



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1960865 B

(45) 授权公告日 2012. 01. 25

(21) 申请号 200580013818. 6

代理人 郑小粤

(22) 申请日 2005. 04. 29

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

B32B 27/02 (2006. 01)

10-2004-0030641 2004. 04. 30 KR

(56) 对比文件

(85) PCT申请进入国家阶段日

CN 1362326 A, 2002. 08. 07, 权利要求 1、说明书第 5 页第二行至第 10 页倒数第 9 行、实施例 1-4.

2006. 10. 30

(86) PCT申请的申请数据

审查员 戴妮

PCT/KR2005/001250 2005. 04. 29

(87) PCT申请的公布数据

W02005/105435 EN 2005. 11. 10

(73) 专利权人 三博株式会社

地址 韩国忠清南道牙山市

(72) 发明人 尹相俊 郑镐甲

(74) 专利代理机构 广州华进联合专利商标代理

有限公司 44224

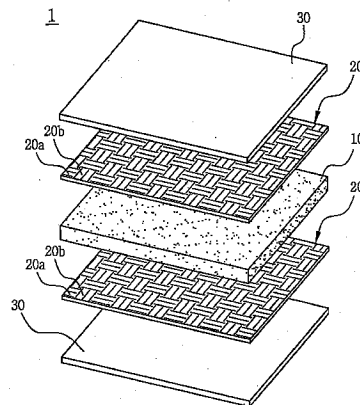
权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 8 页

(54) 发明名称

热塑性复合片型材料、其制造方法及由其制造的制品

(57) 摘要

本发明涉及一种可回收的热塑性复合片,其不但具有优秀的机械性能,如弯曲强度、弯曲弹性模量、冲击强度和线性热膨胀系数,还具有二次加工能力,适用于成型为各种结构,如用作建筑材料的板和汽车零件。本发明还提供了该材料的制造方法和由该材料制造的制品。该热塑性复合片包括热塑性复合材料中心层和连续增强纤维浸注的预浸料层,该热塑性复合材料中心层包括 40% 重量的平均长度为 1-30mm 增强纤维和 60% 重量的包含无机填料的热塑性树脂,该连续增强纤维浸注的预浸料层被层压在中心层上下表面的至少一个表面上,该预浸料层包含 5-65% 重量的增强纤维和 35-95% 重量含有少量无机填料的热塑性树脂。



1. 一种热塑性复合片,包括:

由包含热塑性树脂的热塑性复合材料制成的中心层;

连续增强纤维浸注的预浸料层,其被层压在所述中心层的上下表面的至少一个表面上,

其中,所述连续增强纤维浸注的预浸料层具有一个以条带或线的贴边和经线形式编织形成的平面结构,所述条带或线包含 5-65%重量的平均长度在 5-30mm 的增强纤维和 35-95%重量的热塑性树脂。

2. 如权利要求 1 所述的热塑性复合片,其中所述中心层包含占中心层 5-50%重量的平均长度为 1-30mm 的增强纤维。

3. 如权利要求 1 所述的热塑性复合片,其中所述中心层包含占中心层 15-30%重量的无机填料。

4. 如权利要求 1 所述的热塑性复合片,其中所述中心层包含占中心层 20-40%重量的木粉和谷壳中的至少一种。

5. 如权利要求 1 所述的热塑性复合片,其进一步包含熔融和粘结在所述连续增强纤维浸注的预浸料层上的保护层,所述保护层包括 0-54%重量的增强纤维和 46-100%重量的热塑性树脂。

6. 如权利要求 1 或 5 所述的热塑性复合片,其中所述的中心层是泡沫层或玻璃纤维增强热塑性树脂层。

7. 如权利要求 1 或 5 所述的热塑性复合片,其中所述的热塑性树脂是从以下组成的组中选择:聚苯乙烯、聚乙烯、聚酰胺、聚酯和聚苯硫醚树脂以及它们的混合物。

8. 如权利要求 2 所述的热塑性复合片,其中所述的增强纤维是从以下组成的组中选择:玻璃纤维、芳香族聚酰胺纤维、天然纤维、聚酯纤维、聚酰胺纤维以及它们的混合物。

9. 如权利要求 3 所述的热塑性复合片,其中所述的无机填料是从以下组成的组中选择:碳酸钙、中空微球、滑石、云母、钙硅石、硫化锌、活性炭以及它们的混合物。

10. 一种用于制造热塑性复合片的方法,所述方法包括以下步骤:

(i) 熔融挤出包括热塑性树脂的热塑性复合材料,用以制备由所述热塑性复合材料制成的中心层;

(ii) 提供连续增强纤维浸注的预浸料层,所述连续增强纤维浸注的预浸料层具有一个以条带或线的贴边和经线形式编织而成的平面结构,所述条带或线包含 5-65%重量的平均长度在 5-30mm 的增强纤维和 35-95%重量的热塑性树脂,并将所述预浸料层压制在所述中心层的至少一个表面上。

11. 如权利要求 10 所述的方法,其中所述中心层包括占中心层 5-50%重量的平均长度在 1-30mm 的增强纤维。

12. 如权利要求 10 所述的方法,其中所述中心层包括占中心层 15-30%重量的无机填料。

13. 如权利要求 10 所述的方法,其中所述中心层包含占中心层 20-40%重量的木粉或谷壳中的至少一种。

14. 如权利要求 10 所述的方法,其进一步包含以下步骤:(iii) 将包括 0-54%重量的增强纤维和 46-100%重量的热塑性树脂的混合物熔融挤出到所述连续增强纤维浸注的预

浸料层上,以在所述预浸料层上形成所述的保护层。

15. 如权利要求 10 或 14 所述的方法,其中所述的中心层是泡沫层或玻璃纤维增强热塑性树脂层。

16. 如权利要求 10 或 14 所述的方法,其中所述的热塑性树脂是从以下组成的组中选择:聚丙烯、聚乙烯、聚酰胺、聚酯和聚苯硫醚树脂以及它们的混合物。

17. 如权利要求 10 所述的方法,其中所述的增强纤维是从以下组成的组中选择:玻璃纤维、芳香族聚酰胺纤维、天然纤维、聚酯纤维、聚酰胺纤维以及它们的混合物。

18. 如权利要求 10 所述的方法,其中所述的无机填料是从以下组成的组中选择:碳酸钙、中空微球、滑石、云母、钙硅石、硫化锌和活性炭。

19. 一种制品,该制品通过将根据权利要求 1 至 5 中任何一项制成的热塑性复合片放在成型机中,然后和包括 10-60%重量的增强纤维和 40-90%重量的热塑性树脂组成的料粒一起成型为所需的形状来制成。

20. 如权利要求 19 所述的制品,其中所述的热塑性复合片在预成型为所需形状后再放入所述成型机中。

21. 如权利要求 19 或 20 所述的制品,其中所述的强度增强材料是长度小于 30mm 的增强纤维,其是从以下组成的组中选择:玻璃纤维、芳香族聚酰胺纤维、天然纤维、聚酯纤维、聚酰胺纤维以及它们的混合物。

22. 如权利要求 19 或 20 所述的制品,其中所述的强度增强材料是从以下组成的组中选择:碳酸钙、中空微球、滑石、云母、钙硅石、硫化锌、活性炭以及它们的混合物。

23. 如权利要求 19 或 20 所述的制品,其中所述的热塑性复合片被部分地钻孔或切口。

24. 如权利要求 19 所述的制品,该制品是建筑板或汽车保险杠后梁。

热塑性复合片型材料、其制造方法及由其制造的制品

技术领域

[0001] 本发明涉及一种热塑性复合片,其制造方法和由其制造的制品。特别是,该热塑性复合片可以替代木板和钢板。

技术背景

[0002] 早期公开的公开号为 Hei 4-19935 的日本专利公开了一种制造装饰用压合木材例如薄板的方法。该方法通过将木纤维和纤维素粉末注入尿素树脂中,干燥和压制注入后的材料,将压制后的材料混入热塑性树脂中制成。此外,该专利还公开了通过附加处理装饰压合板来制成具有所需形状的装饰用木板的方法,将处理过的装饰压合板沿其厚度方向粘到具有网状切面的平板并加工成最终所得的结构。然而,该板型产品存在的问题在于由于其中中空而只能在给定的规格使用,如果其一部分被切下来使用,物理性能会变差,并且其弯曲弹性模量随密度变化会降低,因此其不适用于做集中载荷的支撑。另一个问题是其产品加工过程复杂。

[0003] 早期公开的公开号为 96-443 的韩国专利公开了一种再生树脂制造的模板,该模板通过以板片的形式挤压出再生凝胶树脂,辗轧树脂板达到计划的厚度,冷却后使板形成需要的形状而制备。然而,该产品存在的问题在于其重量太重,其物理性能取决于再生树脂的种类和成分,并且其产品加工过程复杂。

[0004] 关于合成板,早期公开的公开号为 Hei 4-50900 的日本专利公开了一种多层结构的发泡中心层的技术。该公开中的发明涉及一种具有优异耐热性、抗冲击性和刚性的工业多层板,该多层板由聚烯烃制成,如聚丙烯或聚苯乙烯。该板材的特征是玻璃纤维增强树脂复合的多层片,包括一片层热塑性树脂,该树脂包含 10-45% 重量的玻璃短纤维,和一延展热塑性树脂基片层,该层包含 5-50% 重量的密度为 $0.4-1.11\text{g}/\text{cm}^3$ 的细无机粉末。然而,该板型产品由于中心层密度和总体密度分别为 $0.84-0.85\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $1.75-1.76\text{g}/\text{cm}^3$,因而存在重量重和冲击强度低的问题。

[0005] 早期公开的公开号为 2004-0003835 的韩国专利公开了板及其制造方法,这种板能够替代用于制造混凝土墙、替代木门框的临时门框、制动器和其他夹板的模板。然而,本公开中公开的产品不适用于作为涂覆产品的用夹板压制的可回收再利用的产品并且在压制成型的应用中生产效率降低。此外,该发明使用夹板,并因此对于减少自然资源的消耗没有贡献。

[0006] 早期公开的公开号为 10-2002-0092590 的韩国专利公开了一种利用废弃物制成的合成树脂板,例如用废塑料、废棉花、废皮革、废木及锯末等等作为主要材料,并公开了由其制造的模板。该发明使用了非浸注连续增强纤维层的玻璃纤维层,并因此,其强度和层间的粘结力较弱。另外,在使用和切割上,纤维粉尘在各个方向飞扬,因此会对工人的健康带来损害。

[0007] 早期公开的公开号为 96-4300 的韩国专利公开了一种中心具有孔洞的多层复合板,其可用作混凝土模板。该板材是五层板,通过将网状纤维材料压制到一个网格结构的空

的中心层上,并将复合树脂泡沫层通过加热粘在压制后的纤维层上制成。然而,本公开中公开的复合板由于其树脂层间的粘着力受网状纤维层的影响而使其物理性能较差。另外,在回收时将网状纤维层从空的中间层上分离困难,同时由于中心的孔洞,该板局部集中载荷或抗冲击性较弱。而且,由于连续增强纤维层是非浸注的玻璃纤维层,其没有有效的增强作用,层间的粘结力也变弱。另外,在使用和切割上,纤维粉尘在各个方向上飞扬,因此将对工人的健康带来损害。

[0008] 早期公开的公开号为 10-2001-0016955 的韩国专利公开了一种多层板,该板包括一个单面或双面经过合成树脂处理的表面层和一个由木粉、谷壳粉和废塑料树脂混合制成的中间层。该板重量上轻于多层树脂板并且满足强度保持和水密性的需要。然而它没有增强纤维层,因此其弯曲强度、物理性能、线性热膨胀系数和冲击强度不足。

[0009] 另外,用于工业应用的木板和建筑领域应用的模板不仅供应有限且可能毁坏森林。基于此原因,现存木板的替代材料的发展很快。因此,近来各种塑料和合成树脂板发展起来。塑料板的通常缺点是在 30-60℃时弯曲弹性模量低。并且,其线性热膨胀系数也通常高达 $1 \times 10^{-4}/K$,因此当环境温度变化很大时,该板将会面临由于其膨胀或收缩所引起的问题。虽然这些问题可以通过增加填料等的含量在某些程度上得到解决,但填料含量的增加导致抗冲击性的降低并且密度增加致使重量增加,因此使塑料板的使用不便。这些问题是由商业出售的热塑性聚合物的固有特性所引起的,并因此,在使用这些材料制造的产品中不可避免的存在这些问题。另一个方面,木板的线性热膨胀系数非常低,在 0-50℃时为 $1 \times 10^{-5}/K$,弯曲弹性模量高达 25,000-50,000kg/cm²。此外,它们显示出在高温时物理性能略微降低,并且由于密度为 0.6-0.8g/cm³ 而相应具有轻的重量。然而,现有的产品不能满足所有这样的需求,因此不能完全替代木板的功能。

[0010] 为试图解决这些问题,现有技术都利用以下的方法:(1),使用玻璃纤维增强树脂复合层;(2),层压网状玻璃纤维片;(3),使用包含相当数量木粉的复合树脂层;(4),涂覆某种材料的木板。然而,方法(1)提供了短纤维增强的产品,因此导致弯曲强度和热膨胀系数的提高受到限制。该限制可以通过增加增强纤维的数量或比例来克服,但是这样制造成本会增加。方法(2)包括网状玻璃纤维的使用,其由于热塑性树脂对玻璃纤维的浸注性非常差而很难展示足够的效果。方法(3)包括了大量的木粉和无机填料的使用,导致材料成本大幅降低,但是对物理性能的提升没有很好效果。因此该方法通常与方法(1)联合使用。方法(4)不能从根本上解决使用木板带来的环境负担,例如,伐木带来的环境破坏。此外,由于木材和树脂层间的粘合能力较差,该方法还有层间分离的问题。

[0011] 以热塑性聚合体树脂作为基体树脂的多层板产品大多数的线性热膨胀系数高于 $8 \times 10^{-5}/K$ 。基于此原因,需要发展即使在温度变化较大情况下,如温度的日常变化,收缩和膨胀也非常低的技术,同时冲击和弯曲强度也要优异。

[0012] 在汽车零件中,各种复合树脂材料现在已经发展用以解决现有的金属和钢铁材料的成本和重量问题。特别的,一种用于保险杠后梁的复合材料通过这样的技术制成,该技术包括:层压玻璃纤维毡、碎纤维和热塑性聚烯烃树脂(如聚丙烯)并熔融压制层压板来制成玻璃纤维毡增强热塑性(GMT)片,及加热和压模 GMT 片获得需要的形状。虽然这种技术提供了相对高的比强度和冲击强度,但是制造这种 GMT 片的方法是仅仅提供树脂不完全浸注纤维的热压法。因此,该技术存在的问题在于不仅在非浸注纤维部分对产品物理性能的增

强没有有效的作用,并且还环境问题,例如在工人钻孔或拧螺栓操作中引起纤维掉落。

[0013] 此外,即使是一个简单的结构,在压缩熔融过程中为了充分浸注,需要足够的熔化和压缩时间,该技术在融化时间的增加上存在问题,并且不能形成具有不同结构的支撑条。

[0014] 除了 GMT 技术,还有一种通过拉挤成型处理来制造完全浸注的长纤维热塑性复合产品的方法。然而,用该方法制成的产品存在的问题在于由于纤维的长度不够而强度不足或引起焊接线缺陷。

[0015] 发明简述

[0016] 本发明是为了解决现有技术中所碰到的上述问题,并且本发明的一个目的是提供一种复合片,及其制造方法和由其制造的制品,该片不但在机械性能例如弯曲强度、弯曲弹性模量、冲击强度和线性热膨胀系数上优异,而且具有二次加工能力,适用于成型不同的结构,如用于建筑材料的板材和汽车零件。

[0017] 为达到上述目的,一方面,本发明提供了一种复合片,包含:一个热塑性树脂中心层;和一个层压于中心层上下表面的至少一个表面上的连续增强纤维浸注的预浸料层;该预浸料层包含 5-65%重量的增强纤维和 35-95%重量的热塑性树脂。

[0018] 另一方面,本发明提供了一种制造复合片的方法,该方法包括的步骤如下:(1) 熔融挤出热塑性材料制成需要的形状来制备中心层,(2) 提供一个连续增强纤维浸注的预浸料层并将该预浸料层压制在中心层的至少一个表面上,该预浸料层包含 5-65%重量的增强纤维和 35-95%重量的热塑性树脂。

[0019] 还有一个方面,本发明提供了一种制品,该制品通过将复合片与包含 10-60%重量的强度增强材料及 40-90%重量的热塑性树脂的料粒一起在成型机中按上述方法成型为所需的形状制成。

[0020] 作为选择,上述制品,如建筑材料或汽车零件,可以通过将连续增强纤维增强的预浸料单独或结合 GMT 片在成型机中与热塑性树脂一起成型为所需的形状而制成。

[0021] 此外,复合片型材料可以通过单独或与 GMT 片一起在加热后压模而形成所需形状。

[0022] 附图简述

[0023] 图 1 是根据本发明形成热塑性复合片的各层相互分离状态的透视图。

[0024] 图 2 是图 1 所示的形成热塑性复合片的各层相互耦合状态的透视图。

[0025] 图 3 是图 1 中形成热塑性复合片中预浸料层的带状预浸料的横截面侧视示意图。

[0026] 图 4 是热塑性复合片在形成贯通的孔后的透视图。

[0027] 图 5 是本发明中制造热塑性复合片过程的侧视横截面示意图。

[0028] 图 6 和图 7 是分别显示利用本发明中热塑性复合片制造建筑材料和汽车部件的过程的示意图。

[0029] 图 8 是显示如图 4 所示的形成孔洞的热塑性复合片物理性能提高的图表。

[0030] 图 9 和图 10 是分别显示使用包括在本发明的热塑性复合片中的连续增强纤维浸注的预浸料制造建筑材料和汽车部件的过程的示意图。

[0031] 图 11 和图 12 是分别显示使用本发明中热塑性复合片与 GMT 片组合形成建筑材料和汽车部件的过程的示意图。

[0032] 图 13 和图 14 是分别显示使用包括在本发明的热塑性复合片中的连续增强纤维浸

注的预浸料与 GMT 片组合形成建筑材料和汽车部件的过程的示意图。

[0033] 本发明的最佳实施方式

[0034] 以下结合附图详细介绍本发明的优选实施例。

[0035] 图 1 是本发明中形成热塑性复合片的各层相互分离状态的透视图,图 2 是本发明中图 1 所示的热塑性复合片的各层耦合状态的透视图。

[0036] 从图中可以看到,根据本发明中优选实施例热塑性复合片 1 包含熔融挤出中心层 10、层压于中心层 10 上和 / 或下表面的连续增强纤维浸注的预浸料层 20 和可选的层压于连续增强纤维浸注的预浸料层 20 上的保护层 30。

[0037] 中心层 10 可优选地由泡沫层和纤维增强热塑性树脂制成。如果需要,由纤维增强热塑性树脂制成的中心层 10 可以包含 5-50% 重量的平均长度在 1-30mm 的增强纤维、15-30% 重量的无机填料或 20-40% 重量的木粉或谷壳。

[0038] 如图 1 中所示,连续增强纤维浸注的预浸料层 20 是由贴边 20a 和经线 20b 编织或者带状或线状互相层压形成的双向或单向结构形成的平面结构。形成连续增强纤维浸注的预浸料层 20 的每一个条带或线包括 5-65% 重量的平均长度在 5-30mm 的增强纤维和 35-90% 重量的热塑性树脂。热塑性树脂也可以包含 0.2-5% 重量的无机填料,如碳酸钙、神圣微球、滑石、云母、钙硅石、硫化锌和活性炭。

[0039] 增强纤维中包含热塑性树脂和增强纤维(如连续增强纤维浸注的预浸料层 20)的均匀混合物,用热塑性树脂均匀浸注此增强纤维,在长度方向上形成连续纤维束。因此,这些纤维可以如所需要的那样以例如贴边和经线的形式形成二维排列,同时可以在板的横向和纵向无限排列。

[0040] 可以通过提拉或挤压经过一个装有热塑性树脂熔体浸注的模具的纤维将使用于本发明的连续增强纤维增强的预浸料层 20 形成带或线的形状。由此形成的带或线厚度大约为 0.4-0.5mm,宽度大约 5-12mm,大约由 5000 根纤维丝组成。形成连续增强纤维浸注的预浸料层 20 的经浸注的预浸料的直线拉伸大约为普通玻璃纤维复合材料的 5-10 倍。预浸料带或线的物理性能按 ASTM D3039 标准测量,结果示于下表 1。与此相关,头部交叉速度为 2mm/min,标距为 150mm。

[0041] 表 1

[0042]

	序号.	宽度 (mm)	深度 (mm)	最大负荷 (N)	最大拉伸 量	抗张强度 (Kgf/cm ²)	极限抗张强 度(Mpa)	拉伸模量 (Gpa)
组 1	1	8.1	1.0	3058	4.0	3850	>378	16.3
	2	8.5	0.96	3100	4.0	3875	>380	16.1
	3	7.4	1.1	2860	3.7	3540	>352	16.3
组 2	1	7.3	0.55	1651	4.6	4190	>411	15.0
	2	7.3	0.54	1728	5.2	4500	>441	15.8
	3	7.4	0.56	1628	5.1	4220	>413	15.3

[0043] 保护层 30 通过熔融挤出被选择性地熔化并粘在连续增强纤维浸注的预浸料层 20 上,其作用是保护连续增强纤维浸注的预浸料层。保护层 30 可以是一层热塑性树脂层,一层泡沫热塑性树脂层或一层纤维增强的热塑性树脂层,包括 0-54%重量的增强纤维和 46-100%重量的热塑性树脂。与此相关,热塑性树脂还可以包括 0.2-5%重量的无机填料,如碳酸钙、神圣微球、滑石、云母、钙硅石、硫化锌和活性炭。

[0044] 在中心层 10、连续增强纤维浸注的预浸料层 20 和保护层 30 中使用的增强纤维可以从以下物质组成的组中选择:玻璃纤维、芳香族聚酰胺纤维、天然纤维、聚酯纤维、聚酰胺纤维和它们的混合物。热塑性树脂可以从以下物质组成的组中选择:聚苯烯、聚乙烯、聚酰胺、聚酯和聚苯硫醚树脂及它们的混合物。

[0045] 根据本发明实施例的热塑性复合片用以下方法制成。

[0046] 如图 5 所示,经过了浸注处理的热塑性树脂和玻璃纤维的均匀混合物以带或线的形式成型。然后带或线被编织或层压成厚度为 0.4-0.9mm 的连续增强纤维浸注的预浸料层 20,其具有贴边 20a 和经线 20b,然后浸注后的预浸料层 20 缠绕在转轴 21a 和 21b 上。缠绕在转轴 21a 和 21b 上的浸注后的预浸料层 20 分别布置在从中心挤出机 31 挤出的中心层 10 的上表面和 / 或下表面上。

[0047] 如上所述,中心层 10 可能包含木粉或谷壳,或者可能由泡沫材料制成。如果中心层 10 包含木粉或谷壳,20-40%重量的颗粒尺寸小于 25 目,含水量低于 4%的废木粉或谷壳会与 60-80%重量的聚丙烯混合,然后混合物被加热到 160-200℃并通过挤出机 31 挤出。另外,如果中心层 10 由泡沫材料,0.2-5%重量的无机或有机发泡剂制成,优选 1:1 的 NaHCO_3 和柠檬酸或含氮的二羧基纤维素的混合物,会均匀的与丙烯树脂混合,混合物被加热到 160-200℃后通过挤出机 31 制成所需的形状。此外,利用挤出机 31 通过挤出长纤维增强复合材料或复合材料可以获得中心层 10。此外,可以通过将 1-4%重量的所需颜色的颜料与回收的聚乙烯粉末树脂混合并利用挤压机 31 在 150-190℃挤出该混合物而获得中心层 10。

[0048] 连续增强纤维浸注的预浸料层 20 在从挤出机 31 挤出的中心层 10 的挤出方向上与中心层 10 一起通过保护层模具 32,在此过程中,预浸料层连续地成型到中心层 10 的上表面和 / 或下表面。通过保护层模具 32 的中心层 10 和连续增强纤维浸注的预浸料层 20 被设置在模具 32 出口附近的上下压辊 33 展平,然后,在它们通过冷却单元 34 时被冷却。与之前方法如挤压和冲压的不连续过程不同,本发明的处理过程可以简单地控制热塑性复合片型材料的后续冷却变形,在生产效率上有很大提高。

[0049] 保护层 30 被熔化并粘结在连续增强纤维浸注的预浸料层 20 上达到 0.5-3mm 厚,其从保护层模具 32 中被挤压到层压在中心层 10 的两个表面上的连续增强纤维浸注的预浸料层 20 上并被压辊 33 压成给定厚度,如 1-3mm,因此本发明中热塑性复合片可被制成多层结构。保护层 30 被熔化并粘结在连续增强纤维浸注的预浸料层 20 上,被压辊 33 压制在预浸料层 20 上,然后被冷却单元 34 冷却,由此制成具有多层结构的成型扁平材料。冷却后的成型材料被取料卷轴(未显示)卷取并由切割机切成给定的尺寸。

[0050] 与此同时,本发明中的热塑性片可以被制成具有光滑表面的装配板材或其上具有不同图案的板材,这取决于保护层 30 被熔化并粘结在连续增强纤维浸注的预浸料层 20 上后在冷却处理前的压辊 33 的表面图案。

[0051] 实施例 1

[0052] 根据本发明中上述的方法,厚度为 0.25mm、宽度为 25mm 的纤维增强连续预浸料带通过将 40% 重量的玻璃纤维浸注在热塑性聚丙烯树脂中获得,4mm 厚的预浸料片由编织或层压纤维增强连续预浸料条带制得,以用于制造热塑性复合片。测量了该片的弯曲强度、片冲击强度和埃佐德冲击阻抗,结果示于下表 2。

[0053] 对比实施例 1

[0054] 由聚丙烯基树脂和 40% 重量玻璃纤维的混合物按之前 GMT 方法制成 4mm 厚的复合片,测量其弯曲强度、片冲击强度和埃佐德冲击强度,结果示于下表 2。

[0055] 表 2

[0056]

	片冲击破裂能量 (J)	片冲击能量 (J)	弯曲弹性模量 (kgf/cm ²)	弯曲强度 (kgf/cm ²)	埃佐德冲击阻抗 (kgf·cm/cm)	玻璃纤维含量 (wt%)	密度 (g/cc)
实施例 1	28 ± 3	42 ± 3	110,000 ± 10,000	2,700 ± 400	135 ± 30	40	1.2
对比实施例 1	10 ± 3	24 ± 4	52,318 ± 9,250	1,437 ± 424	70 ± 20	42	1.22
	Dynatub (速度: 10.3 m/sec, 冲击能量: 167 J)		ASTM D790	ASTM D790			

[0057] 从表 2 中可以看出,根据本发明用热塑性预浸料带编织或层压的预浸料片的机械性能是未预浸注片型材料的两倍。在 GMT 情况下,如果热压缩时间非常长,以上提及的物理性能会有提高,但是处理时间至少是实施例 1 的两倍。

[0058] 实施例 2

[0059] 根据本发明中上述的方法,将由 40% 重量的玻璃纤维浸注在热塑性聚丙烯树脂中获得的厚度为 0.25mm,宽度为 25mm 的连续纤维预浸料带编织或层压的预浸料层,压在 1mm 厚的由长纤维复合材料制成的中心层的两面的每一面上,每面压两层,由此制成总厚 3mm 的层压片。测量了该片弯曲强度、片冲击强度和埃佐德冲击强度,结果示于下表 3。

[0060] 对比实施例 2-1

[0061] 根据之前 GMT 处理方法,由聚丙烯基树脂和 40% 重量玻璃纤维混合制成 4mm 厚的复合片,将其在 230℃ 融化压制 3mm 厚,以使最大可能量的聚丙烯能够渗入玻璃纤维中。测量该熔压片的弯曲强度、片冲击强度和埃佐德冲击强度,结果示于下表 3。

[0062] 对比实施例 2-2

[0063] 制备仅含有非连续性长纤维树脂复合片的 3mm 厚的注塑样品,该非连续性长纤维树脂复合片通过将 40% 重量玻璃纤维浸注入热塑性聚丙烯树脂制成,测量其弯曲强度、片冲击强度和埃佐德冲击强度,结果示于下表 3。

[0064] 从表 3 中可以看出,在长纤维树脂复合片用于中心层的情况下,实施例 2 与之前的

GMT 处理和对比实施例 2-2 中非连续性长纤维树脂复合片相比具有更好的机械性能。

[0065] 表 3

[0066]

	片冲击破裂能量 (J)	片冲击能量 (J)	弯曲弹性模量 (kgf/cm ²)	弯曲强度 (kgf/cm ²)	埃佐德冲击强度 (kgf·cm/cm)	玻璃纤维含量 (wt%)	密度 (g/cc)
实施例 1	28	39	87,000	2,183	100	40	1.2
对比实施例 2-1	15	31	68,000	2,070	84	42	1.22
对比实施例 2-2	4.7	13	65,000	1,347	40	40	1.2
	Dynatub (速度: 10.3 m/sec, 冲击能量: 167 J)		ASTM D790	ASTM D790			

[0067] 实施例 3

[0068] 根据本发明中上述的方法, 由将热塑性聚丙烯树脂浸注入玻璃纤维中获得的厚度为 0.25mm、宽度为 25mm 的增强纤维浸注的预浸料带编织或层压成厚度为 0.5mm 的连续纤维增强浸注预浸料层 20。将预浸料层 20 层压到包括 40% 重量木粉和聚丙烯树脂复合层的 10mm 厚的中心层 10 的两个表面的每一个面上, 每面压一层。在中心层 10 和连续增强纤维浸注的预浸料层 20 之间, 具有一个 0.5mm 厚的聚丙烯粘结层, 各层彼此熔融粘结, 由此制成 12mm 厚的层压片。测量了该片的弯曲强度、片冲击强度和埃佐德冲击强度, 结果示于下表 4。

[0069] 对比实施例 3-1

[0070] 将只用热塑性聚丙烯树脂 (熔体流动指数 (MI) 0.5g/dmin, 块状共聚体) 制成的 2mm 厚的层在由 40% 重量木粉和聚丙烯树脂复合物制成的 10mm 厚的中心层的两个表面上成型, 由此制成 12mm 厚的层压片。测量了该片的弯曲强度、片冲击强度和埃佐德冲击强度, 结果示于下表 4。

[0071] 对比实施例 3-2

[0072] 将由聚丙烯浸注入占 20% 重量的玻璃纤维形成的复合物制成的 2mm 厚的层在由 40% 重量木粉和聚丙烯树脂复合物制成的 8mm 厚的中心层的两个表面上成型, 由此制成 12mm 厚的层压片。测量了该片的弯曲强度、片冲击强度和埃佐德冲击强度, 结果示于下表 4。

[0073] 对比实施例 3-3

[0074] 将只用热塑性聚丙烯树脂 (熔体流动指数 (MI) 0.5g/dmin, 块状共聚体) 制成的 1mm 厚的层在由 40% 重量木粉和聚丙烯树脂复合物制成的 9.5mm 厚的中心层的两个表面上成型。在中心层和两个外层间, 插入由玻璃纤维织成的网状编织片并在 200°C 通过压辊压制

此层,由此制成 12mm 厚的层压片。测量了该片的弯曲强度、片冲击强度和埃佐德冲击强度,结果示于下表 4。

[0075] 表 4

[0076]

	线性热膨胀系数 (/K)	弯曲弹性模量 (kgf/cm ²)	弯曲强度 (kgf/cm ²)	无缺口埃佐德冲击强度 (kgf·cm/cm)	玻璃纤维含量 (wt%)
实施例 3	1.2x10 ⁻⁵	34,000	750	60	3.3
对比实施例 3-1	4.5x10 ⁻⁵	20,500	400	13	0
对比实施例 3-2	3.5x10 ⁻⁵	32,000	540	40	6.7
对比实施例 3-3	4.8x10 ⁻⁵	26,000	450	18	3.3

[0077] 从表 4 中可以看出,与包括未浸注纤维层的对比实施例 3-3 相比,包括连续纤维增强浸注预浸料层的实施例 3 性能即使在含有相同含量玻璃纤维的情况下也具有优秀的物理性能。此外,与没有玻璃纤维增强层的对比实施例 3-1 和由挤压切割纤维制得的对比实施例 3-2 相比,实施例 3 具有相当优秀的物理性能。。在对比实施例 3-2 的例子中,总玻璃纤维含量为 6.7%重量比,达到了相对比的实施例 3 的两倍,但是物理性能却降低了。其原因是由于使用了非连续性的短纤维和挤压时外层厚度分布的不均匀。伸展的纤维流体在多层形成过程中有一个非均匀混入其它层的现象,该现象在纤维长度增加和纤维流粘度降低时变得严重。

[0078] 实施例 4

[0079] 在由 9mm 厚、膨胀至密度为 0.4g 的聚丙烯树脂层组成的中心层 10 的两侧的每一侧上形成 1mm 厚的聚丙烯层。然后将热塑性聚丙烯树脂浸注入 40%重量的玻璃纤维用以上提及的方法形成 0.25mm 厚,25mm 宽连续纤维浸注增强的预浸料条带,将由此条带编织成的 0.5mm 厚的片熔化层压在中心层的两侧,由此制成总厚 12mm 的层压片。测量了该片的弯曲强度、弯曲弹性模量和埃佐德冲击强度,结果示于下表 5。

[0080] 对比实施例 4

[0081] 将热塑性聚丙烯树脂浸注入 30%重量的玻璃纤维形成的仅由玻璃纤维树脂复合层组成的 2mm 厚的层熔融层压在中心层 10 的两侧,该中心层 10 由 8mm 厚、膨胀至密度为 0.4g/cc 的聚丙烯树脂层组成,由此制成总厚 12mm 的层压片。测量了该片的弯曲强度、弯曲弹性模量和埃佐德冲击强度,结果示于下表 5。

[0082] 表 5

[0083]

	线性热膨胀系数 (/K)	弯曲弹性模量 (kgf/cm ²)	无缺口埃佐德冲击强度 (kgf/cm ²)	玻璃纤维含量 (wt%)	密度 (g/cc)
实施例 4	1.2x10 ⁻⁵	28,000	40	3.3	0.63
对比实施例 4	4.8x10 ⁻⁵	29,000	25	10	0.71

[0084] 如表 5 所示,即使与对比实施例 4 相比,实施例 4 玻璃纤维含量较低,其冲击强度、线性热膨胀系数等等都有提高,弯曲弹性模量相近。此外由于实施例 4 使用的玻璃纤维含量减少,导致密度降低而使其重量更轻。

[0085] 以上描述的本发明的热塑性复合片 1 可用于制造建筑形体或汽车零件,如汽车保险杠后梁。

[0086] 如果本发明的热塑性复合片 1 被制成用于建筑材料的板,则将该热塑性复合片 1

放在图 5 所示的成型机 41 中。然后将由大约 10-60% 重量的长度小于 30mm 的增强纤维和大约 40-90% 重量的包含无机填料和颜料的热塑性树脂组成的料粒放入成型机 41 中并成型为所需的形状,由此制成成型制品 44,例如可作建筑材料使用的重量较轻,强度较高的板。可将本发明中热塑性复合片 1 制成建筑材料用板的成型方法有如高压注射、低压注射,如挤出后压模、注射后压模和加热后压模等。

[0087] 由此同时,虽然本发明的热塑性复合片 1 可以制成尺寸为 1200mm x1200mm 的片,但大尺寸的热塑性复合片 1 可以通过小尺寸的板材 1 制得,将板材 1 的边缘互相搭接,然后加热熔融板材 1 中的树脂能将这些板互相连接起来。

[0088] 如果本发明中的热塑性复合片 1 被用于制造汽车零件,如保险杠后梁,将热塑性复合片切成给定尺寸,然后将其预成型为预制件 42,如图 7 所示。将预制件 42 放入成型机 41 中,然后和料粒一起成型为所需的形状,该料粒包括大约 10-60% 重量的长度小于 30mm 的增强纤维和大约 40-90% 重量的包含无机填料和颜料的热塑性树脂,制成成型制品 44,例如用作建筑材料的板,例如模板。这使得成型件 43,例如汽车零件,具有较轻的重量和较高的强度。

[0089] 为了制造模板或汽车零件,本发明中的热塑性复合片 1 要放置在成型机 1 内,其中如图 4 所示在板 1 上打孔或开切口 45(在附图中只给出了孔)。从图 8 中可以看出,此种情况下制成的模板或汽车零件与使用没有孔洞或切口的板相比,其物理性能提高了大约 30%。

[0090] 如果本发明中制造的热塑性复合片 1 被用作工业结构的预制件,如模板或汽车零件,与之现有技术不同,其在增强纤维的渗透性方面是优秀的。因此,可以获得这样的结构,其克服了在例如模板或汽车零件等成型制品的边角中常常发生的缺乏玻璃纤维的现象,适于使用连续增强纤维浸注预浸料使其增强。

[0091] 本发明使热塑性复合片易于由上述的连续处理形成,且能通过挤出作为中心材料的长纤维热塑性树脂复合材料解决上述的问题。由此制得的板是连续增强纤维浸注预浸料和长纤维树脂复合物的优点和缺点的折衷。因此显著降低了经二次压制成形加工的产品不同部分之间的物理性能的不一致性。

[0092] 根据本发明,上述的建筑材料和汽车零件可以通过在成型机 41 中将热塑性复合片 1 成型为给定形状而制成。可选择地,如图 9 所示,建筑材料或汽车零件也可以通过将连续增强纤维浸注的预浸料层 20 放入模具 41 中,然后按上述成型方法制成。在如图 10 所示的另一个可选实施例中,建筑材料或汽车零件也可以通过将连续增强纤维浸注的预浸料层 20 放入模具 41 中预成型为所需的形状,然后按上述成型方法制成。

[0093] 在另一个可选实施例中,与上述成型制品具有相同作用的成型制品,如建筑材料或汽车零件,可由以下述方法制成,如图 11 和 12 所示,将 GMT 片 46 和本发明中的热塑性复合片 1 一起成型制成,或如图 13 和 14 所示,将 GMT 片 46 和连续增强纤维浸注的预浸料层 20 一起成型制成。

[0094] 还有其他可选实施例,上述本发明的热塑性复合片 1 可以被简单的加热然后压制成型成所需形状,以此制成制品,如用于建筑材料的板,如模板或诸如保险杠后梁之类的汽车零件。

[0095] 工业应用

[0096] 如上所述,本发明提供了一种技术,该技术使工业用热塑性复合片具有高机械强度,并且在高生产能力和成本效益的生产方式下,生产时不会产生散落纤维。本发明的热塑性复合片是木夹板的优秀替代品,与现有产品相比,其价格低廉,具有高的弯曲强度和冲击强度以及非常低的线性热膨胀系数,降低了由日常温度的变化引起的热变形。

[0097] 本发明也提供了更经济地使用连续增强纤维浸注预浸料的方法。与之前使用的挤压和冲压不同,本发明挤出方法的适当使用使后续冷却变形控制简单并使生产效率有较大的提高,这是由于连续增强纤维浸注预浸料层被连续成型,经受了与中心层同时进行的在线冷却过程。

[0098] 此外,通过熔融挤出中心层制成本发明的热塑性复合片,该中心层由熔融完全浸注的长纤维热塑性(LFT)料粒、无机填料树脂复合层和扩展层或木粉树脂复合层后形成的层组成,然后将连续预浸料粘在中心层的上表面和/或其下表面。因而,如果本发明中的热塑性复合片被用作形成工业结构的预制件,能够获得在增强纤维的渗透性方面表现优秀的结构,克服了在成型制品的边角常常发生的缺乏玻璃纤维的现象,并适于使用连续增强纤维浸注预浸料使其增强。

[0099] 更进一步,本专利提供了增强复合树脂板,通过将编织或层压连续增强纤维浸注预浸料形成的层和由完全浸注长纤维热塑性料粒、无机填料树脂复合层和扩展层或木粉树脂复合层熔化形成的层一起成型制成该板。本发明的热塑性复合板是木夹板的优秀替代品,与现有产品相比,其价格低廉,具有高的弯曲强度(超过 $30000\text{kgf}/\text{cm}^2$)和冲击强度以及非常低的线性热膨胀系数,降低了由日常温度的变化引起的热变形。

[0100] 另外,本发明的热塑性复合片还可以进行熔融压制二次加工处理,在此情况下可以将重量轻和机械性能高的结构成型为不同形状,因此可以生产出所需的扁平产品。

[0101] 尽管出于举例说明的目的对本发明的优选实施例进行了描述,但本领域的专业人员应该清楚在不背离本发明权力要求的范围和本质的情况下,不同的修正、附加和替代是可能的。

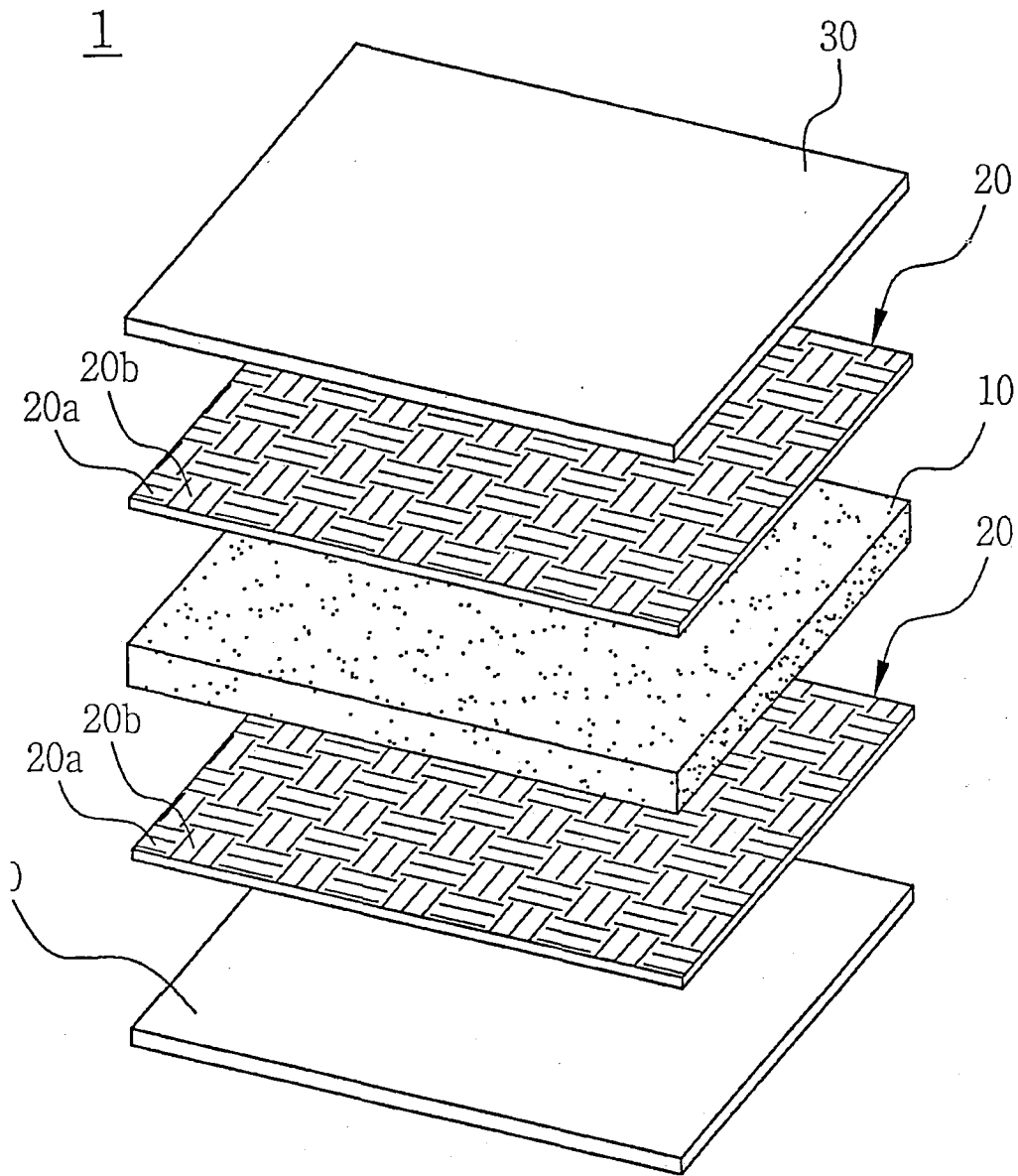


图 1

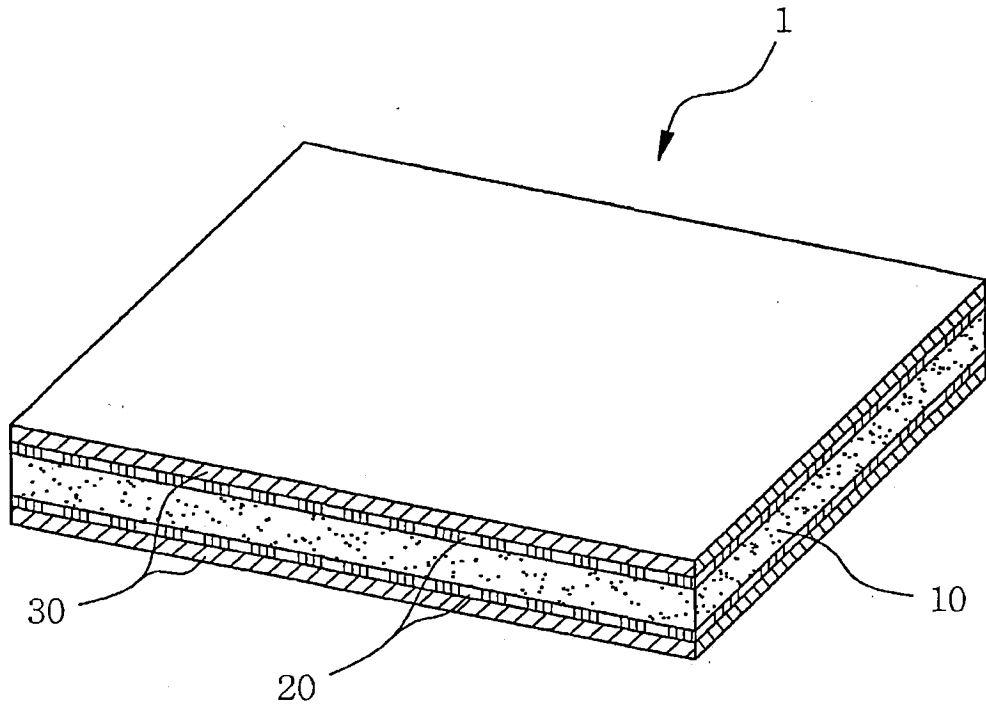


图 2

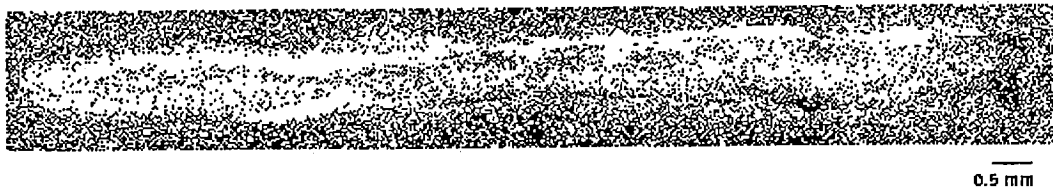


图 3

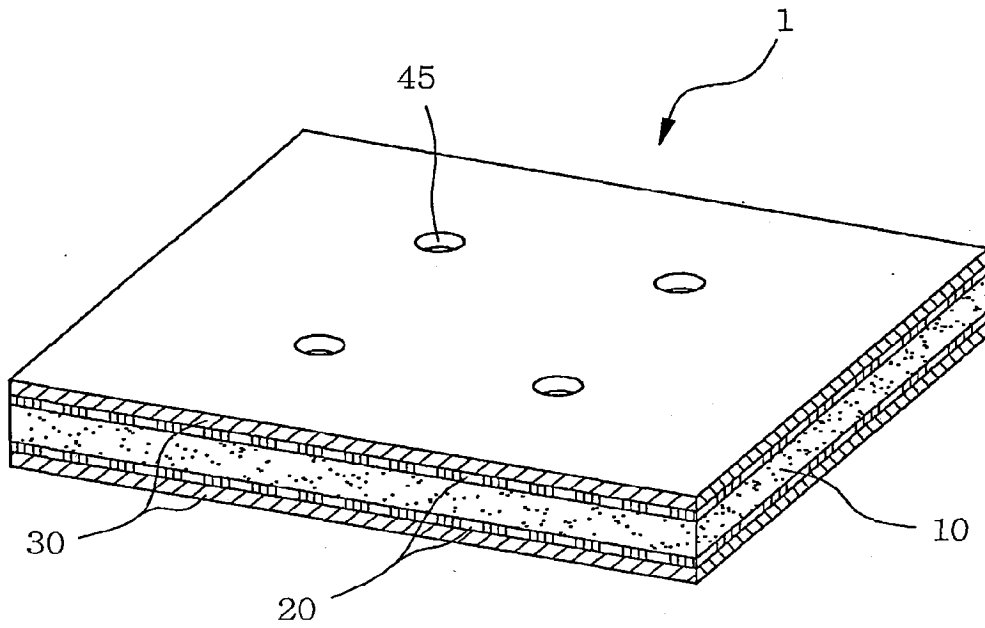


图4

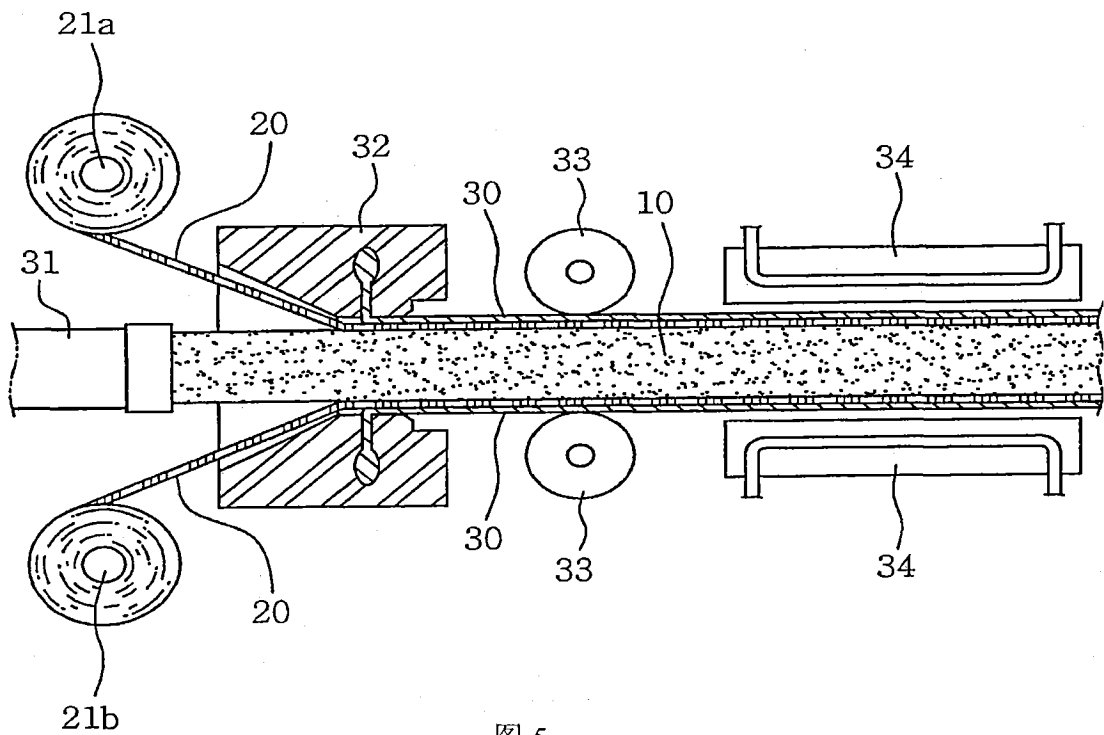


图5

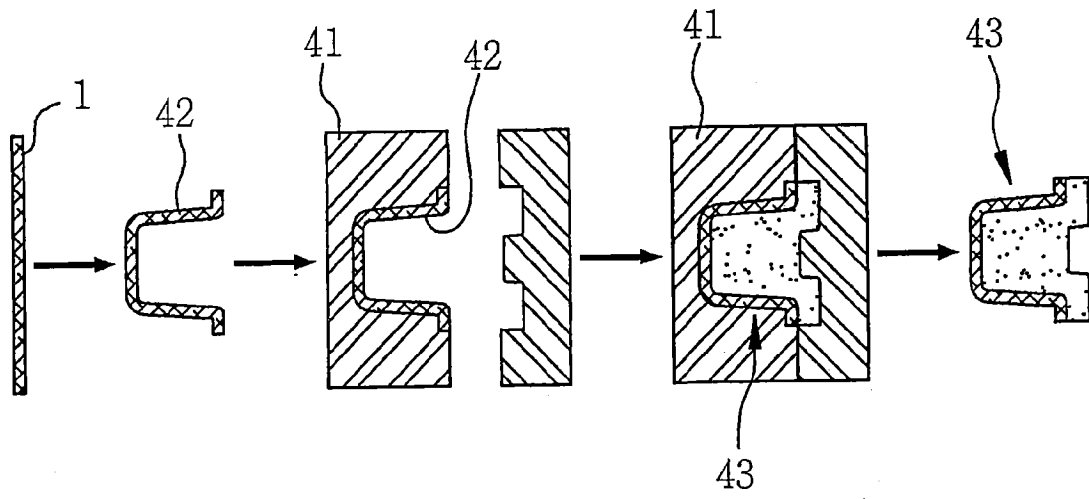


图 6

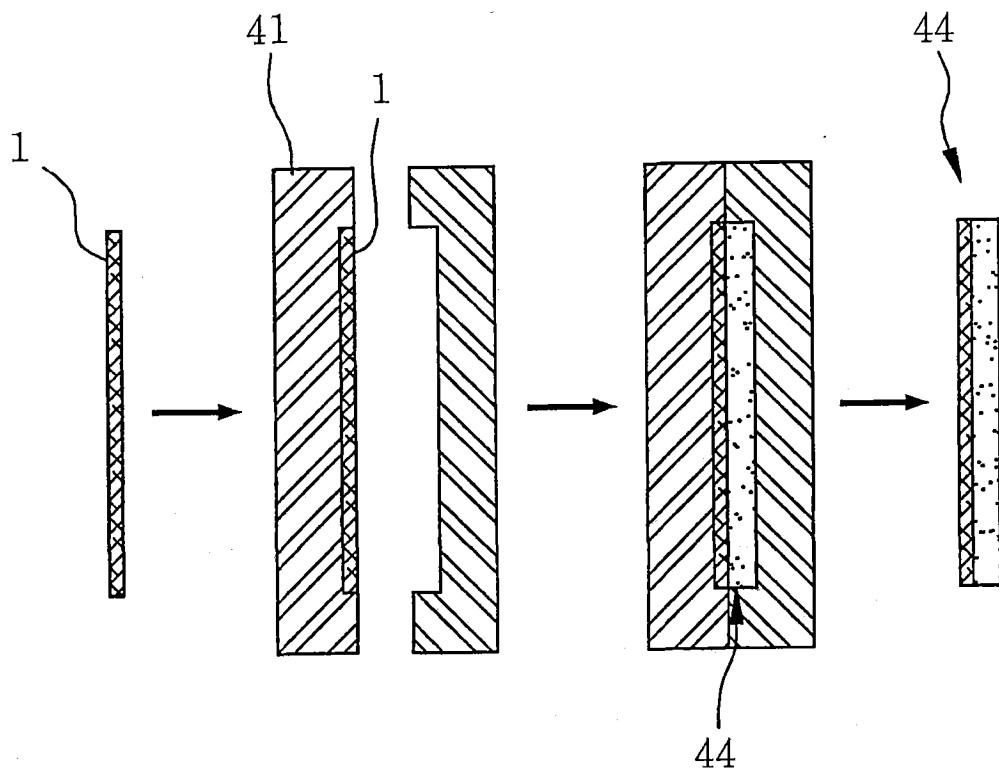


图 7

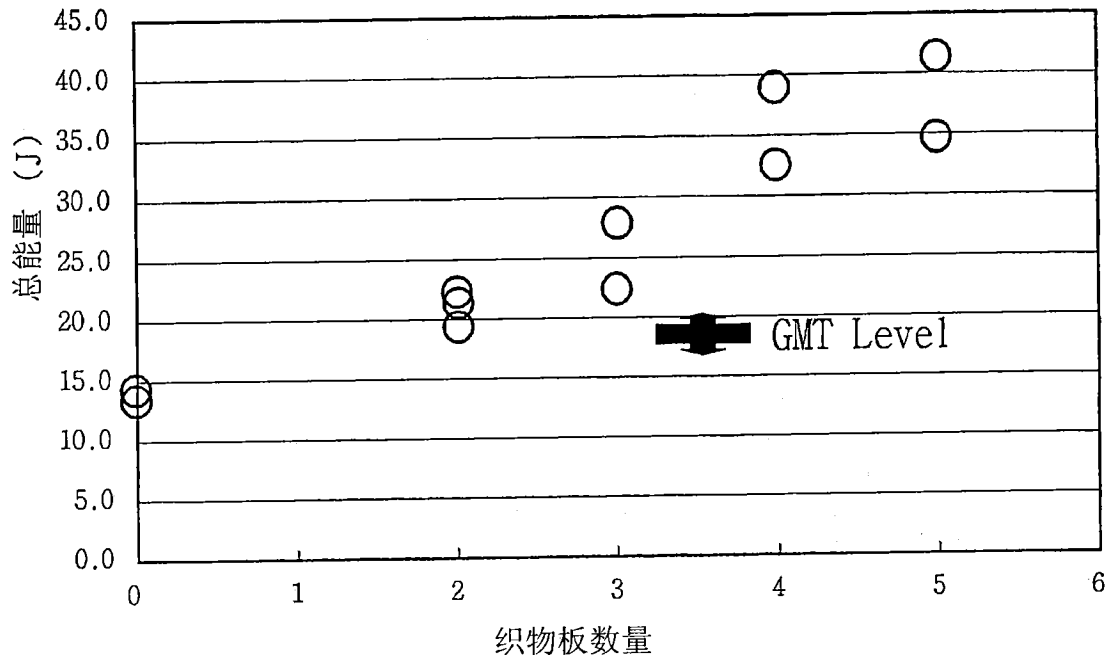


图 8

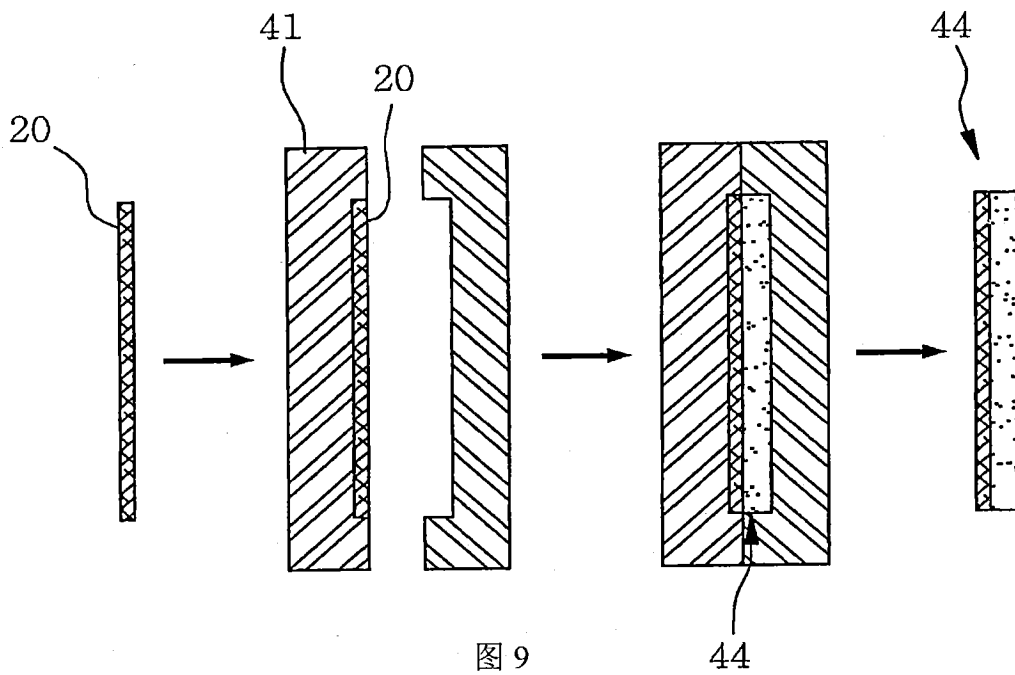


图 9

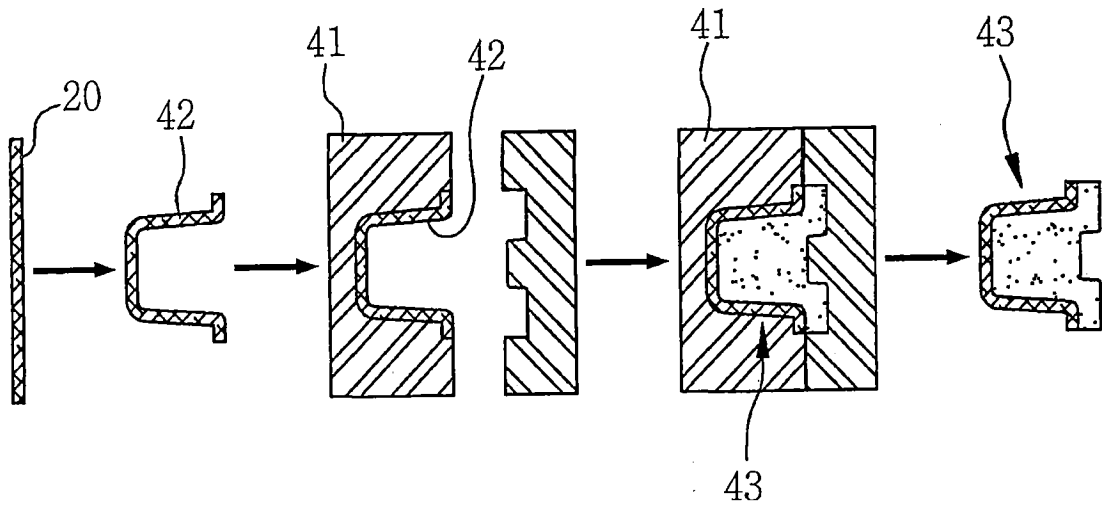


图 10

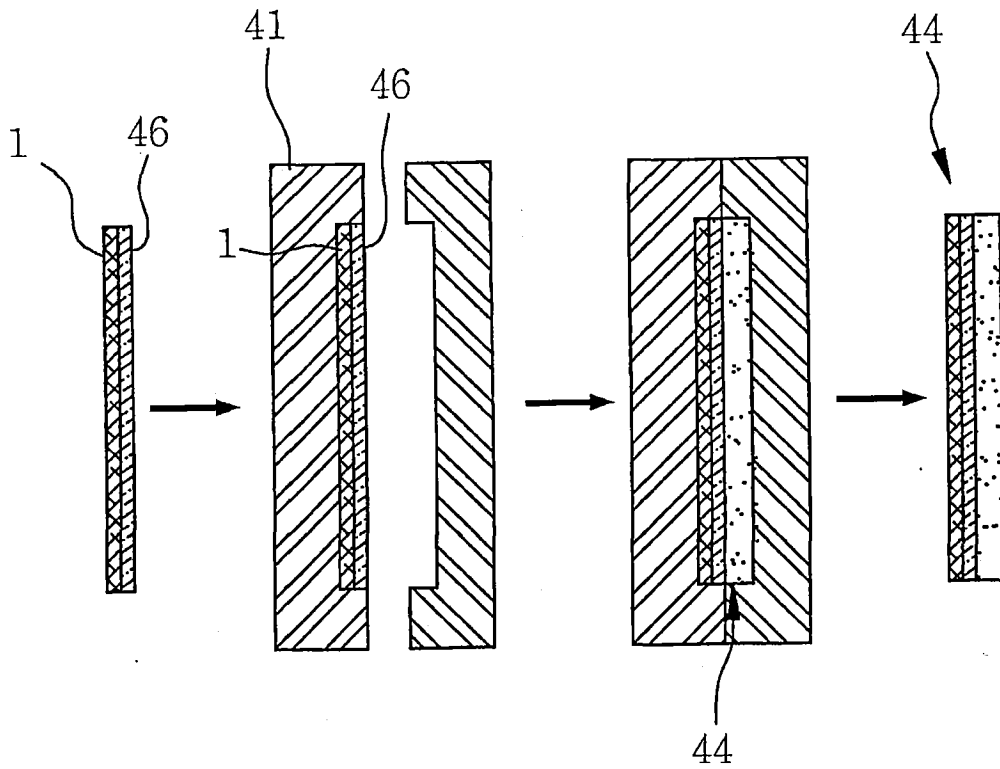


图 11

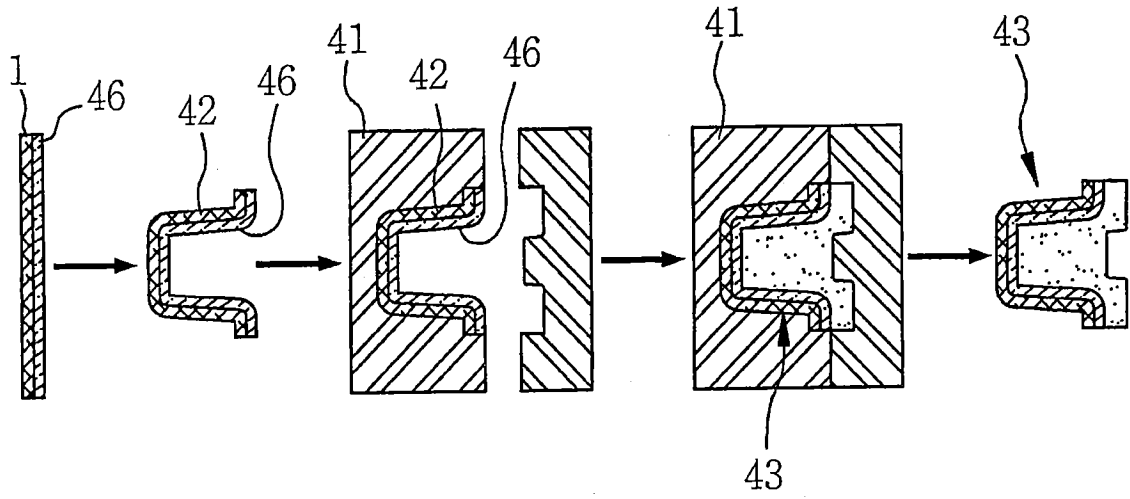


图 12

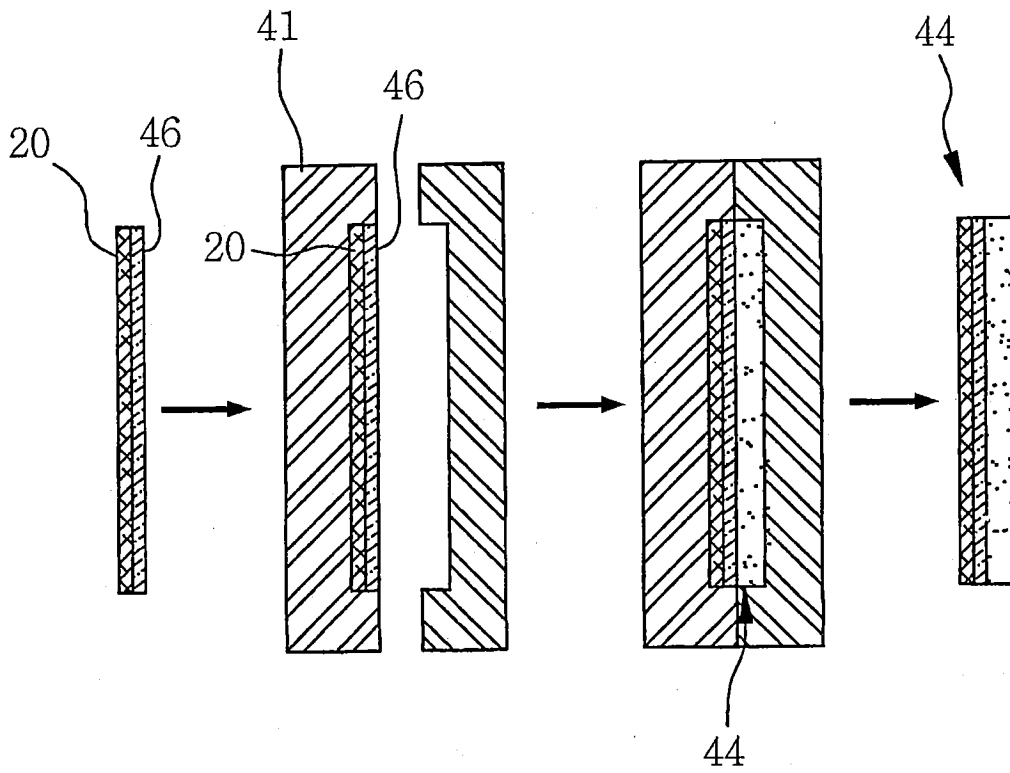


图 13

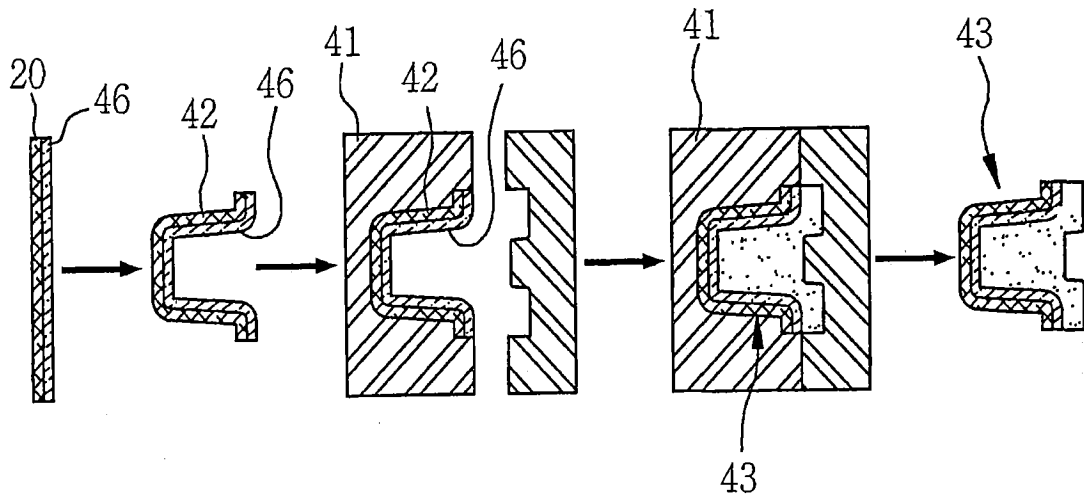


图 14