



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102574385 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 20

(21) 申请号 201080044173. 3

(22) 申请日 2010. 07. 30

(30) 优先权数据

61/229807 2009. 07. 30 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 03. 30

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/043877 2010. 07. 30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/014751 EN 2011. 02. 03

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 M·D·沃克曼 O·N·基尔希纳

S·袁

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 王伦伟 李炳爱

(51) Int. Cl.

B32B 27/34(2006. 01)

D04H 1/64(2012. 01)

D06M 15/59(2006. 01)

D06M 17/08(2006. 01)

D06M 13/148(2006. 01)

B29C 70/34(2006. 01)

B29C 70/06(2006. 01)

B29C 65/70(2006. 01)

B29C 45/14(2006. 01)

C08L 77/00(2006. 01)

C08J 5/10(2006. 01)

C08J 5/04(2006. 01)

B29C 41/20(2006. 01)

审查员 马莉

权利要求书2页 说明书14页

(54) 发明名称

重叠注塑的耐热聚酰胺复合结构及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及重叠注塑的复合结构和制备重叠注塑的复合结构的方法领域,具体地讲,本发明涉及重叠注塑的耐热聚酰胺复合结构领域。重叠注塑的复合结构包括 i) 具有表面的第一组件,所述表面的至少一部分由表面树脂组合物制成,并且包含选自非织造结构、纺织物、纤维絮以及它们的组合的纤维材料,所述纤维材料用基质树脂组合物浸渍,其中所述表面树脂组合物和所述基质树脂组合物是聚酰胺组合物,其包含一种或多种聚酰胺树脂和一种或多种具有多于两个羟基的多元醇,以及 ii) 包含重叠注塑性树脂组合物的第二组件,其中在所述第一组件的至少一部分表面上将所述第二组件粘附到所述第一组件。

1. 重叠注塑的复合结构,所述复合结构包括:

i) 具有表面的第一组件,所述表面的至少一部分由表面树脂组合物制成,并且包含选自非织造结构、纺织物、纤维絮以及它们的组合的纤维材料,所述纤维材料用基质树脂组合物浸渍,其中所述表面树脂组合物和所述基质树脂组合物是聚酰胺组合物,其包含 a) 一种或多种聚酰胺树脂,和 b) 一种或多种具有多于两个羟基的多元醇,

ii) 包含重叠注塑性树脂组合物的第二组件,

其中在所述第一组件的至少一部分表面上将所述第二组件粘附到所述第一组件;

其中所述重叠注塑性树脂组合物由一种或多种聚酰胺树脂组成或者是聚酰胺组合物,其包含 a) 一种或多种聚酰胺树脂,和 b) 一种或多种具有多于两个羟基的多元醇,

其中所述第一组件和第二组件的一种或多种聚酰胺树脂独立地选自全脂族聚酰胺树脂以及它们的共聚物和共混物。

2. 根据权利要求 1 的重叠注塑的复合结构,其中存在于所述聚酰胺组合物中的所述一种或多种多元醇的量独立地为 0.25 重量%至 15 重量%,所述重量百分比是按所述聚酰胺组合物的总重量计的。

3. 根据权利要求 2 的重叠注塑的复合结构,其中存在的所述一种或多种多元醇的量独立地为 0.5 重量%至 10 重量%,所述重量百分比是按所述聚酰胺组合物的总重量计的。

4. 根据前述任一项权利要求的重叠注塑的复合结构,其中所述一种或多种多元醇独立地选自二季戊四醇、二缩三季戊四醇、季戊四醇以及它们的混合物。

5. 根据权利要求 1 的重叠注塑的复合结构,其中所述全脂族聚酰胺树脂独立地选自 PA6 ;PA11 ;PA12 ;PA4,6 ;PA6,6 ;PA,10 ;PA6,12 ;PA10,10 以及它们的共聚物和共混物。

6. 根据权利要求 1-3 中任一项的重叠注塑的复合结构,所述复合结构的形式为汽车组件、卡车组件、商用飞机组件、航空航天器组件、轨道组件、家用电器组件、计算机硬件组件、手持装置组件、娱乐和体育组件、机器结构组件、建筑结构组件、光伏或风能设备结构组件或机械装置结构组件。

7. 用于制备重叠注塑的复合结构的方法,所述方法包括在第一组件上重叠注塑包含重叠注塑性树脂组合物的第二组件的步骤,

其中所述第一组件包含纤维材料并具有表面,

所述表面的至少一部分由表面树脂组合物制成,

所述纤维材料选自非织造结构、纺织物、纤维絮以及它们的组合,并且所述纤维材料用基质树脂组合物浸渍,

其中所述表面树脂组合物和所述基质树脂组合物是聚酰胺组合物,其包含 a) 一种或多种聚酰胺树脂,和 b) 一种或多种具有多于两个羟基的多元醇;

其中所述重叠注塑性树脂组合物由一种或多种聚酰胺树脂组成或者是聚酰胺组合物,其包含 a) 一种或多种聚酰胺树脂,和 b) 一种或多种具有多于两个羟基的多元醇,

其中所述第一组件和第二组件的一种或多种聚酰胺树脂独立地选自全脂族聚酰胺树脂以及它们的共聚物和共混物。

8. 根据权利要求 7 的方法,其中存在于所述聚酰胺组合物中的所述一种或多种多元醇的量独立地为 0.25 重量%至 15 重量%,所述重量百分比是按所述聚酰胺组合物的总重量计的。

9. 根据权利要求 7 至 8 中任一项的方法,其中所述一种或多种多元醇独立地选自二季戊四醇、二缩三季戊四醇、季戊四醇以及它们的混合物。

10. 根据权利要求 7 至 8 中任一项的方法,还包括用所述基质树脂组合物浸渍所述纤维材料的步骤,其中所述第一组件的至少一部分表面由所述表面树脂组合物制成,所述步骤在所述重叠注塑步骤之前发生。

11. 根据权利要求 10 的方法,还包括成型所述第一组件的步骤,所述成型步骤在所述浸渍步骤之后但在所述重叠注塑步骤之前发生。

重叠注塑的耐热聚酰胺复合结构及其制备方法

发明领域

[0001] 本发明涉及重叠注塑的复合结构和制备重叠注塑的复合结构的方法领域。具体地讲,本发明涉及重叠注塑的耐热聚酰胺复合结构领域。

[0002] 发明背景

[0003] 为了替换金属部件以减轻重量和降低成本并同时保持相当的或更优的机械性能,开发了基于复合材料的结构,这些复合材料具有包含纤维材料的聚合物基质。随着对此领域关注度的日益增长,已设计了纤维增强的塑性复合结构,原因在于其具有由纤维材料和聚合物基质的组合而产生的优异物理特性,并且这些纤维增强的塑性复合结构已用于多种最终应用。已开发了多种制造技术来改善聚合物基质对纤维材料的浸渍,从而优化复合结构的特性。在要求很高的应用中,例如机动车和航空应用中的结构部件,由于复合材料具有重量轻、高强度和耐温性的独特组合,因此是所期望的。

[0004] 可使用热固性树脂或热塑性树脂作为聚合物基质来获得高性能复合结构。基于热塑性的复合结构相对于基于热固性的复合结构表现出若干优点,例如以下事实:它们可通过施加热量和压力而后成型或再加工;由于不需要固化步骤而减少制造复合结构所需的时间;以及增加回收利用的可能性。实际上,在热塑性塑料的加工过程中,不需要热固性树脂耗时的化学交联(固化)反应。

[0005] 在热塑性树脂中,聚酰胺尤其适合制造复合结构。因为热塑性聚酰胺组合物具有良好的机械特性、耐热性、抗冲击性和耐化学品性,并且可方便地和灵活地将其模制成多种不同复杂度与精细度的制品,所以期望将热塑性聚酰胺组合物用于广泛范围内的应用,包括汽车所用的部件、电气/电子部件、家用电器和家具。

[0006] US 4,255,219 公开了可用于形成复合材料的热塑性片材料。公开的热塑性片材料由聚酰胺 6 和二羧酸或酸酐或它们的酯制成,并且通过层叠该片材与至少一个长玻璃纤维的强化垫并在压力下加热形成复合材料。然而,由聚酰胺 6 制成的复合材料可能在典型的最终应用温度范围内(例如从 -40°C 至 $+120^{\circ}\text{C}$)表现出机械特性的丧失。此外,由聚酰胺 6 制成的复合材料可能具有不良的热稳定性并且在其制造期间可能热降解,并且当使用时因此导致复合材料的机械特性和性能降低以及使用时间缩短。

[0007] 为了制备整合复合结构并提高聚合物的性能,常期望将由聚合物制成的一个或多个部件“重叠注塑”成复合结构表面的部分或全部以包围或包封所述表面。重叠注塑涉及成型,例如通过注射成型直接将第二聚合物部件直接制成所述复合结构的一个或多个表面的至少一部分以形成两部件复合结构,其中所述两个部件在至少一个接口上彼此粘附。期望用于浸渍纤维材料的聚合物组合物(即基质聚合物组合物)和用于重叠注塑浸渍过的纤维材料(即重叠注塑聚合物组合物)的聚合物组合物彼此粘附良好,具有极好的尺寸稳定性并在不利条件包括热循环条件下保持它们的机械特性,以便复合结构在运行条件下受到保护并因此具有提高的寿命。能用于浸渍纤维层并重叠注塑浸渍过的层的聚酰胺的实例是半芳族聚酰胺。WO 2007/149300 公开了半芳族聚酰胺复合材料制品,其包括包含纤维强化材料的组件,所述纤维强化材料包括聚酰胺基质组合物、包含聚酰胺组合物的重叠注塑的

组件、和其间任选的接合层,其中至少其中一种聚酰胺组合物是半芳族聚酰胺组合物。该公开的结构据称表现出致使它们在不同应用中适用作金属组件替代品的物理特性。遗憾的是,用于浸渍一种或多种纤维强化层并重叠注塑一个或多个浸渍过的纤维层的常规聚酰胺组合物在它们的制造期间以及当使用时长期暴露于高温下时可发生无法接受的机械特性劣化,因此它们就制备用于高要求应用例如机动车领域的重叠注塑的复合结构而言是不理想的。实际上,目前在机动车领域对抗高温结构具有普遍的需求。需要此类抗高温结构在暴露在高于 120℃ 或者甚至高于 200℃ 的温度时保持它们的机械特性,例如常常接触汽车发动机舱区域的那些结构,或者需要它们在长期暴露于中等温度如 90℃ 时保持它们的机械特性。当塑料部件暴露于此类时间和温度的组合时,由于聚合物的热氧化,机械特性趋于降低是常见现象。这种现象称为热老化。

[0008] 为了改善复合结构和整合复合结构的制造并使纤维材料的浸渍更容易、更快和均匀,已经开发了多个方法以降低聚合物基质的熔融粘度。通过使熔融粘度尽可能的低,聚合物组合物流动更快,并且因此更易于加工。通过降低聚合物基质的熔融粘度,可缩短达到期望浸渍程度所需的有限浸渍时间,从而提高总体制造速度并因此导致所述结构的制造产量提高以及较短循环时间相关联的能耗降低,这对环境保护也是有益的。

[0009] FR 2, 158, 422 公开了由低分子量聚酰胺基质和强化纤维制成的复合结构。由于聚酰胺的分子量低,所述聚酰胺具有低粘度。聚酰胺基质的低粘度使得强化纤维的浸渍具有高效率。然而,低分子量聚酰胺的使用可能与复合结构的不良机械特性相关联。

[0010] US 7, 323, 241 公开了由强化纤维和具有星状结构的支化聚酰胺树脂制成的复合结构。公开的具有星状结构的聚酰胺据说在熔融状态下表现出高流动性,因此可能很好地浸渍强化纤维以形成具有良好机械特性的复合结构。

[0011] 使用高流动性聚酰胺组合物以改善或加速纤维材料浸渍的现有技术导致复合结构在高要求的应用环境下(例如在机动车领域)性能不理想。

[0012] 遗憾的是,现有的技术不能将根据聚合物对纤维材料的浸渍速率的容易和高效的可加工性、良好的抗热性和长期暴露于高温时机械特性的良好保持性组合起来。

[0013] 需要包含纤维材料的重叠注塑的复合结构,所述纤维材料能够用具有良好的熔体流变学的基质树脂组合物容易地、快速地并高效地浸渍,重叠注塑的复合结构在其制造期间表现出良好的耐热性以及长期暴露于高温表现出良好的耐受性。

[0014] 发明概述

[0015] 本文公开的并且受权利要求书保护的是重叠注塑的复合结构,其包括:

[0016] i) 具有表面的第一组件,该表面的至少一部分由表面树脂组合物制成,并且包含选自非织造结构、纺织物、纤维絮以及它们的组合的纤维材料,所述纤维材料用基质树脂组合物浸渍,其中所述表面树脂组合物和所述基质树脂组合物是聚酰胺组合物,其包含 a) 一种或多种聚酰胺树脂,和 b) 一种或多种具有多于两个羟基的多元醇;和

[0017] ii) 包含重叠注塑性树脂组合物的第二组件,

[0018] 其中在所述第一组件的至少一部分表面上将所述第二组件粘附到所述第一组件。

[0019] 在第二方面,本发明提供用于制备上述重叠注塑的复合结构的方法。用于制备上述重叠注塑的复合结构的方法包括重叠注塑包含在上述第一组件上重叠注塑性树脂组合物的第二组件的步骤。

[0020] 发明详述

[0021] 根据本发明的重叠注塑的复合结构提供在其制造期间的良好热稳定性、对长期暴露于高温的良好耐受性、当此类暴露时机械特性的良好保持性,并且由于用于浸渍纤维材料的基质树脂的最佳熔体流变学,它们能够以高效方法和低成本制造。

[0022] 如说明书通篇所用,短语“约”和“为... 或约...”旨在表示所关注的量或值可为指定值或不相上下的某个其他值。所述短语旨在传达根据本发明类似的值产生了等同的结果或效果。

[0023] 如本文所用,术语“长期暴露于高温”指暴露因素即时间和温度的组合。在实验室条件下或聚合物寿命条件下(如接触汽车发动机舱区域的那些,例如在等于或超过 120°C,优选地在等于或超过 160°C,更优选地在等于或超过 180°C,并且更优选地在等于或超过 200°C 并且在等于或超过 500 小时,并且优选地在等于或超过 1000 小时的老化或暴露情况下)展示热老化性能的聚合物可表现出与在更低温度下更长时间的老化或暴露情况下类似的性能。从文献中已知温度与聚合物降解速率常数的依赖关系,例如 Journal of Materials Science, 1999, 34, 843-849, 并由阿伦尼乌斯定律 (Arrhenius law) 描述;例如在 180°C 老化 500 小时大约相当于在 80°C 老化 12 年。

[0024] 本发明涉及重叠注塑的复合结构及其制备方法。根据本发明的重叠注塑的复合结构包括至少两个组件,即第一组件和第二组件。第一组件由复合结构组成,所述复合结构具有表面,所述表面的至少一部分由表面树脂组合物制成,并且所述复合结构包含纤维材料,所述纤维材料选自非织造结构、纺织物、纤维絮以及它们的组合,所述纤维材料用基质树脂组合物浸渍。所述基质树脂组合物和所述表面树脂组合物是聚酰胺组合物,其包含 a) 一种或多种聚酰胺树脂,和 b) 一种或多种具有多于两个羟基的多元醇,并且所述第二组件包含重叠注塑性树脂组合物。表面树脂组合物和基质树脂组合物可以相同或不同。当表面树脂组合物和基质树脂组合物不同时,它意指组分 a), 即一种或多种聚酰胺树脂,和 / 或组分 b), 即一种或多种具有多于两个羟基的多元醇,是不同的,和 / 或在表面树脂组合物和基质树脂组合物中组分 a) 和 b) 的量是不同的。

[0025] 重叠注塑的复合结构可包括一种以上的第一组件,即它可包括一种以上的复合结构并且可包括一种以上的第二组件。

[0026] 在所述第一组件的至少一部分表面上将所述第二组件粘附到所述第一组件,该部分表面由本文所述的表面树脂组合物制成。第一组件可由第二组件全部或部分地包封。

[0027] 如本文所用,术语“纤维材料用基质树脂组合物浸渍”是指基质树脂组合物包封并包埋纤维材料从而形成基本上被基质树脂组合物围绕的纤维材料的互穿网状物。出于本文的目的,术语“纤维”被定义为宏观上均匀并在垂直于长度方向的横截面上具有较高的长宽比的主体。纤维横截面可为任何形状,但通常为圆形。纤维材料可以为本领域的技术人员已知的任何合适形式,并且优选地选自非织造结构、纺织物、纤维絮以及它们的组合。非织造结构是无规纤维取向的或对齐的纤维结构。无规纤维取向的实例无限制地包括短切和连续的材料,其可为垫、针刺垫或毡的形式。对齐的纤维结构的实例无限制地包括单向纤维股线、双向股线、多向股线、多轴向纺织物。合适的纺织物是织造形式、针织品、编织品以及它们的组合。

[0028] 纤维材料可以为连续或不连续的形式。取决于重叠注塑的复合结构的最终应用和

所需的机械特性,可使用不止一种纤维材料,具体方式为采用若干相同的纤维材料或不同纤维材料的组合,即本文所述的第一组件可包含一种或多种纤维材料。不同纤维材料的组合的实例是这样的组合,其包含布置成中间层的非织造结构例如平面无规垫,和布置成外层的一种或多种织造的连续纤维材料。此组合可改善第一组件的加工及其同质性,从而得到改善机械特性的重叠注塑的复合结构。纤维材料可由任何合适的材料或材料混合物制成,前提条件是材料或材料混合物能够经受在基质树脂组合物和表面树脂组合物浸渍过程中以及在第一组件通过重叠注塑性树脂组合物进行重叠注塑期间所用的加工条件。

[0029] 优选地,纤维材料包含玻璃纤维、碳纤维、芳族聚酰胺纤维、石墨纤维、金属纤维、陶瓷纤维、天然纤维或它们的混合物;更优选地,纤维材料包含玻璃纤维、碳纤维、芳族聚酰胺纤维、天然纤维或它们的混合物;更优选地,纤维材料包含玻璃纤维、碳纤维和芳族聚酰胺纤维或它们的混合物。所谓天然纤维是指任何植物源或动物源的材料。当使用时,天然纤维优选地衍生自植物源,例如衍生自种子纤维(如棉花)、茎秆植物(如大麻、亚麻、竹子;韧皮纤维和芯纤维均可)、叶子植物(如剑麻和马尼拉麻)、农作物纤维(如谷类稿秆、玉米棒、稻壳和椰子纤维)或木质纤维质的纤维(如木料、木料纤维、木粉、纸材和与木料相关的材料)。如上文提及的,可使用一种以上的纤维材料。可使用由不同纤维制成的纤维材料的组合,例如这样的第一组件,其包括由玻璃纤维或天然纤维制成的一个或多个中间层,以及由碳纤维或玻璃纤维制成的一个或多个表面层。优选地,纤维材料选自织造结构、非织造结构或它们的组合,其中所述结构由玻璃纤维制成,并且其中所述玻璃纤维为 E- 玻璃长丝,其直径在 $8\mu\text{m}$ 和 $30\mu\text{m}$ 之间,并且优选地在 $10\mu\text{m}$ 至 $24\mu\text{m}$ 之间。

[0030] 纤维材料还可包含热塑性材料,例如纤维材料可以为混纤纱或混编纱的形式,或纤维材料可以用适合随后加工成织造或非织造形式的热塑性材料制成的粉末进行浸渍,或者纤维材料可以为用作单向材料的混合物。

[0031] 优选地,即第一组件(即复合结构中)的纤维材料和聚合物材料之间的比率(即与基质树脂组合物和表面树脂组合物组合的纤维材料)为至少 30% 的纤维材料,更优选地为介于 40% 和 60% 的纤维材料,所述百分比基于复合结构总体积的体积百分比。

[0032] 表面树脂组合物和基质树脂组合物是聚酰胺组合物,其包含 a) 一种或多种聚酰胺树脂和 b) 一种或多种具有多于两个羟基的多元醇。

[0033] 聚酰胺树脂为一种或多种二元羧酸和一种或多种二胺,和/或一种或多种氨基酸的缩合产物,和/或一种或多种环状内酰胺的开环聚合反应产物。一种或多种聚酰胺树脂选自全脂族聚酰胺树脂、半芳族聚酰胺树脂以及它们的混合物。术语“半芳族”描述包含至少一些含有芳族羧酸单体和脂族二胺单体的聚酰胺树脂。相比之下,“全脂族”聚酰胺则描述包含脂族羧酸单体和脂族二胺单体的聚酰胺树脂。

[0034] 全脂族聚酰胺树脂由脂族和脂环族单体(例如二胺、二元羧酸、内酰胺、氨基酸、以及它们的反应等同物)形成。合适的氨基酸包括 11- 氨基十二烷酸。在本发明的上下文中,术语“全脂族聚酰胺树脂”也指衍生自两种或更多种此类单体和两种或更多种全脂族聚酰胺树脂的共混物的共聚物。可以使用直链、支链和环状的单体。

[0035] 全脂族聚酰胺树脂中包含的羧酸单体包括但不限于脂族羧酸,例如己二酸(C6)、庚二酸(C7)、辛二酸(C8)、壬二酸(C9)、癸二酸(C10)、十二烷二酸(C12)和十四烷二酸(C14)。二胺可选自具有四个或更多个碳原子的二胺,包括但不限于四亚甲基二胺、己二胺、

辛二胺、癸二胺、2-甲基戊二胺、2-乙基四亚甲基二胺、2-甲基辛二胺、三甲基己二胺和/或它们的混合物。全脂族聚酰胺树脂的合适实例包括 PA6 ;PA6,6 ;PA4,6 ;PA6,10 ;PA6,12 ;PA6,14 ;P 6,13 ;PA 6,15 ;PA6,16 ;PA11 ;PA12 ;PA10 ;PA 9,12 ;PA9,13 ;PA9,14 ;PA9,15 ;P 6,16 ;PA9,36 ;PA10,10 ;PA10,12 ;PA10,13 ;PA10,14 ;PA12,10 ;PA12,12 ;PA12,13 ;12,14 以及它们的共聚物和共混物。本文所述的聚酰胺组合物中包含的全脂族聚酰胺树脂的优选实例包括 PA6, PA11, PA12, PA4,6, PA6,6, PA,10 ;PA6,12 ;PA10,10 以及它们的共聚物和共混物。

[0036] 半芳族聚酰胺树脂是均聚物、共聚物、三元共聚物、或更高的聚合物,其中酸单体的至少一部分选自一种或多种芳族羧酸。所述一种或多种芳族羧酸可以为对苯二甲酸或者对苯二甲酸与一种或多种其他羧酸的混合物,所述其他羧酸例如间苯二甲酸、取代的邻苯二甲酸如 2-甲基对苯二甲酸和萘二甲酸的未取代或取代的异构体,其中所述羧酸组分优选地包含至少 55 摩尔%的对苯二甲酸(摩尔%按羧酸混合物计)。优选地,所述一种或多种芳族羧酸选自对苯二甲酸、间苯二甲酸以及它们的混合物。并且更优选地,所述一种或多种羧酸为对苯二甲酸与间苯二甲酸的混合物,其中所述混合物优选地包含至少 55 摩尔%的对苯二甲酸。此外,可以将所述一种或多种羧酸与一种或多种脂族羧酸如己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸和十二烷二酸混合,己二酸是优选的。更优选地,包含在半芳族聚酰胺树脂的一种或多种羧酸混合物中的对苯二甲酸与己二酸的混合物含有至少 25 摩尔%的对苯二甲酸。半芳族聚酰胺树脂包含一种或多种二胺,所述二胺可选自具有四个或更多个碳原子的二胺,包括但不限于四亚甲基二胺、己二胺、辛二胺、壬二胺、癸二胺、2-甲基戊二胺、2-乙基四亚甲基二胺、2-甲基辛二胺 ;三甲基己二胺、4,4'-二氨基二环己基甲烷 ;间苯二甲胺 ;对苯二甲胺和/或它们的混合物。半芳族聚酰胺树脂的合适实例包括聚(对苯二甲酰己二胺)(聚酰胺 6, T)、聚(对苯二甲酰壬二胺)(聚酰胺 9, T)、聚(对苯二甲酰癸二胺)(聚酰胺 10, T)、聚(对苯二甲酰十二碳二胺)(聚酰胺 12, T)、己二酰己二胺/对苯二甲酰己二胺共聚酰胺(聚酰胺 6, T/6,6)、对苯二甲酰己二胺/间苯二甲酰己二胺(6, T/6, I)、聚(己二酰间苯二甲胺)(聚酰胺 MXD,6)、己二酰己二胺/对苯二甲酰己二胺共聚酰胺(聚酰胺 6, T/6,6)、对苯二甲酰己二胺/对苯二甲酰 2-甲基戊二胺共聚酰胺(聚酰胺 6, T/D, T)、己二酰己二胺/对苯二甲酰己二胺/间苯二甲酰己二胺共聚酰胺(聚酰胺 6,6/6, T/6, I) ;聚(己内酰胺-对苯二甲酰己二胺)(聚酰胺 6/6, T) 以及它们的共聚物和共混物。在本文所述的聚酰胺组合物中包含的半芳族聚酰胺树脂的优选实例包括 PA6, T ;PA6, T/6, 6, PA6, T/6, I ;PAMXD,6 ;PA6, T/D, T 以及它们的共聚物和共混物。

[0037] 基质树脂组合物和表面树脂组合物选自包含一种或多种具有多于两个羟基的多元醇的聚酰胺组合物。优选地,存在于本文所述的聚酰胺组合物中的一种或多种多元醇的量独立地为 0.25 重量%或约 0.25 重量%至 15 重量%或约 15 重量%,更优选地为 0.5 重量%或约 0.5 重量%至 10 重量%或约 10 重量%,并且更优选地为 0.5 重量%至 5 重量%或约 5 重量%,该重量百分比是按聚酰胺组合物的总重量计的。

[0038] 一种或多种多元醇可独立地选自包含多于两个羟基的脂族羟基化合物、包含多于两个羟基的脂族-脂环族化合物、包含多于两个羟基的脂环族化合物和包含多于两个羟基的糖类。

[0039] 多元醇中的脂肪链不仅可以包含碳原子,还可以包含一个或多个选自(例如)氮、

氧和硫原子的杂原子。存在于多元醇中的脂环族环可以为单环、或为二环或多环环系的部分,并可以为碳环或杂环。存在于多元醇中的杂环可以为单环、或为二环或多环环系的部分,并可以包含一个或多个选自(例如)氮、氧和硫原子的杂原子。上述一种或多种多元醇可以包含一个或多个取代基,例如醚、羧酸、羧酸酰胺或羧酸酯基团。

[0040] 包含多于两个羟基的多元醇的实例无限制地包括三元醇如甘油、三羟甲基丙烷、2,3-二-(2'-羟基乙基)-环己-1-醇、1,2,6-三羟基乙烷、1,1,1-三-(羟甲基)乙烷、3-(2'-羟基乙氧基)-丙烷-1,2-二醇、3-(2'-羟基丙氧基)-丙烷-1,2-二醇、2-(2'-羟基乙氧基)-己烷-1,2-二醇、6-(2'-羟基丙氧基)-己烷-1,2-二醇、1,1,1-三-[(2'-羟基乙氧基)-甲基]-乙烷、1,1,1-三-[(2'-羟基丙氧基)-甲基]-丙烷、1,1,1-三-(4'-羟基苯基)-乙烷、1,1,1-三-(羟基苯基)-丙烷、1,1,3-三-(二羟基-3-甲基苯基)-丙烷、1,1,4-三-(二羟基)-丁烷、1,1,5-三-(羟基苯基)-3-甲基戊烷、二-三羟甲基丙烷、乙氧基化三羟甲基丙烷、或丙氧基化三羟甲基丙烷;多元醇如季戊四醇、二季戊四醇、和二缩三季戊四醇;以及具有多于两个羟基的糖类如环糊精、D-甘露糖、葡萄糖、半乳糖、蔗糖、果糖、木糖、阿拉伯糖、D-甘露糖、D-山梨糖、D-或L-阿拉伯糖醇、木糖醇、艾杜糖醇、塔罗糖醇、蒜糖醇、阿卓糖醇、山梨糖醇、赤藻糖醇、苏糖醇、和D-古龙-y-内酯等等。

[0041] 优选的多元醇包括具有一对连接到相应碳原子上的羟基的那些多元醇,其中这些碳原子彼此间隔至少一个原子。特别优选的多元醇为具有一对连接到相应碳原子上的羟基的那些多元醇,其中这些碳原子彼此间隔一个碳原子。

[0042] 优选地,本文所述的聚酰胺组合物中包含的一种或多种多元醇独立地选自季戊四醇、二季戊四醇、二缩三季戊四醇、双三羟甲基丙烷、D-甘露糖醇、D-山梨醇、木糖醇以及它们的混合物。更优选地,本文所述的聚酰胺组合物中包含的一种或多种多元醇独立地选自季戊四醇、二季戊四醇、二缩三季戊四醇、木糖醇以及它们的混合物。更优选地,本文所述的聚酰胺组合物中包含的一种或多种多元醇是二季戊四醇和/或季戊四醇。

[0043] 重叠注塑的复合结构包括包含重叠注塑性树脂组合物的第二组件。在第一组件的至少一部分表面上将第二组件粘附到上述第一组件。重叠注塑性树脂组合物由与表面树脂组合物相容的热塑性树脂制成。优选地,重叠注塑性树脂组合物由一种或多种聚酰胺树脂制成,所述聚酰胺树脂选自脂族聚酰胺树脂、半芳族聚酰胺树脂如上述的那些以及它们的混合物,或选自聚酰胺组合物,其包含a)一种或多种聚酰胺树脂和b)一种或多种具有多于两个羟基的多元醇,如上述的那些。

[0044] 重叠注塑性树脂组合物、基质树脂组合物和表面树脂组合物可相同或不同。优选地,重叠注塑性树脂组合物、基质树脂组合物和表面树脂组合物是相同的或不同的并且是上述的聚酰胺组合物,即包含a)一种或多种聚酰胺树脂和b)一种或多种如上所述具有多于两个羟基的多元醇的聚酰胺组合物。

[0045] 表面树脂组合物和/或基质树脂组合物和/或重叠注塑性树脂组合物还可包含一种或多种抗冲改性剂、一种或多种热稳定剂、一种或多种氧化稳定剂、一种或多种增强剂、一种或多种紫外光稳定剂、一种或多种阻燃剂或它们的混合物。优选的抗冲改性剂包括通常用于聚酰胺组合物的抗冲改性剂,包括羧基取代的聚烯烃、离聚物和/或它们的混合物。羧基取代的聚烯烃为具有连接到聚烯烃主链自身或侧链上的羧基部分的聚烯烃。所谓“羧

基部分”是指羧基,例如二元羧酸、二酯、双羧酸单酯、酸酐、以及一元羧酸和酯中的一种或多种。可用的抗冲改性剂包括二羧基取代的聚烯烃,其为具有连接到聚烯烃主链自身或侧链上的双羧酸部分的聚烯烃。所谓“双羧酸部分”是指双羧酸基,例如二元羧酸、二酯、双羧酸单酯和酸酐中的一种或多种。抗冲改性剂可基于乙烯/ α 烯烃聚烯烃,例如乙烯/辛烯。双烯单体(例如 1,4-丁二烯;1,4-己二烯;或二环戊二烯)可任选地用于制备聚烯烃。优选的聚烯烃包括乙烯-丙烯-二烯(EPDM)和苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯(SEBS)聚合物。更优选的聚烯烃包括乙烯-丙烯-二烯(EPDM),其中术语“EPDM”指乙烯、具有三至十个碳原子的 α 烯烃、和共聚非共轭二烯(例如 5-亚乙基-2-降冰片、二聚环戊二烯、1,4-己二烯等)的三元共聚物。本领域的技术人员将会知道,抗冲改性剂可具有或不具有一个或多个连接于其上的羧基部分。可在聚烯烃制备过程中通过与不饱和含羧基单体进行共聚反应来引入羧基部分。优选的是乙烯与马来酸酐单乙基酯的共聚物。还可以通过将聚烯烃与包含羧基部分(例如酸、酯、二酸、二酯、酸酐或酸酐)的不饱和化合物进行接枝来引入羧基部分。优选的接枝剂为马来酸酐。可将聚烯烃(例如聚乙烯、聚丙烯和 EPDM 聚合物)和已与包含羧基部分的不饱和化合物接枝的聚烯烃的共混物用作抗冲改性剂。抗冲改性剂可基于离聚物。所谓“离聚物”是指包含已用例如锌、钠或锂等金属阳离子中和或部分中和的含羧基聚合物。离聚物的实例在美国专利 3,264,272 和 4,187,358 中进行了描述。合适的含羧基聚合物的实例包括但不限于乙烯/丙烯酸共聚物和乙烯/甲基丙烯酸共聚物。含羧基聚合物也可以衍生自一种或多种其他单体,例如但不限于丙烯酸丁酯。锌盐是优选的中和剂。离聚物可以商标 **Surlyn**[®] 从 E. I. du Pont de Nemours and Co. (Wilmington, DE) 商购获得。当存在一种或多种抗冲改性剂时,其量至多为 30 重量%或约 30 重量%,或优选地为 3 重量%或约 3 重量%至 25 重量%或约 25 重量%,或更优选地为 5 重量%或约 5 重量%至 20 重量%或约 20 重量%,所述重量百分比根据实际情况按表面树脂组合物或基质树脂组合物或重叠注塑性树脂组合物的总重量计。

[0046] 表面树脂组合物和/或基质树脂组合物和/或重叠注塑性树脂组合物还可以包含一种或多种热稳定剂。所述一种或多种热稳定剂优选地选自铜盐和/或其衍生物、受阻胺抗氧化剂、磷抗氧化剂以及它们的混合物,并且更优选地选自与卤化物组合的铜盐和/或其衍生物,选自受阻酚抗氧化剂、受阻胺抗氧化剂、磷抗氧化剂以及它们的混合物。铜盐和/或其衍生物的实例无限制地包括卤化铜或醋酸铜、二价镁盐和/或其衍生物以及它们的混合物。优选地,将铜盐和/或其衍生物与卤化物和/或磷化合物联合使用;并且更优选地,将铜盐与碘化物或溴化物联合使用,并且更优选地,将铜盐与碘化钾或溴化钾联合使用。当存在一种或多种热稳定剂时,其量为 0.1 重量%或约 0.1 重量%至 3 重量%或约 3 重量%,或优选地为 0.1 重量%或约 0.1 重量%至 1 重量%或约 1 重量%,或更优选地为 0.1 重量%或约 0.1 重量%至 0.7 重量%或约 0.7 重量%,所述重量百分比根据实际情况按表面树脂组合物或基质树脂组合物或重叠注塑性树脂组合物的总重量计。添加一种或多种热稳定剂还改善在制造期间第一组件和重叠注塑的复合结构的热稳定性以及随着使用次数增多和时间流逝的热稳定性。存在一种或多种热稳定剂除了改善热稳定性外,还可允许在第一组件的浸渍期间升高所用的温度,从而降低本文所述的基质树脂和/或聚酰胺组合物的熔融粘度。基质树脂和/或聚酰胺表面树脂组合物的熔融粘度降低的结果是可以提高浸渍速率。

[0047] 表面树脂组合物和/或基质树脂组合物和/或重叠注塑性树脂组合物还可包含一

种或多种氧化稳定剂,例如磷抗氧化剂(如亚磷酸盐或亚膦酸盐稳定剂)、受阻酚稳定剂、芳族胺稳定剂、硫酯和基于酚醛树脂的抗氧化剂,在高温应用中它们可以阻止聚合物的热诱导氧化。当存在一种或多种氧化稳定剂时,其量为0.1重量%或约0.1重量%至3重量%或约3重量%,或优选地为0.1重量%或约0.1重量%至1重量%或约1重量%,或更优选地为0.1重量%或约0.1重量%至0.7重量%或约0.7重量%,所述重量百分比根据实际情况按表面树脂组合物或基质树脂组合物或重叠注塑性树脂组合物的总重量计。

[0048] 表面树脂组合物和/或基质树脂组合物和/或重叠注塑性树脂组合物还可包含一种或多种增强剂,例如玻璃纤维、玻璃片、碳纤维、云母、钙硅石、碳酸钙、滑石、煅烧粘土、高岭土、硫酸镁、硅酸镁、硫酸钡、二氧化钛、碳酸钠铝、钡铁氧体和钛酸钾。当存在一种或多种增强剂时,其量为1重量%或约1重量%至60重量%或约60重量%,优选地为1重量%或约1重量%至40重量%或约40重量%,或更优选地为1重量%或约1重量%至35重量%或约35重量%,所述重量百分比根据实际情况按表面树脂组合物或基质树脂组合物或重叠注塑性树脂组合物的总重量计。

[0049] 表面树脂组合物和/或基质树脂组合物和/或重叠注塑性树脂组合物还可包含一种或多种紫外光稳定剂,例如受阻胺光稳定剂(HALS)、炭黑、取代的间苯二酚、水杨酸盐、苯并三唑和二苯甲酮。

[0050] 表面树脂组合物和/或基质树脂组合物和/或重叠注塑性树脂组合物还可包含一种或多种阻燃剂,例如金属氧化物(其中金属可以是铝、铁、钛、锰、镁、铅、锌、钼、钴、铋、铬、锡、锑、镍、铜和钨)、金属粉末(其中金属可以是铝、铁、钛、锰、锌、钼、钴、铋、铬、锡、锑、镍、铜和钨)、金属盐(如硼酸锌、偏硼酸锌、偏硼酸钡、碳酸锌、碳酸镁、碳酸钙和碳酸钡)、次膦酸金属盐(其中金属可以是铝、锌和钙)、卤化有机化合物(如十溴联苯醚)、卤化聚合物(如聚(溴苯乙烯)和溴化聚苯乙烯)、三聚氰胺焦磷酸盐、三聚氰胺氰尿酸盐、三聚氰胺多磷酸盐、红磷等。

[0051] 为了进一步降低基质树脂组合物的熔融粘度,本文所述的基质树脂组合物还可包含一种或多种选自超支化聚合物(也称为树枝状的或高度支化的聚合物、树枝状的大分子或树木状的聚合物)的流变改性剂、分子链断裂剂、以及它们的混合物。

[0052] 超支化聚合物为三维的高度支化分子,其具有枝状结构。超支化聚合物是包含一个或多个支化共聚单体单位的高分子。支化单位包括支化层和任选地一个核(也称为芯)、一个或多个空间层和/或一层链终止分子。支化层的连续复制导致支链的多样性提高、支链密度提高、以及末端官能团的数目比其他分子增加。优选的超支化聚合物包括超支化聚酯。超支化聚合物的优选实例是在US 5,418,301 US 2007/0173617中描述的那些。此类超支化聚合物在热塑性树脂中的用途在US 6,225,404、US 6,497,959、US 6,663,966、WO 2003/004546、EP 1424360和WO 2004/111126中有所公开。这些文献指出,将超支化聚合物聚酯高分子添加到热塑性组合物中,会由于组合物的熔融粘度降低而使流变学和机械特性得以改善,进而提高热塑性组合物的可加工性。当存在一种或多种超支化聚合物时,其量为0.05重量%或约0.05重量%至10重量%或约10重量%,或更优选地为0.1重量%或约0.1重量%至5重量%或约5重量%,所述重量百分比是按基质树脂组合物的总重量计的。

[0053] 分子链断裂剂的实例无限制地包括脂族二元羧酸和芳族二元羧酸。其具体实例为

草酸、丙二酸、琥珀酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸和邻苯二甲酸异构体。当存在一种或多种分子链断裂剂时,其量为 0.05 重量%或约 0.05 重量%至 5 重量%或约 5 重量%,或更优选地为 0.1 重量%或约 0.1 重量%至 3 重量%或约 3 重量%,所述重量百分比按基质树脂组合物的总重量计。

[0054] 表面树脂组合物和 / 或基质树脂组合物和 / 或重叠注塑性树脂组合体还可包含改性剂和其他成分,无限制地包括助流添加剂、润滑剂、抗静电剂、着色剂(包括染料、颜料、炭黑等)、阻燃剂、成核剂、晶化助剂和聚合物配混领域已知的其他加工助剂。

[0055] 上述填料、改性剂和其他成分可以本领域熟知的量和形式存在,包括所谓的纳米材料形式,其中颗粒的至少一个维数在 1nm 至 1000nm 的范围内。

[0056] 优选的表面树脂组合体和 / 或基质树脂组合体和 / 或重叠注塑性树脂组合体是以下聚酰胺组合体,所述聚酰胺组合体包含 a) 聚酰胺树脂,优选地是由己二酸和 1,6- 六亚甲基二胺 (PA6,6) 制成的聚酰胺共聚物,和 b) 为 0.5 重量%或约 0.5 重量%至 5 重量%或约 5 重量%的二季戊四醇,所述重量百分比为按聚酰胺组合体的总重量计。这种组合体还可包含一种或多种热稳定剂,优选地一种或多种热稳定剂选自混合有卤化化合物的铜盐,并且更优选地混合有碘化钾的碘化铜。当存在一种或多种热稳定剂时,其量为 0.1 重量%或约 0.1 重量%至 0.7 重量%或约 0.7 重量%,所述重量百分比是按聚酰胺组合体的总重量计的。

[0057] 优选地,表面树脂组合体和 / 或基质树脂组合体和 / 或重叠注塑性树脂组合体为熔融混合的共混物,其中所有聚合物组分都均匀分散在彼此中,而且所有非聚合的成分都均匀分散在聚合物基质中并由聚合物基质粘附,使得共混物形成一个统一的整体。可使用任何熔融混合方法来混合本发明的聚合物组分和非聚合成分。例如,可以将聚合组分和非聚合成分加入熔融搅拌器中,例如单螺杆或双螺杆挤出机、共混机、单螺杆或双螺杆捏合机或班伯里密炼机,可以在单个步骤中全部添加,也可以分步方式加入,然后进行熔融混合。当以分步方式加入聚合物组分和非聚合成分时,首先加入部分聚合物组分和 / 或非聚合成分并熔融混合,随后再加入剩余聚合物组分和非聚合成分,并进一步熔融混合,直到获得混合充分的组合体。

[0058] 根据本发明的重叠注塑的复合结构可通过包括重叠注塑上述第一组件与重叠注塑性树脂组合体的步骤的方法制造。“重叠注塑”指将包含本文所述的重叠注塑性树脂组合体的第二组件模塑或挤塑到第一组件的至少一部分表面上,该表面由表面树脂组合体制成。

[0059] 重叠注塑方法包括将第二组件在已经包含第一组件的模具中模塑,后者已经预先如下文所述被制造出来,以便第一和第二组件在第一组件的至少一部分表面上彼此粘附。将第一组件定位在具有腔体的模具中,从而限制了最终重叠注塑的复合结构的外表面。可将重叠注塑性树脂组合体重叠注塑到第一组件的一个面或两个面上,并且其可全部地或部分地包封第一组件。在将第一组件定位在模具中后,引入熔融形式的重叠注塑性树脂组合体。通过重叠注塑将第一组件和第二组件粘附到一起。通过注塑或压塑作为重叠注塑步骤,并且更优选地通过注塑,将至少两个部件优选地粘附到一起。

[0060] 第一组件可通过如下步骤制备:用基质树脂组合体浸渍纤维材料,其中第一组件的至少一部分表面由表面树脂组合体制成。优选地,通过热压法用基质树脂浸渍纤维材料。

在热压过程中,纤维材料、基质树脂组合物和表面树脂组合物受到热量和压力的作用,从而使塑料熔融并渗透进纤维材料,从而浸渍所述纤维材料。

[0061] 通常,热压法在以下条件下进行:压力介于 2 巴和 100 巴之间并且更优选地介于 10 巴和 40 巴之间,并且温度高于基质树脂组合物和表面树脂组合物的熔点,优选地高于熔点至少约 20°C,从而能够适当的浸渍。加热可通过多种方式完成,包括接触加热、辐射气体加热、红外线加热、对流或强制对流、感应加热、微波加热或它们的组合。

[0062] 由于通过在聚酰胺组合物中加入具有多于两个羟基的一种或多种多元醇改善了热稳定性,在第一组件浸渍期间使用的温度可相对于不具有多于两个羟基的多元醇的聚酰胺树脂提高。通过提高温度获得的熔融粘度降低的基质树脂使浸渍速率提高,因此改善了重叠注塑的复合结构的总体制造速率。

[0063] 可通过静态方法或连续方法(也称为动态方法)来施加浸渍压,出于速度原因,连续方法是优选的。浸渍方法的实例无限制地包括真空模塑、模内涂覆、横向模挤出、拉挤、线材涂覆型方法、层压、烫印、隔膜成型或加压模塑,层压是优选的。在层压过程中,通过加热区中相对的受压辊或带,将热量和压力施加到纤维材料、基质树脂组合物和表面树脂组合物上,然后优选地通过加压装置在冷却区连续施加压力,以完成固结并将浸渍的纤维材料冷却。层压技术的实例无限制地包括压延、平台层压和双带压力机层压。当将层压用作浸渍方法时,优选使用双带压力机进行层压。

[0064] 如果基质树脂组合物和表面树脂组合物不同,则当将重叠注塑性树脂组合物施用到第一组件上时,表面树脂组合物总是面对第一组件的环境以便是可触及的。

[0065] 可采用常规方法将基质树脂组合物和表面树脂组合物施用到纤维材料上,这些方法例如有粉末涂覆、薄膜层压、挤出涂覆或其中两种或更多种方法的组合,前提条件是表面树脂组合物施用于第一组件的至少一部分表面上,以便当将重叠注塑性树脂组合物施用到第一组件的至少一部分表面上时它是可触及的。

[0066] 在粉末涂覆过程中,将通过常规碾磨方法获得的聚合物粉末施用到纤维材料上。可通过散播、喷洒、喷涂、热喷涂或火焰喷涂、或流化床涂覆方法将粉末施用到纤维材料上。任选地,粉末涂覆方法还可包括对纤维材料上的粉末进行后烧结的步骤。将基质树脂组合物和表面树脂组合物施用到纤维材料上,使得第一组件的至少一部分表面由表面树脂组合物制成。随后,在粉末涂覆的纤维材料上进行热压操作,并可任选地在加压区之外的粉末纤维材料进行预热。

[0067] 在薄膜层压过程中,将一个或多个由基质树脂组合物制成的膜和一个或多个由表面树脂组合物制成的膜通过层叠施用到纤维材料上,这些膜事先通过本领域已知的常规挤出方法获得,例如吹塑薄膜挤出、流延薄膜挤出和流延片材挤出。随后,对组合件进行热压操作,所述组合件包含一个或多个由基质树脂组合物制成的膜和一个或多个由表面树脂组合物制成的膜和一种或多种纤维材料。在所得的第一组件中,薄膜熔融并渗入整个纤维材料,在纤维材料周围形成连续的聚合物统一体。

[0068] 在挤出涂覆过程中,将由基质树脂组合物制成的粒料和/或颗粒以及由表面树脂组合物制成的粒料和/或颗粒通过一个或多个平模熔融并挤出以形成一个或多个熔帘,随后通过铺放所述一个或多个熔帘而将熔帘施用到纤维材料上。随后,在包含基质树脂组合物、表面树脂组合物和一种或多种纤维材料的组件上进行热压。

[0069] 为了改善第一组件的表面和重叠注塑树脂之间的粘附,在重叠注塑步骤之前在接近但是低于基质树脂组合物熔融温度的温度下预热第一组件,然后快速转移加热后的第一组件用于重叠注塑是常规做法。此类预热步骤可通过多种方式完成,包括接触加热、辐射气体加热、红外线加热、对流或强制对流空气加热、感应加热、微波加热或它们的组合。

[0070] 取决于最终用途,可将第一组件成型成期望的几何形状或构型,或在重叠注塑所述重叠注塑性树脂组合物步骤之前以片材形式使用。第一组件可为柔性的,在此情况下可将其卷起。

[0071] 用于制备成型的第一组件的方法还包括成型第一组件的步骤,所述步骤在浸渍步骤 i) 之后发生。将通过步骤 i) 获得的复合结构成型的步骤可通过压塑、烫印、在注塑机中直接成型、或者利用热和 / 或压力的任何技术来完成;压塑和烫印是优选的。优选地,使用液压式压型机来施加压力。在压塑或烫印过程中,通过加热装置将第一组件预热到表面树脂组合物的熔融温度之上并且优选地预热到基质树脂组合物的熔融温度之上,并且转移到成形或成型装置例如模塑压机中,其包括具有腔体的模具,而腔体具有最终期望的几何结构的形状,从而将第一组件成型为期望的构型,然后在冷却到表面聚酰胺树脂组合物的熔融温度之下并优选地冷却到基质树脂组合物的熔融温度之下后从压机或模具中取出。虽然已知制造重叠注塑的复合结构的具体问题与上述一个或多个预热步骤和成型步骤期间的热氧化和第一组件的降解、并且尤其是第一组件表面的热降解有关,本文所述第一组件的良好热稳定性尤其是表面树脂组合物和基质树脂组合物的良好热稳定性导致重叠注塑的复合结构耐受运行的制造环境,不发生过度的机械性能降低,这种降低将使重叠注塑的复合结构的热稳定性和机械性能随着使用次数增多和时间流逝降低。

[0072] 为了改善重叠注塑树脂和表面树脂组合物之间的粘附,第一组件的表面可为纹理化表面以增加用于重叠注塑的可用相对表面,此类纹理化表面可在成型步骤期间通过使用在其表面上具有例如孔隙或缺口的压机或模具获得。如上文提到的未成型的第一组件,并且为了改善成型的第一组件的表面和重叠注塑树脂之间的粘附,在重叠注塑步骤之前在接近但是低于基质树脂组合物熔融温度的温度下预热成型的第一组件,然后快速转移加热后的成型的第一组件用于重叠注塑是常规做法。此类预热步骤可通过多种方式完成,包括接触加热、辐射气体加热、红外线加热、对流或强制对流空气加热、感应加热、微波加热或它们的组合。

[0073] 作为另外一种选择,可使用一步方法,所述方法包括在单个模塑工位可使用成型和重叠注塑第一组件的步骤。这个一步方法避免了在模具或压机中压塑或烫印第一组件的步骤,避免了任选的预热步骤并将预热的第一组件转移到模塑工位中。在这个一步方法中,第一组件在模塑工位外面、邻近处或内部进行加热,加热温度使第一组件在重叠注塑步骤期间是适形的或可成形的,优选地将第一组件加热到其熔融温度之上。第一组件的形状由模具提供,随后进行重叠注塑。

[0074] 根据本发明的重叠注塑的复合结构可用于许多应用,例如用作汽车组件、卡车组件、商用飞机组件、航空航天器组件、轨道组件、家用电器组件、计算机硬件组件、手持装置组件、娱乐和体育组件、机器结构组件、建筑结构组件、光伏或风能设备结构组件或机械装置结构组件。

[0075] 机动车应用的实例无限制地包括座椅组件和座椅框架、引擎盖支架、引擎架、悬吊

臂和架、备胎槽、底盘加强件、车身底板、前端模块、转向管柱框架、仪表板、车门系统、车身面板（例如水平车身面板和门面板）、后挡板、硬顶轿车框架结构、敞篷车顶框架结构、顶板结构、引擎盖、传动装置和传能组件的外壳、油底壳、气囊外壳罐、机动车内部撞击结构、引擎支架、交叉车横梁、缓冲梁、行人安全横梁、隔火墙、后置物板、交叉车舱壁、压力容器（例如制冷剂瓶和灭火器和卡车压缩空气制动系统容器）、混合内燃机 / 电动车电池托架、机动车悬吊横臂和控制臂、悬吊平衡杆接杆、叶片弹簧、车轮、休旅车和摩托车摆臂、挡泥板、车顶框架和油箱盖板。

[0076] 家用电器的实例无限制地包括洗衣机、烘干机、冰箱、空调和暖气。娱乐和体育的实例无限制地包括单线滚轴溜冰鞋组件、棒球棒、曲棍球棍、雪橇和滑雪板固定器、背包背衬和框架、和自行车架。机器结构组件的实例包括电气 / 电子部件，例如手持式电子器件、计算机的外壳。

实施例

[0077] 以下材料用于制备根据本发明的和比较实施例的复合结构。

[0078] 材料

[0079] 以下材料构成实施例和比较实施例中所用的组合物

[0080] 聚酰胺1:由己二酸和 1,6-六亚甲基二胺制成的聚酰胺,其重均分子量为约 32000 道尔顿。这种聚合物称为 PA6,6,并且是可商购获得的,例如购自 E. I. du Pont de Nemours and Company。

[0081] 重叠注塑树脂:组合物包含聚酰胺 (PA2),其由己二酸和 1,6-六亚甲基二胺、按总组合物重量计 30% 的玻璃纤维、和热稳定剂制成,所述树脂可从 E. I. du Pont de Nemours and Company 商购获得,商品名为 **Zytel[®]** 70G33HS1L NC010。

[0082] 多元醇:二季戊四醇,其可从 Perstorp Speciality Chemicals AB, Perstorp, Sweden 商购获得,商品名为 Di-Penta 93。

[0083] 制备膜

[0084] 通过在双螺杆挤出机中熔融混配所述成分来制备实施例（在表中缩写为“E”）、比较实施例（在表中缩写为“C”）使用的树脂组合物。从挤出机中出料后,将组合物冷却并造粒。将配制的混合物以花边或股线的形式挤塑,并放入水浴中冷却,随后将其短切成颗粒并放入密封的铝内衬袋子中,以防止其吸收水分。将表 1 中列出的组合物流延成约 102 微米的膜。

[0085] 制备复合结构

[0086] 用于制备重叠注塑的复合结构 C1 和 E1 的复合结构通过堆叠八个厚度约为 102 微米并且由表 1 中列出的组合物制成的层和三个织造连续玻璃纤维纺织物 (E- 玻璃纤维,其具有 17 微米的直径,0.4% 的硅烷基浸润剂和 1200g/km 的标称粗纱特克斯 (tex),所述粗纱已经被织造成 2/2 斜纹 (平衡组织),面重为 600g/m²) 层来制备,堆叠序列如下:两个由表 1 中列出的组合物制成的层,一个织造连续玻璃纤维纺织物层,两个由表 1 中列出的组合物制成的层,一个织造连续玻璃纤维纺织物层,两个由表 1 中列出的组合物制成的层,一个织造连续玻璃纤维纺织物层和两个由表 1 中列出的组合物制成的层。

[0087] 用配有反转钢带的等压双压床制备所述复合结构,它们都由 Held GmbH 提供。不

同的膜以前文限定的堆叠序列从开卷机中进入该机器。加热区域约为 2000mm 长,并且冷却区域约为 1000mm 长。在不释放压力的情况下保持加热和冷却。复合结构用以下条件制备:层压速率为 1m/min,最大机器温度为 360℃,并且层压压力为 40 巴。如此获得的复合结构具有约 1.45mm 的总体厚度。

[0088] 制备重叠注塑的复合结构

[0089] 表 1 中列出的重叠注塑的复合结构通过将表 1 中列出的约 1.9mm 的重叠注塑性树脂组合物重叠注塑到如上所述获得的复合结构上进行制备。

[0090] 复合结构包括由表 1 中列出的表面树脂组合物、表 1 中列出的基质树脂组合物和上述纤维材料制成的表面,将所述复合结构切成 3×5" (约 76mm×127mm) 的样本并置于模具腔体中作为插入部件,并且通过模塑机 (Nissei Corp., Model FN4000, 1752KN, 148cc (6oz.)) 用表 1 中列出的重叠注塑性树脂组合物进行重叠注塑。模具配有 1/8" × 3" × 5" (约 3.2mm×76mm×127mm) 的带闸门腔体,并被电加热到 100℃。在重叠注塑步骤之前,将复合结构在烘箱中预热到 150℃并手动插入模具腔体中。将注塑机设为 280℃。

[0091] 热老化。

[0092] 测试样本在 180℃或 210℃重新循环空气烘箱中进行热老化。在热老化 550 小时时将测试样本移出烘箱,然后进行挠性测试。

[0093] 挠曲模量挠曲模量是指挠性变形中的应力-应变的比率或材料在弯曲期间的服从性。挠曲强度指将样本弯曲到样本横截面所需施加的力的比率,并且常用作材料当弯曲时承受(或支撑)载荷能力的指示。

[0094] 用喷水机将如上所述获得的重叠注塑的复合结构切成 1/2" (约 12.7mm) 宽、3" (约 76mm) 长的测试样本。通过 3 点弯曲方法 ISO-178 测试由重叠注塑的未剥离复合结构制成的测试样本的挠曲模量,并且结果在表 1 中示出。挠曲模量的保持率对应于在 180℃或 210℃热老化 550 小时后的挠曲模量百分比,与之相比认为暴露于加热之前的样本值为百分之 100。保持率结果示于表 1 中。

[0095] 如表 1 所示,根据本发明所述的重叠注塑的复合结构 (E1),即重叠注塑的复合结构,其中复合结构的表面树脂组合物和基质树脂组合物包含聚酰胺树脂和具有多于两个羟基的多元醇,在热老化后保持挠曲模量,而与之比较的重叠注塑的复合结构 C1 的挠曲模量降低。

表1

	重叠注塑的复合结构 C1	重叠注塑的复合结构 E1
基质树脂组合物	100 重量% PA1	共混物: 98.5 重量%的 PA1 和 1.5 重量% DPE
表面树脂组合物	100 重量% PA1	共混物: 98.5 重量%的 PA1 和 1.5 重量% DPE
重叠注塑组合物	共混物: PA2, 30 重量%的玻璃纤维, 和 热稳定剂	共混物: PA2, 30 重量%的玻璃纤维, 和 热稳定剂 PA2
挠曲模量/未经热老化的 保持率/%	100% (6.48)	100% (4.79)
挠曲模量/在 180℃, 热老化 550 小时的 保持率/%	95% (6.18)	125% (6.01)
挠曲模量/在 210℃ 热老化 550 小时的 保持率/%	91% (5.88)	109% (5.23)
挠曲模量值/GPa		

[0096]