

公告本

申請日期	86.1.17
案 號	86100457
類 別	B32B 57/04 27/34

A4

C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	帶有可熱後成型聚內醯胺基質的 複合材料之製造方法
	英 文	(Process for Producing Composite Materials with a Polylactam Matrix which Can Be Thermally After-formed)
二、發明 創作人	姓 名	艾德華·施密德(Eduard SCHMID) 羅曼·艾德(Roman EDER) 尤瑞斯·威德(Urs WILD)
	國 籍	瑞 士 德 國 瑞 士
	住、居所	瑞士，CH-7402伯納杜茲，瓦伯納 德國，D-70794菲德斯塔，巴巴拉街6號 瑞士，CH-7013多瑪／茵斯，柯勒街2號
三、申請人	姓 名 (名稱)	EMS-殷文泰公司 (EMS-INVENTA AG)
	國 籍	瑞 士
	住、居所 (事務所)	瑞士，8001蘇黎世，賽諾街16號 (Selnaustrasse 16, CH-8001 Zurich, Switzerland)
	代 表 人 姓 名	漢斯·尤瑞克·恩金格 (Hans Ulrich ENZINGER, President)

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

C6
D6

本案已向：

德 國 (地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☒有 ☐無主張優先權
1996.1.25 19602638.5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(7)

實例：

於一寬度為 1.5mm 的工具中填充重量為 1400g/m² 的碳纖維網或織品，因此，纖維的容積比約為 53vol%。當以乾氮氣沖洗時，使工具加熱達到 250°C。同時，於乾氮氣覆蓋層下利用 1.5 重量%的依申請專利第 1 項所述之液態系使內醯胺 12 熔化物活化並隨後將內醯胺 12 熔化物注射入纖維填充工具內。

在聚合作用起始時刻熔化物黏度才只是 10mPa.s.。由於黏度低，只用 1 bar 壓力就足夠用來填充工具及完全浸漬纖維。

聚合作用在 5 分鐘內完成。在冷卻到室溫之後，即可將複合部分移開。複合部分衝擊强度高，模數為 65GPa，應用溫度在 -40 與 110°C 之間。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (1)

發明之領域

本發明關於一種利用活化陰離子聚合作用製造可熱後成型之帶含有加強纖維結構聚內醯胺基質的複合材料之方法。

發明之背景、目的及概要

經拉擠成型的型材，有機薄板，中空體及容器，和帶有嵌入熱固性基質，例如：聚酯或環氧樹脂中的加強纖維品，條帶，織物，針織品，繡製品，無紗布，纖維束及粗紗品等的半製品已在日漸擴大的市場上擁有多種用途。

此類帶有完全包住織物加強件的基質之複合部件，形穩定性非常好，且很大程度上彼等特性對潮濕不敏感；彼等在抗水分系，滑油，石油，汽油及醇方面顯示出高度的阻力且帶著夠好的熱阻對抗環境效應。

因此，在製造上述部件方面的一個基本原理是，最好藉由熱與壓力效應儘可能地用液態下的樹脂漏浸漬織物加強件結構並隨後的成型及固化處理做到完善。

熱後成型處理經常是必要的，然而，對熱固性基質而言是不可行的。

對於製造帶有熱塑型基質的複合材料來說，高基質黏度使完全潤濕和浸漬加強件結構的處理上非常不易。

又，不管施用熱和壓力加強纖維仍常常不夠嵌入，且氣體的混入亦不可能是完全排除。

一種自含有填充物料的陰離子型聚合的內醯胺，特別是內醯胺-6中製造鑄塑成型體之方法係說明於德國專利公

五、發明說明(2)

報第DE-A-2801990號。與內醯胺熔化物混合好的填充物料乃是要用以減少於鑄塑聚醯胺上所習知的成型體的干擾型巨大收縮。必須要注意的是，根據熟悉的先行技術此時進行的活化陰離子催化內醯胺聚合反應係採用二種各別的內醯胺熔化物，其中之一含有觸媒而另一種則是活化劑。

因此，本發明之目的是要獲得一種簡單、可靠的方法來製造含有一種性質固定的聚內醯胺基質可熱後成型處理的加強複合材料者。

本發明目的係藉由根據申請專利範圍第1項所述之製造可完全熱後成型處理且含有可包住加強纖維結構並由聚內醯胺組成具有顯著特徵的複合材料之方法，又可以此一方式製成的根據申請專利範圍第11項所述之複合材料而達成。

本發明目的尤其是藉由一種其中仍然處在低黏度狀態下的含活化劑及觸媒的內醯胺熔化物，在活化陰離子型內醯胺聚合一開始即浸透加強纖維結構，並將之完全包住以構成經聚合並堅固狀態下的複合材料的熱塑基質且於此一方式下能對熱塑基質進行熱後成型處理之方法而達成。

發明詳細說明

本發明案中，催化式活化的內醯胺熔化物係自內醯胺及同時含有呈溶體的活化劑與觸媒的0.5至15重量分的液態係中製成。

液態系主要由以下組成

a) 30至80重量分的

五、發明說明 (3)

a1) 至少一種N-取代羧酸醯胺化合物，及／或

a2) 至少一種N,N'-雙代脲化合物，作為溶劑兩者均可選擇性包含一個由彼等取代基構成之雜環核，

b) 5 至40重量分的至少一種鹼或鹼土內醯胺酯作為觸媒，

c) 5 至40重量分的至少一種激活陰離子型內醯胺聚合作用的化合物，

其中a)，b)和d)合計達100重量分，

及其中另外可選擇性含有

d) 方法-及／或特性-附屬的添加劑，

該添加劑不會或是定向影響聚合作用且係可與組成分a)，b)及c)相容者。

N,N'-雙代脲化合物a2)為一種習知化合物並係描述於例如：BASF公司刊物“BASF-Zwischenprodukte 1993”[BASF中間產物]中。

適當的N-取代羧酸醯胺化合物a1)和內醯胺酯b)則是描述於美國第3,575,938號專利中。

較佳活化化合物c)為封閉的異氰酸酯和聚異氰酸酯，碳化二亞胺和聚碳化二亞胺，尤其是利用內醯胺，或羥基脂肪酸烷基噁唑啉封閉者。

較佳使用的內醯胺有己內醯胺，庚內醯胺，月桂內醯胺及彼等混合物，玻璃-，礦物-，芳族聚醯胺-及碳-纖維的加強纖維品，條帶，織物，針織品，繡製品，無紗布，纖維束和粗紗品(rovings)等等，上面所述各項必須最大

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (4)

程度不含水分，並作為加強結構使用。

依本發明之方法乃以以下主要的優點為特徵：

- 可採用不會有任何老化問題的一種純乾燥的內醯胺熔化物來開始，

- 所使用含有活化劑與觸媒兩者的液態系於貯藏時非常穩定並可在上升溫度下和甚至在室溫下輕易地予以按劑量提升，另外，液態系只有在聚合反應開始前立即將之加入內醯胺中。

- 快速引發的活化陰離子型內醯胺聚合作用係能再生的，其速度可利用液態系中的溫度及活化劑／觸媒之濃度加以控制。

- 一於聚合作用剛開始時黏度低的內醯胺熔化物，對潤濕並浸漬加強纖維結構非常好，因這一原故可以大幅度防止由氣體混入或受損之加強纖維所造成的缺陷。

特別是對具有高容積比的密封加強纖維，例如：本發明所主張之加強纖維品，條帶，織物，針織品，繡製品，無紗布，纖維束及粗紗布等等的結構而言尤為有利。

這樣，利用本發明方法即可製成具有良好纖維基質黏著的加強纖維的複合材料。

又，按照本發明之方法特別有利用來連續式製造複合材料。

而與此相反，依先前技術的複合材料因是自一種聚合物高黏性的聚醯胺熔化物中製成，通常要求高壓力、高溫以及顯然地較長的處理時間，而這一切只會增加時複合

五、發明說明(5)

材料的損壞危險。

對於相對低黏度內醃胺熔化物，劑量一定容量和均勻攪拌的液態系可藉由本發明之方法輕易地予以完成。

再者，可選擇性地進行將添加劑連同液態系一起直接加入到內醃胺熔化物裏及／或直接加入到活化但最好仍然是低黏度熔化物中。

一般所謂的靜電混合器，例如：瑞士Winterthur一家Sulzer公司所生產者，或是轉動混合管(mixing heads)，例如：芬蘭(FL)Balzers一家Dosiplast公司所生產者適合用於連續式法變式。

一種較佳方式乃利用液態系中活化劑與觸媒的濃度，活化劑類型以及反應溫度來控制聚合反應。

於處理過程中將反應溫度升到最高為300°C 以便加速反應速度。

於較佳的方法變式裏成型處理是連續式進行，此時對型材，平板及管子而言以拉擠成型法尤為最佳。

於特殊的方法變式中成型處理時期至少部份完成聚合作用。

複合材料係可熱後成型處理，相互間或是與其它同一或相似相容的基質所製成的元件藉由例如：熔接方式連接起來，這樣，利用把溫度升到基質熔點以上複合材料可作為許多種成型操作之材料者。

根據本發明的複合材料作為成型體採用非常有利。這一方面，以定型元件用作電纜及電線套，結構型材用作輕

五、發明說明(6)

型材料結構，操作箱、裝置及機械等的構架元件為最佳。對於平板成形元件，藉由另加使用熱壓緊輥來製造非常有利。

根據本發明方法的一種較佳變式為製造可利用射出成型或擠壓法進一步加工處理之長纖維填料顆粒。若是於過程中注意不讓纖維受損則因此可造成具有非常優良機械性能之成型體。

另外，按照本發明之方法係同樣最佳適合用於所謂的樹脂轉移模製法及旋轉模製法，而以有使用到加強纖維結構者為佳。

利用成型體上作用之至少部份或分段壓力，真空及加熱，選擇性地達到或超越基質熔點的較佳熱後成型操作有，例如：利用沖壓或熔接之摺疊或三向成型法。

本發明同時包括可按照本發明方法生產之複合材料者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(7)

實例：

於一寬度為 1.5mm 的工具中填充重量為 1400g/m² 的碳纖維網或織品，因此，纖維的容積比約為 53vol%。當以乾氮氣沖洗時，使工具加熱達到 250°C。同時，於乾氮氣覆蓋層下利用 1.5 重量%的依申請專利第 1 項所述之液態系使內醯胺 12 熔化物活化並隨後將內醯胺 12 熔化物注射入纖維填充工具內。

在聚合作用起始時刻熔化物黏度才只是 10mPa.s.。由於黏度低，只用 1 bar 壓力就足夠用來填充工具及完全浸漬纖維。

聚合作用在 5 分鐘內完成。在冷卻到室溫之後，即可將複合部分移開。複合部分衝擊强度高，模數為 65GPa，應用溫度在 -40 與 110°C 之間。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱):

帶有可熱後成型聚內醯胺基質的
複合材料之製造方法

本發明提供一種利用活性陰離子聚合作用製造可熱後成型之帶含有加強纖維結構聚內醯胺基質的複合材料之方法，包括引發陰離子聚合作用藉由定量加入到無水內醯胺熔化物中一種液態系；使液態系與內醯胺熔化物均勻混合；接著，利用對溫度的控制藉聚合內醯胺熔化物而浸漬並包住加強纖維結構；之後，進行進一步聚合與成型作業；及非強制性可接下去進行熱後成型及／或隨後的處理。本發明並提供一種根據本方法所製成之複合材料。

英文發明摘要(發明之名稱): Process For Producing Composite Materials With a Polylactam Matrix Which Can Be Thermally Postformed

A process for producing by means of activated anionic polymerization composite materials which can be thermally postformed, consisting of a matrix of polylactam which encloses a reinforcing fiber structure, including the steps of initiating the anionic polymerization by dosing into an anhydrous lactam melt a liquid system; homogeneously admixing the liquid system with the lactam melt; subsequently, by controlling the temperature, impregnating and enclosing the reinforcement fiber structure by the polymerizing lactam melt; after which further polymerization and shaping take place; and which optionally is followed by postforming and/or subsequent thermal treatment is offered. Composite material produced in accordance with the process is also offered.

四、中文發明摘要(發明之名稱):

帶有可熱後成型聚內醯胺基質的
複合材料之製造方法

本發明提供一種利用活性陰離子聚合作用製造可熱後成型之帶含有加強纖維結構聚內醯胺基質的複合材料之方法，包括引發陰離子聚合作用藉由定量加入到無水內醯胺熔化物中一種液態系；使液態系與內醯胺熔化物均勻混合；接著，利用對溫度的控制藉聚合內醯胺熔化物而浸漬並包住加強纖維結構；之後，進行進一步聚合與成型作業；及非強制性可接下去進行熱後成型及／或隨後的處理。本發明並提供一種根據本方法所製成之複合材料。

英文發明摘要(發明之名稱): Process For Producing Composite Materials With a Polylactam Matrix Which Can Be Thermally Postformed

A process for producing by means of activated anionic polymerization composite materials which can be thermally postformed, consisting of a matrix of polylactam which encloses a reinforcing fiber structure, including the steps of initiating the anionic polymerization by dosing into an anhydrous lactam melt a liquid system; homogeneously admixing the liquid system with the lactam melt; subsequently, by controlling the temperature, impregnating and enclosing the reinforcement fiber structure by the polymerizing lactam melt; after which further polymerization and shaping take place; and which optionally is followed by postforming and/or subsequent thermal treatment is offered. Composite material produced in accordance with the process is also offered.

六、申請專利範圍

(修正本)

10

1. 一種利用活性陰離子聚合作用製造可熱後成型之含有包覆加強纖維結構聚內醯胺基質的複合材料之方法，包括以下步驟：

(1) 引發陰離子聚合作用乃藉由定量加入到無水內醯胺熔化物中一種液態系，該液態系主要包括：

(a) 30 到 80 重量分的

(a1) 至少一種 N-取代羧酸醯胺化合物，及／或

(a2) 至少一種 N,N'-雙代脲化合物，作為溶劑兩者均可選擇性包含一個由彼等取代基構成之雜環核，

(b) 5 至 40 重量分的至少一種鹼或鹼土內醯胺酯作為觸媒，

(c) 5 至 40 重量分的至少一種激活陰離子型內醯胺聚合作用的化合物，

其中(a)、(b)和(c)合計達 100 重量分，

及其中另外可選擇性含有

(d) 方法-及／或特性-附屬的添加劑，

該添加劑不會或是選擇性影響聚合作用且係可與組成

(a)、(b)及(c)相容者。

借此，該液態系於貯藏時穩定；

(2) 使液態系與該內醯胺熔化物均勻混合；

(3) 接著，利用對溫度的控制藉聚合內醯胺熔化物而浸漬並包住加強纖維結構；

(4) 之後，進行進一步聚合與成型作業；

(5) 非強制性可接下去進行熱後成型及／或隨後的熱處理。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

六、申請專利範圍

(修正本)

10

1. 一種利用活性陰離子聚合作用製造可熱後成型之含有包覆加強纖維結構聚內醯胺基質的複合材料之方法，包括以下步驟：

(1) 引發陰離子聚合作用乃藉由定量加入到無水內醯胺熔化物中一種液態系，該液態系主要包括：

(a) 30 到 80 重量分的

(a1) 至少一種 N-取代羧酸醯胺化合物，及／或

(a2) 至少一種 N,N'-雙代脲化合物，作為溶劑兩者均可選擇性包含一個由彼等取代基構成之雜環核，

(b) 5 至 40 重量分的至少一種鹼或鹼土內醯胺酯作為觸媒，

(c) 5 至 40 重量分的至少一種激活陰離子型內醯胺聚合作用的化合物，

其中(a)、(b)和(c)合計達 100 重量分，

及其中另外可選擇性含有

(d) 方法-及／或特性-附屬的添加劑，

該添加劑不會或是選擇性影響聚合作用且係可與組成

(a)、(b)及(c)相容者。

借此，該液態系於貯藏時穩定；

(2) 使液態系與該內醯胺熔化物均勻混合；

(3) 接著，利用對溫度的控制藉聚合內醯胺熔化物而浸漬並包住加強纖維結構；

(4) 之後，進行進一步聚合與成型作業；

(5) 非強制性可接下去進行熱後成型及／或隨後的熱處理。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

六、申請專利範圍

2.如申請專利範圍第1項所述之方法，其中：
聚內醯胺為聚己內醯胺，聚庚內醯胺，聚月桂內醯胺或彼等混合物。

3.如申請專利範圍第1項所述之方法，其中：
加強纖維結構為加強纖維品(fabrics)，條帶，織物，針織品，繡製品，無紗布，纖維束和粗紗品(rovings)等等或彼等組合物。

4.如申請專利範圍第1項所述之方法，其中：
加強纖維係選自玻璃-，礦物-，芳族聚醯胺-及碳-纖維族群。

5.如申請專利範圍第1項所述之方法，其中：
聚合過程係利用液態系中活化劑／觸媒的濃度，活化劑類型以及溫度予以控制。

6.如申請專利範圍第1項所述之方法，其中：
纖維結構浸漬過後，聚合溫度並沒有超過300℃。

7.如申請專利範圍第1項所述之方法，其中：
成型係在一模具內連續式進行以製成成型元件，平板，管子，或製成可成顆粒的壓實成型細條。

8.如申請專利範圍第7項所述之方法，其中：
成型係按照樹脂轉移造型法或利用旋轉造型法進行。

9.如申請專利範圍第1項所述之方法，其中：
熱後成型係在壓力、真空、及熱效應下進行。

10.一種複合材料，可經熱後成型並具有包覆加強纖維結構的聚內醯胺基質，該複合材料係根據申請專利範圍第1至9項中任一項所述之方法製成者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

結