



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 117615904 A

(43) 申请公布日 2024. 02. 27

(21) 申请号 202280046262.4

(22) 申请日 2022.06.24

(30) 优先权数据

FR2106907 2021.06.28 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.12.28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2022/051248 2022.06.24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/275465 FR 2023.01.05

(71) 申请人 阿科玛法国公司

地址 法国科隆布

(72) 发明人 N·杜福尔 M·马尔科特

T·普伦韦尔

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

专利代理师 李玉钢

(51) Int.Cl.

B32B 1/00 (2024.01)

B32B 27/34 (2006.01)

B32B 27/04 (2006.01)

B32B 27/38 (2006.01)

B32B 27/28 (2006.01)

B32B 27/22 (2006.01)

B32B 27/18 (2006.01)

B32B 9/04 (2006.01)

B32B 17/04 (2006.01)

B32B 27/30 (2006.01)

B32B 27/08 (2006.01)

权利要求书2页 说明书17页 附图2页

(54) 发明名称

用于运输或储存氢的多层结构体

(57) 摘要

公开了用于运输、分配和储存氢的多层结构体,所述结构体从内向外包含至少一个密封层(1)和至少一个复合物加强层(2),最内侧的复合物加强层围绕最外侧的相邻的密封层(1)缠绕,所述密封层由组合物组成,所述组合物主要包含:至少一种半结晶脂肪族热塑性聚酰胺聚合物P1i,i=1至n,n为密封层的数量,根据ISO 11357-3:2013测量,其Tf高于200℃,不包括一种聚醚嵌段酰胺(PEBA),所述热塑性聚酰胺聚合物为具有7-9的每个氮原子的平均碳原子数的聚酰胺,相对于所述组合物的总重量,最高达30重量%的抗冲改性剂,以及,相对于所述组合物的总重量,最高达1.5%的增塑剂,所述组合物不含成核剂,每个密封层的所述至少一种热塑性聚酰胺聚合物可以相同或不同,并且所述复合物加强层中的至少一个由呈连续纤维形式的纤维材料组成,所述纤维材料浸渍有组合物,所述组合物主要地包含至少一种聚合物P2j,所述聚酰胺聚

合物层为最外侧的层并且与最外侧的复合物加强物层相邻。

1. 旨在用于运输、分配和储存氢的多层结构体,从内向外包含至少一个密封层(1)和至少一个复合物加强层(2),所述最内侧的复合物加强层围绕所述最外侧的相邻的密封层(1)缠绕,

所述密封层由组合物组成,所述组合物主要包含:

至少一种脂肪族聚酰胺热塑性聚合物P1i, $i=1$ 至 n , n 为半结晶密封层的数量,根据ISO 11357-3:2013测量,其 T_m 高于 200°C ,不包括聚醚嵌段酰胺(PEBA),

所述聚酰胺热塑性聚合物为展现出7-9的每个氮原子的平均碳原子数的聚酰胺,

相对于所述组合物的总重量,最高达30重量%的抗冲改性剂,特别是最高达小于15重量%的抗冲改性剂,尤其是最高达9重量%的抗冲改性剂,

相对于所述组合物的总重量,最高达1.5重量%的增塑剂,

所述组合物不含成核剂,

每个密封层的所述至少一种聚酰胺热塑性聚合物可以相同或不同,

并且所述复合物加强层中的至少一个由呈连续纤维形式的纤维材料组成,该纤维材料浸渍有组合物,所述组合物包含主要地至少一种聚合物P2j($j=1$ 至 m , m 为加强层的数量),特别是环氧树脂或环氧基树脂或基于聚异氰酸酯,特别是聚异氰脲酸酯的树脂,

所述结构体不含由聚酰胺聚合物制成的层,所述由聚酰胺聚合物制成的层为最外侧的并且与最外侧的复合物加强物层相邻。

2. 如权利要求1所述的多层结构体,其特征在于所述抗冲改性剂不包括乙烯和 α -烯烃的共聚物。

3. 如权利要求1和2中任一项所述的多层结构体,其特征在于每个加强层包含相同类型的聚合物,特别是环氧树脂或环氧基树脂或基于聚异氰酸酯,特别是聚异氰脲酸酯的树脂。

4. 如权利要求1-3任一项所述的多层结构体,其特征在于它展现出恰好一个密封层和恰好一个加强层。

5. 如权利要求1-4任一项所述的多层结构体,其特征在于所述聚合物P1i是脂肪族聚酰胺,其选自PA410、PA412、PA510、PA512、PA610和PA612,特别是PA410、PA412、PA510、PA512和PA612。

6. 如权利要求1-5任一项所述的多层结构体,其特征在于所述聚合物P2j是环氧树脂或环氧基树脂或基于聚异氰酸酯,特别是聚异氰脲酸酯的树脂。

7. 如权利要求5和6中任一项所述的多层结构体,其特征在于,所述多层结构体由恰好一个加强层和恰好一个密封层组成,在这两层中,所述聚合物P1i是脂肪族聚酰胺,其选自PA410、PA412、PA510、PA512、PA610和PA612,特别是PA410、PA412、PA510、PA512和PA612,

并且所述聚合物P2j是环氧树脂或环氧基树脂或基于聚异氰酸酯,特别是聚异氰脲酸酯的树脂。

8. 如权利要求1-7任一项所述的多层结构体,其特征在于所述复合物加强层的纤维材料选自玻璃纤维、碳纤维、玄武岩或玄武岩基纤维,或这些的混合物,特别是碳纤维。

9. 如权利要求1-8任一项所述的多层结构体,其特征在于所述结构体另外地包含至少一个外层,所述外层由浸渍有透明无定形聚合物的连续玻璃纤维制成的纤维材料组成,所述层是所述多层结构体的最外侧的层。

10. 如权利要求1-9任一项所述的多层结构体,其特征在于所述密封层从内向外包含:

由如权利要求1中所定义的组合物组成的层(a)；

任选地连接层；

对氢的阻隔层,特别地由含氟聚合物制成,特别地由PVDF制成,或由EVOH制成,优选地由EVOH制成；

任选地连接层；

由如权利要求1中所定义的组合物组成的层(b)。

11.如权利要求1-10任一项中所定义的多层结构体的制造工艺,其特征在于其包含通过挤出吹塑、滚塑、注塑或挤出来制备所述密封层的阶段。

12.如权利要求11所述的多层结构体的制造工艺,其特征在于,其包括将如权利要求1中所定义的加强层围绕如权利要求1中所定义的密封层丝缠绕的阶段。

用于运输或储存氢的多层结构体

技术领域

[0001] 本专利申请涉及用于运输、分配或储存氢,特别是用于分配或储存氢的复合物多层结构体及其制造工艺。

背景技术

[0002] 氢罐代表目前众多制造商(特别是在机动车领域)非常感兴趣的一个主题。人们追求的目标之一是提供污染越来越少的车辆。因此,包含电池(battery)的电动或混合动力车辆旨在逐步取代热能车辆,如汽油车或柴油车。事实证明,电池是车辆的一个相对复杂的组件。根据电池在车辆中的位置,可能有必要保护它免受冲击和外部环境(其可能处于极端温度和处于不同湿度)的危害。还必须避免任何火焰风险。

[0003] 进一步地,对于工作温度重要的是不超过55°C,以免损坏电池的单元电池(cells)并延长其使用寿命。相反,例如在冬季,可能有必要提高电池的温度,以优化其运行。

[0004] 此外,电动车辆目前仍存在几个问题,即电池的续航能力、在这些电池中的稀土金属(其资源并非取之不尽、用之不竭)的使用、充电时间比填充罐(tank,邮箱)的时间段长得多,以及各国为能够给电池充电而生产电力的问题。

[0005] 氢因此代表着电动电池的一种替代品,因为氢可以通过燃料单元电池(cell)转化为电,从而可为电动车辆提供动力。

[0006] 氢罐一般由必须防止氢渗透的金属衬里(或密封层)组成。被称为IV型的所设想的罐的类型中的一种基于热塑性衬里,在该衬里周围缠绕复合物。

[0007] 其基本原理是将密封性和机械强度这两项基本功能分开,以便彼此独立地管理它们。在这种类型的罐中,将由热塑性树脂制成的衬里(或密封鞘)与由纤维(玻璃、芳纶(aramid)、碳)组成的加强结构(也称为加强鞘或加强层)结合在一起,其使得可以在高得多的压力下工作,同时减轻重量,并同时避免在受到严重外部攻击时发生爆炸破裂的危险。

[0008] 衬里必须展现出某些基本特征:

[0009] 通过挤出吹塑、滚塑、注塑或挤出而转化的可能性;

[0010] 低的对氢的渗透率;这是因为衬里的渗透率是限制罐的氢损失的关键因素;

[0011] 低温(-40至-70°C)下良好的机械(疲劳)性质;

[0012] 120°C时的耐热性。

[0013] 这是因为有必要提高所述氢罐的填充速度,该填充速度必须与热机的汽油罐的填充速度大致相同(约3至5分钟),但速度的这种提高会导致所述罐的更大的加热,其然后达到大约100°C的温度。

[0014] 如Galassi等人所述(World Hydrogen Energy Conference 2012,Onboard Compressed Hydrogen Storage:Fast Filling Experiments and Simulations,Energy Procedia,29,(2012)192-200),氢罐的性能品质和安全性的评估可在欧洲参考实验室(GasTeF:Hydrogen Tank Testing Facility)中确定。

[0015] 第一代IV型罐使用基于高密度聚乙烯(HDPE)的衬里。

[0016] 然而,HDPE展现出熔点过低和对氢的渗透率高的缺点,这代表在最新的关于耐热性的需求方面的问题,以及无法提高所述罐的填充速度。

[0017] 几年来,基于聚酰胺PA6或PA66的衬里已被开发出来。

[0018] 然而,PA6和PA66展现出耐寒性低和吸水性高的缺点。

[0019] 由PA12制成的衬里也已经被开发了出来,该衬里展现了良好的抗冲击强度,但PA12展现出对氢的渗透率过高的缺点。

[0020] 申请EP 3 112 421描述了用于旨在用于高压氢的模塑制品的聚酰胺树脂组合物,该组合物包含:

[0021] 聚酰胺6树脂(A);以及聚酰胺树脂(B),通过DSC测定,其熔点不高于所述聚酰胺6树脂(A)的熔点+20°C,以及通过DSC测定,其冷却结晶点高于所述聚酰胺6树脂(A)的冷却结晶点。

[0022] 法国申请FR 2 923 575描述了一种用于在高压下储存流体的罐,该罐包含:在沿其轴线的其每一端的金属端盖,在所述盖周围的衬里,以及在所述衬里周围的由浸渍有热固性树脂的纤维制成的结构层。

[0023] 申请EP 3 222 668描述了用于旨在用于高压氢的模塑制品的聚酰胺树脂组合物,该组合物包含聚酰胺树脂(A),该树脂(A)包含衍生自六亚甲基二胺的单元和衍生自8至12个碳原子的脂肪族二羧酸的单元,以及用不饱和羧酸和/或其衍生物之一改性的乙烯/ α -烯烃共聚物(B)。

[0024] 申请US2014/008373描述了一种用于压缩至高压的气体的轻型储缸,所述储缸具有由应力层包围的衬里,所述衬里包含:

[0025] 与气体接触的抗冲改性聚酰胺(PA)的第一内层,

[0026] 与所述应力层接触的热塑性外层,以及

[0027] 所述抗冲改性PA的第一内层和所述热塑性外层之间的粘合连接层。

[0028] W01855491描述了一种展现出三层结构的用于运输氢的组件,其内层是一种由PA11、15%-50%的抗冲改性剂和1%-3%的增塑剂或无增塑剂组成的组合物,展现阻隔氢、良好的柔韧性和低温耐久性的特性。然而,这种结构适用于运输氢的管道,但不适用于储存氢。

[0029] 因此,一方面有待优化复合物的基体,以优化其高温机械强度,而另一方面有待优化构成密封鞘的材料,以优化其加工温度。因此,与目前的做法相比,对即将制造的密封鞘的材料的组分的可能的修改,不得反映在该衬里的制造温度(挤出吹塑、注塑、滚塑等)的显著增加上。

[0030] 进一步地,还应该优化构成密封鞘的材料的抗冲击强度、吸水性和对氢的渗透率。

[0031] 通过提供本发明的旨在用于氢的运输、分配或储存的多层结构体,可以解决这些不同的问题。

[0032] 在整个该说明书中,术语“衬里”和“密封鞘”具有相同的含义。

[0033] 因此,本发明涉及一种旨在用于运输、分配和储存氢的多层结构体,该结构体从内向外包含至少一个密封层(1)和至少一个复合物加强层(2),

[0034] 所述最内侧的复合物加强层围绕所述最外侧的相邻密封层(1)缠绕,

[0035] 所述密封层由组合物组成,该组合物主要包含:

- [0036] 至少一种脂肪族聚酰胺热塑性聚合物P1i, i=1至n, n为半结晶密封层的数量, 根据ISO 11357-3:2013测量, 其 T_m 大于200℃, 但不包括聚醚嵌段酰胺 (PEBA),
- [0037] 所述聚酰胺热塑性聚合物是展现出7-9的每个氮原子的平均碳原子数的聚酰胺,
- [0038] 相对于所述组合物的总重量, 最高达30重量%的抗冲改性剂, 特别是最高达小于15重量%的抗冲改性剂, 尤其是最高达9重量%的抗冲改性剂,
- [0039] 相对于所述组合物的总重量, 最高达1.5重量%的增塑剂,
- [0040] 所述组合物不含成核剂,
- [0041] 每个密封层的所述至少一种聚酰胺热塑性聚合物可以相同或不同,
- [0042] 以及所述复合物加强层中的至少一个由呈连续纤维形式的纤维材料组成, 该纤维材料浸渍有组合物, 所述组合物主要包含至少一种聚合物P2j (j=1至m, m为加强层的数量), 特别是环氧树脂或环氧基树脂, 或基于聚异氰酸酯, 特别是聚异氰脲酸酯的树脂,
- [0043] 所述结构体不含由聚酰胺聚合物制成的层, 所述由聚酰胺聚合物制成的层为最外侧的并且与最外侧的复合物加强层相邻。
- [0044] 因此, 发明人已经预料不到地发现, 对于密封层, 使用展现出7-9的每个氮原子的平均碳原子数的聚酰胺热塑性聚合物, 包含有限比例的抗冲改性剂和增塑剂, 对于复合物的基体使用不同的聚合物, 并且特别是环氧树脂或环氧基树脂, 或基于聚异氰酸酯, 特别是聚异氰脲酸酯的树脂, 所述复合物缠绕在所述密封层上, 使得与展现出小于7和大于9的每个氮原子的平均碳原子数的聚酰胺热塑性聚合物相比, 可获得在特别是抗冲击强度、对氢的渗透率和吸水性方面的折衷, 并且从而使得可获得一种适用于运输、分配或储存氢的结构体, 并且特别是最高使用温度的提高 (其可范围最高达120℃), 从而使得可提高罐的填充速度。
- [0045] 术语“多层结构体”应理解为意指包含若干层或由若干层组成的罐, 所述若干层即若干密封层和若干加强层, 或一个密封层和若干加强层, 或若干密封层和一个加强层, 或一个密封层和一个加强层。
- [0046] 因此, 所述多层结构体理解为不包括管道或管。
- [0047] 在一个实施方案中, 所述密封层的组合物不包括PA6和PA66。
- [0048] 在一个实施方案中, 所述多层结构体由两个层 (密封层和加强层) 组成。
- [0049] 相对于作为最外侧的层的复合物加强层, 所述密封层是最内侧的层。
- [0050] 所述罐可以是用于移动储存氢的罐, 也就是说在用于运输氢的卡车上、在用于运输氢和例如用燃料单元电池的氢供给的汽车上、在用于用氢供给的火车上或在用于用氢供给的无人机上, 但其也可以是用于固定储存氢的罐, 在现场用于向车辆分配氢。
- [0051] 有利地, 密封层 (1) 在23℃下对氢是密封的, 也就是说, 在0%相对湿度 (RH) 下在23℃下在23℃下的对氢的渗透率小于 $100\text{cc}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot\text{atm}$ 。
- [0052] 所述渗透率也可以用 $(\text{cc}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot\text{Pa})$ 表示。
- [0053] 然后, 所述渗透率须乘以101325。
- [0054] 在一个实施方案中, 所述密封层的组合物的抗冲改性剂不包括乙烯和 α -烯烃的共聚物。
- [0055] 在另一个实施方案中, 所述密封层由组合物组成, 该组合物主要包含:
- [0056] 至少一种脂肪族聚酰胺热塑性聚合物P1i, i=1至n, n为半结晶密封层的数量, 根

据ISO 11357-3:2013测量,其 T_m 大于200℃,不包括聚醚嵌段酰胺(PEBA),

[0057] 所述聚酰胺热塑性聚合物是展现出7-9的每个氮原子的平均碳原子数的聚酰胺,不包括PA610。

[0058] 在还另一个实施方案中,所述密封层由组合物组成,该组合物主要包含:

[0059] 至少一种脂肪族聚酰胺热塑性聚合物P1i, $i=1$ 至 n , n 为半结晶密封层的数量,根据ISO 11357-3:2013测量,其 T_m 大于200℃,但不包括聚醚嵌段酰胺(PEBA),

[0060] 所述聚酰胺热塑性聚合物是展现出7-9的每个氮原子的平均碳原子数的聚酰胺,不包括PA610,

[0061] 所述抗冲改性剂不包括乙烯和 α -烯烃的共聚物。

[0062] 所述复合物加强层通过浸渍有聚合物的纤维条(或带或粗纱)围绕所述密封层缠绕,所述纤维条(或带或粗纱)例如通过长丝缠绕而被沉积。

[0063] 当存在若干层时,所述聚合物是不同的。

[0064] 当所述加强层的聚合物相同时,可存在若干层,但有利地存在恰好一个加强层,其然后展现围绕所述密封层的至少一个完整的缠绕。

[0065] 这种完全自动化的工艺是本领域技术人员所熟知的,使得可逐层选择缠绕角度,其将使最终结构体能够承受内部压力负荷。

[0066] 当存在若干密封层时,只有所述密封层的最内侧的层与氢直接接触。

[0067] 当存在仅一个密封层和一个复合物加强层时,由此得到两层的多层结构体,那么这两个层可相互粘附,相互直接接触,特别是由于所述复合物加强层在所述密封层上的缠绕。

[0068] 当存在若干密封层和/或若干复合物加强层时,则所述密封层的最外侧的层(由此在与氢接触的层的另一侧上)可或可不粘附于所述复合物加强层的最内侧的层。

[0069] 其他复合物加强层也可或可不相互粘附。

[0070] 其他密封层也可或可不相互粘附。

[0071] 有利地,存在仅一个密封层和一个加强层,且不相互粘附。

[0072] 有利地,存在仅一个密封层和一个加强层,且不相互粘附,并且所述加强层由呈连续纤维形式的纤维材料组成,该纤维材料浸渍有组合物,所述组合物主要包含至少一种聚合物P2j,特别是环氧树脂或环氧基树脂,或基于聚异氰酸酯,特别是聚异氰脲酸酯的树脂。

[0073] 在一个实施方案中,存在仅一个密封层和一个加强层,且不相互粘附,并且所述加强层由呈连续纤维形式的纤维材料组成,该纤维材料浸渍有组合物,所述组合物主要包含聚合物P2j,该聚合物P2j是环氧树脂或环氧基树脂,或基于聚异氰酸酯,特别是聚异氰脲酸酯的树脂。

[0074] 在整个该说明书中,表述“环氧基”意指环氧化物占基体的至少50重量%。

[0075] 关于所述密封层和所述热塑性聚合物P1i

[0076] 可存在一个或多个密封层。

[0077] 每一个所述层都由主要包含至少一种热塑性聚合物P1i的组合物组成, i 对应于存在的层数。 i 为1-10,尤其是1-5,特别是1-3,优先为 $i=1$ 。

[0078] 术语“主要”意指相对于所述组合物的总重量,所述至少一种聚合物以大于50重量%存在。

[0079] 有利地,相对于所述组合物的总重量,所述至少一种主要聚合物以大于60重量%,特别是以大于70重量%,特别是以大于80重量%,更特别是高于或等于90重量%存在。

[0080] 相对于所述组合物的总重量,所述组合物还可以包含最高达30重量%的抗冲改性剂和/或增塑剂和/或添加剂。

[0081] 所述添加剂可选自另外的聚合物、抗氧化剂、热稳定剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、润滑剂、无机填料、阻燃剂、着色剂、碳黑和碳基纳米填料,成核剂除外;特别地,所述添加剂选自抗氧化剂、热稳定剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、润滑剂、无机填料、阻燃剂、着色剂、碳黑和碳基纳米填料,成核剂除外。

[0082] 所述其他聚合物可以是另外的半结晶热塑性聚合物或不同的聚合物,并且特别是EVOH(乙烯/乙烯醇)。

[0083] 有利地,所述组合物包含主要地所述热塑性聚合物P1i,0重量%-30重量%的抗冲改性剂,特别是0重量%-小于15重量%的抗冲改性剂,尤其是0重量%-9重量%的抗冲改性剂,0重量%-1.5重量%的增塑剂和0重量%-5重量%的添加剂,所述组合物的成分的总和等于100%。

[0084] 有利地,所述组合物由以下组成:主要地所述热塑性聚合物P1i,0重量%-30重量%的抗冲改性剂,特别是0重量%-小于15重量%的抗冲改性剂,尤其是0重量%-9重量%的抗冲改性剂,0重量%-1.5重量%的增塑剂和0重量%-5重量%的添加剂,所述组合物的成分的总和等于100%。

[0085] 每层的所述至少一种主要聚合物可以相同或不同。

[0086] 在一个实施方案中,至少在不粘附于所述复合物加强层的密封层中存在恰好一种主要聚合物。

[0087] 在一个实施方案中,相对于所述组合物的总重量,所述组合物包含0.1重量%-30重量%的抗冲改性剂,特别是0.1重量%-小于15重量%,尤其是0.1重量%-9重量%的抗冲改性剂。

[0088] 在另一个实施方案中,相对于所述组合物的总重量,所述组合物包含1重量%-30重量%的抗冲改性剂,特别是1重量%-小于15重量%,尤其是1重量%-9重量%的抗冲改性剂。

[0089] 特别地,相对于所述组合物的总重量,所述组合物包含2重量%-30重量%的抗冲改性剂,特别是2重量%-小于15重量%,尤其是2重量%-9重量%的抗冲改性剂。

[0090] 特别地,相对于所述组合物的总重量,所述组合物包含3重量%-30重量%的抗冲改性剂,特别是3重量%-小于15重量%,尤其是3重量%-9重量%的抗冲改性剂。

[0091] 特别地,相对于所述组合物的总重量,所述组合物包含4重量%-30重量%的抗冲改性剂,特别是4重量%-小于15重量%,尤其是4重量%-9重量%的抗冲改性剂。

[0092] 特别地,相对于所述组合物的总重量,所述组合物包含5重量%-30重量%的抗冲改性剂,特别是5重量%-小于15重量%,尤其是5重量%-9重量%的抗冲改性剂。

[0093] 在一个实施方案中,所述组合物不含增塑剂。

[0094] 在另一个实施方案中,相对于所述组合物的总重量,所述组合物包含0.1重量%-30重量%的抗冲改性剂,特别是0.1重量%-小于15重量%,尤其是0.1重量%-9重量%的抗冲改性剂,且所述组合物不含增塑剂。

[0095] 在还另一个实施方案中,相对于所述组合物的总重量,所述组合物包含0.1重量%-30重量%的抗冲改性剂,特别是0.1重量%-小于15重量%,尤其是0.1重量%-9重量%的抗冲改性剂,以及0.1重量%-1.5重量%的增塑剂。

[0096] 热塑性聚合物P1i

[0097] 半结晶热塑性聚合物或热塑性塑料理解为意指如下的材料:其在环境温度下一般为固体,并且其在温度升高期间,特别是在通过其玻璃化温度(T_g)后变软,并且其在通过其“熔化”点(T_m)时可展现出明显的熔化,并且其在温度降低到其结晶点以下期间再次变为固体。

[0098] 所述T_g、所述T_c和所述T_m分别通过差示扫描量热法(DSC),根据标准11357-2:2013和11357-3:2013测定。

[0099] 所述半结晶聚酰胺热塑性聚合物的数均分子量M_n优选地在10 000-85000范围内,特别地在10 000-60 000范围内,优先地在10 000-50 000范围内,更优先地还在12 000-50 000范围内。这些M_n值可以对应于大于或等于0.8的特性黏度,根据标准ISO 307:2007在间甲酚中测定,但改变了溶剂(使用间甲酚代替硫酸,并且温度为20℃)。

[0100] 用于定义聚酰胺的命名法描述在标准ISO 1874-1:2011“Plastics-Polyamide (PA)moulding and extrusion materials-Part 1:Designation”,特别是在第3页(表1和表2),并且为本领域技术人员所熟知。

[0101] 所述聚酰胺可以是均聚酰胺或共聚酰胺或其混合物。

[0102] 有利地,所述聚合物P1i是选自PA410、PA412、PA510、PA512、PA610和PA612的脂肪族聚酰胺。

[0103] 在一个实施方案中,所述聚合物P1i是选自PA410、PA412、PA510、PA512和PA612的脂肪族聚酰胺。

[0104] 有利地,每个密封层都由包含相同类型聚酰胺的组合物组成。

[0105] 在有必要焊接的情况下,存在有各种方法使得可以焊接由聚酰胺热塑性聚合物制成的元件。因此,可以使用加热的刀片(有接触或无接触),超声波,红外线,施加振动,将一个要焊接的元件对另一个旋转,或激光焊接。

[0106] 关于所述抗冲改性剂

[0107] 所述抗冲改性剂可以是任何抗冲改性剂,条件是一种模量低于所述树脂的模量的聚合物,展现出与基体的良好的粘附性,以消散开裂能。

[0108] 所述抗冲改性剂有利地由如下的聚合物组成:所述聚合物展现小于100MPa的弯曲模量(根据标准ISO 178测量)和具有小于0℃的T_g(根据标准11357-2在DSC温度曲线的拐点处测量),特别是聚烯烃。

[0109] 在一个实施方案中,PEBA不包括在所述抗冲改性剂的定义中。

[0110] 所述抗冲改性剂的聚烯烃可以是官能化或非官能化的,或者是至少一种官能化的聚烯烃和/或至少一种非官能化的聚烯烃的混合物。为简化起见,所述聚烯烃已经以(B)表示,并且下文已经描述了官能化聚烯烃(B1)和非官能化聚烯烃(B2)。

[0111] 非官能化聚烯烃(B2)常规地是 α -烯烃或二烯烃(比如,例如,乙烯、丙烯、1-丁烯、1-辛烯或丁二烯)的均聚物或共聚物。举例来说,可以提及:

[0112] -聚乙烯均聚物和共聚物,特别是LDPE、HDPE、LLDPE(线性低密度聚乙烯)、VLDPE

(极低密度聚乙烯)和茂金属聚乙烯,

[0113] -丙烯均聚物或共聚物,

[0114] -乙烯/ α -烯烃,如乙烯/丙烯、EPR(乙烯/丙烯橡胶的缩写)和乙烯/丙烯/二烯(EPDM),共聚物,

[0115] -苯乙烯/乙烯-丁烯/苯乙烯(SEBS)、苯乙烯/丁二烯/苯乙烯(SBS)、苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯(SIS)或苯乙烯/乙烯-丙烯/苯乙烯(SEPS)嵌段共聚物,

[0116] -乙烯与至少一种选自不饱和羧酸的盐或酯(如(甲基)丙烯酸烷基酯(例如丙烯酸甲酯))或饱和羧酸的乙烯酯(如乙酸乙烯酯(EVA))的产品的共聚物,共聚单体的比例可达到40重量%。

[0117] 所述官能化聚烯烃(B1)可以是具有反应性单元(官能团)的 α -烯烃的聚合物;这些反应性单元是酸、酸酐或环氧官能团。举例来说,可以提及用以下物质接枝或共聚或三元共聚的前面的聚烯烃(B2):不饱和环氧化物,如(甲基)丙烯酸缩水甘油酯,或者羧酸或对应的盐或酯,如(甲基)丙烯酸(后者可能被金属诸如Zn等完全或部分中和),或者羧酸酐,如马来酸酐。官能化聚烯烃例如是PE/EPR混合物,其重量比可以在宽的限值内变化,例如在40/60和90/10之间,所述混合物用酸酐(特别是马来酸酐)按照例如0.01重量%-5重量%的接枝度进行共接枝。

[0118] 所述官能化聚烯烃(B1)可选自下列(共)聚合物,这些(共)聚合物用马来酸酐或甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝,其中接枝度例如为0.01重量%-5重量%:

[0119] -PE,PP,乙烯与丙烯、丁烯、己烯或辛烯的共聚物,该共聚物含有例如35重量%-80重量%的乙烯;

[0120] -乙烯/ α -烯烃,如乙烯/丙烯、EPR(乙烯/丙烯橡胶的缩写)和乙烯/丙烯/二烯(EPDM),共聚物,

[0121] -苯乙烯/乙烯-丁烯/苯乙烯(SEBS)、苯乙烯/丁二烯/苯乙烯(SBS)、苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯(SIS)或苯乙烯/乙烯-丙烯/苯乙烯(SEPS)嵌段共聚物,

[0122] -乙烯和乙酸乙烯酯的共聚物(EVA),含有最高达40重量%的乙酸乙烯酯;

[0123] -乙烯和(甲基)丙烯酸烷基酯的共聚物,含有最高达40重量%的(甲基)丙烯酸烷基酯;

[0124] -乙烯和乙酸乙烯酯(EVA)和(甲基)丙烯酸烷基酯的共聚物,含有最高达40重量%的共聚单体。

[0125] 所述官能化聚烯烃(B1)也可选自乙烯/丙烯共聚物,以丙烯为主,用马来酸酐接枝,然后与单胺化聚酰胺(或聚酰胺低聚物)缩合(EP-A-0342066中描述的产品)。

[0126] 所述官能化聚烯烃(B1)也可以是至少以下单元的共聚物或三元共聚物:(1)乙烯;(2)(甲基)丙烯酸烷基酯或饱和羧酸乙烯酯;以及(3)酸酐,如马来酸酐或(甲基)丙烯酸酐,或环氧化物,如(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。

[0127] 作为后一类型的官能化聚烯烃的实例,可提及以下共聚物,其中乙烯优选地占至少60重量%,并且其中三元共聚单体(官能团)例如占所述共聚物0.1重量%-10重量%:

[0128] -乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯/(甲基)丙烯酸或马来酸酐或甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物;

[0129] -乙烯/乙酸乙烯酯/马来酸酐或甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物;

[0130] -乙烯/乙酸乙烯酯或(甲基)丙烯酸烷基酯/(甲基)丙烯酸或马来酸酐或甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物。

[0131] 在前面的共聚物中,所述(甲基)丙烯酸可以用Zn或Li盐化。

[0132] (B1)或(B2)中的术语“(甲基)丙烯酸烷基酯”表示甲基丙烯酸 C_1-C_8 烷基酯和丙烯酸 C_1-C_8 烷基酯,并且可选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸乙酯。

[0133] 此外,上述聚烯烃(B1)还可以通过任何合适的方法或试剂(二环氧化物、二酸、过氧化物等)进行交联;术语“官能化聚烯烃”还包含上述聚烯烃与能够与这些聚烯烃发生反应的双官能反应物(如二酸、二酸酐、二环氧化物等)的混合物,或者至少两种可以相互反应的官能化聚烯烃的混合物。

[0134] 上述共聚物(B1)和(B2)可以无规或嵌段方式共聚,并展现线性或支化结构。

[0135] 这些聚烯烃的分子量、MFI指数和密度也可以在宽的范围内变化,这将被本领域的技术人员所理解。MFI是熔体流动指数的缩写。它根据标准ASTM 1238进行测量。

[0136] 有利地,所述非官能化聚烯烃(B2)选自聚丙烯的均聚物或共聚物,以及乙烯的任何均聚物,或乙烯和更高碳的 α -烯烃类型的共聚单体(如丁烯、己烯、辛烯或4-甲基-1-戊烯)的共聚物。例如,可以提及PP、高密度PE、中密度PE、线性低密度PE、低密度PE或超低密度PE。这些聚乙烯因根据“自由基”工艺、根据“Ziegler”型催化或更最近地根据“茂金属”催化生产而被本领域技术人员所熟知。

[0137] 有利地,所述官能化聚烯烃(B1)选自包含 α -烯烃单元和带有反应性极性官能团(如环氧、羧酸或羧酸酐官能团)的单元的任何聚合物。作为此类聚合物的实例,可以提及乙烯、丙烯酸烷基酯和马来酸酐或甲基丙烯酸缩水甘油酯的三元共聚物,如申请人公司的Lotader[®]产品,或用马来酸酐接枝的聚烯烃,如申请人公司的Orevac[®]产品,以及乙烯、丙烯酸烷基酯和(甲基)丙烯酸的三元共聚物。还可以提及聚丙烯均聚物或共聚物,其用羧酸酐接枝然后与聚酰胺或聚酰胺的单胺化低聚物进行缩合。

[0138] 有利地,所述密封层的成分组成不含聚醚嵌段酰胺(PEBA)。因此,在该实施方案中,所述抗冲改性剂不包括PEBA。

[0139] 有利地,所述透明组合物不含核-壳颗粒或核-壳聚合物。

[0140] 术语“核-壳颗粒”应理解为意指一种颗粒,其第一层形成所述核,并且其第二层或所有后续层形成相应的壳。

[0141] 核-壳颗粒可以通过包含至少两个阶段的多阶段工艺获得。例如,在文件US2009/0149600或EP 0 722 961中描述了这种工艺。

[0142] 在一个实施方案中,所述抗冲改性剂不包括乙烯/ α -烯烃共聚物。

[0143] 关于所述增塑剂

[0144] 所述增塑剂可以是基于聚酰胺的组合物中常用的增塑剂。

[0145] 有利地,使用展现良好热稳定性的增塑剂,以在混合各种聚合物阶段和所得到的组合物的转化阶段期间不形成烟雾(fumes)。

[0146] 特别地,这种增塑剂可选自:

[0147] 苯磺酰胺衍生物,如n-丁基苯磺酰胺(BBSA)、乙基甲苯磺酰胺(ETSA)的邻和对异构体、N-环己基甲苯磺酰胺和N-(2-羟基丙基)苯磺酰胺(HP-BSA),

- [0148] 羟基苯甲酸的酯,如羟基苯甲酸2-乙基己酯(EHPB)和对羟基苯甲酸2-己基癸酯(HDPB),
- [0149] 四氢糠醇的酯或醚,如低聚亚乙基氧基-四氢糠醇,以及
- [0150] 柠檬酸或羟基丙二酸的酯,如低聚亚乙基氧基丙二酸酯。
- [0151] 优选的增塑剂是n-丁基苯磺酰胺(BBSA)。
- [0152] 另一种更特别地优选的增塑剂是N-(2-羟基丙基)苯磺酰胺(HP-BSA)。这是因为后者展现出防止在通过挤出进行的转化阶段期间在挤出螺杆和/或模头上形成沉积物(“模头流涎(die drool)”)的优点。
- [0153] 很显然,也可以使用增塑剂的混合物。
- [0154] 关于所述复合物加强层和所述聚合物P2j
- [0155] 所述聚合物P2j可以是热塑性聚合物或热固性聚合物。
- [0156] 可存在一个或多个复合物加强层。
- [0157] 每一个所述层都由呈连续纤维形式的纤维材料组成,所述纤维材料浸渍有主要包含至少一种热塑性或热固性聚合物P2j的组合物,j对应于存在的层的数量。
- [0158] j为1-10,尤其是1-5,特别是1-3,优先是j=1。
- [0159] 术语“主要”意味着,相对于所述组合物和所述复合物基体的总重量,所述至少一种聚合物以大于50重量%存在。
- [0160] 有利地,相对于所述组合物的总重量,所述至少一种主要聚合物以大于60重量%,特别是以大于70重量%,特别是以大于80重量%,更特别的是大于或等于90重量%存在。
- [0161] 所述组合物还可以包含抗冲改性剂和/或添加剂。
- [0162] 所述添加剂可选自抗氧化剂、热稳定剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、润滑剂、无机填料、阻燃剂、增塑剂和着色剂,成核剂除外。
- [0163] 有利地,所述组合物由以下组成:主要地所述热塑性聚合物P2j,0重量%-15重量%的抗冲改性剂,特别是0重量%-12重量%的抗冲改性剂,以及0重量%-5重量%的添加剂,所述组合物的成分的总和等于100重量%。
- [0164] 每层的所述至少一种主要聚合物可以相同或不同。
- [0165] 在一个实施方案中,至少在不粘附于所述密封层的复合物加强层中存在恰好一种主要聚合物。
- [0166] 在一个实施方案中,每个加强层都包含相同类型的聚合物,特别是环氧树脂或环氧基树脂或基于聚异氰酸酯,特别是聚异氰脲酸酯的树脂。
- [0167] 聚合物P2j
- [0168] 热塑性聚合物P2j
- [0169] 术语“热塑性塑料”或“热塑性聚合物”应理解意指如下的材料:其在环境温度下一般为固体,其可以是半结晶或无定形的,特别是半结晶的,并且其在温度升高期间,特别是在通过其玻璃化温度(Tg)后变软,并且当其为无定形的时在较高温度下流动,或者当其为半结晶的时其在通过其“熔化”点(Tm)时可展现出明显的熔化,并且其在温度降低到其结晶点Tc以下(对于半结晶材料)和降低到其玻璃化温度以下(对于无定形材料)期间再次变为固体。
- [0170] 所述Tg、Tc和Tm分别通过差示扫描量热法(DSC),根据标准11357-2:2013和11357-

3:2013测定。

[0171] 所述热塑性聚合物的数均分子重量 M_n 优选地在10 000-40 000范围内,优选地在10 000-30 000范围内。这些 M_n 值可以对应于大于或等于0.8的特性黏度,根据标准ISO 307:2007在间甲酚中测定,但改变了溶剂(使用间甲酚代替硫酸,并且温度为20℃)。

[0172] 作为本发明中合适的半结晶热塑性聚合物的实例,可以提及:

[0173] 聚酰胺,特别是包含芳香族和/或环脂肪族结构的聚酰胺,包括共聚物,例如聚酰胺-聚醚或聚酯共聚物,

[0174] 聚芳基醚酮(PAEK),

[0175] 聚醚醚酮(PEEK),

[0176] 聚醚酮酮(PEKK),

[0177] 聚醚酮醚酮酮(PEKEKK),

[0178] 聚酰亚胺,特别是聚醚酰亚胺(PEI)或聚酰胺-酰亚胺,

[0179] 聚砜(PSU),特别是聚芳基砜,如聚苯基砜(PPSU),

[0180] 聚醚砜(PES)。

[0181] 半结晶聚合物为更特别地优选的,并且特别是聚酰胺及其半结晶共聚物。

[0182] 用于定义聚酰胺的命名法描述在标准ISO 1874-1:2011“Plastics-Polyamide (PA)moulding and extrusion materials-Part 1:Designation”,特别是在第3页(表1和表2),并且为本领域技术人员所熟知。

[0183] 所述聚酰胺可以是均聚酰胺或共聚酰胺或其混合物。

[0184] 有利地,所述半结晶聚酰胺是半芳香族聚酰胺,特别是如在EP 1 505 099中所述的式X/YAr的半芳香族聚酰胺,特别是式A/XT的半芳香族聚酰胺,其中A选自从氨基酸得到的单元、从内酰胺得到的单元和对应于式(Ca二胺)·(Cb二酸)的单元,其中a代表所述二胺的碳原子数,并且b代表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,所述(Ca二胺)单元选自直链或支链脂肪族二胺、环脂族二胺和烷基芳香族二胺,并且所述(Cb二酸)单元选自直链或支链脂肪族二酸、环脂族二酸和芳香族二酸;

[0185] XT表示由Cx二胺和对苯二甲酸的缩聚得到的单元,其中x代表所述Cx二胺的碳原子数,x在5-36之间,有利地在9-18之间,特别是式A/5T、A/6T、A/9T、A/10T或A/11T的聚酰胺,A如上定义,特别是选自式PA MPMDT/6T、PA11/10T、PA 5T/10T、PA 11/BACT、PA 11/6T/10T、PA MXDT/10T、PA MPMDT/10T、PA BACT/10T、PA BACT/6T、PA BACT/10T/6T、PA 11/BACT/6T、PA 11/MPMDT/6T、PA 11/MPMDT/10T、PA 11/BACT/10T、PA 11/MXDT/10T或11/5T/10T的聚酰胺;

[0186] T对应于对苯二甲酸,MXD对应于间苯二甲酸,MPMD对应于甲基五亚甲基二胺,并且BAC对应于双(氨基甲基)环己烷。如上定义的所述半芳香族聚酰胺展示出特别地大于或等于80℃的 T_g 。

[0187] 热固性聚合物P2j

[0188] 所述热固性聚合物选自环氧树脂或环氧基树脂、聚酯、乙烯基酯、基于聚异氰酸酯(特别是聚异氰脲酸酯)的树脂和聚氨酯,或它们的混合物,特别是环氧树脂或环氧基树脂或基于聚异氰酸酯(特别是聚异氰脲酸酯)的树脂。

[0189] 有利地,每个复合物加强层都由包含相同类型聚合物,特别是环氧树脂或环氧基

树脂或基于聚异氰酸酯(特别是聚异氰脲酸酯)的树脂的组合物组成。

[0190] 包含所述聚合物P2j的所述组合物可对适合焊接的辐射是可通过的。

[0191] 在另一个实施方案中,在不存在任何后续焊接的情况下,将所述复合物加强层围绕所述密封层缠绕。

[0192] 关于所述结构体

[0193] 因此,所述多层结构体包含至少一个密封层和至少一个复合物加强层,该复合物加强层围绕所述密封层缠绕并且可或可不相互粘附。

[0194] 有利地,所述密封层和加强层不相互粘附,并且由分别包含不同的聚合物的组合物组成。

[0195] 然而,所述不同的聚合物可以是同一种类型。

[0196] 所述多层结构体可包含最高达10个不同性质的密封层和最高达10个不同性质的复合物加强层。

[0197] 很明显,所述多层结构体不一定是对称的,因此它可以包含比复合层更多的密封层,或反之亦然,但不能有层和加强层的交替。

[0198] 有利地,所述多层结构体包含一个、两个、三个、四个、五个、六个、七个、八个、九个或十个密封层和一个、两个、三个、四个、五个、六个、七个、八个、九个或十个复合物加强层。

[0199] 有利地,所述多层结构体包含一个、两个、三个、四个或五个密封层和一个、两个、三个、四个或五个复合物加强层。

[0200] 有利地,所述多层结构体包含一个、两个或三个密封层和一个、两个或三个复合物加强层。

[0201] 有利地,它们由分别包含不同的聚合物的组合物组成。

[0202] 有利地,它们由分别包含对应于聚酰胺P1i的聚酰胺和环氧树脂或环氧基树脂或基于聚异氰酸酯、特别是聚异氰脲酸酯的树脂P2j的组合物组成。

[0203] 在一个实施方案中,所述多层结构体包含恰好一个密封层和若干加强层,相邻的加强层围绕所述密封层缠绕并且其他加强层围绕直接相邻的加强层缠绕。

[0204] 在另一个实施方案中,所述多层结构体包含恰好一个加强层和若干密封层,所述加强层缠绕在相邻的密封层上。

[0205] 在一个有利的实施方案中,所述多层结构体包含恰好一个密封层和恰好一个复合物加强层,所述加强层围绕所述密封层缠绕。

[0206] 因此,这两种层的所有组合都在本发明的范围内,条件是至少所述最内侧的复合物加强层围绕所述最外侧的相邻的密封层缠绕,其他层相互粘附或不粘附。

[0207] 有利地,在所述多层结构体中,每个密封层都由包含相同类型的聚合物P1i(特别是聚酰胺)的组合物组成。

[0208] 表述“相同类型的聚合物”应理解为意指例如聚酰胺,根据层的不同,该聚酰胺可以是相同或者不同的聚酰胺。

[0209] 有利地,所述聚合物P1i是聚酰胺,而所述聚合物P2j是环氧树脂或环氧基树脂或基于聚异氰酸酯,特别是聚异氰脲酸酯的树脂。

[0210] 有利地,对于所有密封层聚酰胺P1i都是相同的。

[0211] 有利地,所述聚合物P1i是选自PA410、PA412、PA510、PA512、PA610和PA612的脂肪

族聚酰胺。

[0212] 在一个实施方案中,所述聚合物P1i是选自PA410、PA412、PA510、PA512和PA612的脂肪族聚酰胺。

[0213] 有利地,在所述多层结构体中,每个加强层都由包含相同类型的聚合物P2j,特别是环氧树脂或环氧基树脂或基于聚异氰酸酯、特别是聚异氰脲酸酯的树脂的组合物组成。

[0214] 有利地,对于所有加强层聚酰胺P2j都是相同的。

[0215] 有利地,在所述多层结构体中,每个密封层都由包含相同类型的聚合物P1i (特别是聚酰胺)的组合物组成,而每个加强层都由包含相同类型的聚合物P2j (特别是环氧树脂或环氧基树脂或基于聚异氰酸酯 (特别是聚异氰脲酸酯) 的树脂) 的组合物组成。

[0216] 有利地,所述聚合物P1i是选自PA410、PA412、PA510、PA512、PA610和PA612的脂肪族聚酰胺,并且所述聚合物P2j是半芳香族聚酰胺,特别地选自PA MPMDT/6T、PA11/10T、PA 11/BACT、PA 5T/10T、PA 11/6T/10T、PA MXDT/10T、PA MPMDT/10T、PA BACT/10T、PA BACT/6T、PA BACT/10T/6T、PA 11/BACT/6T、PA 11/MPMDT/6T、PA 11/MPMDT/10T、PA 11/BACT/10T和PA 11/MXDT/10T。

[0217] 在一个实施方案中,所述聚合物P1i是选自PA410、PA412、PA510、PA512和PA612的脂肪族聚酰胺,并且所述聚合物P2j是半芳香族聚酰胺,特别是选自PA MPMDT/6T、PA11/10T、PA 11/BACT、PA 5T/10T、PA 11/6T/10T、PA MXDT/10T、PA MPMDT/10T、PA BACT/10T、PA BACT/6T、PA BACT/10T/6T、PA 11/BACT/6T、PA 11/MPMDT/6T、PA 11/MPMDT/10T、PA 11/BACT/10T和PA 11/MXDT/10T。

[0218] 在一个实施方案中,所述多层结构体由恰好一个加强层和恰好一个密封层组成,在这两层中,所述聚合物P1i是选自PA410、PA412、PA510、PA512、PA610和PA612的脂肪族聚酰胺,并且所述聚合物P2j是半芳香族聚酰胺,特别地选自PA MPMDT/6T、PA11/10T、PA 11/BACT、PA 5T/10T、PA11/6T/10T、PA MXDT/10T、PA MPMDT/10T、PA BACT/10T、PA BACT/6T、PA BACT/10T/6T、PA 11/BACT/6T、PA 11/MPMDT/6T、PA 11/MPMDT/10T、PA 11/BACT/10T和PA 11/MXDT/10T。

[0219] 在一个实施方案中,所述多层结构体由恰好一个加强层和恰好一个密封层组成,在这两层中,所述聚合物P1i是选自PA410、PA412、PA510、PA512和PA612的脂肪族聚酰胺,并且所述聚合物P2j是半芳香族聚酰胺,特别地选自PA MPMDT/6T、PA11/10T、PA 11/BACT、PA 5T/10T、PA 11/6T/10T、PA MXDT/10T、PA MPMDT/10T、PA BACT/10T、PA BACT/6T、PA BACT/10T/6T、PA 11/BACT/6T、PA 11/MPMDT/6T、PA 11/MPMDT/10T、PA 11/BACT/10T和PA 11/MXDT/10T。

[0220] 在还另一个实施方案中,所述多层结构体由恰好一个加强层和恰好一个密封层组成,在这两层中,所述聚合物P1i是选自PA410、PA412、PA510、PA512、PA610和PA612的脂肪族聚酰胺,并且所述聚合物P2j是环氧树脂或环氧基树脂或基于聚异氰酸酯,特别是聚异氰脲酸酯的树脂。

[0221] 在另一个实施方案中,所述多层结构体由恰好一个加强层和恰好一个密封层组成,在这两层中,所述聚合物P1i是选自PA410、PA412、PA510、PA512和PA612的脂肪族聚酰胺,并且所述聚合物P2j是环氧树脂或环氧基树脂或基于聚异氰酸酯,特别是聚异氰脲酸酯的树脂。

[0222] 有利地,所述多层结构体还包含至少一个外层,该外层由浸渍有透明无定形聚合物的连续玻璃纤维制成的纤维材料组成,所述层是所述多层结构体的最外侧的层。

[0223] 所述外层是第二加强层,但为透明层,其使得能够在所述结构体上刻字。

[0224] 在一个实施方案中,所述密封层从内向外包含:

[0225] 由如上定义的组合物组成的层(a);

[0226] 任选地连接层;

[0227] 对氢的阻隔层,特别是由含氟聚合物制成,特别地由PVDF制成,或由EVOH制成,优选地由EVOH制成;

[0228] 任选地连接层;

[0229] 由如上定义的组合物组成的层(b)。

[0230] 关于阻隔层

[0231] 表述“阻隔层”表示具有对氢的低渗透率和良好抗性的特性的层,也就是说,所述阻隔层减缓了氢进入所述结构体的其他层中,或甚至进入所述结构体的外部。因此,所述阻隔层是这样的层,其首先并且最重要地不可使过多的氢通过扩散损失进入到大气中,从而使得可避免爆炸和点火问题。

[0232] 这些阻隔材料可以是具有低碳含量的聚酰胺,也就是说,对于其而言相对于氮原子(N)的平均碳原子数(C)小于9,其优选地是半结晶的且有高熔点,聚邻苯二甲酰胺,和/或还有非聚酰胺阻隔材料,如高结晶聚合物,如乙烯和乙烯醇的共聚物(以下记为EVOH),甚至是官能化氟化材料,如官能化聚偏二氟乙烯(PVDF)、乙烯和四氟乙烯的官能化共聚物(ETFE)、乙烯、四氟乙烯和六氟丙烯的官能化共聚物(EFEP)、官能化聚苯硫醚(PPS)或官能化聚萘二甲酸丁二醇酯(PBN)。如果这些聚合物没有被官能化,则可以添加中间粘合剂层,以确保在MLT结构体内的良好的粘合性。

[0233] 在这些阻隔材料中,EVOH是特别有利的,特别是富含乙烯醇共聚单体的那些,以及经过抗冲改性的那些,因为它们使得可生产出更坚固的结构。

[0234] 表述“阻隔层”意味着,换句话说,所述阻隔层几乎对氢不可渗透;特别地,在0%的相对湿度(RH)下在23℃下,在23℃下的对氢的渗透率小于 $100\text{cc}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot\text{atm}$,特别是小于 $75\text{cc}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot\text{atm}$ 。

[0235] 所述渗透率也可以用 $(\text{cc}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot\text{Pa})$ 表示。

[0236] 然后所述渗透率须乘以101325。

[0237] 关于所述纤维材料

[0238] 关于所述纤维材料的组成纤维,其特别地为无机、有机或植物来源的纤维。

[0239] 有利地,所述纤维材料可为上浆的(sized)或未上浆的(nonsized)。

[0240] 因此,所述纤维材料可包含最高达3.5重量%的有机性质的材料(热固性或热塑性树脂类型),称为“上浆”。

[0241] 在所述无机来源的纤维中,可提及例如碳纤维、玻璃纤维、玄武岩或玄武岩基纤维、二氧化硅纤维或碳化硅纤维。在所述有机来源的纤维中,可提及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、聚酯纤维或聚烯烃纤维。优选地,它们基于无定形热塑性聚合物,并且展现的玻璃化转变温度 T_g 高于预浸渍基体的组成热塑性聚合物或聚合物共混物的 T_g (当所述聚合物或共混物为无定形的时),或者高于预浸渍基体的组成

热塑性聚合物或聚合物共混物的 T_m (当所述聚合物或共混物为半结晶的时)。有利地,它们基于半结晶热塑性聚合物,并且展现的熔点 T_m 高于预浸渍基体的组成热塑性聚合物或聚合物共混物的 T_g (当所述聚合物或共混物为无定形的时),或者高于预浸渍基体的组成热塑性聚合物或聚合物共混物的 T_m (当所述聚合物或共混物为半结晶的时)。因此,在最终复合物的被热塑性基体浸渍期间,所述纤维材料的组成有机纤维没有熔化的风险。在所述植物来源的纤维中,可以提及基于亚麻、汉麻(hemp)、木质素、竹子、丝(特别是蜘蛛丝)、剑麻和其他纤维素纤维(特别是粘胶纤维)的天然纤维。这些植物来源的纤维可以纯的形式使用、经过处理或者涂有涂层,目的是便于热塑性聚合物基体的粘附和浸渍。

[0242] 所述纤维材料也可以是具有纤维的织物、编织物或织造物。

[0243] 其也可以对应于带有支撑纱线的纤维。

[0244] 这些组成纤维可以单独或作为混合物使用。因此,有机纤维可以与无机纤维混合,以使用热塑性聚合物粉末预浸渍,以及形成预浸渍的纤维材料。

[0245] 有机纤维的粗纱可以具有多种基重。此外,它们还可以呈现多种几何形状。所述纤维材料的组成纤维可另外地呈这些不同几何形状的加强纤维的混合物的形式。所述纤维是连续纤维。

[0246] 优选地,所述纤维材料选自玻璃纤维、碳纤维、玄武岩或玄武岩基纤维,或它们的混合物,特别是碳纤维。

[0247] 其以粗纱或多根粗纱的形式使用。

[0248] 根据另一个方面,本发明涉及如上定义的多层结构体的制造工艺,其特征在于它包括通过挤出吹塑、滚塑、注塑或挤出来制备所述密封层的阶段。

[0249] 在一个实施方案中,多层结构体的所述制造工艺包括将如上定义的加强层围绕如上定义的密封层丝缠绕(filament winding)的阶段。

[0250] 上文详细描述的所有特征也适用于该工艺。

附图说明

[0251] [图1]展示了五种衬里根据ISO 179-1:2010在23°C和-40°C下的缺口夏比(Charpy)冲击,单位为 kJ/m^2 :从左到右,PA12、PA612、PA610、PA6和PA66(对于每种衬里:左侧柱状图:23°C,以及右侧柱状图:-40°C)。

[0252] [图2]展示了衬里在23°C下的对氢的渗透率(单位: $\text{cc.mm/m}^2.\text{d.atm}$),从左到右:PA12、PA6、PA610和PA612。

[0253] [图3]展示了具有不同比例抗冲改性剂(Lotader[®] 4700 (50%) + Lotader[®] AX8900 (25%) + Lucalene[®] 3110 (25%)混合物)的PA610的衬里在23°C下的对氢的渗透率(单位: $\text{cc.mm/m}^2.\text{d.atm}$):从左到右:没有抗冲改性剂的PA610、具有8%抗冲改性剂的PA610、具有12%抗冲改性剂的PA610和具有15%抗冲改性剂的PA610。

[0254] [图4]展示了在23°C和100%相对湿度条件下的吸水性百分比。

实施例

[0255] 在所有实施例中,罐是通过在适合所用热塑性树脂性质的温度下所述密封层(衬里)的滚塑而得到的。

[0256] 在使用有环氧树脂或环氧基树脂或基于聚异氰酸酯,特别是聚异氰脲酸酯的树脂制成的复合物加强物的情况下,随后采用湿法丝缠绕工艺,其在于将纤维围绕所述衬里缠绕,所述纤维事先在液体环氧树脂浴或液体环氧基浴中预浸渍。罐随后在烘箱中聚合2小时。

[0257] 在所有其他情况下,随后使用用所述热塑性树脂预浸渍的纤维材料(带)。该带通过自动操作装置(robot)以12m/min的速率用1500W的功率激光加热通过丝缠绕而被沉积,并且没有聚合阶段。

[0258] 实施例1:根据ISO 179-1:2010在-40℃下的缺口夏比冲击

[0259] 通过如上的滚塑制备了一种每个氮原子的碳数高于9的衬里(PA12)、两种每个氮原子的碳数小于7的衬里(PA6和PA66)以及两种每个氮原子的碳数为7-9的衬里(PA610和PA612)。

[0260] 在-40℃下对这五种衬里进行了缺口夏比冲击测试,并且结果如图1所示。

[0261] 与PA6和PA66相比,PA610和PA612衬里的抗冲击性更好。

[0262] 实施例2:

[0263] 没有抗冲改性剂的PA12、PA612、PA610和PA6衬里的渗透率

[0264] 通过滚塑制备了一种每个氮原子的碳数高于9的衬里(PA12)、一种每个氮原子的碳数小于7的衬里(PA6)和两种每个氮原子的碳数为7-9的衬里(PA610和PA612),并测试了在23℃下的对氢的渗透率。

[0265] 这在于用测试气体(氢)扫膜的上表面,以及通过气相色谱法测量通过膜扩散到下部的流,下部则被载气(氮气)扫过。

[0266] 实验条件见表1:

[0267] [表1]

[0268]	设备	Lyssy GPM 500/GC 偶联
	检测	色谱检测 (TCD)
	色谱柱	Poraplot Q (L = 27.5 m, Dint = 0.530 mm, 膜厚度 = 20 μ)
	载气	氮气
	扩散气体	氢 U (H ₂)
	测试表面积	50 cm ²
	校准	通过隔膜直接注入的绝对校准
	柱头压	18 psi
	烘箱温度	30°C 等温
	检测器温度	200°C 检测器: TCD [-]
	注射器温度	Lyssy 注射回路温度
	温度/相对湿度	23°C / 0% RH

[0269] 结果如图2所示,显示由PA610和PA612制成的衬里的对氢的渗透率都比由PA12制成的衬里低得多。

[0270] 图3显示了抗冲改性剂对PA610衬里的对氢的渗透率的影响。

[0271] 实施例3:吸水性

[0272] 将PA6、PA66、PA610、PA612和PA12的测试试样浸入23°C的去离子水中。每天(周末除外)将样品从水中取出,擦拭、称重并重新放入水中。一旦质量趋于稳定(达到平台期),就会将数值转入图表中。该数值对应于这些产品在23°C下可以吸收的水的最大质量。

[0273] 图4显示,PA612和PA610的吸水性远低于PA6和PA66。

[0274] 将由PA6、PA610、PA612和PA12制成的衬里用一个复合物外壳覆盖;所述复合物外壳是通过缠绕用环氧树脂浸渍的T700SC31E碳纤维(由Toray生产)而制造的。该组装件在110°C下加热5小时,以确保环氧树脂固化。随后对罐进行切割和分析。PA6衬里在外表面(与所述复合物结构体接触的表面)展现出气泡。由PA610、PA612和PA12制成的衬里没有展现任何缺陷。

[0275] 实施例4

[0276] IV型储氢罐,包含由环氧树脂(Tg 120°C)/T700SC31E碳纤维(由Toray生产)复合物制成的加强层和由PA612制成的密封层。

[0277] 所述罐在-40°C下进行压力循环测试。通过二醇或硅油施加压力,根据Regulation (EC) No. 79/2009施加在20至875bar之间的循环,直到达到100次循环或所述罐破损(与要求45 000次循环的Regulation EC79存在偏差)为止。

[0278] 在这些循环之后,将所述罐清空,并对被浸入的罐进行氢加压测试。未发现泄漏。观察所述罐的内部,无法确认裂纹。

[0279] 实施例5(反例)：

[0280] IV型氢罐,包含由环氧树脂(Tg 120°C)/T700SC31E碳纤维(由Toray生产)复合物制成的加强层和由PA12制成的密封层。

[0281] 进行了同样的测试,结果相同:不存在裂纹

[0282] 实施例6:IV型储氢罐,包含由环氧树脂(Tg 120°C)/T700SC31E碳纤维(由Toray生产)复合物制成的加强层和由PA6制成的密封层。

[0283] 进行了同样的压力循环测试但是只进行了2个循环。2个循环后,清空所述罐,并且对被浸入的罐进行氢加压测试。观察到气泡流,这是罐破裂的迹象。对罐内部的观察证实了这种破裂。

[0284] 这些测试表明,由PA6制成的衬里比由PA612或PA12制成的衬里的抗性要差得多。

[0285] 图1至图4四个图显示,与PA12、PA6和PA66相比,PA610和PA612在抗冲击强度、渗透率和吸水性方面展现出最佳的折衷。

[0286] 因此,由PA610或PA612制成的衬里使得可在机械强度和对氢的阻隔性之间提供良好的折衷,同时提供降低的吸水性。

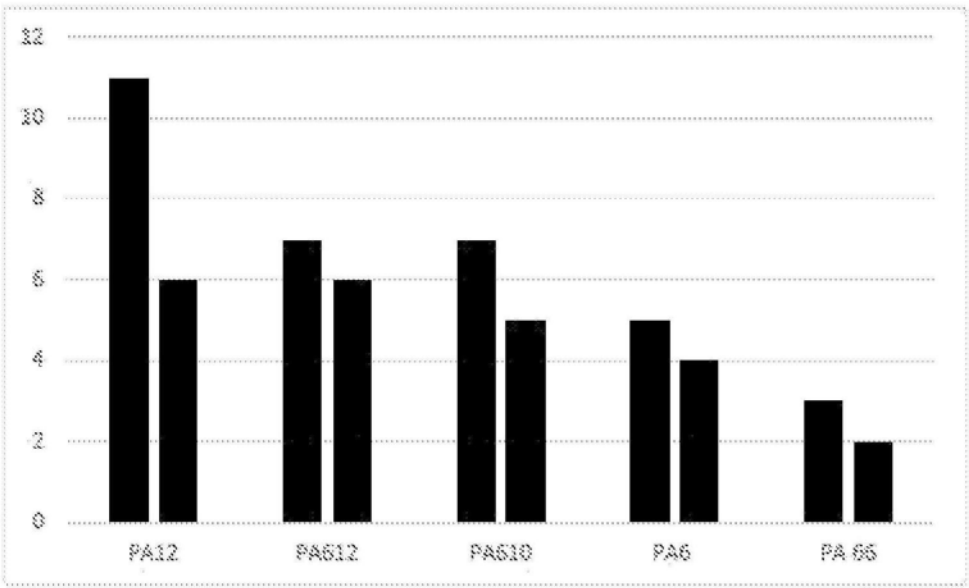


图1

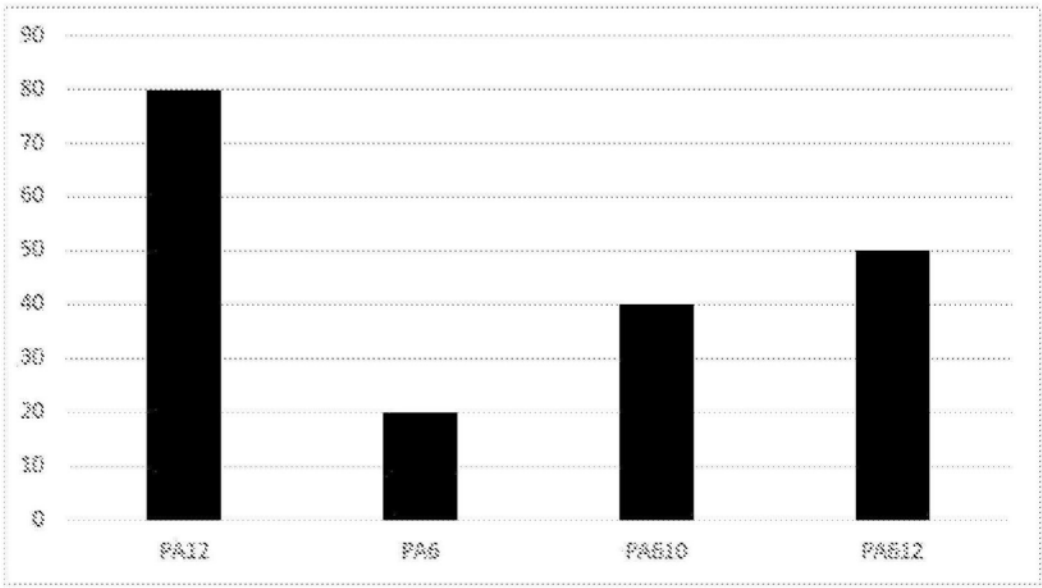


图2

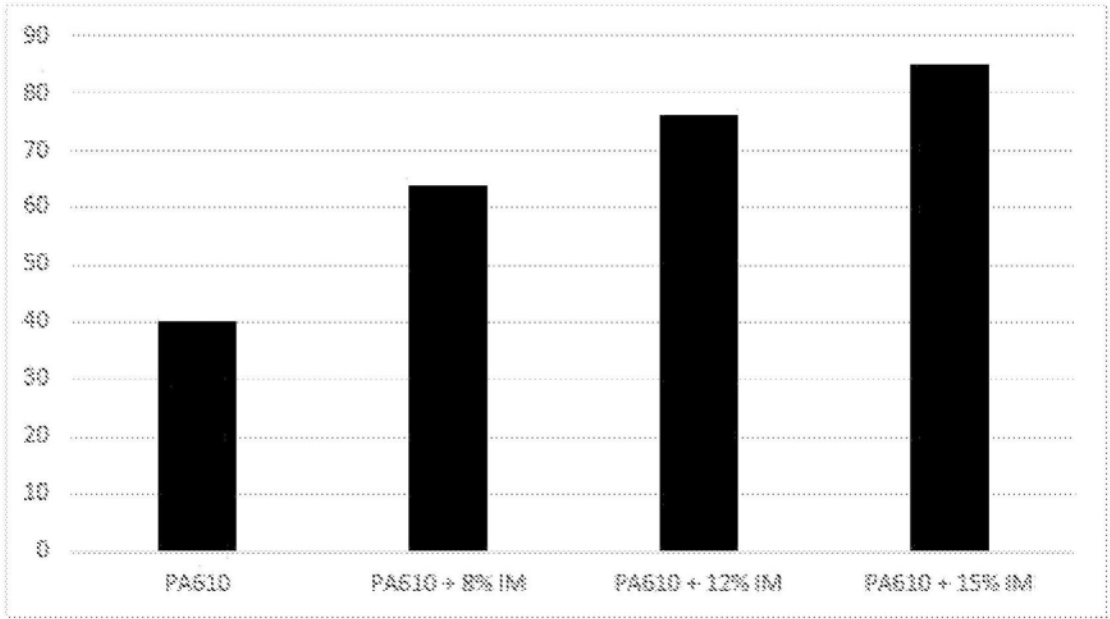


图3

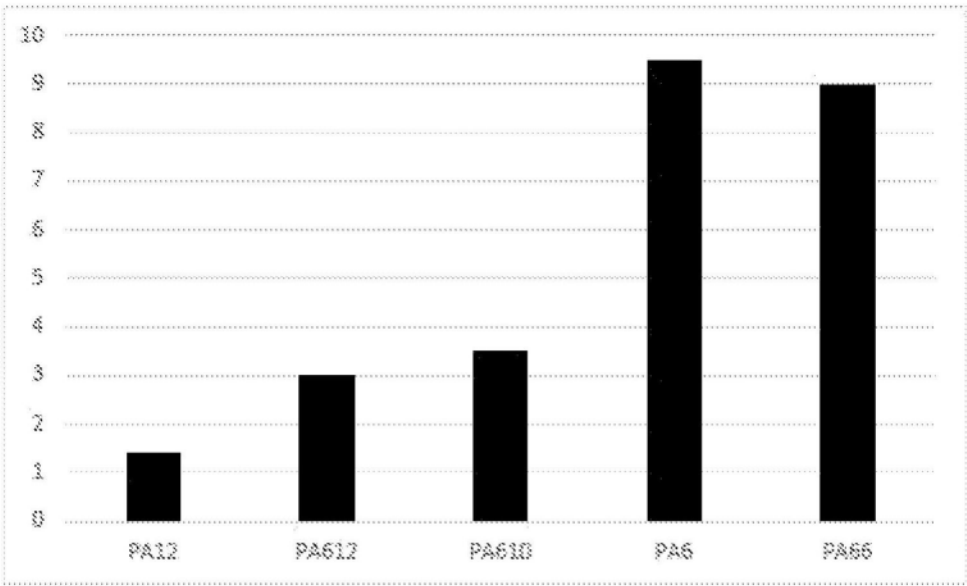


图4