

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610136209.6

[51] Int. Cl.

B27N 3/04 (2006.01)

C09J 133/04 (2006.01)

C09J 125/08 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 4 月 18 日

[11] 公开号 CN 1947975A

[22] 申请日 2006.10.11

[21] 申请号 200610136209.6

[30] 优先权

[32] 2005.10.12 [33] US [31] 60/725,957

[71] 申请人 罗门哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72] 发明人 卢 瑾

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 郭 辉

权利要求书 4 页 说明书 14 页

[54] 发明名称

复合材料及其制备方法

[57] 摘要

揭示了包含无甲醛、固化的粘合剂组合物的复合材料。还揭示了包含无甲醛粘合剂组合物的复合材料的制备和使用方法。

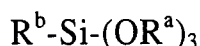
1. 一种复合材料, 该复合材料包含

(a)选自纤维、细条、碎片或它们的组合的基质材料;

(b)固化的粘合剂组合物, 所述固化的粘合剂组合物是由未固化的粘合剂组合物制得的, 所述未固化的粘合剂组合物包含通过由以下(i)、(ii)和(iii)组分经自由基聚合所制备的粘合剂共聚物:

(i)组分A, 所述组分A包含(甲基)丙烯酸烷基酯、苯乙烯和它们的衍生物中的至少一种;

(ii)组分B, 所述组分B包含至少一种下式所示的有机硅烷单体:



式中, 各 R^a 独立地选自甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基或叔丁基; R^b 选自任何取代或未取代的烯键式不饱和烃基;

(iii)组分C, 所述组分C包含至少一种链转移剂;

其中, 所述复合材料包含 ≤ 40 重量%固化的粘合剂组合物; 前提是以固体重量为基准计, 所述固化的粘合剂组合物包含 < 1 重量%的源自可聚合不饱和羧酸单体的单元, 以及以固体重量为基准计, 所述未固化的粘合剂组合物包含 < 0.5 重量%的胶态二氧化硅。

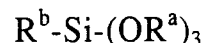
2. 如权利要求1所述的复合材料, 其特征在于, 所述复合材料包含:

(a)选自纤维、细条、碎片或它们的组合的基质材料;

(b)固化的粘合剂组合物, 所述固化的粘合剂组合物是由未固化的粘合剂组合物制得的, 所述未固化的粘合剂组合物包含通过由以下(i)、(ii)和(iii)组分经自由基聚合所制备的粘合剂共聚物:

(i)组分A, 所述组分A包含(甲基)丙烯酸烷基酯、苯乙烯和它们的衍生物中的至少一种;

(ii)组分B, 所述组分B包含至少一种下式所示的有机硅烷单体:

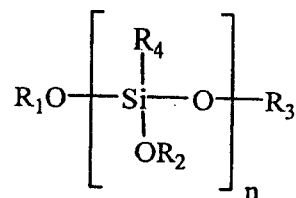


式中, 各 R^a 独立地选自甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基或叔丁基; R^b 选自任何取代或未取代的烯键式不饱和烃基;

(iii)组分C, 所述组分C包含至少一种链转移剂;

其中, 所述复合材料包含 ≤ 40 重量%固化的粘合剂组合物; 前提是以固体

重量为基准计, 所述固化的粘合剂组合物包含<1重量%的源自可聚合不饱和羧酸单体的单元, 以及以固体重量为基准计, 所述未固化的粘合剂组合物包含<0.5重量%的胶态二氧化硅, 而且所述固化的粘合剂组合物不含源自下式所示有机硅烷单体的单元:



式中n是2-10的整数; R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自相同或不同, 选自氢原子或1-4个碳原子的烷基; 每个重复单元的各 R_2 和 R_4 各自相同或不同。

3. 如权利要求1所述的复合材料, 其特征在于, 所述组分A选自甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯或甲基丙烯酸异丁酯, 或它们的组合。

4. 如权利要求1所述的复合材料, 其特征在于, 所述组分B选自甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、烯丙基三乙氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷, 或它们的组合。

5. 如权利要求1所述的复合材料, 其特征在于, 所述组分C选自正十二烷硫醇、3-巯基丙酸甲酯、巯基丙酸丁酯。

6. 一种产品, 该产品包含如权利要求1所示的复合材料。

7. 如权利要求6所述的产品, 其特征在于, 所述产品选自硬纸板、纤维板、汽车内部衬料、绝缘材料和纤维网。

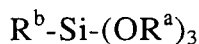
8. 如权利要求6所述的产品, 其特征在于, 所述产品选自绝缘材料, 用于屋面或地板的增强垫, 粗纱, 用于印刷电路板的微玻璃基基质材料, 用于电池隔板的微玻璃基基质材料, 过滤材料, 带材, 用于水泥和非水泥砖石涂层的加固稀疏平纹布, 吊顶板, 纤维素屋面瓦, 窗户处理和墙面覆盖材料。

9. 一种制备复合材料的方法, 该方法包括:

(a)提供包含粘合剂共聚物的未固化的粘合剂组合物, 所述粘合剂共聚物是由以下(i)、(ii)和(iii)组分制备的:

(i)组分A, 所述组分A包含(甲基)丙烯酸烷基酯、苯乙烯、和它们的衍生物中的至少一种;

(ii)组分B, 所述组分B包含至少一种下式所示的硅烷单体:



式中, 各 R^a 独立地选自甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基或叔丁基; R^b 选自任何取代或未取代的烯键式不饱和烃基;

(iii)组分C, 所述组分C包含至少一种链转移剂;

(b)提供选自纤维、细条、碎片及其组合的基质材料;

(c)用所述未固化的粘合剂组合物处理所述基质材料;

(d)使所述未固化的粘合剂组合物固化;

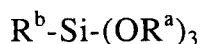
其中, 所述复合材料包含 ≤ 40 重量%的固化的粘合剂组合物; 前提是以固体重量为基准计, 所述固化的粘合剂组合物包含 < 1 重量%的源自可聚合不饱和羧酸单体的单元, 以及以固体重量为基准计, 所述未固化的粘合剂组合物包含 < 0.5 重量%的胶态二氧化硅。

10. 如权利要求9所述的方法, 其特征在于, 所述方法包括:

(a)提供包含粘合剂共聚物的未固化的粘合剂组合物, 所述粘合剂共聚物是由以下(i)、(ii)和(iii)组分制备的:

(i)组分A, 所述组分A包含(甲基)丙烯酸烷基酯、苯乙烯和它们的衍生物中的至少一种;

(ii)组分B, 所述组分B包含至少一种下式所示的硅烷单体:



式中, 各 R^a 独立地选自甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基或叔丁基; R^b 选自任何取代或未取代的烯键式不饱和烃基;

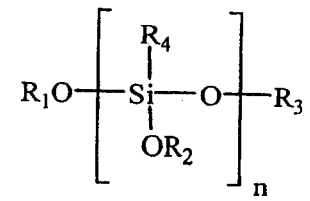
(iii)组分C, 所述组分C包含至少一种链转移剂;

(b)提供选自纤维、细条、碎片及其组合的基质材料;

(c)用所述未固化的粘合剂组合物处理所述基质材料;

(d)使所述未固化的粘合剂组合物固化;

其中, 所述复合材料包含 ≤ 40 重量%的固化的粘合剂组合物; 前提是以固体重量为基准计, 所述固化的粘合剂组合物包含 < 1 重量%的源自可聚合不饱和羧酸单体的单元, 以及以固体重量为基准计, 所述未固化的粘合剂组合物包含 < 0.5 重量%的胶态二氧化硅, 而且所述固化的粘合剂组合物不含源自下式所示有机硅烷单体的单元:



式中n是2-10的整数；R₁、R₂、R₃和R₄各自相同或不同，选自氢原子或1-4个碳原子的烷基；每个重复单元的各R₂和R₄各自相同或不同。

复合材料及其制备方法

技术领域

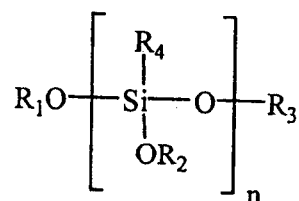
本发明涉及复合材料及其制备方法。具体来说，本发明涉及复合材料和用不含甲醛的粘合剂组合物制备所述材料的方法。

背景技术

例如纤维结构(例如非织造纤维绝缘体)和成形制品(例如纤维板和硬纸板)之类的复合材料制品通常是使用酚醛(PF)树脂或者用脲延长的酚醛树脂(PFU)制备的。

可觉察到与使用PF或PFU树脂有关的一个问题是在制备该树脂期间、制造包含该树脂的复合材料期间、和在这些复合材料的以后使用过程中可能释放出甲醛。

Kosuge等在美国专利申请公开第2005/0165154号中揭示了一种PF或PFU树脂的替代品。Kosuge等揭示了一种包含耐热性纤维和硅氧烷聚合物的复合材料，其中所述硅氧烷聚合物包含可通过下式所示的硅氧烷化合物缩聚制得的交联的硅氧烷聚合物：



式中n是2-10的整数；R₁、R₂、R₃和R₄各自可以是相同或不同的，可选自氢或1-4个碳原子的烷基；每个重复单元的各R₂和R₄各自可以是相同或不同的。

Masuji等在日本公开第JP02336433A号中揭示了PF或PFU树脂的另一替代品。Masuji等揭示了一种粘合剂组合物，该组合物包含通过硅烷化合物、可聚合的不饱和羧酸和丙烯酸酯作为主要组分，乳液共聚制得的共聚物的水分散体。

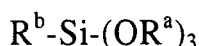
日本公开第JP60155762A号揭示了PF或PFU树脂的另一种替代品。申请人揭示了包含共聚物水分散体和水性胶态二氧化硅的组合物；其中所述共聚物水分散体是通过由以下组分组成的单体混合物乳液聚合制备的：(a)0.1-40重量%

的有机硅单体，该单体在分子中包含与硅直接相连的可聚合不饱和基团和可水解基团；(b)1-30重量%的包含C₁-C₁₈烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯；(c)0-40重量%的其他可聚合单体。

但是，人们仍然需要发现新的不含甲醛的复合材料和使用新的不含甲醛的粘合剂组合物制备这些复合材料的新方法。

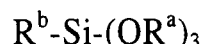
发明内容

在本发明一个方面中，提供了一种复合材料，其包含(a)选自纤维、细条、碎片及其组合的基质材料；(b)固化的粘合剂组合物，所述固化的粘合剂组合物是由未固化的粘合剂组合物制得的，所述未固化的粘合剂组合物包含通过由以下(i)、(ii)和(iii)的组分自由基聚合制备的粘合剂共聚物：(i)组分A，其包含(甲基)丙烯酸烷基酯、苯乙烯及其衍生物中的至少一种；(ii)组分B，其包含至少一种下式所示的有机硅烷单体：



式中，各R^a独立地选自甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基和叔丁基；R^b选自任何取代或未取代的烯键式不饱和烃基；(iii)组分C，其包含至少一种链转移剂；其中，所述复合材料包含≤40重量%固化的粘合剂组合物；前提是所述固化的粘合剂组合物包含<1重量%(以固体重量为基准计)源自可聚合不饱和羧酸单体的单元，以及所述未固化的粘合剂组合物包含<0.5重量%(以固体重量为基准计)胶态二氧化硅。

在本发明另一实施方式中，提供了一种制备复合材料的方法，该方法包括：(a)提供包含粘合剂共聚物的未固化的粘合剂组合物，所述粘合剂共聚物是通过由以下(i)、(ii)和(iii)的组分的自由基聚合制备的：(i)组分A，其包含选自(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸烷基酯衍生物、苯乙烯和苯乙烯衍生物的至少一种单体；(ii)组分B，其包含至少一种下式所示的硅烷单体：



式中，各R^a独立地选自甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基和叔丁基；R^b选自任何取代或未取代的烯键式不饱和烃基；(iii)组分C，其包含至少一种链转移剂；(b)提供选自纤维、细条、碎片及其组合的基质材料；(c)用所述未固化的粘合剂组合物处理所述基质材料；(d)使所述未固化的粘合剂组合物固化；其中，所述复合材料包含≤40重量%固化的粘合剂组合物；前提是所述固化的粘合剂组合物包含≤1重量%(以固体重量为基准计)源自可聚合不饱和羧酸单体的单

元，以及所述未固化的粘合剂组合物包含<0.5重量%(以固体重量为基准计)胶态二氧化硅。

具体实施方式

在本文和所附权利要求书中，术语“乳液共聚物”表示通过至少两种不同的单体在水性介质中乳液聚合制备的聚合物。

聚合物的玻璃化转变温度 T_g 是聚合物从刚性的玻璃态转化为流态或橡胶态时的温度。聚合物的 T_g 使用Fox公式计算。参见T.G.Fox, Bull. Am. Physics Soc., 第一卷，第三期，第123页(1956)。

在本文和所附的权利要求书中，术语“共聚物”表示用至少两种不同单体制得的聚合物。

在本文和所附权利要求书中，术语“固化”表示足以改变未固化粘合剂组合物的性质的化学变化或形态变化，这些变化可例如通过共价化学反应(例如交联)、离子相互作用或簇集、提高与基质材料的粘合性、相转变或相反转、氢键及其组合而发生的。

在本文和所附权利要求书中，术语“水性的”表示水和基本由水与水混溶性溶剂组成的混合物。

在本文和所附权利要求书中，术语“不含甲醛”表示基本不含甲醛，而且在干燥和/或固化过程中不会释放出显著量甲醛的组合物。以不含甲醛的组合物重量为基准计，通常该组合物中的甲醛含量小于1ppm。

在本文和所附的权利要求书中，术语“(甲基)丙烯酸”同时包括甲基丙烯酸的和丙烯酸的。

在本发明一些实施方式中，所述复合材料包含0.5-40重量%，或者1-40重量%，或者1-30重量%，或者1-20重量%，或者2-15重量%的固化的粘合剂组合物。

在本发明一些实施方式中，所述基质材料选自纤维、细条、碎片及其组合。在这些实施方式的一些方面中，所述基质材料是“耐热的”。在本文和所附的权利要求书中，与基质材料有关的术语“耐热的”表示所述基质材料在置于 $\geq 100^\circ\text{C}$ 、或者 $\geq 120^\circ\text{C}$ 、或者 $100-350^\circ\text{C}$ 下至少3秒钟；或者至少30分钟后，基本不受影响。

在本发明一些实施方式中,所述基质材料是纤维。在这些实施方式的一些方面中,所述纤维选自天然纤维(例如剑麻、黄麻、大麻、亚麻、棉、椰子纤维、香蕉纤维);动物纤维(例如羊毛、毛发);塑料纤维(例如聚丙烯纤维、聚乙烯纤维、聚氯乙烯纤维、聚酯纤维、聚酰胺纤维、聚丙烯腈纤维);玻璃纤维;玻璃棉;矿物纤维;石纤维;合成无机纤维(例如芳族聚酰胺纤维、碳纤维);及其组合。在这些实施方式的一些方面中,所述纤维可包括纤维素纤维、醋酸纤维素纤维、纤维素的酯和醚的纤维。在这些实施方式的一些方面中,纤维选自矿物纤维、芳族聚酰胺纤维、陶瓷纤维、金属纤维、碳纤维、聚酰亚胺纤维、聚酯纤维、人造纤维、玻璃纤维、玻璃棉、石纤维及其组合。在这些实施方式的一些方面中,所述纤维是玻璃纤维。在这些实施方式的一些方面中,所述的纤维是耐热的。

在本发明的一些实施方式中,所述基质材料选自纤维、细条、碎片及其组合,所述纤维、细条和碎片由木材、金属、金属氧化物、塑料、矿物、玻璃及其组合组成。在这些实施方式的一些方面中,所述纤维、细条、碎片及其组合是耐热的。

在本发明一些实施方式中,所述未固化的粘合剂组合物的 $T_g \geq 40^\circ\text{C}$;或者 $\geq 60^\circ\text{C}$;或 $\geq 80^\circ\text{C}$ 。

在本发明一些实施方式中,所述粘合剂共聚物包含60-95重量%(以固体重量为基准计)的组分A。在这些实施方式的一些方面中,所述粘合剂共聚物包含80-95重量%(以固体重量为基准计)的组分A。在这些实施方式的一些方面中,所述粘合剂共聚物组合物包含85-95重量%(以固体重量为基准计)的组分A。

在本发明一些实施方式中,组分A包含至少一种(甲基)丙烯酸烷基酯。在这些实施方式的一些方面中,所述至少一种(甲基)丙烯酸烷基酯选自甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯或甲基丙烯酸异丁酯及其组合。

在本发明一些实施方式中,组分B包含至少一种下式所示的有机硅烷单体:
$$\text{R}^b\text{-Si-(OR}^a\text{)}_3$$

式中,各 R^a 独立地选自甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基和叔丁基;或者 R^b 选自甲基和乙基; R^b 选自任何取代或未取代的烯键式不饱和烃基;或者 R^b 选自丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯;或者 R^b 选自甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、

乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、烯丙基三乙氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷及其组合。

在本发明一些实施方式中，所述粘合剂共聚物包含5-40重量%(以固体重量为基准计)的组分B。在这些实施方式的一些方面中，所述粘合剂共聚物包含5-20重量%(以固体重量为基准计)的组分B。

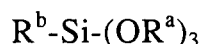
在本发明一些实施方式中，组分C包含至少一种选自以下物质的链转移剂：正十二烷硫醇(n-DDM)、3-巯基丙酸甲酯(MMP)、巯基丙酸丁酯(BMP)、巯基丙酸(MPA)、巯基乙醇及其组合。在这些实施方式的一些方面中，组分C包含n-DDM。

在本发明一些实施方式中，所述粘合剂共聚物包含0.1-10重量%(以固体重量为基准计)的组分C。在这些实施方式的一些方面中，所述粘合剂共聚物包含1-5重量%(以固体重量为基准计)的组分C。

在本发明一些实施方式中，所述粘合剂共聚物是芯-壳共聚物。在这些实施方式的一些方面中，组分B富集在壳内。

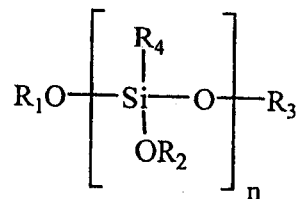
在本发明的一些实施方式中，所述未固化的粘合剂组合物包含 ≤ 0.45 重量%(以固体重量为基准计)胶态二氧化硅。在这些实施方式的一些方面中，所述未固化的粘合剂组合物包含 ≤ 0.4 重量；或者 ≤ 0.3 重量%；或者 ≤ 0.25 重量%；或者 ≤ 0.2 重量%；或者 ≤ 0.1 重量%；或者 ≤ 0.05 重量%；或者为0重量%(以固体重量为基准计)胶态二氧化硅。

在本发明的一些实施方式中，提供了包含以下组分的复合材料：(a)选自纤维、细条、碎片及其组合的基质材料；(b)固化的粘合剂组合物，所述固化的粘合剂组合物由未固化的粘合剂组合物制得，所述未固化的粘合剂组合物包含通过由以下(i)、(ii)和(iii)的组分自由基聚合制备的粘合剂共聚物：(i)组分A，其包含(甲基)丙烯酸烷基酯、苯乙烯及其衍生物中的至少一种；(ii)组分B，其包含至少一种下式所示的有机硅烷单体：



式中，各 R^a 独立地选自甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基和叔丁基； R^b 选自任何取代或未取代的烯键式不饱和烃基；(iii)组分C，其包含至少一种链转移剂；其中，所述复合材料包含 ≤ 40 重量%固化的粘合剂组合物；前提是所述固化的粘合剂组合物包含 < 1 重量%(以固体重量为基准计)源自可聚合不饱和羧酸

单体的单元；以及所述未固化的粘合剂组合物包含<0.5重量%(以固体重量为基准计)胶态二氧化硅；而且所述固化的粘合剂组合物不含源自下式所示有机硅烷单体的单元：



式中n是2-10的整数；R₁、R₂、R₃和R₄各自可以是相同或不同的，可选自氢原子或1-4个碳原子的烷基；每个重复单元的各R₂和R₄各自可以是相同或不同的。

在本发明的一些实施方式中，所述未固化的粘合剂组合物还包含缓冲剂。在这些实施方式的一些方面中，所述缓冲剂是pH值为7的中性缓冲剂。在这些实施方式的一些方面中，所述缓冲剂包含NaHCO₃和NaH₂PO₄的组合。在这些实施方式的一些方面中，所述缓冲剂主要由NaHCO₃和NaH₂PO₄的组合组成。

在本发明的一些实施方式中，所述未固化的粘合剂组合物还包含促进剂。适用于本发明的促进剂包括能够与所述粘合剂共聚物和基质材料相容的任意常规促进剂。在这些实施方式的一些方面中，所述未固化的粘合剂组合物可包含高达10重量%，或者0.01-10重量%，或者0.1-5重量%，或者0.5-2重量%(以粘合剂的固体重量为基准计)的促进剂。在这些实施方式的一些方面中，所述促进剂选自叔胺(例如苄基二甲基胺)、咪唑、咪唑啉、脒、氢氧化铵、氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠、卤化硼化合物及其组合。

在本发明的一些实施方式中，所述未固化的粘合剂组合物还可包含硅烷偶联剂。适用于本发明的硅烷偶联剂包含任何能够与所述粘合剂共聚物和基质材料相容的常规硅烷偶联剂。在这些实施方式的一些方面中，所述未固化的粘合剂组合物可包含0.05-2重量%，或者0.1-2重量%，0.1-0.5重量%(以固体重量为基准计)的硅烷偶联剂。在这些实施方式的一些方面中，所述硅烷偶联剂选自氨基丙基硅烷、三甲氧基硅烷、包含环氧的硅烷的及其组合。一些代表性的硅烷偶联剂包括例如购自Dow-Corning股份有限公司的有机硅油；购自Petrarch Systems的A0700、A0750和A0800；购自Dow Chemical 股份有限公司的A1160；购自GE Silicones—OSi Specialties的Silquest™ A-187；及其组合。

在本发明的一些实施方式中，所述未固化的粘合剂组合物还包含添加剂。适用于本发明的添加剂包括任何与所述粘合剂共聚物和基质材料相容的常规添加剂。在这些实施方式的一些方面中，所述粘合剂组合物还包含任选的添加剂，其中所述添加剂选自促进剂(例如含磷促进剂)；乳化剂；颜料；填料；增量剂(例如脲、纤维素和糖之类的碳水化合物)；抗迁移助剂；固化剂；聚结剂；表面活性剂(例如离子性表面活性剂、非离子性表面活性剂和两性表面活性剂)；涂布剂；抑尘剂(例如矿物油抑尘剂)；生物杀伤剂；增塑剂；有机硅烷；消泡剂(例如聚二甲基硅氧烷、硅油和乙氧基化的非离子性表面活性剂)；缓蚀剂(例如在 $\text{pH}<4$ 的条件下有效的缓蚀剂，例如硫脲、草酸盐和铬酸盐)；着色剂；抗静电剂；润滑剂；蜡；抗氧化剂；偶联剂(例如购自Dow-Corning股份有限公司的有机硅油；购自Petrarch Systems的A0700、A0750和A0800；购自Dow Chemical股份有限公司的A1160和购自GE Silicones--OSi Specialties的Silquest™ A-187)；聚合物；防水剂(例如硅氧烷和乳液聚合物，例如以乳液聚合物的固体重量为基准计，包含大于30重量%的含有 C_4 或更高级烷基的烯键式不饱和丙烯酸类单体作为共聚单元的乳液聚合物)；湿润剂；木质素；及其组合。

在本发明的一些实施方式中，所述粘合剂共聚物的重均分子量 ≤ 1000000 ；或者为1000-1000000；或者为1000-100000；或者为3000-100000；或者为3000-75000；或者为3000-50000；或者为5000-50000；或者为3000-20000。

在本发明的一些实施方式中，所述固化的粘合剂组合物提供具有充分的弹性和厚度回复性的牢固的结合，使得所述复合材料在运输和使用过程中可发生适当的变形。

在本发明一些实施方式中，所述复合材料是抗湿的，因此在潮湿条件下不会溶胀。

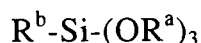
在本发明一些实施方式中，所述未固化的粘合剂组合物是无臭的，而且不会对其在制备本发明的复合材料的加工过程中所接触的金属造成腐蚀。

在本发明一些实施方式中，所述未固化的粘合剂组合物是不含甲醛的。

在本发明一些实施方式中，所述复合材料是不含甲醛的。

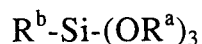
在本发明一些实施方式中，制备所述复合材料的方法包括：(a)提供包含粘合剂共聚物的未固化的粘合剂组合物，所述粘合剂共聚物是通过由以下(i)、(ii)和(iii)的组分的自由基聚合制备的：(i)组分A，其包含选自(甲基)丙烯酸烷基酯、

(甲基)丙烯酸烷基酯衍生物、苯乙烯和苯乙烯衍生物的至少一种单体；(ii)组分B，其包含至少一种下式所示的硅烷单体：



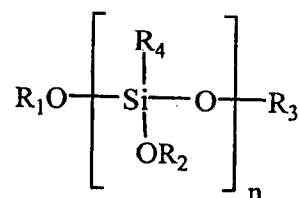
式中，各 R^a 独立地选自甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基和叔丁基； R^b 选自任何取代或未取代的烯键式不饱和烃基；(iii)组分C，其包含至少一种链转移剂；前提是所述固化的粘合剂组合物包含<1重量% (以固体重量为基准计)源自可聚合不饱和羧酸单体的单元，以及所述未固化的粘合剂组合物包含<0.5重量% (以固体重量为基准计)胶态二氧化硅。在这些实施方式的一些方面中，所述粘合剂共聚物包含60-95重量%、或者80-98重量%、或者85-95重量% (以固体重量为基准计)的组分A。在这些实施方式的一些方面中，组分A包含至少一种(甲基)丙烯酸烷基酯。在这些实施方式的一些方面中，所述至少一种(甲基)丙烯酸烷基酯选自甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯或甲基丙烯酸异丁酯及其组合。在这些实施方式的一些方面中，所述粘合剂共聚物包含5-40重量%、或者5-20重量% (以固体重量为基准计)的组分B。在这些实施方式的一些方面中，组分B包含选自以下物质的至少一种硅烷单体：甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、烯丙基三乙氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷及其组合。在这些实施方式的一些方面中，所述粘合剂共聚物包含0.1-10重量%、或者1-5重量% (以固体重量为基准计)的组分C。在这些实施方式的一些方面中，组分C包含选自nDDM、MMP、MPA和BMP的至少一种链转移剂。

在本发明一些实施方式中，制备所述复合材料的方法包括：(a)提供包含粘合剂共聚物的未固化的粘合剂组合物，所述粘合剂共聚物是通过由以下(i)、(ii)和(iii)的组分的自由基聚合制备的：(i)组分A，其包含选自(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸烷基酯衍生物、苯乙烯和苯乙烯衍生物的至少一种单体；(ii)组分B，其包含至少一种下式所示的硅烷单体：



式中，各 R^a 独立地选自甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基和叔丁基； R^b 选自任何取代或未取代的烯键式不饱和烃基；(iii)组分C，其包含至少一种链转移剂；(b)提供选自纤维、细条、碎片及其组合的基质材料；(c)用所述未固化的粘合剂组合物处理所述基质材料；(d)使所述未固化的粘合剂组合物固化；其中，

所述复合材料包含 ≤ 40 重量%的固化的粘合剂组合物；前提是所述固化的粘合剂组合物包含 < 1 重量%(以固体重量为基准计)源自可聚合不饱和羧酸单体的单元；以及所述未固化的粘合剂组合物包含 < 0.5 重量%(以固体重量为基准计)胶态二氧化硅；而且所述固化的粘合剂组合物不含源自下式所示有机硅烷单体的单元：



式中 n 是2-10的整数； R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自可以是相同或不同的，可选自氢原子或1-4个碳原子的烷基；每个重复单元的各 R_2 和 R_4 各自可以是相同或不同的。

在本发明的一些实施方式中，所述未固化的粘合剂组合物可以以水溶液或水分散体的形式提供。在这些实施方式的一些方面中，所述未固化的粘合剂组合物还可包含碱或表面活性剂，可分别加入这些物质来提高粘合剂共聚物在水溶液或水分散体的溶解性或分散性。可以在制备所述复合材料的加工过程中基本除去所述未固化的粘合剂组合物中的水。除水(干燥)可以与固化依次进行，或者与固化同时进行。也就是说，干燥和固化可以在同一个工艺步骤中进行，或者在两个或更多个不同的工艺步骤中进行。

在本发明的一些实施方式中，所述方法还包括：向未固化的粘合剂组合物中加入聚合引发剂。在这些实施方式的一些方面中，所述未固化的粘合剂组合物包含0.2-1重量%(以固体重量为基准计)的聚合引发剂。

在本发明的一些实施方式中，该方法还包括：向所述未固化的粘合剂组合物中加入促进剂。在这些实施方式的一些方面中，所述未固化的粘合剂组合物包含高达10重量%，或者0.01-10重量%，或者0.1-5重量%，或者0.5-2重量%(以固体重量为基准计)的促进剂。

在本发明的一些实施方式中，所述方法还包括：向未固化的粘合剂组合物中加入硅烷偶联剂。在这些实施方式的一些方面中，所述未固化的粘合剂组合物包含0.05-2重量%、或者0.1-2重量%、0.1-0.5重量%(以固体重量为基准计)的硅烷偶联剂。

在本发明的一些实施方式中，所述方法还包括：向未固化的粘合剂组合物中加入添加剂，其中所述添加剂选自能够与所述粘合剂共聚物和基质材料相容的任意常规添加剂。在这些实施方式的一些方面中，该方法还包括：向所述未固化的粘合剂组合物加入添加剂，其中所述添加剂选自促进剂(例如含磷促进剂)；乳化剂；颜料；填料；增量剂(例如脲、纤维素和糖之类的碳水化合物)；抗迁移助剂；固化剂；聚结剂；表面活性剂(例如非离子性表面活性剂)；涂布剂；抑尘剂(例如矿物油抑尘剂)；生物杀伤剂；增塑剂；有机硅烷；消泡剂(例如聚二甲基硅氧烷、硅油和乙氧基化的非离子性表面活性剂)；缓蚀剂，(例如在 $\text{pH}<4$ 的条件下有效的缓蚀剂，例如硫脲、草酸盐和铬酸盐)；着色剂；抗静电剂；润滑剂；蜡；抗氧化剂；偶联剂(例如购自Dow-Corning股份有限公司的有机硅油；购自Petrarch Systems的A0700、A0750和A0800；购自Dow Chemical股份有限公司的A1160和购自GE Silicones--OSi Specialties的Silquset™ A-187)；聚合物；防水剂(例如硅氧烷和乳液聚合物，例如以乳液聚合物的固体重量为基准计，包含大于30重量%的含有 C_4 或更高级烷基的烯键式不饱和丙烯酸类单体作为共聚单元的乳液聚合物)；湿润剂；木质素；及其组合。

在本发明的一些实施方式中，为了涂敷所述基质材料，对基质材料上胶，使基质材料饱和，粘合基质材料，或其组合，所述未固化的性粘合剂组合物被施涂到基质材料上。

在本发明一些实施方式中，通过常规技术将所述未固化的粘合剂组合物施涂在基质材料上，所述常规技术包括例如空气或无空气喷涂、浸轧、饱和浸透、辊涂、幕涂、打浆机沉积、凝结及其组合。

在本发明一些实施方式中，将足量的所述未固化的粘合剂组合物施涂在基质材料上，使得复合材料中固化的粘合剂组合物的含量为0.5-40重量%，或者1-40重量%，或者1-30重量%，或者1-20重量%，或者2-15重量%。

在本发明一些实施方式中，在(d)中，通过使(c)的产物在高于 100°C 、或者 $100-350^\circ\text{C}$ 、或者 $100-300^\circ\text{C}$ 、或者 $100-250^\circ\text{C}$ 、或者 $125-250^\circ\text{C}$ 、或者 $100-200^\circ\text{C}$ 、或者 $125-200^\circ\text{C}$ 的温度下处理 ≥ 3 秒、或者3秒至30分钟、或者3秒至15分钟，使所述未固化的粘合剂组合物固化。

在本发明一些实施方式中，所述未固化的粘合剂组合物足够稳定，以便于

在将粘合剂组合物施涂到基质材料上之前4小时或更长的时间准备该未固化的粘合剂组合物。

在本发明一些实施方式中，本发明的复合材料可以用作或用于各种产品。在这些实施方式的一些方面中，这些产品包括例如绝缘材料，用于屋面或地板的增强垫，粗纱，用于印刷电路板的微玻璃基材料，用于蓄电池隔板的微玻璃基材料；过滤材料(filter stock)，带材(tape stock)，用于水泥和非水泥砖石涂层的加固稀疏平纹布(scrim)，吊顶板，纤维素屋面瓦，窗户处理和墙面覆盖材料。在这些实施方式的一些方面中，所述产品选自粗纸板、纤维板、汽车内部衬料、绝缘材料和纤维网材料。在这些实施方式的一些方面中，所述产品是“耐热产品”。在本文和所附的权利要求书中，术语“耐热产品”表示包含耐热基质材料的产品。在这些实施方式的一些方面中，所述耐热产品是“耐热纤维绝缘产品”。在本文和所附的权利要求书中，术语“耐热纤维绝缘产品”表示包含耐热纤维基质材料的绝缘产品。在这些实施方式的一些方面中，所述耐热纤维绝缘产品以垫或毯子的形式提供。在本文和所附的权利要求书中，术语“垫”和“毯子”包括含耐热性纤维的具有各种不同厚度和密度的复合材料。在一些实施方式中，这些垫或毯子可包含缠结的短纤维、长的连续纤维或其组合。

在以下实施例中将详细描述本发明的一些实施方式。除非另外说明，以下实施例中的所有分数和百分数都以重量计。

实施例

实施例1：(70MMA/10BA/20MATS的合成)

在搅拌下，向装有搅拌器、冷凝器、氮气进口的1升四颈反应器内加入100克水、2.5克 β -环糊精、0.2克 NaH_2PO_4 和0.2克 NaHCO_3 。在氮气吹扫和持续的搅拌(约180rpm)下将反应器内的物料加热至80℃。然后在持续搅拌下向反应器中加入过硫酸钠(5克，1%的溶液)。5分钟之后，将粒度为45纳米的晶种颗粒加入反应器中；然后分别以1.39克/分钟和0.34克/分钟的速率将单体乳液和引发剂溶液共同加入所述反应器内，共同加入的时间为2小时。单体乳液是通过将35克水、0.05克 NaHCO_3 、5克28%的月桂基硫酸钠、88克甲基丙烯酸甲酯、12克

丙烯酸丁酯、25克甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷和1.8克正十二烷硫醇混合而制备的。所述引发剂溶液是通过将0.25克过硫酸钠溶于40克水而制备的。两小时的同时加入之后，反应器内的物料在持续搅拌下在80℃保持1小时。然后将反应器内的物料的温度降至55℃。然后在30分钟内，将15克水中包含5克FeSO₄、3克叔丁基过氧化氢和0.6克二水合羟基甲亚磺酸单钠盐的水溶液加入该反应器中。然后使反应器内的物料冷却至室温，收集产物粘合剂共聚物。

实施例2：(80MMA/20MATS的合成)

在搅拌下，向装有搅拌器、冷凝器、氮气进口的1升四颈反应器内加入100克水、2.5克β-环糊精、0.2克NaH₂PO₄和0.2克NaHCO₃。在氮气吹扫和持续的搅拌(约180rpm)下将反应器内的物料加热至80℃。然后在持续搅拌下向反应器中加入过硫酸钠(5克，1%)。5分钟之后，将粒度为45纳米的晶种颗粒加入反应器中；然后分别以1.39克/分钟和0.34克/分钟的速率将单体乳液和引发剂溶液共同加入所述反应器内，共同加入的时间为2小时。单体乳液是通过将35克水、0.05克NaHCO₃、5克28%的月桂基硫酸钠、100克甲基丙烯酸甲酯、25克甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷和1.8克正十二烷硫醇混合而制备的。所述引发剂溶液是通过将0.25克过硫酸钠溶于40克水而制备的。两小时的同时加入之后，反应器内的物料在持续搅拌下在80℃保持1小时。然后将反应器内的物料的温度降至55℃。然后在30分钟内，将15克水中包含5克FeSO₄、3克叔丁基过氧化氢和0.6克二水合羟基甲亚磺酸单钠盐的水溶液加入该反应器中。然后使反应器内的物料冷却至室温，收集产物粘合剂共聚物。

实施例3：(芯壳型聚合物80(100MMA)/20(20MMA/80MATS)的合成)

在搅拌下，向装有搅拌器、冷凝器、氮气进口的1升四颈反应器内加入100克水、2.5克β-环糊精、0.2克NaH₂PO₄和0.2克NaHCO₃。在氮气吹扫和持续的搅拌(约180rpm)下将反应器内的物料加热至80℃。然后在持续搅拌下向反应器中加入过硫酸钠(5克，1%)。5分钟之后，将粒度为45纳米的晶种颗粒加入反应器中；然后共同加入以下物质：(a)以1.45克/分钟的速率加入单体乳液1，时间为90分钟；然后以1.21克/分钟的速率加入单体乳液2，时间为30分钟；(b)以0.34克/分钟的速率加入引发剂溶液2小时。所述单体乳液1是通过将25克水、4克28%的月桂基磺酸钠、1克的正十二烷硫醇和100克甲基丙烯酸甲酯混合而制备

的。所述单体乳液2是通过将10克水、0.01克 NaHCO_3 、1克月桂基硫酸钠、10克甲基丙烯酸甲酯、0.4克正十二烷硫醇和15克甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷混合而制备的。所述引发剂溶液是通过将0.25克过硫酸钠溶于40克水而制备的。两小时共同加入之后，反应器内的物料在持续搅拌下在80℃保持1小时。然后将反应器内的物料的温度降至55℃。然后在30分钟内，将15克水中包含5克 FeSO_4 、3克叔丁基过氧化氢和0.6克二水合羟基甲亚磺酸单钠盐的水溶液加入该反应器中。然后使反应器内的物料冷却至室温，收集产物粘合剂共聚物。

实施例4：(80苯乙烯/20MATS的合成)

在搅拌下，向装有搅拌器、冷凝器、氮气进口的1升四颈反应器内加入粒度约45纳米的晶种颗粒、100克水、2.5克 β -环糊精、0.2克 NaH_2PO_4 和0.2克 NaHCO_3 。在氮气吹扫和持续的搅拌(约180rpm)下将反应器内的物料加热至80℃。然后在持续搅拌下向反应器中加入过硫酸钠(5克，1%)。5分钟之后，分别以1.39克/分钟和0.34克/分钟的速率将单体乳液和引发剂溶液共同加入所述反应釜内，共同加入时间为2小时。单体乳液是通过将35克水、0.05克 NaHCO_3 、5克23%的十二烷基苯磺酸钠、88克甲基丙烯酸甲酯、12克丙烯酸丁酯、25克甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷和1.8克正十二烷硫醇混合而制备的。所述引发剂溶液是通过将0.25克过硫酸钠溶于40克水而制备的。两小时共同加入之后，反应器内的物料在持续搅拌下在80℃保持1小时。然后将反应器内的物料的温度降至55℃。然后在30分钟内，将15克水中包含5克 FeSO_4 、3克叔丁基过氧化氢和0.6克二水合羟基甲亚磺酸单钠盐的水溶液加入该反应器中。然后使反应器内的物料冷却至室温，收集产物粘合剂共聚物。

实施例5：(在玻璃纤维滤纸基质材料上的机械测试)

用水将根据实施例1-4的步骤制备的粘合剂共聚物产物分别稀释至固体含量为5%。还检测了固体含量为5%的表1所示的常规粘合剂配方物。然后将单独的玻璃微纤维滤纸片(20.3×25.4厘米，Cat No.1820866，Whatman International Ltd., Maidstone, England)浸入所述粘合剂溶液中，并使其以5米/分钟的速度通过辊压为10psi的辊压机(roll padder)。然后在Mathis烘箱内在90℃对涂敷的滤纸片加热90秒。然后测量干燥后的重量，计算增加的粘合剂的量(粘合剂干重占滤纸重量的百分数)，列于表1。然后在表1所示的时间和温度下在Mathis烘箱内对

干燥后的滤纸片进行固化。

然后将固化后的滤纸片切割成1英寸(与加工方向正交的方向)×4英寸(加工方向)的带，在Thwing-Albert Intellect 500拉伸试验机沿加工方向测试拉伸强度。夹具间距为2英寸，拉伸速率为2英寸/分钟。测试的带可以“按原样”测试(干拉伸)或在85℃的水中浸泡30分钟之后立刻测试(湿拉伸)。记录下在22℃、相对湿度55%、760毫米汞柱条件下，分离过程中测得的最大拉伸强度。该试验重复7次，平均结果列于表1。

表1

实施例	pH值	增量(%)	湿拉伸强度(英磅/英寸)		
			在190℃固化 30秒	在190℃固化 60秒	在190℃固化 180秒
1	6.8	14.40%	6.16	6.07	6.17
2	6.7	14.10%	5.82	5.77	5.24
3	6.5	14.50%	3.96	4.07	4.17
4	6.5	13.70%	4.24	4.22	5.18
常规的粘合剂配方物(聚丙烯酸，Mw为4000，包含三乙醇胺交联剂，次磷酸钠和硫酸催化剂)	3	13.40%	5.02	5.79	6.34