

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C03C 25/42

C03C 25/44 C03C 25/46

C03C 25/26 C03C 25/48

C08J 5/08 H05K 1/03

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99804714.7

[43] 公开日 2001 年 5 月 16 日

[11] 公开号 CN 1295542A

[22] 申请日 1999.2.25 [21] 申请号 99804714.7

[30] 优先权

[32] 1998.3.3 [33] US [31] 09/034,525

[32] 1998.10.13 [33] US [31] 09/170,780

[86] 国际申请 PCT/US99/04087 1999.2.25

[87] 国际公布 WO99/44960 英 1999.9.10

[85] 进入国家阶段日期 2000.9.29

[71] 申请人 PPG 工业俄亥俄公司

地址 美国俄亥俄

[72] 发明人 B·E·诺维奇 W·J·罗伯森

V·威尔帕里 吴翔

[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 段承恩

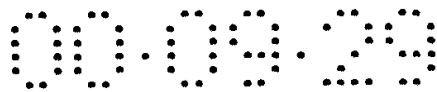
权利要求书 8 页 说明书 39 页 附图页数 6 页

[54] 发明名称 无机润滑涂覆的玻璃纤维束以及包括它的产品

[57] 摘要

本发明提供涂覆有非可水合的无机固体润滑剂颗粒的玻璃纤维束,可用于补强 复合材料层压电子载体。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4



权利要求书

1. 一种包含至少一种玻璃纤维的涂覆纤维束，所述至少一种玻璃纤维具有施用到其至少一部分表面上的含水上浆组合物的干燥残余物基层，所述含水上浆组合物包含：

(a) 硬度值不超过所述至少一种玻璃纤维的硬度值的非可水合的、层状的、无机固体润滑剂颗粒；和

(b) 聚合物材料，

所述含水上浆组合物基本上不含玻璃材料。

2. 根据权利要求1的涂覆纤维束，其中所述涂覆纤维束包含多根玻璃纤维。

3. 根据权利要求1的涂覆纤维束，其中无机固体润滑剂颗粒包含至少一种选自石墨、氮化硼、金属二硫属元素化合物、碘化镉、硫化银及其混合物的颗粒。

4. 根据权利要求3的涂覆纤维束，其中无机固体润滑剂颗粒包含至少一种选自氮化硼、金属二硫属元素化合物、碘化镉、硫化银及其混合物的颗粒。

5. 根据权利要求4的涂覆纤维束，其中无机固体润滑剂颗粒包含六方晶体结构氮化硼颗粒。

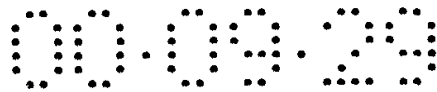
6. 根据权利要求3的涂覆纤维束，其中无机固体润滑剂颗粒包含至少一种选自二硫化钼、二硒化钼、二硫化钽、二硒化钽、二硫化钨、二硒化钨、及其混合物的金属二硫属元素化合物。

7. 根据权利要求1的涂覆纤维束，其中所述含水上浆组合物基本上不含可水合的无机固体润滑剂颗粒。

8. 根据权利要求1的涂覆纤维束，其中所述无机固体润滑剂颗粒的硬度值小于或等于所述至少一种玻璃纤维的硬度值。

9. 根据权利要求1的涂覆纤维束，其中所述无机固体润滑剂颗粒的莫氏硬度值为约1-6。

10. 根据权利要求1的涂覆纤维束，其中所述无机固体润滑剂颗粒的



平均粒径低于约 1000 微米。

11. 根据权利要求 1 的涂覆纤维束，其中所述无机固体润滑剂颗粒是导热的。

12. 根据权利要求 1 的涂覆纤维束，其中所述无机固体润滑剂颗粒是电绝缘的。

13. 根据权利要求 1 的涂覆纤维束，其中所述无机固体润滑剂颗粒以总固体物质计占上浆组合物的约 0.001-99% 重量。

14. 根据权利要求 1 的涂覆纤维束，其中所述聚合物材料包含至少一种选自热固性材料、热塑性材料、淀粉及其混合物中的材料。

15. 根据权利要求 14 的涂覆纤维束，其中所述聚合物材料包含至少一种选自热固性聚酯、乙烯基酯、环氧材料、酚醛塑料、氨基塑料、热固性聚氨酯及其混合物的热固性材料。

16. 根据权利要求 15 的涂覆纤维束，其中所述热固性材料是环氧材料。

17. 根据权利要求 16 的涂覆纤维束，其中所述聚合物材料包含至少一种选自乙烯基聚合物、热塑性聚酯、聚烯烃、聚酰胺、热塑性聚氨酯、丙烯酸系聚合物及其混合物的热塑性材料。

18. 根据权利要求 17 的涂覆纤维束，其中所述热塑性材料是聚酯。

19. 根据权利要求 17 的涂覆纤维束，其中所述热塑性材料是聚乙烯基吡咯烷酮。

20. 根据权利要求 1 的涂覆纤维束，其中所述上浆组合物包含低于 20% 体积的玻璃材料。

21. 根据权利要求 1 的涂覆纤维束，其中所述至少一种玻璃纤维的至少之一是由选自非玻璃无机材料、天然材料、有机聚合物材料及其混合物的可纤维化材料形成。

22. 根据权利要求 1 的涂覆纤维束，其中所述至少一种玻璃纤维选自 E-玻璃纤维、D-玻璃纤维、S-玻璃纤维、Q-玻璃纤维、E-玻璃衍生物纤维及其混合物。

23. 根据权利要求 22 的涂覆纤维束，其中所述至少一种玻璃纤维是



E-玻璃纤维。

24. 根据权利要求 22 的涂覆纤维束，其中所述至少一种玻璃纤维是 E-玻璃衍生物纤维。

25. 一种包含至少一种玻璃纤维的涂覆纤维束，所述至少一种玻璃纤维具有施用到其至少一部分表面上的含水上浆组合物的干燥残余物基层，所述含水上浆组合物包含六方结构氯化硼、热塑性聚酯、聚乙烯基吡咯烷酮和环氧官能有机硅烷偶联剂。

26. 根据权利要求 25 的涂覆纤维束，其中所述至少一种玻璃纤维选自 E-玻璃纤维、D-玻璃纤维、S-玻璃纤维、Q-玻璃纤维、E-玻璃衍生物纤维及其混合物。

27. 根据权利要求 26 的涂覆纤维束，其中所述至少一种玻璃纤维是 E-玻璃纤维。

28. 根据权利要求 26 的涂覆纤维束，其中所述至少一种玻璃纤维是 E-玻璃衍生物纤维。

29. 一种包含至少一种玻璃纤维的涂覆纤维束，所述至少一种玻璃纤维具有施用到其至少一部分表面上的含水上浆组合物的干燥残余物基层，所述含水上浆组合物包含：

(a) 硬度不超过所述至少一种玻璃纤维的硬度的非可水合的、层状的、无机固体润滑剂颗粒；和

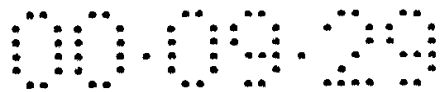
(b) 玻璃纤维偶联剂，

所述含水上浆组合物基本上不含玻璃材料。

30. 根据权利要求 29 的涂覆纤维束，其中所述玻璃纤维偶联剂包含至少一种选自有机硅烷偶联剂、过渡金属偶联剂、含氨基的韦纳(Werner)偶联剂及其混合物的试剂。

31. 根据权利要求 29 的涂覆纤维束，其中所述至少一种玻璃纤维选自 E-玻璃纤维、D-玻璃纤维、S-玻璃纤维、Q-玻璃纤维、E-玻璃衍生物纤维及其混合物。

32. 根据权利要求 31 的涂覆纤维束，其中所述至少一种玻璃纤维是 E-玻璃纤维。



33. 根据权利要求 31 的涂覆纤维束，其中所述至少一种玻璃纤维是 E-玻璃衍生物纤维。

34. 一种包含至少一种玻璃纤维的涂覆纤维束，所述至少一种玻璃纤维具有施用到其至少一部分表面上的上浆组合物的干燥残余物基层、和施用到所述上浆组合物干燥残余物的至少一部分上的包含非可水合无机固体润滑剂颗粒的含水第二涂料组合物第二层。

35. 根据权利要求 34 的涂覆纤维束，其中所述至少一种玻璃纤维选自 E-玻璃纤维、D-玻璃纤维、S-玻璃纤维、Q-玻璃纤维、E-玻璃衍生物纤维及其混合物。

36. 根据权利要求 35 的涂覆纤维束，其中所述至少一种玻璃纤维是 E-玻璃纤维。

37. 根据权利要求 35 的涂覆纤维束，其中所述至少一种玻璃纤维是 E-玻璃衍生物纤维。

38. 一种包含至少一种玻璃纤维的涂覆纤维束，所述至少一种玻璃纤维具有施用到其至少一部分表面上的上浆组合物基层、和位于至少一部分所述基层上的第二涂料组合物第二层，所述第二涂料组合物包含能够在亲水颗粒间隙中吸收和保留水的亲水无机固体润滑剂颗粒。

39. 根据权利要求 38 的涂覆纤维束，其中所述至少一种玻璃纤维选自 E-玻璃纤维、D-玻璃纤维、S-玻璃纤维、Q-玻璃纤维、E-玻璃衍生物纤维及其混合物。

40. 根据权利要求 39 的涂覆纤维束，其中所述至少一种玻璃纤维是 E-玻璃纤维。

41. 根据权利要求 39 的涂覆纤维束，其中所述至少一种玻璃纤维是 E-玻璃衍生物纤维。

42. 一种包含至少一种玻璃纤维的涂覆纤维束，所述至少一种玻璃纤维具有施用到其至少一部分表面上的上浆组合物的干燥残余物基层、位于至少一部分所述基层上的包含聚合物材料的第二涂料组合物第二层、和位于至少一部分所述第二层上的包含粉状无机固体润滑剂颗粒的第三层。



43. 根据权利要求 42 的涂覆纤维束，其中所述至少一种玻璃纤维选自 E-玻璃纤维、D-玻璃纤维、S-玻璃纤维、Q-玻璃纤维、E-玻璃衍生物纤维及其混合物。

44. 根据权利要求 43 的涂覆纤维束，其中所述至少一种玻璃纤维是 E-玻璃纤维。

45. 根据权利要求 43 的涂覆纤维束，其中所述至少一种玻璃纤维是 E-玻璃衍生物纤维。

46. 一种包含至少一种玻璃纤维的涂覆纤维束，所述至少一种玻璃纤维具有施用到其至少一部分表面上的含水上浆组合物的干燥残余物基层，所述含水上浆组合物包含：

(a) 硬度不超过所述至少一种玻璃纤维的硬度的金属无机固体润滑剂颗粒，所述金属无机润滑剂固体颗粒包含至少一种选自钨、铈、锡、铜、锌、金和银的颗粒；和

(b) 聚合物成膜材料。

47. 根据权利要求 46 的涂覆纤维束，其中所述至少一种玻璃纤维选自 E-玻璃纤维、D-玻璃纤维、S-玻璃纤维、Q-玻璃纤维、E-玻璃衍生物纤维及其混合物。

48. 根据权利要求 47 的涂覆纤维束，其中所述至少一种玻璃纤维是 E-玻璃纤维。

49. 根据权利要求 47 的涂覆纤维束，其中所述至少一种玻璃纤维是 E-玻璃衍生物纤维。

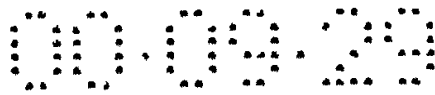
50. 一种补强聚合物复合材料，包括：

(a) 包含至少一种玻璃纤维的涂覆纤维束，所述至少一种玻璃纤维具有施用到其至少一部分表面上的含水上浆组合物的干燥残余物基层，所述含水上浆组合物包含：

(1) 硬度不超过所述至少一种玻璃纤维的硬度的非可水合的、层状的、无机固体润滑剂颗粒；和

(2) 聚合物材料，

所述含水上浆组合物基本上不含玻璃材料；和



(b) 聚合物基质。

51. 根据权利要求 50 的涂覆纤维束，其中所述至少一种玻璃纤维选自 E-玻璃纤维、D-玻璃纤维、S-玻璃纤维、Q-玻璃纤维、E-玻璃衍生物纤维及其混合物。

52. 一种包含具有至少一种玻璃纤维的涂覆纤维束的织物，所述至少一种玻璃纤维具有施用到其至少一部分表面上的含水上浆组合物的干燥残余物基层，所述含水上浆组合物包含：

(a) 硬度不超过所述至少一种玻璃纤维的硬度的非可水合的、层状的、无机固体润滑剂颗粒；和

(b) 聚合物成膜材料。

53. 根据权利要求 52 的涂覆纤维束，其中所述至少一种玻璃纤维选自 E-玻璃纤维、D-玻璃纤维、S-玻璃纤维、Q-玻璃纤维、E-玻璃衍生物纤维及其混合物。

54. 一种电子载体，包括：

(a) 包含具有至少一种玻璃纤维的涂覆纤维束的织物，所述至少一种玻璃纤维具有施用到其至少一部分表面上的包含非可水合的、层状的、无机固体润滑剂颗粒的涂料组合物的主层；和

(b) 施用到至少一部分所述织物上的一层聚合物基质材料。

55. 根据权利要求 54 的电子载体，其中所述至少一种玻璃纤维选自 E-玻璃纤维、D-玻璃纤维、S-玻璃纤维、Q-玻璃纤维、E-玻璃衍生物纤维及其混合物。

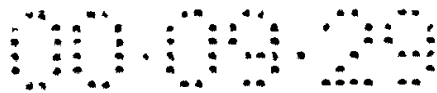
56. 根据权利要求 54 的电子载体，其中所述载体是一级、二级或三级封装。

57. 一种电子电路板，包括：

(a) 电子载体，包括：

(i) 包含具有至少一种玻璃纤维的涂覆纤维束的织物，所述至少一种玻璃纤维具有施用到其至少一部分表面上的包含非可水合的、层状的、无机固体润滑剂颗粒的涂料组合物的主层；和

(ii) 施用到至少一部分所述织物上的一层聚合物基质材料；和



(b) 位于所述电子载体的所选面所选部分邻近的导电层。

58. 根据权利要求 57 的电子电路板, 其中所述至少一种玻璃纤维选自 E-玻璃纤维、D-玻璃纤维、S-玻璃纤维、Q-玻璃纤维、E-玻璃衍生物纤维及其混合物。

59. 根据权利要求 57 的电子电路板, 它还包括至少一个延伸穿过至少一部分电路板的孔。

60. 根据权利要求 57 的电子电路板, 其中所述载体是一级、二级或三级封装。

61. 一种电子载体, 包括:

(a) 第一复合层, 包括:

(i) 包含具有至少一种玻璃纤维的至少部分涂覆纤维束的织物, 所述至少一种玻璃纤维具有施用到其至少一部分表面上的包含非可水合的、层状的、无机固体润滑剂颗粒的涂料组合物的主层; 和

(ii) 施用到至少一部分所述织物上的一层聚合物基质材料; 和

(b) 不同于所述第一复合层的第二复合层。

62. 根据权利要求 61 的电子电路板, 其中所述至少一种玻璃纤维选自 E-玻璃纤维、D-玻璃纤维、S-玻璃纤维、Q-玻璃纤维、E-玻璃衍生物纤维及其混合物。

63. 根据权利要求 61 的电子电路板, 其中所述载体是一级、二级或三级封装。

64. 一种电子电路板, 包括:

(a) 电子载体, 包括:

(i) 第一复合层, 包括:

(1) 包含具有至少一种玻璃纤维的至少部分涂覆纤维束的织物, 所述至少一种玻璃纤维具有施用到其至少一部分表面上的包含非可水合的、层状的、无机固体润滑剂颗粒的涂料组合物的主层; 和

(2) 施用到至少一部分所述织物上的一层聚合物基质材料; 和

(ii) 不同于所述第一复合层的第二复合层; 和

(b) 位于所述第一和/或所述第二复合层的所选面所选部分邻近的导

电层。

65. 根据权利要求 64 的电子电路板，其中所述至少一种玻璃纤维选自 E-玻璃纤维、D-玻璃纤维、S-玻璃纤维、Q-玻璃纤维、E-玻璃衍生物纤维及其混合物。

66. 根据权利要求 64 的电子电路板，它还包括至少一个延伸穿过至少一部分电路板的孔。

67. 根据权利要求 64 的电子载体，其中所述载体是一级、二级或三级封装。

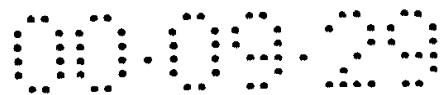
68. 一种将聚合物复合材料变白的方法，包括以下步骤：

(a) 将一层颗粒施用到玻璃纤维束的至少一种玻璃纤维的至少一部分表面上，形成至少部分涂覆的玻璃纤维束，其中至少一种所述颗粒选自氮化硼、硫化锌、蒙脱石及其混合物；

(b) 将所述玻璃纤维束与聚合物基质材料合并；然后

(c) 由所述玻璃纤维束和聚合物基质材料形成一种补强聚合物复合材料，其中所述补强聚合物复合材料的白度指数值低于由聚合物基质材料形成的复合材料的白度指数值。

69. 根据权利要求 68 的方法，其中所述聚合物基质材料是尼龙。



说 明 书

无机润滑剂涂覆的玻璃纤维束以及包括它的产品

相关专利的相互参考

本专利申请是题为“无机润滑剂涂覆的玻璃纤维束以及包括它的产品”的美国专利申请系列№09/034525(B. Novich 等人, 1998年3月3日递交)的部分继续申请。

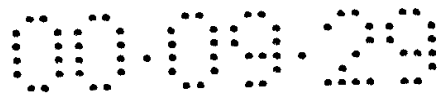
本专利申请涉及题为“用于抑制玻璃纤维束磨耗的方法”的 B. Novich 等人的美国专利申请系列_____ (它是 1998 年 3 月 3 日递交的美国专利申请系列№09/034078 的部分继续申请); 题为“涂有导热无机固体颗粒的玻璃纤维束以及包括它的产品”的 B. Novich 等人的美国专利申请系列_____ (它是 1998 年 3 月 3 日递交的美国专利申请系列№09/034663 的部分继续申请); 题为“浸渍玻璃纤维束以及包括它的产品”的 B. Novich 等人的美国专利申请系列_____ (它是 1998 年 3 月 3 日递交的美国专利申请系列№09/034077 的部分继续申请); 题为“无机颗粒涂覆玻璃纤维束以及包括它的产品”的 B. Novich 等人的美国专利申请系列_____ (它是 1998 年 3 月 3 日递交的美国专利申请系列№09/034056 的部分继续申请); 以及题为“玻璃纤维补强的层压件、电子电路板和装配物的方法”的 B. Novich 等人的美国专利申请系列_____ (它是 1998 年 8 月 6 日递交的美国专利申请系列№09/130270 的部分继续申请)。现将上述内容均引入本文作参考。

本发明的领域

本专利一般涉及用于补强层压件的涂覆玻璃纤维束 (fiber strand), 更具体地涉及可用于织造用于补强层压印刷电路板的织物的涂有非可水合无机固体润滑剂颗粒的玻璃纤维束。

本发明的背景

通常, 玻璃纤维的表面在成型过程中涂有上浆组合物以防纤维在随后处理时磨损。例如, 淀粉和油基上浆组合物可用于保护纤维在织造时不



受丝间和设备磨损，而磨损会促进纤维断裂。其它有机润滑剂，如烷基咪唑啉衍生物和酰胺取代聚乙烯亚胺已被加入上浆组合物中以降低磨损。但这些有机润滑剂在随后处理时会变质或与其它上浆和基质组分发生不期望的副反应，而且在例如用于印刷电路板的织造织物时，通常必须在层压之前通过热清洗而去除以提高与聚合物基质材料的相容性。

在处理过程中不会显著变质且与聚合物基质材料相容的用于抑制玻璃纤维磨损的惰性润滑剂是需要的。但无机材料的应用主要集中在用于改性复合材料的一般物理性能的填料而不是提高补强纤维的耐磨性。

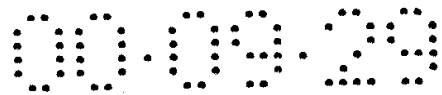
例如，为了散发热能，美国专利 4869954 公开了一种由聚氨酯粘合剂、固化剂和导热填料（如氧化铝、氮化铝、氮化硼、氧化镁和氧化锌以及各种金属）形成的片状导热材料（见第 2 栏 62-65 行和第 4 栏 3-10 行）。一层或多层载体材料，如玻璃纤维布可包括在该导热材料中。

为了提高在形成复合材料时玻璃补强纤维间树脂的渗透性，美国专利 3312569 公开将氧化铝颗粒粘附到玻璃纤维的表面上；而日本专利申请 9-208268 则公开了一种具有由玻璃纤维形成的纱线的布，其中所述玻璃纤维在纺丝之后立即用淀粉或合成树脂以及 0.001-20.0% 重量无机固体颗粒如胶态二氧化硅、碳酸钙、高岭土和滑石进行涂覆。但氧化铝和二氧化硅的莫氏硬度值分别大于约 9 和约 7¹，因此会磨损较软的玻璃纤维。

(¹ 参见 R. Weast (Ed.), 化学和物理手册, CRC Press (1975), F-22 页和 H. Katz 等人 (Ed.), 填料和塑料手册, (1987), 28 页, 在此将其作为参考并入本发明。)

美国专利 5541238 公开了一种用于补强热塑性或热固性复合材料的纤维，它通过汽相沉积或等离子体工艺涂有平均粒径 0.005-1 微米的单层超细材料，如无机氧化物、氮化物、碳化物、硼化物、金属及其混合物。有限空间和环境考虑使汽相沉积或等离子体工艺在玻璃纤维产品套管下的应用变得不实际。

苏联专利 №859400 公开了一种用于生产玻璃纤维布的层压件的浸渍组合物，该组合物包含酚醛树脂、石墨、二硫化钼、聚乙烯醇缩丁醛和表面活性剂的醇溶液。挥发性醇溶剂对玻璃纤维生产工艺不是理想的。



为了补强、降低或改变复合材料的摩擦性能，美国专利 5217778 公开了一种干式离合器衬片，包括浸渍和涂覆有热可固化胶结剂或粘合剂体系的玻璃纤维、金属线和聚丙烯腈纤维的复合纱线。该粘合剂可包括摩擦颗粒如炭黑、石墨、金属氧化物、硫酸钡、硅酸铝、磨碎橡胶颗粒、磨碎有机树脂、聚合腰果油、粘土、二氧化硅或冰晶石(参见第 2 栏 55-66 行)。

要求润滑剂涂层能够在高湿度、反应性酸和碱的存在下具有热稳定、非腐蚀性和非反应性且与各种各样聚合物基质材料相容，以用于抑制玻璃纤维发生磨损和断裂。

本发明的综述

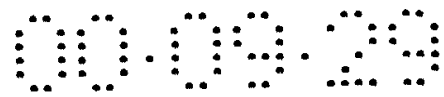
本发明提供了一种包含至少一种玻璃纤维的涂覆纤维束，所述至少一种玻璃纤维具有施用到其至少一部分表面上的含水上浆组合物的干燥残余物基层(primary layer)，所述含水上浆组合物包含：(a) 硬度值不超过所述至少一种玻璃纤维的硬度值的非可水合的、层状的、无机固体润滑剂颗粒；和(b) 聚合物材料，所述含水上浆组合物基本上不含玻璃材料。

本发明的另一方面涉及一种包含至少一种玻璃纤维的涂覆纤维束，所述至少一种玻璃纤维具有施用到其至少一部分表面上的含水上浆组合物的干燥残余物基层，所述含水上浆组合物包含六方结构氮化硼、热塑性聚酯、聚乙烯基吡咯烷酮和环氧官能有机硅烷偶联剂。

本发明的另一方面涉及一种包含至少一种玻璃纤维的涂覆纤维束，所述至少一种玻璃纤维具有施用到其至少一部分表面上的含水上浆组合物的干燥残余物基层，所述含水上浆组合物包含：(a) 硬度值不超过所述玻璃纤维的硬度值的非可水合的、层状的、无机固体润滑剂颗粒；和(b) 玻璃纤维偶联剂，所述含水上浆组合物基本上不含玻璃材料。

本发明的另一方面涉及一种包含至少一种玻璃纤维的涂覆纤维束，所述至少一种玻璃纤维具有施用到其至少一部分表面上的上浆组合物的干燥残余物基层、和施用到所述上浆组合物的至少一部分干燥残余物上的包含非可水合无机固体润滑剂颗粒的含水第二涂料组合物的第二层。

本发明的另一方面涉及一种包含至少一种玻璃纤维的涂覆纤维束，所



述至少一种玻璃纤维具有施用到其至少一部分表面上的上浆组合物基层和位于至少一部分所述基层上的第二涂料组合物第二层，所述第二涂料组合物包含能够在亲水颗粒的空隙中吸收和保留水的亲水无机固体润滑剂颗粒。

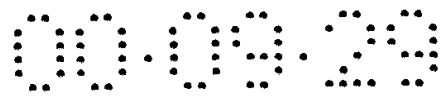
本发明的另一方面涉及一种包含至少一种玻璃纤维的涂覆纤维束，所述至少一种玻璃纤维具有施用到其至少一部分表面上的上浆组合物的干燥残余物基层、位于至少一部分所述基层上的包含聚合物材料的第二涂料组合物第二层、和位于至少一部分所述第二层上的包含粉状无机固体润滑剂颗粒的第三层。

本发明的另一方面涉及一种包含至少一种玻璃纤维的涂覆纤维束，所述至少一种玻璃纤维具有施用到其至少一部分表面上的含水上浆组合物的干燥残余物基层，所述含水上浆组合物包含：(a) 硬度值不超过所述至少一种玻璃纤维的硬度值的金属无机固体润滑剂颗粒，所述金属无机润滑剂固体颗粒包含至少一种选自铟、铌、锡、铜、锌、金和银的颗粒；和(b) 聚合物成膜材料。

本发明的另一方面涉及一种补强聚合物复合材料，包括：(a) 包含至少一种玻璃纤维的涂覆纤维束，所述至少一种玻璃纤维具有施用到其至少一部分表面上的含水上浆组合物的干燥残余物基层，所述含水上浆组合物包含：(1) 硬度值不超过所述至少一种玻璃纤维的硬度值的非可水合的、层状的、无机固体润滑剂颗粒；和(2) 聚合物材料，所述含水上浆组合物基本上不含玻璃材料；和(b) 聚合物基质材料。

本发明的另一方面涉及一种包含具有至少一种玻璃纤维的涂覆纤维束的织物，所述至少一种玻璃纤维具有施用到其至少一部分表面上的含水上浆组合物的干燥残余物基层，所述含水上浆组合物包含：(a) 硬度值不超过所述至少一种玻璃纤维的硬度值的非可水合的、层状的、无机固体润滑剂颗粒；和(b) 聚合物成膜材料。

本发明的另一方面涉及一种电子载体，包括：(a) 包含具有至少一种玻璃纤维的涂覆纤维束的织物，所述至少一种玻璃纤维具有施用到其至少一部分表面上的包含非可水合的、层状的、无机固体润滑剂颗粒的涂



料组合物的主层；和(b)施用到至少一部分所述织物上的一层聚合物基质材料。

本发明的另一方面涉及一种电子电路板，包括：(a)电子载体，包括：(i)包含具有至少一种玻璃纤维的涂覆纤维束的织物，所述至少一种玻璃纤维具有施用到其至少一部分表面上的包含非可水合的、层状的、无机固体润滑剂颗粒的涂料组合物的主层；和(ii)施用到至少一部分所述织物上的一层聚合物基质材料；和(b)位于所述电子载体的所选面上所选部分邻近的导电层。

本发明的另一方面涉及一种电子载体，包括：(a)第一复合层，包括：(i)包含具有至少一种玻璃纤维的至少部分涂覆纤维束的织物，所述至少一种玻璃纤维具有施用到其至少一部分表面上的包含非可水合的、层状的、无机固体润滑剂颗粒的涂料组合物的主层；和(ii)施用到至少一部分所述织物上的一层聚合物基质材料；和(b)不同于所述第一复合层的第二复合层。

本发明的另一方面涉及一种电子电路板，包括：(a)电子载体，包括：(i)包括一种织物的第一复合层，所述织物包含具有至少一种玻璃纤维的至少部分涂覆纤维束，所述至少一种玻璃纤维具有施用到其至少一部分表面上的包含非可水合的、层状的、无机固体润滑剂颗粒的涂料组合物的主层；和(ii)不同于所述第一复合层的第二复合层；和(b)位于所述第一和/或所述第二复合层的所选面上所选部分邻近的导电层。

本发明的另一方面涉及一种将聚合物复合材料变白的方法，包括以下步骤：(a)将一层颗粒施用到玻璃纤维束的至少一种玻璃纤维的至少一部分表面上，形成至少部分的涂覆玻璃纤维束，其中至少一种所述颗粒选自氮化硼、硫化锌、蒙脱石及其混合物；(b)将玻璃纤维束与聚合物基质结合；和(c)由所述玻璃纤维束和聚合物基质形成一种补强聚合物复合材料，其中所述补强聚合物复合材料的白度指数值低于由聚合物基质形成的复合材料的白度指数值。

附图的简要描述

通过结合附图进行阅读，可更好地理解以上综述以及以下优选实施方



案的详细描述。在这些附图中：

图 1 是按照本发明具有含水上浆组合物的干燥残余物基层的涂覆纤维束的透视图；

图 2 是按照本发明具有上浆组合物的干燥残余物基层和其上的含水第二涂料组合物第二层的涂覆纤维束的透视图；

图 3 是按照本发明具有上浆组合物的干燥残余物基层、含水第二涂料组合物第二层、和其上的第三层的涂覆纤维束的透视图；

图 4 是按照本发明的复合材料的俯视图；

图 5 是按照本发明的织物的俯视图；

图 6 是按照本发明的电子载体的截面图；

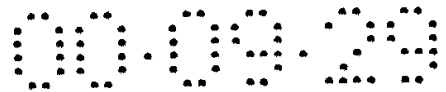
图 7 和 8 是按照本发明的电子载体的替代实施方案的截面图。

本发明的详细描述

本发明的玻璃纤维束具有独特涂层，它不仅能够抑制纤维的磨损和断裂，而且还可产生在高湿度、反应性酸和碱的存在下良好的层压强度、良好的热稳定性、良好的水解稳定性、低腐蚀性和反应性且与各种聚合物基质相容，因此可消除在层压之前对热清洗的需求。本发明涂覆玻璃纤维束的另一显著优点在于，在织造和针织时的良好加工性。本发明涂覆玻璃纤维束可提供的性能有：低起毛和晕圈、低断丝、低纤维张力、高成丝性和低插入时间，它们有助于织造和针织，并因此稳定地得到表面缺陷较少的用于印刷电路板的织物。

现参照图 1，其中相同数字始终表示相同的元件，图 1 给出了一种按照本发明的包含至少一种玻璃纤维 12 的涂覆纤维束 10。该纤维束 10 优选包含多根玻璃纤维 12。本文所用的术语“束”是指一根或多根单个纤维。术语“纤维”是指单个长丝。

玻璃纤维 12 可由本领域熟练技术人员已知的任何种类的可纤维化玻璃组合物形成，包括由可纤维化玻璃组合物如“E-玻璃”、“A-玻璃”、“C-玻璃”、“D-玻璃”、“R-玻璃”、“S-玻璃”和 E-玻璃衍生物制成的那些。本文所用的“E-玻璃衍生物”是指包含少量氟和/或硼且优选无氟和/或无硼的玻璃组合物。此外，本文所用的“少量”是指低于约 1



%重量的氟和低于约5%重量的硼。玄武岩和矿物棉纤维是可用于本发明的其它玻璃纤维的例子。优选的玻璃纤维由E-玻璃或E-玻璃衍生物形成。这些组合物以及由其制造玻璃长丝的方法是本领域熟练技术人员熟知的，因此就本发明公开内容而言，据信无需对其进一步讨论。如果需要其它信息，这些玻璃组合物和纤维化方法公开于K. Loewenstein的玻璃纤维的制造技术(第3版, 1993)30-44、47-60、115-122和126-135页、以及美国专利4542106和5789329，在此将其作为参考并入本发明。

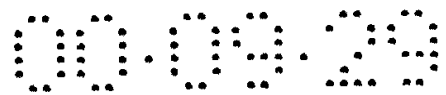
除了玻璃纤维，涂覆纤维束10还可包含由其它可纤维化天然或人造材料如非玻璃无机材料、天然材料、有机聚合物材料及其混合物制成的纤维。本文所用的术语“可纤维化”是指，该材料能够形成一般连续的长丝、纤维、束或纱线。

合适的非玻璃无机纤维包括由碳化硅、碳、石墨、莫来石、氧化铝和压电陶瓷材料形成的陶瓷纤维。合适的动物和植物来源天然纤维的非限定性例子包括棉、纤维素、天然橡胶、亚麻、苧麻、大麻、剑麻和羊毛。合适的人造纤维包括由聚酰胺(如尼龙和芳族聚酰胺)、热塑性聚酯(如聚对苯二甲酸乙二酯和聚对苯二甲酸丁二酯)、丙烯酸系物质(如聚丙烯腈)、聚烯烃、聚氨酯和乙烯基聚合物(如，聚乙烯醇)形成的那些。据信可用于本发明的非玻璃纤维，及这种纤维的制造和处理方法详细讨论于聚合物科学与技术百科全书, 第6卷(1967)505-712页，在此将其作为参考并入本发明。应该理解，如果需要，任何以上材料的共混物或共聚物以及由任何以上材料形成的纤维组合形式都可用于本发明。

本发明现就玻璃纤维束进行一般讨论，但本领域熟练技术人员可以理解，纤维束10还可包括一种或多种以上讨论的非玻璃纤维。

仍参照图1，在一个优选实施方案中，本发明纤维束10的纤维12涂有施用到纤维12至少一部分17表面16上的含水上浆组合物的干燥残余物基层14，以保护纤维表面16在处理过程中不受磨损并抑制纤维12的断裂。含水上浆组合物的干燥残余物优选施用到整个外表面16上或纤维12的圆周。

本文在一个优选实施方案中所用的术语“上浆剂”、“被上浆”或“上

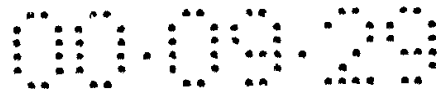


浆”是指，在形成纤维之后立即施用到纤维上的涂料组合物。在一个替代实施方案中，术语“上浆剂”、“被上浆”或“上浆”另外是指，在已通过热或化学处理去除常规的主涂料组合物之后施用到纤维上的涂料组合物(也称作“整理上浆”)，即，将整理上浆剂施用到被加入织物形式中的裸露玻璃纤维上。

该含水上浆组合物包含一种或多种，优选多种非可水合的无机固体润滑剂颗粒 18。本文所用的“固体润滑剂”是指，颗粒 18 具有特征的结晶性质，使得它们剪切成容易相互滑移并因此在玻璃纤维表面和相邻固体表面(其中至少一表面是运动的)之间产生减摩润滑作用的薄的平片。参见 R. Lewis, Sr., Hawley's Condensed Chemical Dictionary, (第 12 版, 1993) 712 页，在此将其作为参考并入本发明。摩擦是一个固体滑过另一固体的阻力。F. Clauss, 固体润滑剂和自润滑固体, (1972) 第 1 页，在此将其作为参考并入本发明。

在成型和随后处理，例如织造过程中，玻璃纤维由于接触相邻玻璃纤维和/或该玻璃纤维所接触的其它固态物体或材料的粗糙性而磨耗。本文所用的“磨耗”是指，由于摩擦接触其硬度足以破坏该玻璃纤维的材料的颗粒、边缘或块体(粗糙性)，玻璃纤维表面被少量刮去或切去、或玻璃纤维断裂。参见 K. Ludema, 摩擦、磨损、润滑, (1996) 第 129 页，在此将其作为参考并入本发明。

例如在成型过程中，玻璃纤维在绕成成型包装之前接触固态物体，如金属集束器和横向线或螺线。在织物组装操作，例如针织或织造中，玻璃纤维束接触固态物体，如纤维组装装置(织布机或针织设备)的部分，它们可磨损所接触的玻璃纤维 12 的表面 16。接触玻璃纤维的织布机部分的例子包括喷气部分和梭子。这些硬度值大于玻璃纤维的固态物体的表面粗糙性会磨耗玻璃纤维。例如，捻线支架、织布机和针织设备的许多部分都是由莫氏硬度最高约 8.5²(化学和物理手册, F-22 页。)的金属材料，如钢制成。玻璃纤维束在与这些固态物体粗糙性接触时的磨耗导致在处理过程中的纤维束断裂和产品如织造布和复合材料的表面缺陷，这增加了浪费和制造成本。



为了尽量减少磨耗，本发明纤维束的纤维至少部分，优选完全涂有其硬度值不超过，即，小于或等于玻璃纤维硬度值的非可水合的、无机固体润滑剂颗粒。非可水合的、无机固体润滑剂颗粒和玻璃纤维的硬度值可通过任何常规的硬度测量方法，如 Vickers 或 Brinell 硬度法来测定，但优选按照表示材料表面相对耐刮擦性的原始莫氏硬度标度来测定。玻璃纤维的莫氏硬度值一般为约 4.5-6.5，优选约 6。R. Weast (Ed.), 化学和物理手册, CRC Press (1975), F-22 页，在此将其作为参考并入本发明。非可水合的、无机固体润滑剂颗粒的莫氏硬度值优选约 0.5-6。适用于本发明的非可水合无机固体润滑剂的几种非限定性例子的莫氏硬度值在下表 A 中给出。

表 A

固体润滑剂材料	莫氏硬度(原始标度)
氮化硼	约 2 ³
石墨	约 0.5-1 ⁴
二硫化钼	约 1 ⁵
铝	约 2.5 ⁶
铜	约 2.5-3 ⁷
金	约 2.5-3 ⁸
银	约 2.5-4 ⁹

³ K. Ludema, 摩擦、磨损、润滑, (1996) 第 129 页，在此将其作为参考并入本发明。

⁴ 化学和物理手册, F-22 页。

⁵ R. Lewis, Sr., Hawley's Condensed Chemical Dictionary, (第 12 版, 1993) 793 页，在此将其作为参考并入本发明。

⁶ 摩擦、磨损、润滑, 第 27 页。

⁷ 化学和物理手册, F-22 页。

⁸ 化学和物理手册, F-22 页。

⁹ 化学和物理手册, F-22 页。

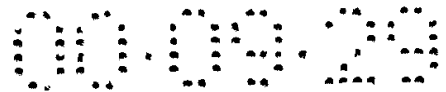
如上所述，莫氏硬度标度涉及材料的耐刮擦性。因此，本发明所考虑

的颗粒在其表面上的硬度不同于该颗粒在其表面下方的内部的硬度。更具体地说，该颗粒的表面可通过本领域熟知的任何方式进行改性，包括（但不限于）使用本领域已知的技术涂覆、包覆或包封该颗粒或化学改变其表面特性，这样该颗粒的表面硬度就不大于玻璃纤维的硬度，同时该颗粒表面下方的硬度大于玻璃纤维的硬度。例如但非限定本发明，无机颗粒如碳化硅和氮化铝可具有二氧化硅、碳酸盐或纳米粘土（nanoclay）涂层。此外，具有烷基侧链的硅烷偶联剂可与许多氧化物颗粒的表面进行反应，得到“较软的”表面。

在一个优选实施方案中，非可水合无机固体润滑剂颗粒具有一种层状结构。具有层状或六方晶体结构的颗粒由六方排列的原子的片或板组成，其中片内存在强键接且片间存在弱 van der Waals 键，从而在片间产生低剪切强度。摩擦、磨损、润滑，第 125 页；固体润滑剂和自润滑固体，19-22、42-54、75-77、80-81、82、90-102、113-120 和 128；和 W. Campbell “固体润滑剂”，Boundary Lubrication; An Appraisal of World Literature, ASME Research Committee on Lubrication (1969) 202-203 页，在此将其作为参考并入本发明。具有层状富勒烯（巴基球）结构的非可水合无机固体润滑剂颗粒也可用于本发明。

具有层状结构的合适的非可水合无机固体润滑剂颗粒的非限定性例子包括氮化硼、石墨、金属二硫属元素化合物、碘化镉、硫化银及其混合物。优选的非可水合无机固体润滑剂颗粒包括氮化硼、金属二硫属元素化合物、碘化镉、硫化银及其混合物。合适的金属二硫属元素化合物包括二硫化钼、二硒化钼、二硫化钽、二硒化钽、二硫化钨、二硒化钨、及其混合物。

具有六方晶体结构的氮化硼颗粒最优选用于含水上浆组合物。适用于本发明氮化硼的非限定性例子为 PolarTherm® 100 系列 (PT 120、PT 140、PT 160、和 PT 180)、300 系列 (PT 350)、和 600 系列 (PT 620、PT 630、PT 640、和 PT 670) 氮化硼粉末颗粒，可购自 Advanced Ceramics Corporation (Lakewood, Ohio)。“用于聚合物材料的 PolarTherm® 导



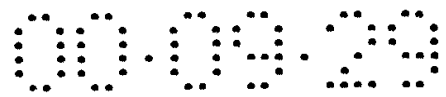
热填料”是 Advanced Ceramics Corporation (Lakewood, Ohio, 1996) 的一个技术公报，在此将其作为参考并入本发明。这些颗粒的导热率为约 250-300 瓦/米·K(25℃)，介电常数为约 3.9 且体积电阻率为约 10^{15} 欧姆-厘米。100 系列粉末的平均粒径为约 5-14 微米，300 系列粉末的平均粒径为约 100-150 微米，且 600 系列粉末的平均粒径为约 16 微米至大于约 200 微米。

无机固体颗粒的平均粒径 19(当量球径)一般低于约 1000 微米，优选约 0.001-100 微米，更优选约 0.1-25 微米。根据需要，固体颗粒 18 的构型或形状一般可以是球状(如，珠或微珠)、立方体、扁平或针形(伸长或纤维状)。关于合适颗粒特性的更多信息，参见 H. Katz 等人(Ed.)，填料和塑料手册，(1987)，9-10 页，在此将其作为参考并入本发明。

非可水合无机固体润滑剂颗粒 18 可以是在水中的分散体、悬浮液或乳液。其它溶剂，如矿物油或醇(优选低于约 5% 重量)可根据需要包括在上浆组合物中。非可水合无机固体润滑剂颗粒 18 在含水上浆组合物中的量可以是基于总重的约 0.001-99% 重量，优选约 1-50% 重量，更优选约 25% 重量。约 25% 重量氮化硼颗粒在水中的优选分散体的非限定性例子为 ORPAC BORON NITRIDE RELEASECOAT-CONC，可购自 ZYP Coatings, Inc. (Oak Ridge, Tennessee)。参见“ORPAC BORON NITRIDE RELEASECOAT-CONC”，ZYP Coatings, Inc. 的一个技术公告，在此将其作为参考并入本发明。根据供应商，该产品中的氮化硼颗粒的平均粒径小于约 3 微米。该分散体具有约 1% 的硅酸镁-铝，根据供应商所述它将氮化硼颗粒粘结到该分散体所施用的基底上。可购自 ZYP Coatings 的其它可用产品包括 BORON NITRIDE LUBRICOAT® 漆、BRAZE STOP 和 WELD RELEASE 产品。

在一个替代优选实施方案中，该上浆组合物可包含选自铟、铈、锡、铜、锌、金、银及其混合物的非可水合金属无机固体润滑剂颗粒。

在一个替代优选实施方案中，非可水合无机固体润滑剂颗粒是导热的，即，导热率大于约 30 瓦/米·K，例如以上讨论的氮化硼、石墨和金属无机固体润滑剂。固体材料的导热率可通过本领域熟练技术人员已知



的任何方法来测定，例如在约 300K 下按照 ASTM C-177-85 的保护热板法（在此将其作为参考并入本发明）。

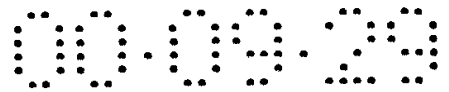
在另一替代优选实施方案中，非可水合无机固体润滑剂颗粒是电绝缘的或具有高电阻率，即，电阻率大于约 1000 微欧姆-厘米，例如氮化硼。

本文所用的“非可水合的”是指，该固体无机润滑剂颗粒不会与水反应形成水合物且不会包含水合水或结晶水。“水合物”通过水分子与物质进行反应而得到，其中 H-OH 键未断裂。参见 R. Lewis, Sr., Hawley's Condensed Chemical Dictionary, (第 12 版, 1993) 609-610 页和 T. Perros, 化学, (1967) 第 186-187 页，在此将其作为参考并入本发明。在水合物的化学式中，水分子的加入通常用中心点表示，如 $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (滑石)、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (高岭土)。在结构上，可水合无机材料在一层晶格内包括至少一个羟基（但不包括在其表面平面上或通过毛细管作用吸水的单元结构或材料的表面平面中的羟基），例如在 J. Mitchell, Fundamental of Soil Behavior (1976) 第 34 页图 3.8 所给出的高岭石结构、以及 H. van Olphen, 粘土胶体化学, (第 2 版, 1977) 62 页分别在图 18 和 19 中给出的 1:1 和 2:1 层矿物的结构所示的，在此将其作为参考并入本发明。晶格的“层”是片的组合，它是原子面的组合。土壤环境中的矿物, Soil Science Society of America (1977) 196-199 页，在此将其作为参考并入本发明。层和层间材料（如阳离子）的组合称作单元结构。

水合物包含将水合材料中的阳离子进行配合且若不破坏结构就不能去除的配合水、和/或在结构中占据空隙以增加静电能而不会打乱电荷平衡的结构水。R. Evans, 晶体化学导论, (1948) 276 页，在此将其作为参考并入本发明。

尽管并不优选，但除了以上讨论的非可水合无机固体润滑剂颗粒，含水上浆组合物可包含可水合或水合的无机固体润滑剂材料。这些可水合无机固体润滑剂材料的非限定性例子为粘土矿物叶硅酸盐，包括云母（如，白云母）、滑石、蒙脱石、高岭石和石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。

优选的是，该上浆组合物基本上不含可水合的无机固体润滑剂颗粒或



二氧化硅颗粒或碳酸钙，即，包含以总固体物质计低于约 20% 重量的可水合无机润滑剂颗粒、二氧化硅颗粒或碳酸钙，更优选低于约 5% 重量，最优选低于约 0.001% 重量。

以总固体物质计，该非可水合无机固体润滑剂占所述上浆组合物的约 0.001-99% 重量，优选约 1-80% 重量，更优选约 1-40% 重量。在一个优选实施方案中，该上浆组合物可包含以总固体物质计约 0.001-5% 的氮化硼。

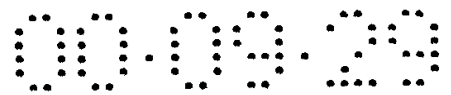
除了非可水合无机固体润滑剂，该含水上浆组合物优选包含一种或多种聚合物材料，如热固性材料、热塑性材料、淀粉及其混合物。聚合物材料优选在施用到玻璃纤维的表面 16 上时形成一般连续的膜。一般来说，以总固体物质计，聚合物材料的量为含水上浆组合物的约 1-99% 重量，优选约 20-99% 重量，更优选约 60-99% 重量。

热固性聚合物材料是优选用于本发明含水上浆组合物以涂覆玻璃纤维束的聚合物材料。这些材料可与用作印刷电路板层压件的热固性基质材料相容，如 FR-4 环氧树脂，它们是多官能环氧树脂且在本发明的一个特别实施方案中是一种双官能溴化环氧树脂。参见，1 电子材料手册TM，ASM International (1989) 534-537 页，在此将其作为参考并入本发明。

有用的热固性材料包括热固性聚酯、环氧材料、乙烯基酯、酚醛塑料、氨基塑料、热固性聚氨酯及其混合物。合适的热固性聚酯包括购自 Cook Composites and Polymers (Port Washington, Wisconsin) 的 STYPOL 聚酯、和购自 DSM B.V. (Como, Italy) 的 NEOXIL 聚酯。

在一个优选实施方案中，热固性聚合物材料是一种环氧材料。有用的环氧材料在分子中包含至少一个环氧或环氧乙烷基团，例如多元醇或硫醇的聚缩水甘油醚。合适的环氧成膜聚合物的例子包括购自 Shell Chemical Company (Houston, Texas) 的 EPON® 826 和 EPON® 880 环氧树脂。

有用的热塑性聚合物材料包括乙烯基聚合物、热塑性聚酯、聚烯烃、聚酰胺(如，脂族聚酰胺或芳族聚酰胺如芳酰胺)、热塑性聚氨酯、丙烯酸系聚合物及其混合物。优选用于本发明的乙烯基聚合物包括聚乙烯基



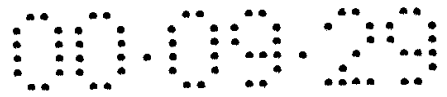
吡咯烷酮，如分别购自 ISP Chemicals (Wayne, New Jersey) 的 PVP K-15、PVP K-30、PVP K-60 和 PVP K-90。其它合适的乙烯基聚合物包括购自 National Starch 的 Resyn 2828 和 Resyn 1037 乙酸乙烯酯共聚物乳液、以及购自 H. B. Fuller 和 Air Products and Chemicals Co. (Allentown, Pennsylvania) 的其它聚乙酸乙烯酯。

可用于本发明的热塑性聚酯包括都购自 Bayer (Pittsburgh, Pennsylvania) 的 DESMOPHEN 2000 和 DESMOPHEN 2001KS。一种优选的聚酯是购自 Borden Chemicals (Columbus, Ohio) 的 RD-847A 聚酯树脂。有用的聚酰胺包括购自 General Mills Chemicals, Inc. 的 VERSAMID 产品。有用的热塑性聚氨酯包括购自 Witco Chemical Corp. (Chicago, Illinois) 的 WITCOBOND® W-290H、和购自 Ruco Polymer Corp. (Hicksville, New York) 的 RUCOTHANE® 2011L 聚氨酯胶乳。

该含水上浆组合物可包含一种或多种热固性聚合物材料与一种或多种热塑性聚合物材料的混合物。在用于印刷电路板层压件的一个优选实施方案中，含水上浆组合物的聚合物材料包含 RD-847A 聚酯树脂、PVP K-30 聚乙烯基吡咯烷酮、DESMOPHEN 2000 聚酯和 VERSAMID 聚酰胺的混合物。在适用于印刷电路板层压件的一个替代优选实施方案中，含水上浆组合物的聚合物材料包含 EPON 826 环氧树脂和 PVP K-30 聚乙烯基吡咯烷酮的混合物。

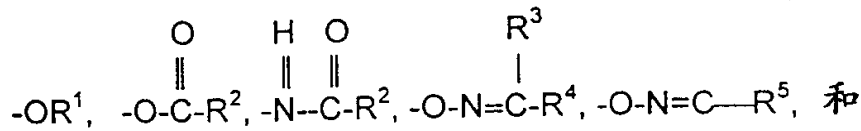
有用的淀粉包括由土豆、谷物、小麦、蜡状玉米、西米、米、西非高粱及其混合物制成的那些。有用的淀粉的非限定性例子为可购自 AVEBE (Netherlands) 的 Kollotex 1250 (一种低粘度的、低直链淀粉土豆基淀粉，用氧化乙烯醚化)。

聚合物材料可以是水溶性的、可乳化的、可分散的和/或可固化的。本文所用的“水溶性的”是指，该聚合物材料能够基本上均匀共混和/或以分子或离子态分散在水中以形成一种真溶液。参见 Hawley's 1075 页，在此将其作为参考并入本发明。“可乳化的”是指，该聚合物材料能够在乳化剂的存在下形成一种基本上稳定的混合物或悬浮在水中。



参见 Hawley's 461 页，在此将其作为参考并入本发明。合适的乳化剂的非限制性实例见下文。“可分散的”是指，该聚合物材料的任何组分能够作为细分颗粒分布在整个水中，例如胶乳。参见 Hawley's 435 页，在此将其作为参考并入本发明。分散体的均匀性可通过加入润湿剂、分散剂或乳化剂(表面活性剂)而提高，这在以下讨论。“可固化的”是指，该聚合物材料以及上浆组合物的其它组分能够聚结成膜或相互交联以改变聚合物材料的物理性能。参见 Hawley's 331 页，在此将其作为参考并入本发明。

除了以上讨论的聚合物材料，该含水上浆组合物优选包含一种或多种偶联剂如有机硅烷偶联剂、过渡金属偶联剂、磷酸酯偶联剂、铝偶联剂、含氨基的韦纳(Werner)偶联剂、及其混合物。这些偶联剂通常具有双重官能度。每个金属或硅原子连接有一个或多个能够与纤维表面和/或含水上浆组合物的组分反应或相容的基团。本文所用的术语“相容(增容)”是指，该基团例如通过极性的润湿或溶剂化力而被化学吸引(而非键接)到纤维表面和/或含水上浆组合物的组分。可水解基团的例子包括：



1, 2-或 1, 3 二醇的单羟基和/或环状 C₂-C₃ 残基，其中 R¹ 是 C₁-C₃ 烷基；R² 是 H 或 C₁-C₄ 烷基；R³ 和 R⁴ 独立地选自 H、C₁-C₄ 烷基或 C₆-C₈ 芳基；且 R⁵ 为 C₄-C₇ 亚烷基。合适的增容或官能团的例子包括环氧基、缩水甘油氧基、巯基、氰基、烯丙基、烷基、氨基酯基、卤素、异氰酸根合、脲基、咪唑啉基、乙烯基、丙烯酸根合、甲基丙烯酸根合、氨基或多氨基。

官能有机硅烷偶联剂优选用于本发明。有用的官能有机硅烷偶联剂的例子包括γ-氨基丙基三烷氧基硅烷、γ-异氰酸基丙基三乙氧基硅烷、乙烯基-三烷氧基硅烷、缩水甘油氧基丙基三烷氧基硅烷、和脲基丙基三烷氧基硅烷。优选的官能有机硅烷偶联剂包括 A-187(γ-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷)、A-174(γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷)、A-1100(γ-氨基丙基三乙氧基硅烷硅烷偶联剂)、A-1108(氨基硅烷偶联剂)



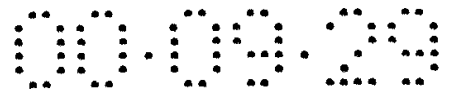
和 A-1160(γ -脲基丙基三乙氧基硅烷偶联剂)(都购自 OSi Specialties, Inc. of Tarrytown, New York)。有机硅烷偶联剂可在施用到纤维上之前, 优选以约 1:1 的化学计量比率用水进行至少部分水解, 或根据需要以未水解形式施用。

合适的过渡金属偶联剂包括钛、锆、钇和铬偶联剂。合适的钛酸盐偶联剂和锆酸盐偶联剂可购自 Kenrich Petrochemical Company。合适的铬配合物可购自 E. I. duPont de Nemours(Wilmington, Delaware)。含氨基的韦纳(Werner)型偶联剂是其中三价中心原子如铬与具有氨基官能度的有机酸进行配合的配合物。本发明可以使用本领域熟练技术人员已知的其它金属螯合物和配合型偶联剂。

以总固体物质计, 偶联剂的量可以是含水上浆组合物的约 1-99% 重量, 优选约 1-10% 重量。

该含水上浆组合物还可包含一种或多种化学上不同于以上讨论的聚合物材料的有机润滑剂。尽管该含水上浆组合物可包含最高约 60% 重量的有机润滑剂, 优选该上浆组合物基本上不含有机润滑剂, 即, 包含低于约 20% 重量的有机润滑剂, 更优选不含有机润滑剂。这些有机润滑剂包括阳离子、非离子或阴离子润滑剂及其混合物, 如脂肪酸的胺盐、烷基咪唑啉衍生物如购自 Rhone Poulenc(Princeton, New Jersey)的 CATION X、酸增溶脂肪酸酰胺、脂肪酸与聚乙烯亚胺的缩合物、以及酰胺取代的聚乙烯亚胺, 如购自 Henkel Corporation(Kankakee, Illinois)的 EMERY® 6717, 一种部分酰胺化的聚乙烯亚胺。

该含水上浆组合物可包含一种或多种乳化剂, 用于乳化或分散该含水上浆组合物的组分, 如无机颗粒。合适的乳化剂或表面活性剂的非限定性例子包括聚氧亚烷基嵌段共聚物(如 PLURONIC™ F-108 聚氧化丙烯-氧化乙烯共聚物, 购自 BASF Corporation(Parsippany, New Jersey))、乙氧基化烷基酚(如 IGEPAL CA-630 乙氧基化辛基苯氧基乙醇, 购自 GAF Corporation(Wayne, New Jersey))、聚氧化乙烯辛基苯基二醇醚、山梨醇酯的氧化乙烯衍生物、聚氧乙基化植物油(如 ALKAMULS EL-719, 购自 Rhone-Poulenc)、和壬基酚表面活性剂(如 MACRO NP-6, 购自 BASF



(Parsippany, New Jersey)。一般来说，以总固体物质计，乳化剂的量可以是含水上浆组合物的约 1-30% 重量。

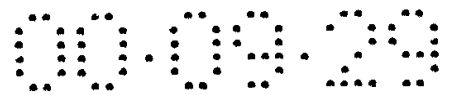
该含水上浆组合物可包含一种或多种可水溶的、可乳化的或可分散的蜡材料如植物、动物、矿物、合成或石油蜡。优选的蜡为石油蜡如 MICHEM® LUBE 296 微晶蜡、POLYMEKON® SPP-W 微晶蜡和 PETROLITE 75 微晶蜡，分别购自 Michelman Inc. (Cincinnati, Ohio) 和 Petrolite Corporation (Tulsa, Oklahoma)。一般来说，以总固体物质计，蜡的量可以是含水上浆组合物的约 1-10% 重量。

交联材料如蜜胺甲醛、和增塑剂如邻苯二甲酸酯、苯三酸酯和己二酸酯也可包括在含水上浆组合物中。以总固体物质计，交联剂或增塑剂的量可以是含水上浆组合物的约 1-5% 重量。

其它添加剂可包括在含水上浆组合物中，例如硅氧烷、杀真菌剂、杀菌剂和防沫材料，其量一般低于约 5% 重量。其量足以使含水上浆组合物的 pH 值为约 2-10 的有机和/或无机酸或碱还可包括在上浆组合物中。合适的硅氧烷乳液的非限定性例子为 LE-9300 环氧化硅氧烷乳液，购自 OSi Specialties, Inc. (Danbury, Connecticut)。合适的杀菌剂的例子为 Biomet 66 抗菌化合物，购自 M & T Chemicals (Rahway, New Jersey)。合适的防沫材料为购自 OSi Specialties, Inc. (Danbury, Connecticut) 的 SAG 材料、和购自 BASF Company (Parsippany, New Jersey) 的 MAZU DF-136。氢氧化铵可根据需要加入上浆组合物中用于上浆稳定。水(优选去离子水)在含水上浆组合物中的量要足以有助于在纤维束上涂覆一般均匀的涂层。该含水上浆组合物的固体物质的重量百分数一般为约 1-20% 重量。

该含水上浆组合物优选基本上不含玻璃材料。本文所用的“基本上不含玻璃材料”是指，该上浆组合物包含低于 20% 体积的用于形成玻璃复合材料的玻璃基质材料，优选低于约 5% 体积，更优选不含玻璃材料。这些玻璃基质材料的例子包括黑色玻璃陶瓷基质或硅铝酸盐材料，这些例如是本领域熟练技术人员熟知的。

用于印刷电路板的在织造织物的一个优选实施方案中，本发明涂覆纤



维束的玻璃纤维具有施用到其上的含水上浆组合物的干燥残余物基层，所述含水上浆组合物包含 PolarTherm® 160 氮化硼粉末和/或 BORON NITRIDE RELEASECOAT 分散体、EPON 826 环氧成膜材料、PVP K-30 聚乙烯基吡咯烷酮、A-187 环氧官能有机硅烷偶联剂、ALKAMULS EL-179 聚氧乙基化植物油、IGEPAL CA-630 乙氧基化辛基苯氧基乙醇、购自 Stepan Company (Chicago, Illinois) 的 KESSCO PEG 600 聚乙二醇单月桂酸酯、和 EMERY® 6717 部分酰胺化聚乙烯亚胺。

在用于织造布的一个更优选的实施方案中，本发明涂覆纤维束的玻璃纤维具有施用到其上的含水上浆组合物的干燥残余物基层，所述含水上浆组合物包含 PolarTherm® 160 氮化硼粉末和/或 BORON NITRIDE RELEASECOAT 分散体、RD-847A 聚酯、PVP K-30 聚乙烯基吡咯烷酮、DESMOPHEN 2000 聚酯、A-174 丙烯酸有机硅烷偶联剂和 A-187 环氧官能有机硅烷偶联剂、PLURONIC F-108 聚氧化丙烯-聚氧化乙烯共聚物、MACOL NP-6 壬基酚表面活性剂、VERSAMID 140 和 LE-9300 环氧化硅氧烷乳液。

本发明的含水上浆组合物可通过任何合适的方法，如本领域熟练技术人员熟知的常规混合法来制备。优选的是，将以上讨论的组分用水稀释达到所需的固体物质重量百分数，并混合在一起。在与上浆剂的其它组分混合之前，粉状非可水合无机润滑剂可与水预混或加入到聚合物材料中。

上浆剂的基层可通过许多方式进行施用，例如将长丝与辊或带涂布器进行接触、喷洒或其它方式。上浆纤维优选在室温或在较高温度下干燥。干燥器从纤维上去除（而且如果存在）过量水分，并固化所有可固化的上浆组合物组分。玻璃纤维干燥时的温度和时间取决于各种变数，例如固体物质在上浆组合物中的百分数、上浆组合物的组分和玻璃纤维的种类。该上浆组合物通常以干燥残余物的形式存在于纤维上，其量（干燥后）为约 0.1-5% 重量。

纤维聚集成每束具有 1-约 15000 根纤维的纤维束，优选每束具有约 100-1600 根纤维。纤维的平均长丝直径可以是约 3-30 微米。

第二涂料组合物的第二层可施用到基层上，其量要有效涂覆或浸渍纤

纤维束的部分，例如将纤维束浸渍在包含所述组合物的浴液中、将所述组合物喷雾到纤维束上、或将所述纤维束与以上讨论的涂布器进行接触。该涂覆纤维束可经过一个模头以从纤维束上去除过量的涂料组合物和/或按照以上讨论干燥足够时间以至少部分干燥或固化该第二涂料组合物。将第二涂料组合物施用到纤维束上的方法和装置部分由纤维束材料的构造而确定。该纤维束优选在以本领域熟知的方式涂覆第二涂料组合物之后进行干燥。

合适的第二涂料组合物可包括一种或多种成膜材料、润滑剂和以上讨论的其它添加剂。该第二涂料不同于所述上浆组合物，即，它(1)包含至少一种化学上不同于上浆组合物组分的组分；或(2)包含至少一种其量不同于包含在所述上浆组合物中的同一组分的量的组分。合适的包含聚氨酯第二涂料组合物的非限定性例子公开于美国专利 4762750 和 4762751，在此将其作为参考并入本发明。

现参照图 2，在按照本发明的一个替代优选实施方案中，涂覆纤维束 210 的玻璃纤维 212 具有施用到其上的上浆组合物的干燥残余物基层 214，所述上浆组合物可包含以上讨论量的任何上浆组分。合适的上浆组合物的例子在 Loewenstein 237-291(第 3 版, 1993) 以及美国专利 4390647 和 4795678 中给出，在此将其分别作为参考并入本发明。将含水第二涂料组合物的第二层或主层 215 施用到基层 214 的一部分、优选施用到其整个外表面上。该含水第二涂料组合物包含一种或多种可水合的和/或非可水合的无机润滑剂颗粒 216，详细讨论如上。优选的是，第二涂料组合物中的无机润滑剂颗粒是非可水合的、层状无机润滑剂颗粒，讨论如上。以总固体物质计，无机润滑剂颗粒在第二涂料组合物中的量可以是约 1-99% 重量，优选约 20-90% 重量。含水第二涂料组合物的固体物质百分数一般为约 5-50% 重量。

在一个替代实施方案中，第二涂料组合物的无机固体润滑剂颗粒包含能够在亲水颗粒间隙中吸收和保留水的亲水无机固体润滑剂颗粒。该亲水无机固体润滑剂颗粒可在与水接触时吸水或溶胀或参与与水的化学反应，形成例如一种粘稠的凝胶状溶液，这样可堵塞或抑制水进一步进入

使用该涂覆玻璃纤维束补强的电讯电缆的空隙。本文所用的“吸收”是指，水渗透到亲水材料的内部结构或间隙中并基本上保留其中。参见 Hawley's Condensed Chemical Dictionary, 第 3 页, 在此将其作为参考并入本发明。“溶胀”是指, 该亲水颗粒的尺寸或体积发生膨胀。参见 webster's New Collegiate Dictionary(1977) 第 1178 页, 在此将其作为参考并入本发明。亲水颗粒优选在与水接触之后溶胀至其原始干重的至少 1.5 倍, 更优选约 2-6 倍其原始重量。可溶胀的亲水无机固体润滑剂颗粒的非限定性例子包括绿胶埃洛石 (smectite) 如蛭石和蒙脱石、吸收性沸石和无机吸收性凝胶。这些亲水颗粒优选以粉末形式施用到粘性上浆或其它粘性第二涂料上。以总固体物质计, 亲水无机润滑剂颗粒在第二涂料组合物中的量可以是约 1-99% 重量, 优选约 20-90% 重量。

在图 3 所示的一个替代实施方案中, 第三涂料组合物的第三层 320 可施用到涂覆纤维束 310 的第二层 315 的至少部分表面上, 优选整个表面上, 这样纤维束 312 就具有上浆基层 314、第二涂料组合物的第二层 315、和第三涂料的第三外层 320。该第三涂料不同于上浆组合物和第二涂料组合物, 即, 该第三涂料组合物 (1) 包含至少一种化学上不同于上浆组合物和第二涂料组合物的组分的组分; 或 (2) 包含至少一种其量不同于所述上浆组合物或第二涂料组合物中同一组分的量的组分。

在该实施方案中, 所述第二涂料组合物包含一种或多种以上讨论的聚合物材料, 如聚氨酯, 且所述第三粉状涂料组合物包含粉状的、非可水合的、层状无机润滑剂颗粒, 如以上讨论的 PolarTherm® 氮化硼颗粒。优选的是, 该粉状涂料可这样施用: 将具有施用到其上的液体第二涂料组合物的纤维束经过一个流化床或喷雾设备, 以将粉末颗粒粘附到粘性第二涂料组合物上。另外, 该纤维束可在施用第三涂料层 812 之前组装成织物 810, 如图 8 所示。粘附到涂覆纤维束 310 上的粉状的、非可水合的、层状无机润滑剂颗粒的重量百分数可以是干燥纤维束总重的约 0.1-30% 重量。

第三粉状涂料还可包含一种或多种例如以上讨论的聚合物材料, 如丙烯酸系聚合物、环氧化物、或聚烯烃、常规稳定剂和这种涂料领域已知

的其它调节剂，优选为干燥的粉末形式。

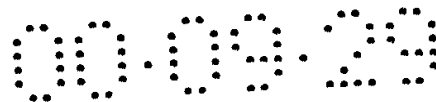
以上讨论的涂覆纤维束 10、210、310 可用作连续纤维束或进一步加工出不同的产品，如短束、加捻束、粗纱和/或织物，如织造物、无纺物、针织物和垫。

涂覆纤维束 10、210、310 以及由其得到的产品可用于各种各样的场合，但优选用作补强聚合物基质材料 412 的补强材料 410 以形成一种复合材料 414，如图 4 所示，以下对此详细讨论。这些用途包括(但不限于)用于印刷电路板的层压件、用于电讯电缆的补强材料、和各种其它复合材料。

在图 5 所示的一个优选实施方案中，按照本发明制成的涂覆纤维束 510 可用作针织或织造织物 512 补强体中的经纱和/或纬纱束 514、516，优选形成一种用于印刷电路板的层压件(如图 6-8 所示)。经纱束 514 可在第二涂覆之前用本领域熟练技术人员已知的任何常规加捻技术进行加捻，例如使用加捻支架以赋予所述纤维束以每英寸约 0.5-3 捻数的捻度。补强织物 512 可包含约 5-50 经纱束 514，优选具有约 3-25 纬纱/厘米(约 1-15 纬纱/英寸)的纬纱束 516。合适的织造补强织物 512 可使用本领域熟练技术人员熟知的任何常规织布机，如梭子织布机、喷气织布机或剑杆织布机制造。优选的织布机是一种购自 Tsudakoma(Japan)的 Tsudakoma 织布机。织造构造可以是规则的平纹组织或网眼(如图 5 所示)，但可以使用本领域熟练技术人员熟知的任何其它织造类型，如斜纹组织或缎纹组织。

现参照图 6，织物 612 可通过用聚合物成膜热塑性或热固性基质材料 616 进行涂覆和/或浸渍而用于形成一种复合材料或层压件 614。该复合材料或层压件 614 适用作电子载体。本文所用的“电子载体”是指一种能够机械承载和/或电相互连接各种元件的结构，所述元件包括(但不限于)有源电子元件、无源电子元件、印刷电路、集成电路、半导体器件和与这些元件有关的其它硬件，包括(但不限于)接头、插座、固位夹和散热器。

可用于本发明的基质材料包括热固性材料如热固性聚酯、乙烯基酯、



环氧化物(在分子中包含至少一个环氧或环氧乙烷基团,如多元醇或硫醇的聚缩水甘油醚)、酚醛塑料、氨基塑料、热固性聚氨酯、及其衍生物和混合物。优选用于形成印刷电路板所用层压件的基质材料是FR-4 环氧树脂、聚酰亚胺和液晶聚合物,这些物质的组成是本领域熟练技术人员熟知的。如果需要关于这些组成的进一步信息,参见 1 电子材料手册TM, ASM International(1989)534-537 页。

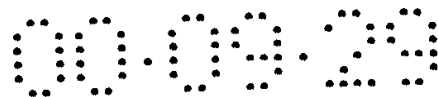
合适的聚合物热塑性基质材料的非限定性例子包括聚烯烃、聚酰胺、热塑性聚氨酯和热塑性聚酯、乙烯基聚合物及其混合物。有用的热塑性材料的其它例子包括聚酰亚胺、聚醚砜、聚苯砜、聚醚酮、聚苯醚、聚苯硫醚、聚缩醛、聚氯乙烯和聚碳酸酯。

在复合材料中,可与聚合物基质和补强材料一起引入的其它组分包括着色剂或颜料、润滑剂或加工助剂、紫外线(UV)稳定剂、抗氧化剂、其它填料和增量剂。

织物 612 可通过将织物 612 浸渍在聚合物基质材料 616 的溶液中而涂覆和浸渍,例如讨论于 R. Tummala(Ed.), 微电子封装手册, (1989)895-896 页,在此将其作为参考并入本发明。一般来说,短或连续纤维束补强材料可手工或通过任何合适的能够将补强材料一般均匀地分布在整个聚合物基质中的自动化加料或混合设备而分散在基质中。例如,补强材料可通过同时或顺序将所有组分进行干混而可分散在聚合物基质中。

聚合物基质 616 和纤维束可通过各种方法而成型为复合材料或层压件 614,这取决于例如所用聚合物基质种类这样的因素。例如,对于热固性基质,该复合材料可通过压塑或注塑、拉挤成型、长丝卷绕、手工铺叠、喷附,或通过片材模塑或整体模塑随后通过压塑或注塑而成型。热固性聚合物基质可通过在基质中引入交联剂和/或通过例如加热而固化。适用于交联聚合物的交联剂讨论如上。热固性聚合物基质的温度和固化时间取决于各种因素,例如所用聚合物基质的种类、基质体系中的其它添加剂、以及复合材料的厚度,这只是一部分。

对于热塑性基质,适用于成型复合材料的方法包括直接模塑或挤塑配

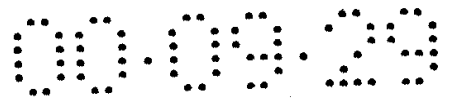


混随后注塑。通过以上方法成型复合材料的方法和装置讨论于 I. Rubin, 塑料材质和技术手册 (1990) 955-1062、1179-1215 和 1225-1271 页, 在此将其作为参考并入本发明。

在图 7 所示本发明的一个特殊实施方案中, 复合材料或层压件 710 包括浸渍有相容基质 714 的织物 712。该浸渍织物可随后在一组计量辊之间压榨, 以留下一测得量的基质材料, 并干燥形成半固化基质或预浸材料形式的电子载体 718。导电层 720 通过以下说明书讨论的方式沿着预浸材料一侧 722 的一部分定位, 然后将预浸材料固化形成具有导电层的电子载体 718。在本发明的另一实施方案中, 且更常见在电子载体工业中, 将两个或多个预浸材料与导电层结合, 然后一起层压并以本领域熟练技术人员熟知的方式进行固化, 形成一种多层电子载体。例如, 但非限定本发明, 预浸材料叠层可这样层压: 在高温高压下, 例如在抛光钢板之间, 压制该叠层达预定时间以固化聚合物基质并形成具有所需厚度的层压件。一个或多个预浸材料的一部分可在层压固化之前或之后被赋予导电层, 这样所得电子载体是一种沿着一部分暴露表面具有至少一导电层的层压件(以下称作“敷箔层压件”)。

电路可随后可使用本领域熟知的技术由单层或多层的电子载体的导电层形成, 从而构造成印刷电路板或印刷布线板形式的电子载体(以下统称作“电子电路板”)。如果需要, 可通过本领域已知的包括(但不限于)机械钻孔或激光钻孔在内的任何方便的方式, 在电子载体中形成孔或洞(也称作“通路”), 使得电子载体相对表面上的电路和/或元件可相互电连接。更具体地说, 在形成孔之后, 将一层导电材料沉积在该孔的壁上或用导电材料填充该孔以有助于所需的相互电连接和/或散热。

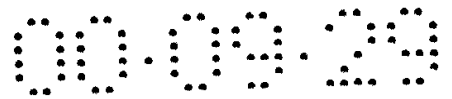
导电层 720 可通过本领域熟练技术人员熟知的任何方法而形成。例如, 但非限定本发明, 导电层可通过将金属材料的薄片或箔层压到半固化或固化的预浸材料或层压件的一面的至少一部分上而形成。另外, 导电层可使用熟知的包括(但不限于)电镀、化学镀或溅射在内的技术, 通过将金属材料层沉积到半固化或固化的预浸材料或层压件的一面的至少一部分上而形成。适用作导电层的金属材料包括(但不限于)铜(优选)、



银、铝、金、锡、锡-铅合金、钯及其混合物。

在本发明的另一实施方案中，电子载体可以是多层电子电路板的形式，通过将一个或多个电子电路板(上述)与一个或多个敷箔层压件(上述)和/或一个或多个预浸材料(上述)层压到一起而构造。如果需要，可将附加导电层引入电子载体中，例如沿着多层电子电路板的暴露面的一部分。此外，如果需要，可按照以上讨论的方式由导电层形成附加电路。应该理解，根据多层电子电路板各层的相对位置，该板可同时具有内和外电路。正如以上更早时讨论，可部分贯穿或完全贯穿该板形成附加的孔，以使所需位置上的各层之间能够相互电连接。应该理解，所得结构可具有完全延伸贯穿该结构的某些孔、仅延伸部分贯穿该结构的某些孔、以及完全在该结构内的某些孔。

本发明还考虑到包括按照本文教导制成的至少一复合层和按照不同于本文所述复合层的方式，例如使用常规的玻璃纤维复合技术制成的至少一复合层的多层层压件和电子电路板的制造。更具体地说且为本领域熟练技术人员熟知的是，用于织造织物的连续玻璃纤维束中的长丝通常用包含部分或完全糊精化淀粉或直链淀粉、氢化植物油、阳离子润湿剂、乳化剂和水淀粉/油上浆剂进行处理，所述试剂包括(但不限于)Lowenstein在237-244页(第3版,1993)中所公开的那些，在此将其作为参考并入本发明。由这些纤维束制成的经纱随后在织造之前用溶液进行处理，以防纤维束在织造过程中磨损，例如公开于美国专利4530876第3栏第67行至第4栏第11行的聚乙烯醇，在此将其作为参考并入本发明。这种操作通常称作经纱上浆。聚乙烯醇以及淀粉/油上浆剂一般与复合材料制造商所用的聚合物基质不相容，因此必须清理织物以在浸渍织造织物之前从玻璃纤维表面上基本上去除所有的有机材料。这可通过各种方式，例如通过洗涤织物或，更常见通过本领域熟知的方式热处理该织物而进行。作为清洗操作的结果，用于浸渍织物的聚合物基质和清洗后的玻璃纤维表面之间没有合适的界面，因此必须将偶联剂施用到玻璃纤维表面上。这种操作有时被本领域熟练技术人员称作整理。最常用于整理操作的偶联剂是硅烷，包括(但不限于)E. P. Plueddemann, 硅烷偶



联剂(1982)第 146-147 页所公开的那些, 在此将其作为参考并入本发明。另外参见 Loewenstein, 249-256 页(第 3 版, 1993)。硅烷处理之后, 将织物用相容的聚合物基质浸渍, 在一组计量辊之间进行压榨, 然后干燥形成一种以上讨论的半固化预浸材料。应该理解, 根据上浆、清洗操作和/或用于复合材料的基质树脂的性质, 可以省略经纱上浆和/或整理步骤。引入常规玻璃纤维复合技术的一个或多个预浸材料可随后与引入本发明的一个或多个预浸材料进行合并, 形成一种以上讨论的电子载体, 尤其是一种多层的层压件或电子电路板。关于制造印刷板的更多信息, 参见 1 电子材料手册™, ASM International(1989)113 - 115 页; R. Tummala (Ed.), 微电子封装手册, (1989) 858-861 和 895-909 页; M. W. Jawitz, 印刷电路板手册(1997)第 9.1-9.42 页; 和 C. F. Coombs, Jr. (Ed.), 印刷电路手册(第 3 版, 1988)第 6.1-6.7 页, 在此将其作为参考并入本发明。

形成本发明电子载体的复合材料和层压件可在电子工业中用于封装, 更尤其是一级、二级和/或三级封装, 例如公开于 Tummala 的第 25-43 页, 在此将其作为参考并入本发明。此外, 本发明还可用于其它封装级。

本发明还包括一种补强聚合物基质材料以形成复合材料的方法。该方法包括: (1) 将包括一种或多种非可水合无机固体润滑剂的颗粒的上述上浆、第二涂料和/或第三涂料的组合物施用到玻璃纤维束补强材料上; (2) 将涂料进行干燥, 从而在补强材料上形成基本上均匀的涂层; (3) 将该补强材料与聚合物基质合并; 然后(4)按照例如以上详细讨论的方式, 至少部分固化该聚合物基质材料, 得到一种补强聚合物复合材料。尽管并不限定本发明, 但该补强材料可例如, 通过将其分散在聚合物基质材料中而与聚合物基质材料合并。

氮化硼、硫化锌和/或蒙脱石颗粒也可用于在具有聚合物基质如尼龙 6, 6 的复合材料中产生良好的白度。按照本发明的一种增白复合材料的方法包括(a)将一层选自氮化硼、硫化锌、蒙脱石及其混合物的颗粒施用到玻璃纤维束的玻璃纤维至少之一的表面上, 形成以上详细讨论的涂覆玻璃纤维束; (b)如上所述, 将该玻璃纤维束与聚合物基质材料合并; 然后(c)如上所述, 由该玻璃纤维束和聚合物基质形成一种补强聚合物复合材



料，其中所述补强聚合物复合材料的白度指数值小于由聚合物基质形成或由其组成的复合材料的白度指数值。复合材料的白度指数值可使用常规的色度计，如 Hunter 色度计来测定。如上所述，补强材料可例如，通过将其分散在基质中而与聚合物基质合并。

本发明现通过以下的特定非限定性实施例来说明。

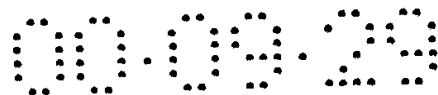
实施例 1

按照类似于以上讨论的方式，将各组分以表 1 中所给出的量进行混合，形成按照本发明的含水上浆组合物 A-D。每种组合物中包含低于 1% 重量的乙酸。

表 1

组分	以总固体物质计的组分的重量百分数				
	样品 No				
	A	B	C	D	对比样品 No 1
热塑性聚酯成膜聚合物 ¹⁰	28.6	29.1	31.58	50.71	28.9
热塑性聚酯成膜聚合物 ¹¹	43.7	39.1	0	0	44.1
环氧成膜聚合物 ¹²	0	0	21.05	0	0
聚乙烯基吡咯烷酮 ¹³	0	9.7	15.79	15.21	0
环氧官能有机硅烷偶联剂 ¹⁴	2.3	2.3	8.42	8.11	2.3
丙烯酸系官能有机硅烷偶联剂 ¹⁵	4.7	4.8	0	0	4.8
氨基官能有机硅烷偶联剂 ¹⁶	0	0	8.42	8.11	0
聚氧亚烷基嵌段共聚物 ¹⁷	10.7	5.6	0	0	10.9
乙氧基化辛基苯氧基乙醇 ¹⁸	0	0	4.74	6.39	0
聚酰胺 ¹⁹	4.8	4.8	0	0	4.8
表面活性剂 ²⁰	3.6	3.6	4.74	6.39	3.6
有机润滑剂 ²¹	0	0	4.21	4.06	0
聚氧化乙烯聚合物 ²²	0.6	0	0	0	0.6
氮化硼粉末颗粒 ²³	1.0	1.0	0	0	0
在水悬浮液中的氮化硼颗粒 ²⁴	0	0	1.05	1.01	0

¹⁰ RD-847A 聚酯树脂，购自 Borden Chemicals (Columbus, Ohio).



¹¹ DESMOPHEN 2000 聚己二酸乙二醇酯，购自 Bayer (Pittsburgh, Pennsylvania).

¹² EPI-REZ® 3522-W-66，购自 Shell Chemical Co. (Houston, Texas).

¹³ PVP K-30 聚乙烯基吡咯烷酮，购自 ISP Chemicals (Wayne, New Jersey).

¹⁴ A-187(γ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷)，购自 OSi Specialties. Inc. (Tarrytown, New York).

¹⁵ A-174(γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷)，购自 OSi Specialties. Inc. (Tarrytown, New York).

¹⁶ A-1100(氨基官能硅烷偶联剂)，购自 Osi Specialties. Inc. (Tarrytown, New York).

¹⁷ PLURONIC™ F-108 聚氧化丙烯-氧化乙烯共聚物，购自 BASF Corporation (Parsippany, New Jersey).

¹⁸ IGEPAL CA-630 乙氧基化辛基苯氧基乙醇，购自 GAF Corporation (Wayne, New Jersey).

¹⁹ VERSAMID 140 聚酰胺，购自 General Mills Chemicals, Inc.

²⁰ MACRO NP-6 壬基酚表面活性剂，购自 BASF (Parsippany, New Jersey).

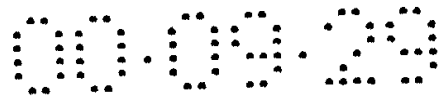
²¹ EMERY® 6760 润滑剂，购自 Henkel Corporation (Kankakee, Illinois).

²² POLYOX WSR-301 聚氧化乙烯聚合物，购自 Union Carbide (Danbury, Connecticut).

²³ PolarTherm® PT 160 氮化硼粉末颗粒，购自 Advanced Ceramics Corporation (Lakewood, Ohio).

²⁴ ORPAC BORON NITRIDE RELEASECOAT-CONC 在含水悬浮体中的氮化硼颗粒，购自 ZYP Coatings, Inc. (Oak Ridge, Tennessee).

将含水成型上浆 (forming size) 组合物 A-D 和对比样品 No1 涂覆到 E-玻璃纤维束上。每种成型上浆组合物具有约 2.5% 重量的固体物质。以



与使用常规的加捻设备类似方式，将每种涂覆玻璃纤维束加捻形成纱线并绕到线轴上。

评估样品 A-D、对比样品 No1 和对比样品 No2²⁵ 的纱线的几种物理性能，如烧失量 (LOI)、喷气相容性 (空气阻力)、摩擦力和断丝。

(²⁵ PPG Industries, Inc. 的 1383 市售纤维玻璃纱线产品。)

每种样品三次试验的平均烧失量 (除以玻璃和干燥成型上浆组合物总重的成型上浆组合物固体物质的重量百分数) 在表 2 中给出。

评估每种纱线的空气阻力或张力，即，将纱线以 274 米 (300 码)/分钟的受控加料速率加料通过一个将张力施加到纱线上的格纹理线 (checkline) 张力仪、以及一个空气压力 310kPa (45 磅/平方英寸) 的 Ruti 2 毫米直径气嘴。

另外评估样品和对比样品的摩擦力，即，随着样品以 274 米 (300 码)/分钟的速率拉过一对常规张力测量设备，将约 30 克的张力施加到每种纱线样品上，其中该对设备具有一个安装在它们之间的约 5 厘米 (2 英寸) 直径的静止铬柱，用于将纱线从该张力测量设备之间的直线通路位移约 5 厘米。下表 2 给出了力的差异 (克)。摩擦力试验用于模拟纱线在进行织造操作时受到的摩擦力。

另外使用磨耗试验机来评估样品和对比样品的断裂长丝。随着每种试验样品以 0.46 米 (18 英寸)/分钟的速率拉过磨耗试验装置 5 分钟，将 200 克张力施加到每种试验样品上。评估每种样品和对比样品的两次试验，然后将断裂长丝的平均数记录于下表 2。磨耗试验机由两排平行的钢筘组成，每排都相距约 1 英寸。将每种试验纱线样品在第一排筘的两个相邻筘之间贯穿，然后在第二排筘的两个相邻筘之间贯穿，但在筘排之间迁移 0.5 英寸间距。在与纱线运动方向平行的方向上，以 240 周期/分钟的速率，将筘在 4 英寸长度上来回交替移动。下表 2 给出了样品 A-D 和对比样品在磨损时的空气阻力、摩擦力和断裂长丝的结果。

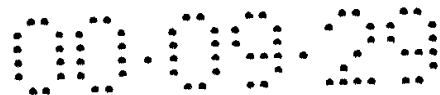


表 2

	样品					
	A	B	C	D	对比样品 1	对比样品 2
LOI (重量百分数)	0.35	0.30	0.52	0.40	0.33	0.75
空气阻力 (克)	68.5	84.9	37.3	47.1	36.4	19.0
摩擦力 (克)	24.7	18.3	-	-	23.9	38.1
每码纱线的断裂长丝数	2.0	1.0	-	-	3.8	1.0

如表 2 所示, 与对比样品相比, 涂有按照本发明包含氮化硼的上浆组合物的样品 A 和 B 具有较少的断裂长丝、低摩擦力和较高的空气阻力值。样品 C 和 D 的空气阻力值也比对比样品要高。空气阻力试验是一种相对试验, 用于模拟喷气织布机的引纬工艺, 其中通过喷气推进将纱线传送穿过织布机。更容易通过喷气成丝的纱线产生较大的用于喷气推进的表面积, 这可帮助纱线传送穿过织布机并增加生产率。样品 A-D (按照本发明制成的样品) 的空气阻力值高于对比样品, 这表示喷气相容性优异。

实施例 2

按照以上讨论的类似方式, 将每种组分以表 3 所给出的量进行混合, 形成按照本发明的含水成型上浆组合物 E、F、G 和 H 以及对比样品。以总重计, 每种组合物中包含低于约 1% 重量的乙酸。

将表 3 的每种含水成型上浆组合物施用到 G-75 E-玻璃纤维束上。每种成型上浆组合物具有约 6-25% 重量的固体物质。

表 3

组分	以总固体物质计的组分的重量百分数				
	样品 No				
	E	F	G	H	对比样品
环氧成膜聚合物 ²⁶	16.12	63.54	16.12	63.54	60.98
聚乙烯基吡咯烷酮 ²⁷	1.31	5.18	1.31	5.18	4.97
聚氧乙基化植物油 ²⁸	1.63	6.44	1.63	6.44	6.18
乙氧基化辛基苯氧基乙醇 ²⁹	1.63	6.44	1.63	6.44	6.18
聚乙二醇单月桂酸酯 ³⁰	0.79	3.11	0.79	3.11	2.98
环氧官能有机硅烷偶联剂 ³¹	3.17	12.51	3.17	12.51	12.00
有机润滑剂 ³²	0.40	1.56	0.40	1.56	1.50
聚乙烯乳液 ³³	0	0	0	0	4.61
氮化硼粉末颗粒 ³⁴	74.78	1.00	0	0	0
在水悬浮液中的氮化硼颗粒 ³⁵	0	0	74.78	1.00	0



²⁶ EPON 826, 购自 Shell Chemical Company (Houston, Texas)。

²⁷ PVP K-30 聚乙烯基吡咯烷酮, 购自 ISP Chemicals (Wayne, New Jersey)。

²⁸ ALKAMULS EL-719 聚氧乙基化植物油, 购自 Rhone-Poulenc。

²⁹ IGEPAL CA-630 乙氧基化辛基酚苯氧基乙醇, 购自 GAF Corporation (Wayne, New Jersey)。

³⁰ KESSCO PEG 600 聚乙二醇单月桂酸酯, 购自 Stepan Company (Chicago, Illinois)。

³¹ A-187 γ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷, 购自 OSi Specialties, Inc. (Tarrytown, New York)。

³² EMERY® 6717 部分酰胺化聚乙烯亚胺, 购自 Henkel Corporation (Kankakee, Illinois)。

³³ Protolube HD 高密度聚乙烯乳液, 购自 Sybron Chemicals (Birmingham, New York)。

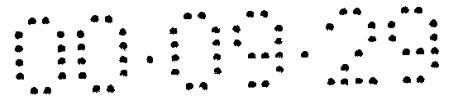
³⁴ PolarTherm® PT 160 氮化硼粉末颗粒, 购自 Advanced Ceramics Corporation (Lakewood, Ohio)。

³⁵ ORPAC BORON NITRIDE RELEASECOAT-CONC 在水悬浮液中的氮化硼颗粒, 购自 ZYP Coatings, Inc. (Oak Ridge, Tennessee)。

按照使用常规的加捻设备类似方式, 将每种涂覆玻璃纤维束加捻成纱线并绕在线轴上。样品 F 和 H 的纱线在加捻时具有最小的上浆落浆, 而样品 E 和 G 的纱线在加捻时具有严重的上浆落浆。

按照类似于以上实施例 1 的方式, 评估样品 E-H 和对比样品的纱线的空气阻力, 但不同的是在表 4 给出的压力下测定两个线轴样品的空气阻力值。使用购自 SDL International Inc. (England) 的 Shirley 型 №84 041L 断裂长丝检测器, 评估每种纱线在 200 米/分钟下的每 1200 米纱线的平均断裂长丝数。这些值表示测量每种纱线的 4 个线轴时的平均值。断裂长丝值根据取自全线轴、从线轴上退绕的 136 克 (3/10 磅) 和 272 克 (6/10 磅) 纱线的部分进行记录。

下表 4 还评估了每种纱线的门式张力测试情况。按照门式张力方法测



得的断裂长丝数这样测定：将纱线样品从线轴上以 200 米/分钟的速率退绕，将纱线穿绕通过一系列 8 个平行的陶瓷针，然后将纱线经过以上讨论的 Shirley 断裂长丝检测器以数出断裂长丝数。

表 4

每米纱线的断裂长丝数		样品 E	样品 F	样品 G	样品 H	对比样品
全线轴		0.887	0.241	大于 10	0.065	0.192
136 克 (3/10 磅)		0.856	0.017	大于 10	0.013	0.320
272 克 (6/10 磅)		0.676	0.030	大于 10	0.101	0.192
门式张力 (每米的毛数)						
门 2		-	0.039	-	0.0235	0.721
门 3		-	0.025	-	0.028	0.571
门 4		-	0.0125	-	0.068	0.4795
门 5		-	0.015	-	0.093	0.85
门 6		-	0.0265	-	0.118	0.993
门 7		-	0.0695	-	0.31	1.0835
门 8		-	0.117	-	0.557	1.81
空气阻力 (克)						
25psi	线轴 1	-	10.420	-	10.860	11.610
	线轴 2	-	10.600	-	7.850	11.610
30 psi	线轴 1	-	11.690	-	12.500	13.680
	线轴 2	-	12.200	-	8.540	13.850
35psi	线轴 1	-	13.490	-	14.030	15.880
	线轴 2	-	13.530	-	9.570	15.630
40 psi	线轴 1	-	14.740	-	14.110	17.560
	线轴 2	-	14.860	-	11.010	17.610
45psi	线轴 1	-	16.180	-	16.390	19.830
	线轴 2	-	16.680	-	12.700	18.950
50 psi	线轴 1	-	17.510	-	19.280	22.410
	线轴 2	-	17.730	-	14.000	20.310
55psi	线轴 1	-	19.570	-	23.350	29.350
	线轴 2	-	19.660	-	20.250	26.580



尽管表 4 的测试结果似乎表明,按照本发明的样品 E-H 一般具有比对比样品较高的耐磨性,但据信这些结果并非确定性的,因为据信未存在于样品 E-H 中的对比样品的聚乙烯乳液组分有助于纱线的耐磨性能。

实施例 3

将组分以表 5 所给出的量进行混合,形成按照本发明的含水成型上浆组合物 K-N。每种含水成型上浆组合物按照以上讨论的类似方式来制备。以总重计,每种组合物中包含低于约 1% 重量的乙酸。

将表 5 的每种含水成型上浆组合物施用到 2G-18 E-玻璃纤维束上。每种成型上浆组合物具有约 10% 重量的固体物质。

表 5

组分	以总固体物质计的组分的重量百分数				
	样品 No				
	K	L	M	N	对比样品
热塑性聚氨酯成膜聚合物 ³⁶	34.4	34.2	33.4	31.35	34.5
热塑性聚氨酯成膜聚合物 ³⁷	51.5	51.2	50.18	46.9	51.7
聚氧亚烷基多元醇共聚物	0.3	0.3	0.3	0.3	0.33
环氧化聚酯润滑剂	7.2	7.1	7.0	6.55	7.22
γ-氨基丙基三乙氧基硅烷偶联剂	2.7	2.7	2.7	2.5	2.76
γ-脲基丙基三乙氧基硅烷偶联剂	3.3	3.3	3.2	3.0	3.34
氨基官能有机硅烷偶联剂	0.1	0.1	0.1	0.1	0.14
在水悬浮液中的氮化硼颗粒 ³⁸	0.1	1.0	2.9	9.1	0
烧失量(%)	1.11	1.14	1.05	1.08	1.17

³⁶ 热塑性聚酯基聚氨酯水乳液,具有 65% 的固体物质、阴离子颗粒电荷、约 2 微米的粒径、7.5 的 pH 值和 400 厘泊(Brookfield LVF)的粘度(25℃)。

³⁷ 热塑性聚酯基聚氨酯水分散体,具有 62% 的固体物质、约 10 的 pH 值和约 0.8-2.5 微米的平均粒径。

³⁸ ORPAC BORON NITRIDE RELEASECOAT-CONC 在水悬浮液中的氮化硼颗粒,购自 ZYP Coatings, Inc. (Oak Ridge, Tennessee)。

将每种以上涂覆玻璃纤维样品和对比样品的复合材料样品在 270℃，在约 7MPa(975psi)下挤塑 48 秒，得到 254 × 254 × 3.175 毫米(10 × 10 × 0.125 英寸)板。评估每种试样在以下给出的玻璃含量下的以下性能：按照 ASTM 法 D-638M 的拉伸强度、拉伸伸长率和拉伸模量；按照 ASTM 法 D-790 的弯曲强度和弯曲模量；以及按照 ASTM 法 D-256 的缺口和无缺口的悬臂梁冲击强度。

表 6 给出了使用常规尼龙 6,6 基质树脂形成的复合材料的测试结果。

表 6

	单位	K	L	M	N	对比样品
拉伸强度	kpsi	27.1	27.6	27.3	27.4	26.2
	MPa	186.9	190.34	188.27	188.96	180.68
拉伸伸长率	%	3.32	3.37	3.36	3.42	3.32
拉伸模量	mpsi	1.48	1.55	1.47	1.44	1.51
	GPa	10.2	10.7	10.1	9.9	10.4
弯曲强度	kpsi	44.6	46.3	45.7	45.5	44.0
	MPa	307.6	319.3	315.2	313.8	303.4
弯曲模量	mpsi	1.52	1.56	1.54	1.54	1.5
	GPa	10.5	10.7	10.6	10.6	10.6
缺口悬臂梁冲击	ft lb _f /in	1.86	2.24	1.94	1.63	1.16
	kJ/m ²	7.89	9.50	8.23	6.91	4.92
无缺口悬臂梁冲击	ft lb _f /in	21.8	22.9	21.1	20.5	22.0
	kJ/m ²	92.43	97.10	89.46	86.92	93.28
玻璃含量	%	32.9	32.6	32.4	32.3	32.4

如表 6 所示，与具有类似组分但在尼龙 6,6 补强材料中不含氮化硼的对比样品相比，按照本发明涂有氮化硼颗粒的玻璃纤维束(样品 K-N)具有较高的拉伸强度和缺口悬臂梁冲击性能以及类似的拉伸伸长率和模量、弯曲强度和模量以及无缺口悬臂梁冲击性能。如果在类似条件下使用尼龙 6 树脂进行评估，观察不到在拉伸强度和缺口悬臂梁冲击性能上的改进。

实施例 4

将组分以表 7 所给出的量进行混合，形成按照本发明的含水成型上浆组合物 P-S。每种含水成型上浆组合物按照以上讨论的类似方式来制备。以总重计，每种组合物中包含低于约 1% 重量的乙酸。

将表 7 的每种含水成型上浆组合物施用到 G-31 E-玻璃纤维束上。每种成型上浆组合物具有约 10% 重量的固体物质。

表 7

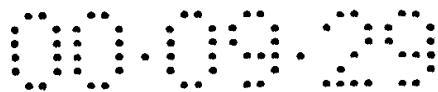
组分	以总固体物质计的组分的重量百分数			
	样品 No			
	P	Q	R	S
热塑性聚氨酯成膜聚合物 ³⁹	23	28.75	28.75	23
热塑性聚氨酯成膜聚合物 ⁴⁰	34.45	43.1	43.1	34.45
聚氧亚烷基多元醇共聚物	0.22	0.27	0.27	0.22
环氧化聚酯润滑剂	4.8	6.0	6.0	4.8
γ-氨基丙基三乙氧基硅烷偶联剂	1.84	2.3	2.3	1.84
γ-脲基丙基三乙氧基硅烷偶联剂	2.22	2.78	2.78	2.22
氨基官能有机硅烷偶联剂	0.1	0.12	0.12	0.1
氮化硼颗粒 ⁴¹	33.3	16.7	0	0
滑石粉末颗粒 ⁴²	0	0	16.7	33.3
烧失量 (%)	0.52	0.81	0.80	0.64

³⁹ 热塑性聚酯基聚氨酯水乳液，具有 65% 的固体物质、阴离子颗粒电荷、约 2 微米的粒径、7.5 的 pH 值和 400 厘泊 (Brookfield LVF) 的粘度 (25℃)。

⁴⁰ 热塑性聚酯基聚氨酯水分散体，具有 62% 的固体物质、约 10 的 pH 值和约 0.8-2.5 微米的平均粒径。

⁴¹ PolarTherm® PT 160 氮化硼粉末颗粒，购自 Advanced Ceramics Corporation (Lakewood, Ohio)。

⁴² VANTALC 2003 滑石粉末颗粒，购自 R. T. Vanderbilt Company (Norwalk, Connecticut)。



在以上实施例 3 给出的条件下,将每种以上涂覆玻璃纤维样品和以上表 5 的对比样品的复合材料样品挤塑得到 400 ×400 ×2.5 毫米(16 ×16 ×0.100 英寸)板。评估每种试样在以下给出的玻璃含量下的以下性能:按照实施例 3 所述的拉伸强度、拉伸伸长率、拉伸模量、缺口和无缺口的悬臂梁冲击强度。

使用 Henter D25-PC2A 型色度计,针对厚度 3.175 毫米(1/8 英寸)和直径 76.2 毫米(3 英寸)的复合材料进行颜色测试。为了评估材料的使用特性,针对短玻璃纤维的样品进行漏斗流动测试。漏斗为 18 英寸长,且顶部有一个直径 17 英寸的开口,底部有一个 2 英寸开口。振动该漏斗,然后记录 20 磅样品材料流过漏斗的时间。PD-104 试验是评估短玻璃纤维样品对成丝的阻抗。将 60 克样品、140 克磨料(购自 Hammon Products Comapany 的磨碎胡桃壳颗粒№6/10)和常规的泡沫型抗静电干燥剂片密封在 4 升不锈钢烧杯中,然后使用 Red Devil 5400E3 型涂料振动器进行振动 6 分钟。将振动后的材料用№5 和№6 美国标准测试筛进行筛分。收集在筛子上的细毛材料相对原始样品的重量百分数记录如下。

表 8 给出了针对使用样品 P-S 和对比样品(使用尼龙 6,6 基质树脂)形成的复合材料的测试结果。

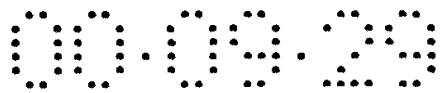


表 8

	单位	P	Q	R	S	对比样品
拉伸强度	kpsi	29.5	28.6	28.7	27.7	29.6
	MPa	203.5	197.2	197.9	191.0	204.1
拉伸伸长率	%	3.03	3.05	2.98	2.97	3.01
拉伸模量	kpsi	1866	1779	1720	1741	1748
	GPa	12.86	12.26	11.86	12.0	12.05
缺口悬臂梁冲击	ft lb _f /in	2.10	1.96	1.94	1.78	2.26
	kJ/m ²	8.90	8.31	8.23	7.55	9.58
无缺口悬臂梁冲击	ft lb _f /in	24.9	23.4	22.8	22.2	26.4
	kJ/m ²	105.58	99.22	96.67	94.13	111.94
实际烧失量	%	0.81	0.52	0.80	0.64	1.17
PD 104	%	1.3	0.7	0.1	1.4	0.1
漏斗流动	秒	13.8	15.2	15.4	23.5	13.0
白度指数		-15.1	-12.0	-17.6	-18.5	-18.2
黄度指数		40.0	37.5	42.5	43.4	43.6
玻璃含量	%	33.30	33	32.90	31.70	33.80

如表 8 所示, 与具有类似组分但在尼龙 6,6 补强材料中不含氮化硼的对比样品相比, 按照本发明涂有氮化硼颗粒的玻璃纤维束 (样品 P-S) 具有改进的白度和黄度以及类似的拉伸强度、伸长率和模量、弯曲强度和模量、以及缺口和无缺口的悬臂梁冲击性能。

实施例 5

将组分以表 9 所给出的量进行混合, 形成按照本发明的含水成型上浆组合物 T 和 U。每种含水成型上浆组合物按照以上讨论的类似方式来制备。以总重计, 每种组合物中包含低于约 1% 重量的乙酸。表 9 给出了针对使用样品 T 和 U 以及对比样品 (使用尼龙 6,6 基质树脂) 形成的复合材料的白度和黄度测试结果。颜色测试是针对厚度 3.175 毫米 (1/8 英寸) 且直径 76.2 毫米 (3 英寸) 的复合材料, 使用 Hunter D25-PC2A 型色度计进行的。

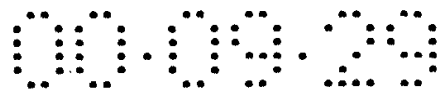


表 9

组分	以总固体物质计的组分的重量百分数		
	样品No		
	T	U	对比样品
热塑性聚氨酯成膜聚合物 ⁴³	31.35	28.75	34.4
热塑性聚氨酯成膜聚合物 ⁴⁴	46.9	43.1	51.6
聚氧亚烷基多元醇共聚物	0.3	0.27	0.3
环氧化聚酯润滑剂	6.55	6.0	7.2
γ -氨基丙基三乙氧基硅烷偶联剂	2.5	2.3	2.7
γ -脲基丙基三乙氧基硅烷偶联剂	3.0	2.78	3.3
氨基官能有机硅烷偶联剂	0.1	0.12	0.1
在水悬浮液中的氮化硼颗粒 ⁴⁵	9.1	16.7	0
白度指数	-16.3	-15.0	-20.7
黄度指数	39.3	38.1	42.7

⁴³ 热塑性聚酯基聚氨酯水乳液，具有 65% 的固体物质、阴离子颗粒电荷、约 2 微米的粒径、7.5 的 pH 值和 400 厘泊 (Brookfield LVF) 的粘度 (25°C)。

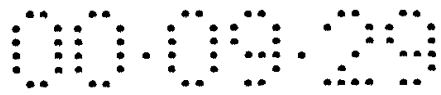
⁴⁴ 热塑性聚酯基聚氨酯水分散体，具有 62% 的固体物质、约 10 的 pH 值和约 0.8-2.5 的平均粒径。

⁴⁵ ORPAC BORON NITRIDE RELEASECOAT-CONC 在含水分散体中的氮化硼颗粒，购自 ZYP Coatings, Inc. (Oak Ridge, Tennessee)。

如表 9 所示，与不含氮化硼的类似配方的对比样品相比，分别按照本发明涂有含氮化硼颗粒的上浆组合物的样品 T 和 U 在尼龙 6,6 中具有较低的白度指数。

实施例 6

将 5 层 ADFLO-CTM 针刺短玻璃纤维垫 (购自 PPG Industries, Inc.) 堆叠形成表面重量约 4614 克/平方米 (15 盎司/平方英尺) 的垫。每种样品的厚度为约 25 毫米 (约 1 英寸)。将 4 个 8 平方英寸的这种垫样品加热至约 649°C (约 1200°F) 以从样品上基本上去除所有的上浆组分。



使用两种未涂覆的样品作为对比样品。另两种样品浸渍并饱和在由 1150 毫升 ORPAC BORON NITRIDE RELEASECOAT-CONC (在水分散体中的 25 % 重量氮化硼颗粒) 和 150 毫升 5 % 重量 A-187 (γ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷) 水溶液组成的含水涂料组合物的浴液中。含水涂料组合物的总固体含量为约 18.5 % 重量。施用到每种垫样品上的氮化硼颗粒的量为约 120 克。将涂覆垫样品在空气中在约 25°C 的温度下干燥过夜, 然后在约 150°C 的炉中加热约 3 小时。

根据 ASTM 法 C-177 (在此将其作为参考并入本发明), 评估每组样品在约 300K (约 70°F) 的温度下, 在空气中的导热率和耐热性。每种样品的导热率和耐热性的数值在下表 10 中给出。

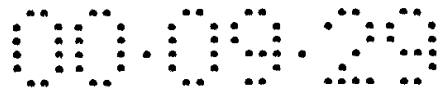
表 10

	样品	
	X	对比样品
厚度(英寸)	1.09	1.0
(厘米)	2.77	2.54
温度(°F)	75.62	74.14
(°C)	24.23	23.41
导热率		
Btu 英寸/小时·平方英尺·°F	0.373	0.282
瓦/米·K	0.054	0.041
耐热性		
小时·平方英尺·°F/BTU	2.92	3.55
米 ² ·K/瓦	0.515	0.626

参照表 10, 按照本发明涂有氮化硼颗粒的测试样品在约 300K 下的导热率大于未涂覆氮化硼颗粒的对比样品的导热率。

实施例 7

由涂有以上实施例 2 的上浆剂 G 的 G-75 纱线和购自 PPG Industries, Inc. 的 1062 玻璃纤维纱线的样品, 制备出长丝卷绕的圆柱状复合材料。该圆柱体这样制成: 由纱线供料拉伸 8 头纱线、用以下给出的基质涂覆该纱线, 然后使用常规的长丝卷绕装置将纱线长丝卷绕成



圆柱状。每种圆柱体高 12.7 厘米(5 英寸), 内径为 14.6 厘米(5.75 英寸)且壁厚 0.635 厘米(0.25 英寸)。

基质材料是 100 份 EPON 880 环氧树脂(购自 Shell Company)、80 份 AC-220J 甲基四氢邻苯二甲酸酐(购自 Newark, New Jersey 的 Andydrides and Chemicals, Inc.)和 1 份 ARALDITE® DY 062 苄基二甲基胺促进剂(购自 Giba-Geigy)的混合物。该长丝卷绕圆柱体在 100℃ 下固化 2 小时, 然后在 150℃ 固化 3 小时。

每种测试样品在空气中的径向热扩散系数(导热率/(热容量 × 密度))这样测定: 将样品的圆柱体壁的一面暴露于 6.4kJ 闪光灯, 然后使用 CCD 阵列红外照相机以每秒最高 2000 帧的速率读出该壁相对面上的温度变化。另外沿着纱线的长度(圆周)和沿着圆柱体长度或高度(轴向)测定热扩散系数值。测试结果在下表 11 中给出。

表 11

	热扩散系数(毫米 ² /秒)		
	径向	轴向	圆周
样品	0.37	0.33	0.49
对比样品	0.38	0.38	0.57

参照表 11, 测试样品(涂有少量的氮化硼)的热扩散系数值小于未涂覆氮化硼的对比样品。长丝卷绕圆柱体中的气隙和小的样品测试面积是可能影响这些结果的因素。

根据以上描述可以看出, 本发明提供了具有耐磨涂层的玻璃纤维束, 该涂层在高湿度、反应性酸和碱的存在下可产生良好的热稳定性、低腐蚀性和反应性、以及与各种聚合物基质的相容性。这些纤维束可以是加捻的或切短的, 成型为粗纱、短垫或连续束垫, 或织造或针织成用于各种各样用途的织物, 如用于复合材料如印刷板的补强材料。

本领域熟练技术人员可以看出, 可以对上述实施方案进行各种变化而不背离其广义的创造性概念。因此要理解, 本发明并不局限于所公开的特定实施方案, 但意味着覆盖由所附权利要求定义的本发明主旨和范围内的各种改进。

说明书附图

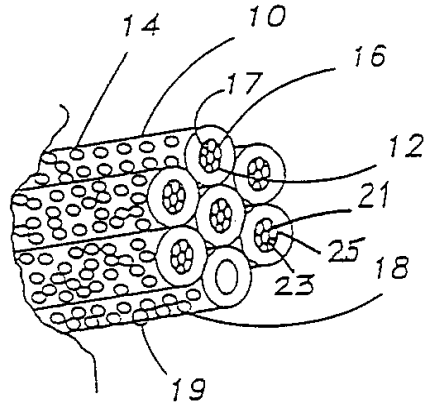


图 1

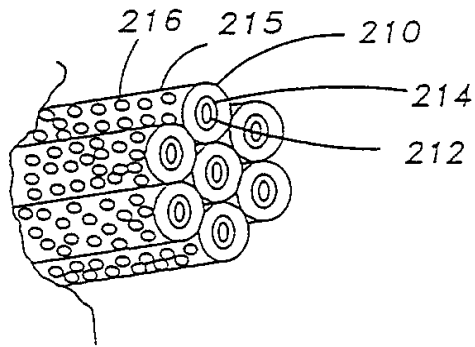


图 2

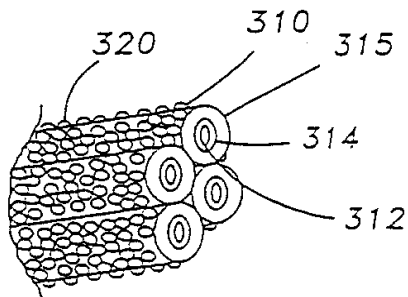


图 3

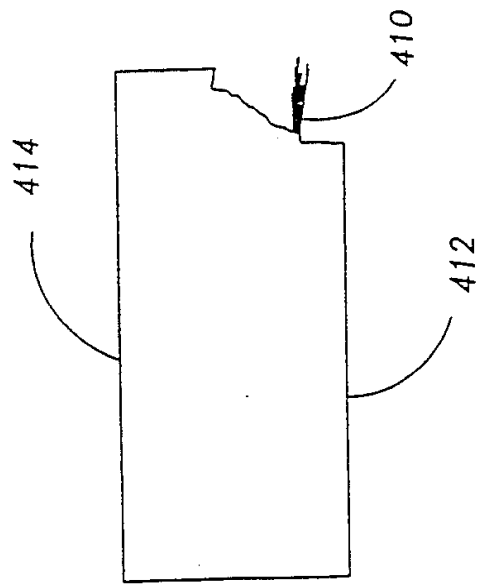


图 4

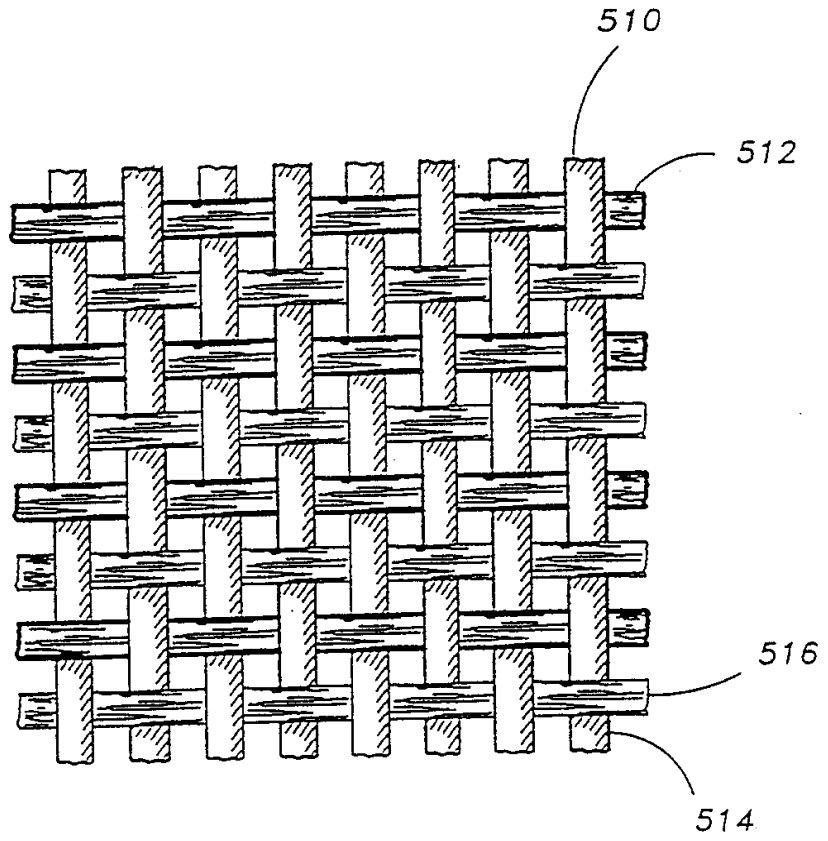


图 5

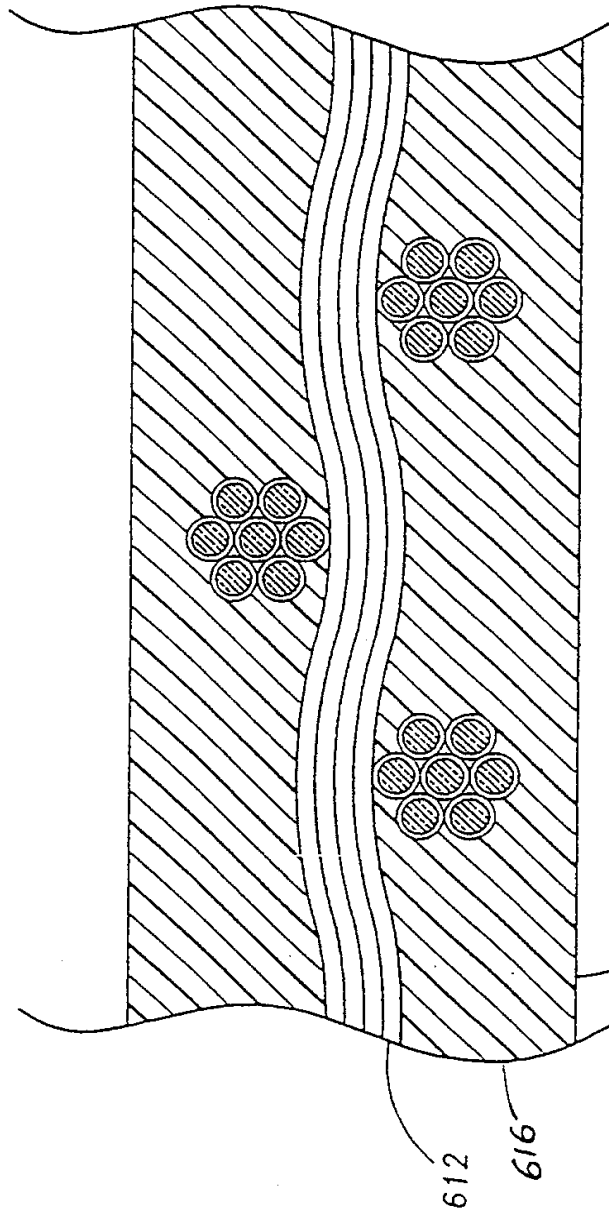


图6

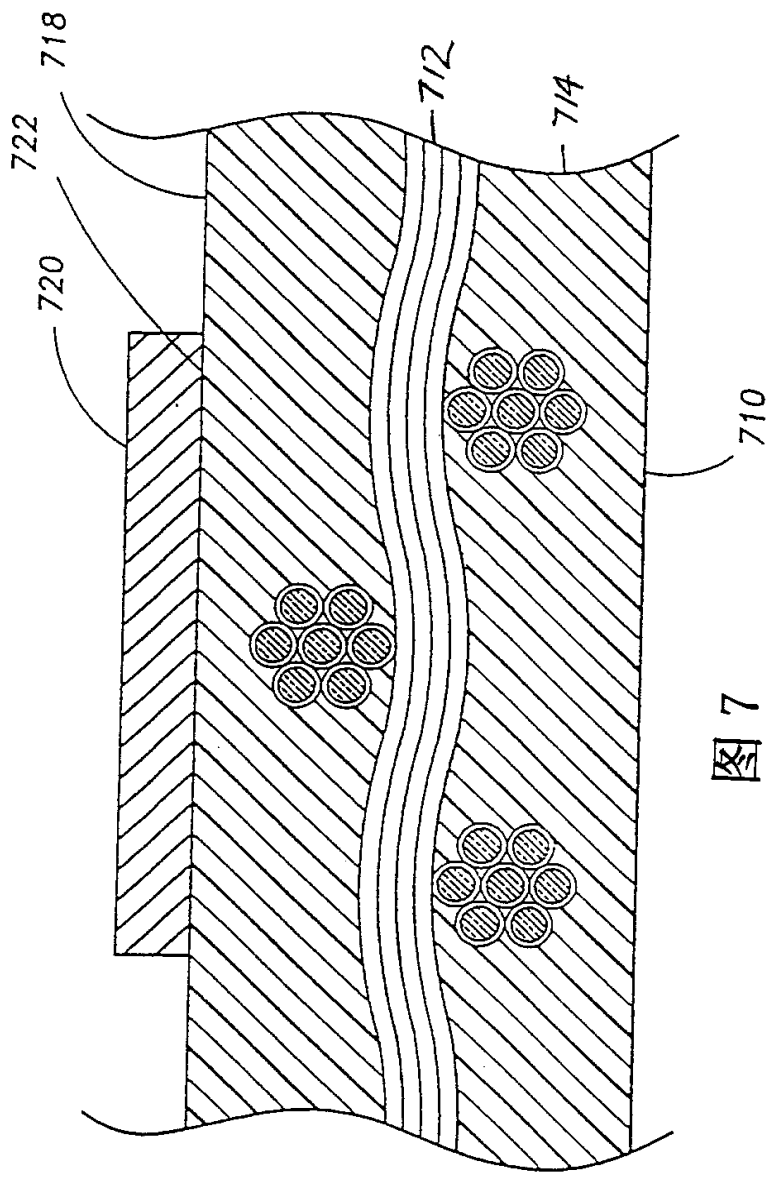


图 7

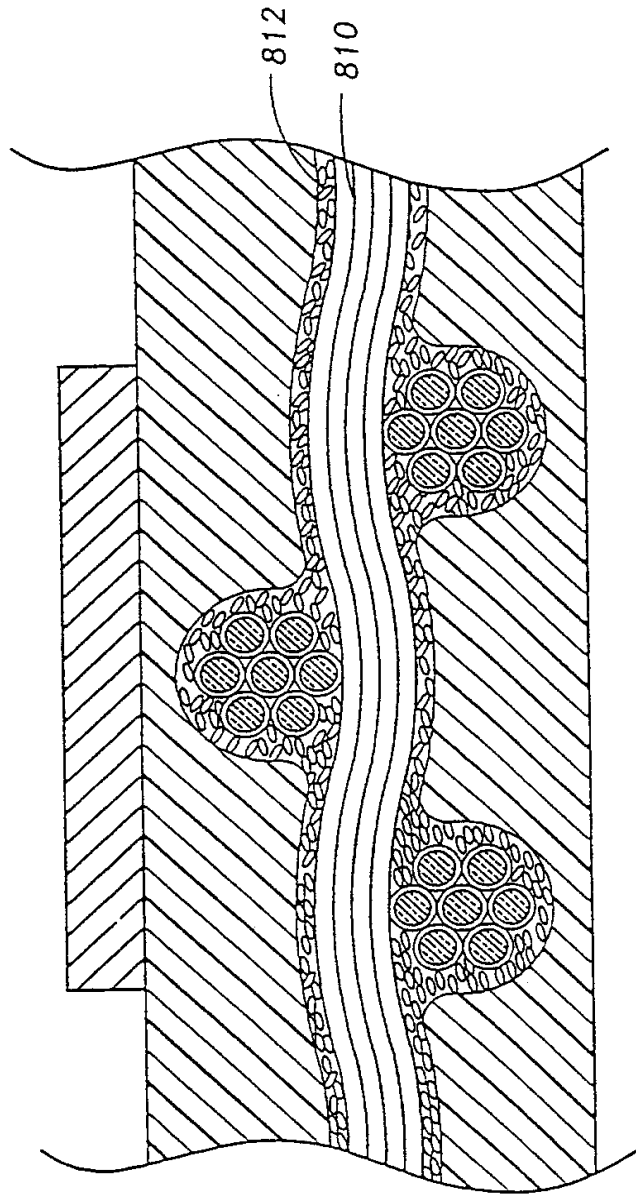


图 8