

發明專利說明書

公告本

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97132966

※申請日期：97年08月28日

※IPC分類： ω^2 C 25/36 (2006.01)

C 25/32 (2006.01)

C 25/36 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 用於玻璃絲束之呈物理凝膠形式之上漿組成物、所製得之玻璃絲束及包含該絲束之複合物

(英) Sizing composition in the form of a physical gel for glass strands, glass strands obtained and composites comprising the said strands

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 聖戈本技術材料歐洲公司

(英) SAINT-GOBAIN TECHNICAL FABRICS EUROPE

代表人：(中) 1. 穆勒 雷尼

(英) 1. MULLER, RENE

地 址：(中) 法國善貝里市波斯大道 5 1 7 號

(英) 517 Avenue de la Boisse, 73000 Chambéry, France

國籍：(中英) 法國 FRANCE

三、發明人：(共 3 人)

1. 姓 名：(中) 斯洛帝 多明尼克

(英) SERUGHETTI, DOMINIQUE

國 籍：(中) 法國

(英) FRANCE

2. 姓 名：(中) 丹尼斯 尚巴普提斯特

(英) DENIS, JEAN-BAPTISTE

國 籍：(中) 法國

(英) FRANCE

3. 姓 名：(中) 莫洛 派崔克

(英) MOIREAU, PATRICK

國 籍：(中) 法國

(英) FRANCE

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 法國 ; 2007/09/06 ; 0757377 ☒ 有主張優先權

五、中文發明摘要

發明之名稱：用於玻璃絲束之呈物理凝膠型式之上漿組成物、所製得之玻璃絲束及包含該絲束之複合物

本發明關於一種用於玻璃絲束之呈物理凝膠型式之上漿組成物，其包含(重量%)：

- 0.1至5%之選自黃原膠類、膠豆類及琥珀醯葡聚糖類之至少一締捲加工劑
- 2至8%之至少一膜形成劑
- 0.1至8%之選自塑化劑、表面活性劑及分散劑之至少一化合物
- 0.1至4%之至少一偶合劑
- 0至6%之至少一添加劑。

本發明之另一標的是經塗覆上述上漿組成物之玻璃絲束及包含經該玻璃絲束強化之有機或無機材料的複合材料。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

SIZING COMPOSITION IN THE FORM OF A PHYSICAL GEL FOR GLASS STRANDS, GLASS STRANDS OBTAINED AND COMPOSITES COMPRISING THE SAID STRANDS

The present invention relates to a sizing composition in the form of a physical gel for glass strands which comprises (as % by weight):

- 0.1 to 5% of at least one texturing agent chosen from xanthans, guar and succinoglycans
- 2 to 8% of at least one film-forming agent
- 0.1 to 8% of at least one compound chosen from the group consisting of plasticizing agents, surface-active agents and dispersing agents
- 0.1 to 4% of at least one coupling agent
- 0 to 6% of at least one additive.

Another subject-matter of the present invention is the glass strands coated with the abovementioned sizing composition and the composite materials comprising an organic or inorganic material reinforced with the said glass strands.

七、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種用於玻璃絲束的上漿組成物，其中該玻璃絲束特別是要強化有機及／或無機基質；關於所得之玻璃絲束及關於合併該玻璃絲束之複合物。更特別地，彼關於一種水性上漿組成物，其係呈具有觸變型之流變行為的物理凝膠形式被提供。

【先前技術】

強化玻璃絲束通常是藉下方式製備：從充滿熔化玻璃的軸瓦的多個銳孔，機械地拉伸正在重力流動之熔化玻璃流以形成纖維，該纖維被集成基礎絲束，而後該絲束被收集。

在拉伸期間，及在彼被集成絲束之前，該玻璃纖維藉著越過上漿組件而被塗覆上漿組成物（通常是水性上漿組成物）。

漿之角色實質上有二方面。

在絲束之製造期間，該漿保護該纖維使其不因纖維高速通過方法之組件時的摩擦而磨損，是作為潤滑劑。該漿也使此摩擦期間產生之靜電荷可能被除去。最後，藉提供纖維彼此間之結合而將內聚力給予該絲束。

在供產製複合材料之使用期間，該漿改良該玻璃之潤濕及絲束經欲被強化之材料的浸漬，且該漿促進玻璃及該材料間之黏合，因此獲得具有改良機械性之複合材料。

呈其不同形式(連續、短切或研磨之絲束、連續或短切絲束之墊、篩網、機織物、針織物及類似者)之玻璃絲束普遍用來有效地強化不同本質之基質，例如熱塑性或熱固性材料及水泥。

最常用之上漿組成物是水性組成物，特別是”塑性”上漿組成物，其包括聚合物型之膜形成劑，該膜形成劑特別顯現出將機械內聚力給予最終漿的優點及保護該絲束以免於機械破壞以及化學品和環境之侵襲的優點。

這些上漿組成物由多於80重量%水組成且因此具有低的黏度，通常最多等於5 mPa·s，此情況令下述者成為可能：使用相對簡單之上漿裝置(例如使用上漿滾筒，而玻璃纖維絲快速橫越過此上漿滾筒)，能容易地沉積這些上漿組成物。調節方法條件以致所要之漿量在絲束橫越過上漿裝置期間被沉積。

然而，以如此高量存在於上漿組成物中之水顯現缺點。

因為該上漿組成物並非極黏的事實，當該絲束與不同元件(彼用來將絲束導向捲繞機)接觸時，該上漿組成物不能良好地持住玻璃。發生排液現象，接著在拉伸速度之效應下發生漿之離心射出。在絲束之捲繞期間，在離心力之效應下，也損失一部分之上漿組成物。按照上漿組成物，此損失範圍可以高達50%。

另外，水對最終複合物之機械性有害，因為水降低玻璃絲束與欲被強化之材料間之黏合。因此水必須被除去，

通常按照包裝之重量及彼之起初水含量，藉著在加熱至100至150℃程度之溫度的大室中，乾燥絲束包10至20小時而進行水之除去。除了昂貴且耗時之事實外，與漿之構成成分對水之親和性及其分子量有關地，乾燥操作使漿之構成成分選擇性地移動(其實質是從內部至包裝外部)，且在周圍之絲束上之漿的量相對於包裝中心者有顯著增加(高達800%)。由於此變化，在橫越包裝之整個長度上絲束之性質並不固定，此特別是由織造操作中之加工問題及在具有有機基質之複合物中之浸漬缺陷(點)的外觀來反映。

克服此缺點之一方法包括：藉除去位於周圍之某段長度的絲束以將包裝“剝離”，為要保留僅包含所需漿量的絲束的部分。一般原則上，絲束之性質被認為可接受的，若包裝中絲束上之漿的最大含量對該漿之表觀含量的比例最多等於2。在此值以上，絲束之品質對於所要之應用並不令人滿意(在前段中所提及之缺陷的外觀)。欲被除去以使此比例令人滿意之絲束的量通常佔包裝之2至5重量%。此操作是昂貴的，因為需要特別的裝置及額外之操作者。

相同之漿移動現象在直邊(straight-sided)包裝(諸如粗紗，例如藉直接捲繞絲束在軸瓦下所得者)上可被觀察到。然而，在此情況中，漿移動向包裝之週圍及側邊。因這原因，上述剝離之解決方式不適用。

【發明內容】

本發明之目的是要限制在包裝之乾燥期間漿之移動。

此目的依照本發明，藉由用於玻璃絲束之上漿組成物而達成，該上漿組成物包含能將物理凝膠之外觀給予該組成物之締捲加工劑。

本發明之其他次要標的是經該上漿組成物塗覆之上述玻璃絲束。

本發明之另一次要標的是複合材料，其包含藉由依本發明之玻璃絲束所強化之有機及／或無機基質。

更特別地，本發明之次要標的是一種呈物理凝膠形式之上漿組成物，其包含(以重量%計)：

- 0.1至5%之至少一締捲加工劑
- 2至8%之至少一膜形成劑
- 0.1至8%之選自塑化劑、表面活性劑及分散劑之至少一化合物
- 0.1至4%之至少一偶合劑
- 0至6%之至少一添加劑。

依本發明之上漿組成物係呈具有觸變型之流變行為的物理凝膠形式被提供。

“物理凝膠”一詞據了解是指一種包含下述化合物之系統，該化合物能在主要液相中排成精細分散之固相且能形成低密度網狀物，該網狀物因弱鍵結之存在而易於解構，此網狀物是可逆的。

“觸變行為”據了解是指機轉之組合，即意為：當流體之切變應力有增加時，彼經歷其黏度之減低；且當該應力停止時，彼再次獲得起初程度之黏度。

依本發明之物理凝膠具有被轉化成低黏度(通常少於 100 mPa · s)的液體的能力，當彼受到 $1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ 程度的應變時，此相當於玻璃纖維橫越過上漿裝置時。

依本發明之上漿組成物的物理凝膠態係藉添加至少一締捲加工劑至該上漿組成物而獲得，該締捲加工劑係選自特別的聚合物，此類聚合物之特徵在於彼包含高比例之羥官能基。

依本發明之締捲加工劑係選自多醣類，例如黃原膠類、膠豆類及琥珀醯葡聚糖類，特別是平均分子量大於 100000 者，較佳地少於 10×10^6 者，且有利地少於 5×10^6 者。黃原膠類及琥珀醯葡聚糖類是較佳的。

有利地，黃原膠相當於圖 1 之式 (I)，其中：

$$M^+ = \text{Na}, \text{K} \text{ 或 } \frac{1}{2}\text{Ca}$$

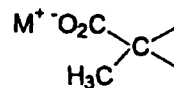
$$R_1 = \text{H} \text{ 或 } -\text{COCH}_3$$

$$\text{且 } R_2, R_3 = \text{H} \text{ 或}$$

或

$$R_2 = \text{H} \text{ 且 } R_3 = -\text{COCH}_3$$

$$n \geq 100。$$



有利地，琥珀醯葡聚糖類相當於圖 1 之式 (II)，其中：

$$\text{Ac} = -\text{CO}-\text{CH}_3$$

$$\text{Suc} = -\text{CO}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$$

$$M^+ = \text{Na}, \text{K} \text{ 或 } \frac{1}{2}\text{Ca}$$

$$n \geq 80。$$

較佳地，締捲加工劑之含量佔上漿組成物之0.15至2重量%，且有利地是少於0.6%。

聚合的膜形成劑扮演數項角色：一方面，在拉伸期間彼使玻璃纖維能被保護而不致於磨損；及另一方面，保護絲束不受化學品及環境之侵襲；彼使絲束有整體性；最終，彼改良上漿組成物與欲被強化之基質的相容性。

膜形成劑之選擇大抵依照欲被強化之材料的化學本質而定。

膜形成劑可以選自聚乙酸乙烯酯類(均聚物或共聚物，例如乙酸乙烯酯與乙烯之共聚物)、聚酯類、聚醚類、環氧化合物類、聚丙烯酸類(均聚物或共聚物)、及聚胺甲酸酯類。具有大於或等於20000分子量之聚乙酸乙烯酯類、環氧化合物類及聚乙二醇類是較佳的。

膜形成劑通常呈乳液形式導入上漿組成物中。

較佳地，膜形成劑之含量佔上漿組成物之2.5至7重量%。

上漿組成物包含選自塑化劑、表面活性劑及分散劑之至少一化合物，其角色是要促進懸浮且使組成物之不同的構成成分能均勻地分散，同時防止液相分離之問題，且是要在複合物之製造期間使絲束藉由欲被強化之材料所有效且快速地潤濕。此塑化劑、表面活性劑及分散劑常具有數項功能且因此難以將彼分類成上述領域之一或其他者。

由塑化劑、表面活性劑及分散劑組成之族群包含：

有機化合物，特別是

— 任意地經鹵化之脂族或芳族聚烷氧基化之化合物，諸如乙氧基化／丙氧基化之烷基酚類(較佳是包括1至30個乙烯化氧基及0至15個丙烯化氧基者)；乙氧基化／丙氧基化之雙酚類(較佳是包括1至40個乙烯化氧基及0至20個丙烯化氧基者)；乙氧基化／丙氧基化之脂肪醇類(其烷基鏈較佳包含8至20個碳原子且其包括2至50個乙烯化氧基及至高達20個丙烯化氧基)。這些聚烷氧基化之化合物可以是嵌段或無規共聚物，

— 聚烷氧基化物，例如聚伸乙二醇、脂肪酸酯類，其烷基鏈較佳包含8至20個碳原子且其包括2至50個乙烯化氧基及至高達20個丙烯化氧基，

— 含胺之化合物，例如任意經烷氧基化之胺類、胺氧化物類、烷基醯胺類、丁二酸鈉、—鉀或—鉍及牛磺酸鈉、—鉀或—鉍、糖衍生物(特別是山梨糖醇衍生物)、任意經烷氧基化之硫酸烷酯類、任意經烷基化或烷氧基化之鈉、鉀或鉍的磷酸烷酯類及醚磷酸酯類。

無機化合物，例如矽衍生物，這些化合物可能被單獨使用或與上述有機化合物呈混合物形式被使用。

由上述族群所選之化合物的量較佳佔上漿組成物之0.15至4重量%。

偶合劑使漿能接合至玻璃表面。

偶合劑係選自可水解之化合物，特別是可在酸(諸如乙酸、乳酸或檸檬酸)存在下被水解者，其屬於矽烷類，諸如 γ -縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -丙烯氧基丙

基三甲氧基矽烷、 γ -甲基丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷、聚(氧伸乙基／氧伸丙基)三甲氧基矽烷、 γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、苯基胺基丙基三甲氧基矽烷、苯乙烯基胺基乙基胺基丙基三甲氧基矽烷及第三丁基胺甲醯基丙基三甲氧基矽烷；矽氧烷類，諸如1,3-二乙氧基四乙氧基二矽氧烷；鈦酸鹽、鋯酸鹽，特別其鋁鹽；及這些化合物之混合物。較佳地，選擇矽烷類。

偶合劑之量較佳地佔上漿組成物之0.15至2重量%。

除了上述構成成分(特別是實質參與漿之構造)之外，可以添加一或多種其他構成成分以作為添加劑。

因此可能導入至少一潤滑劑，諸如任意經烷氧基化之脂肪酸酯，例如月桂酸癸酯、棕櫚酸異丙酯、棕櫚酸十六烷酯、硬脂酸異丙酯、硬脂酸丁酯、硬脂酸異丁酯、三辛酸三甲基醇丙烷酯及三癸酸三甲基醇丙烷酯；烷基酚衍生物，例如乙氧基化之辛基酚；任意經烷氧基化之脂肪醇，例如聚乙二醇月桂酸酯或聚乙二醇硬脂酸酯，其包含甲基端基，有利地包含少於10個氧基伸乙基單元；以礦物油、烷基胺、聚乙烯蠟為底質之混合物及這些化合物之混合物。

也可能添加至少一種以下添加劑：錯合劑(諸如EDTA衍生物)、沒食子酸或磷酸之衍生物、消泡劑(諸如聚矽氧、多元醇及植物油)及在偶合劑水解期間用於控制pH之酸(例如乙酸、乳酸或檸檬酸)。

上漿組成物也可包含至少一種化合物，其在乾燥絲束

階段後使漿中所存在之自由羥基量能得控制，為要具有弱親水性質，而此使在潮濕環境中能保持良好抗老化性。

此化合物選自環氧化合物或可經熱活化之經罩覆的異氰酸酯，其較佳是單官能或二官能的且其分子量少於1000，較佳地少於700。

環氧化合物選自脂族環氧化合物，諸如丁基縮水甘油基醚、1,4-丁二醇二縮水甘油基醚及具有至多4個氧化乙烯單元之聚氧基伸乙基二縮水甘油基醚；環脂族環氧化合物，諸如環己烷二甲醇二縮水甘油基醚；或芳族環氧化合物，例如苯基二縮水甘油基醚。

可藉熱途徑活化之經罩覆之異氰酸酯類係選自包括一或多個N-脞、N-己內醯胺及糠醛基團之異氰酸酯類。除罩覆之溫度必須相當於用於乾燥絲束之溫度，通常是介於105及140℃。

使自由羥基量能得控制之化合物也可以選自具有至少二個羧官能基之有機酸，例如己二酸、檸檬酸、聚(丙烯酸)類及聚(甲基丙烯酸)類。通常，這些酸之分子量係少於1000，較佳地少於500。

有利地，三級胺型觸媒與環氧化合物或與異氰酸酯組合使用。觸媒可以選自己知的化合物，例如經取代之酚類(諸如三(二甲基胺基甲基)酚)、及咪唑啉類(例如N-硬脂醯基咪唑啉)或其衍生物。

觸媒之量不超過上漿組成物之1重量%。

較佳地，在上漿組成物中添加劑之總量不超過3%。

用來形成上漿組成物之水的量被決定，以獲得3至15%，較佳是5至10%之固體含量(乾萃取物)。

上漿組成物之製備包含以下階段：

- a)在適當情況中，將偶合劑水解，
- b)混合偶合劑、膜形成劑、選自塑化劑、表面活性劑及分散劑之化合物、任意之添加劑及水，
- c)添加締捲加工劑，較佳是同時激烈攪拌，
- d)施加足以形成均勻凝膠之切變力至所得混合物。

本發明之另一次要標的是經上述上漿組成物塗覆之玻璃絲束。

在本發明中，“絲束”一詞據了解是指：在軸瓦下將多個纖維收集在一起所得之基礎絲束，及由這些絲束所衍生之產品，特別是這些絲束之粗紗型組合。此種組合可以藉以下方式獲得：同時放出基礎絲束之數個包裝，且隨後將彼收集成纖維束，而捲繞於轉動之支撐物上。彼也可以是”直接”粗紗，其支數(或線性密度)等於藉由在軸瓦下直接將纖維收集在一起且捲繞在轉動之支持物上所得之組合粗紗的支數。

如上述，水性上漿組成物在纖維被收集成基礎絲束前被沉積在纖維上。在使水含量能達到少於0.25%，較佳少於0.1%之溫度及時間條件下在收集後，經常藉由乾燥絲束而除去水。通常，按照包裝形式及起初水含量，在100至150℃之溫度進行乾燥10至20小時。

依本發明之經上漿的絲束可以是任何形式(例如 E、C

、R、AR)之玻璃及具有減低濃度(少於6%)之硼的玻璃所製。以E及AR玻璃為較佳。

構成絲束之玻璃纖維的直徑可廣泛地變化，例如5至30微米。相同地，絲束之線性密度可以依照所要之應用在11至4800tex範圍間廣泛地變化。

通常原則上，漿之量佔最終絲束之0.2至5重量%，較佳地0.35至3重量%。

本發明之另一次要標的是複合材料，其結合至少一種有機及／或無機材料及經上述上漿組成物塗覆之玻璃絲束。有機材料可以由一或多種熱塑性或熱固性聚合物組成且無機材料可以例如為水泥材料。

在複合材料中玻璃之濃度通常介於5及60重量%。

以下所給之實例能用於說明本發明，然而不限制彼。

【實施方式】

在這些實例中，使用以下方法：

上漿組成物

1-製備

a)藉由將偶合劑導入大量水中(pH約10-12；Silquest[®] A1100及 A1120)而將偶合劑水解，且在適合情況下用酸(例如乙酸、檸檬酸或乳酸)將其酸化(pH 3.5-5；Silquest[®] A174、A1128、A1387及 A187)。混合物在室溫下保持攪拌約20分鐘。

b)在適當情況下矽烷類被混合且在中度攪拌下順序添加膜形成劑、添加劑(潤滑劑、表面活性劑、塑化劑、觸媒)及水至偶合劑溶液中，水是有所要之量，以致獲得所要之固體量，若考慮欲被導入之締捲加工劑之量時。

c)締捲加工劑在激烈攪拌下緩慢地添加至階段 b)之混合物。當凝膠出現時，施加切變處理，例如使用 Ultraturrax[®] (5000-9000 rpm)3至5分鐘。在機械切變效應下，凝膠被解構以獲得低黏度液體，而能使混合物能均勻化，而後在攪拌暫停後凝膠快速地再形成。

2-構成成分

-膜形成劑

- 由 Angus Chemie GmbH 所售之 AMP 90：2-胺基-2-甲基丙醇

由 Achitex 所售之 Polyfinish 40H：與順丁烯二酸酐接枝之聚丙烯的水性乳液；固體含量：40%

- 由 Celanese 所售之 Vinamul[®] 8828：以乙酸乙烯酯及 N-甲基醇丙烯酸醯胺為底質之聚合物的水性乳液；固體含量：52%

- 由 Celanese 所售之 Vinamul[®] 8852：聚乙酸乙烯酯之水性乳液；分子量=50000；固體含量：50%

- 由 Coim 所售之 Filco[®] 310：經改質之環氧樹脂的水性乳液；固體含量：52%

- 由 Hexion 所售之 Epirez[®] 3510 W60：雙酚 A 環氧

樹脂之水性乳液；分子量 < 700；固體含量：62%

- 由 Hexion 所售之 Epirez[®] 3515 W60：雙酚 A-4,4'-(1-甲基亞乙基)及 2,2'-[(1-甲基亞乙基)雙(4,1-伸苯基氧基伸甲基)]雙[環氧乙烷]之共聚物樹脂的水性乳液；固體含量：62%

- 由 DSM 所售之 Neoxil[®] 962D：低分子量 (EEW 470-550 克 / 當量) 環氧酯樹脂的水性乳液；固體含量：40%

- 由 DSM 所售之 Neoxil[®] 961D：高分子量 (EEW 3500-6000 克 / 當量) 環氧酯樹脂的水性乳液；固體含量：30%

- 由 Clariant 所售之 PEG 20000：聚乙二醇；分子量 20000

- 由 Scott Bader 所售之 Naxol[®] SH 2500：聚(乙二醇己二酸酯)；固體含量：100%

- 締捲加工劑

- 由 Kelco 所售之 Kelzan[®]：黃原膠

- 由 Rhodia 所售之 Rhodpol[®] 23：黃原膠

- Rhodia 所售之 Rheozan[®] SH：琥珀醯葡聚糖

- 偶合劑

- 由 GE Silicones 所售之 Silquest[®] A-174：γ-甲基丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷

- 由 GE Silicones 所售之 Silquest[®] A-1100：γ-胺基丙基三乙氧基矽烷

- 由 GE Silicones 所售之 Silquest[®] A-1128：苄基胺

基-乙基- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷(50重量%於乙醇中)

- 由 GE Silicones 所售之 Silquest[®] A-1120： β -胺基乙基- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷

- 由 GE Silicones 所售之 Silquest[®] A-1387：聚矽氮烷(50重量%於甲醇中)

- 由 GE Silicones 所售之 Silquest[®] A-187： γ -縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷

-分散劑、潤滑劑及塑化劑

- 由 Clariant 所售之 PEG 2000：聚乙二醇；分子量 2000

- 由 Clariant 所售之 PEG 300：聚乙二醇；分子量 300

- 由 Union Carbide 所售之 Carbowax[®] 1000：聚乙二醇；分子量 1000

- 由 BASF 所售之 Lutensol[®] AT 50： C_{16} - C_{18} 脂肪醇類；50 EO

- 由 Sigma-Aldrich 所售之 Antistatico[®] KN：(硬脂醯胺基丙基)二甲基(β -羥乙基)硝酸鉍

- 由 Noveon 所售之 K-Flex[®] 500：二伸乙基/二伸丙基二醇二苯甲酸酯；固體含量：100%

- 由 Cognis 所售之 Setilon[®] KN：乙氧基化之 C_8 - C_{22} 脂肪醇類；固體含量：57%

- 由 Achitex 所售之 Texlube[®] NI/CS2：乙氧基化之醇類及甘油酯類的混合物；固體含量：100%

- 由 Kemira Chimie 所售之 Lubronyl® GF：乙氧基化之 C₁₆-C₁₈脂肪胺類及烷基苯型石油餾出物的混合物

- 由 Cognis 所售之 Emerest® 2856：乙氧基化之壬酸；10 EO

- 由 Morflex 所售之 Citroflex® B6：正丁醯檸檬酸三(正己酯)

-觸媒/潤滑劑

- 由 Cognis 所售之 Emery® 6717L：乙酸、C₅-C₉羧酸及二伸乙基三胺-伸乙基亞胺的聚醯胺類

- 由 Cognis 所售之 Emery® 6760：乙酸、C₅-C₉羧酸及二伸乙基三胺-伸乙基亞胺的聚醯胺類；固體含量：50%

- 由 DSM 所售之 Neoxil® AO 83634：乙基硫酸(C₁₆-C₁₈)烷基咪唑啉鹽；固體含量：100%

-用於控制多醣之 OH 基的作用劑

- 由 Rhodia 所售之 Rhodocoat® WT 1000：罩覆2-丁酮肟之脂族聚異氰酸酯的水性乳液；固體含量：63%

3-黏度

彼係在以下條件下使用配備 LV 形心軸的 Brookfield LVF 黏度計來測量：軸心浸在直徑9公分之圓柱形容器中所存在的500克上漿組成物中,心軸以合適之速度轉動(例如2號心軸以60 rpm 轉動以使至高500 mPa.s 的黏度可得測量)1分鐘，且黏度被測量。黏度在25℃被測量且以 mPa.s 來表示。

測量值不對應於黏度絕對值；測量值可以互相比較。

玻璃絲束

1-點燃後損失

彼係依 Standard ISO 1887來測量且以%表示。

2-毛絲量

毛絲量使絲束之抗磨損性得以被評估。彼係藉以下方式測量：在絲束已橫越過一系列之4或6個圓柱形陶瓷條後，將由絲束所分離出之材料的量秤重，其中該陶瓷條被設置以使絲束向著每一條之偏轉角度是 90° 。毛絲量單位為毫克／1公斤之所測試的絲束。

3-絲束之韌度

彼係在 Standard ISO 3341所定義之條件下藉測量抗張破裂力而評估。彼以 N / tex 表示。

4-移動

彼係由在粗紗中之絲束上所測量之漿的最大含量相對漿的表觀濃度的比例 R 所評估。比例 R 是可接受的，若彼至多等於2。

為要達成等於2之比例 R ，所需之未捲繞成粗紗的絲束長度 L 也被指明。此長度相對應於粗紗之“剝離”。彼以公尺表示。

實例 1 至 16

用於強化熱固性樹脂之包含環氧樹脂的上漿組成物。

製備包含在表 1 中所出現之構成成分的上漿組成物。

使用“全浴”上漿滾筒，將上漿組成物施加至直徑等於 19 微米(實例 1 至 12)或 13.6 微米(實例 13 至 16)的玻璃纖維絲上，該等玻璃纖維絲集合在一起而成粗紗型之捲繞絲束，重量為 7 公斤。粗紗在 130℃ 乾燥 15 小時(實例 1 至 13)，且在 115℃ 乾燥 15 小時，而後在 150℃ 乾燥 5 小時(實例 14)。

上漿組成物之性質及玻璃絲束之性質在表 1 中給予。

在依 Standard ISO 9291 之條件下，藉使用以下樹脂，依實例 5、7 及 9 之玻璃絲束被用來形成包含平行絲束的複合飾板：

— 由 100 重量分 Epoxy LY 564 樹脂(由 Huntsman 所售)及 96 重量分 Araldite XB 3486 硬化劑組成之環氧樹脂。

— 聚酯樹脂 1：Polytite[®] 413-575 樹脂(由 Reichhold 所售)，其由 100 重量分之經改質的鄰苯二甲酸系聚酯樹脂及 1.5 重量分甲基乙基酮過氧化物(Butanox[®] M50，由 Akzo Nobel 所售)組成。

— 聚酯樹脂 2，其係由 100 重量分之異苯二甲酸系不飽和的聚酯樹脂(由 DSM 所售之 Synolite[®] 1717 N1)及 1.5 重量分之甲基異丁基酮過氧化物(由 Akzo Nobel Polymer Chemicals BV 所售之 Trigonox[®])組成。

飾板在以下條件下被測試。

	溫度 (°C)	時間 (小時)
環氧樹脂	80	8
聚酯樹脂 1	60	16
聚酯樹脂 2	80	2
	120	4

測試樣品由飾板切割出且在沸水中處理 72 小時 (環氧樹脂) 或 24 小時 (聚酯樹脂 1 及 2)。對測試樣品測量其橫向的三點彎曲強度且計算玻璃含量等於 100% 者之強度。測量結果在表 2 中給予。

實例 17 至 22

用於強化熱固性樹脂之包含聚乙酸乙烯酯的上漿組成物製備包含表 3 中所出現之構成成分的上漿組成物。

在實例 1 至 16 的條件下，施加上漿組成物至具有直徑 19 微米 (實例 17 至 19) 及 14 微米 (實例 20 至 22) 的玻璃纖維。

上漿組成物之性質及玻璃絲束之性質在表 3 中給予。

實例 23 至 28

用於強化熱固性樹脂之包含環氧聚酯的上漿組成物製備包含表 4 中所出現之構成成分的上漿組成物。

在實例 1 至 16 的條件下，施加上漿組成物至具有直徑 19 微米 (實例 23 至 25) 及 14 微米 (實例 26 至 28) 的玻璃纖維。

上漿組成物之性質及玻璃絲束之性質在表4中給予。

實例 29 至 31

用於強化熱塑性樹脂之包含與順丁烯二酸酐接枝的聚丙烯的上漿組成物

製備包含表5中所出現之構成成分的上漿組成物。

在實例1至16的條件下，施加上漿組成物至玻璃纖維

。

上漿組成物之性質及玻璃絲束之性質在表5中給予。

實例 32 至 34

欲施加至鱗狀絲束之上漿組成物

製備包含表6中所出現之構成成分的上漿組成物。

在實例1至16的條件下，施加上漿組成物至具有直徑13.5微米的玻璃纖維。

上漿組成物之性質及玻璃絲束之性質在表6中給予。

表 1

	實例 1	實例 2	實例 3	實例 4(c)	實例 5	實例 6(c)	實例 7	實例 8(c)
偶合劑								
Silquest® A174	0.55	0.55	0.55	0.55	0.45	0.45	0.45	0.45
Silquest® A1387	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
Silquest® A187	-	-	-	-	0.20	0.20	0.20	0.20
Silquest® A1128	-	-	-	-	-	-	-	-
膜形成劑								
Epirez® 3510 W60	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	-	-
Epirez® 3515 W60	-	-	-	-	-	-	4.00	4.00
Neoxil® 962D	2.25	2.25	2.25	2.25	2.5	2.5	1.53	1.53
Neoxil® 961D	-	-	-	-	-	-	1.00	1.00
潤滑劑								
Setilon® KN	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13
Texlube® NI/CS2	0.32	0.32	0.32	0.32	0.44	0.44	0.22	0.22
Neoxil® AO 83634	-	-	-	-	0.20	0.20	0.10	0.10
締捲加工劑								
Rheozan®	-	0.50	-	-	0.50	-	0.50	-
Kelzan®	0.50	-	-	-	-	-	-	-
Rhodopol®	-	-	0.50	-	-	-	-	-
組成份								
黏度 (mPa · s)	n.d.	n.d.	5	n.d.	n.d.	5	35	5
絲束								
線性密度 (tex)	618	625	661	638	600	574	559	596
點燃後損失 (%)	0.63	0.59	0.55	0.54	0.54	0.55	0.71	0.61
毛絲 (mg/kg)/條數	183/4	5.6/4	53.2/4	26/4	29/6	9.2/6	13.8/6	49.6/6
韌度 (N/tex)	0.23	0.36	0.29	0.49	0.42	0.46	0.43	0.43
移動	非	非	非	是	非	是	非	是
R	-	-	-	n.d.	n.d.	2.13	-	2.02
L(m)	-	-	-	n.d.	n.d.	300	-	100

n.d. : 沒測定 ; (c) : 比較性

表 I(續)

	實例 9	實例 10(c)	實例 11	實例 12(c)	實例 13	實例 14	實例 15	實例 16(c)
偶合劑								
Silquest® A174	0.55	0.55	0.45	0.45	0.55	0.55	0.55	0.55
Silquest® A1387	0.15	0.15	-	-	0.20	0.20	0.20	0.20
Silquest® A187	0.30	0.30	0.20	0.20	-	-	-	-
Silquest® A1128	-	-	0.20	0.20	-	-	-	-
膜形成劑								
Epirez® 3510 W60	-	-	-	-	4.00	4.00	4.00	4.00
Epirez® 3515 W60	4.00	4.00	4.00	4.00	-	-	-	-
Neoxil® 962D	2.53	2.53	1.53	1.53	2.53	2.53	2.53	2.53
Neoxil® 961D	-	-	1.00	1.00	-	-	-	-
潤滑劑								
Setilon® KN	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13
Texlube® NI/CS2	0.22	0.22	0.22	0.22	0.29	0.29	0.29	0.29
Neoxil® AO 83634	0.10	0.10	0.10	0.10	-	-	-	-
締捲加工劑								
Rheozan®	0.50	-	0.43	-	0.50	0.50	0.50	-
Kelzan®	-	-	-	-	-	-	-	-
Rhodopol®	-	-	-	-	-	-	-	-
用於控制OH基之作用劑								
Rhodocoat® WT 1000	-	-	-	-	-	1.80	-	-
檸檬酸	-	-	-	-	-	-	0.50	-
組成物								
黏度 (mPa · s)	60	5	330	5	375	820	355	5
固體 (%)	4.81	4.31	4.53	4.10	4.38	4.40	4.25	4.42
絲束								
線性密度 (tex)	582	583	553	544	296	288	291	290
點燃後損失 (%)	0.53	0.41	0.93	0.79	0.75	0.76	0.60	0.59
毛絲 (mg/kg)/條數	0.36/4	0.38/4	98.6/4	50.4/4	10.7/4	34.1/6	10.7/6	3.9/4
韌度 (N/tex)	0.38	0.38	0.48	0.47	0.44	0.52	0.52	0.50

表 1 (續)

	實例 9	實例 10(c)	實例 11	實例 12(c)	實例 13	實例 14	實例 15	實例 16(c)
移動	非	是	非	是	非	非	非	是
R	-	2.35	-	2.67	-	-	-	2.60
L(m)	-	450	-	1050	-	-	-	950

n.d. : 沒測定 ; (c) : 比較性

表 2

	實例 5	實例 6(c)	實例 7	實例 8(c)	實例 9	實例 10(c)
環氧樹脂						
橫向強度 (MPa)						
起初	1750	1860	1740	1820	1850	1800
老化後	1400	1460	1380	1300	1400	1350
100%玻璃之強度 (MPa)						
起初	54	62	33	75	45	52
老化後	40	43	24	54	30	35
聚酯樹脂 1						
橫向強度 (MPa)						
起初	2430	2420	2360	2540	n.d.	n.d.
老化後	1750	1850	1900	1940	n.d.	n.d.
100%玻璃之強度 (MPa)						
起初	54	60	53	63	n.d.	n.d.
老化後	30	47	32	43	n.d.	n.d.
聚酯樹脂 2						
橫向強度 (MPa)						
起初	n.d.	n.d.	2360	2700	2900	2800
老化後	n.d.	n.d.	2150	2108	2350	2200
100%玻璃之強度 (MPa)						
起初	n.d.	n.d.	57	36	56	60
老化後	n.d.	n.d.	39	44	35	35

n.d. : 沒測定 ; (c) : 比較性

表 3

	實例 17	實例 18	實例 19(c)	實例 20	實例 21	實例 22(c)
偶合劑						
Silquest® A174	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29
Silquest® A1100	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19
膜形成劑						
Vinamul® 8828	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00
Vinamul® 8852	3.58	3.58	3.58	3.58	3.58	3.58
K Flex® 500	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26
潤滑劑						
Filco® 310	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40
Emery® 6760	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58
締捲加工劑						
Kelzan®	-	0.5	-	-	0.7	-
Rhodopol®	0.5	-	-	0.5	-	-
組成物						
黏度 (mPa · s)	275	40	5	180	275	5
固體 (%)	8.41	8.41	7.91	8.41	8.41	7.94
絲束						
線性密度 (tex)	568	581	557	357	337.2	368.8
點燃後損失 (%)	0.80	1.51	1.08	1.20	1.20	1.09
毛絲 (mg/kg)/條數	111.1/6	91.9/6	355.7/6	145/6	39.5/6	101.7/6
韌度 (N/tex)	0.46	0.58	0.6	0.54	0.63	3.3
移動 (%)	非	非	是	非	非	是
R	-	-	4.6	-	-	4.4
L(m)	-	-	150	-	-	50

(c) : 比較性

表 4

	實例23	實例24	實例25(c)	實例26	實例27	實例28(c)
偶合劑						
Silquest® A174	0.47	0.47	0.47	0.45	0.45	0.45
Silquest® A1387	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
Silquest® A187	-	-	-	0.20	0.20	0.20
膜形成劑						
Carbowax® 1000	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41
PEG 20000	0.09	0.09	0.09	-	-	-
Neoxil® 962D	1.03	1.03	1.03	1.00	1.00	1.00
Epirez® 3515 W60	1.54	1.54	1.54	2.50	2.50	2.50
潤滑劑						
Emery® 6717L	0.03	0.03	0.03	0.32	0.32	0.32
Lubronyl® GF	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
Emerest® 2856A	0.78	0.78	0.78	0.50	0.50	0.50
Citroflex® B6	0.20	0.20	0.20	-	-	-
締捲加工劑						
Kelzan®	-	0.50	-	-	0.50	-
Rhodopol®	0.45	-	-	0.45	-	-
組成物						
黏度 (mPa · s)	172.5	177.5	5	155	155	5
固體 (%)	4.12	4.17	3.67	5.36	5.41	4.91
絲束						
線性密度 (tex)	555	569	558	368	367	375
點燃後損失 (%)	0.75	0.79	0.54	0.50	0.53	0.45
毛絲 (mg/kg)/條數	31.2/6	22.0/6	7.9/6	28.1/6	63.1/6	35.4/6
韌度 (N/tex)	0.32	0.39	0.41	0.44	0.38	0.47
移動 (%)	非	非	是	非	非	是
R	-	-	7.8	-	-	6.4
L(m)	-	-	400	-	-	225

(c) : 比較性

表 5

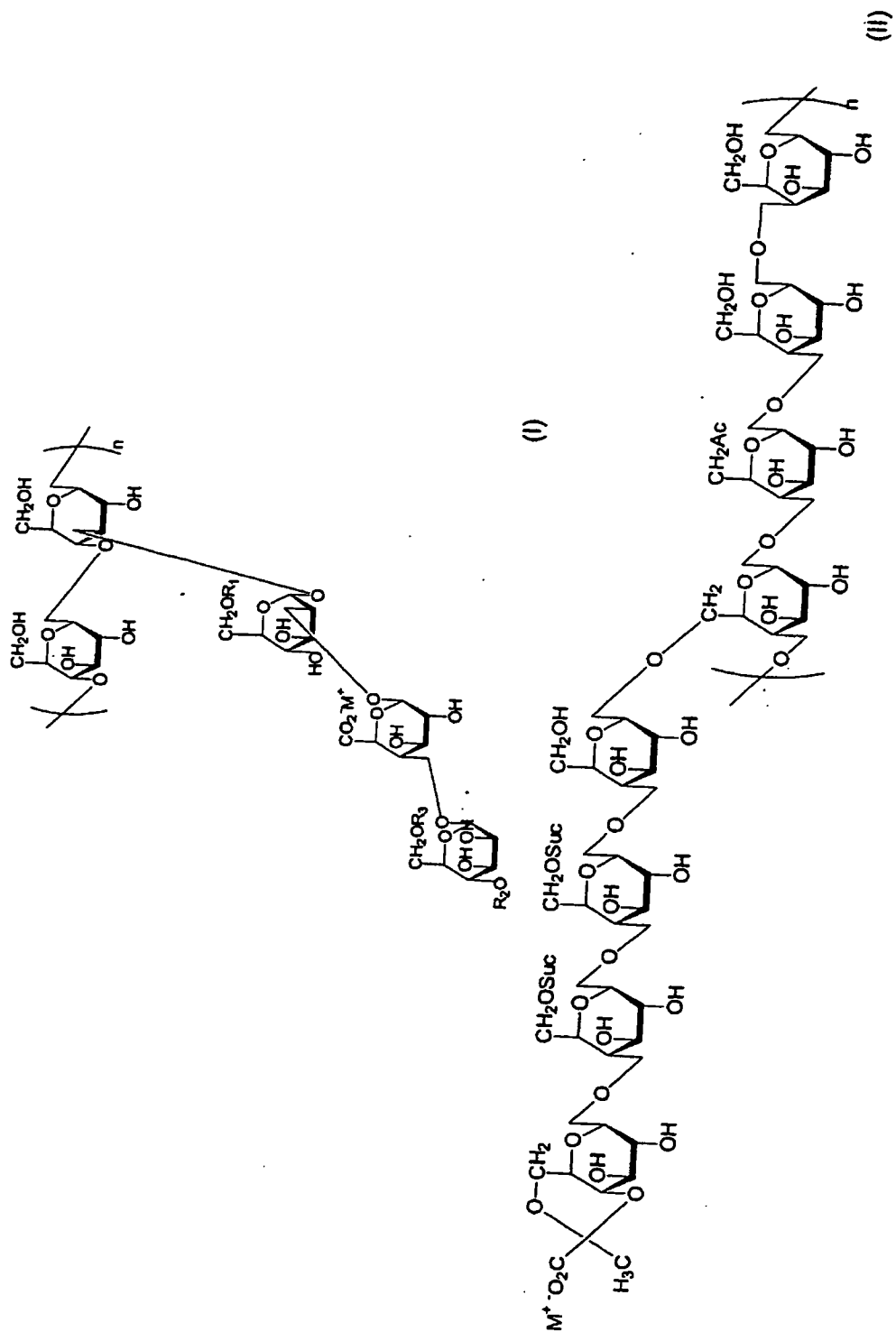
	實例29	實例30	實例31(c)
偶合劑			
Silquest [®] A1120	0.47	0.47	0.47
膜形成劑			
Lutensol [®] AT50	0.41	0.41	0.41
潤滑劑			
Polyfinish [®] 40H	0.03	0.03	0.03
Antistatico [®] KN	0.25	0.25	0.25
締捲加工劑			
Rheozan [®]	0.2	-	-
Kelzan [®]	-	0.3	-
組成			
黏度(mPa · s)	207.5	190	5
固體(%)	5.10	5.20	4.90
絲束			
線性密度(tex)	543	567	533
點燃後損失(%)	0.85	0.78	0.63
毛絲(mg/kg)/條數	31.2/6	22.0/6	7.9/6
韌度(N/tex)	0.48	0.36	0.48
移動(%)	非	非	是
R	-	-	7.8
L(m)	-	-	400

(c) : 比較性

表 6

	實例32	實例33	實例34(c)
偶合劑			
Silquest [®] A174	0.25	0.25	0.25
Silquest [®] A1128	0.50	0.50	0.50
膜形成劑			
AMP 90	0.25	0.25	0.25
Naxol [®] SH	3.50	3.50	3.50
PEG 2000	0.10	0.10	0.10
PEG 300	0.05	0.05	0.05
潤滑劑			
Emery [®] 6760	0.25	0.25	0.25
締捲加工劑			
Rheozan [®]	0.4	-	-
Rhodopol [®]	-	0.4	-
組成			
黏度(mPa · s)	335	1020	5
固體(%)	4.91	4.91	4.5
絲束			
線性密度(tex)	306	284	305
點燃後損失(%)	0.83	0.88	0.89
毛絲(mg/kg)/條數	3.3/4	1.7/4	1.5/4
韌度(N/tex)	0.38	0.38	0.40
移動(%)	非	非	是
R	-	-	6.3
L(m)	-	-	1100

(c) : 比較性



十、申請專利範圍

1. 一種用於玻璃絲束之呈物理凝膠型式之上漿組成物，其包含(重量%)：

— 0.1至5%之選自黃原膠類、膠豆類及琥珀醯葡聚糖類之至少一締捲加工劑；

— 2至8%之至少一膜形成劑；

— 0.1至8%之選自塑化劑、表面活性劑及分散劑之至少一化合物；

— 0.1至4%之至少一偶合劑；及

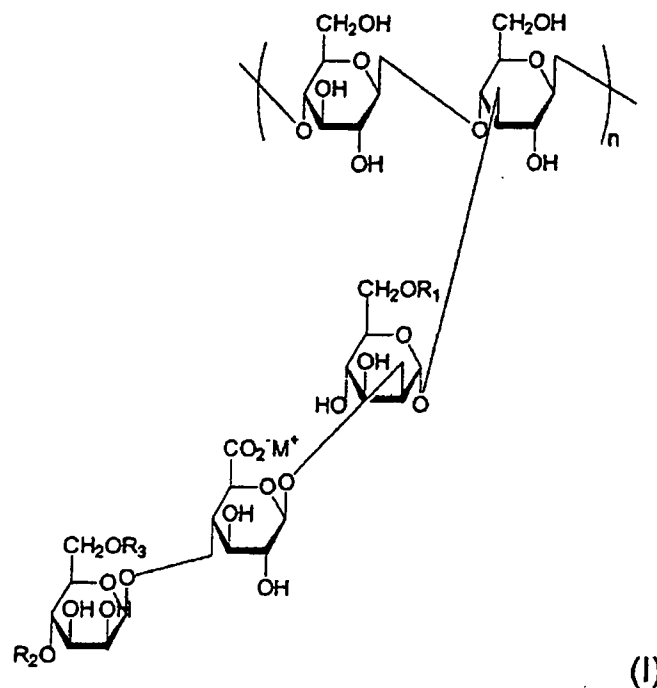
— 0至6%之至少一添加劑，

其中該物理凝膠具有觸變性且當受 $1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ 之應變時可轉化為黏度低於 $100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 之液體。

2. 如申請專利範圍第1項之上漿組成物，其中該締捲加工劑具有大於100000且小於 10×10^6 之平均分子量。

3. 如申請專利範圍第2項之上漿組成物，其中該締捲加工劑是黃原膠或琥珀醯葡聚糖。

4. 如申請專利範圍第3項之上漿組成物，其中該黃原膠相對應於下式：



其中：

$M^+ = \text{Na}, \text{K} \text{ 或 } \frac{1}{2}\text{Ca}$

$R_1 = \text{H} \text{ 或 } -\text{COCH}_3$

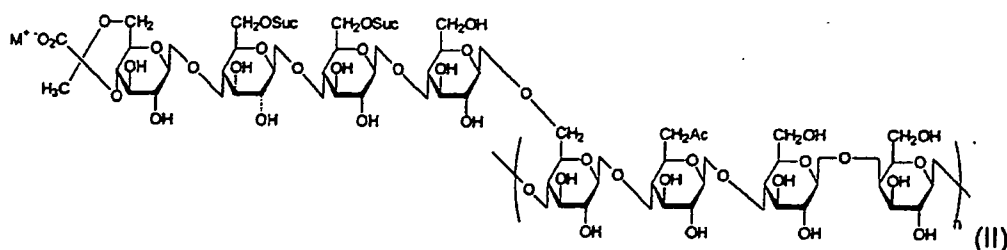
且 $R_2, R_3 = \text{H} \text{ 或 } \begin{array}{c} M^+ \text{O}_2\text{C} \\ | \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$

或

$R_2 = \text{H} \text{ 且 } R_3 = -\text{COCH}_3$

$n \geq 100$ 。

5. 如申請專利範圍第 3 項之上漿組成物，其中該琥珀
醯葡聚糖相對應於下式：



其中：

$\text{Ac} = -\text{CO}-\text{CH}_3$

$\text{Suc} = -\text{CO}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$

$M^+ = \text{Na}, \text{K} \text{ 或 } \frac{1}{2}\text{Ca}$

$n \geq 80$ 。

6.如申請專利範圍第1至5項中任一項之上漿組成物，其中該締捲加工劑之含量佔該上膠組成物之0.15至2重量%。

7.如申請專利範圍第1至5項中任一項之上漿組成物，其中該至少一膜形成劑係選自聚乙酸乙烯酯類、聚醚類、環氧化合物類、聚丙烯酸類或聚胺甲酸酯類。

8.如申請專利範圍第7項之上漿組成物，其中該至少一膜形成劑係選自分子量大於或等於20000之聚乙酸乙烯酯類、環氧化合物類或聚乙二醇類。

9.如申請專利範圍第1至5項中任一項之上漿組成物，其中該膜形成劑之含量佔該上漿組成物之2.5至7重量%。

10.如申請專利範圍第1至5項中任一項之上漿組成物，其中該塑化劑、該表面活性劑及該分散劑係選自有機化合物(諸如任意經鹵化之脂族或芳族聚烷氧基化之化合物、聚烷氧基化之脂肪酸酯類及包含胺之化合物)，及無機化合物(諸如矽石衍生物)。

11.如申請專利範圍第1至5項中任一項之上漿組成物，其中該塑化劑、表面活性劑及分散劑之含量佔該上漿組成物之0.15至4重量%。

12.如申請專利範圍第1至5項中任一項之上漿組成物，其中該偶合劑係選自屬於矽烷類、鈦酸鹽類及鋁酸鹽類之可水解化合物。

13.如申請專利範圍第1至5項中任一項之上漿組成物，其中該偶合劑之含量佔該上漿組成物之0.15至2重量

%。

14.如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之上漿組成物，其中該添加劑是潤滑劑、錯合劑、沒食子酸或磷酸衍生物、消泡劑或酸。

15.如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之上漿組成物，其另包含環氧化合物或可經熱活化之經罩覆的異氰酸酯或具有至少二個羧官能基之有機酸。

16.如申請專利範圍第 15 項之上漿組成物，其中該環氧化合物及異氰酸酯之分子量係少於 1000。

17.如申請專利範圍第 15 項之上漿組成物，其中該酸之分子量係少於 1000。

18.如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之上漿組成物，其中添加劑總含量不超過 3%。

19.如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之上漿組成物，其中固體含量(乾萃取物)係介於 3 至 15%。

20.一種玻璃絲束，其係經如申請專利範圍第 1 至 19 項中任一項之上漿組成物塗覆。

21.如申請專利範圍第 20 項之玻璃絲束，其中漿量佔該玻璃絲束之 0.2 至 5 重量%。

22.一種包含至少一種有機及／或無機材料及玻璃絲束之複合材料，其特徵在於該玻璃絲束之全部或部分是由如申請專利範圍第 20 或 21 項之玻璃絲束所構成。

23.如申請專利範圍第 22 項之複合材料，其中玻璃之量是介於 5 至 60%。