

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780046292.0

[51] Int. Cl.

B32B 3/12 (2006.01)

B32B 27/02 (2006.01)

B32B 27/04 (2006.01)

B32B 27/34 (2006.01)

[43] 公开日 2010年3月31日

[11] 公开号 CN 101687382A

[22] 申请日 2007.12.14

[21] 申请号 200780046292.0

[30] 优先权

[32] 2006.12.15 [33] US [31] 11/639,457

[86] 国际申请 PCT/US2007/025703 2007.12.14

[87] 国际公布 WO2008/076397 英 2008.6.26

[85] 进入国家阶段日期 2009.6.15

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 M·R·列维特 S·汉

G·L·亨德伦

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 段晓玲 范 赤

权利要求书 2 页 说明书 13 页

[54] 发明名称

包含具有脂族聚酰胺粘合剂的聚对苯二甲酰对苯二胺纸材的蜂窝结构及由该蜂窝结构制成的制品

[57] 摘要

本发明涉及具有单元的蜂窝结构,所述蜂窝结构包含纸材。在一个实施方案中,所述纸材包含按所述纸材中脂族聚酰胺粘合剂和 PPD-T 纤维的总量计 3 至 30 重量份的脂族聚酰胺粘合剂和 70 至 97 重量份的具有 600 克/旦尼尔(550 克/分特)或更高模量的聚对苯二甲酰对苯二胺纤维;并且其中所述纸材具有 60(磅/英寸)/盎司每平方米(310Nm/g)或更大的平均比抗张指数。在另一个实施方案中,所述蜂窝结构由纸材制成,所述纸材包含按所述纸材中脂族聚酰胺粘合剂和 PPD-T 纤维的总量计 30 至 50 重量份的脂族聚酰胺粘合剂和 50 至 70 重量份的具有 600 克/旦尼尔(550 克/分特)或更高模量的聚对苯二甲酰对苯二胺纤维;并且其中所述纸材具有

60(磅/英寸)/盎司每平方米(310Nm/g)或更大的平均比抗张指数。另一个实施方案包括包含前述蜂窝结构的制品,此类制品包括面板或空气动力学结构。

1. 具有单元壁的蜂窝结构，所述蜂窝结构包含具有 60（磅/英寸）/盎司每平方码(310Nm/g)或更大的平均比抗张指数的纸材；
所述纸材包含按所述纸材中脂族聚酰胺粘合剂和 PPD-T 纤维的总量计 3 至 30 重量份的脂族聚酰胺粘合剂和 70 至 97 重量份的具有 600 克/旦尼尔（550 克/分特）或更高模量的聚对苯二甲酰对苯二胺纤维；
以及
所述纸材中的空隙填充有热固性树脂。
2. 权利要求 1 的蜂窝结构，其中所述纸材具有 75（磅/英寸）/盎司每平方码(390Nm/g)或更大的平均比抗张指数。
3. 权利要求 1 的蜂窝结构，其中所述聚对苯二甲酰对苯二胺纤维以 80 至 97 重量份的量存在。
4. 权利要求 1 的蜂窝结构，其中所述脂族聚酰胺粘合剂以 3 至 20 重量份的量存在。
5. 权利要求 1 的蜂窝结构，其中所述脂族聚酰胺包括尼龙 610、尼龙 6、尼龙 66、或它们的混合物。
6. 权利要求 1 的蜂窝结构，其中无热固性树脂的所述纸材具有 2 至 20 秒的 Gurley 透气度。
7. 权利要求 1 的蜂窝结构，其中所述脂族聚酰胺粘合剂具有 120℃至 350℃的熔点。
8. 包括权利要求 1 的蜂窝结构的制品。
9. 包括权利要求 1 的蜂窝结构的空气动力学结构。
10. 包括权利要求 1 的蜂窝结构和连结到所述蜂窝结构的面上的面片材的面板。
11. 具有单元壁的蜂窝结构，所述蜂窝结构包含具有 60（磅/英寸）/盎司每平方码(310Nm/g)或更大的平均比抗张指数的纸材；
所述纸材包含按所述纸材中脂族聚酰胺粘合剂和 PPD-T 纤维的总量计 30 至 50 重量份的脂族聚酰胺粘合剂和 50 至 70 重量份的具有 600 克

/旦尼尔(550克/分特)或更高模量的聚对苯二甲酰对苯二胺纤维;
以及

所述纸材中的空隙填充有所述脂族聚酰胺粘合剂。

12. 权利要求 11 的蜂窝结构, 其中所述纸材具有 75 (磅/英寸)/盎司每平方码(390Nm/g)或更大的平均比抗张指数。
13. 权利要求 11 的蜂窝结构, 其中所述脂族聚酰胺粘合剂以 40 至 50 重量份的量存在。
14. 权利要求 11 的蜂窝结构, 其中所述脂族聚酰胺包括尼龙 610、尼龙 6、尼龙 66、或它们的混合物。
15. 权利要求 11 的蜂窝结构, 其中所述脂族聚酰胺粘合剂具有 120℃至 350℃的熔点。
16. 包括权利要求 11 的蜂窝结构的制品。
17. 包括权利要求 11 的蜂窝结构的空气动力学结构。
18. 包括权利要求 11 的蜂窝结构和连结到所述蜂窝结构的面上的面片材的面板。

包含具有脂族聚酰胺粘合剂的聚对苯二甲酰对苯二胺纸材 的蜂窝结构及由该蜂窝结构制成的制品

发明背景

1. 发明领域

本发明涉及改进的高性能蜂窝结构及由该蜂窝结构制成的制品，所述蜂窝结构由包含聚对苯二甲酰对苯二胺纤维和脂族聚酰胺粘合剂的纸材制成。

2. 背景技术

授予 Lin 的美国专利 5,137,768、授予 Nomoto 的美国专利 5,789,059 以及授予 Nomoto 的美国专利 6,544,622 公开了由高模量对位芳族聚酰胺材料的片材制成的蜂窝结构。这些蜂窝结构由于其高刚度、高强度重量比而具有很高的结构应用价值。通常，这些蜂窝结构由包含对位芳族聚酰胺絮状物、纸浆和/或其他纤维材料的纸材加上粘合剂来制成。最终的蜂窝结构的模量与纸组合物中对位芳族聚酰胺纤维的比例直接相关。同时，由于还必须存在粘合剂以为纸材提供足够的强度以便将纸材加工成蜂窝结构，因此纸材中对位芳族聚酰胺纤维的比例被限制为一定程度。具体地讲，据信在制造优异蜂窝结构的过程中，粘合剂对纸材中的纤维的粘合力至关重要。如果为纸材选择的粘合剂不能与纤维良好地粘合，所得的纸材将不具备能经受得住蜂窝结构制造过程的足够强度，或者所得的蜂窝结构将不能起到一体化结构的作用。只是在纸材中增加不良粘合剂的用量将不足以补偿这种粘合力的缺乏。

因此，需要的是对纤维有优异的粘合力并且使纸材具有足够的能经受处理的强度的粘合剂。此类粘合剂在设计蜂窝结构时还能提供更大的灵活性，因为其可提供纸组合物中最小化粘合剂总量的途径，由此提高纸组合物和蜂窝结构中对位芳族聚酰胺纤维的含量；或者如果使用了过量的粘合剂，则降低或消除了蜂窝结构中对于热固性基质树脂的需要。

发明简述

本发明涉及具有单元壁的蜂窝结构，该蜂窝结构包含具有 60（磅/英寸）/盎司每平方码(310Nm/g)或更大的平均比抗张指数（specific tensile index）的纸材；纸材包含按纸材中脂族聚酰胺粘合剂和 PPD-T 纤维的总量计 3 至 30 重量份的脂族聚酰胺粘合剂和 70 至 97 重量份的具有 600 克/旦尼尔（550 克/分特）或更高模量的聚对苯二甲酰对苯二胺纤维；并且纸材中的空隙填充有热固性树脂。

本发明还涉及具有单元壁的蜂窝结构，该蜂窝结构包含具有 60（磅/英寸）/盎司每平方码(310Nm/g)或更大平均比抗张指数的纸材；所述纸材包含按纸材中脂族聚酰胺粘合剂和 PPD-T 纤维的总量计 30 至 50 重量份的脂族聚酰胺粘合剂和 50 至 70 重量份的具有 600 克/旦尼尔（550 克/分特）或更高模量的聚对苯二甲酰对苯二胺纤维；并且纸材中的空隙填充有过量的脂族聚酰胺粘合剂。

一个实施方案包括具有前述蜂窝结构的制品，此类制品包括面板或空气动力学结构。

附图简述

图 1a 和 1b 为六边形形状的蜂窝结构的图示。

图 2 为六边形单元形状的蜂窝结构的另一图示。

图 3 为具有面片材的蜂窝结构的例示。

发明详述

本发明涉及蜂窝结构，该蜂窝结构由包含聚对苯二甲酰对苯二胺 (PPD-T) 纤维和脂族聚酰胺粘合剂的纸材来制成。据信使用由脂族聚酰胺粘合剂制成的 PPD-T 纸材时，与其他热塑性粘合剂相比，每单位数量的粘合剂具有更高强度，即具有更大的比抗张指数。

图 1a 为蜂窝结构的一个例示。图 1b 为图 1a 所示蜂窝结构的正交视图，图 2 为该蜂窝结构的三维视图。所示为具有六边形单元 2 的蜂窝结构 1。虽然所示为六边形单元，然而，其他几何排列也是可能的，其他最普遍的可能排列为正方形和挠曲芯单元。此类单元类型在本领域中是熟知的，有

关可能的几何单元类型的其他信息，参考“Honeycomb Technology”（T. Bitzer 著，Chapman & Hall 出版社，1997 年）。

在一些实施方案中，蜂窝结构由包含 3 至 30 重量份的脂族聚酰胺粘合剂的纸材制成。在这些实施方案中，蜂窝结构中还存在热固性树脂，热固性树脂会完全浸渍、浸润和/或涂覆蜂窝结构的单元壁。这样会用热固性树脂填充纸材中的空隙，并且优选地填充纸材中的大量空隙。应当认识到，完全填充所有空隙是所需的结果，但却难以实现。因此期望填充单元壁的纸材中足够数量的空隙，以赋予最终蜂窝结构期望程度的刚度或机械完整性。然后将树脂进一步交联或固化，以实现蜂窝结构的最终特性（刚度和强度）。在一些实施方案中，这些结构性树脂包括环氧树脂、酚醛树脂、丙烯酸类树脂、聚酰亚胺树脂、以及它们的混合物。

在一些实施方案中，蜂窝结构由包含 30 至 50 重量份的脂族聚酰胺粘合剂的纸材制成。据信该纸材具有过量的脂族聚酰胺粘合剂；即，纸材中存在的粘合剂比只是将纤维粘合在一起所需的粘合剂更多。在该实施方案中，不需要用热固性树脂对蜂窝结构进行后续浸渍、浸润和/或涂覆，或者热固性树脂的用量可大大减少。对含脂族粘合剂较多的蜂窝结构进行加热可使部分粘合剂流动并填充纸材中的空隙。如前所述，应当认识到，完全填充所有空隙是所需的结果，但却难以实现。因此期望用脂族聚酰胺填充单元壁的纸材中足够数量的空隙，以赋予最终蜂窝结构期望程度的刚度或机械完整性。

蜂窝结构的单元壁由包含 PPD-T 纤维和脂族聚酰胺粘合剂的纸材形成。在一些实施方案中，术语纸材是采用其标准含义，并且是指使用常规的湿法成网造纸工艺和设备制备的非织造片材。然而，在一些实施方案中，纸材的定义通常包括需要粘合剂材料并且具有足以提供适当蜂窝结构的特性的任何非织造片材。

在一些实施方案中，其中蜂窝结构具有额外的热固性基质树脂，蜂窝结构中所用的纸材包含按纸材中脂族聚酰胺粘合剂和 PPD-T 纤维的总量计 3 至 30 重量份的脂族聚酰胺粘合剂和 70 至 97 重量份的 PPD-T 纤维。在一些优选的实施方案中，纸材包含 3 至 20 重量份的脂族粘合剂和 80 至 97 重量份的 PPD-T 纤维。

在一些其他实施方案中，其中蜂窝结构不一定需要使用额外的热固性基质树脂，蜂窝结构中所用的纸材包含按纸材中脂族聚酰胺粘合剂和 PPD-T 纤维的总量计 30 至 50 重量份的脂族聚酰胺粘合剂和 50 至 70 重量份的 PPD-T 纤维。在一些优选的实施方案中，纸材包含 40 至 50 重量份的脂族粘合剂和 50 至 60 重量份的 PPD-T 纤维。

纸材具有 60 (磅每英寸) / (盎司每平方码) (即 310Nm/g) 或更大的平均比抗张指数。比抗张指数是纸材拉伸强度的量度，在纸材的单位宽度上测得，并就基重和粘合剂百分比而言被规一化。平均比抗张指数是在纸材纵向 (MD) 上测得的比抗张指数和在纸材横向 (XD) 上测得的比抗张指数的平均值。在一些实施方案中，纸材具有 75 (磅每英寸) / 盎司每平方码 (390Nm/g) 或更大的平均比抗张指数。

用于本发明的纸材厚度取决于蜂窝结构的最终用途或所需性质。在一些实施方案中，纸材厚度通常为 1 至 5 密耳 (25 至 130 微米)。在一些实施方案中，纸材的基重为 0.5 至 6 盎司/平方码 (15 至 200 克/平方米)。本领域的技术人员可认识到，随着纸材基重的增大，为得到足够的强度纸材中所需的粘合剂百分比也会增大。因此，如果粘合剂对纤维具有优异的粘合力，则纸材每单位面积或单位重量所需的粘合剂就较少。

纸材还可包含无机颗粒，代表性颗粒包括云母、蛭石等；添加这些颗粒可赋予纸材和最终蜂窝结构一些特性，例如改善的耐火性、热导率、尺寸稳定性等。

本发明中所用的纸材可由实验室用筛分仪至商业规模造纸机器的任何规模的设备制成，包括例如长网造纸机或斜网造纸机等常用机器。典型方法涉及：制备 PPD-T 纤维材料的分散体如絮状物和/或纸浆，并且制备含水液体中的脂族聚酰胺粘合剂物质，从分散体中排出液体以获得湿组合物并干燥湿纸组合物。可通过如下方式来制备分散体：分散纤维，然后添加粘合剂物质；或者分散粘合剂物质，然后添加纤维。还可通过混合纤维分散体和粘合剂物质分散体来制备最终分散体；分散体可任选地包含其他添加剂，例如无机材料。如果脂族聚酰胺粘合剂物质为纤维，可通过首先制备与 PPD-T 纤维的混合物来将纤维添加至分散体中，或者可单独将纤维添加至分散体中。分散体中所有纤维的浓度以分散体总重量计可在 0.01 至 1.0 重量% 的范围

内。分散体中的粘合剂物质浓度以固体总重量计可最多为 50 重量%。在典型方法中，分散体的含水液体通常为水，但是可包括各种其他物质，如 pH 值调节剂、成型助剂、表面活性剂、消泡剂等。含水液体通常按如下方式从分散体排出：将分散体引导至筛网或其他有孔支撑件上，保留分散的固体，然后使液体流过，从而得到湿纸组合物。湿组合物在支撑件上形成之后，通常通过真空或其他压力进一步脱水，并且通过蒸发剩余液体进一步干燥。

在一个优选的实施方案中，可将 PPD-T 纤维材料和脂族聚酰胺粘合剂如短纤维或短纤维和粘合剂颗粒的混合物一起制浆以形成混合物，该混合物在网筛或网带上转化成纸材。对于由各种类型的纤维材料和粘合剂形成纸材的例证性方法，参考以下美国专利和美国专利申请：授予 Gross 的 3,756,908；授予 Tokarsky 的 4,698,267 和 4,729,921；授予 Hesler 等人的 5,026,456；授予 Kirayoglu 等人的 5,223,094；授予 Kirayoglu 等人的 5,314,742；授予 Wang 等人的 6,458,244 和 6,551,456；以及授予 Samuels 等人的 6,929,848 和 2003-0082974。

纸材形成之后，优选地将其热压光。这样会增加纸材的密度和强度。通常，在金属与金属、金属与复合材料、复合材料与复合材料辊之间的辊隙中压光一层或多层纸材。作为另外一种选择，可在对于具体组合物和最终应用来说最佳的压力、温度和时间下，在平压机中压缩一层或多层纸材。以该方式压光纸材还可降低所形成的纸材的透气度，并且在一些优选的实施方案中，蜂窝结构中所用的纸材为压光纸。如果不进行压实或除压实之外还需要增加强度或一些其他特性的改性，则可在压光或压缩之前、之后作为单独步骤或者代替压光或压缩对纸材进行热处理，例如通过辐射加热器或无间隙辊来进行热处理。

纸材可具有 2 秒或更大的 Gurley 透气度。在一些实施方案中，纸材具有 2 至约 20 秒的 Gurley 透气度，在一些优选的实施方案中，纸材具有约 5 至 10 秒的 Gurley 透气度。对于那些包括使用热固性树脂进行浸渍、浸润和/或涂覆的实施方案，据信具有小于 2 秒的透气度的纸材可使纸材实现不受控的浸渍，而具有大于 20 秒的透气度的纸材则不是所期望的，因为据信在一些情况下，小透气度会延迟纸材结构树脂的浸渍，使得蜂窝结构浸润/浸渍过程的速率不是很实用。

蜂窝结构包含具有 600 克/旦尼尔 (550 克/分特) 或更高的拉伸模量或杨氏模量的 PPD-T 纤维。PPD-T 纤维的高模量为最终蜂窝结构和相应的制品提供必要的刚度。在一个优选的实施方案中, 纤维的杨氏模量为 900 克/旦尼尔 (820 克/分特) 或更高。在一个优选的实施方案中, 纤维的韧度为至少 21 克/旦尼尔 (19 克/分特), 并且其伸长率为至少 2%, 以便为最终的蜂窝结构提供高水平的机械特性。

PPD-T 纤维可为絮状物或纸浆或它们的混合物的形式。所谓“絮状物”是指具有 2 至 25 毫米、优选地 3 至 7 毫米的长度以及 3 至 20 微米、优选地 5 至 14 微米的直径的纤维。一般通过将连续的卷绕丝切割成比长度 (specific length) 的段来制备絮状物。如果絮状物的长度小于 2 毫米, 则一般来讲太短, 不能形成足够强度的纸材; 如果絮状物的长度大于 25 毫米, 则非常难以形成均匀的湿法纤网。难以制备具有足够横截面均匀度和可重复生产性的直径小于 5 微米的絮状物, 尤其是直径小于 3 微米的絮状物; 如果絮状物的直径大于 20 微米, 则非常难以形成轻至中等基重的均匀纸材。

本文所用术语“纸浆”是指具有杆和通常自杆延伸的原丝的 PPD-T 材料颗粒, 其中杆通常为柱形并且直径为约 10 至 50 微米, 原丝为通常连接到杆的细的毛发状构件, 经测量其直径仅为一微米的若干分之一或几微米, 长度为约 10 至 100 微米。

本发明使用由对位芳族聚酰胺纤维聚对苯二甲酰对苯二胺 (在本文中也称为 PPD-T) 制成的纸材。本文所用的术语“芳族聚酰胺”是指聚酰胺, 其中至少 85% 的酰胺 (-CONH-) 连接基直接连接到两个芳族环。“对位芳族聚酰胺”是指两个环或基沿分子链相对于彼此对位取向。添加剂可与芳族聚酰胺一起使用。事实上, 已发现, 按重量计最多 10% 的其他聚合材料可与芳族聚酰胺共混使用, 或者可使用具有最多 10% 的其他二胺 (取代了芳族聚酰胺二胺) 或最多 10% 的其他二甲酰氯 (取代了芳族聚酰胺二甲酰氯) 的共聚物。可用于本发明的制备对聚对苯二甲酰对苯二胺纤维的方法一般公开于例如美国专利 3,869,430、3,869,429 和 3,767,756 中。此类芳香族聚酰胺纤维和这些纤维的各种形式可以商标 Kevlar[®] 纤维得自 E. I. du Pont

de Nemours and Company (Wilmington, Delaware), 以及以商标 Twaron[®] 得自 Teijin, Ltd.。

蜂窝结构中所用的纸材具有脂族聚酰胺粘合剂。此类粘合剂是热塑性的, 热塑性是指具有其传统的聚合物定义; 这些材料在受热时以粘滞液体的方式流动, 并在被冷却时硬化, 以及在随后的屡次加热和冷却步骤中可逆地反复流动和硬化。在一些实施方案中, 脂族聚酰胺粘合剂具有 120°C 至 350°C 的熔点。在一些其他优选的实施方案中, 脂族聚酰胺的熔点为 180°C 至 300°C。在一些其他优选的实施方案中, 脂族聚酰胺的熔点为 220°C 至 250°C。使用具有低于 120°C 的熔点的脂族聚酰胺制备纸材时, 该纸材在纸材制备之后容易受到有害的熔融流动、粘性和其他问题的影响。例如, 在蜂窝结构制造期间, 将节线粘合剂施加到纸材之后, 一般会施加热量以从粘合剂中去除溶剂。在另一步骤中, 纸片被压在一起以在节线处粘附片材。在这些步骤中任一个期间, 如果纸材具有低熔点的脂族聚酰胺粘合剂, 则该材料可流动并且不可取地将纸片粘附到制造设备和/或其他片材上。因此, 优选地, 用于纸材的脂族聚酰胺粘合剂在纸材形成和压光期间可为熔融或流动的, 但在蜂窝结构形成期间不希望为熔融或流动的。具有 350°C 以上的熔点的脂族聚酰胺粘合剂是不可取的, 因为它们需要如此高的温度来软化, 使得纸材中的其他组分在纸材制造期间可能开始降解。在存在一类以上脂族聚酰胺粘合剂的那些实施方案中, 至少 30% 的脂族聚酰胺粘合剂应具有不高于 350°C 的熔点。

脂族聚酰胺粘合剂可粘合蜂窝结构所用纸材中的 PPD-T 纤维。在一些优选的实施方案中, 脂族聚酰胺粘合剂为粘合剂纤维或絮状物的形式; 然而, 脂族聚酰胺粘合剂也可作为薄片、颗粒、纸浆、沉析纤维形式或任意这些形式混合物的形式。在一些实施方案中, 当把这些材料加入纸材时, 其可形成离散的薄膜状颗粒, 该颗粒具有约 0.1 至 5 微米的膜厚度, 并且垂直于该厚度的最小维度为至少 30 微米。所谓“离散的”是指颗粒在 PPT-T 纤维的海洋中形成薄膜状颗粒的岛屿, 并且如果存在薄膜状颗粒的一些重叠, 则它们不会在纸材平面上形成脂族聚酰胺粘合剂的连续薄膜。这在要把蜂窝结构浸渍或浸入热固性或基质树脂中时十分有用, 因为这可使得于浸渍由纸材制成的蜂窝结构单元壁的任何基质树脂相对完全移动。这些颗粒在纸材和蜂窝

结构中的存在和含量可通过光学方法来确定，例如通过检查在足够功率下适当制备和看到的纸材或蜂窝结构的样本，测量颗粒的尺寸并计算单位样本中颗粒的平均数。

在过量脂族聚酰胺粘合剂为基质树脂的那些实施方案中，脂族聚酰胺在纸材中占据较大范围并且离散的薄膜状颗粒较不可能形成。加热后，纸材中该较大范围的脂族聚酰胺随即可流动，并且可均匀填充空隙及涂覆纸材的表面。

如本文所用，术语“沉析纤维”是指小的薄膜状的基本上为二维颗粒的细分聚合物产品，已知颗粒具有约 100 至 1000 微米的长度和宽度和仅约 0.1 至 1 微米的厚度。通常通过使聚合物溶液流动至与该溶液溶剂不混容的液体的凝固浴中来制备沉析纤维。聚合物溶液流在聚合物凝固时受到剧烈剪切力和紊流的影响。美国专利 2,999,788 中公开了制备沉析纤维的示例性方法。

可用于本发明的脂族聚酰胺粘合剂包括任何类型的包含尼龙聚合物或共聚物的纤维。尼龙为长链合成聚酰胺，其具有重复的酰胺基(-NH-CO-)作为聚合物链整体的一部分，尼龙的两个常见实例为尼龙 66，其为聚己二酰己二胺；和尼龙 6，其为聚己内酰胺。其他尼龙可包括由 11-氨基十一烷酸制成的尼龙 11 和由环己烷二胺和癸二酸的缩合产物制成的尼龙 610。在一些优选的实施方案中，脂族聚酰胺为尼龙 610、尼龙 6、尼龙 66 或它们的混合物。

脂族聚酰胺粘合剂中还可以存在其他材料，尤其是常见于热塑性组合物或用于热塑性组合物的那些材料。这些材料在蜂窝结构的操作环境下应优选为化学惰性的和适度热稳定的。此类材料可以包括例如一种或多种填充剂、增强剂、颜料和成核剂。还可以存在其他聚合物，从而形成聚合物共混合物。在一些实施方案中，存在其他聚合物，优选地它们在组合物中小于 25 重量%。在另一个优选的实施方案中，脂族聚酰胺粘合剂中不存在其他聚合物，占总量很少（小于 5 重量%）的聚合物除外，例如用作润滑剂和加工助剂的那些。

本发明的一个实施方案为包含由纸材制成的蜂窝结构的制品，其中纸材包含 PPD-T 纤维和脂族聚酰胺粘合剂。在一些优选的实施方案中，脂族聚

酰胺粘合剂以离散的薄膜状颗粒的形式至少部分地存在于纸材中。当蜂窝结构用于制品中时，如果需要，其可起到结构组件的作用。在一些优选的实施方案中，蜂窝结构至少部分地用于空气动力学结构。在一些实施方案中，蜂窝结构用作商用客机上顶置存储箱和机翼机身整流装置之类装置上的结构组件。由于蜂窝结构的轻型结构性能，一个优选的用途是在空气动力学结构中，其中较轻的重量可节省使物品通过空气所需的燃料或力。

本发明的另一个实施方案为包含由纸材制成的蜂窝结构的面板，其中纸材包含 PPD-T 纤维和脂族聚酰胺粘合剂。可将一个或多个面片材连结 (attach) 到蜂窝结构的面上以形成面板。面片材为结构提供完整性，并且有助于实现蜂窝结构芯的机械特性。而且，面片材可密封蜂窝结构的单元以防止材料从单元中出来，或者面片材可有助于将材料保持在单元内。图 3 示出了具有面片材 6 的蜂窝结构 5，该面片材通过使用粘合剂连结到一个面上。第二面片材 7 连结到蜂窝结构的相对面，连结有两个相对的面片材的蜂窝结构便形成面板。可根据需要将其他材料层 8 连结到面板的任一面上。在一些优选的实施方案中，应用到蜂窝结构的两个面的面片材包含两层材料。在一些优选的实施方案中，面片材包括织造织物或正交的单向织物。在一些实施方案中，正交的单向织物为 0/90 正交。如果需要，面片材可具有装饰表面，例如经压花或其他处理以形成悦目的外表面。包含玻璃纤维和/或碳纤维和/或其他高强度和 PPD-T 纤维的织物可用作面片材材料。

在一些实施方案中，蜂窝结构可由例如在美国专利 5,137,768、5,789,059、6,544,622、3,519,510 和 5,514,444 中描述的那些方法来制成。制备蜂窝结构的这些方法通常需要以具体宽度和节距在 PPD-T 纸材的一个表面上施加或印刷多条粘合剂线 (节线)，然后再干燥粘合剂。通常，粘合剂树脂选自环氧树脂、酚醛树脂、丙烯酸类树脂、聚酰亚胺树脂和其他树脂，然而，优选使用热固性树脂。

施加节线之后，以预定间隔切割 PPD-T 纸材以形成多个片材。将切出的片材相互堆叠，使得每个片材按所施加粘合剂的一半节距或一半间隔转移到另一个片材上。然后通过施加压力和热量，使堆叠的含 PPD-T 纤维的纸片沿节线彼此粘合。将粘合的片材沿垂直于片材平面的方向拉伸或展开，以形成具有单元的蜂窝结构；最终，所形成的蜂窝结构单元由中空的柱形单元的

平面组合件构成，这些柱形单元被由纸片制成的单元壁隔开，片材沿多条粘合剂节线彼此粘合并被展开。

如果需要，蜂窝结构展开之后，使用结构型树脂来浸渍该蜂窝结构。通常，这可通过将展开的蜂窝结构浸渍在热固性树脂浴中来完成，然而，可使用其他树脂或方法例如喷涂来涂覆和完全浸渍和/或浸润展开的蜂窝结构单元壁。用树脂完全浸渍蜂窝结构之后，通过加热饱和的蜂窝结构使树脂交联来固化该树脂。对于许多热固性树脂，通常该温度在 150℃至 180℃的范围内。

在一些实施方案中，脂族聚酰胺粘合剂可在不额外浸渍的情况下具有结构型树脂的功能。在这些实施方案中，在施加节线之前加热或压光纸材，使得脂族聚酰胺粘合剂完全浸渍和浸润纸材中的空隙。此外，其可以涂覆纸材的表面。

可以在树脂浸渍和固化之前或之后将蜂窝结构切割成薄片。这样，可从大的蜂窝结构块得到多个蜂窝结构的薄层或片。通常沿垂直于单元边缘的平面切割蜂窝结构，以便保留蜂窝结构的多孔性质。

蜂窝结构还可包含无机颗粒，并且根据颗粒形状、具体纸组合物和/或其他原因，在造纸过程中将这些颗粒（例如云母薄片、蛭石等）混入纸材，或者将它们（例如二氧化硅粉末、金属氧化物等）混入基质或结构树脂中。

测试方法

本发明的纸材的比抗张指数被定义为根据 ASTM D828 的纸材抗张指数除以纸组合物中脂族聚酰胺粘合剂的重量分数，方程式为：

$$\text{比抗张指数} = 100 \times (\text{抗张指数}) / X$$

其中 X 为纸组合物中热塑性粘合剂以百分比计的重量分数。

纸材 Gurley 透气度的确定方法为：根据 TAPPI T460，使用 1.22kPa 的差压，测量大约 6.4 平方厘米圆形面积纸材每 100 毫米圆柱体位移的空气阻力，单位为秒。

使用 ASTM D1907 测量纤维纤度。使用 ASTM D885 测量纤维模量、韧度和伸长率。使用由 ASTM D374 测得的纸材厚度和由 ASTM D646 测得的基重来计算纸材密度。

实施例 1

在常规湿法成网纸材形成设备上形成芳族聚酰胺/热塑性纸材，其中纸材具有的组成为 52 重量% 的对位芳族聚酰胺絮状物、18 重量% 的对位芳族聚酰胺纸浆、10 重量% 的脂族聚酰胺絮状物以及 20 重量% 的脂族聚酰胺沉析纤维，设备具有由加热的缸体（罐）构成的干燥部分，并且加热缸体的温度为约 150℃。因此纸材包含 70 重量% 的 PPD-T 纤维和 30 重量% 的脂族聚酰胺粘合剂。

对位芳族聚酰胺絮状物是由 E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE) (DuPont) 以商标 KEVLAR® 49 销售的聚对苯二甲酰对苯二胺纤维，其具有 1.5 旦尼尔/长丝（1.7 分特/长丝）的标称长丝线密度和 6.7mm 的标称切割长度。该纤维具有约 930 克/旦尼尔（850 克/分特）的拉伸模量、约 24 克/旦尼尔（22 克/分特）的拉伸强度和约 2.5% 的伸长率。对位芳族聚酰胺纸浆为聚对苯二甲酰对苯二胺纸浆 1F361 型，其也由 DuPont 以 KEVLAR® 商品名销售。脂族聚酰胺絮状物为尼龙 6,6 絮状物，其线密度为 1.8 旦尼尔/长丝（2 分特/长丝），标称切割长度为 6.0mm，由 William Barnet and Son, LLC 销售。可通过美国专利 2,999,788 实施例 189 中描述的方法来获得脂族聚酰胺沉析纤维。沉析纤维的平均厚度为约 1 微米，沉析纤维薄膜平面中的最小维度为约 40 微米，平面中的最大维度为约 1.3mm。

在形成之后，纸材在两根金属压光辊的辊隙中被压光，辊的工作温度为 260℃，辊隙内的线性压力为 1200N/cm。最终纸材具有 31g/m² 的基重、1.5 密耳（38 微米）的厚度以及 5 秒的实测 Gurley 透气度。机器与片材横截面之间的比抗张指数平均值为 70（磅/英寸）/（盎司每平方码）= 360N*m/g。

然后按以下方式由压光纸形成蜂窝结构。将粘合剂树脂节线施加到纸材表面，粘合剂线的宽度为 1.78mm。节距，即一条线的开始处与下一条线开始处之间的直线距离，为 5.33mm。粘合剂树脂为 50% 固体溶液，包含 70

重量份的由 Shell Chemical Co. 销售的标记为 Epon 826 的环氧树脂；30 重量份的由 Wilmington Chemical Corp (Wilmington, DE, USA) 销售的标记为 Heloxy WC 8006 的弹性体改性的环氧树脂；54 重量份的由 Union Carbide Corp. 销售的标记为 UCAR BRWE 5400 的双酚 A-甲醛树脂固化剂；0.6 重量份作为固化催化剂的二元醇醚溶剂中的 2-甲基咪唑，其标记为 Dowanol PM，由 The Dow Chemical Company 销售；7 重量份的由 Miller-Stephenson Chemical Co. 销售的标记为 Eponol 55-B-40 的聚醚树脂；以及 1.5 重量份的由 Cabot Corp. 销售的标记为 Cab-0-Sil 的热解二氧化硅。于 130℃ 下在炉中将粘合剂在纸材上部分地干燥 6.5 分钟。未在纸材上观察到明显的粘合剂透湿。

将具有粘合剂节线的片材平行于节线切割，以形成 50 个较小片材。切出相互堆叠，使得每个片材按所施加粘合剂的一半节距或一半间隔转移到另一个片材上。作为另外一种选择，转移可发生在一面或另一面，以便最终堆叠件均匀地竖直。然后以第一温度 140℃ 在 345kPa 下将片材堆叠件热压 30 分钟，然后在 177℃ 温度下热压 40 分钟，使得粘合剂节线软化；移除热源之后，粘合剂随即硬化从而使片材彼此粘合。然后使用展开机架将粘合的芳族聚酰胺片材沿与堆叠方向相反的方向展开，以形成具有等边横截面的单元。每个片材在彼此间被延伸，使得片材沿粘合的节线边缘被折叠，并且未粘合的部分沿张力方向被延伸，从而使片材彼此分离。

然后将展开的蜂窝结构放置在包含酚醛树脂 PLYOPHEN 23900 溶液的浸渍浴中，该酚醛树脂得自 Durez Corporation。用树脂浸渍之后，从浴中拿出蜂窝结构，然后使用热空气在干燥炉中干燥蜂窝结构。以此方式将蜂窝结构从室温加热至 82℃，然后将该温度保持 15 分钟。随后将温度升至 121℃，并将该温度再保持 15 分钟，接着将温度升至 182℃，并将该温度保持 60 分钟。然后，将浸渍和干燥过程再重复一次。最终的蜂窝结构的堆积密度为约 40kg/m³。

实施例 2

在常规湿法成网纸材形成设备上形成芳族聚酰胺/热塑性纸材，其中纸材具有的组成为 50 重量% 的对位芳族聚酰胺絮状物和 50 重量% 的脂族聚酰胺絮状物，设备具有由空气穿透干燥器构成的干燥部分，干燥器的工作温度

为约 260℃。因此纸材包含 50 重量% 的 PPD-T 纤维和 50 重量% 的脂族聚酰胺粘合剂。对位芳族聚酰胺絮状物和脂族聚酰胺絮状物与实施例 1 中的相同。形成之后，如实施例 1 中所述将纸材压光。

最终的纸材具有 85g/m² 的基重和 4.0 密耳 (102 微米) 的厚度。机器与片材横截面之间的比抗张指数平均值为 75 (磅/英寸) / (盎司每平方码) = 390N*m/g。

将与实施例 1 相同的粘合剂的节线如该实施例那样施加到纸材表面，不同的是线的施加宽度为 2.67mm，节距为 8.0mm。重复实施例 1 的步骤以展开蜂窝结构。不施加热固性树脂。最终的蜂窝结构的堆积密度为约 52kg/m³。