

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C03C 25/32 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02812462.6

[45] 授权公告日 2007 年 4 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1309671C

[22] 申请日 2002.6.5 [21] 申请号 02812462.6

[30] 优先权

[32] 2001. 6. 21 [33] FR [31] 01/08221

[86] 国际申请 PCT/FR2002/001904 2002. 6. 5

[87] 国际公布 WO2003/000611 法 2003. 1. 3

[85] 进入国家阶段日期 2003. 12. 22

[73] 专利权人 法国圣戈班韦特罗特斯有限公司

地址 法国香伯里

[72] 发明人 M·贡捷 D·隆比诺

[56] 参考文献

CN1259110A 2000. 7. 5

US4271229A 1981. 6. 2

WO9944960A1 1999. 9. 10

EP0356655A2 1990. 3. 7

审查员 康 蕾

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 钟守期 段晓玲

权利要求书 2 页 说明书 14 页

[54] 发明名称

上浆玻璃纱和上浆组合物以及含有所述纱的
复合材料

[57] 摘要

本发明目的是涂布有基本含水上浆组合物的玻璃纱, 该组合物含有至少一种聚氨酯 A 和至少一种聚酯 B, A/B 的重量比例小于 3。得到的玻璃纱用于增强聚合物材料以生产透明复合材料, 特别是用于轻质顶面的板。

1. 涂布有上浆组合物的玻璃纱，其特征在于所述组合物含有至少一种聚氨酯 A 和至少一种聚酯 B 的组合，A/B 的重量比例小于或等于 3。

2. 权利要求 1 所述的玻璃纱，其特征在于聚氨酯 A/聚酯 B 的重量比例为 0.05-2。

3. 权利要求 2 所述的玻璃纱，其特征在于聚氨酯 A/聚酯 B 的重量比例为 0.25-1.5。

4. 权利要求 1 - 3 之一所述的玻璃纱，其特征在于聚氨酯 A 具有的分子量小于 20000。

5. 权利要求 4 的玻璃纱，其特征在于聚氨酯 A 具有的分子量为 4000-14000。

6. 权利要求 1-3 之一所述的玻璃纱，其特征在于聚氨酯选自由至少一种聚异氰酸酯和至少一种具有脂族链和/或环脂族链的多元醇反应得到的聚氨酯。

7. 权利要求 1-3 之一的玻璃纱，其特征在于聚酯 B 选自由聚(烷撑二醇)和羧酸和/或羧酸酐反应得到的聚酯。

8. 权利要求 7 的玻璃纱，其特征在于聚酯是由聚(烷撑二醇)和苯二酸酐和马来酸酐反应得到的。

9. 权利要求 1-3 之一的玻璃纱，其特征在于组合物还包含至少一种偶联剂和/或至少一种润滑剂。

10. 权利要求 9 的玻璃纱，其特征在于偶联剂是包含一种或多种丙烯酰氧基、异丁烯酰氧基、甘氨酸氧基 或氨基有机官能团的化合物。

11. 权利要求 10 的玻璃纱，其特征在于偶联剂是硅烷。

12. 权利要求 11 的玻璃纱，其特征在于偶联剂是烷氧基硅烷。

13. 权利要求 1-3 之一的玻璃纱，其特征在于其灼烧损失低于 1.5%。

14. 权利要求 1-3 之一的玻璃纱，其特征在于它是由直径为 9-16 μm 的单丝组成的。

15. 权利要求 1-3 之一的玻璃纱，其特征在于其线性密度为 15-60 特。

16. 用于涂布权利要求 1-15 之一玻璃纱的上浆组合物，其特征在于它含有：

- 至少一种聚氨酯 A，
- 至少一种聚酯 B，
- 至少一种润滑剂，
- 至少一种偶联剂，
- 以及水，

A/B 重量比例为小于 3。

17. 权利要求 16 的组合物，其特征在于它包含：

- 0.5-5 重量 % 聚氨酯 A，
- 1.5-5.85 重量 % 聚酯 B，
- 0.02-0.04 重量 % 润滑剂，
- 0.10-0.33 重量 % 偶联剂，
- 以及至少 90 % 水。

18. 权利要求 17 的组合物，其特征在于它包含：

- 2-5 重量 % 聚氨酯 A，
- 3.65-5.85 重量 % 聚酯 B。

19. 权利要求 17 的组合物，其特征在于它包含：

- 0.65-1.65 重量 % 聚氨酯 A，
- 1.60-2.6 重量 % 聚酯 B。

20. 权利要求 16-19 之一的组合物，其特征在于其干提取物为 2-10 重量 %。

21. 权利要求 16-19 之一的组合物，其特征在于它还包含至少一种抗静电剂和/或交联剂和/或氧化剂。

22. 板复合材料，该材料含有至少一种热固性聚合物材料和增强玻璃纱，其特征在于全部或部分纱由权利要求 1-15 之一的纱构成。

23. 权利要求 22 所述的板复合材料，其特征在于聚合物材料选自聚酯类、乙烯基酯类、丙烯酸类、酚醛树脂类和环氧树脂类。

24. 权利要求 22 或 23 的板复合材料，其特征在于它具有的抗张强度高于 100MPa。

上浆玻璃纱和上浆组合物以及含有所述纱的复合材料

本发明涉及涂布有上浆组合物(*composition d'ensimage*)的玻璃纱(*fil*s),该玻璃纱用于增强聚合物类有机材料,本发明还涉及用于涂布这些纱的上浆组合物与含有这些纱的复合材料。

一般地,在工业上由多孔喷丝头流出熔融玻璃流束生产用于增强的玻璃纱。这些流束采用机械方法拉制成连续单丝形式,然后并合成基本纱(*fil*s de base),这些纱再例如通过卷绕收集在旋转支撑件上。在它们合并前,这些单丝通过适当的设备—例如涂布辊—涂布一种上浆组合物。

因多种原因之故上浆组合物已证明为是必须的。首先,该组合物在生产纱时防止这些玻璃单丝磨损,这种磨损是这些单丝在用作导向与收集它们的构件上高速运行时摩擦产生的。然后,该上浆组合物能够赋予纱的粘着性,同时在构成纱的单丝之间产生粘结,这还使此纱更完整,操作更容易。该上浆组合物同样在生产基于聚合物的复合材料时起着重要的作用,该聚合物由这些玻璃纱增强,促进由流体树脂形态的聚合物润湿和浸渍这些纱。

待增强材料可以不同的形态包含玻璃纱:连续或切断的纱、织物,连续或切断纱的垫(*mats*)等。

这些用作壁和顶部的透明板所使用的复合材料通常由长度为约50mm或更长的切断玻璃纱进行增强。这些板尤其可以通过以下方法得到:该方法包括切断源自输送带之上的一个或多个纱筒(*enroulement*)的玻璃纱,所述输送带输送聚合物树脂床,该聚合物树脂用于浸渍这些纱,该树脂具有合适的稠度(例如,液态、半液态或浆状)并可以被聚合。

该方法简单,并且同时可根据树脂和用于毯形物(*tapis*)中的纱的密度作修正,因而特别适用于生产基于下列热固性聚合物的透明的、平的或波状的板:聚酯类、乙烯基酯类、丙烯酸类、酚类或环氧树脂类。此类板所要求的特性是优美的外观、尽可能少的可见纱(尤其称为“白色纱”)、好的机械性能、可能的美好耐气候性,对于透明板,要求具有好的透明度。

采用这种方法得到的复合材料的质量在很大程度上取决于玻璃纱和涂布玻璃纱的浆所提供的性能。尤其寻求可以在切断的时候使纱开松 (ouvrir), 然后使得它们以均匀的方式落在传输带上的上浆组合物。

这些上浆组合物涂覆的纱还应该可以很容易被树脂润湿或浸渍至其中心 (coeur) (即组成纱的单丝表面)。如果浸渍不完善, 则有在树脂中进入气泡的危险, 并且这些纱具有乳白色外观, 使它们是透过板可见的, 因此降低了最终的优美外观并有损于透明度。

还希望这些上浆组合物可以进行快速加工, 尤其希望在相对短—约 5-15 秒—的时间内浸渍这些纱, 这是工业条件下生产这些复合材料所必须的。

最后, 需要这些板具有适合于其用途的合适的机械增强性能, 特别是好的抗张强度 (résistance à la rupture en traction)。

但是, 此外, 如果上浆组合物可以使纱开松 (s'ouvrir), 它应该保持纱足够的完整性以避免其在切断时分裂 (éclate)。纱的分裂释放组成纱的单丝, 且这些单丝易于聚集而形成“绒毛 (bourre)”。绒毛的存在具有两个主要的缺点: 首先, 阻碍了切割设备很好的运行, 随后它聚集成团地落在毯形物上, 这有损于浸渍质量和得到的板的质量。

因此, 可以看到, 这样的组合物是难以研制的, 因为目标性能彼此几乎不相容, 因此必需采取最好的折中方案。

已推荐了适用于在基于聚合物的复合材料中增强用的玻璃纱, 特别是用于形成成型部件 (élément profilé) 或透明板。这些纱涂覆有含水上浆组合物, 该含水上浆组合物一般包含至少一种粘合剂和以及结合的其它的上浆用试剂, 如润滑剂、偶联剂、抗静电剂等。

在 US-A-4752527 中, 所推荐的上浆组合物包含作为粘合剂的基于双酚 A 的聚酯 (称为“双酚 A 型聚酯”)、偶联剂、润滑剂和抗静电剂。组合物中固体的含量为 1-30 重量%。

在 US-A-5219656 中, 公开了上浆组合物包含作为粘合剂的双酚 A 型聚酯或环氧树脂、偶联剂、润滑剂和烯丙基化合物特别是三烯丙基氰脲酸酯 (triallylcyanurate)。在玻璃纱表面上该三烯丙基氰脲酸酯化合物的存在可以得到较长期保持其透明特征的复合材料。

在 US-A-5242958 和 US-A-5604270 中，粘合剂是环氧树脂，其单独使用或与双酚 A 型聚酯、聚氨酯、聚（脲-氨酯）（poly（urée uréthane））、聚酯氨酯（polyesteruréthane）或聚醚氨酯（polyetheruréthane）组合使用。组合物还包含偶联剂和润滑剂。

还推荐了使用不饱和化合物作为粘合剂，该不饱和化合物具有一定的不饱和度以控制玻璃纱浸渍速度。

在 US-A-4789593 中，上浆组合物包含环氧化聚酯或酯化的环氧树脂以及润滑剂和偶联剂，该环氧化聚酯或酯化的环氧树脂每摩尔包含少于 1.5 个脂族双键，而且脂族不饱和度与芳族不饱和度的比例小于 0.1。

在 US-A-6139958 中，粘合剂是双酚 A 型聚酯或由一种或多种脂肪酸酯化的环氧树脂，该脂肪酸每摩尔包含少于 1.4 个脂族双键，而且脂族不饱和度与芳族不饱和度的比例小于 0.1，其与聚（乙酸乙烯酯）混合使用。组合物还包含偶联剂、润滑剂和抗静电剂。

在已描述的组合物中聚酯的作用是改善待由树脂润湿或浸渍的玻璃纱的性能，可以得到具有很高透明度的板。这些涂覆有浆的纱在切断时保持开松的能力不太好，而且其加工不令人满意。

本发明的目的是研制涂覆上浆组合物的玻璃纱，使其较易加工，这尤其是由于在切断时它们开松的方式改善，同时该玻璃纱使得可以得到具有优美的外观、包含很少可见纱和好的机械性能的透明复合材料板。正如上面所提到的，以下是必需的：这些切断的纱必须能均匀分布在传输带上并形成均匀的毯形物（tapis homogène）而没有任何纱的聚集，以及可以快速被树脂浸渍。

这些目的由本发明实现，本发明的目的是涂覆有基本含水的上浆组合物的玻璃纱，该组合物的特征在于其组合至少一种聚氨酯（下面称为(A)）和至少一种聚酯（下面称为(B)），其中 A/B 的重量比例小于 3。

在本发明中，关于“涂布有上浆组合物的玻璃纱”，它应当理解是“已涂布含有...的上浆组合物”的玻璃纱，即不仅是涂布上述组合物的玻璃纱，例如在紧接一个或多个涂胶构件出口处所得到的玻璃纱，而且还是在经过一次或多次其它处理，例如一个或多个干燥步骤后这些同样的玻璃纱，其处理的目的在于除去组合物中存在的水和任

选的溶剂，和/或经过所述组合物的某些组分的聚合/交联作用后这些同样的玻璃纱。

在本发明的范围内，关于“纱”，它始终应当理解是多根单丝在喷丝头下集合得到的基本纱、由这些纱得到的产物，尤其是这些基本纱并合成的粗纱。多根基本纱由多个纱筒同时退卷，然后将它们集合成纱束（*mèches*），这些纱束卷绕在旋转支撑件上，这样可以完成这样一些集合。这还可以是“直接”粗纱，该粗纱的支数（或每单位长度质量）与通过直接在喷丝头下集合单丝，再绕在旋转支撑件上的纱筒所得到的合并粗纱相同。

另外根据本发明，关于“基本含水上浆组合物”，应当理解是含有至少 90 重量%水，优选为至少 93%，更好为至少 94%-96%，以及至少一种润滑剂和至少一种偶联剂的组合物。

根据本发明的一种优选实施方式，玻璃纱涂布有上浆组合物，其中的聚氨酯具有的分子量小于 20000，并优选为 4000-14000。

优选，聚氨酯选自由至少一种聚异氰酸酯和至少一种具有脂族链和/或脂环族链的多元醇反应得到的聚氨酯。

根据本发明的另一种实施方式，玻璃纱涂布有上浆组合物，其中的聚酯选自由聚（烷撑二醇）和羧酸和/或羧酸酐反应得到的聚酯。优选，聚酯是由聚（烷撑二醇）和苯二酸酐和马来酸酐反应得到的。

聚氨酯 A 和聚酯 B 的组合有利于形成在切断时改善开松性的玻璃纱。已发现聚氨酯具有足够的柔韧性而不会使单丝结合太强，同时仍然能把单丝结合在一起。因此，发现切断时纱的开松性得到改善。已发现在上浆组合物中具有少量的聚氨酯足以得到所希望的效果。

通常，当一种或多种聚氨酯 A 和一种或多种聚酯 B 组合时得到的结果都很令人满意，其中 A/B 的重量比例小于或等于 3，优选为 0.05-2，更好地为 0.25-1.5。A/B 的比例小于或等于 1 是特别有利的，因为这样可以使板在生产中易于加工和改善得到的板的特性，尤其是抗张强度。

涂布有上浆组合物的玻璃纱与聚氨酯和聚酯组合特别有利于生产目标透明板复合材料（*plaque composite*），其中聚氨酯由至少一种聚异氰酸酯和至少一种具有脂族链和/或环脂族链的多元醇反应得到，该聚酯由聚（烷撑二醇）和苯二酸酐和马来酸酐反应得到。

根据上述定义，涂布玻璃纱的上浆组合物包含至少一种润滑剂，其中润滑剂的作用尤其是在生产纱时防止这些纱的机械磨损和使纱坚硬。多种润滑剂的组合尤其可以改变树脂浸渍纱的速度。润滑剂一般选自水溶性阳离子化合物，如聚亚烷基酰亚胺类；和脂肪酸酯型和聚(烷撑二醇)型或聚(氧化烯)酯类非离子化合物，例如聚单月桂酸乙二醇酯；或脂肪酰胺型和聚(氧化烯)类非离子化合物，例如氢化牛脂和聚氧乙烯酰胺。优选使用聚亚乙基酰亚胺。

正如上述定义，涂布玻璃纱的上浆组合物包含至少一种偶联剂，其选自包含一种或多种有机官能团的化合物，例如丙烯酰氧基、异丁烯酰氧基、甘氨酸氧基(glycydoxy)或氨基。优选偶联剂是硅烷，和更好为包含至少一种上述基团的烷氧基硅烷。优选甲基丙烯酰氧基硅烷类，如 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷，和氨基硅烷类，如N-苄基氨基乙基丙基铵三甲氧基硅烷盐酸化物。

有利地，组合物包含至少两种偶联剂，其中一种至少为含有至少一种丙烯酸或甲基丙烯酸官能团的硅烷，另一种是含有至少一个胺官能团的硅烷。

涂布有本发明上浆组合物的玻璃纱具有的灼烧损失低于1.5%，优选为0.45%-0.8%，更好地为0.45-0.65%。

通常，本发明的玻璃纱为进行热处理的基本纱筒形式。这种处理主要用于除去上浆组合物所含的水和溶剂，并且根据需要用于得到粘合剂反应基团的交联。这些纱筒处理条件可以随纱筒质量而改变。一般在温度约110-140℃下干燥数小时，优选12-18小时。

正如已经提到的，这样得到的基本纱通常从纱筒取出，并与几根其它基本纱合并成纱束，然后卷绕在旋转支撑件上以形成粗纱。已证实，在这些纱上涂布包含如季铵盐类阳离子抗静电剂的组合物，可以除去切断时所产生的电荷。因此，通过在从纱筒上取出并合并形成这种纱束后，在这些基本纱上沉积了上述组合物，可显著改善切断纱的分布和最终板的外观。优选，这些纱涂布含有20-35重量%，优选约25重量%椰油三甲基氯化铵的含水组合物。在这些纱上的沉积量通常为0.01-0.05%，优选约0.03%。

涂布有本发明的上浆组合物的纱，如果必要，涂布有在前段中描述的组合物的纱，可以由具有任何性质的玻璃构成，只要它适合拉制

单丝，例如 E、C、AR 玻璃，优选地 E 玻璃。

这些同样的纱可由其直径在很宽范围内变化的单丝构成，例如 9-16 μm ，优选为 11-13 μm 。

有利地，这些纱的线密度 (titre) 是 15-60 特 (tex)，更好为约 30 特。因此，甚至使用直径较粗的单丝时，这种纱还适合于切断以形成均匀毯形物 (tapis réglier) 和快速由树脂浸渍的能力，这使得能够具有优异的增强作用以保持板复合材料的透明特征。

本发明另一个目的涉及适合涂布所述玻璃纱的上浆组合物，其中该组合物的特征在于它含有：

- 至少一种聚氨酯 A，
- 至少一种聚酯 B，
- 至少一种润滑剂，
- 至少一种偶联剂，
- 以及水，

A/B 重量比例为小于 3。

优选，上浆组合物包含：

- 0.5-5 重量 % 聚氨酯 A，
- 1.5-5.85 重量 % 聚酯 B，
- 0.02-0.04 重量 % 润滑剂，
- 0.10-0.33 重量 % 偶联剂，
- 以及至少 90 % 水。

第一组上浆组合物特别优选包含：

- 2-5 重量 % 聚氨酯 A，
- 3.65-5.85 重量 % 聚酯 B，
- 0.02-0.04 重量 % 润滑剂，
- 0.10-0.33 重量 % 偶联剂，
- 以及至少 90 % 水。

第二组上浆组合物特别优选包含：

- 0.65-1.65 重量 % 聚氨酯 A，
- 1.60-2.60 重量 % 聚酯 B，
- 0.02-0.04 重量 % 润滑剂，
- 0.10-0.33 重量 % 偶联剂，

- 以及至少 90% 水。

优选，上浆组合物含有至少 93 重量% 水，更好为至少 94 重量% 水。

特别优选，组合物具有的 A/B 重量比例为 0.05-2，更好为 0.25-1.5。

还可能的是在这种上浆组合物中加入其它组分作为添加剂。作为添加剂的实例，可以提到：

- 有机抗静电剂，如阳离子烷基氧化季铵盐，或无机抗静电剂，如氯化铬或碱金属或碱土金属，尤其是锂或镁，

- 交联剂，如三聚氰胺-甲醛的单体、二聚物、三聚物或低聚物和 N-羟甲基化的化合物，

- 抗氧化剂，如空间位阻酚类、二芳基胺类、硫醚类、醌类和磷酸盐类。

此情况下，这些添加剂的总含量一般不超过组合物重量的 0.5 重量%，优选 0.2%。

该上浆组合物中干提取物一般是 2-10%，优选为 2-5%，有利地为约 3%。

本发明的目的还涉及含有这些涂布上浆组合物的玻璃纱的复合板。这样的复合板含有至少一种热固性聚合物材料，优选为聚酯、乙烯基酯、丙烯酸酯、酚醛树脂或环氧树脂，和玻璃纱，其中全部或部分由本发明玻璃纱构成。在这种复合材料中的玻璃含量一般是 20-40 重量%，优选地 25-35 重量%。板的厚度可以在很宽范围内变化，例如 0.5-3mm，优选为 1-2mm。除了很少的可见纱含量和透明特征，本发明的这些板有利的是具有较好的抗张强度，如下面实施例中所表明的，这些实施例用于说明本发明，而不限本发明。

在这些实施例中，涂布有上浆组合物的纱和含所述纱的板复合材料的相关特性是如下测定的：

- 灼烧损失，以 % 表示，在 ISO1887 标准条件下测量。

- 纱的绒毛和张力的测量是使纱以 50m/min 的速度通过由 8 个辊 (embarrages) 组成的设备而测量得到的。该设备被放置于 20℃ 和相对湿度为 50% 的局部条件下。

由原纤维 (fibrilles) 量定义绒毛，以 mg 表示，以 1kg 纱得到。纱的张力，以 g 表示，是在后续加工中纱所具有的性能，尤其是其退

卷的能力 (aptitude au dévidage)。张力大于约 2000g 的纱一般是不令人满意的, 因为它难以切断而且易于被磨损, 使得毯形物的质量不好。实际上, 这样的纱产生大量的绒毛, 这些绒毛在切割器上积累, 并成团落在毯形物上。

- 纱的抗张强度是在 ISO3341 标准的条件下测量的。以 g/30 特表示。

- 粘性 (pégosité) (或粘附能力) 是借助于包含一种系统和由硬铬钢制成的金属滑动带 (poulie métallique) 的设备进行测量的, 该系统以恒定速度 (6m/min) 驱动纱, 该金属滑动带与 70g 配重相连, 纱在该滑动带上滑动。纱在滑动带上的张力是用 60m 纱连续测量得到。张力平均值, 以 g 表示, 对应于粘性。

- 静电荷密度是通过具有两个刀片 (切断长度: 50mm; 支承辊压力: 5kg) 的切割设备切断自由地未卷绕的纱 (fil librement dévidé) (没有拉紧装置 (embarrage)) 得到的, 该设备放置于 20℃ 和相对湿度 20% 条件下。将切断的纱回收于备有 Faraday 笼的金属容器中。在切断过程中所积累的电荷密度以每克纱毫微库仑 (nanoCoulomb) 表示 (nC/g)。

- 切断时的开松性可以评估切断纱分散的质量 (qualité de la dispersion)。借助于切割设备 (Schmit et Heinzman; 切割速度: 110 转/分钟; 切断的纱的长度: 50mm) 在速度为 15m/min 的传输带上方切断纱进行测量, 该切割在控制的温度和湿度条件 (20℃, 相对湿度为 50%) 下进行。计算出得到的毡 (feutre) (质量: 约 15g) 中以块 (buches) (2400 特)、棒 (buchettes) (300-2400 特) 和簇 (recollement) (60-300 特) 形式存在的聚集纱的数量。切断时的开松性由下述式得到:

切断时的开松性 = $5x$ (块数量) + $2x$ (棒数量) + $1x$ (簇数量), 其中 5、2 和 1 是在目标应用中的单纱的重量系数;

- 浸渍 50% 和 100% 的速度由下述方式测量:

用以下物质组成的树脂浸渍预先在 Mylar® 片上沉积的切断纱的预成形品 (200mmx200mm; 约 50g):

- 非触变性的聚酯树脂

120g

(Cray Valley 公司的产品 Norsodine S2010V)

-促进剂 (Akzo Nobel 公司的产品 NL51P) 0.12g

-催化剂 (Akzo Nobel 公司的产品 Butanox M 50) 1.2g

将树脂沉淀在预成形品上以后, 将格-板坐标方格 (grille de quadrillage) 布置在上面, 该格-板坐标方格确定边长为 200mm、相隔 28mm 的正方形, 并计算树脂浸渍的正方形数量与时间的关系。浸渍的速度定义为预成形品的浸渍达到 50% 和 100% 所需时间。

包括涂布上浆组合物的纱的板复合材料的透明度和该板中白色纱的存在是在由下述方式得到的板上目测评估的:

用具有下述组成的聚酯树脂浸渍预先在 Mylar® 片上沉积的切断纱的预成形品 (200mmx200mm; 约 33g):

-树脂 3080LA (Cray Valley 公司的产品) 90g

-苯乙烯 9g

-催化剂 LUPEROX K2 (Elf Atochem 公司的产品) 1g

-促进剂 NL51P (Akzo Nobel 公司的产品) 0.5g

浸渍的预成形品用 Mylar® 片覆盖, 然后在烘箱中固化前使合适的辊通过预成形品进行消泡 (温度梯度: 85-130℃, 7 分钟)。

为了测试透明度, 由源自粗纱的纱得到预成形品。透明度是根据从 1 (不太透明) 至 5 (玻璃窗透明度) 的等级进行评估。

为了测试白色纱, 由源自经热处理的基本纱纱筒外部的纱得到预成形品。白色纱的存在是根据从 1 (大量可见纱) 至 5 (无可见纱) 的等级进行评估。

-板的抗张强度, 以 MPa 表示, 是在 ISO 527-4 标准的条件下测量的, 板是以符合 ISO 1268 的标准制备得到的。

实施例 1

制备含有下述物质的上浆组合物(重量%):

-脂族/环脂族非离子聚氨酯⁽¹⁾

(分子量: 14000; 活性材料 33% 的水溶液) 2.00

-非离子不饱和聚酯⁽²⁾ (活性材料 45% 的水溶液) 5.85

-润滑剂: 聚亚乙基酰亚胺⁽³⁾ 0.025

-硅烷⁽⁴⁾ 0.23

-氨基硅烷⁽⁵⁾ 0.10

-90% 乙酸 0.015

- 水 适量至

100

A/B 的重量比例等于 0.25。

以下述方式制备上浆组合物：

搅拌下，通过在这些硅烷水溶液中加入酸来水解硅烷⁽⁴⁾和硅烷⁽⁵⁾的甲氧基。总处于搅拌下，然后加入上浆组合物的其它组分，如果需要，并调整 pH 值为约 5.0 ± 0.3 。

所制备的组合物的干提取物等于 3 重量 %。

上浆组合物以已知的方式用于涂覆直径为约 $12\ \mu\text{m}$ 的 E 玻璃单丝，该单丝是由 2400 孔喷丝头流出熔融玻璃流束拉制得到，然后以 30 特基本纱筒形式合并这些单丝。

随后在 130°C 下干燥纱筒 12 小时。

在从纱筒取出的并合并为由 80 基本纱组成的粗纱上涂覆 25 重量 % 椰油三甲基氯化铵的抗静电水溶液⁽⁶⁾（干沉淀物比例：0.03 %）。

由粗纱退卷的纱和含有该纱的板的特性列于表 1 中。

实施例 2

在实施例 1 的条件下进行，修改之处在于，聚氨酯和聚酯的含量如下（以重量 % 计）：

- 脂族/环脂族非离子聚氨酯 ⁽¹⁾	3.45
- 非离子不饱和聚酯 ⁽²⁾	4.80

A/B 的重量比例等于 0.538。

组合物的干提取物等于 3 重量 %。这样得到的纱和含有该纱的板的特性列于表 1 中。

实施例 3

在实施例 1 的条件下进行，修改之处在于，聚氨酯和聚酯的含量如下（以重量 % 计）：

- 脂族/环脂族非离子聚氨酯 ⁽¹⁾	5.00
- 非离子不饱和聚酯 ⁽²⁾	3.65

A/B 的重量比例等于 1。

组合物的干提取物等于 3 重量 %。这样得到的纱和包括该纱的板

的特性列于表 1 中。

实施例 4 (对比)

在实施例 1 的条件下进行, 修改之处在于, 聚氨酯和聚酯的含量如下(以重量%计):

- 脂族/环脂族非离子聚氨酯 ⁽¹⁾	8.00
- 非离子不饱和聚酯 ⁽²⁾	1.45

A/B 的重量比例等于 4。

组合物的干提取物等于 3.2 重量%。这样得到的纱和包括该纱的板的特性列于表 1 中。

实施例 5

在实施例 1 的条件下进行, 修改之处在于, 下述组分在组合物中的含量如下(以重量%计):

- 脂族/环脂族非离子聚氨酯 ⁽¹⁾	3.45
- 非离子不饱和聚酯 ⁽²⁾	4.80
- 氨基硅烷 ⁽⁵⁾	0.20

A/B 的重量比例等于 0.538。

组合物的干提取物等于 3 重量%。这样得到的纱和包括该纱的板的特性列于表 1 中。

实施例 6

在实施例 1 的条件下进行, 修改之处在于, 下述组分在组合物中的含量如下(以重量%计):

- 脂族/环脂族非离子聚氨酯 ⁽¹⁾	5.00
- 非离子不饱和聚酯 ⁽²⁾	3.65
- 氨基硅烷 ⁽⁵⁾	0.20
- 润滑剂: 聚亚乙基酰亚胺 ⁽³⁾	0.040

A/B 的重量比例等于 1。

组合物的干提取物等于 3 重量%。这样得到的纱和包括该纱的板的特性列于表 1 中。

实施例 7 (对比)

在实施例 1 的条件下进行, 修改之处在于, 组合物不含有脂族/环脂族非离子聚氨酯⁽¹⁾而包含 7.3 重量%非离子不饱和聚酯⁽²⁾。

组合物的干提取物等于 3.8 重量%。这样得到的纱和包括该纱的板的特性列于表 1 中。

实施例 8 (对比)

在实施例 1 的条件下进行, 修改之处在于, 组合物含有 10 重量%脂族/环脂族非离子聚氨酯⁽¹⁾而不包含非离子不饱和聚酯⁽²⁾。

组合物的干提取物等于 3.8 重量%。这样得到的纱和包括该纱的板的特性列于表 1 中。

表 1

实施例	1	2	3	4	5	6	7	8	C1 (comp.)	C2 (comp.)	C3 (comp.)
上浆纱											
上浆 (%)	0.45	0.63	0.47	0.77	0.54	0.62	0.64	0.65	0.62	0.54	0.77
绒毛 (mg/kg)	5	2	3	0.5	3	1	30	3	3	6	3
张力 (g)	1745	1375	1016	1900	1400	690	n.d.	n.d.	800	1120	3000
在丙酮中的溶解度 (%)	80	80	76	83	81	79	83	82	81	74	83
抗张强度 (g/30 tex)	1.75	1.73	1.74	1.78	1.95	2.22	n.d.	1.86	1.69	1.14	1.60
粘性 (g)	73	90	64	105	66	65	> 130	83	40	30	58
粗纱密度	1.34	1.32	1.29	1.33	1.31	1.32	1.47	1.27	1.29	1.28	1.23
切断开松性 (聚集纱的数量)	10	10	4	175	15	15	230	90	170	5	80
静电荷密度 (nC/g)	4	5	1	4	0.2	0.5	n.d.	4	25	2	27
浸渍											
50 %	3	3	3	n.d.	3	3	n.d.	2	2	3	3
100 %	6	7	7	n.d.	7	7	n.d.	4	10	7	5
板复合材料											
透明度	4.5	4.5	4	3	4.5	3.5	n.d.	n.d.	4.5	3.5	4.5
白色纱	4	4.5	4	3	4	3	3	2.5	3.5	2	n.d.
板的抗张强度 (MPa)	n.d.	114	115	n.d.	108	105	n.d.	n.d.	n.d.	85	94

n.d.: 未检测
comp.: 对比

参看表 1, 证实实施例 1-3、5 和 6 的本发明玻璃纱在切断时具有好的开松性并可以得到同时具有透明度和很少白色纱的板复合材料。此性能优于涂覆有包含聚酯的浆的纱(实施例 7), 尤其是在切断时的开松, 或涂覆有仅包含聚氨酯的浆的纱(实施例 8), 其导致大量的白色纱。

还证实, 与现推荐用于目标应用的纱相比, 尤其是与涂布有基于聚酯和环氧树脂混合物(实施例 C1)或仅有聚酯(实施例 C3)的纱相比, 本发明的纱较易加工。

与特别适于生产所要板的纱, 如实施例 C2 中涂布有基于聚(乙酸乙烯酯)的上浆组合物的纱相比, 本发明纱还导致较好的板的外观, 尤其是在白色纱的数量上。与这些相同的纱相比, 本发明的纱还可以得到较好的抗张强度。

涂布有上浆组合物的这些纱在下述两方面是非常优异的, 其中该上浆组合物组合聚氨酯和聚酯, 其重量比例等于或小于 1.5, 优选小于或等于 1: 在切断时具有优良的开松性(小于 30)和在保持透明度和可见纱数量完全满足目标应用的同时具有高增强特性(尤其抗张强度为至少 100MPa)。

(1) DSM 公司出售的 “Neoxil®8200A”

(2) COIM 公司出售的 “Filco® 350”

(3) HENKEL CORPORATION 公司出售的 “Emery® 6760”

(4) WITCO CORPORATION 公司出售的 “Silquest® A-174”

(5) WITCO CORPORATION 公司出售的 “Silquest® A-1128”

(6) AKZO NOBEL CHIMAICALS 公司出售的 “Arquad® C35”