



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104710949 B

(45)授权公告日 2018.11.09

(21)申请号 201410686667.1

(22)申请日 2014.11.25

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 104710949 A

(43)申请公布日 2015.06.17

(30)优先权数据  
61/914,452 2013.12.11 US

(73)专利权人 罗门哈斯公司  
地址 美国宾夕法尼亚州  
专利权人 陶氏环球技术有限公司

(72)发明人 C·兰德 T·P·克拉克  
W·C·芬奇

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公  
司 31100

代理人 胡嘉倩

(51)Int.Cl.

C09J 103/10(2006.01)

C09J 105/00(2006.01)

C09J 11/06(2006.01)

(56)对比文件

US 2012/0183723 A1,2012.07.19,

US 2012/0183723 A1,2012.07.19,

JP 特开平10-72501 A,1998.03.17,

CN 102695684 A,2012.09.26,

审查员 杨芳

权利要求书1页 说明书11页

(54)发明名称

来自多糖氧化反应的聚醛水性组合物及其热固材料

(57)摘要

本发明提供了热固性的水性粘结剂组合物,该组合物包含二伯二胺或多(伯胺)以及一种或多种水溶性的经氧化的糊精,所述糊精通过氧化DE值为2-25且具有2-10或更大毫当量CHO/克干燥的经氧化的糊精的糊精而制得,或者所述糊精通过氧化DE值小于2且具有0.25-5毫当量CHO/克干燥的经氧化的糊精的糊精而制得。这种基于生物材料的水性粘结剂在热固化后能提供湿热拉伸强度。

1. 一种基本不含甲醛的水性热固性粘结剂组合物,其包含i)通过氧化右旋糖当量DE值为1-25的糊精而制成的一种或多种水溶性的经氧化的糊精,该经氧化的糊精选自:通过氧化DE值为2-25的糊精而制成的具有2-10毫当量CHO/克干燥的经氧化的糊精的经氧化的糊精,以及通过氧化DE值小于2的糊精而制成的具有0.25-5毫当量CHO/克干燥的经氧化的糊精的经氧化的糊精,和ii)一种或多种二伯二胺或多伯胺,其中全部二伯二胺或多伯胺固体相对于全部经氧化的糊精固体的重量比在0.1:1至1.25:1的范围内。

2. 如权利要求1所述的水性粘结剂组合物,其特征在于,其包含i)通过氧化右旋糖当量DE值为1-20的糊精而制成的一种或多种水溶性的经氧化的糊精,该经氧化的糊精选自:通过氧化DE值为2-20的糊精而制成的具有2-10毫当量CHO/克干燥的经氧化的糊精的经氧化的糊精,以及通过氧化DE值小于2的糊精而制成的具有0.25-5毫当量CHO/克干燥的经氧化的糊精的经氧化的糊精,和ii)一种或多种二伯二胺或多伯胺,其中全部二伯二胺或多伯胺固体相对于全部经氧化的糊精固体的重量比在0.1:1至1.25:1的范围内。

3. 如权利要求1所述的水性粘结剂组合物,其特征在于,所述(i)水溶性的经氧化的糊精是通过氧化DE值小于2的糊精制成的且具有0.25-5毫当量CHO/克干燥的经氧化的糊精的经氧化的糊精。

4. 如权利要求1所述的水性粘结剂组合物,其特征在于,所述(i)水溶性的经氧化的糊精是经氧化的麦芽糊精。

5. 如权利要求1所述的水性粘结剂组合物,其特征在于,所述(i)水溶性的经氧化的糊精是通过氧化DE值为2-25的糊精而制成的且具有2-10毫当量CHO/克干燥的经氧化的糊精的经氧化的糊精。

6. 如权利要求1所述的水性粘结剂组合物,其特征在于,所述全部(ii)二伯二胺或多伯胺固体相对于全部(i)经氧化的糊精固体的重量比在0.1:1至0.5:1的范围内。

7. 如权利要求1所述的水性粘结剂组合物,其特征在于,所述(ii)是二伯二胺。

8. 如权利要求1-7中任一项所述的水性粘结剂组合物,其特征在于,所述组合物还包含一种或多种稳定剂。

9. 如权利要求8所述的水性粘结剂组合物,其特征在于,所述一种或多种稳定剂选自pKa等于或小于8.5的稳定剂酸或盐。

10. 如权利要求1-7中任一项所述的水性粘结剂组合物,其特征在于,所述多伯胺的重均分子量为200-5000且包含以该多伯胺的总重量为基准计等于或大于10重量%的包含伯胺基团的重复单元。

11. 一种制备如权利要求1-7中任一项所述的组合物的方法,其包括在水中在氧化剂和金属盐催化剂存在下氧化一种或多种糊精,从而提供包含醛基团的经氧化的糊精,以及,将所得产物与二伯二胺或多伯胺混合,其中所述氧化剂选自高碘酸酯、高碘酸盐、过氧化物组合,其中所述金属盐催化剂选自具有至少一个处于+2氧化态的铁原子的铁盐。

## 来自多糖氧化反应的聚醛水性组合物及其热固材料

### 发明领域

[0001] 本发明涉及包含具有至少两个醛基团的经氧化的糊精(优选是经氧化的麦芽糊精)以及具有至少两个伯胺基团的多胺(优选是二伯二胺)的热固性水性粘结剂组合物,还涉及这种水性粘结剂组合物的制备和使用方法,并涉及其热固产物,例如玻璃或矿棉纤维绝缘材料和垫。

### 技术背景

[0002] 目前就性价比而言还没有能与尿素-甲醛(UF)或苯酚-甲醛(PF)竞争的热固性粘结剂树脂。但是,由于世界范围内日益将甲醛分类为致癌物并且支持这种分类的证据日益增多,导致粘结剂使用者们必须寻找这些UF和PF热固性粘结剂树脂的替代品,包括用于纤维绝缘的热固粘结剂。幸好这种替代品只是略有差异的替代品,即,粘结剂使用者仍能使用与目前所用相同的施涂设备。

[0003] 要解决纤维绝缘工业中所需的性价比问题,近年来已经开发了若干种(多)糖和胺水性热固性粘结剂。这些组合物即使在固化后也只能提供较差的或与该组合物湿润时相当的强度;它们倾向于发生很大程度的脱气,由此增加了所需用量,从而增加了它们作为粘结剂使用时的成本。

[0004] 授予Borchert的美国专利第3278468号揭示了多糖如淀粉的氧化反应,其中经高碘酸酯(periodate)氧化的淀粉和尿素组成了一种热固材料。这种粘结剂配方的主要问题是,这些材料的保存期限是几个小时,之后发生胶凝,不适合用于商业产品;而且,Borchert组合物是一种分散体而非均相溶液,其中经氧化的淀粉并非水溶性的而只是一种分散体。

[0005] 本发明的发明人致力于解决以下问题,即提供一种不含甲醛的粘结剂,该粘结剂包含生物来源材料,能在合理的保存期限内保持稳定,固化后能提供与(多)糖和胺粘结剂相比提高的湿拉伸强度。

[0006] 发明概述

[0007] 1.根据本发明,基本不含甲醛的水性热固性粘结剂组合物包含:i)通过氧化右旋糖当量(DE)值为1-25、优选为1-20的糊精而制备的一种或多种水溶性的经氧化的糊精,优选是经氧化的麦芽糊精,该经氧化的糊精选自通过氧化DE值为2-25、或优选为2-20的糊精而制备的经氧化的糊精(具有2-10毫当量CHO/克干燥的经氧化的糊精)以及通过氧化DE值小于2的糊精而制备的经氧化的糊精(具有0.25-5毫当量CHO/克干燥的经氧化的糊精);和ii)一种或多种二伯二胺或多(伯胺),优选是二伯二胺,其中二伯二胺或多(伯胺)总固体含量相对于经氧化的糊精总固体含量的重量比在0.1:1至1.25:1的范围内,优选在0.1:1至0.5:1的范围内。

[0008] 2.如以上1中所述的本发明组合物,其还可包含0.01-20重量%、或优选最多为10重量%的一种或多种稳定剂,例如pKa等于或小于8.5、优选等于或小于7.5的稳定剂酸或盐,例如无机酸的铵盐,如磷酸铵、磷酸二铵(DAP)或硫酸铵(AS)。

[0009] 3.如以上1或2中所述的本发明组合物,其还可包含最多为6重量%、或优选最多为

4重量%的一种或多种阻燃剂,例如含磷盐或有机溴化合物,例如十溴二苯醚/三氧化铋。

[0010] 4.如以上1、2或3中所述的本发明组合物,多(伯胺)具有200-5000的重均分子量,并包含以多(伯胺)总重量为基准计等于或大于10重量%、或优选20-100重量%的包含伯胺基团的重复单元,例如氨基基团。

[0011] 5.在本发明的另一方面中,如以上1-3中任一项所述的水性热固性粘结剂组合物的使用方法,包括将该粘结剂组合物施加于基材或将其与基材混合,然后在例如100-400℃加热经如此处理的基材或组合物以固化粘结剂。合适的基材可包括纤维、细条(silver)、碎片、颗粒、膜、片材、及其组合。合适的基材材料可包括例如玻璃、玻璃纤维、石头、石纤维、复合材料和复合纤维或有机和无机基材、木材、或木质材料。

[0012] 6.在本发明的另一方面中,如以上1-3中任一项所述的组合物的制备方法,包括:在水中在氧化剂和金属盐催化剂的存在下氧化一种或多种糊精以提供包含醛基团的经氧化的糊精,该氧化剂选自高碘酸酯、高碘酸盐(periodate salt)、过氧化物(优选是过氧化氢)的组合,该金属盐催化剂优选是具有至少一个处于+2氧化态的铁原子的铁盐、或更优选是硫酸铁;以及将所得产物与二伯二胺或多(伯胺)混合。

[0013] 7.在另一方面中,本发明包括在其上施加如以上1-3中任一项所述的任意组合物而得到的包含经固化的粘结剂的经处理的基材例如纤维垫。纤维垫的密度优选为5-220千克/立方米。

[0014] 如本文所用,术语“水性”包括水以及基本由水和水混溶性溶剂组成的混合物。

[0015] 如本文所用,术语“以总固体含量为基准计”是指相对于粘结剂中所有非挥发性成分(例如经氧化的糊精、伯胺、稳定剂、硅烷等)的总重量的任意给定成分重量。

[0016] 如本文所用,除非另外指明,否则,术语“毫当量CHO/克”是指通过以下方式得到的干燥的经氧化的糊精的醛含量:将已知量的干燥的经氧化的糊精(400-600毫克)溶解于足量的去离子水(20-30毫升)中以完全溶解该经氧化的糊精从而制得第一溶液,通过加入0.1M的NaOH水溶液将该第一溶液的pH调节到3.2,将羟基胺的第二溶液(0.30毫升50重量%的水溶液)加到经氧化的糊精第一溶液中同时用涂覆有PTFE的搅棒搅拌第二溶液,然后在室温下将所得的合并溶液搅拌4小时并用0.6M的HCl溶液将其快速滴定至pH为3.2。使pH达到3.2所需的HCl摩尔量与溶液中未反应的羟基胺相当。加入的羟基胺和滴定消耗的羟基胺之间的摩尔差值相当于经氧化的糊精中存在的醛摩尔量。

[0017] 如本文所述,除非另外指明,否则,术语“毫当量COOH/克”是指用水稀释并用碱滴定直至pH平衡的干燥的经氧化的糊精的测得羧酸含量。

[0018] 如本文所用,术语“DE”或“右旋糖当量”是指“以右旋糖干物质百分数表示的还原糖含量”,用于表征多糖的分子量。参见“淀粉水解产物及其衍生物手册(Handbook of Starch Hydrolysis Products and Their Derivatives)”(第86页,1995,M.W.Kearsley, S.Z.Dziedzic)。对于糊精而言,DE理论值与数均分子量(Mn)成反比,计算为 $DE = M_{\text{葡萄糖}} / Mn \times 100$ ,其中M葡萄糖是葡萄糖分子量(180道尔顿),因此 $DE = 180 / Mn \times 100$ 。参见Rong, Y. 等人的“通过渗透压法测定麦芽糊精的右旋糖当量值和数均分子量(Determination of Dextrose Equivalent Value And Number Average Molecular Weight Of Maltodextrin By Osmometry)”, J. Food Sci., 2009, 1-2月, 74(1), 第C33-C40页。例如,右旋糖的DE为100,而纯淀粉(例如玉米)的DE值接近0。

[0019] 如本文所用,除非另外指明,否则,术语“糊精”是指通过任意方式从多糖、淀粉或糖原获得的低聚物或聚合物的分解产物,所述方式是例如化学方式,例如通过酸水解、酶水解、或其他多糖降解方式。

[0020] 如本文所用,除非另外指明,否则,术语“干燥的经氧化的糊精”是指通过将经氧化的糊精放置在安装于冻干设备上的真空烧瓶中并干燥最少24小时而经冻干的经氧化的糊精。

[0021] 如本文所用,除非另外指明,否则,术语“重复糊精单元”是指糊精中的单糖重复单元( $\text{CHOH}_x$ ,其中 $x$ 是6,FW:约180克/摩尔每糊精单元)。

[0022] 如本文所用,术语“乳液聚合物”是指与水和水性溶剂合并时会形成水性乳液的分散相的聚合物。

[0023] 如本文所用,将稳定剂的“pKa”视为酸稳定剂的酸性最强的质子的pKa或者该酸或盐稳定剂的最低pKa,即,理解为最强的质子或共轭碱的pKa。

[0024] 如本文所用,术语“多(伯胺)”表示具有三个或更多个伯胺基团的任意化合物。

[0025] 如本文所用,除非另外指明,否则,术语任意分子的“伯胺当量重量”表示二伯二胺或多(伯胺)的总分子量除以该分子中的伯胺基团数。

[0026] 如本文所用,术语“基本不含甲醛”是指组合物不含添加的甲醛,而且不会因为干燥和/或固化而导致释放大量甲醛。这样的粘结剂或结合了该粘结剂的材料在干燥和/或固化该粘结剂时优选释放小于100ppm的甲醛,更优选小于50ppm的甲醛,最优选小于25ppm的甲醛。

[0027] 如本文所用,除非另外指明,否则,术语多胺的“重均分子量”是指,对于可商购的多胺,是指通过供应商信息确定的物质分子量,或者对于不可商购的多胺,是指通过尺寸排除凝胶色谱(SEC)相对于重均分子量覆盖待测分子量的全部范围(从小于200到至少高达5000)的聚乙烯亚胺标样确定的物质分子量。

[0028] 如本文所用,“重量%”或“重量百分数”表示基于固体的重量百分数。

[0029] 如本文所用,术语“以粘结剂总固体为基准计”是指相对于粘结剂中所有非挥发性成分(例如,经氧化的糊精、伯胺、稳定剂、阻燃剂、硅烷、乳液共聚物、反应性防水剂等)的总重量的任意给定成分的重量。

[0030] 除非上下文中有清楚的另外指示,否则,单数形式的“一个”、“一种”和“该”包括复数指代物的情况。除非另外指明,否则,本文所用的技术和科学术语具有与本领域技术人员通常理解的相同的含义。

[0031] 除非另外指明,否则,任意包含括号的术语是指如同不存在括号时的完整术语以及/或者不包括括号内容的术语。因此,术语“(甲基)丙烯酸酯”包括甲基丙烯酸酯、或丙烯酸酯、或其混合物。

[0032] 所有涉及相同组分或性质的范围都包括端点并可独立组合。因此,例如,0.1:1至1.25:1、或优选0.1:1至0.5:1的比值的所揭示范围表示0.1:1至1.25:1、0.1:1至0.5:1、和0.5:1至1.25:1中的任意和全部的范围。

[0033] 除非另外指明,否则,温度和压力条件是室温和标准压力,也称为“环境条件”。可以在除了环境条件以外的条件下干燥水性粘结剂组合物。

[0034] 在本发明中,水溶性的经氧化的糊精容易操作并能提供延长的保存期限。本发明

提供了氧化糊精以形成多醛的方法,所述多醛在基本不含甲醛的水性粘结剂组合中与一种或多种具有两个或更多个伯胺基团的伯胺一起固化以给出热固材料,该热固材料的三维力学分析(DMA)显示出与商用尿素甲醛(UF)树脂类似的固化曲线。事实上在对热固材料施加加热、湿条件之后,其表现出高达60%的干拉伸性质保留。出人意料的是,即使当每克干燥的经氧化的糊精包含小于6毫当量CHO时,也能观察到拉伸强度的热湿保留。

[0035] 可通过已知方式形成经氧化的糊精,例如通过在水性介质中在氧化剂和/或金属盐催化剂存在下加热一种或多种糊精,所述氧化剂是例如过氧化物或高碘酸酯、高碘酸盐(如 $KIO_4$ )和酸(如 $H_2SO_4$ )。合适的金属盐催化剂可包括,例如硫酸铁(II)和乙酸铅。氧化剂和金属盐催化剂的合适组合可包括过氧化物和硫酸铁(II)、乙酸钴(II)或硝酸银中的任意盐,以及过硫酸盐和硝酸银的组合。这些方法例如见述于Harrison等人的“有机合成材料纲要(Compendium of Organic Synthetic Materials)”,Wiley-Interscience,1971,纽约(New York),第142-143页。

[0036] 在对糊精进行氧化和加工的方法中,以经氧化的糊精的固体总重量为基准计,催化剂的用量可以在0.001-10重量%的范围内,或优选在0.01-0.5重量%的范围内

[0037] 在对糊精进行氧化和加工的方法中,以经氧化的糊精的固体总重量为基准计,氧化剂的用量可以在1-125重量%的范围内,或优选在6-120重量%的范围内。

[0038] 在制备本发明的热固性水性粘结剂组合物时,加工温度可以在20-100°C的范围内,或优选在20-50°C的范围内,可包括环境加工或无加热的加工。严禁过度加热糊精导致其焦糖化的加工。

[0039] 合适的糊精包括多糖例如Clintose™ CR 10、15和18DE麦芽糊精(伊利诺伊州Decatur的ADM公司(ADM,Decatur,IL)),STAR-DRI™ 1(DE)、5(DE)、10(DE)和20(DE)麦芽糊精(伊利诺伊州Decatur的泰莱公司(Tate & Lyle,Decatur,IL))。

[0040] 水性粘结剂组合物包含一种或多种二伯二胺或含伯胺基团的化合物,包括例如二伯二胺,例如赖氨酸和1,6-六亚甲基二胺(HMD),以及多(伯胺),例如重均分子量等于或小于5000、优选等于或小于3800、或更优选等于或小于2500的多胺,例如聚赖氨酸、(甲基)丙烯酸氨基烷酯的聚合物、聚乙烯亚胺例如Polymin™ SK和HM Polymin™(德国路德维希港的巴斯夫公司(BASF,Ludwigshafen,Germany))。

[0041] 优选的二伯二胺或低聚(伯胺)可具有等于或小于400、优选等于或小于200的胺当量重量。

[0042] 其他二伯二胺可选自低聚的二伯二胺,例如三亚乙基四胺。

[0043] 多(伯胺)可包含以聚合物总重量为基准计具有等于或大于10重量%、或者等于或大于20重量%的伯胺基团(例如氨基乙基基团)的聚合物。

[0044] 合适的伯二胺和多(伯胺)可包括,例如,烷基二伯或更高的伯二胺,例如脂族伯二胺,例如氨基胍及其盐如氨基胍氯化氢盐,腐胺,正-亚烷基二胺如亚乙基二胺、六亚甲基二胺,和其他亚烷基二胺;脂环族伯二胺,例如二-氨基乙基哌嗪;二伯胺官能氨基酸,例如赖氨酸和氨基糖胶;和芳族二伯胺,例如,二(氨基甲基)环己烷(二AMC)、间-二甲苯二胺(MXD);所需分子量的多胺聚合物,例如聚乙烯亚胺、具有等于或大于10重量%的伯胺基团的包含聚乙烯亚胺的共聚物和嵌段共聚物,(甲基)丙烯酸正-氨基烷酯的(共)聚合物如甲基丙烯酸氨基乙酯,聚胍,和具有至少10重量%、优选20重量%的伯胺基团的任意其他(共)

聚合物。

[0045] 在水性粘结剂组合物中,作为伯胺基团相对于经氧化的糊精中的醛基团的摩尔比,包含伯胺基团的二伯二胺或多(伯胺)的量可以在0.1:1至1:1、或优选在0.15:1至0.75:1的范围内。

[0046] 根据本发明的水性粘结剂组合物,包含了一种或多种稳定剂化合物以确保保存期限,例如当使用强二伯二胺如HMDA时,或当使用具有高醛基团含量的经氧化的糊精时,例如所用的每克干燥的经氧化的糊精具有等于或大于4.5毫当量的CHO。

[0047] 本发明的水性粘结剂组合物中的稳定剂可包括(i)有机稳定剂,其选自一羧酸、二羧酸、脂肪酸、酸官能的脂肪酸酯化合物、酸官能的脂肪酸醚化合物、及其混合物,(ii)无机稳定剂,其选自矿物酸、矿物酸铵盐、矿物酸氨盐、和路易斯酸,(iii)短效(fugitive)酸稳定剂,或(iv)任意上述稳定剂与脂肪酸、脂肪酸酯、脂肪酸醚化合物的混合物。

[0048] 稳定剂的用量与该稳定剂化合物的pKa成反比。优选的稳定剂具有等于或小于7.5、或者更优选等于或小于7.0的pKa。

[0049] 合适的无机稳定剂可包括,例如,路易斯酸,例如硫酸铝矿物酸如硫酸;胺酸盐和氨酸盐。适用于本发明的路易斯酸包括金属盐,例如铝盐但不包括碱(土)金属盐、铁盐或锌盐。优选该无机稳定剂是碳酸氢铵、硫酸、硝酸铵或硫酸铝。

[0050] 合适的有机稳定剂可包括,例如,能分散在水性介质中任意此类化合物或材料,例如一羧酸和二羧酸有机酸稳定剂,例如乙酸、丁酸和己二酸;脂肪酸、酸官能的脂肪酸酯或醚。优选的有机稳定剂是乙酸、己二酸和脂肪酸,例如椰子酸和油酸。

[0051] 要提供能在降低的温度下固化、能在缩短的时间内固化、或具有减小的固化能量的组合物,可使用一种或多种能在施涂条件下闪蒸的短效稳定剂作为稳定剂。短效稳定剂的例子包括柠檬酸、乙酸和碳酸氢铵。短效稳定剂适用于可使用本发明粘结剂的任意基材的粘结剂施涂中,这些基材包括玻璃纤维、石棉(stone wool)基材和热敏基材,例如那些包含塑料纤维或颗粒的基材。短效稳定剂能有效地减少因为热固化粘结剂而导致的脱气,从而适用于施涂高密度基材和木材复合物。

[0052] 要提高粘结剂的耐水性,合适的有机稳定剂可以是任意C<sub>12</sub>-C<sub>36</sub>、优选C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>的脂肪酸,或任意酸官能的C<sub>12</sub>-C<sub>36</sub>、优选C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>的脂肪酸醚或酯。这些分子可从任意天然来源例如蔬菜、植物或动物油水解得到。合适的化合物或分子可以是不饱和脂肪酸,例如油酸和亚油酸,或是饱和酸,例如硬脂酸。例子包括但并不限于,来自椰子油的椰子酸,来自棕榈仁油的肉豆蔻酸,来自肉豆蔻脂的酸,以及来自亚麻油、棉籽和玉米油的酸。

[0053] 优选对于挠性粘结剂而言,水性组合物还包含乳液聚合物。合适的乳液聚合物可包括,具有作为聚合单元的以共聚单体的总重量为基准计最多30重量%、优选1-20重量%、或优选10-18重量%的聚合酸共聚单体的丙烯酸类乳液,包含以乳液聚合物固体重量为基准计大于30重量%的烯键式不饱和的包含C<sub>2</sub>或更高级烷基基团的丙烯酸类单体的疏水性乳液聚合物,以及丙烯酸类或苯乙烯丙烯酸类乳液聚合物。用于制备乳液聚合物的合适的酸共聚单体可包括,例如甲基丙烯酸、丙烯酸、富马酸、马来酸、衣康酸、2-甲基衣康酸、a,b-亚甲基戊二酸、马来酸一烷基酯、和富马酸一烷基酯;烯键式不饱和酞,例如马来酸酞、衣康酸酞、丙烯酸酞、和甲基丙烯酸酞;以及它们的盐。(甲基)丙烯酸是优选的羧酸共聚单体。

[0054] 以总固体为基准计,组合物中存在的乳液聚合物的量可等于或大于1重量%,或者

等于或大于5重量%，或者最多为50重量%，或者30重量%。

[0055] 本发明的水性粘结剂组合物还可包含本领域中已知的其他添加剂，包括但不限于，聚合的多酸水溶液聚合物，例如聚丙烯酸；帮助流动的表面活性剂（硅酮，脂肪酸）；杀生物剂；腐蚀抑制剂或金属表面钝化剂，例如三唑和磷酸盐化合物、草酸锡、硫脲、草酸盐、铬酸盐、和pH调节剂；润滑剂；除尘油，例如矿物油；防沫剂例如二甲基硅油、硅酮-聚合物（聚硅氧烷）油和乙氧基化的非离子型表面活性剂；以及阻燃剂乳溴化物阻燃剂（十溴二苯醚/三氧化铋）。优选这些任意添加剂都不含甲醛，或者在粘结剂的形成、施涂或固化过程中都不含或不会产生甲醛。

[0056] 水性粘结剂组合物还可包含偶联剂，例如有机硅烷，尤其是3-氨基丙基硅烷，例如Silquest™ A-187硅烷（由康涅狄格州威尔顿的GE硅酮-OSi特种产品公司（GE Silicones-OSi Specialties, Wilton, CT）制造）；其他氨基硅烷例如3-氨基丙基二烷氧基硅烷和3-（2-氨基乙基）氨基丙基硅烷；环氧硅烷例如缩水甘油醚丙基硅烷、乙烯基硅烷和疏水性硅烷。这些有机硅烷的合适量可以在以粘结剂组合物总固体为基准计0.25-5重量%的范围内、或优选最多为1重量%。

[0057] 本发明的稳定水性热固性粘结剂组合物包含以该水性粘结剂的总重量为基准计30-95重量%、优选等于或大于50重量%、或优选等于或小于90重量%的总固体。这样的高固体水性粘结剂组合物在没有本发明水性粘结剂组合物的稳定性的条件下通常是不可能的。

[0058] 本发明提供了使用粘结剂的方法，包括将水性粘结剂组合物施加于基材并干燥和/或固化。在对可固化组合物进行干燥（若以水性形式施加）和固化时，加热的持续时间和温度会影响干燥速率、加工或操作方便性、以及经处理的基材的性质发展。合适的热处理温度可以在等于或大于100℃、且最高为400℃的范围内。优选处理取决于基材。可以在130-175℃处理热敏基材例如纤维素纤维，而热敏性较低的复合材料可以在150-200℃进行处理；而耐热基材例如矿物纤维可以在190-300℃处理要实现固化所必需的时间。优选热处理温度在等于或高于150℃的范围内；这种优选的热处理温度可以在最高为225℃、或更优选在最高为200℃、或最高为150℃的范围内。在使用方法中，在将粘结剂施涂于基材之前，不需要对组合物的全部组分进行预混合。例如，可将一种或多种组分施加于非织造基材，然后以水性或干燥形式施涂本发明的其他粘结剂组分。施涂之后，可通过将经涂覆的非织造物加热到足以使其在基材上固化的温度从而固化粘结剂。

[0059] 可通过任意合适的方式将本发明的水性粘结剂组合物施加于基材例如纤维网，这些方式包括例如，空气或无气喷涂、浸轧、浸透、辊涂、幕涂、打浆沉积、凝结或浸渍和挤压施涂，并将铺设在支承金属丝或丝网上的经浸透的所得湿网碾过一个或多个真空盒以除去足够多的粘结剂，从而在产品或经处理的基材中实现所需的粘结剂含量。

[0060] 在施加粘结剂时，在基材上添加的粘结剂水平可以在以固化之前的经处理的干基材总重量为基准计等于或大于3重量%、或者等于或大于5重量%、或者最高为35重量%的完工基材、优选等于或大于10重量%、或最优选12-25重量%的范围内。

[0061] 适用于粘结剂施涂的基材可包括，例如纺织品，包括棉、亚麻、羊毛，和来自聚酯、人造丝、或尼龙的合成纺织品，以及超级吸收性纤维；蔬菜或纤维素纤维，例如黄麻、西沙尔麻、亚麻、棉和动物纤维；以及耐热基材，例如金属；塑料；合成纤维，例如聚酯、人造丝、聚

(丙烯腈) (PAN)、聚(乳酸) (PLA)、聚(己内酯) (PCL)、芳族聚酰胺纤维、聚酰亚胺纤维、聚烯烃以及包含两种或更多种纤维形成性聚合物如聚丙烯和聚对苯二酸亚乙酯的二组分纤维;矿物纤维,例如玻璃和矿物纤维、矿渣或石棉、陶瓷纤维、金属纤维、碳纤维、以及由其制成的织造和非织造的织物;和热敏基材,例如木材,包括实木、木颗粒、纤维、碎片、粉、浆、和薄片;纸张和硬纸板。

[0062] 本发明的粘结剂可优选用于处理非织造网。“非织造网”是指由天然和/或合成纤维通过一定方式制成的任意制品或片状形式,所述纤维以随机或半随机顺序(即,并非故意按顺序)排列,所述方式是通过机械方式,例如通过针刺、纺粘、水刺成网、熔喷成网、空气铺置(干法铺置)工艺缠结、和通过湿法铺置工艺;以及/或者通过化学方式,例如用聚合的粘结剂进行处理;或者通过上述方式的组合。

[0063] 本发明粘结剂的一些合适的用途包括,例如制造用于室内家具、装饰和嵌线(molding)的非结构性复合物和层叠物;以及纸张、纸板和硬纸板的湿法最终成型和干法最终处理或涂覆,例如过滤器介质;以及织造和非织造织物的制造和处理,例如纤维玻璃和石棉绝缘絮、聚酯和纺粘屋顶瓦、衬垫材料和稀松布、石膏板饰面、以及过滤器介质,例如空气和油过滤器。

## 实施例

[0064] 以下实施例用于更好地说明本发明,并不意图通过这些实施例来限制本发明。

[0065] 经氧化的糊精“A”合成:

[0066] 通过在2升的4颈烧瓶中填充800.00克去离子(DI)水来形成经氧化的麦芽糊精。然后加入41.03克麦芽糊精(新泽西州新布朗斯维克的斯百全化学公司(Spectrum Chemicals, New Brunswick, NJ), DE约为10.5, 97.5%固体,批号2AK0418),并固定500 RPM进行搅拌。待麦芽糊精溶解之后,向烧瓶中加入56.40克高碘酸钠(密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich, St. Louis, MO))。向烧瓶供应N<sub>2</sub>覆盖,用铝箔覆盖整个容器以防止透光。对烧瓶中的组合物搅拌24小时,然后通过包含700克Amberlite™ IRN150离子交换树脂(密歇根州米德兰的陶氏化学公司(Dow Chemical, Midland, MI))的柱,从混合物中汽提碘酸盐。然后使用3体积水从柱中冲刷出经氧化的麦芽糊精。所有材料冻干最少24小时以制得干燥的经氧化的麦芽糊精。

[0067] 经氧化的糊精B合成:

[0068] 在3个独立容器中重现合成,在每个容器中,在处于室温的铝块中的40毫升玻璃小瓶中进行反应。将硫酸铁(II)(约15-18毫克)(密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司)称量到每个玻璃小瓶中。将M1083麦芽糊精(5.0克)(新泽西州新布朗斯维克的斯百全化学公司, DE约为10.5, 97.5%固体,批号2AK0418)称量到每个小瓶中。在每个小瓶中加入涂覆有PTFE的搅棒,将混合物溶解于水(10毫升)。使用注射泵在2小时内以0.01毫升/分钟的速率在每个小瓶中加入30重量%的过氧化氢溶液(1.4毫升)。在具有通向大气的通风口条件下,将每个反应混合物在室温下搅拌过夜。用过氧化物测试条分析这3个小瓶,每个测试条都显示过氧化物完全转化。然后将这3个小瓶的内容物合并,并置于冻干器中5天。取出之后,称量固体,给出14.3克干燥的经氧化的麦芽糊精。

[0069] 经氧化的糊精C合成:

[0070] 在置于室温的铝块中的2个40毫升玻璃小瓶中重现合成。将硫酸铁(II) (约15-18毫克) (密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司) 称量到每个玻璃小瓶中。将M1083麦芽糊精(7.0克) (新泽西州新布朗斯维克的斯百全化学公司, DE约为10.5, 97.5%固体, 批号2AK0418) 称量到每个小瓶中。在每个小瓶中加入涂覆有PTFE的搅棒, 使每个混合物溶解于水(15毫升)。使用注射泵在2小时内以0.01毫升/分钟的速率在每个小瓶中加入30重量%的过氧化氢溶液(1.4毫升) (密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司)。在具有通向大气的通风口的条件下, 将每个反应混合物在室温下搅拌过夜。然后将这2个小瓶的内容物合并, 并置于冻干器中5天。取出之后, 称量固体, 给出12.9克干燥的经氧化的麦芽糊精。

[0071] 经氧化的糊精D合成:

[0072] 在3个40毫升的玻璃小瓶中重现合成, 将这些小瓶置于室温的铝块中。将硫酸铁(II) (约15-18毫克) 称量到每个玻璃小瓶中。将5.0克麦芽糊精(STAR-DRI®1, DE=1, 英国伦敦的泰莱公司(Tate & Lyle, London, UK)) 称量到每个小瓶中。在每个小瓶中加入涂覆有PTFE的搅棒, 将每个混合物溶解于15毫升水以形成粘稠溶液。然后使用注射泵在2小时内以0.01毫升/分钟的速率在每个粘稠溶液中加入1.4毫升30重量%的过氧化氢溶液。在具有通向大气的通风口的条件下, 将反应混合物在室温下搅拌过夜。将所有3个样品合并, 并置于冻干器中3天。分离得到的干燥的经氧化的糊精材料的总量为12克。

[0073] 经氧化的糊精A的醛(CHO)含量

[0074] 将0.434克羟基胺氯化氢盐(98%, 西格玛奥德里奇公司) 加入到0.503克经氧化的麦芽糊精和100克去离子水中。使用50%的NaOH水溶液(飞世尔科学公司(Fisher Scientific)) 将pH提升至12, 将混合物加热到40°C, 并搅拌4小时。对样品进行酸(0.5N的HCl) 滴定, 在拐点之间需要4.534毫升0.5N的HCl滴定样品。使用0.434克羟基胺氯化氢盐作为对照, 类似范围所需的酸为12.584毫升0.5N的HCl。经氧化的糊精中的醛基团量等于该经氧化的糊精所消耗的羟基胺量, 即, 对照以及与羟基胺反应的经氧化的糊精之间的差值。

[0075] 经氧化的糊精A的羧酸含量:

[0076] 将0.5克(精确到0.001克的记录重量) 聚合物样品置于塑料样品杯中, 加入约10毫升去离子(DI) 水。然后将样品杯置于Radiometer Analytical TitraLab TM865自动滴定器(法国辐射计分析公司(Radiometer Analytical SAS Cedex, FR)) 上, 用0.5N的KOH滴定到pH为12。结果类似于未经氧化的麦芽糊精, 表明对于这个样品而言没有可察觉到的向羧酸的转化。

[0077] 经氧化的糊精B、C和D中的羧酸和醛(CHO)含量:

[0078] 通过类似于Starch, 1995, 47, 第19-23页中所述的程序确定经氧化的麦芽糊精B、C和D各自的羧基和羰基含量。通过以下方式确定羰基含量: 通过冻干最少24小时来干燥经氧化的糊精, 然后将已知量的干燥的经氧化的糊精(400-600毫克) 溶解于足量的去离子水(20-30毫升) 中以完全溶解该经氧化的糊精从而制得第一溶液。通过加入0.1M的NaOH溶液将第一溶液的pH调节到3.2。将羟基胺的第二溶液(0.30毫升50重量%的水溶液) 加到经氧化的糊精(第一) 溶液中, 同时用涂覆有PTFE的搅棒搅拌第二溶液。将所得合并的溶液在室温下搅拌4小时, 并用0.6M的HCl溶液快速滴定到pH为3.2。使pH达到3.2所需的HCl摩尔量与该溶液中未反应的羟基胺相当。加入的羟基胺与滴定的羟基胺之间的摩尔差值等于该经氧化的糊精中存在的醛摩尔量。通过以下方式确定羧酸含量: 将已知量的干燥的经氧化的糊

精(400-500毫克)溶解于足量(20-30毫升)的去离子水中以完全溶解该经氧化的糊精。通过向该溶液中加入0.1M的NaOH溶液直至该溶液的pH达到等当点来确定羧酸量。估计加入的NaOH摩尔量等于所测的该经氧化的糊精中存在的羧酸摩尔量。

[0079] 下表1中报告了醛和羧基含量。

[0080] 表1:经氧化的糊精的COOH和C=O含量

	经氧化的糊精	毫当量 CHO/克干燥的经氧化的糊精	毫当量 COOH/克干燥的经氧化的糊精
[0081]	A	8.00	0.04
	B	2.09	0.76
	C	1.16	0.60
	D	0.53	1.24

[0082] 粘结剂制备:

[0083] 通过以下方式制备各粘结剂:将下表2中所示的材料按所示比例混合,在搅拌条件下将伯胺化合物加入水中,然后将经氧化的糊精加入所得溶液中。例如在实施例1中,将3.45克L-赖氨酸与107.53克去离子水混合;然后向溶液中加入8.5克经氧化的糊精A,并搅拌混合物。在没有分散剂的情况中,混合物到第二天为均相。在比较例7中,将8.5克麦芽糊精与3.45克L-赖氨酸和107.53克去离子水混合。

[0084] 表2:水性粘结剂组合物

[0085] 下表显示了用于粘结剂配方的试剂及其重量克数。

材料	实施例						
	1	2	3	4	5*	6*	7*
麦芽糊精 <sup>1</sup>					10.00	10.00	8.5
经氧化的糊精 A	8.50						
经氧化的糊精 B		10.00					
经氧化的糊精 C			10.00				
经氧化的糊精 D				10.00			
去离子水	107.53	102.52	94.75	107.70	94.72	96.61	107.53
赖氨酸(97%) <sup>2</sup>	3.45					0.71	3.45
HMDA (60%) <sup>3</sup>		2.50	0.95	3.540	0.94		

[0087] 1.斯百全化学公司的M1083,DE约为10.5;2.(>97%纯度,密苏里州圣路易斯的奥德里奇化学公司);3.CAS号124-09-4,比利时赫尔的ACROS有机公司(ACROS Organic,Geel,Belgium);\*-表示比较例。

[0088] 拉伸测试:

[0089] 对于所示各粘结剂,通过以下方式制备浸渍有粘结剂的微纤维过滤器(英国梅德斯通的沃特曼国际公司(Whatman International Inc.,Maidstone,England),GF/A,目录号1820866),其为20.3厘米×25.4厘米的片材:将过滤器片机械拉过填充有120克10重量%

(固体)的预混合的水性粘结剂的液槽,该水性粘结剂已经通过搅拌进行了进一步混合,然后将经过浸泡的样品夹在2个硬纸片中以吸收多余的粘结剂,并在Birch Bros.浸轧机(沃克斯华(Waxham),北卡罗来纳州)中在2个硬纸片之间压制,该浸轧机设置为68.9476千帕压力和5米/分钟速度。在Mathis烘箱(奈德哈斯黎/苏黎世,瑞士(Niederhasli/Zurich,CH))中以90℃将所得经粘结剂处理的片干燥90秒,该烘箱具有通风口或配备有脱挥发器。然后在与干燥样品所用相同类型的Mathis烘箱中以190℃将经干燥的经处理的片固化30、60、和180秒。测定固化后重量以计算粘结剂增量。“增量”是以固化后保留在过滤器片上的粘结剂固体重量为基准计的重量%。所有片都具有约20重量%的粘结剂增量。将经固化的片切割成2.56厘米(1英寸)(交叉加工方向)乘10.24厘米(4英寸)(加工方向)的测试条,并在Thwing-Albert Intelect 500拉伸测试仪(宾夕法尼亚州费城的Thwing-Albert仪器公司(Thwing-Albert Instrument Co.,Phila.,PA))中测试加工方向的拉伸强度。夹具间隙为5.12厘米(2英寸),牵拉速率为2.56厘米(1英寸)/分钟。以“刚形成”(干拉伸)或在85℃水中浸泡30分钟后立刻测试条。拉伸强度记录为分离过程中测得的峰值力。下表3中报告的数值是对每个粘结剂实施例测试的7个测试条的平均值。

[0090] 表3:粘结剂配方的拉伸数据

[0091]

实施例	固化时间	干拉伸 (lbs)	湿热拉伸 (Lbs)	增量
1	30	11.40	4.72	19%
	60	12.79	5.67	18%
	180	11.24	6.82	17%
2	30	10.16	2.15	21%
	60	11.31	2.09	21%
	180	12.49	3.23	19%
3*	30	7.54	0.20	25%
	60	8.14	0.26	23%
	180	8.34	0.31	24%
4	30	12.00	2.69	23%
	60	11.54	3.10	24%
	180	12.19	3.65	22%
5*	30	10.30	0.21	23%
	60	10.83	0.10	24%
	180	9.50	0.22	23%
6*	30	10.44	0.16	23%
	60	9.69	0.18	23%
	180	8.20	0.28	23%
7*	30	11.97	<0.3	20%
	60	12.02	<0.3	20%
	180	11.74	<0.3	18%

[0092] 由上表3可知,比较例3、5、6和7中的粘结剂不含经氧化的糊精,因此没有湿强度。这表明比较例的粘结剂没有形成热固性网络,所有强度都只是由麦芽糊精的干燥简单地提供,在将经固化的经干燥的经处理的过滤器纸片浸没在热水中时,已经洗去了这些麦芽糊精。相反,实施例1、2和4中的本发明粘结剂给出了明显的湿拉伸强度保留。发现比较例3缺少充分的湿拉伸强度保留,因为其不含足够的醛基团或者不具有足够高的分子量(或由足够低DE的材料制成)以确保经润湿的热固材料中的机械强度。