

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

D21H 13/40

D21H 13/24 E04D 5/10

D04H 1/42



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01804715.7

[43] 公开日 2003 年 2 月 19 日

[11] 公开号 CN 1398314A

[22] 申请日 2001.1.31 [21] 申请号 01804715.7

[30] 优先权

[32] 2000. 2. 9 [33] FR [31] 00/01611

[86] 国际申请 PCT/FR01/00297 2001.1.31

[87] 国际公布 WO01/58825 法 2001.8.16

[85] 进入国家阶段日期 2002.8.8

[71] 申请人 法国圣戈班韦特罗特斯有限公司

地址 法国香伯里

[72] 发明人 M·德罗克斯

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 钟守期

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 玻璃纤维毡片及其在于密封层中的应用

[57] 摘要

本发明涉及形成沥青防水膜用的玻璃纤维毡片, 含玻璃纤维、有机纤维和粘合剂, 其特征在于有机纤维在 130℃ 下具有等于或小于 5% 的收缩比。本发明还涉及含有用沥青基质涂布、覆盖或浸渍的基材的沥青防水膜, 其中基材由所述毡片组成。毡片和膜用于覆盖和/或防水。

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

1. 可用于制造沥青防水膜的纤维基毡片，包括玻璃纤维、有机纤维和粘合剂，其特征在于有机纤维在 130℃ 下具有小于或等于 5% 的收缩率。
- 5 2. 权利要求 1 的毡片，其特征在于有机纤维在 130℃ 下具有小于或等于 3% 的收缩率。
3. 权利要求 1 或 2 的毡片，其特征在于有机纤维是基于半结晶的聚合物。
4. 前述任何一项权利要求的毡片，其特征在于有机纤维是聚酯纤维，特别是聚对苯二甲酸乙二酯纤维。
- 10 5. 前述任何一项权利要求的毡片，其特征在于有机纤维含有使得单个纤维可分散在水中的施胶组分。
6. 前述任何一项权利要求的毡片，其特征在于有机纤维的比例相对于纤维的总重量为约 5 - 30wt%。
- 15 7. 前述任何一项权利要求的毡片，其特征在于粘合剂含量相对于毡片的总重量为约 15 - 30wt%。
8. 前述任何一项权利要求的毡片，其特征在于毡片的克数为 30 - 150g/m²。
9. 含有用沥青基质涂布、覆盖或浸渍的基材的沥青膜，其特征在于
20 于基材是前述任何一项权利要求的毡片。

玻璃纤维毡片及其在于密封层中的应用

5 本发明涉及纤维片材领域，具体而言，本发明涉及一种玻璃毡片 (voile de verre)，它可用作生产用沥青涂布、覆盖和/或浸渍的产品的基材，特别地用于覆盖和/或密封应用。

在覆盖和/或密封领域中，已知可使用沥青膜 (membrane bitumineuse)，而该沥青膜涂敷到待覆盖或密封的表面上。这些膜通常由用沥青基质涂布或浸渍的片材形式的基材组成。

10 片材可以是各种类型的片材，且常由有机或无机纤维，优选以无纺布的形式获得所述片材。

在可使用的材料当中，玻璃毡片受到极大关注，因为它们确保沥青膜随时间流逝的尺寸稳定性。

15 可通过本身已知的任何技术获得玻璃毡片，尤其是特别在参考文献 “The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibres” (K. L. Loewenstein, Publ. Elsevier, 第2版, 1983, 315 - 317页) 中描述的所谓湿法技术 (voie humide)。该技术类似于造纸技术，其要点在于制备切碎的玻璃纤维的含水悬浮液，使该悬浮液在施加抽滤的过滤带上以膜的形式沉积，以便从沉积的膜中除去一部分水，在湿的膜上涂敷粘合剂，干燥毡片，并且在烘箱中使粘合剂交联，然后用所需的方式包装毡片。最终的产品呈相当薄的片材形式 (厚度为约 0.2 - 0.8mm) 和通常以薄板卷的形式包装。

粘合剂通常是基于脲醛树脂的含水组合物，该树脂在随后的沥青浸渍温度下具有令人满意的耐温能力。

25 然而，玻璃毡片具有撕裂强度相对低的缺点，这有损于使用的容易程度，且尤其迫使用户在制造膜或将其铺展在屋顶上时特别小心。

为了改进这一缺点，提出了复合基材，该复合基材使基于有机纤维且具有高撕裂强度的毡片与玻璃网 (grille de verre) 结合，所述玻璃网使复合体具有尺寸稳定性。然而，结合两种中间产品的这些复合物的制造过程复杂。

30 本发明的目的是提供一种具有改进撕裂强度的玻璃基材，而没有比常规的毡片的制造更复杂的过程。

EP-A-0763505 公开了一种制造沥青屋顶盖板用的玻璃纤维毡片，其改进的强度归功于用自身可交联的乙烯基添加剂改性的脲醛树脂粘合剂。在这种毡片中，少量的纤维可以不由玻璃组成，而特别地可选自有机纤维如尼龙(Nylon[®])、聚酯、聚乙烯和聚丙烯纤维。该文献没有提供关于这些有机纤维的具体信息，也没有阐述这种可能性的具体实施例。

本发明基于发现许多有机纤维不适于制造毡片，在沥青覆层应用中甚至对毡片的性能具有很强的负面影响，但可通过非常仔细地选择合成材料来克服这一缺点。

在这方面，本发明的目的是一种可用于制造沥青膜的纤维基毡片，该毡片包括玻璃纤维和通过粘合剂粘接在一起的有机纤维，其特征在于纤维在130℃下具有小于或等于5%的收缩率。

应当注意的是，根据本发明，术语“玻璃毡片”囊括玻璃纤维基产品领域的技术人员公知的材料。这些是基本上各向同性结构的薄片状材料，也就是说纤维没有优选的取向。实际上，毡片可通过通常为1，尤其是约1-约1.5，有时最高达2的所谓“各向同性比”来表征，其中

各向同性比 = 毡片的纵向拉伸强度 / 毡片的横向拉伸强度

通常通过提供制备毡片用的呈刹碎纱线形式的玻璃纤维(例如使用上述的湿法技术)来实现纤维的这种基本上无规的取向。

根据上述准则选择有机纤维导致产生高质量的、尤其具有机械和热强度的毡片，毡片与随后的沥青浸渍工艺相适应，而其它纤维导致毡片具有不足的热和/或机械强度。

第一，在毡片制造中所使用的有机纤维具有高的熔点，以便在毡片制造中的受热步骤过程中，尤其是烘箱干燥和交联时，以及在毡片的使用中，特别当与沥青粘合剂接触时防止降解。一般地，选择具有高于约220℃熔点的合成有机材料。

根据本发明，根据其热收缩率来选择纤维：这一参数对应于尺寸的变化，在此情况下，为纤维在给定温度下暴露一定时间之后的纤维收缩率。为了测量收缩率，测量加热前纤维的起始长度 L_i ，然后测量最终的长度 L_f ，收缩率 r 等于

$$r = (L_i - L_f) / L_i \text{ (用百分数表达)}$$

本发明的关键收缩率用在 130℃ 的温度下来表达, 在蒸汽压力和达 30 分钟的时间下来测试。

根据本发明, 选择收缩率小于或等于 5%, 优选小于或等于 4%, 尤其小于或等于 3%, 例如约 2-3%。

5 有利地, 可通过使用半结晶聚合物材料, 尤其使用其中纺丝工艺使之能进行拉丝(拉丝可增加结晶度)的那些来获得这种纤维质量。其它制造条件如成核剂的存在或温度因素也可导致基体大分子的形成, 从而起始的无定形结构聚合物开始采用结晶结构和开始转为半结晶。

10 可在聚酯纤维, 特别是聚对苯二甲酸亚烷基酯和尤其是聚对苯二甲酸乙二酯纤维中发现满足本发明要求的纤维。

优选适用于制造无纺布的湿法工艺的有机纤维, 这些纤维含有使得单个纤维可分散在水中的施胶(ensimage)组分。

15 有机纤维可具有不同的尺寸, 其中对于约 0.5-2dtex 的线密度来说, 平均直径为约 7-25 微米。纤维有利地切碎成 1mm 到几十 mm 数量级的长度, 特别是 6-30mm。

相对于纤维的总重量, 有机纤维高于 5wt% 时, 可明显地感觉到有机纤维的效果。相对于纤维的总重量, 有机纤维的比例有利地为约 5-30%, 尤其是 20-30%, 特别是约 25wt%。

20 本发明所使用的玻璃纤维是制备毡片常规的类型, 优选以切碎的纱线形式存在, 该玻璃纤维具有 10mm 数量级的长度, 特别是 6-30mm, 优选约 10-20mm, 例如 12-18mm。应当理解的是, 一定比例的纱线(例如 5-10%)可切碎到达 100mm 的长度。此外, 连续的纱线, 特别是玻璃纱线可引入到毡片中作为纵向的补强剂。

25 用于形成毡片的粘合剂有利地基于脲醛树脂, 优选以已知的方式, 特别是根据 US-4681802 和 EP-A-0763505 的方法, 通过乙烯基和/或丙烯酸添加剂改性的脲醛树脂。粘合剂的用量相对于毡片来说, 相应于一般 15-30wt% 的固含量。

毡片制成具有通常的玻璃毡片的克数, 为约 30-150g/m², 尤其是 50-120 g/m²。

30 考虑到玻璃与有机纤维之间的密度差别, 给定克数的本发明毡片中材料的用量略高于玻璃毡片中所含的材料用量, 这意味着厚度相对较大和/或孔隙度较小, 例如, 对于 50 g/m² 的毡片来说, 孔隙度为约

1500 - 19001/m². s.

由于本发明的毡片特别适用于密封和/或覆盖应用，因此含有用沥青基质涂布、覆盖或浸渍的基材的沥青膜也是本发明的目的，其特征在于基材是上述的毡片。

- 5 沥青基质可从本身已知的基质选择：天然的、改性的或未改性的沥青或合成的粘合剂如“浅色粘合剂”，从而尤其可能得到具有装饰色彩的膜。

下述实施例阐述本发明，而不限制本发明。

实施例 1

- 10 制备纤维的含水悬浮液，其中纤维包括：

- 75wt%刹碎的 E-玻璃纱线，所述纱线具有 10 微米的纤维直径和 360tex 的线密度，刹碎长度为 12mm；

- 15 - 25wt%参考号为 EP133、可获自 KURARAY 公司的刹碎的聚酯纱线，该聚酯纱线适用于造纸工艺且是水-可分散的。该纱线的特征在于纤维直径为 12 微米，线密度为 1.4dtex，刹碎长度为 15mm。纱线是经拉伸提高结晶度的聚对苯二甲酸乙二酯纱线，它在 130℃下，在潮湿环境中暴露 30 分钟后具有约 2%的收缩率，在 170℃下在干燥气氛下暴露 15 分钟后具有 3%的收缩率。

- 20 在标准条件下，在毡片制造机上加工还含有常用添加剂（亦即防沫剂、分散剂、粘度改进剂等）的纤维悬浮液，其中所述毡片制造机包括 (i) 加氢重整器 (hydroformer)，其中在所述加氢重整器上形成部分脱水的湿膜，(ii) 通过喷洒、涂布 [幕涂机] 或者通过流经含有基于脲醛树脂 (已用乙酸酯和丙烯酸塑化) 的含水组合物的浴池来涂敷粘合剂用的工段，其中相对于毡片的重量，19wt%含固量的粘剂量将沉积在毡片上，和 (iii) 具有从 135℃ - 215℃ 不同温区的干燥和交联烘箱，其中毡片以约 30 秒，优选略小于 30 秒的平均停留时间通过该烘箱。

毡片在制造过程中没有产生任何问题，且以 50 g/m² 的克数获得毡片，其厚度为 0.3mm 和孔隙度为 1580/m². s.

在室温和高温下对该毡片进行机械强度测试，结果见下表 1。

- 30 拉伸强度

从毡片样本中切割 50mm 宽和 250mm 长的 10 块纵向测试片和 10 块横向测试片。将各测试片固定在张力试验机的夹子间，驱动用于推进

可移动夹子的系统，直到样品断裂，然后测量断裂时刻的拉伸强度值（牛顿）和伸长率值（以起始长度的百分比计）。

另外测试在 250℃ 于等于先前所测量的强度值的 10% 的固定负荷下的拉伸强度，并测试试验片断裂所要求的时间。

5 抗撕强度

从毡片样本中切割 50mm 宽和 250mm 长的 10 块纵向测试片和 10 块横向测试片。在测试片上进行急速切割，其中切割从各测试片的短侧边缘开始并且与长侧平行，切割到长侧方向的中间和 50mm 长度的地方。固定张力试验机的夹子间距等于 50mm，将试验片固定夹子中，驱动张力试验机，将其牵引速率固定在 100mm/min。当试验片完全裂开成两部分时，记录最大负荷（单位：牛顿）。抗撕强度用十次测量的平均值来表达。

实施例 1 的毡片具有非常令人满意的机械性能和尺寸稳定性。通过用约 200℃ 的热沥青浸渍，在连续的沥青防水膜制造线上进行加工，其中所述热沥青对浸渍具有良好的亲和性，甚至产生的膜具有非常吸引人的外观。

15 对比例 1

用实施例 1 所示的方式制造毡片，但是仅仅基于玻璃纱线。毡片具有 50 g/m² 的克数。相对于毡片的重量，粘合剂含量相应于 24% 的含固量，其厚度为 0.3mm 和孔隙度为 2000 l/m².s。以与实施例 1 的毡片相同的机械试验对其进行测试。

20 对比例 2

重复实施例 1，其中有机纤维不满足本发明的准则。它为参考号 “1.6 dtex T110 mi-mat coupé [1.6 dtex T110 chopped half-mat]” 的 Tergal Fibres 销售的聚酯纤维，该聚酯纤维也是水可分散的，其特征在于线密度为 1.6dtex，碎线长度为 12mm，在 130℃ 和蒸汽氛围下收缩率为 7%。

制造 50 g/m² 的毡片，其粘合剂含量为 24wt%，厚度为 0.3-0.4mm，孔隙度为 1700 l/m².s。

30 在毡片放置于烘箱中之后，观察到皱缩的形成，导致在生产线的终端制造工艺存在问题，而皱褶的形成归因于有机纤维的热收缩现象。

正如机械试验所示，该毡片具有低的机械强度，比常规的玻璃毡片要低。尤其可看出毡片的各向异性显著增加。此外，在 250℃ 下不存在机械强度。

该毡片不适于制备沥青膜。

5

表 1

	实施例 1	对比例 1	对比例 2
拉伸强度			
纵向 (N/5CM)	214	165	150
横向 (N/5CM)	133	93	70
各向异性	1.6	1.7	2.1
伸长率 (%)	1.9	1.1	1.2
抗撕强度			
纵向 (N)	3.0	1.5	3.2
横向 (N)	3.5	1.7	3
250℃ 下的强度	>4 分钟	>4 分钟	0
生产线上的皱缩	否	否	是

10 本发明详细地描述了具有特定克数的毡片的湿法制造情况，该毡片用于在沥青防水膜的生产中应用，但应当理解的是本发明并不限于这一实施方案，它尤其囊括其它(干法)毡片制造技术，可能用连续的玻璃纱线补强的其它等级的毡片，以及可用于覆盖和/或密封的其它产品。