油和天然气、特别地海上石油和天然气,储气,航空,船舶和铁路;可再生能源、特别地风能、潮汐、储能装置、太阳能面板;热防护面板;运动和休闲、健康和医疗、和电子设备。

[0289] 根据另一方面,本发明涉及三维复合物部件,特征在于其得自如以上定义的经浸渍的纤维质材料的至少一个单向条带的使用。

[0290] 本发明方法的有利实施方式

[0291] 有利地,所述纤维质材料选自碳纤维和玻璃纤维粗纱。

[0292] 有利地,用于浸渍碳纤维的热塑性预聚物选自:聚酰胺,特别地脂族聚酰胺例如PA 11、PA 12、PA 11/1010和PA 12/1010,半芳族聚酰胺特别地PA 11/10T、PA 11/6T/10T、PA MXDT/10T、PA MPMDT/10T、PA BACT/10T、PA BACT/6T、PA BACT/10T/6T、PA MXD6和PA MXD10,PEKK和PEI或其混合物。

[0293] 有利地,用于浸渍玻璃纤维的热塑性预聚物选自:聚酰胺,特别地脂族聚酰胺例如PA 11、PA 12、PA 11/1010和PA 12/1010,半芳族聚酰胺特别地PA 11/10T、PA 11/6T/10T、PA MXDT/10T、PA MPMDT/10T、PA BACT/10T、PA BACT/6T、PA BACT/10T/6T、PA MXD6和PA MXD10,PEKK和PEI或其混合物。

[0294] 有利地,所述纤维质材料包括碳纤维粗纱并且用于浸渍碳纤维的热塑性预聚物选自:聚酰胺,特别地脂族聚酰胺例如PA 11、PA 12、PA PA11/1010和PA 12/1010,半芳族聚酰胺特别地PA 11/10T、PA 11/6T/10T、PA MXDT/10T、PA MPMDT/10T、PA BACT/10T、PA BACT/6T、PA BACT/10T/6T、PA MXD6和PA MXD10,PEKK和PEI或其混合物。

[0295] 有利地,所述纤维质材料由碳纤维粗纱构成并且用于浸渍碳纤维的热塑性预聚物选自:聚酰胺,特别是脂族聚酰胺例如PA 11、PA 12、PA 11/1010和PA 12/1010,半芳族聚酰胺特别是PA 11/10T、PA 11/6T/10T、PA MXDT/10T、PA MPMDT/10T、PA BACT/10T、PA BACT/6T、PA BACT/10T/6T、PA MXD6和PA MXD10,PEKK和PEI或其混合物。

[0296] 有利地,所述纤维质材料包括玻璃纤维粗纱并且用于浸渍玻璃纤维的热塑性预聚物选自:聚酰胺,特别是脂族聚酰胺例如PA11、PA12、PA11/1010和PA12/1010,半芳族聚酰胺特别是PA 11/10T、PA 11/6T/10T、PA MXDT/10T、PAMPMDT/10T、PA BACT/10T、PA BACT/6T、PA BACT/10T/6T、PA MXD6和PA MXD10,PEKK和PEI或其混合物。

[0297] 有利地,所述纤维质材料由玻璃纤维粗纱构成并且用于浸渍玻璃纤维的热塑性预聚物选自:聚酰胺,特别是脂族聚酰胺例如PA 11、PA 12、PA11/1010和PA 12/1010,半芳族聚酰胺特别是PA 11/10T、PA 11/6T/10T、PA MXDT/10T、PA MPMDT/10T、PA BACT/10T、PA BACT/6T、PA BACT/10T/6T、PA MXD6和PA MXD10,PEKK和PEI或其混合物。

[0298] 有利地,所述纤维质材料包括碳纤维粗纱并且用于浸渍碳纤维的热塑性预聚物选自:聚酰胺,特别是脂族聚酰胺例如PA 11、PA 12、PA 11/1010和PA 12/1010,半芳族聚酰胺

特别是PA 11/10T、PA 11/6T/10T、PA MXDT/10T、PA MPMDT/10T、PA BACT/10T、PA BACT/6T、PA BACT/10T/6T、PA MXD6和PA MXD10,PEKK和PEI或其混合物,并且所述热塑性聚合物的Tg为≥80℃或者Tf为≥150℃。

[0299] 有利地,所述纤维质材料由碳纤维粗纱构成并且用于浸渍碳纤维的热塑性预聚物选自:聚酰胺,特别是脂族聚酰胺例如PA 11、PA 12、PA 11/1010和PA 12/1010,半芳族聚酰胺特别是PA 11/10T、PA 11/6T/10T、PA MXDT/10T、PA MPMDT/10T、PA BACT/10T、PA BACT/6T、PA BACT/10T/6T、PA MXD6和PA MXD10,PEKK和PEI或其混合物,并且所述热塑性聚合物的Tg为≥80℃或者Tf为≥150℃。

[0300] 有利地,所述纤维质材料包括碳纤维粗纱并且用于浸渍碳纤维的热塑性预聚物选自:聚酰胺,特别是脂族聚酰胺例如PA 11、PA 12、PA 11/1010和PA 12/1010,半芳族聚酰胺特别是PA 11/10T、PA 11/6T/10T、PA MXDT/10T、PA MPMDT/10T、PA BACT/10T、PA BACT/6T、PA BACT/10T/6T、PA MXD6和PA MXD10,PEKK和PEI或其混合物,并且所述热塑性聚合物的Tg为≥100℃或者Tf为≥150℃。

[0301] 有利地,所述纤维质材料由碳纤维粗纱构成并且用于浸渍碳纤维的热塑性预聚物选自:聚酰胺,特别是脂族聚酰胺例如PA 11、PA 12、PA 11/1010和PA 12/1010,半芳族聚酰胺特别是PA 11/10T、PA 11/6T/10T、PA MXDT/10T、PA MPMDT/10T、PA BACT/10T、PA BACT/6T、PA BACT/10T/6T、PA MXD6和PA MXD10,PEKK和PEI或其混合物,并且所述热塑性聚合物的Tg为≥100℃或者Tf为≥150℃。

[0302] 有利地,所述纤维质材料包括碳纤维粗纱并且用于浸渍碳纤维的热塑性预聚物选自:聚酰胺,特别是脂族聚酰胺例如PA 11、PA 12、PA 11/1010和PA 12/1010,半芳族聚酰胺特别是PA 11/10T、PA 11/6T/10T、PA MXDT/10T、PA MPMDT/10T、PA BACT/10T、PA BACT/6T、PA BACT/10T/6T、PA MXD6和PA MXD10,PEKK和PEI或其混合物,并且所述热塑性聚合物的Tg为≥120℃或者Tf为≥150℃。

[0303] 有利地,所述纤维质材料由碳纤维粗纱构成并且用于浸渍碳纤维的热塑性预聚物选自:聚酰胺,特别是脂族聚酰胺例如PA 11、PA 12、PA 11/1010和PA 12/1010,半芳族聚酰胺特别是PA 11/10T、PA 11/6T/10T、PA MXDT/10T、PA MPMDT/10T、PA BACT/10T、PA BACT/6T、PA BACT/10T/6T、PA MXD6和PA MXD10,PEKK和PEI或其混合物,并且所述热塑性聚合物的Tg为≥120℃或者Tf为≥150℃。

[0304] 有利地,所述纤维质材料包括碳纤维粗纱并且用于浸渍碳纤维的热塑性预聚物选自:聚酰胺,特别是脂族聚酰胺例如PA 11、PA 12、PA 11/1010和PA 12/1010,半芳族聚酰胺特别是PA 11/10T、PA 11/6T/10T、PA MXDT/10T、PA MPMDT/10T、PA BACT/10T、PA BACT/6T、PA BACT/10T/6T、PA MXD6和PA MXD10,PEKK和PEI或其混合物,并且所述热塑性聚合物的Tg≥140℃或者Tf为≥150℃。

[0305] 有利地,所述纤维质材料由碳纤维粗纱构成并且用于浸渍碳纤维的热塑性预聚物选自:聚酰胺,特别是脂族聚酰胺例如PA 11、PA 12、PA 11/1010和PA 12/1010,半芳族聚酰胺特别是PA 11/10T、PA 11/6T/10T、PAMXDT/10T、PA MPMDT/10T、PA BACT/10T、PA BACT/6T、PA BACT/10T/6T、PA MXD6和PA MXD10,PEKK和PEI或其混合物,并且所述热塑性聚合物的Tg≥140℃或者Tf为≥150℃。

[0306] 有利地,所述纤维质材料包括玻璃纤维粗纱并且用于浸渍玻璃纤维的热塑性预聚

物选自：聚酰胺，特别是脂族聚酰胺例如PA 11、PA 12、PA11/1010、PA 12/1010，半芳族聚酰胺特别是PA 11/10T、PA 11/6T/10T、PA MXDT/10T、PA MPMDT/10T、PA BACT/10T、PA BACT/6T、PA BACT/10T/6T、PA MXD6和PA MXD10，PEKK和PEI或其混合物，并且所述热塑性聚合物的Tg为≥80°C或者Tf为≥150°C。

[0307] 有利地，所述纤维质材料由玻璃纤维粗纱构成并且用于浸渍玻璃纤维的热塑性预聚物选自：聚酰胺，特别是脂族聚酰胺例如PA 11、PA 12、PA11/1010和PA 12/1010，半芳族聚酰胺特别是PA 11/10T、PA 11/6T/10T、PA MXDT/10T、PA MPMDT/10T、PA BACT/10T、PA BACT/6T、PA BACT/10T/6T、PA MXD6和PA MXD10，PEKK和PEI或其混合物，并且所述热塑性聚合物的Tg为≥80°C或者Tf为≥150°C。

[0308] 有利地，所述纤维质材料包括玻璃纤维粗纱并且用于浸渍玻璃纤维的热塑性预聚物选自：聚酰胺，特别是脂族聚酰胺例如PA 11、PA 12、PA11/1010和PA 12/1010，半芳族聚酰胺特别是PA 11/10T、PA 11/6T/10T、PA MXDT/10T、PA MPMDT/10T、PA BACT/10T、PA BACT/6T、PA BACT/10T/6T、PA MXD6和PA MXD10，PEKK和PEI或其混合物，并且所述热塑性聚合物的Tg为≥100°C或者Tf为≥150°C。

[0309] 有利地，所述纤维质材料由玻璃纤维粗纱构成并且用于浸渍玻璃纤维的热塑性预聚物选自：聚酰胺，特别是脂族聚酰胺例如PA 11、PA 12、PA11/1010和PA 12/1010，半芳族聚酰胺特别是PA 11/10T、PA 11/6T/10T、PA MXDT/10T、PA MPMDT/10T、PA BACT/10T、PA BACT/6T、PA BACT/10T/6T、PA MXD6和PA MXD10，PEKK和PEI或其混合物，并且所述热塑性聚合物的Tg为≥100°C或者Tf为≥150°C。

[0310] 有利地，所述纤维质材料包括玻璃纤维粗纱并且用于浸渍玻璃纤维的热塑性预聚物选自：聚酰胺，特别是脂族聚酰胺例如PA 11、PA 12、PA11/1010和PA 12/1010，半芳族聚酰胺特别是PA 11/10T、PA 11/6T/10T、PA MXDT/10T、PA MPMDT/10T、PA BACT/10T、PA BACT/6T、PABACT/10T/6T、PA MXD6和PA MXD10，PEKK和PEI或其混合物，并且所述热塑性聚合物的Tg为≥120°C或者Tf为≥150°C。

[0311] 有利地，所述纤维质材料由玻璃纤维粗纱构成并且用于浸渍玻璃纤维的热塑性预聚物选自：聚酰胺，特别是脂族聚酰胺例如PA 11、PA 12、PA11/1010和PA 12/1010，半芳族聚酰胺特别是PA 11/10T、PA 11/6T/10T、PA MXDT/10T、PA MPMDT/10T、PA BACT/10T、PA BACT/6T、PA BACT/10T/6T、PA MXD6和PA MXD10，PEKK和PEI或其混合物，并且所述热塑性聚合物的Tg为≥120°C或者Tf为≥150°C。

[0312] 有利地，所述纤维质材料包括玻璃纤维粗纱并且用于浸渍玻璃纤维的热塑性预聚物选自：聚酰胺，特别是脂族聚酰胺例如PA 11、PA 12、PA11/1010和PA 12/1010，半芳族聚酰胺特别是PA 11/10T、PA 11/6T/10T、PA MXDT/10T、PA MPMDT/10T、PA BACT/10T、PA BACT/6T、PA BACT/10T/6T、PA MXD6和PA MXD10，PEKK和PEI或其混合物，并且所述热塑性聚合物的Tg为≥140°C或者Tf为≥150°C。

[0313] 有利地，所述纤维质材料由玻璃纤维粗纱构成并且用于浸渍玻璃纤维的热塑性预聚物选自：聚酰胺，特别是脂族聚酰胺例如PA 11、PA 12、PA11/1010和PA 12/1010，半芳族聚酰胺特别是PA 11/10T、PA 11/6T/10T、PA MXDT/10T、或PA MPMDT/10T、或PA BACT/10T、PA BACT/6T、PA BACT/10T/6T，PEKK和PEI或其混合物，并且所述热塑性聚合物的Tg为≥140°C或者Tf为≥150°C。

[0314] 有利地,所述纤维质材料包括如上文中定义的玻璃纤维或碳纤维粗纱并且用于浸渍纤维的热塑性预聚物选自脂族聚酰胺例如PA 11、PA 12、PA11/1010和PA 12/1010,半芳族聚酰胺特别是PA 11/10T、PA 11/6T/10T、PA MXDT/10T、PA MPMDT/10T、或PA BACT/10T、PA BACT/6T、PA BACT/10T/6T,并且所述热塑性预聚物的Tg和Tf如上文中定义。

## 附图说明

[0315] 图1详述包括流化床(12)的罐(10),其具有高度可调节的支持部件(22)。罐入口的边缘装备有粗纱21a在其上行进的旋转辊23a并且罐出口的边缘装备有粗纱21b在其上行进的旋转辊23b。

[0316] 图2表示描述对于包括流化床(12)的罐(10)使用单个压辊的实施方式,其中存在单个圆柱形压辊(24)并且显示角度 $\alpha_1$ 。

[0317] 在纤维附近的箭头表示纤维的行进方向。

[0318] 图3表示描述对于包括用于粉末(32)的喷枪(31)的罐(30),使用单个压辊的实施方式,其中存在单个圆柱形压辊(33)并且显示角度 $\alpha''_1$ 。

[0319] 在纤维附近的箭头表示纤维的行进方向。

[0320] 图4显示三辊-加热系统的图。

[0321] 图5显示根据实施例1的通过D50=115μm的PA MPMDT/10T非反应性聚合物粉末浸渍的1/4"Toray,12K T700S 31E碳纤维粗纱的横截面图的用扫描电子显微镜拍摄的照片。

[0322] 一根纤维的直径表示7μm。

[0323] 图6显示通过具有Tg 125°C以及Mn 5100的携带两个NH2和CO2H共反应性官能团的MPMDT/10T反应性预聚物粉末浸渍、然后用加热系统聚合的1/4"Toray,12K T700S 31E碳纤维粗纱的横截面图的用扫描电子显微镜拍摄的照片。

[0324] 一根纤维的直径表示7μm。

[0325] 以下实施例说明本发明的范围,而没有限制。

[0326] 实施例1:包括在以在罐上游的支持体为先导的具有单个辊的流化床中通过非反应性聚酰胺粉末预浸渍纤维质材料(碳纤维)的步骤和红外加热步骤的操作模式(对比例)

[0327] 执行以下操作模式:

[0328] 在包括流化床的罐的上游存在四个具有8cm直径的圆柱形且固定的辊并且粗纱在其上行进。

[0329] 所述辊相隔54cm(在第一个和最后的辊之间的距离)。

[0330] 预浸渍步骤

[0331] -在所述罐(L=500mm,W=500mm,H=600mm)中的25cm直径的圆柱形压辊R<sub>1</sub>。

[0332] -在所述粉末中0.3秒停留时间

[0333] -角度 $\alpha_1$ 为25°

[0334] -对于1/4"Toray,12K T700S 31E碳纤维粗纱,铺展约100% (或者宽度乘以2)

[0335] -对于MPMDT/10T粉末,D50=115μm,(D10=49μm,D90=207μm)。

[0336] -所述罐的边缘装备有固定的辊。

[0337] 根据以下操作模式将所述纤维质材料(1/4"碳纤维粗纱)通过具有上文中定义的粒度的MPMDT 10T聚酰胺预浸渍:

- [0338] 加热步骤
- [0339] 加热系统为图1中所描述的、但是使用具有8mm直径的八个固定的圆柱形辊R' <sub>1</sub>至R' <sub>8</sub>的加热系统。
- [0340] 粗纱的进料速度为10m/分钟。
- [0341] 所使用的红外具有25kW的功率；在红外和上部辊之间的高度为4cm并且在红外和下部辊之间的高度为9cm。
- [0342] 角度α' <sub>1</sub>至α' <sub>8</sub>相同并且为25°。
- [0343] 高度h为20mm
- [0344] 长度l为1,000mm
- [0345] 八个辊各自相隔43mm。
- [0346] 在加热步骤之后通过各自装备有1kW IR的串联安装的两个压延机进行压延。
- [0347] 图5显示所得的用MPMDT/10T浸渍的纤维质材料。
- [0348] 实施例2：根据本发明的包括在以罐上游的支持体为先导的具有单个辊的流化床中通过反应性MPMDT/10T预聚物粉末预浸渍纤维质材料(碳纤维)的步骤和红外加热步骤的操作模式
- [0349] 通过使用具有Tg 125°C和Mn 5100的携带两个NH<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>H共反应性官能团的MPMDT/10T预聚物进行与对于实施例1相同的操作模式。
- [0350] -对于MPMDT/10T粉末，D<sub>50</sub>=115μm, (D<sub>10</sub>=49μm, D<sub>90</sub>=207μm)。
- [0351] -所述罐的边缘装备有固定的辊。
- [0352] 在加热系统下面通过之后MPMDT/10T的Mn为16,000。
- [0353] 图6显示所得的用MPMDT/10T预聚物浸渍的纤维质材料。
- [0354] 这证明了通过携带两个NH<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>H共反应性官能团的反应性预聚物粉末的浸渍方法，然后用红外加热系统进行聚合的效力。
- [0355] 实施例3：孔隙率水平即在理论和实验密度之间的相对差异的测定(一般方法)
- [0356] a) 所需要的数据为：
- [0357] -热塑性基质的密度
- [0358] -纤维的密度
- [0359] -增强体的克重：
- [0360] • 线密度(g/m)，例如，对于1/4英寸带(来自单一粗纱)
- [0361] • 表面密度(g/m<sup>2</sup>)，例如，对于较宽的带或布
- [0362] b) 要进行的测量：
- [0363] 样品的数量必须为至少30，使得结果代表所研究的材料。
- [0364] 要进行的测量为：
- [0365] -所收集的样品的尺寸：
- [0366] o长度(如果线密度是已知的)。
- [0367] o长度和宽度(如果表面密度是已知的)。
- [0368] -所收集的样品的实验密度：
- [0369] o在空气中和在水中的质量测量。
- [0370] -纤维水平的测量是根据ISO 1172:1999或者通过热重分析(TGA)测定的，例如按

照文献B.Benzler, Applications Laboratory, Mettler Toledo, Giesen, UserCom 1/2001 测定的。

[0371] 碳纤维水平的测量可根据ISO 14127:2008测定。

[0372] 由纤维水平确定理论密度：

[0373] a) 由纤维水平确定理论密度：

$$[0374] \frac{\%Mf_{th}}{Me_{air}} = \frac{m_l \cdot L}{Me_{air}}$$

[0375] 其中

[0376]  $m_l$ 为带的线密度，

[0377] L为样品的长度, 和

[0378]  $Me_{air}$ 为在空气中测量的样品的质量。

[0379] 假定纤维密度水平的变化与基质水平的变化直接相关,而不考虑在增强体中的纤维的量的变化。

[0380] b) 理论密度的确定

$$[0381] d_{th} = \frac{1}{\frac{1 - \%Mf_{th}}{d_m} + \frac{\%Mf_{th}}{d_f}}$$

[0382] 其中 $d_m$ 和 $d_f$ 为基质和纤维分别的密度。

[0383] 由此计算的理论密度为如果在样品中不存在孔隙的话可实现的密度。

[0384] c) 孔隙率的评价：

[0385] 孔隙率于是为在理论密度和实验密度之间的相对差异。

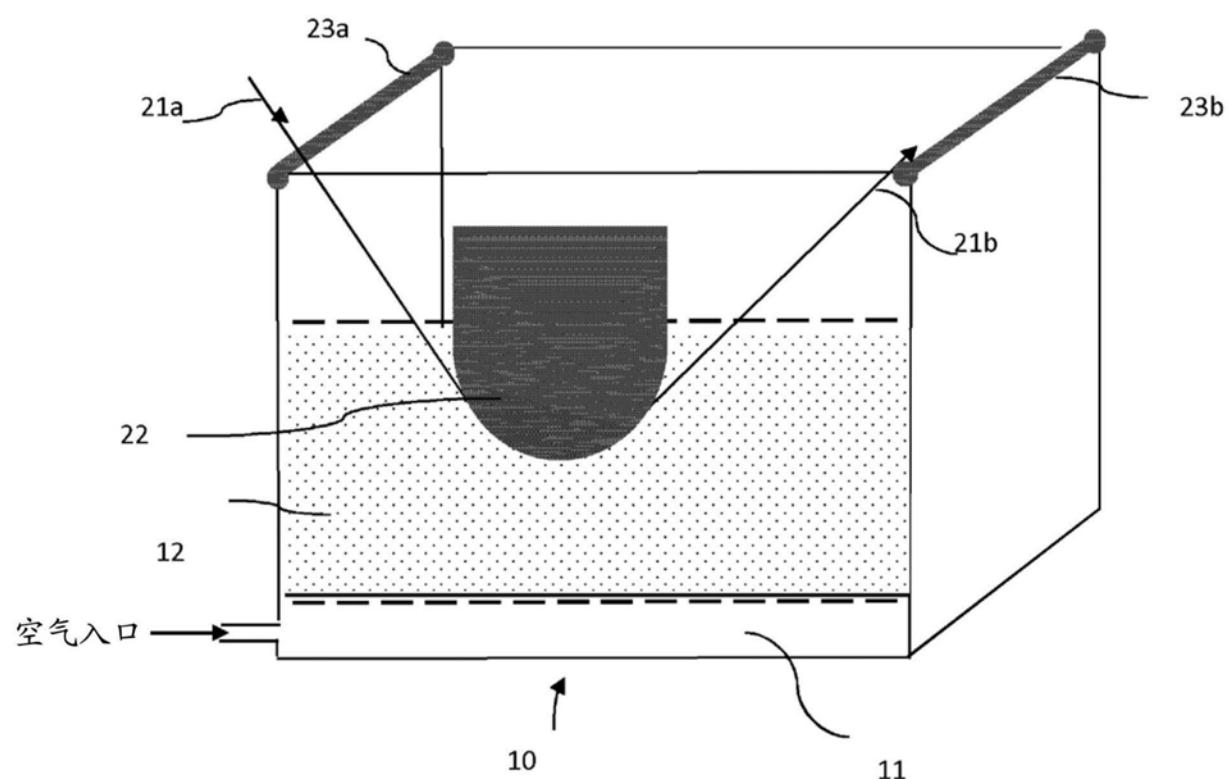


图1

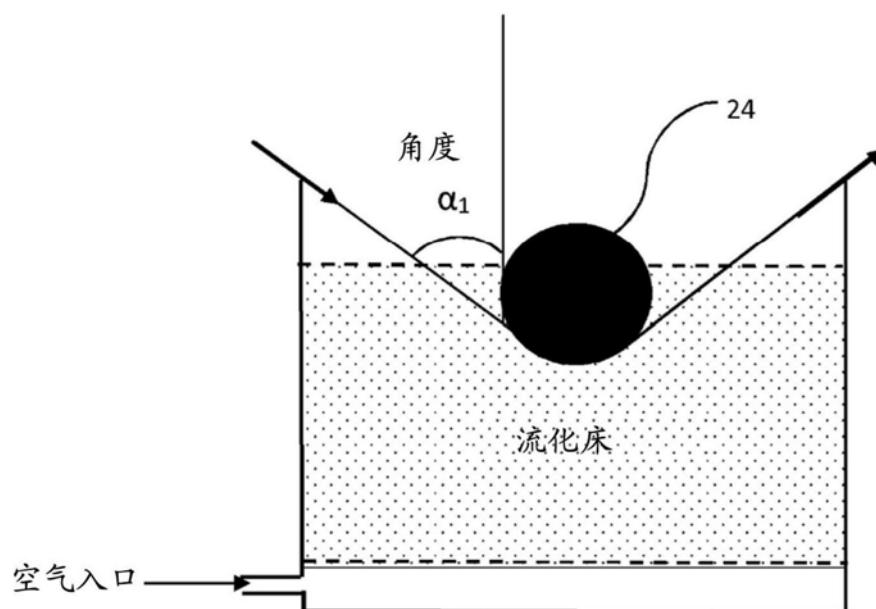


图2

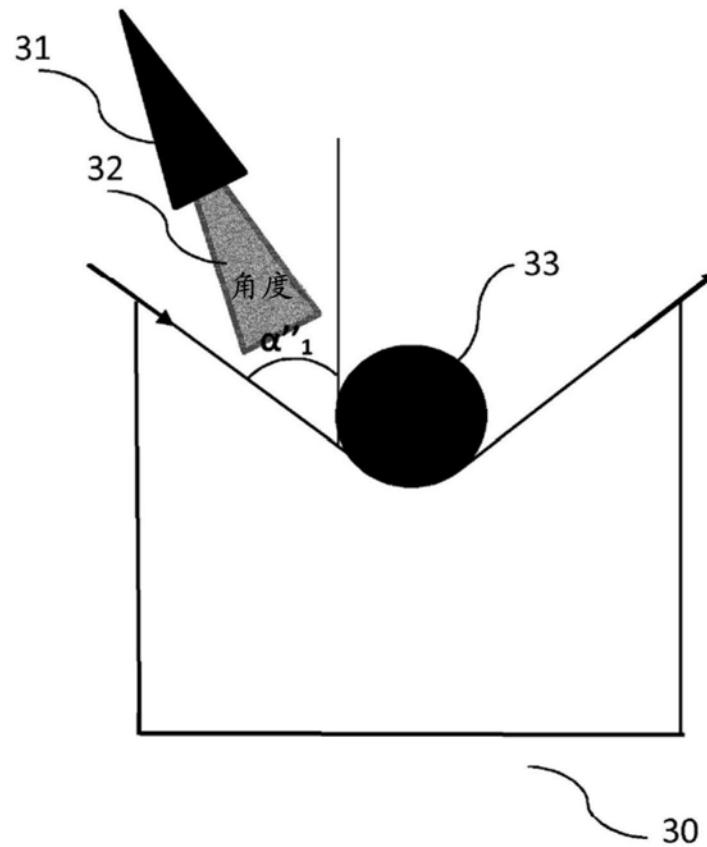


图3

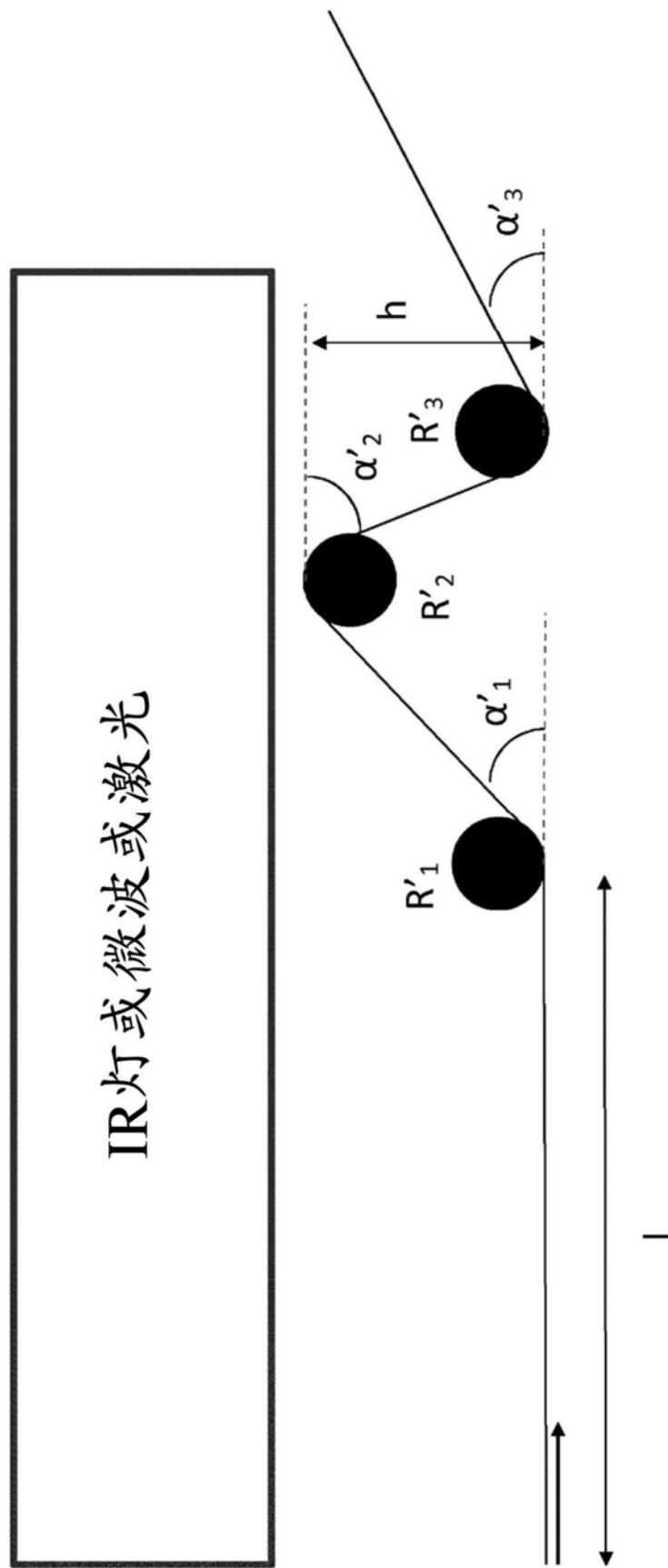


图4

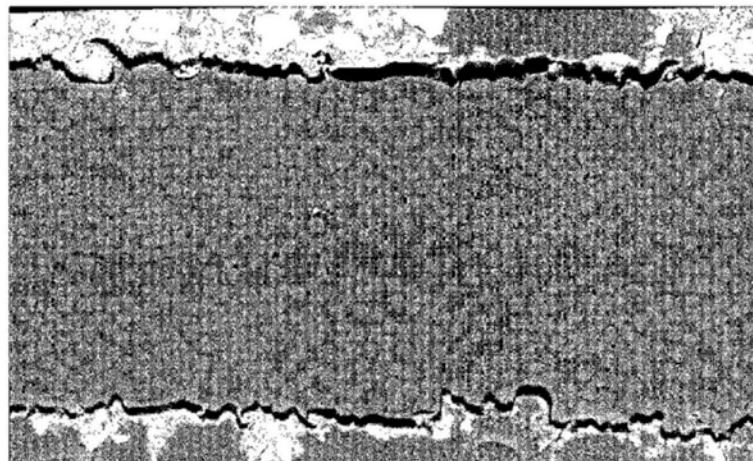


图5

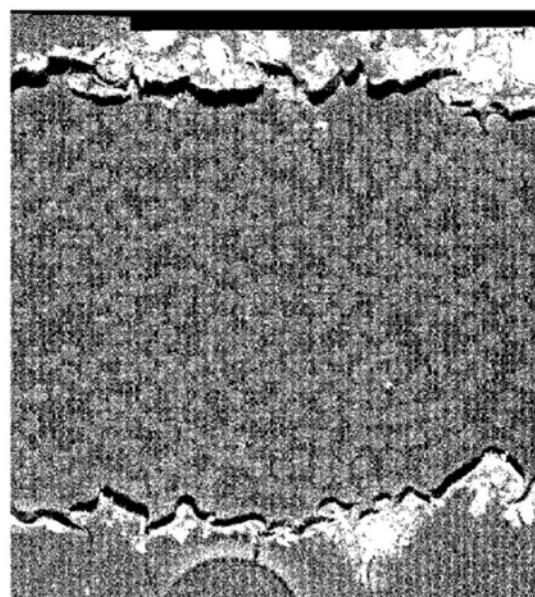


图6