[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C03C 14/00

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96113312.0

[45] 授权公告日 2003 年 10 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 1124240C

[22] 申请日 1996.8.31 [21] 申请号 96113312.0
[30] 优先权
[32] 1995. 9. 1 [33] FR [31] 9510316
[71] 专利权人 法国韦特罗特斯有限公司
地址 法国香伯里
[72] 发明人 E·奥吉埃 D·穆勒 M·阿平
审查员 周勇毅

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 吴大建

权利要求书 2 页 说明书 17 页

[54] 发明名称 耐腐蚀性介质的增强玻璃纤维束及复合材料

[57] 摘要

本发明涉及用一种上浆组合物涂覆的玻璃纤维束，该组合物包括至少一种满足下列通式的硅烷：$Si(R_1)(R_2)(R_3)(R_4)$式中：R_1、R_2为烷氧基；R_3为烷氧基或一种仅仅基于碳、氢和可能的氮的基团；R_4为仅仅基于碳、氢和可能的氮的基团，至少包括一种不饱和环，该环用至少一种与该环共轭的不饱和链取代。本发明的玻璃纤维束特别耐腐蚀性介质。

ISSN1008-4274

1．用来增强有机和或无机材料的玻璃纤维束，这些玻璃纤维束用一种上浆组合物涂覆，该组合物包括至少一种满足下列通式的硅烷：

$$Si(R_1)(R_2)(R_3)(R_4)$$

式中：

R_1、R_2为烷氧基；

R_3为烷氧基或一种仅仅基于碳、氢和可能的氮的基团；

R_4为仅仅基于碳、氢和可能的氮的基团，至少包括一种不饱和环，该环用至少一种与该环共轭的不饱和链取代。

2．根据权利要求1的玻璃纤维束，其特征在于R_4满足下列通式：

$$R_5\phi R_6$$

其中：

ϕ为苯环；

R_6= —— $(CH=CH)_m$ —— H，m为1-4的整数；

R_5是含有烷基和可能的胺基的脂肪链，主链中的原子数为4-20，以及特征在于R_3是R_4或R_5类基团或一种烷氧基。

3．根据权利要求1或2的玻璃纤维束，其特征在于该组合物还含有至少一种具有至少一个环氧官能基团的粘结剂。

4．根据权利要求1-3中之一的玻璃纤维束，其特征在于该组合物还含有至少一种膦酸或膦酸衍生物。

5．根据权利要求1-4中之一的玻璃纤维束，其特征在于该组合物还含有至少一种具有至少一个环氧官能基团的粘结剂和至少一种膦酸或膦酸衍生物。

6．根据权利要求1-5中之一的玻璃纤维束，其特征在于它们是由耐碱玻璃制得的。

7. 用于玻璃纤维束的上浆组合物，它含有至少一种满足下列通式的硅烷：

$$Si(R_1)(R_2)(R_3)(R_4)$$

式中：

R_1、R_2为烷氧基；

R_3为烷氧基或一种仅仅基于碳、氢和可能的氮的基团；

R_4为仅仅基于碳、氢和可能的氮的基团，至少包括一种不饱和环， 该环用至少一种与该环共轭的不饱和链取代。

8. 根据权利要求7的组合物， 其特征在于该组合物含有至少一种具有至少一个环氧官能基团的粘结剂和或至少一种膦酸或膦酸衍生物。

9. 含有至少一种有机材料和 /或一种无机材料并且含有玻璃纤维束的复合材料，至少这些纤维束中有一部分是权利要求 1-6 中之一所述的玻璃纤维束。

10. 根据权利要求9的复合材料，其特征在于它含有至少一种胶结材料。

耐腐蚀性介质的增强玻璃纤维束及复合材料

本发明涉及用于增强有机和/或无机材料的玻璃纤维束(或“纤维”)，所说的纤维束和/或所说的材料可以用于腐蚀性介质(水份、氯化钠盐介质、 酸性介质或碱性介质)。本发明还涉及用来涂覆该纤维束的组合物以及由该纤维束获得的增强产物(或“复合材料”)。

很长一段时间以来人们已经知道采用玻璃纤维束来增强有机和/或无机材料。最常用的纤维束是E玻璃纤维束，该玻璃纤维束具有从SiO_2-Al_2O_3-CaO系统在1170°C下的低共熔组合物形成的组成。 这些纤维束在其制造过程中通常用一种上浆组合物涂覆， 该组合物特别用来保护纤维束使之免于磨损并且促进该玻璃与要用这些纤维束增强的材料之间的粘结(良好的粘结特别有助于获得具有良好力学性能的复合材料)。经过如此上浆的E 玻璃纤维束特别适用于与热塑性或热定型有机材料结合，以制备具有良好力学性能的复合材料。 但是，在某些腐蚀性介质(例如当将这些纤维束直接—也就是说没有用有机材料进行保护—与碱性物质如水泥结合时， 或者当由这些纤维束制成的复合材料在某些腐蚀性介质中，特别是在水泥中或者在与水、 盐或酸等等永久接触的工程中受到高力学应力时)中，这些纤维束就会降解，其力学性能就会下降，从而导致其增强作用随着时间降低。

人们曾试图以多种方式解决这个问题。 特别为人们所知的是改变组成纤维束的玻璃组成，目的在于改善这些纤维束相对于高碱性介质的化学稳定性。这些玻璃(称为耐碱玻璃)的组成通常含有高比例的氧化锆，并且例如是Na_2O - ZrO_2-SiO_2型。这些玻璃的常用组成主要在英国专利GB1290528中给出。

但是，尽管这些玻璃在碱性介质中受到比E玻璃更小的攻击，但只有在某些条件下其降解才减慢并且其力学性能的降低是较明显的。此外， 这种纤维束的使用目前仍限于直接增强水泥，即使是用普通上浆剂，例如用来改善E玻璃纤维束与有机材料粘结的那些上浆剂涂覆过的纤维束与E玻璃纤维束相比仍然强度较低地与有机材料粘结，因此在增强有机材料方面其效果是很有限的。即使是用常规的上浆剂，例如用来涂覆E玻璃纤维束从而使之更适合纺织的那

些上浆剂涂覆过的纤维束也只能较困难地进行纺织。

人们还知道用一种涂料来涂覆用于增强水泥的玻璃纤维束，该涂料组合物的目的在于保护纤维束表面使之免于受到水泥的攻击。还提出了许多配方，例如用呋喃树脂来涂覆纤维束，但是这些配方中大多数仅仅提供非常短暂的保护。

其它的解决方案(例如加入可以降低其中发现纤维束的介质的碱性的试剂)仅仅与特定的用途有关，因此其范围很有限。人们还知道采用其它的增强物(碳纤维束等等)来生产耐腐蚀性介质的复合材料，但是，这些增强物的成本与玻璃纤维束相比仍然较高，其应用仍很有限。

本发明解决了上述问题。它提供了在至少一种下列腐蚀性介质中在一段时间内保持较大和/或较好的增强作用的玻璃纤维束：潮湿介质、氯化钠盐介质、酸性介质、碱性介质。它特别提供了可以与有机和/或无机材料良好结合从而获得在至少一种下列腐蚀性介质中、在老化前和老化后具有一种或多种改进的力学性能并至少保持一定时间的玻璃纤维束：潮湿介质、氯化钠盐介质、酸性介质、碱性介质，和/或在至少一种上述腐蚀性介质中的降解大降低的玻璃纤维束(由该纤维束获得的复合材料的力学性能的下降较慢)。

本发明的玻璃纤维束用一种上浆组合物涂覆，该组合物包括至少一种满足下列通式的硅烷：

$$Si(R_1)(R_2)(R_3)(R_4)$$

式中：

R_1、R_2为烷氧基；

R_3为烷氧基或一种仅仅基于碳、氢和可能的氮的基团；

R_4为仅仅基于碳、氢和可能的氮的基团，至少包括一种不饱和环，该环用至少一种与该环共轭的不饱和链取代。

本发明还涉及用于涂覆该纤维束的上浆组合物，这种组合物包括至少一种满足上述通式的硅烷。

“包括・・・的组合物”是指“其中起始组份中的一种是・・・的组合物”，该组合物中这种组份的变化是独立的。类似地，“用・・・涂覆的玻璃纤维束”是指“已经用・・・涂覆的玻璃纤维束”，在对玻璃纤维束进行的

常规处理之后，特别是在干燥和/或聚合反应操作之后的涂覆过程是独立的。

本发明的玻璃纤维束根据已知的方法制备。一般说来，本发明的玻璃纤维束的制造是以下列方式进行的：将熔融玻璃料流从具有一个或多个套层的喷嘴中机械拉丝成一扇或多扇连续的玻璃丝，然后在集合成一股或多股纤维束之前用本发明的上浆组合物涂覆该丝。随后将这些丝股在进行其它处理(抽出，以进行间接切断、纺织等等)之前缠绕在旋转载体上或者将其分布在移动输送机上或者在通过用来拉丝的设备成型之后将其切断(在套管下直接切断)。因此该纤维束的外观随着所希望的用途而变化。本发明的玻璃纤维束特别是以连续纤维束的缠绕包装的形式(粗纱、饼、管丝等)、以切断的纤维束、席(用连续纤维束纺织的薄片)、编带、带子、网等的形式存在，这些不同的纤维束通常是由直径为5-24微米的丝组成的。

本发明的玻璃纤维束可以由任何一种常用来制备增强玻璃纤维束的玻璃获得。本发明的纤维束尤其可以是E玻璃纤维束、基于二氧化硅、氧化铝、氧化镁和可能的氧化钙的称为“R玻璃”(在力学上较强的)或“S 玻璃”的玻璃的纤维束、耐碱玻璃的纤维束等等。特别是当本发明的玻璃纤维束为E玻璃纤维束时，优选地它们是由主要包括下列组分的玻璃获得的，以重量百分比表示：52-58% SiO_2,12-16% Al_2O_3，16-25% CaO，4-13% B_2O_3，0-6% MgO，0-2%碱金属氧化物(主要为Na_2O和/或K_2O)，这种玻璃还可以含有其它的成分，例如氟、TiO_2、CuO、BaO、ZnO、ZrO_2、LiO_2、SO_3等等，每一种成分不超过1%。还可以提及其它的适用于制备增强纤维束但在本应用中不常使用的玻璃，特别是具有下列主要组成的耐化学玻璃，以重量百分比：57-59% SiO_2、11-13% Al_2O_3、20-22%CaO、2-5% MgO、0-0.5% B_2O_3、2-3% TiO_2、0-3% ZnO、0.9-1% Na_2O和/或K_2O，或者具有下列主要组成的耐酸介质的玻璃，以重量百分比：60-66% SiO_2、2-6% Al_2O_3、14-15%CaO、1-3%MgO、2-7%B_2O_3、7-10%Na_2O和/或K_2O、0-0.4% Fe_2O_3。

优选地，本发明的玻璃纤维束是称为“耐碱”玻璃的玻璃纤维束，该玻璃通常含有氧化锆ZrO_2。这些纤维束可以选自任何现有的“耐碱”玻璃纤维束(例如在GB1290528，US4345037，US4036654，US4014705，US3859106 等中所说的玻璃纤维束)并且优选地至少含有5%摩尔ZrO_2。根据本发明的一种实施方案，组成纤维束的玻璃含有SiO_2、ZrO_2和至少一种碱金属氧化物，优选地

Na_2O，作为主要成分。

特别地用来生产本发明的玻璃纤维束的耐碱玻璃组合物是在GB1290528中所说的组合物，它主要有下列成分组成，以摩尔百分比表示：62-75% SiO_2、7-11% ZrO_2、13-21% R_2O、1-10%R′ O、0-4% Al_2O_3、0-6%B_2O_3、0-5%Fe_2O_3、0-2% CaF_2、0-4% TiO_2，R_2O表示一种或多种碱金属氧化物，优选地为Na_2 O，和任选地为(最多2%) Li_2O，R′ O为一种或多种选自碱土金属氧化物、ZnO 和MnO的成分。本发明的耐碱玻璃纤维束特别有利于满足下文中所说的本发明的目的。

用来涂覆本发明的纤维束的上浆组合物可以是含水的或无水组合物， 或者举例来说，它可以含有低于5%重量的仅仅起溶剂作用的化合物。 在大多数情况下，本发明的组合物是含有70-98%重量的水的含水组合物， 并且是含水分散液(乳化液、悬浮液、乳化液和/或悬浮液的混合物)或溶液的形式。

正如在本发明的定义中所说的， 该组合物含有至少一种选自满足上述定义限定的硅烷中的特定硅烷。 采用经过含有一种或多种这些硅烷的本发明的上浆组合物涂覆的玻璃纤维束来增强有机和/或无机材料可以获得在至少一种下列腐蚀性介质中在老化之前和老化之后至少一段时间内具有一种或多种改进的力学性能的复合材料：潮湿、氯化钠盐、酸性、碱性介质、和/或可以获得其力学性能在一段时间内保持更好的复合材料(其力学性能的下降较慢)，所得到的改进取决于所涂覆的玻璃纤维束的种类、 所增强的材料以及所说的腐蚀性介质。

“改进的力学性能”在本文中通常是指与用相同的但没有用本发明的上浆剂涂覆的纤维束， 特别是相同的用含有除本发明定义以外的硅烷的普通上浆剂涂覆的纤维束获得的力学性能相比获得改进的力学性能。

特别有力的是，当本发明的玻璃纤维束是耐碱玻璃纤维束时， 这些纤维束与有机材料，特别是热定型材料的粘结将极大地提高， 与由相同的有机材料和由未涂覆本发明的上浆剂的普通耐碱玻璃纤维束， 特别是涂覆含有除了本发明以外的硅烷的上浆剂的耐碱玻璃纤维束获得的复合材料相比， 由这些纤维束和由这些有机材料获得的复合材料在腐蚀性介质中无论这种介质是什么，在老化之前以及在老化之后至少一段时间内具有较好的力学性能。 因此用本发明的上浆剂涂覆过的耐碱玻璃纤维束不仅可以有效地用于直接增强腐

蚀性无机材料，例如碱性材料，如水泥， 而且更加出乎人们意外地并且更加有效地是用于增强在腐蚀性介质中(如在水泥中) 将会受到或者不会受到高应力的有机材料。

还应该指出的是涂覆本发明的组合物的耐碱玻璃纤维束可以纺织， 这可以使它们用于储如制造墙壁用网格的应用中， 这种网格向来是由涂覆保护物质(通常是丁二烯、聚氯乙烯、丙烯酸类等等几种成膜聚合物的浓缩乳化液) 的E玻璃纤维束制得。在这种用途中，采用在开始时就比E 玻璃纤维束更加适合直接增强碱性材料， 如水泥并且随后在这种应用中不再需要用无机材料进行保护的耐碱玻璃纤维束可以避免采用附加的保护物质。

由有机材料和由其它涂覆本发明的上浆剂的玻璃纤维束—如本发明的R或E玻璃纤维束—获得的复合材料在至少某些腐蚀性介质中在老化之前以及老化之后至少一段时间内具有改进的力学性能， 但是这种改进的许多情况下比用本发明的耐碱玻璃纤维束获得的改进要小。更进一步地说， 当这些复合材料在酸性介质中受到高应力时，采用本发明的E玻璃纤维束来生产复合材料在力学性能方面不会获得改进。类似地，在碱性介质中采用本发明的E玻璃纤维束不会使所制得的复合材料具有明显改进的力学性能。此外，在潮湿和/或氯化钠盐介盐中，对于本发明的R玻璃纤维束来说，老化后复合材料力学性能的改进仅在比本发明的耐碱玻璃纤维束短的多的时间内可以观察到。但是， 本发明的R或E 玻璃纤维束不管在任何情况下都可以获得力学性能特别提高的复合材料，其原因在于R或E 玻璃纤维束以及有机材料在开始时具有良好的粘结性能。

优选地，在本发明的定义中提及的硅烷的R_4基团满足下列通式:

$$R_5\phi R_6$$

其中:

ϕ 为不饱和环，优选地该环为苯环，优选地该环是对位异构体，

R_6是与该环共轭的不饱和链。

优选地，特别是出于位阻原因，R_6= —(CH=CH)m—H，m为1-4的整数。特别优选的是m=1，或者可能的话为2，

R_5是含有一个或多个烷基和可能的胺基的脂肪链(该胺基基团可以有助于与该上浆剂的其它成分和/或与所增强的材料的某些偶合作用)，主链中的原子数

为4-20，特别是出于位阻原因。该链可以是支链并且是不饱和的，特别是在其支链上。优选地，该脂肪链含有一个或多个烷基和胺基基团。但是，比较有利的是它含有至少4个碳并且其余大多数由烷基基团组成(举例来说，比较有利的是该链含有至少比胺基基团多3倍以上的烷基基团)；优选地，它含有满足下列通式的加续基团：— $(CH_2)n$ — NH — ，n 是可以是基团变化的整数，比较有利的是n小于4，其每一端以烷基基团结束。举例来说，

R_5 = — $(CH_2)n$ —NH —$(CH_2)n'$ —NH —$(CH_2)n''$，其中n，n′和n′′小于等于4。

在本发明的定义中提及的硅烷的R_3基团可以是R_4基团或R_5基团或烷氧基基团，优选地是烷氧基基团。本发明的硅烷的烷氧基基团优选地选自乙氧基和甲氧基。

根据本发明的优选方案，本发明所用的上浆组合物至少含有一种上述定义的硅烷，其中：

$R_1 = R_2 = R_3 =$ — CH_3O;

$R_4 = R_5$ ——⬡—— R_6，式中R_5 = — $(CH_2)_3$ —NH —$(CH_2)_2$ —NH

— CH_2 —，以及

R_6 = —CH = CH_2，也就是说1-乙烯基苄基-4- 甲基氨基乙基氨基丙基三甲氧基硅烷。

在本发明的上浆组合物中满足本发明的定义的硅烷的量通常为0.5-20%重量，优选地为2-15%重量，特别优选地为4-5%重量和13%重量(基于该组合物的干汁)该复合材料的力学性能的改进通常随着该量增加而提高(除了如下文所说用于酸性介质中的E玻璃纤维束)。当本发明的硅烷低于0.5%重量时，力学性能的改进不明显；当低于2%重量时，该改进通常不是很大，而当本发明的硅烷超过15%重量时，上浆剂的成本将非常高，而其性能没有进一步的改进，在某些情况下，当超过20%时，此时所说的性能确实会下降。

除了上述至少一种硅烷以外，本发明的上浆组合物还可以含有一种或多种其它的起偶合剂作用的硅烷，特别是一种或多种常用于上浆剂中的硅烷，

例如γ-甲基丙烯酰丙氧基三甲氧基硅烷，γ- 缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷等等，这些硅烷可以有助于玻璃纤维束与所增强的材料之间的偶合。 在这种情况下，除了按照本发明定义的硅烷以外的硅烷的量通常低于12%重量，优选地低于5%重量(基于本发明的组合物的干汁)， 全部硅烷的最大量不超过本发明的组合物干汁重量的25%。该上浆组合物还可以含有其它的偶合剂，如钛酸盐，锆酸盐等或促进玻璃纤维束和某些有机材料偶合的有机化合物。

根据本发明优选方案， 涂覆纤维束的组合物除了本发明的硅烷以外还包括至少一种粘结剂，也就是说通常用于将纤维束中的细丝粘结在一起(形成一个整体)的试剂，它是一种具有环氧官能基团的化合物，优选地为具有至少部分聚合的官能基团并具有至少一种环氧官能基团的聚合物，举例来说， 这种“预聚物”是双酚A或F的二环氧化衍生物， 线性酚醛环氧树脂或线性甲酚环氧树脂苯基，缩水甘油醚，对位氨基苯酚的三缩水甘油醚， 环己烷二甲醇二缩水甘油醚等。 在本发明的组合物中至少一种如本发明所定义的硅烷和至少一种具有至少一种环氧官能基团的粘结剂的结合使用对于由这些纤维束和由有机和/或无机材料获得的复合材料来说可以获得在腐蚀性介质中、在老化前以及在老化后至少一定时间内进一步改进的并且特别高的力学性能， 并且对于这些复合材料或对于纤维束来说可以获得特别好的耐腐蚀性能(在腐蚀介质中的力学性能在一定时间内下降特别慢)，与采用含有等量的这些成分中的仅仅一种的组合物相比具有特别好的耐腐蚀性(协同作用)。

该组合物除了具有环氧官能基团的粘结剂以外还可以含有一种或多种其它的粘结剂，例如具有聚酯官能基团的粘结剂，如聚乙酸乙烯酯， 或者代替该具有环氧官能基团的粘结剂，但是如下文所述， 后一种方案与采用具有环氧官能基团的粘结剂的方案相比不太有利。粘结剂的量优选地为0-85%重量，通常是该组合物干汁重量50-75%重量，这些粘结剂中至少有85%优选地为上述具有环氧官能基团的粘结剂。

根据本发明的一个较好的实施方案，当采用纤维束来直接增强碱性材料，如水泥时， 该组合物除了至少一种上述定义的硅烷和可能的至少一种具有环氧官能基团的粘结剂以外还含有至少一种膦酸或膦酸衍生物。举例来说， 这种膦酸或膦酸衍生物可以是六亚甲基二胺四甲基膦酸钾， 二亚乙基三胺五亚甲基膦酸钾，丁烷膦三羧酸，丁烷膦三羧酸钠，羟基乙烷二膦酸，羟基乙烷

二膦酸钠等。 采用含有至少一种如本发明所定义的硅烷并结合至少一种膦酸或膦酸衍生物的组合物来涂覆玻璃纤维束可以使该纤维束或由本发明的纤维束获得的复合材料具有良好的耐腐蚀性能， 特别是当将该玻璃纤维束直接与一种碱性无机材料，如水泥直接结合时。 在涂覆纤维束的组合物中结合使用至少一种如本发明所定义的硅烷， 至少一种膦酸或膦酸衍生物以及至少一种具有环氧官能基团的粘结剂可以获得在至少某些腐蚀性介质， 如碱性介质中具有出乎人们意料的抗老化性能的纤维束， 特别是起耐腐蚀性比采用含有等量的仅仅一种或两种这些成分的组合的的要好。 当将该玻璃纤维束直接与碱性无机材料，如水泥结合时，尤其可以观察到这种协同作用。

膦酸的量通常为该组合物干汁重量的0-40%，比较好的是，特别是当将玻璃纤维束与碱性无机材料，如水泥直接结合时，该量为组合物干汁重量的 10-40%。 除了上述成分以外，本发明的组合物还可以含有其它的成分，特别是常用于上浆组合物中的成分，例如润滑剂，或成膜剂，组织剂，抗静电剂，乳化剂，表面活性剂，润湿剂等， 这些试剂的比例优选地为组合物干汁重量的30%以下。在多数情况下，该组合物包括至少一种润滑剂，例如脂肪酸酯或脂肪醇衍生物，润滑剂的比例优选地至少是该组合物干汁重量的5%。

本发明的组合物可以通过将所有成分同时混合物或者分几个步骤加入这些成分而获得。一般说来，本发明的硅烷以水解形式加入到该组合物中。 在混合活性化合物以后，向该混合物中加入一种溶剂，特别是水， 以获得所需的组合物和比例。

当本发明的上浆组合物是水分散液时， 该组合物的干汁通常是该组合物重量的2-30%。

如上所说， 通常在将细丝集合成生丝之前将该组合物在一个步骤中沉积在细丝上。但是，也可以分几个步骤将涂覆生丝的组合物的成分沉积； 举例来说， 可以将本发明所说的硅烷以水解形式独立于该组合物的其它成分而沉积，优选地是在沉积这些其它成分之前， 从而使硅烷直接与组成该纤维束的玻璃接触。

本发明的纤维束的灼烧损失优选地为该纤维束重量的0.2-4%， 优选地为该纤维束重量的0.3-2%。这些纤维束可以有效地增强有机和/或无机材料，并且可以获得在上述腐蚀性介质中具有改进的力学性能的复合材料。

由本发明的纤维束获得的复合材料含有至少一种有机材料和/或至少一种无机材料和玻璃纤维束，该纤维束中至少有一部分是本发明的玻璃纤维束。本发明的玻璃纤维束优选地与热定型材料(乙烯基酯，聚酯，苯酚类，环氧化物，丙烯酸类等)结合，较好地是与比其它有机材料上具有更高的耐腐蚀性的乙烯基酯结合，和/或与胶凝材料(水泥，混凝土，砂浆，石膏，通过与石灰、二氧化硅和水反应而形成的化合物等)结合，还可以直接有效地或间接有效地(在加入到水泥中之前与有机材料预结合)增强这些胶凝材料。

下列非限制性实施例用来说明本发明的玻璃纤维束和组合物，并且可以将由本发明的玻璃纤维束制成的复合材料在老化前和老化后获得的力学性能与由普通玻璃纤维束制成的复合材料获得的力学性能进行比较。

对比例1

在该例子中，通过将熔融玻璃料流拉丝获得直径为14微米的玻璃丝，该玻璃是具有下列成分的耐碱玻璃，用重量百分比表示：

SiO_2	61.6%
Al_2O_3	0.9%
ZrO_2	16.8%
CaO	5.4%
Na_2O	14.7%
K_2O	0.3%
Fe_2O_3	0.05%
氟	0.26%
TiO_2	0.1%
SO_3	0.05%

在集合成生丝之前在其输送过程中用上浆组合物涂覆这些玻璃丝，该上浆组合物含有1%重量的基于乙氧基化壬基酚(由GAF以参考名“IGEPAL CO880”销售)的润滑剂、0.15%重量γ-甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷(由OSi以参考名“Silquest A 174”销售)，余量是水。将通过将玻璃丝集合而获得的并且

其线密度(“纱量”)为300g/km(特克斯)的生丝以饼的形式缠绕，然后用热空气在130°C下将其干燥。接着，将这些生丝从缠绕包装中取出，从而产生符号NF 57-152标准的具有平行生丝的板。所增强的树脂是由Cray-Valley 以参考名M 402销售的聚酯树脂，向该树脂中加入每100份重量的聚酯树脂为15 份重量的增韧剂(由Cray -Valley 以参考名“F “8010” C”销售)，16.5 份苯乙烯和1.5份促进剂(由 Ciba-Geipy 以参考名“THM60”销售)。

根据ISO 178标准在老化前和在将这些板浸入98°C水中达24小时(加速老化)之后对这些板所具有的弯曲力学性能进行检测。当将玻璃的量推断为100%时，其老化前的弯曲强度为1120MPa (10块板上的标准偏差为122MPa)， 老化后为186MPa(标准偏差为20MPa)。

实施例1

进行与对比例1相同的工艺，用1-(乙烯基苄基-4-甲基氨基乙基氨基) 丙基三甲氧基硅烷代替γ-甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷(以在甲醇中的氢氯化物溶液的形式加入,该溶液由Dow Corning 以参考名“Silane Z-6032 ”销售)。

当将玻璃的量推断为100%时，其老化前的弯曲强度为2111MPa(10 块板上的标准偏差为159PMa)，老化后为616MPa (标准偏并为26MPa)。

可以看出， 采用本发明的纤维束相当明显地改进了由该纤维束和由有机材料制成的复合材料的弯曲强度。在潮湿介质中的抗老化性也得到了改进，在潮湿介质中加速老化七天以后的力学性能损失比用不满足本发明的定义的硅烷涂覆的纤维束所看到的损失要低好多。

实施例2

以与对比例1相同的方法制备耐碱玻璃纤维束的缠绕包装料，用下列上浆组合物代替用于该对比例中的上浆组合物，所述的上浆组合物含有0.08%重量1-(乙烯基苄基-4-甲基氨基乙基氨基)丙基三甲氧基硅烷(以在甲醇中的氢氯化物溶液的形式加入)，0.25%重量(N-苄基氨基乙基)氨基丙基三甲氧基硅烷(以在甲醇中的氢氯化物溶液的形式加入，该溶液由OSi 以参考名“Silquest A1128”销售)，1.80%重量己二酸二乙二醇酯粘结剂(由Scott Bader 以参考

名“Naxol 2500 SH”销售)，0.42%重量的润滑剂和聚乙二醇乳化剂(由BP Chemicals 以参考名“Breox 2000”销售)，余量基本上为水。其干汁约为该组合物重量的2.6%。

接下来，将这些纤维束从缠绕包装中取出，从而产生符号NF 57-152标准的具有平行纤维束的板。所增强的树脂是由 Dow Chemicals 以参考名Derakane411-45销售的乙烯基酯树脂 Derakane 411-45，向该树脂中加入每100份重量的乙烯基酯树脂为 0.75 份重量的催化剂（由 Akzo 以参考名“Trigonox 239”销售)，和0.08%重量促进剂(由Akzo以参考名“NL 51P ”销售)。

根据ISO 178标准在将这些试样在40°C的液体腐蚀介质中进行所说的弯曲变形达到3-7天以后对这些板所具有的弯曲力学性能进行检测。在表1 给出了当将玻璃的量推断为100%时的弯曲强度(以MPa表示)，这些弯曲强度是在将这些“应力腐蚀”试验分别于1N硫酸的溶液中、在1N氢氧化钠的溶液中、在蒸馏水中以及在含有37克氯化钠盐/升的盐溶液中进行测定，括号中表示在六块试验样品上的标准偏差。

实施例3

按照实施例2那样进行相同的工艺，这一次在所用的上浆组合物中改变1-乙烯基苄基-4-甲基氨基乙基氨基丙基三甲氧基硅烷的用量(此时，它为该组合物重量的0.2%)以及(N-苄基氨基乙基)氨基丙基三甲氧基硅烷的用量(此时，它为该组合物重量的0.1%)。

其结果在表1中给出。

当用来涂覆纤维束的组合物中的本发明的硅烷的量增加时，在任何一种腐蚀性介质中在加速老化三天和七天之后均可以看到该复合材料的弯曲强度得到了改进。

实施例4

按照实施例2那样进行相同的工艺，这一次采用由具有下列组成的E 玻璃获得的玻璃纤维束，以重量百分比表示：

SiO_2	55%
Al_2O_3	15%
B_2O_3	7%
MgO	3%
CaO	19%
Na_2O	0.3%
K_2O	0.2%
Fe_2O_3	0.3%
氟	0.3%

其结果在表1中给出。

实施例5

按照实施例3那样进行相同的工艺，这一次采用由组成在实施例4 中给出的E玻璃获得的玻璃纤维束。其结果在表1中给出。

当用来涂覆纤维束的组合物中的本发明的硅烷的量增加时，在蒸馏水或盐水溶液中加速老化3-7天之后均可以看到该复合材料的弯曲强度得到了改进。

实施例6

按照实施例2那样进行相同的工艺，这一次采用由具有下列组成的R 玻璃获得的玻璃纤维束，以重量百分比表示：

SiO_2	60%
Al_2O_3	25%
MgO	6%
CaO	9%

其结果在表1中给出。

实施例7

按照实施例3那样进行相同的工艺，这一次采用由组成在实施例6 中给出的R玻璃获得的玻璃纤维束。

其结果在表1中给出。

在任何一种腐蚀性介质中加速老化3天之后以及在酸性介质或碱性介质中加速老化7天以后可以看到该复合材料的弯曲强度得到了改进。因此，采用本发明的纤维束可以减缓该纤维束和复合材料在腐蚀性介质中的降解。

实施例8

按照实施例2那样进行相同的工艺，用下列上浆组合物代替用于该实施例中的上浆组合物，所述的上浆组合物含有0.5%重量1-(乙烯基苄基-4- 甲基氨基乙基氨基)丙基三甲氧基硅烷(以氢氯化物的形式加入)，0.1%重量聚氮杂酰胺硅烷(由OSi以参考名“Silquest A 1387”销售)，3.3%重量聚酯粘结剂 (由Scott Bader 以参考名“Naxol 2500 SH”销售)，和0.6% 重量的聚乙二醇润滑剂(由BP Chemicals 以参考名“Breox 2000”销售)，余量基本上为水。其干汁约为4.5%重量。

在老化前和在对样品在40°C下的液体腐蚀性介质中进行7天所说的弯曲变形以后，根据ISO 178标准对以与实施例2 相同的方法制得的板的力学弯曲性能进行测试。当将玻璃的量推断为100%时，再将这些应力腐蚀试验分别在 1N硫酸溶液和在1N氢氧化钠溶液中测得的弯曲强度(以MPa表示)在表2中给出。

实施例9

进行与实施例8相同的工艺，在所用的上浆组合物中，用环氧粘结剂(由Shell以参考名“EPI -REZ 3510 W60”销售)代替聚酯粘结剂。

其结果在表2中给出。

可以看到在涂覆本发明的纤维束的组合物中将本发明的硅烷与具有环氧官能基团的粘结剂结合使用可以使由这些纤维束和由一种有机材料获得的复合材料在腐蚀性介质中老化之前和老化7天以后其力学性能获得了出乎意外的高结果，并且可以获得具有特别好的耐腐蚀性能的纤维束和复合材料。

对比例2

以与对比例1相同的方法制备耐碱玻璃纤维束的缠绕包装料，用下列上浆组合物代替用于该对比例中的上浆组合物，所述的上浆组合物含有0.25%重量(N-苄基氨基乙基)氨基丙基三甲氧基硅烷(以氢氯化物溶液的形式加入，该溶液由Huls 以参考名“Dynasilan 1161”销售)，10%重量的基于高分子量聚乙酸乙烯酯的粘结剂(以溶液的形式加入 ， 该溶液由 Vinamul 以参考名“Vinamul R 84146”销售)，2%重量的基于乙氧基化的单油酸脱水山梨糖醇酯(由ICI以参考名“Tween 80”销售)和基于脂肪酸(由Sidobre Sinnova 以参考名“LutostatN 68”销售)的润滑剂，余量基本上为水。其干汁约为12%重量。

接下来，将这些纤维束从缠绕包装中取出，然后将其俘获在人造CPA-CEM I 42.5型 (NF P15-301标准)波特兰水泥的浆料中，该浆料的水/水泥为0. 4，注意有些纤维束从潮湿的水泥中伸出。接下来，将水泥在室温下硬化 1小时，然后在水中硬化23小时。在80°C水中老化之前和老化4天以后，在英斯特朗(Instron)张力试验仪上测定在水泥块中的纤维束的抗张强度。其结果(以MPa表示)在表2中给出。还表示了残余强度(也就是老化之后的强度，用初始强度的百分比表示)。

实施例10

进行与对比例2相同的工艺，此时采用相同的上浆组合物，但是去掉(N-苄基氨基乙基)氨基丙基三甲氧基硅烷，并且还含有1-(乙烯基苄基-4-甲基氨基乙基氨基)丙基三甲氧基硅烷，其含量为该组合物干汁重量的5%，并且还含有少量的润滑剂和粘结剂，从而具有同样的12%重量的干汁。

其结果在表2中给出。

实施例11

进行与实施例10相同的工艺，此时采用相同的上浆组合物， 但是用相同含量的基于双酚A的二缩水甘油醚(由DSM Italia 以参考名“Neoxil 8294 ”销售)的粘结剂代替聚乙酸乙烯酯粘结剂，该组合物具有12%重量的干汁。

其结果在表2中给出。

实施例12

进行与实施例11相同的工艺，此时采用相同的上浆组合物，但是，它还含有羟基乙烷二膦酸(由Protex 以参考名“Masquol P 210”销售)，其含量为该组合物干汁重量的18%，并且还含有少量润滑剂和粘结剂，从而使之具有相同的12%重量的干汁。

其结果在表2中给出。

当采用本发明的组合物涂覆这些纤维束时，可以看到在加速老化之前和4天之后纤维束的抗拉强度得到了改进。当该组合物还含有具有环氧官能基团的粘结剂和/或膦酸时，这种改进更大。还可以看出当该组合物除了至少一种本发明的硅烷以外还含有至少一种具有环氧官能基团的粘结剂和至少一种膦酸时，在碱性介质中的耐腐蚀性更强(老化中力学性能的损失较小)。

本发明的纤维束可以用来生产多种复合材料，特别是用来直接增强水泥(用途：墙壁的网格等)或者间接增强水泥(用途：用挤出杆代替混凝土的加强筋等)。

表1

		实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7
酸性	3天	810 (40)	1602 (172)	1304 (431)	518 (243)	1522 (402)	2001 (199)
介质	7天	681 (31)	834 (65)	0	0	1207 (255)	1508 (233)
氢氧化	3天	864 (85)	1340 (108)	2129 (38)	2142 (217)	1524 (372)	1642 (393)
钠介质	7天	627 (94)	657 (152)	1979 (118)	1822 (229)	1325 (320)	1535 (251)
蒸馏水	3天	795 (47)	1536 (82)	2067 (220)	2241 (102)	1530 (300)	1986 (139)
介质	7天	634 (37)	771 (67)	1835 (83)	2144 (151)	1142 (254)	1109 (165)
氯化钠	3天	935 (101)	1670 (246)	2065 (133)	2231 (123)	1512 (352)	1935 (315)
盐介质	7天	679 (51)	931 (72)	2019 (150)	2235 (119)	1273 (257)	1275 (291)

表2

		实施例8	实施例9
酸性介质	老化前	2195	2275
	7天	835	2230
氢氧化钠介质	老化前	2195	2275
	7天	655	2125

表3

	对比例2	实施例10	实施例11	实施例12
老化前强度(MPa)	1032	1422	1830	1621
4天后强度(MPa)	303	385	640	736
残余强度(%)	29	27	35	45