



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118524922 A

(43) 申请公布日 2024. 08. 20

(21) 申请号 202280088059.3

(22) 申请日 2022.11.08

(30) 优先权数据

21306566.7 2021.11.09 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.07.08

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2022/081071 2022.11.08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/083783 FR 2023.05.19

(71) 申请人 阿科玛法国公司

地址 法国科隆布

申请人 科韦斯公司

(72) 发明人 G·霍赫斯泰特 T·萨瓦特

A·巴博 A·萨利尼耶

T·万斯维杰根霍文

J·德西利佩尔

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

专利代理师 邢岳

(51) Int.Cl.

B29C 53/56 (2006.01)

F17C 1/00 (2006.01)

B32B 1/00 (2024.01)

B32B 5/02 (2006.01)

B32B 27/34 (2006.01)

B29L 31/00 (2006.01)

权利要求书2页 说明书18页

(54) 发明名称

用于储存气体的罐

(57) 摘要

包含多层结构体的罐,用于储存压缩气体,优选处于高的压力下,更特别地为氢气,所述罐从内到外相继地包含至少以下三个层:• -至少一个密封层,其由主要包含至少一种半结晶热塑性聚酰胺的组合物构成,所述半结晶热塑性聚酰胺具有根据标准ISO 11357-3:2013测量的小于或等于280°C的T_m,• -至少一个中间复合物增强层,其由连续纤维形式的纤维状材料构成,所述纤维状材料浸渍有主要包含至少一种半结晶热塑性聚酰胺的组合物,所述半结晶热塑性聚酰胺具有根据标准ISO 11357-3:2013测量的小于100°C、优选小于或等于80°C、更特别地小于或等于60°C的T_g,• -至少一个外部复合物增强层,其由连续纤维形式的纤维状材料构成,所述纤维状材料浸渍有主要包含至少一种聚邻苯二甲酰胺的组合物,所述聚邻苯二甲酰胺具有根据标准ISO 11357-3:2013测量的大于80°C、优选大于100°C的T_g,最外侧的密封层焊接至最内侧的中间复合

物增强层,并且,最外侧的中间复合物增强层焊接至最内侧的外部复合物增强层。

1. 用于储存压缩气体的罐, 优先地, 所述压缩气体在高压下, 更特别地, 所述压缩气体为氢气, 所述罐包含多层结构体, 所述多层结构体从内到外至少包含以下三个相继的层:

- 至少一个密封层, 所述密封层由主要包含至少一种半结晶热塑性聚酰胺的组合物构成, 所述半结晶热塑性聚酰胺优先地为脂族的, 具有根据标准ISO 11357-3:2013测量的小于或等于280°C、优先地小于或等于260°C、优先地小于或等于230°C、并且更特别地小于或等于200°C的熔融温度(Tf),

- 至少一个中间复合物增强层, 所述中间复合物增强层由用主要包含至少一种半结晶热塑性聚酰胺的组合物浸渍的连续纤维形式的纤维状材料构成, 所述半结晶热塑性聚酰胺优先地为脂族的, 具有根据标准ISO 11357-3:2013测量的小于100°C、优先地小于或等于80°C、更特别地小于或等于60°C的玻璃化转变温度(Tg),

- 至少一个外部复合物增强层, 所述外部复合物增强层由用主要包含至少一种聚邻苯二甲酰胺的组合物浸渍的连续纤维形式的纤维状材料构成, 所述聚邻苯二甲酰胺具有根据标准ISO标准11357-3 2013测量的高于80°C、优先地大于或等于100°C的玻璃化转变温度(Tg),

最外侧的密封层焊接至最内侧的中间复合物增强层, 并且

最外侧的中间复合物增强层焊接至最内侧的外部复合物增强层。

2. 根据权利要求1所述的罐, 其特征在于所述密封层中所含的所述半结晶热塑性聚酰胺具有大于或等于5、优先地大于或等于8、更特别地大于或等于9、并且更特别地大于或等于10的C/N比率。

3. 根据权利要求1或2所述的罐, 其特征在于所述密封层中所含的所述半结晶热塑性聚酰胺选自PA410、PA56、PA59、PA510、PA512、PA513、PA514、PA6、PA66、PA69、PA610、PA612、PA614、PA618、PA1010、PA1012、PApip10、PApip12、PA1014、PA1018、PA1210、PA1212、PA1214、PA1218、PA11、PA12、PA11/5T、PA11/6T和PA11/10T, 优先地PA6、PA66、PA410、PA510、PA69、PA610、PA512、PA612、PA514、PA614、PA618、PA PA1010、PA1012、PA1014、PA1018、PA1214、PA1218、PA11和PA12, 更优先地PA11或PA12, 以及它们的混合物。

4. 根据权利要求1或2所述的罐, 其特征在于所述密封层中所含的所述半结晶热塑性聚酰胺为脂族聚酰胺, 优先地选自PA410、PA56、PA59、PA510、PA512、PA513、PA514、PA6、PA66、PA69、PA610、PA612、PA614、PA618、PA1010、PA1012、PApip10、PApip12、PA1014、PA1018、PA1210、PA1212、PA1214、PA1218、PA11、PA12, 优先地PA6、PA66、PA410、PA510、PA69、PA610、PA512、PA612、PA514、PA614、PA618、PA PA1010、PA1012、PA1014、PA1018、PA1214、PA1218、PA11和PA12, 更优先地PA11或PA12, 以及它们的混合物。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的罐, 其特征在于浸渍所述中间复合物增强层的所述连续纤维的所述半结晶热塑性聚酰胺选自PA410、PA56、PA59、PA510、PA512、PA513、PA514、PA6、PA66、PA69、PA610、PA612、PA614、PA618、PA1010、PA1012、PApip10、PApip12、PA1014、PA1018、PA1210、PA1212、PA1214、PA1218、PA11、PA12、PA11/5T、PA11/6T和PA11/10T, 优先地PA6、PA66、PA410、PA510、PA69、PA610、PA512、PA612、PA514、PA614、PA618、PA PA1010、PA1012、PA1014、PA1018、PA1214、PA1218、PA11和PA12, 更优先地PA11或PA12, 以及它们的混合物。

6. 根据权利要求1至4中任一项所述的罐, 其特征在于浸渍所述中间复合物增强层的所

述连续纤维的所述半结晶热塑性聚酰胺为脂族聚酰胺,优先地选自PA410、PA56、PA59、PA510、PA512、PA513、PA514、PA6、PA66、PA69、PA610、PA612、PA614、PA618、PA1010、PA1012、PApip10、PApip12、PA1014、PA1018、PA1210、PA1212、PA1214、PA1218、PA11、PA12,优先地PA6、PA66、PA410、PA510、PA69、PA610、PA512、PA612、PA514、PA614、PA618、PA PA1010、PA1012、PA1014、PA1018、PA1214、PA1218、PA11和PA12,还优先地PA11或PA12,以及它们的混合物。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的罐,其特征在于浸渍所述外部复合物增强层的所述连续纤维的所述半结晶热塑性聚酰胺选自PA MPMDT/6T、PA11/10T、PA11/BACT、PA5T/10T、PA11/6T/10T、PA MXDT/4T PA、MXDT/6TPA、MXDT/10T PA、MPMDT/4T PA、MPMDT/6T PA、PA MPMDT/10T、PA BACT/10T、PA BACT/6T、PA BACT/4T、PA BACT/10T/6T、PA11/BACT/4T、PA11/BACT/6T、PA11/BACT/10T、PA11/MXDT/4T、PA11/MXDT/6T、PA11/MXDT/10T、PA11/MPMDT/4T、PA11/MPMDT/6T、PA11/MPMDT/10T、PA11/MXDT/10T、PA11/5T/10T,以及它们的混合物。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的罐,其特征在于相对于所述结构体的所述复合物增强层的总厚度计,所述中间复合物增强层具有在1至30%之间的厚度、更特别地在1至10%之间、甚至更优先地在1至5%之间的厚度。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的罐,其特征在于所述中间复合物增强层以及所述外部复合物增强层中存在的所述纤维状材料选自玻璃纤维、碳纤维、玄武岩纤维,或者,含有玄武岩。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的罐,其特征在于所述罐包含半结晶的、优先地脂族的热塑性聚合物的一个或多个经注塑成型的嵌入物。

11. 制造如前述权利要求中任一项所定义的罐的方法,其特征在于所述方法包括以下相继的步骤:

- 将中间复合物增强层焊接到密封层上方的至少一个步骤,以及
- 将外部复合物增强层焊接到中间复合物增强层上方的至少一个步骤。

12. 如权利要求1至10中任一项所定义的罐的用途,用于储存在压力下的气体,优先地,在高压下的气体,更特别地,所述气体为氢气、LPG或CNG、压缩空气。

用于储存气体的罐

[0001] 本发明涉及用于储存气体、特别是在高压下的压缩气体的包含特定的多层结构体的罐及其制造方法。

[0002] 运输领域、且特别是机动车领域中所寻求的目标之一是提出污染越来越少的车辆。由此,包括蓄电池(battery)的电动车辆或混合动力车辆旨在逐步取代内燃机车辆,如汽油或柴油车辆。然而,事实证明,蓄电池是车辆的相对复杂的组成部分。取决于蓄电池在车辆中的位置,可能需要保护蓄电池免受冲击以及可能处于极端温度和可变湿度的外部环境的影响。预防任何火焰风险也是有必要的。

[0003] 此外,重要的是,为了不损坏蓄电池单元电池(battery cell)并保持其使用寿命,车辆的工作温度不超过55°C。相反地,例如,在冬季期间,可能需要升高蓄电池的温度,以便优化其工作。

[0004] 此外,电动汽车仍然遭受着若干问题,即,蓄电池的自主行驶里程(autonomy)、蓄电池中的稀土的使用(稀土资源并非用之不竭)、以及不同国家的电力生产以使得能够给蓄电池再次充电的问题。

[0005] 因此,氢气是电力蓄电池(electric battery)的替代品,因为氢气可以借助于燃料电池(fuel cell)转化为电力,并由此为电动车辆提供动力。

[0006] 然而,由于氢气的分子量极低且液化温度极低,氢气储存在技术上困难且昂贵,当涉及到移动储存时尤其如此。然而,为了达到效果,储存应当以小体积进行,考虑到车辆使用的温度,这需要氢气保持在高压下。对于燃料电池混合动力道路车辆尤其如此,这种车辆寻求大约600至700km的自主行驶里程(autonomy)、或对于基本上城市用途而言甚至更短,作为蓄电池供电的电力基础的补充。

[0007] 氢气罐通常由应防止氢气扩散到壳体(shell)之外的金属内衬(liner)构成。第一壳体本身应当受到第二外壳(casing)(通常由复合材料制成)的保护,该第二外壳旨在承受罐的内部压力(例如700巴)并抵抗可能的冲击或热源。此外,所述罐包括阀门系统,这也应当是安全的。

[0008] 根据法国氢能和燃料电池协会氢能备忘录(Memorandum on Hydrogen of the French Association for Hydrogen and fuel cell)(AFHY PAC(Association Française pour l'hydrogène et la pile à combustible))的Sheet 4.2(2016年12月修订版),采用加压至20或25MPa(I型和II型)的由钢制成的圆筒或圆筒组件,储存和分配在压力下的氢气已成为多年来的标准做法。这种储存方式的缺点是体积大--在20MPa和常温(21°C)下仅14kg/m³,而甲烷为100kg/m³--并且尤其是重量,这是由于使用了低应力水平的钢以便避免氢气引起的脆化问题。随着所谓的III型和IV型复合物罐技术的出现,情况已经发生了根本性的变化。所述罐的基本原理是将密封和机械抗性这两种基本功能分开,以便彼此独立地管理。在所述类型的罐中,将由(热固性或热塑性)树脂制成的筒胆(bladder)(称为密封内衬或护套(sheath))与由纤维(玻璃、芳族聚酰胺、碳)构成的增强结构体(称为增强护套或层)相结合。所述类型的罐使得可以在高得多的压力下工作,同时减小了罐的质量并防止在严重的外部攻击事件中爆炸破裂的风险。由此,70MPa(700巴)的压力实际上已成为现行标准。

[0009] 在IV型罐中,密封层和增强层由不同的材料制成,它们彼此不粘附,每当同时存在着在位于密封层与增强层之间的界面处的气体的积聚以及罐的内部压力的降低这两者时,经常是造成密封层的塌陷(collapse)的原因。此外,水压测试后进行的IV型罐的干燥花费很长时间并且昂贵,这是因为,由于密封层的塌陷的风险,干燥只能在真空下进行。

[0010] 这样的问题已经引起了V型罐的开发,其基于对密封层和增强层基体使用相同的聚合物,以便在两层之间提供优异且持久的可焊性(可熔接性,weldability),由此用于获得一体式罐(one-piece tank)。

[0011] 为了生产复合物壳体,已知如何使用环氧树脂作为复合物的基体来制造出可具有高玻璃化转变温度(下文称为Tg)(即大于100°C的Tg)的罐。含有热固性树脂(特别是环氧树脂)的复合物的缺点在于它们通常微裂纹化,这致使很大的可变性或甚至机械强度的损失。此外,随着时间推移,这样的现象随着罐的相继的填充/排空循环而放大。因此有必要增加碳纤维含量,并从而增加了罐的重量和成本。

[0012] 此外,在热固性树脂(特别是环氧树脂)的情况下,微裂纹化对复合物增强物的不可渗透性产生不利影响,这需要在罐(即,IV型罐)内使用厚的密封层。

[0013] 最后,在可循环使用性方面,当前的罐使用由不可再循环使用的热固性树脂(特别是环氧树脂)制成的增强层。

[0014] 然而,尽管对IV型罐进行了改进,但其仍然具有缺点。特别地,致力于加快罐的填充速度。然而,就目前的解决方案而言,气罐(特别是氢气罐)的耐温性太低。加快罐的填充速度将是优势,特别是对于消费者来说节约成本,特别是在填充之前不必另外将氢气冷却至-60°C。

[0015] 使用具有高玻璃化转变温度(下文称为Tg)的聚邻苯二甲酰胺增强层(下文称为PPA)在高温下的机械抗性方面将是重要的优势。此外,所述类型的树脂为热塑性的,其用于获得可易于再循环使用的罐。树脂的热塑性性质将降低复合物壳体的微裂纹水平,由此增强其机械抗性并减小机械抗性的可变性,与IV型罐相比,这将显著地降低所用碳纤维的量并从而降低V型罐的成本和碳足迹。此外,树脂的半结晶性质将增加对气体且特别是对氢气的密封性。因此,复合物壳体将有助于罐的不可渗透性,并由此降低密封层的厚度,从而降低罐的内部密封层的成本和重量。

[0016] 然而,通过在热塑性聚合物密封层上卷绕热复合物带材制造这种类型的罐带来困难,这与热源的显著残余应力的出现有关,所述应力是在其制造结束时罐冷却期间所涉及的材料的不均匀膨胀所固有的,更特别是在纤维与构成密封层的聚合物之间的不均匀膨胀所固有的。在构成碳纤维复合物增强物的PPA基体的情况下,上述情况特别严重。事实上,由于这种类型树脂的高熔点以及其高Tg,用于使用含有PPA的复合物带材的高温是造成罐中的额外残余应力的主要来源。当罐包括具有低Tg(典型地Tg为大约50°C)的聚酰胺树脂、更特别地聚酰胺11(PA11)的模制嵌入物时,所述残余应力可能导致嵌入物的变形,妨碍了罐的完整制造,且特别是封闭罐的底座(base)的紧固。当罐为V型(或4.5,即,构成复合物基体的聚合物与密封层的聚合物的性质不同,但两种聚合物保持相容且彼此可焊接(可熔接,weldable))且其具有低Tg的聚酰胺密封层、更特别地为PA11类型时,残余应力可导致这样的复合物增强层内的结合破坏。

[0017] 因此,目前正在寻求在高温下具有良好的机械抗性、能够再循环使用、具有良好的

气体密封性并且易于制造的罐。特别地,寻求降低在复合物与密封层之间以及在复合物与模制嵌入物之间的残余机械应力水平的罐结构体,该残余机械应力与罐在其制造期间所经历的热力差异有关。这样的罐由此用于在压力下并特别是在高压下储存氢气以及任何类型的气体。

[0018] 这样的问题通过包括特定多层结构体的罐得到解决。

[0019] 本发明涉及用于储存压缩气体、优先地在高压下的压缩气体、更特别地氢气的罐,该罐包含多层结构体,该多层结构体从内到外至少包含以下三个相继的层:

[0020] -至少一个密封层,该密封层由主要包含至少一种半结晶热塑性聚酰胺的组合物构成,该半结晶热塑性聚酰胺优先地为脂族的,具有根据标准ISO 11357-3:2013测量的小于或等于280°C、优先地小于或等于260°C、优先地小于或等于230°C、并且更特别地小于或等于200°C的熔融温度(Tf),

[0021] -至少一个中间复合物增强层,该中间复合物增强层由用主要包含至少一种半结晶热塑性聚酰胺的组合物浸渍的连续纤维形式的纤维状材料构成,该半结晶热塑性聚酰胺优先地为脂族的,具有根据标准ISO 11357-3:2013测量的小于100°C、优先地小于或等于80°C、更特别地小于或等于60°C的Tg,

[0022] -至少一个外部复合物增强层,该外部复合物增强层由用主要包含至少一种聚邻苯二甲酰胺的组合物浸渍的连续纤维形式的纤维状材料构成,该聚邻苯二甲酰胺具有根据标准ISO 11357-3:2013测量的大于80°C、优先地大于100°C的Tg,

[0023] 最外侧的密封层焊接(熔接,weld)至最内侧的中间复合物增强层,并且

[0024] 最外侧的中间复合物增强层焊接至最内侧的外部复合物增强层。

[0025] 本发明人已经发现,通过在特定密封层与由PPA制成的特定复合物增强层之间嵌入Tg<100°C的半结晶热塑性聚酰胺(优先地脂族的半结晶热塑性聚酰胺)的复合物增强层,上文所提及的问题得到了解决。

[0026] 事实上,根据本发明的罐易于制造,其允许快速的填充和排空。该罐具有高的气体密封性并且以低重量为特征。

[0027] 本发明还涉及根据本发明的罐的制造方法。

[0028] 最后,本发明涉及根据本发明的罐用于储存在压力下的气体(更特别地氢气、LPG或CNG、压缩空气)的用途。

[0029] 阅读以下描述后,本发明的其它特征、方面、目的和优点将变得甚至更明晰。

[0030] 此外,规定:在本说明书中使用的表述“在…与(和)…之间”以及“从…到…”应理解为包括每个所提及的边界。

[0031] 罐

[0032] 根据本发明的罐包含多层结构体,用于储存压缩气体,更特别地氢气,该多层结构体从内到外至少包含以下三个相继的层:

[0033] -至少一个密封层,该密封层由主要包含至少一种半结晶热塑性聚酰胺的组合物构成,该半结晶热塑性聚酰胺优先地为脂族的,具有根据标准ISO 11357-3:2013测量的小于或等于280°C、优先地小于或等于260°C、优先地小于或等于230°C、并且更特别地小于或等于200°C的Tf,

[0034] -至少一个中间复合物增强层,该中间复合物增强层由用主要包含至少一种半结

晶热塑性聚酰胺的组合物浸渍的连续纤维形式的纤维状材料构成,该半结晶热塑性聚酰胺优先地为脂族的,具有根据标准ISO 11357-3:2013测量的小于100°C、优先地小于或等于80°C、更特别地小于或等于60°C的T_g,

[0035] -至少一个外部复合物增强层,该外部复合物增强层由用主要包含至少一种聚邻苯二甲酰胺的组合物浸渍的连续纤维形式的纤维状材料构成,该聚邻苯二甲酰胺具有根据标准ISO 11357-3:2013测量的大于80°C、优先地大于或等于100°C的T_g,

[0036] 最外侧的密封层焊接至最内侧的中间复合物增强层,并且

[0037] 最外侧的中间复合物增强层焊接至最内侧的复合物增强层。

[0038] 根据本发明的结构体的层均主要包括聚酰胺。

[0039] 用于定义聚酰胺的命名法描述于标准ISO 1874-1:2011“Plastics-Polyamide (PA)molding and extrusion materials-Part 1:Description”,特别是第3页(表1和2),并且是本领域技术人员公知的。在符号(notation)PAL中,PA代表聚酰胺且L代表氨基酸或内酰胺的碳原子数。由此,通过使包括L个碳原子的氨基酸或内酰胺缩聚来获得聚酰胺。在符号PAMN中,M代表二胺的碳原子数且N代表二酸的碳原子数。

[0040] 根据本发明,“半结晶热塑性聚酰胺”意指这样的材料:其在室温下通常为固体,并且当温度升高时,更特别地在超过玻璃化转变温度(T_g)之后软化,并且当超过其所谓的熔融温度(T_f)时可表现出明显的熔融,并且当温度降低到其结晶温度(T_c)以下(below)时其再次变成固体。

[0041] 玻璃化转变温度T_g、结晶温度T_c和熔融温度T_f分别通过差示扫描量热法(DSC)根据标准11357-2:2013和11357-3:2013进行测定。

[0042] 关于密封层

[0043] 一个或多个密封层存在于或可存在于根据本发明的罐的多层结构体中。

[0044] 所述层各自自由主要包含至少一种半结晶热塑性聚酰胺的组合物构成,该半结晶热塑性聚酰胺具有根据标准ISO 11357-3:2013测量的小于或等于280°C、优先地小于或等于260°C、优先地小于或等于230°C、并且更特别地小于或等于200°C的T_f。

[0045] 术语“主要(on a majority basis)”意指相对于组合物的总重量计,所述至少一种聚酰胺的存在量大于50重量%。

[0046] 有利地,所述至少一种主要的聚酰胺以相对于组合物的总重量计大于60重量%的量、特别地大于70重量%的量、特别地大于80重量%的量、更特别地大于或等于90重量%存在。

[0047] 组合物还可包含抗冲改性剂和/或添加剂。然而,阻隔层不应向储存的气体中释放有害化合物,也不应包含可能降低其渗透性的颗粒。由此,本领域技术人员应谨慎地选择组合物的添加剂以及其含量,以便防止这样的释放。

[0048] 添加剂可以选自抗氧化剂、热稳定剂、UV吸收剂、光稳定剂、润滑剂、无机填料、阻燃剂、成核剂、增塑剂、染料、炭黑以及碳质纳米填料。

[0049] 有利地,所述组合物在于:主要的一种或多种上文所定义的半结晶热塑性聚酰胺;0至5重量%的抗冲改性剂;0至5重量%的添加剂,该组合物的各成分之和等于100重量%。

[0050] 在根据本发明的罐的一个实施方案中,在密封层中存在单种主要的聚酰胺。

[0051] 有利地,形成密封层的组合物是黑色的,并且可以吸收适用于焊接的辐射。

[0052] 为了制备相同的吸收剂,已知如何向其中添加各种添加剂,包括例如炭黑,其赋予聚合物黑色并导致更好地吸收适用于焊接的辐射。

[0053] 半结晶热塑性聚酰胺

[0054] 半结晶热塑性聚酰胺可为均聚酰胺或共聚酰胺。

[0055] 有利地,密封层中所含的半结晶热塑性聚酰胺具有大于或等于5、优先地大于或等于8、特别地大于或等于9、并且更特别地大于或等于10的聚酰胺中的碳原子数与氮原子数之间的比率(标记为C/N)。

[0056] 优先地,半结晶热塑性聚酰胺选自PA410、PA56、PA59、PA510、PA512、PA513、PA514、PA6、PA66、PA69、PA610、PA612、PA614、PA618、PA1010、PA1012、PApip10、PApip12、PA1014、PA1018、PA1210、PA1212、PA1214、PA1218、PA11和PA12,优先地PA410、PA510、PA69、PA610、PA512、PA612、PA514、PA614、PA618、PA PA1010、PA1012、PA1014、PA1018、PA1214、PA1218、PA11和PA12、PA11/5T、PA11/6T和PA11/10T,非常优先地PA11或PA12,以及它们的混合物。

[0057] 半芳族共聚酰胺中的单元11的含量被调节成使得共聚酰胺的熔点小于或等于280°C、优先地小于或等于260°C、优先地小于或等于230°C、并且更特别地小于或等于200°C。

[0058] 在优选的实施方案中,半结晶热塑性聚酰胺为脂族的半结晶热塑性聚酰胺。

[0059] 优先地,密封层中所含的半结晶热塑性聚酰胺为脂族的半结晶热塑性聚酰胺,更特别地选自PA410、PA56、PA59、PA510、PA512、PA513、PA514、PA6、PA66、PA69、PA610、PA612、PA614、PA618、PA1010、PA1012、PApip10、PApip12、PA1014、PA1018、PA1210、PA1212、PA1214、PA1218、PA11和PA12,优先地PA6、PA66、PA410、PA510、PA69、PA610、PA512、PA612、PA514、PA614、PA618、PA PA1010、PA1012、PA1014、PA1018、PA1214、PA1218、PA11和PA12,非常优先地PA11或PA12,以及它们的混合物。

[0060] 更特别地,脂族的半结晶热塑性聚酰胺选自聚酰胺11 (PA11)、聚酰胺12 (PA12)、聚酰胺1010 (PA1010)、聚酰胺1012 (PA1012),更特别地PA11和PA12。

[0061] 形成密封层的组合物主要包含如上文所定义的聚酰胺、或上文所定义的聚酰胺的混合物。这样的混合物在组合物中是主要存在的。

[0062] 关于中间复合物增强层

[0063] 一个或多个复合物增强层是中间层或可作为中间层存在。

[0064] 所述层各自自由用主要包含至少一种半结晶热塑性聚酰胺的组合物浸渍的连续纤维形式的纤维状材料构成,该半结晶热塑性聚酰胺优先地为脂族的,具有根据标准ISO 11357-3:2013测量的小于100°C、优先地小于或等于80°C、更特别地小于或等于60°C的T_g。

[0065] 术语“主要”意指相对于组合物的总重量计,所述至少一种聚合物的存在量大于50重量%。

[0066] 有利地,所述至少一种主要的聚合物以相对于组合物的总重量计大于60重量%的量、特别地大于70重量%的量、特别地大于80重量%的量、更特别地大于或等于90重量%存在。

[0067] 组合物还可包含抗冲改性剂和/或添加剂。

[0068] 添加剂可以选自抗氧化剂、热稳定剂、UV吸收剂、光稳定剂、润滑剂、无机填料、阻燃剂、成核剂、增塑剂、染料、炭黑以及碳质纳米填料。

[0069] 有利地,所述组合物在于:主要的一种或多种上文所定义的半结晶热塑性聚酰胺;

0至5重量%的抗冲改性剂;0至5重量%的添加剂,该组合物的各成分之和等于100重量%。

[0070] 在根据本发明的罐的一个实施方案中,在浸渍中间复合物增强层的纤维状材料的层中存在单种主要的聚酰胺。

[0071] 有利地,在浸渍中间复合物增强层的纤维状材料的层中,形成层的组合物是黑色的并且可以吸收适用于焊接的辐射。

[0072] 为了制备相同的吸收剂,已知如何向其中添加各种添加剂,包括例如炭黑,其赋予聚合物黑色并导致更好地吸收适用于焊接的辐射。

[0073] 半结晶热塑性聚酰胺

[0074] 脂族的半结晶热塑性聚酰胺可为均聚酰胺或共聚酰胺。

[0075] 优先地,半结晶热塑性聚酰胺选自PA410、PA56、PA59、PA510、PA512、PA513、PA514、PA6、PA66、PA69、PA610、PA612、PA614、PA618、PA1010、PA1012、PApip10、PApip12、PA1014、PA1018、PA1210、PA1212、PA1214、PA1218、PA11和PA12,优先地PA410、PA510、PA69、PA610、PA512、PA612、PA514、PA614、PA618、PA PA1010、PA1012、PA1014、PA1018、PA1214、PA1218、PA11和PA12、PA11/5T、PA11/6T和PA11/10T,非常优先地PA11或PA12,以及它们的混合物。

[0076] 半芳族共聚酰胺中的单元11的含量被调节成使得共聚酰胺的玻璃化转变温度小于100°C、优先地小于或等于80°C、更特别地小于或等于60°C。

[0077] 在优选的实施方案中,半结晶热塑性聚酰胺为脂族的半结晶热塑性聚酰胺。

[0078] 有利地,浸渍纤维状材料的组合物中所含的脂族的半结晶热塑性聚酰胺选自PA410、PA56、PA59、PA510、PA512、PA512、PA513、PA514、PA6、PA66、PA69、PA610、PA612、PA614、PA618、PA1010、PA1012、PApip10、PApip12、PA1014、PA1018、PA1210、PA1212、PA1214、PA1218、PA11和PA12,优先地PA6、PA66、PA410、PA510、PA69、PA610、PA512、PA612、PA514、PA614、PA618、PA PA1010、PA1012、PA1014、PA1018、PA1214、PA1218、PA11和PA12,以及它们的混合物。

[0079] 更特别地,脂族的半结晶热塑性聚酰胺选自聚酰胺11 (PA11)、聚酰胺12 (PA12)、聚酰胺1010 (PA1010)、聚酰胺1012 (PA1012),更特别地PA11和PA12。

[0080] 关于外部复合物增强层

[0081] 一个或多个复合物增强层可作为外层存在。

[0082] 所述层各自自由主要包含至少一种聚邻苯二甲酰胺的组合物构成,该聚邻苯二甲酰胺具有根据标准ISO 11357-3:2013测量的大于80°C、优先地大于或等于100°C的T_g。

[0083] 术语“主要”意指相对于组合物的总重量计,所述至少一种聚合物的存在量大于50重量%。

[0084] 有利地,所述至少一种主要的聚合物以相对于组合物的总重量计大于60重量%的量、特别地大于70重量%的量、特别地大于80重量%的量、更特别地大于或等于90重量%存在。

[0085] 组合物还可包含抗冲改性剂和/或添加剂。

[0086] 添加剂可以选自抗氧化剂、热稳定剂、UV吸收剂、光稳定剂、润滑剂、无机填料、阻燃剂、成核剂、增塑剂、染料、炭黑以及碳质纳米填料。

[0087] 有利地,所述组合物在于:主要的一种或多种上文所定义的半结晶热塑性聚酰胺;0至5重量%的抗冲改性剂;0至5重量%的添加剂,该组合物的各成分之和等于100重量%。

[0088] 在根据本发明的罐的一个实施方案中,在浸渍外部复合物增强层的纤维状材料的层中在层中存在单种主要的聚酰胺。

[0089] 有利地,组合物是黑色的并且可以吸收适用于焊接的辐射。

[0090] 为了制备相同的吸收剂,已知如何向其中添加各种添加剂,包括例如炭黑,其赋予聚合物黑色并导致更好地吸收适用于焊接的辐射。

[0091] 聚邻苯二甲酰胺

[0092] 聚酰胺可为均聚酰胺或共聚酰胺。

[0093] 有利地,半结晶聚酰胺为半芳族聚酰胺,特别是如EP1505099中所述的具有式X/YAr的半芳族聚酰胺,特别是具有式A/XT的半芳族聚酰胺,其中A选自由氨基酸获得的单元、由内酰胺获得的单元、以及具有式(Ca二胺)·(Cb二酸)的单元,其中a为二胺的碳原子数且b为二酸的碳原子数,a和b各自在4至36之间、有利地在9至18之间,单元(Ca二胺)选自直链或支链的脂族二胺、脂环族二胺以及烷基芳族二胺,并且单元(Cb二酸)选自直链或支链的脂族二酸、脂环族二酸以及芳族二酸;

[0094] X.T代表由Cx二胺和对苯二甲酸的缩聚获得的单元,其中x表示Cx二胺的碳原子数,x在5至36之间、有利地在9至18之间。

[0095] 优先地,浸渍外部复合物增强层的纤维状材料的层中所含的聚酰胺具有式A/5T、A/6T、A/9T、A/10T、A/11T、a/BACT、A/MPMDT或A/MXDT,A如本文所定义,更特别地为选自PAMPMDT/6T、PA11/10T、PA5T/10T、PA11/6T/10T、PAMXDT/4T、PAMXDT/6T PAMXDT/10T PAMXDT/4T PAMXDT/6T PAMXDT/10T PA11/MXDT/4T、PA11/MXDT/6T、PA11/MXDT/10T、PA11/MPMDT/4T、PA11/MPMDT/6T、PA11/MPMDT/10T、PA11/MXDT/10T、PA11/5T/10T、PA11/BACT、PABACT/10T、PABACT/6T、PABACT/4T、PABACT/10T/6T、PA11/BACT/4T、PA11/BACT/6T、PA11/BACT/10T以及它们的混合物的共聚酰胺。

[0096] T代表对苯二甲酸,MXD代表间-苯二甲二胺,MPMD代表2-甲基五亚甲基二胺,并且BAC代表双(氨基甲基)环己烷。

[0097] 组合物还可包含抗冲改性剂和/或添加剂。

[0098] 添加剂可以选自抗氧化剂、热稳定剂、UV吸收剂、光稳定剂、润滑剂、无机填料、阻燃剂、成核剂、增塑剂、以及着色剂。

[0099] 有利地,所述组合物由以下构成:一种或多种具有根据标准ISO 11357-3:2013测量的大于80°C的Tg的聚邻苯二甲酰胺;0至5重量%的抗冲改性剂;0至5重量%的添加剂,该组合物的各成分之和等于100%。

[0100] 各层的所述至少一种主要聚合物可以是相同或不同的。

[0101] 在一个实施方案中,在焊接至中间层的外部复合物增强层中主要存在单种的聚邻苯二甲酰胺。

[0102] 有利地,碳质纳米填料是非团聚的或非聚集的。

[0103] 有利地,碳质纳米填料以100ppm至500ppm、并且优先地100ppm至250ppm的量引入组合物中。

[0104] 有利地,碳质纳米填料选自碳纳米管(CNT)、碳纳米纤维、石墨烯、纳米级炭黑、以及它们的混合物。

[0105] 有利地,碳质纳米填料不含纳米级炭黑。

[0106] 关于纤维状材料

[0107] 关于形成存在于中间层和外层中的所述纤维状材料的纤维,其特别地为矿物、有机或植物来源的纤维。

[0108] 有利地,所述纤维状材料可为上浆或未上浆的。

[0109] 因此,所述纤维状材料可包含最高达0.1重量%的有机性质的材料(热固性或热塑性树脂),称为上浆料(sizing)。

[0110] 矿物来源的纤维包括例如碳纤维、玻璃纤维、玄武岩或基于玄武岩的纤维、氧化硅(silica)纤维、或碳化硅纤维。

[0111] 有机来源的纤维包括例如基于热塑性或热固性聚合物的纤维,如半芳族聚酰胺纤维、芳族聚酰胺(aramid)纤维或聚烯烃纤维。优先地,其含有无定形热塑性聚合物,并且其玻璃化转变温度 T_g 大于预浸渍基体的成分热塑性聚合物或聚合物混合物的 T_g (当后者为无定形时)、或者大于预浸渍基体的成分热塑性聚合物或聚合物混合物的 T_f (当后者为半结晶时)。有利地,其含有半结晶热塑性聚合物,并且其熔融温度 T_f 大于预浸渍基体的成分热塑性聚合物或聚合物混合物的 T_g (当后者为无定形时)、或者大于预浸渍基体的成分热塑性聚合物或聚合物混合物的 T_f (当后者为半结晶时)。因此,当最终复合物被热塑性基体浸渍时,纤维状材料的有机纤维不存在熔融风险。

[0112] 植物来源的纤维包括含有亚麻、汉麻(工业大麻,hemp)、木质素、竹、丝(特别是蛛丝)、剑麻、以及其它纤维素纤维、更特别地粘胶纤维的天然纤维。可以将植物来源的纤维以纯的形式使用、对其进行处理、或者用涂层对其进行涂布,以便有利于热塑性聚合物基体的粘附和浸渍。

[0113] 纤维状材料也可用纤维编织或织造的织物。

[0114] 其也可对应于带有固定线(holding thread)的纤维。

[0115] 这样的组成纤维可单独地或以混合物的形式使用。由此,可将有机纤维与矿物纤维混合,以用热塑性聚合物粉末预浸渍并且形成经预浸渍的纤维状材料。

[0116] 有机纤维的纱线可具有多种织物重量(fabric weight)。此外,其也可具有多种几何形状。纤维状材料的组成纤维也可具有不同几何形状的增强纤维的混合物的形式。纤维为连续纤维。

[0117] 优先地,纤维状材料由选自玻璃纤维、碳纤维、玄武岩纤维或含有玄武岩的纤维、更特别地碳纤维的连续纤维构成。其以纱线或多根纱线的形式使用。

[0118] 关于多层结构体

[0119] 所述多层结构体因此包含至少一个密封层、至少一个中间复合物增强层以及至少一个外部复合物增强层。彼此相邻的层都彼此焊接在一起。

[0120] 在一个实施方案中,在所述多层结构体中,在形成每个密封层的组合物中所含的每种聚酰胺与在各自形成其所相邻的密封层的组合物中所含的每种聚酰胺部分或完全地可混溶。

[0121] 当结构体包含多个层时,这同样适用于中间复合物增强层。

[0122] 当结构体包含多个层时,这对于外部复合物增强层也是如此。

[0123] 此外,最外侧的密封层焊接至最内侧的中间复合物增强层,并且最外侧的中间复合物增强层焊接至最内侧的外部复合物增强层。

[0124] 各种层的这样的焊接导致了层中所含的组合物和/或基质的完全或部分混溶性。

[0125] 所述组合物的完全或部分混溶性是由两个相邻层的两种组合物的玻璃化转变温度的差值与在通过焊接两种组合物的混合之前两种组合物的玻璃化转变温度的差值之间的配混比率来定义的。

[0126] 以绝对值计,当所述比率等于0时,混溶性是完全的,并且当所述比率不同于0且小于1时,混溶性是部分的。在形成密封层的组合物中所含的聚酰胺与在浸渍中间层的纤维状材料的组合物中所含的聚酰胺的不混溶性被排除在外(excluded)。类似地,在浸渍中间层的纤维状材料的组合物中所含的聚酰胺与在浸渍外层的纤维状材料的组合物中的聚酰胺的不混溶性被排除在外。

[0127] 有利地,当所述组合物的混溶性是部分的时,所述比率小于30%、优先地小于20%(以绝对值计)。

[0128] 在一个实施方案中,取决于混溶性是完全的还是部分的,混合物的一个或多个玻璃化转变温度应当在混合前的所述聚酰胺的玻璃化转变温度之间,并且与其的差异为至少5°C、优先地至少10°C。

[0129] 表述“完全可混溶”是指当例如分别具有Tga和Tgb的两种聚酰胺(表示为PAa和PAb)分别存在于两个相邻的密封层或增强层中且Tga小于Tgb时,则这两种聚酰胺的混合物仅具有一个Tgab,其值在Tga与一个Tgb之间。

[0130] Tgab的值则比Tga高至少5°C、更特别地至少10°C,且比Tgb低至少5°C、更特别地至少10°C。

[0131] 表述“部分可混溶”是指当例如分别具有Tga和Tgb的两种聚酰胺PAa和PAb存在于两个相邻的密封层或增强层中时,则这两种聚酰胺的混合物具有两个Tg,即Tg'a和Tg'b,其中 $Tga < Tg'a < Tg'b < Tgb$ 。

[0132] Tg'a和Tg'b的值则比Tga高至少5°C、更特别地至少10°C,且比Tgb低至少5°C、更特别地至少10°C。

[0133] 两种聚酰胺的不混溶性导致在两种聚酰胺的混合物中存在两个Tg,即Tga和Tgb,它们分别对应于所取用的纯聚合物的相应Tg,即Tga和Tgb。

[0134] 如果两种聚酰胺的混合物的玻璃化转变温度与在混合前的温度相同或不同,但如果两种聚酰胺彼此反应,则其不会超出本发明的范围。

[0135] 有利地,所述经焊接的密封层和中间增强层分别由包含不同聚酰胺的组合物构成,并且所述中间增强层和外部增强层分别由包含不同聚酰胺的组合物构成。

[0136] 多层结构体可包含最高达300个密封层、最高达10个中间复合物增强层以及最高达300个外部复合物增强层。

[0137] 相当明显的是,所述多层结构体不一定是对称的,并且该多层结构体因此可以包含比复合物层更多的密封层,或反之亦然。

[0138] 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,一个、两个、三个、四个、五个、六个、七个、八个、九个或十个中间复合物增强层,以及一个、两个、三个、四个、五个、六个、七个、八个、九个或十个外部复合物增强层。

[0139] 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,一个、两个、三个、四个或五个中间复合物增强层,以及一个、两个、三个、四个或五个外部复合物增强层。

[0140] 有利的,所述多层结构体包含一个、两个或三个密封层以及一个或三个复合物增强层。有利地,它们分别由包含不同聚酰胺的组合物构成。

[0141] 在优选的实施方案中,根据本发明的罐包含多层结构体,该多层结构体包含仅一个密封层、仅一个中间复合物增强层以及仅一个外部复合物增强层,所述密封层焊接至所述相邻的中间复合物增强层且所述中间复合物增强层焊接至所述相邻的外部复合物增强层,相对于多层结构体的所有复合物增强层(即,一个或多个中间复合物增强层以及一个或多个外部复合物增强层)的厚度计,所述中间复合物增强层优先地具有在1至30%之间的厚度、更特别地在1至10%之间、甚至更优先地在1至5%之间的厚度。

[0142] 在另一个实施方案中,根据本发明的罐包含多层结构体,该多层结构体包含仅一个密封层、仅一个中间复合物增强层以及仅一个外部复合物增强层,所述密封层焊接至所述相邻的中间复合物增强层且所述中间复合物增强层焊接至所述相邻的外部复合物增强层,所述密封层的组成与所述中间复合物增强层的组成相同,并且相对于多层结构体的所有复合物增强层的厚度计,所述中间复合物增强层优先地具有在1至30%之间的厚度、更特别地在1至10%之间、甚至更优先地在1至5%之间的厚度。

[0143] 在另一个优选的实施方案中,根据本发明的罐包含多层结构体,该多层结构体包含:

[0144] -仅一个密封层,该密封层由主要包含至少一种半结晶热塑性聚酰胺的组合物构成,该半结晶热塑性聚酰胺优先地为脂族的,具有根据标准ISO 11357-3:2013测量的小于或等于230°C的熔融温度(Tf),

[0145] -仅一个中间复合物增强层,该中间复合物增强层由用主要包含至少一种半结晶热塑性聚酰胺的组合物浸渍的连续纤维形式的纤维状材料构成,该半结晶热塑性聚酰胺优先地为脂族的,具有根据标准ISO 11357-3:2013测量的低于(below)60°C的Tg,以及

[0146] -仅一个外部复合物增强层,该外部复合物增强层由用主要包含至少一种聚邻苯二甲酰胺的组合物浸渍的连续纤维形式的纤维状材料构成,该聚邻苯二甲酰胺具有根据标准ISO 11357-3:2013测量的大于100°C的Tg,

[0147] 密封层焊接至中间复合物增强层,并且中间复合物增强层焊接至外部复合物增强层。

[0148] 根据优选的实施方案,所有复合物增强层含有碳纤维。

[0149] 根据优选的实施方案,根据本发明的罐包含多层结构体,用于储存压缩气体,更特别地氢气,该多层结构体从内到外至少包含以下三个相继的层:

[0150] -至少一个密封层,该密封层由主要包含至少一种半结晶热塑性聚酰胺的组合物构成,该半结晶热塑性聚酰胺具有根据标准ISO 11357-3:2013测量的小于或等于280°C的Tf并且选自PA410、PA56、PA59、PA510、PA512、PA513、PA514、PA6、PA66、PA69、PA610、PA612、PA614、PA618、PA1010、PA1012、PApip10、PApip12、PA1014、PA1018、PA1210、PA1212、PA1214、PA1218、PA11、PA12、PA11/5T、PA11/6T和PA11/10T,优先地PA410、PA510、PA69、PA610、PA512、PA612、PA514、PA614、PA618、PA 1010、PA1012、PA1014、PA1018、、PA1214、PA1218、PA11和PA12,优先地PA11或PA12,以及它们的混合物,

[0151] -至少一个中间复合物增强层,该中间复合物增强层由用主要包含至少一种半结晶热塑性聚酰胺的组合物浸渍的连续纤维形式的纤维状材料构成,该半结晶热塑性聚酰胺

具有根据标准ISO 11357-3:2013测量的小于100°C、优先地小于或等于80°C、特别地小于或等于60°C的T_g,并且选自PA410、PA56、PA59、PA510、PA512、PA513、PA514、PA6、PA66、PA69、PA610、PA612、PA614、PA618、PA1010、PA1012、PApip10、PApip12、PA1014、PA1018、PA1210、PA1212、PA1214、25PA1218、PA11、PA12、PA11/5T、PA11/6T和PA11/10T,优先地PA6、PA66、PA410、PA510、PA69、PA610、PA512、PA612、PA514、PA614、PA618、PA PA1010、PA1012、PA1014、PA1018、PA1214、PA1218、PA11和PA12,优先地PA11或PA12,以及它们的混合物,

[0152] -至少一个外部复合物增强层,该外部复合物增强层由用主要包含至少一种聚邻苯二甲酰胺的组合物浸渍的连续纤维形式的纤维状材料构成,该聚邻苯二甲酰胺具有根据标准ISO 11357-3:2013测量的大于80°C、优先地大于100°C的T_g,选自PA MPMDT/6T、PA11/10T、PA11/BACT、PA5T/10T、PA11/6T/10T、MXDT/4T PA、MXDT/6T PA、MXDT/10T PA、PAMPMDT/4T PA、MPMDT/6T PA、PA MPMDT/10T、PA BACT/10T、PA BACT/6T、PA BACT/4T、PA BACT/10T/6T、PA11/BACT/4T、PA11/BACT/6T、PA11/BACT/10T、PA11/MXDT/4T、PA11/MXDT/6T、PA11/MXDT/10T、PA11/MPMDT/4T、PA11/MPMDT/6T、PA11/MPMDT/10T、PA11/MXDT/10T、PA11/5T/10T,以及它们的混合物,

[0153] 最外侧的密封层焊接至最内侧的中间复合物增强层,并且

[0154] 最外侧的中间复合物增强层焊接至最内侧的外部复合物增强层。

[0155] 根据优选的实施方案,根据本发明的罐包含多层结构体,用于储存压缩气体,更特别地氢气,该多层结构体从内到外至少包含以下三个相继的层:

[0156] -至少一个密封层,该密封层由主要包含至少一种半结晶热塑性脂族聚酰胺的组合物构成,该半结晶热塑性脂族聚酰胺具有根据标准ISO 11357-3:2013测量的小于或等于280°C的T_f并且选自PA410、PA56、PA59、PA510、PA512、PA513、PA514、PA6、PA66、PA69、PA610、PA612、PA614、PA618、PA1010、PA1012、PApip10、PApip12、PA1014、PA1018、PA1210、PA1212、PA1214、PA1218、PA11、PA12,优先地PA6、PA66、PA410、PA510、PA69、PA610、PA512、PA612、PA514、PA614、PA618、PA PA1010、PA1012、PA1014、PA1018、PA1214、PA1218、PA11和PA12,优先地PA11或PA12,以及它们的混合物,

[0157] -至少一个中间复合物增强层,该中间复合物增强层由用主要包含至少一种半结晶热塑性脂族聚酰胺的组合物浸渍的连续纤维形式的纤维状材料构成,该半结晶热塑性脂族聚酰胺具有根据标准ISO 11357-3:2013测量的小于100°C、优先地小于或等于80°C、特别地小于或等于60°C的T_g,并且选自PA410、PA56、PA59、PA510、PA512、PA513、PA514、PA6、PA66、PA69、PA610、PA612、PA614、PA618、PA1010、PA1012、PApip10、PApip12、PA1014、PA1018、PA1210、PA1212、PA1214、PA1218、PA11、PA12,优先地PA6、PA66、PA410、PA510、PA69、PA610、PA512、PA612、PA514、PA614、PA618、PA PA1010、PA1012、PA1014、PA1018、PA1214、PA1218、PA11和PA12,优先地PA11或PA12,以及它们的混合物,

[0158] -至少一个外部复合物增强层,该外部复合物增强层由用主要包含至少一种聚邻苯二甲酰胺的组合物浸渍的连续纤维形式的纤维状材料构成,该聚邻苯二甲酰胺具有根据标准ISO 11357-3:2013测量的大于80°C、优先地大于100°C的T_g,选自PA MPMDT/6T、PA11/10T、PA11/BACT、PA5T/10T、PA11/6T/10T、PA MXDT/4T、PA MXDT/6T、PA MXDT/10T、PA MPMDT/4T、PA MPMDT/6T、PA MPMDT/10T、PA BACT/10T、PA BACT/6T、PA BACT/4T、PA BACT/10T/6T、PA11/BACT/4T、PA11/BACT/6T、PA11/BACT/10T、PA11/MXDT/4T、PA11/MXDT/6T、

PA11/MXDT/10T、PA11/MPMDT/4T、PA11/MPMDT/6T、PA11/MPMDT/10T、PA11/MXDT/10T、PA11/5T/10T,以及它们的混合物,

[0159] 最外侧的密封层焊接至最内侧的中间复合物增强层,并且

[0160] 最外侧的中间复合物增强层焊接至最内侧的外部复合物增强层。

[0161] 在另一个优选的实施方案中,根据本发明的罐包含多层结构体,该多层结构体包含:

[0162] -仅一个聚酰胺6的密封层,

[0163] -仅一个中间复合物增强层,其基体为聚酰胺6,以及

[0164] -仅一个外部复合物增强层,其基体为包含BACT单元的共聚酰胺,即,具有式A/BACT,

[0165] 密封层焊接至中间复合物增强层,并且中间复合物增强层焊接至外部复合物增强层。

[0166] 在另一个优选的实施方案中,根据本发明的罐包含多层结构体,该多层结构体包含:

[0167] -仅一个聚酰胺66的密封层,

[0168] -仅一个中间复合物增强层,其基体为聚酰胺66,以及

[0169] -仅一个外部复合物增强层,其基体为包含BACT单元的共聚酰胺,即,具有式A/BACT,A如上文所定义,

[0170] 密封层焊接至中间复合物增强层,并且中间复合物增强层焊接至外部复合物增强层。

[0171] 在另一个优选的实施方案中,根据本发明的罐包含多层结构体,该多层结构体包含:

[0172] -仅一个聚酰胺11/10T的密封层,

[0173] -仅一个中间复合物增强层,其基体为聚酰胺11/10T,以及

[0174] -仅一个外部复合物增强层,其基体为包含10T单元的共聚酰胺,即,具有式A/10T,A如上文所定义,

[0175] 密封层焊接至中间复合物增强层,并且中间复合物增强层焊接至外部复合物增强层。

[0176] 在另一个优选的实施方案中,根据本发明的罐包含多层结构体,该多层结构体包含:

[0177] -仅一个聚酰胺11的密封层,

[0178] -仅一个中间复合物增强层,其基体为聚酰胺11,以及

[0179] -仅一个外部复合物增强层,其基体为包含10T单元的共聚酰胺,即,具有式A/10T,A如上文所定义,

[0180] 密封层焊接至中间复合物增强层,并且中间复合物增强层焊接至外部复合物增强层。

[0181] 在另一个优选的实施方案中,根据本发明的罐包含多层结构体,该多层结构体包含:

[0182] -仅一个聚酰胺11的密封层,

[0183] -仅一个中间复合物增强层,其基体为聚酰胺11,以及

[0184] -仅一个外部复合物增强层,其基体为包含10T单元的共聚酰胺,即,具有式A/10T, A如上文所定义,

[0185] 密封层焊接至中间复合物增强层,并且中间复合物增强层焊接至外部复合物增强层。

[0186] 优先地,相对于多层结构体的所有复合物增强层的厚度计,所述中间复合物增强层优先地具有在1至10%之间、甚至更优先地在1至5%之间的厚度。

[0187] 有利地,本发明的罐的多层结构体由上文所述的不同实施方案中所定义的三个层构成。

[0188] 关于罐

[0189] 根据一个实施方案,根据本发明的罐可以包含如上文所定义的多层结构体以及一个或多个嵌入物。

[0190] 根据另一个实施方案,根据本发明的罐可以包含如上文所定义的多层结构体以及一个或多个底座(base)。

[0191] 根据又一个实施方案,根据本发明的罐可以包含如上文所定义的多层结构体、一个或多个嵌入物以及一个或多个底座。

[0192] 如由本发明所定义,“嵌入物”是指在复合物增强层沉积之前或期间嵌入的部件。

[0193] 嵌入物旨在用于罐和底座的组装。

[0194] 嵌入物可以在罐制造步骤开始时嵌入。在这种情况下,嵌入物是密封层的组成部分。嵌入物可以例如后续支撑车辆中的罐的连接元件。这样的部件可以由此直接连接至初始密封层。

[0195] 优先地,罐包含一个或多个由半结晶的、优先地脂族的热塑性聚合物制成的经注塑成型的嵌入物。

[0196] 优先地,嵌入物主要包含至少一种半结晶热塑性聚酰胺,该半结晶热塑性聚酰胺优先地为脂族的,其中 $T_f < 280^\circ\text{C}$ 。

[0197] 优先地,嵌入物包含至少一种选自以下的聚酰胺:PA410、PA56、PA59、PA510、PA512、PA513、PA514、PA6、PA66、PA69、PA610、PA612、PA614、PA618、PA1010、PA1012、PApip10、PApip12、PA1014、PA1018、PA1210、PA1212、PA1214、PA1218、PA11、PA12、PA11/5T、PA11/6T和PA11/10T,优先地PA6、PA66、PA410、PA510、PA69、PA610、PA512、PA612、PA514、PA614、PA618、PA PA1010、PA1012、PA1014、PA1018、PA1214、PA1218、PA11和PA12,优先地PA11或PA12,以及它们的混合物。

[0198] 取决于嵌入物在结构体中的位置,嵌入物是注塑件,由与密封层相同的半结晶热塑性聚酰胺或中间复合物增强层中所含的脂族的半结晶热塑性聚酰胺制成。

[0199] 依据根据本发明的罐的一个实施方案,该罐包含如上文所定义的多层结构体、一个或多个嵌入物,以及一个或两个底座,该底座更特别地为金属的并且用 $T_f < 280^\circ\text{C}$ 的半结晶热塑性聚酰胺(优先地脂族的)包覆模塑(overmold)。

[0200] 当罐包括底座时,底座可以用半结晶热塑性聚酰胺(优选地脂族的)包覆模塑。

[0201] 优先地,用于包覆模塑一个或多个底座的聚酰胺选自PA410、PA56、PA59、PA510、PA512、PA513、PA514、PA6、PA66、PA69、PA610、PA612、PA614、PA618、PA1010、PA1012、

PApip10、PApip12、PA1014、PA1018、PA1210、PA1212、PA1214、PA1218、PA11、PA12、PA11/5T、PA11/6T和PA11/10T, 优先地PA6、PA66、PA410、PA510、PA69、PA610、PA512、PA612、PA514、PA614、PA618、PA PA1010、PA1012、PA1014、PA1018、PA1214、PA1218、PA11和PA12, 优先地PA11或PA12, 以及它们的混合物。

[0202] 优先地, 一个或多个嵌入物的材料、对一个或多个底座进行包覆模塑的层的材料、以及密封层中所含的材料是相同的。

[0203] 在其中罐底座与嵌入物或密封层之间的焊接(熔接, welding)通过感应进行的情况下, 则用于对底座的金属部分(部件, part)进行包覆模塑的组合物和/或用于使嵌入物成型的组合物包含铁磁性金属颗粒。

[0204] 方法

[0205] 本发明的另一主题是如上文所定义的罐的制造方法。该方法包括以下相继的步骤:

[0206] -将中间复合物增强层焊接到密封层上的至少一个步骤, 以及

[0207] -将外部复合物增强层焊接到中间复合物增强层上的至少一个步骤。

[0208] 在一个实施方案中, 在焊接到罐上之前, 一个或多个复合物带材的加热通过选自红外(IR)加热、LED加热、感应加热或微波加热或高频(HF)加热的系统来执行。将所述一个或多个复合物带材定位成与罐接触的系统足够快, 使得所述一个或多个带材的温度保持在形成构成所述带材的所述复合物的基体的树脂的结晶温度以上(above), 并且优先地高于结晶温度20°C。

[0209] 有利地, 该方法在于: 在由嵌入物和密封层构成的组件的顶部上沉积中间复合物增强层, 随后沉积或不沉积外部复合物增强层的一部分, 然后将底座焊接至嵌入物, 然后完成外部复合物增强[层]的沉积。

[0210] 在另一个实施方案中, 底座可直接焊接至密封层。然后, 沉积所有的复合物层: 中间的和外部的。

[0211] 用途

[0212] 最后, 本发明涉及如上文所述的罐用于储存在压力下的气体(特别是氢气、LPG、CNG、压缩空气)的用途, 例如, 用于能量储存。

[0213] 以下实施例说明了本发明, 但不限于此。

实施例

[0214] 在以下实施例中, 制造了根据本发明的罐和作为比较的罐。根据本发明的罐包含含有中间复合物增强层的多层结构体。作为比较的罐包含不含任何中间复合物增强层的多层结构体。

[0215] 在所有的实施例中, 罐都是通过卷绕热塑性带材制造的。热塑性带材借助于IR加热而被加热。热塑性带材借助于自动机械(robot)以12m/分钟的速度沉积。

[0216] 关于根据本发明的罐, 该方法在于: 围绕密封层卷绕带材, 该带材预先用中间复合物增强层的组合物预浸渍。

[0217] 然后, 再次进行卷绕热塑性带材的步骤, 但这次是用预先用外部复合物增强层的组合物预浸渍的带材围绕中间复合物增强物。

[0218] 实施例1和2

[0219] 罐的制造

[0220] 通过围绕金属心轴卷绕熔融温度 $T_f = 190^{\circ}\text{C}$ 的PA11膜,获得了罐1和2中的密封层。使PA11膜熔融,在原位生成了密封层。在沉积复合物带材之前,经注塑成型的PA11嵌入物也置于心轴上。底座以PA11进行包覆模塑。

[0221] 在沉积复合物增强物(composite reinforcement)的总厚度的大约1%至30%之后,移除金属心轴。玻璃化转变温度 $T_g = 50^{\circ}\text{C}$ 的PA11被用于浸渍中间复合物增强层的碳纤维。然后将底座焊接至罐坯件(blank),并继续卷绕复合物带材,直到最终罐的制造的结束。下表1列出了罐的多层结构体的材料。

[0222] 表1

[0223]

	Ex1 本发明	Ex2 比较
密封层	PA11	PA11
嵌入物	PA11	PA11
对底座进行包覆模塑的聚合物	PA11	PA11
中间复合物层	PA11 碳纤维	-
外部复合物层	11/BACT/10T ($T_g = 140^{\circ}\text{C}$) 碳纤维	11/BACT/10T ($T_g = 140^{\circ}\text{C}$) 碳纤维
嵌入物的变形 (密封表面的不圆、变形)	可接受	不可接受
底座在嵌入物上的焊接的质量	良好	差
复合物增强层中的分层	否	是

[0224] 测试外层的其它材料以生产根据本发明的罐。下表2显示了用于浸渍外部复合物增强层的碳纤维的组合物的所测试的材料。

[0225] 表2

[0226]

Ex	外层的PA	$T_g (^{\circ}\text{C})$
11	PA11/6T/10T	115
12	11/MPMDT/10T	125
13	MXDT/10T	130
14	11/BACT/10T	160
15	BACT/10T	140
16	BACT/10T	160
17	11/BACT/6T	160
18	MPMDT/10T	125

19	MXDT/6T	150
----	---------	-----

[0227] 测试了中间复合物增强层的多个层的厚度:1、3、5、10、15和30%,相对于结构体的全部的复合物增强层计。

[0228] 罐的评价

[0229] 对罐进行了视觉评价。已观察了嵌入物是否变形,且特别是,是否存在密封表面的变形以及嵌入物的不圆。

[0230] 还观察了在底座与嵌入物之间的焊接的质量。如果目视检测后质量看起来足够好,则通过在4巴下对罐坯件加压12小时测试了嵌入物上的底座的焊接的质量。如果在此时段结束前焊接发生渗漏,则焊接质量差。否则,焊接被视为良好。

[0231] 结果显示于表1中。

[0232] 实施例3和4

[0233] 遵循实施例1和2所遵循的制造方法进行实施例3和4。

[0234] 表3

[0235]

	Ex3 本发明	Ex4 比较
密封层	PA6	PA6
嵌入物	PA6	PA6
对底座进行包覆模塑的聚合物	PA6	PA6
中间复合物层	PA6 碳纤维	-
外部复合物层	11/BACT/10T (Tg=140℃) 碳纤维	11/BACT/10T (Tg=140℃) 碳纤维
嵌入物的变形 (密封表面的不圆、变形)	可接受	不可接受
底座在嵌入物上的焊接的质量	良好	差
复合物增强层中的分层	否	是

[0236] 测试外层的不同材料以生产根据本发明的罐。下表4显示了用于浸渍外部复合物增强层的碳纤维的组合物所测试的材料。

[0237] 表4

[0238]

Ex	外层的PA	Tg (°C)
31	PA11/6T/10T	115
32	11/MPMDT/10T	125
33	MXDT/10T	130
34	11/BACT/10T	160
35	BACT/10T	140

36	BACT/10T	160
37	11/BACT/6T	160
38	MPMDT/10T	125
39	MXDT/6T	150

[0239] 测试了中间复合物增强层的多个层的厚度:1、3、5、10、15和30%,相对于结构体的全部的复合物增强层计。

[0240] 实施例5和6

[0241] 遵循实施例1和2所遵循的制造方法进行实施例5和6。

[0242] 表5

	Ex5 本发明	Ex6 比较
密封层	PA66	PA66
嵌入物	PA66	PA66
对底座进行包覆模塑的聚合物	PA66	PA66
中间复合物层	PA66 碳纤维	-
外部复合物层	11/BACT/10T (Tg=140℃) 碳纤维	11/BACT/10T (Tg=140℃) 碳纤维
嵌入物的变形 (密封表面的不圆、变形)	可接受	不可接受
底座在嵌入物上的焊接的质量	良好	差
复合物增强层中的分层	否	是

[0244] 测试外层的不同材料以生产根据本发明的罐。下表6显示了用于浸渍外部复合物增强层的碳纤维的组合物中所测试的材料。

[0245] 表6

Ex	外层的PA	Tg (°C)
51	PA11/6T/10T	115
52	11/MPMDT/10T	125
53	MXDT/10T	130
54	11/BACT/10T	160
55	BACT/10T	140
56	BACT/10T	160
57	11/BACT/6T	160
58	MPMDT/10T	125
59	MXDT/6T	150

[0247] 测试了中间复合物增强层的多个层的厚度:1、3、5、10、15和30%,相对于结构体的全部的复合物增强层计。

[0248] 实施例7

[0249] 通过旋转模塑获得了实施例7的罐中的密封层。实施例7的罐不具有嵌入物。

[0250] 在切割成2个部分后,对罐进行视觉评价。通过观察罐的横截面,评价了密封层上方的中间复合物层的焊接质量以及复合物层彼此焊接的质量。如果视觉检测导致发现在罐厚度上的分层,则得出结论:密封层上方的带材的焊接或者带材彼此的焊接是差的。

[0251]

	Ex7 本发明
密封层	PA11
中间复合物层	PA11 碳纤维
外部复合物层	11/BACT/10T (T _g =140℃) 碳纤维
复合物增强层中的分层	否
焊接到中间复合物层上的密封层的质量	良好

[0252] 所有这些实施例的结果均显示了与罐的结构体中的中间层的存在相关联的优点。