



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104602904 A

(43) 申请公布日 2015. 05. 06

(21) 申请号 201380046743. 6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 07. 15

B32B 5/02(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/672, 021 2012. 07. 16 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 03. 09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/050472 2013. 07. 15

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/014813 EN 2014. 01. 23

(71) 申请人 韩华阿德公司

地址 美国弗吉尼亚州

(72) 发明人 K·库纳尔 M·O·梅森 C·哈珀

T·艾伯林

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 过晓东

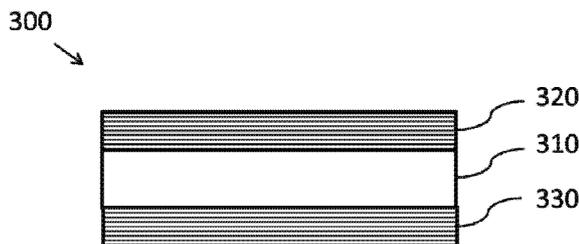
权利要求书6页 说明书20页 附图5页

(54) 发明名称

包括高熔体流动指数树脂的制品

(57) 摘要

本文描述的某些实施方案涉及包含一种或多种高熔体流动指数树脂的复合材料。在某些实例中,所述复合材料可用于提供汽车零件,例如车辆内部零件和车辆外部零件。在某些配置中,所述复合材料包含含增强纤维的纤维增强聚合物芯和通过ASTM D1238、条件L测量,含大于325g/10min的高熔体流动指数的树脂。



1. 一种热塑性复合材料制品, 包含含增强纤维的纤维增强热塑性聚合物芯层和通过 ASTM D1238、条件 L 测量, 含大于 325g/10min 的熔体流动指数的热塑性树脂。

2. 根据权利要求 1 所述的复合材料制品, 其中所述芯层可渗透并且包含约 0.1gm/cm³ 至约 1.8gm/cm³ 的密度。

3. 根据权利要求 1 所述的复合材料制品, 其中按所述芯层的体积计, 所述芯层包含介于约 20% 至约 80% 之间的孔隙率。

4. 根据权利要求 1 所述的复合材料制品, 其中所述包含大于 325g/10min 的熔体流动指数的热塑性树脂包含聚烯烃树脂、热塑性聚烯烃共混树脂、聚乙烯聚合物树脂、丁二烯聚合物树脂、丙烯酸聚合物树脂、聚酰胺树脂、聚酯树脂、聚碳酸酯树脂、聚酯碳酸酯树脂、聚苯乙烯树脂、丙烯腈苯乙烯聚合物树脂、丙烯腈 - 丙烯酸丁酯 - 苯乙烯聚合物树脂、聚醚酰亚胺树脂、聚苯醚树脂、聚氧化二甲苯树脂、聚苯硫醚树脂、聚醚树脂、聚醚酮树脂、聚缩醛树脂、聚氨基甲酸酯树脂、聚苯并咪唑树脂中的至少一种或其共聚物或混合物。

5. 根据权利要求 1 所述的复合材料制品, 其中所述增强纤维包含玻璃纤维、碳纤维、石墨纤维、合成有机纤维、无机纤维、天然纤维、矿物纤维、金属纤维、金属化无机纤维、金属化合成纤维、陶瓷纤维中的一种或多种或其组合。

6. 根据权利要求 1 所述的热塑性制品, 其中所述增强纤维包含玻璃纤维并且通过 ASTM D1238、条件 L 测量, 包含大于 325g/10min 的熔体流动指数的热塑性树脂包含聚丙烯。

7. 根据权利要求 1 所述的热塑性制品, 其中所述热塑性树脂通过 ASTM D1238、条件 L 测量, 包含大于 325g/10min 而小于 750g/10min 的熔体流动指数。

8. 根据权利要求 1 所述的热塑性制品, 其中所述热塑性树脂通过 ASTM D1238、条件 L 测量, 包含大于或等于 750g/10min 而小于 1000g/10min 的熔体流动指数。

9. 根据权利要求 1 所述的热塑性制品, 其中所述热塑性树脂通过 ASTM D1238、条件 L 测量, 包含大于 1000g/10min 而小于 1250g/10min 的熔体流动指数。

10. 根据权利要求 1 所述的热塑性制品, 其中所述热塑性树脂通过 ASTM D1238、条件 L 测量, 包含大于或等于 1250g/10min 的熔体流动指数。

11. 一种热塑性复合材料制品, 包含含增强纤维的纤维增强热塑性聚合物芯层和通过 ASTM D1238、条件 L 测量, 含大于 325g/10min 的熔体流动指数的热塑性树脂; 和

置于所述纤维增强热塑性聚合物芯层表面上的至少一表面层。

12. 根据权利要求 11 所述的复合材料制品, 其中所述芯层可渗透并且包含约 0.1gm/cm³ 至约 1.8gm/cm³ 的密度。

13. 根据权利要求 11 所述的复合材料制品, 其中按所述芯层的体积计, 所述芯层包含介于约 20% 至约 80% 之间的孔隙率。

14. 根据权利要求 11 所述的复合材料制品, 其中所述包含大于 325g/10min 的熔体流动指数的热塑性树脂包含聚烯烃树脂、热塑性聚烯烃共混树脂、聚乙烯聚合物树脂、丁二烯聚合物树脂、丙烯酸聚合物树脂、聚酰胺树脂、聚酯树脂、聚碳酸酯树脂、聚酯碳酸酯树脂、聚苯乙烯树脂、丙烯腈苯乙烯聚合物树脂、丙烯腈 - 丙烯酸丁酯 - 苯乙烯聚合物树脂、聚醚酰亚胺树脂、聚苯醚树脂、聚氧化二甲苯树脂、聚苯硫醚树脂、聚醚树脂、聚醚酮树脂、聚缩醛树脂、聚氨基甲酸酯树脂、聚苯并咪唑树脂中的至少一种或其共聚物或混合物。

15. 根据权利要求 11 所述的复合材料制品, 其中所述增强纤维包含玻璃纤维、碳纤维、

石墨纤维、合成有机纤维、无机纤维、天然纤维、矿物纤维、金属纤维、金属化无机纤维、金属化合成纤维、陶瓷纤维中的一种或多种或其组合。

16. 根据权利要求 11 所述的热塑性制品,其中所述表面层包含织物、薄膜、麻棉布及其组合中的一种或多种。

17. 根据权利要求 11 所述的热塑性制品,其中所述热塑性树脂通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于 325g/10min 而小于 750g/10min 的熔体流动指数。

18. 根据权利要求 11 所述的热塑性制品,其中所述热塑性树脂通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于或等于 750g/10min 而小于 1000g/10min 的熔体流动指数。

19. 根据权利要求 11 所述的热塑性制品,其中所述热塑性树脂通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于 1000g/10min 而小于 1250g/10min 的熔体流动指数。

20. 根据权利要求 11 所述的热塑性制品,其中所述热塑性树脂通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于或等于 1250g/10min 的熔体流动指数。

21. 根据权利要求 11 所述的热塑性复合材料制品,其中置于所述芯层上的所述表面层包含至少 100g/10min 的熔体流动指数的树脂。

22. 根据权利要求 21 所述的热塑性复合材料制品,其中置于所述芯层上的所述表面层包含至少 325g/10min 的熔体流动指数的树脂。

23. 根据权利要求 11 所述的热塑性复合材料制品,进一步包含置于所述芯层反面上的附加表面层。

24. 根据权利要求 23 所述的热塑性复合材料制品,其中置于所述芯层上的所述表面层包含至少 100g/10min 的熔体流动指数的树脂,而置于所述芯层反面上的所述附加表面层包含小于 100g/10min 的熔体流动指数的树脂。

25. 根据权利要求 23 所述的热塑性复合材料制品,其中置于所述芯层上的所述表面层包含至少 100g/10min 的熔体流动指数的树脂,而置于所述芯层反面上的所述附加表面层包含至少 100g/10min 的熔体流动指数的树脂。

26. 根据权利要求 22 所述的热塑性制品,其中所述附加表面层包含织物、薄膜、麻棉布及其组合中的一种或多种。

27. 根据权利要求 22 所述的热塑性制品,其中所述表面层和所述附加表面层含相同材料。

28. 根据权利要求 22 所述的热塑性制品,其中所述热塑性芯层包含通过 ASTM D1238 测量,包含大于 325g/10min 的熔体流动指数的聚丙烯树脂,并且所述增强纤维包含玻璃纤维。

29. 根据权利要求 22 所述的热塑性制品,其中所述制品的基重介于约 300gsm 和约 3000gsm 之间。

30. 根据权利要求 22 所述的热塑性制品,其中所述制品包含的基重比含熔体流动指数小于约 100g/10min 的树脂的参考制品的基重低约 10%,其中所述制品进一步包含在纵向或横向或两个方向上,与所述参考制品大体上相似的弯曲倾斜度。

31. 一种复合材料制品,包含可渗透的纤维增强热塑性芯层,所述芯层包含与通过 ASTM D1238 测量,包含大于 325g/10min 的熔体流动指数的热塑性树脂粘在一起的多根增强纤维。

32. 根据权利要求 31 所述的复合材料制品,其中所述可渗透芯层包含约 0.1gm/cm³ 至约 1.8gm/cm³ 的密度。

33. 根据权利要求 31 所述的复合材料制品,进一步包含置于所述芯层表面上的第一增强层。

34. 根据权利要求 33 所述的复合材料制品,其中所述第一增强层包含增强纤维的基质和热塑性树脂。

35. 根据权利要求 34 所述的复合材料制品,其中所述第一增强层的所述热塑性树脂通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于 325g/10min 的熔体流动指数。

36. 根据权利要求 35 所述的复合材料制品,其中所述增强纤维的基质包含呈双向定位的纤维。

37. 根据权利要求 35 所述的复合材料制品,进一步包含置于所述芯层反面上的第二增强层。

38. 根据权利要求 36 所述的复合材料制品,其中所述第二增强层包含增强纤维的基质和热塑性树脂。

39. 根据权利要求 37 所述的复合材料制品,其中所述第二增强层的所述热塑性树脂通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于 325g/10min 的熔体流动指数。

40. 根据权利要求 39 所述的复合材料制品,其中在所述第一增强层和所述第二增强层的每一层中的所述增强纤维的基质包含呈双向定位的纤维。

41. 一种预浸组合物,包含多根分散于通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于 325g/10min 的熔体流动指数的热塑性树脂中的增强纤维。

42. 根据权利要求 41 所述的预浸组合物,基于所述预浸组合物的重量,包含约 20-70 重量%的所述热塑性树脂。

43. 根据权利要求 41 所述的预浸组合物,进一步包含至少一种添加剂。

44. 根据权利要求 41 所述的预浸组合物,其中包含大于 325g/10min 的熔体流动指数的所述热塑性树脂包含聚烯烃树脂、热塑性聚烯烃共混树脂、聚乙烯聚合物树脂、丁二烯聚合物树脂、丙烯酸聚合物树脂、聚酰胺树脂、聚酯树脂、聚碳酸酯树脂、聚酯碳酸酯树脂、聚苯乙烯树脂、丙烯腈苯乙烯聚合物树脂、丙烯腈-丙烯酸丁酯-苯乙烯聚合物树脂、聚醚酰亚胺树脂、聚苯醚树脂、聚氧化二甲苯树脂、聚苯硫醚树脂、聚醚树脂、聚醚酮树脂、聚缩醛树脂、聚氨基甲酸酯树脂、聚苯并咪唑树脂中的至少一种或其共聚物或混合物。

45. 根据权利要求 41 所述的预浸组合物,其中所述增强纤维包含玻璃纤维、碳纤维、石墨纤维、合成有机纤维、无机纤维、天然纤维、矿物纤维、金属纤维、金属化无机纤维、金属化合成纤维、陶瓷纤维中的一种或多种或其组合。

46. 根据权利要求 41 所述的预浸组合物,其中所述增强纤维包含玻璃纤维并且通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于 325g/10min 的熔体流动指数的热塑性树脂包含聚丙烯。

47. 根据权利要求 41 所述的预浸组合物,其中所述热塑性树脂通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于 325g/10min 而小于 750g/10min 的熔体流动指数。

48. 根据权利要求 41 所述的预浸组合物,其中所述热塑性树脂通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于或等于 750g/10min 而小于 1000g/10min 的熔体流动指数。

49. 根据权利要求 41 所述的预浸组合物,其中所述热塑性树脂通过 ASTM D1238、条件

L 测量,包含大于 1000g/10min 而小于 1250g/10min 的熔体流动指数。

50. 根据权利要求 41 所述的预浸组合物,其中所述热塑性树脂通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于或等于 1250g/10min 的熔体流动指数。

51. 一种热塑性复合材料制品,包含热塑性高熔体流动指数树脂和分散于所述树脂中的增强纤维,其中所述高熔体流动指数树脂按有效量存在以提供小于 16gsm-cm/N 的基重 / 弯曲倾斜度比(在纵向上通过改进的弯曲试验测量)或小于 26gsm-cm/N 的基重 / 弯曲倾斜度比(在横向上通过改进的弯曲试验测量)。

52. 根据权利要求 51 所述的热塑性复合材料制品,其中所述热塑性树脂通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于 325g/10min 而小于 750g/10min 的熔体流动指数。

53. 根据权利要求 51 所述的热塑性复合材料制品,其中所述热塑性树脂通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于或等于 750g/10min 而小于 1000g/10min 的熔体流动指数。

54. 根据权利要求 51 所述的热塑性复合材料制品,其中所述热塑性树脂通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于 1000g/10min 而小于 1250g/10min 的熔体流动指数。

55. 根据权利要求 51 所述的热塑性复合材料制品,其中所述热塑性树脂通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于或等于 1250g/10min 的熔体流动指数。

56. 一种热塑性复合材料制品,包含高熔体流动指数树脂和分散于所述树脂中的增强纤维,其中所述高熔体流动指数树脂按有效量存在以提供小于 42gsm/N 的基重 / 纵向峰值负载比。

57. 根据权利要求 56 所述的热塑性复合材料制品,其中所述热塑性树脂通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于 325g/10min 而小于 750g/10min 的熔体流动指数。

58. 根据权利要求 56 所述的热塑性复合材料制品,其中所述热塑性树脂通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于或等于 750g/10min 而小于 1000g/10min 的熔体流动指数。

59. 根据权利要求 56 所述的热塑性复合材料制品,其中所述热塑性树脂通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于 1000g/10min 而小于 1250g/10min 的熔体流动指数。

60. 根据权利要求 56 所述的热塑性复合材料制品,其中所述热塑性树脂通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于或等于 1250g/10min 的熔体流动指数。

61. 一种热塑性复合材料制品,包含高熔体流动指数树脂和分散于所述树脂中的增强纤维,其中所述高熔体流动指数树脂按有效量存在以提供小于 57gsm/N 的基重 / 横向峰值负载比。

62. 根据权利要求 56 所述的热塑性复合材料制品,其中所述热塑性树脂通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于 325g/10min 而小于 750g/10min 的熔体流动指数。

63. 根据权利要求 56 所述的热塑性复合材料制品,其中所述热塑性树脂通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于或等于 750g/10min 而小于 1000g/10min 的熔体流动指数。

64. 根据权利要求 56 所述的热塑性复合材料制品,其中所述热塑性树脂通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于 1000g/10min 而小于 1250g/10min 的熔体流动指数。

65. 根据权利要求 56 所述的热塑性复合材料制品,其中所述热塑性树脂通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于或等于 1250g/10min 的熔体流动指数。

66. 一种方法,包括:

将增强纤维和包含高熔体流动指数的聚合物树脂添加到经搅拌的含液泡沫中形成聚

合物树脂和增强纤维的分散混合物；

将所述增强纤维和聚合物树脂的分散混合物沉积在成形支撑元件上；

排空所述液体以形成网；

高于所述聚合物树脂的软化温度加热所述网；并且

压缩所述网至预定厚度形成所述聚合物材料。

67. 根据权利要求 66 所述的方法,进一步包括在所述压缩网上安置表面层。

68. 根据权利要求 66 所述的方法,进一步包括选择通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于 325g/10min 而小于 750g/10min 的熔体流动指数的聚合物树脂。

69. 根据权利要求 66 所述的方法,进一步包括选择通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于或等于 750g/10min 而小于 1000g/10min 的熔体流动指数的聚合物树脂。

70. 根据权利要求 66 所述的方法,进一步包括选择通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于 1000g/10min 而小于 1250g/10min 的熔体流动指数的聚合物树脂。

71. 一种促进车辆零件成形的的方法,所述方法包括提供包含含增强纤维的纤维增强聚合物芯的复合材料,所述增强纤维分散于通过 ASTM D1238、条件 L 测量,含大于 325g/10min 的高熔体流动指数的树脂中。

72. 根据权利要求 71 所述的方法,其中所述树脂通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于 325g/10min 而小于 750g/10min 的熔体流动指数。

73. 根据权利要求 71 所述的方法,其中所述树脂包含通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于或等于 750g/10min 而小于 1000g/10min 的熔体流动指数的聚合物树脂。

74. 根据权利要求 71 所述的方法,其中所述树脂通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于 1000g/10min 而小于 1250g/10min 的熔体流动指数的聚合物树脂。

75. 根据权利要求 71 所述的方法,其中所述树脂通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于或等于 1250g/10min 的熔体流动指数。

76. 根据权利要求 71 所述的方法,其中所述复合材料包含至少一置于所述聚合物芯上的表面层。

77. 根据权利要求 76 所述的方法,其中所述表面层包含高熔体流动指数树脂。

78. 根据权利要求 77 所述的方法,其中所述表面层包含织物、薄膜、麻棉布及其组合中的一种或多种。

79. 根据权利要求 71 所述的方法,其中所述芯的基重 / 弯曲倾斜度比小于 13.5gsm-cm/N。

80. 根据权利要求 71 所述的方法,其中所述芯的基重 / 纵向峰值负载比小于 42gsm/N。

81. 一种促进车辆零件成形的的方法,所述方法包括提供包含含高熔体流动指数树脂的纤维增强聚合物芯和置于所述纤维增强聚合物芯上的表面层的热塑性复合材料制品。

82. 根据权利要求 81 所述的方法,其中所述树脂通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于 325g/10min 而小于 750g/10min 的熔体流动指数。

83. 根据权利要求 81 所述的方法,其中所述树脂包含通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于或等于 750g/10min 而小于 1000g/10min 的熔体流动指数的聚合物树脂。

84. 根据权利要求 81 所述的方法,其中所述树脂通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于 1000g/10min 而小于 1250g/10min 的熔体流动指数的聚合物树脂。

85. 根据权利要求 81 所述的方法,其中所述树脂通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于或等于 1250g/10min 的熔体流动指数。

包括高熔体流动指数树脂的制品

[0001] 优选权申请

[0002] 本申请要求 2012 年 7 月 16 日提交的美国临时申请 No. 61/672,021 的优先权,其全部公开内容特此以引用的方式并入本文。

技术领域

[0003] 本申请与包括一种或多种高熔体流动指数树脂的制品有关。具体而言,本文描述的某些实施方案涉及包括通过 ASTM D1238、条件 L 试验,熔体流动指数大于 325g/10min 的熔体流动树脂的复合材料制品。

[0004] 发明背景

[0005] 设计了通常供汽车和建筑材料应用的制品以满足许多竞争性且严格的性能规范。

发明内容

[0006] 一方面,提供了包含含增强纤维的纤维增强热塑性聚合物芯层和树脂,例如包含高熔体流动指数的热塑性树脂,例如通过 ASTM D1238、条件 L 测量,熔体流动指数大于 100g/10min 或大于 325g/10min 的热塑性树脂的热塑性复合材料制品。

[0007] 在某些实施方案中,所述芯层可渗透并且包含约 0.1gm/cm³至约 1.8gm/cm³的密度。在其它实施方案中,按所述芯层的体积计,所述芯层包含介于约 20%至约 80%之间的孔隙率。在另外的实施方案中,包含大于 325g/10min 的熔体流动指数的树脂包含聚烯烃树脂、热塑性聚烯烃共混树脂、聚乙烯聚合物树脂、丁二烯聚合物树脂、丙烯酸聚合物树脂、聚酰胺树脂、聚酯树脂、聚碳酸酯树脂、聚酯碳酸酯树脂、聚苯乙烯树脂、丙烯腈苯乙烯聚合物树脂、丙烯腈-丙烯酸丁酯-苯乙烯聚合物树脂、聚醚酰亚胺树脂、聚苯醚树脂、聚氧化二甲苯树脂、聚苯硫醚树脂、聚醚树脂、聚醚酮树脂、聚缩醛树脂、聚氨基甲酸酯树脂、聚苯并咪唑树脂中的至少一种或其共聚物或混合物。在一些实例中,增强纤维包含玻璃纤维、碳纤维、石墨纤维、合成有机纤维、无机纤维、天然纤维、矿物纤维、金属纤维、金属化无机纤维、金属化合物纤维、陶瓷纤维中的一种或多种或其组合。在某些实例中,增强纤维包含玻璃纤维并且包含高熔体流动指数的树脂包含聚丙烯。

[0008] 在一些实例中,所述树脂通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于 325g/10min 而小于 750g/10min 的熔体流动指数。在其它实例中,所述树脂通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于或等于 750g/10min 而小于 1000g/10min 的熔体流动指数。在其它实例中,所述树脂通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于 1000g/10min 而小于 1250g/10min 的熔体流动指数。在另外的实例中,所述树脂通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于或等于 1250g/10min 的熔体流动指数。

[0009] 另一方面,提供了包含含增强纤维的纤维增强热塑性聚合物芯层和通过 ASTM D1238、条件 L 测量,含大于 325g/10min 的熔体流动指数的热塑性树脂的热塑性复合材料制品。在一些实施方案中,所述复合材料制品还包括至少一置于纤维增强热塑性聚合物芯层表面上的表面层。

[0010] 在某一些实例中,所述芯层可渗透并且包含约 $0.1\text{gm}/\text{cm}^3$ 至约 $1.8\text{gm}/\text{cm}^3$ 的密度。在其它实例中,按所述芯层的体积计,所述芯层包含介于约 20% 至约 80% 之间的孔隙率。在某些实施方案中,包含大于 $325\text{g}/10\text{min}$ 的熔体流动指数的热塑性树脂包含聚烯烃树脂、热塑性聚烯烃共混树脂、聚乙烯聚合物树脂、丁二烯聚合物树脂、丙烯酸聚合物树脂、聚酰胺树脂、聚酯树脂、聚碳酸酯树脂、聚酯碳酸酯树脂、聚苯乙烯树脂、丙烯腈苯乙烯聚合物树脂、丙烯腈-丙烯酸丁酯-苯乙烯聚合物树脂、聚醚酰亚胺树脂、聚苯醚树脂、聚氧化二甲苯树脂、聚苯硫醚树脂、聚醚树脂、聚醚酮树脂、聚缩醛树脂、聚氨基甲酸酯树脂、聚苯并咪唑树脂中的至少一种或其共聚物或混合物。在某些实例中,增强纤维包含玻璃纤维、碳纤维、石墨纤维、合成有机纤维、无机纤维、天然纤维、矿物纤维、金属纤维、金属化无机纤维、金属化合成纤维、陶瓷纤维中的一种或多种或其组合。在一些实施方案中,所述表面层包含织物、薄膜、麻棉布及其组合中的一种或多种。

[0011] 在某些实例中,所述热塑性树脂通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于 $325\text{g}/10\text{min}$ 而小于 $750\text{g}/10\text{min}$ 的熔体流动指数。在一些实例中,所述热塑性树脂通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于或等于 $750\text{g}/10\text{min}$ 而小于 $1000\text{g}/10\text{min}$ 的熔体流动指数。在其它实例中,所述热塑性树脂通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于 $1000\text{g}/10\text{min}$ 而小于 $1250\text{g}/10\text{min}$ 的熔体流动指数。在另外的实例中,所述热塑性树脂通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于或等于 $1250\text{g}/10\text{min}$ 的熔体流动指数。在其它实例中,置于芯层上的表面层包含至少 $100\text{g}/10\text{min}$ 的熔体流动指数的树脂。在一些实施方案中,置于芯层上的表面层包含至少 $325\text{g}/10\text{min}$ 的熔体流动指数的树脂。

[0012] 在其它实施方案中,附加表面层可置于所述芯层的反面上。在一些实施方案中,置于芯层上的表面层包含至少 $100\text{g}/10\text{min}$ 的熔体流动指数的树脂,并且置于芯层反面上的附加表面层包含小于 $100\text{g}/10\text{min}$ 的熔体流动指数的树脂。在某些实例中,置于芯层上的表面层包含至少 $100\text{g}/10\text{min}$ 的熔体流动指数的树脂,并且置于芯层反面上的附加表面层包含至少 $100\text{g}/10\text{min}$ 的熔体流动指数的树脂。在某些实施方案中,附加表面层包含织物、薄膜、麻棉布及其组合中的一种或多种。在某些实例中,表面层和附加表面层包含相同材料。在某些实施方案中,热塑性芯层包含通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于 $325\text{g}/10\text{min}$ 的熔体流动指数的聚丙烯树脂并且增强纤维包含玻璃纤维。在一些实施方案中,所述制品的基重介于约 300gsm 和约 3000gsm 之间。在其它实施方案中,所述制品包含的基重比含熔体流动指数小于约 $100\text{g}/10\text{min}$ 的树脂的参考制品的基重低约 10%,其中所述制品进一步包含在纵向或横向或两个方向上,与所述参考制品大体上相似的弯曲倾斜度。

[0013] 再一方面,描述了一种复合材料制品,其包含可渗透的纤维增强热塑性芯层,所述芯层包含与通过 ASTM D1238 测量,包含大于 $325\text{g}/10\text{min}$ 的熔体流动指数的热塑性树脂粘在一起的多根增强纤维。

[0014] 在某些实施方案中,可渗透芯层包含约 $0.1\text{gm}/\text{cm}^3$ 至约 $1.8\text{gm}/\text{cm}^3$ 的密度。在其它实施方案中,所述制品可包括置于所述芯层表面上的第一增强层。在一些实例中,所述第一增强层包含增强纤维的基质和热塑性树脂。在另外的实例中,第一增强层的热塑性树脂通过 ASTM D1238 测量,包含大于 $325\text{g}/10\text{min}$ 的熔体流动指数。在其它实例中,增强纤维的基质包含呈双向定位的纤维,例如在单层或多层中存在的双向定位纤维。在某些实施方案中,所述制品可包括置于芯层反面上的第二增强层。在一些实例中,第二增强层包含增强纤

维的基质和热塑性树脂。在某些实例中,第二增强层的热塑性树脂通过 ASTM D1238 测量,包含大于 325g/10min 的熔体流动指数。在其它实例中,在第一增强层和第二增强层的每一层中的增强纤维的基质包含呈双向定位的纤维。

[0015] 另一方面,公开了一种预浸组合物,其包含多根分散于通过 ASTM D1238 测量,包含大于 325g/10min 的熔体流动指数的热塑性树脂中的增强纤维。

[0016] 在一些实施方案中,基于所述预浸组合物的重量,所述树脂的载重量为所述热塑性树脂的约 20-70 重量%。在某些实例中,所述组合物可包括至少一种添加剂。在某些实施方案中,所述热塑性树脂包含聚烯烃树脂、热塑性聚烯烃共混树脂、聚乙烯聚合物树脂、丁二烯聚合物树脂、丙烯酸聚合物树脂、聚酰胺树脂、聚酯树脂、聚碳酸酯树脂、聚酯碳酸酯树脂、聚苯乙烯树脂、丙烯腈苯乙烯聚合物树脂、丙烯腈-丙烯酸丁酯-苯乙烯聚合物树脂、聚醚酰亚胺树脂、聚苯醚树脂、聚氧化二甲苯树脂、聚苯硫醚树脂、聚醚树脂、聚醚酮树脂、聚缩醛树脂、聚氨基甲酸酯树脂、聚苯并咪唑树脂中的至少一种或其共聚物或混合物。在一些实例中,所述增强纤维包含玻璃纤维、碳纤维、石墨纤维、合成有机纤维、无机纤维、天然纤维、矿物纤维、金属纤维、金属化无机纤维、金属化合成纤维、陶瓷纤维中的一种或多种或其组合。在其它实例中,所述增强纤维包含玻璃纤维并且通过 ASTM D1238 测量,包含大于 325g/10min 的熔体流动指数的热塑性树脂包含聚丙烯。

[0017] 在某些实例中,所述热塑性树脂通过 ASTM D1238 测量,包含大于 325g/10min 而小于 750g/10min 的熔体流动指数。在其它实例中,所述热塑性树脂通过 ASTM D1238 测量,包含大于或等于 750g/10min 而小于 1000g/10min 的熔体流动指数。在一些实例中,所述热塑性树脂通过 ASTM D1238 测量,包含大于 1000g/10min 而小于 1250g/10min 的熔体流动指数。在另外的实例中,所述热塑性树脂通过 ASTM D1238 测量,包含大于或等于 1250g/10min 的熔体流动指数。

[0018] 另一方面,通过了一种热塑性复合材料制品,其包含热塑性高熔体流动指数树脂和分散于所述树脂中的增强纤维,其中所述高熔体流动指数树脂按有效量存在以提供小于 15gsm-cm/N 的基重/弯曲倾斜度比(在纵向上通过改进的弯曲试验测量)。另一方面,通过了一种热塑性复合材料制品,其包含热塑性高熔体流动指数树脂和分散于所述树脂中的增强纤维,其中所述高熔体流动指数树脂按有效量存在以提供小于 15gsm-cm/N 的基重/弯曲倾斜度比(在横向上通过改进的弯曲试验测量)。改进的弯曲试验法是 ASTM D790 的变型并且本文进行了更加详细地描述。

[0019] 在某些实施方案中,所述热塑性树脂通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于 325g/10min 而小于 750g/10min 的熔体流动指数。在其它实例中,所述热塑性树脂通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于或等于 750g/10min 而小于 1000g/10min 的熔体流动指数。在一些实例中,所述热塑性树脂通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于 1000g/10min 而小于 1250g/10min 的熔体流动指数。在另外的实例中,所述热塑性树脂通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于或等于 1250g/10min 的熔体流动指数。

[0020] 再一方面,描述了一种热塑性复合材料制品,其包含高熔体流动指数树脂和分散于所述树脂中的增强纤维,其中所述高熔体流动指数树脂按有效量存在以提供小于约 66gsm/N,例如小于 42gsm/N 的基重/纵向峰值负载比。

[0021] 在某些实施方案中,所述热塑性树脂通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于

325g/10min 而小于 750g/10min 的熔体流动指数。在其它实施方案中,所述热塑性树脂通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于或等于 750g/10min 而小于 1000g/10min 的熔体流动指数。在某些实例中,所述热塑性树脂通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于 1000g/10min 而小于 1250g/10min 的熔体流动指数。在其它实例中,所述热塑性树脂通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于或等于 1250g/10min 的熔体流动指数。

[0022] 另一方面,公开了一种热塑性复合材料制品,其包含高熔体流动指数树脂和分散于所述树脂中的增强纤维,其中所述高熔体流动指数树脂按有效量存在以提供小于 90gsm/N 的基重 / 横向峰值负载比。

[0023] 在某些实例中,所述热塑性树脂通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于 325g/10min 而小于 750g/10min 的熔体流动指数。在其它实例中,所述热塑性树脂通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于或等于 750g/10min 而小于 1000g/10min 的熔体流动指数。在另外的实例中,所述热塑性树脂通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于 1000g/10min 而小于 1250g/10min 的熔体流动指数。在其它实施方案中,所述热塑性树脂通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于或等于 1250g/10min 的熔体流动指数。

[0024] 再一方面,提供了一种方法,包括:将增强纤维和包含高熔体流动指数的聚合物树脂添加到经搅拌的含液泡沫中形成聚合物树脂和增强纤维的分散混合物;将所述增强纤维和聚合物树脂的分散混合物沉积在成形支撑元件上;排空所述液体以形成网;高于所述聚合物树脂的软化温度加热所述网;并且压缩所述网至预定厚度形成所述聚合物材料。

[0025] 在某些实施方案中,所述方法可包括在所述压缩网上安置一表面层。在一些实例中,所述方法可包括选择通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于 325g/10min 而小于 750g/10min 的熔体流动指数的聚合物树脂。在其它实例中,所述方法可包括选择通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于或等于 750g/10min 而小于 1000g/10min 的熔体流动指数的聚合物树脂。在另外的实例中,所述方法可包括选择通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于 1000g/10min 而小于 1250g/10min 的熔体流动指数的聚合物树脂。

[0026] 另一方面,提供了一种促进车辆零件成型的方法,所述方法包括提供包含增强纤维的纤维增强聚合物芯的复合材料,所述增强纤维分散于通过 ASTM D1238、条件 L 测量,含大于 325g/10min 的高熔体流动指数的树脂中。

[0027] 在某些实施方案中,所述树脂通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于 325g/10min 而小于 750g/10min 的熔体流动指数。在其它实施方案中,所述树脂通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于或等于 750g/10min 而小于 1000g/10min 的熔体流动指数。在某些实施方案中,所述树脂通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于 1000g/10min 而小于 1250g/10min 的熔体流动指数。在某些实施方案中,所述树脂通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于或等于 1250g/10min 的熔体流动指数。

[0028] 在一些实施方案中,所述复合材料包含至少一置于所述聚合物芯上的表面层。在其它实施方案中,所述表面层包含高熔体流动指数树脂。在另外的实施方案中,所述表面层包含织物、薄膜、麻棉布及其组合中的一种或多种。在其它实施方案中,所述芯的基重 / 弯曲倾斜度比小于 20gsm-cm/N。在其它实施方案中,所述芯的基重 / 纵向峰值负载比小于 66gsm/N。

[0029] 再一方面,提供了一种促进车辆零件成型的方法,所述方法包括提供包含高熔

体流动指数树脂的纤维增强聚合物芯和置于所述纤维增强聚合物芯上的表面层的热塑性复合材料制品。

[0030] 在某些实施方案中,所述树脂通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于 325g/10min 而小于 750g/10min 的熔体流动指数。在一些实施方案中,所述树脂通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于或等于 750g/10min 而小于 1000g/10min 的熔体流动指数。在某些实施方案中,所述树脂通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于 1000g/10min 而小于 1250g/10min 的熔体流动指数。在其它实施方案中,所述树脂通过 ASTM D1238、条件 L 测量,包含大于或等于 1250g/10min 的熔体流动指数。

[0031] 下面更加详细地描述了另外的特征、方面、实例和实施方案。

附图说明

[0032] 参考附图描述了某些实施方案,其中:

[0033] 图 1A 为根据某些实例,包含高熔体流动指数树脂的芯层的图解;

[0034] 图 1B 为根据某些实例,至少一个芯层包含高熔体流动指数树脂,相互偶联的两个芯层的图解;

[0035] 图 2 为根据某些实例,包含包括高熔体流动指数树脂的芯层和置于芯层上的表面层的复合材料制品的图解;

[0036] 图 3 为根据某些实例,包含包括高熔体流动指数树脂的芯层和置于芯层每一侧上的表面层的复合材料制品的图解;

[0037] 图 4-7 为根据某些实例,包括包含高熔体流动指数树脂的芯层和置于芯层上的表面层条带的制品的图解;

[0038] 图 8 为根据某些实例,包含含高熔体流动指数树脂的热塑性芯层和置于热塑性芯层上的两个表面层的复合材料制品的图解;并且

[0039] 图 9 为根据某些实例,包含含高熔体流动指数树脂的热塑性芯层和置于热塑性芯层上的多个表面层的复合材料制品的图解。

[0040] 本领域中的普通技术人员将认识到,鉴于在此公开的权益,图中的某些尺寸或特征可能已经放大、失真或以其它非常规或不成比例的方式显示,以提供更加用户友好的版本的附图。图中的描绘未指定特定厚度、宽度或长度,并且图中组件的相对尺寸并非旨在限制图中任何组件的尺寸。在下面的描述中指定尺寸或值时,提供所述尺寸或值仅仅是为了说明的目的。另外,并未借助于图中某些部分的阴影,指定需要的特定材料或排列,并且即使图中的不同组件可能包括用于区分的阴影,但若需要,不同组件也可包括相同或相似材料。

具体实施方式

[0041] 下面参考单数和复数术语描述了某些实施方案,以便提供对本文公开的技术的用户友好性描述。除非像本文描述的特定实施方案中存在那样另外注明,这些术语仅仅是为了方便而非旨在将所述制品、复合材料和其他主题限制为包括或不包括某些特征。

[0042] 在本文描述的某些实例中,可使用一种或多种高熔体流动指数树脂生产制品。术语“高熔体流动树脂”为一相对术语并且通常指热塑性聚合物的熔体易于流动。在一些实

实施方案中,术语“高”指通过 ASTM D1238、条件 L 测量,其熔体流动指数为约 100g/10min 或更高的树脂。在其它实施方案中,术语“高”指通过 ASTM D1238、条件 L 测量,其熔体流动指数为 325g/10min 或更高,或大于 325g/10min,例如 350g/10min、400g/10min、450g/10min、500g/10min、550g/10min、600g/10min 或更高的树脂。在一些实施方案中,本文将熔体流动指数大于 325g/10min,但小于 750g/10min 的树脂称为“快速熔体流动树脂”。在某些实例中,将熔体流动指数大于或等于 750g/10min,但小于 1000g/10min 的树脂称为“超级熔体流动树脂”。在其它实施方案中,将熔体流动指数大于或等于 1000g/10min,但小于 1250g/10min 的树脂称为“超高级熔体流动树脂”。还有另外的实施方案中,将熔体流动指数大于或等于 1250g/10min 的树脂称为“极端熔体流动树脂”。选择用于本文所述制品中的特定树脂可能取决于,例如所需制品总重、其所需物理性质、生产成本、生产时间和所需制品最终用途。在某些实施方案中,在保持所需物理性质的同时,本文所述包括高熔体流动树脂的制品可减重。高熔体流动树脂用于车辆零件中时,由于在仍然保持车辆零件的所需结构和物理特征的同时总重减轻,所以可以达到更高的油耗定额。

[0043] 在某些实施方案中,本文提到试验 ASTM D1238 时,如同在 ASTM D1238 试验法的“条件 L”中所指定那样,所用温度为 230℃ 且负载为 2.16kg。除非从指定了不同条件的上下文中明确可见,提到 ASTM D1238 指条件 L。

[0044] 在某些实例中,用于提供包括高熔体流动指数树脂的制品的确切加工条件可以改变。在一些实施方案中,与除高熔体流动指数树脂外的树脂所用的加工温度相比,加工温度可更低。因为可能在更低温度下加热所述制品或总体加热时间可能更少,所以使用更低温度节约能源并且可减少生产时间。在一些实施方案中,高熔体流动指数树脂也可能包括比存在于除高熔体流动指数树脂外的树脂中更少量的热稳定剂。可能可取的是,降低加工温度以免高熔体流动指数树脂降解。在一些实施方案中,可向高熔体流动指数树脂中添加一种或多种热稳定剂,以降低其在暴露于高温时可能降解的可能性。虽然可按有效量添加这种热稳定剂以阻止树脂的降解,但是理想添加量并未将最终制品的基重改变至这种不必要的程度或改变高熔体流动指数树脂赋予制品的物理性质。

[0045] 在某些实施方案中,高熔体流动树脂可混有与一种或多种添加剂或材料以赋予混合物所需特征。例如,高熔体流动树脂可混有可赋予包括高熔体流动树脂的制品所需物理性质的颗粒、粉末、晶须、填料、粘合剂、纤维或其它材料。在某些实施方案中,可向高熔体流动树脂添加阻燃材料,例如卤化材料、含磷材料、氮化材料或其它适合阻燃剂。在其它实施方案中,固化之前或固化之后,可向高熔体流动树脂添加防烟剂、去氧剂、紫外光抑制剂、染料、着色剂、色素或其它材料。

[0046] 在一些实施方案中,所述添加剂可能包括可赋予所述制品更大强度的增强材料。例如,使用高熔体流动树脂生产的复合材料制品可包括一种或多种适合类型的增强材料,以赋予所述复合材料所需的强度和 / 或机械性质。在一些实施方案中,增强材料可为一种或多种类型的纤维。说明类型的纤维包括但不限于玻璃纤维、碳纤维、石墨纤维、合成有机纤维,特别是高模量有机纤维例如对位和间位 - 芳纶纤维、尼龙纤维、聚酯纤维或本文所述适合用作纤维的任何高熔体流动指数树脂,天然纤维例如大麻、剑麻、黄麻、亚麻、椰壳纤维、洋麻和纤维素纤维,矿物纤维例如玄武岩、矿渣棉(例如岩石或渣棉)、硅灰石、硅铝矾土硅石等或其混合物,金属纤维、金属化天然和 / 或合成纤维、陶瓷纤维、纱线纤维或其混

合物。在一些实施方案中,可在使用之前化学处理所述纤维,以提供所需官能团或赋予所述纤维其它物理性质。按聚合物芯的重量计,所述聚合物芯中的纤维含量可从约 20%至约 90%,更特别是从约 50%至约 70%。通常,所述复合材料的纤维含量可在约 20 重量%至约 90%之间变化,更特别地按复合材料的重量计,在约 40%至约 80%之间变化。所用纤维的特定尺寸和 / 或取向可能至少部分取决于所用聚合物材料和 / 或所得复合材料的所需性质。鉴于本公开的权益,另外的适合类型的纤维、纤维尺寸和量将易于由本领域中的普通技术人员选择。在一非限制性示例中,分散于高熔体流动指数树脂内,形成复合材料的聚合物芯材料的纤维,例如通常直径大于约 5 微米,更特别地为约 5 微米至约 22 微米,并且长度为约 5mm 至约 200mm;更特别地,纤维直径可为约微米至约 22 微米并且纤维长度可为约 5mm 至约 75mm。

[0047] 在一些实施方案中,任选与一种或多种增强材料组合的高熔体流动指数树脂的存在在可允许使用具有较低基重的制品,同时保持具有较高基重的制品的性质。例如,可使用包含大于 325 克 / 10 分钟的熔体流动指数树脂,基重为 450 克 / 平方米 (gsm) 或更低的树脂生产制品。在一些实施方案中,这种制品可能具有与基重为 500gsm 的制品相似的物理性质。例如,通过使用高熔体流动指数树脂,制品的基重可减轻至少 10%,更特别地至少 15%,例如至少 20%或至少 25%,同时保持与具有较高基重的制品大体上相似的物理性质。

[0048] 在某些实施方案中,高熔体流动指数树脂可用于包含高熔体流动指数和任选一种或多种聚合材料的芯层。在一些实施方案中,高熔体流动指数树脂可能是或可能包含热塑性材料,例如本文所述的说明性热塑性材料。若需要,所述芯可包含增强材料,例如纤维、晶须、粉末、颗粒、可交联材料或可增加总体强度或赋予芯材料所需机械性质的其它材料。存在增强材料时,它们可呈连续或不连续形式,均匀地存在于整个芯中或与其它区域相比以更高的量局部化或存在于一些区域中。在增强材料为纤维的实施方案中,根据芯材料的所需性质,所述纤维可相互平行、相互垂直排列或在特定角度方向不存在。

[0049] 在某些实施方案中,高熔体流动指数树脂可用于提供复合材料制品。这种复合材料可提供许多属性,例如它们可模制成形为各种适合的结构和非结构制品,包括但不限于汽车结构组件例如保险杠、内部顶蓬、底部护罩、挡泥板内衬、挡泥板翼板、防撞击滑板、横梁、仪表板和内外装饰零件。在其它实例中,所述复合材料可用作或可为建筑物护墙板、隔音板、车辆仪表板、轻质结构构件(例如房车中存在的轻质结构构件)、风轮机刀片、风轮机外壳、光电池面板背衬的一部分,或使用或包括可提供更高可成形性的轻质材料可能可取的其它应用。

[0050] 在某些实施方案中,用于外部结构应用的传统玻璃纤维复合材料通常可经压缩流动模制并且在其最终零件形状上可大体无孔。通过比较,用于汽车内部应用的低密度玻璃纤维复合材料通常实质上可为半结构式并且多孔且轻质,密度范围从 0.1 至 1.8g/cm³并且含有 5%至 95%均匀分布于成品零件厚度上的孔隙。某些汽车规格要求轻质、良好弯曲、冲击和其它机械性质,以及良好的热成形性特征和 / 或改善的机械性质。

[0051] 在本文所述的某些实例中,复合材料制品包含一种或多种高熔体流动指数树脂的芯。在一些实施方案中,高熔体流动指数树脂可包含热塑性材料,例如本文所述的说明性热塑性材料。若需要,复合材料的芯可包括增强材料,例如纤维、晶须、粉末、颗粒、可交联材料或可增加总体强度或赋予芯材料所需机械性质的其它材料。存在增强材料时,它们可呈

连续或不连续形式,均匀地存在于整个芯中或与其它区域相比以更高的量局部化或存在于一些区域中。在增强材料为纤维的实施方案中,根据芯材料的所需性质,所述纤维可相互平行、相互正交排列或在特定角度方向不存在。

[0052] 在某些实施方案中,外表面层或表皮可置于或存在于芯材料的一侧或两侧或选择其区域或部分。术语“表皮”广泛使用并且旨在包括层、织物、薄膜和可在芯材料上形成或可预成型并且随后置于芯材料上或选择其区域或部分的其它材料。在某些实例中,所用表皮有效允许将所述制品加工成所需最终形状或零件。

[0053] 在某些实例中,所述复合材料可提供改善的机械性质,包括在较低基重下改善的弯曲模量、更高的峰值负载和倾斜度、更高的弯曲倾斜度或在所述复合材料中改善的其它适合机械性质。虽然不需要,但是可通过将一种或多种高熔体流动指数树脂用于本文所述复合材料中改善一种以上的机械性质,例如峰值负载弯曲模量增加,和/或可单独或相互组合地改善本文指出的复合材料的机械特征。

[0054] 在某些实施方案中,所述复合材料可多孔、无孔或包括多孔的区域,同时包含无孔的其它区域。复合材料中存在的确切孔隙率可根据复合材料的预期用途改变。在某些实施方案中,按聚合物芯的体积计,聚合物芯可包含大于0%的孔隙率,更特别地按聚合物芯的体积计,介于0%以上至约95%之间,并且还更特别地按聚合物芯的体积计,介于约30%至约70%之间。虽然不需要,但是也可能包括聚合物芯的整个复合材料无孔或孔隙率在前述范围内,例如复合材料的孔隙率可能通常为复合材料总体积的0%以上至约95%,更特别地按复合材料的总体积计,介于0%以上至约95%之间,并且还更特别地按复合材料的总体积计,介于约30%至约70%之间。还有其它实例中,所述芯或整个复合材料可能包含为0-30%、10-40%、20-50%、30-60%、40-70%、50-80%、60-90%、0-40%、0-50%、0-60%、0-70%、0-80%、0-90%、10-50%、10-60%、10-70%、10-80%、10-90%、10-95%、20-60%、20-70%、20-80%、20-90%、20-95%、30-70%、30-80%、30-90%、30-95%、40-80%、40-90%、40-95%、50-90%、50-95%、60-95%、70-80%、70-90%、70-95%、80-90%、80-95%或这些示例性范围内的任何说明性值的孔隙率。若需要,所述芯或整个复合材料的孔隙率可大于95%,例如可为约96%或97%。

[0055] 在某些实例中,复合材料通常包括为聚合材料,可起到胶粘剂、粘合剂、树脂的作用,或有效赋予复合材料所需性质的高熔体流动指数树脂。在一些实施方案中,高熔体流动指数树脂可为或可包括聚合物树脂或聚合松香。可包含高熔体流动指数的说明类型的聚合物树脂包括但不限于基于聚烯烃树脂、热塑性聚烯烃共混树脂、聚乙烯聚合物树脂、丁二烯聚合物树脂、丙烯酸聚合物树脂、聚酰胺树脂、聚酯树脂、聚碳酸酯树脂、聚酯碳酸酯树脂、聚苯乙烯树脂、丙烯腈苯乙烯聚合物树脂、丙烯腈-丙烯酸丁酯-苯乙烯聚合物树脂、聚酰亚胺树脂、聚苯醚树脂、聚氧化二甲苯树脂、聚苯硫醚树脂、聚醚树脂、聚醚酮树脂、聚缩醛树脂、聚氨基甲酸酯树脂、聚苯并咪唑树脂及其共聚物、混合物和组合的聚合物树脂。在一些实施方案中,高熔体流动指数树脂可包括两种聚合物树脂、三种聚合物树脂、四种聚合物树脂或更多。在其它实例中,复合材料的不同部分可包括不同的聚合物材料组成。例如,复合材料的第一区域可包括第一高熔体流动指数树脂,而复合材料的第二区域可包括不同于第一高熔体流动指数树脂的第二高熔体流动指数树脂。也可使用可通过热或其它辐射充分软化以允许熔化和/或模制,在复合材料加工或成形期间未经化学或热分解(至任何实质

性程度)的其它高熔体流动指数树脂。鉴于本公开的权益,本领域中的普通技术人员将易于选择其它这种适合的高熔体流动指数树脂。

[0056] 在一些实施方案中,高熔体流动指数树脂可在用于本文所述的复合材料之前,经预先加工或化学处理。例如,可在其使用之前向高熔体流动指数树脂添加热稳定剂、软化剂、粘度调节剂、增稠剂、离液剂、稀释剂或其它物质,以提供复合材料制品。在某些实例中,可向高熔体流动指数树脂添加分散剂以帮助高熔体流动指数树脂与用于提供所述制品的其它组分混合。

[0057] 在某些实施方案中,本文所述的复合材料可包含玻璃纤维毡热塑性复合材料(GMT)。这样一种毡由 HANWHAAZDEL, Inc. 制备并且以商标 **SUPERLITE®** 毡出售。优选地,虽然根据特定应用需求,面密度可小于 400g/m² 或大于 4000g/m²,但是这种 GMT 的面密度从约 400 克每平方米 GMT (g/m²) 至约 4000g/m²。在一些实施方案中,上部密度可小于约 4000g/m²。所述毡包括高 MFI 树脂和 / 或一层或多层具有高 MFI 树脂的表皮时,GMT 的基重可减轻或低于 400gsm,未损害所需物理性质。

[0058] 在某些实例中,通常可使用短切玻璃纤维、高熔体流动指数树脂和热塑性聚合薄膜和 / 或用玻璃纤维或热塑性树脂纤维例如聚丙烯 (PP)、聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT)、聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚碳酸酯 (PC)、PC/PBT 共混物或 PC/PET 共混物制成的机织织物或非织造织物制备玻璃纤维毡热塑性复合材料。在一些实施方案中,PP、PBT、PET、PC/PET 共混物或 PC/PBT 共混物可用作高熔体流动指数树脂。为生产玻璃纤维毡,可向装备有叶轮的开顶式搅拌桶内装的分散泡沫中,添加或计量高熔体流动指数树脂、增强材料和 / 或其它添加剂。不希望受任何特定理论约束,泡沫的捕集气穴的存在可帮助分散玻璃纤维和高熔体流动指数树脂。在一些实例中,可经由分配歧管将玻璃和高熔体流动指数树脂的分散混合物泵送到位于造纸机丝网部分上方的流浆箱。然后可在使用真空为移动丝网筛提供分散混合物时,去除泡沫,而非玻璃纤维或高熔体流动指数树脂,不断生成均匀的纤维湿网。可使湿网穿过适合温度下的干燥器以降低含水量并且熔融或软化高熔体流动指数树脂。当热网离开干燥器时,可通过使玻璃纤维网、热塑性树脂和热塑性聚合薄膜穿过一套加热滚筒的钳子,将表面层例如热塑性薄膜层压到所述网上。非织造和 / 或机织织物层也可连同热塑性薄膜一起或代替热塑性薄膜附着于所述网的一侧或两侧以利于容易地处理玻璃纤维增强毡。然后可使复合材料穿过张力辊并连续切成(截成)所需尺寸,用于稍后形成成品制品。例如,在美国专利 No. 6,923,494、4,978,489、4,944,843、4,964,935、4,734,321、5,053,449、4,925,615、5,609,966 和美国专利申请公布 No. US 2005/0082881、US2005/0228108、US 2005/0217932、US 2005/0215698、US2005/0164023 和 US 2005/0161865 中描述了关于制备此类 GMT 复合材料,包括适合材料和用于形成此类复合材料的加工条件的更多信息。

[0059] 图中示出了包括高熔体流动指数树脂的制品的某些说明性构造。现参考图 1A,示出了复合材料 100,其包含含高熔体流动指数树脂的层 110。层 110 可包括本文所述那些材料中的任何一种或多种,例如使用玻璃纤维和包含聚丙烯或聚对苯二甲酸丁二酯或其组合的高熔体流动指数树脂或其它适合的高熔体流动指数树脂生产的 GMT 复合材料。在一些实施方案中,层 110 的基重可从约 150gsm 变为约 3000gsm,更特别地约 200gsm 至约 3000gsm,例如约 500-1800gsm。在某些实例中,层 110 的尺寸可为约 1m 宽 × 约 6m 长,更特别地约

2m 宽 × 约 5m 长, 例如约 2m 宽 × 约 4m 长。在一些实施方案中, 复合材料的总厚度可从约 0.5mm 变为约 30mm, 更特别地约 3mm 至约 25mm, 例如约 0.5mm 至约 10mm。在堆叠或堆积分一张张层 110 用于运输之前, 可将层 110 的总体尺寸和大小定形或修整为所需大小。

[0060] 在一些实例中, 可将层 110 连接或偶联到与层 110 相似的另一层上, 以提供如图 1B 所示的双层堆叠。例如, 制品 150 可包括置于层 110 上的层 120。在一些实施方案中, 层 120 可包括熔体流动指数小于 100g/10 分钟的树脂。在其它实施方案中, 层 110、120 的每一层可包括相同高熔体流动指数树脂, 而在另外的实例中, 层 120 可包括至少一种不同于层 110 中使用的高熔体流动指数树脂的高熔体流动指数树脂。若需要, 可在层 110、120 之间放置一种或多种胶粘剂或其它材料, 以使其相互偶联。在一些实施方案中, 层之间不存在胶粘剂或其它材料, 并且加热层 110、120 以使其软化可用于使两个层 110、120 相互偶联。若需要, 制品 150 可加固、穿过滚筒、压缩、模制或经受一个或多个偶联后步骤, 以提供所需厚度、形状、孔隙率或其它物理性质。虽然图 1B 中将两个层 110、120 显示为具有大体上相同的厚度, 但是两个层 110、120 的厚度可以改变。例如, 可能可取的是, 为层 110、120 其中之一在该层设计用于赋予所述制品结构硬度时构造更大的厚度。在一些构造中, 用于层 110、120 的每一层的纤维或其它添加剂可能相同或可能不同。例如, 可能可取的是, 在层 110 中使用第一类型纤维, 而在层 120 中使用第二不同类型的纤维, 以赋予最终制品所需的整体性质。在一些实例中, 在层 110、120 中可使用相同类型的纤维, 但是若需要, 纤维载重量可改变以在制品 150 内提供从面到面的纤维梯度。在某些实例中, 若需要, 可将包含高熔体流动指数树脂 (或包含熔体流动指数小于 100g/10 分钟的树脂) 的一个或多个附加层偶联到制品 150 上, 以提供三层堆叠、四层堆叠或多层堆叠。

[0061] 在某些实施方案中, 描述了一种复合材料制品, 其包含含高熔体流动指数树脂的芯层和置于其上的表面层。在一些实施方案中, 芯层为如图 1A 所示的单层或可为根据图 1B 显示和描述的双层或多层堆叠。现参考图 2, 示出了包含芯层 210 和置于其上的表面层或表皮 220 的复合材料制品 200。在一些实例中, 芯层 210 包含如本文所述, 任选与一种或多种类型的纤维增强材料组合的一种或多种高熔体流动指数树脂。虽然将表面层 220 显示为置于芯层 210 的上平面, 但是表面层 220 也可置于与芯层 210 的纵平面垂直的表面上, 例如芯层 210 的一侧或多侧或芯层 210 的两个平面和侧面上。在一些构造中, 从芯层 210 的一侧到芯层 210 的另一侧, 表面层 220 通常可连续。在某些情况下, 表面层 220 可置于芯层 210 上的条带或补片上, 以便芯层 210 的某些部分暴露于环境中。在其它实施方案中, 在芯层 210 的平面上表面层 220 可能具有不同厚度。例如, 表面层 220 的某些区域可能比表面层 220 的其它区域厚, 为某些区域提供所需强度或性质。在一些实施方案中, 表面层 220 可包含纤维, 例如在层 220 中可能存在单向或双向纤维。在层 220 中存在双向纤维时, 所述纤维可相互呈 90 度、相互呈 45 度定位或相互呈其它角度定位。在一些情况下, 在层 220 中可能存在第一纤维平面并且在层 220 中可能存在第二纤维平面。每个纤维平面均可包含相互大体平行且位于同一平面上的纤维。两个不同纤维平面的纤维可相互垂直排列, 例如若需要可按 0/90 取向存在。

[0062] 在某些实施方案中, 表面层 220 可包括其自身的熔体流动指数小于 100g/10 分钟的树脂。在其它实施方案中, 表面层 220 可包括包含至少为 100g/10 分钟的熔体流动指数的高熔体流动指数树脂, 例如包含至少为 325g/10 分钟, 更特别地至少为 500g/10 分钟的熔

体流动指数的树脂。芯层 210 和表面层 220 均包括高熔体流动指数树脂时,可使熔体流动指数匹配,以致芯层 210 和表面层 220 各自的熔体流动指数大体上相同。在其它实施方案中,芯层 210 和表面层 220 的熔体流动指数为正偏移,以致芯层 210 的树脂的熔体流动指数高于表面层 220 的树脂的熔体流动指数。在某些实施方案中,芯层 210 和表面层 220 的熔体流动指数为负偏移,以致芯层 210 的树脂的熔体流动指数低于表面层 220 的树脂的熔体流动指数。在某些实施方案中,表面层 220 中的树脂可包括树脂混合物,其中至少一种可具有与芯层 210 中存在的树脂大体上相同的熔体流动指数。表面层中两种树脂的混合可改变总体熔体流动指数至不同于芯层 210 中的树脂或树脂混合物的熔体流动指数。即使在芯层 210 和表面层 220 的树脂的熔体流动指数大体上相同时,芯层 210 和表面层 220 中所用树脂的确切组成也可能相同或可能不同。

[0063] 在某些实施方案中,在芯层 210 成形后可将表面层 220 置于芯层 210 上,并且可能以某种方式层压、粘合或附着于芯层 210 上。在某些实施方案中,可选择表面层 220,以包含至少为 10gsm,更特别地至少为 20gsm、40gsm、60gsm、90gsm、100gsm、120gsm、140gsm、150gsm、200gsm、225gsm、250gsm、300gsm、400gsm、500gsm 或更高的基重。在某些实施方案中,表面层 220 可能是或可能包括薄膜、织物(例如机织织物或非织造织物)、麻棉布、面纱或其组合。在其它构造中,表面层 220 可能包含两种或更多种不同材料。例如,表面层 220 可包括织造材料和非织造材料。

[0064] 在某些实施方案中,图 2 所示制品 200 可包括置于层 210 上的附加层,以提供表面层堆叠。在一些实施方案中,表面层堆叠的每一层可能相同,而在其它实施方案中,表面层堆叠的层可以完全不同或表面层堆叠中至少两层可以不同。在存在表面层堆叠的一些实施方案中,表面层堆叠的至少一层包含熔体流动指数至少为 100g/10 分钟,更特别地至少为 325g/10 分钟,例如至少 500g/10 分钟的树脂。在其它实施方案中,表面层堆叠的至少两层包含熔体流动指数至少为 100g/10 分钟,更特别地至少为 325g/10 分钟,例如至少 500g/10 分钟的树脂。在某些实施方案中,表面层堆叠的全部层均包含熔体流动指数至少为 100g/10 分钟,更特别地至少为 325g/10 分钟,例如至少 500g/10 分钟的树脂。表面层堆叠的层具有相似熔体流动指数时,树脂的组成可能相同或可能不同。在一些实施方案中,表面层堆叠的至少一层可包括芯层中存在的树脂或增强材料。在其它实施方案中,在芯层和表面层堆叠的每一层中可存在相似增强材料,例如玻璃纤维。在一些实施方案中,表面层堆叠的至少一层包括与芯层中存在的增强材料不同的增强材料。

[0065] 在某些实例中,提供了包含两个表面层的制品。参考图 3,制品 300 包含芯层 310、置于芯层 310 一个表面上的第一表面层 320 和置于芯层 310 反面上的第二表面层 330。在某些实施方案中,第一和第二表面层 320、330 可相同,而在其它实施方案中,第一和第二表面层可不同。在某些实例中,芯层 310 可包括高熔体流动指数树脂,例如熔体流动指数为 325g/10min 或更高的树脂,并且每个表面层 320、330 均可包括除高熔体流动指数树脂外的树脂,例如熔体流动指数小于 100g/10min 的树脂。在一些实施方案中,表面层 320、330 至少其中之一可包括高熔体流动指数树脂,而在其它实施方案中,表面层 320、330 均可包括高熔体流动指数树脂。表面层 320、330 其中之一或二者中存在高熔体流动指数树脂时,芯层 310 可能或可能不包括高熔体流动指数树脂,例如芯可包括熔体流动指数小于 100g/10min 的树脂。在一些实施方案中,至少一层,例如芯层 310 或一个或两个表面层 320、330 可包括

包含大于或等于 100g/10 分钟,例如大于或等于 325g/10min,大于 325g/10min 或甚至大于 500g/10min 的熔体流动指数的树脂。在一些实例中,芯层 310 和表面层 320 可包括高熔体流动指数树脂,而表面层 330 可包括熔体流动指数小于 100g/10min 的树脂。

[0066] 在某些实例中,芯层 310 可包括一种或多种增强材料以为制品 300 提供所需物理性质。在一些实施方案中,增强材料可呈纤维、晶须、粉末或其它材料的形式。在一些实施方案中,表面层 320、330 至少其中之一可包括芯层中存在的增强材料。在其它实施方案中,在芯层和其中一个或两个表面层 320、330 中可存在相似增强材料,例如玻璃纤维。在一些实施方案中,表面层 320、330 至少其中之一包括与芯层 310 中存在的增强材料不同的增强材料。在一些实施方案中,在每一层 320、330 中均可存在增强材料,但是它们可能不一定是相同的增强材料或以相同的量存在。在一些实例中,表面层 320、330 其中之一可包括参考图 2 所述的表面层堆叠,而在其它实施方案中,表面层 320、330 均可包括参考图 2 所述的表面层堆叠。在某些实施方案中,每个表面层 320、330 均可能是或可能包括薄膜、织物(例如机织织物或非织造织物)、麻棉布、面纱或其组合。在一些构造中,表面层 320、330 包括相同材料,而在其它构造中,在表面层 320 中存在与表面层 330 中存在的材料不同的一种或多种材料。若需要,每个或两个表面层 320、330 可包含两种或更多种不同材料。例如,表面层 320 可包括织造材料和非织造材料,而表面层 330 可包括两种不同类型的织造材料。

[0067] 在某些实施方案中,在芯 310 成形后可将表面层 320、330 的每一层均置于芯 310 上,并且可能以某种方式层压、粘合或附着于芯 310 上。不希望受任何特定科学理论的约束,加工期间,可任选通过使用胶粘剂,与芯的聚合物组分融合,使表面层与聚合物芯结合,以在芯和表面层 320、330 之间提供足够的粘合强度,以便防止在热成形期间层。在一些实例中,胶粘剂可呈层形式,例如薄膜、涂层或贴到芯和 / 或表面层上的其它类型的层,而在其它实例中,胶粘剂可间断置于表面层 320、330 和芯层 310 之间。若需要,芯和表面层之间可存在散布颗粒,并且所述颗粒可能,但不需要,在芯和表面层之间提供粘附力(或附加粘附力)。表面层 320、330 可同时添加到芯层 310 上,或者,若需要,可将第一表面层 320 粘合或层压到芯层 310 上并且随后将第二表面层 330 粘合或层压到芯层 310 上。在一些实施方案中,将第一表面层 320 添加到芯层 310 上,但未进行粘合或层压工艺,直至将第二层 330 添加到芯层 310 上。可能可取的是,在加工之前,例如使用超声焊接,将第一表面层 320 的区域钉或焊接到芯层 310 上,以防止在将第二表面层 330 添加到芯层 310 上时,第一表面层 320 变得与芯层 310 脱离。

[0068] 在某些实施方案中,可将表面层 320 和 330 中的至少一层选择为包含至少 10gsm 的基重。在某些实例中,可将表面层 320、330 中的每一层选择为包含至少 10gsm 的基重。每个表面层的基重可能相同或可能不同。制品中存在两个表面层时,芯层的基重可为约 300gsm 至约 3000gsm。在某些实施方案中,表面层 320、330 中的每一层可能独立包括在组成上可变,例如具有不同纤维、不同树脂含量或不同基重的区域。

[0069] 在一些实施方案在,可向图 3 所示制品,例如在表面层 320 的上面添加附加芯层,以致存在两个芯层并且为表面层 220 分隔开。然后可向附加芯层添加附加表面层以提供一叠层。若需要,可堆叠附加芯和表面层以提供包含多个芯层和表面层的多层制品。

[0070] 在某些实施方案中,可使用许多方法生产图 1-3 中所示的复合材料制品。例如,复合材料通常可制备成各种形式,例如薄板或薄膜、作为预成型衬底上的层材料或根据所需

特定应用呈其它更具刚性的形式。对于某些应用而言,复合材料可呈薄板形式提供并且除表面层外,在这种薄板的一个或两个表面上可任选包括一个或多个附加层。在一个例子中,这种附加表面层或表皮层可为(例如)薄膜、非织造麻棉布、面纱、机织织物或其组合。若需要,表面层可透气并且在热成形和/或模制操作期间可大幅伸展并且遍布于复合材料制品。另外,这种层可带粘性,例如涂到含纤维的热塑性材料表面的热塑性材料(例如,乙烯丙烯酸共聚物或其它此类聚合物)。通常,特别是呈薄板形式时,复合材料制品的面密度可从约150gsm变为约4000gsm,更特别地约500gsm至约3000gsm,例如约300gsm至约500gsm,或约500gsm至约750gsm或约750gsm至约2500gsm。

[0071] 在某些实施方案中,本文所述的复合材料可用于提供中间和最终形式的制品,包括用于汽车和其它应用,包括但不限于车身底板、包裹架、整装式塔盘、顶棚、门模块、仪表板拔顶装置、主体和罩板、侧壁板,例如用于房车、货运班轮、前和/或后立柱饰板、遮阳伞等的建筑制品。其它此类制品将对技术人员显而易见。可使用许多方法,包括但不限于压力成形、热成形、热冲压、真空成形、压缩成形和高压浸出,将复合材料模制成各种制品。例如,在美国专利 No. 6,923,494 和 5,601,679 和在 DuBois 和 Pribble 的“Plastics Mold Engineering Handbook”,1995 年第 5 版第 468-498 页和其它地方,描述了说明性方法。

[0072] 在某些实例中,本文所述的表面层可置于芯层的整个表面上,可间断地置于所述表面或可置于补片中。图 4-7 中示出了显示具有呈不同方式布置的表皮材料的复合材料的透视图的图解。参考图 4,复合材料 400 包含芯层 410 和通常沿复合材料制品 400 的长轴方向布置的表面层材料 420 和 425 条带。不希望受任何特定科学理论约束,将表面层置于需要附加补强的区域可能是可取的。在一些实施方案中,可将一个或多个补片置于现有表面上以为那些区域提供附加补强。条带 420 和 425 的确切尺寸、宽度和组成可以改变并且通常由与用于生产本文所述表面层相同的材料并且使用相同工艺生产所述条带。在一些实施方案中,可将条带 420 和 425 的至少一个选择为包括高熔体流动指数树脂。在某些实例中,可将条带 420 和 425 的每一个均选择为包含高熔体流动指数树脂。条带 420 和 425 的组成和尺寸无需相同。另外,条带 420 和 425 的每一个的区域可包括不同组成,例如不同纤维、不同孔隙率和不同高熔体流动指数树脂等。在其它构造中,芯的整个平坦表面均可包括第一表面层和条带,例如图 4 所示的条带,可置于与第一表面层相反的表面。虽然图 4 示出了包含两个条带 420 和 425 的复合材料 400,也可使用多个条带,例如可存在 3、4、5、6 个或更多个独立条带。在一些实施方案中,在复合材料制品成形为所需结构或形状,例如汽车零件之前,可由最终用户贴上所述条带。

[0073] 参考图 5,示出了复合材料制品 500,其包含芯层 510 和在通常与复合材料制品 500 的长轴方向垂直的方向上,置于芯层 510 上的多个表面条带 520、525 和 530。如本文所述,将表面条带置于复合材料制品需要附加补强的区域,例如边缘上可能是可取的。条带 520、525 和 530 的确切尺寸、宽度和组成可以改变并且通常由与用于生产本文所述表面层相同的材料并且使用相同工艺生产所述条带。在一些实施方案中,条带 520、525 和 530 中的至少一个包含高熔体流动指数树脂。在其它实施方案中,条带 520、525 和 530 中的至少两个包含高熔体流动指数树脂。在某些实例中,条带 520、525 和 530 全部包含高熔体流动指数树脂。条带 520、525 和 530 也可包括在不同条带 520、525 和 530 可能相同或可能不同的增强材料。在某些实例中,可选择条带 520、525 和 530 中的至少一个以提供至少 10gsm 的基

重。在某些实例中,可选择条带 520、525 和 530 中的至少两个以包含至少 10gsm 的基重。在其它实例中,可选择条带 520、525 和 530 的每一个以包含至少 10gsm 的基重。若需要,条带 520、525 和 530 的每一个的区域均可包括不同组成,例如不同纤维、不同孔隙率、不同高熔体流动指数树脂。在其它构造中,芯层 510 的整个平坦表面均可包括第一表面层和条带,例如图 5 所示的条带,可置于第一表面层上。虽然图 5 示出了包含三个条带 520、525 和 530 的复合材料 500,也可使用三个以上条带,例如可存在 4、5、6 个或更多个独立条带。在一些实施方案中,在复合材料制品成形为所需结构或形状,例如汽车零件之前,可由最终用户贴上所述条带。

[0074] 在条带置于芯材料上的某些实施方案中,可提供一个以上的条带,并且不同条带在复合材料上的定位可不同。参考图 6,复合材料制品 600 包含芯 610、置于芯 610 上的第一条带 620 和置于第一条带 620 上的第二条带 630。第二条带 630 与第一条带 620 垂直布置。在某些情况下,条带 620 和 630 之间的夹角无需为 90 度,例如可小于 90 度。图 6 所示的实施方案包含紧靠芯 610 布置的第一条带 620,但是在其它实例中,条带 630 可紧靠芯 610 布置而条带 620 可置于条带 630 上。如本文所述,将条带置于复合材料提供附加补强的区域中可能是可取的。条带 620 和 630 的确切尺寸、宽度和组成可以改变并且通常由与用于生产本文所述表面层相同的材料并且使用相同工艺生产所述条带。在一些实施方案中,可将条带 620 和 630 中的至少一个选择为包含如本文所述的高熔体流动指数树脂。在其它实施方案中,可将两个条带 620 和 630 选择为包含如本文所述的高熔体流动指数树脂。在一些实例中,至少一个条带包含至少 10gsm 的基重。在某些实例中,条带 620 和 630 的每一个均包含至少 10gsm 的基重。条带 620 和 630 的组成和尺寸无需相同。另外,条带 620 和 630 的每一个的区域可包括不同组成,例如不同纤维、不同孔隙率、不同高熔体流动指数树脂等。在其它构造中,芯的整个平坦表面均可包括第一表面层和条带,例如图 6 所示的条带,可置于第一表面层上。虽然图 6 示出了包含两个条带 620 和 630 的复合材料制品 600,也可使用多个条带,例如可存在 3、4、5、6 个或更多个独立条带。在一些实施方案中,在复合材料制品成形为所需结构或形状,例如汽车零件之前,可由最终用户贴上所述条带。

[0075] 在两个或更多个条带置于芯上的某些实施方案中,条带的不同区域可按不同方式布置。参考图 7,复合材料制品 700 包含芯层 710 与置于芯层 710 上的条带 720、725、730 和 735。条带 735 与芯 710 呈直接接触并且在条带 720 和 730 下方定位,而条带 725 位于条带 720 和 730 之上。在一不同构造中,条带 735 可定位于条带 730 下方,但是在条带 720 之上。

[0076] 如本文所述,将表皮材料置于复合材料将要经受深冲压工艺的区域可能是可取的,而可让未经受区域无表皮。条带 720、725、730 和 735 的确切尺寸、宽度和组成可以改变并且通常可由与用于生产本文所述表皮相同的材料并且使用相同工艺生产所述条带。在一些实施方案中,条带 720、725、730 和 735 中的至少一个可包括高熔体流动指数树脂。在其它实施方案中,条带 720、725、730 和 735 中的至少两个可包括高熔体流动指数树脂。在一些实例中,条带 720、725、730 和 735 中的至少三个可包括高熔体流动指数树脂。在某些实施方案中,条带 720、725、730 和 735 全部可包括高熔体流动指数树脂。在某些实施方案中,条带 720、725、730 和 735 中的至少一个可具有至少 10gsm 的基重。在其它实施方案中,条带 520、525、530 和 535 中的至少两个可具有至少 10gsm 的基重。在另外的实施方案中,条带 720、725、730 和 735 中的至少三个可具有至少 10gsm 的基重。在某些实例中,条带 720、

725、730 和 735 的每一个均可具有至少 10gsm 的基重。条带 720、725、730 和 735 的组成和尺寸无需相同。另外，条带 720、725、730 和 735 的每一个的区域可包括不同组成，例如不同纤维、不同孔隙率、不同高熔体流动指数树脂等。在其它构造中，芯的整个平坦表面均可包括第一表面层和条带，例如图 7 所示的条带，可置于第一表面层上。虽然图 7 示出了包含四个条带 720、725、730 和 735 的复合材料 700，也可使用四个以上的条带，例如可存在 5、6、7、8 个或更多个独立条带。在一些实施方案中，在复合材料制品成形为所需结构或形状，例如汽车零件之前，可由最终用户贴上所述条带。

[0077] 在某些实施方案中，图 8 和 9 显示了轻质热塑性复合材料的实施方案。参考图 8，轻质复合材料制品 810 包含包括第一表面 814 和第二表面 816 的轻质多孔聚合物芯层 812。第一表面层 818 可附着于芯层 812 的第一表面 814。第二表面层 820 可附着于芯 812 的第二表面 816。若需要，可将任选装饰表面层 822 粘合到第二表面层 820。在一些实施方案中，热塑性复合材料制品 810 可包括粘合到第一和第二表面层 818 和 820 的装饰表皮 822，或无装饰表面层。同样，如本文所述，复合材料可包括一个以上的第一表面层 818 和一个以上的第二表面层 820，例如可能存在于一个或多个表面堆叠。

[0078] 在某些实例中，可由包含通过合在一起的纤维随机交叉形成的开口单元结构的网，至少部分由一种或多种高熔体流动指数热塑性树脂形成聚合物芯层 812(和 / 或图 1-7 所示的芯)，其中芯层 812 的孔隙含量范围一般介于芯层 812 总体积的 0% 和约 95% 之间，更特别地大于约 5%，并且还更特别地介于约 30% 和约 70% 之间。在另一构造中，多孔芯 812 可包含通过合在一起的增强纤维随机交叉，至少部分由一种或多种热塑性树脂形成的开口单元结构，其中例如约 40% 至约 100% 的单元结构为开口式并且允许空气和气体流通。在某些实例中，芯层 812 的密度为约 0.1gm/cm³ 至约 2.25gm/cm³，更特别地为约 0.1gm/cm³ 至约 1.8gm/cm³，并且还更特别地为约 0.3gm/cm³ 至约 1.0gm/cm³。可使用已知的制造工艺，例如湿法成网工艺、气流成网或干法成网工艺、干混工艺、梳理和针刺工艺及用于生产非织造产品的其它工艺，形成芯层 812。也可使用这种制造工艺的组合，并且鉴于本公开的权益，将由本领域中的普通技术人员容易地选择另外的适合制造工艺。

[0079] 在某些实施方案中，聚合物芯层可包括约 20 重量% 至约 80 重量% 的平均长度介于约 5mm 和约 200mm 之间的纤维和约 20 重量% 至约重量 80% 完全或大体上未固结的纤维或微粒热塑性材料，其中重量百分比基于聚合物芯层的总重量计。在另一实施方案中，本文复合材料的聚合物芯层包括约 30 重量% 至约 60 重量% 的纤维。在一些实例中，在聚合物芯中通常利用包含介于约 5mm 至约 25mm 的平均长度的纤维。适合的纤维包括但不限于金属纤维、金属化无机纤维、金属化合成纤维、玻璃纤维、石墨纤维、碳纤维、陶瓷纤维、矿物纤维、玄武岩纤维、无机纤维、芳纶纤维、洋麻纤维、黄麻纤维、亚麻纤维、大麻纤维、纤维素纤维、剑麻纤维、椰壳纤维及其组合。鉴于本公开的权益，本领域中的普通技术人员将容易地选择另外的适合纤维。

[0080] 在某些实施方案中，包括约 5mm 至约 200mm 的平均长度的纤维可与热塑性粉粒，例如可提供高熔体流动指数树脂的聚丙烯粉末一起添加到经搅拌的含水泡沫中。在另一实施方案中，可使用包括约 5mm 至约 75mm，或更特别地，约 5mm 至约 50mm 的平均长度的增强纤维。可搅拌所述组分足够长时间以在含水泡沫中形成增强纤维和热塑性粉末的分散混合物。然后可将分散混合物放在任何适合支撑结构，例如金属丝网上，然后可通过支撑结构排

空水分,形成网。可干燥并且高于热塑性粉末的软化温度加热所述网。所述网经冷却并压成预定厚度,并且冷却以生产按体积计,具有大于0%,更特别地介于约5%至约95%之间的孔隙率的聚合物芯层。

[0081] 在一些实施方案中,可高于芯层中的高熔体流动指数热塑性树脂的软化温度加热所述网,以大体上软化塑料并且通过一个或多个固结装置,例如压延辊、层压机、双带层压力机、分度压力机、多层压力机、压热器和用于薄板和织物的层压和固结的其它此类装置,以致塑料可流动并且浸湿纤维。固结装置中固结元件之间的间隙可设为小于未固结网而大于所述网完全固结时的尺寸,从而使得所述网扩展并且在通过辊子后保持大体上可渗透。在一个实施方案中,可将所述间隙设为比所述网完全固结时的尺寸大约5%至约10%的尺寸。完全固结的网指完全压缩并且大体上无孔的网。完全固结的网将具有小于约5%的孔隙含量并且具有很少的开口单元结构。

[0082] 在某些实例中,微粒塑料可包括短塑料纤维,其可包括在内以增强制造期间网结构的粘着力。可利用网结构内高熔体流动指数塑料的热学特性实现粘合。网结构可充分加热以使热塑性组分在其表面与相邻颗粒和纤维融合。在一个实施方案中,用于形成芯层的高熔体流动指数热塑性树脂可至少部分呈微粒形式。适合的高熔体流动指数热塑性塑料包括上文提到的任何树脂,或鉴于本公开的权益,将由本领域中的普通技术人员选择的其它同等高熔体流动指数树脂。通常,呈微粒形式的热塑性树脂无需过细。

[0083] 在某些实施方案中,表面层818和820也可包含通过对齐的纤维上面和周围注入树脂形成的预浸结构。可利用各种形成预浸材料的方法,包括但不限于溶液加工、浆料加工、为纤维束直接注入熔融聚合物、纤维多根并合、将热塑性粉末烧结成纤维束等。

[0084] 在某些实例中,上述适合用于制造芯层的纤维在表面层818和820中也适合。芯层中的纤维可能与表面层818和820中的纤维相同或不同。表面层818中的纤维也可能与表面层820中的纤维相同或不同。即使表皮中纤维的组成相同,不同表面层中纤维的长度或尺寸也可能不同。类似地,即使纤维组成通常相同,表面层和芯中纤维的长度或尺寸也可能不同。同样,上述适合用于芯层812的热塑性树脂也可用于表面层818和820(或本文所述的条带)中。芯812中的高熔体流动指数热塑性树脂可能与表面层818和820中的一个或两个中的热塑性树脂相同或不同。层818中的热塑性树脂也可能与表面层820中的热塑性树脂相同或不同。可在芯812的制造过程中,使表面层818和820附着于芯812上或可在形成制品,例如汽车内部组件或汽车外板之前,使表面层818和820附着。不受限制,可通过使表皮与聚合物芯层812胶粘性结合,使表面层818和820附着于芯层812上。鉴于本公开的权益,本领域中的普通技术人员将选择其它适合技术。

[0085] 在另一实施方案中,可由热塑性复合材料,通过将复合材料加热到足以熔化高熔体流动指数热塑性树脂的温度形成制品。然后可使经加热的热塑性树脂位于模具例如匹配铝模中,加热至约160°F并使用低压力机冲压成所需形状。使用某些高熔体流动指数热塑性树脂时,模具温度可降至约150-155°F或更低以提供足够温度,熔化热塑性树脂并允许塑型。在其它情况下,然后可使经加热的热塑性树脂位于模具例如匹配铝模中,加热至约160°C并使用低压力机冲压成所需形状。使用某些高熔体流动指数热塑性树脂时,模具温度可降至约150-155°C或更低以提供足够温度,熔化热塑性树脂并允许塑型。可使用本领域中已知的任何方法,例如热成形、热冲压、真空成形、压缩成形和高压浸出,将热塑性复合材

料模制成各种制品。在另一实施方案中,可通过任何已知技术,例如层压、粘结等将装饰层 822 贴到第二表面层 820 上。例如,装饰层 822 可由聚氯乙烯、聚烯烃热塑性薄膜、热塑性聚酯、热塑性弹性体等形成。装饰层 822 也可为包括由(例如)聚丙烯、聚乙烯、聚氯乙烯、聚氨酯甲酸酯等形成的泡沫芯的多层结构。织物可粘合到泡沫芯,例如由天然和合成纤维、有机纤维非织造物等在针刺后制成的机织织物、起绒织物、针织品、植绒织物或其它此类材料。也可用热塑性胶粘剂,包括压敏胶粘剂和热熔性胶粘剂,例如聚酰胺、改性聚烯烃、聚氨酯橡胶和聚烯烃,将织物粘合到泡沫芯。也可使用纺粘、热粘合、水刺、熔喷、湿法和/或干法成网工艺制造装饰层 822。

[0086] 在某些实施方案中,复合材料制品 910(见图 9)可包括置于芯层 912 上的两层相同材料。例如,两层材料 918 可置于芯层 912 的一个平面,而两层不同的表面层材料 920 可置于芯层 912 的第二平面上。可选地,可将表面层布置为使得一层 918 置于不同层 920 上。鉴于本公开的权益,存在两个或更多个表面层的其它构造将由本领域中的普通技术人员容易地选择。

[0087] 下面描述了某些特定实施例以进一步说明本文所述技术的一些新型方面。

[0088] 实施例 1

[0089] 使用包含包括通过 ASTM D1238、条件 L 测量,熔体流动指数为约 100g/10min 的高熔体流动指数树脂的热塑性芯层的复合材料制品。将熔体流动指数为约 100g/10min 的聚丙烯树脂与玻璃纤维一起添加到磨浆机中以使纤维分散于热塑性树脂中。所用树脂负载量为复合材料制品总重量的 30-70 重量%。形成的分散物用于使用湿法生产复合材料制品,其中将分散物放在金属丝网上,然后通过支撑结构排空水分,形成网。使所述网通过两组轧辊,第一组轧辊维持在 150° F 并且提供 37psi 的压力,而第二组轧辊维持在 100° F 并且提供 27psi 的压力。向芯层的每个侧面添加一表面层,并且经通过一对轧辊压缩复合材料制品。一表面层为 Xiro 40gsm 表皮,而另一表面层为 Mondi F7 表皮。

[0090] 测量所得复合材料薄板制品的几种物理性质。形成的制品的总基重为约 592gsm,并且制品为约 0.8mm 厚。填充制品以提供约 5.1mm 的改良厚度。使用改良制品进行下面的测量。

[0091] 使用支撑跨度和下向力的弯曲法用于测定各种测量。ASTMD790 描述了标准试验方法,其中跨两个支架放置试样并且在中部向下推直至其断裂或弯曲指定距离。试验之前,将塑料模制或加工成矩形试样。试验期间,连续测量试样上的力和中央向下推(挠曲)的程度。可使用许多不同试验尺寸,但是最常见的是测试 1/8 英寸厚的试样,其间隔 2 英寸架在两个支架上,中央有一个装载鼻。抗弯强度(应力)是对试验棒在断裂之前可以支撑多少力的度量并且使用三点弯曲公式计算。5%应变下的弯曲应力是对使试验棒弯曲某一量所需的力的度量并且在试验棒弯曲过远而不断裂时使用。弯曲模量是对硬度或刚性的度量并且通过用应力变化除以试验开始时应变的变化计算。

[0092] 在本文的试验中,跨度为 100mm,并且将约 50mm 宽 × 150mm 长的样品跨越所述跨度放置,其中使用喷嘴以 50mm/分钟的速度向样品顶部施加下向力。生成施加的负载与样品延伸的图以测定弯曲倾斜度。本文在某些情况下将使用以上特定参数的试验称为“改进弯曲试验”。

[0093] 纵向上测得的峰值负载为约 9N,而横向上测得的峰值负载为约 6.2N。经测量平均

峰值负载为 7.6N。经测量制品的抗弯强度在纵向和横向分别为 1.1MPa 和 0.7MPa, 平均抗弯强度为 0.9MPa。经测量弯曲切线模量在纵向和横向分别为 119.4MPa 和 74.2MPa, 平均弯曲切线模量为 95.8MPa。经测量弯曲倾斜度在纵向上为约 30.8N/cm 并且在横向上为约 18.9N/cm, 平均倾斜度为约 24.8N/cm。

[0094] 实施例 2

[0095] 使用包含包括通过 ASTM D1238 测量, 熔体流动指数为约 325g/10min 的高熔体流动指数树脂的热塑性芯层的复合材料制品。将熔体流动指数为约 325g/10min 的聚丙烯树脂与玻璃纤维一起添加到磨浆机中以使纤维分散于热塑性树脂中。所用树脂负载量为复合材料制品总重量的 30-70 重量%。形成的分散物用于使用湿法生产复合材料制品, 其中将分散物放在金属丝网上, 然后通过支撑结构排空水分, 形成网。使所述网通过两组轧辊, 第一组轧辊维持在 150° F 并且提供 45psi 的压力, 而第二组轧辊维持在 100° F 并且提供 50psi 的压力。向芯层的每个侧面添加一表面层。一表面层为 Xiro 40 表皮, 而另一表面层为 Mondi F7 表皮。

[0096] 测量所得复合材料薄板制品的几种物理性质。形成的制品的总基重为约 603gsm, 并且制品为约 1.6mm 厚。填充制品以提供约 5.1mm 的改良厚度。使用改良制品进行下面的测量。

[0097] 纵向上测得的峰值负载为约 10.7N, 而横向上测得的峰值负载为约 11.3N。经测量平均峰值负载为 11.0N, 与实施例 1 的制品相比增加 46%。经测量制品的抗弯强度在纵向和横向分别为 1.2MPa 和 1.3MPa, 平均抗弯强度为 0.9MPa, 与实施例 1 的制品相比增加 43%。经测量弯曲切线模量在纵向和横向分别为 141.4MPa 和 141.8MPa, 平均弯曲模量为 141.6MPa, 与实施例 1 的制品相比增加 46%。经测量弯曲倾斜度在纵向上为约 30.8N/cm 并且在横向上为约 18.9N/cm, 平均倾斜度为约 24.8N/cm, 与实施例 1 的制品相比增加 50%。

[0098] 基于该实施例 2 的结果, 可使用 325g/10min MFI 树脂生产具有更低基重的制品以提供与实施例 1 相似的物理性质, 这样将减轻使用所述制品生产的任何零件的总重量。

[0099] 实施例 3

[0100] 制备包含包括通过 ASTM D1238 测量, 熔体流动指数为约 325g/10min 的高熔体流动指数树脂的热塑性芯层的复合材料制品。将熔体流动指数为约 325g/10min 的聚丙烯树脂与玻璃纤维一起添加到磨浆机中以使纤维分散于热塑性分散物中。所用树脂负载量为芯层总重量的 20-70 重量%, 典型载重量在 45-70 重量% 范围内。

[0101] 形成的分散物用于使用湿法生产复合材料制品, 其中将分散物放在金属丝网上, 然后通过支撑结构排空水分, 形成网。使所述网通过两组轧辊, 第一组轧辊维持在 150° F 并且提供 45psi 的压力, 而第二组轧辊维持在 100° F 并且提供 50psi 的压力。向芯层的每个侧面添加一表面层。一表面层为 Profol 88gsm 表皮, 而另一表面层为 Mondi F7 表皮。

[0102] 测量所得复合材料薄板制品的几种物理性质。纵向上测得的峰值负载为约 9.67N。横向上测得的峰值负载为约 7.18N。经测量弯曲倾斜度在纵向上为约 39.79N/cm 并且在横向上为约 24.45N/cm。

[0103] 实施例 4

[0104] 制备包含包括通过 ASTM D1238 测量, 熔体流动指数为约 1300g/10min 的高熔体流动指数树脂的热塑性芯层的复合材料制品。将熔体流动指数为约 1300g/10min 的聚丙烯

树脂与玻璃纤维一起添加到磨浆机中以使纤维分散于热塑性塑料中。所用树脂负载量为芯层总重量的 20-70 重量%，典型载重量在 45-70 重量% 范围内。形成的分散物用于使用湿法生产复合材料制品，其中将分散物放在金属丝网上，然后通过支撑结构排空水分，形成网。使所述网通过两组轧辊，第一组轧辊维持在 150° F 并且提供 45psi 的压力，而第二组轧辊维持在 100° F 并且提供 50psi 的压力。向芯层的每个侧面添加一表面层。一表面层为 Profol 88gsm 表皮，而另一表面层为 Mondi F7 表皮。

[0105] 测量所得复合材料薄板制品的几种物理性质。纵向上测得的峰值负载为约 15.62N(比实施例 3 的制品高约 62%)，并且横向上测得的峰值负载为约 11.53N(比实施例 3 的制品高约 61%)。经测量弯曲倾斜度在纵向上为约 59.07N/cm(比实施例 3 的制品高约 48%) 并且在横向上为约 37.47N/cm(比实施例 3 的制品高约 53%)。

[0106] 实施例 5

[0107] 制备包含包括通过 ASTM D1238 测量，熔体流动指数为约 1300g/10min 的高熔体流动指数树脂的热塑性芯层的复合材料制品。

[0108] 测量所得复合材料薄板制品的几种物理性质。基重为 635.4 克 / 平方米。经测量密度为 0.59g/cm³。发现倾斜度(使用改进弯曲试验)在纵向上为 33.39N/cm 而在横向上为 22.00N/cm。经测量峰值负载在纵向上为 11.02N 而在横向上为 7.76N。

[0109] 实施例 6

[0110] 制备包含包括通过 ASTM D1238 测量，熔体流动指数为约 1300g/10min 的高熔体流动指数树脂的热塑性芯层的复合材料制品。

[0111] 测量所得复合材料薄板制品的几种物理性质。基重为 659.2 克 / 平方米。经测量密度为 0.62g/cm³。发现倾斜度(使用改进弯曲试验)在纵向上为 39.35N/cm 而在横向上为 24.92N/cm。经测量峰值负载在纵向上为 10.8N 而在横向上为 8.04N。

[0112] 实施例 7

[0113] 制备包含包括通过 ASTM D1238 测量，熔体流动指数为约 1300g/10min 的高熔体流动指数树脂的热塑性芯层的复合材料制品。

[0114] 测量所得复合材料薄板制品的几种物理性质。基重为 677.65 克 / 平方米。经测量密度为 0.61g/cm³。发现倾斜度(使用改进弯曲试验)在纵向上为 46.75N/cm 而在横向上为 26.85N/cm。经测量峰值负载在纵向上为 12.58N 而在横向上为 8.99N。

[0115] 实施例 8

[0116] 制备包含包括通过 ASTM D1238 测量，熔体流动指数为约 1300g/10min 的高熔体流动指数树脂的热塑性芯层的复合材料制品。

[0117] 测量所得复合材料薄板制品的几种物理性质。基重为 636 克 / 平方米。经测量密度为 0.64g/cm³。发现倾斜度(使用改进弯曲试验)在纵向上为 37.43N/cm 而在横向上为 22.78N/cm。经测量峰值负载在纵向上为 11.89N 而在横向上为 8.74N。

[0118] 实施例 9

[0119] 制备包含包括通过 ASTM D1238 测量，熔体流动指数为约 1300g/10min 的高熔体流动指数树脂的热塑性芯层的复合材料制品。

[0120] 测量所得复合材料薄板制品的几种物理性质。基重为 641.2 克 / 平方米。经测量密度为 0.67g/cm³。发现倾斜度(使用改进弯曲试验)在纵向上为 39.55N/cm 而在横向上

为 24.21N/cm。经测量峰值负载在纵向上为 12.61N 而在横向上为 8.95N。

[0121] 实施例 10

[0122] 制备包含包括通过 ASTM D1238 测量,熔体流动指数为约 1300g/10min 的高熔体流动指数树脂的热塑性芯层的复合材料制品。

[0123] 测量所得复合材料薄板制品的几种物理性质。基重为 639.8 克 / 平方米。经测量密度为 0.68g/cm³。发现倾斜度 (使用改进弯曲试验) 在纵向上为 39.35N/cm 而在横向上为 27.95N/cm。经测量峰值负载在纵向上为 12.28N 而在横向上为 10.06N。

[0124] 实施例 11

[0125] 制备包含包括通过 ASTM D1238 测量,熔体流动指数为约 1300g/10min 的高熔体流动指数树脂的热塑性芯层的复合材料制品。

[0126] 测量所得复合材料薄板制品的几种物理性质。基重为 644.5 克 / 平方米。经测量密度为 0.64g/cm³。发现倾斜度 (使用改进弯曲试验) 在纵向上为 40.55N/cm 而在横向上为 28.53N/cm。经测量峰值负载在纵向上为 13.47N 而在横向上为 10.45N。

[0127] 实施例 12

[0128] 制备包含包括通过 ASTM D1238 测量,熔体流动指数为约 1300g/10min 的高熔体流动指数树脂的热塑性芯层的复合材料制品。

[0129] 测量所得复合材料薄板制品的几种物理性质。基重为 644.2 克 / 平方米。经测量密度为 0.65g/cm³。发现倾斜度 (使用改进弯曲试验) 在纵向上为 33.64N/cm 而在横向上为 24.03N/cm。经测量峰值负载在纵向上为 11.27N 而在横向上为 9.51N。

[0130] 在介绍本文公开的实施例的要素时,冠词“一个”、“一种”、“该”和“所述”旨在意指存在一个或多个要素。术语“包含”、“包括”和“具有”旨在为开放式并且意指可能存在除所列要素外的其它要素。本领域中的普通技术人员将认识到,鉴于本公开的权益,实施例的各个组成部分可与其它实施例中的各个组成部分相互交换或用其取代。

[0131] 虽然上面已经描述了某些方面、实施例和实施方案,但是本领域中的普通技术人员将认识到,鉴于本公开的权益,可能添加、取代、修改和改变公开的说明性方面、实施例和实施方案。

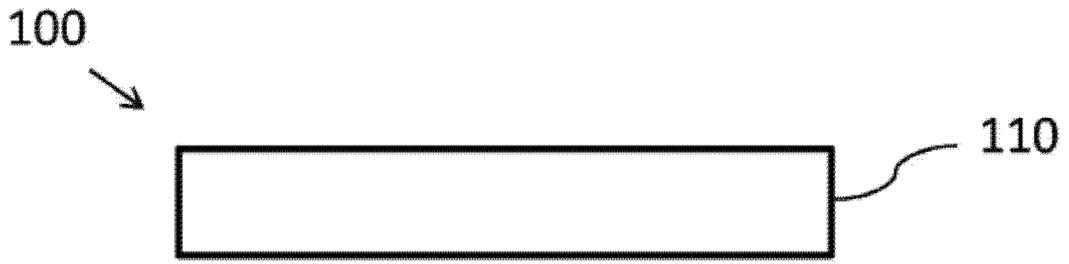


图 1A

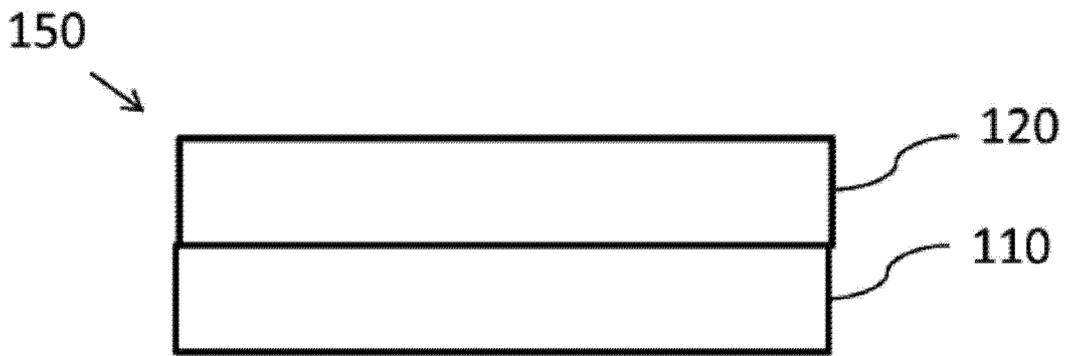


图 1B

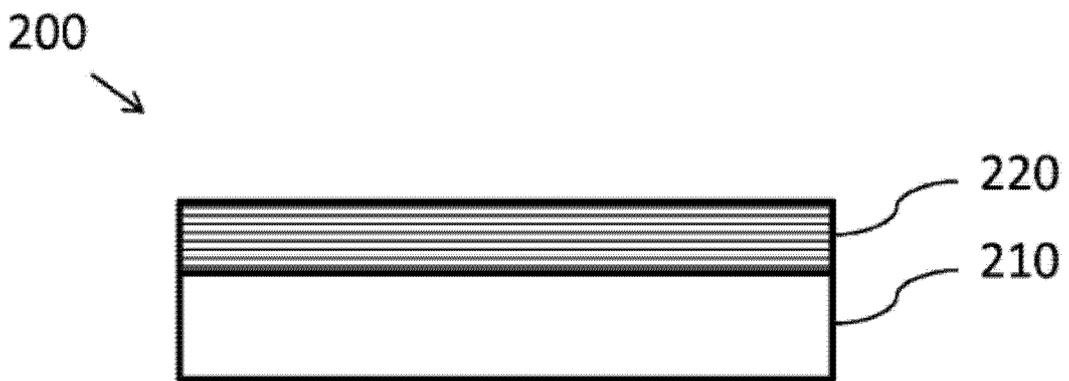


图 2

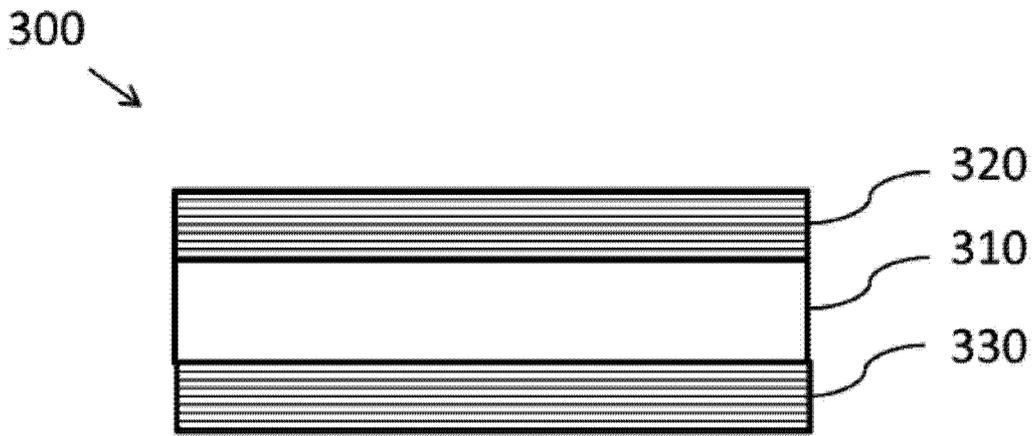


图 3

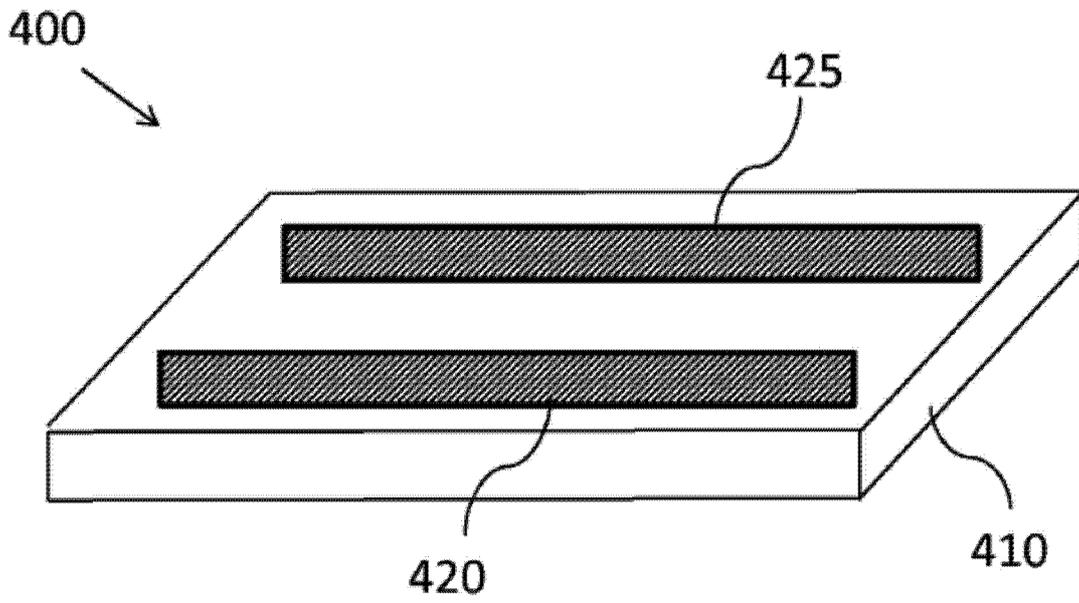


图 4

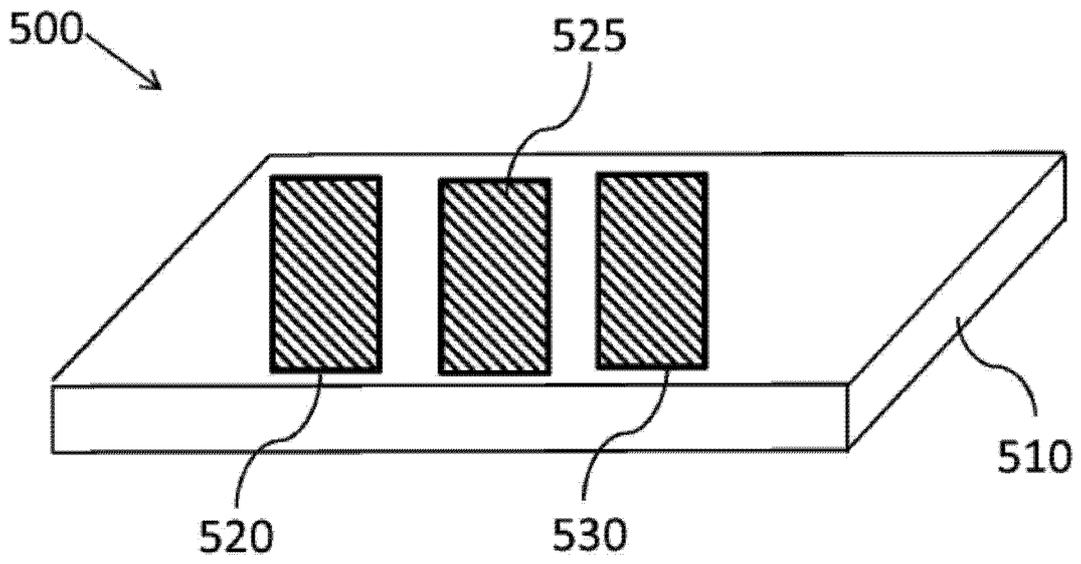


图 5

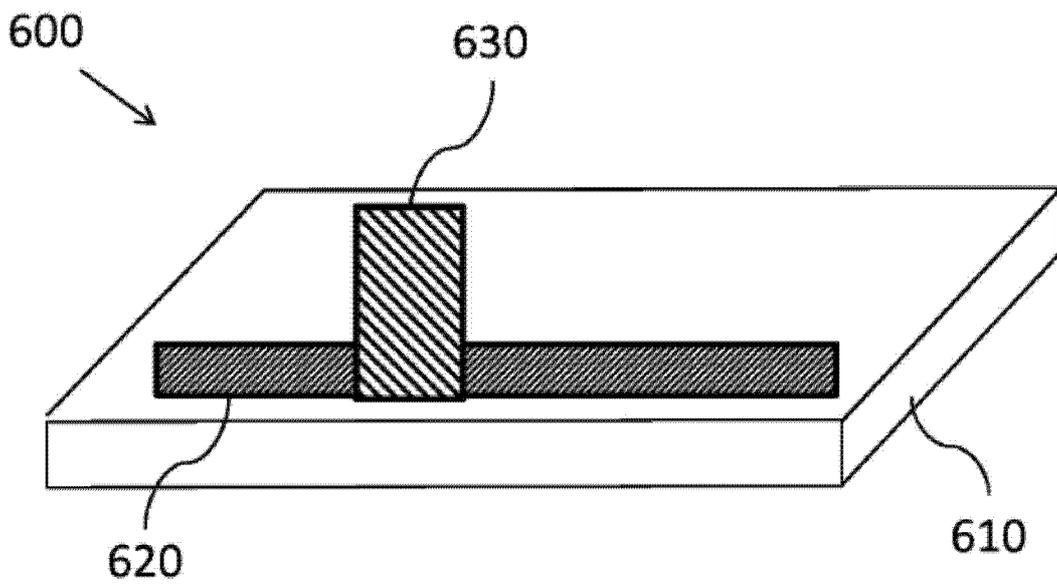


图 6

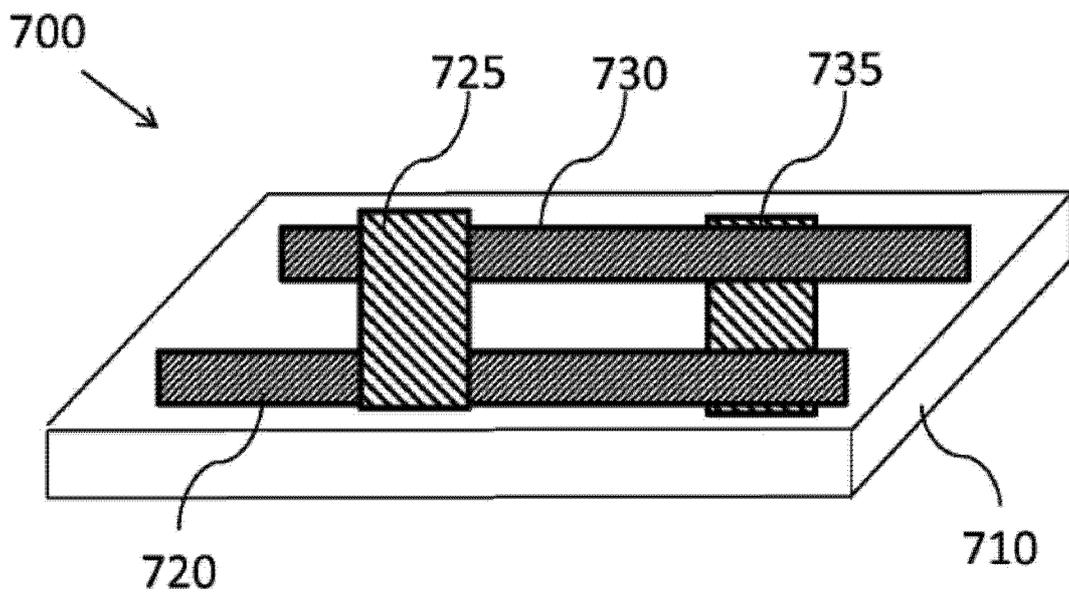


图 7

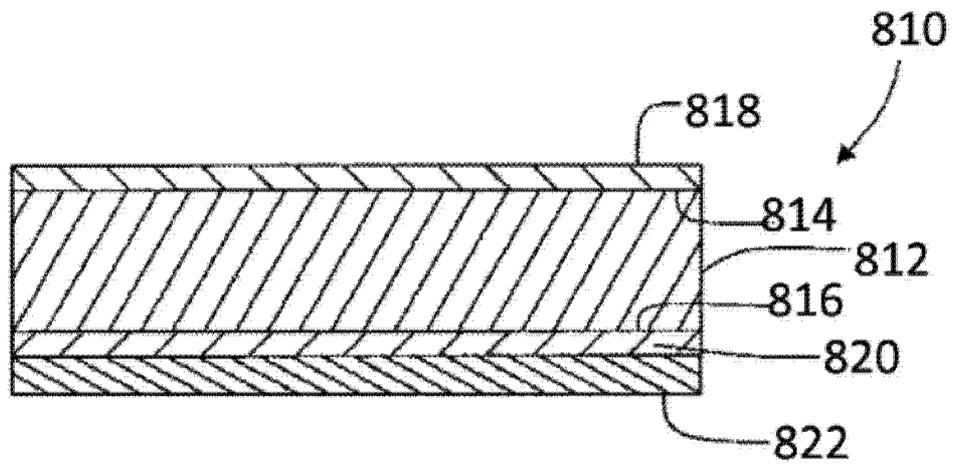


图 8

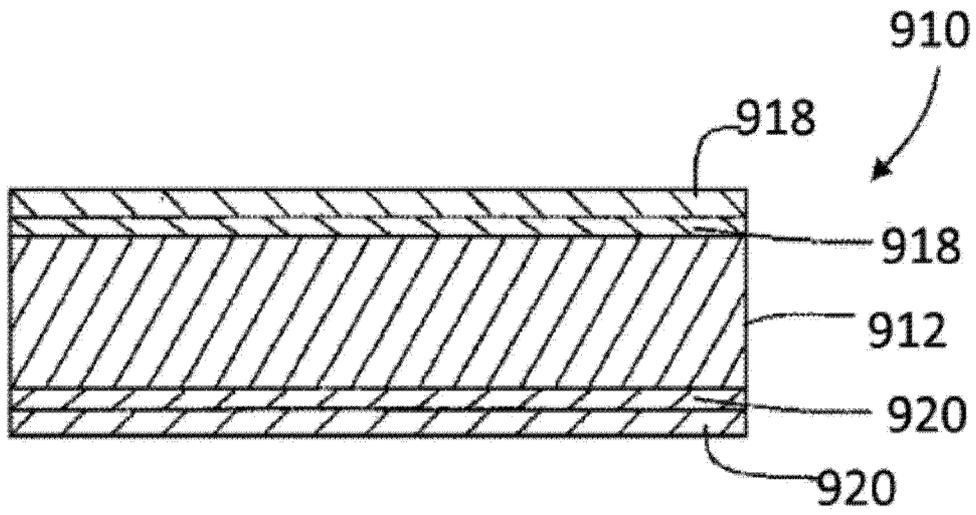


图 9