

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200380105823.0

[51] Int. Cl.

B29B 11/16 (2006.01)

B29C 70/30 (2006.01)

B29C 70/46 (2006.01)

[43] 公开日 2006年1月25日

[11] 公开号 CN 1726117A

[22] 申请日 2003.12.19

[21] 申请号 200380105823.0

[30] 优先权

[32] 2002.12.20 [33] US [31] 60/435,900

[86] 国际申请 PCT/US2003/040824 2003.12.19

[87] 国际公布 WO2004/058471 英 2004.7.15

[85] 进入国家阶段日期 2005.6.13

[71] 申请人 陶氏环球技术公司

地址 美国密歇根州

[72] 发明人 J·H·巴龙 M·A·沙菲

D·H·班克 J·D·厄尔贝格

R·P·迪翁

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 程伟 鲍玲

权利要求书 4 页 说明书 30 页

[54] 发明名称

近净形预浸料坯

[57] 摘要

本发明涉及一种适用于制备形状复杂的结构复合部件的 2 - 维和 3 - 维近净形预浸料坯的制造方法, 包括(a) 在多孔筛的一面上沉积至少 13vol% 的补强纤维, 该多孔筛的另一面上具有一个使纤维保持在筛网一面位置上的真空装置, (b) 将树脂母体材料沉积在与上述补强纤维同一面的多孔筛表面上, 其中位于该多孔筛另一面上的真空装置使树脂母体材料与纤维保持在筛网一面的位置上, (c) 加热树脂母体材料直至足以使树脂母体材料与补强纤维在筛网表面上粘合, 和 (d) 使树脂和纤维结构冷却从而形成近净形预浸料坯。 将该预浸料坯置于压模中; 加热并固结以制成均匀的复合部件。

1. 一种制造适合用于制备复合制品的近净形预浸料坯的方法, 包括:
 - 5 (a) 在多孔筛的一面上沉积至少 13vol%的补强纤维, 该多孔筛的另一面上有一个使纤维保持在筛网一面的位置上的真空装置,
 - (b) 将树脂母体材料沉积在与上述补强纤维同一面的多孔筛表面上, 其中位于该多孔筛另一面上的真空装置使树脂母体材料与纤维保持在筛网一面的位置上,
 - 10 (c) 加热树脂母体材料直至足以使树脂母体材料与补强纤维在筛网表面上粘合以形成树脂和纤维结构, 和
 - (d) 使树脂和纤维结构冷却从而形成近净形预浸料坯。
- 15 2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中补强纤维的量为 13vol%至 65vol%。
3. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中形成的预浸料坯是平板、2-维结构或 3-维结构。
- 20 4. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中补强纤维和树脂母体材料同时沉积; 或者树脂母体材料在补强纤维之后沉积到筛网上。
5. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中补强材料的形式是预定大小的短切纤维。
- 25 6. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中树脂母体材料的形式是预定大小的短切纤维; 预定粒度的粉末; 或预定粒度的丸粒。
7. 根据权利要求 1 所述的方法, 包括在至少部分预浸料坯中加入一块含纤维补强剂的织物。
- 30 8. 根据权利要求 1 所述的方法, 包括在将预浸料坯置于压模中之前,

在至少部分预浸料坯中加入额外的树脂母体材料。

9. 根据权利要求 1 所述的方法,其中树脂母体材料是选自酚醛树脂、
乙烯基酯树脂、聚酯树脂、环氧树脂或其混合物的热塑性树脂。
- 5
10. 根据权利要求 1 所述的方法,其中树脂母体材料是选自聚烯烃、
聚酯或其混合物的热塑性树脂。
11. 根据权利要求 1 所述的方法,其中树脂母体材料是包括环状聚对
10 苯二甲酸丁二酯低聚物的环状低聚物。
12. 根据权利要求 1 所述的方法,其中补强纤维是玻璃、石墨、碳、
高挠曲模量有机聚合物纤维、或其混合物。
- 15 13. 根据权利要求 1 所述的方法,包括在多孔筛的一面上沉积一种或
多种选自增韧剂、清除剂、填料、偶联剂、阻燃剂、流动改性剂、
颜料、紫外线稳定剂、脱模剂、芯壳胶粒、纳米大小的补强粒子、
矿物颗粒、环氧树脂或其混合物的任选组分。
- 20 14. 根据权利要求 13 所述的方法,其中任选组分的量是树脂的 0 至
40wt%。
15. 根据权利要求 13 所述的方法,其中将任选组分分散在树脂母体材
料中。
- 25
16. 根据权利要求 13 所述的方法,其中矿物颗粒是滑石,其中偶联剂
是双环氧化合物,其中清除剂是双环氧化合物,其中增韧剂是芯
壳材料。
- 30 17. 根据权利要求 1 所述的方法,其中筛网表面的温度为 100℃至 250
℃。

18. 根据权利要求1所述的方法，其中使用火焰喷射设备进行母体树脂材料的加热和沉积。
19. 根据权利要求1所述的方法，其中纤维具有150至75,000的纵横比。
20. 根据权利要求1所述的方法，其中用惰性气体进行加热。
21. 根据权利要求1所述的方法，包括在多孔筛上放置罩膜材料的步骤。
22. 根据权利要求1的所述方法，包括在成型预浸料坯上放置罩膜材料的步骤。
23. 根据权利要求21或22所述的方法，其中由热塑性材料制成罩膜。
24. 根据权利要求1所述的方法，包括如下干燥成型预浸料坯的步骤：
(i) 将预浸料坯置于带有入口和出口以使热干气通过的外壳中，并(ii) 使热干气通过该外壳内的预浸料坯。
25. 根据权利要求1所述的方法，包括下述步骤：使成型预浸料坯的表面与肋条形结构接触并使这种肋条形结构附着在预浸料坯上以形成肋条形预浸料坯元件。
26. 根据权利要求1所述的方法，包括下述步骤：使预浸料坯中浸入会与树脂母体材料反应的额外树脂；或浸入与树脂母体材料不反应的额外树脂。
27. 根据权利要求1所述的方法，包括加热和压制预浸料坯以形成复合制品的步骤。
28. 根据权利要求27所述的方法，其中压力是0.1MPa至0.7MPa。

29. 根据权利要求 27 所述的方法，其中废料量低于 25%。
30. 根据权利要求 27 所述的方法，其中使废料作为预浸料坯组合物的
5 给料进行再循环。
31. 由权利要求 1 所述的方法制得的近净形预浸料坯制品。
32. 由权利要求 27 所述的方法制得的复合制品。
10
33. 一种适合制造近净形预浸料坯制品的预浸料坯组合物，包括：
(a) 至少 13vol%的补强材料；和
(b) 一种母体树脂。
- 15 34. 根据权利要求 33 所述的预浸料坯组合物，包括矿物材料；偶联剂；
酸清除剂；增韧剂；或纳米粒子材料。
35. 一种制造适用于制备复合制品的近净形预浸料坯的装置，包括：
(a) 用于在多孔筛的一面上沉积至少 13vol%的补强纤维的装
20 置，该多孔筛的另一面上有一个使纤维保持在筛网一面的
位置上的真空装置，
(b) 用于将树脂母体材料沉积在与上述补强纤维同一面的多孔
筛表面上的装置，其中位于该多孔筛另一面上的真空装置
使树脂母体材料与纤维保持在筛网一面的位置上，
25 (c) 用于加热树脂母体材料直至足以使树脂母体材料与补强纤
维在筛网表面上粘合以形成树脂和纤维结构的装置，和
(d) 用于使树脂和纤维结构冷却从而形成近净形预浸料坯的装
置。
- 30 36. 一种组合物结构，包括
(a) 按照权利要求 1 制得的预浸料坯；和
(b) 一种罩膜材料；一种肋条形结构；或一种膜材料。

近净形预浸料坯

5

本发明涉及具有复杂几何形状的近净形预浸料坯，例如 2-维或 3-维预浸料坯；涉及制造这些近净形预浸料坯的方法和装置；还涉及由这些近净形预浸料坯制造结构复合制品的方法和装置。

10

此前，已经使用各种方法来制造结构复合制品。例如，复合材料压模法是这样一种方法——其中在一个闭式压模中使用高压压缩压力迫使树脂和玻璃的加热热固性或热塑性材料的矩形进料流成复杂形状以形成复合制品。为了使树脂和玻璃在塑模内横向流动，高压压缩压力（例如 7MPa 至 10MPa）是必须的。在这种压模法中，当玻璃没有随树脂均匀流动时就会产生问题，形成富含树脂的区域并导致玻璃在最终复合制品中的不均匀分布。同样，可以通过压缩的迅速固化和剪切条件在复合制品或部件内部形成内应力。这两种情况在压模过程中都是不理想的，因为当存在这两种情况中的一种或两种时，制成的复合部件就会表现出不均匀的机械性能和翘曲。

在美国专利 No. 6,030,575 中描述了另一种已知的制备复合制品的方法。在这种已知方法中，可以使用树脂和补强纤维的“预成型坯”模制复合制品，使用少量（例如 5-10wt%）的树脂粘合剂材料和短切（chopped）补强纤维将其成型成最终复合制品的特定尺寸。树脂粘合剂的用途是将短切补强纤维结合在一起以便处理（handling）预成型坯并将其装入注模中。美国专利 No. 6,030,575 描述了一种制造纤维预成型坯的方法，而没有描述制备近净形预浸料坯。在美国专利 No. 6,030,575 的方法中，将纤维预成型坯置于闭合式压模中，然后再向该闭合式压模中注入额外的树脂，浸湿并包封预成型坯的补强纤维。注射压力通常为 1.75MPa 至 3.5MPa。这种纤维预成型法需要额外的树脂以及注射设备；而且当树脂没有完全填满预成型坯时容易产生高废品

率，使得由这种纤维预成型坯制成的最终复合部件含有裸纤维的干斑（dry spots）。

在复合材料工业中仍然需要的是一种以快速率（例如<15分钟）、用低模塑压力（例如<10MPa）、无需树脂注射设备且以最小（例如<10%）废品率制造纤维均匀分布在树脂母体中的复杂形状的复合制品的方法。

本发明的一个方面涉及一种制备复杂构造的预浸料坯的方法，包括将例如短切补强纤维喷到具有待制造制品的复杂形状的多孔筛上。在该多孔筛后方的鼓风机将空气送过筛网并将纤维固定在适当位置上。同时或随后，将例如粉状或纤维状母体树脂，如热塑性或热固性母体树脂，喷向筛网以便与补强纤维接触并结合。最终复合制品所需的母体树脂和补强纤维的部件设计（part design）决定了使用的纤维/树脂比率。也可以通过设计使纤维/树脂的比率在部件内变化以符合部件的局部应力要求。

在本发明的方法中，对母体树脂施加足以熔化树脂并使其与筛网上的制品表面的纤维粘合的热量。本发明的方法形成一种多孔骨架结构，其不会阻碍空气流动而且使均匀分布于整个结构表面的纤维和树脂结合以保持其形状。这种独立式均匀的骨架结构或制品被称作下文所定义的“预浸料坯”。

本发明的另一方面涉及一种制备复杂形状的复合制品的方法，包括将通过上述本发明的方法制得的预浸料坯置于塑模中并将该预浸料坯压固成复合制品。如果母体树脂是热塑性的，将该预浸料坯加热、固结，然后冷却以固化树脂。如果母体树脂是热固性的，或（环状低聚物），将该预浸料坯加热，固结，然后交联以固化树脂。

本发明的制备复合制品的方法有利地使用了比传统压模法更低的压力，而且制成质量更好的复合材料，其由于塑模内极小的纤维运动而更加均匀。

“预浸料坯”在这里是指含有补强纤维和母体树脂与一种或多种任选组分的混合物的未固结独立式结构，这些组分结合在一起成为可

以处理并装入压模中的形状。

“近净形”在这里是指在少量（例如低于 10%）周长调整的情况下非常接近但不完全符合待模塑的最终部件的形状。

一般而言，本发明涉及制造具有复杂形状或构造的结构，例如 2-
5 维或 3-维均匀骨架结构或制品，也就是由其可以制造结构复合部件的“预浸料坯”。

由含有下述物质的预浸料坯组合物制备本发明的预浸料坯：(a) 补强纤维材料，(b) 母体树脂材料，和 (c) 任选地，各种添加剂或其它附加组分。

10 制备预浸料坯通常包括将预浸料坯组合物沉积在多孔或有孔筛网上。该筛网具有待制造制品的形状；或作为选择地，该筛网为平板状。典型地，通过推进或喷涂方法进行沉积。在筛网后方的鼓风机将空气送过筛网并使预浸料坯组合物固定在适当位置上。在本发明的沉积预浸料坯组合物的方法中，对该预浸料坯组合物施加热量，该热量应足
15 以熔化至少部分预浸料坯组合物的母体树脂并使母体树脂与筛网上的制品表面上的预浸料坯组合物的补强纤维材料粘合。本发明的方法形成下述多孔骨架结构，其完全不会阻碍空气流动而且使均匀分布于整个结构表面的纤维和树脂结合以保持其形状。这种独立式均匀骨架结构或制品是本发明的“预浸料坯”。

20 可以以各种方式将预浸料坯组合物沉积到多孔筛上。例如，一种将预浸料坯组合物沉积到筛网上的方法是同时沉积预浸料坯组合物的所有组分。另一种将预浸料坯组合物沉积到筛网上的方法是分别并以任何顺序依序沉积预浸料坯组合物的各组分。例如，一种将预浸料坯组合物沉积到筛网上的方法是同时沉积预浸料坯组合物的补强纤维材
25 料和母体树脂。另一种将预浸料坯组合物沉积到筛网上的方法是首先将补强纤维沉积到筛网上，然后将母体树脂沉积到多孔筛上，这样之前沉积的补强纤维以复合制品所需的适当比率与母体树脂结合。

本发明的预浸料坯组合物中使用的补强纤维可以是，例如，玻璃、石墨、碳、芳族聚酰胺、合成纤维（例如聚酯和聚酰胺纤维）或高挠
30 曲模量有机聚合物纤维。本发明中所用的补强纤维应该选自可以承受熔化母体树脂并形成本发明的预浸料坯所需温度的材料。本发明中可

用的市售补强有机纤维的例子是分别由 E.I. duPont 和 Honeywell 出售的 KEVLAR™ 和 SPECTRA™ 纤维。

补强纤维的尺寸可以变化。纤维的长度可以为 10 毫米至连续纤维。优选地，纤维的长度为 15 毫米至 75 毫米。纤维的直径可以为 1 至 100 微米；优选为 5 至 50 微米。因此，纤维的纵横比可以是 150 至 75,000；优选为 300 至 15,000。

在预浸料坯组合物中使用的补强纤维的量可以是 13vol% 至 65vol%；优选 15vol% 至 60vol%。

通常，本发明的预浸料坯组合物中使用的母体树脂可以是热塑性或热固性母体树脂。母体树脂可以以粉状、纤维状或丸状来进行使用。

本发明中使用的热塑性母体树脂的例子可以是聚烯烃（例如聚丙烯和聚乙烯）；和聚酯。

本发明中使用热固性母体树脂的例子可以是酚醛树脂、乙烯基酯树脂、聚酯树脂、或环氧树脂，包括用于这些树脂的硬化剂。

在本发明的一个具体实施方式中，预浸料坯组合物中使用的母体树脂可以是环状低聚物。环状低聚物具有环状结构和 2 至 10 的聚合度。环状低聚物是下述独特类型的树脂——其在该低聚物的熔点和分解点之间的温度下进行开环聚合，并从室温（25℃）下的固体转化成具有 5 厘泊（cps）至 100cps 粘度的低粘液体，然后链延长至热塑性树脂中。

本发明中用作母体树脂的环状低聚物的例子可以是，例如，聚碳酸酯、聚酯、尼龙、聚酰胺、聚(对苯二甲酸 1,4-丁二酯) (PBT)、聚(对苯二甲酸 1,4-亚环己基二亚甲酯) (PCT)、聚(对苯二甲酸亚乙酯) (PET) 和聚(二羧酸 1,2-亚乙基 2,6-萘酯) (PEN) 低聚物；含有两个或多个上述单体重单元的共聚多酯低聚物；其混合物以及异-和邻-取代的邻苯二甲酸。优选地，使用 PBT 作为本发明的母体树脂。

预浸料坯组合物中单独使用的母体树脂，或使用的母体树脂与任选组分的结合物的量可以是 87vol% 至 35vol%；优选 85vol% 至 40vol%。

除了补强纤维和母体树脂，用于形成本发明的预浸料坯的预浸料坯组合物可以含有一种或多种具有预定用途和用于为预浸料坯或为最终复合部件提供各种益处或改进的其它任选组分。例如，能够加入本发明的预浸料坯组合物中的一种或多种其它任选组分可以包括，例如，

增韧剂、偶联剂、清除剂、低熔添加剂、填料、阻燃剂、流动改性剂、颜料、紫外线稳定剂、脱模剂、芯壳胶粒；纳米大小的补强粒子；矿物颗粒；环氧树脂、二异氰酸酯树脂、或其混合物，以提高制成的预浸料坯和复合制品的性能。

- 5 预浸料坯组合物中用作母体树脂组分的一部分的任何其它任选组分的量可以是 0 至 50wt%；优选 1wt%至 40wt%。

可以在加入预浸料坯组合物的任何其它组分之前或之后单独加入其它任选组分；可以与预浸料坯组合物的所有其它组分同时加入其它任选组分；或者可以使任选组分与预浸料坯组合物的一种或多种其它
10 组分结合，例如可以在预浸料坯组合物的母体树脂与补强纤维结合之前将任选组分分散到预浸料坯组合物的母体树脂中。任选组分可以是粒状、粉状、纤维状、丸状或其混合形式。

例如，在本发明的一个具体实施方式中，任选地，在预浸料坯组合物中加入矿物颗粒，并将这种预浸料坯组合物沉积到多孔筛上。矿物颗粒可以与预浸料坯组合物的其它组分同时或相继分别沉积。优选
15 地，将矿物颗粒分散在母体树脂中并将该分散体与补强纤维同时或在补强纤维之后沉积到多孔筛上以形成预浸料坯。

本发明的预浸料坯组合物中可以使用的矿物颗粒包括，例如，滑石、粘土、碳酸钙、云母、硅灰石（wollastinite）或其混合物。

- 20 矿物颗粒的粒度可以是 0.1 微米至 500 微米，优选 10 微米至 100 微米。

矿物颗粒作为二次补强材料用以提高制成的结构复合部件的刚度和尺寸稳定性。矿物颗粒作为添加剂的应用还降低了制备最终复合部件的成本。

- 25 在一个优选实施方式中，矿物颗粒可以加入结晶和半结晶热塑性材料中以提高加工过程中的晶体形成速率。在这种情况下，矿物颗粒补强剂与补强纤维一起加入以提供更各向同性的性质并同时获得长补强纤维补强的大多数的积极机械益处。例如，在特别优选的实施方式中，将如滑石的矿物颗粒并入环状对苯二甲酸丁二酯低聚物（CBTO）
30 中。CBTO 在存在热量的情况下聚合并结晶以形成半结晶热塑性材料。矿物颗粒提高了聚合物的结晶速率，降低了模塑周期时间。矿物颗粒

在 CBTO 中的分散与热喷预浸料坯法的操作参数相容，而且可以提高由此方法制成的制品的物理性质和工艺条件。

在本发明的另一具体实施方式中，任选地，可以在本发明的预浸料坯组合物中加入偶联剂。例如，可以将如环氧树脂的偶联剂分散到母体树脂中，而且这种分散体可以与补强纤维同时、在补强纤维之前或之后沉积到多孔筛上以形成预浸料坯。用于本发明预浸料坯组合物中的偶联剂可以包括，例如，脂族双环氧化合物、芳族双环氧化合物、芳族二异氰酸酯、脂族二异氰酸酯或其混合物。优选地，例如双酚 A 的二环氧甘油醚的双环氧化合物或其它聚环氧化合物可用于本发明。例如，市售的聚环氧化合物是由陶氏化学公司出售的 DER* 662UH。

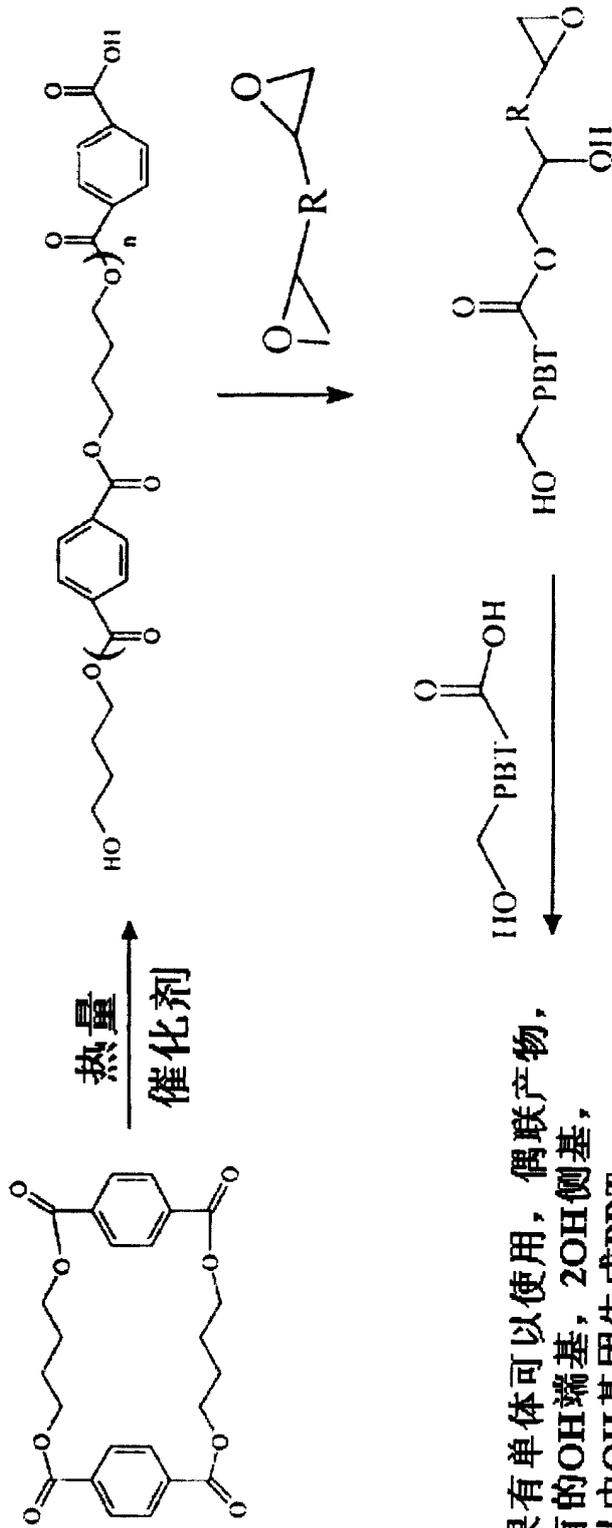
在使用预浸料坯形成复合材料的模塑过程中，环氧树脂可作为偶联剂起到提高母体树脂分子量的作用而且可以产生交联。例如，在一个优选实施方式中，可以用偶联剂提高 CBTO 的聚合。CBTO 在热量下聚合，但是如湿气或填料的数种不同因素的干涉会使 CBTO 的最终分子量低于所需量。双环氧化合物的存在可以通过提高其分子量来提高 CBTO 的聚合。母体树脂的分子量可以为 40,000 至 200,000。作为图解，下面显示该偶联体系涉及的化学作用的示意图：

20

25

30

偶合反应



如果有单体可以使用，偶联产物，
所有的OH端基，2OH侧基，
可以由OH基团生成PBT

环氧树脂在 CBTO 中的分散与热喷预浸料坯法的操作参数相容，而且可以提高由该方法制成的制品的物理性质。

在另一个具体实施方式中，可以在本发明的预浸料坯组合物中加

5

10

15

20

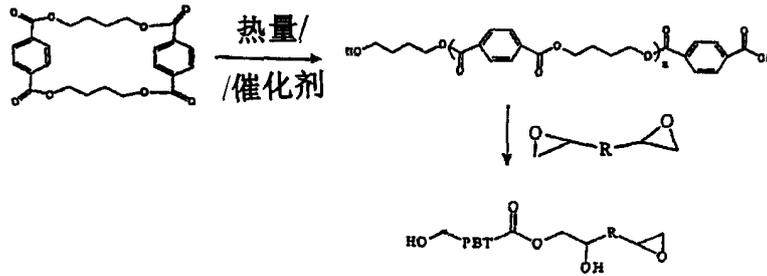
25

30

入酸清除剂。例如，上述用作偶联剂的双环氧化合物也可以用作酸清除剂。其它酸清除剂包括，例如，脂族双环氧化合物、芳族双环氧化合物、芳族二异氰酸酯、脂族二异氰酸酯或其混合物。

作为图解，下面是阐明该酸清除剂体系的化学作用示意图：

5



10

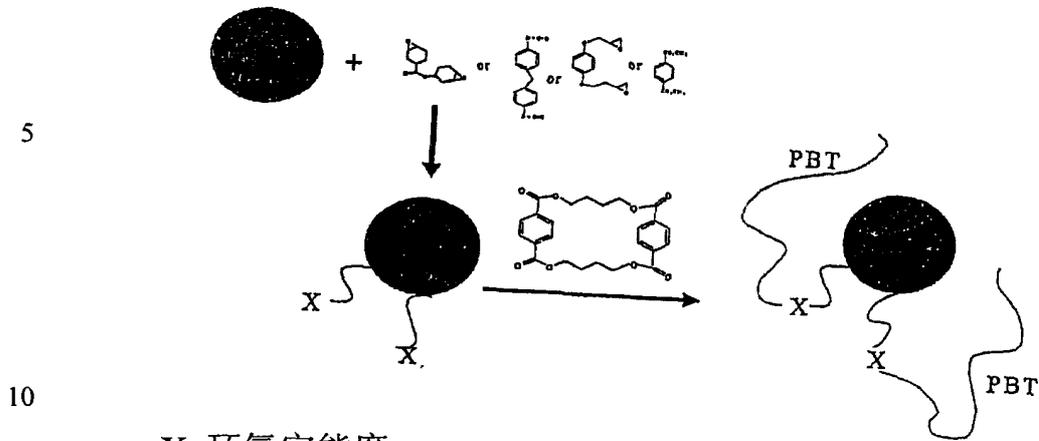
15 在本发明的又一具体实施方式中，预浸料坯组合物可以包括，例如增韧剂，例如如芯壳胶粒的芯壳抗冲改性剂材料。优选地，将这些芯壳胶粒分散到母体树脂中，并使这种分散体与补强纤维同时、在补强纤维之前或之后沉积到多孔筛上以形成预浸料坯。

其它用于本发明预浸料坯组合物中的增韧剂包括，例如，加入来自羟基封端的聚醚（例如聚乙二醇、聚丁二醇、聚环氧丙烷）的低 Tg
20 (<0°C，优选<-40°C) 嵌段，或加入聚烯烃橡胶。

使用芯壳胶粒提高结构复合部件的刚度。例如，本发明的一个优选实施方式是在 CBTO 中加入芯壳胶粒。芯壳粒子在 CBTO 中的分散与热喷预浸料坯法的操作参数相容，而且可以提高由本发明方法制成
25 的制品的物理性质。

作为图解，使用芯壳材料的化学作用示意图如下：

30



X=环氧官能度

作为可用于母体树脂的抗冲改性剂材料的说明，芯壳抗冲改性剂材料优选具有下列性质：

15 (1) 优选地，芯材的组合物含有低 T_g ，优选低于 -40°C 的芯。例如，芯的组合物可以含有 T_g 为 -80°C 的聚丁二烯；或 T_g 为 -40°C 的聚丙烯酸酯。

20 (2) 优选地，壳材与母体树脂相容。例如，壳材可以是与聚酯母体树脂相同的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)。更优选地，壳材可与母体树脂的端基反应。例如，壳材优选可与酸或聚酯母体树脂的羟基端基反应（一种含环氧化物的壳，由甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物构成）。壳材的相容性或反应性可以使抗冲改性剂分配在主要为离散单球形式的母体树脂中。

(3) 芯优选具有 0.1 微米至 2 微米的粒度以通过有效的起裂纹和/或屈服 (yielding) 机制提供改进的延性。

25 (4) 优选地，抗冲改性剂粒子的分布具有如通过热喷法进行加工和流动的大小。优选地，如 CBTO 的母体材料和芯壳改性剂可以在熔融法中预混，然后研磨成适合加工的粒度分布。

30 在本发明的一个具体实施方式中，由 CBTO、玻璃纤维和芯壳改性剂构成的复合材料提供了坚韧的复合系统。这种系统可用于如汽车零件和其它耐用品的最终用途。

本发明的另一具体实施方式包括，例如，将纳米大小的无机粒子加入预浸料坯组合物中。这些纳米粒子可以分散在母体树脂中以提供

刚度、韧度、耐热性和尺寸稳定性的平衡均优于传统补强策略的复合制品。

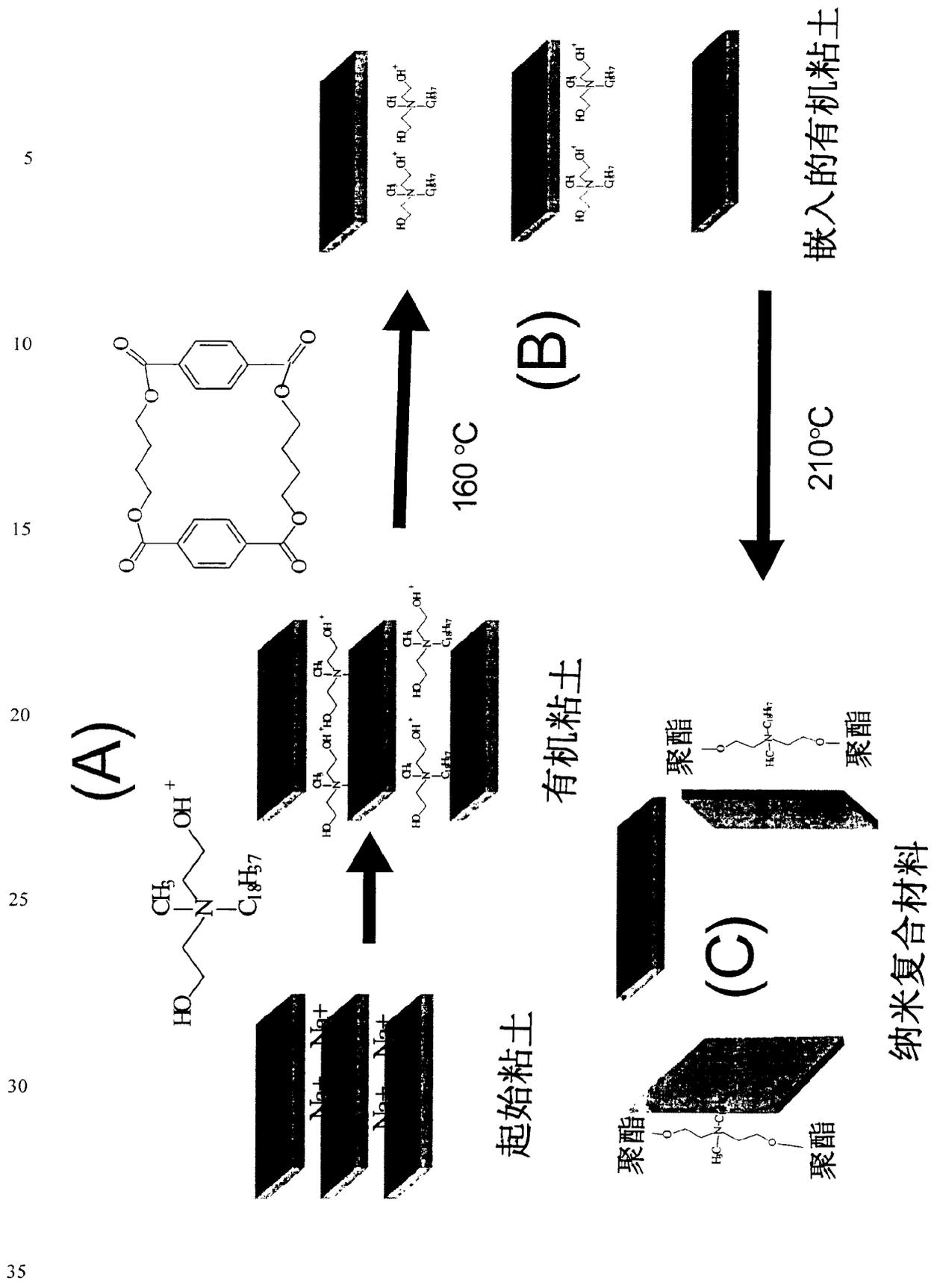
例如，使用 CBTO 作为母体树脂时，纳米粒子可以分散在 CBTO 中并可以提高 CBTO 的物理性质。这种纳米粒子在 CBTO 中的分散与热喷预浸料坯法的操作参数相容，而且可以提高由此方法制成的制品的物理性质。

本发明包括一种如下制备预浸料坯热塑性组合物的独特方法：通过热喷法将嵌有 CBTO 的有机粘土与补强纤维结合。这种方法提供了一种制造预浸料坯的机制，其在足以使 CBTO 聚合的温度下模制时，会形成用纳米粒子和更大比例补强纤维补强的复合材料。

通常，该方法包括在分层粘土中嵌入（添加）熔融的聚对苯二甲酸丁二酯环状低聚物。然后使该低聚物聚合以制造复合材料。用本发明特定的有机粘土体系进行的 PBT 补强涉及可以从粘土表面引发 PBT 聚合的官能化季铵盐的使用。这导致了提高的粘土分散性和具有提高的物理性质（例如模量和耐热性）的复合材料。此外，在这些复合材料制造过程中使用剪切可以因填料分散性的提高而提高制成的复合材料的最终性能。与未改性 PBT 和前述由惰性粘土制成的纳米复合材料相比，这些材料具有更好的耐热性/刚度性质。

作为本发明在这个方面的图解，一个示意图表示如下：

20



在上述示意图中，A 是有机粘土，B 是嵌入粘土，C 是片状剥落的粘土，其中一些接枝到 PBT 上。本发明的这个方面涉及上述示意图中

(B)所示的用作热喷法给料的嵌有CBTO的有机粘土的使用。在热喷处理过程中,用嵌有CBTO的有机粘土填满大量补强纤维之间的间隙。在160°C至260°C之间的温度下,优选在200°C左右模制预浸料坯,该温度促进CBTO的聚合,最终结果是形成双组分补强的CBTO基复合材料。模压温度可以根据所用催化剂、纳米材料和成核体系而变化。

制造本发明的复杂构造的预浸料坯的方法包括将优选切成所需尺寸的补强纤维沉积,例如,喷到多孔筛上,该筛网具有待制造制品的复杂形状。在该多孔筛后方的鼓风机将空气送过筛网并将纤维固定在适当的位置上。同时或随后,将粉状或纤维状的母体树脂,例如热塑性或热固性母体树脂,喷向筛网以便与补强纤维接触并结合。最终复合制品所需的母体树脂和补强纤维的部件设计决定了适合的纤维/树脂比率。也可以设计使纤维/树脂的比率在部件内变化以符合部件的局部应力要求。

本发明的制造预浸料坯的方法的关键是,对母体树脂施加的、使该树脂与筛网上的制品表面的纤维粘合的热量。该温度通常为125°C至250°C,优选为150°C至225°C。这形成本文称作“预浸料坯”的均匀骨架结构或制品,其不会阻碍空气流动而且使纤维和树脂结合以保持其形状。

用于提供热量的热源可以是,例如,采用火焰或热气体材料(例如空气或如氮气的惰性气体)的热喷枪。任何其它公知的可以用于本发明的足以熔化母体树脂的热源为,例如电或电介质加热器和感应加热器。

在本发明的一个具体实施方式中,通过使树脂熔化的热喷枪或其它热源将母体树脂与补强纤维同时喷到多孔筛表面。当熔融树脂与筛网表面接触时,树脂固化到筛网表面的纤维中。

在本发明的另一具体实施方式中,将母体树脂与补强纤维同时喷到多孔筛表面;并用位于筛网表面上或附近的热源使树脂和纤维在筛网表面粘结在一起。

在本发明的又一具体实施方式中,在多孔筛上或者在单独操作中喷涂补强纤维之后,将所有或部分母体树脂喷到多孔筛表面。

在本发明的再一具体实施方式中,可以在纤维和树脂沉积之后施

加额外的热量以进一步固结预浸料坯。同样地，在原始筛网上方可以放置第二个筛网以便在施加进一步固结所用热量的同时对该预浸料坯施加压力。

5 在本发明的再一具体实施方式中，一开始可以将补强纤维面罩置于筛网上以防止树脂穿过筛网并提高模制部件的表面特性。可以从成卷制品上切下该面罩并将其置于筛网上或者以短切纤维的形式喷到筛网上。

在本发明的方法的一个优选实施方式中，在喷涂过程中使用采用热惰性气体的热喷枪加热并熔化母体树脂。使用惰性气体而非火焰作为热源制造热喷预浸料坯在树脂体系的处理过程中可以得到降低催化剂/树脂混合物的氧化或去活化的意外优势。例如，在 CBTO 的处理过程中，使用惰性气体作为热源时会产生聚合成更高分子量（例如 40,000 至 200,000）的 CBTO 树脂体系；以及在降低的周期时间（例如 90 分钟至 30 分钟）内的转化。在热枪中使用惰性气体代替火焰时，制成的复合部件的如韧度和颜色的物理性质也得到改进。此外，由于不使用火焰，粉末树脂粒子在该过程中不会烧尽，从而使树脂产率提高例如 10%。

在本发明的又一个具体实施方式中，可以在预浸料坯中加入额外的补强材料以便按需要为成型的复合制品提供额外的补强。例如，可以在预浸料坯中加入一片含有纤维补强剂（和非必要地，母体树脂）的补强织物。该补强织物可以加到筛网的一面或两面上。可以将该补强织物加到筛网的整个表面上；或者加到部分筛网上，例如可以将分成多片的补强织物加到筛网的某些区域上以便按照部件设计所指定在特定区域提供额外的补强。可以在纤维和树脂喷涂之前或之后将该补强织物加到预浸料坯上。可以在形成预浸料坯后将该补强织物加到预浸料坯上。在另一具体实施方式中，首先从筛网上取下预浸料坯，然后将补强织物施加到筛网上，然后将预浸料坯放回筛网上以完成预浸渍。在按如上所述使用补强织物之前，该补强织物可以在织物中含有预定量的母体树脂。

30 可以在预浸料坯的一个或两个表面上添加其它织物补强件以提高最终制品压模时的物理性质。该补强织物通常含有编织或缝合补强纤

维（例如玻璃或碳、芳纶、或光谱纤维）束。可以按照部件设计所指定将该补强织物加到部件的整个表面上或者选择性地使其位于部件的高应力区域。通常从成卷织物上切下织物片段并将其置于预浸料坯上，同时该预浸料坯在施加吸力作用下位于筛网上。然后施加热量以熔化预浸料坯中现存的树脂以便使织物与该预浸料坯粘合。可以在喷涂预浸料坯之前将织物施加到预浸料坯的筛网面（screen side）上，或者将预浸料坯从筛网上取下，将织物施加到筛网上并将预浸料坯放回原处，由此将织物施加到预浸料坯的筛网面上。然后可以在有或没有吸力作用下施加热量以便将织物粘合在适当的位置上。在压模过程中可以将浸透织物所需的母体树脂加入到喷涂的纤维预浸料坯中或者在施用到喷涂的预浸料坯之前使其存在于织物中。

上面描述了这样一种方法——其中将纤维和树脂喷到施加了吸力的三维多孔筛上以制造可以压模成复合制品的近净形预浸料坯。必须将如 CBTO 的某些母体树脂材料干燥至环境条件中通常的湿度以下以便适度聚合。例如，该树脂不能含有 0.05% 以上的水分。在许多情况下，不仅母体树脂，补强纤维也必须干燥。补强纤维的表面可能会在暴露在环境空气中时吸收超过 1% 的水分，这会对母体树脂的聚合产生负面影响或者以一些其它方式对复合制品的质量产生负面影响。已经开发出一种新型的使热喷预浸料坯干燥的方法，其中热干气通过在封闭装置器上的预浸料坯。该方法利用了预浸料坯的多孔性质。装置器环绕预浸料坯并且在预浸料坯的入口侧和可能在出口侧含有均匀间隔的开孔以使热气均匀通过预浸料坯。由于湿气从预浸料坯到气体的高扩散速率，可以实现相当高的干燥速率。

可以直接在预浸料坯模制之前进行干燥操作以防止湿气再吸收。或者，将干燥的预浸料坯密封在不透水的袋子或其它容器内并储存。将预浸料坯从袋中取出进行模制，该袋可以再利用。或者，该袋可以由与模制的母体树脂相容的材料制成，例如聚酯薄膜与 CBTO 相容，而且该袋可以与预浸料坯一起模制以变成模制复合制品的表面膜。

一旦制成预浸料坯，本发明的一个具体实施方式包括对该热喷预浸料坯施加热塑性表面膜。表面膜可以提供一些增强作用，例如提高的表面质量，耐紫外线性、耐蚀性、涂料粘合性、底漆消除性（primer

elimination)、或者模制颜色 (molded-in color)。在如 CBTO 的某些母体树脂中, 聚酯热塑性表面膜会与 CBTO 反应, 由此使表面膜粘合到母体树脂上。本发明所用的聚酯热塑性膜的一个例子是 Mylar*。

表面膜的厚度可以是例如 0.025 毫米至 0.25 毫米。

5 通常可以将表面膜切成与待模制部件的形状一致并且使其在压模中与预浸料坯组合。在 3-维成型件的情况下, 表面膜可以包括几块独立的薄膜或者以置于塑模中时覆盖部件表面的方式切割。在另一具体实施方式中, 在 3-维部件的情况下可以使用可拉伸薄膜。在又一具体实施方式中, 表面膜可以在单独的操作中热成型以适合部件的表面。

10 在本发明的再一具体实施方式中, 一旦制成用于压模成复合制品的近净形预浸料坯, 可以在热喷预浸料坯上施加纤维热塑性表面罩膜。例如通过将许多纤丝喷到预浸料坯表面上以形成纤维热塑性表面罩膜。在如 CBTO 的母体树脂中, 如聚酯罩膜的热塑性表面罩膜优选与 CBTO 反应, 由此使该罩膜粘合到母体树脂上。优选地, 喷涂的罩膜
15 与 3-维表面一致, 得到平滑外观。表面罩膜可以提供一些增强作用, 例如提高的表面质量、耐紫外线性、耐蚀性、涂料粘合性、底漆消除性、或者模制颜色。

可以从纤维纱中将纤维热塑性表面罩膜喷到成型预浸料坯的任何一面上。可以在补强纤维和母体树脂喷涂之前将其喷到多孔筛上, 或者在补强纤维和母体树脂喷涂之后将其喷涂到预浸料坯顶部上。另一
20 选择是在独立的操作中喷涂该表面罩膜并与少量母体树脂结合在一起或部分或完全熔化以便将纤维粘合在一起。

尽管上文描述了制备 3-维预浸料坯, 本发明还包括无需使树脂分散的溶剂或浆料而用纤维补强剂使母体树脂以粉末形式分散以制造用
25 于加工复合部件的可成形纤维预浸料坯的方法。例如, 通过将树脂和纤维同时沉积在施加了吸力的多孔筛上来制造一片可成形的纤维预浸料坯。在另一具体实施方式中, 预浸料坯组合物可以分布在如带子的平面上, 进行加热, 然后固结成平板。同时对粉末树脂和在沉积材料的表面上施加热量以至少部分熔化树脂并使其与纤维粘合形成多孔预
30 浸料坯。将制得的预浸料坯塑造成 3-维形状并压模制成纤维补强的结构复合部件。

可以以连续方法制造预浸料坯以制成片材或成卷的预浸料坯材料。或者，可以以分批法制造预浸料坯以制成具有指定大小的片材。分批制造的片材可以根据指定部件的设计需要具有矩形以外的其它形状。在这种变体中，可以制造特制的坯料，其在成形成复合部件的 3-
5 维形状时，产生非常小（低于 10%）的周边废料预浸料。

在本发明的另一具体实施方式中，如上所述制得的预浸料坯可以与其它结构结合以获得改进的最终复合产品。例如，肋条形结构极大地提高了结构复合部件设计的整体刚度。然而，从制造角度考虑，需要密集的劳动将肋条形结构并入整体结构中。典型地，在二次操作中
10 使肋条形结构与原结构结合。在压模法的某些情况下，纤维和树脂可以流到肋条区段，但是肋条设计的尺寸受到限制而且不能使用含有定向纤维的产业用纺织品（engineered fabrics）。

因此，本发明的一个具体实施方式包括将热喷涂预浸料坯与使用用于两个预浸料坯的相同母体树脂的具有所需构造的预制产业用纺织
15 品预浸料坯合并模塑。通过将预浸料坯模塑在一起，可以无需二次结合而使两种结构成为一体。

与通过口型的拉挤成型类似，而无需母体树脂完全固化，可以在连续操作中制造具有恒定截面的加强肋条形预浸料坯。可以通过数种方法将树脂施加到织物上。可以将其预浸入织物或丝束、与补强纤维
20 共混、或者在口型之前的过程中与粉末或液体一起加入。如果需要，肋条预浸料坯可以足够柔韧以成型成弧形型材。如果需要更复杂的几何形状，例如网格形，可以在塑模中以分批操作制造肋条段预浸料坯。可以将全部或部分必需的母体树脂置于肋条预浸料坯中。出于制造原因，如果需要在肋条预浸料坯中加入少于全部量的树脂时，多余量的
25 树脂可以分散到热喷涂预浸料坯内并且流到压模中需要的地方。

使用上述方法，其中将纤维和树脂和任何其它任选组分喷到施加了吸力的 3-维多孔筛上，由此制造可以压模成复合制品的近净形预浸料坯。

由预浸料坯制造复合制品的方法通常包括将一个或多个预浸料坯
30 置于塑模内并在压力和升高的温度下将这个（这些）预浸料坯固结成复合制品。通常，温度为室温（25℃）至 200℃；压力为 0.1MPa 至 0.7MPa。

尽管预浸料坯可以“照原样”并且在不改性和不再添加母体树脂的情况下用于压模中，但在一个具体实施方式中，额外的母体树脂粉末可以喷撒到塑模中的多个预浸料坯的下方、之间和上方。

5 如果母体树脂是热塑性的，对该预浸料坯进行加热、固结，然后冷却以使树脂固化。

如果母体树脂是热固性的，对该预浸料坯进行加热、固结，然后交联以使树脂固化。使用作为热固性树脂配方物一部分加入到预浸料坯组合物中的交联剂进行交联。该交联剂可以包括，例如典型的胺、酞、酚类硬化剂、或其混合物。

10 可以以快速速率（例如低于 60 分钟，优选 1 分钟至 30 分钟，更优选 0.5 分钟至 5 分钟）、在低模塑压力（例如低于 3.4MPa，优选 0.1MPa 至 2.4MPa，更优选 0.1MPa 至 0.7MPa）并以最小的废料率（例如低于 25%，优选 2%至 20%，更优选 3%至 10%的废料率）进行本发明制造复合制品的方法。

15 在比传统压模法（其在例如 7MPa 至 10MPa 下运作）低得多的压力（例如 0.1MPa 至 0.7MPa）下运作本发明制造复合制品的方法；并且由于塑模内纤维运动的最小化和在需要时有意改变部件的纤维含量的能力，而产生与部件的设计需求接近得多的更好质量的复合材料。

20 而且，与树脂注射法相比，使用本发明的方法时无需使用树脂注射设备。

此外，与必须从矩形板上进行切割的织物相比，在本发明的方法中，废料率达到最低，例如低于 25%，优选 2 至 20%，更优选 3 至 10%的废料率，因此称作“近净形”。

25 在本发明的一个具体实施方式中，预浸料坯或其一部分，例如周边废料或过喷材料可以回收并再循环回到热喷过程中。为了将热喷涂近净形预浸料坯法产生的废物降至非常低的程度，有缺陷的预浸料坯、周边废料、过喷材料或其它形式的另外废纤维和树脂可以回收并再循环回到热喷过程中。通过将废物的大小降至可以以均匀方式喷涂并能被穿过多孔预浸料坯筛网提供的吸力固定在适当位置的形式，实现再
30 循环。通过结合使用一些方法，例如切碎并分散成本质上与原始原材料接近的粒子，实现废物大小的降低。或者，可以将废物磨成可以喷

涂到预浸料坯中的较小粒度。该粒度通常为 10 微米至 500 微米。

提供下列实施例仅仅是为了举例说明本发明，其不应该以任何方式被解释成对本发明的限制。除非另行指明，所有的份数和百分比都是按重量计。

下列实施例中使用的各种设备和原材料描述如下：

(1) 火焰喷射设备是 Thermal Polymer Systems 出售的配有空气喷射器的热聚合物体系火焰喷枪 (Thermal Polymer Systems Flame Spray Gun) - 型号 F311-FX-P。

(2) 定容供料装置是 K-Tron Soder Corp.出售的 K2 Volumetric Feeder - 型号 K2VT20。

(3) 补强纤维进料设备是 Aplicator 出售的提供 42 毫米长的纤维的 Aplicator Glass Chopper Gun - 型号 52021。

(4) 筛网上的鼓风机是 Twin City Fan and Blower Co.出售的 Twin City Fan and Blower Co. - 型号 TBA 1410P7。

(5) 母体树脂涂敷设备是 Leister 出售的 Leister Electric Hot Air Gun - 型号 10,000S/10KW。

(6) 多孔筛是含有 a16 规格多孔板、3.175 毫米直径的孔、4.763 毫米中心三角形排列的预浸料筛。

(7) 玻璃罩膜是 Owens Corning 出售的 Owens Corning M524-C64 Glass Veil。

(8) 另一玻璃罩膜是来自 Nicofibers, Inc.的 Surmat SF 100/40 克/平米。

(9) 补强纤维是由 Owens Corning 出售的 Owens Corning 359A-AA-208 Glass Roving 制得的。

(10) 补强玻璃纤维织物是 TF-22, 一种来自 Fiber Glass Industries, Inc.的三轴针织玻璃纤维织物。

(11) 用于预浸料坯压缩试验的热空气源是来自 Heat Transfer Technologies, Inc.的 Moen Heating System - 型号为 HT 103BS。

(12) CBTO 表示为 Cyclics Corp.出售的环状对苯二甲酸丁二酯低

聚物 – 商标为 XB3C, XB3-CA4, 和 XB2HC-CA4。

实施例 1

A. 预浸料坯的制备

5 将预浸料坯组合物喷到 502 毫米×648 毫米的平板多孔筛上。在筛网一面上的鼓风机提供了 304 米/分钟的初始空气速度。首先在筛网上施加单层玻璃膜。使用切碎枪以 200 克/分钟的速度将玻璃纤维加入、切断并均匀喷到预浸料坯筛网上。同时, 使用带有定容供料装置(以便以 240 克/分钟的速度通过火焰喷枪定量供给粉末)的火焰喷枪以与
10 筛网表面的玻璃纤维均匀混合的方式喷涂 CBTO 粉末树脂 XB3C (250-600 微米粒度)。将这些操作持续 250 秒。用热喷枪对预浸料坯再施加额外热量 60 秒。喷涂完成后通过筛网的空气速度为 195 米/分钟。预浸料坯重量为 1814 克。

在对流烘箱中, 85°C 下, 在施加了真空的密封箔袋内部将该预浸
15 料坯干燥 4 小时。

B. 复合制品的制备

将与上述部分 A 中使用的筛网具有相同尺寸的钢压模置于立式压力机中。该塑模在下半部含有空腔而在上半部含有适合进入该空腔的
20 活塞。该塑模提供了 2.65 毫米的部件厚度。一个 O 圈环绕下半部的空腔, 并通过侧面的气口施加真空。该塑模配有油加热并加热至 190°C。将该预浸料坯置于空腔内并以 1.3MPa 的外加压力封闭压力机。施用该温度和压力 1 小时。然后关闭压力机并在脱模之前将温度冷却至 40°C。

制成的复合制品重 1521 克而且从表面上看为完全浸透, 仅有少量的
25 的表面孔隙。计算出的玻璃含量为 53wt%。

实施例 2

A. 预浸料坯的制备

该实施例演示了 3-维成型件的预浸料坯的制造和模制。该部件是
30 用于汽车的中间隔板 (midgate), 一种用结构反应注射成型 (SRIM) 法制造的部件。该部件设计具有一些复杂的特征, 例如波纹和完全围

绕该部件的褶皱边。大致尺寸是 137 厘米×64 厘米×3 厘米，大致表面积是 0.97 平米。

制造适合该部件的预浸料坯筛网。初始空气速度是 219 米/分钟。首先在筛网上施加单层玻璃膜。使用切碎枪以 200 克/分钟的速度将玻璃纤维加入、切断并均匀喷到预浸料坯筛网上。同时，通过火焰喷枪以 240 克/分钟的速度并以与筛网表面的玻璃纤维均匀混合的方式喷涂 CBTO 粉末树脂（250-600 微米粒度）。将这些操作持续 743 秒。用热喷枪对预浸料坯再施加额外热量 180 秒。喷涂完成后通过筛网的空气速度为 172 米/分钟。预浸料坯重量为 5455 克。

10 在对流烘箱中，85℃下，在施加了真空的密封箔袋内部将该预浸料坯干燥 4 小时。

B. 复合制品的制备

将与上述部分 A 中使用的筛网具有相同尺寸的钢压模置于立式压力机中。该塑模在下半部含有空腔而在上半部含有适合进入该空腔的活塞。该塑模提供了大约 3 毫米的部件厚度。一个 O 圈环绕下半部的空腔。不施加真空。该塑模配有油加热并加热至 220℃-228℃。将该预浸料坯置于空腔内并以 0.46MPa 的外加压力封闭压力机。施用这个温度和压力 35 分钟。然后关闭压力机并在脱模之前在 35 分钟内将温度冷却至 155℃致 157℃。

制成的复合制品重 5198 克而且从表面上看为完全浸透，仅有少量的表面孔隙。部件重 5198 克且通过剪切边缘修整的废料重 204 克（或 4%废料）。从部件的各个部分切下样品并分析玻璃含量。由于手工沉积法，11 个样品的玻璃含量从 45wt%至 74wt%不等，平均值为 60wt%。不过，所有这些区域都完全浸湿，由于会绕开高玻璃含量区域的流型，这在 SRIM 法中是不可能的。测量由该部件制备的样品的机械性能。两个样品的拉伸模量平均为 14641.9MPa，拉伸强度平均为 166.5MPa。（在等温条件、5 分钟内还用 XB2HC-CA4 树脂模制中间隔板）。

30 对比例 1

尝试在多孔筛（502 毫米×640 毫米）上原位制造含 50/50 纤维/

树脂(按重量计)的预浸料坯。以 100/38 的比率将含有 D.E.R.TM 662UH (一种 700 的 EEW 的双酚型固体环氧树脂)/D.E.H. 84 (一种含 245 的 EW 的酚类固化剂) 的固体环氧粉末涂料配方物用作母体树脂。首先按照实施例 1 中所述, 在 502 毫米×640 毫米筛网上制造重 1070 克并含有 10wt%母体树脂的预浸料坯。然后将等量干粉喷到预浸料坯上以达到所需的 50wt%的树脂。粉末的粒度为 210 微米至 600 微米。最初将铺面玻璃膜置于筛网表面以防止透过筛网流失过量树脂粉。在总共 200 克、600 克和 1000 克后停止粉末喷涂并称重以计算称重粉末增量/施用粉末的收率。该产率连续从 77%降至 54%再降至 33%。在喷涂 1000 克粉末后, 仅有 501 克留在预浸料坯上。收率损失是由于粉末透过筛网流失和筛网的颤动。筛网表面的初始空气速度为 235 米/分钟。随着添加更多粉末, 由于气流的减少, 收率持续下降。在预浸料坯上喷涂了大约 300 克粉末后, 空气速度降至 150 米/分钟以下, 其是捕获粉末所必须的最小气流。这是由于粉末过滤到罩膜表面上。该对比例 A 的实验证明, 添加干粉不能成功地在多孔筛上原位制造所需预浸料坯。

实施例 3

A. 预浸料坯的制备

将预浸料坯组合物喷到 502 毫米×648 毫米的平板多孔筛上。在筛网一面上的鼓风机提供了 235 米/分钟的初始空气速度。首先在筛网上施加单层玻璃膜。使用切碎枪以 250 克/分钟的速度将玻璃纤维加入、切断并均匀喷到预浸料坯筛网上。同时, 用定容供料装置(以便以 300 克/分钟的速度定量供给粉末) 与筛网表面的玻璃纤维均匀混合的方式喷涂 CBTO 粉末树脂 XB2HC-CA4 (150-500 微米粒度)。同时用来自 Leister 电热源的热空气施加热量。将这些操作持续 200 秒。对预浸料坯再施加来自 Leister 热源的额外热量 60 秒。喷涂完成后通过筛网的空气速度为 183 米/分钟。预浸料坯重量为 1840 克。

在对流烘箱中, 85℃下, 在施加了真空的密封箔袋内部将该预浸料坯干燥 12 小时。

B. 复合制品的制备

将与上述部分 A 中使用的筛网具有相同尺寸的钢压模置于立式压力机中。该塑模在下半部含有空腔而在上半部含有适合进入该空腔的活塞。该塑模提供了 2.65 毫米的部件厚度。一个 O 圈环绕下半部的空腔，并通过侧面的气口施加真空。该塑模配有油加热并加热至 180°C。

5 将该预浸料坯置于空腔内并以 1.3MPa 的外加压力封闭压力机。施用这个温度和压力 5 分钟。然后打开压力机并取出部件。

制成的复合制品重 1535 克而且从表面上为看完全浸透。计算出的玻璃含量为 52wt%。

10 实施例 4

在该实施例中，在补强纤维存在的情况下，在含有 PBT 的预浸料坯组合物中加入矿物颗粒。通过将 CBTO 粉末与滑石浓度为 0.5%、1%、2%、5%、10% 的滑石矿粉混合以制备样品。CBTO 和滑石粉末充分混合以形成均质混合物。使用实施例 1 中所述的火焰喷枪热源通过热喷

15 法喷涂混合物。同时，将短切玻璃纤维喷向多孔筛，在此熔融树脂和玻璃结合以形成预浸料坯。操作参数如下：

预浸料坯制造：

CBTO: XB3-CA4/滑石混合物 - 240 克/分钟

玻璃: Owens Corning 359A-AA-208 - 200 克/分钟

20 喷涂时间: 310 秒

部件尺寸: 502 毫米×648 毫米×2.8 毫米厚

部件模塑: CBTO 固化 - 190°C

实施例 5

25 该实施例阐明惰性气体在本发明的方法中的使用。(发现热空气的使用与热氮一样有效)。

分别通过火焰喷枪和通过热氮气枪以 240 克/分钟的速度将未催化的 CBTO 树脂样品喷入玻璃瓶内。通过酸滴定法测量酸含量。酸已知会抑制 CBTO 树脂的适度聚合。在所有的火焰喷涂树脂中都存在较高的酸含量。较高酸含量的存在还表示某种催化剂的失活机制。

30

该实施例中使用的产品是 XB0-CA4、XB0-CA4.5 和 XB0-CA5，其

含有各种含量的抗氧化剂。

酸含量结果：

火焰喷涂：0.55-0.65meq/千克

热氮喷涂：<0.4meq/千克

5 预浸料坯制造实验：

火焰喷枪：使用丙烷/氧燃料源的热聚合体系模型 F311FX-P

热氮气枪：使用 Plant 氮气源的 Leister 10000 热源

CBTO XB3-CA4—速率 240 克/分钟

OCF 359A-AA-208 玻璃粗纺速率 200 克/分钟

10 Applicator 切碎枪

42 毫米纤维长

250 秒喷涂时间

面板尺寸：502 毫米×648 毫米×2.85 毫米厚

将面板切成较小的数份以适合不同的塑模

15

介电响应结果：

将用火焰和氮气制造的热喷涂预浸料坯在一个包含介电传感器的工具（319 毫米×319 毫米×3 毫米厚）中压模。介电响应已经证明是 CBTO 树脂聚合的一个很好的指标。

20 与火焰喷涂预浸料坯相比，该预浸料坯表现出更灵敏的聚合响应并获得更高值，表明更高活性的树脂体系。

火焰喷涂：

最大聚合速率下的时间—2000 秒

最大介电响应—9.6 Log (Ion Visc)

25 氮气喷涂：

最大聚合速率下的时间—1000 秒

最大介电响应—10.0 Log (Ion Visc)

外观结果

30 与由氮气喷涂的预浸料坯模制成的受试面板相比，由火焰喷涂的预浸料坯模制成的受试面板具有更暗的外观。该较暗的颜色归因于聚

合物在火焰中的降解。

模塑周期时间

5 将火焰喷涂的预浸料坯在 190℃下模塑 40 分钟。打开塑模时，如半透明色所示，复合部件明显没有完全聚合，该半透明色在敞口塑模中再放置数分钟后最终变成正常的透明色。

将热氮喷涂的预浸料坯在 190℃下模塑 30 分钟。观察到正常的透明色，表明部件在脱模时完全固化。

实施例 6

10 在该实施例中，在预浸料坯组合物中加入反应性芯壳材料以便在补强纤维存在的情况下显示出 PBT 的抗冲改性 (impact modification)。通过将 CBTO 粉末与粉末化的环氧官能化抗冲改性剂以 80/20 重量比混合来制备样品，并充分混合以形成均质混合物。使用热氮气流作热源通过热喷法喷涂该混合物。同时，将短切玻璃纤维喷向多孔筛，在此熔融树脂和玻璃结合以形成预浸料坯。操作参数如下：

预浸料坯制造：

CBTO — XB3-CA4 - 240 克/分钟

芯壳粒子 — Atofina D400R — 60 克/分钟

玻璃 — Owens Corning 359A-AA-208 - 250 克/分钟

20 喷涂时间 — 175 秒

部件尺寸 — 502 毫米×648 毫米×2.8 毫米厚

部件模塑 — CBTO 固化

190℃达 35 分钟

125,500 千克/平米压力

25

实施例 7

在该实施例中，在预浸料坯组合物中加入非反应性芯壳材料以便在玻璃纤维存在的情况下显示出 PBT 的非反应抗冲改性。通过将 CBTO 粉末与粉末化的抗冲改性剂以 80/20 重量比混合来制备样品，并充分混合以形成均质混合物。使用热氮气流作热源通过热喷法喷涂该混合物。同时，将短切玻璃纤维喷向多孔筛，在此熔融树脂和玻璃结合形成预

浸料坯。操作参数如下：

预浸料坯制造：

CBTO — XB3-CA4 - 240 克/分钟

芯壳粒子 — Atofina D400 — 60 克/分钟

5 玻璃 — Owens Corning 359A-AA-208 - 250 克/分钟

喷涂时间 — 175 秒

部件尺寸 — 502 毫米×648 毫米×2.8 毫米厚

部件模塑 — CBTO 固化

190℃达 35 分钟

10 125,500 千克/平米压力

实施例 8

在该实施例中，在预浸料坯组合物中加入环氧树脂以便在补强纤维存在的情况下提高 PBT 的分子量。通过将 CBTO 粉末与固体环氧树脂以 99/1 重量比混合来制备样品，并充分混合以形成均质混合物。使用热氮气流作热源通过热喷法喷涂该混合物。同时，将短切玻璃纤维喷向多孔筛，在此熔融树脂和玻璃结合形成预浸料坯。操作参数如下：

预浸料坯制造：

CBTO — XB3-CA4 - 237.6 克/分钟

20 环氧树脂 — D.E.R. 662 UH 2.4 克/分钟

玻璃 — Owens Corning 359A-AA-208 - 250 克/分钟

喷涂时间 — 175 秒

部件尺寸 — 502 毫米×648 毫米×2.8 毫米厚

部件模塑 — CBTO 固化

25 190℃达 35 分钟

125,500 千克/sq. meter pressure

实施例 9

将一片 Mylar 聚酯薄膜放入压模内，然后将例如按照上述实施例 1 所述制备的热喷涂预浸料坯置于该压模中。在 180℃的温度和 1.3MPa 的压力下将其压模在一起。使聚酯薄膜紧紧粘合在制成的复合部件上。

当薄膜的试图剥离致使补强纤维拉出时，证实其具有良好的粘合性。

实施例 10

在对试图确定将 XB3-CA4 材料和短切玻璃的预浸料坯固结的合适条件的努力中，从大约一半玻璃和一半 XB3-CA4 的较大样品上切下直径为 38 毫米且重 4.95 克的圆盘形预浸料坯片段。最初样品厚度为 10.0 毫米。将样品置于一个在与 Moen 加热系统的排放端相连的管件顶部的多孔金属筛上。在该预浸料坯样品顶部独立地放置另一个筛网和中间有孔的重物。在预浸料坯样品的中间放置一个热电偶。对该系统的气流调整为 77 升/分钟。在该系统上的温度控制器将排放空气温度设定为 171°C。由于排放输送管内的热损失，预浸料坯温度在 5 分钟内仅能达到 121°C。所述温度和压力使得预浸料坯在没有达到足够高温度的情况下固结以引发树脂反应。最终预浸料坯厚度为 5.25 毫米。对于样品的计算表明完全固结的部件是 2.52 毫米。因此，这些固结条件使得预浸料坯的空隙率降至 48%。

实施例 11

在对试图确定获得所需的纤维含量所需的模塑压力的努力中，制成含有底座的小型钢塑模，其含有直径 40 毫米且厚 13 毫米的空腔。从大约一半玻璃和一半 XB3-CA4 的较大样品上切下直径为 38 毫米且重 5.56 克的圆盘形预浸料坯片段。将该样品置于塑模空腔内。将 37 毫米直径和 50 毫米长的杆状物置于预浸料坯顶部并在该杆状物顶部放置 11.4 千克的重物。对样品形成的压力为 1.007atm.。将整个组装件置于烘箱内并加热至 180°C 达 90 分钟。当树脂熔化时，其从杆状物和塑模空腔之间的塑模中流出并溢到整个顶部。通过树脂的烧尽分析位于杆状物下方的制成的固化复合样品的玻璃含量，且发现含有 68.8wt% 的玻璃。

实施例 12

使用与上述实施例 3 相同的条件制备和模制预浸料坯，只是使用下标所示的两种不同的调配环氧树脂体系进行 10 分钟模塑时间。

配方	A	B
DER 6615	100	
DER 662		100
CG 1200 (DICY)		3phr
P 101 (咪唑)	0.5phr	1phr
DEH 84	34phr	

塑模在由体系 A 制成的预浸料坯上没有完全闭合 (close)。材料非常迅速地胶凝而且释放热量使最终部件变色，而纤维在整个部件范围内均充分浸湿。体系 B 制成的预浸料坯在塑模内完全闭合，而且没有变色。纤维在整个部件范围内都充分浸湿。

5

实施例 13

按照与实施例 3 类似的方式制备面积重量为 2137 克/平米且大小为 150 厘米×75 厘米的平板预浸料坯。使其横切过中间隔板塑模的空腔，将棱角去除以清除塑模两半之间的对中杆。如前所述用成型预浸料坯
10 闭合塑模。模制部件充分浸湿，预浸料坯没有任何撕裂迹象。该实施
例表明对于一些 3-维形状来说，并不需要成型预浸料坯。

实施例 14

为了确定粉末树脂通过预浸料坯喷涂法的收率，来进行这个实验。
15 将一层 Surmat 100SF 罩膜置于 502 毫米×648 毫米多孔筛上。将空气
速度调整至 244 米/分钟。然后伴随着 30 秒来自 Leister 热源的热量，
以 296 克/分钟的速度仅喷涂粉末 (XB2HC-CA4 150-500 微米粒度) 15
秒。在罩膜上仅留有 100 克粉末，收率为 68%。重复该实验。首先施
用罩膜。然后仅喷涂玻璃直至达到 455 克/平米的面积重量。然后以 296
20 克/分钟的速度仅喷涂粉末 (XB2HC-CA4 150-500 微米粒度)，此过程
伴随着来自 Leister 热源的热量，该热量足以使预浸料坯粘合在一起以
便从筛网上取下并称重。然后将预浸料坯放回到筛网上并重新施加吸
力。伴随热量以 308 克/分钟的速度涂敷粉末 30 秒。再次取出预浸料坯，
148 克的喷涂量中有 141 克仍然留在预浸料坯上，收率为 95%。在开始
25 喷涂粉末之前喷涂少量玻璃的技术在粉末收率方面表现出明显的进

步。

实施例 15

使用该方法的变化形式制造短切玻璃和三轴针织玻璃纤维织物的混合复合部件以获得性能的改进。该三轴织物来自 Fiber Glass Industries, Inc.并含有用聚酯线在 0° 、 $+45^\circ$ 和 -45° 方向上针织在一起成为织物的连续纤维。制造该预浸料坯的程序如下：首先以 225 克/分钟的速度喷涂短切纤维 29 秒并以 300 克/分钟的速度喷涂粉末。粉末喷涂再持续 17 秒。然后施加一层三轴织物并在顶部喷涂粉末 17 秒。这完成预浸料坯的一半。移除该组件并以相同方式完成另一半。将组装件移出并且以相同的方式完成另一半。用进入这两半内部的短切纤维将这两半组装。将整个组装件干燥并按照实施例 3 模制。该部件看起来非常好而且具有下列性质：（在我的办公室中有这些记录）。

实施例 16

使用下列方法将肋条结构加入短切纤维预浸料坯部件中。按照实施例 3 喷涂预浸料坯。切下 30 厘米×30 厘米的片段。将一部分 Owens Corning 短切纤维毡 450 克/平米置于多孔筛上并施加吸力。在上述纤维毡上施加相等重量的粉末，同时加热使其熔化到纤维毡内。切下 7.5 毫米×30 毫米的纤维毡片段并在 30 毫米段的中心折叠以穿过整个 7.5 厘米区段形成高出 1.25 厘米的两层片段。板条穿过上述 30 厘米×30 厘米预浸料坯以及 1.25 厘米，形成肋条区段。在肋条的任一面上安置 7.5 厘米×2 厘米的金属条以使其与水平面保持垂直。将整个组件置于弹性硅氧烷真空袋内。该袋有一个硬底、一个环绕周边的封条、和一个施加真空的气口。施加真空，固结该预浸料坯并将金属条拉进肋条内。将组件放入传统烘箱中以 95°C 过夜。然后将其取出，夹紧并剪断真空软管以保持真空，并将该组件放入 180°C 的烘箱中 10 分钟。将其取出并使其冷却，然后打开真空袋并取出部件。肋条仍然在垂直位置保持完好。其两面都和短切纤维毡条一样与主预浸料坯粘合在一起。本质上，该结构比平板预浸料坯刚硬。