

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利申请公布说明书

C03C 25/26 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)
C03C 25/32 (2006.01)
C03C 25/36 (2006.01)

[21] 申请号 200780006861.9

[43] 公开日 2009年10月7日

[11] 公开号 CN 101553443A

[22] 申请日 2007.2.26

[21] 申请号 200780006861.9

[30] 优先权

[32] 2006.2.27 [33] US [31] 11/362,987

[86] 国际申请 PCT/US2007/005062 2007.2.26

[87] 国际公布 WO2007/100816 英 2007.9.7

[85] 进入国家阶段日期 2008.8.27

[71] 申请人 OCV 智识资本有限责任公司

地址 美国俄亥俄

[72] 发明人 D·R·哈特曼 L·皮特斯

J·L·安特尔

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 王 健

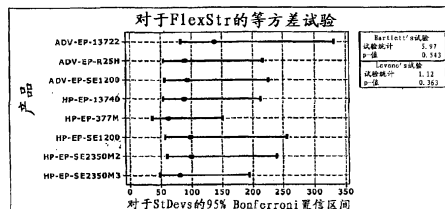
权利要求书 4 页 说明书 18 页 附图 2 页

[54] 发明名称

高性能玻璃纤维用胶料和包含它们的复合材料

[57] 摘要

本发明提供含有环氧成膜剂、氨基甲酸酯成膜剂、包括氨基硅烷偶联剂和环氧硅烷偶联剂的硅烷包、阳离子型润滑剂、非离子型润滑剂、抗静电剂和至少一种酸的胶料组合物。该环氧树脂乳液包括低分子量液体环氧树脂和一种或多种表面活性剂。环氧树脂优选具有 185 - 192 的环氧当量。该胶料组合物可任选含有甲基丙烯酰氧基硅烷。该胶料组合物可用于为长丝缠绕应用中所用的玻璃纤维上胶以形成具有改进的机械性能、湿拉伸性能、改进的抗开裂性和改进的加工特性的增强复合制品。



1. 水性胶料组合物，其包含：

含有至少一种表面活性剂和环氧当量为 180-210 的液体环氧树脂的环氧树脂乳液；

氨基甲酸酯成膜剂；

包括至少一种氨基硅烷偶联剂和至少一种环氧硅烷偶联剂的硅烷包；

阳离子型润滑剂；

非离子型润滑剂；

抗静电剂；

至少一种有机酸；和

含硼化合物。

2. 权利要求 1 的水性胶料组合物，其中所述液体环氧树脂环氧当量为 185-192。

3. 权利要求 1 的水性胶料组合物，其中所述至少一种有机酸选自乙酸、甲酸、琥珀酸和柠檬酸。

4. 权利要求 3 的水性胶料组合物，其中所述含硼化合物选自硼酸、氧化硼、四硼酸钠、偏硼酸钾、四硼酸钾、二硼酸铵、四氟硼酸铵、四氟硼酸丁铵、四氟硼酸钙、氟硼酸锂、四氟硼酸钾、四氟硼酸钠、四氟硼酸四丁铵、四氟硼酸四乙铵和四氟硼酸锌。

5. 权利要求 1 的水性胶料组合物，其进一步包含甲基丙烯酰氧基硅烷。

6. 权利要求 1 的水性胶料组合物，其中所述环氧树脂乳液以 60-90 重量%固含量的量存在于所述胶料组合物中，所述至少一种氨基硅烷偶联剂以 0.4-0.8 重量%固含量的量存在于所述胶料组合物中，所述至少一种环氧硅烷偶联剂以 10-20 重量%固含量的量存在于所述胶料组合物中，所述非离子型润滑剂以 6-10 重量%固含量的量存在于所述胶料组合物中，所述阳离子型润滑剂和抗静电剂以 0.4-0.8 重量%

固含量的量存在于所述胶料组合物中，所述至少一种有机酸以0.4-1.0重量%固含量的量存在于所述胶料组合物中和所述含硼化合物以0.2-3.0重量%固含量的量存在于所述胶料组合物中。

7. 权利要求6的水性胶料组合物，其中所述至少一种氨基硅烷偶联剂是氨基丙基三乙氧基硅烷，所述至少一种环氧硅烷偶联剂是 γ -环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷，和所述含硼化合物是硼酸。

8. 至少部分用胶料组合物涂布的高强度玻璃纤维，该胶料组合物包含：

包括环氧当量为180-210的液体环氧树脂和至少一种表面活性剂的环氧树脂乳液；

氨基甲酸酯成膜剂；

含有至少一种氨基硅烷偶联剂和至少一种环氧硅烷偶联剂的硅烷包；

阳离子型润滑剂；

非离子型润滑剂；

抗静电剂；

至少一种有机酸；和

含硼化合物。

9. 权利要求8的玻璃纤维，其中所述至少一种氨基硅烷偶联剂是氨基丙基三乙氧基硅烷，所述至少一种环氧硅烷偶联剂是 γ -环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷，和所述含硼化合物是硼酸。

10. 权利要求8的玻璃纤维，其中所述至少一种表面活性剂包括：

环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物；和

聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段共聚物。

11. 权利要求10的玻璃纤维，其中所述含硼化合物选自硼酸、氧化硼、四硼酸钠、偏硼酸钾、四硼酸钾、二硼酸铵、四氟硼酸铵、四氟硼酸丁铵、四氟硼酸钙、氟硼酸锂、四氟硼酸钾、四氟硼酸钠、四氟硼酸四丁铵、四氟硼酸四乙铵和四氟硼酸锌；和其中所述至少一种有机酸选自乙酸、甲酸、琥珀酸和柠檬酸。

12. 权利要求 8 的玻璃纤维, 其中所述环氧树脂乳液以 60-90 重量%固含量的量存在于所述胶料组合物中, 所述至少一种氨基硅烷偶联剂以 0.4-0.8 重量%固含量的量存在于所述胶料组合物中, 所述至少一种环氧硅烷偶联剂以 10-20 重量%固含量的量存在于所述胶料组合物中, 所述非离子型润滑剂以 6-10 重量%固含量的量存在于所述胶料组合物中, 所述阳离子型润滑剂和所述抗静电剂以 0.4-0.8 重量%固含量的量存在于所述胶料组合物中, 所述至少一种有机酸以 0.4-1.0 重量%固含量的量存在于所述胶料组合物中和所述含硼化合物以 0.2-3.0 重量%固含量的量存在于所述胶料组合物中。

13. 权利要求 12 的玻璃纤维, 其中所述液体环氧树脂具有 185-192 的环氧当量。

14. 权利要求 8 的玻璃纤维, 其进一步包含甲基丙烯酰氧基硅烷。

15. 增强复合制品, 其包含:

多个至少部分用胶料组合物涂布的玻璃纤维, 该胶料组合物包括: 包括环氧当量为 180-210 的液体环氧树脂和至少一种表面活性剂的环氧树脂乳液;

氨基甲酸酯成膜剂;

具有至少一种氨基硅烷偶联剂和至少一种环氧硅烷偶联剂的硅烷包;

阳离子型润滑剂;

非离子型润滑剂;

抗静电剂;

至少一种有机酸; 和

含硼化合物。

16. 权利要求 15 的增强复合制品, 其中所述液体环氧树脂具有 185-192 的环氧当量。

17. 权利要求 16 的增强复合制品, 其中所述至少一种氨基硅烷偶联剂包括氨基丙基三乙氧基硅烷, 所述至少一种环氧硅烷偶联剂包括 γ -环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷和所述含硼化合物是硼酸。

18. 权利要求 15 的增强复合制品,其中所述至少一种有机酸选自乙酸、甲酸、琥珀酸和柠檬酸。

19. 权利要求 15 的增强复合制品,其中所述含硼化合物选自硼酸、氧化硼、四硼酸钠、偏硼酸钾、四硼酸钾、二硼酸铵、四氟硼酸铵、四氟硼酸丁铵、四氟硼酸钙、氟硼酸锂、四氟硼酸钾、四氟硼酸钠、四氟硼酸四丁铵、四氟硼酸四乙铵和四氟硼酸锌。

20. 权利要求 15 的增强复合制品,其中所述环氧树脂乳液以 60-90 重量%固含量的量存在于所述胶料组合物中,所述至少一种氨基硅烷偶联剂以 0.4-0.8 重量%固含量的量存在于所述胶料组合物中,所述至少一种环氧硅烷偶联剂以 10-20 重量%固含量的量存在于所述胶料组合物中,所述非离子型润滑剂以 6-10 重量%固含量的量存在于所述胶料组合物中,所述阳离子型润滑剂和抗静电剂以 0.4-0.8 重量%固含量的量存在于所述胶料组合物中,所述至少一种有机酸以 0.4-1.0 重量%固含量的量存在于所述胶料组合物中和所述含硼化合物以 0.2-3.0 重量%固含量的量存在。

21. 权利要求 20 的增强复合制品,其中所述玻璃纤维选自 HP-型、A-型玻璃、C-型玻璃、E-型玻璃、S-型玻璃、R-型玻璃、AR-型玻璃和 E-CR-型玻璃。

22. 权利要求 15 的增强复合制品,其中所述增强复合制品选自风轮机叶片、风轮机机舱、飞机内部部件、飞机外部部件、车辆铠板、基础设施铠板、传输电缆、汽车部件、高压釜、高压管道、油平台结构体、电子器件、陶瓷制品、耐热基材和过滤基材。

高性能玻璃纤维用胶料和包含它们的复合材料

技术领域

本发明主要涉及玻璃纤维用胶料 (size) 组合物, 和更特别地涉及用于对玻璃纤维上胶的含有环氧乳液和氨基甲酸酯的胶料组合物。上胶的纤维尤其可用在纤维上, 该纤维将经受后续加工步骤, 例如针织或编织。上胶的纤维尤其适用于重量减轻的复合材料中。还提供由用胶料组合物上胶的纤维形成的复合制品, 包括风轮机 (wind turbine) 叶片和机舱、飞机内部和外部部件、车辆和基础设施铠板、传输电缆、汽车部件、高压釜例如 CNG/LNG 釜、高压管道、油平台结构体、电子器件、陶瓷制品和耐热和过滤基材。

背景技术

玻璃纤维可用在各种技术中。例如, 玻璃纤维常用作聚合物母体中的增强材料以形成玻璃纤维增强塑料或复合材料, 因为它们提供尺寸稳定性, 原因在于它们不会随大气条件的变化而收缩或拉伸。此外, 玻璃纤维具有高拉伸强度、耐热性、耐湿性和低导热性。

通常, 通过拉细来自口模或孔板的熔融玻璃材料流, 形成玻璃纤维。可以通过将聚集的长丝收集成包装品的卷绕机或通过收集和在收集和切短纤维之前牵拉纤维的滚筒来拉细熔融玻璃。水性胶料组合物通常在纤维从口模中拉出后施加到纤维上。一旦纤维用胶料组合物处理, 它们可以以包装品形式干燥或以短切纤维形式干燥。干燥纤维使液体介质蒸发并且使胶料作为轻微涂布玻璃纤维表面的残留物沉积。

传统胶料组合物通常含有一种或多种成膜聚合物组分或树脂组分、玻璃-树脂偶联剂、和一种或多种溶解或分散在液体介质中的润滑剂。合意地选择胶料组合物的成膜组分以与要将玻璃纤维包埋的一种或多种母体树脂相容。已经使用环氧树脂和聚氨酯作为胶料组合物中

的成膜组分。在纤维要用于增强制品时，通常使用环氧树脂。通过用固化性树脂组合物浸渍连续的复丝玻璃纤维束，将环氧成膜剂用于许多树脂体系用的各种增强体系的胶料组合物中。

最近，Owens Corning (Toledo, Ohio, USA) 已经开发出由于相对低的纤维化温度而可以在耐火材料衬里的炉中使用低成本、直接熔融廉价地形成玻璃纤维的高性能(HP)玻璃。这些HP纤维公开在2005年11月5日提交的名称为"Composition For High Performance Glass (高性能玻璃用组合物)"的美国专利申请系列 No. 11/267,702 中，其全部内容特此通用参考而引入本文。一旦形成纤维，该玻璃组合物提供更高价S-玻璃纤维的强度特性。本发明的组合物是60.5-70.5重量% SiO₂、10.0-24.5重量% Al₂O₃、6.0至20.0重量% RO (其中RO等于MgO、CaO、SrO和BaO的总和)和0.0至3.0重量%碱金属氧化物。在优选的实施方案中，玻璃组合物基本上为61-68重量%SiO₂、15-19重量%Al₂O₃、15-20重量%RO、0至3重量%ZrO₂和0至3重量%碱金属氧化物。

因此，考虑到胶料组合物在改进纤维的加工性的同时改进所得复合材料和能够用玻璃纤维增强的多种聚合的材料的物理性能中的双重作用，在本领域中始终需要为增强的复合制品提供增强的物理性能和加工特性的特制胶料组合物。

发明内容

本发明的目的在于提供玻璃纤维用胶料组合物，其包括：环氧树脂乳液、氨基甲酸酯、包括至少一种氨基硅烷偶联剂和至少一种环氧硅烷偶联剂的硅烷包、非离子型润滑剂、阳离子型润滑剂、抗静电剂、有机酸和含硼化合物。环氧树脂乳液含有环氧树脂和至少一种表面活性剂。优选环氧树脂具有180-210，和更优选180-195的环氧当量。尽管胶料组合物可以施用于任何玻璃纤维，但在采用硼含量低到不含硼的玻璃纤维时，胶料的性能最优化。

可用于胶料组合物中的合适的有机酸的实例包括乙酸、甲酸、琥

珀酸和/或柠檬酸。乙酸是用于胶料组合物中的最优选的有机酸。硼酸是最优选的含硼化合物。该胶料组合物降低阻力和在玻璃纤维上出现的起毛水平。此外，阻力的降低减少在加工过程中从玻璃纤维沉积到接触点上的胶料量。该胶料组合物有利地用于涂布长丝卷绕用途中使用的纤维。

本发明的另一目的在于提供由用胶料组合物上胶的多个玻璃纤维形成的复合制品，该胶料组合物包括：环氧树脂乳液、氨基甲酸酯、包括至少一种氨基硅烷偶联剂和至少一种环氧硅烷偶联剂的硅烷包、非离子型润滑剂、阳离子型润滑剂、抗静电剂、有机酸和含硼化合物。由用该胶料组合物上胶的纤维制成的增强复合产品表现出改进的物理性能例如改进的湿机械性能、改进的强度和优异的加工特性例如玻璃束被环氧树脂更快浸渍、低断裂长丝水平和复合部件的改进的机械性能。

该胶料组合物的优点在于，胶料组合物中存在的低分子量环氧树脂乳液为液体形式，其减少或消除胶料组合物中对有机溶剂的需求。胶料中有机溶剂的减少又降低排出的挥发性有机化合物（VOC）的量，由此产生更安全、更环保的工作场所。

该胶料组合物的优点在于，在将纤维包括在有机聚酯、乙烯基酯、环氧、聚碳酸酯、酚醛、氨基甲酸酯、氰酸酯、双马来酰亚胺、聚酰亚胺、聚酰胺、共聚酯、聚烯烃、ABS 和类似母体树脂体系的母体中之前，氨基甲酸酯在纤维经受针织或编织步骤时提供改进的纤维性能。将该胶料组合物施用于纤维以改进纤维与要增强的母体树脂的相容性。除了改进纤维的加工性和纤维-聚合物偶联外，该胶料组合物也提高由增强纤维形成的复合制品的物理性能。本发明的优点还在于，成膜乳液基本上无色且容易分散在水中。

优点还在于，该胶料组合物中存在的少量硼降低了空气中存在的硼的量并有助于使该胶料组合物环保。

本发明的优点还在于，该胶料组合物提高胶料在纤维上的完整性以在后续的机械步骤例如编织或针织中提供增强的物理性能。

本发明的优点还在于，该胶料组合物降低在制造过程中在接触点和上胶的玻璃纤维之间产生的摩擦（阻力）并且由此降低玻璃纤维上的起毛水平。

从以下详述中，将更充分看出本发明的前述和其它目的、特点和优点。

附图说明

图 1 是表示挠曲强度的等方差测试的条形图。

图 2 是表示用 MGS 环氧树脂制成的增强杆的杆挠曲强度 (MPa) 的条形图。

图 3 是表示 HP 和 Advantex 增强的环氧树脂杆的平均弯曲强度对于玻璃含量的图。

具体实施方式

除非另行定义，本文中所用的所有技术和科学术语具有本发明所属领域的普通技术人员通常理解的含义。尽管在本发明的实施或测试中可以使用与本文所述的那些类似或等同的任何方法和材料，但本文中描述了优选的方法和材料。应当指出，术语“胶料组合物”、“胶料”在文中可互换使用。

本发明涉及可有利地与高性能纤维一起用在风轮机叶片和机舱、飞机内部和外部部件、车辆和基础设施铠板、传输电缆、汽车部件、高压釜例如 CNG/LNG 釜、高压管道、油平台结构体、电子器件、陶瓷制品和耐热和过滤基材中的改进的纤维用胶料组合物。该胶料组合物包括：环氧成膜剂、氨基甲酸酯、包括氨基硅烷偶联剂和环氧硅烷偶联剂的硅烷包、阳离子型润滑剂、非离子型润滑剂、抗静电剂和至少一种酸。此外，该胶料组合物也可以含有聚氨酯或环氧/聚氨酯成膜剂。

胶料组合物的环氧成膜聚合物组分包括含有低分子量环氧树脂和至少一种表面活性剂的环氧树脂乳液。该成膜剂用以保护纤维免受加工过程中的损伤并赋予纤维与母体树脂的相容性。优选环氧树脂具有

360-420 的分子量和 180-210 的环氧当量，更优选 360-390 的分子量和 180-195 的环氧当量，最优选 370-384 的分子量和 185-192 的环氧当量。本文中所用的“环氧当量”定义为环氧树脂的分子量除以化合物中存在的环氧基团数。可用的环氧树脂在分子中含有至少一个环氧基或环氧乙烷基，例如多元醇或硫醇的多缩水甘油醚。合适的环氧成膜树脂的实例包括 EPON 828（可获自 Hexion Specialties Chemicals Incorporated）、DER 331（可获自 The Dow Chemical Company）、Araldite 6010（可获自 Huntsman）和 EPOTUF 37-140（可获自 Reichhold Chemical Co）。

低分子量环氧树脂乳液为液体形式，其减轻并在一些情况下消除对溶剂例如双丙酮醇的需求。有机溶剂的这种减少又降低排放到工作环境中的 VOC（挥发性有机化合物）的量。此外，本发明的低分子量环氧成膜乳液基本上无色。本文中所用的术语“基本上无色”是指环氧乳液最小或没有着色。本发明的环氧乳液的另一优点在于，它们容易分散在水中。本发明的环氧树脂也提供树脂的更好润湿、更高环氧反应性、改进的涂层质量、改进的乳液分散和降低的丝束刚度。

适合用于环氧树脂乳液中的表面活性剂的实例包括，但不限于，TRITON X-100，辛基苯氧基聚乙氧基乙醇（可获自 Union Carbide Corp.）；PLURONIC P103，环氧乙烷/环氧丙烷嵌段共聚物（可获自 BASF）；PLURONIC F77，环氧乙烷/环氧丙烷嵌段共聚物（可获自 BASF）；PLURONIC 10R5，环氧乙烷/环氧丙烷嵌段共聚物（可获自 BASF）；环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物，例如 PLURONIC L101（可获自 BASF）；聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段共聚物，例如 PLURONIC P105（可获自 BASF），和环氧乙烷/环氧丙烷共聚物（可获自 BASF）。优选地，环氧树脂乳液含有两种或更多种表面活性剂。在优选的实施方案中，在环氧树脂乳液中使用（1）环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物和（2）聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段共聚物的组合（例如 PLURONIC L101 和 PLURONIC P105）。一种或多种表面活性剂可以以 10-25% 的量，和最优选以 18% 的量存在于环氧树脂乳液中。

环氧树脂乳液以大约 60 至大约 90 重量%固含量，和优选大约 70-80 重量%固含量的量存在于胶料组合物中。

在传统粘合剂和本发明粘合剂中基于均匀吸收的丝束上理论固含量百分比的比较列在表 1 中。

表 1

			实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
材料	107B	111A	158B	SE 1200	SE 2350	SE 2350 mod2	SE 2350 mod3	193	973
PE-412									55.8%
25-2828									32.9%
EE732									9.8%
AD-501	75.51%								
AD-502		65.96%	68.17%	65.88%					
Epirez 3511 W60					76.2%	71.1%	64.1%		
Hydrosize U6-01						5.0%	5.2%		
A-174	7.23%	4.37%		6.30%			6.3%		
A-1100	1.01%				0.63%	0.63%	0.64%		1.2%
A-187		4.56%	8.28%	4.56%	13.8%	13.8%	14.0%		
Z6026								58.4%	
A-1387								41.6%	
柠檬酸	3.45%		0.57%						
EMERY 6760	0.75%	1.69%	1.54%	0.70%	0.05%	0.12%	0.2%		0.3%
PEG 400 MO	9.75%	21.67%	19.77%	21.01%					
PEG 200 ML					8.1%	8.0%	8.2%		
PVP-K90	2.30%								
Mono PE		1.76%	1.67%	0.44%					
Emerstat 6660A				1.10%	0.6%	0.7%	0.6%		
硼酸					0.6%	0.6%	0.6%		
合计	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%

表 2 (物理试验数据)

		13722	SE1200	R25H	SE1200	SE2350 M2	13740	377M	SE2350 M3
玻璃 类型		Advantex	Advantex	Advantex	HP 玻璃	HP 玻璃	HP 玻璃	HP 玻璃	HP 玻璃
TEX (gr/km)		1244	1212	1143	1202	1200	1164	1162	1200
H ₂ O (%)		0.0092	0.0091	0.0083	0.0067	0.0075	0.0073	0.0121	0.0075
LOI (%)		0.4759	0.5234	0.3805	0.6397	0.6072	0.4721	0.6538	0.4700

表 3 (挠曲数据--环氧树脂)

		13722	SE1200	R25H	SE1200	SE2350 M2	13740	377M	SE2350 M3
玻璃 类型		Advantex	Advantex	Advantex	HP 玻璃	HP 玻璃	HP 玻璃	HP 玻璃	HP 玻璃
玻璃 含量	(%)	70.02	65.61	63.52	66.16	67.4	64.69	64.91	66.74
强度	(Mpa)	1234	1206	1130	1334	1362	1271	1251	1246
强度 65%	(Mpa)	1110	1192	1163	1303	1297	1279	1253	1203
模量	(Mpa)	34187	33691	29191	36636	36928	34905	33950	36502
模量 65%	(Mpa)	30755	33280	30055	35786	35155	35122	34012	35232

表 4 (挠曲数据--聚酯)

		13722	SE1200	R25H	SE1200	SE2350 M2	13740	377M	SE2350 M3
玻璃 类型		Advantex	Advantex	Advantex	HP 玻璃	HP 玻璃	HP 玻璃	HP 玻璃	HP 玻璃
玻璃 含量	(%)	67.15	66.85	63.37	66.65	65.65	64.49	64.47	66.91
强度	(Mpa)	1432	1526	1461	1578	1435	1487	1419	1574
强度 65%	(Mpa)	1371	1470	1509	1526	1416	1503	1434	1514
模量	(Mpa)	36829	34441	29759	34112	32280	31616	28773	34611
模量 65%	(Mpa)	35245	33166	30729	32986	31861	31939	29078	33289

表 5 (短梁数据--环氧树脂)

		13722	SE1200	R25H	SE1200	SE2350 M2	13740	377M	SE2350 M3
玻璃 类型		Advantex	Advantex	Advantex	HP 玻璃	HP 玻璃	HP 玻璃	HP 玻璃	HP 玻璃
玻璃 含量	(%)	61.37	61.59	59.52	64.34	62.71	60.17	62.33	63.75
强度	(Mpa)	52.9	46.9	43.0	52.9	53.9	50.5	54.0	51.6
强度 65%	(Mpa)	56.8	50.1	47.7	53.6	56.4	55.4	56.9	52.9

表 6 (短梁数据--聚酯)

玻璃含量	(%)	65.59	63.24	56.41	59.37	58.06	66.71	63.63	60.12
强度	(Mpa)	43.2	52.8	46.5	53.1	45.1	47.5	50.3	50.4
强度 65%	(Mpa)	42.7	54.6	54.5	59.1	51.3	45.9	51.7	55.4

表 7 (压缩数据--环氧树脂)

		13722	SE1200	R25H	SE1200	SE2350 M2	13740	377M	SE2350 M3
玻璃类型		Advantex	Advantex	Advantex	HP 玻璃	HP玻璃	HP玻璃	HP玻璃	HP玻璃
玻璃含量	(%)	67.42	64.63	69.76	65.75	66.00	65.20	64.75	66.68
强度	(Mpa)	537.37	565.34	704.03	566	525.31	539.39	665.67	637.21
强度 65%	(Mpa)	511.3	569.5	637.0	557.5	514.8	537.3	669.0	615.8

表 8 (压缩数据--聚酯)

		13722	SE1200	R25H	SE1200	SE2350 M2	13740	377M	SE2350 M3
玻璃类型		Advantex	Advantex	Advantex	HP 玻璃	HP玻璃	HP玻璃	HP玻璃	HP玻璃
玻璃含量	(%)	65.45	64.76	63.86	66.42	66.19	67.30	64.98	67.09
强度	(Mpa)	740.28	792.3	683.47	791.9	536.81	712.53	760.44	778.72
强度 65%	(Mpa)	733.6	796.1	699.1	769.4	524.0	679.7	760.7	746.2

HP 玻璃由表 9A-9C 中所列的实施例中所示的一系列玻璃组合物制成，将其在铂坩锅中或在连续铂衬里熔炉中熔融以测定玻璃和由其制成的纤维的机械和物理性能。用于产生表 1-8 中的数据的数据的纤维示于实施例 14 中。物理性能的测量单位为：粘度 (°F)、液相温度 (°F) 和 ΔT (°F)。在一些实施例中，将玻璃纤维化并测量强度 (KPsi)、密度 (g/cc)、模量 (MPsi)、软化点 (°F) 和热膨胀系数 (CTE) (in/in (°F))。

使用旋转转子粘度计测量本发明中纤维化粘度的温度。纤维化粘度被定义为 1000 泊。通过将填充有玻璃的铂容器放在热梯度炉中 16 小时，测量本发明中的液相线。存在晶体的最高温度被视为液相温度。在单玻璃纤维上使用声波技术测量模量。在原始单纤维上测量拉伸强度。在 25 至 600°C 的温度范围内用膨胀计测量 CTE。使用 ASTM C338

纤维伸长法测量软化点温度。

表 9A

玻璃	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
SiO ₂	62.63	62.42	61.75	63.01	63.07	63.16
CaO	8.49	8.64	8.57	4.84	4.85	4.8
Al ₂ O ₃	18.50	18.54	18.82	19.99	20.03	19.76
MgO	9.47	9.64	9.65	11.26	11.28	11.33
Na ₂ O	0.70	0.69		0.70	0.70	
TiO ₂	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.02
Fe ₂ O ₃	0.20	0.05	0.045	0.20	0.05	0.037
测得的粘度 (°F)	2491	na	na	2514	na	na
测得的液相线 (°F)	2261	2247	na	2335	na	na
测得的 DT (°F)	230	na	na	179	na	na
测得的强度 (KPsi)	672	na	na	695	na	na
测得的密度 (g/cc)	2.556	na	na	2.530	na	na
测得的模量 (MPsi)	12.4	12.6	na	12.6	12.7	na
软化点 (°F)	na	na	na	1765	na	na
CTE in/in/(° F)	na	na	na	2.28x10 ⁻⁶	na	na

表 9B

玻璃	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12
SiO ₂	62.32	63.89	63.14	61.39	61.39	65.00
CaO	11.56	11.21	11.96	11.96	8.71	13.00
Al ₂ O ₃	17.25	16.39	16.39	18.14	18.89	15.00
MgO	7.98	6.62	6.62	6.62	9.62	5.00
Na ₂ O	0.70	0.75	0.75	0.75	0.25	1.00
TiO ₂	0.00	0.75	0.75	0.75	0.75	1.00
Fe ₂ O ₃	0.20	0.39	0.39	0.39	0.39	
测得的粘度 (°F)	2458	2493	2435	2431	2434	2509
测得的液相线 (°F)	2301	2268	2294	2353	2261	2226
测得的 DT (°F)	157	225	141	78	173	283
测得的强度 (KPsi)	632	636	622	615	682	612
测得的密度 (g/cc)	2.573	2.553	2.567	2.567	2.564	na
测得的模量 (MPsi)	12.2	12.2	12.2	12.2	12.6	na
软化点 (°F)	1729	na	na	na	na	na
CTE in/in/(° F)	2.77x10 ⁻⁶	na	na	na	na	na

表 9C

玻璃	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18
SiO ₂	63.89	62.16	64.00	63.89	65.00	65.00
CaO	6.96	8.03	4.00	8.96	14.00	12.50
Al ₂ O ₃	18.64	19.12	20.00	18.89	15.00	15.00
MgO	9.62	9.69	11.00	6.62	5.00	5.00
Na ₂ O	0.25	1.00	1.00	0.75	0.00	1.00
TiO ₂	0.25	0.00	0.00	0.75	1.00	1.00
Fe ₂ O ₃	0.39	0.00	0.00	0.14	0.00	0.50
测得的粘度(°F)	2513	2510	2548	2565	2481	2523
测得的液相线(°F)	2337	2320	2401	2288	2403	2227
测得的DT(°F)	176	190	147	277	78	296
测得的强度(KPsi)	695	654	na	na	604	na
测得的密度(g/cc)	2.480	na	na	na	2.546	na
测得的模量(MPsi)	12.3	na	na	na	11.9	na
软化点(°F)	na	na	na	na	na	na
CTE in/in/(°F)	na	na	na	na	na	na

如本领域中理解的那样，由于统计惯例（例如，舍入和平均）和一些组合物可能包括未列出的杂质的事实，上述示例性的本发明的组合物不总是总计 100% 所列组分。当然，组合物中包括任何杂质在内的所有组分的实际量总是为总计 100%。此外，应该理解的是，在组合物中列出量少的组分时，例如大约 0.05 重量% 或更少的量，这些组分可能以原材料中存在的痕量杂质的形式存在而非有意加入。

另外，一些组分可添加到组合物批料中例如以利于加工，其随后除去，由此形成基本不含这类组分的玻璃组合物。因此，例如，在本发明的商业实施中，微量组分例如氟和硫酸盐可以作为痕量杂质存在于提供二氧化硅、氧化钙、氧化铝和氧化镁组分的原材料中，或它们可以是在制造过程中基本上被除去的加工助剂。

胶料组合物中所用的硅烷包包括至少一种氨基硅烷偶联剂和至少一种环氧硅烷偶联剂。胶料组合物的硅烷包中所用的偶联剂可以具有可与玻璃表面反应以除去不想要的羟基的可水解基团和一个或多个可与成膜聚合物反应以将该聚合物与玻璃表面化学连接的基团。特别地，偶联剂优选包括 1-3 个可与玻璃纤维表面相互作用的、可水解官能团和一个或多个与聚合物母体相容的有机基团。

用在硅烷包中的合适的偶联剂具有与硅烷的硅原子的易水解键，或其水解产物。本胶料组合物中可用的硅烷偶联剂可以以官能团氨基、

环氧基、叠氮基、乙烯基、甲基丙烯酰氧基、脲基和异氰酸根为特征。此外，偶联剂可以包括经不可水解键连接到硅烷的硅原子上的丙烯酰基或甲基丙烯酰基。

用在硅烷包中的偶联剂包括含有结构 $\text{Si}(\text{OR})_2$ 的甲硅烷，其中 R 是有机基团，例如烷基。低级烷基，例如甲基、乙基和异丙基是优选的。硅烷偶联剂用于在后续加工过程中增强成膜剂与玻璃纤维的粘合并降低起毛水平或断裂纤维长丝水平。适合用在硅烷包中的氨基硅烷偶联剂的实例包括，但不限于，氨基丙基三乙氧基硅烷（来自 GE Silicones 的 A-1100），N- β -氨基乙基- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷（来自 GE Silicones 的 A-1120），N-苄基- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷（来自 GE Silicones 的 Y-9669）和双- γ -三甲氧基甲硅烷基丙基胺（来自 GE Silicones 的 A-1170）。优选地，氨基硅烷偶联剂是氨基丙基三乙氧基硅烷（来自 GE Silicones 的 A-1100）。氨基硅烷偶联剂可以以 0.4-0.8 重量%固含量，优选 0.4-0.6 重量%固含量的量存在于胶料组合物中。尽管不希望受制于理论，但认为本发明的胶料组合物中最小量氨基硅烷偶联剂的存在改进最终产品的机械性能。添加到胶料组合物中的过多氨基硅烷偶联剂可能损害机械性能。

合适的环氧硅烷偶联剂的非限制性实例包括环氧丙氧基聚亚甲基三烷氧基硅烷，例如 3-环氧丙氧基-1-丙基-三甲氧基硅烷；丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基聚亚甲基三烷氧基硅烷，例如 3-甲基丙烯酰氧基-1-丙基三甲氧基硅烷； γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷（可获自 GE Silicones 的 A-187）； γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷（可获自 GE Silicones 的 A-174）； α -氯丙基三甲氧基硅烷（可获自 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 的 KBM-703）； α -环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷（可获自 GE Silicones 的 A-2287）；和乙烯基-三-(2-甲氧基乙氧基)硅烷（可获自 GE Silicones 的 A-172）。在至少一种优选实施方案中，环氧硅烷偶联剂是上述 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷（A-187）。甲基丙烯酰氧基硅烷，例如 A-174 的使用改进上胶的纤维与乙烯基酯和聚酯树脂的相容性。环氧硅烷偶联剂可以以 10-20

重量%固含量, 优选 10-16 重量%固含量, 更优选 10-14 重量%固含量的量存在于胶料组合物中。

另外, 胶料组合物含有至少一种非离子型润滑剂。胶料组合物中的非离子型润滑剂充当“湿润滑剂”并且在长丝缠绕过程中为纤维提供额外保护。此外, 非离子型润滑剂有助于减轻起毛的发生。非离子型润滑剂的特别合适的实例包括 PEG 200 单月桂酸酯(聚乙二醇脂肪酸酯, 可商购于 Cognis) 和 PEG 600 单油酸酯(Cognis)。其它非限制性实例包括聚烷撑二醇脂肪酸酯, 例如 PEG 600 单硬脂酸酯(聚乙二醇单硬脂酸酯, 可获自 Cognis)、PEG 400 单硬脂酸酯(Cognis)、PEG 400 单油酸酯(Cognis) 和 PEG 600 单月桂酸酯(Cognis)。在最优选的实施方案中, 非离子型润滑剂是 PEG 200 单月桂酸酯。非离子型润滑剂可以以大约 6-10 重量%固含量, 优选 7-9 重量%固含量的量存在于胶料组合物中。

除了非离子型润滑剂外, 胶料组合物还含有至少一种阳离子型润滑剂和至少一种抗静电剂。阳离子型润滑剂有助于减轻长丝间磨损。阳离子型润滑剂的合适实例包括, 但不限于, 可以以商品名 EMERY 6760L 商购自 Cognis 的聚乙烯亚胺聚酰胺盐、硬脂酸乙醇酰胺, 例如 Lubesize K-12(AOC)、CIRRASOL 185AE(Unichemie) 和 CIRRASOL 185AN(Unichemie)。胶料组合物中存在的阳离子型润滑剂的量优选为足以提供形成低起毛性涂层的活性润滑剂水平的量。在至少一个示例性实施方案中, 阳离子型润滑剂以 0.01-1.0 重量%固含量, 优选 0.03-0.06 重量%固含量的量存在于胶料组合物中。在此尤其适用的抗静电剂包括可溶于胶料组合物中的抗静电剂。合适的抗静电剂的实例包括化合物例如 EMERSTAT 6660A 和 EMERSTAT 6665(可获自 Emery Industries, Inc. 的季铵抗静电剂) 和 LAROSTAT 264A(可获自 BASF 的季铵抗静电剂)、氯化四乙基铵和氯化锂。抗静电剂可以以 0.4-0.8 重量%固含量, 优选 0.4-0.6 重量%固含量的量存在于胶料组合物中。

胶料组合物中存在的阳离子型润滑剂和抗静电剂的总量可以为 0.4-0.8 重量%固含量, 优选 0.4-0.7 重量%固含量。但是, 胶料组合

物中存在的阳离子型润滑剂和抗静电剂的量优选是小于或等于大约 1.0 重量%固含量的量。

此外，胶料组合物可以含有少量的至少一种弱有机酸。尽管不希望受制于理论，但认为柠檬酸，用于调节 pH 值的胶料组合物的传统酸添加剂，如果在玻璃纤维干燥过程中大量使用，可能过早打开成膜剂和环氧硅烷中的环氧基团，这可能造成机械性能的降低。在本发明的胶料组合物中，可以在本发明的胶料组合物中加入痕量的乙酸、甲酸、琥珀酸和/或柠檬酸以水解偶联剂中的硅烷而不会过早地打开环氧基。优选有机酸为乙酸。在尤其优选的实施方案中，有机酸（例如乙酸）以 0.4-1.0 重量%固含量，优选 0.5-0.7 重量%固含量的量存在于胶料组合物中。

此外，胶料组合物含有能够为胶料组合物提供硼原子的含硼化合物。假定从含硼化合物中释放的硼原子与氨基硅烷在玻璃界面处作用以助于使其余胶料组分粘附到玻璃纤维上。此外，已经发现，含硼化合物例如硼酸在胶料组合物中与氨基硅烷（例如 A-1100）和环氧硅烷（例如，A-187）的组合改进最终产品的机械性能。合适的含硼化合物的非限制性实例包括硼酸和硼酸盐例如氧化硼、四硼酸钠、偏硼酸钾、四硼酸钾、二硼酸铵、四氟硼酸铵、四氟硼酸丁铵、四氟硼酸钙、氟硼酸锂、四氟硼酸钾、四氟硼酸钠、四氟硼酸四丁铵、四氟硼酸四乙铵和四氟硼酸锌。优选地，含硼化合物是硼酸。含硼化合物以 0.2-3.0 重量%固含量，优选 0.2-1.0 重量%固含量，最优选 0.2-0.6 重量%固含量的量存在于胶料组合物中。

有机酸（例如乙酸）和硼酸在胶料组合物中的组合合意地赋予胶料组合物 3.0-7.0，更优选 3.5-5.5 的 pH 值。

任选地，胶料组合物可以含有聚氨酯成膜剂例如 BAYBOND 2297（Bayer）、BAYBOND PU403（Bayer）和 W-290H（Chemtura）或环氧/聚氨酯成膜剂例如 Epi-Rez 5520-W-60（Hexion Specialties Chemicals Incorporated）。

EPI-REZ Resin 3510-W-60，低分子量液体双酚 A 环氧树脂（EPON™

Resin 828-型) 的水分散体; EPI-REZ Resin 3515-W-60, 半固体双酚 A 环氧树脂的水分散体; EPI-REZ Resin 3519-W-50, CTBN (丁二烯-丙烯腈) 改性的环氧树脂的水分散体; EPI-REZ Resin 3520-WY-55, 含有机共溶剂的半固体双酚 A 环氧树脂 (EPON 1001-型) 的水分散体; EPI-REZ Resin 3521-WY-53, EPI-REZ Resin 3520-WY-55 分散体的较低粘度形式; EPI-REZ Resin 3522-W-60, 固体双酚 A 环氧树脂 (EPON 1002-型) 的水分散体; EPI-REZ Resin 3535-WY-50, 含有机共溶剂的固体双酚 A 环氧树脂 (EPON 1004-型) 的水分散体; EPI-REZ Resin 3540-WY-55, 含有机共溶剂的固体双酚 A 环氧树脂 (EPON 1007-型) 的水分散体; EPI-REZ Resin 3546-WH-53, 含非 HAPS 共溶剂的固体双酚 A 环氧树脂 (EPON 1007-型) 的水分散体; EPI-REZ Resin 5003-W-55, 平均官能度为 3 的环氧化双酚 A 线型酚醛清漆树脂 (EPON SU-3 型) 的水分散体; EPI-REZ Resin 5520-W-60, 氨基甲酸酯改性的双酚 A 环氧树脂的水分散体; EPI-REZ Resin 5522-WY-55, 含有机共溶剂的改性双酚 A 环氧树脂 (EPON 1002-型) 的水分散体; EPI-REZ Resin 6006-W-70, 平均官能度为 6 的环氧化邻甲酚线型酚醛清漆树脂的水分散体, 各自可商购自 Resolution Performance Products。

聚氨酯成膜剂通过增韧树脂/胶料界面来提高丝束完整性和机械疲劳性能。增韧的树脂界面产生具有改进的抗开裂性并具有提高或改进的机械性能例如改进的强度的最终复合产品。氨基甲酸酯成膜剂可以以大约 2 至大约 10 重量%固含量, 优选 2.5-7.5 重量%固含量, 和最优选大约 5.1 重量%固含量的量存在于胶料组合物中。合适的聚氨酯分散体包括聚氨酯乳液例如可获自 HYDROSIZE Technologies, Inc (Raleigh, NC, USA) 的 HYDROSIZE U1-01, U1-03, U2-01, U4-01, U5-01, U6-01, U6-03 和 U7-01。

胶料组合物进一步包括水以溶解或分散活性固体以用于涂布。水的添加量可足以将水性胶料组合物稀释至适合于施涂到玻璃纤维上的粘度并实现在纤维上的所需固含量。胶料的混合固含量可以为大约 1.0 至大约 15%, 优选大约 5 至大约 10%, 和最优选大约 8.0 至大约 8.5%。

在优选实施方案中，胶料组合物可以含有最多大约 92%水。

胶料组合物中所用的组分的范围列在表 10 中。

表 10

胶料组分	重量%固含量
环氧树脂乳液	60-90
氨基硅烷偶联剂	0.4-0.8
氨基甲酸酯成膜剂	2-10
环氧硅烷偶联剂	10-20
非离子型润滑剂	6-10
阳离子型润滑剂/抗静电剂	0.4-0.8
乙酸	0.4-1.0
硼酸	0.2-3.0
聚氨酯或环氧/聚氨酯成膜剂	0-10
水	余量

本发明的优选的水性胶料组合物列在表 11 中。

表 11

胶料组分	重量%固含量
环氧树脂乳液	70-80
氨基甲酸酯成膜剂	2.5-7.5
氨基硅烷偶联剂	0.4-0.6
环氧硅烷偶联剂	10-14
非离子型润滑剂	7-9
阳离子型润滑剂/抗静电剂	0.4-0.7
乙酸	0.5-0.7
硼酸	0.2-1.0
聚氨酯成膜剂	0-5
水	余量

胶料组合物可以通过在搅拌下在主混合容器中添加水、乙酸和氨基硅烷偶联剂来制造。如果必要，用追加的乙酸将 pH 值调节至小于 5.5 的 pH 值。一旦达到小于 5.5 的 pH 值，在主混合容器中加入环氧硅烷偶联剂并将混合物搅拌以水解硅烷偶联剂。一旦硅烷水解完成，在主混合容器中加入含环氧树脂乳液、氨基甲酸酯、非离子型润滑剂和水预混物。随后在搅拌下分别加入阳离子型润滑剂、抗静电剂和硼酸。如果必要，将主混合物调节至大约 3.0-7.0 的最终 pH 水平。

胶料组合物可以施加到通过传统技术例如通过将熔融玻璃牵拉穿过加热口模以形成基本上连续的玻璃纤维而形成的玻璃丝束上。可以使用任何类型的玻璃，例如 A-型玻璃、C-型玻璃、E-型玻璃、S-型玻璃、R-型玻璃、AR-型玻璃、E-CR-型玻璃（可以以商品名 ADVANTEX 商购自 Owens Corning）或其改性体。尽管可以使用任何玻璃纤维，但在使用高性能（HP）玻璃纤维时胶料性能最优化。胶料组合物可以施加到直径为大约 5 至大约 30 微米的纤维上，其中大约 9 至大约 30 微米直径的纤维更优选。为了用在风轮机叶片用途中，优选直径为大约 12 至 19 微米和 400 至 8000 tex。此外，胶料组合物可施加到单丝或复丝纤维束上。各丝束可以含有大约 2000-4000 根纤维。

胶料组合物可以以任何使用任何传统施涂技术的传统方式施加到纤维上，例如通过喷涂或将要上胶的纤维拉过用胶料组合物润湿的旋转或静止辊。理想地，胶料组合物中具有尽可能低的含湿量以减轻胶料迁移到最终干燥包装外。胶料组合物可以以足以为纤维和最终湿包装品提供大约 3 重量%至大约 15 重量%的湿含量的量施加到纤维上。但是，优选施加胶料组合物以使最终湿包装品的含湿量为大约 5-10 重量%，优选大约 5-8 重量%，和最优选大约 5-6 重量%。通过减少胶料组合物和因此最终湿包装品中的水量，减轻或消除最终包装品中可能出现的迁移。因此，通过使用本发明的胶料组合物，减少或消除由于胶料迁移而必须作为废物除去的包装品外部部分的量。

胶料组合物优选施加到玻璃纤维上并干燥以使胶料以纤维总重量

的大约 0.3 至大约 1.25 重量%的量存在于纤维上。这可以通过纤维的灼烧损失 (LOI) 来确定, 其为纤维在加热至足以燃烧的温度后或从纤维上热解有机胶料后产生的重量损失。

胶料组合物有利地用于涂布通过针织或编织应用而形成的织物中使用的纤维。例如, 纤维可以用胶料组合物涂布或处理并以常规方式形成织物。上胶的粗纱可以随后形成风轮机叶片和机舱、飞机内部和外部部件、车辆和基础设施铠板、传输电缆、汽车部件、高压釜例如 CNG/LNG 釜, 高压管道、油平台结构体、电子器件、陶瓷制品和耐热和过滤基材。将所得复合部件加热以固化树脂并将树脂冷却。由用胶料组合物上胶的纤维制成的复合部件表现出优异的强度和优异的加工特性例如丝束被环氧树脂更快浸渍、低断裂长丝水平和更平滑的部件表面。

已经大致描述了本发明, 参照以下列举的某些具体实施例可以获得进一步理解, 除非另行指明, 这些实施例仅为示例性目的提供而不是意在完全包括或限制性的。

实施例

用环氧 MGS L135i 树脂 (+ 137i 固化剂) 和用聚酯 Reichhold 513-575 (有限分布到 LM) 和用 ADVANTEX 和 HP-玻璃、17-1200 tex 粗纱挤拉杆。对杆施以分别依据 ISO 3597-2 和 ISO 3597-4 的 3 点弯曲试验和短梁剪切强度 (SBSS) 试验。

纤维为 17-1200 tex (标称), 其中 ADVANTEX 纤维是可获自 Owens Corning 的 13722(NG-T30-Wind Energy), 在 377M、SE1200、SE2350-M2、SE2350-M3 胶料中的 HP-玻璃纤维尚不可商购。尽管对于所有产品, 标称 tex 相同 (1200 tex), tex 的有效差异对 HP-玻璃而言产生 64.7% 至 67.4% 的玻璃含量, 对 ADVANTEX 玻璃而言产生 63.5% 至 70.0% 的玻璃含量。这两种玻璃之间的正确比较因此必须将这些差异考虑在内。

对于每一产品, 平均弯曲强度对于玻璃含量 (以 wgt 计) 作图并对于 HP-玻璃和 ADVANTEX 均对于玻璃含量绘制强度回归线。提供回归

线公式。在 66.1% (wgt) 的总平均玻璃含量下, HP-玻璃表现出比 ADVANTEX 高 9.3% 的弯曲强度。

上文已经大致并参照具体实施方案描述了本申请的本发明。尽管已经在被认为是优选实施方案的内容中阐述本发明, 但在一般公开内容中选择本领域技术人员已知的各种替代方案。除下列权利要求的陈述外, 本发明不受其它限制。

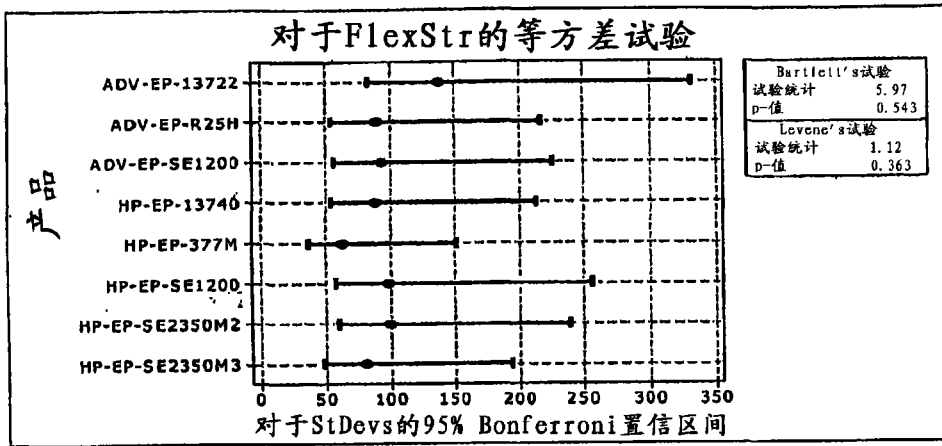


图1

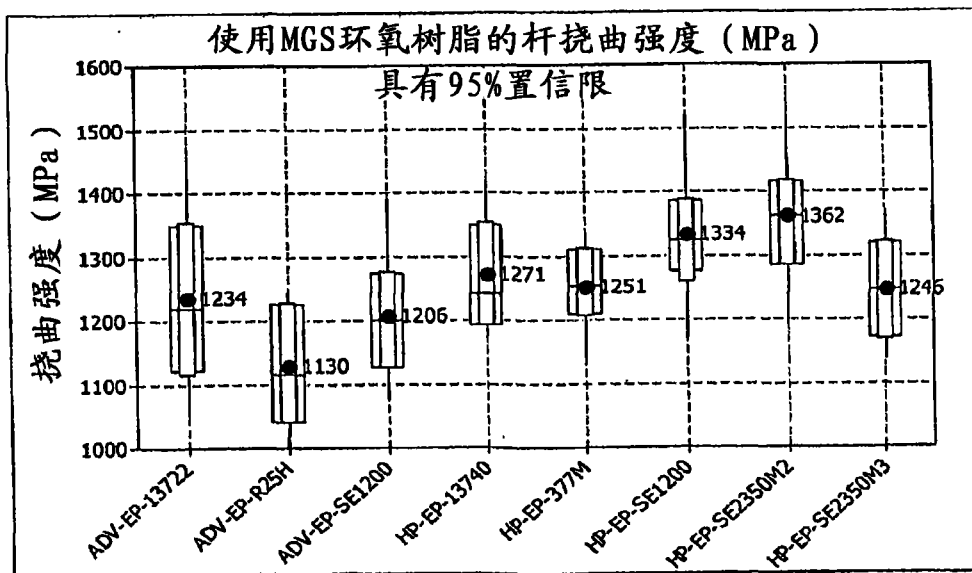


图2

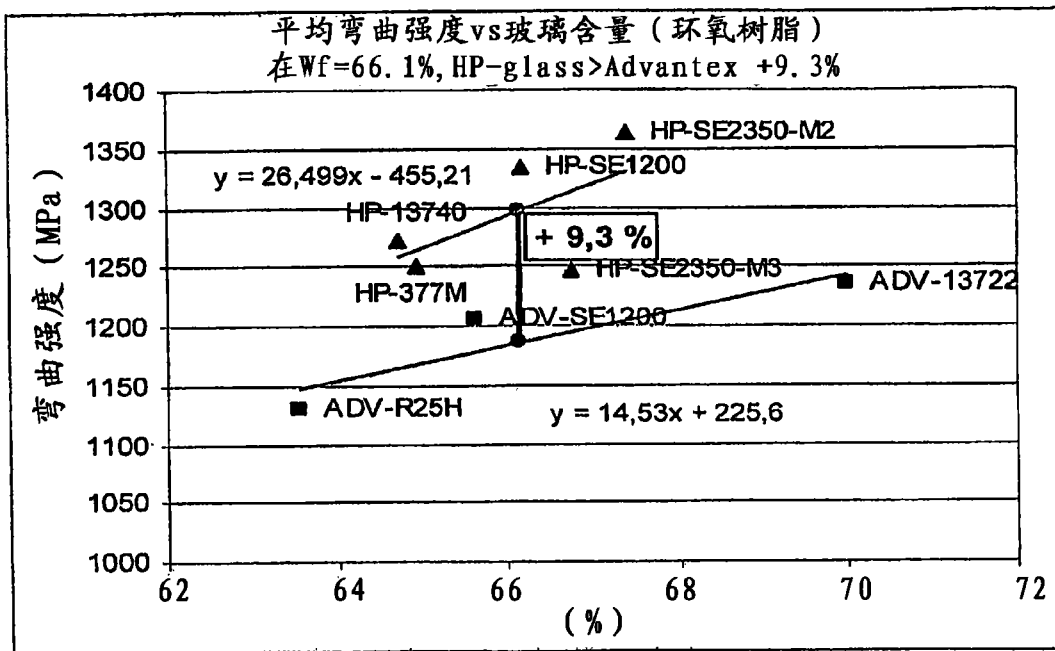


图 3