



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104812696 B

(45)授权公告日 2019.11.29

(21)申请号 201380046719.2

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2013.08.05

C08J 5/04(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C01B 33/12(2006.01)

申请公布号 CN 104812696 A

C01B 33/18(2006.01)

(43)申请公布日 2015.07.29

C09D 7/61(2018.01)

(30)优先权数据

C09D 195/00(2006.01)

61/679,196 2012.08.03 US

C08L 95/00(2006.01)

61/727,453 2012.11.16 US

E04D 1/20(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

(56)对比文件

2015.03.09

CN 101463218 A, 2009.06.24, 说明书第6页
第2-3段, 第7页第2-3段, 第8页第5段, 第9页第3
段, 第10页第5段-第11页最后5段.

(86)PCT国际申请的申请数据

CN 101463218 A, 2009.06.24, 说明书第6页
第2-3段, 第7页第2-3段, 第8页第5段, 第9页第3
段, 第10页第5段-第11页最后5段.

PCT/US2013/053573 2013.08.05

US 2005249918 A1, 2005.11.10, 说明书第
20-21, 25段.

(87)PCT国际申请的公布数据

US 2010222480 A1, 2010.09.02, 权利要求
1-19.

W02014/022845 EN 2014.02.06

审查员 韩晓洁

(73)专利权人 OCV智识资本有限责任公司

代理人 王崇

权利要求书2页 说明书17页 附图6页

地址 美国俄亥俄

(72)发明人 M·塔兹 J·陈 H·黄

W·G·哈格 J·H·C·李

(74)专利代理机构 北京润平知识产权代理有限

公司 11283

代理人 王崇

(54)发明名称

改进的玻璃纤维增强的复合材料

(57)摘要

提供具有改进的物理性能的玻璃纤维增强的复合材料。玻璃纤维增强的复合材料在该复合材料的树脂粘结剂内和/或在单独的玻璃纤维上直接涂布的施胶剂组合物内引入核-壳橡胶纳米颗粒。

1. 一种玻璃纤维增强的聚合物复合材料,它包括玻璃纤维垫,其含有:
多个单独的玻璃纤维,其中所述玻璃纤维的表面施胶有含核-壳橡胶纳米颗粒和成膜聚合物的混合物的涂层;和
将单独的玻璃纤维保持在一起的树脂粘结剂,所述树脂粘结剂占玻璃纤维垫总重量的10-30wt%,所述树脂粘结剂含有:
脲醛树脂和丙烯酸类树脂的聚合物混合物;以及
基于除去核-壳橡胶纳米颗粒以外的所述聚合物混合物的总量,0.5-4wt%的核-壳橡胶纳米颗粒,其平均粒度小于或等于100nm。
2. 权利要求1的玻璃纤维增强的聚合物复合材料,其中所述单独的玻璃纤维形成通过树脂粘结剂保持在一起的玻璃纤维垫。
3. 权利要求1的玻璃纤维增强的复合材料,其中橡胶核-壳纳米颗粒的核由选自苯乙烯/丁二烯、聚丁二烯、硅橡胶、丙烯酸类橡胶及其混合物中的合成聚合物橡胶制造。
4. 权利要求1的玻璃纤维增强的复合材料,其中所述复合材料是沥青屋面板。
5. 一种改进的沥青屋面板,它包括:
玻璃纤维盖屋顶垫,其含有:
多个玻璃纤维,所述玻璃纤维的表面施胶有含核-壳橡胶纳米颗粒和成膜聚合物的混合物的涂层,以及
将单独的玻璃纤维保持在一起的树脂粘结剂,所述树脂粘结剂占玻璃纤维盖屋顶垫总重量的10-30wt%,所述树脂粘结剂含有:
脲醛树脂和丙烯酸类树脂的聚合物混合物;以及
基于除去核-壳橡胶纳米颗粒以外的所述聚合物混合物的总量,0.5-4wt%的核-壳橡胶纳米颗粒,其平均粒度小于或等于100nm;
覆盖玻璃纤维盖屋顶垫的沥青涂层,该沥青涂层包括在30-80wt%其内的无机粒状填料,其中所述无机粒状填料具有大于3Moh的硬度,其中存在于聚合物混合物中的丙烯酸树脂的量为10-20wt%,基于所述聚合物混合物的总量,以干燥固体为基础。
6. 权利要求5的沥青屋面板,其中橡胶核-壳纳米颗粒的核由选自苯乙烯/丁二烯、聚丁二烯、硅橡胶、丙烯酸类橡胶及其混合物中的合成聚合物橡胶制造。
7. 权利要求5的沥青屋面板,其中沥青涂层包括30-80wt%选自白云石、二氧化硅、石板灰和高碳酸镁中的无机特别填料,基于填充的沥青的总重量。
8. 一种玻璃纤维增强的聚合物复合材料,它包括:
基体聚合物;和
在该基体聚合物内分散的多个玻璃纤维,其中玻璃纤维的表面施胶有含核-壳橡胶纳米颗粒和成膜聚合物的混合物的涂层;和
将单个玻璃纤维保持在一起的树脂粘结剂,所述树脂粘合剂占玻璃纤维盖屋顶垫总重量的10-30wt%,所述树脂粘结剂含有:
脲醛树脂和丙烯酸类树脂的聚合物混合物;以及
基于除去核-壳橡胶纳米颗粒以外的所述聚合物混合物的总量,0.5-4wt%的核-壳橡胶纳米颗粒,其平均粒度小于或等于100nm。
9. 权利要求8的玻璃纤维增强的聚合物复合材料,其中玻璃纤维的表面携带含核-壳橡

胶纳米颗粒和成膜聚合物的混合物的涂层。

10. 权利要求8的玻璃纤维增强的聚合物复合材料，其中通过将多个拉细的玻璃长丝结合在一起形成单独的纤维而制造玻璃纤维，和进一步其中在单独的玻璃长丝结合之前，施加初始施胶剂组合物到单独的玻璃长丝上。

11. 权利要求8的玻璃纤维增强的聚合物复合材料，其中玻璃纤维的表面携带在纤维制造期间，在结合单独的玻璃长丝之后，施加到纤维上的辅助初始施胶剂组合物的第二涂层，该辅助的初始施胶剂组合物包括额外的核-壳橡胶纳米颗粒和成膜聚合物。

改进的玻璃纤维增强的复合材料

[0001] 本申请要求2012年8月3日提交的美国临时申请61/679,196和2012年11月16日提交的美国临时申请61/727,453的优先权,本文通过参考将它们的全文引入。

背景技术

[0002] 通过施加沥青涂层到玻璃纤维网上,在仍然柔软的同时,在沥青涂层内包埋砂子或其他屋顶颗粒(roofing granules),然后一旦沥青硬化,则细分如此形成的网状物成单独的屋面板(shingle),从而制造常规的沥青屋面板(roofing shingles)。通常由通过合适的树脂粘结剂粘结在一起的玻璃纤维制造玻璃纤维网。另外,细磨的无机粒状填料通常包括在沥青涂层内,以降低成本,改进屋面板的抗热变形,并降低沥青的UV降解。

[0003] 共同受让的美国专利No.7,951,240(它全部公开内容在本文中通过参考引入)表明按照这一方式制造的屋面板的撕裂强度可受到在沥青涂层内包含的粒状填料类型的影响。特别地,这一专利表明,若使用硬的填料,例如白云石,二氧化硅,石板灰(slate dust),高碳酸镁和类似物,则这种屋面板的撕裂强度可能受到牺牲。

[0004] 已发现,在树脂粘结剂与聚合物结合,形成基体或复合材料主体,例如在制造屋面板中使用的玻璃纤维垫之前,通过在施加到玻璃纤维上的树脂粘结剂内包括核-壳橡胶纳米颗粒,可改进许多类型玻璃纤维增强的聚合物复合材料的物理性能。

[0005] 而且还发现,可通过它们被制造时,在施加到纤维上的施胶剂内包括核-壳橡胶纳米颗粒,而不是在随后的制造工艺(其中事先施胶的玻璃纤维被用于制造有用的产品)中随后施加到纤维上的单独的聚合物粘合剂形式包括它们,容易地制造携带这些核-壳橡胶纳米颗粒的玻璃纤维。

发明内容

[0006] 在本发明的一些例举的实施方案中,已发现,可通过在复合材料的树脂粘结剂内引入核-壳橡胶纳米颗粒,来改进玻璃纤维增强的复合材料的物理性能。

[0007] 在本发明的各种例举的实施方案中,玻璃纤维增强的复合材料包括在制造沥青屋面板中使用的改进的盖屋顶垫(roofing mat)。改进的盖屋顶垫的一些例举的方面包括由多个玻璃纤维和将单独的玻璃纤维保持在一起的树脂粘结剂组成的玻璃纤维垫,其中该树脂粘结剂包括橡胶核-壳纳米颗粒。

[0008] 而且,根据本发明的进一步的例举方面,已发现,当它们制造时,通过在施加到纤维上的施胶剂内包括核-壳橡胶纳米颗粒,而不是或者另外,在随后的制造工艺中在施加到纤维上的独立的聚合物粘合剂内包括纳米颗粒,可制造携带这些核-壳橡胶纳米颗粒的玻璃纤维。

[0009] 因此,本发明的例举方面提供玻璃纤维增强的聚合物复合材料,它包括基体聚合物和在该基体聚合物内分散的玻璃纤维,其中玻璃纤维的表面携带核-壳橡胶纳米颗粒的涂层。

[0010] 根据本发明的其他例举的方面,提供在制造玻璃纤维增强的聚合物复合材料中使

用的玻璃长丝和纤维。玻璃长丝和纤维包括携带含水施胶剂组合物涂层的玻璃长丝或纤维基底，该含水施胶剂组合物包括成膜聚合物，有机基硅烷偶联剂和核-壳橡胶纳米颗粒。

[0011] 本发明的进一步的例举方面还提供制造玻璃纤维的连续法，该方法包括引入熔融玻璃通过套管(bushing)内的多个孔隙，生产玻璃的熔融物流，允许该玻璃的熔融物流硬化，形成单独的长丝。单独的长丝可用含润滑剂，成膜树脂和有机基硅烷偶联剂的初始施胶剂组合物涂布，并一起结合，形成纤维。该方法可进一步包括施加核-壳橡胶纳米颗粒的涂层到纤维上。

[0012] 一些例举的实施方案提供玻璃纤维增强的聚合物复合材料，它包括多个单独的玻璃纤维的玻璃丝和树脂粘结剂，其中在该复合材料的树脂粘结剂内引入核-壳橡胶纳米颗粒。单独的玻璃纤维可形成通过树脂粘结剂保持在一起的玻璃纤维垫。该树脂粘结剂可包括0.1-20wt%的橡胶核-壳纳米颗粒，或0.5-10wt%wt%的橡胶核-壳纳米颗粒，基于该粘结剂内树脂的总量。橡胶核-壳纳米颗粒的平均粒度可以小于或等于250nm。该树脂粘结剂可由脲醛树脂，丙烯酸类树脂或其混合物形成。

[0013] 在一些例举的实施方案中，橡胶核-壳纳米颗粒的核由选自苯乙烯/丁二烯，聚丁二烯，硅橡胶(硅氧烷)，丙烯酸类橡胶及其混合物中的合成聚合物橡胶制造。

[0014] 在其他例举的实施方案中，该复合材料是沥青屋面板。

[0015] 在各种例举的实施方案中，提供在制造沥青屋面板中使用的改进的盖屋顶垫。改进的盖屋顶垫可包括由多个玻璃纤维和将单独的玻璃纤维保持在一起的树脂粘结剂组成的玻璃纤维垫。该树脂粘结剂可包括橡胶核-壳纳米颗粒。该树脂粘结剂可包括0.1-20wt%橡胶核-壳纳米颗粒，基于该粘结剂内的树脂总量。橡胶核-壳纳米颗粒的平均粒度可以小于或等于250nm。该树脂粘结剂可由脲醛树脂，丙烯酸类树脂或其混合物形成。橡胶核-壳纳米颗粒的核可由选自苯乙烯/丁二烯，聚丁二烯，硅橡胶(硅氧烷)，丙烯酸类橡胶及其混合物中的合成聚合物橡胶制造。

[0016] 在再一其他的例举实施方案中，提供改进的沥青屋面板，它包括由多个玻璃纤维和将单独的玻璃纤维保持在一起的树脂粘结剂组成的玻璃纤维盖屋顶垫和覆盖该玻璃纤维盖屋顶垫的沥青涂层。沥青涂层可包括无机粒状填料。沥青涂层可进一步含有在其内包埋的盖屋顶颗粒。在一些例举的实施方案中，玻璃纤维盖屋顶垫中的树脂粘结剂包括橡胶核-壳纳米颗粒。该树脂粘结剂可包括0.1-20wt%橡胶核-壳纳米颗粒，或0.5-10wt%橡胶核-壳纳米颗粒，基于粘结剂内的树脂总量。橡胶核-壳纳米颗粒的平均粒度可以是小于或等于250nm。该树脂粘结剂可由脲醛树脂，丙烯酸类树脂或其混合物形成。橡胶核-壳纳米颗粒中的核可由选自苯乙烯/丁二烯，聚丁二烯，硅橡胶(硅氧烷)，丙烯酸类橡胶及其混合物中的合成聚合物橡胶制造。沥青涂层可包括30-80wt%选自白云石，二氧化硅，石板灰和高碳酸镁中的无机粒状填料，基于填充的沥青的总重量。

[0017] 在各种例举的实施方案中，提供一种玻璃纤维增强的聚合物复合材料，它包括基体聚合物和在该基体聚合物内分散的玻璃纤维。玻璃纤维的表面可携带核-壳橡胶纳米颗粒的涂层。在其他的例举实施方案中，玻璃纤维的表面携带含核-壳橡胶纳米颗粒和成膜聚合物的混合物的涂层。在其他的例举实施方案中，玻璃纤维的表面携带在纤维制造过程中施加纤维上的初始施胶剂组合物的第一涂层，该初始施胶剂组合物包括核-壳橡胶纳米颗粒，成膜聚合物和有机基硅烷偶联剂。初始施胶剂组合物可含有烃蜡。

[0018] 在一些例举的实施方案中,通过结合多个拉细的玻璃长丝在一起,形成单独的纤维,制造玻璃纤维,和施加初始施胶剂组合物到单独的玻璃长丝上,之后将它们结合在一起。

[0019] 在一些例举的实施方案中,在结合单独的玻璃长丝之后,在纤维制造过程中施加辅助的初始施胶剂组合物的第二涂层到纤维上,其中辅助的初始施胶剂组合物包括额外的核-壳橡胶纳米颗粒和成膜聚合物。

[0020] 可通过一起结合多个拉细的玻璃纤维长丝,形成单独的纤维,制造玻璃纤维,其中玻璃纤维的表面携带在单独的玻璃长丝结合之前,施加到它们上的初始施胶剂组合物的第一涂层,该初始施胶剂组合物包括成膜聚合物和有机基硅烷偶联剂,和进一步其中玻璃纤维的表面携带在结合单独的玻璃长丝之后,在纤维制造过程中施加到纤维上的辅助的初始施胶剂组合物的第二涂层,该辅助的初始施胶剂组合物包括核-壳橡胶纳米颗粒和成膜聚合物。

[0021] 核-壳橡胶纳米颗粒的平均粒度可以小于或等于250nm。橡胶核-壳纳米颗粒中的核可由选自苯乙烯/丁二烯,聚丁二烯,硅橡胶(硅氧烷),丙烯酸类橡胶及其混合物中的合成聚合物橡胶制造。

[0022] 在一些例举的实施方案中,施加核-壳橡胶纳米颗粒和成膜树脂的混合物形式的核-壳橡胶纳米颗粒到增强的玻璃纤维上,和进一步其中 该混合物包括0.1-20wt%橡胶核-壳纳米颗粒,0.5-10wt%wt%橡胶核-壳纳米颗粒,基于该混合物中成膜树脂的总量。

[0023] 在一些例举的实施方案中,玻璃纤维增强的聚合物复合材料是屋面板.

[0024] 在一些例举的实施方案中,提供在制造玻璃纤维增强的聚合物复合材料中使用的玻璃长丝。玻璃长丝可包括携带初始施胶剂组合物的涂层的玻璃长丝基底,其中该初始施胶剂组合物包括成膜聚合物,有机基硅烷偶联剂和核-壳橡胶纳米颗粒。

[0025] 在其他的例举实施方案中,提供在制造玻璃纤维增强的聚合物复合材料中使用的玻璃纤维。该玻璃纤维可包括携带含成膜聚合物和核-壳橡胶纳米颗粒的涂层的玻璃纤维基底。

[0026] 玻璃纤维可由结合在一起的多个玻璃长丝组成,玻璃长丝的表面携带在长丝结合之前,施加到它们上的初始施胶剂组合物的第一涂层,其中该初始施胶剂组合物包括成膜聚合物,有机基硅烷偶联剂和核-壳橡胶纳米颗粒。

[0027] 玻璃纤维的表面携带在结合形成纤维的长丝之后施加到纤维上的辅助的初始施胶剂组合物的第二涂层,其中该辅助的初始施胶剂组合物包括额外的核-壳橡胶纳米颗粒和成膜聚合物。

[0028] 在其他的例举实施方案中,通过在一起结合多个拉细玻璃长丝,形成纤维,制造玻璃纤维,其中玻璃纤维的表面携带在单独玻璃长丝结合之前,施加到它们上的初始施胶剂组合物的第一涂层,其中该初始施胶剂组合物包括成膜聚合物和有机基硅烷偶联剂。玻璃纤维的表面可另外携带在结合单独的玻璃长丝之后施加到纤维上的辅助的初始施胶剂组合物的第二涂层,其中该辅助的初始施胶剂组合物包括成膜聚合物和核-壳橡胶纳米颗粒。

[0029] 核-壳橡胶纳米颗粒的平均粒度可以是小于或等于250nm。另外,橡胶核-壳纳米颗粒的核可由选自苯乙烯/丁二烯,聚丁二烯,硅橡胶(硅氧烷),丙烯酸类橡胶及其混合物中的合成聚合物橡胶制造。

[0030] 可施加核-壳橡胶纳米颗粒和成膜树脂的混合物形式的核-壳橡胶 纳米颗粒到玻璃长丝或纤维上,和进一步其中该混合物包括0.1-20wt%核-壳橡胶纳米颗粒,基于该混合物内成膜树脂的总量。

[0031] 在再进一步的例举的实施方案中,提供制造玻璃纤维的连续法,该方法包括引入熔融玻璃通过套管内的多个孔隙,生产玻璃的熔融物流,允许玻璃的熔融物流硬化,形成单独的长丝,用含润滑剂,成膜树脂和有机基硅烷偶联剂的初始施胶剂组合物涂布单独的长丝,和一起结合单独的长丝,形成纤维。该方法可进一步包括施加核-壳橡胶纳米颗粒的涂层到纤维上。

[0032] 可通过在初始施胶剂组合物内包括核-壳橡胶颗粒,施加核-壳橡胶颗粒到玻璃纤维上。

[0033] 在一些例举的实施方案中,通过在用含核-壳橡胶纳米颗粒和成膜聚合物的辅助的初始施胶剂组合物形成核-壳橡胶颗粒之后,通过涂布玻璃纤维,施加核-壳橡胶颗粒到玻璃纤维上。该初始施胶剂也可含有核-壳橡胶纳米颗粒。

[0034] 核-壳橡胶纳米颗粒的平均粒度可以是小于或等于250nm,且橡胶核-壳纳米颗粒的核可由选自苯乙烯/丁二烯,聚丁二烯,硅橡胶(硅氧烷),丙烯酸类橡胶及其混合物中的合成聚合物橡胶制造。

附图说明

[0035] 通过参考下述附图,可更好地理解本发明,其中:

[0036] 图1是阐述两种某些玻璃纤维垫的拉伸强度的数据的箱线图(box plot);

[0037] 图2是阐述两种某些玻璃纤维垫的撕裂强度的数据的箱线图;

[0038] 图3是阐述两种某些沥青屋面板的拉伸强度的数据的箱线图;

[0039] 图4是显示本发明的核-壳橡胶纳米颗粒对根据本发明制造的玻璃纤维缠绕的高压复合管道的爆裂强度影响的条形图;

[0040] 图5是显示这些核-壳橡胶纳米颗粒对图1的玻璃纤维缠绕的高压复合管道的层间剪切强度影响的图表;和

[0041] 图6是显示这些核-壳橡胶纳米颗粒对在其制造过程中,形成图4的玻璃纤维缠绕的高压复合管道所使用的玻璃纤维上产生的张力影响 的图表。

具体实施方式

[0042] 橡胶核-壳颗粒

[0043] 橡胶核-壳颗粒是若干专利中描述的已知的商业制品。例如,它们描述于EP2 053 083 A1,EP5 830 086 B2,U.S.5,002,982,U.S.2005/0214534,JP11207848,U.S.4,666,777,U.S.7,919,549和U.S.2010/0273382中,其中每一篇的公开内容在本文中通过参考全文引入。一般来说,它们由纳米颗粒组成,所述纳米颗粒具有热塑性或热固性聚合物壳和由合成聚合物橡胶,例如苯乙烯/丁二烯,聚丁二烯,硅橡胶(硅氧烷)或丙烯酸类橡胶制造的核。一般地,它们的平均粒度为小于或等于约250nm,更通常小于或等于约200nm,小于或等于约150nm,或甚至小于或等于约100nm和相当窄的粒度分布。它们商购于许多不同的来源,其中包括Kenaka Corporation of Pasadena,Texas。

[0044] 玻璃纤维的制造

[0045] 典型地通过连续制造法,制造玻璃纤维,其中熔融玻璃强制通过“套管”的孔隙,由此形成的熔融玻璃的物流硬化成长丝,和一起结合长丝,形成纤维或“粗纱”或“股线”。这类玻璃纤维的制造方法是已知的且描述于许多专利中。实例包括U.S.3,951,631,U.S.4,015,559,U.S.4,309,202,U.S.4,222,344,U.S.4,448,911,U.S.5,954,853,U.S.5,840,370和U.S.5,955,518,其中每一篇的公开内容在本文中通过参考全文引入。典型地通过这些方法生产玻璃纤维时的速率的数量级为4,000–15,000英尺/分钟(约1,220–4,572米/分钟)。因此,要理解,这种玻璃纤维制造工艺发生时的时间,也就是说,当熔融玻璃离开套管的时间和当完全施胶并形成的玻璃纤维或股线包装、储存和/或使用时的时间之间的时间段非常短,为一秒的若干分之几的数量级。

[0046] 可由任何类型的玻璃制造玻璃纤维。实例包括A-型玻璃纤维,C-型玻璃纤维,E-型玻璃纤维,S-型玻璃纤维,ECR-型玻璃纤维(例如,商购于Owens Corning的**Advantex®**玻璃纤维),Hiper-texTM,羊毛玻璃纤维及其组合。另外,合成树脂纤维,例如由聚酯,聚酰胺,芳族聚酰胺,及其混合物制造的那些也可包括在本发明的玻璃纤维垫内。类似地,也可包括由一种或多种天然存在的材料,例如棉,黄麻,竹子,苎麻,甘蔗渣,大麻,椰子壳纤维,亚麻(linen),洋麻,剑麻,亚麻(flax),赫纳昆叶纤维及其组合制造的纤维,同样可以是碳纤维。

[0047] 通常在玻璃长丝硬化之后,但在它们与拉细用旋转锭子接触之前,将含水涂层或“施胶剂”施加到玻璃长丝上。这种施胶剂典型地含有润滑剂以保护纤维避免因磨蚀而损坏,含有成膜树脂以辅助粘结纤维到聚合物上,该聚合物形成在其内使用纤维的复合材料的主体或基体,和含有有机基硅烷偶联剂以改进成膜树脂和基体聚合物对玻璃纤维表面的粘着。尽管可通过喷涂施加这种施胶剂,但典型地通过使长丝在含有施胶剂的衬垫或辊上在其表面上通过而施加它们。

[0048] 在各种不同的玻璃纤维增强的聚合物复合材料的制造中使用按照这一方式制造的施胶过的玻璃纤维。在大多数这些制造工艺中,结合施胶过的玻璃纤维与形成复合材料主体或基体的基体聚合物,之后在待制造的产品内以最终的形式排列玻璃纤维。在另一方法中,首先将施胶过的玻璃纤维组装成“预成型体”,然后用形成复合材料主体的基体树脂浸渍。这是制造屋面板中使用的方法,其中玻璃纤维被形成为自-支持的网状物(预成型体),和用沥青涂布如此制造的网状物,然后硬化,形成最终的沥青屋面板产品。

[0049] 当暴露于应力和当操作预成型体和/或用基体树脂浸渍时出现的力下时,在单独的施胶过的玻璃纤维没有彼此分离的意义上来说,在这一方法中所使用的玻璃纤维预成型体通常是自-支持的或者至少是内聚的。对于这一目的来说,施胶过的玻璃纤维通常用额外的成膜树脂涂布,使纤维粘结在一起。为了方便起见,在这一目的中所使用的涂料组合物在这一文献中被称为“粘结剂施胶剂(binder sizes)”。这些粘结剂施胶剂要理解为不同于作为其制造工艺的一部分,施加到玻璃长丝和纤维上的施胶剂组合物,后者在这一文献中被称为“初始施胶剂(incipient sizes)”或“初始施胶剂组合物”。

[0050] 根据上面,应当清楚的是制造玻璃纤维的方法和使用玻璃纤维的方法在工业上被视为彼此独立且不同的。由于这一原因,在玻璃纤维制造过程中出现的工艺步骤或操作典型地被称为“在线”步骤或操作。相反,在使用前面制造的玻璃纤维过程中,例如在制造玻璃

纤维增强的聚合物复合材料中出现的工艺步骤或操作典型地被称为“离线”步骤或操作。这一术语例如用于以上提及的U.S.5,840,370,以及U.S.8,163,664,U.S.7,279,059,U.S.7,169,463,U.S.6,896,963和特别地U.S.6,846,855中。这些专利每一篇的公开内容在本文中通过参考全文引入。这一术语也在本发明的公开内容中使用。

[0051] 玻璃纤维增强的聚合物复合材料

[0052] 本发明的各方面还涉及制造任何类型的玻璃纤维增强的聚合物复合材料。这些产品是工业上熟知的,且常常被称为“玻璃纤维增强的塑料”。它们由玻璃增强纤维和形成复合材料的主体或“基体”的聚合物树脂组成。为了方便起见,这些聚合物在这一文献中有时被称为“基体聚合物”。在这一情况的上下文中,“聚合物树脂”和“聚合物”也以它们最宽的意义使用,其中包括人造的合成树脂以及天然存在的树脂材料,例如沥青和类似物二者。

[0053] 本发明的玻璃纤维增强的聚合物复合材料可由任何类型的玻璃纤维制造。实例包括A-型玻璃纤维,C-型玻璃纤维,E-型玻璃纤维,S-型玻璃纤维,ECR-型玻璃纤维(例如,商购于Owens Corning的 **Advantex®** 玻璃纤维),Hiper-texTM,及其组合。

[0054] 本发明的玻璃纤维增强的聚合物复合材料也可包括由除了玻璃以外的材料制造的纤维,其实例包括合成树脂纤维,例如由聚酯,聚酰胺,芳族聚酰胺,及其混合物制造的那些。类似地,也可包括由一种或多种天然存在的材料,例如棉,黄麻,竹子,苎麻,甘蔗渣,大麻,椰子壳纤维,亚麻(linen),洋麻,剑麻,亚麻(flax),赫纳昆叶纤维及其组合制造的纤维,同样可以是碳纤维。类似地,本发明的玻璃纤维增强的聚合物复合材料也可包括非纤维填料,其实例包括碳酸钙,二氧化硅和硅灰石。优选地,本发明的玻璃纤维增强的聚合物复合材料含有不大于约5wt%非玻璃纤维和填料的组合总量,基于在该复合材料内的所有纤维和填料的重量。更优选,在本发明的玻璃纤维复合材料内的所有或基本上所有的纤维是玻璃纤维。

[0055] 类似地,本发明的玻璃纤维增强的聚合物复合材料可由任何树脂粘结剂制造,它们事先已经使用过或者将来可在制造玻璃纤维增强的塑料复合材料的主体或基体中用作基体聚合物。实例包括聚烯烃,聚酯,聚酰胺,聚丙烯酰胺,聚酰亚胺,聚醚,聚乙烯基醚,聚苯乙烯类,聚氧化物,聚碳酸酯,聚硅氧烷,聚砜,聚酸酐,聚亚胺,环氧化物,丙烯酸类,聚乙烯基酯,聚氨酯,马来酸树脂,脲树脂,三聚氰胺树脂,酚树脂,呋喃树脂,聚合物共混物,其合金和混合物。特别优选环氧树脂。

[0056] 应当在本发明的玻璃纤维增强的聚合物复合材料内包括的树脂粘结剂用量可广泛地变化,且可使用任何常规用量。在一些例举的实施方案中,在玻璃纤维垫情况下,树脂粘结剂的用量为约10-30wt%,更典型地约14-25wt%或甚至约16-22wt%,基于玻璃纤维垫作为整体的重量。

[0057] 可通过各种不同的制造技术,其中包括简单涂布和层压方法,制造玻璃纤维增强的聚合物复合材料,但最常见地通过模塑制造。通常使用两类不同的模塑方法,湿法模塑法和复合材料模塑法。在湿法模塑法中,在模塑之前,立即在模具内结合玻璃增强纤维和基体聚合物。例如,可通过湿铺料模塑法,制造根据本发明生产的玻璃纤维垫,其中湿法短切的玻璃纤维在从含水浆液中沉积到移动筛网上之后,用树脂粘结剂的含水分散体涂布,然后干燥并固化。所形成的非织造网状物是在它们的间隙处通过树脂粘结剂粘结在一起的随机分散的单独的玻璃长丝的组装件。

[0058] 如上所述,本发明的玻璃纤维垫包括将纤维保持在一起的树脂粘结剂。对于这一目的来说,可使用事先使用过或者可在将来在制造沥青屋面板中使用的玻璃纤维垫的制造中使用的任何树脂粘结剂作为本发明的树脂粘结剂。实例包括脲醛树脂,丙烯酸类树脂,聚氨酯树脂,环氧树脂,聚酯树脂等等。优选脲醛树脂和丙烯酸类树脂,同时甚至更优选脲醛树脂和丙烯酸类树脂的混合物。在这些混合物中,丙烯酸类树脂的用量所需地为约2-30wt%,更所需地约5-25wt%,或甚至约10-20wt%粘结剂内脲醛树脂和丙烯酸类树脂的结合量,以干燥固体为基础。

[0059] 应当在本发明的玻璃纤维垫内包括的树脂粘结剂的用量可以宽泛地变化,且可使用任何常规量。通常,树脂粘结剂的用量为约10-30wt%,更典型地约14-25wt%,或甚至约16-22wt%,基于玻璃纤维垫作为一个整体的重量。

[0060] 本发明中玻璃纤维垫的物理结构不是关键的,且事先用过或者可在将来制造沥青屋面板用玻璃纤维垫中使用的任何物理结构可用于制造本发明的玻璃纤维垫。例如,玻璃纤维的非织造网以及织造和非织造玻璃纤维织物或平纹棉麻织物(scrim)可用于制造本发明的玻璃纤维垫。

[0061] 然而,最常见的是,通过湿铺成网法,制造本发明的玻璃纤维垫,其中湿的短切玻璃纤维在由含水浆液沉积到移动筛网上之后,用树脂粘结剂的含水分散体涂布,然后干燥并固化。所形成的非织造网是在它们的间隙处通过树脂粘结剂粘结在一起的随机分散的单独的玻璃长丝的组装件。

[0062] 屋面板

[0063] 在一些例举的实施方案中,使用常规的生产方法,即通过施加熔融沥青涂料组合物到本发明的玻璃纤维网上,在仍然柔软的同时在这一沥青涂层内包埋砂子或其他盖屋顶的颗粒,然后一旦涂层沥青硬化,则细分如此形成的网状物成单独的屋面板,从而由以上所述的本发明的玻璃纤维垫制造本发明的沥青屋面板。可使用已经用过或者在将来使用在生产本发明的玻璃纤维垫和屋面板可能合适的任何生产方法。事先用过或者可在将来使用用于制造沥青屋面板的任何玻璃纤维垫可适合于在制造本发明的玻璃纤维垫和屋面板中使用。

[0064] 对于这一目的来说,事先用过或者可在将来使用用于制造沥青屋面板的任何沥青涂料组合物可合适地在本发明中用作沥青涂层。如以上所述的U.S. 7,951,240中描述的,这种沥青涂料组合物包括显著量的无机粒状填料。另外,它们可由各种不同类型和等级的沥青制造且也可包括各种不同的任选成分,例如聚合物改性剂,蜡和类似物。在此描述的任何不同等级的沥青,以及此处描述的任何不同的无机粒状填料和任选的成分可适合于制造本发明的屋面板。

[0065] 除了这些成分以外,在本发明中使用的沥青涂料组合物还包括无机粒状填料。对于这一目的来说,可使用已知在制造沥青屋面板中使用的任何无机粒状填料。例如,可使用方解石(粉碎的石灰石),白云石,二氧化硅,石板灰,高碳酸镁,除了粉碎的石灰石以外的岩粉和类似物。基于沥青涂层的全部重量,可使用数量级为30-80wt%的浓度,尽管约40-70wt%,或甚至约50-70wt%的浓度是更加典型的。

[0066] 如上所述,已知这些无机粒状填料中的一些会负面影响采用这些材料制造的沥青屋面板的撕裂强度。特别地,已知与由比较柔软的无机填料,例如方解石(粉碎的石灰石)和

类似物制造的其他情况相同的屋面板相比,显示出高硬度(即硬度大于约3Moh)的无机填料,例如白云石,二氧化硅,石板灰,高碳酸镁等生产具有较低撕裂强度的沥青屋面板。因此,在这一工业中常见的实践是使用方解石或其他柔软的无机粒状物作为沥青填料,至少当期望优异撕裂强度的沥青屋面板时。撕裂强度是重要的性能,因为它反映安装的屋面板抗破坏或者在其他情况下被大风撕裂屋顶基底的能力。据说这不可能是针对拉伸强度的情形,因为撕裂强度和拉伸强度通常并不彼此相关,至少沥青屋面板和在它们由其制造的玻璃纤维垫中是这样。确实,在这些产品中的一些中,撕裂强度和拉伸强度可甚至成反比。

[0067] 核-壳玻璃纤维垫

[0068] 根据本发明的各方面,已发现,可通过引入核-壳橡胶颗粒到本发明的沥青屋面板由其制造的玻璃纤维垫的制造所使用的树脂粘结剂内,克服或者在其他情况下,避免常规的沥青屋面板差的撕裂强度的问题。因此,根据本发明的各方面,可甚至通过在它们的沥青涂料组合物内包括硬的无机填料,例如白云石,二氧化硅,石板灰,高碳酸镁和类似物,来生产显示出优异撕裂强度的沥青屋面板。

[0069] 一旦本发明的沥青涂料组合物被施加到本发明的玻璃纤维垫上,则在它仍然柔软的同时,例如在常规的方式下,常规的盖屋顶的颗粒,例如砂子或类似物被施加到这一沥青涂层上并包埋在其内。然后允许沥青涂层硬化,和如此形成的硬化的网状物然后细分成单独的屋面板。

[0070] 已经提出了使用这些橡胶核-壳纳米颗粒的胶乳作为玻璃纤维垫用粘结剂。参见例如以上所述的EP 2 053 083 A1, EP 5 830 086 B2和U.S.2005/0214534。然而,在这些用途中,玻璃纤维粘结剂完全由这些橡胶核-壳纳米颗粒组成。相反,在本发明的一些例举的方面中,可小量,但适量引入这些橡胶核-壳纳米颗粒作为改进形成树脂粘结剂主体的聚合物树脂性能的添加剂。根据本发明的一些方面,在玻璃纤维垫的树脂粘结剂内包括的这些橡胶核-壳纳米颗粒的用量为约0.1-20wt%,更典型地约0.5-10wt%,或甚至约1-4wt%,基于该粘结剂内其他聚合物树脂的总量,即不包括橡胶核-壳纳米颗粒本身重量。

[0071] 同样已知,可通过在固体聚合物物料内包括这些橡胶核-壳纳米颗粒作为填料,提高该固体聚合物物料的拉伸强度(这通过其断裂韧度,剥离强度和搭接剪切强度来反映)。然而,如上所述,在沥青屋面板场所中,撕裂强度和拉伸强度彼此不相关。这示出于图1和2中,它们是显示采用不同常规粘结剂制造的玻璃纤维垫的拉伸强度和撕裂强度的箱线图。还参见图3,它是显示采用这些不同的玻璃纤维垫制造的沥青屋面板的撕裂强度的类似箱线图。如图1所示,采用粘结剂A制造的垫子的拉伸强度好于采用粘结剂B制造的垫子的拉伸强度。相反,用粘合剂A制造的垫子的撕裂强度(图2)和用粘合剂A制造的沥青屋顶板的撕裂强度(图3)均差于用粘合剂B制造的垫子和屋顶板的撕裂强度。这表明在沥青屋面板和它们的相关的玻璃纤维垫内撕裂强度和拉伸强度之间不存在直接的关系。这本身证明了本发明垫子和屋面板的改进撕裂强度是与现有技术所显示的改进的拉伸强度不同的现象。

[0072] 在本发明中所使用的橡胶核-壳纳米颗粒的壳可由基本上任何热塑性或热固性聚合物形成,只要它与形成本发明中所使用的玻璃纤维垫的树脂粘结剂所使用的聚合物相容即可。并且“相容”是指或者通过负面影响其物理或化学稳定性或者生成讨厌或不想要的副产物,形成壳的聚合物没有与树脂粘结剂负面反应。

[0073] 额外的玻璃纤维增强的复合材料

[0074] 根据其他例举的实施方案,通过组合模制成型,形成玻璃纤维增强的复合材料,其中在引入到模具内之前,增强玻璃纤维和基体聚合物被结合成“预浸渍料”。这种预浸渍料可具有其中玻璃纤维随机取向的自-支持物体形式,例如形成沥青屋顶板所使用的玻璃纤维片材或“面层(veil)”。另外,它们也可以是其中玻璃纤维在预定方向上取向的自-支持物体形式,例如形成复杂形状的负载承担产品使用的三维“骨架”,例如用于汽车悬架的所使用的摇臂。这种预浸渍体也可为由含有随机分布的短切玻璃纤维的基体聚合物组成的粒料,锭剂或聚集体形式。

[0075] 制造本发明的玻璃纤维增强的聚合物复合材料可使用的模塑工艺的具体实例包括注塑,刮板模塑,压模,真空袋模塑(vacuum bag molding),有心夹层环绕(mandrel wrapping),湿铺,切碎机喷枪施加(chopper gun application),长丝缠绕(filament winding),挤塑,拉挤成型,树脂压铸和真空辅助的树脂压铸。

[0076] 根据一些例举的实施方案,玻璃纤维增强的聚合物复合材料包括通过长丝缠绕或有心夹层环绕形成的承压容器,例如管道(管子)和罐,特别地其中基体聚合物是环氧树脂的这类产品。这种产品是熟知的且例如描述于以上提及的U.S.5,840,370和U.S.7,169,463中。正如这些专利中所述的,通常在特定的取向上通过绕旋转钢轴缠绕形成容器所需的一些或所有基体聚合物浸渍的连续玻璃纤维,制造这种承压容器。然后添加任何额外的基体聚合物,然后固化该基体聚合物并抽出心轴,从而生产产品容器。或者,可通过绕静止钢轴卷绕形成容器所需的一些或所有基体聚合物预浸渍的玻璃纤维的预形成的片材或面层,接着视需要,添加额外的基体聚合物,固化该基体聚合物和引出心轴,从而制造这种产品。进一步如这些专利中描述的,在纤维制造过程中,通常采用含有润滑剂,成膜树脂,和偶联剂(它通常为有机基硅烷)的粘结剂施胶剂,施胶形成这种产品所使用的玻璃纤维。

[0077] 根据本发明的一些例举的方面,可将核-壳橡胶纳米颗粒引入到初始施胶剂内,所述初始施胶剂被施加到玻璃纤维上,当制造它们时。已发现,从制造的角度考虑,按照这一方式引入这些纳米颗粒到纤维上不仅非常方便,而且当在各种不同的玻璃纤维增强的聚合物复合材料应用中使用时,有效地产生具有改进的增强性能的玻璃纤维。

[0078] 一般来说,根据本发明期望在本发明中所使用的核-壳橡胶颗粒的平均粒度比它们施加到其上的增强玻璃纤维的平均直径小100倍(即,小于1%),平均粒度比增强玻璃纤维小150倍(即小于0.67%)或甚至小200倍(即,小于0.5%)同样是令人感兴趣的。

[0079] 如上所述,已知可通过在物料内包括这些核-壳橡胶纳米颗粒作为填料,来提高固体聚合物物料的拉伸强度(这通过断裂韧度,剥离强度和搭接剪切强度来反映)。参见“Structure-Property Relationship In Core-Shell Rubber Toughened Epoxy Nanocomposites”,Ki Tak Gam提交给the Office of Graduate Studies of Texas A&M University的论文,部分满足2003年12月哲学博士学位的要求。然而,正如以上详述的,沥青屋面板的撕裂强度及其拉伸强度彼此不相关。这证明根据本发明制造的沥青屋面板的改进的撕裂强度是与现有技术中显示的改进的拉伸强度不同的现象。

[0080] 关于这一点,应当理解,固体聚合物物料的拉伸强度要理解为是其内聚强度的函数,即当在拉伸负载下时,物料将自身保持在一起的能力。相反,沥青屋面板的撕裂强度要理解为是完全不同现象的函数,即粘结剂施胶剂组合物涂布屋面板的玻璃纤维面层,以促进面层和随后施加的沥青涂层(基体聚合物)之间粘合的能力。此外,当使用核-壳橡胶颗粒

改进固体聚合物物料的拉伸强度时,使用充足的这些纳米颗粒来填充整个聚合物物料。相反,在本发明中使用用量少得多的核-壳橡胶纳米颗粒,因为这些纳米颗粒仅仅存在于玻璃纤维本身的表面上,而没有分布在形成本发明的玻璃纤维增强的聚合物复合材料主体的基体聚合物物料内。

[0081] 根据本发明,可在施加形成本发明的玻璃纤维增强的聚合物复合材料主体的基体聚合物之前,在任何时刻施加本发明的核-壳橡胶纳米颗粒到增强玻璃纤维上。因此,例如在它们被制造和储存之后,在作为生产本发明的玻璃纤维增强的聚合物复合材料的制造工艺的一部分的独立的施加步骤中,可施加核-壳橡胶纳米颗粒到在粘结剂施胶剂内的增强玻璃纤维上。

[0082] 或者,作为玻璃纤维制造工艺本身的一部分,在玻璃纤维制造过程中,它们可“在线”施加到玻璃纤维上。通常在一起结合这些长丝形成纤维之前,这通过在施加到形成玻璃纤维所使用的单独的玻璃长丝上的初始施胶剂组合物内包括这些核-壳橡胶纳米颗粒来进行。或者,它们在单独的含水施胶剂组合物内形成之后,可施加这些核-壳橡胶纳米颗粒到玻璃纤维上。为了方便起见,这些独立的施胶剂组合物在这一文献中被称为“辅助的初始施胶剂”。在第三方法中,可使用这两种工序,在形成玻璃纤维之前,一些核-壳橡胶颗粒被施加到在初始的施胶剂内的单独的长丝上,和其余在形成纤维之后,在辅助的初始施胶剂内施加。

[0083] 与使用这些方法无关,在线施加使得这些核-壳橡胶颗粒在玻璃纤维制造过程中被方便地施加,这本身省去了在随后本发明的玻璃纤维增强的聚合物复合材料的制造过程中,对单独的“离线”工艺步骤的需求。另外,在线施加核-壳橡胶纳米颗粒可降低最终施加到玻璃纤维上的成膜聚合物的用量,至少当在纤维制造过程中所使用的初始施胶剂组合物内包括纳米颗粒时。这是因为,为了促进核-壳橡胶纳米颗粒粘合到玻璃纤维上,纳米颗粒应当与成膜聚合物一起施加。因此,结合这些纳米颗粒与初始玻璃施胶剂将省去对第二、随后的成膜树脂涂层的需求。

[0084] 如上所述,可与合适的成膜树脂一起,施加本发明的核-壳橡胶纳米颗粒到玻璃纤维或长丝基底上。对于这一目的来说,可合适地使用事先用过或者可在将来在玻璃纤维和/或长丝施胶剂中作为成膜树脂使用的任何成膜树脂。

[0085] 正如本领域所理解的,常规的实践是,此时选择在初始施胶剂或粘结剂施胶剂内使用的成膜树脂,以选择与制造最终生产的玻璃纤维复合材料所使用的基体树脂相容的树脂。例如,若采用环氧树脂基体制造特别的玻璃纤维复合材料时,相容的环氧树脂通常被选择作为玻璃纤维施胶剂用成膜树脂。这一相同的惯常实践遵照本发明,即所需地选择在含有本发明的核-壳橡胶纳米颗粒的施胶剂内所使用的成膜树脂与待生产的玻璃纤维增强的聚合物复合材料中的基体树脂相容。

[0086] 进一步如上所述,本发明发现尤其在由环氧树脂制造玻璃纤维增强的聚合物复合材料中的使用,这是因为这些聚合物具有优异的物理性能(例如,拉伸强度)和耐化学性。对于这一目的来说,在一些例举的实施方案中,期望选择含有核-壳橡胶颗粒,中等分子量的线性双酚A型环氧树脂的施胶剂作为成膜树脂。在本发明的上下文中,“中等分子量”是指重均分子量为约10,000-250,000。优选重均分子量为15,000-100,000或甚至20,000-50,000。线性双酚A型环氧树脂是所需的,因为许多玻璃纤维增强的聚合物复合材料,和特别地要求

高强度和良好的耐化学性的那些由线性双酚A型环氧基体树脂制造。这些分子量是所需的，因为若其分子量太高，则环氧树脂不会有效地形成膜，和若其分子量太低，则在涂料设备内经历不想要的结晶。

[0087] 除了线性双酚A型环氧树脂以外，也可使用改性环氧树脂。例如，也可使用环氧可溶酚醛树脂(epoxy novolacs)。

[0088] 可与本发明的核-壳橡胶纳米颗粒一起使用作为成膜树脂的可商购的环氧树脂的具体实例是获自AOC的AD-502环氧含水乳液，获自DSM的Neoxil 962/D含水乳液，获自Momentive的EpiRez 5003，获自Momentive的EpiRez 3511环氧乳液。共混物也是有效的，特别地比例为95:5的AD-502+EpiRez 5003。

[0089] 可在含有本发明的核-壳橡胶纳米颗粒的含水施胶剂内存在的成膜树脂用量可以宽泛地变化，和可使用提供有效的涂料组合物的基本上任何用量。典型地，成膜树脂用量为含水施胶剂的约60-90wt%，以干燥固体为基础(即不包括水)。优选数量级为约65-85wt%或甚至73-77wt%的浓度，以干重为基础。

[0090] 具有组合颗粒的施胶剂

[0091] 如上所述，含有本发明的核-壳橡胶纳米颗粒的含水施胶剂也可含有成膜树脂。尽管这些成分中的每一种可独立地施加且包含在这一含水施胶剂组合物内，但在本发明的特别令人感兴趣的一实施方案中，这些成分是在这一含水施胶剂组合物中包含的乳化颗粒内一起结合。

[0092] 核-壳橡胶纳米颗粒以各种不同的形式商购。一种这样的形式是在纯(即不具有溶剂的)液体环氧树脂内分散的橡胶纳米颗粒的有机乳液。这些产品的实例包括获自Kaneka Belgium NV的CSR Liquid Epoxy Emulsions的Kane AceTM MX系列。这些液体环氧/橡胶纳米颗粒乳液包括在各种不同种类的液体环氧树脂(其中包括双酚-A型液体环氧树脂，双酚-F型液体环氧树脂，环氧化苯酚可溶酚醛树脂型液体环氧树脂，三缩水甘油基对氨基苯酚型液体环氧树脂，四缩水甘油基亚甲基二苯胺型液体环氧树脂和脂环族型液体环氧树脂)体系内约25-40wt%CSR(核壳橡胶纳米颗粒)的稳定分散液。它们是事先用于增韧环氧和其他基体树脂，其中包括形成玻璃纤维增强的聚合物复合材料所使用的基体树脂的商业上熟知的制品，例如长丝缠绕的管道和类似物。

[0093] 关于这一点，应当记住，本发明与现有技术制造含有核壳橡胶纳米颗粒的玻璃纤维增强的复合材料的显著区别是，在本发明中，在这些纤维与形成复合材料主体的基体树脂结合之前，在该复合材料的增强玻璃纤维上涂布核壳橡胶纳米颗粒。这完全不同于早期的技术，其中核壳橡胶纳米颗粒分散在整个基体树脂物料当中。因此，本发明与结合使用这些可商购的液体环氧核壳橡胶纳米颗粒乳液有关的现有技术的区别是，在本发明中，在这些纤维与基体树脂结合之前，这些乳液被用于形成在玻璃纤维上涂布的初始施胶剂。相反，在早期技术中，这些乳液被用于形成基体树脂本身。

[0094] 这些可商购的液体环氧/橡胶纳米颗粒乳液代表本发明的核-壳橡胶纳米颗粒的方便的来源，因为它们已经含有本发明的初始施胶剂中的两种主要的成分，即核壳橡胶颗粒和环氧树脂成膜剂。

[0095] 根据一些例举的实施方案，在可使用这些可商购的液体环氧/橡胶纳米颗粒乳液来制造本发明的初始施胶剂之前，它们被转化成含水乳液。这可容易地通过使用常规的高

剪切乳化技术来进行。例如,可使用常规的高剪切混合技术和常规的环氧-合适的表面活性剂,例如环氧乙烷/环氧丙烷嵌段共聚物,通过乳化含有25wt%橡胶纳米颗粒和75wt%液体环氧树脂的有机乳液,制造橡胶纳米颗粒与环氧树脂的重量比为25/75的橡胶纳米颗粒的含水施胶剂组合物。

[0096] 施加到本发明的玻璃纤维或长丝基底上的核-壳橡胶颗粒用量典型地占它们包含在其内的含水施胶剂组合物固体含量的约0.01-25wt%。更通常地,核-壳橡胶颗粒的用量为这些固体的约0.1-5wt%,约0.3to 2wt%,约0.5-1.5wt%,或甚至约0.7-1.3wt%。因此,典型地通过结合至少两种不同的含水树脂分散液,来制造本发明的橡胶纳米颗粒含水施胶剂组合物,其中一种的乳化树脂颗粒含有成膜树脂和核-壳橡胶纳米颗粒的组合,另一种乳化树脂颗粒仅仅含有成膜树脂。

[0097] 额外的成分

[0098] 除了成膜树脂以外,含有本发明的核-壳橡胶纳米颗粒的含水施胶剂组合物也可含有各种额外的任选成分。

[0099] 例如,这些含水施胶剂组合物可含有约5-30wt%,更通常地约8-20wt%,或甚至约10-15wt%的有机基硅烷偶联剂,基于固体含量。对于这一目的来说,可在本发明中使用事先用过或者可在将来用于提高成膜粘结剂树脂对玻璃纤维基底粘结强度的任何有机基硅烷偶联剂。另外,与粘结剂树脂的情况一样,应当选择有机基硅烷偶联剂与要使用的特定成膜粘结剂树脂是可相容的。

[0100] 有用的有机基硅烷偶联剂的具体实例是Silquest A-1524脲基硅烷,Silquest A-1100氨基硅烷,Silquest A-1387在甲醇内的甲硅烷化的聚联重氮亚胺,获自Momentive的Y-19139在乙醇内的甲硅烷化的聚联重氮亚胺,Silquest A-174甲基丙烯酰氧基硅烷,Silquest A-187环氧基硅烷,Silquest A-1170三甲氧基双-硅烷,Silquest A-11699三乙氧基双-硅烷,这些全部获自Momentive,和Silquest A1120。Silquest A-1524以及Silquest A-1387和Silquest A-1100的共混物优选与环氧树脂成膜树脂一起使用。

[0101] 可在本发明中使用的含橡胶纳米颗粒的含水施胶剂组合物中包括的另一成分是润滑剂。适合于这一目的的可商购的润滑剂的实例包括Kutex 6760(也称为Emery 6760)阳离子润滑剂,PEG400单油酸酯(PEG400MO,Emerest 2646),PEG-200单月桂酸酯(Emerest 2620),PEG400单硬脂酸酯(Emerest 2640),PEG600单硬脂酸酯(Emerest 2662)。典型地使用用量为施胶剂固体重量的0.001-2wt%,更典型地0.2-1wt%,或甚至约0.5wt%的阳离子润滑剂,例如Kutex 6760。与此同时,典型地使用用量为0.1-22wt%,更典型地约1-10wt%,或甚至约7wt%固体含量的PEG润滑剂。

[0102] 可在本发明中使用的含橡胶纳米颗粒的含水施胶剂组合物内包括的再一常规的润滑剂是蜡。在玻璃纤维含水施胶剂组合物内已经用过或者可用作润滑剂蜡的任何蜡可在本发明的橡胶纳米颗粒含水施胶剂组合物中用作蜡。Michelman Michemlube 280蜡是良好的实例。数量级为约0.1-10wt%施胶剂固体重量的浓度是有用的,同时优选约2-6wt%或甚至4-5wt%的浓度。

[0103] 可在本发明的含橡胶纳米颗粒的含水施胶剂组合物内包括的另外其他常规的成分包括醋酸,柠檬酸或其他有机酸,其用量足以有效地水解存在的硅烷,在Silquest A-1100情况下,其典型地要求pH约4-6。最终施胶剂的pH典型地在5-6.5范围内。

[0104] 其他添加剂,例如Coatosil MP 200多官能环氧低聚物,含水聚氨酯聚合物,例如获自Bayer的Michelman U6-01或Baybond PU-403,或者获自Chemtura的Witco W-296或W-298和类似物因它们已知的功能也可以常规用量包括在本发明的含橡胶纳米颗粒的含水施胶剂组合物内。

[0105] 水含量和负载

[0106] 使用常规的涂布设备以常规的方式,将本发明的含橡胶纳米颗粒的含水施胶剂组合物施加到它们的玻璃纤维和/或长丝基底上。因此,采用足量的水来配制它们,以便它们的流变学性能与常规的含水施胶剂基本上相同或至少相当。因此,这些含水施胶剂组合物典型地含有约2-10wt%的总固体含量,更通常地4-8wt%,或甚至5-7wt%,基于含水施胶剂组合物的总重量。

[0107] 另外,这些含纳米颗粒的含水施胶剂组合物还以常规的用量施加到它们的玻璃纤维和/或长丝基底上。例如,通常施加这些施胶剂组合物,其用量使得所获得的施胶过的玻璃纤维和长丝的LOI(点火时的损失(loss on ignition))为约0.2-1.5%,更典型地0.4-1.0%,或甚至0.5-0.8%。在这些施胶剂内核-壳橡胶纳米颗粒的浓度典型地为约0.3-2wt%,约0.5-1.5wt%,或甚至约0.7-1.3wt%的数量级,基于干燥固体,这意味着就LOI而言,施加到它们的玻璃纤维和/或长丝基底上的这些核-壳橡胶纳米颗粒的用量通常为约0.001-0.015%,更典型地约0.002-0.010%,或甚至约0.0025-0.0080%。

[0108] 操作例

[0109] 为了更加彻底地描述本发明,提供下述操作例。

[0110] 实施例1和对比实施例A

[0111] 通过常规的湿铺涂布工艺,制造两块玻璃纤维垫,其中湿法短切的玻璃纤维在从含水浆液沉积到移动筛网上之后,用树脂粘结剂的含水分散液涂布,然后干燥并固化。各自使用可商购的丙烯酸类胶乳(获自Dow Chemical的Rhoplex GL 720)和可商购的脲醛树脂胶乳(获自Momentive的FG 654A),制备施加到这两个网状物上的树脂粘结剂。选择所施加的树脂量,以便在这两种粘结剂内,丙烯酸类树脂对脲醛树脂的重量比相同,以干燥固体为基础(15/85),和进一步地以便施加到每一网状物上的粘结剂的总量基本上相同。实施例1的树脂粘结剂还包括1.7wt%可商购的橡胶核-壳纳米颗粒,尤其获自Kenaka Corporation of Pasadena, Texas的Kane Ace MX-113橡胶核-壳纳米颗粒,基于粘结剂内脲醛树脂和丙烯酸类树脂的结合重量。

[0112] 然后测试如此获得的玻璃纤维垫在纵向或横向上的拉伸强度和撕裂强度。由于玻璃纤维垫和与它们相关的沥青屋面板通常在横向弱于它们的纵向,因此,在横向上的拉伸强度和撕裂强度得到产品总强度较好的指示。

[0113] 除了这些试验以外,还通过岩粉垫的性能试验,测定这些玻璃纤维垫在横向上的撕裂强度。在这一试验中,每一垫子首先用相同量的粉化岩石着尘(dust),然后测量在横向上的撕裂强度。使用这一试验,因为它提供因随后施加的沥青涂层内包含的无机粒状填料可引起的对玻璃纤维垫性能的负面影响的良好模拟。对于每一样品来说,这一岩粉垫的性能试验进行三次,且以下报道了针对每一试验获得的平均值。

[0114] 在下表1中列出了所得结果:

[0115] 表1

[0116] 实施例1和对比例A的玻璃纤维垫的拉伸和撕裂强度

[0117]

	BW	LOI	横向拉伸	横向撕裂 (无岩粉)	横向撕裂 (有岩粉)	撕 裂 保 留%(RD 撕裂 /没有 RD 的 撕裂)
对比例 A	1.82	19.1	73	466	306	66
实施例 1	1.81	18.8	71	633	488	77

[0118] 在上表中,"BW"是指基重,它是固化的垫子的重量(玻璃纤维加固化的粘结剂)磅/100英尺²。与此同时,"LOI"是指点火时的损失,它是在这一工业中的标准测量方法,表明在粘结剂干燥并固化之后在网状物上残留的最初施加到网状物上的含水粘结剂部分%。可通过用BW乘以LOI,测定在干燥和固化之后,以干燥固体为基础,施加到网状物上的粘结剂的总量。

[0119] 根据表1可看出,在实施例1的粘结剂内橡胶核-壳纳米颗粒的存在基本上没有引起由这一粘结剂制造的玻璃纤维垫拉伸强度的影响(在表1内的差别在实验误差以内),但相对于对比例A的对照玻璃纤维垫,在横向这一垫的撕裂强度增加。另外,表1还表明尽管岩粉引起这两个垫子撕裂强度显著降低,但这一降低在对比例A的情况下更加突出。具体地,表1示出了这些橡胶核-壳纳米颗粒的存在使得实施例1的垫子保留77%它的起始撕裂强度,而对比例A的垫子保留仅仅66%它的起始撕裂强度,当这两个垫子被岩石着尘时。

[0120] 这一数据表明添加这些橡胶核-壳纳米颗粒会改进玻璃纤维垫横向上的撕裂强度,不仅在“原样制造(as-made)”(未涂布)的条件下,而且也在模拟的使用条件下。

[0121] 实施例2和对比例B

[0122] 制备8个额外的垫子,其中四个代表本发明,和四个是其中没有使用橡胶核-壳纳米颗粒的对照。使用与实施例1中所使用的相同工序和成分,制造这些垫子,所不同的是在代表本发明的粘结剂内包括的橡胶核-壳纳米颗粒量为1.85wt%。

[0123] 然后通过用由涂料沥青制造的沥青涂料组合物涂布该垫所获得的每一玻璃纤维垫,将垫子形成为沥青屋面板,其中该沥青涂料组合物还含有65wt%的方解石无机粒状填料,基于沥青涂料组合物作为一个整体。

[0124] 测量在纵向上每一屋面板的拉伸强度,如同在纵向和横向两个方向上每一屋面板的撕裂强度一样。另外,通过一起添加纵向和横向撕裂强度,测定每一屋面板的总撕裂强度。最后,通过屋面板的重量,归一化这些测量的撕裂强度和拉伸强度。

[0125] 在下表2中列出了所得结果。

[0126] 表2

[0127] 实施例2和对比例B的屋面板的拉伸和撕裂强度

[0128]

	纵向MD拉伸	横向撕裂	总撕裂
对比例B	192	1870	3317

实施例2	185	2037	3615
%变化	-3.65	8.93	8.98

[0129] 表2表明添加橡胶核-壳纳米颗粒到制造沥青屋面板所使用的玻璃纤维垫的粘合剂中赋予屋面板与它赋予垫子基本上相同的效果。特别地,表2表明与实施例1的玻璃纤维垫一样,采用这些纳米颗粒制造的沥青屋面板在横向显示比没有这些纳米颗粒制造的对照屋面板显著较大的撕裂强度。另外,表2进一步表明,在这一情况下,在纵向上而不是与以上实施例1报道的在横向,这些纳米颗粒还引起这些屋面板的拉伸强度略微下降。

[0130] 实施例3

[0131] 在下述实施例中,通过绕心轴缠绕事先已经用可商购的含水环氧基体树脂分散液浸渍过的玻璃纤维,制造长丝缠绕的高压复合管道。然后加热如此形成的缠绕,固化环氧基体树脂,然后引出心轴,生产最终的产品管道。

[0132] 通过以上所述的常规的玻璃纤维制造工艺,制造每一复合材料的制造所使用的玻璃纤维,其中拉细的玻璃长丝在结合成纤维之前,用初始施胶剂涂布。进行三个不同的实验。在代表现有技术的第一实验中,初始施胶剂不含核-壳橡胶纳米颗粒。在其余两个实验中,初始施胶剂分别含有0.5wt%核-壳橡胶纳米颗粒和1wt%核-壳橡胶纳米颗粒。

[0133] 在下表3中列出了施加到每一玻璃纤维上的初始施胶剂用量,同时在下表4中列出了每一初始施胶剂的具体组成。

[0134] 表3

[0135] 施胶剂负载

[0136]

实施例	施胶剂内的橡胶颗粒%	LOI%	码数,码/磅	Tex,g/kg
对照	0	0.55	243.98	2033.20
4	0.5	0.57	251.74	1970.51
5	1.0	0.63	251.69	1970.94

[0137] 表4

[0138] 初始施胶剂的化学组成

[0139]

成分		浓度, wt%固体		
名称	功能	对照	实施例 1	实施例 2
柠檬酸	pH 控制	0.53	0.53	0.53
脲基硅烷	偶联剂	13.02	13.03	13.04
含水环氧树脂乳液		77.46	76.42	73.42
含水纳米颗粒乳液*		0	2.01	4.00
PEG 400	润滑剂	3.89	3.92	3.92
蜡	润滑剂	4.69	4.70	4.70
阳离子润滑剂	润滑剂	0.39	0.39	0.39

[0140] *Kaneka's Kane AceTM MX-125环氧基乳液的含水乳液,其含有75wt%环氧树脂和25wt%核壳橡胶纳米颗粒。

[0141] 对如此获得的长丝缠绕的复合管道进行两个不同的分析试验。在第一试验中,测定所得产品管道的爆裂强度。在第二试验中,根据NOL Ring试验方法,评估No.AD0449719, Naval Ordnance Laboratory, White Oak, Maryland, 测定当暴露于沸水下500小时时产品管道的层间剪切强度(ILSS)。除了这些分析试验以外,测定并记录在每一管道的制造期间,在缠绕操作过程中,在制造管道所使用的玻璃纤维上产生的张力。在图3-6中列出了所得结果。

[0142] 如图3所示,本发明的产品管道的爆裂强度比对照管道的爆裂强度大约8-11%。这表明本发明的核-壳橡胶纳米颗粒提供根据本发明 制造的玻璃纤维增强的聚合物复合材料机械性能的显著改进。

[0143] 与此同时,图4示出了在暴露于沸水下500小时之后,本发明的核-壳橡胶纳米颗粒基本上没有赋予本发明的产品管道的层间强度负面影响。这表明本发明的核-壳橡胶纳米颗粒没有以任何显著的方式负面影响本发明的玻璃纤维增强的聚合物复合材料的耐化学性。

[0144] 最后,图5表明在形成本发明的长丝缠绕的复合管道所使用的缠绕操作期间在玻璃纤维上产生的张力基本上没有受到本发明的核-壳橡胶纳米颗粒影响。这表明本发明的核-壳橡胶纳米颗粒没有以任何显著的方式负面影响生产本发明的玻璃纤维增强的聚合物复合材料所使用的制造工艺。

[0145] 尽管以上仅仅描述了本发明的数个实施方案,但应当理解可在没有脱离本发明的精神和范围的情况下做出许多改性。例如,可能且甚至期望在某些情况下,结合本发明的核-壳橡胶纳米颗粒技术与制造玻璃纤维增强的聚合物复合材料的其他技术。

[0146] 例如,以上提及的共同受让的U.S.5,840,370描述了制造玻璃/聚合物预浸渍体的方法,其中形成最终的玻璃纤维增强的聚合物复合材料的一些或所有基体聚合物的“在线”施加作为玻璃制造工艺的一部分。可通过首先施加本发明的核-壳橡胶纳米颗粒,接着第二

用聚合物复合材料的基体聚合物浸渍如此形成的涂布的玻璃纤维,从而结合该技术与本发明的技术。

[0147] 所有这些改性意欲包括在仅仅通过下述权利要求限制的本发明的范围,和相关的本发明的一般概念内。

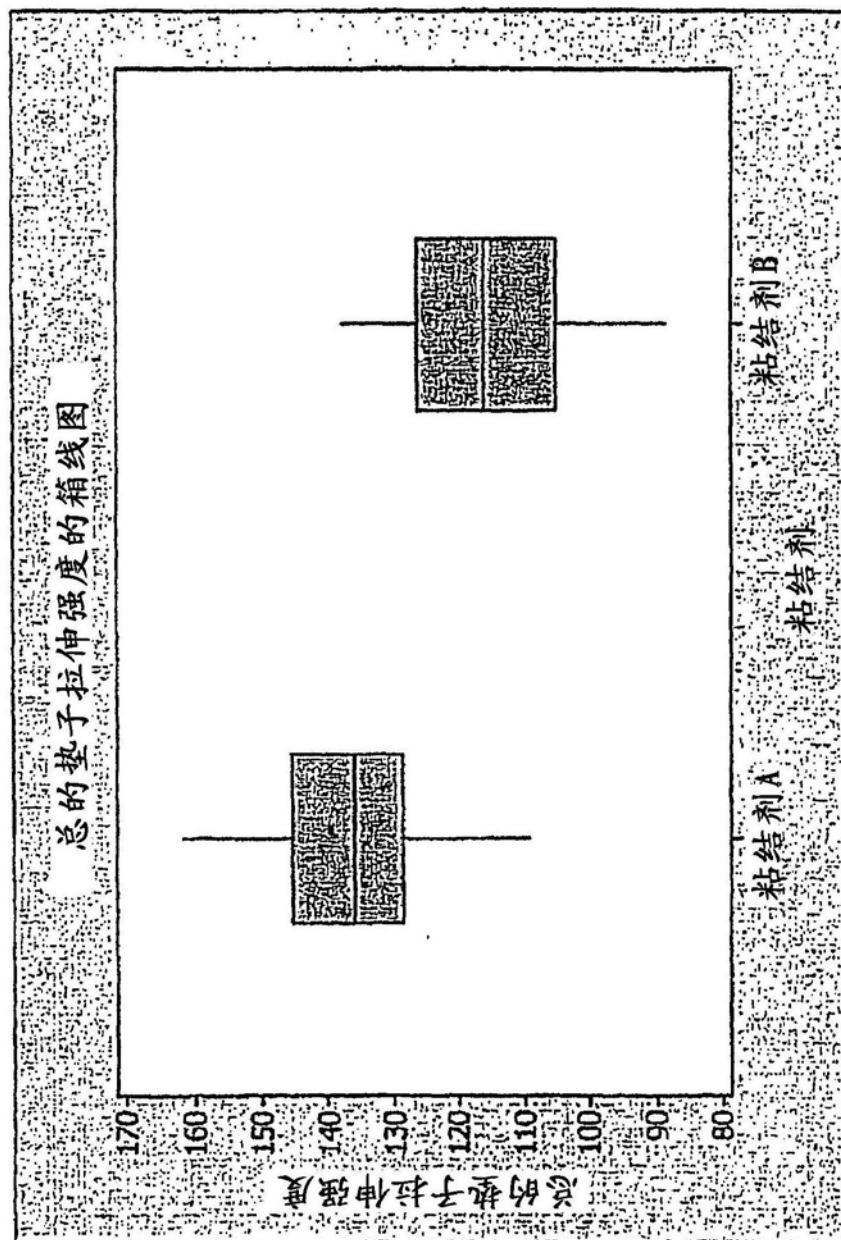


图1

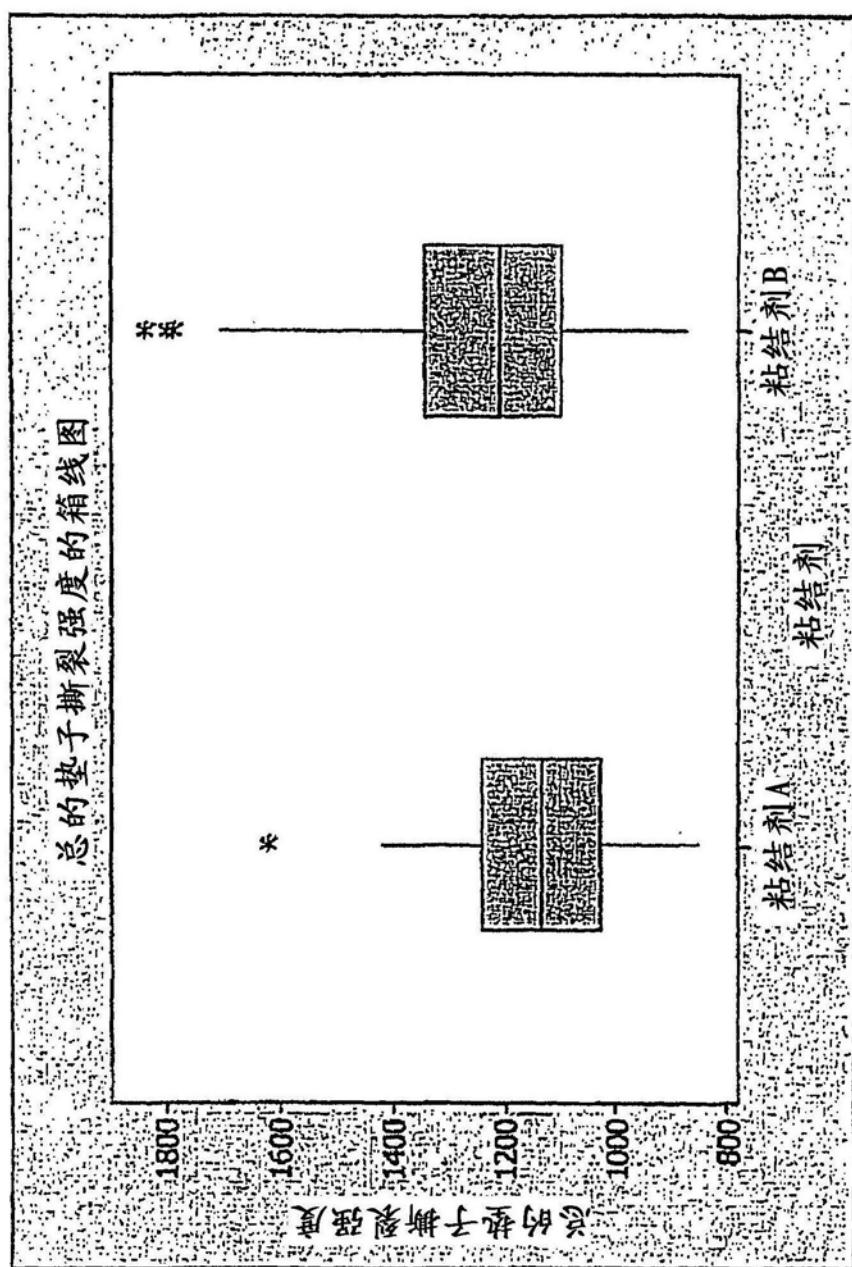


图2

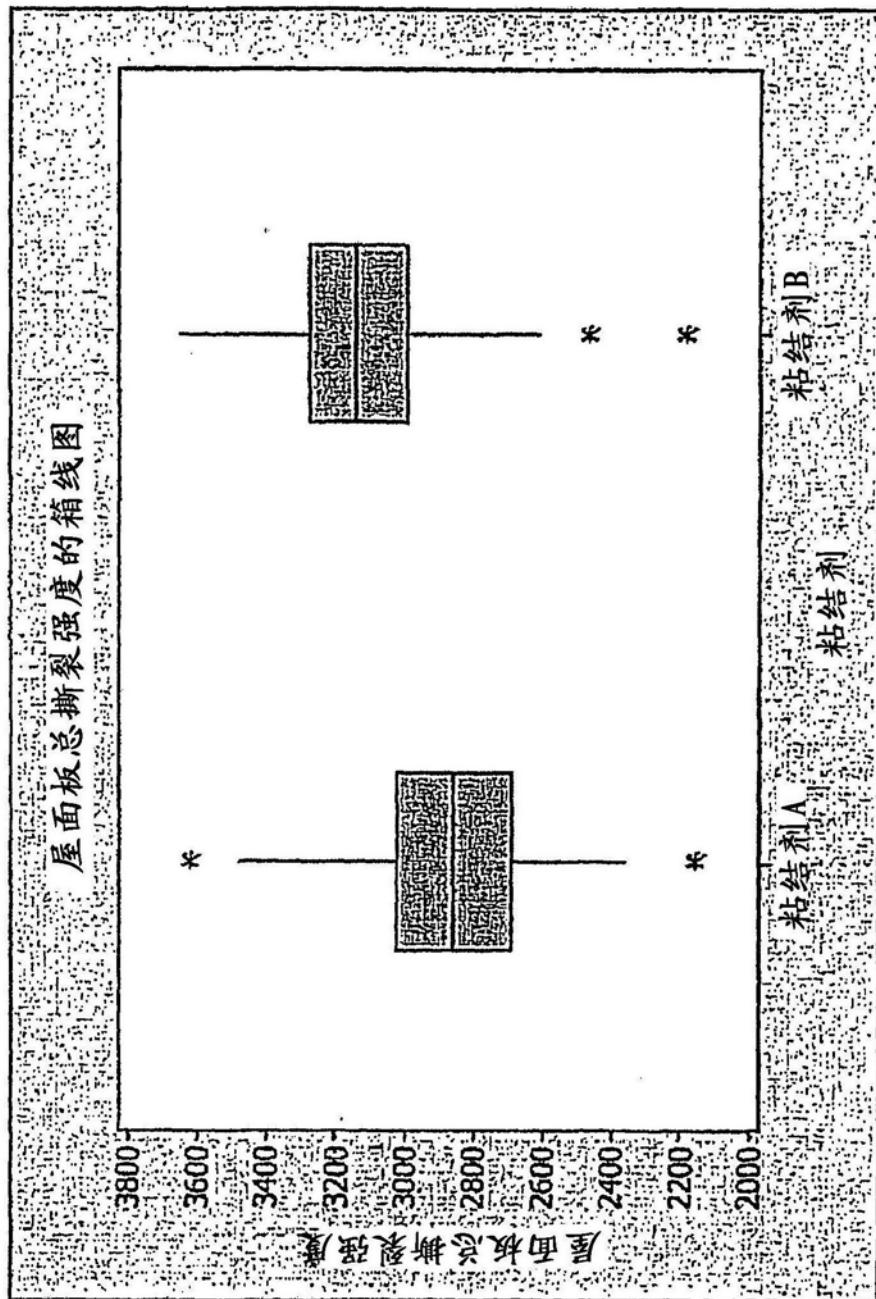


图3

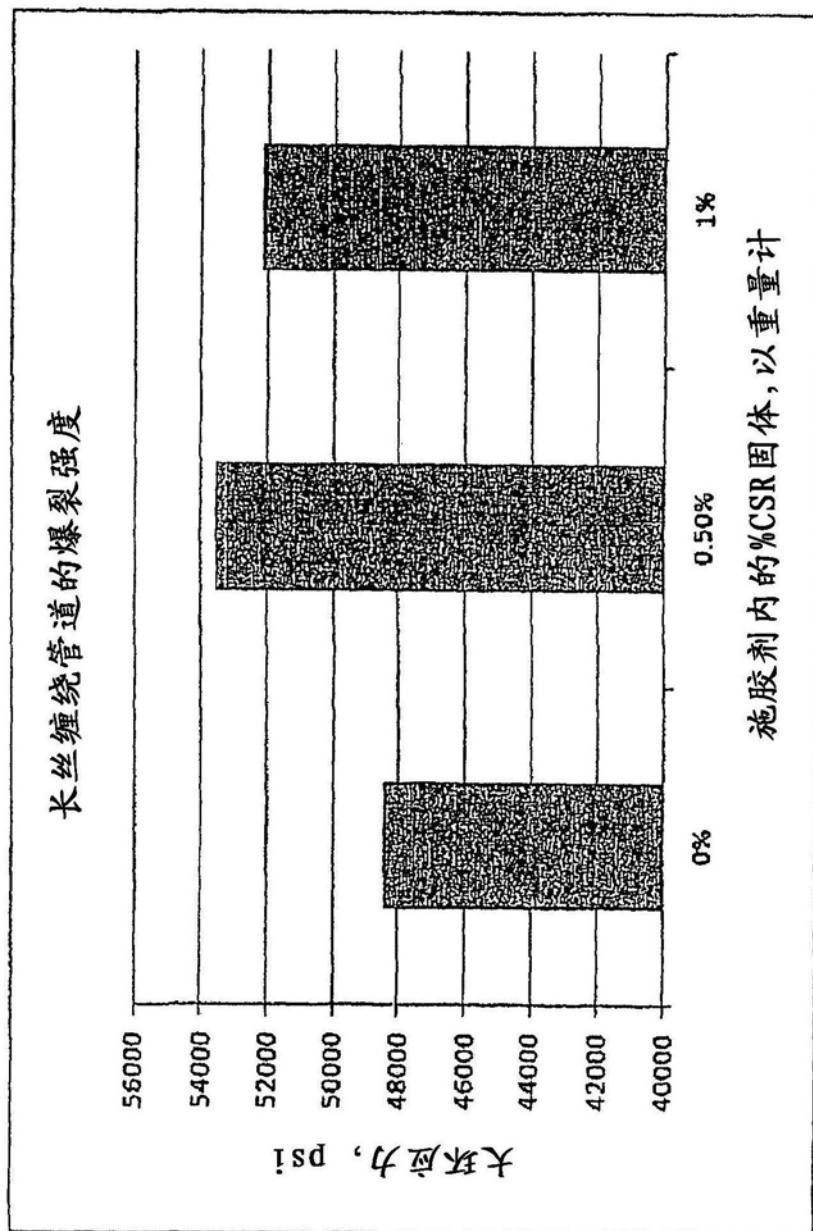


图4

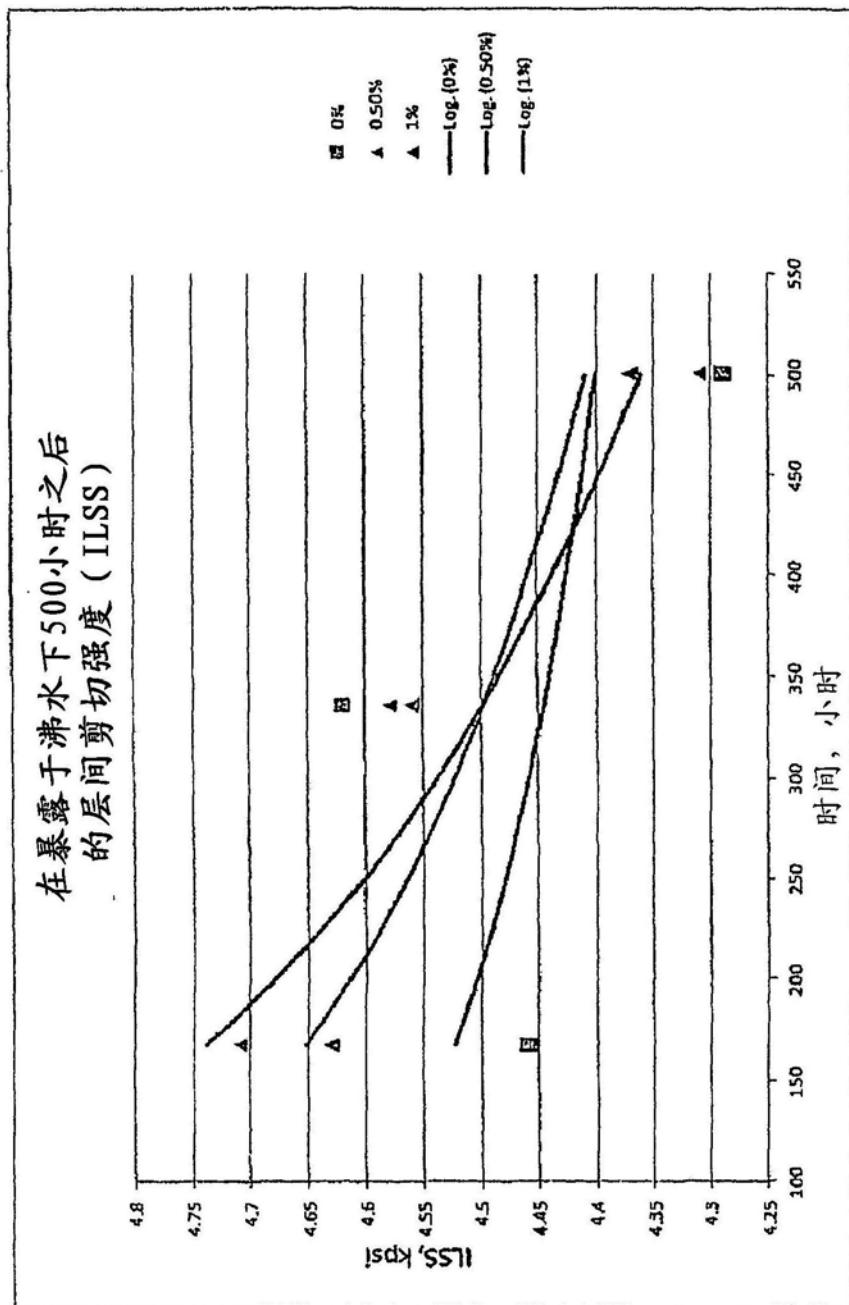


图5

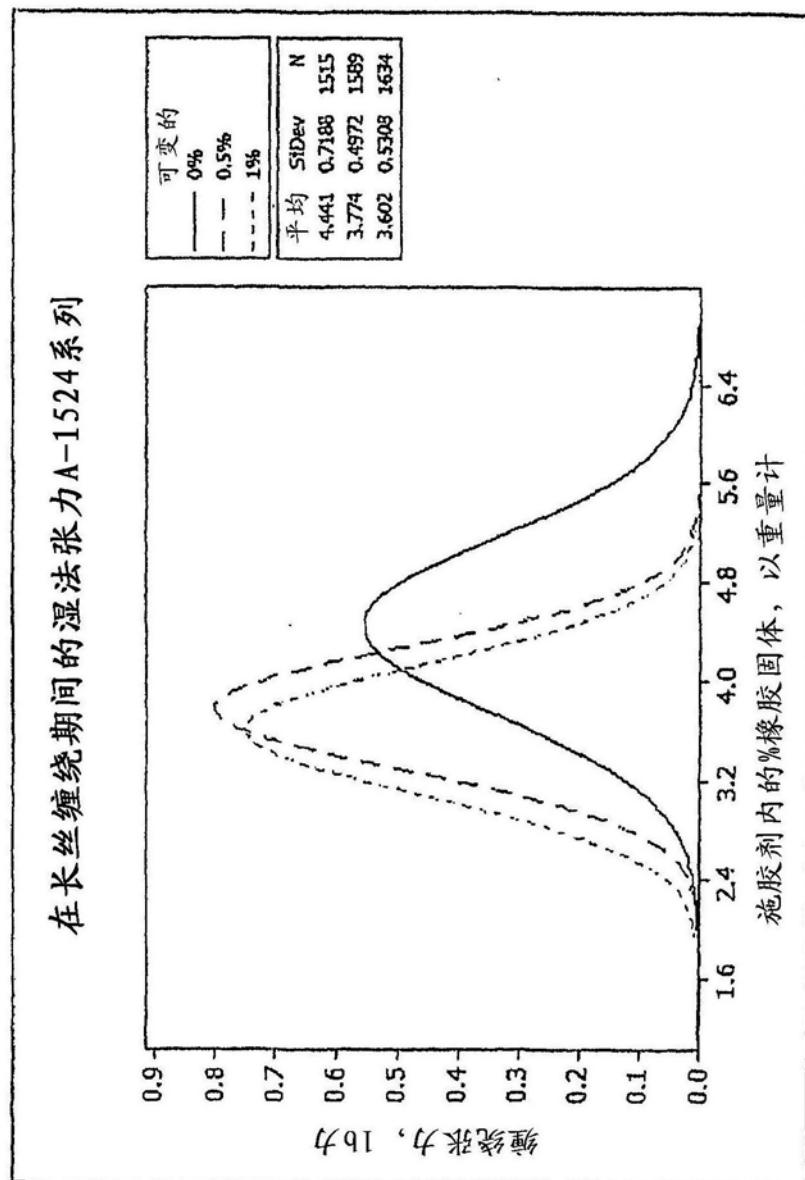


图6