

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

B32B 7/12

B32B 27/42

F41H 1/00

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94116004.1

[45] 授权公告日 2001 年 1 月 31 日

[11] 授权公告号 CN 1061298C

[22] 申请日 1994.9.6 [24] 颁证日 2000.10.28

[21] 申请号 94116004.1

[30] 优先权

[32]1993.9.6 [33]DE [31]P4329890.7

[73] 专利权人 贝克莱特公开股份有限公司

地址 联邦德国伊泽罗恩-勒马特赫

共同专利权人 阿克苏诺贝尔菲泽公开股份有限公司

[72] 发明人 A·伯特赫 U·施蒂伯 M·莫尔

A·费尔斯

[56] 参考文献

GB811634 1959.4.8 B05

US3000772 1961.9.19 \_

US3353187 1967.11.21 \_

审查员 张小凤

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 吴大建

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 复合材料及其制备方法与所用的粘合剂

[57] 摘要

用高模量纤维材料制造的防弹作用得以改善的复合材料中以一种用聚乙烯醇缩丁醛改性的可溶性酚醛树脂作粘合剂,而且粘合剂层基本上仅分布于各织物层之间。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

## 权 利 要 求 书

---

1. 由高模量纤维材料织物或必要时部分其他合成纤维材料和粘合剂构成的复合材料，其中粘合剂层基本上仅分布在织物层之间，其特征在于，所述粘合剂是一种用可溶性酚醛树脂改性的聚乙烯醇缩丁醛，而且所述粘合剂是由含量在4-20%（重量）范围内的可溶性酚醛树脂、含量在75-95%（重量）范围内的聚乙烯醇缩丁醛和含量在1-5%（重量）范围内的硬化剂组成的。
2. 权利要求1所述复合材料的制造方法，其特征在于，在140-180℃范围内的温度下，将多层涂有所述粘合剂的织物互相层压在一起。
3. 权利要求1所述复合材料的制造方法，其特征在于，在140-180℃范围内的温度下，将其各夹有一片所述粘合剂薄膜的多层未涂有粘合剂的织物相互层压在一起。
4. 由75-95%（重量）聚乙烯醇缩丁醛、4-20%（重量）可溶性酚醛树脂和1-5%（重量）硬化剂构成的粘合剂用于制造由高模量纤维织物构成并且必要时还可部分含有其他合成纤维的复合材料。
5. 权利要求4的粘合剂的用途，其特征在于，该粘合剂呈薄膜形式。

## 说明书

---

### 复合材料及其制备方法与所用的粘合剂

本发明涉及由高模量纤维材料如芳酰胺或芳族聚酰胺织物和粘合剂组成的复合材料，该复合材料作为防弹层压制品特别适于制造安全帽及类似防弹装甲之用。

就军用而言，这种层压制品用由约 50%酚醛树脂和 50%聚乙烯醇缩丁醛组成的粘合剂来制造。各层织物均被浸以这种粘合剂，并将如此制得的预浸渍体互相热压在一起，同时粘合剂被固化，使复合材料具有必需的强度，同时又具有所需的弹性。

根据欧洲专利局专利说明书 EP-B 0169432 所述，如果各织物层保持纺织特性，而且粘合各层织物的粘合剂仅以浸润织物外层纺线的粘合剂层形式存在，则可制得具有特别优异防弹能力的层压制品。因此，在弹头撞击时，产生特别优异的缓冲作用。

热塑性塑料，尤其是丙烯酸系树脂被认为是优先择用的粘合剂，这是因为这些塑料可以被良好地涂覆在织物表面上，而不需浸渍。但是，所得层压制品的强度和弹性对于安全帽来说，是不够的。

因此，本发明的目的是，提供由高模量纤维材料制成的复合材料，该复合材料一方面具有迄今军用安全帽的强度和弹性，而另一方面不需增加厚度，即不需增加重量也能表现出改进的弹头撞击时的缓冲作用。

该目的解决方案是通过下述复合材料、该复合材料制造方法，以及制备该复合材料所必要的粘合剂来实现的：

本发明提供了由高模量纤维材料织物或必要时部分其他合成纤维材料和粘合剂构成的复合材料，其中粘合剂层基本上仅分布在织物层

之间，其特征在于，所述粘合剂是一种用可溶性酚醛树脂改性的聚乙烯醇缩丁醛(polyvinylbutyral)，而且所述粘合剂是由含量在 4-20% (重量) 范围内的可溶性酚醛树脂、含量在 75-95% (重量) 范围内的聚乙烯醇缩丁醛和含量在 1-5% (重量) 范围内的硬化剂组成的。

本发明还提供了上述复合材料的制造方法，其特征在于，在 140-180℃ 范围内的温度下，将多层涂有所述粘合剂的织物互相层压在一起。

本发明还提供了上述复合材料的制造方法，其特征在于，在 140-180℃ 范围内的温度下，将其各夹有一片所述粘合剂薄膜的多层未涂有粘合剂的织物相互层压在一起。

本发明的另一方面包括由 75-95% (重量) 聚乙烯醇缩丁醛、4-20% (重量) 可溶性酚醛树脂和 1-5% (重量) 硬化剂构成的粘合剂用于制造由高模量纤维织物构成并且必要时还可部分含有其他合成纤维的复合材料。

本发明的再一方面包括上述的粘合剂的用途，其特征在于，该粘合剂呈薄膜形式。

现已发现，即使粘合剂只含有 4-20% (重量) 可溶性酚醛树脂，

也仍可使以高模量纤维材料织物为原料、用以酚醛树脂/聚乙烯醇缩丁醛为基料的粘合剂制得的复合材料具有足够的强度。另一方面,可以将含有4-20% (重量) 可溶性酚醛树脂、75-95% (重量) 聚乙烯醇缩丁醛及1-5% (重量) 硬化剂的粘合剂,以薄层形式涂在织物上,而不需浸渍织物。这种粘合剂甚至可制成薄膜形式。这就为不可能采用高酚醛树脂含量的浸渍用树脂混合物的复合材料制造方法提供了可能性。通过层压以本发明粘合剂涂覆的织物,或者通过层压相互交叠的织物和粘合剂薄膜层所制得的复合材料,及用该复合材料制得的安全帽,均呈现足够大的强度与弹性及改进的弹头撞击时的缓冲作用。

上述复合材料是那些由高模量纤维材料或必要时部分由其它合成纤维,以及由一种粘合剂构成的复合材料,而且粘合剂层基本上只粘合在织物纱线的外表面上,而且该粘合剂是一种以聚乙烯醇缩丁醛改性过的可溶性酚醛树脂。

所用的织物,同高模量纤维材料一样,本身都是已知的。优先选择的纤维是芳酰胺或芳族聚酰胺纤维。其它的高模量纤维材料是碳纤维材料、氮化硼纤维材料、碳化硅纤维材料或钨纤维,它们都可以同芳族聚酰胺纤维一起织入织物中,用来加强芳酰胺纤维。但从成本的角度来衡量,也可以将其它纤维材料加在织物中,例如聚乙烯纤维材料,聚乙烯醇纤维材料、聚丙烯腈纤维材料、聚酯纤维材料或聚酰胺纤维材料。优选一种纤维的织物同另一种纤维的织物相互结合起来。

本发明所述的织物,包括所有的平面构型纺织物,例如机织织物(webwaren)、机械织物(Maschinenwaren)如纬编织物(Gestricke)或针织物(Gewirke)、稀松布(Gelege)、纤维网(Vliese)等。

可溶性酚醛树脂是在碱性介质中制成的苯酚或甲苯酚同甲醛的缩合产物,其中苯酚(甲苯酚):甲醛的摩尔比为1:1至1:3,尤其为

1:2至1:3。优先择用低分子类型(1-4个核)的可溶性酚醛树脂,同时将不含水份的被中和树脂在大多数情况下溶于低级醇,并以溶液形式与聚乙烯醇缩丁醛的相应溶液混合。作为聚乙烯醇缩丁醛来说,可用采用市售的任何一种。优先择用的是那些含75-80%丁醛和18-21% -OH的聚乙烯醇缩丁醛。这种聚合物也以溶于醇为佳。

当然,也可以将无水、无溶剂的可溶性酚醛树脂、聚乙烯醇缩丁醛和一种硬化剂互相均化、挤出并压延。

将上述树脂溶液加以混合,掺入硬化剂(酸酐,例如邻苯二甲酸酐、六氢化邻苯二甲酸酐、1,2,4,5-苯四甲酸酐或富马酸酐),并浇在可分离的薄膜上。在溶剂蒸发掉以后,将制得的粘合剂膜层抑或被覆在织物上,抑或制成独立的薄膜(30-60 g/m<sup>2</sup>),经短时间(约1分钟)加热到约80-90°C进行预交联,从而使之不发粘,尔后以此状态存放,需要时即以此状态使用。

与此相应,有两种不同的制造本发明复合材料的方法。

a. 用被覆了粘合剂膜层的织物来制造复合材料,并在必要时经短时间(1分钟)加热到约80-90°C进行预交联,以制得可放存放的无粘性制品。为了制造复合材料,根据所需厚度或保护效果而定,将多层(10-25层)单面或双面被覆了粘合剂的织物互相交叠,并按现有技术,在140-180°C下,于30-90分钟内将其相互层压在一起,使之成型,层压成型时所用压力在3-10巴的范围之内。层压成型时,织物层互相粘合在一起,同时粘合剂固化,从而不会渗入织物中。

b. 根据所需的复合材料厚度,将多层未被覆粘合剂的织物互相叠合,而且在每两层织物之间放置一片粘合剂薄膜。然后,在同a.中的条件下,将叠合的各层整体相互层压在一起。

#### 实施例1

将符合美国标准LP/P DES 12-78B的标准树脂组合物(50%酚醛树脂、50%聚乙烯醇缩丁醛)涂覆在Akzo公司产的Twaron织

物 (T 750 型,  $460 \text{ g/m}^2$ ) 上, 树脂涂布量为 13%。用这种带涂层的材料制造一种

a) 12 层的层压制品 ( $6.28 \text{ kg/m}^2$ ),

b) 13 层的层压制品。

射击试验结果列于表 1, 并与本发明粘合剂:

75% 聚乙烯醇缩丁醛

20% 可溶性酚醛树脂

5% 邻苯二甲酸酐

进行比较。本发明树脂同样被涂在 T750 型 Twaron 织物上, 并由此制得 12 层的层压制品。层压制品的制造均在  $160^\circ\text{C}$  下层压 30 分钟来进行。

表 1

| 层压制品       | $V_{50}$ (m/s) |
|------------|----------------|
| 标准树脂 12 层  | 525            |
| 标准树脂 13 层  | 539            |
| 本发明树脂 12 层 | 545            |

上列  $V_{50}$  值按 Stanag 2920 用 17 格令重的杀伤弹测得。

#### 实施例 2

将符合美国标准 LP/P DES 12-78B 的标准树脂组合物涂在 Akzo 公司产的“高强”Twaron 织物 (CT 736 型,  $410 \text{ g/m}^2$ ) 上, 树脂涂覆量为 13%。用这种涂有树脂的材料制造 12 层的层压制品 ( $5.526 \text{ kg/m}^2$ )。

同样在 Twaron 织物 CT 736 上涂覆实施例 1 所述的本发明粘合剂, 并用此涂有粘合剂的织物制造 12 层的层压制品。层压制品的制造均在  $160^\circ\text{C}$  下层压 30 分钟来进行。表 2 中列出按 Stanag 2920 用 17 格令重的杀伤弹测得的  $V_{50}$  值, 以资比较。

表2

| 层压制品       | $V_{50}$ (m/s) |
|------------|----------------|
| 标准树脂 12 层  | 519            |
| 本发明树脂 12 层 | 541            |

实施例3

如实施例1中所述那样,进行层压制品制造。但是,用标准树脂制造10层的层压制品,而用本发明树脂制造9层的层压制品,并按SKI(德国警察标准)比较9mm弹头射击时的冲击。两种层压制品都呈现相同的抗冲击强度,便重量上却相差很大。

标准树脂:

10 层层压制品 T 750.....> 5.23Kg/m<sup>2</sup>

本发明树脂:

9 层层压制品 T 750.....> 4.71Kg/m<sup>2</sup>