

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2017 年 6 月 29 日 (29.06.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/107009 A1

(51) 国际专利分类号:

B32B 27/12 (2006.01) D06M 11/74 (2006.01)
B32B 27/38 (2006.01) D06M 101/06 (2006.01)
D06M 13/513 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2015/098063

(22) 国际申请日: 2015 年 12 月 21 日 (21.12.2015)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 中航复材(北京)科技有限公司 (ACC (BEIJING) SCIENCE AND TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国北京市顺义区双河大街顺义航空产业园 101 楼 203 室, Beijing 101300 (CN)。 株洲联诚集团有限责任公司 (ZHUSHOU LINC GROUP CO., LTD.) [CN/CN]; 中国湖南省株洲市田心北门, Hunan 412001 (CN)。

(72) 发明人: 益小苏 (YI, Xiaosu); 中国北京市顺义区双河大街顺义航空产业园 101 楼 203 室, Beijing 101300 (CN)。 谭艳 (TAN, Yan); 中国湖南省株洲市田心北门, Hunan 412001 (CN)。 全建峰 (TONG, Jianfeng); 中国北京市顺义区双河大街顺义航空产业园 101 楼 203 室, Beijing 101300 (CN)。 廖庆华 (LIAO, Qinghua); 中国湖南省株洲市田心北门, Hunan 412001 (CN)。 陈旭 (CHEN, Xu); 中国北京市顺义区双河大街顺义航空产业园 101 楼 203 室, Beijing 101300 (CN)。 施峰 (SHI, Feng); 中国湖南省株洲市田心北门, Hunan 412001 (CN)。 张虎 (ZHANG, Hu); 中国北京市顺义区双河大街顺义航空产业园

101 楼 203 室, Beijing 101300 (CN)。 罗乐 (LUO, Le); 中国湖南省株洲市田心北门, Hunan 412001 (CN)。 梁子青 (LIANG, Ziqing); 中国北京市顺义区双河大街顺义航空产业园 101 楼 203 室, Beijing 101300 (CN)。 刘能文 (LIU, Nengwen); 中国湖南省株洲市田心北门, Hunan 412001 (CN)。 钟凌生 (ZHONG, Lingsheng); 中国湖南省株洲市田心北门, Hunan 412001 (CN)。

(74) 代理人: 北京市柳沈律师事务所 (LIU, SHEN & ASSOCIATES); 中国北京市海淀区彩和坊路 10 号 1 号楼 10 层, Beijing 100080 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,

[见续页]

(54) Title: STRUCTURAL AND DECORATIVE COMPOSITE MATERIAL, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND ARTICLE CONTAINING SAME

(54) 发明名称: 一种结构性和装饰性复合材料, 其制备方法, 和包含其的制品

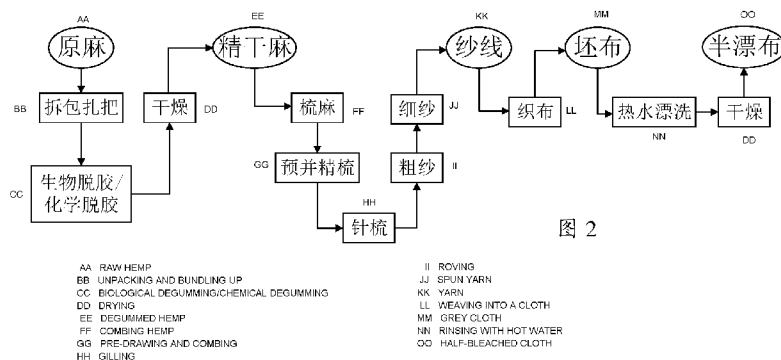


图 2

(57) Abstract: Provided are a composite material and a preparation method therefor. The composite material comprises: a base layer; a first plant fibre fabric located on the upper surface of the base layer; optionally, a second plant fibre fabric located on the lower surface of the base layer; and resins present in each layer. The composite material has a decorative performance and an improved mechanical performance.

(57) 摘要: 提供一种复合材料及其制备方法。所述复合材料包括: 基础层; 位于该基础层上表面的第一植物纤维织物; 任选的, 位于该基础层下表面的第二植物纤维织物, 和存在于各层中的树脂。所述复合材料具有装饰性能和提高的力学性能。

WO 2017/107009 A1

WO 2017/107009 A1



RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD,
TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

一种结构性和装饰性复合材料，其制备方法，和包含其的制品

技术领域

- 5 本发明的实施例涉及包含植物纤维织物的复合材料，其制备技术，和包含其的制品。

背景技术

- 10 植物纤维作为一种新兴的增强纤维，可再生资源广泛，价格低廉，易于回收处理，是一种制备复合材料的典型的绿色原料，也是农业产品应用于材料工业的一个典型案例，符合我国绿色制造的发展需求，也符合国际社会可持续发展的重大趋势。

- 15 参考发明专利“植物纤维复合玻璃钢材料及其制备工艺”（申请号 200610150159.7）、发明专利“聚乙烯纤维-植物纤维复合材料的热压制造方法”（申请号 200810064906.4）、以及发明专利“一种植物纤维复合人造板及其生产工艺”（申请号 200610062751.1）中，植物纤维主要以粉末或短纤维的方式填充或增强复合材料，复合材料制品力学性能较低；参考发明专利“一种界面增容、阻燃的植物纤维增强织物的处理方法”（申请号 201110181785）提出了一种界面增容、阻燃的处理方法，使植物纤维增强复合材料的力学性能得到提高。但是，现有技术中用于制备复合材料的植物纤维织物往往采用对纤维损伤较大的方法生产，没有充分保留植物纤维织物的强度性能，并且所有这些复合材料制品均无装饰功能可言，均需要在成型后额外进行涂装、外贴等作业，工艺流程较长，制造成本较大。

25 发明内容

本发明提供一种复合材料，其包括：基础层；位于该基础层上表面的第一植物纤维织物；任选的，位于该基础层下表面的第二植物纤维织物，和存在于各层（包括所述基础层、第一植物纤维织物和第二植物纤维织物）中的树脂。

- 30 在一些实施方式中，所述第一植物纤维织物具有以下特征中的至少之一：

具有印染的图案、具有天然或印染的色泽、或为白色。使处于表面的复合材料组分具有所需的图案或者色泽使得得到的复合材料本身具有装饰功能，使得第一植物纤维织物同时能够发挥装饰功能和力学性能，制备复合材料的过程可以省略表面贴皮等装饰的步骤，节省了工序，节约了制造成本。

5 在一些实施方式中，所述第一植物纤维织物和第二植物纤维织物各自独立地由制备植物纤维织物的方法形成，所述方法包括：将原麻进行生物脱胶/化学脱胶。生物脱胶/化学脱胶可以代替其他纤维织物制造方法中的“浸酸、碱煮、打纤、酸洗、精炼”步骤，这使得制造方法对纤维的损伤小，获得的织物纤维强度增加，进而由其制备的复合材料的力学性能得以提高。

10 在一些实施方式中，所述第一植物纤维织物和第二植物纤维织物各自独立地由制备植物纤维织物的方法形成，所述方法包括：将原麻进行生物脱胶/化学脱胶、干燥，得到精干麻，将精干麻预并、精梳和针梳，再经过粗纱工艺和细纱工艺，得到纱线，纱线织成坯布，坯布经过热水漂洗和干燥，最终得到半漂布，即植物纤维织物。该实施方式在使用生物脱胶/化学脱胶的基础上，进一步采用热水漂洗的方式来代替其他方法的植物纤维织物制备过程中使用的“去毛，蒸煮，漂白”，由此，由其制备的复合材料的力学性能得以进一步提高。

15 在一些实施方式中，所述第一植物纤维织物和第二植物纤维织物中纤维纱的捻度(单位 tpm(twist per meter))各自独立地为 0 至 90tpm，例如 0-60tpm，例如 20-60tpm。通过降低纤维的捻度，能够提高纤维的力学性能，从而提高制备的复合材料的力学性能。

25 在一些实施方式中，所述第一植物纤维织物和第二植物纤维织物是经碳纳米管涂层改性的植物纤维织物。碳纳米管改性的量可以为植物纤维织物的 0.2 至 5 wt% (或者 0.5%至 2 wt%)。碳纳米管对植物纤维织物的改性可以提高复合材料的层间性能如 1 型层间断裂韧性 (G_{IC}) 和单丝拔出界面剪切强度 (IFSS)。

在一些实施方式中，所述复合材料层合板的拉伸强度为大于或等于 105MPa，弯曲强度为大于或等于 178 MPa。一些实施方式中，所述复合材料层合板的拉伸强度为大于或等于 123MPa，弯曲强度为大于或等于 186 MPa。

30 本发明的实施例还提供包含以上复合材料的制品，例如交通工具（尤其

是航空器)的内饰板,建筑材料,房间内饰板,结构包装材料,体育用品等。

本发明的实施例还提供一种制备复合材料的方法,其包括:从植物原料制备植物纤维织物,和使用该植物纤维织物形成复合材料,使得所述植物纤维织物形成复合材料的最外层。

- 5 在一些实施方式中,所述从植物原料制备植物纤维织物的步骤包括:
从植物原料制备植物纤维纱;和将所述植物纤维纱织造成植物纤维织物。
所述将所述植物纤维纱织造成植物纤维织物的步骤可以包括:将所述植物纤维纱织造成坯布,然后将坯布经过处理形成半漂布,即所述的植物纤维织物。

- 10 本发明的实施例还提供一种制备复合材料的方法,其包括:
从植物原料制备植物纤维纱;将所述植物纤维纱织造成植物纤维织物;
和,使用该植物纤维织物形成复合材料,使得所述植物纤维织物形成复合材料的最外层。

- 15 在一些实施方式中,从植物原料制备植物纤维纱的步骤包括对原麻进行生物脱胶或化学脱胶。

- 20 在一些实施方式中,所述制备复合材料的方法还包括使用 80°C 至 130°C 的热水(或者 90°C 至 120°C 的热水,或者 100°C 至 115°C 的热水)将所述植物纤维织物漂洗 1 分钟至 1 小时,或者 5 分钟至 30 分钟,或者 8 分钟至 15 分钟。该热水漂洗的步骤用来代替对所述植物纤维织物进行去毛的步骤。

- 25 在一些实施方式中,该热水漂洗的步骤用来代替其他制备方法中的对所述植物纤维织物进行“去毛,蒸煮,漂白”的步骤。低损伤的制备方法使得纤维最大可能地保留了其原有的力学性能,提高了制备的复合材料的力学性能。

在一些实施方式中,所述方法还包括:将所述植物纤维织物印染上色彩或图案。

- 30 在一些实施方式中,所述方法还包括:将所述植物纤维织物用碳纳米管涂层进行改性。

附图说明

- 30 为了更清楚地说明本发明实施例的技术方案,下面将对实施例的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅涉及本发明的一些实施例,

而非对本发明的限制。

图 1 示出了一种植物纤维织物的制备工艺。

图 2 示出了另一种植物纤维织物的制备工艺。

图 3 示出了通过本发明的方法制备的彩色或图案化的植物纤维织物（图中实际上为彩色植物纤维织物）。

图 4 示出了由具有印染图案外观的纤维增强织物预浸渍体制得的结构-装饰一体化复合材料层压板以及包含其的制品（图中实际上为具有彩色图案的层压板及制品）。

图 5 示出了使用白色苧麻纤维织物制备的飞机内饰（复合材料制品）。

图 6 示出了由苧麻纤维织物和蜂窝夹心制备的大曲面的蜂窝夹心结构（复合材料）。

具体实施方式

为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚，下面将结合本发明实施例的附图，对本发明实施例的技术方案进行清楚、完整地描述。显然，所描述的实施例是本发明的一部分实施例，而不是全部的实施例。基于所描述的本发明的实施例，本领域普通技术人员在无需创造性劳动的前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

本发明的一方面涉及一种复合材料，其包括：基础层；位于该基础层上表面的第一植物纤维织物；任选的，位于该基础层下表面的第二植物纤维织物，和存在于各层中的树脂。在本申请中上表面和下表面是相对概念，不表示空间上的高度关系。例如，所述基础层具有两个表面，其中一个表面被称为上表面，那么另一个表面就被称为下表面。在本申请中，存在于各层中的树脂是指存在于所述基础层、所述第一植物纤维织物和所述任选的第二植物纤维织物中的树脂，该树脂将复合材料中的以上组成成分结合在一起，从而形成较高的力学性能。

在本申请中，对于第一植物纤维织物和第二植物纤维织物的类型没有限制，其可以是现有技术中任何已知的植物纤维织物，只要由其制备的复合材料的性能能够满足应用的要求即可。在一些实施方式中，所述第一植物纤维织物和第二植物纤维织物各自独立地为由选自以下的材料制成的织物：苧麻、

亚麻、黄麻、汉麻（大麻）、洋麻或剑麻。

在一些实施方式中，所述第一植物纤维织物具有以下特征中的至少之一：具有印染的图案、具有天然或印染的色泽、或为白色。使处于表面的复合材料组分（即该第一植物纤维织物）具有所需的图案或者色泽使得得到的复合材料本身具有装饰功能，使得第一植物纤维织物同时能够发挥装饰功能和力学性能，制备复合材料的过程可以省略表面贴皮等装饰的步骤，节省了工序，节约了制造成本。

10 在一些实施方式中，所述第一植物纤维织物和/或第二植物纤维织物是经过以下的至少一种处理：使用偶联剂进行的表面增容处理，使用高锰酸钾的水溶液进行的表面增容处理，和使用阻燃剂进行的表面阻燃处理。对第一植物纤维织物和/或第二植物纤维织物进行增容处理可以提高复合材料的力学性能。表面阻燃处理可以提高复合材料的阻燃性能。这些处理的组合可以使得复合材料以更加好的力学性能和阻燃性能满足不同的应用要求，例如当该复合材料用作交通工具（如航空器，例如飞机）的内饰板时，需要满足交通工具对于复合材料的力学性能和阻燃性能的要求。

在本申请中，对于所用的树脂没有特别限制，只要使用该树脂制备的复合材料能够满足应用的性能要求即可。在一些实施方式中，所述树脂选自：浅色至无色的透明热塑性树脂、浅色至无色的透明热固性树脂。使用浅色或者无色透明的树脂材料可以使得尽可能保留表面的植物纤维织物的图案和色泽。在本发明中，对于“浅色”而言，只要该树脂的颜色通过视觉检测，不20 过度影响第一植物纤维织物的图案和色泽在复合材料表面的表现即可。本申请中“无色透明”是指通过视觉检测，在完成的复合材料上完全保留第一植物纤维织物的图案和色泽，而树脂完全不留下颜色痕迹。在一些实施方式中，所述树脂选自：酚醛树脂、环氧树脂或不饱和聚酯。

25 在本申请中，所述基础层没有限制，只要使用基础层制备的复合材料能够满足应用的性能要求即可。在一些实施方式中，所述基础层含有选自以下的材料：碳纤维、玻璃纤维、芳纶纤维、超高分子量聚乙烯纤维、玄武岩纤维织物、植物纤维织物、结构泡沫、蜂窝芯材。

30 在一些实施方式中，所述第一植物纤维织物和第二植物纤维织物各自独立地采用对于纤维具有较低损伤的方法制备。在一些实施方式中，所述第一

植物纤维织物和第二植物纤维织物各自独立地由植物纤维织物的制备方法形成，所述方法包括：将原麻进行生物脱胶/化学脱胶。生物脱胶/化学脱胶可以代替其他纤维织物制造方法中的“浸酸、碱煮、打纤、酸洗、精炼”步骤，这使得制造方法对纤维的损伤小，获得的织物纤维强度增加，进而由其制备的复合材料的力学性能得以提高。

10 在一些实施方式中，所述第一植物纤维织物和第二植物纤维织物各自独立地由植物纤维织物的制备方法形成，所述方法包括：采用热水漂洗的方式来处理植物纤维织物，而不采用“去毛，蒸煮，漂白”步骤。在包含“去毛，蒸煮，漂白”的植物纤维织物的制备方法中，去毛步骤会对织物纤维产生较大损伤，从而会降低获得的植物纤维织物的力学性能。因此，采用热水漂洗能够对植物纤维产生较小的损伤，从而较好地保留植物纤维的力学性能，由此，由其制备的复合材料的力学性能得以进一步提高。

15 在一些实施方式中，所述第一植物纤维织物和第二植物纤维织物各自独立地由植物纤维织物的制备方法形成，所述方法包括：将原麻进行生物脱胶/化学脱胶、干燥，得到精干麻，将精干麻预并、精梳和针梳，再经过粗纱工艺和细纱工艺，得到纱线，纱线织成坯布，坯布经过热水漂洗和干燥，最终得到半漂布，即植物纤维织物。该实施方式在使用生物脱胶/化学脱胶的基础上，进一步采用热水漂洗的方式来代替其他方法的植物纤维织物制备过程中使用的“去毛，蒸煮，漂白”。这使得能够同时采用两个对植物纤维低损伤的步骤，以最好的方式保留了植物纤维的力学性能，从而提高复合材料的力学性能。

25 在本申请中，对于植物纤维织物中纤维纱的捻度没有特别限制，只要制成的复合材料的性能满足应用需求即可。然而较低的捻度能够提高复合材料的力学性能。在一些实施方式中，所述第一植物纤维织物和第二植物纤维织物的捻度（单位 tpm (twist per meter)）各自独立地为 0 至 90 tpm，例如 0-60 tpm，例如 20-60 tpm，例如 10 至 30 tpm，25 至 40 tpm，15 至 50 tpm。复合材料的拉伸强度和拉伸模量会随着捻度的增加而下降。通过降低纤维的捻度，能够提高纤维的力学性能，从而提高制备的复合材料的力学性能。另外，随着捻度的增加，树脂对纤维的浸润性变差，还导致复合材料孔隙率增加。相反，随着捻度的降低，树脂对纤维的浸润性增加，这导致复合材料孔隙率降

低。因此，降低植物纤维纱线捻度，不仅减小了打捻工艺对植物纤维微观结构的损伤，同时低捻度纱线中良好的纤维取向角和浸润性能均可以有效提高植物纤维增强复合材料的力学性能。

通过对植物纤维进行低维度改性，能够进一步改善复合材料的性能，例如复合材料的层间性能。在一些实施方式中，所述第一植物纤维织物和第二植物纤维织物是经碳纳米管涂层改性的植物纤维织物。在一些实施方式中，碳纳米管改性的量可以为植物纤维织物的 0.2 至 5 wt%(或者 0.5%至 2 wt%)，例如 0.6 至 1.5 wt%，例如 0.8 至 1.2 wt%。碳纳米管对植物纤维织物的改性可以提高复合材料的层间性能如 1 型层间断裂韧性 (G_{IC}) 和单丝拔出界面剪切强度 (IFSS)。碳纳米管改性的量为 0.8 至 1.2 wt% 时可以获得较好的改性性能。

在一些实施方式中，所述第一植物纤维织物为连续的织物。

在一些实施方式中，所述第一植物纤维织物和/或第二植物纤维织物为中
空结构或者多孔结构。植物纤维织物的中空结构或者多孔结构是植物纤维中
天然形成的，这种中空结构或者多孔结构使得复合材料具有吸声、减震、阻
尼、抗冲击、降噪等特性。

在一些实施方式中，本发明的实施例提供一种复合材料，其包括：基础
预浸料层；位于该基础预浸料层上表面的含有第一植物纤维织物和第一树脂
的上层预浸料层；和任选的，位于该基础预浸料层下表面的含有第二植物纤
维织物和第二树脂的下层预浸料层。在该实施方式中，所述第一树脂和第二
树脂可以各自独立地选自其它实施方式中使用的树脂。在一些实施方式中，
所述上层预浸料层是浸渍有第一树脂的第一植物纤维织物，或者所述上层预
浸料层是包含第一植物纤维织物和第一树脂的膜的层合体。在一些实施方式
中，所述下层预浸料层是浸渍有第二树脂的第二植物纤维织物，或者所述下
层预浸料层是包含第二植物纤维织物和第二树脂的膜的层合体。

另一方面，本发明的实施例提供一种制品，其包含任一如上所述的复合材料。

本申请对于所述制品的类型没有限制。所述制品尤其是可以选自一些对于
结构性能和装饰性能都有要求的制品，也可以选自一些对于结构性能、阻

燃性能和装饰性能都有要求的制品。在一些实施方式中，所述制品选自交通工具（例如航空器、飞机机舱、地铁车厢、汽车车厢等）的内饰板，建筑材料，房间内饰板，结构包装材料，体育用品。

另一方面，本发明的实施例提供一种制备复合材料的方法，其包括：

5 从植物原料制备植物纤维纱；

将所述植物纤维纱织造成植物纤维织物；和

使用该植物纤维织物形成复合材料，使得所述植物纤维织物形成为复合材料的最外层。

在本申请中，对于植物原料的类型没有限制，只要由其制备的复合材料
10 满足应用需求即可。在一些实施方式中，所述植物原料为原麻。

在一些实施方式中，所述原麻选自苧麻、亚麻、黄麻、汉麻（大麻）、洋麻或剑麻。

在一些实施方式中，从植物原料制备植物纤维纱的步骤采用对纤维纱有低损伤的工艺进行。在一些实施方式中，从植物原料制备植物纤维纱的步骤
15 包括对原麻进行生物脱胶/化学脱胶。

在一些实施方式中，所述方法不包括将原麻进行浸酸、碱煮、打纤、酸洗、精炼。将原麻进行浸酸、碱煮、打纤、酸洗、精炼往往会对原麻的纤维造成较大的损伤，这会降低原麻的力学性质，因此，在植物纤维织物的过程中，尽量避免采用这些步骤，而是采用生物脱胶或者化学脱胶进行代替。

20 在一些实施方式中，所述方法还包括将所述植物纤维纱的捻度调整为 0 至 90tpm，或 0-60tpm，或者 20-60tpm。如上所述较低的捻度能够提高复合材料的力学性能，因此在本申请中，制备植物纤维织物所用的植物纤维纱的捻度应该尽可能低。对于调整植物纤维纱的捻度的方法没有限制。例如，退捻方法可以采用中华人民共和国国家标准（GB 2543.2-89）-纱线捻度的测定，
25 退捻加捻法来进行。

通过对植物纤维进行低维度改性，能够进一步改善复合材料的性能，例如复合材料的层间性能。因此，在一些实施方式中，所述方法还包括对植物纤维进行低维度改性。所述低维度改性可以在植物纤维织物上进行，具体的低维度改性方法没有限制。在一些实施方式中，所述低维度改性如下进行：

30 将所述植物纤维织物用碳纳米管（CNTs）与去离子水的混合物处理从而在该

植物纤维织物上形成碳纳米管涂层。因此，在一些实施方式中，所述低维度改性是碳纳米管改性。

5 在一些实施方式中，所述碳纳米管改性使用含有去离子水和 0.2 至 5wt% 的碳纳米管（或者 0.5wt% 至 2wt% 的碳纳米管）的混合物进行，其中百分数基于所述植物纤维织物的总重量。换句话说，形成于植物纤维织物上的碳纳米管涂层的重量为植物纤维织物的 0.2 至 5wt%，例如 0.5wt% 至 2wt%，例如 0.6 至 1.5 wt%，例如 0.8 至 1.2 wt%。碳纳米管涂层的重量为植物纤维织物的 1 wt% 左右（例如 0.8 至 1.2 wt%）时获得最好的单丝拔出界面剪切强度和 1 型层间断裂韧性（ G_{IC} ）的提高。

10 在一些实施方式中，所述方法还包括对所述植物纤维织物进行热水漂洗。在本申请中，热水漂洗的具体方法没有限制。在一些实施方式中，所述热水漂洗包括使用 80°C 至 130°C 的热水（或者 90°C 至 120°C 的热水，或者 100°C 至 115°C 的热水）将所述植物纤维织物漂洗 1 分钟至 1 小时，或者 5 分钟至 30 分钟，或者 8 分钟至 15 分钟。未热水漂洗前，纤维与纤维之间通过上浆剂粘结在一起，使树脂不容易进入纤维之间，复合材料制备工艺性能较差，
15 而经过热水漂洗后，纤维束变得松散，经纬向纱线之间的孔隙分布更均匀，更有利于树脂的浸渍进入，从而提高了复合材料的力学性能。

20 在一些实施方式中，所述方法不包括对所述植物纤维织物进行去毛的步骤。去毛的步骤会降低植物纤维的力学性能，从而降低复合材料的力学性能。因此，在制备方法中不包含去毛步骤能够减少对植物纤维的损伤，提高植物纤维织物的力学性能，进而提高复合材料的力学性能。

25 在一些实施方式中，所述方法还包括将所述植物纤维织物印染上色彩或图案。在将织物纤维织物印染上色彩或者图案的情况下，织物纤维织物的色彩和图案能够完全反映到复合材料的外表上，从而使得得到的复合材料具有装饰功能，无需进行表面贴皮处理，节省了工序，节约了制造成本。

在一些实施方式中，其中使用该植物纤维织物形成复合材料的步骤包括：
将所述植物纤维织物用树脂浸渍形成为植物纤维织物预浸料；

将该植物纤维织物预浸料铺设于基础预浸料的上表面和任选的下表面形成为复合材料前体；和

30 将所述复合材料前体进行固化形成复合材料。

在一些实施方式中，所述固化在 0.1 至 5MPa 的压力下进行。固化进行的压力可以例如为：0.2 至 4 MPa、0.3 至 3 MPa、0.5 至 2 MPa、或者 0.8 至 1 MPa。

5 在一些实施方式中，所述固化在 20 至 100℃ 的温度进行。固化进行的温度可以根据复合材料中使用的第一树脂和任选使用的第二树脂进行选择。固化温度可以为例如：30 至 90℃、40 至 80℃、50 至 70℃、或者 55 至 65℃。

10 在一些实施方式中，所述固化进行的时间为 0.5 小时至 1 周，例如 1 小时至 1 周。固化进行的时间可以根据复合材料中使用的第一树脂和任选使用的第二树脂、所选择的固化压力等条件进行选择。固化时间可以为例如：0.5 小时至 1 周，2 小时至 2 天，4 小时至 1 天，或者 8 小时至 12 小时。

图 1 示出了一种植物纤维织物的制备工艺。图 1 所示的制备工艺包括以下处理步骤：将原麻拆包扎把 (unpacking and bundling)，进行浸酸 (acid leaching)、碱煮 (alkali boiling)、打纤 (stamping)、酸洗 (acid washing)、精炼 (fiber refining)，然后给油 (oil finish)、干燥 (drying)，得到精干麻 (degummed fiber/ refined fiber)，精干麻经过梳麻 (carding)、预并 (pre-drawing)、精梳 (combing)、针梳 (gilling)，再经过粗纱工艺 (roving) 和细纱工艺 (spinning)，得到纱线 (yarns)，纱线织成坯布 (gray fabric)，坯布经过去毛 (singeing)、蒸煮 (desizing)、漂白 (bleaching) 和干燥 (drying)，最终得到半漂布 (half-bleached fabric)，即植物纤维织物。图 1 所示的制备工艺是成衣工业用连续植物纤维 (纱) 的制备工艺。

图 2 示出了另一种植物纤维织物的制备工艺。图 2 所示的制备工艺包括以下处理步骤：将原麻 (raw fibers) 进行生物脱胶 (bio-enzyme degumming) /化学脱胶 (chemical degumming)、干燥 (drying)，得到精干麻 (degummed fiber/ refined fiber)，将精干麻梳麻 (carding)、预并 (pre-drawing)、精梳 (combing) 和针梳 (gilling)，再经过粗纱工艺 (roving) 和细纱工艺 (spinning)，得到纱线 (yarns)，纱线织成坯布 (gray fabric)，坯布经过热水漂洗和干燥，最终得到半漂布 (half-bleached fabric)，即植物纤维织物。图 2 的制备工艺是工业增强植物纤维 (纱) 的制备工艺流程。图 2 的制备工艺与图 1 的制备工艺的区别在于图 1 中的“浸酸 (acid leaching)、碱煮 (alkali boiling)、打纤 (stamping)、酸洗 (acid washing)、精炼 (fiber refining)”几个步骤

改变为图 2 中的“生物脱胶”或“化学脱胶”一个步骤，并且将图 1 中的“去毛（singeing）、蒸煮（desizing）、漂白（bleaching）”三个步骤改变为图 2 中的“热水漂洗”一个步骤。相对于图 1 的制备工艺而言，图 2 的制备工艺一方面降低了对植物纤维的损伤，另一方面简化了流程，降低了成本。图 2 中的脱胶和热水漂洗技术本身无特殊限制。

生物脱胶的具体方法

在本发明的一些实施方式中，制备复合材料的方法可包括将原麻进行生物脱胶。该生物脱胶的步骤用来代替其他方法中的“浸酸、碱煮、打纤、酸洗、精炼”步骤。

所述生物脱胶的步骤具体可以是使用果胶酶、木聚糖酶、甘露聚糖酶、半纤维素酶、脂肪酶、蛋白酶等多种酶制剂的水溶液，处理原麻。尤其是果胶酶和半纤维素酶的使用，可以去除原麻表面大部分的胶质成分，反应条件温和，可保护纤维原有的结构，对纤维损伤小。

化学脱胶的具体方法

在本发明的一些实施方式中，制备复合材料的方法可以包括将原麻进行化学脱胶。该化学脱胶的步骤用来代替其他方法中的“浸酸、碱煮、打纤、酸洗、精炼”步骤。

所述化学脱胶的步骤具体可以是在脱胶过程中添加新型助剂，如三磷酸五钠 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 、表面活性剂、非酸浸制剂等，使原来浸酸后的 2 次煮炼方式变为非酸浸的一锅煮的方法，即：非酸浸制剂浸制-酸洗-水洗-烘干。在这里使用的表面活性剂没有特别限制，可以选自十二烷基苯磺酸钠、聚丙烯酸钠、聚乙烯醇、烷基聚氧乙烯醚、二丁基萘磺酸钠等。非酸浸制剂也没有特别限制，可以选自消泡剂、尿素、烧碱等。

热水漂洗的具体方法

在本发明的一些实施方式中，制备复合材料的方法还可以包括将植物纤维织物进行热水漂洗。该热水漂洗的步骤用来代替其他方法中的“去毛、蒸煮、漂白”步骤。

所述热水漂洗的步骤具体可以是使用 80°C 至 130°C 的热水（或者 90°C 至 120°C 的热水，或者 100°C 至 115°C 的热水）将所述植物纤维织物漂洗 1 分钟至 1 小时，或者 5 分钟至 30 分钟，或者 8 分钟至 15 分钟。

使用“热水漂洗”过的植物纤维织物制备的复合材料的拉伸强度、拉伸模量、弯曲强度、弯曲模量均大幅度提高，这主要是因为两个原因。原因 1，省略了“去毛”步骤。“去毛”步骤虽不直接损伤纤维的力学性能，但是该“去毛”步骤损伤了纤维表面的微结构。本实施例的方法没有进行“去毛”步骤，因此减少了对纤维表面微结构的损伤，而纤维表面微结构的存在可以使纤维与树脂基体之间的相互作用更牢固，使复合材料力学性能有一定程度的提高。原因 2，未热水漂洗前，植物纤维织物中的纤维与纤维之间通过上浆剂粘结在一起，使树脂不容易进入纤维之间，制备的复合材料性能较差，而经过热水漂洗，植物纤维织物中的纤维束变得松散，经纬向纱线之间的孔隙分布更均匀，更有利于树脂的浸渍进入，提高了复合材料的力学性能。

下面通过具体的实施例对本发明专利做进一步详细说明。

实施例

在实施例中所用的原料来源如下表所示。

本申请的实施例中使用以下原料，其它的原料都是常规的，或者可以从市场上购得：

表 1 原料和来源

原料	来源	性质备注
苧麻原麻纤维	湖南华升洞庭麻业有限公司	常规市售产品
偶联剂 KH570	北京化玻站科学仪器有限公司	常规市售产品
KH550 的硅烷偶联剂	北京化玻站科学仪器有限公司	常规市售产品
乙醇	北京化玻站科学仪器有限公司	常规市售产品
GMA	北京化玻站科学仪器有限公司	常规市售产品
HEMA	北京化玻站科学仪器有限公司	常规市售产品
亚麻织物	新申集团有限公司	常规市售产品
剑麻纤维	广西剑麻集团山圩剑麻制品有限公司	常规市售产品
玻璃纤维	北京玻璃钢院复合材料有限公司	常规市售产品
商业化、天然色泽或印染艳丽色彩或图案的平纹、斜纹或缎纹苧麻纤维织物（布）	江西恩达麻业有限公司	
环氧树脂 E44	上海开平树脂有限公司	常规市售产品
脱水 T31 固化剂	上海开平树脂有限公司	常规市售产品
廉价植物纤维织物预浸料预制体	自制，典型的廉价织物为黄麻织物	通过黄麻植物制成
PMI 蜂窝切片预制体	中航复合材料有限责任公司	蜂窝高度 10mm
聚氨酯结构硬泡沫板材预制体	廊坊富尔达化工建材有限公司	常规市售产品 蜂窝高度 10mm
商业液体阻燃剂	常州市纽雷阻燃剂厂	常规市售产品

在实施例 1 中，实验数据通过如下表所示的方法测得：

表 2 复合材料的性质和测试方法

拉伸模量	根据 GB/T 1447 标准测得
弯曲强度	根据 GB/T 1449 标准测得
弯曲模量	根据 GB/T 1449 标准测得
拉伸强度	根据 GB/T 1447 标准测得
1 型层间断裂韧性（ G_{IC} ）	根据 ASTM D 5528 标准测得
单丝拔出界面剪切强度	采用 ASTM D3379 标准测试单丝拉伸强度，再根据 Kelly-Tyson 公式计算界面剪切强度
密度（ g/cm^3 ）	可以通过本领域技术人员已知的技术测得。通过测量待测物体的质量和体积，然后经过换算得到。
比拉伸强度（ $MPa\ cm^3/g$ ）	根据材料的拉伸强度与材料密度之比计算得到
比弯曲强度（ $MPa\ cm^3/g$ ）	根据材料的弯曲强度与材料密度之比计算得到
比弯曲模量（ $GPa\ cm^3/g$ ）	根据材料的弯曲模量与材料密度之比计算得到

5

实施例 1（化学脱胶和生物脱胶）

取苧麻原麻纤维（购自湖南华升洞庭麻业有限公司），按照图 1 工艺，

所不同的是使用图 2 中的“生物脱胶”或“化学脱胶”步骤代替图 1 中的“浸酸、碱煮、打纤、酸洗、精炼”几个步骤，制备苧麻纤维织物；然后将如上制备的苧麻纤维织物作为外层织物（即第一植物纤维织物和第二植物纤维织物），将廉价植物纤维作为中间层织物（即基础层，其具体地包括通过黄麻纤维制成的织物）；再将如此三层结构的纤维织物层中注入不饱和聚酯（不

5 饱和聚酯-苯乙烯胶液 100 份+过氧化环己酮 3-4 份），之后在常规的热压成型制备工艺（80°C/1 小时）下制得复合材料。力学性能测试的结果如表 3 所示。

表 3 采用了生物脱胶、化学脱胶方法制备的复合材料力学性能与图 1 所示的处理方法的效果对比，其中捻度的单位为 tpm（twist per meter）。

	不饱和聚酯	浸酸、碱煮、打纤、酸洗、精炼（图 1）	生物脱胶	化学脱胶
纤维体积分数%	-	40.31	38.70	39.20
捻度/tpm	60	60	60	60
拉伸强度/MPa	38.41	80.71	104.20	105.15
拉伸模量/GPa	7.54	13.352	14.886	15.582
弯曲强度/MPa	80.6	128.71	146.66	145.28
弯曲模量/GPa	7.54	10.783	11.135	11.691

由表 3 对比可以看出，含有由“生物脱胶”或“化学脱胶”制备的植物纤维织物的复合材料的拉伸强度、拉伸模量、弯曲强度、弯曲模量均大幅度高于含有由图 1 的方法制备的植物纤维织物的复合材料。

需要进一步说明的是，生物酶脱胶的处理方法对环境的影响更小，而且

15 对纤维的力学性能以及最终复合材料的力学性能较好，因此，在复合材料的制备中是更加优选的。

实施例 2（热水漂洗）

取苧麻原麻纤维（购自湖南华升洞庭麻业有限公司），按照图 1 工艺，

20 所不同的是使用图 2 中所示的“热水漂洗”步骤代替图 1 中的“去毛、蒸煮、漂白”三个步骤，制备苧麻纤维织物，然后将苧麻纤维织物进一步制备成不饱和聚酯复合材料，树脂材料及成型方法同实施例 1。进行力学性能测试的结果如表 4 所示。

表 4 采用热水漂洗步骤制备的复合材料的力学性能与采用图 1 工艺制备的复合材料力学性能的对比

	不饱和聚酯	去毛、蒸煮、漂白（图 1）	热水漂洗工艺
纤维体积分数%	-	40.31	40.48
树脂重量含量 wt%	-	59.80	59.51
捻度/tpm	60	60	60
拉伸强度/MPa	38.41	80.71	90.35
拉伸模量/GPa	7.54	13.352	12.438
弯曲强度/MPa	80.6	128.71	149.80
弯曲模量/GPa	7.54	10.783	12.162

由表 4 对比可以看出，“热水漂洗”制备的复合材料的拉伸强度、拉伸模量、弯曲强度、弯曲模量均大幅度高于原传统工艺制备的复合材料，这主要是因为“去毛”步骤虽不直接损伤纤维的力学性能，但是该“去毛”步骤损伤了纤维表面的微结构。本实施例的方法没有进行“去毛”步骤，因此减少了对纤维表面微结构的损伤，而纤维表面微结构的存在可以使纤维与基体之间的相互作用更牢固，使复合材料力学性能有一定程度的提高。

10 实施例 3（热水漂洗+捻度等等）

取苧麻原麻纤维（购自湖南华升洞庭麻业有限公司），按照图 1 的工艺，所不同的是将原麻处理为精干麻中的“打纤”、“精炼”步骤与坯布处理为半漂布中的“去毛”、“蒸煮”、“漂白”步骤中的一个或多个省去，并且任选地降低纤维的捻度，制备苧麻纤维织物，然后将苧麻纤维织物进一步制

15 备成不饱和聚酯复合材料，树脂材料及成型方法同实施例 1。力学性能测试的结果如表 5 所示。

表 5 采用实施例 3 的方法制备的复合材料的力学性能的综合对比

植物纤维织物制备工艺	捻 度 (tpm)	拉 伸 强 度(MPa)	拉 伸 模 量(GPa)	弯 曲 强 度(MPa)	弯 曲 模 量(GPa)
图 1 的工艺	60	76.8	11.6	126.1	9.6
去除打纤与精练步骤	60	80.7	13.4	128.7	10.8
去除打纤、精练与去毛步骤	60	90.4	12.4	149.8	12.2
去除打纤、精练与去毛步骤，并采用热水洗替代“蒸煮、漂白”步骤，同时降低纤维捻度 10%	54	105.2	15.6	145.3	11.7
使用“生物脱胶”代替“浸酸、碱煮、打纤、酸洗、精练”，以及使用“热水漂洗”代替“去毛、蒸煮、漂白”，同时降低纤维捻度 10%	54	112.62	15.375	155.33	12.008
使用“化学脱胶”代替“浸酸、碱煮、打纤、酸洗、精练”，以及使用“热水漂洗”代替“去毛、蒸煮、漂白”，同时降低纤维捻度 10%	54	113.66	16.140	157.81	12.086

从表 5 可以看出，把“蒸煮”、“漂白”的过程简化为热水漂洗，既可以除去浆料，又不会对纤维造成破坏，不仅提高了苧麻纤维的力学性能，而且减少了工艺步骤，降低了工艺处理成本，使苧麻材料产品获得了更大的性价比。并且从表 5 中还可以看出，降低纤维的捻度可以进一步提高复合材料的力学性能。

实施例 4（偶联剂处理和热水漂洗）

取苧麻原麻纤维（购自湖南华升洞庭麻业有限公司），按照图 1 的工艺，所不同的是使用“不同 pH 值的偶联剂乙醇溶液处理”和/或“用热水漂洗（110°C/10min）”来代替去毛、蒸煮和漂白步骤，制备苧麻纤维织物，然后将苧麻纤维织物进一步制备成不饱和聚酯复合材料，树脂材料及成型方法同实施例 1。力学性能测试的结果如表 6 所示。

表 6 偶联剂处理和热水漂洗处理对植物纤维复合材料力学性能影响（其中所有复合材料的纤维体积分数为约 40%）

处理条件	拉伸强度 /MPa	拉伸模量 /GPa	弯曲强度 /MPa	弯曲模量 /GPa
未偶联处理	83.5	13.9	121.2	10.3
偶联剂 KH570, 中性, 2%乙醇溶液, 风干	95.5	12.4	111.5	8.9
KH570, PH=4, 2%乙醇溶液, 风干	90.3	16.4	111.1	9.3
KH570, 中性, 2%乙醇溶液, 热水漂洗 110°C/10min	118.4	15.7	122.6	10.4
KH570, 中性, 2%乙醇溶液, 热水漂洗 110°C/10min	115.1	14.9	120.7	8.9
GMA 处理, 中性, 2%乙醇溶液, 热水 漂洗 110°C/10min	112.1	14.7	95.1	8.5
HEMA, 中性, 2%乙醇溶液, 热水漂洗 110°C/10min	81.9	10.6	77.0	6.6

从表 6 可以看出，苧麻纤维织物在偶联剂浸泡后又经“热水漂洗（110°C/10min）”处理，所制成的复合材料拉伸强度提升了约 40%。同时也发现所有选择的偶联剂处理方法都对苧麻纤维复合材料的拉伸性能和弯曲性能具有正面影响。

此外，经“热水漂洗（110°C/10min）”处理，苧麻纤维织物表面用扫描电镜照片发现，未热水漂洗前，纤维与纤维之间通过上浆剂粘结在一起，使树脂不容易进入纤维之间，复合材料制备工艺性能较差，而经过热水漂洗，纤维束变得松散，经纬向纱线之间的孔隙分布更均匀，更有利于树脂的浸渍进入，提高了复合材料的力学性能。

实施例 5（低维度纳米改性）

取亚麻织物（购自新申集团有限公司），采用微射流方法将碳纳米管（CNTs）与去离子水混合，微射流法分散 10 个循环，压力为 25000 Psi，然后将 CNTs 喷涂在亚麻织物上，烘干去除去离子水，得到 CNTs 处理的亚麻织物，然后采用真空灌注工艺得到碳纳米管改性亚麻纤维增强复合材料。

通过比较 CNTs 涂层改性亚麻纤维对其增强复合材料层间断裂韧性的影响，发现相比于未处理的亚麻纤维复合材料（CNTs=0%），1.0% CNTs 处理的植物纤维复合材料的 1 型层间断裂韧性（ G_{IC} ）提高了 31%；而单丝拔出实验发现，未纳米改性处理（CNTs=0%）的亚麻单丝拔出界面剪切强度（IFSS）

为 43.7MPa, 0.5%CNTs 含量的 IFSS 为 51.6MPa, 1.0%CNTs 含量的 IFSS 为 55.0MPa, 2.0%CNTs 含量的 IFSS 为 53.3 MPa。可以看出, 1%CNTs 含量时 IFSS 最大, 说明 CNTs 纳米涂层改性对亚麻纤维复合材料的层间性能具有一定的改进效果。这里, 具体的结果如下表所示。

5 表 7 含有经 CNTs 改性的亚麻织物的复合材料

	1 型层间断裂韧性 (G_{IC})	单丝拔出界面剪切强度 (IFSS)
CNTs=0%	1.35 kJ/m ²	43.7MPa
0.5%CNTs	1.52 kJ/m ²	51.6MPa
1.0%CNTs	1.78 kJ/m ²	55.0MPa
2.0%CNTs	1.60 kJ/m ²	53.3 MPa

实施例 6 (捻度)

取商业化的剑麻纤维制备不饱和聚酯复合材料, 树脂材料及成型方法同实施例 1, 然后进行力学性能测试, 考察纤维捻度对复合材料力学性能的影响。结果发现, 复合材料的拉伸强度和拉伸模量会随着捻度的增加而下降(表 8)。在本实施例中, 退捻方法执行中华人民共和国国家标准 GB 2543.2-89 (注: 代替原标准 GB 2543-81) -纱线捻度的测定, 退捻加捻法。这是因为随着捻度的增加, 纤维与加载方向的夹角增大, 降低了纤维的承载效率。另外, 随着捻度的增加, 树脂对纤维的浸润性变差, 还导致复合材料孔隙率增加。因此, 降低植物纤维纱线捻度, 减小打捻工艺对植物纤维微观结构的损伤, 同时低捻度纱线中良好的纤维取向角和浸润性能有效提高植物纤维增强复合材料的力学性能。

15 表 8 不同捻度剑麻纱线对复合材料力学性能的影响

剑麻纱线捻度 (tpm)	拉伸强度(MPa)	拉伸模量(GPa)	复合材料孔隙率(%)
0 (未打捻)	212.20	24.32	0.52
20	158.33	24.06	1.33
60	125.26	22.02	1.57
90	96.37	18.28	1.87
150	59.78	9.85	3.21

从以上的数据可以检出, 对植物纤维进行适当退捻或减捻可以发挥植物纤维本身的性能潜力, 同时改善树脂浸渍特性。

对不存在纤维屈曲和打捻的剑麻纤维和玻璃纤维进行了试验, 结果如表 9 所示。结果发现(表 9), 在不存在纤维屈曲和打捻的情况下, 植物纤维增强复合材料的比强度与比模量可以与玻璃纤维增强复合材料接近。

表 9 单向无捻无屈曲剑麻复合材料与单向玻纤力学性能比较

复合材料	密度 (g/cm ³)	比拉伸强度 (MPa cm ³ /g)	比拉伸模量 (GPa cm ³ /g)	比弯曲强度 (MPa cm ³ /g)	比弯曲模量 (GPa cm ³ /g)
剑麻单向	1.20	140.1	19.8	231.7	19.3
玻纤单向	1.98	226.4	21.2	138.4	15.1

实施例 7 (有天然色泽或者由印染图案的实施例)

- (1) 选择商业化、天然色泽或印染艳丽色彩或图案的平纹、斜纹或缎纹
 5 苧麻或亚麻纤维织物(布), 或者选择实施例 1-6 的任一项植物纤维低损伤
 制备的织物, 进行相应的染色或装饰, 成为彩色或图案化的植物纤维增强织
 物如照片(图 3); 选择商业化的环氧树脂 E44 和脱水 T31 固化剂, 配比 100:
 (20~25), 真空搅拌配制透明无色环氧树脂。然后用其浸渍苧麻或亚麻纤
 维增强织物, 干燥后得到具有天然色泽或印染艳丽色彩或印染图案的苧麻或
 10 亚麻纤维增强织物预浸料。

- (2) 将上述预浸料铺贴在廉价植物纤维织物预浸料预制体的上下表面各
 一层, 其中廉价植物纤维织物的种类不限, 但一般取自实施例 1-6 低损伤制
 备而无装饰性染色的植物纤维增强织物, 叠层铺放的原则是准各向同性; 同
 理, 也可以铺贴在玻璃纤维织物、芳纶纤维织物、超高分子量聚乙烯纤维织
 15 物、碳纤维织物、玄武岩纤维织物预浸料预制体的上下表面, 微加压室温固
 化 24 小时, 或 60°C 固化半小时, 得到具有天然色泽或印染艳丽色彩或印染
 图案外观的结构-装饰一体化复合材料层压板及其制件, 如照片(图 4)。

- (3) 将上述(1)的苧麻或亚麻纤维预浸料铺贴在结构硬泡沫板材预制
 体的上下外表面各一层, 层下各为两层廉价的植物纤维织物, 例如黄麻、剑
 20 麻织物, 叠层铺放的原则是准各向同性, 其中结构泡沫板材的种类、厚度不
 限, 可选材料例如为聚氨酯硬泡沫或 PVC 硬泡沫, 只要求与上述(1)的透
 明无色环氧树脂下述的固化条件兼容即可: 微加压室温固化 24 小时, 或 60°C
 固化半小时, 得到具有天然色泽或印染艳丽色彩或图案外观的结构-装饰一体
 化泡沫夹心复合材料。

- (4) 将上述(1)的苧麻或亚麻纤维预浸料铺贴在蜂窝切片预制体的上
 25 下外表面各一层, 层下各为两层廉价植物纤维织物, 例如黄麻、剑麻织物,
 叠层铺放的原则是准各向同性, 其中蜂窝材料的材质与蜂窝规格不限, 可选
 材料例如为芳纶纸蜂窝, 只要求与上述(1)的透明无色环氧树脂下述的固化

条件兼容即可：微加压室温固化 24 小时，或 60°C 固化半小时，得到具有天然色泽或印染艳丽色彩或图案外观的结构-装饰一体化蜂窝夹心复合材料板材。

- (5)上述复合材料层合板或夹心复合材料可以用于需要表面装饰功能的汽车、轨道客车（参见照片图 4 的苧麻织物增强结构-装饰一体化的地铁车辆内壁壁板，含车窗大开口）、轮船的内饰件，家具家装或建材制件，结构包装材料，时尚体育用品，乐器与音箱壳体等。

本实施例发现使用具有印染图案、具有天然或印染的色泽、或为纯白色的织物纤维织物制造的复合材料不仅能够达到实施例 1-6 中同样的力学性能，而且得到的复合材料具有装饰功能，无需进行表面贴皮处理，节省了工序，节约了制造成本。

实施例 8（界面增容+阻燃处理）

- 参照实施例 7，选择商品牌号为 KH550 的硅烷偶联剂，配制 2% 的偶联剂水溶液，用其浸渍上述实施例 7 中的苧麻或亚麻纤维织物，干燥后得到界面增容预处理的苧麻或亚麻增强织物（该增强织物一般取自实施例 1-6 的低损伤织物的任一种的彩色或图案化的植物纤维增强织物）；再选择商业液体阻燃剂（例如常州市纽雷阻燃剂厂生产的织物用阻燃剂），配制 20% 的阻燃剂水溶液，浸渍上述实施例 7 的苧麻或亚麻纤维织物，得到一种界面增容+阻燃的苧麻或亚麻植物织物。注意，这种“双处理”的方法也可以单独应用，得到单一预处理的苧麻或亚麻植物织物。

按照上述实施例 7 方法制备复合材料层压板，然后测试其燃烧性能，发现在该阻燃剂质量浓度分数约 10% 时，上述经阻燃处理的复合材料的总热释放达到约 50 kw min/m²，而峰值热释放达到约 90 kw/m²；在阻燃剂质量浓度分数约 20% 时，阻燃处理复合材料的总热释放达到约 22 kw min/m²，而峰值热释放达到约 60 kw/m²，都达到了民用飞机内饰件的阻燃基本要求（例如波音公司 OSU 标准）。

在上述条件下，阻燃复合材料的点燃时间 60 秒，火焰温度 840°C，燃烧时间约 2 分钟，燃烧长度约 160mm，无燃烧滴落物。

- 在上述条件下，阻燃复合材料的拉伸强度约 60 MPa，面内剪切强度约

15 MPa, 压缩强度约 50 MPa, 弯曲强度和弯曲模量分别约 100 MPa 和 8.5 GPa。

这个测试结果表明, 这种复合材料不仅具备较高的阻燃特性, 结构力学特性也较高, 加上其特有的天然色泽或印染艳丽色彩或图案外观, 非常适合
5 应用于结构性-阻燃功能-装饰性一体化的场合, 如实施例 7 所述的汽车、轨道客车、轮船的内饰件, 家具家装或建材制件, 结构包装材料, 时尚体育用品等。

另一个典型的例子是选择白色的苧麻织物, 经界面增容和阻燃双处理制备的中国“蛟龙 600”水上飞机的美丽的纯白色内饰结构, 见图 5 的照片,
10 实现了内饰件的结构和装饰一体化。

实施例 9 (表面增容和阻燃剂处理的影响)

参照上述实施例, 另一个表面增容+阻燃处理的实施例是选择商品牌号为 KH570 的硅烷偶联剂(北京化玻站科学仪器有限公司)作为表面增容处理
15 剂, 配制 2% 的偶联剂水溶液, 用其浸渍麻纤维织物, 该纤维织物选自实施例 1-6 的低损伤织物的任一种的彩色或图案化的植物纤维增强织物; 选择牌号 ZR-PZM 的氮磷阻燃剂, 其水溶液的浓度为 14%, 浸渍处理经界面增容预处理的织物; 选择商品配号为 Synolite9001 的阻燃不饱和聚酯, 通过液态成型工艺制备植物纤维织物增强复合材料层合板(其中, 上层预浸料层和下层
20 预浸料层均为上述植物纤维织物预浸料, 基础预浸料层为通过黄麻制备的预浸料层)。黄麻是目前麻产品中价格最低且性能适中的材料选择, 通过在复合材料的中间使用黄麻可以降低复合材料的成本, 同时又不损失复合材料的性能。

按照 ASTM 材料标准测试该复合材料的拉伸性能和弯曲性能, 同比未作
25 增容和阻燃处理的层合板, 发现改性后复合材料层合板的拉伸强度和弯曲强度各提升约 110~130%, 而且复合材料的阻燃性能满足轨道交通车辆的内饰标准。在此基础上, 用液态成型方法制备了地铁车辆的纯白色的内饰壁板。

实施例 10 (表面增容处理+阻燃酚醛树脂+蜂窝芯)

30 选择商品化、连续的苧麻纤维工业织物, 选择商品牌号为 KH560 的硅烷

偶联剂作为表面增容处理剂，配制 2% 的偶联剂丙酮溶液，用其浸渍苧麻纤维织物，该纤维织物选自实施例 1-6 的低损伤织物的任一种的彩色或图案化的植物纤维增强织物；选择牌号 Cycom 6070 的航空阻燃酚醛树脂（供应商美国 Cytec 公司），浸渍上述界面增容植物纤维织物，得到苧麻纤维增强的 6070 酚醛预浸料。再选用美国杜邦（Du Pont）公司的芳纶纸蜂窝为芯材（即基础预浸料层），以苧麻纤维增强的 6070 酚醛预浸料为面板材料（即上层预浸料层和下层预浸料层），利用热压罐成型工艺制备苧麻纤维织物增强芳纶蜂窝夹心复合材料。

按照 ASTM 材料标准测试苧麻纤维增强的 6070 酚醛预浸料复合材料的拉伸性能和弯曲性能，同比未作改性处理复合材料的性能，发现改性后复合材料层合板的拉伸强度和弯曲强度分别由 105MPa 和 178 MPa 提升到 123MPa 和 186 MPa。不仅如此，这种苧麻纤维增强的复合材料及其蜂窝夹心还具有非常优异的铺贴性能，可以制备大曲面的蜂窝夹心结构如图 6。并且，这种复合材料也达到了民用飞机内饰件的阻燃基本要求（例如波音公司 OSU 标准）。因此，这种复合材料及其夹心结构可以应用于具有装饰效果的航空内饰结构以及其他交通车辆如地铁、轨道交通、船舶的内饰结构，还可以应用于体育休闲用品、家具和时尚制件等。

类似地，将本实施例中的蜂窝夹心改为泡沫材料芯，例如 PMI 泡沫、聚氨酯泡沫、或者硬质 PVC 泡沫，所获得的植物纤维增强复合材料也具有类似的性能，可以用于类似的应用。

本发明包含以下实施方式：

实施方式 1. 一种复合材料，其包括：

基础层；

位于该基础层上表面的第一植物纤维织物；
任选的，位于该基础层下表面的第二植物纤维织物，和
存在于各层中的树脂。

实施方式 2. 实施方式 1 的复合材料，其中，所述第一植物纤维织物和第二植物纤维织物各自独立地为由选自以下的材料制成的织物：苧麻、亚麻、黄麻、汉麻（大麻）、洋麻或剑麻。

实施方式 3. 实施方式 1 或 2 的复合材料, 其中, 所述第一植物纤维织物具有以下特征中的至少之一: 具有印染的图案、具有天然或印染的色泽、或为白色。

5 实施方式 4. 实施方式 1 至 3 中任一项的复合材料, 其中, 所述第一植物纤维织物和/或第二植物纤维织物是经过以下的至少一种处理的植物纤维织物: 使用偶联剂进行的表面增容处理, 使用高锰酸钾的水溶液进行的表面增容处理, 和使用阻燃剂进行的表面阻燃处理。

实施方式 5. 实施方式 1 至 4 中任一项的复合材料, 其中, 所述树脂选自: 浅色至无色的透明热塑性树脂、浅色至无色的透明热固性树脂。

10 实施方式 6. 实施方式 1 至 5 中任一项的复合材料, 其中, 所述树脂选自: 酚醛树脂、环氧树脂或不饱和聚酯。

实施方式 7. 实施方式 1 至 6 中任一项的复合材料, 其中, 所述基础层含有选自以下的材料: 碳纤维、玻璃纤维、芳纶纤维、超高分子量聚乙烯纤维、玄武岩纤维织物、植物纤维织物、结构泡沫、蜂窝芯材。

15 实施方式 8. 实施方式 1 至 7 中任一项的复合材料, 其中, 所述第一植物纤维织物和第二植物纤维织物各自独立地由制备植物纤维织物的方法形成, 所述方法包括: 将原麻进行生物脱胶/化学脱胶。

实施方式 9. 实施方式 1 至 7 中任一项的复合材料, 其中, 所述第一植物纤维织物和第二植物纤维织物各自独立地由制备植物纤维织物的方法形成,
20 所述方法包括: 将原麻进行生物脱胶/化学脱胶、干燥, 得到精干麻, 将精干麻预并、精梳和针梳, 再经过粗纱工艺和细纱工艺, 得到纱线, 纱线织成坯布, 坯布经过热水漂洗和干燥, 最终得到半漂布, 即植物纤维织物。

实施方式 10. 实施方式 1 至 9 中任一项的复合材料, 其中, 所述第一植物纤维织物和第二植物纤维织物中纤维纱的捻度(单位 tpm(twist per meter))
25 各自独立地为 0 至 90tpm, 例如 0-60tpm, 例如 20-60tpm。

实施方式 11. 实施方式 1 至 9 中任一项的复合材料, 其中, 所述第一植物纤维织物和/或所述第二植物纤维织物是经碳纳米管涂层改性的植物纤维织物。

实施方式 12. 一种制品, 其包含实施方式 1 至 11 中任一项的复合材料。

30 实施方式 13. 实施方式 12 的制品, 其中所述制品选自交通工具(尤其是

航空器如飞机)的内饰板,建筑材料,房间内饰板,结构包装材料,体育用品。

实施方式 14. 制备复合材料的方法,其包括:

从植物原料制备植物纤维纱;

5 将所述植物纤维纱织造成植物纤维织物; 和

使用该植物纤维织物形成复合材料,使得所述植物纤维织物形成复合材料的的最外层。

实施方式 15. 实施方式 14 的方法,其中,所述植物原料为原麻。

实施方式 16. 实施方式 15 的方法,其中,所述原麻选自苧麻、亚麻、黄
10 麻、汉麻(大麻)、洋麻或剑麻。

实施方式 17. 实施方式 15 或 16 的方法,其中从植物原料制备植物纤维纱的步骤包括对原麻进行生物脱胶/化学脱胶。

实施方式 18. 实施方式 17 的方法,其中所述方法不包括将原麻进行浸酸、碱煮、打纤、酸洗、精炼。

15 实施方式 19. 实施方式 14 至 18 中任一项的方法,其中所述方法还包括将所述植物纤维纱的捻度调整为 0 至 90 tpm,或 0-60 tpm,或者 20-60 tpm。

实施方式 20. 实施方式 14 至 19 中任一项的方法,其中所述方法还包括将所述植物纤维织物用碳纳米管涂层进行改性。

实施方式 21. 实施方式 20 的方法,其中所述碳纳米管改性使用含有去离子水和 0.2 至 5%的碳纳米管(或者 0.5%至 2%的碳纳米管)的混合物进行,其中百分数基于所述植物纤维织物的总重量。
20

实施方式 22. 实施方式 14 至 20 中任一项的方法,所述方法还包括使用 80°C 至 130°C 的热水(或者 90°C 至 120°C 的热水,或者 100°C 至 115°C 的热水)将所述植物纤维织物漂洗 1 分钟至 1 小时,或者 5 分钟至 30 分钟,或者 8 分钟至 15 分钟。
25

实施方式 23. 实施方式 22 的方法,其中所述方法不包括对所述植物纤维织物进行去毛的步骤。

实施方式 24. 实施方式 14 至 23 中任一项的方法,其中所述方法还包括:将所述植物纤维织物印染上色彩或图案。

30 实施方式 25. 实施方式 14 至 24 中任一项的方法,其中使用该植物纤维

织物形成复合材料的步骤包括:

将所述植物纤维织物用树脂浸渍形成植物纤维织物预浸料;

将该植物纤维织物预浸料铺设于基础预浸料的上表面和任选的下表面形成复合材料前体; 和

5 将所述复合材料前体进行固化形成复合材料。

实施方式 26. 实施方式 25 的方法, 其中所述固化在 0.1 至 5MPa 的压力下进行。

实施方式 27. 实施方式 25 或 26 的方法, 其中所述固化在 20 至 100℃ 的温度进行。

10 实施方式 28. 实施方式 25 的方法, 其中所述固化进行的时间为 1 小时至 1 周。

实施方式 29. 实施方式 14 至 24 中任一项的方法, 其中使用该植物纤维织物形成复合材料的步骤包括:

15 将所述植物纤维织物铺设于基础层的上表面和任选的下表面形成层合体; 和

对所述层合体进行注入树脂的处理, 并使注入的树脂固化从而形成复合材料。

实施方式 30. 实施方式 29 的方法, 其中所述固化在 0.1 至 5MPa 的压力下进行。

20 实施方式 31. 实施方式 29 或 30 的方法, 其中所述固化在 20 至 100℃ 的温度进行。

实施方式 32. 实施方式 29 的方法, 其中所述固化进行的时间为 1 小时至 1 周。

25 以上所述仅是本发明的示范性实施方式, 而非用于限制本发明的保护范围, 本发明的保护范围由所附的权利要求确定。

权利要求书

1. 一种复合材料，其包括：

基础层；

- 5 位于该基础层上表面的第一植物纤维织物；
任选的，位于该基础层下表面的第二植物纤维织物，和
存在于各层中的树脂。

2. 权利要求 1 的复合材料，其中，所述第一植物纤维织物和第二植物纤维织物各自独立地为由选自以下的材料制成的织物：苧麻、亚麻、黄麻、汉
10 麻（大麻）、洋麻或剑麻。

3. 权利要求 1 或 2 的复合材料，其中，所述第一植物纤维织物具有以下特征中的至少之一：具有印染的图案、具有天然或印染的色泽、或为白色。

4. 权利要求 1 至 3 中任一项的复合材料，其中，所述第一植物纤维织物和/或第二植物纤维织物是经过以下的至少一种处理的植物纤维织物：使用偶
15 联剂进行的表面增容处理，使用高锰酸钾的水溶液进行的表面增容处理，和使用阻燃剂进行的表面阻燃处理。

5. 权利要求 1 至 4 中任一项的复合材料，其中，所述树脂选自：浅色至无色的透明热塑性树脂、浅色至无色的透明热固性树脂。

6. 权利要求 1 至 5 中任一项的复合材料，其中，所述树脂选自：酚醛树脂、环氧树脂或不饱和聚酯。
20

7. 权利要求 1 至 6 中任一项的复合材料，其中，所述基础层含有选自以下的材料：碳纤维、玻璃纤维、芳纶纤维、超高分子量聚乙烯纤维、玄武岩纤维织物、植物纤维织物、结构泡沫、蜂窝芯材。

8. 权利要求 1 至 7 中任一项的复合材料，其中，所述第一植物纤维织物和第二植物纤维织物各自独立地由制备植物纤维织物的方法形成，所述方法
25 包括：将原麻进行生物脱胶/化学脱胶。

9. 权利要求 1 至 7 中任一项的复合材料，其中，所述第一植物纤维织物和第二植物纤维织物各自独立地由制备植物纤维织物的方法形成，所述方法包括：将原麻进行生物脱胶/化学脱胶、干燥，得到精干麻，将精干麻预并、
30 精梳和针梳，再经过粗纱工艺和细纱工艺，得到纱线，纱线织成坯布，坯布

经过热水漂洗和干燥，最终得到半漂布，即植物纤维织物。

10. 权利要求 1 至 9 中任一项的复合材料，其中，所述第一植物纤维织物和第二植物纤维织物中纤维纱的捻度（单位 tpm（twist per meter））各自独立地为 0 至 90tpm，例如 0-60tpm，例如 20-60tpm。

5 11. 权利要求 1 至 9 中任一项的复合材料，其中，所述第一植物纤维织物和/或所述第二植物纤维织物是经碳纳米管涂层改性的植物纤维织物。

12. 一种制品，其包含权利要求 1 至 11 中任一项的复合材料。

13. 权利要求 12 的制品，其中所述制品选自交通工具（尤其是航空器如飞机）的内饰板，建筑材料，房间内饰板，结构包装材料，体育用品。

10 14. 制备复合材料的方法，其包括：

从植物原料制备植物纤维纱；

将所述植物纤维纱织造成植物纤维织物；和

使用该植物纤维织物形成复合材料，使得所述植物纤维织物形成复合材料的最外层。

15 15. 权利要求 14 的方法，其中从植物原料制备植物纤维纱的步骤包括对原麻进行生物脱胶或化学脱胶。

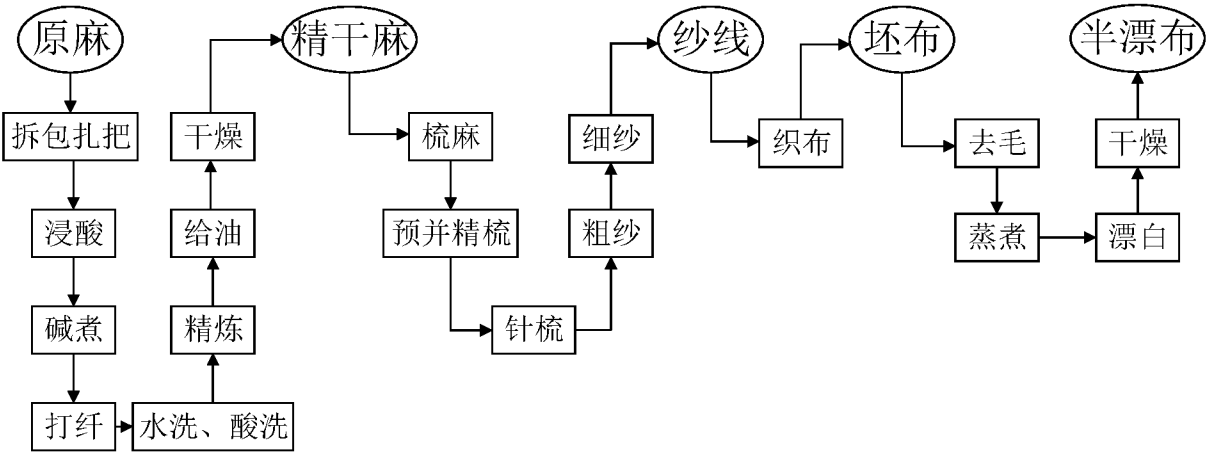


图 1

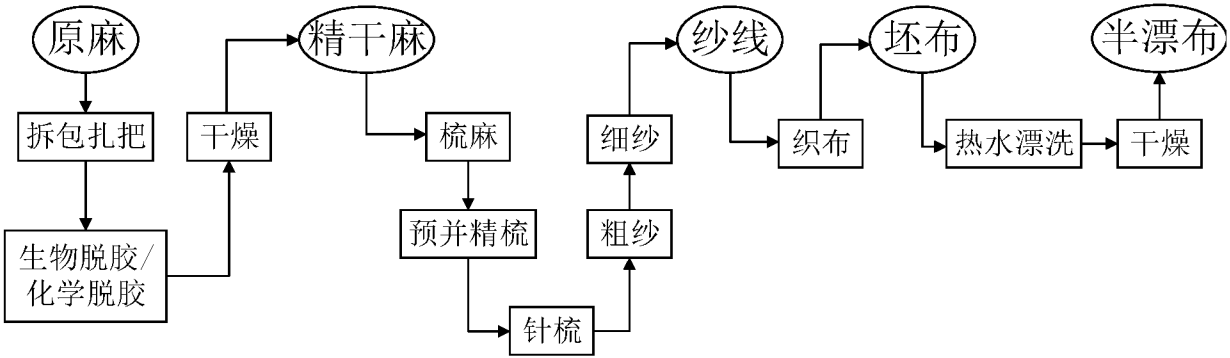


图 2

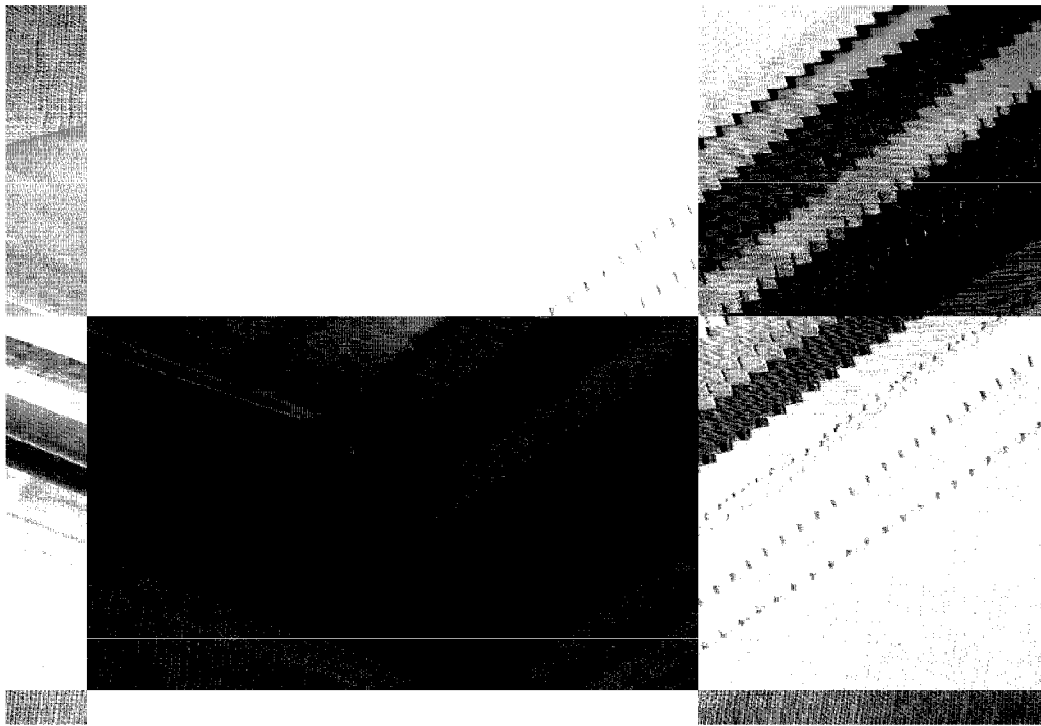


图 3

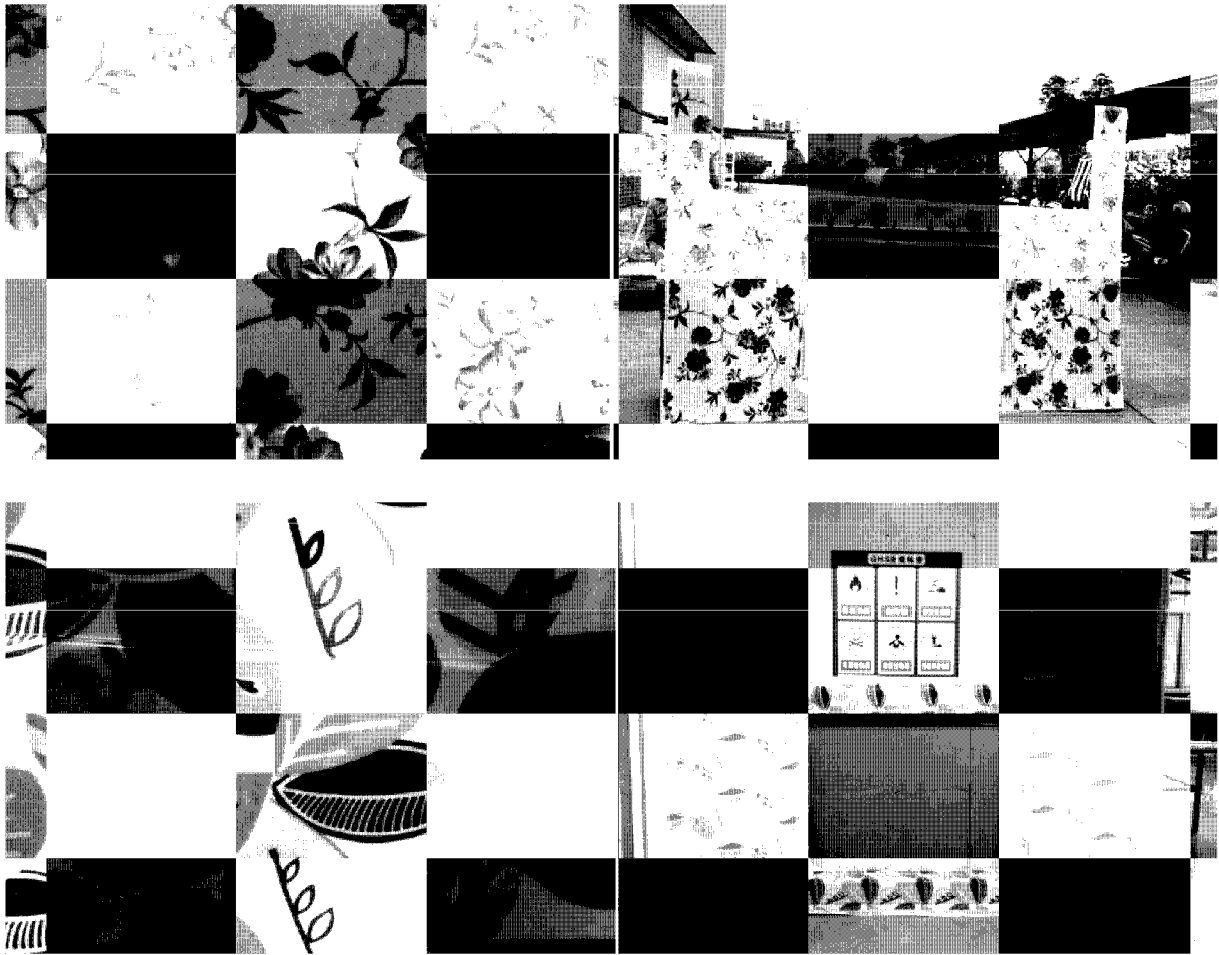


图 4

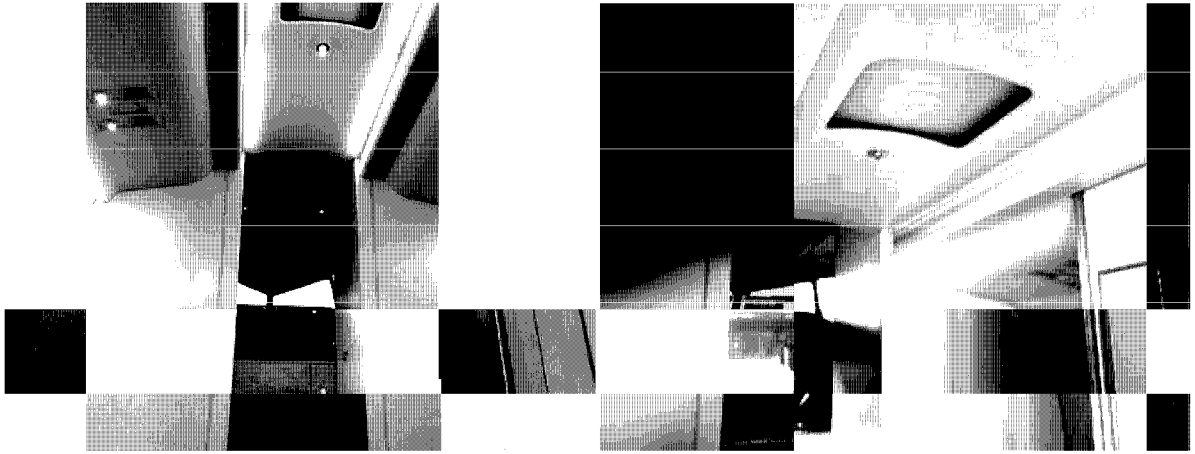


图 5

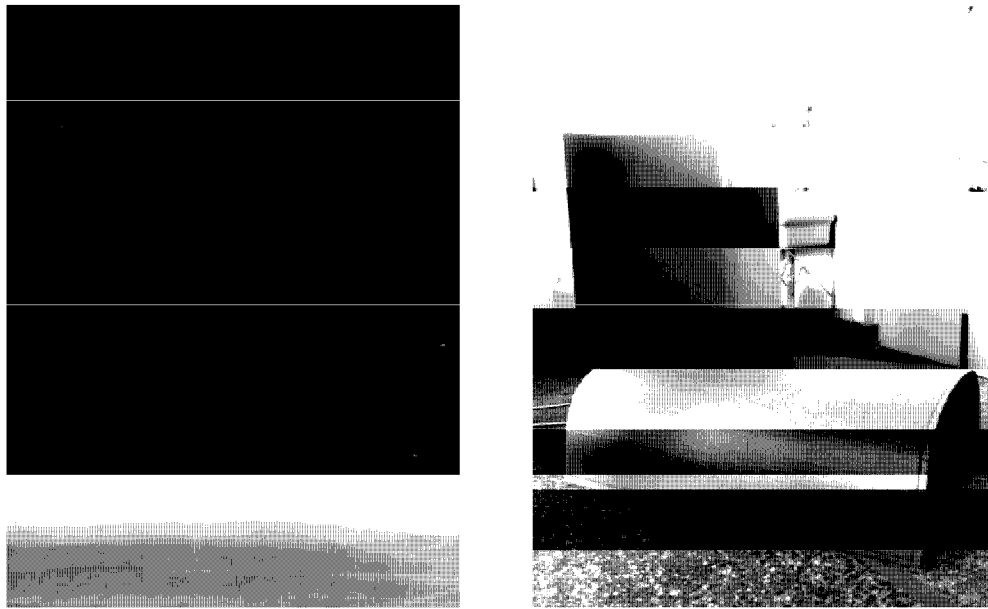


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2015/098063

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B 27/12 (2006.01) i; B32B 27/38 (2006.01) i; D06M 13/513 (2006.01) i; D06M 11/74 (2006.01) i; D06M 101/06 (2006.01) n
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: B32B, D06M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNTXT, CNKI, EPODOC, WPI: composite, carbon nano tube, coating, coupling agent, flame retardancy, potassium permanganate, ramie, jute, flax, ramee, hemp, phloem, bast+, cortical, reinforced w composite, cloth+, fabric

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 102785443 A (MA, Daoping et al.), 21 November 2012 (21.11.2012), description, paragraphs [0004], [0053]-[0061] and [0066], and figure 7	1-15
Y	CN 102785627 A (MA, Daoping et al.), 21 November 2012 (21.11.2012), description, paragraphs [0041]-[0049] and [0054], and figure 5A	1-15
Y	CN 102785438 A (MA, Daoping et al.), 21 November 2012 (21.11.2012), description, paragraphs [0032]-[0041] and [0046], and figure 2A	1-15
Y	CN 102321977 A (ZHONGHANG COMPOSITE MATERIALS CO., LTD.), 18 January 2012 (18.01.2012), description, paragraphs [0006]-[0011]	1-15
Y	CN 105155252 A (ZHEJIANG SCI-TECH UNIVERSITY), 16 December 2015 (16.12.2015), description, paragraphs [0005]-[0020]	11
Y	US 8980395 B2 (ASH, T.L. et al.), 17 March 2015 (17.03.2015), claims 1-11	1-15
A	CN 101491947 A (ZHEJIANG JINYUAN FLAX CO., LTD.; SHEN, Yueming), 29 July 2009 (29.07.2009), the whole document	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 14 July 2016 (14.07.2016)	Date of mailing of the international search report 28 July 2016 (28.07.2016)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer SHAO, Suxiu Telephone No.: (86-10) 62084497

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2015/098063**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 104513404 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY), 15 April 2015 (15.04.2015), the whole document	1-15
A	CN 101314649 A (SHENYANG AEROSPACE UNIVERSITY), 03 December 2008 (03.12.2008), the whole document	1-15
A	CN 103538262 A (MINJIANG UNIVERSITY), 29 January 2014 (29.01.2014), the whole document	1-15
A	WO 02096716 A1 (VISTEON SIST S INTERIORES ESPA et al.), 05 December 2002 (05.12.2002), the whole document	1-15
A	EP 1075934 A2 (MOELLER PLAST GMBH), 14 February 2001 (14.02.2001), the whole document	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2015/098063

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102785443 A	21 November 2012	CN 102785443 B	08 April 2015
CN 102785627 A	21 November 2012	CN 102785627 B	08 April 2015
CN 102785438 A	21 November 2012	CN 102785438 B	08 April 2015
CN 102321977 A	18 January 2012	None	
CN 105155252 A	16 December 2015	None	
US 8980395 B2	17 March 2015	US 2013216756 A1	22 August 2013
CN 101491947 A	29 July 2009	CN 101491947 B	28 March 2012
CN 104513404 A	15 April 2015	None	
CN 101314649 A	03 December 2008	CN 101314649 B	10 August 2011
CN 103538262 A	29 January 2014	None	
WO 02096716 A1	05 December 2002	ES 2178972 A1	01 January 2003
		ES 2178972 B1	16 June 2004
		AU 2002310779 A1	09 December 2002
EP 1075934 A2	14 February 2001	EP 1075934 A3	12 December 2001
		DE 19937574 A1	22 February 2001
		JP 2001079975 A	27 March 2001

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2015/098063

A. 主题的分类

B32B 27/12(2006.01)i ; B32B 27/38(2006.01)i ; D06M 13/513(2006.01)i ; D06M 11/74(2006.01)i ; D06M 101/06(2006.01)n

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

B32B, D06M

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS,CNTEXT,CNKI,EPODOC,WPI: 复合材料, 麻, 织物, 碳纳米管, 涂层, 偶联剂, 阻燃, 高锰酸钾, ramie,jute, flax,ramee,hemp,phloem, bast+,cortical,reinforced w composite, cloth+, fabric

C. 相关文件

类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 102785443 A (马道平等) 2012年 11月 21日 (2012-11-21) 说明书第[0004]、[0053]-[0061]、[0066]段, 图7	1-15
Y	CN 102785627 A (马道平等) 2012年 11月 21日 (2012-11-21) 说明书第[0041]-[0049]、[0054]段, 图5A	1-15
Y	CN 102785438 A (马道平等) 2012年 11月 21日 (2012-11-21) 说明书第[0032]-[0041]、[0046]段, 图2A	1-15
Y	CN 102321977 A (中航复合材料有限责任公司) 2012年 1月 18日 (2012-01-18) 说明书第[0006]-[0011]段	1-15
Y	CN 105155252 A (浙江理工大学) 2015年 12月 16日 (2015-12-16) 说明书第[0005]-[0020]段	11
Y	US 8980395 B2 (ASH TIMOTHY L等) 2015年 3月 17日 (2015-03-17) 权利要求1-11	1-15
A	CN 101491947 A (浙江金元亚麻有限公司 沈跃明) 2009年 7月 29日 (2009-07-29) 全文	1-15

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2016年 7月 14日

国际检索报告邮寄日期

2016年 7月 28日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

授权官员

邵苏秀

电话号码 (86-10)62084497

表 PCT/ISA/210 (第2页) (2009年7月)

C. 相关文件		
类型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 104513404 A (北京化工大学) 2015年 4月 15日 (2015-04-15) 全文	1-15
A	CN 101314649 A (沈阳航空工业学院) 2008年 12月 3日 (2008-12-03) 全文	1-15
A	CN 103538262 A (闽江学院) 2014年 1月 29日 (2014-01-29) 全文	1-15
A	WO 02096716 A1 (VISTEON SIST S INTERIORES ESPA等) 2002年 12月 5日 (2002-12-05) 全文	1-15
A	EP 1075934 A2 (MOELLER PLAST GMBH) 2001年 2月 14日 (2001-02-14) 全文	1-15

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/098063

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	102785443	A	2012年 11月 21日	CN	102785443	B	2015年 4月 8日
CN	102785627	A	2012年 11月 21日	CN	102785627	B	2015年 4月 8日
CN	102785438	A	2012年 11月 21日	CN	102785438	B	2015年 4月 8日
CN	102321977	A	2012年 1月 18日	无			
CN	105155252	A	2015年 12月 16日	无			
US	8980395	B2	2015年 3月 17日	US	2013216756	A1	2013年 8月 22日
CN	101491947	A	2009年 7月 29日	CN	101491947	B	2012年 3月 28日
CN	104513404	A	2015年 4月 15日	无			
CN	101314649	A	2008年 12月 3日	CN	101314649	B	2011年 8月 10日
CN	103538262	A	2014年 1月 29日	无			
WO	02096716	A1	2002年 12月 5日	ES	2178972	A1	2003年 1月 1日
				ES	2178972	B1	2004年 6月 16日
				AU	2002310779	A1	2002年 12月 9日
EP	1075934	A2	2001年 2月 14日	EP	1075934	A3	2001年 12月 12日
				DE	19937574	A1	2001年 2月 22日
				JP	2001079975	A	2001年 3月 27日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)