



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109790662 B

(45) 授权公告日 2022.02.18

(21) 申请号 201780059116.4

(73) 专利权人 欧文斯科宁知识产权资产有限公司

(22) 申请日 2017.08.31

司

(65) 同一申请的已公布的文献号

地址 美国俄亥俄

申请公布号 CN 109790662 A

(72) 发明人 吴剑辉 K·斯普 J·佩瑟尔

(43) 申请公布日 2019.05.21

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

(30) 优先权数据

代理人 孙爱

62/383,665 2016.09.06 US

(51) Int.CI.

D04H 1/4218 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

D04H 1/544 (2006.01)

2019.03.26

D04H 1/546 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/US2017/049557 2017.08.31

CN 105723023 A, 2016.06.29

(87) PCT国际申请的公布数据

CN 101039968 A, 2007.09.19

W02018/128649 EN 2018.07.12

审查员 邓洪

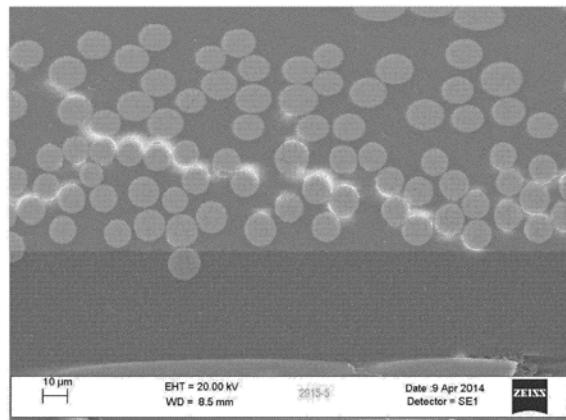
权利要求书1页 说明书10页 附图3页

(54) 发明名称

用于管道衬垫和拉挤成型应用的耐腐蚀无纺物

(57) 摘要

一种无纺短切纤维垫包括玻璃纤维和合成纤维的混合物。使用包含粘合剂树脂、偶联剂和腐蚀抑制剂的粘合剂组合物形成所述无纺垫。所述无纺垫是非腐蚀性的并且耐挥发性不饱和单体如苯乙烯，但仍然保持与含溶剂的聚酯树脂完全相容，因此它可用于各种拉挤产品。



1.一种无纺垫,包含:

各种增强纤维;和

粘合剂组合物,所述粘合剂组合物包含粘合剂树脂、偶联剂和腐蚀抑制剂,

其中所述粘合剂组合物是非腐蚀性的,

其中所述粘合剂树脂包括15.0至30.0重量%的热固性材料和70.0至85.0重量%的热塑性材料,并且

其中所述无纺垫在100%苯乙烯单体中浸泡10分钟后显示出至少1.0磅/英尺的拉伸强度;

其中所述腐蚀抑制剂是三乙醇胺,其中基于所述粘合剂组合物中的总固体量计,所述腐蚀抑制剂在所述粘合剂组合物中的含量为0.05至15.0重量%,

其中所述粘合剂组合物,当处于液态时,显示出1.0至7.0的pH。

2.根据权利要求1所述的无纺垫,其中所述各种增强纤维包括玻璃纤维、合成纤维和天然纤维中的至少一种。

3.根据权利要求1所述的无纺垫,其中所述各种增强纤维是玻璃纤维。

4.根据权利要求1所述的无纺垫,其中所述各种增强纤维是短切玻璃纤维和合成纤维的混合物。

5.根据权利要求1所述的无纺垫,其中所述粘合剂组合物还包含消泡剂。

6.根据权利要求1所述的无纺垫,其中所述偶联剂包括硅烷偶联剂。

7.根据权利要求1所述的无纺垫,其中所述热固性材料包括丙烯酸材料和脲醛材料中的至少一种。

8.根据权利要求1所述的无纺垫,其中所述热塑性材料包括乙烯-乙酸乙烯酯。

9.根据权利要求1所述的无纺垫,其中与没有所述腐蚀抑制剂的其它方面相同的无纺垫相比,在100%苯乙烯单体中浸泡10分钟后,所述无纺垫的拉伸强度显示出至少增加12%。

10.根据权利要求1所述的无纺垫,其中与没有所述腐蚀抑制剂的其他方面相同的无纺垫相比,所述无纺垫在固化后不显示出任何纤维白化。

11.一种拉挤复合产品,包含:

至少一种用热固性树脂浸渍的粗纱;和

无纺垫,包括:

玻璃纤维和合成纤维中的至少一种;和

粘合剂组合物,所述粘合剂组合物包含粘合剂树脂、偶联剂和腐蚀抑制剂,

其中所述粘合剂组合物是非腐蚀性的,

其中所述粘合剂树脂包括15.0至30.0重量%的热固性材料和70.0至85.0重量%的热塑性材料,并且

其中所述无纺垫在100%苯乙烯单体中浸泡10分钟后显示出至少1.0磅/英尺的拉伸强度;

其中所述腐蚀抑制剂是三乙醇胺,其中基于所述粘合剂组合物中的总固体量计,所述腐蚀抑制剂在所述粘合剂组合物中的含量为0.05至15.0重量%,

其中所述粘合剂组合物,当处于液态时,显示出1.0至7.0的pH。

用于管道衬垫和拉挤成型应用的耐腐蚀无纺物

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求2016年9月6日提交的美国临时专利申请序列号62/383,665的优先权和所有权益，名称为用于管道衬垫和拉挤成型应用的耐腐蚀无纺物，其全部公开内容通过引用完全并入本文。

[0003] 背景

[0004] 传统的无纺垫包括通过合适的树脂粘合剂粘合在一起的纤维网。增强纤维，包括天然纤维和人造纤维，可用于各种技术，并且可以以连续或短切长丝、绞合线、粗纱、织造织物、无纺织物、网状物和稀松织物的形式使用，例如用于增强聚合物材料。增强的聚合物复合材料可以以各种方式由聚合物基质材料、增强材料和任何其他组分形成。这种复合材料使用增强纤维形成，所述增强纤维为所得复合材料提供尺寸稳定性和优异的机械性能。

[0005] 例如，玻璃纤维提供尺寸稳定性，因为它们通常不会因大气条件的变化而收缩或拉伸。此外，玻璃纤维具有高拉伸强度、耐热性、耐湿性和高导热率。

[0006] 无纺纤维垫通常用于拉挤成型工艺中以形成各种拉挤部件，包括杆、格栅、管道和管材。拉挤成型是用于制造具有恒定横截面的轻型线性型材产品的连续工艺。通常，拉挤成型包括用合适的树脂材料浸渍纤维垫，并用连续的牵引装置将浸渍后的垫拉过加热的染料。通过使浸渍和固结的垫通过加热的染料，树脂固化，得到硬化的垫，其可以形成所需的形状。当复合物离开加热的染料时，将其冷却并切割成所需的长度。

[0007] 拉挤成型工艺的连续性质有利地使得能够生产任何所需长度或厚度的复合材料。拉挤成型工艺还生产具有高纤维负载分布的产品，这赋予产品增强的结构性能（例如，高强度系数/刚度与重量的比）。然而，存在与拉挤成型工艺相关的问题。一个问题涉及通常用于浸渍纤维垫的树脂浴。通常使用热固性树脂，其通常需要使用挥发性不饱和单体，例如苯乙烯和/或甲基丙烯酸甲酯。苯乙烯是一种有效的溶剂，可以轻易溶胀并降解施加在增强垫上的粘合剂。粘合剂的这种降解会导致纤维垫变弱，使其不能承受拉挤成型工艺中使用的强拉力。

[0008] 拉挤成型工艺的另一个问题涉及制造过程中使用的金属表面。当金属表面在制造过程中暴露于粘合剂时，粘合剂中的腐蚀剂（即，引起腐蚀的化合物/化学物质）经常转移到金属上，这最终会导致金属本身的腐蚀。腐蚀是通过与周围环境的化学反应将精炼金属转化为更稳定的形式（氧化物、氢氧化物、硫化物等）的过程。该化学反应使金属变质并导致金属的弱化或在某些情况下破裂/破碎。

[0009] 因此，需要一种非腐蚀性且对诸如苯乙烯的挥发性不饱和单体具有耐受性但仍保持与含溶剂的聚酯树脂完全相容的无纺垫，使得其可在下游工艺包括各种拉挤成型应用中令人满意地使用。

[0010] 概要

[0011] 根据一些示例性实施方案，提供了包含非腐蚀性粘合剂组合物的无纺垫。除了粘合剂组合物之外，所述无纺垫还包含各种增强纤维。所述粘合剂组合物包含粘合剂树脂、偶联剂和腐蚀抑制剂。所述粘合剂树脂包括热固性材料、热塑性材料或其组合。所述无纺垫在

100%苯乙烯单体中浸泡10分钟后显示出至少1.0磅/英尺的拉伸强度。

[0012] 在一些示例性实施方案中,所述各种增强纤维可选自玻璃纤维、合成纤维、天然纤维及其组合。在一些示例性实施方案中,所述各种增强纤维是玻璃纤维,并且在其他示例性实施方案中,是短切玻璃纤维和合成纤维的混合物。

[0013] 在一些示例性实施方案中,所述无纺垫包含10.0至100重量%的短切玻璃纤维和0至90.0重量%的合成纤维。

[0014] 在一些示例性实施方案中,所述腐蚀抑制剂是有机腐蚀抑制剂,包括三乙醇胺,基于所述粘合剂组合物中的总固体量计,其可以以0.05至15.0重量%存在于所述粘合剂组合物中。

[0015] 在一些示例性实施方案中,所述粘合剂组合物还包含消泡剂,基于所述粘合剂组合物中的总固体量计,消泡剂可以以0.01至10.0重量%的量存在。

[0016] 在一些示例性实施方案中,所述粘合剂组合物的偶联剂包含硅烷偶联剂,基于所述粘合剂组合物中的总固体量计,消泡剂可以以0.05至10.0重量%的量存在。

[0017] 在一些示例性实施方案中,所述热固性材料可以是丙烯酸材料和脲醛材料中的至少一种。在一些实施方案中,所述丙烯酸类材料是聚丙烯酸,其可以是分子量等于或低于10,000的低分子量聚丙烯酸。所述热塑性材料可以是乙烯-乙酸乙烯酯。

[0018] 在一些示例性实施方案中,基于所述粘合剂树脂总量计,所述粘合剂树脂包含50.0至100重量%或70.0至85.0重量%的热塑性材料和0至50.0重量%或15.0至30.0重量%的热固性材料。

[0019] 在一些示例性实施方案中,与没有腐蚀抑制剂的其它方面相同的无纺垫相比,在100%苯乙烯单体中浸泡10分钟后,所述拉挤复合产品的无纺垫的拉伸强度显示出至少12%或至少93%的增加。

[0020] 在一些示例性实施方案中,所述无纺垫在100%苯乙烯单体中浸泡10分钟后显示出至少2.5磅/英尺或至少3.0磅/英尺的拉伸强度。

[0021] 在一些示例性实施方案中,与没有腐蚀抑制剂的其他方面相同的无纺垫相比,所述无纺垫在固化后不显示任何纤维白化。

[0022] 在一些示例性实施方案中,所述粘合剂组合物在形成液态之后显示出至少3.69的pH。

[0023] 在一些示例性实施方案中,提供一种拉挤复合产品,所述拉挤复合产品包含至少一种浸渍有热固性树脂的粗纱和包含各种增强纤维和粘合剂组合物的无纺垫,所述粘合剂组合物包含粘合剂树脂、偶联剂和缓蚀剂。所述粘合剂树脂包括热固性材料、热塑性材料或其组合。所述无纺垫在100%苯乙烯单体中浸泡10分钟后显示出至少1.0磅/英尺的拉伸强度。

[0024] 在一些示例性实施方案中,所述各种增强纤维可选自玻璃纤维、合成纤维、天然纤维及其组合。在一些示例性实施方案中,所述各种增强纤维是玻璃纤维,并且在其他示例性实施方案中,是短切玻璃纤维和合成纤维的混合物。

[0025] 在一些示例性实施方案中,所述拉挤复合产品的无纺垫包含10.0至100重量%的短切玻璃纤维和0至90.0重量%的合成纤维。

[0026] 在一些示例性实施方案中,所述腐蚀抑制剂是有机腐蚀抑制剂,包括三乙醇胺,基

于所述粘合剂组合物中的总固体量计,其可以以0.05至15.0重量%存在于所述粘合剂组合物中。

[0027] 在一些示例性实施方案中,所述粘合剂组合物还包含消泡剂,基于所述粘合剂组合物中的总固体量计,消泡剂可以以0.01至10.0重量%的量存在。

[0028] 在一些示例性实施方案中,所述粘合剂组合物的偶联剂包含硅烷偶联剂,基于所述粘合剂组合物的总量计,硅烷偶联剂可以以0.05至10.0重量%的量存在。

[0029] 在一些示例性实施方案中,所述热固性材料可以是丙烯酸材料和脲醛材料中的至少一种。在一些实施方案中,所述丙烯酸类材料是聚丙烯酸,其可以是分子量等于或低于10,000的低分子量聚丙烯酸。所述热塑性材料可以是乙烯-乙酸乙烯酯。

[0030] 在一些示例性实施方案中,基于所述粘合剂树脂总量计,所述粘合剂树脂包含50.0至100重量%或70.0至85.0重量%的热塑性材料和0至50.0重量%或15.0至30.0重量%的热固性材料。

[0031] 在一些示例性实施方案中,在100%苯乙烯单体中浸泡10分钟后,与没有腐蚀抑制剂的其它方面相同的无纺垫相比,所述拉挤复合产品的无纺垫的拉伸强度显示出至少12%或至少93%的增加。

[0032] 在一些示例性实施方案中,所述拉挤复合产品的无纺垫在100%苯乙烯单体中浸泡10分钟后显示出至少2.5磅/英尺或至少3.0磅/英尺的拉伸强度。

[0033] 在一些示例性实施方案中,与没有腐蚀抑制剂的其他方面相同的无纺垫相比,所述拉挤复合产品的无纺垫在固化后不显示任何纤维白化。

[0034] 在一些示例性实施方案中,所述拉挤复合产品的粘合剂组合物在形成液态之后显示出至少3.69的pH。

附图简介

[0035] 图1是在树脂和玻璃之间的界面中发生的脱离的图示。

[0036] 图2是经历脱粘/白化(底部)的玻璃垫与未经历脱粘/白化(顶部)的玻璃垫之间的差异的图示。

[0037] 图3显示了与市售样品相比的本发明的固化粘合剂制剂。

[0038] 详细说明

[0039] 虽然本文描述或建议了各种示例性实施例,但是利用与本文描述或建议的那些类似或等同的各种方法和材料的其他示例性实施方案包含在本发明的总体构思中。

[0040] 除非另外定义,否则本文使用的所有技术和科学术语具有与本发明所属领域的普通技术人员通常理解的含义相同的含义。另外,除非另有说明,本文件中给出的成分浓度是指母料或浓缩物中这些成分的浓度,与常规做法一致。

[0041] 这里阐述的术语仅用于描述示例性实施方案,不应被解释为限制整个申请。除非另有说明,否则“一”、“一个”、“该”和“至少一个”可互换使用。此外,如在本申请和所附权利要求的描述中所使用的,单数形式“一”、“一个”和“该”包括它们的复数形式,除非与围绕这些形式的上下文相矛盾。

[0042] 本发明的总体构思涉及一种具有改进性能的弹性无纺垫。在一些示例性实施方案中,弹性无纺垫表现出对腐蚀剂的耐受性、降低的酸度和更好的固化效率,同时仍然保持与

含溶剂的聚酯树脂完全相容。在各种示例性实施方案中，弹性无纺垫基本上减少或消除了玻璃纤维脱粘，所述脱粘困扰传统垫并且导致用这些垫衬垫的管道的寿命缩短。另外，根据各种示例性实施方案，本发明的弹性无纺垫耐受挥发性不饱和单体如苯乙烯以及可存在于拉挤成型工艺中使用的树脂配方中的聚酯树脂。所述弹性无纺垫的改进的化学性质导致改进的下游工艺，例如，形成具有复杂形状和尺寸的拉挤产品。本发明的弹性无纺垫可包括各种纤维，包括天然纤维、人造纤维或其组合中的任何纤维。

[0043] 结合本发明使用的术语“天然纤维”是指具有合适增强特性的非人造纤维。天然纤维可包括从植物的任何部分提取的植物纤维，包括但不限于茎、种子、叶、根或韧皮部以及动物纤维，包括但不限于丝和羊毛。天然纤维还可包括矿物纤维，包括但不限于石棉、绿坡缕石、海泡石、金红石和黄铁矿。可适合用作增强纤维材料的天然纤维的实例包括但不限于玄武岩、棉花、黄麻、竹子、苎麻、甘蔗渣、大麻、椰壳纤维、亚麻、洋麻、剑麻、胡麻、灰叶剑麻及其组合。

[0044] 与本发明结合使用的术语“人造纤维”是指其化学组成或结构被改性的任何纤维。人造纤维可包括有机纤维和无机纤维。无机纤维可包括例如玻璃纤维、碳纤维、其他金属纤维或特种纤维。有机纤维可包括天然聚合物纤维和合成聚合物纤维。

[0045] 在一些示例性实施例中，纤维包括玻璃纤维。所述玻璃纤维可以由任何类型的玻璃制成。玻璃纤维的实例包括：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，可从Owens Corning商购的**Advantex®**玻璃纤维）、Hiper-tex、羊毛玻璃纤维及其组合。在无纺垫中使用其他增强纤维，例如矿物纤维、碳纤维、陶瓷纤维、天然纤维和/或合成纤维也被认为是在本发明总体构思的范围内。本文所用的术语“合成纤维”或“合成聚合物纤维”是指任何具有合适增强特性的人造纤维，例如聚酯、聚乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚丙烯、聚酰胺、芳族聚酰胺、聚芳酰胺纤维及其组合。

[0046] 在一些示例性实施方案中，用于形成根据本发明的无纺垫的纤维包括玻璃纤维和合成树脂纤维的组合，例如聚合物纤维。根据各种示例性实施方案，聚合物纤维包括由聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）或其组合制成的那些。

[0047] 在一些示例性实施方案中，用于形成根据本发明的无纺垫的所述纤维包含约10.0至约100重量%的玻璃纤维和约0至约90.0重量%的聚合物纤维。在其他示例性实施方案中，所述纤维包含约50.0至约90.0重量%的玻璃纤维和约10.0至约50.0重量%的聚合物纤维，或约75.0至约90.0重量%的玻璃纤维和约10.0至25.0重量%的聚合物纤维。在其他示例性实施例中，所述无纺垫包括100重量%的玻璃纤维或100重量%的聚合物纤维。所述聚合物纤维可以是合成聚合物纤维。如本文所用，除非上下文另有说明，否则短语“组合物的重量百分比”和“重量%”是指所述组合物的总组分的重量百分比。

[0048] 可以通过本领域技术人员已知的常规方法形成所述玻璃纤维。例如，玻璃纤维可以通过连续制造工艺形成，其中熔融玻璃通过套筒的喷丝孔或尖端，由此形成的熔融玻璃流固化成长丝，并且长丝结合在一起形成纤维、粗纱、股线等。

[0049] 弹性无纺垫可以通过多种工艺形成，包括干法成网和湿法成网工艺。在一些示例性实施方案中，无纺垫通过湿法成网工艺形成，其包括在混合罐中形成含水分散体，所述混合罐填充有各种组分，例如水、表面活性剂、粘度调节剂、消泡剂、润滑剂、杀生物剂，和/或其他化学试剂（有时统称为“白水”）。然后将纤维引入浆料/白水溶液中并搅拌，使纤维分

散。理想的是充分搅拌浆料以在其中提供均匀或几乎均匀的纤维分散。

[0050] 然后可以根据本领域已知的常规方法将水性纤维分散体加工成湿法垫。例如,将含水纤维分散体沉积于活动筛或传送机上,大部分水由此排出,留下随机地取向的纤维网。纤维网可以通过真空烘箱或其他干燥装置进一步干燥。

[0051] 随后可以以任何常规方式将粘合剂组合物施涂到纤维网上,例如通过幕涂法、喷涂法、双线浸浴、双辊轧机等。然后可以通过真空或其他除水方式除去水、过量的粘合剂和过量的偶联剂。最后,可以在一个或多个烘箱中干燥和固化施涂有粘结剂的纤维产品。用于干燥的示例性温度范围为约425°F(218°C)至约525°F(274°C)。在烘箱中使用的示例性时间为0.1至3分钟。所述干燥和固化后的产物是成品无纺弹性垫。

[0052] 如本文所述,无纺垫也可以通过干法成网工艺生产。在该工艺中,将纤维短切并用空气吹到传送机上,然后施涂粘合剂以形成垫。通常,纤维以随机地取向的方式沉积在传送机上。粘合剂施涂后的纤维产品可以在一个或多个烘箱中干燥和固化。

[0053] 在一些示例性实施方案中,所述粘合剂组合物包含粘合剂树脂材料、偶联剂和一种或多种任选的添加剂。粘合剂树脂可以是热固性材料、热塑性材料、或热固性和热塑性材料的混合物。所述热固性材料可包括例如丙烯酸材料、脲醛材料或这两种材料的组合。在一些示例性实施方案中,丙烯酸类材料是聚丙烯酸,例如分子量等于或低于10,000的低分子量聚丙烯酸。在一些示例性实施方案中,低分子量聚丙烯酸的分子量为100至10,000。在其他示例性实施方案中,低分子量聚丙烯酸的分子量为2,000至6,000。在一些示例性实施方案中,聚丙烯酸的丙烯酸组合物包括QR-1629S、聚丙烯酸/甘油混合物(可从Philadelphia, Pennsylvania的Rohm and Haas(现在的Dow Chemical)商购获得)。热固性材料一旦在适当的固化条件下交联,就能提供良好的拉伸性能和耐溶剂性,有助于在不同的应用中保持垫的完整性。

[0054] 在一些示例性实施例中,所述热塑性材料可包括具有低玻璃化转变温度(Tg)(即,低于约负15°C(-15°C))的任何热塑性材料。玻璃化转变温度是聚合物材料从硬质玻璃状材料转变为柔软橡胶材料的温度范围。所述热塑性材料可以是例如乙烯-乙酸乙烯酯("EVA")。其他合适的热塑性材料包括聚偏二氟乙烯、聚丙烯、聚乙烯和聚氟乙烯。在一些示例性实施方案中,EVA包含Dur-0-**Set®E-646**(可从Florence,Kentucky的Celanese Corp.商购获得)。所述热塑性材料是自交联的,并且可以提供弹性垫所需的柔韧性。

[0055] 已经发现,配制掺入具有不同功能的树脂(例如,热固性和热塑性)的粘合剂组合物可赋予短切纤维增强垫改善的性能。特别地,这些性能的组合可以使得无纺垫用于具有挑战性的应用中,例如在拉挤成型应用中,以替换连续丝垫。一些示例性粘合剂组合物包括约0至约50.0重量%的热固性材料(例如聚丙烯酸)和约50.0至约100重量%的热塑性材料(例如EVA)。在其他示例性实施方案中,所述粘合剂树脂包含约15.0至约30.0重量%的热固性材料和约70.0至约85.0重量%的热塑性材料。在其他示例性实施方案中,粘合剂树脂包含约17.0至约25.0重量%的热固性材料和约72.0至约80.0重量%的热塑性材料。

[0056] 在一些示例性实施方案中,基于所述粘合剂组合物中的总固体量计,所述粘合剂组合物中粘合剂树脂的存在量可为约80.0-约99.0重量%,在一些示例性实施方案中,基于所述粘合剂组合物中的总固体量计,为约90.0重量%至约99.0重量%,并且在其它示例性实施方案中,基于所述粘合剂组合物中的总固体量计,为约97.0重量%至约99.0重量%。

[0057] 所述粘合剂组合物可进一步包含偶联剂。应理解，本文所述的偶联剂本质上是示例性的，并且本领域普通技术人员已知的任何合适的偶联剂可用于本文描述或以其他方式提出的任何示例性实施方案中。偶联剂或偶联剂组合的量可以根据所用的具体化合物以及粘合剂中使用的其它化合物而变化，并且通常可以以本领域技术人员已知的任何合适的量加入。在一些示例性实施方案中，基于所述粘合剂组合物中的总固体量计，所述偶联剂或多种偶联剂可以以约0.05至约10.0重量%的量存在于粘合剂组合物中，并且在其他示例性实施方案中，基于所述粘合剂组合物中的总固体量计，其量为约0.1至约3.0重量%。基于所述粘合剂组合物中的总固体量计，多种示例性实施方案包括约0.2至约0.5重量%的偶联剂。除了它们改善增强纤维表面和周围基质之间的偶联的作用之外，偶联剂还可以在随后的处理过程中起到降低起毛的量或破坏纤维丝的作用。

[0058] 在一些示例性实施方案中，至少一种偶联剂是硅烷偶联剂。硅烷偶联剂是含有硅基化学品的偶联剂。合适的硅烷偶联剂可包括含有一个或多个氮原子的硅烷，所述硅烷具有一个或多个官能团，例如胺(伯，仲，叔和季)、氨基、亚氨基、酰氨基、酰亚胺基、脲基或异氰酸基。在一个示例性实施方案中，硅烷是甲氧基硅烷。甲氧基硅烷特别有用，因为它们具有甲基丙烯酰氧基官能团。甲氧基官能团在粘合剂和玻璃表面之间提供良好的粘合性，并且还改善聚酯树脂在玻璃无纺物上的润湿能力，这限制了玻璃脱粘。合适的硅烷偶联剂还可包括但不限于氨基硅烷、硅烷酯、乙烯基硅烷、甲基丙烯酰氧基硅烷、环氧硅烷、硫化硅烷、脲基硅烷、甲氧基硅烷和异氰酸基硅烷。用于本发明的硅烷偶联剂的具体非限制性实例包括 γ -甲基丙烯酰氧基丙基-三甲氧基硅烷(A-174)、 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷(A-1100)、n-苯基- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷(Y-9669)、正三甲氧基-甲硅烷基-丙基-乙二胺(A-1120)、甲基-三氯硅烷(A-154)、 γ -氯丙基-三甲氧基硅烷(A-143)、乙烯基-三乙酰氧基硅烷(A-188)和甲基三甲氧基硅烷(A-1630)。除甲基丙烯酰氧基丙基硅烷(可从Dow Corning of Midland, Michigan商购获得的Z-6030)外，上述所有硅烷偶联剂均可从Strongsville, Ohio的Momentive Performance Materials Inc.商购获得。

[0059] 在一些示例性实施方案中，所述粘合剂组合物还包含腐蚀抑制剂。腐蚀抑制剂是降低基材腐蚀速率的化合物。以这种方式，腐蚀抑制剂防止腐蚀剂渗透基材并引起腐蚀。

[0060] 本发明的腐蚀抑制剂可以是无机或有机腐蚀抑制剂。如果所述腐蚀抑制剂选自无机化合物，则腐蚀抑制剂可以是阳极的(钝化抑制剂)或阴极的。阳极腐蚀抑制剂通过在基材上形成不溶性膜来阻止阳极反应。阴极腐蚀抑制剂通过减慢阴极反应本身或通过在阴极区域上选择性沉淀来阻止阴极反应，这限制了还原物质在表面上的扩散。一些腐蚀抑制剂甚至可以含有阴极和阳极抑制剂两者(混合抑制剂)。这些混合抑制剂通过间接阻挡表面上的阳极和阴极位点两者起作用。有机腐蚀抑制剂通常通过表面吸附或成膜来起作用。这些化合物在基材表面上形成保护性疏水膜。

[0061] 通常，所使用的腐蚀抑制剂的类型基于许多因素来选择，包括但不限于基础材料中的金属类型和它们必须操作的温度范围。腐蚀抑制剂的非限制性实例包括六胺、链烷醇胺、苯二胺、二甲基乙醇胺、亚硝酸钠、肉桂醛、铬酸盐、腈、硅酸盐、磷酸盐、肼、氧化锌、苯扎氯铵和抗坏血酸。在一些示例性实施方案中，腐蚀抑制剂包含链烷醇胺，例如三乙醇胺(“TEA”)。

[0062] 除了其抑制各种金属腐蚀的能力之外，TEA还具有使其特别有利的其他性质。TEA

可与酸性官能团络合以降低酸度。例如,用于粘合无纺物的没有链烷醇胺腐蚀抑制剂如TEA的粘合剂可以显示出约2.5的pH。然而,包含链烷醇胺腐蚀抑制剂如TEA的无纺物可以显示出接近4.5的pH值。这是特别重要的,因为高酸性粘合剂会在生产无纺物的工厂中引起加工问题,导致非不锈钢基设备的腐蚀。另外,由于其三个羟基而能够与聚丙烯酸交联,TEA可以作为交联剂。这可以提高固化效率。

[0063] 腐蚀抑制剂的量可以根据所用的具体化合物以及粘合剂中使用的其他化合物而变化。在一些示例性实施方案中,基于所述粘合剂组合物中的总固体量计,腐蚀抑制剂可以以约0.05至约15.0重量%的量存在于粘合剂组合物中,并且在其他示例性实施方案中,基于所述粘合剂组合物中的总固体量计,以约0.1的量至约5.0重量%的量存在。在其他示例性实施方案中,基于所述粘合剂组合物中的总固体量计,腐蚀抑制剂可以以约0.5至约3.5重量%的量存在。基于所述粘合剂组合物中的总固体量计,各种示例性实施方案包括约1.5至约2.5重量%的腐蚀抑制剂。

[0064] 粘合剂组合物可进一步包含消泡剂。消泡剂或抗泡剂是减少或阻碍工艺液体中泡沫形成的化学品。在工业过程中形成泡沫可能特别成问题。例如,泡沫可能导致表面涂层上的缺陷,可能妨碍有效填充,可能在加工过程中增加体积导致溢出,并且可能降低用于加工最终产品的设备的加工速度和可用性。粘合剂中的发泡程度受许多因素的影响,包括:粘合剂中的成分、生产方法和施涂方法。

[0065] 应理解,本文所述的消泡剂本质上是示例性的,并且本领域普通技术人员已知的任何合适的消泡剂可用于本文描述或以其他方式提出的任何示例性实施方案中。可以设想,在本发明中可以使用任何常见类型的消泡剂,包括油基消泡剂、粉末消泡剂、水基消泡剂、硅酮基消泡剂、烷基聚丙烯酸酯和EO/PO(环氧乙烷和环氧丙烷)基消泡剂。示例性的消泡剂包括得自Drews Industrial Division of Boonton,N.J.的Drew Plus Y-250,得自Celanese Corp.of Irving,TX的Vinamul 7700,以及以商品名TERGITOLTM出售的来自The Dow Chemical Company of Midland,MI.的那些消泡剂。

[0066] 消泡剂的量可以基于所使用的基本化合物以及粘合剂组合物中使用的其他化合物而变化。在一些示例性实施方案中,基于所述粘合剂组合物中的总固体量计,消泡剂可以以约0.01至约10.0重量%的量存在于粘合剂组合物中,并且在其他示例性实施方案中,基于所述粘合剂组合物中的总固体量计,以约0.05至约5.0重量%的量存在。在其他示例性实施方案中,基于所述粘合剂组合物中的总固体量计,消泡剂可以以约0.1至约1.0重量%的量存在。基于所述粘合剂组合物中的总固体含量计,各种示例性实施方案包括约0.2至约0.5重量%的消泡剂。

[0067] 粘合剂组合物可任选地包括另外的组分,例如染料、油、填料、着色剂、水分散体、UV稳定剂、润滑剂、润湿剂、表面活性剂、粘度调节剂和/或抗静电剂。含水分散体可包括抗氧化剂分散体,其抵抗由于老化导致的粘合剂组合物的氧化作用。一种示例性抗氧化剂分散体包括来自Akron Dispersions,Inc of Akron,Ohio的Bostex 537。基于所述粘合剂组合物中的总固体量计,抗氧化剂分散体的含量可为约0至约5.0重量%,或基于所述粘合剂组合物中的总量计,为约0.5至约3.0重量%。基于所述粘合剂组合物中的总固体量计,一些示例性实施方案包括约1.0至约2.0重量%。基于所述粘合剂组合物中的总固体量计,添加剂可以以约0至约10.0重量%的量包含在粘合剂组合物中。

[0068] 根据一些示例性实施方案，粘合剂组合物还包含水以溶解或分散所述组分以施涂到增强纤维上。水可以足以将所述含水粘合剂组合物稀释至适合于施涂其到增强纤维的粘度的任意量加入。例如，基于所述粘合剂组合物总量计，粘合剂组合物可含有约50.0至约75.0重量%的水。

[0069] 在一些示例性实施方案中，形成后的液态粘合剂组合物显示出约1.0至约7.0、或约2.0至约6.0、或约2.5至约5.0、或在约3.0至约4.5的pH。

[0070] 如本文所讨论的，粘合剂组合物提供对通常存在于用于拉挤成型工艺的热固性树脂中的挥发性不饱和单体例如苯乙烯单体的改进的耐受性。这种对苯乙烯增强的耐受性使得所述弹性无纺垫更适合于拉挤成型工艺。如本文所讨论的，苯乙烯单体是有效的溶剂并且可以起到溶胀和降解粘合剂的作用，从而削弱垫的连续性。通过提供耐苯乙烯单体的弹性无纺垫，所述弹性无纺垫以及由此得到的包含其的拉挤部分在纵向和横向保持拉伸强度。

[0071] 如本文所讨论的，粘合剂组合物也是非腐蚀性的。家庭管道中常用的铜管腐蚀非常普遍，可能是由于水过酸(低pH)或过碱(碱性，高pH)，水中有沙子或其他沉积物，以及其他化学原因引起的含有高浓度的氧气、高浓度的溶解盐和腐蚀性细菌。管道腐蚀引起严重的健康问题，包括从管道中吸收铅、铜和其他有害化学物质/金属进入饮用水供应。如本文所讨论的，本发明的粘合剂组合物包括腐蚀抑制剂，例如烷醇胺例如TEA。因此，由其形成的管道或管道衬里抵抗化学腐蚀，从而减轻了这些健康问题。诸如TEA的腐蚀抑制剂将水分子置换在金属或其他表面上并形成疏水膜，其保护金属或其他表面免受腐蚀。与其他通常含有刺激性化学物质的腐蚀抑制剂不同，TEA相对环境健康和安全友好。实际上，TEA经常用于各种化妆品和局部用组合物中。

[0072] 如本文所讨论的，具有本发明粘合剂组合物的玻璃垫还显示出与含溶剂的聚酯树脂的良好相容性。与其他商业玻璃垫和粘合剂相比，具有本发明粘合剂组合物的玻璃垫在垫中没有显示任何白化或玻璃脱粘。这种白化/脱粘很容易用肉眼观察到，并且不需要任何放大。这种类型的纤维白化是由于在树脂体系固化和收缩期间在树脂体系中产生的应力而发生的。体积收缩率可高达8.0%，而固化期间的放热加剧了树脂和玻璃之间的热膨胀系数差异。随着体系收缩，树脂和树脂之间的粘合强于玻璃纤维和树脂之间的粘合。结果，当应力超过树脂和玻璃之间的粘合强度时，界面脱离。这种脱离是一个间隙，它允许腐蚀性流体快速输送通过腐蚀层，腐蚀层旨在成为腐蚀性流体通过的屏障。当纤维和树脂脱离时，该脱离区域的光散射被反射并呈现白色。这种白化可以在图1中看到。

[0073] 在一些示例性实施方案中，具有含有腐蚀抑制剂的粘合剂组合物的无纺垫在100%苯乙烯单体中浸泡10分钟后显示出的拉伸强度，比没有腐蚀抑制剂的其他方面相同的无纺垫高出至少12%或至少93%或至少235%。在一些示例性实施方案中，具有含有腐蚀抑制剂的粘合剂组合物的无纺垫在100%苯乙烯单体中浸泡10分钟后，具有至少1.0磅/英尺(1b/ft)、或至少2.51bs/ft、或至少3.01bs/ft的拉伸强度。苯乙烯存在于许多拉挤成型应用中，因此耐苯乙烯(即，在暴露于苯乙烯之后仍保持良好的拉伸强度)的无纺垫更适合于这种拉挤成型应用。

[0074] 在一些示例性实施方案中，无纺垫具有含有至少4.0重量%的腐蚀抑制剂的粘合剂组合物，所述粘合剂组合物在形成液态之后显示出至少3.69、或至少4.00，或至少4.2的

pH。

[0075] 已经通过公开其各种示例性实施例总体上介绍了一般发明构思,通过参考下面示出的某些特定示例可以获得进一步的理解,这些示例仅出于说明的目的而提供,并非旨在包括一切或以其他方式限制该一般发明构思。

[0076] 工作实施例

[0077] 包括以下实施例是为了说明的目的,而不是为了限制本文所述方法的范围。

[0078] 实施例1

[0079] 根据表1中列出的组分制备粘合剂制剂(组合物A)。可商购的GC25A和GC30A垫用于比较。GC25A和GC30A垫是丙烯酸基,不含腐蚀抑制剂。

表 1		
材料	化学品	干组份
[0080]	QR1629S	PAA
	DUR-O-SET E646	VAE
	TEA	Triethanolamine
	A-174	Silane
	FC414	Defoamer

[0081] 使用相同的树脂和相同的固化条件层压含有组合物A和市售粘合剂GC25A和GC30A的板。倒出树脂池并润湿树脂中的罩纱。树脂没有铺开,而是简单地朝向板的外边缘芯吸。三层中的每一层在脱气树脂中完全润湿。在添加最后一层之后,将聚酯薄膜片放置在层压材料的顶部,捕获聚酯薄膜和层压材料之间的气泡。用压舌板挤出这些气泡。

[0082] 然后将玻璃板放置在层压板的顶部,其缓慢地迫使树脂朝向板的外边缘移动。随后将重物放在玻璃板上以获得3.0mm的均匀树脂厚度。为了加快树脂凝胶时间,将加热垫放在板下面。一旦树脂足够硬,除去板,将树脂放入80°C的烘箱中。固化后,在基于丙烯酸的GC25A和GC30A市售样品中观察到显著且明显的脱粘/白化,而根据表1的粘合剂制剂未显示出这种脱粘/白化。用肉眼很容易观察到白化,不需要任何放大。结果如图3所示。

[0083] 还对本发明的粘合剂制剂和市售垫进行苯乙烯抗性测试。为了测试粘合剂在暴露于苯乙烯后的功能,将粘合剂浸泡在苯乙烯中,然后进行测试以确定其测量的拉伸强度。测试了10个负载。拉伸性能表明特定材料在施加拉力时如何反应。将GC25A和组合物A各自浸泡在100%苯乙烯单体浴中10分钟。浸泡后,使用拉力测定仪机器在每个垫上进行拉伸强度测试。为了测试拉伸强度,通过牵引装置拉伸每个垫子,并记录破坏每个垫子所需的力量。每个垫子以2.0英寸/分钟进行测试。结果如表2所示。

表 2		
负载	组合物 A 拉伸强度 (lbs/ft)	GC25A 拉伸强度 (lbs/ft)

[0085]	平均	2.08	0.62
	标准偏差	1.35	0.17
	控制值	64.78	27.40
	负载 1	1.09	0.73
	负载 2	1.56	0.81
	负载 3	4.92	0.54
	负载 4	3.51	0.68
	负载 5	2.25	0.36
	负载 6	1.08	0.87
	负载 7	2.98	0.48
	负载 8	1.60	0.60
	负载 9	0.84	0.75
	负载 10	0.94	0.42

[0086] 如表2所示,与市售垫相比,新垫在所有载荷上具有显著更高的拉伸强度,显示出例如235%的平均强度增加。

[0087] 还在不同水平的三乙醇胺添加下测试组合物A的pH。使用校准的pH探针在液体状态粘合剂形成后测量pH。将pH探针浸入粘合剂中,并在pH值稳定后读取读数。这些结果如表3所示。

表 3	
TEA 加入量, 重量%	粘合剂 pH
0.0	2.56
4.0	3.69
5.0	3.85
6.2	3.99
7.0	4.01
7.9	4.24
10.0	4.38

[0089] 如表3中所示,随着TEA水平的增加,新的垫显示出显着更高的pH(降低的酸度),例如与没有TEA的相同无纺垫相比,当加入4.0重量%的TEA时,显示出pH增加44%。

[0090] 尽管本文已经描述了本发明的若干示例性实施例,但是应当理解,在不脱离本发明一般概念的精神和范围的情况下,可以进行许多修改。所有这些修改旨在包括在本发明和相关的一般发明概念的范围内,这些概念仅由所附权利要求限制。

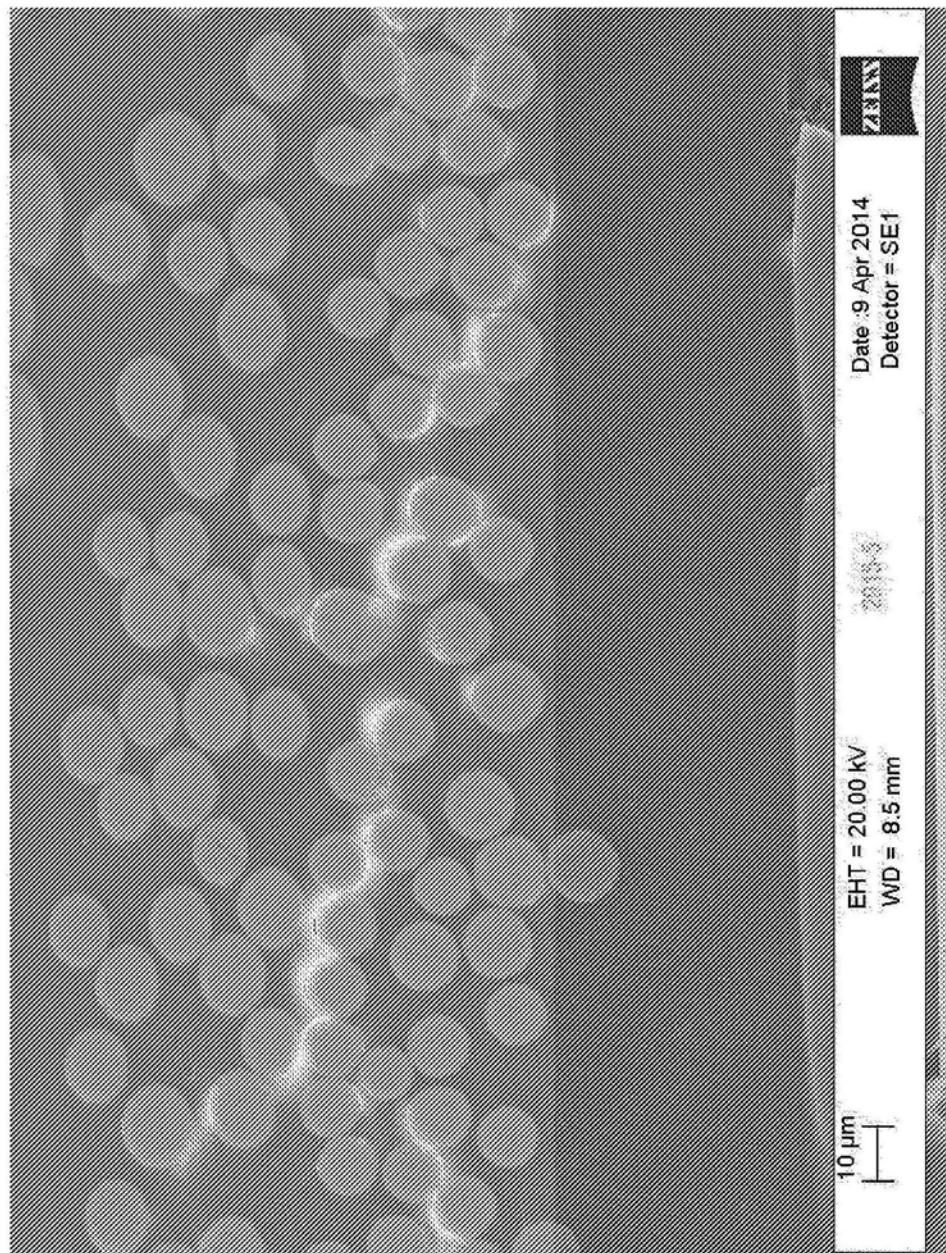


图1

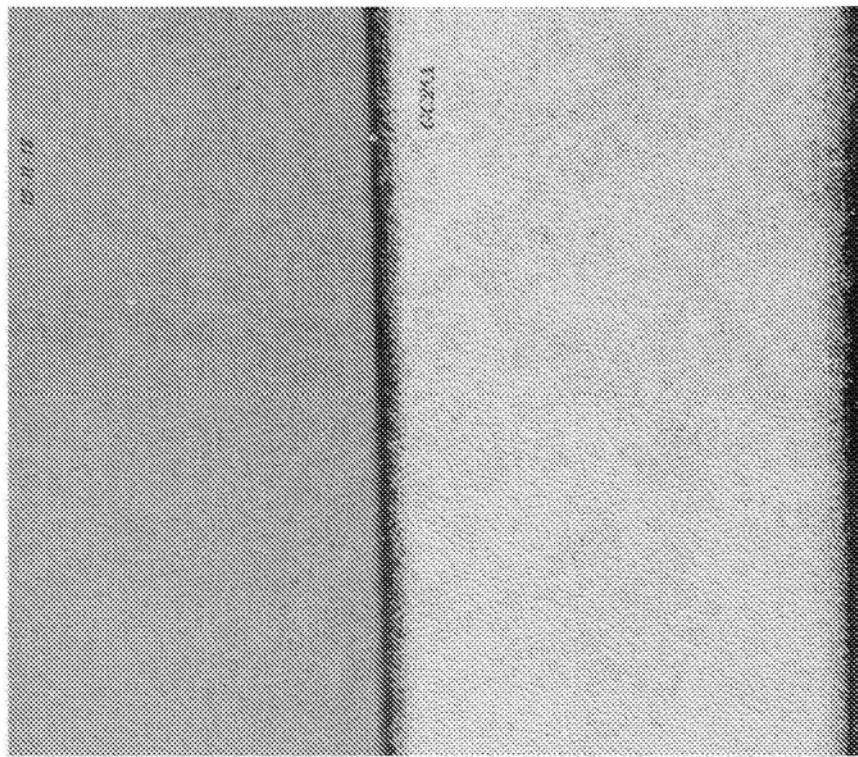


图2

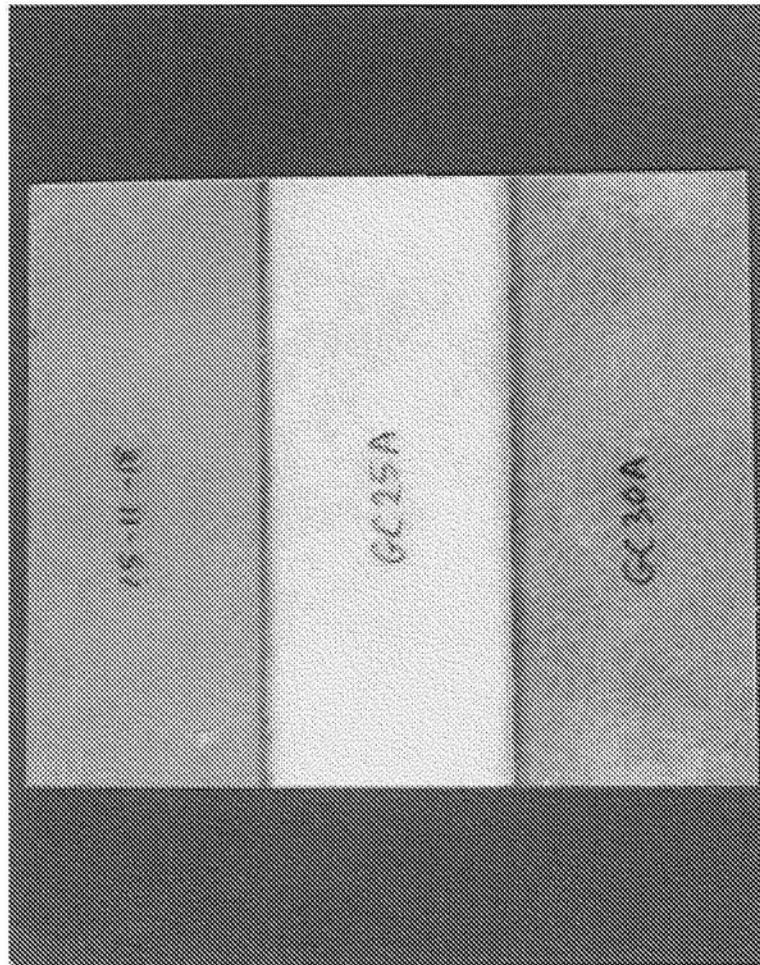


图3