



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102264808 B

(45) 授权公告日 2015. 12. 16

(21) 申请号 200980152375. 7

(22) 申请日 2009. 11. 24

(30) 优先权数据

0823403. 1 2008. 12. 23 GB

0917263. 6 2009. 10. 02 GB

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 06. 23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2009/002729 2009. 11. 24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/072990 EN 2010. 07. 01

(73) 专利权人 尤米柯结构材料(德比)公司

地址 英国德贝郡

(72) 发明人 马克·雷蒙德·斯蒂尔

安德鲁·吉布斯

艾米·格蕾丝·阿特金森

(74) 专利代理机构 北京安信方达知识产权代理有限公司 11262

代理人 杨淑媛 武晶晶

(51) Int. Cl.

C08J 3/24(2006. 01)

C08J 5/06(2006. 01)

C08K 9/02(2006. 01)

(56) 对比文件

GB 1087906 A, 1967. 10. 18, 说明书第2页第9-14行, 第40-42行, 第98-113行, 实施例.

CN 1490150 A, 2004. 04. 21, 权利要求17.

EP 0623644 A1, 1994. 11. 09, 全文.

GB 1087906 A, 1697. 10. 18, 说明书第2页第9-14行, 第40-42行, 第98-113行, 实施例.

审查员 田野

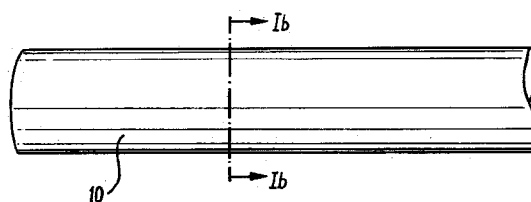
权利要求书2页 说明书17页 附图15页

(54) 发明名称

固化纤维组分

(57) 摘要

本发明公开了固化纤维组分(10, 30, 46, 44, 210, 310, 410), 其包含一种或多种具有固化作用的, 适合固化可固化树脂, 如热固性树脂的纤维或丝。在包含多个固化剂纤维的固化纤维组分中, 所述纤维可以共混, 如加捻在一起, 以形成线或纱。固化纤维组分可以用来形成机织或非机织固化纤维的片材、织物、层、纺织品或毡形式的材料(11, 13)。固化纤维组分可以用来产生复合材料(12, 26, 28, 29, 34, 36, 43, 48, 54, 58, 62), 如纤维增强树脂复合材料。固化纤维组分可以与其它纤维或纤维性材料, 如纤维增强物(14, 114, 214, 314, 414)、含纤维可固化树脂、含纤维热塑性材料(32, 46, 52)、其它非增强纤维(42)共混, 包括缠结、针缝和层压在一起, 形成复合材料、半固化片、预制件和物品。



1. 用于复合材料的固化纤维组分,其包含:  
能够固化热固性树脂的固化剂;以及  
用于促进纤维形式的固化剂的形成和保持的添加剂,  
其中所述固化纤维组分是单一固化剂纤维或多个固化剂纤维的形式。
2. 如权利要求1中所述的固化纤维组分,其中所述固化剂选自二氰亚胺、4,4'-二氨基二苯砜、3,3'-二氨基二苯砜、4,4'-亚甲基双(2,6'-二乙基苯胺)、4,4'-亚甲基双(2-异丙基-6-甲基苯胺)、3,5'-二乙基甲苯-2,4/2,6-二胺、4,4'-二氨基二苯基甲烷、1,3-二氨基苯、1,4-二氨基苯、N,N'-(甲基-1,3-亚苯基)双[N,N'-二甲基脲]、1-(2-氰基乙基)-2-乙基-4-甲基咪唑、1-(2-氰基乙基)-2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、1-甲基咪唑、其它咪唑衍生物、三氟化硼配合物、三氯化硼配合物、双酚A、双酚F、二羟基二苯硫醚、邻苯二甲酸酐、马来酸酐、纳迪克酸酐、甲基纳迪克酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐、琥珀酸酐、壬烯基琥珀酸酐和十二烯基琥珀酸酐及其组合。
3. 如权利要求1中所述的固化纤维组分,其中所述添加剂是热塑性材料、橡胶或纳米粒子。
4. 如权利要求1中所述的固化纤维组分,其中所述添加剂起到使所述热固性树脂强韧的作用。
5. 如权利要求1中所述的固化纤维组分,其中所述固化纤维组分具有50,000Pa.s或更大的粘度。
6. 如权利要求5中所述的固化纤维组分,其中所述固化纤维组分的粘度在固化过程中被降低至20,000Pa.s或更小。
7. 如权利要求1中所述的固化纤维组分,还包括硬化剂。
8. 如权利要求1中所述的固化纤维组分,还包括催化剂。
9. 固化纤维材料,其包含多个如权利要求1所述的固化纤维组分,其中所述固化纤维组分被单向、机织、非机织或无规构建。
10. 热固性树脂系统,其包含如权利要求1所述的固化纤维组分的一种或多种。
11. 复合材料,其包含增强纤维组分和如权利要求1所述的固化纤维组分。
12. 如权利要求11中所述的复合材料,其中所述增强纤维组分是碳、玻璃、全芳聚酰胺和陶瓷中的一种或多种。
13. 复合材料,其包含非增强纤维组分和如权利要求1所述的固化纤维组分。
14. 如权利要求13中所述的复合材料,其中所述非增强纤维是热塑性纤维组分。
15. 如权利要求14中所述的复合材料,其中所述热塑性纤维组分包括热塑性聚合物,所述热塑性聚合物选自聚乙烯、聚丙烯、聚酰胺、聚醚醚酮、聚对苯二甲酸乙二酯、聚醚砜、聚醚砜亚胺、聚芳砜、聚苯硫醚、聚酰亚胺、聚硅氧烷、各种类型的橡胶及其组合。
16. 复合物系统,其包含如权利要求11所述的复合材料和可固化树脂组分。
17. 如权利要求16所述的复合物系统,其中所述可固化树脂组分包括热固性树脂。
18. 如权利要求17所述的复合物系统,其中所述热固性树脂选自环氧树脂、氰酸酯树脂、双马来酰亚胺、聚苯并噁嗪、聚酰亚胺、酚醛树脂和聚酯中的一种或多种。
19. 如权利要求16所述的复合物系统,其中所述可固化树脂组分包括N,N,N,N-四缩水

甘油基-4,4'-二氨基二苯基甲烷和聚醚砜。

20. 如权利要求 17 所述的复合物系统,其中所述热固性树脂是纤维的形式。

## 固化纤维组分

[0001] 本发明涉及固化纤维组分,尤其但非排他性地涉及用于使热固性树脂固化的固化纤维组分。

[0002] 在纤维增强复合物的生产中,热固性树脂通常被用作可固化基质或可固化基质的主要组分。增强纤维通常不溶于树脂基质,其通常起到使树脂基质变硬变强,从而增强树脂基质的作用,尤其是一旦固化时。适合的这类增强纤维包括碳、玻璃、全芳聚酰胺、陶瓷和本领域技术人员公知的其它增强纤维。

[0003] 复合材料中的热固性树脂和增强纤维的物理及化学性质的组合通常如此,即,当该组合物固化时,所得复合物物品具有相当大的强度和相对轻的重量特征,这使得这些组分能够在许多工业,包括航空航天、汽车、船舶和土木工程工业中有许多应用。如本领域技术人员所公知的那样,要仔细选择树脂和纤维,以产生具有预期特征的复合材料和复合物物品。

[0004] 用于形成纤维增强复合材料和由纤维增强复合材料制成的物品的已知方法有许多。有些方法包括在置于工具上或模型内,以固化形成复合物物品之前,将基质树脂与增强纤维合并。半固化片 (prepregs) 是增强纤维和基质树脂的预选组合物,其通常以片或带的形式出现。已知半固化片构造的优点和缺点是本领域技术人员公知的。

[0005] 其它用于生产纤维增强复合物的方法包括将干燥的增强纤维置于工具或模型内,然后用如树脂传递模塑和液体树脂灌注的技术将树脂注入纤维。

[0006] 常用热固性基质树脂包括环氧树脂、氰酸酯、BMI、苯并噁嗪或其组合物。根据已知技术,在半固化片的生产中,热固性树脂被引入到增强纤维层的程度通常为完全浸渍或部分浸渍该层。基质树脂可以以液体形式引入增强纤维层,形成位于纤维上的树脂层,部分浸渍或完全浸渍树脂层,或者可以作为预制树脂层引入,置于纤维层表面上。在这样的半固化片中,热固性树脂常常预先与固化剂混合,以促进该热固性材料的固化。因此,这些半固化片的货架期有限,为使货架期延长至可行的水平,常常需要冷冻或冷藏储存。

[0007] 在树脂灌注技术中,固化时,热固性基质树脂通常以液体形式引入,将干燥的纤维层完全浸渍。此外,热固性树脂通常与预先混合于其中的固化剂一起引入,在与温度和 / 或压力升高的条件结合时,这常常导致热固性树脂在增强纤维结构内的固化,因而形成含有纤维增强树脂基质的复合物组分或物品。然而,为了确保热固性材料的完全和及时固化,对于任何指定系统中所使用的特定热固性树脂和固化剂,需要采用精确的固化条件。这可能会费时,并难以实现。如果基质树脂的灌注速率过慢,那么热固性树脂和固化剂便会起反应,产生不能获得令人满意的浸渍的状态。

[0008] 对于这些用于生产纤维增强复合物物品的已知技术,防止或将固化后的纤维增强复合物物品中的不良气穴或隙的形成减至最少是普遍目标,因为这些造成了成品物品中的缺陷。当未固化的半固化片被置于模型或工具中,以形成物品时,理想的是一层层堆叠起来。空气常常被俘获在各层之间,目前已有各种在固化过程中帮助除去这些气穴的技术。然而,这些需要复杂并且昂贵的工艺和装置,如高压釜来产生将空气从树脂层之间驱赶出来的必要条件。

[0009] 对于树脂灌注技术,倘若能将灌注和固化的速率和时机优化,则通常可以避免不需要的空气,然而,由于达到优化的条件根据树脂系统不同、固化剂不同、纤维不同等而不同,因此难以实现。

[0010] 根据本发明,提供了一种用于固化可固化树脂的固化纤维组分,其包含固化剂。

[0011] 固化纤维组分可以包含单一固化剂纤维。或者,固化纤维组分可以包含多个固化剂纤维。固化纤维组分内的纤维可以是连续和 / 或不连续、单向、加捻和 / 或缠结的。

[0012] 固化纤维组分优选包含一种或多种催化剂和 / 或硬化剂和 / 或加速剂。固化纤维组分优选适合于固化热固性树脂。适合的固化剂的例子包括二氰亚胺 (dicyanamide), 4, 4' - 二氨基二苯砜, 3, 3' - 二氨基二苯砜, 4, 4' - 亚甲基双 (2, 6' - 二乙基苯胺), 4, 4' - 亚甲基双 (2- 异丙基 -6- 甲基苯胺), 3, 5' - 二乙基甲苯 -2, 4/2, 6- 二胺, 4, 4- 二氨基二苯基甲烷, 1, 3- 二氨基苯, 1, 4- 二氨基苯, N, N' - ( 甲基 -1, 3- 亚苯基 ) 双 [N, N' - 二甲基脲], 1-(2- 氰基乙基) -2- 乙基 -4- 甲基咪唑, 1-(2- 氰基乙基) -2- 甲基咪唑, 2- 乙基 -4- 甲基咪唑, 1- 甲基咪唑, 其它咪唑衍生物, 三氯化硼配合物, 三氯化硼配合物, 双酚 A, 双酚 F, 二羟基二苯硫醚, 邻苯二甲酸酐, 马来酸酐, 纳迪克酸酐 (nadix anhydride), 甲基纳迪克酸酐, 四氢邻苯二甲酸酐, 六氢邻苯二甲酸酐, 甲基四氢邻苯二甲酸酐, 甲基六氢邻苯二甲酸酐, 琥珀酸酐, 壬烯基琥珀酸酐 (monocyclohexylsuccinic anhydride) 和十二烯基琥珀酸酐。纤维组分中的纤维或至少一种纤维可以包含许多种固化剂的掺混物和 / 或所述组分可以包含多个包含不同固化剂和 / 或其掺混物的不同纤维。

[0013] 固化纤维组分可以包含一种或多种添加剂, 如一种或多种热塑性材料和 / 或橡胶, 其尤其在固化时可以起到使可固化树脂强韧的作用和 / 或可以促进固化剂在纤维形式, 如热塑性材料、橡胶、纳米粒子如碳纳米管中的形成和保留。所述添加剂或至少一种添加剂可以溶解在固化剂中。

[0014] 固化纤维组分中的固化剂可以仅包含将期望固化的树脂固化所需要的固化剂系统的一部分。所述部分可以根据固化纤维组分和 / 或用其制造的产品预期特性进行选择。感兴趣的一种特性是固化纤维组分和 / 或用其产生的未固化材料的储存或货架期。对于固化纤维组分和 / 或用其产生的未固化材料而言, 具有尽可能长的货架期, 尤其在环境温度 (18°C -23°C) 下储存时具有良好的货架期通常是有利的。许多用于固化, 尤其是固化热固性树脂的固化剂系统包含许多部分或成分, 其中的一个或多个可以在固化的特定阶段比其它的活性更强。一个或多个部分可以在固化的早期阶段相对有活性 (以促进树脂固化), 一个或多个在后期阶段活性更强。固化剂系统通常由本领域技术人员配制成其所包含的部分或成分为要用其固化的树脂提供预期的固化特征。固化剂可以包含在固化的早期阶段, 尤其在预期的储存条件下相对有活性的部分固化剂系统。固化纤维组分的固体纤维形式限制了材料中的固化剂与任何可固化树脂之间的任何相互作用, 通常, 相互作用显著小于固化剂为液体形式时的情形。这种对相互作用的显著限制使本发明的材料甚至在储存可固化树脂和固化纤维组分时, 可固化树脂以液体或树脂形式负载在固化纤维组分周围的材料上的实施方案中, 也具有良好储存特征。在固化纤维组分与可固化树脂之间的接触受到限制或不存在的其它实施方案中, 储存特征将进一步改善。例如, 在可固化树脂为液体或树脂形式, 但固化纤维组分不完全嵌入可固化树脂的实施方案中, 相互作用的水平将进一步受到限制。在可固化树脂本身全部或部分以纤维或其它固体形式供给的实施方案中, 即

使它们彼此接触,其间的相互作用也可以进一步受到限制,或者当它们以不接触的方式在材料中提供时,相互作用基本上被消除,从而使这些材料具有特别良好的储存特征。

[0015] 或者,固化剂可以包含在固化的早期阶段,尤其在预期的储存条件下相对无活性的部分。这对于确保固化纤维组分在固化周期中具有充足的时间来充分熔化和分散在复合材料各处是有利的。

[0016] 优选固化纤维组分在 23℃ 的温度时,粘度大于 50,000Pa. s,更优选大于 200,000Pa. s。固化时,优选粘度下降至低于 20,000Pa. s。

[0017] 固化纤维组分的纤维或至少一些纤维的直径可以为 1-200 μm。优选固化纤维组分的纤维或至少一些纤维的直径为 10-100 μm,最优选为 10-50 μm。

[0018] 优选固化纤维组分在冷冻储存时货架期超过 12 个月,优选在环境温度 (18℃ -23℃) 下储存时,货架期超过 3 个月。

[0019] 根据本发明的另一方面,提供了包含多个固化纤维组分的固化纤维材料。

[0020] 该材料可以包含的纤维组分中至少有一些被机织以形成纤维性固化剂织物、纺织品、片材或毡。

[0021] 或者或另外,至少一些固化纤维组分是非机织的,其可以无规排列,如为无规或短切原丝毡的形式。

[0022] 固化纤维材料可以包含层,在该层中,一些或全部固化纤维组分被机织、针缝、连续、不连续、单向或无规构建。

[0023] 优选固化纤维材料包含上文所述固化纤维组分。

[0024] 优选固化纤维组分包含根据本发明的另一方面的树脂系统的一部分,所述系统进一步包含要用固化剂固化的可固化树脂。

[0025] 可固化树脂可以在固化开始时或固化刚要开始之前,大概通过采用树脂灌注技术或类似技术引入到固化纤维组分中。

[0026] 或者或另外,固化纤维组分可以与不促进可固化树脂的固化的形式的可固化树脂结合。例如,可固化树脂可以是固体,如微粒或纤维的形式,或其它高度粘稠的形式,以优选地减少与固化纤维组分的接触和相互作用,这样便使得它们之间的固化相互作用在适当的储存条件,如冷藏和冷冻条件下相对缓慢或基本上被避免。

[0027] 或者,或另外,如上文所讨论的,固化纤维组分可以仅包含将可固化树脂固化所需要的整个固化剂系统的一部分。

[0028] 可固化树脂可以包括热固性树脂。

[0029] 根据本发明的另一方面,提供了包含固化纤维组分和增强纤维组分的复合材料。

[0030] 固化纤维组分优选如上文所述的那样。在固化纤维组分和增强纤维组分中各自的纤维的外径可以基本上相同,优选对于碳增强纤维组分为 5-7 μm,以及对于玻璃增强纤维组分为 15-20 μm。

[0031] 增强纤维组分可以包括碳、玻璃、全芳聚酰胺、陶瓷中的一种或多种。固化纤维组分与增强纤维组分之比可以在 50 : 50-5 : 95(v/v) 的范围内,最优选在 30 : 70-10 : 90(v/v) 的范围内。

[0032] 固化纤维组分可以如上文所述的那样。

[0033] 增强纤维组分可以如上文所述的那样。

[0034] 可固化树脂组分可以包含如上文所述的树脂。

[0035] 固化纤维组分可以包含复合物系统的一部分,根据本发明,该系统包含前面 6 段中所述的复合材料和可固化树脂组分。固化纤维组分可被放置在不与可固化树脂组分接触的位置,直至期望将可固化树脂固化时。

[0036] 可固化树脂组分可以是固体,如纤维或微粒,在这种情况下,可固化树脂与固化纤维组分之间可以有一些或全部有接触,但它们的物理性质、化学性质、组成和 / 或储存条件优选使得它们之间的固化相互作用相对缓慢或者基本上被阻止。

[0037] 固化纤维组分可以如之前段落中的任一段所述的那样。

[0038] 复合物系统可以进一步包含一种或多种其它添加剂,如热塑性材料、橡胶。

[0039] 纤维或增强纤维组分中的一些或全部增强纤维可以被机织、针缝、连续、不连续、单向或无规取向、短切、加捻或缠结,或者实际上可以为任何适合于产生复合物物品的构造。

[0040] 固化纤维组分可以与前述增强纤维组分和可固化树脂组分之一或两者通过如机织、针缝、加捻和 / 或缠结来共混。一种或多种固化纤维组分可以环绕并沿着一种或多种增强纤维和 / 或可固化树脂组分的长度方向加捻,和 / 或反之亦然。或者或另外,固化纤维组分和增强纤维组分和 / 或可固化树脂组分可以以通常平行的构型相互并行运行。

[0041] 或者或另外,复合材料或系统可以包含固化纤维组分层和位于至少一个单独表面上的增强纤维和 / 或可固化树脂组分的层。各层的纤维可以被机织、针缝、连续或不连续、单向或无规构建,各层可以为片材、纺织品或毡的形式。

[0042] 固化纤维组分可以被机织、针缝,或以其它方式穿线进入增强纤维组分和 / 或可固化树脂组分,或者通常均匀分布,并可能遍及增强组分和 / 或可固化树脂组分内,或者位于它的一个或多个预定选择区域。

[0043] 或者,或另外,增强纤维组分和 / 或可固化树脂组分可以被机织、针缝,或以其它方式穿线进入固化纤维组分,或者通常均匀分布,并优选遍及固化纤维组分内,或者位于固化纤维组分内的一个或多个预定选择区域。

[0044] 根据本发明的另一方面,提供了包含固化纤维组分、增强纤维组分和可固化树脂组分的复合材料。

[0045] 所述组分优选如上文所述的那样。

[0046] 根据本发明的另一方面,提供了包含固化纤维组分和另一非增强纤维组分的复合材料。

[0047] 固化纤维组分优选如上文所述的那样。

[0048] 非增强纤维组分可以包含热塑性纤维组分,而所述热塑性纤维组分可以包含一个或多个热塑性纤维。

[0049] 热塑性纤维组分可以包含一种或多种热塑性聚合物,如聚乙烯、聚丙烯、聚酰胺、聚醚醚酮、聚对苯二甲酸乙二酯、聚醚砜、聚醚酰亚胺、聚芳砜、聚苯硫醚、聚酰亚胺、聚硅氧烷和各种类型的橡胶。热塑性纤维或至少一些热塑性纤维可以是半结晶的。

[0050] 优选热塑性纤维组分尤其在固化时起到使复合材料强韧的作用。

[0051] 或者,或另外,非增强纤维组分可以包括可固化树脂纤维组分。可固化树脂纤维组分优选包括可固化热固性树脂。可固化树脂纤维组分包含至少一种热固性树脂纤维,理想

的是包含多个优选通常为单向的纤维。可固化树脂纤维组分内的纤维通常可以相互平行、加捻或以其它方式相互共混。

[0052] 可固化树脂纤维组分内的纤维或至少一些纤维是连续的。或者,或另外,可固化树脂纤维组分中的纤维或至少一些纤维是不连续的。

[0053] 可固化树脂纤维组分可以包含以下的一种或多种:环氧树脂、氰酸酯树脂、BMI(双马来酰亚胺)、聚苯并噁嗪、聚酰亚胺、酚醛树脂和聚酯。可固化树脂纤维组分内的纤维或至少一些纤维包含许多种热固性树脂的掺混物。

[0054] 可固化树脂纤维组分可以包含多个包含不同热固性树脂和/或其掺混物的不同纤维。优选可固化树脂纤维组分的粘度在23℃的温度时大于 $5 \times 10^4 \text{Pas}$ ,理想地,在23℃时大于 $2 \times 10^5 \text{Pas}$ 。

[0055] 可固化树脂纤维组分可以包含N,N,N,N'-四缩水甘油基-4,4'-二氨基二苯基甲烷和聚醚砜。

[0056] 可固化树脂纤维组分可以包含如国际专利公开WO 2009/013458A2所述的可固化热固性树脂纤维组分,其中的公开内容引入本文作为参考。

[0057] 优选固化纤维组分与非增强纤维组分之比在90:10-70:30(v/v)的范围内。最优选为80:20(v/v)。

[0058] 固化纤维组分与非增强纤维组分可以以上述段落中任一段所述的方式共混,形成复合材料。

[0059] 根据本发明,提供了一种复合材料,其包含固化纤维组分以及可固化树脂组分,增强纤维组分和非增强纤维组分中的一种或多种。

[0060] 优选固化纤维组分如上文所述的那样。

[0061] 优选可固化树脂组分如上文所述的那样。

[0062] 优选非增强纤维组分如上文所述的那样,其可以包含上文所述可固化树脂。

[0063] 优选增强纤维组分如上文所述的那样。

[0064] 优选纤维组分通过如机织、加捻、针缝、缠结、穿线或任何其它合适的方法来共混,一起形成片材、带或其它预制件。材料中各自的纤维组分可以基本上均匀地分布在复合材料内,理想地,遍及复合材料。或者或另外,可以选择和预定各自的纤维组分的位置和量,以向由其制成的材料和固化后的物品提供所希望的特征,如树脂韧度相对高的区域,Vf相对高和/或低的区域。

[0065] 三种类型纤维中的两种可以以一种方式共混,例如加捻在一起,然后这两种纤维与第三种和/或第四种类型的纤维组分以同样的方式或不同方式如机织、穿线、针缝共混。

[0066] 根据本发明的另一方面,提供了一种生产复合物物品的方法,其包含引入可固化树脂和固化纤维组分。

[0067] 所用可固化树脂可以包含上文所述可固化树脂组分或可固化树脂纤维组分。

[0068] 所用固化纤维组分可以如上文所述的那样。

[0069] 所用固化纤维组分可以包含部分上文所述复合材料。

[0070] 可固化树脂可以以液体或半液体的形式被引入,可以在液体树脂灌注或类似这样的条件和技术下引入,所述条件和技术可以包括升高的温度和升高的压力或真空条件。

[0071] 优选可固化树脂在固化时完全或基本上完全润湿固化纤维组分和/或完全浸渍



复合材料。

[0072] 所述方法可以包括使可固化树脂、固化纤维组分和 / 或复合材料经历固化条件。

[0073] 根据本发明的另一方面, 提供了一种生产复合物物品的方法, 其包含使上文所述复合材料或复合物系统经历固化条件。

[0074] 根据本发明的另一方面, 提供了一种复合物物品, 其通过用固化纤维组分使可固化树脂固化来生产。

[0075] 现在将参照附图对仅作为例子的本发明的实施方案进行描述, 其中:

[0076] 图 1a 是根据本发明的固化纤维组分的图示;

[0077] 图 1b 是图 1a 的固化纤维组分的截面示意图;

[0078] 图 1c 是适合于生产本发明的固化纤维组分的装置的截面示意图;

[0079] 图 1d 是根据本发明的固化纤维材料的平面示意图;

[0080] 图 1e 是根据本发明的另一固化纤维材料的平面示意图;

[0081] 图 2 是根据本发明的包含固化纤维组分和增强纤维组分的复合材料的纵向截面示意图;

[0082] 图 3 是根据本发明的另一实施方案的包含固化纤维组分和增强纤维组分的复合材料的纵向截面示意图;

[0083] 图 4a 是根据本发明的另一实施方案的包含固化纤维组分和增强纤维组分的复合材料的纵向截面示意图;

[0084] 图 4b 是根据本发明的另一复合材料的纵向截面示意图;

[0085] 图 4c 是图 4b 的复合材料的一个实施方案的横向截面示意图;

[0086] 图 4d 是图 4b 的复合材料的另一实施方案的横向截面示意图;

[0087] 图 5a 是包含可固化固化纤维组分和另一纤维组分的复合材料的示意图;

[0088] 图 5b 是包含固化纤维组分和另一组分的另一复合材料的示意图;

[0089] 图 6 是根据本发明的包含固化纤维组分和另一纤维组分的复合材料的另一实施方案;

[0090] 图 7 是根据本发明的实施方案的包含固化纤维组分和另一纤维组分的复合材料的示意图;

[0091] 图 8 是根据本发明的另一实施方案的包含固化纤维组分、热塑性纤维组分和增强纤维组分的复合材料的纵向截面示意图;

[0092] 图 9 是根据本发明的另一实施方案的包含固化纤维组分、热塑性纤维组分和增强纤维组分的复合材料的截面示意图;

[0093] 图 10 是根据本发明的另一实施方案的复合材料的纵向截面示意图;

[0094] 图 11 是根据本发明的另一实施方案的复合材料的纵向截面示意图;

[0095] 图 12 是根据本发明的另一实施方案的复合材料的纵向截面示意图;

[0096] 图 13 是生产本发明的复合材料的方法的图示说明;

[0097] 图 14 是生产根据本发明的复合材料的另一方法的图示说明;

[0098] 图 15 是位于固化用模型装置中的根据本发明的多层复合材料或预制件的示意图;

[0099] 图 16 是被用于树脂灌注方法的本发明的示意图;

[0100] 图 17 是被用于丝束铺放的本发明的示意图 ;和

[0101] 图 18 是适合于生产本发明的固化纤维组分的另一装置的示意图。

[0102] 本发明涉及固化纤维组分、包含固化纤维组分的复合材料和系统,用这些复合材料生产的复合物物品以及生产它们的方法。

[0103] 图 1a 是用于固化可固化树脂,尤其是热固性树脂的固化纤维组分 10 的一部分的示意图。

[0104] 固化纤维组分 10 是细长的,在本发明的一方面,其包含单一固化剂纤维或丝。尽管直径在 10-100  $\mu\text{m}$  范围内的纤维最有可能得到有益的应用,但纤维或丝的直径范围在 1-200  $\mu\text{m}$  之间。直径在 10  $\mu\text{m}$ -50  $\mu\text{m}$  范围内的纤维是最优选的。

[0105] 或者,固化纤维组分 10 包含多个被共混以形成线或纱的纤维。纤维组分 10 的尺寸可以设计成适合于预期复合材料的生产。最高可以使用 50,000 个甚至以上的纤维来形成纤维组分 10,在某种程度上,这取决于所用各个纤维的直径(其可以全部大致相同,或者可以选择不同尺寸)、预期的整体尺寸和组分 10 的特征。

[0106] 本发明的固化纤维组分可以是连续或不连续的,类型可以由本领域技术人员根据固化纤维组分和 / 或由其制成的材料和物品的预期特性进行选择。对于不连续的纤维组分,其中的纤维的长度可以如预期的那样提供,例如,可以具有 20mm-100mm 的长度。

[0107] 图 1b 说明了这样一种多纤维的固化纤维组分 10 在图 1a 的 1b 方向上的截面图。纤维可以通过例如将它们加捻在一起共混,或者通过任何其它适当的方法来形成纤维线或纱。所用固化剂的特性和特征根据例如要用其固化的树脂、固化剂要形成的材料、该材料的物理状态等进行选择。固化纤维组分 10 内的纤维或一种或多种纤维可以是固化剂的掺混物。或者,或另外,固化纤维组分 10 内的不同纤维可以包含不同固化剂,这样便使得,例如,组分可以包含两种类型的纤维,所述纤维各自由一种固化剂或固化剂的掺混物构成,具有与另一纤维不同的组合。在另一备选方案中,固化纤维组分 10 可以包含两种或更多种类型的纤维,所述纤维各自的组成不同,即,它们各自包含相同固化剂的掺混物,但各纤维内存在的固化剂的量不同。组分 10 中的不同类型的纤维之间,任何添加剂的性质都可以相同或不同。

[0108] 在另一实施方案中,固化纤维组分 10 中的固化剂仅包含将预期的可固化树脂固化所需要的整个固化剂系统的一部分。可以配制不同的固化剂系统来固化可固化树脂。配制固化剂系统时,本领域技术人员会考虑可固化树脂本身的性质和 / 或其它因素,如固化条件,以及用其形成的产品的特征。许多固化剂系统包含许多不同部分或成分,其中一些在固化的特定阶段可以比其它的活性更强。一些成分可以在固化的早期阶段相对地具有促进固化的活性,而其它的则在后期阶段活性更强。

[0109] 因此,某些实施方案提供的固化纤维组分仅包含那些在早期固化时相对有活性的固化剂系统部分。这些固化剂储存的温度可以影响活性。

[0110] 这些实施方案可以在用所述固化纤维组分形成本文所讨论的复合材料的情况下应用,所述复合材料没有或几乎没有在储存条件下所述固化纤维组分可以与之显著反应的树脂。例如,这样一种应用本实施方案的材料鲜有例子有包含与固化纤维组合的纤维增强物的复合材料。这样一种材料中包含有固化剂系统的相对有活性部分的优点在于,剩余的固化剂系统的相对无活性部分可以与要固化的树脂,例如根据树脂灌注技术引入的液体

树脂一起引入到材料中,而该树脂在遭遇固化纤维组分之前不发生任何显著相互作用。固化剂系统的相对无活性部分可以与液体树脂预混合后仍旧提供相对稳定的树脂,所述树脂受到的与其混合的部分的固化作用有限或者没有,从而提供了相对良好的货架期特性。

[0111] 其中固化纤维组分中的固化剂包含固化剂系统的相对有活性部分的材料的一个例子是这样的材料,即,其中提供在材料内的固化纤维组分的位置远离处于材料之中或之上的可固化树脂。在另一例子中,材料可以包含与可固化组分接触的固体或实质上为固体的可固化树脂。这样的接触通常有限,因此固化剂与树脂之间的相互作用也有限。

[0112] 甚至在固化纤维组分嵌入液体或树脂状可固化树脂,如材料载满浸渍的可固化树脂的实施方案中,纤维组分的物理状态意味着,与常规半固化片相比,在储存条件下,固化剂和可固化树脂之间的相互作用仍然相对有限,这样再次使得材料具有良好的储存特征。

[0113] 在其它实施方案中,固化纤维组分包含一个或多个在早期固化时相对没有促进固化的活性的固化剂系统部分。这对于确保固化纤维组分在固化周期中有充足的时间来充分熔化和分散在复合材料各处是有利的。一些这样的实施方案可以应用于其中材料中的可固化树脂暴露于固化纤维组分中的材料,如半固化片的生产。纤维组分中的固化剂在储存条件下相对无活性的事实阻止或限制了固化和/或固化的开始,直到在固化过程中引入了固化剂系统的其它早期固化活性更强的部分。并且,其本身的纤维形式限制了相互作用,因此进一步促成了良好的储存特征。包含固化剂系统的早期固化时相对无活性部分的固化纤维组分的提供可以应用于预先用要固化形成产品的液体或树脂状树脂浸渍的复合材料的生产,尤其是材料仅预先用需要固化的可固化树脂总量的一部分浸渍的情况。这些材料具有良好的储存特征,活性更强的固化剂部分在结余可固化树脂浸入材料内时与其一起引入材料中。

[0114] 对包含在这些复合材料的固化纤维组分中的固化剂系统的部分的选择使固化特征,尤其是储存条件下的固化特征能够被设计成使产品具有相对的稳定性,从而具有相对长的货架期。

[0115] 本发明使本领域技术人员能够配制固化剂系统,并将其部分或全部以纤维形式并入本发明的固化纤维组分内。应该了解的是,可以设计复杂的固化系统,尤其是在那些可固化纤维组分包含多个纤维的实施方案中。例如,组分内的不同纤维可以包含固化剂系统的不同部分,那些部分在组分内的相对位置可以是这样的,以致于材料具有预期的固化和储存特征。在一个例子中,包含固化剂系统的相对有活性部分的纤维被埋在组分内其它具有在储存条件下相对无活性部分的纤维之下,从而不与材料中的任何周围的可固化树脂接触。

[0116] 适合的固化剂包括二氰亚胺,4,4'-二氨基二苯砜,3,3'-二氨基二苯砜,4,4'-亚甲基双(2,6'-二乙基苯胺),4,4'-亚甲基双(2-异丙基-6-甲基苯胺),3,5'-二乙基甲苯-2,4/2,6-二胺,4,4'-二氨基二苯基甲烷,1,3-二氨基苯,1,4-二氨基苯,N,N'-(甲基-1,3-亚苯基)双[N,N'-二甲基脲],1-(2-氰基乙基)-2-乙基-4-甲基咪唑,1-(2-氰基乙基)-2-甲基咪唑,2-乙基-4-甲基咪唑,1-甲基咪唑,其它咪唑衍生物,三氟化硼配合物,三氯化硼配合物,双酚A,双酚F,二羟基二苯硫醚,邻苯二甲酸酐,马来酸酐,纳迪克酸酐,甲基纳迪克酸酐,四氢邻苯二甲酸酐,六氢邻苯二甲酸酐,甲基四氢邻苯二甲酸酐,甲基六氢邻苯二甲酸酐,琥珀酸酐,壬烯基琥珀酸酐和十二烯基琥珀酸酐中的一种

或多种。纤维组分中的纤维或至少一种纤维可以包含许多种固化剂的掺混物和 / 或所述组分可以包含多个包含不同固化剂和 / 或其掺混物的不同纤维。

[0117] 可以提供使纤维能够形成或者促进纤维形成的添加剂。这些添加剂包括热塑性材料、橡胶、包括碳纳米管的纳米粒子。

[0118] 本发明的固化纤维组分适合于固化热固性树脂,如环氧树脂、氰酸酯树脂、BMI(双马来酰亚胺)、苯并噁嗪、聚苯并噁嗪、聚酰亚胺、酚醛树脂、聚酯和本领域技术人员公知的其它热固性树脂。

[0119] 固化纤维组分 10 可以包含添加剂,如它的提供增强了由其制成的复合物物品的韧度特征的热塑性聚合物。组分内的不同类型纤维的热塑性材料的类型和量可以不同。可以提供其它添加剂,如催化剂,硬化剂和 / 或加速剂,使纤维组分 10 和 / 或由其产生的材料 / 产品具有某些预期特征。

[0120] 图 1c 显示了适合于产生根据本发明的固化纤维组分 10 的简单装置 A。该装置包含主体 B,主体 B 限定了室 C,带有螺旋结构 F 的旋转轴 S 延伸通过室 C。轴 S 两端各有支撑,其通过驱动工具(未显示)驱动,环绕其轴线做旋转运动。在主体 B 一端的上部是加料斗 H,通过它,可以将固化剂材料装入装置 A 的室 C。在装置的另一端,室 C 向下对出口结构 O 开放。限定箍 R 在出口结构 O 的一半处横穿延伸,起到限定出口结构 O 朝其出口方向的内径的作用。限定箍 R 通常为环状。

[0121] 模具 D 位于出口 O 处。模具 D 包含预期数量和尺寸的孔 AP,固化剂材料将通过该孔挤出,形成现在将要解释的纤维。

[0122] 将固化剂材料装入斗 H。固化剂材料可以以液体或固体形式装填。以液体形式装填时,设定室 C 的温度,使材料的流动性维持在预期的粘度。当固化剂材料以固体形式装填时,设定室 C 内的温度,以使固化剂材料熔化,达到所希望的粘度。

[0123] 控制横过室 C 的长度方向的温度,在沿长度方向的不同点处,温度可以不同,以确保出口 O 处固化剂材料的粘度为预期值,从而使材料通过模具 D 适当挤出。当材料被装入斗 H 时,轴 S 旋转,以便螺旋结构 F 驱使固化剂材料从斗向出口 O 处运动。当材料被装填时,装置 A 内,尤其是出口结构中的固化剂材料的压力便形成了。当材料被驱入出口结构 O,并通过限定箍 R 时,压力进一步增加至驱使液体固化剂材料令人满意地通过模具 D 挤出的水平。

[0124] 在该图中,说明了产生 4 个固化纤维组分 10 的 4 个孔 AP。应该了解的是,孔以及通过模具 D 形成的固化纤维的数量可以根据需要来控制。

[0125] 当固化纤维组分 10 从模具 D 出现时,通过冷却空气流将其冷却,然后按照常规技术,如缠绕在卷收轮(未显示)上进行收集。

[0126] 以这种方式产生的固化纤维组分 10 包含单一固化剂纤维或原丝。各纤维通常具有 1-200  $\mu\text{m}$ ,优选 10-100  $\mu\text{m}$ ,最优选 10-50  $\mu\text{m}$  的直径。纤维的尺寸可以根据要用其产生的组分的尺寸和其它特征以及组分 10 内的纤维的数量,组分内的不同纤维的相对直径等来设计。

[0127] 多个固化纤维通过例如加捻来共混,形成包含许多种固化纤维的固化纤维组分 10,这在本发明的范围内。这样的对纤维的进一步加工可以根据常规技术来进行。

[0128] 固化纤维组分 10 触摸起来通常不粘,因此可以很容易地用手工进行处理。在 23°C

的温度时,固化纤维组分 10 的粘度通常大于 50,000Pa. s,更优选大于 200,000Pa. s。如将要讨论的那样,固化时,粘度下降到 20,000Pa. s 以下,这促进了周围的热固性树脂的固化。

[0129] 根据本发明的固化纤维组分 10 将被应用于许多技术和工业,特别感兴趣的是这些纤维 10 在可固化复合材料和由其制成的复合物物品的生产中的使用。

[0130] 图 1d 和图 1e 概略地显示了完全或主要由固化纤维组分形成的纤维性材料的两种形式。图 1d 显示了织物、片材、纺织品或毡的形式的机织固化纤维材料 11。上述固化纤维组分优选采用在复合物的纤维增强物的生产中使用的常规技术进行机织,以形成织物等。

[0131] 图 1e 显示了织物、片材、纺织品或毡的形式的另一非机织固化纤维材料 13。该材料为无规或短切原丝层或片材的形式,其优选采用在无规或短切毡纤维增强材料的生产中使用的常规技术来形成。

[0132] 固化纤维材料 11、13 可以与半固化片、可固化树脂、纤维增强物、其它固化剂等一起在模塑过程中,例如,在树脂灌注模塑过程中进行层压或胶合,以用于复合物产品的形成。

[0133] 或者或另外,固化纤维材料 11、13 可以作为层或层片被包含在多层半固化片或层压制品内,层压制品中的其它层包含半固化片、纤维增强物、可固化树脂、其它固化剂等。

[0134] 将固化剂作为分离的层或层片,甚至邻接可固化树脂层有助于为半固化片或层压制品提供相对的稳定性和良好的货架期。

[0135] 这些材料被认为具有良好的操作特征,其触摸起来通常不粘,并且具有相对良好的稳定性和货架期。

[0136] 图 2 是包含上文所述固化纤维组分 10 的复合材料 12 的截面图,所述组分 10 被织入增强纤维组分 14。在所有附图中,固化纤维组分都显示以夸大的直径。这是为了说明得更清楚。通常优选固化纤维组分的直径与复合材料内的其它纤维组分相同或相似,以方便纤维的包装。

[0137] 增强纤维组分 14 可以为任何已知类型,如碳、玻璃、全芳聚酰胺、陶瓷或本领域技术人员已知的其它材料。

[0138] 增强纤维组分 14 可以是机织、针缝、连续、不连续、单向、短切、无规的毡或本领域技术人员已知的这些材料的任何其它构型。图 2 的增强纤维组分为层的形式。

[0139] 这样的复合材料 12 有许多优点。

[0140] 首先,所述材料稳定,在环境储存条件下具有良好的货架期。

[0141] 第二,固化纤维组分 10 通过纤维层 14 的厚度方向(T),并沿其长度方向(方向用 L 指示)穿线,这确保了固化剂组分 10 在纤维层 14 各处的分布良好,并且通常为均匀分布。而这提供了与浸渍入材料的可固化树脂的均匀结合,从而产生可固化树脂的均匀固化。

[0142] 第三,可固化树脂可以逐渐地引入到固化剂中,以促进固化的均匀和逐步进行,并使固化过程能够得到与将固化剂在引入和浸入纤维增强组分之前并入液体树脂的常规技术相比更大程度的控制和具有更大程度的灵活性。

[0143] 第四,纤维形式的组分 10 还改善了空气的流动和排空特征,因为在固化过程中,纤维 10 不显著削弱空气的运动,因而也不显著削弱空气的去除,此外,在固化过程中,可固化树脂变得过早固化或显著粘稠,以致阻碍了完全浸渍,并且俘获空气的风险大大减少。换言之,纤维形式的固化剂的提供使可固化树脂能够保持更长时间的液体状态,从而使可固

化树脂容易完全润湿纤维增强物。

[0144] 固化纤维组分与增强纤维组分之比在 50 : 50-5 : 95(v/v) 的范围内,并且可以在 30 : 30-10 : 90(v/v) 的范围内。

[0145] 用图 2 的复合材料 12 产生固化的复合物物品的一种方式是将可固化树脂,如热固性树脂引入到材料 12 中,然后组合物根据公知技术固化。

[0146] 图 16 是可以用来由根据本发明的复合材料生产复合物物品的简单模型装置 15 的示意图。装置 15 包含具有工具表面 18 的模型或工具 16,在表面 18 上放置了堆 17,堆 17 包含三层各自相当于图 2 中所示复合材料 12 的复合材料 12a、12b、12c。然而,应该了解的是,所堆叠的本发明的复合材料的性质、数量和取向可以由本领域技术人员根据模塑物品的预期特征,并通常按照已知技术来进行更改和选择。的确,堆可以包括树脂、干燥纤维、面纱、粘合剂、芯、复合泡沫塑料的层,以及在固化的复合物物品的生产中常规使用的任何其它适合的这类材料和结构。

[0147] 装置 15 表示了一种树脂灌注的安排,其所包含的不通透聚合袋 20 围绕堆 17 的外侧通过密封件 22 以常规方式密封。

[0148] 一旦预期的复合物堆 17 已经形成和密封,通常在膜 20 之下,便引入可固化树脂。这可以用常规的树脂灌注技术,如树脂传递模塑、液体树脂灌注和本领域技术人员已知的其它树脂灌注技术来进行。

[0149] 理想地,将可固化树脂作为迅速湿透堆 17 的低粘度液体引入。湿透的堆 17 然后置于适当的固化条件下,所述条件可以包括升高的温度和 / 或真空条件。在图 16 中,显示了出口 24,通过它,将空气从膜 20 之下抽出,以促进空气的去除,并防止气隙形成。

[0150] 我们发现,用本发明的复合材料形成的复合物物品具有很小到无的空隙度。复合材料的纤维性促进了空气的排放。结构内的空气可以越过纤维被抽出,这通常在热固性树脂移入堆 17 之前,并且常常在热固性树脂发生任何显著固化之前进行。使固化纤维组分充分并且均匀地分布在不管是层还是其它形式的纤维增强物中的能力有助于确保结构各处的均匀固化,这通常避免了复合物的特定区域中的早期固化,而这也有助于防止空气滞留。

[0151] 如上文所述,当固化纤维组分仅包含将可固化树脂固化所需要的固化剂系统的一部分时,使系统完整的另一部分可以与可固化树脂一起引入,并且可以预混在树脂中。

[0152] 应该了解的是,根据本领域技术人员所确定的任何预期标准对包含在固化纤维组分内的整个固化剂系统的部分进行选择在本发明的范围内。例如,在系统内的多个部分一起协作诱导和 / 或促进固化的系统中,所选部分可以包含在固化纤维组分中,使其远离其它部分,直至它们被选择性地引入。

[0153] 并且,如上文所述,固化纤维组分中的部分以及与树脂一起引入的部分可以根据其在固化过程的特定阶段的相对活性和无活性进行选择。这为材料提供了相对的稳定性和良好的货架期。

[0154] 图 3 是根据本发明的另一实施方案的复合材料 26 的截面示意图。在该实施方案中,固化纤维组分 10a、10b 以两种方式与增强纤维组分 14 共混。如在所述与图 2 有关的实施方案中那样,纤维组分 10a 通过组分 14 的厚度方向进行机织或针缝。纤维组分 10b 在增强纤维组分 14 内沿其长度方向穿线或机织,但不跨越厚度 T。

[0155] 这种排列可以使更多固化剂能够分布在增强纤维组分 14 内,以使固化剂负载的

密度更高或更重。

[0156] 应该了解的是,固化纤维组分的许多组合物可以与增强纤维组分 14 共混(反之亦然),产生由其制成的具有预期特性的复合材料和物品。

[0157] 图 4a 显示了根据本发明的另一实施方案的复合材料 28,其中固化纤维组分 10b 全部在增强纤维层 14 内沿其长度方向穿线。固化纤维组分 10b 可以相同,或者其中一些或全部可以不同。

[0158] 应该了解的是,固化纤维组分可以采用任何适当的技术,包括穿线、机织、针缝等与增强纤维组分共混。

[0159] 将固化纤维 10 定位于纤维层 14 的一个或多个表面,或者置于其上,或者浅浅地织入表面,这也在本发明的范围内。然而,这样的构型通常并不具有上文所述全部优点,尤其是那些通过纤维层 14 的厚度方向共混的构型。

[0160] 图 4b 显示的复合材料 29 包含单向增强纤维组分 31,通过它纵向延伸通常为单向的固化纤维组分 10d。图 4c 是材料 29 的截面图,其显示固化纤维组分 10d 通常均匀地分布在材料 29 各处。图 4d 显示了另一构型,在该构型中,材料 29 通常为层的形式,而固化剂 10d 和增强组分 31 通常均匀分布于其中。

[0161] 图 5a 是包含固化纤维组分 30 的复合材料 34 的示意图,一般螺旋构型的非增强纤维组分 32 缠绕在组分 30 的周围,在一个实施方案中,组分 32 包含热塑性材料。已知热塑性聚合物能够改善热固性树脂的韧度特征,包含具有固化作用的共混纤维和热塑性材料的复合材料 34 的提供产生了稳定的材料,所述材料然后可以用来增强和固化热固性树脂,以产生强韧的纤维增强复合物物品或非纤维增强复合物材料和物品,如树脂粘合剂。

[0162] 材料 34 具有一般的纤维或线样构造,其也可以机织、穿线、针缝或以其它方式与纤维增强物,尤其是通常为以上实施方案中所述类似式样的纤维材料层共混。

[0163] 热塑性纤维组分 32 可以包含本领域已知的可以形成纤维性构造的任何一种或许多种热塑性聚合物。这些聚合物的例子包括聚乙烯、聚丙烯、聚酰胺、聚醚醚酮、聚对苯二甲酸乙二酯、聚醚砜、聚醚酰亚胺、聚芳砜、聚苯硫醚、聚酰亚胺、聚硅氧烷和各种其它类型的橡胶。通常优选热塑性纤维为半结晶的。

[0164] 本发明的热塑性纤维组分可以包含一种或多种热塑性纤维。

[0165] 固化纤维组分与热塑性纤维组分之比可以根据复合材料和最终要通过其进行固化和增韧的热固性树脂以及由其生产的复合物物品的预期特征来改变和确定。

[0166] 对于大多数应用,固化纤维复合物与热塑性纤维组分 10 之比将在 90 : 10-70 : 30 的范围内,最优选为约 80 : 20(v/v)。

[0167] 热塑性组分 32 可以如图 5b 中所示洒在固化纤维组分 30 上。

[0168] 将固化纤维组分缠绕在热塑性组分周围也在本发明的范围内,通常如图 6 中所示,固化剂和热塑性纤维组分 30、32 互相缠结。

[0169] 在另一实施方案中,非增强纤维组分 32 是可固化树脂纤维组分。在某些实施方案中,可固化树脂纤维组分包含单一可固化热固性树脂纤维,在其它实施方案中,则包含多个可固化热固性树脂纤维。在这样的实施方案中,纤维组分内的可固化热固性树脂纤维可以互相平行、加捻或以其它方式共混。在某些实施方案中,纤维或至少一些纤维是连续的,在其它实施方案中,纤维或至少一些纤维是不连续的。在其它实施方案中,可以是连续和不连

续纤维的混合物。

[0170] 可固化树脂纤维组分可以包含任何适当的可固化树脂或可固化树脂系统,可以包括环氧树脂、氰酸酯树脂、BMI(双马来酰亚胺)、聚苯并噁嗪、聚酰亚胺、酚醛树脂和聚酯中的一种或多种。

[0171] 在某些实施方案中,纤维或至少一些纤维包含许多种热固性树脂的掺混物。

[0172] 可固化树脂纤维组分可以包含多个包含不同热固性树脂和/或其掺混物的不同树脂。

[0173] 在某些实施方案中,可固化树脂纤维组分的粘度在 23℃ 的温度时大于  $5 \times 10^4 \text{Pas}$ ,优选在 23℃ 时大于  $2 \times 10^5 \text{Pas}$ 。

[0174] 在某些实施方案中,可固化树脂纤维组分包含 N,N,N,N-四缩水甘油基-4,4'-二氨基二苯基甲烷和聚醚砜。

[0175] 可固化树脂纤维组分可以包含国际专利公开 W02009/013458A2 中所述的可固化热固性树脂纤维组分,其中的公开内容引入本文作为参考。

[0176] 在这些实施方案中,材料 34 或树脂系统再次具有一般的纤维或线样构造,其也可以机织、穿线、针缝或以其它方式与纤维增强物,尤其是通常为以上实施方案中所述类似式样的纤维材料层共混。

[0177] 固化纤维组分与可固化树脂纤维组分之比可以根据复合材料的设计特征来改变和确定。该比例可以是使固化剂足以固化所有可固化树脂纤维组分的比例,以致复合材料 34 实际上包含完整的树脂和固化剂系统。

[0178] 在其它实施方案中,可以向固化纤维组分补充另外的固化剂,以固化可固化树脂纤维组分和/或引入材料 34 中的其它可固化树脂。

[0179] 固化纤维组分可以缠绕在可固化树脂纤维组分周围,通常如图 6 中所示,固化剂和可固化树脂纤维组分可以互相缠结。

[0180] 在这样的实施方案中,固化剂可以定位成与可固化树脂之间没有或仅有有限的固化相互作用。这可以通过两种通常为固体的纤维组分之间有限的物理接触和/或对温度敏感的,在低于材料通常储存的温度的某些温度之下不表现出任何可感知的固化剂特性的固化剂来实现。

[0181] 如上文所讨论的,固化纤维组分可以仅包含将树脂固化所需要的完整固化剂系统的一部分。在这样的实施方案中,包含在固化纤维组分中的固化剂系统部分可以根据例如,要通过其产生的材料、材料要暴露于其中的固化方法、材料的预期货架期等来选择。所述部分可以在固化的早期阶段相对有活性或相对无活性,这主要取决于组分是否与可固化树脂接触储存,并且在某种程度上取决于可固化树脂的物理条件。在该实施方案中,固化纤维组分包含一个或多个尤其在预期储存条件下相对无活性的固化剂系统部分,因而赋予了组分 34 良好的货架期。

[0182] 尽管没有说明,但将固化剂缠绕在增强纤维组分和/或可固化树脂组分周围也在本发明的范围内,其表示法将与图 5a 和图 6 相似,数字 30 代表增强纤维组分或可固化树脂纤维组分,32 代表固化剂组分。

[0183] 固化纤维组分在增强纤维线或纱周围的缠绕在牵切增强纤维中有特殊应用,所述牵切增强纤维基本上包含特意牵拉至沿其长度方向断裂的程度的碳纤维。这虽然提供了特



定的悬垂性和顺应性优点,但却内在地削弱了碳纤维材料的结构。我们发现,将本发明固化剂纤维缠绕在牵切增强物周围可以稳定和强化牵切纱。

[0184] 同样在本发明范围内的是,非增强组分 32 可以是热固性树脂、热塑性材料和 / 或其它添加剂的掺混物。

[0185] 本发明还提供了包含固化纤维组分、非增强纤维组分和增强纤维组分的复合材料。

[0186] 图 7 是包含中心增强纤维组分 38 的复合材料 36 的示意图,固化纤维组分 40 和与其有一定间隔的另一非增强纤维组分 42 在组分 38 周围缠绕,形成双螺旋型排列。这样的构型甚至在非增强纤维组分包含可固化树脂时也提供稳定的复合材料,然后材料可以用来形成复合物物品和组分。材料 36 提供了通常均匀分布的固化剂和环绕并沿着增强纤维组分 38 的长度方向的非增强纤维组分。

[0187] 在其它构型中,中心组分 38 可以是固化剂或其它非增强纤维组分,而另一组分和增强纤维组分则以一般的双螺旋构型缠绕在其周围。所述其它非增强纤维组分可以如上文所述的那样,或者可以包含与该方法中所包含的另一固化纤维组分 36 相同或不同的第二固化纤维组分。纤维组分 40、42 的空间构型适合于一个是固化剂,另一个是热固性树脂,因此,材料 36 包含了完整半固化片的所有成分,但却由于热固性树脂与固化剂之间没有接触而仍然是稳定的。

[0188] 双螺旋构型可以是通常等间隔的构型,或者其纤维组分可以以更紧密更拉伸的构型,或其中组分优选彼此相对和围绕地进行加捻或缠绕的任何其它适当的构型伸展。

[0189] 图 13 是产生与图 7 有关的所述复合材料的装置和方法的示意图。

[0190] 向两个独立容器或在单一容器 V1、V2 内的室中装入液体。例如,V1 可以装固化剂,容器 V2 可以装其它(其可以有相同或不同组成)固化剂和 / 或热塑性材料、热固性树脂或其组合物。容器 V1 和 V2 可以加热。压力通常施加在箭头 P 的方向上。在或接近容器 V1 和 V2 的底部的是可以为洞或缝的形式(未显示)的孔,液体材料被强迫通过该孔。在容器 V1 和 V2 的中央延展的是增强纤维的纤维或纱 Y,其从该材料的源(未显示)延展至卷收轮或梭芯 B。容器 V1 和 V2 环绕增强纤维 Y 旋转,导致从各个容器 V1 和 V2 出来的线或纤维被缠绕在纱 Y 周围。协调容器 V1 和 V2 的相对转速以及纤维 Y 在梭芯 B 上的卷收速度,以使中心纱上的纤维的构型如所需要的那样。

[0191] 图 8 说明了包含固化剂、热塑性材料和增强纤维组分的复合材料 43 的另一实施方案。复合材料 43 包含的纤维材料层 114 通常如上文所述的那样。固化纤维组分的线 44 通过厚度 T 并沿着纤维层 114 的长度方向(箭头 L 的方向)机织或针缝,热塑性纤维组分 46 穿线在所述层内。应该了解的是,固化纤维 44 和热塑性纤维 46 可以互换。

[0192] 图 9 显示了另一复合材料 48,其中固化剂 50 和热塑性材料 52 都通过纤维层 114 的厚度,理想地,以通常均匀间隔的构型被机织或针缝。

[0193] 热塑性纤维组分 46 可以用可固化树脂纤维组分替换。

[0194] 在所有这些构型中,空气的排放特性都良好,并且显示,在固化过程中,引入其中的可固化树脂在纤维层 114 内各处均匀地固化,产生了基本上无空隙、同质并且被均匀增韧的固化的复合物物品。

[0195] 图 10 是包含增强纤维组分 214 的复合材料 54 的截面图,固化纤维组分 210 穿线

通过组分 214,在材料 54 的一侧是另外的材料的层 56,其可以包含可固化热固性树脂层,该层或者附加在增强纤维组分 214 的表面,或者部分浸入其中。

[0196] 在该实施方案中,层 56 包含将在固化过程中浸渍和“湿透”增强纤维组分 214 的热固性树脂。

[0197] 层 56 包含适量的热固性树脂,以在固化期间和之后完全湿透和浸渍纤维组分 214。复合材料 54 为半固化片的形式。在另一实施方案中,层 56 含有只能够部分湿透纤维组分 214 的树脂,另外的树脂从别处,如通过液体灌注和 / 或在纤维组分之下的类似层(未显示)来供给。层 56 中的热固性树脂与固化纤维组分 210 之间的任何显著接触的缺乏使得材料 54 具有良好的稳定性和货架期特性。在图 10 的例子中,显示了固化剂与热固性树脂之间小程度的接触,但是,需要时,可以通过将固化剂刚好针缝在纤维层 214 的表面之下来避免这种接触。

[0198] 图 11 是另一实施方案,其显示了包含增强纤维组分 314 的复合材料 58,固化纤维组分 310 以通常为城形的构型针缝通过组分 314。在材料 58 的一侧是另一层纤维增强材料 60,其可以包含干燥纤维,或者可以包含部分或完全浸渍的纤维增强半固化片,而该半固化片又可以包含被置于适当条件下时足以浸渍并可能湿透纤维组分 314 的树脂。

[0199] 图 12 显示了包含复合材料 62 的另一实施方案,复合材料 62 含有增强纤维组分 414,多个固化纤维组分 410 通常以类似于图 4a 的实施方案的式样穿线通过组分 414。

[0200] 在增强纤维组分 414 的一个表面上,有可固化树脂 64 的块或其它更均匀的模式,如条纹。这些可以以不同量提供,以在固化过程中浸渍和湿透增强纤维组分 414。树脂块或模式 64(式样与图 10 的实施方案的层 56 类似)还为复合材料提供表面粘性,否则该复合材料通常为干燥的,因此方便了复合材料待固化或固化时的放置。

[0201] 以上所讨论的与图 10、11 和 12 有关的所有复合材料都是可以用来根据常规固化技术生产纤维增强复合物物品的半固化片,然而这些半固化片具有稳定性和货架期特性良好以及湿透和固化特征良好的显著优点,从而产生了通常无空隙并且固化均匀的复合物物品。

[0202] 图 15 显示了装有复合材料堆 117 的简单真空袋模型工具 115,堆 117 包含图 10 的材料 54 的第一层压制品和图 12 的第二层压制品 62,其被密封在工具 116 的工具表面 118 之上,真空袋 120 之下。密封件 122 将袋 120 密封在工具 116 上。

[0203] 将堆 117 置于条件下,以使层 56、64 内的热固性树脂液化,并通常流入各自的纤维层 214、414,以完全浸渍和润湿纤维组分 214、414。热的应用促进树脂的液化和运动,在该实施方案中,通过从真空袋之下抽吸空气来施加压力条件(见出口 24),以促进树脂的运动、浸渍和湿透。

[0204] 各个纤维层内的各个层 56、64 中的纤维形式的树脂固化剂的提供促进了纤维层对树脂的完全浸渍。固化剂的纤维特征不阻碍其周围的树脂或空气的运动,此外,由于固化剂与热固性材料之间的相互作用被延迟,因此与固化剂和热固性材料在树脂层中预先混合的常规技术相比,热固性树脂保持液体状态的时间通常更长。

[0205] 图 14 是根据本发明的适合于形成复合材料的其它装置的示意图。该装置与形成常规半固化片的已知装置非常相似。进步之处在于被引入复合材料中的纤维包括固化纤维,这是先前并不知道的。

[0206] 在图 14 中,显示了纤维 1、2、3 的三个源,纤维性材料从各个源供给,用于根据本发明的复合材料的形成。

[0207] 例如,源 1 可以包含根据本发明的固化纤维组分的源。源 2 和 3 也可以包含增强纤维组分、其它非增强纤维组分、热固性树脂纤维组分,或其它各种组合物。

[0208] 基本上,来自各个源 1、2、3 的纤维组分绕筒 D1、D2 进料,并通过辊 R1、R2,以挤压在一起形成复合材料,复合材料然后根据常规技术,如使用其它树脂层、支撑底物等进行进一步加工。

[0209] 图 14 的装置适合于例如,形成所述与图 4a、4b、4c、4d、图 12 有关的复合材料。由装置 14 产生的复合材料的进一步加工可以包括针缝,以产生例如图 3 和图 8 中所示的复合材料。

[0210] 本发明的材料还可以用于丝束铺放法。图 17 是本发明的固化纤维组分在丝束铺放中的应用的示意图。

[0211] 该装置通常为丝束铺放的常规装置。然而,固化(固化剂)纤维与增强纤维和可固化树脂纤维一起进料到铺放头 H。进料到头 H 的三种纤维组分然后被安置并缠绕在心轴 M 上,M 绕其轴旋转,以实现缠绕。头 H 沿心轴 M 的长度方向来回运动,以确保纤维的均匀缠绕。

[0212] 应该了解的是,进料到头的纤维的量和性质可以根据要缠绕在心轴 M 上的纤维的性质和量的不同而不同。例如,可以将一个以上的固化剂组分进料到头 H。这种多个固化纤维组分可以彼此相同或不同。增强纤维的量和性质可以改变。可固化树脂可以不以纤维形式提供,并且可以以其它方式使用。也可以使用其它非增强纤维组分。

[0213] 关于使用丝束铺放技术时可以采用的数量相当大的选项和变化,以及根据本发明在该技术中使用固化纤维组分的优点,对于本领域技术人员而言是显而易见的。

[0214] 在不脱离本发明的精神或范围的条件下可以进行各种修改。

[0215] 图 18 显示了产生根据本发明的固化纤维组分 10 的另一简单方法。液体固化剂(熔融)通过由贮槽 T 的底部 B 中的开口 H 组成的模具或喷丝板排放。为驱使固化剂通过模具可以施加压力。当固化纤维 F 从槽底部出现时,通过将它们冷却至固化,之后收集在卷收轮 W 上。

[0216] 当槽 T 静止时,固化纤维 F 将包含单一的具有固化作用的各自相当于本发明的固化纤维组分 10 的纤维或原丝。

[0217] 纤维可以以使它们分离的方式收集,但更有可能被进一步加工,如加捻,以将各个纤维合并在一起,形成更大的纤维组分。

[0218] 如果槽 T 绕垂直轴旋转,则纤维 F 从模具中出来时便互相环绕加捻。然后该加捻的纱或固化纤维组分 10 在卷收轮上收集,用于下一步加工。

[0219] 图 18 的装置仅显示了 4 个从那里出现的具有固化作用的原丝或纤维 F。然而,应该了解的是,开口 H 的数量可以在单一开口至数千个开口的范围内变动。

[0220] 当槽 T 装有单一类型的固化剂配方时,该生产方法可以产生具有单一配方的固化纤维组分。

[0221] 然而,槽 T 可以再分成许多独立的室,各室可以装填不同的固化剂配方。这能够产生根据本发明的包含多个具有不同组成和 / 或配方的纤维的固化纤维组分 10。

[0222] 应该了解的是,在以上引用的实施方案中,所图示说明的固化剂和非增强纤维组分的数量都特别小。尽管使用包含单一纤维的组分和单一纤维组分在本发明的范围内,但更常见的是,在本发明的复合材料中提供许多,可能为数百或数千个的纤维组分。

[0223] 另外还应了解的是,使用本发明的固化纤维组分可以产生非常多种构型的复合材料,上述实施方案只是选来说明根据本发明可以产生的材料的显著优点和广泛应用的选择。本发明的范围延伸至可固化树脂、增强和 / 或非增强组分与一种或多种根据本发明的固化纤维组分的所有可能的组合物。

[0224] 对于本发明的许多应用,一般优选提供固化纤维组分均匀分布在其各处或通常在其各处的复合材料,以使由其制成的复合物物品的生产表现出均匀的特性,尤其是固化特性。

[0225] 然而,对于某些应用,不同纤维组分的分布可以故意不均匀和进行选择,以形成组分不均匀分布于其中的材料,从而使产生的物品所具有的区域或部位能够具有与其它区域或部位不同的特别设计的特性。本发明的组分,尤其是固化剂组分的纤维性促进了这些材料和物品的产生。

[0226] 例如,上文参照附图对固化剂和 / 或非增强组分进行了描述和说明,当通过厚度 T 并沿着长度 L 延伸时,所提供的固化剂和 / 或非增强组分可以仅沿长度的一部分、长度的许多段、仅通过厚度的一半延伸等。并且,这些材料通常为层或片材的形式,当然也通常有宽度,组分可以只在宽度上的预定位置或区域提供。

[0227] 组分的纤维形式使组分容易以这样的选择性方式提供。它们可以例如,简单针缝入增强纤维的预定位置和 / 或机织或以其它方式穿线进入增强纤维的基质。此外,图示说明的组分,尤其是参照图 5 和 7 说明的组分可以提供在中心组分的长度方向上的预定的且被间隔的部位。

[0228] 根据本发明的复合材料还作为粘合剂和其它非纤维增强材料应用。上文所述实施方案,尤其是没有任何增强纤维组分的实施方案可以用于这种应用。

[0229] 尽管在以上说明书中努力将注意力集中到那些认为特别重要的本发明的特征上,但应该理解的是,申请人要求的保护内容涉及在上文中提及和 / 或在附图中显示的任何可取得专利权的特征或特征的组合物,而不管是否对其进行了特别强调。

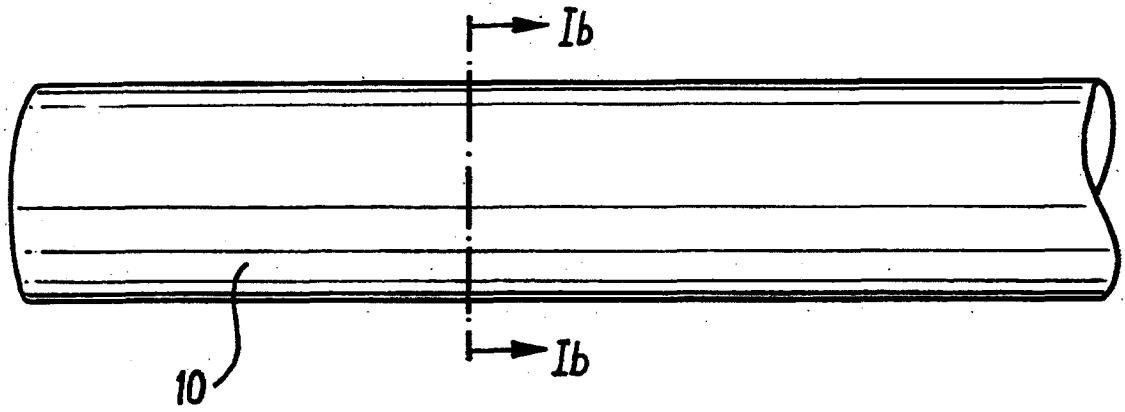


图 1a

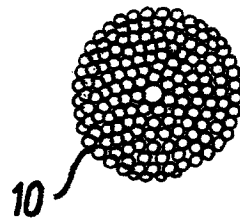


图 1b

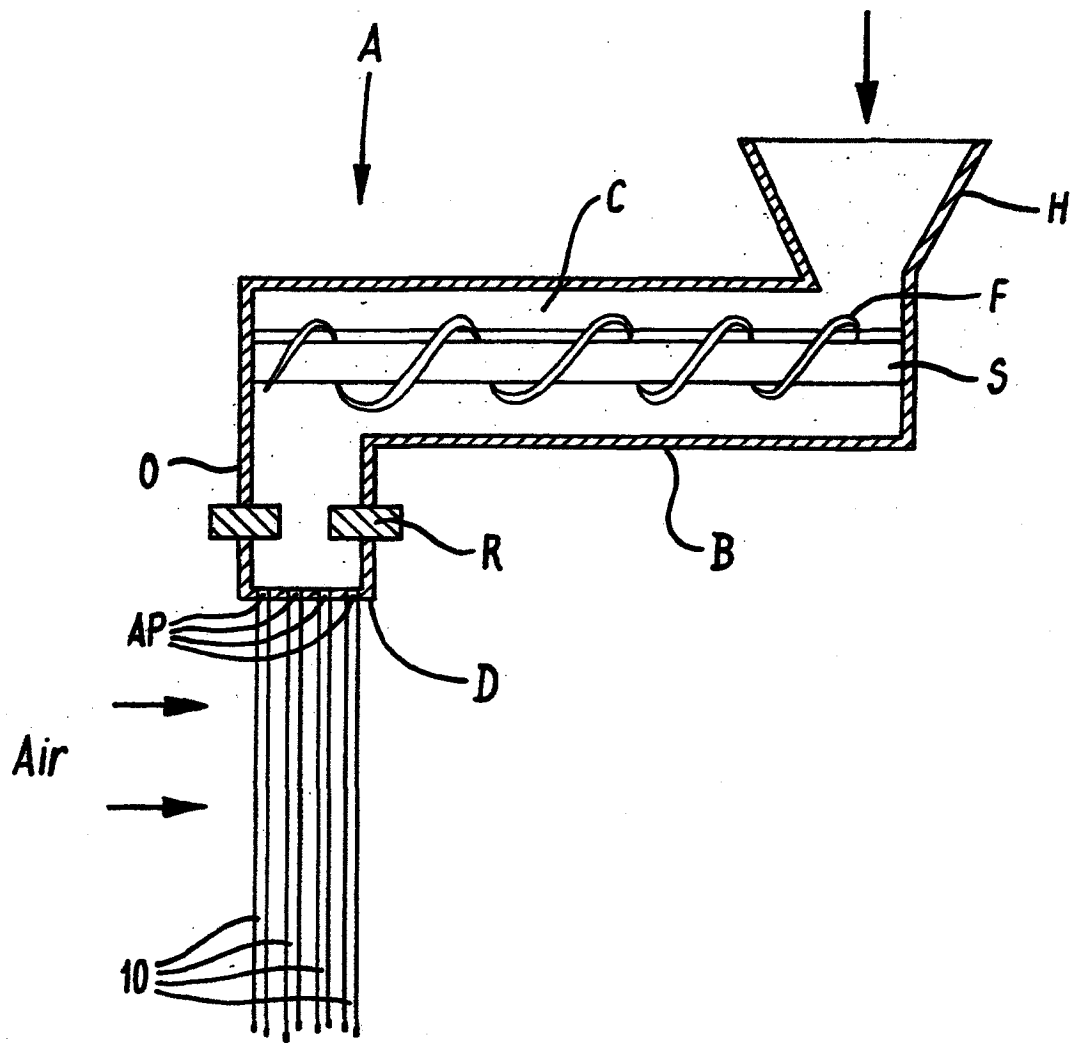


图 1c

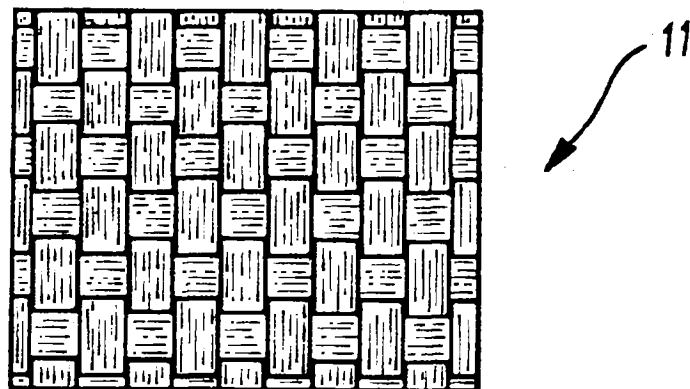


图 1d

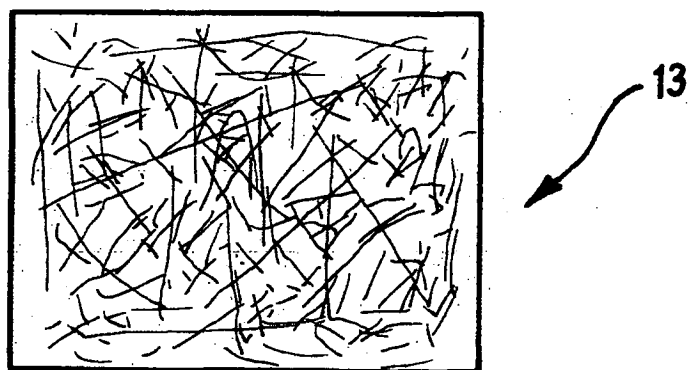


图 1e

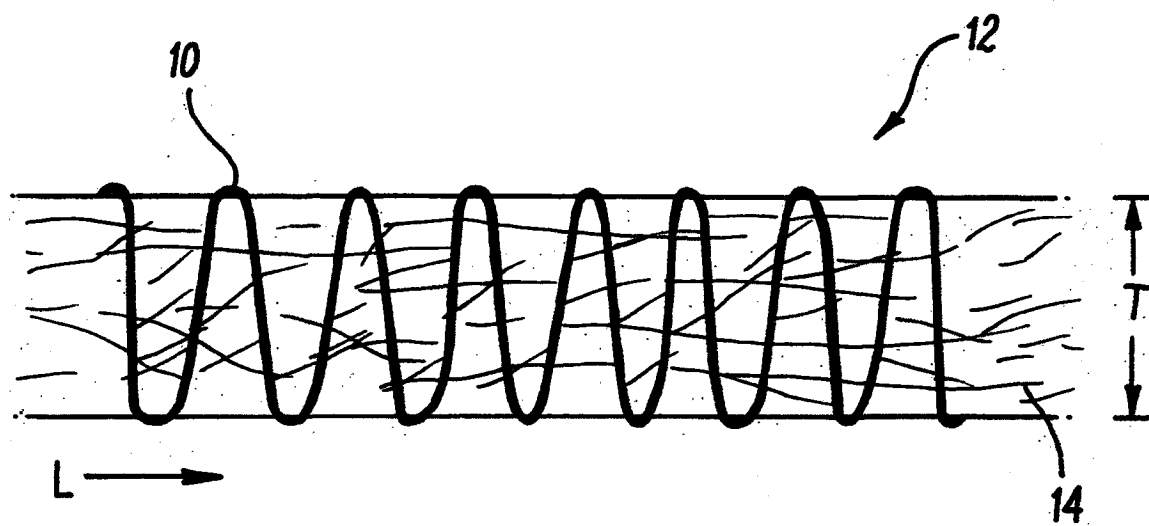


图 2

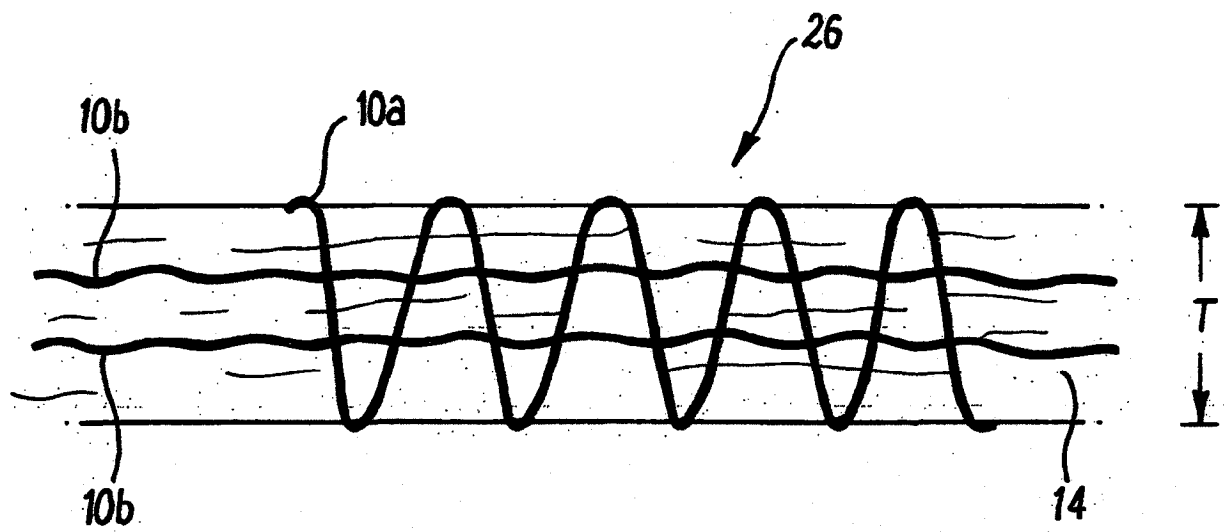


图 3

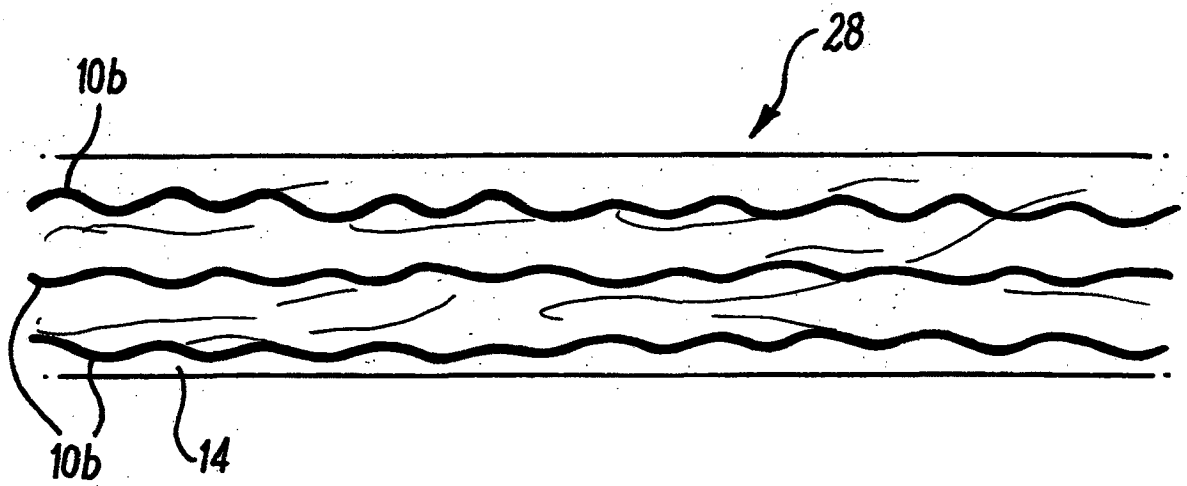


图 4a



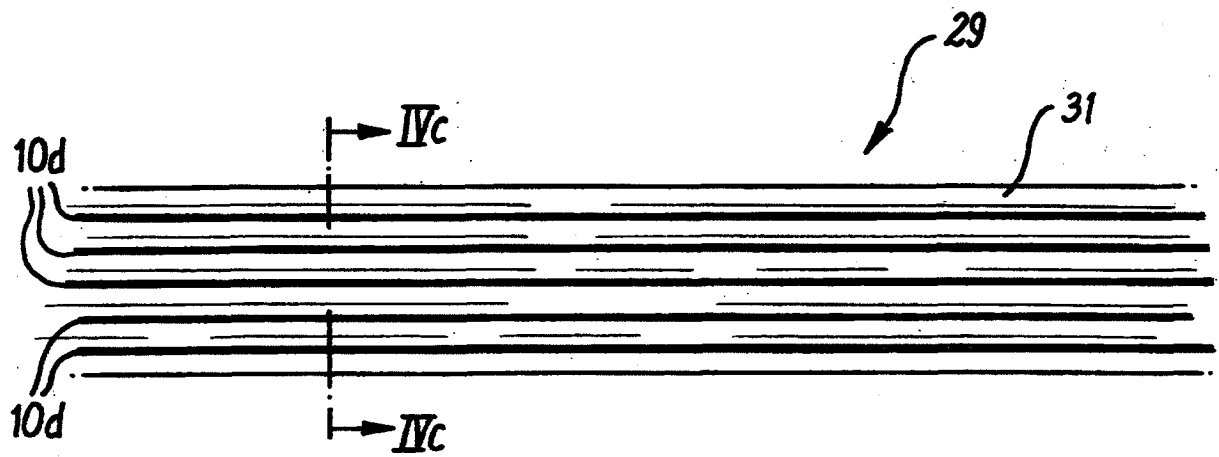


图 4b

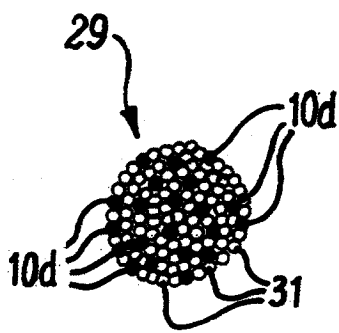


图 4c

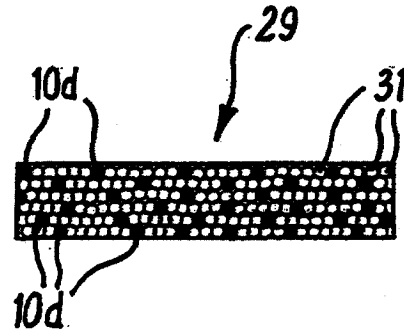


图 4d

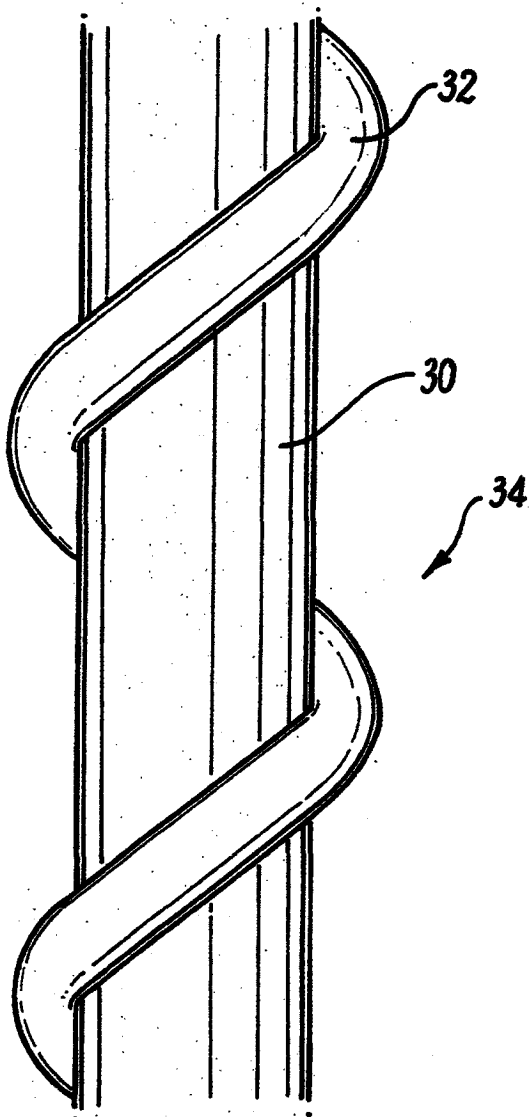


图 5a

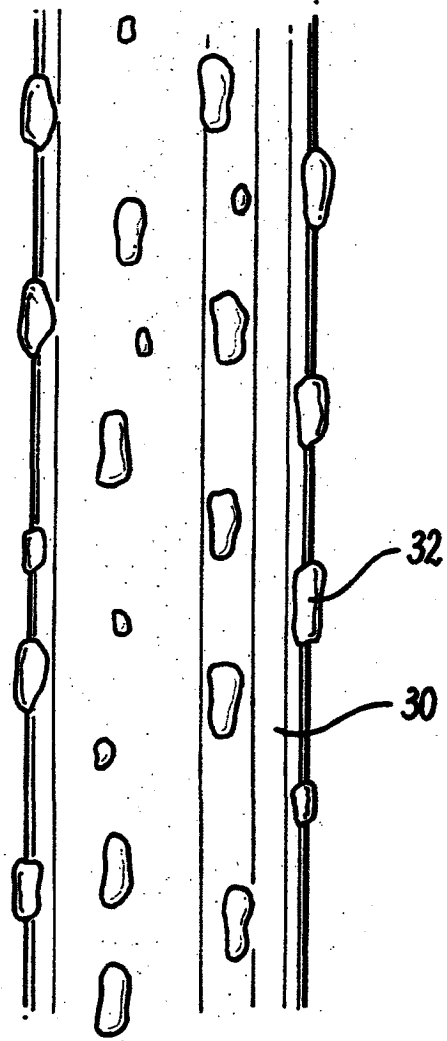


图 5b

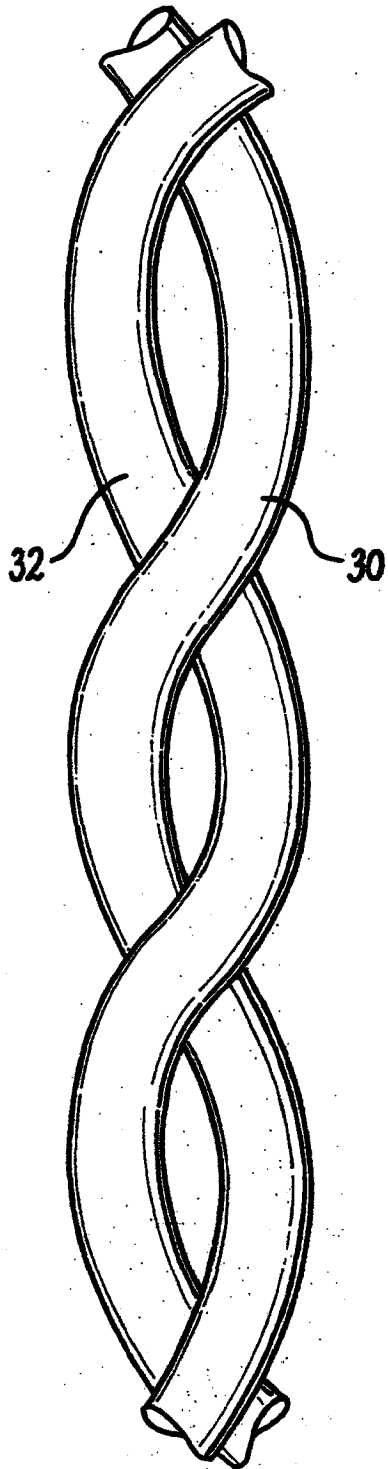


图 6

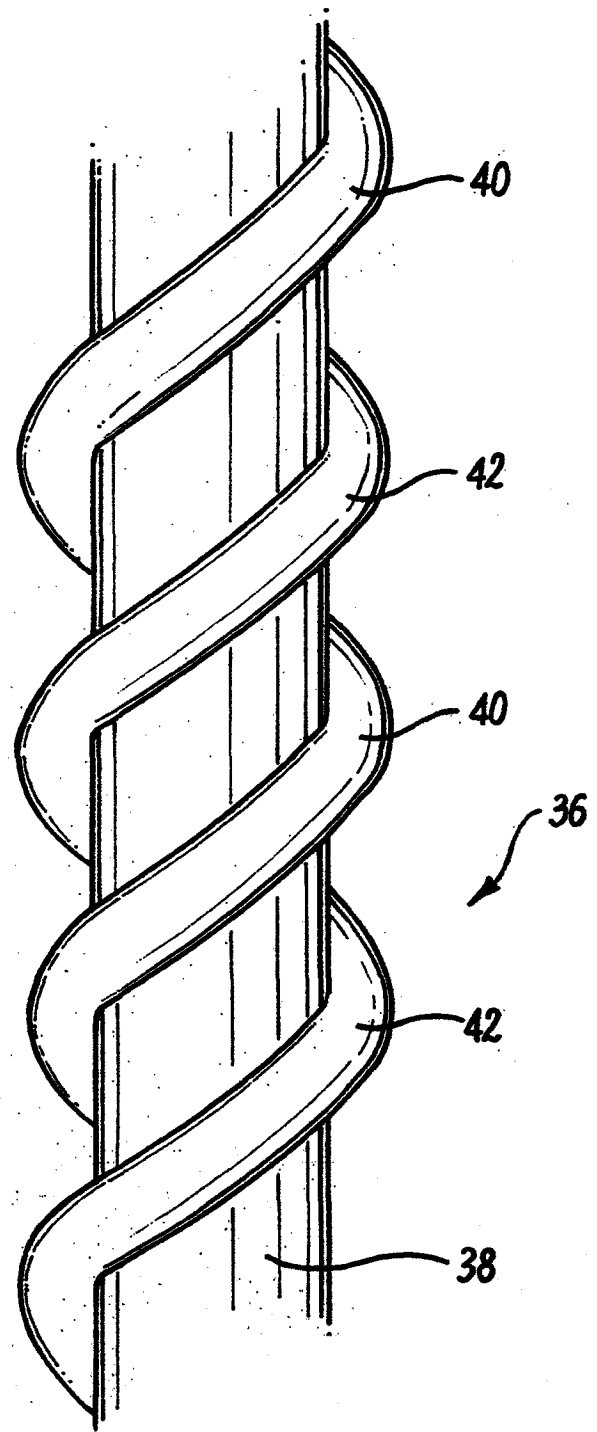


图 7

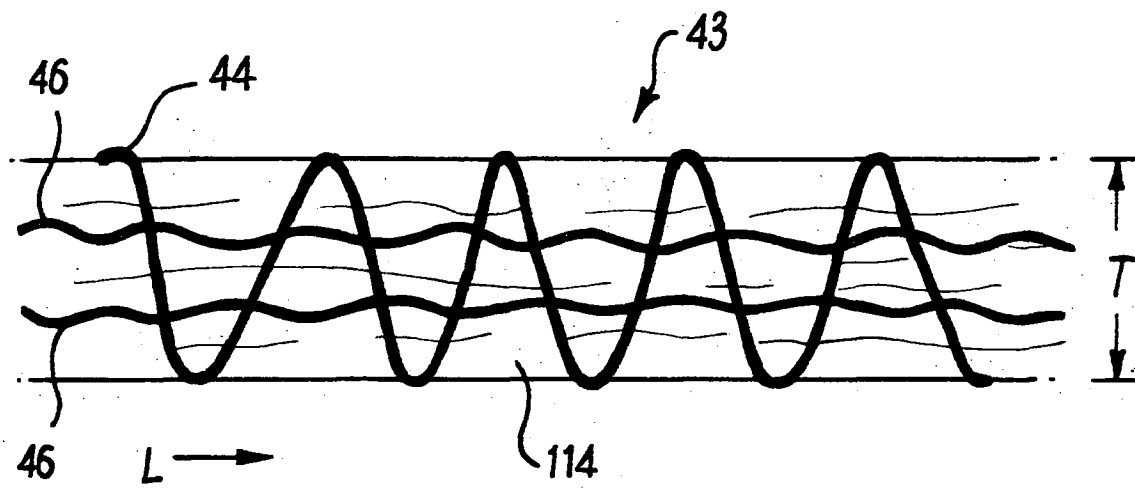


图 8

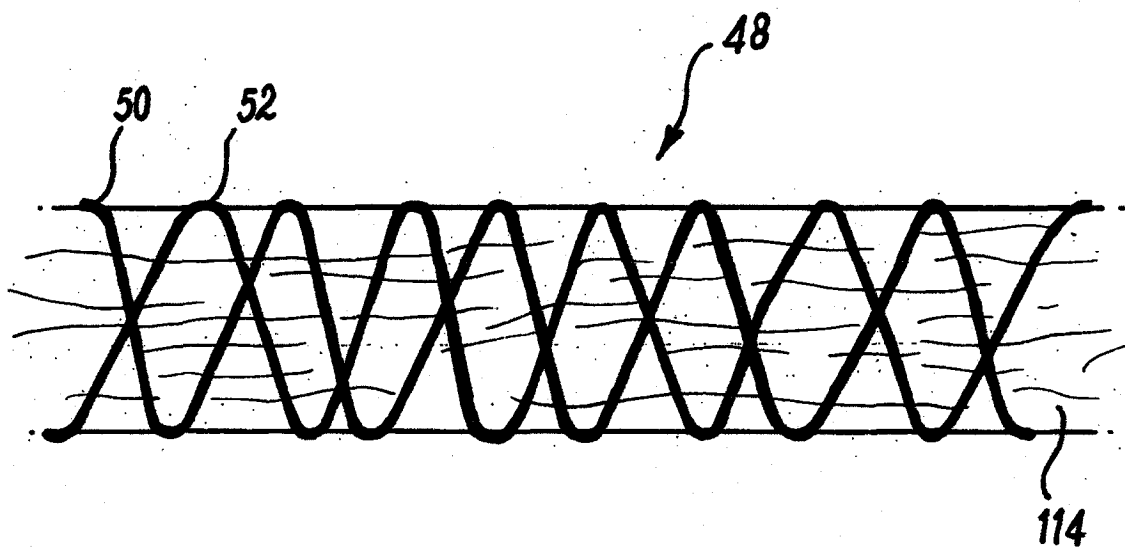


图 9

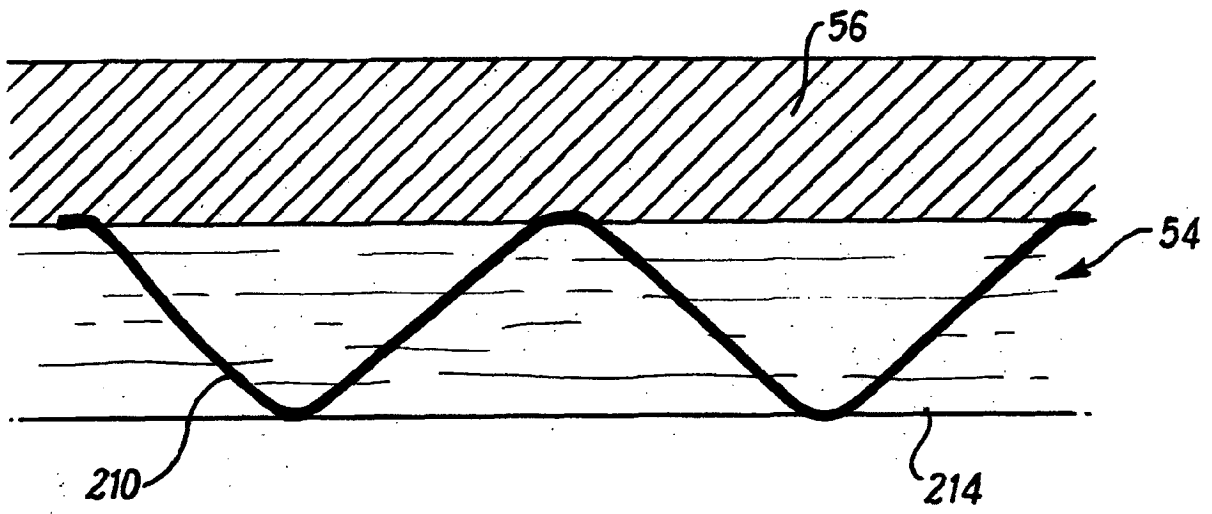


图 10

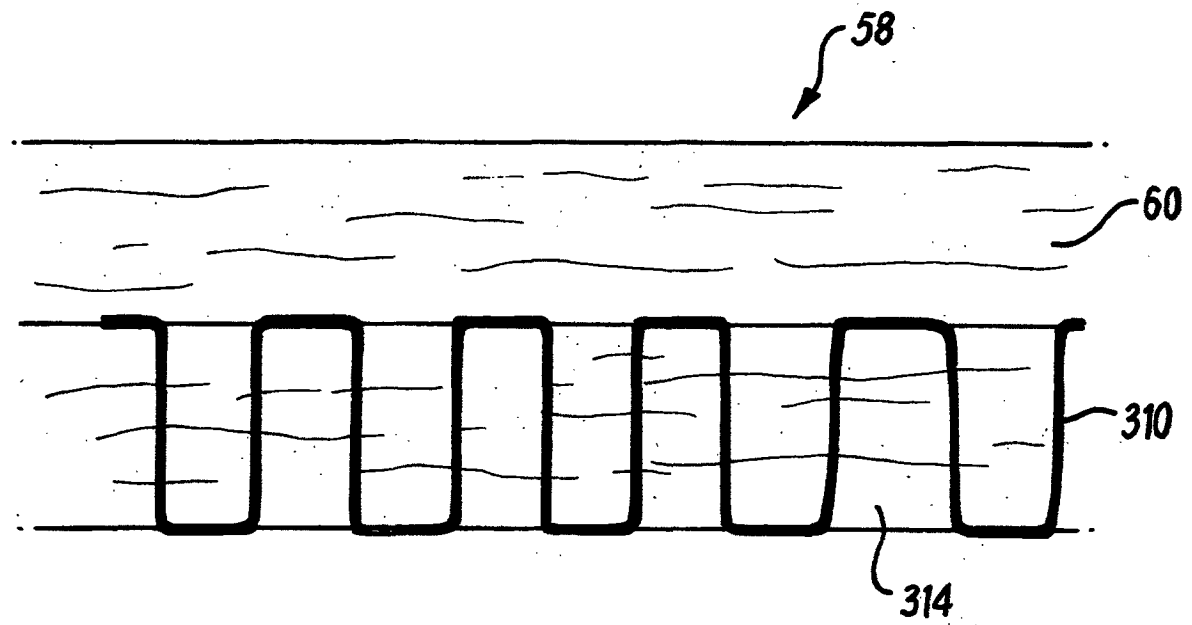


图 11

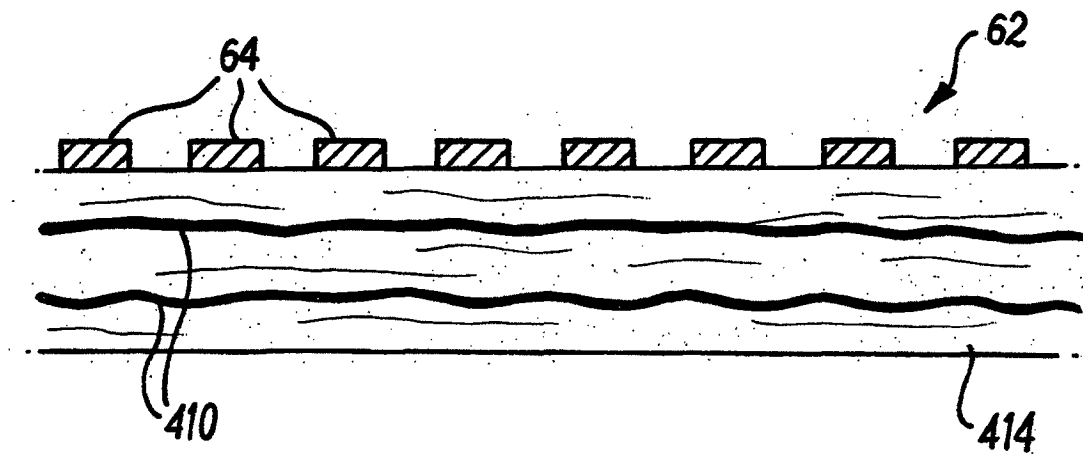


图 12

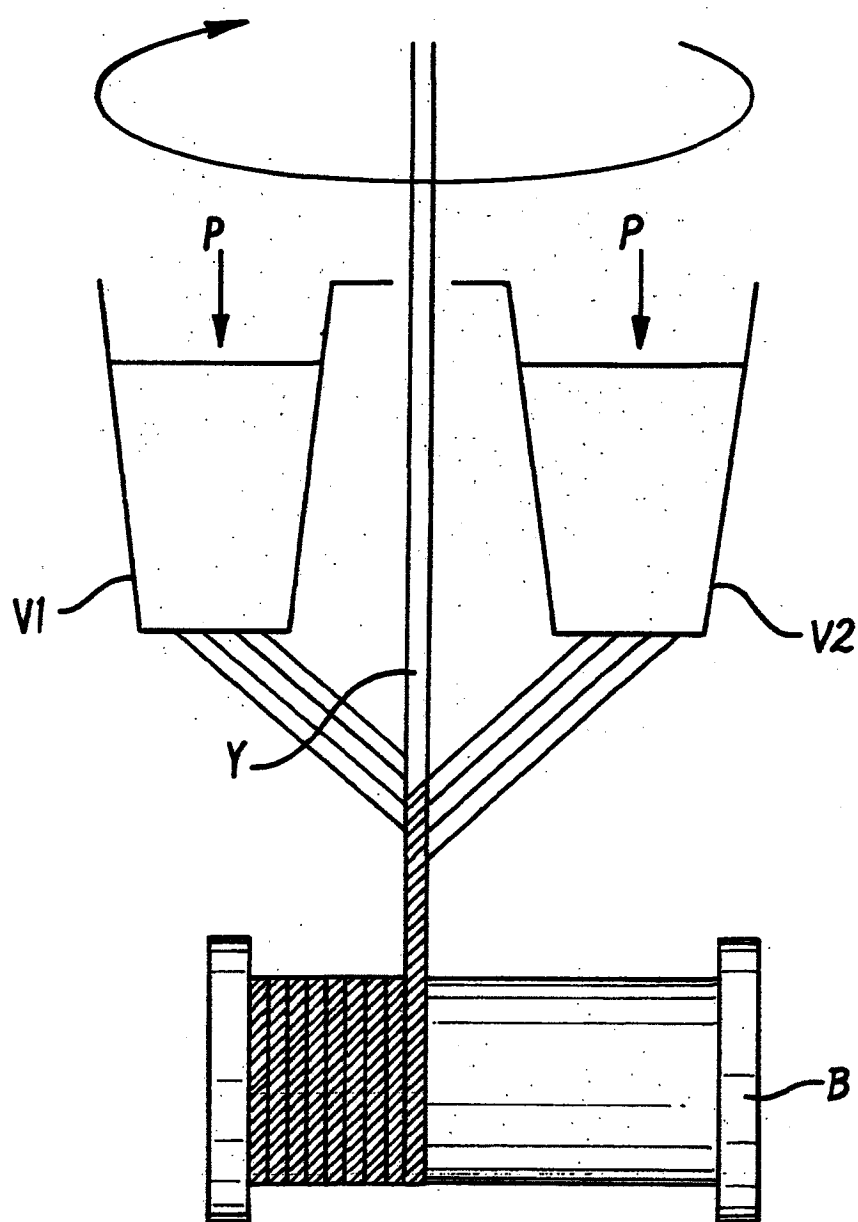


图 13

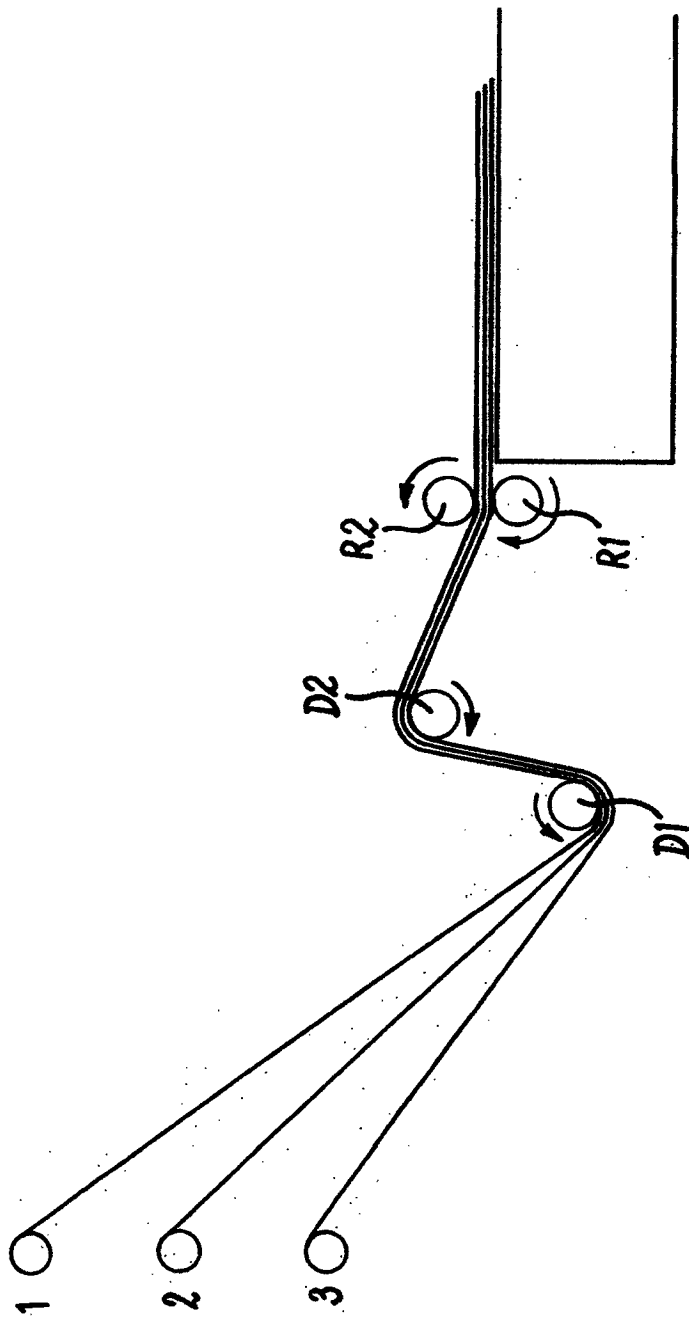


图 14

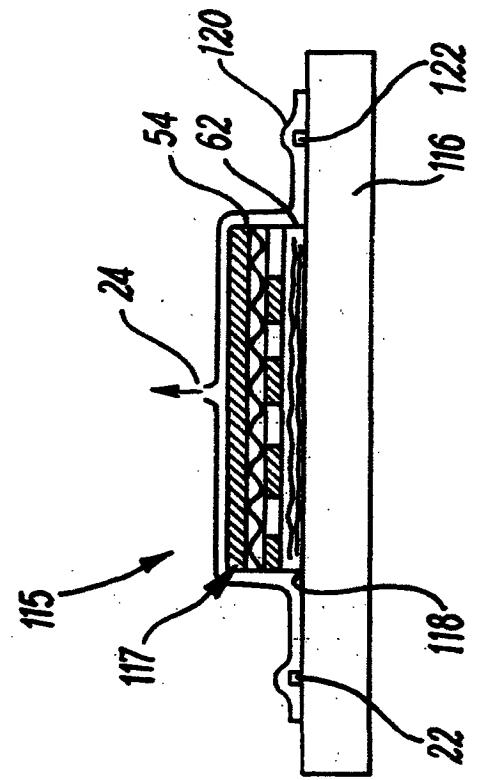


图 15



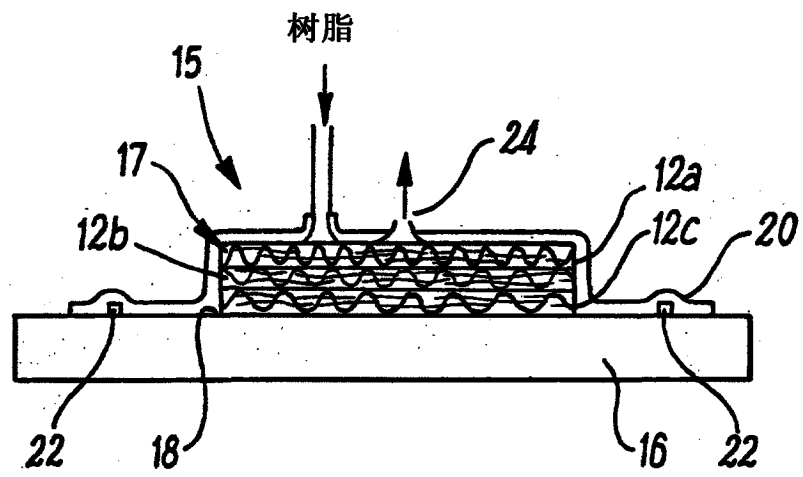


图 16

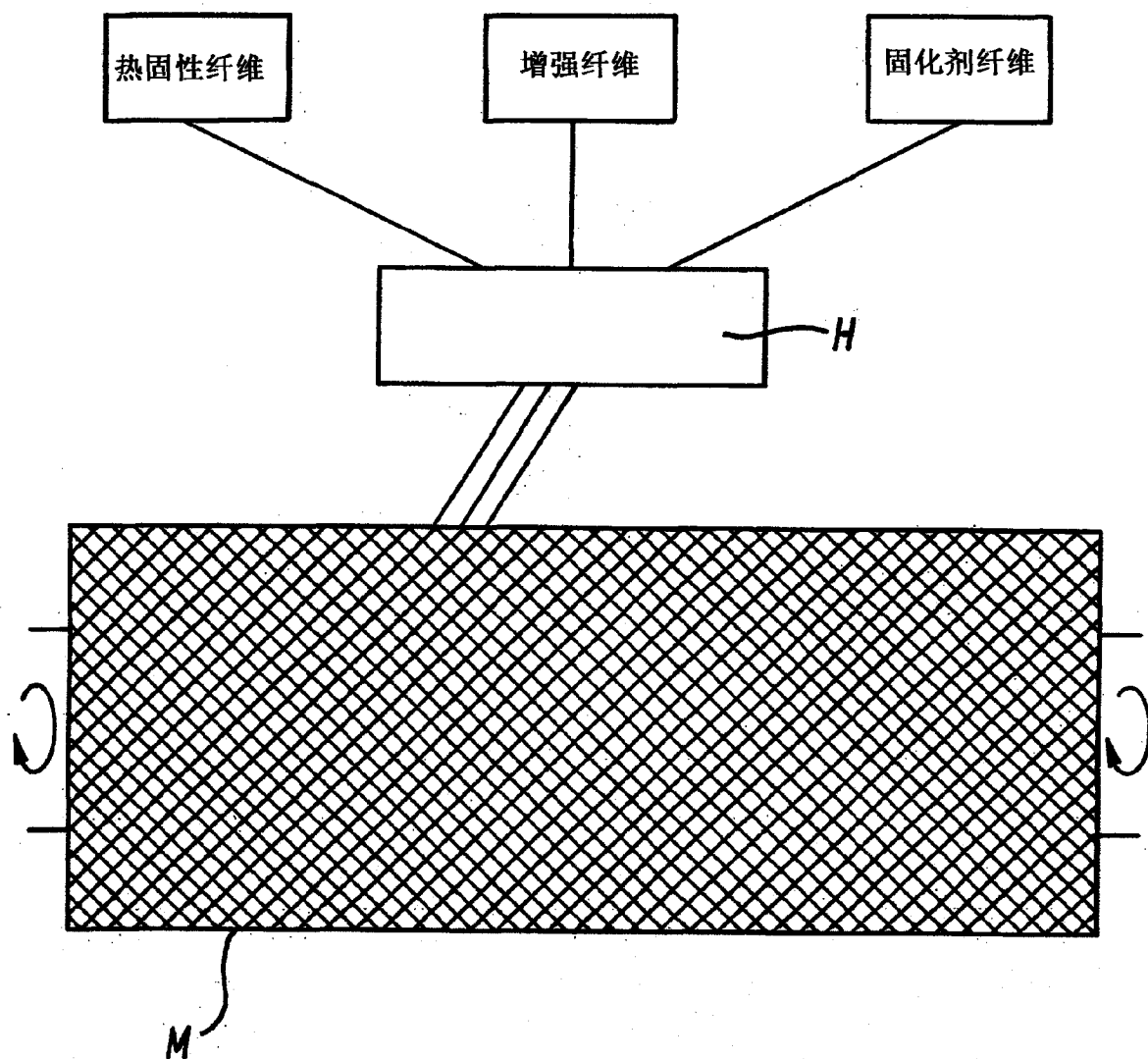


图 17

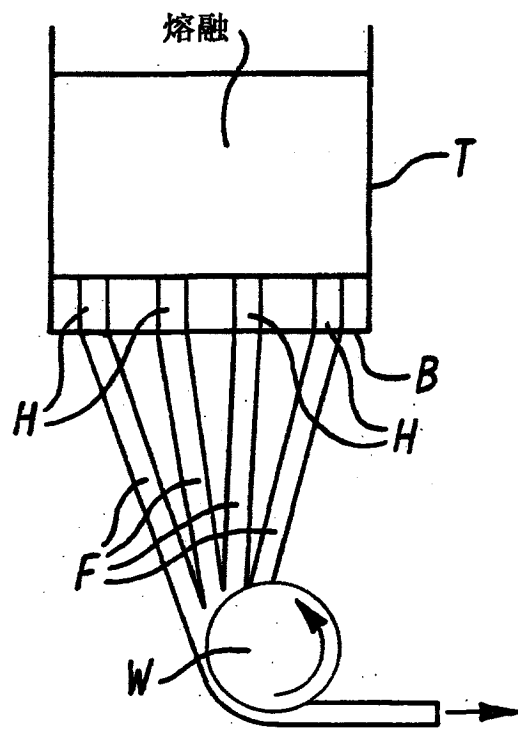


图 18