

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C09J133/02
D04H 1/64

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 93109356.2

[45]授权公告日 2001 年 1 月 17 日

[11]授权公告号 CN 1060793C

[22]申请日 1993.8.6 [24]颁证日 2000.10.21
[21]申请号 93109356.2
[30]优先权
[32]1992.8.6 [33]US [31]07/926,262
[32]1993.6.11 [33]US [31]075,715
[73]专利权人 罗姆和哈斯公司
地址 美国宾夕法尼亚
[72]发明人 C·T·阿肯斯 R·D·格雷姆
[56]参考文献
EP0312008A 1989.4.19 D04H1/64
JP5407849A 1979.6.15 C08L33/12
审查员 王珍仙

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所
代理人 任宗华

权利要求书 3 页 说明书 55 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 可固化含水组合物及作为玻璃纤维无纺
织物粘结剂的应用

[57]摘要

本发明涉及不含甲醛的可固化含水组合物,该组合物包含多元酸,多羟化物和含亚磷促进剂。该组合物可在耐热无纺布如由玻璃纤维构成的无纺布中用作粘结剂。

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

权 利 要 求 书

1. 可固化含水组合物, 包含

(a)含至少二个羧酸基, 酸酐基或其盐的多元酸, 其中所述多元酸是含有至少一种共聚合的烯属不饱和单体的加成聚合物, 所述单体选自含羧酸单体、含酸酐单体及其盐构成的单体;

(b)含至少二个羟基的多羟化物, 和

(c)基于所述多元酸和多羟化物的合重计为 1% 至 40% 重量的含亚磷促进剂;

其中所述羧酸基, 酸酐基或其盐的当量数与所述羟基的当量数之比为 $1/0.01 - 1/3$, 其中所述羧酸基, 酸酐基或其盐被不挥发性碱中和至小于 35% 的程度。

2. 根据权利要求 1 的可固化含水组合物, 其中所述多羟化物是带至少二个羟基分子量为小于 1000 的化合物。

3. 根据权利要求 2 的可固化含水组合物, 其中所述多羟化物是羟胺。

4. 根据权利要求 3 的可固化含水组合物, 其中所述羟胺选自二异丙醇胺, 2-(2-氨基乙氨基)乙醇, 三乙醇胺, 三(羟甲基)氨基甲烷和二乙醇胺。

5. 根据权利要求 1 的可固化含水组合物, 其中所述羧酸基, 酸酐基或其盐的当量数与所述羟基当量数之比为 $1/0.2 - 1/1$ 。

6. 固化多元酸的方法, 包括

(a)制得可固化含水组合物, 包括将

(1)含至少二个羧酸基, 酸酐基或其盐的多元酸, 其中所述多

元酸是含有至少一种共聚合的烯属不饱和单体的加成聚合物，所述单体选自含羧酸单体、含酸酐单体及其盐构成的单体；

(2)含至少二个羟基的多羟化物；和

(3)基于所述多元酸和多羟化物的合重计为 1% 至 40% 重量的含亚磷促进剂

混合，其中所述羧酸基，酸酐基或其盐的当量数与所述羟基当量数之比为 $1/0.01 - 1/3$ ，其中所述羧酸基，酸酐基或其盐被不挥发性碱中和至小于 35% 的程度，及

(b)于 $120^{\circ}\text{C} - 400^{\circ}\text{C}$ 加热所述可固化含水组合物。

7. 根据权利要求 6 的方法，其中所述多羟化物是带至少二个羟基分子量为小于 1000 的化合物。

8. 根据权利要求 7 的方法，其中所述多羟化物是羟胺。

9. 根据权利要求 8 的方法，其中所述羟胺选自二异丙醇胺，2-(2-氨基乙氧基)乙醇，三乙醇胺，三(羟甲基)氨基甲烷和二乙醇胺。

10. 根据权利要求 6 的方法，其中所述羧酸基，酸酐基或其盐的当量数与所述羟基当量数之比为 $1/0.2 - 1/1$ 。

11. 根据权利要求 6 的方法，其中所述多羟化物通式为



其中二种情况下 R^3 均为 H 或均为 $-\text{CH}_3$ 及 m 为 0 至 8。

12. 处理耐热无纺织物或其耐热纤维方法，包括：

(a)制得可固化含水组合物，包括将

(1)含至少二个羧酸基，酸酐基或其盐的多元酸，其中所述多元酸是含有至少一种共聚合的烯属不饱和单体的加成聚合物，所

述单体选自含羧酸单体、含酸酐单体及其盐构成的单体；

(2)含至少二个羟基的多羟化物；和

(3)基于所述多元酸和多羟化物的合重计为 1% 至 40% 重量的含亚磷促进剂

混合，其中所述羧酸基，酸酐基或其盐的当量数与所述羟基当量数之比为 $1/0.01 - 1/3$ ，其中所述羧酸基，酸酐基或其盐被不挥发性碱中和至小于 35% 的程度，及

(b)使所述无纺织物或其纤维与所述可固化含水组合物接触；及

(c)于 $120^{\circ}\text{C} - 400^{\circ}\text{C}$ 加热所述可固化含水组合物。

13. 根据权利要求 12 的方法，其中所述多羟化物是带有至少二个羟基分子量为小于 1000 的化合物。

14. 根据权利要求 13 的方法，其中所述多羟化物是羟胺。

15. 根据权利要求 14 的方法，其中所述羟胺选自二异丙醇胺，2-(2-氨基乙氨基)乙醇，三乙醇胺，三(羟甲基)氨基甲烷和二乙醇胺。

16. 根据权利要求 12 的方法，其中所述羧酸基，酸酐基或其盐的当量数与所述羟基当量数之比为 $1/0.2 - 1/1$ 。

17. 根据权利要求 12 的方法，其中所述多羟化物的通式为



其中 R^3 二种情况下均为 H 或均为 $-\text{CH}_3$ 及 m 为 0 至 8。

说 明 书

可固化含水组合物及作为玻璃纤维无纺织物粘结剂的应用

本发明涉及不含甲醛的可固化含水组合物及其作为耐热无纺材料的粘结剂的应用。该组合物含有(a)含有至少两个羧酸基团, 酸酐基团或其盐的多元酸;(b)含有至少两个羟基的多羟基化物;和(c)含亚磷促进剂, 其中, 所述羧酸基、酸酐基或其盐的当量数与所述羟基的当量数的比值为约 $1/0.01$ 至约 $1/3$, 并且, 其中的羧酸基、酸酐基或其盐用一不挥发性碱予以中和, 中和至低于约 35% 的程度。该组合物可用作玻璃纤维或其它耐热纤维构成的无纺材料的粘结剂。

无纺织物由可按纯机械法诸如针刺法、气流法成网工艺及湿法成网工艺引起纤维缠结;或按化学法诸如用聚合物粘结剂处理;或按机械与化学相结合的方法, 在形成无纺织物之前, 之中或之后使纤维固结而构成。一些无纺织物在实际高于室温的温度下使用, 例如, 含玻璃纤维的无纺织物, 其中浸有热沥青组合物以制成屋顶盖瓦或卷铺屋面材。当无纺织物与热沥青组合物在 $150-250^{\circ}\text{C}$ 的温度下接触时, 无纺织物可能下垂、收缩或产生畸变。加有可固化的含水组合物的无纺织物应基本保持由固化含水组合物所赋予的性能,

例如抗拉强度。而且,该固化组合物基本无损于无纺织物的基本特性,无论是诸如固化组合物在加工条件下太硬,太脆或变粘,都是如此。

因而需要一种用耐热纤维和耐热而无甲醛的可固化含水组合物制造耐热无纺织物的方法,因为现有的以及提议的法规都趋向于降低或取消甲醛。

美国专利 4,693,847 公开了在催化份额的次磷酸(如 2-乙基己基亚磷酸)的有机酯存在下,松香(主要是 C_{20} 、稠环、一羧酸的混合物)与多羟基化物的酯化反应。

美国专利 4,658,003 公开了甲基丙烯酸(羟基)氧膦烷基酯,其制法是使次磷酸与适宜的醛或酮反应制成 α -羟烷基亚磷酸,然后使其与丙烯酸或甲基丙烯酸反应制成甲基丙烯酸酯,再进而进行均聚或共聚。

美国专利 5,042,986 公开了一种用于纤维素织物的含水处理溶液,该处理液含有碳原子数为 4-6 的有 4 个或 4 个以上羧基且其中至少两个相邻羧基相互为反式构型的环脂族烃。该处理液包括一种适用的固化剂,为碱金属磷酸二氢盐或亚磷酸,次磷酸及多磷酸的碱金属盐。还公开了其有效用于含 30-100% 纤维素物质的织物的处理工艺。

美国专利 4,820,307; 4,936,865; 和 4,975,209 公开了用来通过含饱和、不饱和及芳族酸和 α -羟基酸进行以织物形式的纤维状

纤维素的无甲醛快速酯化和交联的催化剂。所公开的催化剂是选自碱金属的磷酸二氢盐和磷酸、次磷酸及多磷酸的碱金属盐的酸性或弱碱性盐。

美国专利 4,795,533 公开了一种固体电解质膜,该膜含有一三组分共混物,由混合一有机聚合物如聚乙烯醇和一无机化合物及一聚有机酸如聚丙烯酸而制成。还公开了该无机化合物选自磷酸,硫酸,杂多酸或杂多酸的盐构成的组。可用的磷酸的例子包括次磷酸、偏磷酸,正磷酸,焦磷酸和多磷酸。

美国专利 4,076,917 公开了作为含一个或多个羧基或酞官能团的聚合物的固化剂的 β -羟烷基酰胺及其某些聚合物。还公开了该 β -羟基酰胺在溶液、水乳液及粉料涂布形式中均有效。

但没有任何文件介绍过无甲醛含水可固化组合物及其作为耐热无纺织物的粘结剂的应用。该组合物含有(a)至少含两个羧酸基团、酸酐基团或其盐的多元酸;(b)至少含两个羟基的多羟化物;和(c)一种含亚磷促进剂,其中,所述羧酸基团、酸酐基团或其盐的当量数与所述羟基当量数之比为约 1/0.01 至约 1/3,且其中的羧基、酸酐基团或其盐被不挥发碱中和至小于约 35% 的程度。

本发明提供了一种无甲醛含水可固化组合物及其作为耐热无纺织物如由玻璃纤维或其它耐热纤维构成的无纺织物的粘结剂的应用。该组合物含有(a)至少含两个羧酸基团、酸酐基团或其盐的多元酸;(b)至少含两个羟基的多羟化物;和(c)含亚磷促进剂。

本发明涉及一种无甲醛可固化含水组合物及其作为耐热无纺布的粘结剂的应用。该组合物含有(a)至少含两个羧酸基团、酸酐基团或其盐的多元酸;(b)至少含两个羟基的多羟化物;和(c)含亚磷促进剂,其中所述羧酸基团、酸酐基团或其盐的当量数与所述羟基的当量数之比为约1/0.01至1/3,并且其中的羧基用不挥发性碱中和至小于约35%的程度。该组合物可用作耐热无纺布如玻璃纤维构成的无纺布的粘结剂。

本发明的无甲醛可固化含水组合物在施用于基材上时基本上是热塑性的,或基本上是非交联的组合物,尽管可能存在低含量的有意或偶然的交联。随着加热该粘结剂,该粘结剂干燥并循序或同时发生固化。本文所说的固化是指足以改变其上施涂有有效量聚合物粘结剂的挠曲性多孔基材性能的结构或形态变化,诸如共价化学反应,离子相互作用或簇集,对基材的粘合性改善,相转变或变型、和氢键合等。

本发明涉及一种无甲醛可固化含水组合物,本文所说的“无甲醛组合物”是指该组合物基本没有甲醛,而不是干燥和/或交联之后释放掉甲醛。为了最大限度地减少该含水组合物的甲醛含量,优选在制备该无甲醛可固化含聚合物含水组合物时使用本身没有甲醛且在聚合过程中不产生甲醛和在处理耐热无纺布时不发生或放出甲醛的聚合反应添加剂,如引发剂、还原剂、链转移剂、抗微生物剂、表面活性剂等。本文所说的“基本没有甲醛”是指当低含量甲醛

在该含水组合物中是可接受的时,或当使用能发生或放出甲醛的添加剂有着使人信服的理由时,可以使用基本没有甲醛的含水组合物。

该无甲醛可固化含水组合物含有多元酸。该多元酸必须是足够不挥发性的,以在加热和固化过程中能基本保持在组合物中供与多羟化物反应之用。该多元酸可以是带有至少两个羧酸基团,酸酐基团或其盐的分子量低于约 1000 的化合物,例如柠檬酸、丁烷三甲酸和环丁烷四甲酸,或可以是一聚合物多元酸如至少含两个羧酸基团的聚酯和至少含两个共聚羧酸官能单体的加成聚合物或低聚物。聚合物多元酸优选是由至少一种烯属不饱和单体形成的加成聚合物。该加成聚合物可以是在含水介质中的加成聚合物溶液形式,如已溶解在一碱性介质中碱溶解的树脂;含水分散液形式,如乳液聚合的分散液;或含水悬浮液形式。本文所用“含水”的含义包括水和基本由水以及与水相溶的溶剂构成的混合物。

该加成聚合物必须含有至少两个羧酸基团、酸酐基团或其盐。可使用烯属不饱和羧酸如甲基丙烯酸、丙烯酸、巴豆酸、富马酸、马来酸、2-甲基马来酸、衣康酸、2-甲基衣康酸、 α 、 β -亚甲基戊二酸、马来酸-烷基酯和富马酸-烷基酯;烯属不饱和酸酐,如马来酸酐、衣康酸酐、丙烯酸酐和甲基丙烯酸酐;和它们的盐,其用量基于加成聚合物重量计为约 1%—100%(重量)。其它烯属不饱和单体可以包括丙烯酸酯单体如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙

烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸癸酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸异癸酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯和甲基丙烯酸羟丙酯；丙烯酰胺或取代丙烯酰胺；苯乙烯或取代苯乙烯；丁二烯；醋酸乙烯酯或其它乙烯基酯；丙烯腈或甲基丙烯腈等。

该含有至少两个羧酸基团、酸酐基团或其盐的加成聚合物的分子量可为约 300—约 10,000,000。分子量优选为约 1000—约 250,000。当该加成聚合物是基于加成聚合物总重量计含量为约 5%—约 30% 的带有羧酸基、酸酐基或其盐的碱溶解树脂时，其分子量优选为约 10,000—约 100,000，该碱溶解树脂分子量再高，就会使可固化组合物的粘度过高。

当该加成聚合物为含水分散液或为含水悬浮液形式，并希望有少量预交联或凝胶时，可使用少量多烯属不饱和单体，如甲基丙烯酸烯丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、二甲基丙烯酸 1,4-丁二醇酯和二丙烯酸 1,6-己二醇酯等，其用量基于丙烯酸乳液共聚物重量计为约 0.01%—约 5% (重量)。

当该加成聚合物为水分散液形式时，该加成聚合物颗粒的直径用 Brookhaven BI-90 颗粒粒度仪采用光散射工艺测定为约 80 纳米至约 1000 纳米。但还可使用多众数的颗粒粒度分布，如在美国专利 4,384,056 和 4,539,361 中公开的粒度分布，在此引入本文供参考。

当该加成聚合物为含水分散液形式时，该加成聚合物颗粒可

两种或多种相互不相溶的共聚物构成。这些相互不相溶的共聚物可以不同的形态结构存在,如芯/壳颗粒、壳相不完全包封芯相的芯/壳颗粒、有多个芯的芯/壳颗粒和相互贯穿的网结构颗粒等。

可按技术上众所周知的聚合烯属不饱和单体的溶液聚合法,乳液聚合法或悬浮聚合工艺制备该加成聚合物。当要使用乳液聚合法时,可使用阴离子型或非离子表面活性剂或它们的混合物。聚合反应可按不同方式进行,例如所有单体在聚合反应开始时都在反应釜中、或在聚合反应开始时一部分单体以乳液形式存在于反应釜中,以及在聚合反应开始时小颗粒尺寸的乳液聚合物种籽存在于反应釜中。

可按工艺上已知的多种方法引发该聚合反应来制备该加成聚合物,如用热分解引发剂的方法和用氧化—还原反应的方法产生游离基来引发聚合反应。在另一实施方案中,则可在含磷链转移剂如美国专利 5,077,361 所公开的次磷酸和其盐的存在下制成该加成聚合物。从而在同一分子中引入含亚磷促进剂和多元酸组分,该专利在本文中引用供参考。

可在聚合反应混合物中使用硫醇、聚硫醇及卤素化合物等链转移剂来调节丙烯酸乳液共聚物的分子量。基于聚合物粘合剂重量计,一般可使用 0—约 1%(重量)的 C_4 — C_{20} 烷基硫醇、巯基丙酸或巯基丙酸的酯。

该无甲醛可固化含水组合物的多元酸组分的羟基用不挥发性

碱中和至按当量数计为小于约 35% 的程度。在处理无纺织物基材之前需要使制备可固化含水组合物之前、之中或之后的加成聚合物组分(该加成聚合物含有两个羧酸基团、酸酐基团或其盐)与一种不挥发性碱接触,这在本文中定义为“中和”。基于当量数计,要求用不挥发性碱中和小于约 35% 的羧酸基团。优选基于当量数计,用不挥发性碱中和小于约 20% 的羧酸基团,小于约 5% 更优选。当使用二羧酸的半酯或二羧酸酐时,计算该酸的当量数应等于相应的二羧酸的值。

本文所用的“不挥发性碱”或“持久性碱”是指在处理条件下基本不挥发的一价碱,如氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠或氢氧化叔丁铵。该不挥发碱必须是充分非挥发性的,从而在加热和固化过程中基本保持在该组合物中。挥发性碱如氨或挥发性低级烷基胺不起本发明不挥发性碱的作用,但也可与该不挥发性碱同时使用;这类碱对由不挥发性碱达到的所要求的中和程度不起作用。不挥发性多价碱如碳酸钙可能对以含水分散液形式使用的加成聚合物的含水分散液有降低稳定性的趋向,而只能以很少用量使用。

该无甲醛可固化含水组合物还含有一种至少含两个羟基的多羟化物。该多羟化物必须是足够不挥发性的,从而在加热和固化过程中基本保留供与组合物中的多元酸反应之用。该多羟化物可以是带有至少两个羟基的分子量低于约 1000 的化合物,如乙二醇、丙三醇、季戊四醇、三羟甲基丙烷、山梨糖醇、蔗糖、葡萄糖、间苯二酚、邻

苯二酚、苯三酚—[1,2,3]、乙醇酸化脲、1,4—环己烷二醇、二乙醇胺、三乙醇胺和某些反应性多羟化物如 β -羟烷基酰胺如双—[N, N—二(β -羟乙基)]己二酰二胺,可按美国专利 4,076,917 的方法来制备,本文在此引入供参考,或还可以是一种至少含两个羟基的加成聚合物,如聚乙烯醇、部分水解的聚酯酸乙烯酯和(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯等的均聚物或共聚物。

多元酸的羧基、酐基或其盐的当量数与多羟化物中的羟基当量数之比为约 1/0.01 至约 1/3。优选多元酸的羧基、酐基或其盐的当量对多羟化物中的羟基当量过量;该当量比更优选为约 1/0.2 至约 1/1;该比值最优选约 1/0.2 至约 1/0.8。

该无甲醛可固化含水组合物还含有一种含磷促进剂,它可以是一种分子量低于约 1000 的化合物,如碱金属次磷酸盐、碱金属亚磷酸盐、碱金属多磷酸盐、碱金属磷酸二氢盐、多磷酸和烷基膦酸,或可以是带有含亚磷基团的低聚物或聚合物,如在次磷酸钠存在下形成的丙烯酸和/或马来酸的加成聚合物、在亚磷盐链转移剂或终止剂存在下烯属不饱和单体制备的加成聚合物,及含酸官能单体残基的加成聚合物如共聚合的甲基丙烯酸二氧磷基乙酯与类似的膦酸酯及共聚合的乙烯基磺酸单体和它们的盐。该含亚磷促进剂的用量基于多元酸与多羟化物的重量合计可为约 1%—约 40%(重量);优选用量为约 2.5%—约 10%(重量)。

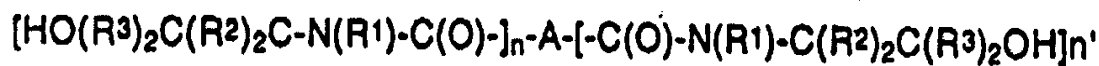
该无甲醛可固化含水组合物可另外含有常规处理用成分,如乳

化剂、颜料、填料、抗迁移助剂、固化剂、聚结剂、润湿剂、抗微生物剂、增塑剂、有机硅烷、消泡剂、着色剂、蜡和抗氧化剂。

该无甲醛可固化含水组合物可用常规混合工艺混合多元酸、多羟化物和含磷促进剂来制备。在另一实施方案中,含羧基或酐基的加成聚合物和多羟化物可存在于同种加成聚合物中,该加成聚合物可同时含有羧基、酐基或其盐的官能团和羟基官能团。在另一实施方案中,羧基所成盐是至少有两个羟基的官能性烷醇胺的盐,如二乙醇胺、三乙醇胺、二丙醇胺和二异丙醇胺。在又一实施方案中,多羟化物和含磷促进剂可存在于同种加成聚合物中,该加成聚合物可与多元酸混合。在另一实施方案中,含羧基或酐基的加成聚合物、多羟化物和含亚磷促进剂可存在于同种加成聚合物中。其它实施方案对本技术领域人员是很明显的。如上文所述,多元酸的羧基可在混合制成含水组合物之前、之中或之后用不挥发性碱中和至小于35%的程度。可在多元酸形成期间进行部分中和。

在本发明一实施方案中,该无甲醛可固化含水组合物可含有高反应性多羟化物而不加含亚磷促进剂。可在含有(a)至少含两个羧酸基团、酸酐基团或其盐和(b)至少含两个羟基的高反应性多羟化物的组合物中使用具有足够活性而能放出含亚磷促进剂的多羟化物;其中所述羧酸基团、酸酐基团或其盐的当量数与所述羟基的当量数之比为约 $1/0.01$ 至 $1/3$,其中的羧基、酐基或其盐用不挥发性碱中和至少于约30%的程度。该组合物可用作由玻璃纤维或其它

耐热纤维构成的无纺织物的粘合剂,并优选包含一高反应性多羟化物如通式如下的 β -羟烷基酰胺:

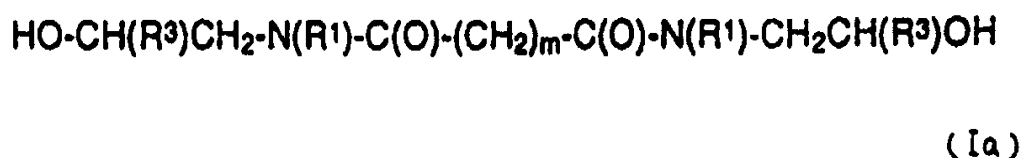


(1)

式中 A 是一键位,氢或由一饱和或不饱和烷基生成的一价或多价有机基团,其中烷基含 1—60 个碳原子,如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、二十烷基、三十烷基、四十烷基、五十烷基和六十烷基等;芳基如一环和两环芳基如苯基、萘基等;三低级亚烷基胺如三亚甲基胺、三亚乙基胺等;或含一个或多个烯基($\text{C}=\text{C}$)的不饱和基团,如乙烯基、1-甲基乙烯基、3-丁烯-1,3-二基、2-丙烯-1,2-二基、羧基低级链烯基,如 3-羧基-2-丙烯基等,低级烷氧基羰基低级链烯基如 3-甲氧基羰基-2-丙烯基等; R^1 是氢、有 1—5 个碳原子的低级烷基如甲基、乙基、正丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、戊基等或有 1—5 个碳原子的羟基低级烷基如羟乙基、3-羟基丙基、2-羟基丙基、4-羟基丁基、3-羟基丁基、2-羟基-2-甲基丙基、5-羟基戊基、4-羟基戊基、3-羟基戊基、2-羟基戊基和戊基异构体; R^2 和 R^3 是相同或不同的选自氢、有 1—5 个碳原子的直链或支化低级烷基的基团,或一个 R^2 与一个 R^3 基团的碳原子连结在一起以形成如环戊烯基,环己基等; n 是其值为 1 或 2 的整数, n' 是其值为 0—2 的整数或当 n' 是 0 时,由 A 是

不饱和基的 β -羟基烷基酰胺形成的聚合物或共聚物(即 n 的值大于 1, 优选为 2-10)。

优选的反应性多羟化物是上述式 (I) 所示的那些, 式中 R^1 是氢、低级烷基、或 $HO(R^3)_2C(R^2)_2C-$, n 和 n' 各为 1, $-A-$ 是 $-(CH_2)_m$, m 是 0 至 8, 优选为 2-8, 一种情况下为 H , 另一种情况下为 H 或 C_1 至 C_5 烷基; 即:



式中 R^1 , R^3 和 m 的定义如上述。

最优选的反应性多羟化物的例子如下式所示:



式中两个 R^3 均限定为氢或均限定为 $-CH_3$ 。

式 Ib 具体实例有双[N,N -二(β -羟乙基)-]己二酰二胺、双[N,N -二(β -羟丙基)]壬二酰二胺、双[N,N -二(β -羟丙基)]己二酰二胺、双[N,N -二(β -羟丙基)]戊二酰二胺、双[N,N -二(β -羟丙基)]琥珀酰胺和双[N -甲基- N -(β -羟乙基)]草酰胺。

在本发明一个实施方案中, 该无甲醛可固化含水组合物可用作

耐热无纺布物的粘结剂如含耐热纤维,如芳族聚酰胺纤维、陶瓷纤维、金属纤维、碳纤维、聚酰亚胺纤维、某些聚酯纤维、人造丝纤维和玻璃纤维的无纺布物。本文所说的“耐热纤维”是指暴露于约 125℃ 以上温度下基本不失效的纤维。该耐热无纺布物也可含有其本身不耐热的纤维,如某些聚酯纤维、人造丝纤维、尼龙纤维、超吸收性纤维,只要它们不对基材性能有实际的不利影响就可以。

该无甲醛可固化含水组合物可用常规工艺如空气喷涂或无空气喷涂、浸染、饱和浸渍、辊涂、淋涂、打浆沉积或絮凝等方法施涂在无纺布物上。

在将该含水无甲醛组合物施涂在无纺布物上之后,对其加热使其干燥和固化。加热时间和温度将影响其干燥速率、加工性能和使用性能以及处理的基材的性能发展。可在约 120℃ 至约 400℃ 下进行热处理约 3 秒至约 15 分钟;优选在约 150℃ 至约 200℃ 下进行处理。如果需要,可分两步或多步进行干燥和固化,例如,该组合物可先加热至某一足够使其基本干燥但不能使其基本固化的温度至一定时间,再第二次将其加热至更高温度和/或更长时间以使其固化。这一过程记为“B 段”,例如可以以辊涂形式将其用于制成可在后一阶段使其固化的粘结剂处理的无纺布物,可以或不必与固化过程同时形成或模制成某一特定构造。

该耐热无纺布物可用于多种用途如绝缘垫衬或绝缘卷,用于盖屋顶或铺地板的增强毡,粗纱、印刷线路板或蓄电池隔板用的由玻

玻璃纤维构成的基材、过滤材料、带材和用于砖石建筑的粘结涂料及非粘结涂料中的加强纱。

下列实施例用于说明无甲醛可固化含水组合物及其作为耐热无纺织物的应用,而不是要限制本发明,因为本发明的其它应用对该领域的普通技术人员来说是显而易见的。

实施例 1:可固化含水组合物的制备,样品 1 的制备:

向 178.94 克聚丙烯酸($M.W. = 60,000$)中加入 11.44 克丙三醇、5.62 克次磷酸钠一水合物和 4.0 克水。该混合物的 pH 值为 2.1,粘度为 208 厘泊(由 Brookfield LVF 粘度计测定, #4 转子、转速 100 转/分钟)。其活性成分为 30.9%(活性成分是除水外的所有组分)。

样品 1 是本发明的可固化含水组合物。

实施例 2

制备其它可固化含水组合物。

制备样品 2—5 和对比样品 A—B。

根据样品 1 的制备方法按照表 2.1 给出的用量制备样品 2—5 和对比样品 A—B。

表 2 · 1
制备可固化含水组合物

样 品	多元酸克数	多羟化物克数	促进剂克数	H2O
2	100 聚丙烯酸 ¹	40.6 HEA2	4.13 SHP3	60.6
3	125 聚丙烯酸 ⁴	15.3 PE5	9.8 SHP3	512.3
4	140 聚丙烯酸 ⁶	49.3 HEA2	5.5 SHP3	81.77
5	160 p(AA/MA/SHP) ¹⁰	124.8 HEA2	See 10	266.9
对比 .A	92.6 聚丙烯酸 ¹	None	None	43.6
对比.B	146.5 聚丙烯酸 ⁸	35 HEA2	5.4 SHP3	83.29

1. 固含量 25% 分子量为 60,000 的聚丙烯酸
2. 固含量 40% 的双-[N,N-2(β -羟乙基)己二酰二胺
3. 次磷酸钠一水合物
4. 固含量 35% 分子量为 40,000 的聚丙烯酸
5. 季戊四醇
6. 固含量 26.3% 用氢氧化钠中和至 20% 的分子量为 60,000 的聚丙烯酸
7. 也加入 29.6 克含环氧官能团硅烷(1% 活性)
8. 固含量 27.5% 用氢氧化钠中和至 40% 的分子量为 60,000 的聚丙烯酸
9. 也加入 29.9 克含环氧官能团硅烷(1% 活性)
10. 固含量 45% 的在 17.3 份次磷酸钠存在下制备的 57 份丙烯酸和 25.7 份马来酸的共聚物

制备本发明的样品 2—5。对比样品 A 含有多元酸但不含多羟化物或含亚磷促进剂。对比样品 B 被不挥发性碱中和至大于约 30% 的程度。

实施例 3

处理耐热无纺布和已处理无纺布的拉伸试验。

在斜线 Fourdriner(普通玻璃纤维簇成型机)的中试生产线上

制备玻璃纤维无纺织物基底。采用长度为 1.25 英寸的玻璃纤维如 Owens Corning Fiberglas 685—M 纤维。将玻璃纤维用 14ppm 阳离子分散剂如 KATAPOL VP—532 (GAF Chemical Corp.) 及 31ppm 聚丙烯酰胺增稠剂如 Nalco 2386 中予以分散。所得的基本重量为 1.75 磅/100 英尺²。在实验室中,将连续片材切成 7 英寸×11 英寸片材,然后将其置于 600℃ 马弗炉以烧去所有粘结剂和残余有机物质。将已加入 0.5wt% (以粘结剂固体重量为基计) 含环氧官能团氨基硅烷的样品 1 施涂在片材上,真空除去过量粘结剂,在 Mathis 烘箱中于 200℃ 干燥并固化已处理的片材 3 分钟。以玻璃纤维重量为基计,加上的粘结剂干重为 28%。

已固化片材切成 1 英寸×4 英寸条带。将条带置于 Thwing—Albert Intelect 500 拉伸试验机的夹具中作干态拉伸强度试验。以十字头速度为 2 英寸/分钟拉开样品。浸泡同样制得的第二套已固化片材条带以测定湿态拉伸强度。样品在 85℃ 水中浸泡 1 小时。从水中取出样品趁湿立即测试拉伸强度。

此处采用可固化含水组合物处理过的无纺织物的湿态拉伸强度来表明组合物已经固化了,而且使已固化含水组合物处理过的无纺织物得到了有利的高温性能,所用无纺织物是与干态拉伸强度试验所用织物进行相似处理的基本部分。

如上所述得到样品 1—5 和对比样品 A—B 的试验结果,只是样品 3 涂在玻璃皿基底 Whatman 934—AH 上,见表 3.1。

表 3 . 1 .

已处理的无纺布物的拉伸试验

样 品	干态拉伸试验 (l b / i n)	湿态拉伸试验 (l b / i n)
1	35	20
2	25.8	21.1
3	13.2	9.2
4	28.0	18.2
5	26	13.2
对比 A	30.2	2.0
对比 B	29.5	4.7

实施例 4

促进剂用量对被可固化含水组合物处理的玻璃纤维无纺布物的影响。

如下制备样品 6—9 和对比样品 C。向 100 克聚丙烯酸(被不挥发性碱中和至 3% 的程度)和 25.6 克丙三醇的混合物中加入表 4.1 所示不同量的次磷酸钠(SHP)一水合物。这些含水组合物涂到玻璃皿基底 Whatman 934—AH 上,按实施例 3 测试。结果列于表 4.1。

表 4.1
促进剂用量的影响

样 品	w t % S H P	拉伸强度 (l b / i n)	
		干 态	湿 态
6	12.5	13.9	11.4
7	8.3	16.1	11.7
8	4.2	12.8	10.5
9	2.1	16.4	8.5
对比 C	0	13.1	0.5

本发明样品 6—9 在湿态拉伸强度试验中基本保持了拉伸强度。含多元酸和多羟化物但不含含磷促进剂的对比样品 C 在湿态下表现出无拉伸强度。

实施例 5

促进剂组合物对被可固化含水组合物处理的玻璃纤维无纺布性能的影响。

向 168.6 克聚丙烯酸(含 25% 固体, 用不挥发性碱中和至 3% 的程度)和 23.5 克双—[N,N—二(β -羟乙基)己二酰二胺(固含量 40%)]的混合物中加入 4.32 克不同的促进剂, 如表 5.1 所示。将这些含水组合物涂于玻璃纤维无纺布上, 按实施例 3 的方法测试, 结果列于表 5.1。

表 5 · 1
促进剂组合物的影响

样 品	促 进 剂	拉伸强度 (lb./in.)	
		干 态	湿 态
10	次磷酸钠 磷酸 亚磷酸 磷酸二氢钠 对甲苯磺酸 磷酸氢二钠	32.7	22.7
11		36.4	9.7
12		35.4	20.6
13		39.1	16.5
对比 D		42.5	0.8
对比 E		33.1	0.3

实施例 6

中和程度对被可固化含水组合物处理的玻璃纤维无纺布物性能的影响—可固化组合物含活性多羟化物不含促进剂。

如表 6.1 所示,用不挥发性碱氢氧化钠将 100 克聚丙烯酸($M.W=60,000$,含 25% 固体)(合成该酸期间已将其用不挥发性碱中和至 2% 的程度)和 41.7 克双— $[N,N-二(\beta-羟乙基)己二酰二胺$ (固含量 40%)的混合物,调到不同的中和程度(以相对于酸当量总数的被中和的酸当量计算)。将这些含水组合物涂于玻璃纤维无纺布物上并按实施例 3 的方法测试。结果列于表 6.1。

表 6.1
中和程度的影响

样 品	%中和	拉伸强度 (lb./ in.)	
		干 态	湿 态
14	2	36	19
15	12	37	15
16	22	38	10
17	32	39	5
对比 F	42	38	1
对比 G	52	34	0

加入了活性多羟化物的本发明样品 14—17 表现出湿态拉伸强度保留程度高,而对比样品 F 和 G 在较高中和程度时没有保留。

实施例 7

中和程度对被可固化含水组合物处理的玻璃纤维无纺布物性能的影响。

向 100 克在合成过程中已用不挥发性碱中和至 2% 程度的聚丙烯酸($M.W=60,000$, 含 25% 固体)和 41.7 克双-[N,N-二(β -羟乙基)己二酰二胺]的混合物中加入 4.17 克次磷酸钠一水合物, 如表 7.1 所示, 用不挥发性碱氢氧化钠将组合物调至不同的中和程度(以相对于酸当量总数的被中和的酸当量数计算)。将这些含水组合物涂在玻璃纤维无纺布物上, 按实施例 3 的方法测试。结果见于表 7.1。

表 7 - 1
中和程度的影响

样 品	%中和	拉伸强度 (lb./in.)	
		干 态	湿 态
18	2	29.8	19.9
19	12	32.1	18.1
20	22	28.0	18.2
21	32	26.8	11.2
对比 H	42	29.5	4.7
对比 I	52	28.9	5.1

本发明样品 18—21 表现出湿态拉伸强度高,而对比样品 H 和 I 在高中和程度下则没有。

实施例 8

加热时间/温度对被可固化含水组合物处理的玻璃纤维无纺布物性能的影响。

向 100 克聚丙烯酸(M. W=60,000,含 25%固体,用不挥发性碱中和至 3%的程度)和 41.7 克双-[N,N-二(β -羟乙基)己二酰二胺(固含量 40%)]的混合物中加入 4.17 克次磷酸钠一水合物。将该含水组合物涂在玻璃纤维无纺布物上,用实施例 3 的方法测试。结果列于表 8.1。

这些本发明样品表现出在受到足够长时间的足够的热处理时仍具有很 高的湿态拉伸强度保留值。在 140°C 下加热长于 4 分钟的时间,据认为对使组合物固化即有效,温度为约 150°C 至 200°C 为优选。

实施例 9: 次磷酸钠作为可固化含水组合物的促进剂组分的应用

样品 22 的制备与测试。充分混合 19.0 克 M. W. =60,000 (固含量 25%) 的聚丙烯酸, 0.475 克次磷酸钠一水合物, 2.023 克丙三醇与 2.662 克水的混合物,并将其倾倒入一平底 Petri 盘中;

表 8 - 1
加热时间/温度的影响

温度 (°C)	时间 (min.)	拉伸强度 (lb./in.)	
		干态	湿态
140	1	30.4	0
140	2	32.5	1.5
140	3	35.0	1.5
140	4	43.4	1.5
160	1	30.8	1.2
160	2	36.3	8.5
160	3	44.6	19.6
160	4	40.8	23.9
180	1	43.3	10.9
180	2	37.5	25.7
180	3	32.9	23.9
180	4	32.5	21.5
200	1	35.6	18.1
200	2	28.3	18.4
200	3	30.0	20.1
200	4	27.4	19.0

空气干燥该混合物 4—5 天，然后在 35℃ 下置于一强制空气流烘箱中 8 小时。所得薄膜厚度约为 40 密耳。从该膜上切取重约 0.5 克的样品，并如表 9.1 所示加热，然后再称重。再将该固化膜浸泡于水中 48 小时，并称重。用可溶解部分进行校正后确定重量溶胀率。单独发现该方法有一 95% 置信范围为 0.60。取溶胀率作为固化程度的量度，数值较低表示交联密度高，因此，固化程度越大，作为耐热无纺布物的聚合物粘结剂的有效性越好。

对比样品 J 的制备和测试。充分混合 20.0 克聚丙烯酸 (M. W. = 60,000, 固含量 25%) 与 2.13 克丙三醇的混合物，并将其倾倒入一平底 Petri 盘；空气干燥该混合物 4—5 天，然后于 35℃ 下将其置于一强制空气流烘箱中 8 小时。如上文测试样品 22 所述方法那样处理所得薄膜并测试溶胀率。

表9. 1 促进剂对可固化含水组合物溶胀率的影响

样品	溶 胀 率	
	150°C下加热6分钟	180°C下加热6分钟
23	10.4	4.5
对比J	16.5	7.1

本发明加有含磷促进剂的样品 23 表现出具有优良的固化响应，而对比样品丁不含促进剂。

实施例 10

将次磷酸钠用作采用不同多羟化物的可固化含水组合物的促进剂组分。

制备样品 24—28 和对比样品 K—O。将如表 10.1 所示的 $M.W=60,000$ (PAA 固含量 25%) 的聚丙烯酸, 次磷酸钠一水合物 (SHP), 多羟化物和水的混合物充分混合, 倾入平的 Petri 盘; 按实施例 9 处理并测试样品。溶胀率示于表 10.2。

表 10.1

制备样品 24—28 和对比样品 K—O

样 品	ξ , P A A	ξ , SHP	多羟化物 (克)	水 (克)
24	16.0	0.40	2.95 二乙二醇	5.14
对比 K	16.0	0	2.95 二乙二醇	0
25	16.0	0.475	2.05 乙二醇	2.72
对比 L	16.0	0	2.05 乙二醇	0
26	19.0	0.475	2.84 D-葡萄糖酸 ¹	9.56
对比 M	19.0	0	2.84 " ¹	9.56
27	19.0	0.475	2.82 β -D-乳糖	4.52
对比 N	19.0	0	2.82 β -D-乳糖	4.52
28	19.0	0.475	2.82 蔗糖	4.52
对比 O	19.0	0	2.82 蔗糖	4.52

¹ 以钙盐加入

表 10.2

促进剂对可固化含水组合物溶胀率的影响

样 品	溶胀率 (于 180℃ 加热 6 分钟)
24	4.0
对比. K	8.3
25	3.5
对比. L	5.5
26	14.4
对比. M	溶解
27	9.6
对比. N	溶解
28	7.6
对比. O	溶解

本发明加入不同多羟化物和含磷促进剂的样品 24—28 显示比对比样品 K—O 优异的固化响应,对比样品 K—O 不含促进剂。

实施例 11

固化时可固化含水组合物中多羟化物含量的作用。

制备样品 29—36。

将如表 11.1 所示的 $M.W=60,000$ (PAA 固含量 25%) 的聚丙烯酸,次磷酸钠一水合物和多羟化物的混合物充分混合,倾入平的 Petri 盘中;按实施例 9 处理并测试样品。溶胀率示于表 11.2。

表 11.1
制备样品 29-36

样 品	g. P A A	g. S H P	多羟化物 (克)
29	22.0	0.55	0.234 丙三醇
30	20.0	0.50	0.534 "
31	20.0	0.50	1.065 "
32	19.0	0.475	2.023 "
33	21.0	0.525	1.46 pVOH ¹
34	19.0	0.475	3.30 pVOH
35	16.5	0.413	5.73 pVOH
36	14.0	0.35	9.72 pVOH

¹ p V O H = 所用的聚乙烯醇是固含量 25 % 的 A i r v o l 203 的溶液。

表 11.2
多羟化物含量对可固化含水组合物溶胀率的影响

样 品	羟基/羧基比	溶胀率 (于 180°C 加热 6 分钟)
29	0.1	9.9
30	0.25	5.4
31	0.5	7.0
32	1.0	4.5
33	0.1	14.0
34	0.25	6.8
35	0.5	4.4
36	1.0	4.5

本发明的所有加入不同多羟化物和含磷促进剂的样品 29—32 和 33—36 都显示出通常是提高的固化响应,即随着羟基/羧基比的增加溶胀率下降。

实施例 12

在可固化含水组合物中使用不同的含磷促进剂。

制备样品 37—40 和对比样品 P。将如表 12.1 所示的 $M.W = 60,000$ (PAA 固含量 25%) 的聚丙烯酸,促进剂,丙三醇和水的混合物充分混合,倾入平的 Petri 盘中;按实施例 9 处理并测试样品。溶胀率示于表 12.2。

表 12-1
制备样品 37-40 和对比样品 P

样 品	ε. P A A	促进剂 (克)	丙三醇 (克)	水 (克)
37	23.0	0.965 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	2.45	2.83
38	23.0	0.676 H_3PO_4 (85%)	2.45	3.12
39	23.0	0.575 H_3PO_3	2.45	3.22
40	23.0	0.723 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2.45	3.08
对比 P	20.0	0	2.13	0

表 12.2 促进剂类型对可固化含水组合物溶胀率的影响

样 品	溶 胀 率 在 180°C 下加热 6 分钟
37	5.9
38	2.0
39	2.1
40	4.1
对比 P	7.1

本发明的加入不同含磷促进剂的样品 37—40 显示比不含促进剂的对比样品 P 优异的固化响应。

实施例 13

在可固化含水组合物中使用不同的多元酸组分。

制备样品 41—44。将如表 13.1 所示的多元酸,次磷酸钠一水合物(SHP)促进剂,丙三醇和水的混合物充分混合,倾入平的 Petri 盘中;按实施例 9 处理并测试样品。溶胀率示于表 13.2;溶胀率是用所注明的溶剂而不是在水中测定的。

表 13·1

制备样品 41—44

样 品	多元酸 ¹	g. SH P	丙三醇 (克)	水 (克)
41	17.0 A	0.25	0.51	6.79
42	17.0 B	0.25	0.53	7.28
43	17.0 C	0.25	0.52	7.09
44	18.0 D	0.19	0.67	5.01

¹ 多元酸 A 为 70 苯乙烯 / 15 甲基丙烯酸甲酯 / 15 丙烯酸 (固含量 25%)

多元酸 B 为 50 苯乙烯 / 10 甲基丙烯酸羟乙酯 / 10 甲基丙烯酸甲酯 /

30 丙烯酸 (固含量 25%)

多元酸C为60苯乙烯/10 α -甲基苯

乙烯/30丙烯酸(固含量25%)

多元酸D为70丙烯酸2-乙基己酯/30

甲基丙烯酸(35%固含量)

表 13-2

多元酸种类对可固化含水组合物溶胀率的影响

样 品	溶胀率 (于180°C加热6分钟)
4 1	8.5 (甲乙酮)
4 2	5.1 (")
4 3	7.6 (")
4 4	5.2 (丙酮)

本发明的加入不同多元酸的样品 41—44 显示出固化响应。所有多元酸单独取用,而不是作为溶解在所用溶剂中的本发明可固化组合物的一部份。

实施例 14

在可固化含水组合物中使用不同分子量的聚丙烯酸组分。

制备样品 45—50。将如表 14.1 所示的聚丙烯酸(PAA),次磷酸钠—水合物(SHP)促进剂,多羟化物和水的混合物充分混合,倾入平的 Petri 盘中;按实施例 9 处理并测试样品。溶胀率示于表 14.2。

本发明加有不同分子量聚丙烯酸的样品 45—50 表现出固化响应。聚丙烯酸分子量越高,热处理温度越高,固化响应越高。

表 14. 1 样品 45—50 的制备

样品	P A A (克)	S H P (克)	多羟化物 (克)
45	14.0 (MW=2,000; 固含量 40%)	0.56	2.39 丙三醇
46	19.0 (MW=60,000; 固含量 25%)	0.475	2.02 丙三醇
47	19.0 (MW=190,000; 固含量 25%)	0.475	2.02 丙三醇
48	16.0 (MW=2,000; 固含量 40%)	0.64	4.45 PVOH
49	24.0 (MW=60,000; 固含量 25%)	0.60	4.17 PVOH
50	24.0 (MW=190,000; 固含量 25%)	0.60	4.17 PVOH

表 14.2 聚丙烯酸分子量对可固化含水组合物溶胀率的影响

样 品	羟基/羧基比	溶 胀 率	
		150°C下6分钟	180°C下6分钟
45	1.0	溶 解	14.1
46	1.0	10.4	4.5
47	1.0	8.7	4.9
48	0.25	溶 解	23.4
49	0.25	17.6	9.4
50	0.25	7.7	4.4

实施例 15

在可固化含水组合物中使用在次磷酸钠存在下制成的多元酸组分。

制备样品 51 和对比样品 Q。将表 15.1 所示的聚(66 丙烯酸/28 马来酸酐)(多元酸;固含量 56%),丙三醇和水的混合物充分混合,倾入平的 Petri 盘中(该多元酸是在 6wt% 次磷酸钠一水合物存在下制备的);按实施例 9 处理并测试样品。溶胀率示于表 15.2。

制备样品 52 和对比样品 R。将表 15.1 所示的聚(82 丙烯酸/12 马来酸酐)(多元酸;固含量 56%),丙三醇和水的混合物充分混合,倾入平的 Petri 盘中(该多元酸是在 6wt% 次磷酸钠一水合物存在下制得的);按实施例 9 处理并测试样品。溶胀率示于表 15.2。

表 15.1
制备样品 51-52 和对比样品 Q-R

样 品	多元酸 (克)	水(克)	多羟化物(克)
51	13.0	18.56	3.13 丙三醇
对比 Q	13.0	18.56	0
52	13.0	18.42	3.02 丙三醇
对比 R	13.0	18.42	0

表 15.2 在次磷酸钠存在下制成的多元酸组分对可固化
含水组合物溶胀率的影响

样 品	溶 胀 率 在 180°C 下加热 6 分钟
5 1	5 . 4
对比 Q	溶解
5 2	11 . 3
对比 R	溶解

本发明加有在次磷酸钠存在下制成的多元酸组分的样品 51—52 表现出具有固化响应。对比样品 Q—R 表明，在次磷酸钠存在下制成的对应的多元酸组分在所用条件下不存在多羟化物时不固化。

实施例 16:

不同的羟基胺在可固化含水组合物中作为多羟化物的应用。

样品 53—57 的制备。充分混合如表 16.1 所示的聚丙烯酸，次磷酸钠一水合物(3.3%溶液)促进剂，多羟化物和水的混合物，选择的用量所产生的总固含量为约 18%，其中聚丙烯酸固含量为 45%， $M.W. = 10,000$ ，其羧酸基团被用氢氧化钠(不挥发性碱)中和至 1.9%的程度，再在 $pH = 3.5$ 条件下用氢氧化铵(挥发性碱)进一步中和至 5.3%的程度；根据实施例 3 的方法将该混合物施涂在一湿态成形的玻璃纤维片材上。减压除去过量粘结剂组合物后，在 200°C 下加热该片材 3 分钟；按实施例 3 的方法测试样品。拉伸强度示于表 16.2。在较低温度下进一步测试样品。拉伸强度示于表 16.3。

表 16 · 1

制备样品 53—57

样 品	g. P A A	促进剂(克)	多羟化物 ¹ (克)	水(克)
53	104.6	2.1	6.1 P1	187.2
54	107.2	2.1	4.6 P2	186.1
55	102.5	2.1	6.3 P3	189.1
56	108.3	2.1	4.1 P4	185.5
57	103.6	2.1	4.7 P5	189.7

多羟化物为: P₁ = 二异丙醇胺; P₂ = 2-(2-氨基乙氨基)乙醇;
P₃ = 三乙醇胺; P₄ = 三(羟甲基)氨基甲烷; P₅ = 二乙醇胺

表 16.2

于 200°C 加热的已处理的无纺织物的拉伸试验结果

样 品	干态拉伸强度	湿态拉伸强度
53	41.0	29.2
54	41.5	28.5
55	47.8	28.5
56	42.0	21.7
57	41.2	28.9

表 16-3
在不同温度下加热的已处理无纺布物的拉伸试验结果

样品	拉伸强度 (l b . / i n .)	
	干 态 170°C 180°C 190°C 200°C	湿 态 170°C 180°C 190°C 200°C
53	- 44.7 46.2 41.0	3.5 18.6 23.0 29.2
54	- 55.0 - -	- 16.7 - 28.5
55	39.2 46.7 - 47.8	4.2 19.3 - 31.5
56	- 41.1 - 42.0	- 5.1 - 21.7
57	43.8 48.6 - 41.2	4.0 14.3 - 28.9

本发明加入羟胺作为多羟化物组分的样品 53—57 得到有利的拉伸强度。

实施例 17

用二胺代替多羟化物组分。

制备样品 58。将 101.1 克带羧酸基团的 $M.W=10,000$ 固含量 45% 的聚丙烯酸, 2.1 克次磷酸钠一水合物 (3.3% 溶液) 促进剂, 7.4 克己二胺和 189.4 克水的混合物充分混合, 并按实施例 3 的方法涂于湿态成形的玻璃纤维片上, 所用聚丙烯酸用氢氧化钠 (不挥发性碱) 中和到 1.9% 的程度, 用氢氧化铵 (挥发碱) 中和到另一程度 5.3%, PH 值为 3.5。真空除去过量粘结剂组合物后, 在 $200^{\circ}C$ 加热该片材 3 分钟; 按实施例 3 测试样品。干态拉伸强度为 48.8 磅/英寸, 湿态拉伸强度为 19.6 磅/英寸。

实施例 18

用三乙醇胺作多羟化物组分与以次磷酸酯基团封端的聚丙烯酸配合。

制备样品 59。将 87.5 克按样品 51 的方法制备的以次磷酸酯基团封端的 $M.W=3500$ 固含量为 53.1% 的具有羧酸基团的聚丙烯酸, 14.2 克三乙醇胺和 198.3 克水的混合物充分混合, 并按实施例 3 方法涂在湿态成形的玻璃纤维片材上, 不同之处只是玻璃纤维

长为 3/4 英寸,所用聚丙烯酸已用氢氧化钠(不挥发性碱)中和至 1.0%的程度。真空除去过量粘结剂组合物后,在 200℃加热该片材 3 分钟;按实施例 3 测试样品,干态拉伸强度为 35.5 磅/英寸,湿态拉伸强度为 24.5 磅/英寸。