

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480004673.9

[51] Int. Cl.

C03C 25/28 (2006.01)

C03C 25/30 (2006.01)

C08J 5/08 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年12月9日

[11] 授权公告号 CN 100567191C

[22] 申请日 2004.2.23

[21] 申请号 200480004673.9

[30] 优先权

[32] 2003.2.24 [33] US [31] 10/372,370

[86] 国际申请 PCT/US2004/005301 2004.2.23

[87] 国际公布 WO2004/076374 英 2004.9.10

[85] 进入国家阶段日期 2005.8.19

[73] 专利权人 赛拉尼斯国际公司

地址 美国德克萨斯州

[72] 发明人 C·R·基 R·法瓦哈

[56] 参考文献

US5491182A 1996.2.13

WO96/15075A1 1996.5.23

审查员 曲燕

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 庞立志

权利要求书1页 说明书9页

[54] 发明名称

玻璃施胶组合物

[57] 摘要

本发明涉及一种在玻璃纤维上使用的施胶组合物，该玻璃纤维是用来使用于形成纤维增强塑料(FRP)的塑性树脂增强的。该施胶组合物包含一种从选自羟基、苯基和烷氧基化官能团组成的一组的至少一种官能性单体生成的共聚物。用本发明施胶组合物施胶的玻璃纤维对用于形成FRP的树脂具有优异的可兼容性，如同由低水平白色玻璃所看到的。

1. 一种包含塑性树脂和玻璃纤维的纤维增强塑料，其中，该塑性树脂是乙烯酯树脂；

且所述玻璃纤维已在其上直接涂布了一种成膜官能性共聚物组合，其中，所述官能性共聚物的分子量为大于 55,000 且小于或等于 2,000,000，该组合物包含：

a) 0.1 - 30 wt%官能性单体单元，该单体单元选自下列组成的一组：羟基官能性单体单元，包含不直接附着到不饱和烯键上的苯基的苯基官能性单体单元，烷氧基化官能性单体单元，及其混合物，其中，所述烷氧基化官能性单体单元有式 $-(RO)_n-$ ，式中 R 是甲基、乙基、丙基或丁基、或其混合物，且 n 是 1 - 50；和

b) 70 - 99.9 wt%一种或多种非官能性烯键不饱和单体单元。

2. 权利要求 1 的纤维增强塑料，其中，所述成膜官能性共聚物包含 0.2 - 20 wt%所述官能性单体单元。

3. 权利要求 1 的纤维增强塑料，其中，所述羟基官能性单体单元为丙烯酸羟基乙酯或丙烯酸羟基丙酯。

4. 权利要求 1 的纤维增强塑料，其中，所述官能性共聚物包含 70 - 99 wt%乙酸乙烯酯单体单元。

5. 权利要求 1 的纤维增强塑料，其中，所述苯基官能性单体单元包含（甲基）丙烯酸苯氧基乙酯。

## 玻璃施胶组合物

### 技术领域

本发明涉及一种有一种含有苯基、羟基或烷氧基官能度的共聚物的玻璃施胶组合物。该组合物提供与聚合物树脂材料的优异兼容性，如同在“白色玻璃”数量低方面所看到的。

### 背景技术

一种施胶组合物或化学处理一般是在其形成之后不久就施用到所有玻璃纤维上，作为保护玻璃纤维在加工期间免于断裂和刮伤的一种手段。如本文中所使用的，玻璃纤维总体上系指一股或多股熔融玻璃衰减形成的连续玻璃纤维长丝至连续玻璃纤维长丝汇集在一起时形成的线材。

玻璃纤维可用于为用于形成纤维增强塑料（FRP）的聚合物树脂材料提供增强。玻璃纤维因其高的拉伸强度、耐热性和耐湿性而能给聚合物材料提供尺寸稳定性。除了在制造期间保护玻璃纤维外，该施胶组合物还改善了该玻璃纤维与基体树脂的兼容性。

玻璃纤维与树脂基体之间的兼容性或不兼容性的一个尺度是所谓白玻璃的存在。本文中所使用的“白玻璃”，系指在一种透明的玻璃纤维增强树脂片材中，当放在黑色背景上时，可以看见白色玻璃纤维线材。白色玻璃的显示指出施胶的玻璃纤维与树脂之间缺乏接触。这种缺乏接触一般导致较低强度板材。

用来使塑性树脂基体增强的玻璃纤维的施胶是众所周知的。例如，美国专利 No. 3,997,306 公开了一种玻璃纤维胶，该胶含有一种苯酚环氧树脂、含有一个或多个未酯化羧基的多羧酸的部分酯与含有不止一个环氧基的化合物的反应产物、氨基甲硅烷偶合剂、甲基丙烯酰氧烷基三烷氧基甲硅烷、和非离子型表面活性剂。

美国专利 No. 4,126,729 公开了涂有水性胶的枪粗纱玻璃纤维，该水性胶包含与一种乙酸乙烯酯-乙烯共聚物和一种乙酸乙烯酯共聚物组合的一种环氧化聚乙酸乙烯酯共聚物。

美国专利 No. 4,457,970 公开了在该玻璃上有水性处理组合物或

其干燥残留物的处理玻璃纤维线材。该处理组合物有一种含乙烯基偶合剂、环氧化热塑性聚合物或共聚物、在未水解和/或部分水解条件下可有机反应的甲硅烷偶合剂或者环氧化聚合物或共聚物与可有机反应甲硅烷偶合剂的相互作用产物、和一种玻璃纤维润滑剂。美国专利 No. 4, 789, 593 公开了用水性化学处理组合物处理的玻璃纤维, 该组合物有一种极性热塑性成膜聚合物、偶合剂和润滑剂。该热塑性成膜聚合物的水性乳状液有低于约 1.5 脂肪族双键/mol 聚合物的平均脂肪族不饱和量, 且其脂肪族不饱和与芳香族不饱和之比不超过 0.1。

美国专利号 5, 491, 182 和 5, 665, 470 描述了其聚合物平均分子量低于 55, 000 的施胶组合物。该聚合物施胶组合物可以从任何数目的不同单体包括含有甲基丙烯酸环氧丙酯和丙烯酸羟丙酯的实例生成。该专利解决了提高 FRP、尤其在丙烯酸类树脂中的透明度的问题。

美国专利申请 10/283, 406 描述了同时含有酸和羟基官能度的玻璃纤维共聚物粘结剂。该粘结剂进一步交联, 形成一种连续粘结的玻璃纤维拼合体 (mess)。

理想的是, 该施胶组合物能在该玻璃纤维与用于形成增强塑料的聚合物基体之间提供非常良好的兼容性。

令人惊讶的是, 已经发现, 包含一种含有苯基、羟基、或烷氧基官能度的共聚物粘结剂的施胶组合物提高了玻璃纤维与树脂基体之间的兼容性, 如同白色玻璃减少所看到的。

## 发明内容

本发明涉及用来使纤维增强塑料形成时所使用的塑性树脂增强的玻璃纤维上使用的施胶组合物。该施胶组合物包含从至少一种选自羟基、苯基和烷氧基官能团组成的一组的官能性单体生成的共聚物。

本发明也涉及用这样的施胶组合物处理的玻璃纤维和从这样处理的玻璃纤维制备的 FRP。

## 具体实施方式

本发明涉及包含有羟基、苯基、和/或烷氧基官能团的共聚物粘结剂的施胶组合物。本文中所使用的烷氧基官能的和烷氧基化官能这些术语用来代表同一官能度。该施胶组合物是一种或多种热塑性成膜聚

合物粘结剂加上辅助剂例如润滑剂和甲硅烷的一种组合。该施胶可用于对可以用来形成玻璃纤维增强塑料的玻璃纤维施胶。本文中使用的共聚物系指一种由至少两种不同单体组成的聚合物。它可以含有多种不同单体中的三种。该共聚物可以有规、嵌段、星形或其它已知聚合物结构。

该共聚物施胶粘结剂是从至少一种羟基、苯基、或烷氧基化官能性单体、或其混合物生成的。该共聚物中一种或多种官能性单体的总水平是 0.1 ~ 30 wt%、较好 0.2 ~ 20 wt%。所生成的共聚物是非水溶性的而且将作为聚合物乳状液或分散液存在。

可用于生成本发明中所使用的共聚物的羟基单体包括但不限于(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丁酯、丙烯酸 2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、一甲基丙烯酸-甲氧基聚乙二醇酯、甲基丙烯酸乙氧基化羟乙酯、一甲基丙烯酸丙二醇酯。该羟基单体也可以是可共聚的表面活性剂单体, 例如烯丙基聚乙二醇醇、4-乙烯基丁基聚乙二醇醚、聚乙二醇醚的甲基丙烯酸酯。

苯基官能性单体包括含有不直接附着到不饱和烯键上的苯基的单体。因此, 不会包括苯乙烯、甲基苯乙烯、和二乙烯基苯。本发明中可用的苯基官能性单体的实例包括但不限于丙烯酸 2-苯氧基乙酯、甲基丙烯酸 2-苯氧基乙酯、丙烯酸乙氧基化壬基苯酚酯、甲基丙烯酸乙氧基化壬基苯酚酯、丙烯酸烷氧基化壬基苯酚酯; 多环苯基化合物包括蒽和菲衍生物例如 9-甲基丙烯酰氧基蒽、9-甲基丙烯酰氧甲基-10-甲基蒽、2-羟基-4-甲基二苯甲酮、和 4-N,N-二甲基氨基二苯甲酮。

烷氧基化官能性单体是那些有式-(RO)<sub>n</sub>-者, 式中 R 是甲基、乙基、丙基、或丁基、或所述基团的混合物。重复单元数目 (n) 是 1 ~ 50、较好 1 ~ 30、最好 5 ~ 20。

官能性共聚物除官能性单体外还将含有至少一种其它烯键不饱和单体。以总单体为基准, 其它烯键不饱和单体可以在可高达 99.9 wt% 的水平上。业内技术人员将认识到, 可以对不同的单体和所述单体的百分率进行优化, 以得到该共聚物中所希望的终端使用性能。例如, 可以使用疏水性单体来提高该玻璃纤维的耐水性。也可以使用单体来调整该共聚物的 T<sub>g</sub>, 以满足终端应用要求。可用的单体包括但不限于(甲基)丙烯酸酯、马来酸酯、(甲基)丙烯酰胺、衣康酸酯、苯乙

烯类、丙烯腈、氮官能性单体、乙烯酯、醇官能性单体、和不饱和烃。较好该共聚物是没有热固性单体例如丙烯酸环氧丙酯或甲基丙烯酸环氧丙酯的。

较好该共聚物是从乙烯酯单体生成的。乙烯酯单体包括但不限于乙酸乙烯酯、甲酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、异丁酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、叔碳(versatic)酸乙烯酯、2-乙基己酸乙烯酯。在一种较好实施方案中,该聚合物粘结剂含有以聚合物总量为基准 50~99.9 wt%、较好 70~99 wt%的乙烯酯单体。一种较好的实施方案是一种含有乙酸乙烯酯、丙烯酸丁酯、和一种官能性单体的聚合物。已经发现,丙烯酸丁酯单体的使用会有助于使甲基丙烯酸羟乙酯结合到乙酸乙烯酯共聚物中。

在另一种实施方案中,该共聚物主要含有丙烯酸类单体。

也可以使用低水平的交联性单体来生成该聚合物,尽管交联一般增加不兼容性,因而不会以任何大数量存在。如业内已知的,也可以使用链转移剂,以期调节链长和分子量。该链转移剂可以是多官能的,从而产生星形聚合物。

该施胶组合物可以含有一种或多种聚合物粘结剂。该粘结剂可以由单一官能化粘结剂、官能化粘结剂的混合物、或者与一种或多种非官能化均聚物或共聚物共混的官能化粘结剂组成。在一种实施方案中,使一种高度官能化的共聚物与一种乙酸乙烯酯均聚物或共聚物共混。最终聚合物粘结剂组合物中官能性单体的水平将是以聚合物固体总重量为基准的 0.1~30 wt%。

该施胶组合物中共聚物粘结剂及其它粘结剂,在用业内已知的手段形成的水性乳状液或分散液中呈水不可溶聚合物的形式。较好,该聚合物是用业内已知的手段由自由基乳液聚合生成的。该乳状液胶乳可以用间歇法、半间歇法、或连续法生成。该乳状液可以用表面活性剂、胶体、或其组合稳定。

该共聚物的重均分子量一般是 30,000~2,000,000,较好 30,000~400,000。已经发现,就加工而言,有利的是该共聚物粘结剂的分子量大于 55,000、较好大于 60,000。

该施胶组合物将含有 1~50%、较好 2~25%、更好 5~10%该共聚物粘结剂。

该施胶组合物将含有大比例的水、较好 50 wt%以上。更好，该施胶组合物含有约 75 wt%以上的水。该施胶组合物，因要用于将该胶施用到玻璃纤维上的方法而异，其固体水平将是 1~50%、较好 2~25%、最好 5~10%。该固体水平是共聚物粘结剂、其它聚合物粘结剂、和辅助剂的一种组合。

该共聚物施胶组合物可以任选地用一种或多种辅助剂例如甲硅烷偶合剂、润滑剂、抗静电剂、和消泡剂配制。以该共聚物粘结剂的重量为基准，该辅助剂的添加水平一般低于 20%。

以施胶组合物的总重量为基准，该施胶组合物可以含有约 0.01~约 5 wt%甲硅烷偶合剂、较好约 0.1~约 2 wt%偶合剂。任何适用的甲硅烷偶合剂例如 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基甲硅烷均可采用。一种实例性甲硅烷偶合剂是可以以商品名 Silane A-174 购自 OSI Specialties 公司（美国康涅狄格州丹布里）的。其它实例性偶合剂包括乙烯基三氯甲硅烷、乙烯基三乙氧基甲硅烷、乙烯基三乙酰氧基甲硅烷和乙烯基三甲氧基甲硅烷，这些全都可以购自 OSI Specialties 公司。

以施胶组合物的总重量为基准，该施胶组合物可以含有约 0.05~约 1.0 wt%适合用于这样的施胶组合物的润滑剂、较好约 0.1~约 0.25 wt%润滑剂。实例性阳离子型聚乙烯亚胺聚酰胺盐润滑剂可在商品名 Emery 6760 下购自 Cognis 公司（宾夕法尼亚州 Ambler）。

以施胶组合物总重量为基准，该施胶组合物可以含有约 0.01~约 0.05 wt%乙酸、较好约 0.01~约 0.03 wt%。如同业内技术人员将会知道的，该组合物还可以包括施胶组合物中常用的其它材料，例如 Werner 型络合物、保护胶体、增塑剂、消泡剂、表面活性剂等。

该施胶组合物可以用业内技术人员已知的任何一种方法施用到玻璃纤维上。它们可以施用到玻璃纤维长丝、玻璃纤维线材、或玻璃纤维粗纱上。当连续玻璃纤维长丝在形成中汇集在一起时形成玻璃纤维线材，该线材典型地含有约 200~1600 根长丝。玻璃纤维粗纱典型地含有约 40~60 股玻璃纤维线材。已知的施用方法在美国专利 No. 3,997,306、No. 4,457,970 和 No. 4,789,593 中有讨论，这些专利全都全文列为本文参考文献。该玻璃纤维一般是用 0.2~5 wt%、较好 0.5~2 wt%、更好 0.5~1 wt%施胶组合物（以固体计）处理的。

用本发明玻璃纤维增强的塑性树脂可以是典型地用来制备 FRP 的热塑性或热固性树脂。该 FRP 可以用业内技术人员已知的任何方法形成。这样的方法公开于诸如美国专利 No. 4, 457, 970 和 No. 4, 789, 593。较好，将施胶的玻璃纤维切成所希望的长度并掺入塑性树脂中。该塑性树脂可以是任何一种可与该施胶组合物兼容以得到所希望性能的树脂。这样的树脂的实例包括但不限于苯乙烯聚酯、丙烯酸类聚酯、乙烯酯类树脂、环氧和环氧可溶可熔酚醛树脂、尼龙、丙烯酸类树脂、聚乙烯、聚丙烯、聚氨酯、和 ABS 树脂。本发明的施胶组合物尤其可用于难以润湿的树脂，例如低苯乙烯环氧树脂、和乙烯酯树脂。

玻璃纤维增强塑料可用于很多终端用途应用，包括但不限于片材模塑料 (SMC)、gun rovings、整体模塑料 (BMC)、挤塑、和长丝卷绕。FRP 用来形成诸如小轿车车体、浴室和淋浴室、管材、高尔夫俱乐部和 Sky lights 等产品。

以下实施例是为了进一步说明和解释本发明而提供的，无论如何不应视为限制。

#### 实施例 1:

##### 聚合物胶乳的制备:

通过乳液聚合，制备了一系列聚合物胶乳。单体组成列于表 1 中。其中所含的单体组成是以单体总重量为基准的重量百分率给出的。每种单体的重量百分率都列于该表中的 ( ) 内。样品 A、B、和 C 是比较例。

##### 施胶组合物和施用

每种聚合物都按照以下配方制备施胶组合物:

成分	克
聚合物胶乳 (50% 固体)	80.00
Silane A-174	2.89
乙酸	0.20
Emery 6760	1.40
水	504.30

该施胶组合物是以玻璃纤维重量为基准的 2% 固体施用到未施胶的玻璃纤维线材上的。将该线材浸没于该施胶组合物浴中并通过两个压榨辊以除去过量胶。将该线材卷绕到一支管上、使之风干。风干之后，该玻璃纤维在 130℃ 固化 30 分钟。在制备 FRP 之前，让该玻璃纤维在 50% 相对湿度和 70°F 调理过夜。

### 层压树脂

聚酯层压树脂是按照以下配方制备的。DERAKANE 470-300 是一种购自 Dow 公司的环氧可溶可熔酚醛树脂系乙烯酯树脂。

成分	克
DERAKANE 470-300	500.00
MEK 过氧化物	6.0
环烷酸钴	1.0

### FRP 制备

将该玻璃纤维线材切成 2 英寸长度，并按照以下程序以该 FRP 的总重量为基准的 28 wt% 的水平掺入该塑性树脂中。将施胶、切短的玻璃纤维放在一块平板上，并将该塑性树脂倾到切短的玻璃纤维上。以最低限度的力使该玻璃纤维混入该树脂中。该处理的玻璃纤维与该塑性树脂的组合用第二块平板覆盖并压成恒定厚度。该组合在一台强制通风炉中于 80℃ 加热 50 分钟进行固化。将固化的 FRP 从该炉中取出，并使之冷却到室温。

### FRP 透明度

从各高分子量和低分子量聚合物制备的各 FRP 用目视法评估其透明度和白色玻璃的存在。主观地将 FRP 评定为不良、尚可、良好、甚好、或优异等级别。

### 特性粘度 (IV)

特性粘度是通过将 1 克干燥聚合物溶解在丙酮中测定的。然后，使用一支 Canon 50Y767 流动管以在 30℃ 的流动试验测定 IV。

分子量 (Mw) 是该聚合物的重均分子量。分子量是由使用 THF 作为溶剂的 GPC 测定的。只对其中一些样品测定分子量。

表 1

样品	单体组成	官能性单体	稳定	IV	Mw	白色玻璃
A	VA (100)	-	HEC	0.48	---	不良
B	VA (100)	-	PVOH	1.9	---	不良
C	VA/BA (88/12)	-	HEC/表面活性剂	0.45	---	不良
D	VA (97)	GMA (3)	表面活性剂	0.40	---	尚可
E	VA (94)	HPA (6)	表面活性剂	0.30	65,000	优异
F	VA (94)	HPA (6)	表面活性剂	0.64	217,000	良好
G	VA (94)	HPA (6)	表面活性剂	0.40	117,000	优异
H	VA (94)	HPA (6)	表面活性剂	0.67	238,000	优异
I	VA (94)	HBA (6)	表面活性剂	0.52	---	甚好
J	VA (94)	HBA (6)	表面活性剂	0.79	467,000	尚好
K	VA (94)	HBA (6)	表面活性剂	0.45	153,000	优异
L	VA (97)	HBA (3)	表面活性剂	0.47	170,000	良好
M	VA (97)	PEA (3)	表面活性剂	0.55	---	优异
N	VA (97)	PEA (3)	表面活性剂	0.70	---	良好
O	VA (97)	PEA (3)	表面活性剂	0.45	---	优异
P	VA (94)	PEA (6)	表面活性剂	0.39	---	优异
Q	VA/BA (94/3)	HEMA (3)	表面活性剂	0.35	95,000	优异
R	VA/BA (94/3)	HEMA (3)	表面活性剂	0.38	---	甚好
S	VA/BA (94/3)	PEMA (3)	表面活性剂	0.48	---	甚好
T	VA (97)	PGMEA (3)	表面活性剂	0.38	---	甚好
U	VA (97)	PGMEA (3)	表面活性剂	0.65	---	尚好
V	MMA/EA (45/45)	HPA (10)	表面活性剂	---	---	甚好
W	MMA/EA (43/37)	HPA (20)	表面活性剂	---	---	甚好

---

BA	丙烯酸丁酯
EA	丙烯酸乙酯
GMA	甲基丙烯酸环氧丙酯
HBA	丙烯酸羟基丁酯
HPA	丙烯酸羟基丙酯
MMA	甲基丙烯酸甲酯
PEA	丙烯酸苯氧乙酯
PEMA	甲基丙烯酸苯氧乙酯
PGMEA	丙烯酸甲氧基聚乙醇酯
VA	乙酸乙烯酯