



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101454502 B

(45) 授权公告日 2012. 12. 12

(21) 申请号 200780019815. 2

(22) 申请日 2007. 04. 19

(30) 优先权数据

06008904. 2 2006. 04. 28 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 11. 28

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2007/003421 2007. 04. 19

(87) PCT申请的公布数据

W02007/124867 DE 2007. 11. 08

(73) 专利权人 东邦泰纳克丝欧洲有限公司

地址 德国伍珀塔尔

(72) 发明人 S·施图斯根 B·沃尔曼

M·舒伯特

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 刘金辉

(51) Int. Cl.

D06M 15/55 (2006. 01)

C08J 5/24 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 特开2004285488 A, 2004. 10. 14, [0005],
[0006], [0035], [0039]–[0041] 段, 实施例 1–2.

JP 特开2004285488 A, 2004. 10. 14, [0005],
[0006], [0035], [0039]–[0041] 段, 实施例 1–2.

W0 2005095080 A1, 2005. 10. 13, 权利要求
1–4.

审查员 赵晓娣

权利要求书 2 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

碳纤维

(57) 摘要

本发明公开了由已通过电化学氧化预处理的碳纤维组成的碳纤维。本发明碳纤维的特征在于它们被提供了含环氧树脂、乙烯基组分和增塑剂的制剂, 所述制剂的量相对于碳纤维和所述制剂的总量为 0. 3–5wt %。

1. 碳纤维,其已通过电化学氧化预处理,其特征在于它们具有含环氧树脂、乙烯基组分和增塑剂的整理剂,所述整理剂的量相对于具有所述整理剂的碳纤维为 0.3-5wt%,其中整理剂包含 10-40wt% 环氧树脂混合物,10-40wt% 乙烯基组分和 20-50wt% 增塑剂,并且所有组分之和为 100wt%。

2. 权利要求 1 的碳纤维,其特征在于它们具有相对于具有所述整理剂的碳纤维为 1.0-1.5wt% 的整理剂。

3. 权利要求 1 的碳纤维,其特征在于所述环氧树脂是混合物 E,所述混合物由至少两种环氧树脂 E1 和 E2 组成,E1 具有 2000-2300mmol/kg 树脂的环氧值,E2 具有 500-650mmol/kg 树脂的环氧值,并且所述混合物中环氧树脂 E1 和 E2 的重量比 E1 : E2 要选择成使得树脂混合物具有 550-2100mmol/kg 树脂的环氧值。

4. 权利要求 2 的碳纤维,其特征在于所述环氧树脂是混合物 E,所述混合物由至少两种环氧树脂 E1 和 E2 组成,E1 具有 2000-2300mmol/kg 树脂的环氧值,E2 具有 500-650mmol/kg 树脂的环氧值,并且所述混合物中环氧树脂 E1 和 E2 的重量比 E1 : E2 要选择成使得树脂混合物具有 550-2100mmol/kg 树脂的环氧值。

5. 权利要求 1-4 中任一项的碳纤维,其特征在于多官能乙烯基组分用作所述乙烯基组分。

6. 权利要求 5 的碳纤维,其特征在于 N,N,N',N' - 四缩水甘油基间苯二甲胺的四甲基丙烯酸酯用作所述乙烯基组分。

7. 权利要求 1-4 中任一项的碳纤维,其特征在于表现出热塑性和延展行为的物质用作所述增塑剂。

8. 权利要求 5 的碳纤维,其特征在于表现出热塑性和延展行为的物质用作所述增塑剂。

9. 权利要求 6 的碳纤维,其特征在于表现出热塑性和延展行为的物质用作所述增塑剂。

10. 权利要求 7 的碳纤维,其特征在于 NBR 橡胶改性的树脂或聚羟基醚用作所述增塑剂。

11. 权利要求 8 的碳纤维,其特征在于 NBR 橡胶改性的树脂或聚羟基醚用作所述增塑剂。

12. 权利要求 9 的碳纤维,其特征在于 NBR 橡胶改性的树脂或聚羟基醚用作所述增塑剂。

13. 根据权利要求 1-4 中任一项的碳纤维,其特征在于当它们加工成具有聚乙烯基酯树脂基体的测试样品时,具有根据 EN 2563 至少为 65MPa 的表观层间剪切强度,以及根据 EN 6033 至少为 750J/m² 的层间断裂韧度能,由此所述测试样品符合根据 EN 2565 碳纤维增强测试板所要求的质量。

14. 根据权利要求 5 的碳纤维,其特征在于当它们加工成具有聚乙烯基酯树脂基体的测试样品时,具有根据 EN 2563 至少为 65MPa 的表观层间剪切强度,以及根据 EN 6033 至少为 750J/m² 的层间断裂韧度能,由此所述测试样品符合根据 EN 2565 碳纤维增强测试板所要求的质量。

15. 根据权利要求 7 的碳纤维,其特征在于当它们加工成具有聚乙烯基酯树脂基体的

测试样品时,具有根据 EN 2563 至少为 65MPa 的表观层间剪切强度,以及根据 EN 6033 至少为 750J/m^2 的层间断裂韧度能,由此所述测试样品符合根据 EN 2565 碳纤维增强测试板所要求的质量。

16. 权利要求 13 的碳纤维,其特征在于当它们加工成测试样品时,具有根据 EN 2563 为 65-80MPa 的表观层间剪切强度以及根据 EN 6033 为 $750-1500\text{J/m}^2$ 的层间断裂韧度能。

17. 权利要求 14 的碳纤维,其特征在于当它们加工成测试样品时,具有根据 EN 2563 为 65-80MPa 的表观层间剪切强度以及根据 EN 6033 为 $750-1500\text{J/m}^2$ 的层间断裂韧度能。

18. 权利要求 15 的碳纤维,其特征在于当它们加工成测试样品时,具有根据 EN 2563 为 65-80MPa 的表观层间剪切强度以及根据 EN 6033 为 $750-1500\text{J/m}^2$ 的层间断裂韧度能。

19. 碳纤维纱,包含 3000-24000 根由权利要求 1-18 中任一项的碳纤维构成的碳纤维丝。

20. 根据权利要求 19 的碳纤维纱,包含 12000-24000 根由权利要求 1-18 中任一项的碳纤维构成的碳纤维丝。

碳纤维

[0001] 本发明涉及碳纤维和含这种碳纤维的碳纤维纱。

[0002] 碳纤维众所周知。碳纤维的一大应用领域是增强塑料。为使增强塑料适合更高的需求,碳纤维与待增强塑料之间的相互作用正变得愈来愈重要。

[0003] 本发明的目的是提供特别适用于塑料增强的碳纤维。这些碳纤维应该特别适用于增强聚乙烯基酯 (PVE)。

[0004] 本发明的目的通过这种碳纤维实现:该碳纤维已通过电化学氧化预处理,并且具有含环氧树脂、乙烯基组分和增塑剂的整理剂,该整理剂的量相对于具有这种整理剂的碳纤维为 0.3-5wt%。

[0005] 类似组合物实际已知作为预浸渍体的基体 (W099/19407)。而这些组合物具有其它组分,例如硬化剂,它们使得预浸渍体必须特殊储存以避免基体固化。必须认识到令人意外的是:使用已知作为预浸渍体基体的组合物的某些组分使得这种改进组合物可以用作碳纤维的整理剂。包含这种整理剂的碳纤维极好地适用于增强 PVE。如现有技术所述的生产这种用于基体的复杂组合物不再必须。同时,根据本发明的碳纤维可以卷绕在筒管上并且可以储存更长时间而无需特殊处理措施。

[0006] 优选地,根据本发明的碳纤维具有相对于碳纤维与整理剂的总重量为 1.0-1.5wt%的整理剂。

[0007] 已证明特别有利的是:对于根据本发明的碳纤维的整理剂,选择混合物 E 作为环氧树脂,其中该混合物含至少两种环氧树脂 E1 和 E2, E1 具有 2000-2300mmol/kg 树脂的环氧值, E2 具有 500-650mmol/kg 树脂的环氧值,并且混合物中环氧树脂 E1 和 E2 的重量比 E1:E2 要选择成使得该树脂混合物具有 550-2100mmol/kg 树脂的环氧值。

[0008] 根据本发明的碳纤维特别具有这种整理剂:包含 10-40wt%环氧树脂混合物, 10-40wt%乙烯基组分和 20-50wt%增塑剂,并且所有组分之和为 100wt%。优选地,根据本发明的碳纤维具有这种整理剂:包含 20-35wt%环氧树脂混合物, 20-35wt%乙烯基组分和 25-40wt%增塑剂,并且所有组分之和为 100wt%。

[0009] 尤其有利的是使用多官能乙烯基组分。这种乙烯基组分的例子有 N,N,N',N'-四缩水甘油基间苯二甲胺的四甲基丙烯酸酯。

[0010] 已证实表现出热塑性,即延展行为的这种物质特别适合作增塑剂,例如经 NBR 橡胶(丙烯腈丁二烯橡胶)改性的树脂或芳族聚羟基醚。

[0011] 根据本发明的碳纤维自身特征特别在于,如果它们加工成具有聚乙烯基酯树脂基体的测试样品,则它们表现出根据 EN 2563 至少为 65MPa 的表观层间剪切强度以及根据 EN 6033 至少为 750J/m² 的层间断裂韧度能,由此该测试样品符合根据 EN 2565 碳纤维增强测试板所要求的质量。

[0012] 当前市场上的碳纤维按 EN 2565 方法 A 所述的方式嵌入,表现出 57MPa(申请人的 HT S5631,12K) 和 61MPa(Toray 的 T 700 SC FOE,12K) 的表观层间剪切强度以及 479J/m²(HTS 5631,12K) 和 1078J/m²(T 700SC FOE) 的层间断裂韧度能。因此,本发明提供了具有特别好的与聚乙烯基酯性质结合的新型碳纤维。

[0013] 特别地,根据本发明的碳纤维当根据 EN 2565 加工成测试样品时,具有根据 EN 2563 为 65-80MPa 的表观层间剪切强度以及根据 EN 6033 为 750-1500J/m² 的层间断裂韧度能。

[0014] 至于上述标准,参照 1997 年 3 月出版的版本 EN 2563、1996 年 4 月出版的版本 EN 6033 和 1993 年 9 月出版的版本 EN 2565。

[0015] 本发明的目的还有碳纤维纱,其包含 3000-24000 根,特别是 12000-24000 根由根据本发明的碳纤维构成的碳纤维丝。

[0016] 关于按 EN 2565 的碳纤维增强测试板的质量,根据 5.3.4 测定为每块碳纤维增强测试板应该具有使用 **Krautkrämer** H5M 探针产生的超声 C 扫描图像,其中不超过 5% 扫描表面表现出超过 5dB 的衰减。

[0017] 至于基体的聚乙烯基酯树脂,使用用于制造碳纤维增强测试板的聚乙烯基酯树脂体系,它具有如下组成:

[0018] 100g Derakane 8084,可从 DOW Derakane 得到;

[0019] 2g Butanox LPT,可从 Akzo Nobel Chemicals bv 得到;

[0020] 1g NL 49 P,可从 Akzo Nobel Chemicals bv 得到;

[0021] 0.05g NL 63-1 0P,可从 Akzo Nobel Chemicals bv 得到。

[0022] 由于聚乙烯基酯树脂体系非常快速固化(罐时间(pot time)约 30min),所以按照 EN 2565 所述的方法 A(湿法施加)推荐的是,纱线应该在恒定的纱线拉伸下卷绕在具有两块彼此相对平放的平行面且具有用于限制绕线宽度的侧条的卷绕板上,并且在卷绕过程中应该用该树脂体系浸渍碳纤维。所述浸渍优选按辊筒浸渍进行,并且该过程中要施加的树脂量通过刮刀调节。所述在板上的卷绕以要使得每层的单位面积的纤维质量为 267g/m² 且厚度为 0.25mm 的方式进行。

[0023] 在随后的加工过程中,首先将位于相反表面上的两层层合结构体在 23°C 下固化 24 小时,接着将其在 60°C 下调温 15 小时,在此期间它们保持在 5 巴的压力下。所需的层合厚度通过使用定距条来保证。为了达到根据 EN2565 碳纤维增强测试板所要求的质量,额外采取这种步骤:在达到罐时间之后,使用渗透布来吸收过量的树脂,并将卷绕板前面的层合结构分层,以降低内部张力;由此所有步骤配合,使得最终测试样品的树脂量为 40±4wt%。

[0024] 现在通过下面的实施例来更详细地描述本发明。

[0025] 为制备根据本发明的碳纤维,下面实施例使用下面物质制备整理剂:

[0026] 混合物 E 用作环氧组分,其中该混合物由两种环氧树脂 E1 和 E2 组成,E1 具有 2000mmol/kg 树脂的环氧值,E2 具有 540mmol/kg 树脂的环氧值,并且环氧树脂 E1 和 E2 的重量比 E1:E2 为 1.2。

[0027] N,N,N',N'-四缩水甘油基间苯二甲胺的四甲基丙烯酸酯用作乙烯基组分 V。

[0028] 下面物质用作增塑剂:

[0029] P1:Hydrosize HP3-02,Hydrosize Technologies,Inc. 提供。该物质是改性的芳族聚羟基醚。

[0030] 用于该整理剂的碳纤维纱各含 12000 根和 24000 根碳纤维丝,并且这些碳纤维丝已经通过电化学氧化处理。用不同整理混合物涂布这些纱线,并将其最终干燥。用于整理

剂的混合物、对纱线的施加量以及纱线特性列在下表中。

[0031] 表

[0032]

整理剂	丝 根数	施加 量	表观层间 剪切强度	层间断裂 韧度能
		Wt %	MPa	J/m ²
2% E、2% V、2% P1, 在水中	24000	1. 1	70	1319
2% E、2% V、2% P1, 在水中	24000	1. 5	69	1138
2% E、2% V、2% P1, 在水中	24000	0. 4	69	1020
1. 33% E、1. 33% V、1. 33% P1, 在水中	12000	1. 1	69	1013

[0033] 从表中清楚看到, PVE 基体 Derakane 8084 的使用带来意外高的表观层间剪切强度值和层间断裂韧度能值。