

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2019 年 1 月 31 日 (31.01.2019)



(10) 国际公布号
WO 2019/019366 A1

(51) 国际专利分类号:
C04B 41/81 (2006.01)

(MENG, Qiang); 中国山东省济南市历城区山大南路27号, Shandong 250199 (CN)。

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/104318

(22) 国际申请日: 2017 年 9 月 29 日 (29.09.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201710637728.9 2017年7月28日 (28.07.2017) CN

(71) 申请人: 山东大学 (SHANDONG UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国山东省济南市历城区山大南路27号, Shandong 250199 (CN)。

(72) 发明人: 焦秀玲 (JIAO, Xiuling); 中国山东省济南市历城区山大南路27号, Shandong 250199 (CN)。 秦嘉 (QIN, Jia); 中国山东省济南市历城区山大南路27号, Shandong 250199 (CN)。 贾玉娜 (JIA, Yuna); 中国山东省济南市历城区山大南路27号, Shandong 250199 (CN)。 陈代荣 (CHEN, Dairong); 中国山东省济南市历城区山大南路27号, Shandong 250199 (CN)。 郭文勇 (GUO, Wenyong); 中国山东省济南市历城区山大南路27号, Shandong 250199 (CN)。 孟强

(74) 代理人: 济南金迪知识产权代理有限公司 (JINAN JINDI INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD); 中国山东省济南市历城区山大南路27号, Shandong 250199 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,

(54) **Title:** SPECIAL IMPREGNATING AGENT FOR ALUMINA CONTINUOUS FIBER TWISTED YARN AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种氧化铝连续纤维加捻纱专用浸润剂及其制备方法

(57) **Abstract:** The present invention relates to a special impregnating agent for alumina continuous fiber twisted yarn and a preparation method therefor. The impregnating agent consists of the following components in percentage by weight: 3% to 6% of an aqueous epoxy emulsion, 0.2% to 0.6% of a lubricant, 0.1% to 0.2% of an antistatic agent, 0.3% to 0.8% of an organosilane coupling agent, 0.02% to 0.05% of a pH value regulator, and the balance of water. The surface of the fibers is modified with the impregnating agent of the present invention, and the impregnating agent is directly coated onto the surface of the fibers during the process of drawing in alumina continuous fiber production and is then dried. The alumina continuous fibers are endowed with excellent flexibility, bundling and lubricity; and the problems occurring during the ply twist process of alumina continuous fibers, such as fiber hairiness being produced, the fibers being difficult to bundle, etc., due to the fact that static electricity is produced owing to friction among fiber bundles, the fiber surface is not lubricated, and the fibers per se are poor in flexibility and prone to bending and breaking, are solved; and the mechanical properties of the alumina continuous fibers are prevented from being lost.

(57) 摘要: 本发明涉及一种氧化铝连续纤维加捻纱专用浸润剂及其制备方法, 该浸润剂按照重量百分比由以下成分组成: 3~6%水性环氧乳液、0.2~0.6%润滑剂、0.1~0.2%抗静电剂、0.3~0.8%有机硅烷偶联剂, 0.02~0.05% pH值调节剂, 余量为水。通过本发明的浸润剂对纤维表面进行改性处理, 在氧化铝连续纤维生产拉丝过程中直接涂覆于纤维表面, 经烘干即可。赋予氧化铝连续纤维优良的柔韧性、集束性、润滑性, 并解决氧化铝连续纤维在合股加捻工艺过程中, 由于纤维束间摩擦产生静电, 纤维表面不润滑, 纤维本身柔韧性不好容易发生弯曲断裂造成纤维产生毛羽及纤维不易成束等问题, 保护氧化铝连续纤维力学性能不损失。

RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:

- 关于发明人身份(细则4.17(i))

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种氧化铝连续纤维加捻纱专用浸润剂及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种连续纤维表面改性技术，具体涉及一种氧化铝连续纤维加捻纱专用浸润剂及其制备方法，属于无机陶瓷纤维浸润剂领域。

背景技术

氧化铝连续纤维是重要的高性能无机非金属材料，属于陶瓷纤维的一种，以 Al_2O_3 为主要成分，同时还添加 Fe_2O_3 、 SiO_2 等。通过溶胶凝胶法结合干法纺丝制备的氧化铝连续纤维具有直径小、高强度、耐高温、耐腐蚀、可编织、重量轻、表面光洁等一系列优点，可以做高温高效隔热材料、高性能复合材料和催化剂载体等，应用在高温工业炉、新材料、化工以及军工、核工业、航天航空等领域。

目前通过溶胶凝胶法制备氧化铝连续纤维是将制备好的可纺性溶胶加入到料筒中，通过一定压力的挤压使可纺性溶胶从喷丝孔中挤出进入纺丝甬道形成细流，在甬道热空气作用下，细流中水快速挥发，纤维发生固化，在收丝辊缠绕力的作用下伸长变细形成凝胶纤维，再将凝胶纤维放入高温炉中煅烧形成氧化铝连续纤维，通过加捻收丝得到氧化铝连续纤维成品。而氧化铝凝胶纤维在高温煅烧过程中，由于纤维受热分解发生收缩，纤维单丝之间产生摩擦形成较强的静电作用，在后续的合股加捻工艺中由于强静电作用影响纤维的成束性，再加上纤维表面不润滑，氧化铝纤维本身柔韧性较差在加捻过程中受到扭曲力导致纤维发生断丝现象，影响纤维束的性能，从而影响氧化铝连续纤维的成品生产。要解决以上存在的问题就需要对氧化铝连续纤维进行表面改性，消除静电，赋予纤维一定的柔韧性、表面润滑性，同时将数百根乃至数千根纤维单丝集成一束，使纤维顺利完成合股加捻工艺。

纤维表面改性技术大体可以分成三类：等离子体改性、氧化改性技术及涂层改性技术。其中利用等离子体改性技术可以改善纤维浸润性、粘结性、亲水性等性能以及对纤维的消毒清洗等(参见：毕松梅等，产业用纺织品 2013, 6, 32-35)；氧化改性技术又分为电化学氧化、气相氧化法和液相氧化法，利用氧化改性技术处理纤维，可以改善纤维表面状态(参见：张美云，中国造纸学会第十三届学术年会论文集(下)，2008)；涂层改性技术一般是通过制备纤维专用浸润剂，利用偶联剂在纤维表面接枝高分子成膜剂，对纤维进行表面改性，提高纤维的集束性，润滑性，耐磨擦性等性能(参见：姜雪，玄武岩连续纤维专用浸润剂的研究，哈尔滨工业大学硕士论文，2009)。对以上三种方法进行比较，涂层改性技术使用方便，操作简单，

适合于连续纤维生产，对纤维表面改性效果好，可控性强。

氧化铝连续纤维与玻璃连续纤维、玄武岩连续纤维等无机纤维相比，由于化学成分组成不同，采用的工艺不同导致纤维直径、强度和表面状态与性质不同。如玻璃纤维是以玻璃球或废旧玻璃为原料经高温熔制、拉丝、络纱、织布等工艺制造成的，玻纤直径一般小于 $23\mu\text{m}$ ，拉伸强度为 $2300\sim 4300\text{MPa}$ 。玄武岩纤维是由二氧化硅、氧化铝、氧化钙、氧化镁、氧化铁和二氧化钛等氧化物组成的玄武岩石料在高温熔融后，通过漏板快速拉制而成的，单丝直径一般小于 $9\mu\text{m}$ ，强度与高强度 S 玻璃纤维相当，而氧化铝连续纤维以 Al_2O_3 为主要成分，同时还添加 Fe_2O_3 、 SiO_2 通过溶胶凝胶结合干法纺丝技术制备而成，直径小于 $10\mu\text{m}$ ，拉伸强度为 $1500\sim 2500\text{MPa}$ 。氧化铝连续纤维与玻璃连续纤维及玄武岩连续纤维相比纤维直径不同导致不同纤维表面的比表面积不同；化学成分不同导致不同纤维对不同的浸润剂成分的接触角，表面张力，表面能不同从而导致不同纤维对不同成分浸润剂的浸润性能不同；玻璃连续纤维和玄武岩连续纤维都是采用熔融纺制造工艺拉制而成，不同的是氧化铝连续纤维还要经过高温煅烧过程，这就导致氧化铝连续纤维生产过程更为复杂，对于纤维丝束的保护要求更高，对浸润剂要求也更高。

专利文件 CN106587659A 所述浸润剂适用于格子梁制造的玻璃纤维浸润剂；专利文件 CN106242320A 所述浸润剂适用于玻璃纤维织造用浸润剂；专利文件 CN106277847A 所述浸润剂适用于玻璃纤维高速喷射及揉捻用浸润剂；专利文件 CN103936302A 所述浸润剂适用于玄武岩纤维合股无捻粗砂；专利文件 CN102898044A 所述浸润剂适用于玄武岩纤维拉丝作业用浸润剂。可见不同专利文件中所述的玻璃纤维和玄武岩纤维所用的浸润剂配方都不同，说明不同的无机类连续纤维，不同用途的纤维都有专门的浸润剂配方与之配合，并不能通用。

目前，关于氧化铝连续纤维浸润剂未见报道，将其他纤维浸润剂用于浸润氧化铝连续纤维效果较差，为此，提出本发明。

发明内容

针对现有技术的不足，本发明提供一种氧化铝连续纤维加捻纱专用浸润剂及其制备方法，该浸润剂能够赋予氧化铝连续纤维一定的集束性，抗静电性，润滑性，耐磨性，目的解决氧化铝连续纤维在加捻过程中产生的静电问题、纤维丝束发生断裂以及纤维不成束问题，提高其在后加工过程中的适用性，同时减少氧化铝连续纤维力学性能在加工过程中的损失。

本发明的浸润剂采用一定重量百分比的水性环氧乳液成膜剂、润滑剂、有机硅烷偶联剂、pH 值调节剂和水组成，使用该浸润剂在热处理过程中通过涂膜器进行氧化铝连续纤维表面涂层改性，经过烘干加捻后，可制得氧化铝连续纤维成品。

本发明的技术方案如下：

一种氧化铝连续纤维加捻纱专用浸润剂，按照重量百分比包括以下组分组成：

3~6%水性环氧乳液、0.2~0.6%润滑剂、0.1~0.2%抗静电剂、0.3~0.8%有机硅烷偶联剂、0.02~0.05% pH 值调节剂，余量为水。

根据本发明，优选的，所述的水性环氧乳液为双酚 A 型水性环氧乳液，进一步优选为环氧当量在 160~280 克/当量的双酚 A 型水性环氧乳液；更优选为 EX-305 型水性环氧乳液、BH-644 型水性环氧乳液或 BH-653 型水性环氧乳液。

优选的，所述的双酚 A 型水性环氧乳液所含环氧树脂分子量为 340~560/mol。该分子量范围内的水性环氧树脂（低、中分子量水性环氧树脂）具有强极性，其乳液烘干成膜后可以赋予氧化铝连续纤维原丝优良的集束性。

根据本发明，优选的，所述的润滑剂包括润滑剂 A 和润滑剂 B，以及包括或不包括润滑剂 C；

所述的润滑剂 A 为酰胺型阳离子型润滑剂，进一步优选牌号为 3760B 型润滑剂；

所述的润滑剂 B 为脂肪族及非离子复合型润滑剂，进一步优选牌号为 3550 型润滑剂；

所述的润滑剂 C 为阳离子型润滑剂，进一步优选牌号为 3512 型润滑剂；

优选的，润滑剂 A、润滑剂 B 和润滑剂 C 的质量比为 1：（0.3~1）：（0.3~0.8）。

所述的润滑剂中可以有两种阳离子型润滑剂，起润滑作用，同时能起到抗静电作用，原理是阳离子型浸润剂可以降低摩擦系数，使氧化铝连续纤维难于产生静电。

根据本发明，优选的，所述的抗静电剂为无机氯化锂。原理是无机氯化锂有强烈形成水化合物的趋势，成为带有结晶水的盐类，具有较强的吸潮性，在浸润剂膜上吸收水分的同时本身离解成离子，所以导电效果很好。

根据本发明，优选的，所述的有机硅烷偶联剂为 γ -氨丙基三乙氧基硅烷或 γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷。水解后的有机硅烷偶联剂含有的三醇基硅烷中的羟基与纤维表面的羟基形成氢键。烘干过程中，羟基在高温下发生醚化反应，脱去一份水生成醚基，形成牢固的共价键。

根据本发明，优选的，所述的 pH 值调节剂为冰醋酸。

根据本发明，优选的，所述的氧化铝连续纤维加捻纱专用浸润剂，按照重量百分比包括以下组分组成：

3~5%水性环氧乳液、0.2~0.6%润滑剂、0.1~0.2%抗静电剂、0.3~0.6%有机硅烷偶联剂、0.02~0.05% pH 值调节剂，余量为水。

根据本发明，上述氧化铝连续纤维加捻纱用浸润剂的制备方法，包括步骤如下：

- (1)在水中加入 pH 值调节剂，将水的 pH 值调节为 3~4，再加入定量的有机硅烷偶联剂，继续搅拌至水溶液澄清后再加入 pH 值调节剂，将溶液的 pH 值调节为 4~5；
- (2)将定量的水性环氧乳液用 10~15 倍的去离子水进行稀释，搅拌时间为 0.5~1h；
- (3)将定量的润滑剂用 10~20 倍的去离子水进行稀释，搅拌时间为 0.5~1h；
- (4)将定量的抗静电剂用 10~20 倍的去离子水进行溶解，搅拌时间为 1~2h；
- (5)将步骤(2)、(3)、(4)中的溶液混合均匀，搅拌 0.5~1h；
- (6)将步骤(1)中水解好的有机硅烷偶联剂及余量的水加入步骤(5)得到的混合溶液中，均匀搅拌 1~2h，即得氧化铝连续纤维加捻纱专用浸润剂。

本发明的制备方法中所有物料组分，包括水性环氧乳液、润滑剂、抗静电剂、有机硅烷偶联剂、pH 值调节剂和水的质量百分比加和为 100%。

本发明的氧化铝连续纤维加捻纱用浸润剂的制备方法，步骤简单、适于工业化生产，易于推广。

本发明的优点在于：

1. 采用本发明中的浸润剂涂覆过的氧化铝连续纤维能够有效去除纤维加捻过程中纤维丝与丝间的静电，赋予纤维优良的成束性和润滑性，同时赋予纤维良好的力学性能。
2. 采用本发明浸润剂制备方法简单，容易操作。
3. 本发明中所述氧化铝连续纤维加捻纱专用浸润剂中各成分都是水溶性的，有很好的粘结性和成膜性，并且可避免挥发性有机物的大量使用，有显著的环保特色和应用价值。

附图说明

图 1 为本发明试验例 1 中未经过浸润剂处理的氧化铝连续纤维照片。

图 2 为本发明试验例 1 中经过浸润剂处理过的氧化铝连续纤维照片。

图 3 为本发明试验例 2 中经过对比例 1 的浸润剂处理过的氧化铝连续纤维照片。

图 4 为本发明试验例 2 中经过对比例 2 或对比例 3 的浸润剂处理过的氧化铝连续纤维照片。

图 5 为本发明试验例 2 中经过对比例 4 的浸润剂处理过的氧化铝连续纤维照片。

图 6 为本发明试验例 2 中经过对比例 5 的浸润剂处理过的氧化铝连续纤维形态照片。

图 7 为本发明试验例 1 中经过浸润剂处理过的氧化铝连续纤维形态照片。

具体实施方式

下面通过具体实施例对本发明作进一步说明，但不限于此。

实施例中所用原料如无特殊说明，均为常规市购产品。

实施例 1

一种氧化铝连续纤维加捻纱专用浸润剂，按照重量百分比由以下成分组成：

3.0%水性环氧树脂、0.4%有机硅烷偶联剂、0.3%润滑剂 A、0.2%润滑剂 B、0.1%润滑剂 C、0.1%抗静电剂及 0.02%pH 值调节剂。

本实施例中，所述的水性环氧树脂乳液为环氧当量 160~180 克/当量的双酚 A 型水性环氧乳液。牌号为 EX-305 型水性环氧乳液（分子量为 340~360/mol），购自上海爱世博有机硅材料有限公司。

所述的有机硅烷偶联剂为 γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷，购自国药集团化学试剂有限公司。

所述的润滑剂 A 是牌号为 3760B 的酰胺型阳离子型润滑剂，购自西安友基复合材料有限公司。

所述的润滑剂 B 是牌号为 3550 的脂肪族及非离子复合型润滑剂，购自西安友基复合材料有限公司。

所述的润滑剂 C 是牌号为 3512 的阳离子型润滑剂，购自西安友基复合材料有限公司。

所述的抗静电剂是无机氯化锂。

所述的 pH 值调节剂采用的是冰醋酸。

上述氧化铝连续纤维加捻纱用浸润剂的制备方法，根据以上所述的浸润剂配比，并包括以下几个步骤：

- (1)在水中加入 pH 值调节剂，将水的 pH 值调节为 3~4，再加入定量的有机硅烷偶联剂，继续搅拌至水溶液澄清后再加入 pH 值调节剂，将溶液的 pH 值调节为 4~5；
- (2)将定量的水性环氧乳液用 10~15 倍的去离子水进行稀释，搅拌时间为 0.5~1h；
- (3)将定量的润滑剂用 10~20 倍的去离子水进行稀释，搅拌时间为 0.5~1h；
- (4)将定量的抗静电剂用 10~20 倍的去离子水进行溶解，搅拌时间为 1~2h；
- (5)将步骤(2)、(3)、(4)中的溶液混合均匀，搅拌 0.5~1h；
- (6)将步骤(1)中水解好的有机硅烷偶联剂及余量的水加入步骤(5)得到的混合溶液中，均匀搅拌 1~2h，即得氧化铝连续纤维加捻纱专用浸润剂。

实施例 2

一种氧化铝连续纤维加捻纱专用浸润剂，按照重量百分比由以下成分组成：

3.5%水性环氧树脂、0.4%有机硅烷偶联剂、0.3%润滑剂 A、0.3%润滑剂 B、0.1%抗静电剂及 0.02%pH 值调节剂。

本实施例中，所述的水性环氧树脂乳液为环氧当量 160~180 克/当量的双酚 A 型水性环氧乳液。牌号为 EX-305 型水性环氧乳液（分子量为 340~360/mol），购自上海爱世博有机硅材料有限公司。

所述的有机硅烷偶联剂为 γ -氨丙基三乙氧基硅烷，购自国药集团化学试剂有限公司。

所述的润滑剂 A 是牌号为 3760B 的酰胺型阳离子型润滑剂，购自西安友基复合材料有限公司。

所述的润滑剂 B 是牌号为 3550 的脂肪族及非离子复合型润滑剂，购自西安友基复合材料有限公司。

所述的抗静电剂是无机氯化锂。

所述的 pH 值调节剂采用的是冰醋酸。

上述氧化铝连续纤维加捻纱专用浸润剂的制备方法，根据以上所述的浸润剂配比，并包括以下几个步骤：

- (1)在水中加入 pH 值调节剂，将水的 pH 值调节为 3~4，再加入定量的有机硅烷偶联剂，继续搅拌至水溶液澄清后再加入 pH 值调节剂，将溶液的 pH 值调节为 4~5；
- (2)将定量的水性环氧乳液用 10~15 倍的去离子水进行稀释，搅拌时间为 0.5~1h；
- (3)将定量的润滑剂用 10~20 倍的去离子水进行稀释，搅拌时间为 0.5~1h；
- (4)将定量的抗静电剂用 10~20 倍的去离子水进行溶解，搅拌时间为 1~2h；
- (5)将步骤(2)、(3)、(4)中的溶液混合均匀，搅拌 0.5~1h；
- (6)将步骤(1)中水解好的有机硅烷偶联剂及余量的水加入步骤(5)得到的混合溶液中，均匀搅拌 1~2h，即得氧化铝连续纤维加捻纱专用浸润剂。

实施例 3

一种氧化铝连续纤维加捻纱专用浸润剂，按照重量百分比由以下成分组成：

4.5%水性环氧树脂、0.4%有机硅烷偶联剂、0.3%润滑剂 A、0.25%润滑剂 B、0.1%润滑剂 C、0.1%抗静电剂及 0.02%pH 值调节剂。

本实施例中，所述的水性环氧树脂乳液为环氧当量 160~180 克/当量的双酚 A 型水性环氧乳液。牌号为 EX-305 型水性环氧乳液（分子量为 340~360/mol），购自上海爱世博有机硅材料有限公司。

所述的有机硅烷偶联剂为 γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷, 购自国药集团化学试剂有限公司。

所述的润滑剂 A 是牌号为 3760B 的酰胺型阳离子型润滑剂, 购自西安友基复合材料有限公司。

所述的润滑剂 B 是牌号为 3550 的脂肪族及非离子复合型润滑剂, 购自西安友基复合材料有限公司。

所述的润滑剂 C 是牌号为 3512 的阳离子型润滑剂, 购自西安友基复合材料有限公司。

所述的抗静电剂是无机氯化锂。

所述的 pH 值调节剂采用的是冰醋酸。

上述氧化铝连续纤维加捻纱专用浸润剂的制备方法, 根据以上所述的浸润剂配比, 并包括以下几个步骤:

- (1) 在水中加入 pH 值调节剂, 将水的 pH 值调节为 3~4, 再加入定量的有机硅烷偶联剂, 继续搅拌至水溶液澄清后再加入 pH 值调节剂, 将溶液的 pH 值调节为 4~5;
- (2) 将定量的水性环氧乳液用 10~15 倍的去离子水进行稀释, 搅拌时间为 0.5~1h;
- (3) 将定量的润滑剂用 10~20 倍的去离子水进行稀释, 搅拌时间为 0.5~1h;
- (4) 将定量的抗静电剂用 10~20 倍的去离子水进行溶解, 搅拌时间为 1~2h;
- (5) 将步骤(2)、(3)、(4)中的溶液混合均匀, 搅拌 0.5~1h;
- (6) 将步骤(1)中水解好的有机硅烷偶联剂及余量的水加入步骤(5)得到的混合溶液中, 均匀搅拌 1~2h, 即得氧化铝连续纤维加捻纱专用浸润剂。

实施例 4

上述氧化铝连续纤维加捻纱专用浸润剂, 按照重量百分比由以下成分组成:

4.0%水性环氧树脂、0.4%有机硅烷偶联剂、0.3%润滑剂 A、0.2%润滑剂 B、0.1%润滑剂 C、0.1%抗静电剂及 0.02%pH 值调节剂。

本实施例中, 所述的水性环氧树脂乳液为环氧当量 180~230 克/当量的双酚 A 型水性环氧乳液。牌号为 BH-653 型水性环氧乳液 (分子量为 360~460/mol), 购自东莞广通化工制品有限公司。

所述的有机硅烷偶联剂为 γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷, 购自国药集团化学试剂有限公司。

所述的润滑剂 A 是牌号为 3760B 的酰胺型阳离子型润滑剂, 购自西安友基复合材料有限公司。

公司。

所述的润滑剂 B 是牌号为 3550 的脂肪族及非离子复合型润滑剂，购自西安友基复合材料有限公司。

所述的润滑剂 C 是牌号为 3512 的阳离子型润滑剂，购自西安友基复合材料有限公司。

所述的抗静电剂是无机氯化锂。

所述的 pH 值调节剂采用的是冰醋酸。

实施例 5

一种氧化铝连续纤维加捻纱用浸润剂，按照重量百分比由以下几组分组成：

4.5%水性环氧树脂、0.4%有机硅烷偶联剂、0.3%润滑剂 A、0.3%润滑剂 B、0.1%抗静电剂及 0.02%pH 值调节剂。

本实施例中，所述的水性环氧树脂乳液为环氧当量 180~230 克/当量的双酚 A 型水性环氧乳液。BH-653 型水性环氧乳液（环氧当量为 360~460 克/当量），购自东莞广通化工制品有限公司。

所述的有机硅烷偶联剂为 γ -氨丙基三乙氧基硅烷，购自国药集团化学试剂有限公司。

所述的润滑剂 A 是牌号为 3760B 的酰胺型阳离子型润滑剂，购自西安友基复合材料有限公司。

所述的润滑剂 B 是牌号为 3512 的阳离子型润滑剂，购自西安友基复合材料有限公司。

所述的抗静电剂是无机氯化锂。

所述的 pH 值调节剂采用的是冰醋酸。

制备方法同实施例 1。

对比例 1

如实施例 1 所述，不同的是：所述的润滑剂中仅使用 0.6%的润滑剂 A。

对比例 2

如实施例 1 所述，不同的是：所述的润滑剂中仅使用 0.6%的润滑剂 B。

对比例 3

如实施例 1 所述，不同的是：所述的润滑剂中仅使用 0.3%的润滑剂 B 和 0.3%的润滑剂 C。

对比例 4

使用专利文件 CN106242320A 所述适用于玻璃纤维织造用浸润剂作对比。

对比例 5

使用专利文件 CN106587659A 所述适用于格子梁制造的玻璃纤维浸润剂作对比。

试验例 1

应用本发明实施例 1 的浸润剂涂覆过的氧化铝连续纤维形态如图 2 所示，与未涂覆浸润剂的纤维原丝形态如图 1 所示，作对比。

从图 1 可看出未经过浸润剂处理的氧化铝连续纤维丝与丝间由于存在静电而不成束，再加上纤维本身柔韧性不好，表面不润滑，纤维没有得到很好地保护造成纤维断裂和产生毛羽，这样的纤维是无法进行加捻生产，同时影响纤维后续加工使用；相对比图 2 可以看出经过浸润剂处理的纤维几百根纤维丝成一束，表面光滑无毛羽，也不容易断裂，有利于加捻生产及后续加工使用。

试验例 2

应用对比例 1 的浸润剂涂覆过的氧化铝连续纤维形态如图 3 所示，与本发明实施例 1 的浸润剂涂覆过的氧化铝连续纤维形态如图 2 所示，作对比。

从图 3 可看出，浸润剂中润滑剂成分仅使用润滑剂 A 处理过的氧化铝连续纤维硬挺度偏大，表面不太光滑，这样的纤维不太适用于现有的加捻生产工艺，纤维容易在加捻过程中折断或出现断丝现象。

应用对比例 2 或对比例 3 的浸润剂涂覆过的氧化铝连续纤维形态如图 4 所示，与本发明实施例 1 的浸润剂涂覆过的氧化铝连续纤维形态如图 2 所示，作对比。

从图 4 可看出，浸润剂中润滑剂成分仅使用润滑剂 B 或者润滑剂 B、C 混合使用，处理过的氧化铝连续纤维过于柔软，且可以看出纤维集束性效果不是很好，影响整束纤维的技术性能，这样的纤维不太适用于现有的加捻生产工艺，纤维容易在加捻过程中滑落或出现断丝现象。

应用对比例 4 和对比例 5 的浸润剂涂覆过的氧化铝连续纤维形态如图 5、图 6 所示，与本发明实施例 1 的浸润剂涂覆过的氧化铝连续纤维形态如图 2、图 7 所示，作对比。

从图 5 可看出，使用专利文件 CN106242320A 所述适用于玻璃纤维织造用浸润剂或使用专利文件 CN106587659A 所述适用于格子梁制造的玻璃纤维浸润剂，处理过的氧化铝连续纤维涂覆量过大或某些成分不适合氧化铝连续纤维，使纤维涂覆烘干后变弯曲，而且集束过度，使纤维经过涂膜器将纤维丝束压扁烘干后却无法恢复原形，且将纤维丝束粘到一起无法完整抽出单丝（如图 6 和图 7 相比，图 7 所示的氧化铝连续纤维整束可以集成一束，也可以分开单丝，而图 6 所示纤维整束集束过度，无法分开单丝），且纤维硬挺度过大，一折就断，影响整束纤维的技术性能，这样的纤维是无法使用的。

试验例 3

应用本发明实施例 1-5 和对比例 1-5 的浸润剂涂覆氧化铝连续纤维进行测试，结果如表 1 所示。

表 1. 氧化铝连续纤维涂浸润剂与未涂浸润剂测试结果

测试项目	涂覆率(%)	硬挺度(cm)	整束纤维拉伸断裂强力(N/tex)	加捻效果
纤维原丝	0.00	1.7	0.371	
实施例 1	1.18	2.0	0.386	优
实施例 2	1.54	2.0	0.415	优
实施例 3	1.71	2.05	0.402	优
实施例 4	1.85	2.1	0.426	优
实施例 5	1.79	2.2	0.425	优
对比例 1	1.20	2.5	0.389	良
对比例 2	1.19	1.8	0.375	良
对比例 3	1.23	1.85	0.373	良
对比例 4	2.69	4.6	0.392	差
对比例 5	2.56	5.2	0.395	差

从表 1 中可以看出，经过本发明浸润剂处理后的氧化铝连续纤维比没有经过浸润剂处理的纤维硬挺度稍有提高且在适合加捻要求的硬挺度范围内，整束纤维拉伸断裂强力有很大提高，说明经过浸润剂处理对氧化铝连续纤维起到集束保护作用，从硬挺度、润滑性、整束纤维拉伸断裂强力等方面都符合纤维加捻工艺，且加捻效果极佳。

将本发明实施例与对比例结合数据进行对比，可以看出浸润剂中润滑剂成分仅使用润滑剂 A，经涂覆后氧化铝连续纤维虽然整束纤维拉伸断裂强力有所提高，但是纤维硬挺度稍大，且润滑效果不佳，不适用于现有的加捻工艺，仅使用润滑剂 B 或者润滑剂 B、C 混合使用，经涂覆后氧化铝连续纤维整束纤维拉伸断裂强力没有明显提高，且纤维硬挺度过小，润滑稍微过度，连续纤维加捻时容易滑落，也不适用于现有的加捻工艺，必须是几种润滑剂复配使用才能从硬挺度、润滑性、整束纤维拉伸断裂强力等方面很好的达到加捻工艺要求，而使用专利文件 CN106242320A 所述适用于玻璃纤维织造用浸润剂或使用专利文件 CN106587659A

所述适用于格子梁制造的玻璃纤维浸润剂，虽然涂覆后整束纤维拉伸断裂强力有所提高，但是涂覆量过大，会导致纤维在使用时经过高温处理后被游离的碳离子损伤严重，影响纤维的整体使用性能，且纤维集束过度，把纤维丝束粘到一起无法分开单丝导致氧化铝连续纤维无法正常使用，且涂覆后纤维硬挺度过大使纤维更不耐折，润滑效果不佳，不适用于现有的加捻工艺且无法生产出合格的氧化铝连续纤维。

权利要求书

1. 一种氧化铝连续纤维加捻纱专用浸润剂，其特征在于，该浸润剂按照重量百分比包括以下组分组成：

3~6%水性环氧乳液、0.2~0.6%润滑剂、0.1~0.2%抗静电剂、0.3~0.8%有机硅烷偶联剂、0.02~0.05% pH 值调节剂，余量为水。

2. 根据权利要求 1 所述的浸润剂，其特征在于，所述的水性环氧乳液为双酚 A 型水性环氧乳液。

3. 根据权利要求 1 所述的浸润剂，其特征在于，所述的双酚 A 型水性环氧乳液为环氧当量在 160~280 克/当量的双酚 A 型水性环氧乳液。

4. 根据权利要求 1 所述的浸润剂，其特征在于，所述的润滑剂包括润滑剂 A 和润滑剂 B，以及包括或不包括润滑剂 C；

所述的润滑剂 A 为酰胺型阳离子型润滑剂；

所述的润滑剂 B 为脂肪族及非离子复合型润滑剂；

所述的润滑剂 C 为阳离子型润滑剂。

5. 根据权利要求 4 所述的浸润剂，其特征在于，所述的润滑剂 A、润滑剂 B 和润滑剂 C 的质量比为 1：（0.3~1）：（0.3~0.8）。

6. 根据权利要求 4 所述的浸润剂，其特征在于，所述的酰胺型阳离子型润滑剂是西安友基复合材料有限公司的牌号为 3760B 型润滑剂；

所述的脂肪族及非离子复合型润滑剂是西安友基复合材料有限公司的牌号为 3550 型润滑剂；

所述的阳离子型润滑剂是西安友基复合材料有限公司的牌号为 3512 型润滑剂。

7. 根据权利要求 1 所述的浸润剂，其特征在于，所述的抗静电剂为无机氯化锂。

8. 根据权利要求 1 所述的浸润剂，其特征在于，所述的有机硅烷偶联剂为 γ -氨丙基三乙氧基硅烷或 γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷，所述的 pH 值调节剂为冰醋酸。

9. 根据权利要求 1 所述的浸润剂，其特征在于，所述的氧化铝连续纤维加捻纱专用浸润剂，按照重量百分比包括以下组分组成：

3~5%水性环氧乳液、0.2~0.6%润滑剂、0.1~0.2%抗静电剂、0.3~0.6%有机硅烷偶联剂、0.02~0.05%pH 值调节剂，余量为水。

10. 权利要求 1-9 任一项所述的氧化铝连续纤维加捻纱用浸润剂的制备方法，包括步骤如下：

(1)在水中加入 pH 值调节剂,将水的 pH 值调节为 3~4,再加入定量的有机硅烷偶联剂,继续搅拌至水溶液澄清后再加入 pH 值调节剂,将溶液的 pH 值调节为 4~5;

(2)将定量的水性环氧乳液用 10~15 倍的去离子水进行稀释,搅拌时间为 0.5~1h;

(3)将定量的润滑剂用 10~20 倍的去离子水进行稀释,搅拌时间为 0.5~1h;

(4)将定量的抗静电剂用 10~20 倍的去离子水进行溶解,搅拌时间为 1~2h;

(5)将步骤(2)、(3)、(4)中的溶液混合均匀,搅拌 0.5~1h;

(6)将步骤(1)中水解好的有机硅烷偶联剂及余量的水加入步骤(5)得到的混合溶液中,均匀搅拌 1~2h,即得氧化铝连续纤维加捻纱专用浸润剂。

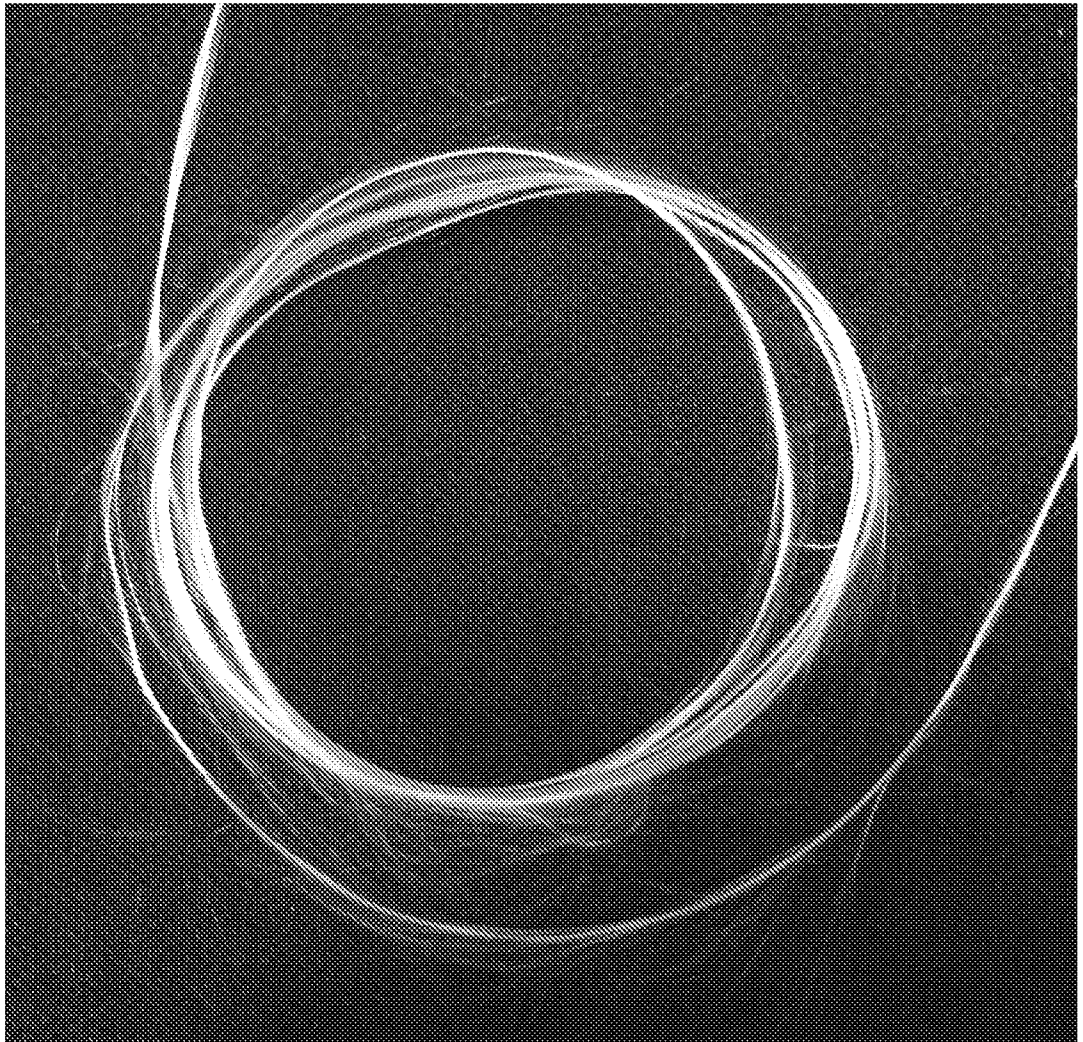


图 1

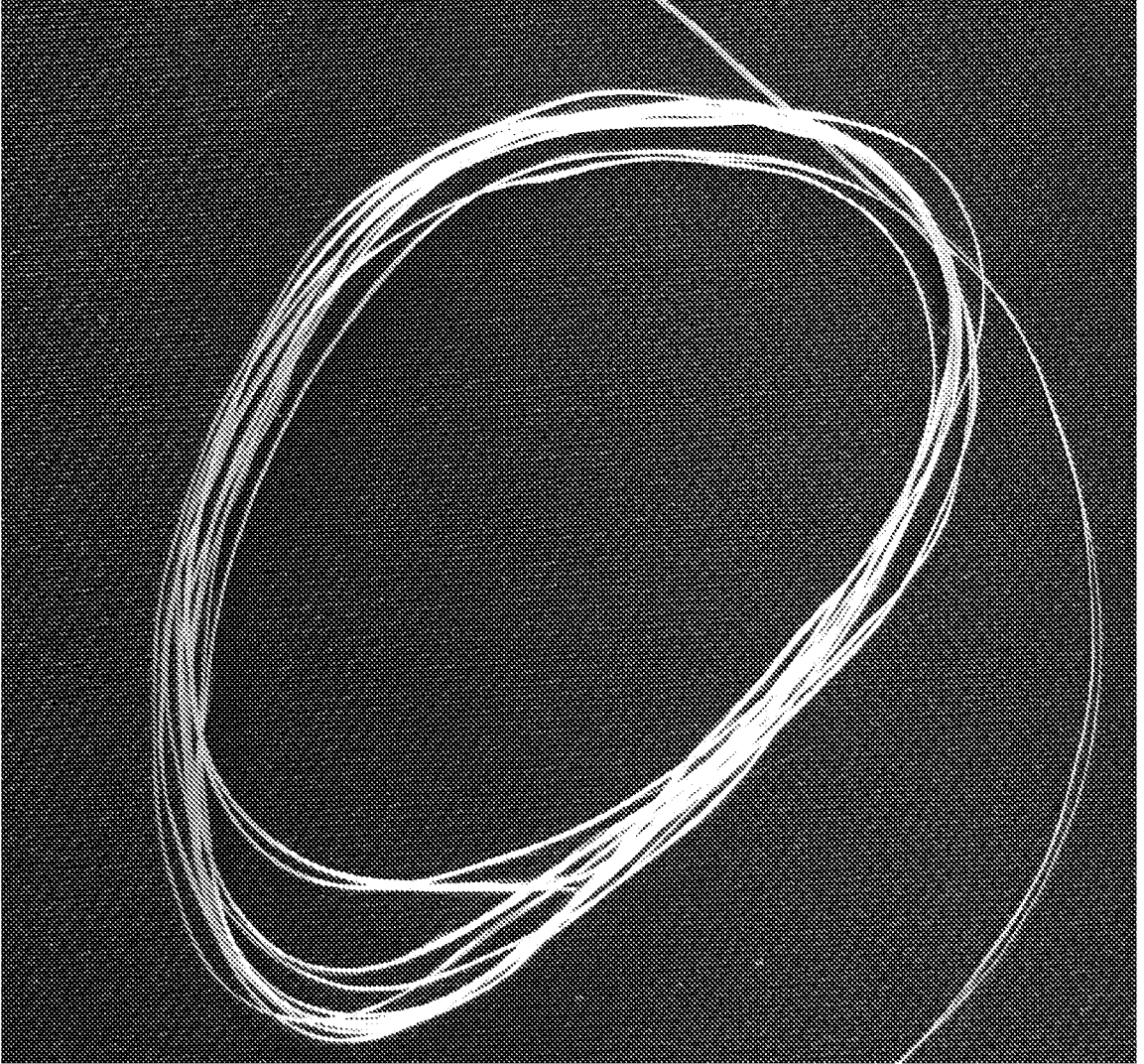


图 2

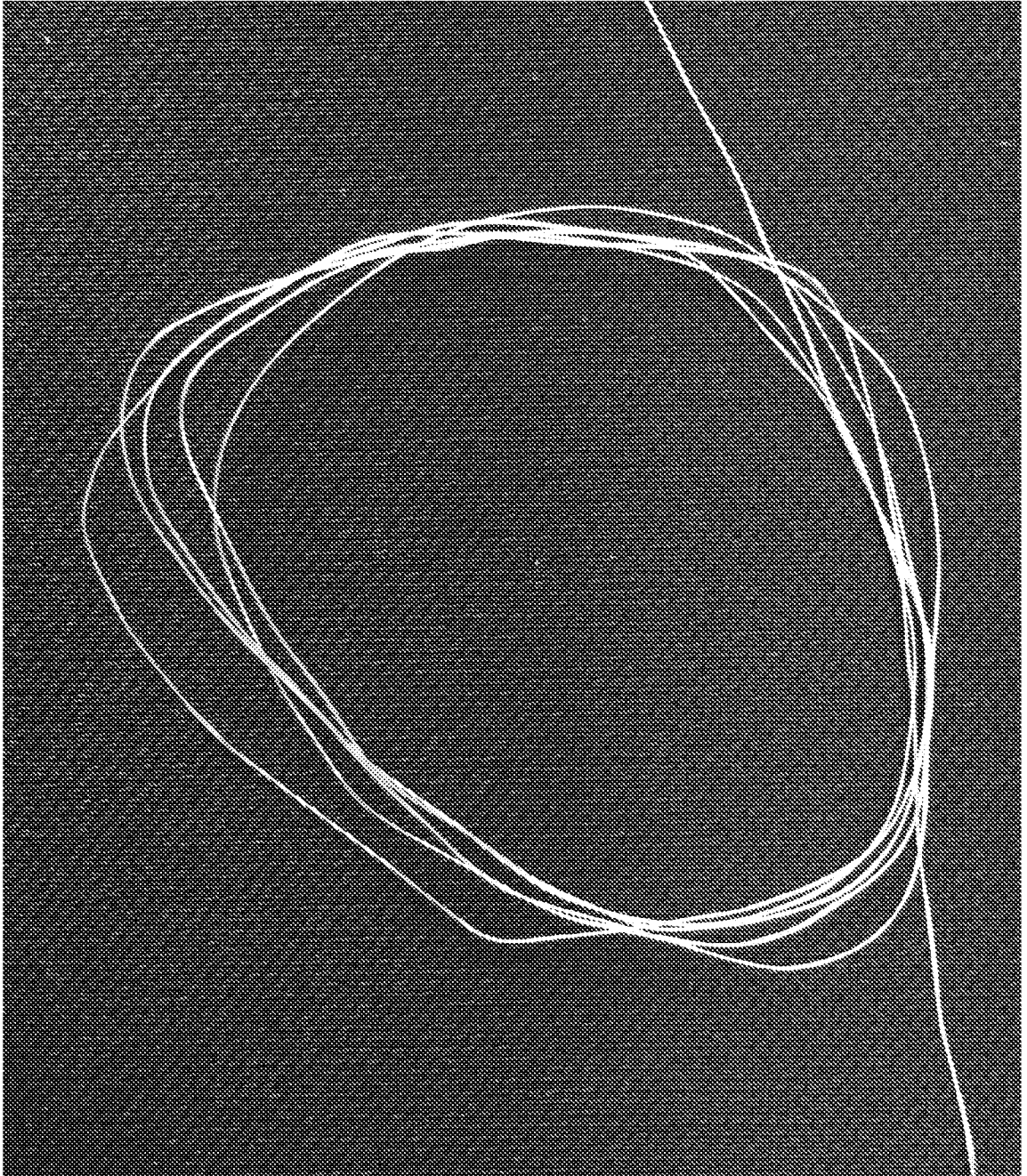


图 3

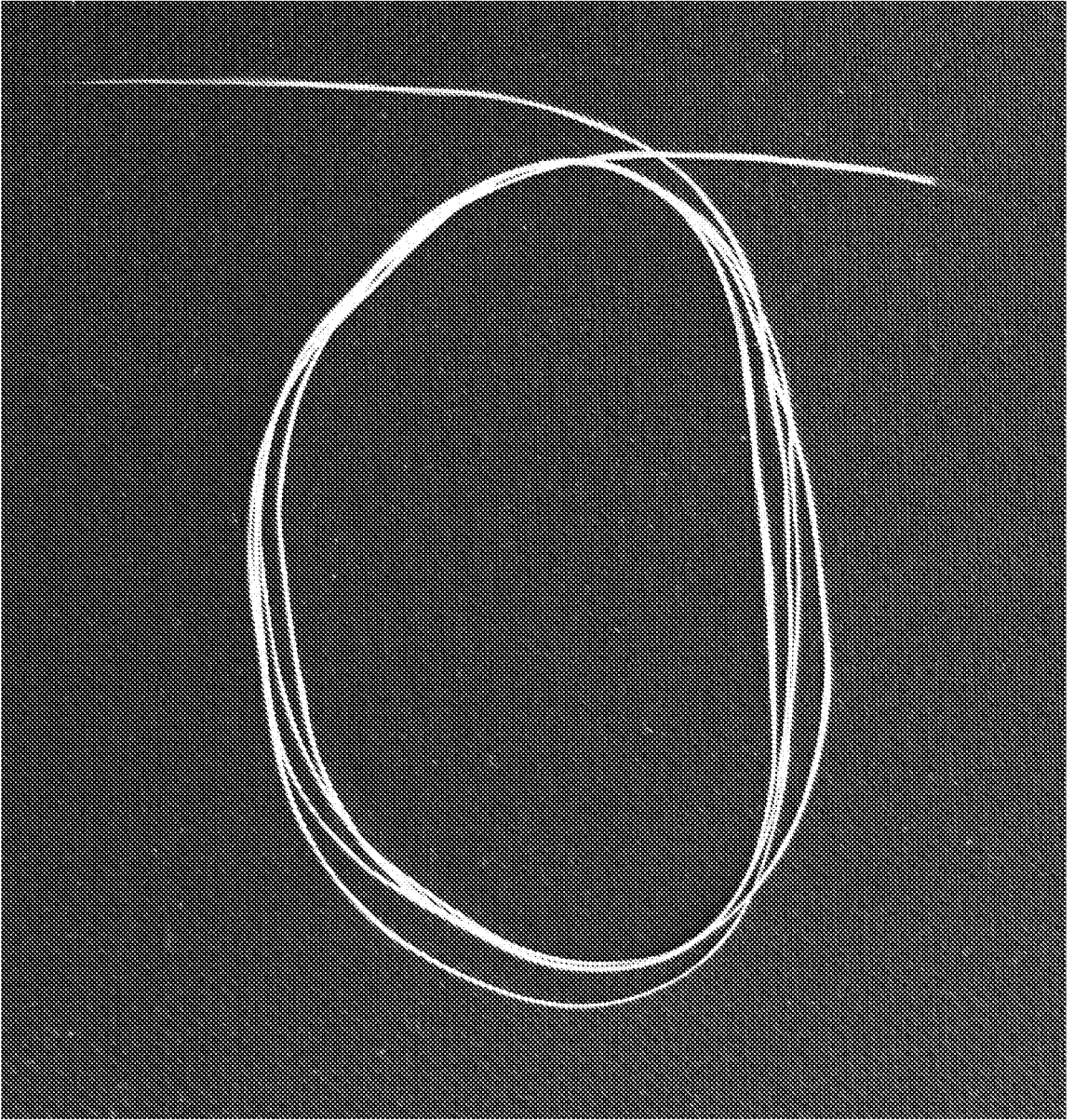


图 4

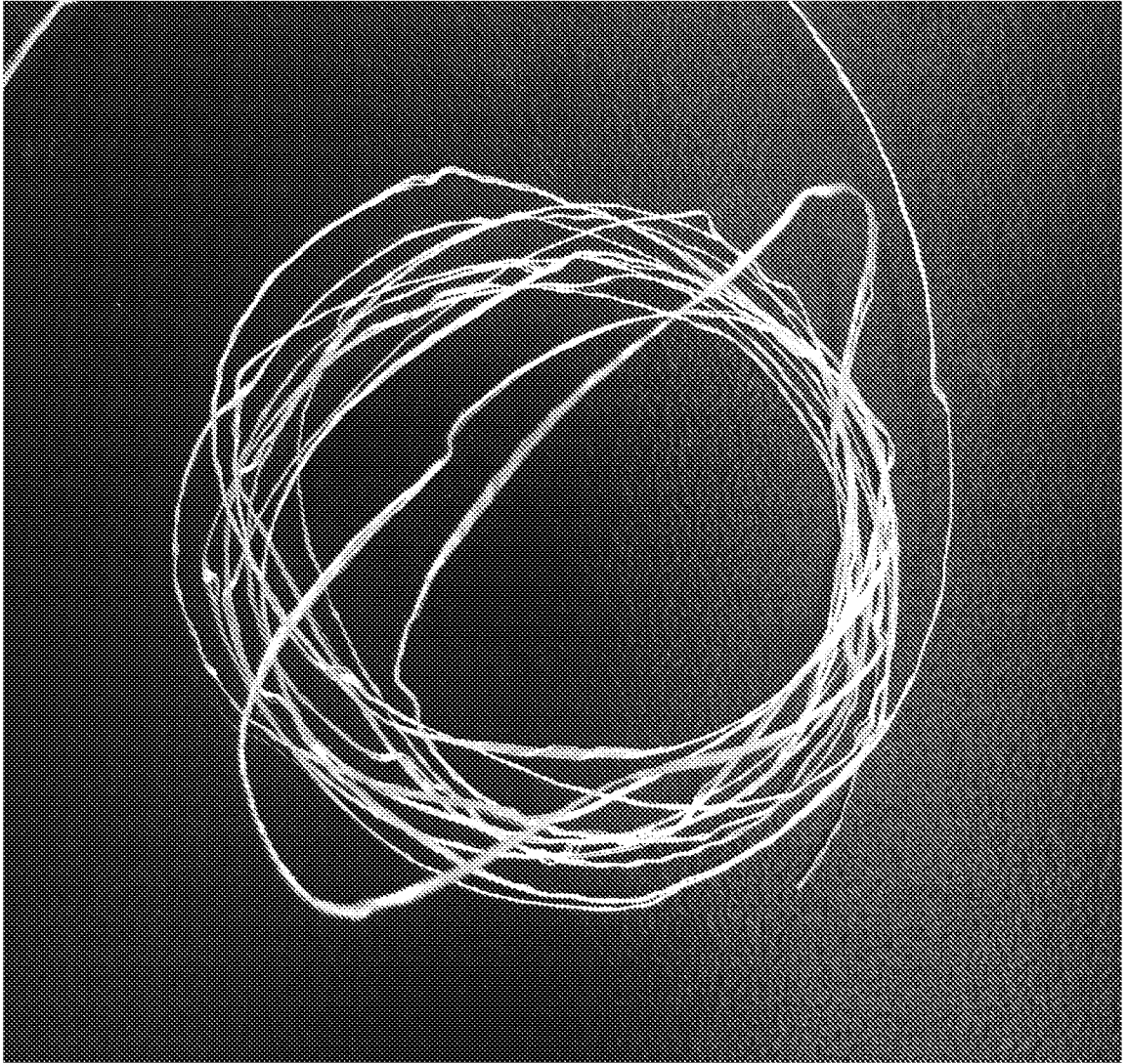


图 5

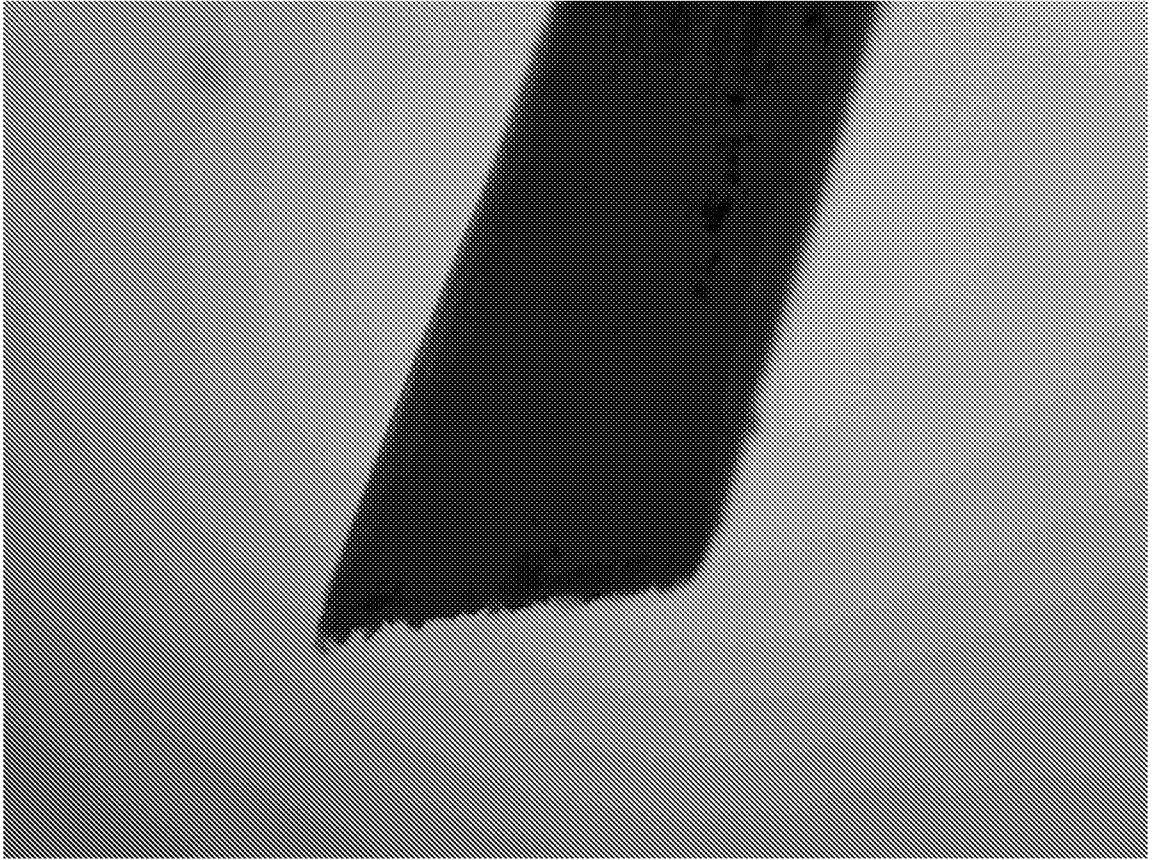


图 6



图 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/104318

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B 41/81 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNXTX; CNABS; VEN; CNKI; ISI-web of science: 山东大学, 焦秀玲, 秦嘉, 贾玉娜, 陈代荣, 郭文勇, 浸润剂, 环氧, 润滑, 氯化锂, 硅烷偶联剂, 氧基硅烷, 氧化铝, AL2O3, 纤维, 丝, 双酚 A, 酰胺, 无机纤维, aluminum, alumina, alumine, aluminium w oxide, aluminum w oxide, alumia, fiber?, fibre?, filament

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 101633567 A (JUSHI GROUP CO., LTD.), 27 January 2010 (27.01.2010), claim 1, and description, page 3, line 3 to page 5, line 21 and page 6, line 18 to page 7, line 7	1, 4-10
Y	CN 101633567 A (JUSHI GROUP CO., LTD.), 27 January 2010 (27.01.2010), claim 1, and description, page 3, line 3 to page 5, line 21 and page 6, line 18 to page 7, line 7	2-3
Y	CN 106587659 A (JUSHI GROUP CO., LTD.), 26 April 2017 (26.04.2017), claim 3	2-3
A	CN 103466963 A (XI'AN YOU JI COMPOSITE MATERIAL CO., LTD.), 25 December 2013 (25.12.2013), entire document	1-10
A	CN 106380629 A (SHANDONG FIBERGLASS GROUP CO., LTD.), 08 February 2017 (08.02.2017), entire document	1-10
A	CN 105174751 A (JUSHI GROUP CO., LTD.), 23 December 2015 (23.12.2015), entire document	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 02 January 2018	Date of mailing of the international search report 15 January 2018
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer SUN, Bei Telephone No. (86-10) 62084557

International application No.
PCT/CN2017/104318

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/104318

A. 主题的分类

C04B 41/81(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C04B

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNTEXT;CNABS;VEN;CNKI;ISI_web of science:山东大学, 焦秀玲, 秦嘉, 贾玉娜, 陈代荣, 郭文勇, 浸润剂, 环氧, 润滑, 氯化锂, 硅烷偶联剂, 氧基硅烷, 氧化铝, AL2O3, 纤维, 丝, 双酚A, 酰胺, 无机纤维, aluminum, alumina, alumine, aluminium w oxide, aluminum w oxide, alumia, fiber?, fibre?, filament

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 101633567 A (巨石集团有限公司) 2010年 1月 27日 (2010 - 01 - 27) 权利要求1和说明书第3页第3行-第5页第21行, 第6页第18行-第7页第7行	1、4-10
Y	CN 101633567 A (巨石集团有限公司) 2010年 1月 27日 (2010 - 01 - 27) 权利要求1和说明书第3页第3行-第5页第21行, 第6页第18行-第7页第7行	2-3
Y	CN 106587659 A (巨石集团有限公司) 2017年 4月 26日 (2017 - 04 - 26) 权利要求3	2-3
A	CN 103466963 A (西安友基复合材料有限公司) 2013年 12月 25日 (2013 - 12 - 25) 全文	1-10
A	CN 106380629 A (山东玻纤集团股份有限公司) 2017年 2月 8日 (2017 - 02 - 08) 全文	1-10
A	CN 105174751 A (巨石集团有限公司) 2015年 12月 23日 (2015 - 12 - 23) 全文	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2018年 1月 2日

国际检索报告邮寄日期

2018年 1月 15日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

孙蓓

电话号码 (86-10)62084557

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/104318

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	101633567	A	2010年 1月 27日	CN 101633567 B	2011年 10月 19日
CN	106587659	A	2017年 4月 26日	无	
CN	103466963	A	2013年 12月 25日	CN 103466963 B	2016年 1月 20日
CN	106380629	A	2017年 2月 8日	无	
CN	105174751	A	2015年 12月 23日	CN 105174751 B	2017年 10月 31日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)