



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201527363 A

(43) 公開日：中華民國 104 (2015) 年 07 月 16 日

(21) 申請案號：103135726

(22) 申請日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 15 日

(51) Int. Cl. :

C08J5/08 (2006.01)

C08L67/02 (2006.01)

C08L77/00 (2006.01)

C08K7/14 (2006.01)

C08J9/06 (2006.01)

B29B9/02 (2006.01)

B29B11/10 (2006.01)

B29B11/16 (2006.01)

B29K67/00 (2006.01)

B29K77/00 (2006.01)

B29K105/12 (2006.01)

(30) 優先權：2013/10/25

歐洲專利局

13190219.9

(71) 申請人：3 B 玻璃纖維責任有限公司 (比利時) 3B-FIBREGLASS SPRL. (BE)

比利時

(72) 發明人：梵 胡夫 佛德瑞克 (BE)

(74) 代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：4 共 30 頁

(54) 名稱

用以製備玻璃纖維強化複合材料之方法

PROCESS FOR PRODUCING GLASS FIBRE REINFORCED COMPOSITES

(57) 摘要

本發明係關於一種由擠壓玻璃纖維強化顆粒製備注射模製(即：射出成型)玻璃纖維強化複合材料之方法，該方法包括以下步驟：(A)提供：(a)玻璃纖維(2)，其塗佈有矽烷基上漿組合物，該矽烷基上漿組合物包括至少一上漿反應性部分 A1、A2，(b)一熱塑性基質縮聚物(2)，其包括在鏈之一第一端處之一第一基質反應性部分 B1 及在該鏈之一第二端處之一第二基質反應性部分 B2，(c)一鹽(3)，其選自一內潤滑劑及一成核劑，該鹽(3)包括能夠與該至少一上漿反應性部分 A1、A2 反應及/或與該第一基質反應性部分 B1 或該第二基質反應性部分 B2 反應之鹽反應性部分 C，該鹽反應性部分 C 選自以下各者：·一金屬陽離子，·一有機部分，其具有一官能度 $f=1$ ，其中反應性部分選自一羧基或一羥基之陰離子形式，及·一無機陰離子，諸如碳酸根或硫酸根；(B)將該等玻璃纖維、熱塑性基質縮聚物及鹽混合；(C)形成玻璃纖維強化顆粒；及(D)使用包括該等玻璃纖維、熱塑性基質縮聚物及鹽之反應產物之一組合物來注射模製一複合部件；其中，僅在給予該第一基質反應性部分 B1 及/或該第二基質反應性部分 B2 及該至少一上漿反應性部分 A1、A2 時間來至少部分一起反應之後，將該鹽添加至熱塑性基質複合材料及玻璃纖維之一混合物。

The present invention concerns a process for the production of injection moulded glass fibre reinforced composites from extruded glass fibre reinforced pellets, said process comprising the following steps: (A) Providing: (a) Glass fibres (2) coated with a silane based sizing composition, said silane based sizing composition comprising at least one sizing reactive moiety, A1, A2,, (b) A thermoplastic matrix polycondensate (2) comprising a first matrix reactive moiety, B1, at a first end of the chain and a second matrix reactive moiety, B2, at a second end of the chain,, (c) A salt (3) selected among an internal lubricant and a nucleating agent comprising a salt reactive moiety, C, capable of reacting with the at least one sizing reactive moiety, A1, A2, and/or with the first or second matrix reactive moiety, B1, B2, said salt reactive

moiety, C, being selected among, • A metallic cation, • An organic portion having a functionality, $f = 1$, with a reactive moiety selected among the anionic form of a carboxylic group or a hydroxyl group, and • An inorganic anion such as carbonate or sulphate, (B) Blending the glass fibres, thermoplastic matrix polycondensate, and salt; (C) Forming glass fibre reinforced pellets; and (D) injection moulding a composite part with a composition comprising the reaction product of said glass fibres, thermoplastic matrix polycondensate and salt. Characterized in that, the salt is added to a blend of thermoplastic matrix composite and glass fibres only after the first and/or second matrix reactive moieties, B1, B2, and the at least one sizing reactive moiety, A1, A2, are given time to react together at least partially.

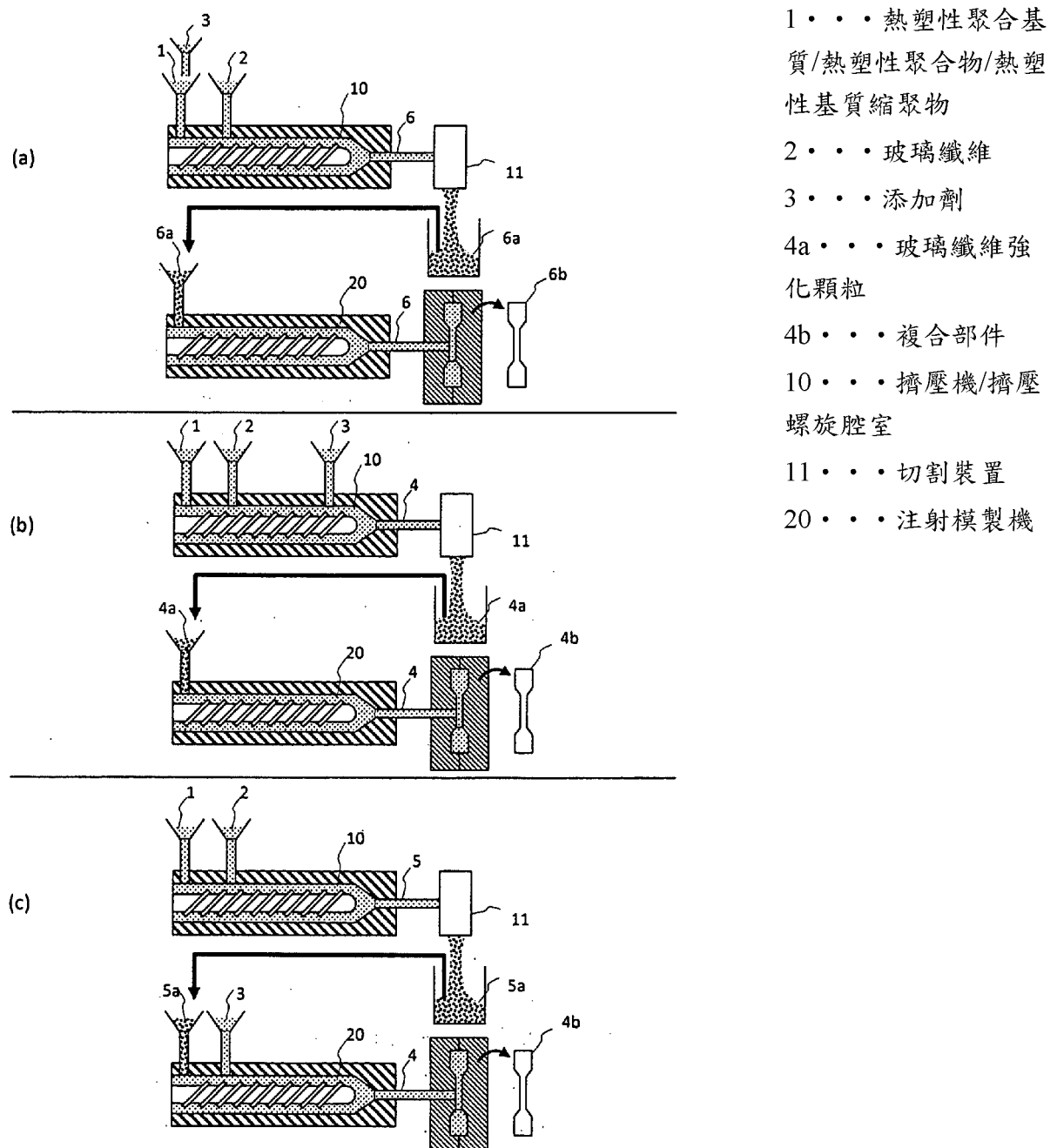


圖 1

※ 申請案號：103135726

※ 申請日：103 10 15

※IPC 分類：B29K

【發明名稱】

用以製備玻璃纖維強化複合材料之方法

PROCESS FOR PRODUCING GLASS FIBRE REINFORCED
 COMPOSITES

【中文】

本發明係關於一種由擠壓玻璃纖維強化顆粒製備注射模製(即：射出成型)玻璃纖維強化複合材料之方法，該方法包括以下步驟：

(A) 提供：

(a) 玻璃纖維(2)，其塗佈有矽烷基上漿組合物，該矽烷基上漿組合物包括至少一上漿反應性部分A1、A2，

(b) 一熱塑性基質縮聚物(2)，其包括在鏈之一第一端處之一第一基質反應性部分B1及在該鏈之一第二端處之一第二基質反應性部分B2，

(c) 一鹽(3)，其選自一內潤滑劑及一成核劑，該鹽(3)包括能夠與該至少一上漿反應性部分A1、A2反應及/或與該第一基質反應性部分B1或該第二基質反應性部分B2反應之鹽反應性部分C，該鹽反應性部分C選自以下各者：

- 一金屬陽離子，
- 一有機部分，其具有一官能度 $f=1$ ，其中反應性部分選自一羧基或一羥基之陰離子形式，及
- 一無機陰離子，諸如碳酸根或硫酸根；

(B) 將該等玻璃纖維、熱塑性基質縮聚物及鹽混合；

(C) 形成玻璃纖維強化顆粒；及

(D) 使用包括該等玻璃纖維、熱塑性基質縮聚物及鹽之反應產物之一組合物來注射模製一複合部件；

其中，僅在給予該第一基質反應性部分B1及/或該第二基質反應性部分B2及該至少一上漿反應性部分A1、A2時間來至少部分一起反應之後，將該鹽添加至熱塑基質複合材料及玻璃纖維之一混合物。

【英文】

The present invention concerns a process for the production of injection moulded glass fibre reinforced composites from extruded glass fibre reinforced pellets, said process comprising the following steps:

(A) Providing:

(a) Glass fibres (2) coated with a silane based sizing composition, said silane based sizing composition comprising at least one sizing reactive moiety, A1, A2, ,

(b) A thermoplastic matrix polycondensate (2) comprising a first matrix reactive moiety, B1, at a first end of the chain and a second matrix reactive moiety, B2, at a second end of the chain, ,

(c) A salt (3) selected among an internal lubricant and a nucleating agent comprising a salt reactive moiety, C, capable of reacting with the at least one sizing reactive moiety, A1, A2, and/or with the first or second matrix reactive moiety, B1, B2, said salt reactive moiety, C, being selected among,

- A metallic cation ,
- An organic portion having a functionality, $f = 1$, with a reactive moiety selected among the anionic form of a carboxylic group or a hydroxyl group, and
- An inorganic anion such as carbonate or sulphate,

(B) Blending the glass fibres, thermoplastic matrix polycondensate, and salt;

(C) Forming glass fibre reinforced pellets; and

(D) Injection moulding a composite part with a composition comprising the reaction product of said glass fibres, thermoplastic matrix polycondensate and salt

Characterized in that, the salt is added to a blend of thermoplastic matrix composite and glass fibres only after the first and/or second matrix reactive moieties, B1, B2, and the at least one sizing reactive moiety, A1, A2, are given time to react together at least partially.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1(b) ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- 1 熱塑性聚合基質/熱塑性聚合物/熱塑性基質縮聚物
- 2 玻璃纖維
- 3 添加劑
- 4a 玻璃纖維強化顆粒
- 4b 複合部件
- 10 擠壓機/擠壓螺旋腔室
- 11 切割裝置
- 20 注射模製機

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

用以製備玻璃纖維強化複合材料之方法

PROCESS FOR PRODUCING GLASS FIBRE REINFORCED
COMPOSITES

【技術領域】

本發明係關於一種用以製備短玻璃纖維強化熱塑性複合材料之方法。特定言之，本發明係關於一種用以製備此等複合材料之方法，其中基質包括縮聚物且其中使用諸如一內潤滑劑或一成核劑之一添加劑，該方法容許減少由添加此添加劑誘發之機械性質下降。

【先前技術】

藉由首先在一擠壓機中將一熱塑性聚合物與短玻璃纖維混合，自一壓模拉出一纖維強化型材，且將該型材切碎以製備纖維強化顆粒來有利地製備短玻璃纖維強化熱塑性複合材料。接著，該等顆粒可經注射模製以形成一玻璃纖維強化複合部件。注射模製容許以高速率製備相當複雜形狀之複合部件。為促進一部件自工具之脫模，需要使用一脫模劑。由於製備速率太高以致無法在各注射之前將一脫模劑施加至工具之表面上，所以通常將一內潤滑劑添加至基質。一內潤滑劑係在處理之前併入至一塑膠化合物或樹脂中之一潤滑劑，其不同於施加至鑄模或壓模之潤滑劑。內潤滑劑之實例係蠟、脂肪酸、脂肪酸胺及金屬硬脂酸鹽，諸如硬脂酸鋅、硬脂酸鈣、硬脂酸鎂、硬脂酸鉛及硬脂酸鋰。該等潤滑劑減少聚合物與金屬表面之間之摩擦，改良流動特性，且增強化合物之濕潤性質(參考 <http://composite.about.com/library/glossary/i/bldef-i2861.htm>)。例如，

JP61188457及JP61097356揭示一種用以製造玻璃纖維強化複合材料之方法，其中基質包括縮聚物(諸如聚醯胺或聚酯)，且該方法包含將該基質與玻璃纖維及一潤滑劑混合。

此等複合材料之機械性質取決於包含纖維長度、纖維縱橫比、熱塑性基質之分子量及結晶度、纖維與基質之間之黏著力等等之數個參數。儘管前述參數之部分主要係材料相依的，但其最佳化通常取決於處理條件。例如，由於一最佳混合需要高剪切力，所以在一擠壓機(特定言之，一雙螺桿擠壓機)中之一熱塑性聚合物及纖維之混合期間減小纖維長度。為此，儘可能地避免玻璃纖維在一擠壓機中運行一次以上。影響前述參數之最佳化之處理條件之另一實例係結晶度。鑑於基質在被注射至一冷卻鑄模中之後所經歷之極高冷卻速率，無足夠時間來形成晶體。為此，通常使用一成核劑來促進及控制結晶。JP7179753揭示一種用以製造玻璃纖維強化複合材料之方法，其中基質包括聚醯胺、聚鄰苯二甲醯胺，且該方法包含將該基質與玻璃纖維及一成核劑混合。

將一添加劑添加至一聚合基質係極簡單的，且可在擠壓腔室中藉由將熱塑性基質、玻璃纖維及添加劑混合在一起來便利地完成。通常，將熱塑性聚合物及一母料(其包括與少量熱塑性聚合物預混合之添加劑)引入至擠壓腔室中且其後將玻璃纖維添加至熔化物。然而，可觀察到：某些添加劑(諸如內潤滑劑及成核劑)之添加不利於玻璃纖維強化複合材料之一些機械性質(諸如抗衝擊性及抗拉強度)，尤其在基質係縮聚物(諸如聚醯胺或聚酯(例如聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚對苯二甲酸丁二酯(PBT)))時。圖3(a)之曲線圖中之白圓圈展示一玻璃纖維強化聚醯胺6 (PA6)上之根據ISO 179/1eU所量測之夏比(Charpy)無缺口衝擊強度之下降，夏比無缺口衝擊強度依據(例如)在JP61188457中用作為內潤滑劑及(例如)在JP7179753中用作為成核劑之

硬脂酸鈣(CaSt)之含量而變化。可看見：當添加0.4重量%硬脂酸鈣時，無缺口衝擊強度下降超過30%。當然，此下降在一定程度上危害添加硬脂酸鈣可給複合材料帶來之優點。

本發明提出一種解決方案，其用以實質上減少添加添加劑(諸如一內潤滑劑或一成核劑)時所觀察到之玻璃纖維強化複合材料之一些機械性質之下降，其中熱塑性基質包括縮聚物。下文中更詳細地描述此及其他優點。

【發明內容】

隨附獨立技術方案中界定本發明。附屬技術方案中界定較佳實施例。特定言之，本發明係關於一種由擠壓玻璃纖維強化顆粒製備注射模製玻璃纖維強化複合材料之方法，該方法包括以下步驟：

(A) 提供：

(a) 玻璃纖維，其塗佈有矽烷基上漿組合物，該矽烷基上漿組合物包括選自羧基、酸酐基及環氧基、胺基或異氰酸酯基之至少一上漿反應性部分A1、A2，

(b) 一熱塑性基質縮聚物，其包括在鏈之一第一端處之一第一基質反應性部分B1及在該鏈之一第二端處之一第二基質反應性部分B2，該第一基質反應性部分B1及/或該第二基質反應性部分B2能夠與該至少一上漿反應性部分A1、A2反應，且係相同或不同的且選自胺基、羧基或羥基，

(c) 一鹽，其選自一內潤滑劑及一成核劑，該鹽包括能夠與該至少一上漿反應性部分A1、A2反應及/或與該第一基質反應性部分B1或該第二基質反應性部分B2反應之鹽反應性部分C，該鹽反應性部分C選自以下各者：

- 一金屬陽離子，
- 一有機部分，其具有一官能度 $f=1$ ，其中一反應性部分選自羧

基或羥基之陰離子形式，及

- 一無機陰離子，諸如碳酸根或硫酸根；

(B) 將該等玻璃纖維、該熱塑性基質縮聚物及該鹽混合；

(C) 形成玻璃纖維強化顆粒；及

(D) 使用包括該等玻璃纖維、該熱塑性基質縮聚物及該鹽之反應產物之一組合物來注射模製一複合部件。

其中，僅在給予該第一基質反應性部分B1及/或該第二基質反應性部分B2及該至少一上漿反應性部分A1、A2時間來至少部分一起進行反應之後，將該鹽添加至熱塑性基質複合材料及玻璃纖維之一混合物。

該上漿組合物包括矽烷耦合劑且較佳地包括官能度 $f \geq 2$ 之一反應性聚合物。在較佳實施例中，該至少一上漿反應性部分A1屬於較佳地選自胺基矽烷及環氧矽烷之該矽烷耦合劑。替代地或附隨地，該至少一上漿反應性部分A2屬於官能度 $f \geq 2$ 之該反應性聚合物，該反應性聚合物包括至少兩個此類上漿反應性部分A2。該反應性聚合物較佳地選自基於雙酚A或雙酚F之環氧樹脂、環氧酚醛清漆(EPN)、環氧甲酚酚醛清漆(ECN)、包括丙烯酸基及/或甲基丙烯酸基之(共)聚合物、順丁烯二酸或順丁烯二酸酐之共聚物、接枝有順丁烯二酸或順丁烯二酸酐之(共)聚合物、異氰酸酯交聯劑、聚乙烯胺及聚乙烯亞胺。

該基質包括縮聚物。在一較佳實施例中，該縮聚物包括聚醯胺。在此實施例中，該第一基質反應性部分B1及該第二基質反應性部分B2分別係胺基及羧酸基。替代地，該縮聚物包括聚酯，較佳為聚對苯二甲酸乙二酯或聚對苯二甲酸丁二酯。在此實施例中，該第一基質反應性部分B1及該第二基質反應性部分B2分別係羥基及羧酸基。

在一較佳實施例中，該鹽係一內潤滑劑。該鹽較佳為一金屬皂

(諸如硬脂酸鈣或褐煤酸鈣、硬脂酸鋅或褐煤酸鋅、硬脂酸鎂或褐煤酸鎂、或硬脂酸鋁或褐煤酸鋁)，該內潤滑劑較佳為硬脂酸鈣或褐煤酸鈣。在一替代實施例中，該有機鹽係一成核劑，其較佳地選自熟石灰($\text{Ca}(\text{OH})_2$)、苯甲酸鈣、苯甲酸鈉、鄰氯苯甲酸鈉、碳酸鈣。

為在添加該鹽之前給予該第一基質反應性部分B1及/或該第二基質反應性部分B2足夠時間來與該至少一上漿反應性部分A1、A2一起至少部分反應，可在一擠壓螺旋腔室之上游將該等玻璃纖維及該熱塑性基質縮聚物混合，且可在該擠壓螺旋腔室之下游添加該鹽以製備包括玻璃纖維、熱塑性基質縮聚物及鹽之一混合物之反應產物的玻璃纖維強化顆粒。相對於該基質及玻璃纖維引入點將該鹽添加至該擠壓螺旋腔室中之下游越遠，該第一基質反應性部分B1及/或該第二基質反應性部分B2與該至少一上漿反應性部分A1、A2之間之反應越充分，且機械性質越高。

在一替代實施例中，該基質及該等玻璃纖維僅在一擠壓機中混合以形成纖維強化微粒或顆粒。此等微粒被引入至一注射模製機之螺旋腔室中，且在螺旋腔室內與包括該鹽及該熱塑性基質之一母料混合，使得具有所要含量之玻璃纖維、熱塑性基質及添加劑之一複合部件被製備。

使用根據本發明之一方法來製備之一玻璃纖維強化複合材料之一些機械性質可高於具有相同組分及量之一複合材料之機械性質，其中在添加該等玻璃纖維之前將該熱塑性基質縮聚物及該鹽混合。特定言之，根據ISO 179/1eA(f)及ISO 179/1eU所量測之缺口或無缺口夏比值可更高10%或更大，或根據ISO 527所量測之抗拉強度可更高至少5%。在一些情況中，在乾燥成形(DAM)之測試樣本上觀察到此等增強，且在一些情況中，該增強在水解老化之後更明顯。例如，在高達1000小時之一時間期間使PA66在50/50水/乙二醇中維持130°C之一溫

度，且使PET在高達72小時之一時段內及使PBT在72小時至240小時之間之一時段內在1.5巴之水蒸汽中維持110°C之一溫度。

本申請案亦係關於一種藉由上文所界定之一方法來獲得之玻璃纖維強化複合材料。

本申請案亦係關於一種用以製備玻璃強化顆粒之方法，該方法包括以下步驟：

(A) 提供如技術方案1至6中任一項之玻璃纖維、一熱塑性基質縮聚物及一鹽；

(B) 在一擠壓螺旋腔室之上游將該等玻璃纖維及該熱塑性基質縮聚物混合；

(C) 在該擠壓螺旋腔室之下游，將該鹽與前述步驟中所獲得之玻璃纖維及熱塑性基質縮聚物之該混合物混合；

(D) 擠壓及切碎包括該有機鹽之玻璃纖維強化熱塑性基質縮聚物之一型材以形成玻璃纖維強化顆粒。

本申請案亦係關於藉由前述方法來獲得之玻璃纖維強化顆粒。

【圖式簡單說明】

為更完全理解本發明之本質，參考結合附圖之以下詳細描述，其中：

圖1示意性地繪示根據(a)先前技術、(b)本發明之一第一實施例及(c)本發明之一第二實施例之玻璃纖維強化顆粒之擠壓及其注射模製。

圖2示意性地繪示根據(a)先前技術及(b)本發明之一複合材料之一玻璃纖維之中間相處之反應之一模型。

圖3繪示依據CaSt含量而變化之夏比衝擊測試值，其基於根據先前技術(白圓圈)及本發明(黑圓圈)所製造之相同組合物之無缺口複合材料樣本而量測，該等無缺口複合材料樣本具有(a)用一第一上漿組

合物上漿之一第一玻璃纖維及(b)用一第二上漿組合物上漿之一第二玻璃纖維。

圖4繪示依據根據先前技術(白圓圈)及本發明(黑圓圈)所製造之相同組合物之複合材料樣本之CaSt含量而變化之(a)抗拉強度及(b)抗拉應變，該等複合材料樣本分別具有圖3(a)及圖3(b)之(a)第一玻璃纖維及(b)第二玻璃纖維。

【實施方式】

如圖1(a)中所展示：在一擠壓機(10)之螺旋腔室中將小於1重量%量級之少量添加劑(3)(諸如一內潤滑劑或一成核劑)與一熱塑性聚合基質(1)及玻璃纖維(2)混合之最便利方式係：首先將添加劑(3)及熱塑性聚合物(1)預混合，且其後將該混合物與玻璃纖維(2)混合。接著，可將所獲得之混合物(6)擠壓成一型材且使用一切割裝置(11)來將混合物(6)切碎成玻璃強化顆粒(6a)。除一擠壓機(10)之外之其他混合構件(諸如一班布里(Banbury)混合機、高速混合機、一捏合機等等)可用於將各種組分混合在一起，但此等技術不容許形成可容易地封裝、運送及裝載至一注射模製機(20)中以製備一複合部件(6b)之纖維強化顆粒(6a)。

然而，所製備之玻璃纖維強化複合材料之一些性質似乎隨著添加劑之量增加而實質上下降。圖3及圖4(b)用白圓圈來展示根據圖1(a)中所繪示之先前技術之依據如上文所描述般被處理之一30重量%玻璃纖維強化聚醯胺6 (PA6)複合材料(6b)中之硬脂酸鈣(CaSt)之含量而變化之無缺口衝擊強度及抗拉應變之下降。聚醯胺6係一原生聚醯胺6，且玻璃纖維係購自3B Fibreglass之173X-11P及DS1110-10N。可看見，當相對於複合材料之總重量添加0.4重量%之CaSt時，無缺口衝擊強度線性下降超過30%。類似地，當添加0.4%之CaSt時，抗拉應變線性下降小於30%。

在不受任何理論限制之情況下，吾人相信：將一鹽(諸如硬脂酸鈣)添加至一玻璃纖維強化PA6複合材料時所觀察到之一些機械性質之下降可主要歸因於兩種現象：

(a) 該鹽(金屬陽離子及/或陰離子部分)對上漿反應性部分A1、A2之中和作用，上漿反應性部分A1因此變得無法與縮聚型聚合物之第一基質反應性部分B1及/或第二基質反應性部分B2反應，及/或

(b) 在與聚合物之第一基質反應性部分B1及/或第二基質反應性部分B2反應時，該鹽添加劑(金屬陽離子及/或陰離子部分)與上漿反應性部分A1、A2之競爭，因此終止鏈伸長反應且防止該等基質反應性部分與上漿反應性部分A1、A2之任何反應。

圖2(a)示意性地繪示上述兩種機制。上漿組合物一般包括烷氧基矽烷耦合劑，其在水解之後形成矽醇，該矽醇與玻璃纖維之表面反應以形成一Si-O-Si共價結構。一般使用具有一上漿反應性部分A1之矽烷。例如，胺基矽烷及環氧矽烷廣泛用於此效應，上漿反應性部分A1 (胺基或環氧基)仍可便利地用於與縮聚型聚合物之第一基質反應性部分B1及/或第二基質反應性部分B2反應且因此與其等形成共價鍵。上漿組合物一般亦包括一反應性聚合物，其包括可輕易地與縮聚型聚合物之第一基質反應性部分B1及/或第二基質反應性部分B2反應之至少兩個上漿反應性部分A2 (即，具有一官能度 $f \geq 2$)。

最佳地，縮聚型聚合物之第一基質反應性部分B1及/或第二基質反應性部分B2：

(a) 與矽烷耦合劑之上漿反應性部分A1反應，因此將一基質鏈共價地鍵合至一玻璃纖維(參考圖2(a)中之帶圓圈之(A1-B_i)共價鍵，其中 $i=1$ 或 2 ；虛線圓圈表示足夠接近以開始反應之部分且實線圓圈表示共價鍵合之部分)，及

(b) 與反應性聚合物之上漿反應性部分A2反應；由於後者具有至

少為2之一官能度，所以此有助於聚合基質之鏈伸長(參考圖2(a)中之帶圓圈之(A2-Bi)共價鍵，其中i=1或2)。

不幸地，作為內潤滑劑或作為成核劑來添加之鹽可包括一鹽反應性部分C，其能夠與至少一上漿反應性部分A1、A2反應及/或與第一基質反應性部分B1或第二基質反應性部分B2反應，因此阻止各種反應性位置以防止基質聚合鏈之鏈伸長且防止將基質聚合鏈共價鍵合至上漿玻璃纖維之表面。此轉化為一複合材料之一些機械性質(尤其是破裂處之衝擊強度及抗拉應變)之一急劇下降。

矽烷耦合劑較佳為胺基矽烷或環氧矽烷。因此，與矽烷耦合劑相關聯之上漿反應性部分A1較佳為胺基或環氧基。上漿組合物之反應性聚合物可便利地選自基於雙酚A或雙酚F之環氧樹脂、環氧酚醛清漆(EPN)、環氧甲酚酚醛清漆(ECN)、包括丙烯酸基及/或甲基丙烯酸基之(共)聚合物、順丁烯二酸或順丁烯二酸酐之共聚物、接枝有順丁烯二酸或順丁烯二酸酐之(共)聚合物、異氰酸酯交聯劑、聚乙烯胺及聚乙烯亞胺。因此，與前述反應性聚合物相關聯之上漿反應性部分A2分別係羧酸基及酸酐基。若反應性聚合物包括聚丙烯酸基，則硬脂酸鈣之陽離子 Ca^{2+} 歸因於其高遷移率而將即時地與聚丙烯酸之羧酸部分A2反應，因此使聚丙烯酸之羧酸部分A2中和及防止其與基質之聚醯胺鏈之胺基反應且因此抑制基質鏈至玻璃纖維之共價鍵合及停止聚醯胺鏈之鏈伸長。附隨地，硬脂酸鈣之硬脂酸陰離子參與與上漿組合物之反應性聚合物之羧酸A2競爭，與聚醯胺基質之胺基B1反應。由於該陰離子具有一官能度1，所以此反應停止聚合基質之鏈伸長。因為鹽比聚合鏈更易移動且亦比反應性聚合物更易移動，所以鹽反應性部分C之擴散控制反應速率高於複合材料之其他組分之擴散控制反應速率。順丁烯二酸酐共聚物可代替聚丙烯酸來用作為反應性聚合物，此係因為其比聚丙烯酸對與金屬陽離子(諸如 Ca^{2+})之鹽形成更不

敏感。然而，在與聚醯胺鏈之胺基之反應中，該順丁烯二酸酐共聚物與硬脂酸陰離子之間之競爭仍然很重要且不利於所製備之複合材料之機械性質。除上文所討論之羧基或酸酐基之外，與上漿組合物之一反應性聚合物相關聯之上漿反應性部分A2亦可為異氰酸酯基、環氧基或胺基。此等反應性聚合物之實例包含：

- 環氧樹脂，其較佳地基於環氧雙酚A或環氧雙酚F之任何者，
- 環氧酚醛清漆及環氧甲酚酚醛清漆，
- 異氰酸酯基交聯劑，諸如異氰尿酸酯、縮二脲及碳二醯亞胺，
- 聚乙烯亞胺及聚乙烯胺。

基於以上假定來解釋添加一內潤滑劑或一成核劑之後之一玻璃纖維強化複合材料之一些機械性質之下降，開發及測試展示機械性質下降實質性減少之本發明之方法。若已驗證上述機制，則本發明之原理係相當簡單的。其足以在添加鹽添加劑之前使上漿反應性部分A1、A2有時間來與基質反應性部分B1、B2反應。儘管鹽分子仍比其他組分更易移動，但鹽分子進入一系統中，其中第一基質反應性部分B1及/或第二基質反應性部分B2與至少一上漿反應性部分A1、A2之間之大多數反應已發生。圖2(b)中示意性地表示此情形，其中大多數鹽反應性部分C因缺少可用反應性位置而在溶液中保持未反應。

本發明適用於包括基質中之縮聚物之複合材料。在本文中，縮聚物意欲係指透過一縮合反應(其中分子結合在一起以損失作為副產物(諸如水或甲醇)之小分子)來形成之任何種類之聚合物，其不同於涉及不飽和單體之反應之加成聚合物。縮聚物係對藉由與一鹽之一鹽反應性部分C反應來中斷鏈伸長較敏感。縮聚物之實例包含聚醯胺、聚酯及聚縮醛。特定言之，較佳縮聚物包括聚醯胺(PA)，較佳為脂族聚醯胺，諸如聚醯胺6 (PA6)、聚醯胺12 (PA12)、聚醯胺66 (PA66)、聚

醯胺46 (PA46)或半芳族PA (如聚鄰苯二甲醯胺(PPA))。當基質之縮聚物係聚醯胺時，一第一基質反應性部分B1係胺基，且一第二基質反應性部分B2係羧酸基。替代地，基質之縮聚物可為聚酯，諸如聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚對苯二甲酸丁二酯(PBT)、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)及其類似物。較佳地，基質縮聚物係PA6、PET或PBT。當基質之縮聚物係聚酯時，一第一基質反應性部分B1係羥基，且一第二基質反應性部分B2係羧酸基。

根據本發明之添加劑係一內潤滑劑或一成核劑。該添加劑較佳為包括一金屬陽離子(諸如鈣、鋅、鎂、鋁、鉛、硼或鋰)之一鹽。陰離子較佳為有機的且選自如硬脂酸及褐煤酸之脂肪酸。因此，鹽反應性部分C係一金屬陽離子、羧基或羥基之陰離子形式、或一無機陰離子(諸如碳酸根或硫酸根)。

及/或屬於具有 $f=1$ 之一官能度之鹽之一有機陰離子部分的胺基、羧基、環氧基或羥基。較佳內潤滑劑係金屬硬脂酸鹽，特定言之，硬脂酸鈣(CaSt)。較佳成核劑係熟石灰($\text{Ca}(\text{OH})_2$)、苯甲酸鈣、氮化硼及其類似物。據信，根據上文所描述之一機制，此等添加劑促進與上漿反應性部分A1、A2及基質反應性部分B1、B2之反應。此等反應可有利地妨礙根據本發明之一方法，此係因為在將添加劑添加至纖維/基質混合物之前玻璃纖維及聚合基質上之上漿組合物之反應性組分之間之大多數反應性位置已反應。

如圖1(b)及圖1(c)中所繪示，存在兩種主要工業可實施解決方案來僅在給予第一基質反應性部分B1及第二基質反應性部分B2及至少一上漿反應性部分A1、A2時間來至少部分一起反應之後，將一鹽添加劑與一複合材料之其他組分混合：

(a) 若期望得到包括鹽添加劑之玻璃纖維強化顆粒(4a)，則可在一擠壓螺旋腔室(10)之上游將玻璃纖維(2)及熱塑性基質縮聚物(1)混

合，且可在該擠壓螺旋腔室之下游添加鹽以製備包括玻璃纖維、熱塑性基質縮聚物及鹽之一混合物之反應產物的玻璃纖維強化顆粒(4a)；接著，該等顆粒(4a)可用於(諸如)注射模製包括有機添加劑(3)之一複合部件(4b)；

(b) 替代地，可在無任何添加劑之情況下製備玻璃纖維強化顆粒(5a)；在一注射模製機(20)之一螺旋混合腔室中將一鹽添加劑(3)添加至該等熔化顆粒(5)，注射模製機(20)用於製備包括該添加劑之一玻璃纖維強化複合部件(4b)。

待添加至玻璃纖維/基質混合物之鹽添加劑(3)之量具有自0.05重量%至5重量%、較佳地自0.1重量%至2.5重量%、更佳地自0.15重量%至0.5重量%之量級。因為量較少，所以可有利地將鹽添加劑(3)引入至一擠壓機(10)或一注射模製機(20)之螺旋腔室中作為一母料之部分。較佳地，母料包括鹽添加劑及聚合物之一混合物。更佳地，該聚合物屬於基質。若基質包括不同於縮聚物之一或多種額外聚合物，則母料較佳地包括該一或多種聚合物以(諸如)減少鹽反應性部分C與存在於母料中之任何基質反應性部分之間之反應量。若基質僅由縮聚物組成，則母料應包括鹽添加劑及基質之至少一縮聚物之一混合物。此解決方案更優於其中添加劑與基質聚合物及玻璃纖維混合之先前技術方法，此係因為：(a)母料比其他組分曝露於高溫少許多時間以因此減少反應時間；及(b)在將母料添加至混合物之前，大多數上漿反應性部分A1、A2已有時間來與第一基質反應性部分B1及/或第二基質反應性部分B2反應，因此減弱鹽反應性部分C之負面效應。當然，母料之組合物必須使得最終複合部件(4b)包括所需含量之玻璃纖維(2)、基質(1)及鹽添加劑(3)。

藉由根據圖1(b)及圖1(c)中所繪示之本發明之兩個實施例之一方法來製備之一複合部件(4b)具有比藉由圖1(a)中所繪示之先前技術之

一方法來製備之相同組合物之一複合部件(6b)高之機械性質，其中將基質(1)、玻璃纖維(2)及鹽添加劑(3)一起添加至一擠壓機(10)之一混合螺旋腔室中。

實例1及比較實例1

圖3(a)及圖4(a)比較基於具有不同含量之硬脂酸鈣(CaSt)之30重量%玻璃纖維強化聚醯胺6樣本所量測之無缺口衝擊強度(ISO 179/1eU)與破裂處之抗拉應變(ISO 527)；藉由根據圖1(b)中所繪示之先前技術(白圓圈=比較實例1)之一方法及藉由根據圖1(c)中所繪示之本發明(黑圓圈=實例1)之一方法來製備該等樣本。基質由無任何添加劑之純聚醯胺6組成。玻璃纖維係購自3B fibreglass之11微米Advantex纖維。上漿(173X)包括一 γ -胺基丙基三乙氧基矽烷耦合劑A1100及一聚丙烯酸。一雙螺桿擠壓機ZSK-26用於將聚醯胺及玻璃纖維及(對於先前技術方法)硬脂酸鈣(其與聚醯胺微粒預混合)混合。根據在螺桿中之位置，可使擠壓機(10)之螺旋混合腔室之溫度維持自240°C至280°C範圍內之一溫度。因此，可使用先前技術之方法(圖1(a))及本發明之方法(圖1(c))來製備玻璃纖維強化顆粒(6a)及(5a)。將該等顆粒引入至一注射模製機Arburg 420C之螺旋混合腔室中，其中一腔室溫度在自225°C至270°C之範圍內(其取決於在螺桿中之位置)且一鑄模溫度係80°C。對於根據本發明之方法，將包括PA6及硬脂酸鈣之一母料添加至玻璃纖維強化微粒(5a)。將熔化物(6)及(5)注入至一冷卻工具中以分別製備根據先前技術及本發明之一複合部件(6b)、(4b)。自複合部件切出測試樣本且在拉伸模式及具有0重量%、0.1重量%、0.2重量%、0.3重量%及0.4重量%硬脂酸鈣之夏比無缺口衝擊中測試該等測試樣本。圖3(a)及圖4(a)中分別呈現依據CaSt含量而變化之夏比衝擊強度及抗拉應變之值。

可在圖3(a)中看見：無缺口衝擊強度隨著CaSt含量增加而完全線

性減小；對於先前技術複合材料，當先前技術樣本(白圓圈)自無添加劑時之78.4 kJ/m²下降至具有0.4重量% CaSt時之53.1 kJ/m²時，衝擊強度下降約32%以產生-63 kJ/m²/CaSt之一斜率。根據本發明之複合材料(黑圓圈)亦隨著添加劑之量增加而經歷衝擊強度之一下降，但該下降遠小於先前技術樣本之下降，自無添加劑時之78.4 kJ/m²下降至具有0.4重量% CaSt時之68.6 kJ/m² (下降12%)。曲線之斜率係-24.6 kJ/m²/CaSt，即，顯著低於先前技術複合材料之斜率。此等結果似乎符合吾人在圖2之機制中所繪示之假定，該等機制負責在將一鹽添加劑添加至一玻璃纖維/縮聚物基質混合物時之機械性質之下降。

可觀察到，使用根據本發明之一方法來製備之複合材料與使用根據先前技術之一方法來製備之複合材料之間無實質性抗拉強度差異。然而，如圖4中可見，抗拉應變實質上發生變動。再者，抗拉應變與CaSt含量之間之關係完全呈線性，其中先前技術樣本具有-4.2%/CaSt之一斜率且根據本發明之複合材料具有-1.0%/CaSt之一斜率。破裂處之抗拉應變對基質-纖維黏著性極敏感，且如上文所討論，聚丙烯酸對金屬陽離子(諸如Ca²⁺)之存在極敏感且與其等即時反應。此等反應導致對應數目個上漿反應性部分A2=羧酸之中和。

實例2及比較實例2

除由購自3B Fibreglass之10微米Advantex DS1110-10N玻璃纖維(其用包括A1100胺基矽烷耦合劑及乙烯-共-順丁烯二酸酐反應性聚合物之一上漿組合物上漿)替換玻璃纖維之外，實施相同於上文所描述之實例1及比較實例1中之測試之測試。如前文所解釋，A2=酸酐基比A2=羧酸基對與金屬陽離子(諸如Ca²⁺)形成鹽更不即時。因此，可預期，使用當前上漿組合物時之機械性質隨著CaSt含量增加之下降低於使用比較實例1之上漿組合物(其包括聚丙烯酸作為反應性聚合物)時之機械性質隨著CaSt含量增加之下降，此係因為上漿反應基A2=酸酐

藉由與 Ca^{2+} 反應之中和預期為不發生或較少發生。圖3(b)及圖4(b)繪示相同於(比較)實例1所描述之條件中之無缺口夏比測試及抗拉應變之結果。可看見：如所預期，比較實例2中之無缺口夏比衝擊強度之下降低於比較實例1中之無缺口夏比衝擊強度之下降，其具有21% (對比較實例1中之約30%)量級之一下降及 $-50 \text{ kJ/m}^2/\% \text{CaSt}$ (對比較實例1之 $-63 \text{ kJ/m}^2/\% \text{CaSt}$)之線性回歸之一斜率。可相對於圖4(b)中所報告之抗拉應變結果而得出相同結論，其中比較實例2具有28%之一應變值下降(對比較實例1之40%)及 $-2.84\%/\% \text{CaSt}$ (對比較實例1之 $-4.22\%/\% \text{CaSt}$)之一斜率。因此，除(比較)實例1與2之間之不同玻璃纖維直徑(11微米對10微米)之影響之外，根據吾人所提出之模型，使用包括酸酐(作為上漿反應性部分A2)之一上漿組合物來觀察之機械性質之下降歸因於多官能反應性聚合物與單官能硬脂酸酯之間之與聚醯胺基質反應性部分反應之競爭。

表1概述所使用之材料及使用實例1及2及比較實例1及2來獲得之機械性質。在不存在CaSt之情況下，實例1之一複合材料與實例2之一複合材料之間之機械性質差異僅歸因於用於實例1中之玻璃纖維之11微米直徑大於用於實例2中之玻璃纖維之10微米直徑。自表1中所列舉及圖3及圖4中所繪製之結果可見：僅在給予第一基質反應性部分B1及/或第二基質反應性部分B2及至少一上漿反應性部分A1、A2時間來至少部分一起反應之後將一鹽添加劑(即，硬脂酸鈣)添加至玻璃纖維/聚醯胺基質(參考實例1及2)以容許機械性質(特定言之，夏比衝擊強度及抗拉應變)實質上下降(相較於將鹽添加劑與玻璃纖維及聚醯胺一起添加)(比較實例1及2)。基於乾燥成形(DAM)之樣本而量測表1及圖3及圖4中所呈現之結果。使用聚酯樹脂(PBT)及聚醯胺樹脂(PA66)之初步結果表明：可相對於抗水解老化性而得出類似結論。

表1：根據實例1及2及比較實例1及2之複合材料之材料及機械性質

	實例1	比較實例1	實例2	比較實例2
方法	參考圖1(c)	參考圖1(a)	參考圖1(c)	參考圖1(a)
玻璃纖維直徑, μm	11	11	10	10
矽烷耦合劑	A1100	A1100	A1100	A1100
A1	胺基	胺基	胺基	胺基
反應性聚合物	聚丙烯酸	聚丙烯酸	順丁烯二酸共聚物	順丁烯二酸共聚物
A2	羧酸基	羧酸基	酸酐基	酸酐基
基質	PA6	PA6	PA6	PA6
B1	胺基	胺基	胺基	胺基
B2	羧酸基	羧酸基	羧酸基	羧酸基
鹽添加劑	硬脂酸鈣	硬脂酸鈣	硬脂酸鈣	硬脂酸鈣
C	硬脂酸鈣陽離子	硬脂酸鈣陽離子	硬脂酸鈣陽離子	硬脂酸鈣陽離子
無缺口夏比				
0% CaSt時之能量	78.4	78.4	93.6	93.6
0.4% CaSt時之能量	68.6	53.1	85.4	73.6
0%至0.4% CaSt之能量下降	-13%	-32%	-9%	-21%
斜率能量對CaSt ($\text{kJ/m}^2/\%\text{CaSt}$)	-24.55	-63.39	-20.51	-50.03
拉伸				
0% CaSt時之抗拉強度, MPa	175.6	175.6	184.4	184.4
0.4% CaSt時之抗拉強度, MPa	168.4	156.4	179.3	178.1
0%至0.4% CaSt之抗拉強度下降, %	-4%	-11%	-3%	-3%
斜率抗拉強度對CaSt, MPa/ $\%\text{CaSt}$	-18.1	NA	-0.80	-0.76
0% CaSt時之抗拉應變, %	4.2	4.2	4.3	4.3
0.4% CaSt時之抗拉強度, %	3.8	2.5	4.1	3.1
0%至0.4% CaSt之抗拉應變下降, %	-10%	-40%	-5%	-28%
斜率抗拉應變對CaSt, $\%/\%\text{CaSt}$	-1.00	-4.22	-0.49	-2.84

所呈現之結果符合吾人對機制之假定，其涉及將一鹽添加劑添加至一纖維強化複合材料(其包括上文所呈現之基質中之縮聚物)時之

機構壓力下降，即：

(a) 藉由上漿反應性部分A1、A2之鹽添加劑之金屬陽離子之中和作用，上漿反應性部分A1、A2因此變得無法與縮聚型聚合物之第一基質反應性部分B1及/或第二基質反應性部分B2反應，及/或

(b) 在與聚合物之第一基質反應性部分B1及/或第二基質反應性部分B2之反應中，鹽添加劑之有機陰離子與上漿反應性部分A1、A2之競爭，因此終止縮聚鏈伸長且防止該等基質反應性部分與上漿反應性部分A1、A2之任何反應。

建立此模型係發明者達成本發明之起點；總言之，在上文所描述之中和處理及競爭處理將開始之前，藉由將一鹽添加至玻璃纖維及基質來觀察之負面效應可實質上給予上漿反應性部分A1、A2更少時間來與足夠基質反應性部分B1、B2反應。在藉由根據本發明之一方法來製備之樣本中添加CaSt時所觀察到之機械性質之線性下降之斜率實質上小於在使用先前技術方法來製備之樣本中添加CaSt時所觀察到之機械性質之線性下降之斜率(比較實例1與2對比較實例1與2)。

【符號說明】

- 1 熱塑性聚合基質/熱塑性聚合物/熱塑性基質縮聚物
- 2 玻璃纖維
- 3 添加劑
- 4a 玻璃纖維強化顆粒
- 4b 複合部件
- 5 熔化顆粒/熔化物
- 5a 玻璃纖維強化顆粒
- 6 混合物/熔化物
- 6a 玻璃纖維強化顆粒
- 6b 複合部件

- 10 擠壓機/擠壓螺旋腔室
- 11 切割裝置
- 20 注射模製機
- A1 上漿反應性部分
- A2 上漿反應性部分
- B1 第一基質反應性部分
- B2 第二基質反應性部分
- C 鹽反應性部分

申請專利範圍

1. 一種由擠壓玻璃纖維強化顆粒製備注射模製玻璃纖維強化複合材料之方法，該方法包括以下步驟：

(A) 提供：

(a) 玻璃纖維(2)，其塗佈有矽烷基上漿組合物，該矽烷基上漿組合物包括選自羧基、酸酐基及環氧基、胺基或異氰酸酯基之至少一上漿反應性部分A1、A2，

(b) 一熱塑性基質縮聚物(2)，其包括在鏈之一第一端處之一第一基質反應性部分B1及在該鏈之一第二端處之一第二基質反應性部分B2，該第一基質反應性部分B1及/或該第二基質反應性部分B2係相同或不同的且能夠與該至少一上漿反應性部分A1、A2反應，其中B1、B2選自胺基、羧基或羥基，

(c) 一鹽(3)，其選自一內潤滑劑及一成核劑，該鹽(3)包括能夠與該至少一上漿反應性部分A1、A2反應及/或與該第一基質反應性部分B1或該第二基質反應性部分B2反應之一鹽反應性部分C，該鹽反應性部分C選自以下各者：

一金屬陽離子，

一有機部分，其具有一官能度 $f=1$ ，其中一反應性部分選自一羧基或一羥基之陰離子形式，及

一無機陰離子，諸如碳酸根或硫酸根；

(B) 將該等玻璃纖維、熱塑性基質縮聚物及鹽混合；

(C) 形成玻璃纖維強化顆粒；及

(D) 使用包括該等玻璃纖維、熱塑性基質縮聚物及鹽之反應產物之一組合物來注射模製一複合部件，

其中僅在給予該第一基質反應性部分B1及/或該第二基質反應

性部分B2及該至少一上漿反應性部分A1、A2時間來至少部分一起反應之後，將該鹽添加至熱塑性基質複合材料及玻璃纖維之一混合物。

2. 如請求項1之方法，其中在一擠壓螺旋腔室之上游將該等玻璃纖維及熱塑性基質縮聚物混合，且在該擠壓螺旋腔室之下游添加該鹽以製備包括玻璃纖維、熱塑性基質縮聚物及鹽之一混合物之反應產物的玻璃纖維強化顆粒。

3. 如請求項1之方法，其中在一注射模製機之一螺旋腔室中將包括該熱塑性基質縮聚物及鹽之一母料與包括玻璃纖維及熱塑性基質縮聚物之該反應產物的顆粒混合。

4. 如請求項1至3中任一項之方法，其中

該至少一上漿反應性部分A1屬於矽烷耦合劑，其較佳地選自胺基矽烷及環氧矽烷，及/或

該至少一上漿反應性部分A2屬於官能度 $f \geq 2$ 之一反應性聚合物，其包括至少兩個此類上漿反應性部分A2。

5. 如前述請求項之方法，其中該反應性聚合物選自基於雙酚A或雙酚F之環氧樹脂、環氧酚醛清漆 (EPN)、環氧甲酚酚醛清漆 (ECN)、包括丙烯酸基及/或甲基丙烯酸基之(共)聚合物、順丁烯二酸之共聚物、接枝有順丁烯二酸酐之(共)聚合物、異氰酸酯交聯劑、聚乙烯胺及聚乙烯亞胺，且其中該反應性聚合物較佳地具有相對於該等玻璃纖維之總重量之0.1重量%至0.6重量%之量。

6. 如前述請求項中任一項之方法，其中該熱塑性基質縮聚物係：

(A) 聚醯胺，其中第一基質反應性部分B1及第二基質反應性部分B2分別係胺基及羧酸基，或

(B) 聚酯，較佳為聚對苯二甲酸乙二酯或聚對苯二甲酸丁二

酯，其中第一基質反應性部分B1及第二基質反應性部分B2分別係一羥基及一羧酸基，及

其中該縮聚物較佳地具有相對於該複合材料之總重量之40重量%至85重量%之間之量，且該等玻璃纖維較佳地具有相對於該複合材料之總重量之15重量%至60重量%之間之量。

7. 如前述請求項中任一項之方法，其中該鹽係一內潤滑劑，較佳為一金屬皂，諸如硬脂酸鈣或褐煤酸鈣、硬脂酸鋅或褐煤酸鋅、硬脂酸鎂或褐煤酸鎂、或硬脂酸鋁或褐煤酸鋁，該內潤滑劑較佳為硬脂酸鈣或褐煤酸鈣，且其中該鹽較佳地具有相對於該複合材料之總重量之0.05重量%至0.4重量%之間，較佳地0.2重量%至0.35重量%之間之量。
8. 如請求項1至4中任一項之方法，其中該鹽係一成核劑，該成核劑較佳地選自熟石灰($\text{Ca}(\text{OH})_2$)、苯甲酸鈣、苯甲酸鈉、鄰氯苯甲酸鈉、碳酸鈣，且其中該鹽較佳地具有相對於該複合材料之總重量之0.1重量%至5重量%之間，較佳地0.8重量%至1.2重量%之間之量。
9. 如前述請求項中任一項之方法，其中所製備之一玻璃纖維強化複合材料之機械性質具有比具有相同組分及量之一複合材料高之機械性質，其中在添加該等玻璃纖維之前將該熱塑性基質縮聚物及鹽混合，如下所述：
 - (A) 分別根據ISO 179/1eA(f)及ISO 179/1eU所量測之至少高10%之缺口或無缺口夏比值，或
 - (B) 根據ISO 527所量測之至少更高5%之抗拉強度，在乾燥成形(DAM)之樣本上實施該等測試，或在存在水或水及乙二醇時，在100°C至130°C之間之一溫度處之一給定時間內之水解老化之後實施該等測試。

10. 一種玻璃纖維強化複合材料，其藉由如請求項1至9中任一項之方法來獲得。
11. 一種用以製備玻璃強化顆粒之方法，該方法包括以下步驟：
 - (A) 提供如請求項1至6中任一項之玻璃纖維、一熱塑性基質縮聚物及一鹽；
 - (B) 在一擠壓螺旋腔室之上游將該等玻璃纖維及該熱塑性基質縮聚物混合；
 - (C) 在該擠壓螺旋腔室之下游，將該鹽與前一步驟中所獲得之玻璃纖維及熱塑性基質縮聚物之該混合物混合；及
 - (D) 擠壓及切碎包括該有機鹽之玻璃纖維強化熱塑性基質縮聚物之一型材以形成玻璃纖維強化顆粒。
12. 一種玻璃纖維強化顆粒，其藉由如前述請求項之方法來獲得。

圖式

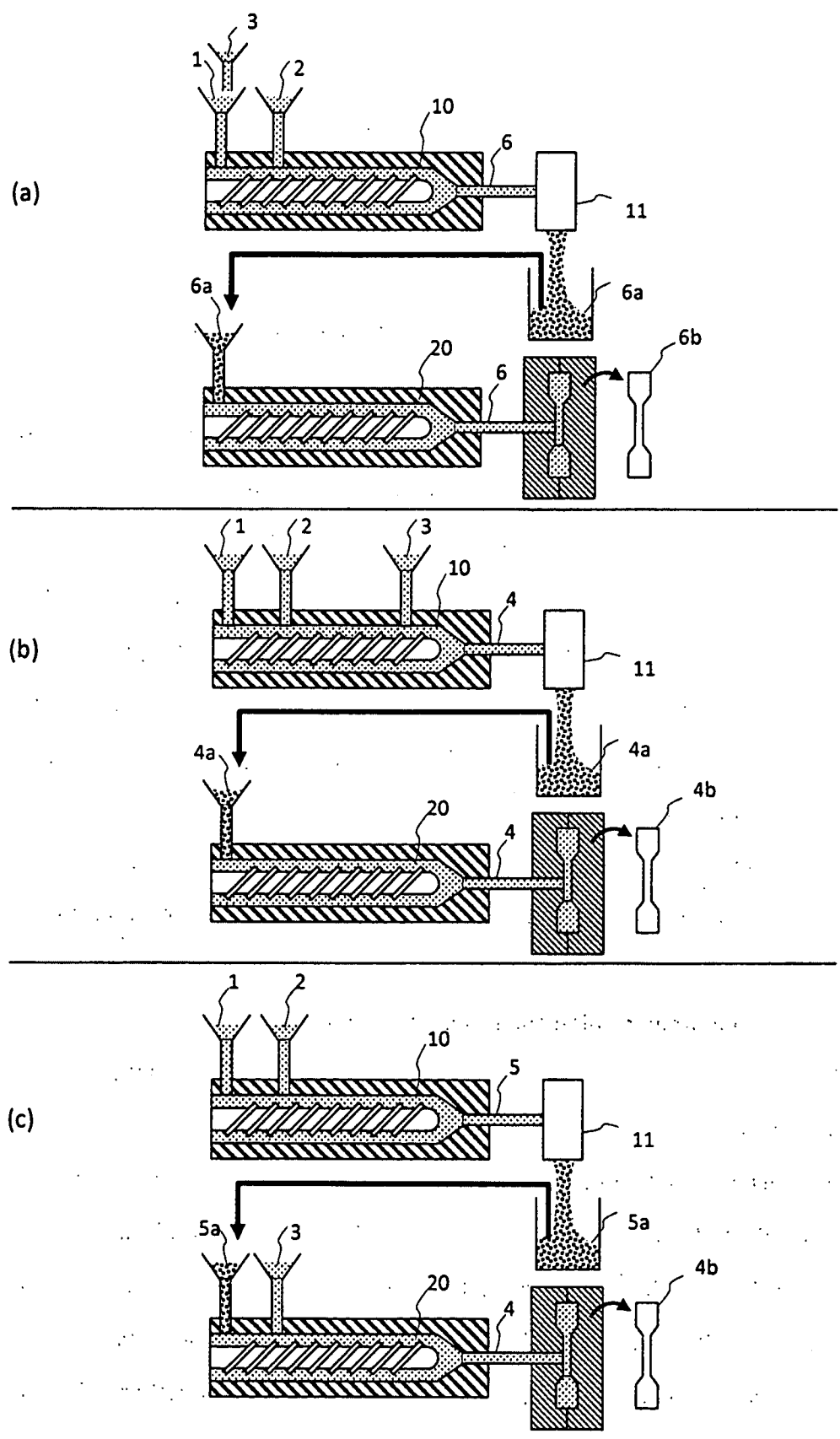
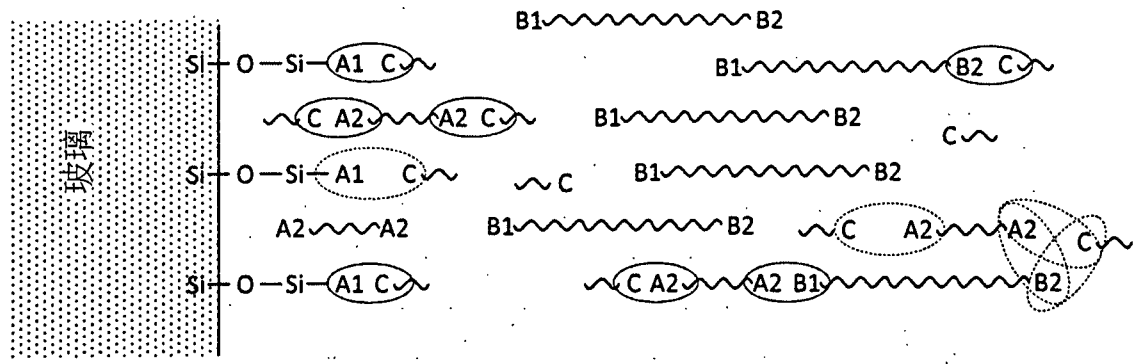
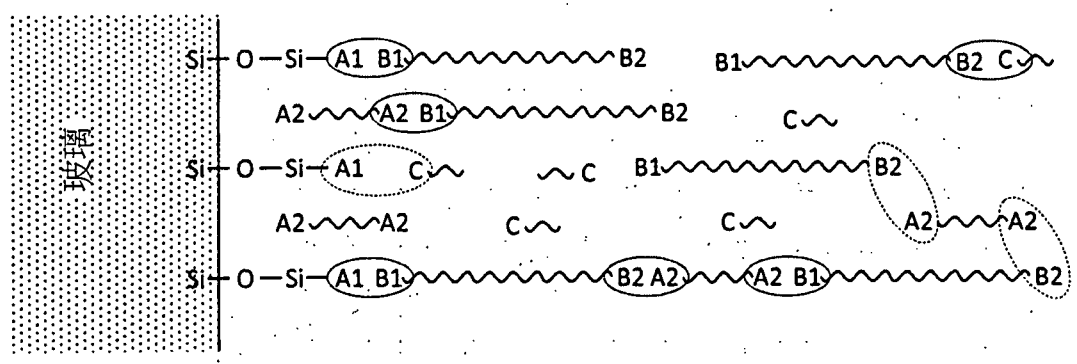


圖 1

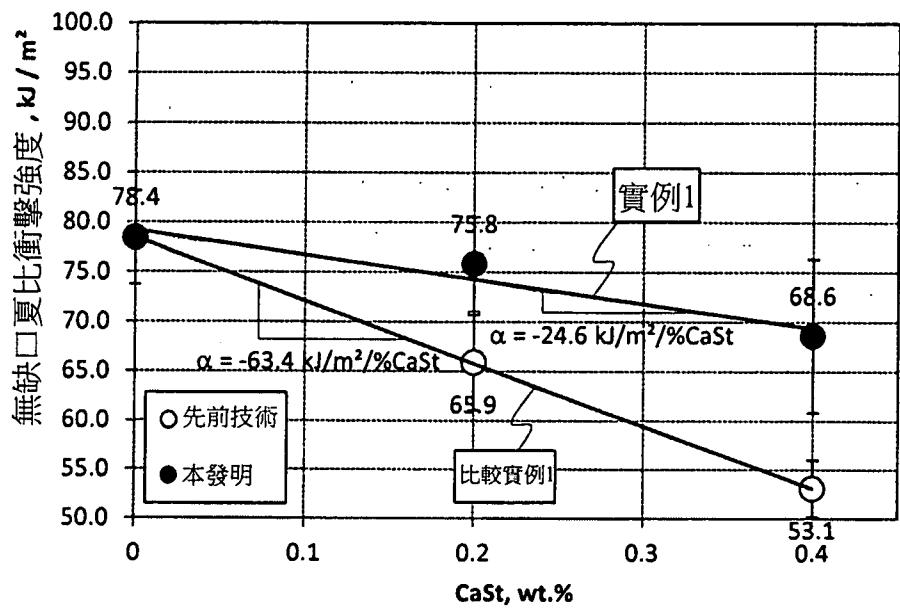


(a)

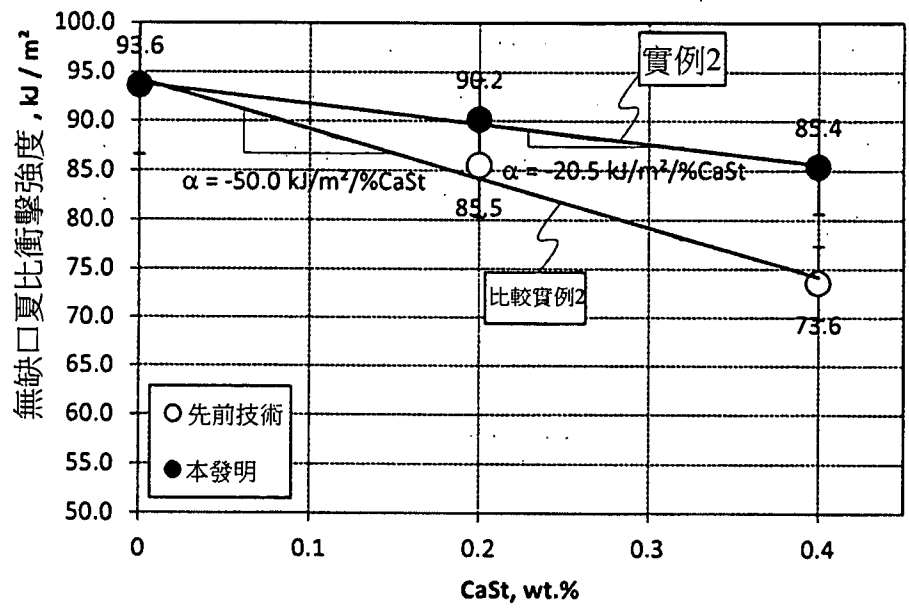


(b)

圖 2

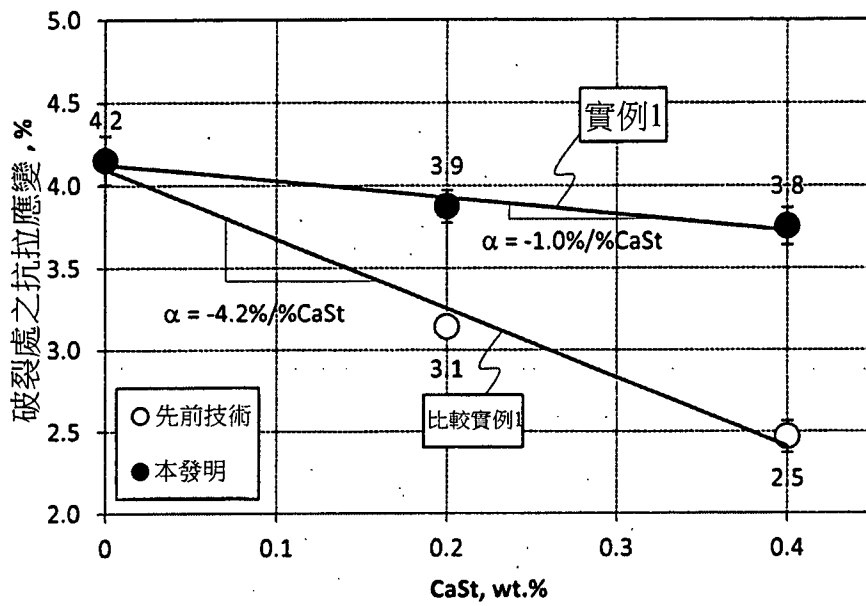


(a) A2 = 聚丙烯酸
玻璃纖維 $\phi = 11\mu\text{m}$

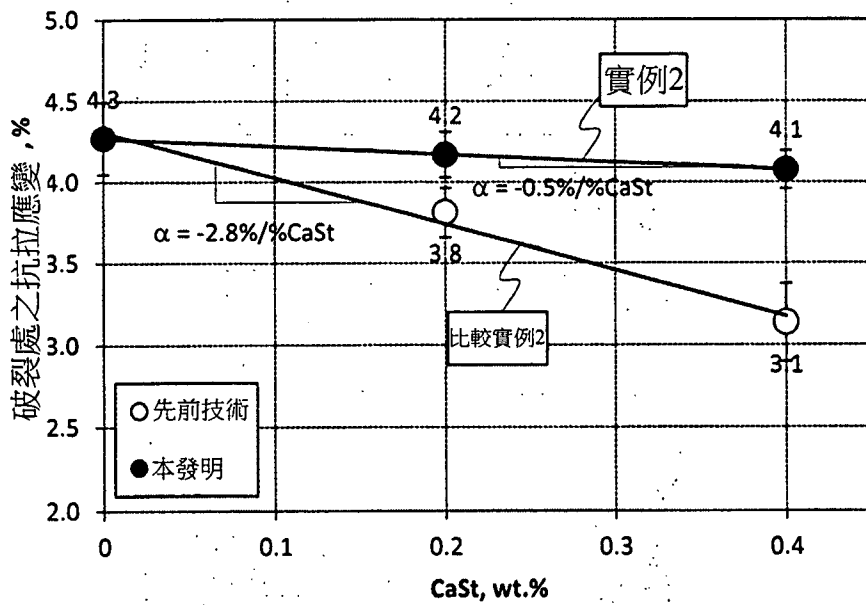


(b) A2 = 順丁烯二酸酐共聚物
玻璃纖維 $\phi = 10\mu\text{m}$

圖 3



(a) A2 = 聚丙烯酸
玻璃纖維 $\phi = 11\mu\text{m}$



(b) A2 = 順丁烯二酸酐共聚物
玻璃纖維 $\phi = 10\mu\text{m}$

圖 4