

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C03C 25/26 (2006.01)

C03C 25/10 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580034845.1

[43] 公开日 2007年9月19日

[11] 公开号 CN 101039883A

[22] 申请日 2005.9.14

[21] 申请号 200580034845.1

[30] 优先权

[32] 2004.10.12 [33] US [31] 10/960,967

[86] 国际申请 PCT/US2005/032581 2005.9.14

[87] 国际公布 WO2007/011373 英 2007.1.25

[85] 进入国家阶段日期 2007.4.12

[71] 申请人 PPG 工业俄亥俄州公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 R·B·劳 E·L·劳顿

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 7 页 说明书 31 页

[54] 发明名称

树脂相容的纱线粘合剂及其用途

[57] 摘要

本发明的某些实施方案涉及包含至少一根至少部分被无淀粉的组合物涂覆的纤维的纤维束，所述组合物是由包括至少一种成膜材料、至少一种聚合润滑剂、至少一种松香、至少一种有机硅烷偶联剂、至少一种聚合粒子分散体(其中各个粒子具有至少0.1微米的直径)、至少一种乳化剂和至少一种与所述至少一种聚合润滑剂不同的附加润滑剂的组分形成的。

1. 纤维束，其包含至少一根至少部分被无淀粉的组合物涂覆的纤维，该组合物由包括下列物质的组分形成：
  - a) 至少一种成膜材料，
  - b) 至少一种聚合润滑剂，
  - c) 至少一种松香，
  - d) 至少一种有机硅烷偶联剂，
  - e) 至少一种聚合粒子分散体，其中各粒子具有至少 0.1 微米的直径，
  - f) 至少一种乳化剂和
  - g) 至少一种与所述至少一种聚合润滑剂不同的附加润滑剂。
2. 根据权利要求 1 的纤维束，其中所述组合物是含水涂料组合物的残余。
3. 根据权利要求 1 的纤维束，其中按总固体计，所述至少一种松香在组合物中以大于 0 至 25 重量%的量存在。
4. 根据权利要求 3 的纤维束，其中按总固体计，所述至少一种松香在组合物中以 3 至 15 重量%的量存在。
5. 根据权利要求 4 的纤维束，其中按总固体计，所述至少一种松香在组合物中以大于 6 至 12 重量%的量存在。
6. 根据权利要求 3 的纤维束，其中所述至少一种松香选自天然松香、化学改性松香和它们的组合。
7. 根据权利要求 6 的纤维束，其中所述至少一种松香包含至少一个缩水甘油醚基团和至少一个聚乙二醇基团。
8. 根据权利要求 1 的纤维束，其中按总固体计，所述至少一种聚合润滑剂在组合物中以大于 0 至 8 重量%的量存在。
9. 根据权利要求 8 的纤维束，其中按总固体计，所述至少一种聚合润滑剂在组合物中以 0.5 至 8 重量%的量存在。

10. 根据权利要求 9 的纤维束, 其中按总固体计, 所述至少一种聚合润滑剂在组合物中以 1 至 6 重量%的量存在。

11. 根据权利要求 10 的纤维束, 其中按总固体计, 所述至少一种聚合润滑剂在组合物中以 1 至 3 重量%的量存在。

12. 根据权利要求 8 的纤维束, 其中所述至少一种聚合润滑剂选自聚胺聚合物。

13. 根据权利要求 9 的纤维束, 其中所述至少一种聚合润滑剂包含甲基硅烷基化的聚胺聚合物。

14. 根据权利要求 1 的纤维束, 其中按总固体计, 所述至少一种成膜材料在组合物中以大于 0 至 5 重量%的量存在。

15. 根据权利要求 14 的纤维束, 其中按总固体计, 所述至少一种成膜材料在组合物中以 0.2 至 3 重量%的量存在。

16. 根据权利要求 15 的纤维束, 其中按总固体计, 所述至少一种成膜材料在组合物中以 0.5 至 2 重量%的量存在。

17. 根据权利要求 14 的纤维束, 其中所述至少一种成膜材料选自聚亚烷基多元醇和聚氧化烯多元醇。

18. 根据权利要求 17 的纤维束, 其中所述至少一种成膜材料包含至少一种聚环氧乙烷。

19. 根据权利要求 1 的纤维束, 其中按总固体计, 所述至少一种有机硅烷偶联剂在组合物中以大于 0 至 20 重量%的量存在。

20. 根据权利要求 19 的纤维束, 其中按总固体计, 所述至少一种有机硅烷偶联剂在组合物中以 3 至 15 重量%的量存在。

21. 根据权利要求 20 的纤维束, 其中按总固体计, 所述至少一种有机硅烷偶联剂在组合物中以 6 至 12 重量%的量存在。

22. 根据权利要求 19 的纤维束, 其中所述至少一种有机硅烷偶联剂选自三烷氧基硅烷。

23. 根据权利要求 22 的纤维束, 其中所述至少一种有机硅烷偶联剂选自氨基丙基三烷氧基硅烷。

24. 根据权利要求 23 的纤维束, 其中所述至少一种有机硅烷偶联剂包含 N-β(N-乙烯基苄基氨基乙基)γ-氨基丙基三甲氧基硅烷及其盐。

25. 根据权利要求 1 的纤维束, 其中当添加到构成涂料组合物的组分中时, 所述至少一种聚合粒子分散体按总固体计以 5 至 70 重量%的量存在。

26. 根据权利要求 25 的纤维束, 其中当添加到构成涂料组合物的组分中时, 所述至少一种聚合粒子分散体按总固体计以 25 至 60 重量%的量存在。

27. 根据权利要求 26 的纤维束, 其中当添加到构成涂料组合物的组分中时, 所述至少一种聚合粒子分散体按总固体计以 40 至 55 重量%的量存在。

28. 根据权利要求 25 的纤维束, 其中所述至少一种聚合粒子分散体选自聚乙烯粒子的分散体、聚丙烯粒子的分散体、乙烯/丙烯共聚物粒子的分散体、苯乙烯/丙烯酸类粒子的分散体、和它们的组合。

29. 根据权利要求 28 的纤维束, 其中所述至少一种聚合粒子分散体包含选自聚乙烯粒子、苯乙烯/丙烯酸类粒子及其组合的聚合粒子分散体。

30. 根据权利要求 1 的纤维束, 其中按总固体计, 所述至少一种乳化剂在组合物中以 1.5 至 7 重量%的量存在。

31. 根据权利要求 30 的纤维束, 其中按总固体计, 所述至少一种乳化剂在组合物中以 2 至 6 重量%的量存在。

32. 根据权利要求 30 的纤维束, 其中所述至少一种乳化剂包含聚氧化烯嵌段共聚物、乙氧基化的烷基酚、聚氧乙烯辛基苯基乙二醇醚、山梨糖醇的环氧乙烷衍生物、聚氧乙烯化的植物油、乙氧基化的烷基酚、壬基酚表面活性剂和它们的混合物组合。

33. 根据权利要求 32 的纤维束, 其中所述至少一种乳化剂包含山梨糖醇的环氧乙烷衍生物、乙氧基化的烷基酚、壬基酚表面活性剂和它们的混合物组合。

34. 根据权利要求 1 的纤维束, 其中所述至少一种附加润滑剂选自阳离子型润滑剂和具有极性特征的蜡和油。

35. 根据权利要求 34 的纤维束，其中所述至少一种附加润滑剂选自具有极性特征的蜡和油。

36. 根据权利要求 1 的纤维束，其中所述至少一根纤维包含至少一根无机纤维，该无机纤维含有选自 E-玻璃、A-玻璃、C-玻璃、D-玻璃、G-玻璃、R-玻璃、S-玻璃、E-玻璃衍生物和它们的组合的玻璃材料。

37. 根据权利要求 1 的纤维束，其中所述至少一根纤维包含至少一根非热清洁的纤维。

38. 纤维束，其包含至少一根至少部分被无淀粉的组合物涂覆的纤维，该组合物由包括下列物质的组分形成：

- a) 至少一种成膜材料，
- b) 至少一种甲硅烷基化的聚胺，
- c) 至少一种松香，
- d) 至少一种有机硅烷偶联剂，
- e) 至少一种聚合粒子分散体，其中各个粒子具有至少 0.1 微米的直径，
- f) 至少一种乳化剂和
- g) 至少一种与所述至少一种甲硅烷基化的聚胺不同的附加润滑剂。

39. 纤维束，其包含至少一根至少部分被组合物涂覆的纤维，所述组合物由包括下列物质的组分形成：

- a) 至少一种成膜材料，
- b) 至少一种润滑剂，
- c) 至少一种松香，
- d) 至少一种有机硅烷偶联剂，
- e) 至少一种聚合粒子分散体，其中各个粒子具有至少 0.1 微米的直径，
- f) 至少一种酚类乳化剂，和
- g) 至少一种与所述至少一种酚类乳化剂不同的附加乳化剂。

40. 纤维束，其包含至少一根至少部分被组合物涂覆的纤维，所述组合物由包括下列物质的组分形成：

- a) 至少一种成膜材料，

- b) 至少一种润滑剂,
- c) 至少一种松香,
- d) 至少一种有机硅烷偶联剂,
- f) 至少一种酚类乳化剂, 和
- g) 至少一种与所述至少一种酚类乳化剂不同的附加乳化剂。

41. 纤维束, 其包含至少一根至少部分被组合物涂覆的纤维, 所述组合物由包括下列物质的组分形成:

- a) 至少一种成膜材料,
- b) 至少一种润滑剂,
- c) 至少一种松香,
- d) 至少一种酚类乳化剂, 和
- e) 至少一种与所述至少一种酚类乳化剂不同的附加乳化剂。

42. 纤维束, 其包含至少一根至少部分被组合物涂覆的纤维, 所述组合物由包括下列物质的组分形成:

- a) 至少一种成膜材料,
- b) 至少一种润滑剂,
- c) 至少一种松香,
- d) 至少一种聚合粒子分散体, 其中各个粒子具有至少 0.1 微米的直径,
- e) 至少一种酚类乳化剂, 和
- f) 至少一种与所述至少一种酚类乳化剂不同的附加乳化剂。

43. 包含至少一根根据权利要求 1 的纤维束的纱线。

44. 包含至少一根根据权利要求 1 的纤维束的织物。

45. 包含至少一根根据权利要求 1 的纤维束的层压材料。

46. 包含至少一根根据权利要求 1 的纤维束的预浸料坯。

47. 包含至少一根根据权利要求 1 的纤维束的电子电路板。

48. 包含至少一根根据权利要求 1 的纤维束的电枢绑扎带。

49. 包含至少一根根据权利要求 1 的纤维束的宇航复合材料。

50. 包含至少一根根据权利要求 1 的纤维束的航空复合材料。

**51. 织物，其包含**

至少一条纬纱，该纬纱包含至少一根根据权利要求1的纤维束，和至少一条经纱。

**52. 织物，其包含**

至少一条纬纱，该纬纱包含至少一根根据权利要求1的纤维束，和至少一条经纱，该经纱包含至少一根至少部分被组合物涂覆的纤维束，所述组合物由包括下列物质的组分形成：

- a) 至少一种松香，
- b) 至少一种阳离子型润滑剂，
- c) 至少一种成膜材料，
- d) 至少一种有机硅烷偶联剂，和
- e) 至少一种聚合粒子分散体。

**53. 层压材料，其包含**

至少一条纬纱，该纬纱包含至少一根根据权利要求1的纤维束，和至少一条经纱。

**54. 预浸料坯，其包含**

至少一条纬纱，该纬纱包含至少一根根据权利要求1的纤维束，和至少一条经纱。

**55. 电子电路板，其包含**

至少一条纬纱，该纬纱包含至少一根根据权利要求1的纤维束，和至少一条经纱。

**56. 电枢绑扎带，其包含**

至少一条纬纱，该纬纱包含至少一根根据权利要求1的纤维束，和至少一条经纱。

**57. 宇航复合材料，其包含**

至少一条纬纱，该纬纱包含至少一根根据权利要求1的纤维束，和至少一条经纱。

**58. 航空复合材料，其包含**

---

至少一条纬纱，该纬纱包含至少一根根据权利要求 1 的纤维束，和至少一条经纱。



## 树脂相容的纱线粘合剂及其用途

本申请要求 2004 年 10 月 12 日提交的美国专利申请 10/960,967 的优先权。

本发明大致涉及用于增强复合材料的涂覆纤维束，且在某些实施方案中，涉及与要掺加纤维束的基体材料相容的涂覆纤维束。

在热固性模塑操作中，良好的“浸透 (wet-through)”（聚合基体材料渗透垫子或织物）和“浸湿 (wet-out)”（聚合基体材料渗透垫子或织物中的各个纤维丛或束）性能是合意的。相反，良好的分散性能（即，纤维在热塑性材料中良好的分布性能）在典型的热塑性模塑操作中具有突出意义。

在是由织成织物的纤维束构成的复合材料或层压材料的情况下，除了提供纤维束的良好的浸透和良好的浸湿性能外，合意的是，纤维束表面上的涂层保护纤维以免在加工过程中磨损，提供良好的可织性（特别是在喷气织机上），且与要掺加纤维束的聚合基体材料相容。但是，许多浆料组分与聚合基体材料不相容并可能对玻璃纤维与聚合基体材料之间的粘合性产生负面影响。例如，作为织物纤维常用的浆料组分的淀粉通常与聚合基体材料不相容。因此，必须在用聚合基体材料浸渍之前从织物上去除这些不相容的材料。

这类非树脂相容性浆料的去除，即将织物脱脂或脱油，可以通过多种技术实现。这些非树脂相容性浆料的去除最常如下实现：使织物长时间暴露在升高的温度下以使浆料热分解（通常称作热清洁法）。传统的热清洁法包括将织物在 380℃ 加热 60-80 小时。但是，这种热清洁步骤对玻璃纤维的强度有害，且并不总是完全成功地去掉不相容材料，并可能使织物进一

步被浆料分解产物污染。已经尝试了其他去除浆料的方法，例如水洗和/或化学去除。但是，这类方法通常要求浆料组合物明显的重新配制，以与这种水洗和/或化学去除操作相容，并通常在去除所有不相容浆料方面不像热清洁法那样有效。

此外，由于织造过程对于玻璃纤维纱线是相当磨蚀性的，因此，用作经纱的纱线通常在织造之前经过通常被称作“经纱上浆”的二次涂覆步骤，以用耐磨涂料（通常被称作“经纱上浆浆料”）涂覆经纱，从而有助于使玻璃纤维的磨耗最小化。通常将经纱浆料施用到先前在成纤操作过程中施用到玻璃纤维上的初次浆料上。但是，由于典型的经纱浆料通常也与聚合基体材料不相容，因此必须在织物掺入树脂中之前将它们去除。

另外，为了改进脱脂或脱油织物与聚合树脂之间的粘合性，在另一加工步骤中将整理浆料（通常是硅烷偶联剂和水）施用到织物上，以重新涂覆玻璃纤维（通常称作“整理”）。

这些非增值加工步骤：浆经、脱脂或脱油和整理，都提高了织物的生产周期时间和成本。此外，各个步骤通常要求大量的固定设备和劳力投入。而且增加的与这些加工步骤有关的织物处理会造成织物损坏和降低的质量。

已经为改进这些加工步骤中的一些的效率和有效性进行了努力。但仍然需要可以实现下列一项或多项的涂层：抑制玻璃纤维的磨损和断裂；与多种基体材料相容；提供良好的水解稳定性；并提供被基体材料的良好浸湿和浸透。此外，如果涂层与现代喷气织造设备相容以提高生产率，则是特别有利的。此外，有利的是，在保持各种用途所需的织物质量并提供良好的层压材料性能的同时消除织物形成操作中的非增值加工步骤。

本发明的纤维束具有独特的涂层，该涂层实现了至少一种下列性能：在加工过程中抑制纤维的磨损和断裂；在复合材料形成中良好的浸透、浸湿和分散性能；和良好的水解稳定性（即阻止水沿着纤维/聚合基体材料界面迁移的性质）。如下详细定义，“束”包括多根单纤维，即至少两根纤维。本文所用的“复合材料”是指本发明的涂覆纤维束与附加材料的结合，

例如，但不限于，与聚合基体材料结合的一层或多层包含涂覆纤维束的织物以形成层压材料。良好的层压强度、良好的热稳定性、在高湿度、反应性酸和碱存在下的低腐蚀和反应性、与各种聚合基体材料的相容性（这可以消除在层压之前去除涂层的需要，特别是热清洁或加压水清洁）是本发明的涂覆纤维束可表现出的其他合意特性。

在某些实施方案中，本发明的涂覆纤维束在编织和针织中提供良好的可加工性。低的起毛和毛环（halos）（本文所用的“毛环”是可能在旋转张紧装置周围形成的断裂单丝的环）、低断裂单丝、低纤维束张力、高 *liability* 和低插入时间单独或结合构成本发明的涂覆玻璃纤维束能够提供的特性的例子。这些特性可以单独或结合地促进编织和针织，并始终为织物提供很少的表面缺陷。此外，本发明的涂覆纤维束适用在喷气织造法中。本文所用的“喷气织造”是指一种织物织造类型，其中通过来自一个或多个喷气喷嘴的压缩空气流将纬纱插入经纱梭口。

在某些实施方案中，本发明的涂覆纤维束具有独特的涂层，其可以促进沿纤维的涂覆表面的热传导。当用作电子电路板的连续增强材料时，本发明的这种涂覆玻璃纤维可以提供促进从热源（例如芯片或电路）沿增强材料的热散逸的机制，以从电子部件上导走热量并由此抑制电路部件、玻璃纤维和聚合基体材料的热降解和/或劣化。本发明的涂覆玻璃纤维提供了导热率比基体材料高的相，即用于热散逸和热分布的通路，由此降低电子电路板的差示热膨胀和翘曲并提高焊点可靠性。

本发明的涂覆纤维束也可以在径向压缩中为电枢绑扎带（其可用于固定电动机电枢的零件）、电枢绕组和换向器提供必须的强度和电绝缘组分。不存在这种压缩会造成这些部件的旋转元件的失衡，或在严重情况下，造成元件本身的洞穿。通常，这种绑扎带是由用可固化粘合树脂浸渍的纤维束制成的，该树脂在树脂固化时有助于将绑扎带的各个纤维锁定在绑扎带内的固定位置。通过去除上述清洁步骤，本发明的涂覆玻璃纤维可以产生优于已通过这类方法清洁的纤维的附加强度和电绝缘。

本发明的涂覆纤维束可以进一步充当复合材料的结构增强组分。复合

材料是用在宇航、航空和其他用途中的重要结构材料。适合的用途包括保护飞机免受闪电击穿引起的损害、遮蔽飞机避免被雷达检测、和使用宇航复合材料作为火箭发动机喷嘴或作为返回飞行器上的先导面。复合材料含有两种或多种在复合材料内保持其独特性质的分离相。在典型的非金属宇航复合材料中，将高强度或高模量增强材料（例如玻璃纤维）嵌入比增强材料弱得多且更可延展的树脂材料基体。基体粘合在一起、排列并保护增强材料。

复合材料的显著方面在于设计者可以根据结构的各单独部分的要求调节材料性质，以使重量最小并使性能最优。复合材料性质取决于增强材料和基体相的各个性质以及复合材料中存在的增强材料和基体的相对量。每一批复合材料的性质必须已知，以确定它们必须符合设计者对于特定用途的要求。因此，通过去除对玻璃纤维的强度有害并可能使织物进一步被浆料产品污染的热清洁步骤，可以更精确地预测所得复合材料的性质。

在某些实施方案中，本发明的涂覆纤维束也可以减轻或消除在基体树脂中掺入导热材料的需求，这改进了层压材料制造操作并减少了昂贵的基体材料供应槽的清洗和保养。

本发明的涂覆纤维束可以具有高的束开松性。本文所用的术语“高的束开松性”是指该束具有扩大的横截面积且该束的单丝没有紧密地彼此结合。高的束开松性可以促进基体材料渗透或浸润到纤维束中。

由本发明的纤维束制成的本发明的复合材料，特别是层压材料，可具有至少一种下列性能：低的热膨胀系数；良好的弯曲强度；良好的层间结合强度；良好的水解稳定性，即阻止水沿纤维/基体界面迁移的性质。此外，由本发明的纤维束制成的本发明的电子支承体和印刷电路板可以具有至少一种下列性能：良好的可钻性；抗金属迁移性（也称作阴极-阳极单丝形成或 CAF）。参见 Tummala（编者）等人，Microelectronic Packaging Handbook, (1989)，第 896-897 页和 IPC-TR-476B, “Electrochemical Migration: Electrochemically Induced Failures in Printed Wiring Boards and Assemblies”, (1997)，它们特此作为参考并入本文。在某些实施方案中，

本发明的纤维束具有良好的可钻性，这表现为钻孔过程中的低的工具磨损和钻孔的良好定位精度中的至少一项。

如上所述，典型的织物形成操作包括使玻璃纤维纱线和由其制成的织物经过数个非增值加工步骤，例如浆经、热清洁和整理。本发明可以提供形成织物、层压材料、电子支承体、印刷电路板、电枢绑扎带和宇航复合材料的方法，其在提供具有适用于各种所示用途的的质量的织物的同时从织物形成方法中减少或消除非增值加工步骤。本发明的某些实施方案的其他优点包括降低生产周期时间、省去固定设备、降低织物处理和劳动力成本、良好的织物质量和良好的最终产品性质。

在本发明的一个实施方案中，纤维束包含至少一根至少部分被无淀粉的组合物涂覆的纤维，该组合物是由至少一种成膜材料、至少一种聚合润滑剂、至少一种松香、至少一种有机硅烷偶联剂、至少一种聚合粒子分散体（其中各个粒子具有至少 0.1 微米的直径）、至少一种乳化剂和至少一种与所述至少一种聚合润滑剂不同的附加润滑剂形成的。

在本发明的另一实施方案中，纤维束包含至少一根至少部分被无淀粉的组合物涂覆的纤维，该组合物是由至少一种成膜材料、至少一种甲硅烷基化的聚胺、至少一种松香、至少一种有机硅烷偶联剂、至少一种聚合粒子分散体（其中各个粒子具有至少 0.1 微米的直径）、至少一种乳化剂和至少一种与所述至少一种甲硅烷基化的聚胺不同的附加润滑剂形成的。

在本发明的再一实施方案中，纤维束包含至少一根至少部分被下述组合物涂覆的纤维：该组合物是由至少一种成膜材料、至少一种润滑剂、至少一种松香、至少一种有机硅烷偶联剂、至少一种聚合粒子分散体（其中各个粒子具有至少 0.1 微米的直径）、至少一种酚类乳化剂和至少一种与所述至少一种酚类乳化剂不同的附加乳化剂形成的。

在本发明的又一实施方案中，纤维束包含至少一根至少部分被下述组合物涂覆的纤维：该组合物是由至少一种成膜材料、至少一种润滑剂、至少一种松香、至少一种有机硅烷偶联剂、至少一种酚类乳化剂和至少一种与所述至少一种酚类乳化剂不同的附加乳化剂形成的。在本发明的再一实

实施方案中，纤维束包含至少一根至少部分被下述组合物涂覆的纤维：该组合物是由至少一种成膜材料、至少一种润滑剂、至少一种松香、至少一种酚类乳化剂和至少一种与所述至少一种酚类乳化剂不同的附加乳化剂形成的。

在本发明的另一实施方案中，纤维束包含至少一根至少部分被下述组合物涂覆的纤维：该组合物是由至少一种成膜材料、至少一种润滑剂、至少一种松香、至少一种聚合粒子分散体（其中各个粒子具有至少 0.1 微米的直径）、至少一种酚类乳化剂和至少一种与所述至少一种酚类乳化剂不同的附加乳化剂形成的。

在本发明的另一实施方案中，织物包含至少一条由至少一条纤维束构成的纬纱、和至少一条由例如至少一条至少部分被下述组合物涂覆的纤维束构成的经纱：该组合物是由至少一种松香，至少一种阳离子型润滑剂、至少一种成膜材料、至少一种有机硅烷偶联剂和至少一种聚合粒子分散体形成的。

在上述各个单独的实施方案中，构成本发明的涂料组合物的组分是不同的。

对于本说明书，除了实施例中以外，或除非另行说明，说明书和权利要求中所用的表达成分量、反应条件的所有数字均被理解为在所有情况下都可以通过术语“大约”改变。因此，除非作出相反的说明，下列说明书和所附权利要求中列出的数字参数都是近似值，其可根据想要通过本发明获得的性能而变化。最低限度地，且不是要限制等同原则对权利要求书的范围的适用，至少应该依据所列有效数的数值并通过应用普通舍入技术来解释每一数字参数。

本发明的涂覆纤维束包含多根纤维。本文所用的“束”是指多根单纤维，即至少两根纤维，且纤维束可以包含由不同可纤维化材料制成的纤维。（纤维束也可称作“纱线”）。术语“纤维”是指单丝。尽管不限制本发明，但纤维可以具有 3 至 35 微米的平均标称纤维直径。在某些实施方案中，本发明的平均标称纤维直径可以为，例如，5 微米或更大。对于“细纱”

应用，平均标称纤维直径可以为5至7微米。

纤维可以由本领域技术人员已知的任何类型的可纤维化的材料制成，包括可纤维化的无机材料、可纤维化的有机材料和前述任何材料的混合物。无机和有机材料可以是人造或天然生成的材料。本领域技术人员会认识到，可纤维化的无机和有机材料也可以是聚合材料。本文所用的术语“聚合材料”是指由大分子构成的材料，该大分子是由连接在一起并可以在溶液中或在固态中缠结的长原子链构成的(James Mark 等人, Inorganic Polymers, Prentice Hall Polymer Science and Engineering Series, (1992)第1页, 其作为参考并入本文)。本文所用的术语“可纤维化的”是指材料能够形成大致连续的单丝、纤维、束或纱线。

在某些实施方案中，纤维可以由无机的、可纤维化的玻璃材料制成。本发明中可用的可纤维化的玻璃材料包括但不限于由可纤维化的玻璃组合物(例如“E-玻璃”、“A-玻璃”、“C-玻璃”、“D-玻璃”、“G-玻璃”、“R-玻璃”、“S-玻璃”、“E-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”是指包括少量氟和/或硼且最优选无氟和/或无硼的玻璃组合物。此外，本文所用的“少量氟”是指低于0.5重量%的氟，例如低于0.1重量%的氟，“少量硼”是指低于5重量%的硼，例如低于2重量%的硼。玄武岩和矿棉是本发明中可用的其他可纤维化的玻璃材料的例子。在某些实施方案中，玻璃纤维选自E-玻璃或E-玻璃衍生物。在其他实施方案中，玻璃纤维选自G-玻璃。

本发明的玻璃纤维可以以本领域已知的任何合适的方法形成。例如，玻璃纤维可以在直接熔融成纤操作或在间接的、或球熔成纤操作中形成。在直接熔融成纤操作中，将原材料组合，并在玻璃熔炉中熔融并均化。熔融玻璃从炉中移向前炉并进入成纤装置，在此熔融玻璃被弄细成连续玻璃纤维。在球熔玻璃形成操作中，预形成具有最终所需玻璃组成的玻璃片或球，并添加到漏板中，在此将它们熔融并弄细成连续玻璃纤维。如果使用预熔炉，将球首先添加到预熔炉中，熔融，然后将熔融玻璃添加到成纤装置中，在此将玻璃弄细以形成连续纤维。在本发明中，玻璃纤维优选通过

直接熔融成纤操作形成。关于玻璃组成和形成玻璃纤维的方法的更多信息，参见 K. Loewenstein, The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibres, (第三版, 1993), 第 30-44, 47-103, 和 115-165 页; 美国专利 4,542,106 和 5,789,329; 和 IPC-EG-140 “Specification for Finished Fabric Woven from ‘E’ Glass for Printed Boards” 第 1 页, The Institute for Interconnecting and Packaging Electronic Circuits (1997 年 6 月) 的出版物。

适合的非玻璃可纤维化的无机材料的非限制性例子包括陶瓷材料(例如碳化硅)、碳、石墨、富铝红柱石、氧化铝和压电陶瓷材料。适合的可纤维化的有机材料的非限制性例子包括棉、纤维素、天然橡胶、亚麻、苧麻、大麻、剑麻和羊毛。适合的可纤维化的有机聚合材料的非限制性例子包括由聚酰胺(例如尼龙和芳族聚酰胺)、热塑性聚酯(例如聚对苯二甲酸乙二酯和聚对苯二甲酸丁二酯)、丙烯酸类(例如聚丙烯腈)、聚烯烃、聚氨酯和乙烯基聚合物(例如聚乙烯醇)构成的那些。在 Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 卷 6 (1967) 第 505-712 页中详细论述了本发明中可用的非玻璃可纤维化的材料以及制备和加工这些材料的方法。

要理解的是, 如果需要, 可以在本发明中使用上述任何材料的掺合物或共聚物以及由上述任何材料制成的纤维的组合。此外, 术语纤维束包括至少两种由不同的可纤维化材料制成的不同纤维。在某些实施方案中, 本发明的纤维束含有至少一根玻璃纤维, 但它们可以含有其他类型的纤维。

现在在玻璃纤维束方面论述本发明, 但本领域技术人员会理解, 纤维束可以包含由如上所述本领域已知的任何可纤维化的材料制成的纤维。由此, 关于玻璃纤维的下列论述一般而言适用于上述其他纤维。

在某些实施方案中, 本发明纤维束的至少一根和可能所有纤维在纤维的至少一个表面的至少一部分上具有涂料组合物, 例如涂料组合物残余。该涂料可用于保护纤维表面以免在加工过程中磨损并抑制纤维断裂。

表 A 列出了对于数种典型的玻璃纤维纱线产品, 纱线中的纤维直径和



纤维数。

表 A

纱线类型	纤维直径 (厘米)	纤维束中的纤维数
G37	$9 \times 10^{-4}$	800
G50	$9 \times 10^{-4}$	600
G75	$9 \times 10^{-4}$	400
G150	$9 \times 10^{-4}$	200
E225	$7 \times 10^{-4}$	200
D450	$5.72 \times 10^{-4}$	200
D900	$5.72 \times 10^{-4}$	100
DE75	$6.35 \times 10^{-4}$	800

本发明的涂料组合物可以是含水涂料组合物，且在某些实施方案中，可以是含水的、树脂相容性涂料组合物。涂料组合物可以根据需要含有挥发性有机溶剂，例如醇或丙酮，但在某些实施方案中不含这类溶剂。此外，本发明的涂料组合物可以用作初次浆料组合物和/或二次浆料或涂料组合物。

本文所用的术语“浆料”、“上浆的”或“上浆”是指施用到纤维上的任何涂料组合物。术语“初次浆料”是指在成纤之后立即施用到纤维上的涂料组合物。术语“二次浆料”是指在施用初次浆料之后施用到纤维上的涂料组合物。术语“三次浆料”、“三次上浆”或“三次涂覆”是指在施用二次浆料之后施用到纤维上的涂料组合物。这些涂料可以在纤维并入织物之前施用到纤维上，或可以在纤维并入织物之后例如通过涂覆织物施用到纤维上。术语“浆料”、“上浆的”和“上浆”还指在已经通过热或化学处理去除至少一部分且可能所有的传统非树脂相容性浆料组合物后施用到纤维上的涂料组合物（也称作“整理浆料”），即将整理浆料施用到并入织物形式中的裸玻璃纤维上。

本文所用的术语“树脂相容的”是指施用到玻璃纤维上的涂料组合物

与要掺加玻璃纤维的基体材料相容，以使涂料组合物（或所选涂料组分）实现至少一种下列性能：不要求在掺入基体材料中之前去除（例如通过脱脂或脱油）；促进基体材料在传统加工过程中良好的浸湿和浸透；并产生具有所需物理性质和水解稳定性的最终复合产品。

本发明的纤维束的至少一根和可能所有纤维在纤维的至少一部分表面上具有涂料组合物，例如涂料组合物残余。

在本发明的一个实施方案中，纤维束包含至少一根至少部分被无淀粉的组合物涂覆的纤维，所述组合物是由至少一种成膜材料、至少一种聚合润滑剂、至少一种松香、至少一种有机硅烷偶联剂、至少一种聚合粒子分散体（其中各个粒子具有至少 0.1 微米的直径）、至少一种乳化剂和至少一种与所述至少一种聚合润滑剂不同的附加润滑剂形成的。

在本发明的另一实施方案中，纤维束包含至少一根至少部分被无淀粉的组合物涂覆的纤维，该组合物是由至少一种成膜材料、至少一种甲硅烷基化的聚胺、至少一种松香、至少一种有机硅烷偶联剂、至少一种聚合粒子分散体（其中各个粒子具有至少 0.1 微米的直径）、至少一种乳化剂和至少一种与所述至少一种甲硅烷基化的聚胺不同的附加润滑剂形成的。

在本发明的再一实施方案中，纤维束包含至少一根至少部分被下述组合物涂覆的纤维，该组合物是由至少一种成膜材料、至少一种润滑剂、至少一种松香、至少一种有机硅烷偶联剂、至少一种聚合粒子分散体（其中各个粒子具有至少 0.1 微米的直径）、至少一种酚类乳化剂和至少一种与所述至少一种酚类乳化剂不同的附加乳化剂形成的。

在本发明的又一实施方案中，纤维束包含至少一根至少部分被下述组合物涂覆的纤维，该组合物是由至少一种成膜材料、至少一种润滑剂、至少一种松香、至少一种有机硅烷偶联剂、至少一种酚类乳化剂和至少一种与所述至少一种酚类乳化剂不同的附加乳化剂形成的。

在本发明的再一实施方案中，纤维束包含至少一根至少部分被下述组合物涂覆的纤维，该组合物是由至少一种成膜材料、至少一种润滑剂、至少一种松香、至少一种酚类乳化剂和至少一种与所述至少一种酚类乳化剂

不同的附加乳化剂形成的。

在本发明的另一实施方案中，纤维束包含至少一根至少部分被下述组合物涂覆的纤维，该组合物是由至少一种成膜材料、至少一种润滑剂、至少一种松香、至少一种聚合粒子分散体（其中各个粒子具有至少 0.1 微米的直径）、至少一种酚类乳化剂和至少一种与所述至少一种酚类乳化剂不同的附加乳化剂形成的。

在本发明的另一实施方案中，织物包含至少一条由至少一条纤维束构成的纬纱、和至少一条由例如至少一条至少部分被下述组合物涂覆的纤维束构成的经纱，该组合物是由至少一种松香，至少一种阳离子型润滑剂、至少一种成膜材料、至少一种有机硅烷偶联剂和至少一种聚合粒子分散体形成的。

本发明的涂料组合物可以包含至少一种松香。在本发明的一个非限制性实施方案中，所述至少一种松香选自天然松香、化学改性松香和它们的组合。

可用的天然松香包括但不限于脂松香、木松香、妥尔油松香和它们的混合物。适合的脂松香的非限制性例子包括在从活树上抽取的油树脂中蒸馏松节油之后获得的残余物。可用的木松香含有通过用石油脑提取松树桩并馏出挥发性馏分而获得的残余物。适当的浮油松香的非限制性例子是妥尔油分馏的副产物。

可用的化学改性松香包括经过化学改变以使它们不再表现出天然松香的独特特性的松香。在非限制性实施方案中，化学改性松香包括至少一种二聚物和至少一种脱羧基的树脂酸。可用化学改性松香的非限制性例子包括购自 Eka Chemicals AB, Sweden 的 DYNKOLL SI 100，其被认为是木松香与马来酸酐、聚乙二醇和苯基缩水甘油醚反应时形成的数种反应产物的混合物。由此 DYNKOLL SI 100 被认为包含，例如，至少一个缩水甘油醚基团，例如两个缩水甘油醚基团，和至少一个聚乙二醇基团。

按总固体计，松香可以在本发明的涂料组合物中以大于 0 至 25 重量% 的量存在。在一个非限制性实施方案中，按总固体计，所述至少一种松香

可以在涂料组合物中以 3 至 15 重量%的量存在。在另一非限制性实施方案中，按总固体计，所述至少一种松香可以在涂料组合物中以 6 至 12 重量%的量存在。

本发明的涂料组合物可以进一步包含一种或多种润滑材料。在某些实施方案中，涂料组合物可以包含一种或多种阳离子型润滑剂。这种阳离子型润滑剂的非限制性例子包括脂肪酸的胺盐（其可以例如包含具有 12 至 22 个碳原子的脂肪酸残基和/或具有有 1 至 22 个原子与氮原子相连的烷基的叔胺）、烷基咪唑啉衍生物（例如可以通过脂肪酸与多亚烷基多胺的反应形成）、酸增溶的脂肪酸酰胺（例如，具有 4 至 24 个碳原子的酸基团的饱和或不饱和脂肪酸酰胺，例如硬脂酸酰胺）、酸增溶的多不饱和脂肪酸酰胺、脂肪酸与聚乙烯亚胺和酰胺取代的聚乙烯亚胺的缩合物，例如 EMERY 6717，可购自 Cognis Corporation of Cincinnati, Ohio 的部分酰胺化的聚乙烯亚胺，和可获自 BASF Corp. of Parsippany, New Jersey 的 ALUBRASPIN 226。

可用的烷基咪唑啉衍生物的非限制例子是可购自 Rhone Poulenc/Rhodia of Princeton, New Jersey 的 CATION X，和购自 BASF Corp. of Parsippany, New Jersey 的 ALUBRASPIN 261。

在本发明的一个实施方案中，所述至少一种阳离子型润滑剂包含一种或多种甲硅烷基化的聚胺聚合物。这种甲硅烷基化的聚胺润滑剂的一个非限制性例子包括购自 BASF Corp. of Parsippany, New Jersey 的 ALUBRASPIN 227，且在例如美国专利 5,354,829 中公开。

在本发明的某些实施方案中，按总固体计，所述至少一种阳离子型润滑剂的量不超过涂料组合物的 8 重量%。在一个非限制性实施方案中，按总固体计，所述至少一种阳离子型润滑剂的量可以为涂料组合物的 0.5 至 8 重量%，例如按总固体计为涂料组合物的 1 至 6 重量%，和 1 至 3 重量%。

在本发明的某些实施方案中，润滑剂可以包含一种或多种聚合润滑剂。聚合润滑剂的非限制性例子包括选自聚胺聚合物的润滑剂。在本发明的一个实施方案中，所述至少一种聚合润滑剂包含一种或多种甲硅烷基化的聚

胺聚合物。这种甲硅烷基化的聚胺润滑剂的一个非限制性例子包括购自 BASF Corp. of Parsippany, New Jersey 的 ALUBRASPIN 227, 且在例如美国专利 5,354,829 中公开。

在本发明的某些实施方案中, 按总固体计, 所述至少一种聚合润滑剂的量不超过涂料组合物的 8 重量%。在一个非限制性实施方案中, 按总固体计, 所述至少一种聚合润滑剂的量可以为涂料组合物的 0.5 至 8 重量%, 例如按总固体计为涂料组合物的 1 至 6 重量%, 和 1 至 3 重量%。

在本发明的某些实施方案中, 润滑剂可以进一步包含一种或多种具有极性特征的蜡和油, 更优选包括具有极性特征且熔点高于 35°C、更优选高于 45°C 的高结晶蜡。与用含有不具有极性特征的蜡和油的浆料组合物涂覆的纤维束相比, 这些材料被认为改进了极性树脂在用含有这些极性材料的浆料组合物涂覆的纤维束上的浸湿和浸透。

本发明的一个非限制性实施方案包括具有极性特征的润滑材料, 包括由使 (1) 单羧酸和 (2) 一元醇反应而形成的酯。可用在本发明中的这种脂肪酸酯的非限制性例子包括棕榈酸十六烷基酯 (这是优选的, 例如可以 KESSCO 653 或 STEPANTEX 653 获自 Stepan Company of Maywood, New Jersey)、肉豆蔻酸十六烷基酯 (也可以 STEPANLUBE 654 获自 Stepan Company)、月桂酸十六烷基酯、月桂酸十八烷基酯、肉豆蔻酸十八烷基酯、棕榈酸十八烷基酯和硬脂酸十八烷基酯。在其他实施方案中, 本发明中可用的材料包括三壬酸三羟甲基丙烷、天然鲸蜡和甘油三酯, 例如但不限于大豆油、亚麻籽油、环氧化大豆油、和环氧化的亚麻籽油。

在本发明的某些实施方案中, 按总固体计, 所述至少一种具有极性特征的润滑材料的量不超过涂料组合物的 45 重量%。在一个非限制性实施方案中, 按总固体计, 所述至少一种具有极性特征的润滑材料的量可以为涂料组合物的 5 至 45 重量%, 例如按总固体计为涂料组合物的 15 至 35 重量%, 和 20 至 30 重量%。

该涂料组合物还可以包含至少一种成膜材料。在一个实施方案中, 所述至少一种成膜材料可以包含水溶性聚合材料。可用材料的非限制性例子

包括聚亚烷基多元醇和聚氧化烯多元醇,例如可购自 BASF Corporation of Parsippany, New Jersey 的 MACOL E-300, 和可购自 Dow Chemicals 的 CARBOWAX 300 和 CARBOWAX 400。可用成膜材料的另一非限制性例子是 POLYOX WSR 301, 其是可购自 Dow Chemicals 的聚(环氧乙烷)。

在某些实施方案中,按总固体计,本发明的涂料组合物中存在的所述至少一种成膜材料的量可以为含水浆料组合物的大于 0 至 5 重量%。在一个非限制性实施方案中,按总固体计,浆料组合物中存在的成膜材料的量可以为含水浆料组合物的 0.2 至 3 重量%,例如按总固体计为涂料组合物的 0.5 至 2 重量%。

涂料组合物可以进一步包括至少一种表面改性或偶联剂。适合的偶联剂可以选自官能有机硅烷偶联剂。这种偶联剂被认为具有双官能。各个金属或硅原子上连有一个或多个可以与玻璃表面反应以去除羟基的可水解基团和一个或多个被认为可以与涂料组合物中的其他组分增容或反应的基团。

可用官能有机硅烷偶联剂的非限制性例子包括  $\gamma$ -氨基丙基三烷氧基硅烷、 $\gamma$ -异氰酸根合丙基三乙氧基硅烷、乙烯基-三烷氧基硅烷、环氧丙氧丙基三烷氧基硅烷和脲基丙基三烷氧基硅烷。可用官能有机硅烷偶联剂的非限制性例子包括 A-187  $\gamma$ -环氧丙氧基-丙基三甲氧基硅烷、A-174  $\gamma$ -甲基丙烯酸酰氧基丙基三甲氧基硅烷、A-1100  $\gamma$ -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  $\gamma$ -脲基丙基三乙氧基硅烷(各自可购自 Crompton Corporation of Greenwich, CT)。有机硅烷偶联剂的另一非限制性例子包括 Z-6032 和 N- $\beta$ (N-乙烯基苄基氨基乙基) $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷,其是 Dow Corning of Midland, Michiga 制造的并例如在美国专利 4,798,889 中公开。

有机硅烷偶联剂可以在施用到纤维上之前用水至少部分水解(例如以 1:1 的化学计量比),或如果需要以未水解形式施用。如本领域中公知的那样,可以通过添加酸或碱来改变水的 pH 值以引发或加速偶联剂的水解。在 K. Loewenstein, The Manufacturing Technology of Continuous Glass

**Fibres** 第 253 页 (第三版, New York 1983) 中列举了可用硅烷偶联剂的其他例子, 其作为参考并入本文。

按总固体计, 所述至少一种有机硅烷偶联剂的量可以为涂料组合物的大于 0 至 20 重量%。在一个非限制性实施方案中, 按总固体计, 所述至少一种有机硅烷偶联剂的量为浆料组合物的 3 至 15 重量%, 例如 6 至 12 重量%。

涂料组合物还可以包括一种或多种乳化剂, 以涂料组合物的组分 (例如粒子和/或润滑材料) 乳化或分散。适合的乳化剂或表面活性剂的非限制性例子包括聚氧化烯嵌段共聚物 (例如可购自 BASF Corporation of Parsippany, New Jersey 的 PLURONIC™ F-108 聚氧丙烯-聚氧乙烯共聚物, PLURONIC F-108 共聚物在欧洲可以以商品名 SYNPERONIC F-108 获得)、乙氧基化的烷基酚 (例如可购自 GAF Corporation of Wayne, New Jersey 的 IGEPAL CA-630 乙氧基化辛基苯氧基乙醇)、聚氧乙烯辛基苯基乙二醇醚、山梨糖醇酯的环氧乙烷衍生物 (例如可购自 BASF of Parsippany, New Jersey 的 TMAZ 81)、聚氧乙烯化的植物油 (例如可购自 Rhone-Poulenc/Rhodia 的 ALKAMULS EL-719)、乙氧基化的烷基酚 (例如同样可购自 BASF 的 MACOL OP-10 SP) 和壬基酚表面活性剂 (例如同样可购自 BASF 的 MACOL NP-6、ICONOL NP-6 和 ICONOL OP-10, 和可购自 CON BEA, Benelux 的 SERMUL EN 668)。通常, 按总固体计, 乳化剂的量可以为涂料组合物的 1.5 至 7 重量%, 优选 2 至 6 重量%。

本发明的涂料组合物还可以包括至少一种粒子聚合分散体。适合的粒子分散体的非限制性例子包括聚乙烯粒子的分散体、聚丙烯粒子的分散体、乙烯/丙烯共聚物粒子的分散体、苯乙烯/丙烯酸类粒子的分散体、和它们的混合物。聚合粒子分散体的非限制性例子是可购自 Rohm and Haas Company of Philadelphia 的 ROPAQUE®。

当添加到构成涂料组合物的组分中时, 所述至少一种粒子聚合分散体按总固体计可以为 5 至 70 重量%。在一个非限制性实施方案中, 当添加到构成涂料组合物的组分中时, 所述至少一种粒子分散体按总固体计为 25

至 60 重量%，例如 40 至 55 重量%。

本发明的涂料组合物可以进一步包含其量足以为涂料组合物提供 2 至 7 的 pH 值的一种或多种有机酸。在本发明的一个非限制性实施方案中，涂料组合物可以包含其量足以为涂料组合物提供 3.5 至 6、例如 4 至 5 的 pH 值的一种或多种有机酸。适合用在本发明中的有机酸的非限制性例子包括单羧酸和多羧酸和/或其酸酐，例如乙酸、柠檬酸、甲酸、丙酸、己酸、乳酸、苯甲酸、丙酮酸、草酸、马来酸、富马酸、丙烯酸、甲基丙烯酸和它们的混合物。

水是本发明的涂料组合物的主要溶剂。因此，水可以以足以有利于将涂料施用到玻璃纤维上的量存在。这种涂料组合物的固体重量百分比可以为 2 至 20 重量%。在本发明的一个非限制性实施方案中，固体重量百分比为 4 至 15 重量%。在本发明的另一非限制性实施方案中，固体重量百分比为 5 至 10 重量%。

在一个实施方案中，本发明的涂料组合物可以不含淀粉材料。本发明的说明书中所用的“不含淀粉材料”或“无淀粉”是指涂料组合物含有小于浆料组合物总重量的 5 重量%的淀粉材料，例如小于浆料组合物总重量的 1 重量%，和小于浆料组合物总重量的 0.1 重量%。

本发明的涂料组合物还可以包括至少一种粒子分散体。本领域技术人员会进一步认识到，具有含有多个粒子的涂料组合物的纤维束可以根据本发明织成织物并制成电子支承体、电子电路板、电枢绑扎带、和宇航复合材料（如下所述）。

粒子可以具有任何所需形状或构造。尽管在本发明中是非限制性的，但适合的粒子形状的例子包括球形（例如球体、微球或中空球）、立方体、板状或针状（细长的或纤维状的）。此外，粒子可以具有中空、多孔或无空隙、或它们的组合的内部结构，例如具有多孔或实心壁的中空中心。对于适合的粒子特征的更多信息，参见 H. Katz 等人（编辑），Handbook of Fillers and Plastics（1987）第 9-10 页，其特此作为参考并入本文。

粒子可以由选自聚合无机材料、非聚合无机材料、聚合有机材料、非



聚合有机材料、复合材料和前述任何材料的混合物的材料构成。本文所用的术语“聚合无机材料”是指具有以非碳元素为基础的骨架重复单元的聚合材料。对于更多信息，参见 J. E. Mark 等人，第 5 页，其特此作为参考并入本文。本文所用的术语“聚合有机材料”是指具有以碳为基础的骨架重复单元的合成聚合材料、半合成聚合材料和天然聚合材料。

本文所用的“有机材料”是指含碳的化合物，其中碳通常与其本身、与氢、以及通常与其他元素相连，并排除例如二氧化碳、碳化物、二硫化碳之类的二元化合物；例如金属氰化物、羰基金属、光气、硫化羰之类的三元化合物；和含碳的离子化合物，例如金属碳酸盐，例如碳酸钙和碳酸钠。本文所用的术语“无机材料”是指不是有机材料的任何材料。参见 R. Lewis, Sr., Hawley's Condensed Chemical Dictionary (第 12 版, 1993) 第 761-762 页, 和 M. Silberberg, Chemistry The Molecular Nature of Matter and Change (1996) 第 586 页, 它们特此作为参考并入本文。

本文所用的术语“复合材料”是指两种或多种不同材料的组合。由复合材料制成的粒子通常具有与表面下方的粒子内部的硬度不同的表面硬度。更具体地，粒子的表面可以以本领域公知的任何方式改性，包括但不限于使用本领域已知的技术以化学或物理方式改变其表面特性，以使粒子的表面硬度等于或小于玻璃纤维的硬度，同时表面下方的粒子硬度大于玻璃纤维的硬度。例如，粒子可以由被一种或多种次级材料涂覆、包覆或包裹的初级材料构成，以形成具有较软表面的复合材料。在再一实施方案中，由复合材料构成的粒子可以由被初级材料的不同形式涂覆、包覆或包裹的初级材料构成。对于本发明中可用的粒子的信息，参见 G. Wypych, Handbook of Fillers, 第二版 (1999) 第 15-202 页, 其特此作为参考并入本文。

可用于形成本发明的粒子的典型非聚合无机材料包括但不限于选自石墨、金属、氧化物、碳化物、氮化物、硼化物、硫化物、硅酸盐、碳酸盐、硫酸盐和氢氧化物的无机材料。构成粒子用的适合的无机氮化物的非限制性例子是氮化硼。在粒子的一个非限制性实施方案中，氮化硼粒子具有六

方晶体结构。适合用在本发明中的由氮化硼构成的粒子的非限制性例子是 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) 氮化硼粉末粒子, 可购自 General Electric Advanced Ceramics Corporation of Cleveland, Ohio。 “PolarTherm® Thermally Conductive Fillers for Polymeric Materials”, Advanced Ceramics Corporation of Lakewood, Ohio (1996) 的技术公告, 特此作为参考并入本文。

可用的无机氧化物的非限制性例子是氧化锌。合适的无机硫化物包括但不限于二硫化钼、二硫化钽、二硫化钨和硫化锌。可用的无机硅酸盐包括但不限于硅酸铝和硅酸镁, 例如蛭石。适合的金属包括但不限于钼、铂、钇、镍、铝、铜、金、铁、银、合金、和前述任何金属的混合物。

在本发明的另一非限制性实施方案中, 粒子可以由非聚合的有机材料构成。本发明中可用的非聚合的有机材料的例子包括但不限于硬脂酸酯/盐 (例如硬脂酸锌和硬脂酸铝)、炭黑和硬脂酸酰胺。

在本发明的再一非限制性实施方案中, 粒子可以由无机聚合材料构成。可用无机聚合材料的非限制性例子包括聚磷腈、聚硅烷、聚硅氧烷、聚锗烷 (polygermanes)、聚合硫、聚合硒、硅氧烷、和前述任何材料的混合物。适用在本发明中的由无机聚合材料构成的粒子的具体非限制性例子是 TOSPEARL (参见 R.J. Perry “Applications for Cross-Linked Siloxane Particles” Chemtech, 1999 年 2 月, 第 39-44 页), 其是由交联硅氧烷构成的粒子并可购自 Toshiba Silicones Company, Ltd. Of Japan。

在本发明的再一非限制性实施方案中, 粒子可以由合成的有机聚合材料构成。适合的有机聚合材料包括但不限于热固性材料和热塑性材料。适合的热固性材料包括但不限于热固性聚酯、乙烯基酯、环氧材料、酚醛塑料、氨基塑料、热固性聚氨酯、和前述任何材料的混合物。由环氧材料构成的合成聚合粒子的非限制性例子是环氧微凝胶粒子。

适合的热塑性材料包括但不限于热塑性聚酯、聚碳酸酯、聚烯烃、丙烯酸类聚合物、聚酰胺、热塑性聚氨酯、乙烯基聚合物、和前述任何材料

的混合物。适合的热塑性聚酯包括但不限于聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯和聚萘二甲酸乙二酯。适合的聚烯烃包括但不限于聚乙烯、聚丙烯和聚异丁烯。适合的丙烯酸类聚合物包括但不限于苯乙烯与丙烯酸类单体的共聚物，和含有甲基丙烯酸酯的聚合物。由丙烯酸类共聚物构成的合成聚合粒子的非限制性例子是 RHOPLEX® B-85(参见“Chemicals for the Textile Industry”，1989年9月，可获自 Rohm and Haas Company, Philadelphia, Pennsylvania)，其是不透明的非交联固体丙烯酸类粒子乳状液，ROPAQUE® HP-1055(参见产品特性表，题为“ROPAQUE® HP-1055, Hollow Sphere Pigment for Paper and Paperboard Coatings”，1994年10月，可获自 Rohm and Haas Company, Philadelphia, Pennsylvania, 第1页，其内容作为参考并入本文)，其是具有1.0微米粒度和26.5重量%固含量和55%空隙体积的不透明的非成膜的苯乙烯丙烯酸类聚合合成颜料，ROPAQUE® OP-96(参见产品技术公报，名为“Architectural Coatings-ROPAQUE® OP-96. The All Purpose Pigment”，1997年4月，可获自 Rohm and Haas Company, Philadelphia, Pennsylvania, 第1页，其内容作为参考并入本文)和ROPAQUE® HP-543P(ROPAQUE® HP-543P和ROPAQUE® OP-96是相同的材料；该材料在油漆工业称为ROPAQUE® HP-543P，在涂料工业称为ROPAQUE® OP-96)，它们是具有0.55微米粒度和30.5重量%固含量的相同(各自不透明、非成膜的)苯乙烯丙烯酸类聚合合成颜料分散体，和ROPAQUE® OP-62 LO(参见产品技术公报，题为“Architectural Coatings-ROPAQUE® OP-96. The All Purpose Pigment”，1997年4月，可获自 Rohm and Haas Company, Philadelphia, Pennsylvania, 第1页，其内容作为参考并入本文)，其是具有0.40微米的粒度和36.5重量%固含量的同样不透明的非成膜的苯乙烯丙烯酸类聚合合成颜料分散体。这些粒子各自可购自 Rohm and Haas Company, Philadelphia, Pennsylvania。

本发明的粒子还可以由半合成的有机聚合材料和天然聚合材料构成。本文所用的“半合成材料”是化学改性的天然生成材料。可用于形成粒子

的适合的半合成有机聚合材料包括但不限于纤维素制品，例如甲基纤维素和乙酸纤维素；和改性淀粉，例如乙酸淀粉和淀粉羟乙基醚。可用于形成粒子的适合的天然聚合材料包括但不限于多糖，例如淀粉；多肽，例如酪蛋白；和天然烃类，例如天然橡胶和杜仲胶。

在本发明的一个非限制性实施方案中，聚合粒子是由疏水聚合材料构成的，以降低或限制涂覆束的吸水性。这类疏水聚合材料的非限制性例子包括但不限于聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯。聚苯乙烯共聚物的非限制性例子包括 ROPAQUE® HP-1055、ROPAQUE® OP-96、ROPAQUE® HP-543P 和 ROPAQUE® OP-62 LO 颜料（各自如上所述）。

在本发明的另一非限制性实施方案中，粒子可以由选自聚合和非聚合无机材料、聚合和非聚合有机材料、复合材料和前述任何材料的混合物的材料构成的中空粒子。可用于形成中空粒子的适合材料的非限制性例子如上所述。可用于本发明的中空聚合粒子的非限制性例子是 ROPAQUE® HP-1055、ROPAQUE® OP-96、ROPAQUE® HP-543P 和 ROPAQUE® OP-62 LO 颜料（各自如上所述）。对于本发明中可用的中空粒子的其他非限制性例子，参见 H. Katz 等人（编辑）（1987）第 437-452 页，其特别作为参考并入本文。

可用于本发明的浆料形成组合物的粒子可以以在水中的分散液、悬浮液或乳状液的形式存在。如果需要，可以在分散液、悬浮液或乳状液中包括其他溶剂，例如矿物油或醇（优选低于 5 重量%）。由无机材料构成的粒子分散液的非限制性例子是 ORPAC BORON NITRIDE RELEASECOAT-CONC，其是 25 重量% 氮化硼粒子在水中的分散液，并可购自 ZYP Coatings, Inc. of Oak Ridge, Tennessee。参见“ORPAC BORON NITRIDE RELEASECOAT-CONC”，ZYP Coatings, Inc. 的技术公告，其特此作为参考并入本文。

可购自 ZYP Coatings 的其他可用产品包括 BORON NITRIDE LUBRICOAT® 涂料和 BRAZE STOP 和 WELD RELEASE 产品。由丙烯酸类聚合物和共聚物构成的合成聚合粒子的乳状液和分散体的具体非限制

性例子包括: RHOPLEX® B-85 丙烯酸类乳状液(如上所述)、RHOPLEX® GL-623 (参见产品特性单, 题为“Rhoplex® GL-623, Self-Crosslinking Acrylic Binder of Industrial Nonwovens”, 1997年3月, 可获自 Rohm and Haas Company, Philadelphia, Pennsylvania, 其内容作为参考并入本文), 其是具有 45 重量%固含量和 98℃的玻璃化转变温度的全丙烯酸类牢固聚合物乳状液; EMULSION E-2321 (参见产品特性单, 题为“Building Products Industrial Coatings-Emulsion E-2321”, 1990年, 可获自 Rohm and Haas Company, Philadelphia, Pennsylvania, 其内容作为参考并入本文), 其是具有 45 重量%固含量和 105℃的玻璃化转变温度的硬质甲基丙烯酸酯聚合物乳状液; ROPAQUE® OP-96 和 ROPAQUE® HP-543P (如上所述), 其作为具有 0.55 微米粒度和 30.5 重量%固含量的分散体供应; ROPAQUE® OP-62 LO (如上所述), 其作为具有 0.40 微米粒度和 36.5 重量%固含量的分散体供应; 和 ROPAQUE® HP-1055 (如上所述), 其作为具有 26.5 重量%固含量的分散体供应; 它们均可购自 Rohm and Haas Company, Philadelphia, Pennsylvania.

在本发明的某些非限制性实施方案中, 可以选择加入施用到要在喷气织机上加工的纤维上的涂料组合物中的粒子的平均尺寸, 以在至少两根相邻纤维之间提供足够间距, 从而使纤维束穿越织机喷气传送。本文所用的“喷气织机”是指下述织机类型——其中纬纱以本领域技术人员公知的方式通过来自一个或多个喷气喷嘴的压缩空气流插入经纱梭口。

在本发明的某些非限制性实施方案中, 可以选择加入施用到要在空气喷射变形机上加工的纤维上的涂料组合物中的粒子的平均尺寸, 以在至少两根相邻纤维之间提供足够间距, 从而实现纤维束的连续“打开”和缠结。本文所用的术语“空气喷射变形”是指一种纱线加工类型, 其使用压缩空气分开一条或多条纤维束的各个单丝, 并使它们机械缠结以制造缠结单丝连续纱线。

在本发明的某些非限制性实施方案中, 可以选择加入施用到要在空气喷射变形机上加工的纤维上的涂料组合物中的粒子的平均尺寸, 以在至少

两根相邻纤维之间提供足够间距，从而实现纤维束的连续“打开”和缠结。本文所用的术语“空气喷射变形”是指一种纱线加工类型，其使用压缩空气分开一条或多条纤维束的各个单丝，并使它们机械缠结以制造缠结单丝

的连续纱线。

在另一非限制性实施方案中，选择加入施用到要被聚合基体材料浸渍的纤维上的浆料形成组合物中的粒子的平均尺寸，以在至少两根相邻纤维之间提供足够间距，从而实现纤维束的良好浸湿和浸透。本文所用的术语“浸湿”是指材料（例如浆液溶液或聚合基体材料）渗透各个纤维丛或纤维束的能力，术语“浸透”是指材料（例如聚合基体材料）渗透织物的能力。

尽管在本发明中是非限制性的，在一个实施方案中，粒子具有不超过1000微米的使用激光散射技术测得的平均尺寸。在另一非限制性实施方案中，粒子具有0.001至100微米的使用激光散射技术测得的平均尺寸。在另一非限制性实施方案中，粒子具有0.1至25微米的使用激光散射技术测得的平均尺寸。

在本发明的另一非限制性实施方案中，使用激光散射技术测得的平均粒度为至少0.1微米，且在一个非限制性实施方案中为0.1微米至10微米，且在另一非限制性实施方案中为0.1微米至5微米。在另一非限制性实施方案中，使用激光散射技术测得的粒子平均粒度为至少0.5微米，且为0.5微米至2微米。在本发明的另一非限制性实施方案中，粒子的平均粒度通常小于被涂施浆料组合物的纤维的平均直径。已经观察到，由具有一层浆料形成组合物（其包含具有上述平均粒度的粒子）残余物的纤维束制成的加捻纱可以有利地在相邻纤维之间提供足够间距，从而在保持纤维束完整性的同时实现喷气可织性（即穿越织机进行喷气传送）并在用聚合基体材料浸渍时提供可接受的浸透和浸湿特性。

在本发明的另一非限制性实施方案中，使用激光散射技术测得的平均粒度为至少3微米，且为3至1000微米。在另一非限制性实施方案中，使用激光散射技术测得的平均粒度为至少5微米，且为5至1000微米。在再

一非限制性实施方案中，使用激光散射技术测得的粒度为 10 至 25 微米。在另一非限制性实施方案中，平均粒度大致相当于玻璃纤维的平均标称直径。已经观察到，由涂有在上述尺寸内的粒子的纤维束制成的织物在用聚合基体材料浸渍时表现出良好的浸透和浸湿特性。

本领域技术人员会认识到，可以在根据本发明的浆料组合中加入具有不同平均粒度的一种或多种粒子的混合物，以使得纤维束和随后由其制成的产品具备所需性能和加工特性。更具体地，可以适量结合不同尺寸的粒子，以提供具有例如良好喷气传送性能的纤维束以及提供表现出例如良好浸湿和浸透特性的织物。

当添加到构成涂料组合物的组分中时，所述至少一种粒子分散体按总固体计可以为 5 至 70 重量%。在一个非限制性实施方案中，当添加到构成涂料组合物的组分中时，所述至少一种粒子分散体按总固体计为 25 至 60 重量%，例如 40 至 55 重量%。

本发明的涂料组合物可以通过本领域普通技术人员公知的任何适合的方法制备。

本发明的涂料组合物可以以许多方式施用，例如，通过使单丝与辊式或带式施用器接触、喷涂或其他方式。涂覆的纤维可以在室温或升高的温度下干燥。干燥器从纤维中去除过量湿气，且如果存在，将任何可固化浆料组合物组分固化。将玻璃纤维干燥的温度和时间取决于例如涂料组合物中的固含量百分比、涂料组合物的组分和纤维类型之类的变量。

本文所用的与组合物有关的术语“固化”，例如“固化的组合物”，是指该组合物的任何可交联组分至少部分交联。在本发明的某些实施方案中，可交联组分的交联密度，即交联程度，为完全交联的 5% 至 100%。在其他实施方案中，交联密度为完全交联的 35% 至 85%。在其他实施方案中，交联密度为完全交联的 50% 至 85%。本领域技术人员会理解，交联的存在和程度，即交联密度，可以通过各种方法测定，例如使用在氮气下操作的 Polymer Laboratories MK III DMTA 分析器的动态机械热分析 (DMTA)。这种方法测定涂料或聚合物的游离膜的玻璃化转变温度和交联密度。固化

材料的这些物理性质与交联网络的结构有关。

根据该方法，首先测量待分析样品的长、宽和厚，将样品牢固安装到 Polymer Laboratories MK III 装置上，并对装置输入维量测量。热扫描以 3°C/分钟的加热速率、1Hz 频率、120%张力和 0.01N 的静力进行，且每隔两秒进行样品测量。可以根据该方法测定形变模式、玻璃化转变温度和交联密度。较高的交联密度值代表涂料中交联程度较高。

在某些实施方案中，通过烧失量 (LOI) 测得的在纤维束上存在的涂料组合物的量可以低于 30 重量%。在一个非限制性实施方案中，纤维束上存在的涂料组合物的量可以低于 10 重量%，例如 0.1 至 5 重量%。纤维束上的涂料组合物可以是含水涂料组合物或粉状涂料组合物的残余。在本发明的一个实施方案中，LOI 低于 1 重量%。本文所用的术语“烧失量”是指通过下式 (I) 测得的在纤维束表面上存在的干燥涂料组合物的重量百分比：

$$\text{LOI} = 100 \times [(W_{\text{干}} - W_{\text{裸}}) / W_{\text{干}}] \quad (1)$$

其中  $W_{\text{干}}$  是在炉中在 220°F (大约 104°C) 干燥 60 分钟后纤维束重量加上涂料组合物重量，且  $W_{\text{裸}}$  是纤维束在炉中在 1150°F (大约 621°C) 加热 20 分钟并在干燥器中冷却至室温后的裸纤维束重量。

在某些实施方案中，将初次浆料，即纤维形成之后施用的最初浆料，施用到纤维上。在施用初次浆料之后，将纤维聚集成每束 2 至 15,000 根纤维、例如每束 100 至 1600 根纤维的纤维束。

可以将二次涂料组合物以有效涂覆或浸渍纤维束部分的量施用到初次浆料上，例如通过将涂覆过的束浸在含二次涂料组合物的浴中，将二次涂料组合物喷在涂覆过的纤维束上，或使涂覆过的纤维束与如上所述的施用器接触。可使涂覆过的纤维束通过模头以从纤维束中去除过量涂料组合物和/或如上所述干燥足以将二次涂料组合物至少部分干燥或固化的时间。用于将二次涂料组合物施用到纤维束上的方法和装置，部分由束材料的构造决定。纤维束可以在施用二次涂料组合物之后以本领域公知的方式干燥。

适合的二次涂料组合物可以包括一种或多种成膜材料、润滑剂和如上



所述的其他添加剂。二次涂料可以与初次浆料组合物不同，即（1）含有至少一种在化学上与浆料组合物的组分不同的组分；或（2）至少一种组分的含量与浆料组合物中所含的相同组分的量不同。

玻璃纤维束可以进一步如下加工：如上所述捻成纱、切短、平行组合以形成束或粗纱、织成布或形成短切或连续的束垫。玻璃纤维束可以通过本领域技术人员已知的任何传统加捻技术捻成，例如使用捻框。通常可如下对纤维束加捻：将纤维束送至以能够使该纤维束卷绕到线轴上的速率高于将该纤维束供给线轴的速率的速度旋转的线轴上。通常，使该纤维束穿过位于与线轴长度横交的环上的眼以对纤维束加捻，通常大约 0.5 至大约 3 转/英寸。

绞合束和未绞合束（有时称作零绞合束）可用于制备织物或无纺布、针织或编织产品或增强材料。涂覆纤维束可用在织物的经向和/或纬向上。在本发明的某些实施方案中，纬向上的纱线包含，例如，至少一根至少部分被无淀粉的组合物涂覆的纤维，该组合物是由包括至少一种成膜材料、至少一种聚合润滑剂、至少一种松香、至少一种有机硅烷偶联剂、至少一种聚合粒子分散体（其中各个粒子具有至少 0.1 微米的直径）、至少一种乳化剂和至少一种与所述至少一种聚合润滑剂不同的附加润滑剂的组分形成的，且纬向上的纱线包含，例如，至少一根至少部分被下述组合物涂覆的纤维：该组合物是由至少一种松香、至少一种阳离子型润滑剂、至少一种成膜材料、至少一种有机硅烷偶联剂和至少一种聚合粒子分散体形成的。聚合粒子分散体可以包括，例如，聚乙烯粒子分散体、聚丙烯粒子分散体、乙烯/丙烯共聚物粒子分散体、苯乙烯/丙烯酸类粒子分散体、和它们的混合物。苯乙烯/丙烯酸类粒子分散体的非限制性例子是 ROPAQUE，其可购自 Rohm and Haas Company of Philadelphia, Pennsylvania。聚乙烯粒子分散体的非限制性例子是 PROTOLUBE HD，其可购自 Bayer Corporation of Pittsburgh, PA。

适合的增强织物可以通过本领域技术人员公知的任何传统织机制成，例如梭织机或剑杆织机，但优选使用喷气织机制成。喷气织机可购自，例

如，晶体 Tsudakoma 的型号 103，和瑞士苏黎世 Sulzer Brothers Ltd. 型号 L-5000 或 L-5100。参见瑞士 Sulzer Ruti Ltd. 的 Sulzer Ruti L5000 和 L5100 产品公报，其作为参考并入本文。本文所用的“喷气织造”是指使用喷气织机的织物织造类型，其中以本领域技术人员公知的方式通过来自一个或多个喷气喷嘴的压缩空气流将纬纱插入由经纱形成的经纱梭口。通过压缩空气推进纬纱穿越织物宽度，通常 10 至 60 英寸（0.254 至 1.524 米）。

不同纱线与喷气织造法的相容性和气动性质可以通过下列方法测定，该方法通常被称作“空气喷射传送曳力”测试法。使用空气喷射传送曳力测试法测量在通过空气喷射力将纱线拉入空气喷嘴时施加在纱线上的引力或拉力（“曳力”）。在这种方法中，在所需空气压力，通常大约 172 至大约 379 千帕（大约 25 至大约 55 磅/平方英寸）的表压下，将各纱线样品以大约 274 米（大约 300 码）/分钟的速率通过 044455001 型 Sulzer Ruti 针形空气喷嘴装置供入，该装置具有直径为 2 毫米的内部喷气室和长度为 20 厘米的喷管出口，可购自 Sulzer Ruti of Spartanburg, North Carolina。使张力计与纱线在纱线进入空气喷嘴之前的位置接触。张力计测量在将纱线拉入空气喷嘴时空气喷射施加在纱线上的张力。

织物的抗水解性可用于评测纱线样品的吸湿性。对于层压材料，其可以用浸焊试验测量。这种浸渍试验可以如下进行：首先制造预浸料坯，然后将它们制成 1 至 8 层的层压材料。然后将层压材料在 500°F 至 560°F 的熔融焊料中浸渍 10 秒至 3 分钟。在从焊料中取出之后，检查层压材料的由层压材料内夹带的湿气逸出引起的气泡或起泡，也称作分层。在显微镜检查时，起泡在层压材料上表现为微小断裂，并通常为 1 至 2 毫米直径。

可以使用微整经来分析纤维束的断裂。这种分析是本领域中公知的，并模拟普通翘曲操作，还加以修改以利于量化起毛积聚量和数出毛球。

涂覆的纤维束可用在多种用途中，包括织物、层压材料、印刷电路板、电枢绑扎带、航空复合材料和宇航复合材料。在这些不同的用途中，本发明中可用的基体材料包括热固性材料，例如热固性聚酯、乙烯基酯、环氧化物（在分子中含有至少一个环氧基或环氧乙烷基团，例如多元醇或硫醇

的聚缩水甘油醚)、酚醛树脂、氨基塑料、热固性聚氨酯、任何前述材料的衍生物、和前述任何材料的混合物。适用于形成印刷电路板所用的层压材料的基体材料包括 FR-4 环氧树脂, 其是多官能环氧树脂, 例如双官能溴化环氧树脂、聚酰亚胺和液晶聚合物, 其组成是本领域技术人员公知的。如果需要关于这种组成的进一步信息, 参见 **Electronic Materials Handbook™**, ASM International (1989) 第 534-537 页, 其特此作为参考并入本文。

适合的聚合热塑性基体材料的非限制性例子包括聚烯烃、聚酰胺、热塑性聚氨酯和热塑性聚酯、乙烯基聚合物、和前述任何材料的混合物。可用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。

示例性基体材料配制物包括 EPON 1120-A80 环氧树脂(可购自 Resolution Performance Products of Houston, Texas)、双氰胺、2-甲基咪唑和 DOWANOL PM 乙二醇醚(可购自 The Dow Chemical Co. of Midland, Michigan)。

可以与聚合基体材料和增强材料一起包含在本发明的复合材料中的其他组分包括着色剂和颜料、润滑剂或加工助剂、紫外线(UV)稳定剂、抗氧化剂、其他填料和增量剂。

现在通过下列具体的非限制性实施例解释本发明。

### 实施例

将各种组分以表 1 所列的量(总固体的重量百分比)混合以形成可用于本发明的含水浆料组合物。

表1

成分	按总固体计的组分重量%					
	样品					
	1	2	3	4	5	6
POLYOX WSR 301 <sup>10</sup>	1	1	2	1	1	1
STEPANTEX 653 <sup>11</sup>	25.1	25.1	26	25.1	0	0
TMAZ-81 <sup>12</sup>	2.8	2.8	2.9	2.8	0	0
ICONOL OP-10 <sup>13</sup>	1.4	0	0	0	0	0
MACOL OP-10 <sup>14</sup>	0	1.4	1.4	1.4	0	0
DYNAKOLL SI 100 <sup>15</sup>	8.9	8.9	10	8.9	8.9	8.9
ALUBRASPIN 227 <sup>16</sup>	2	2	6	2	2	2
Z-6032 <sup>17</sup>	14.9	8.9	10	14.9	14.9	14.9
ROPAQUE OP-96 <sup>18</sup>	43.9	50	41.6	43.9	43.9	43.9
ARLACEL 165 <sup>19</sup>	0	0	0	0	29.3	0
KESSCO DGMS <sup>20</sup>	0	0	0	0	0	29.3
乙酸	<1	<1	<1	<1	<1	<1
浆料中固体的估计百分比	8.01	8.02	8.03	8.01	8.01	8.01

<sup>10</sup> POLYOX WSR 301 水溶性聚环氧乙烷润滑剂, 可购自 Union Carbide Corporation.

<sup>11</sup> STEOANTEX 653 脂肪酸酯, 可购自 Stepan Company of Maywood, New Jersey.

<sup>12</sup> TMAZ 81 山梨糖醇酯的环氧乙烷衍生物, 可购自 BASF of Parsippany, New Jersey.

<sup>13</sup> ICONOL OP-10 壬基酚表面活性剂, 可购自 BASF of Parsippany, New Jersey.

<sup>14</sup> MACOL OP-10 非离子型表面活性剂, 可购自 BASF of Mount Olive, New Jersey.

<sup>15</sup> DYNAKOLL SI 100 化学改性松香, 可购自 Eka Chemicals AB, Sweden.

<sup>16</sup> ALUBRASPIN 227 甲硅烷基化的聚胺聚合物润滑剂, 购自 BASF Corp. of Parsippany, New Jersey.

<sup>17</sup> Z-6032 N-β(N-乙烯基苄基氨基乙基)γ-氨基丙基三甲氧基硅烷, 可购自 Dow Corning of Midland, Michigan.

<sup>18</sup> ROPAQUE OP-96 聚合物粒子分散体, 可购自 Rohm and Haas Company of Philadelphia, Pennsylvania.

<sup>19</sup> ARLACEL 165 硬脂酸甘油酯(和) PEG-100 硬脂酸酯的非离子型掺合物, 可购自 Uniqema of New Castle, Delaware.

<sup>20</sup> KESSCO DGMS PEG-2 硬脂酸酯, 可购自 Stepan Company of Northfield, Illinois.

如下制备样品 1-6:

1. 将 POLYOX WSR 301 在搅拌条件下缓慢添加到 160°F 水中, 然后转移到主混合槽中以进行后续的加工。

2. 添加 STEPANTEX 653、ARLACEL 165 或 KESSO:

A. Stepantex 程序: 将 STEPANTEX 653 在单独容器中熔融并加热至 160°F。搅拌添加 TMAZ-81、ICONOL OP-10 和/或 MACOL OP-10。在剧烈搅拌下缓慢添加 160°F 水直至发生反相, 由此形成乳状液, 然后将该乳状液添加到主混合槽中。

B. Arlachel/Kessco 程序: 在剧烈搅拌下将 ARLACEL 165 或 KESSO DGMS 添加到在单独容器中的在 160°F 加热的水中。将混合物搅拌 20 分钟并添加到主混合槽中。

3. 在搅拌条件下在单独容器中将 DYNAKOLL SI 100 缓慢添加到 160°F 水中。然后将溶液转移到主混合槽中以进行后续加工。

4. 在搅拌条件下在单独容器中将 ALBRASPIN 227 添加到 160°F 水中。在溶液中添加乙酸以调节溶液的 pH 值至  $5.0 \pm 0.5$ 。然后将溶液转移到主混合槽中以进行后续加工。

5. 将 25 份室温水添加到单独容器中。然后在搅拌下向容器中添加 5 份乙酸。在剧烈搅拌下向乙酸/水溶液中缓慢添加 100 份 Z-6032。搅拌持续 1 小时。

6. 然后用搅拌器向单独容器中添加 400 份室温水。将来自前述步骤的 Z-6032 预混合物在剧烈搅拌下缓慢添加到水中。然后将稀释的 Z-6032 添加到主混合槽中。

7. 在主混合槽中添加乙酸以将最终混合物的 pH 值调节至  $4.0 \pm 0.2$ 。

8. 如果需要, 随后添加水以稀释至所需体积。

### 试验 1

评测样品 2 的纱线的织造表现。通过标记干扰性移动 (bobbing) 追踪由样品 2 构成的纱线的 2 个线轴在 Tsudakoma # 织机上的织造。对于线轴

外部、中部和内部，记录得到 230° 到达角 (arrival angle) 所需的主喷嘴气压。还对于线轴的相同位置测量烧失量 (形成浆料的组合物的固含量百分数除以玻璃和干燥的形成浆料的组合物的总重量) 和码数。织机以双进给运行。之前的纬纱粘合剂不能在无高缺陷值和许多织机停顿的情况下织造超过 0.5 磅。此外，线轴的移动部分 (较高 LOI) 与差的织造性有关。

表 2

线轴	在线轴中的位置	主喷嘴气压 (巴)	LOI(%)	码数 (yd./lb)	线轴重量 (lb)
1	外部	2.40	1.04	7332	19.56
	中间	2.40	1.01	7196	10.29
	内部	2.40	1.50	7006	0.14
2	外部	2.40	1.06	7333	19.91
	中间	2.40	0.94	7286	10.60
	内部	2.40	1.35	7176	0.41

试验 2

进行 Shirley 断裂单丝测量以测定受试纱线的断裂单丝量。受试单丝的长度为 120 米，且试验速度为 200 米/分钟。较低的平均断裂单丝量代表了低的纱线起毛和毛环，这可以导致较高的织造效率。

表 3

样品	线轴	断裂单丝总数	平均断裂单丝/米	标准偏差
4	1	47	0.042	0.2
	2	13	0.013	0.112
5	1	280	0.26	0.439
	2	717	0.663	0.473
6	1	161	0.148	0.355
	2	624	0.556	0.497

2	1	11	0.01	0.101
	2	6	0.006	0.074

### 试验 3

以 200 码/分钟的速率牵拉各纱线样品通过一对传统电子张力计并围绕位于张力计之间的静止不锈钢圆筒，由此评测样品 4、5 和 6 的纱线的摩擦力。下表 4 中所列的张力计之间的张力差（以克计）是对金属表面的摩擦的测量结果，并且与纱线在织造操作过程中承受的摩擦力类似。

表 4

样品	摩擦张力(克)
4	67
5	230
6	290

本领域技术人员会认识到，可以在不偏离本发明的主要原理的情况下对上述实施方案作出变动。因此，要理解的是，本发明不限于所公开的具体实施方案，而是要覆盖在如所附权利要求所界定的本发明的实质和保护范围内的修改。