

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610142197.8

[51] Int. Cl.

B27N 3/04 (2006.01)
C09J 125/06 (2006.01)
C09J 133/04 (2006.01)
C09J 4/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年8月19日

[11] 授权公告号 CN 100528503C

[22] 申请日 2006.9.27

[21] 申请号 200610142197.8

[30] 优先权

[32] 2005.10.3 [33] US [31] 60/723,226

[73] 专利权人 罗门哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72] 发明人 E·G·伦德奎斯特

[56] 参考文献

CN1590456A 2005.3.9

DE19956420C1 2001.3.15

审查员 屠忻

[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 2 页 说明书 15 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由水性粘合剂组合物制备，该水性粘合剂组合物包含水性溶剂、组分X、由组分Y和任选的组分Z聚合制得的粘合剂聚合物；其中组分X是至少一种碱；组分Y是环酐、马来酰亚胺和取代的马来酰亚胺中的至少一种；组分Z选自苯乙烯、(甲基)丙烯酸烷基酯、 α -烯烃或它们的组合；

所述复合材料包含 ≤ 40 重量%的固化的粘合剂组合物，所述固化的粘合剂组合物中至少40摩尔%的组分Y衍生的单元提供至少一个羰基，所述羰基形成固化的粘合剂组合物中的环酐基、马来酰亚胺基、取代的马来酰亚胺基或酰胺基的一部分。

2. 如权利要求1所述的复合材料，其特征在于，组分X是选自以下的碱：氨、氢氧化铵、甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化四甲铵、或它们的组合。

3. 如权利要求1-2中任一项所述的复合材料，其特征在于，所述水性粘合剂组合物还包含选自以下的交联剂：羟基酰胺类、乙二胺、赖氨酸、氨基醇类、环氧化物、噁唑啉类、聚胺、噁唑烷类、碳酸甘油酯、碳酸异丙烯酯、聚(双(氨基苯甲酸)丁二醇酯)、二亚乙基三胺或它们的组合。

4. 如权利要求3所述的复合材料，其特征在于，以交联剂的固体计，所述水性粘合剂组合物包含以固体计为 ≤ 0.1 重量%的交联剂。

5. 如权利要求1-4中任一项所述的复合材料，其特征在于，所述水性粘合剂组合物还包含硅烷偶联剂。

6. 如权利要求1-5中任一项所述的复合材料，其特征在于，所述水性粘合剂组合物还包含选自以下的添加剂：促进剂、乳化剂、颜料、填料、增量剂、抗迁移助剂、固化剂、聚结剂、表面活性剂、铺展剂、抑尘剂、生物杀伤剂、增塑剂、有机硅烷、消泡剂、缓蚀剂、着色剂、抗静电剂、润滑剂、蜡、抗氧化剂、偶联剂、聚合物、防水剂、湿润剂、木质素或它们的组合。

7. 一种产品，其包括如权利要求1-6中任一项所述的复合材料。

8. 如权利要求7所述的产品，其特征在于，所述产品选自硬纸板、纤维板、汽车内部衬里、绝缘材料或纤维织物。

9. 如权利要求7所述的产品，其特征在于，所述产品选自绝缘材料、用于屋顶或地板的增强垫、粗纱、用于印刷电路板的微型玻璃的基质材料，用于蓄电池隔板的微型玻璃的基质材料、过滤材料、带材基质、砖石结构的水泥和非水泥涂层中的强化纱状织物、屋顶瓦、纤维质屋顶瓦、窗饰用品和墙面涂层。

10. 制备权利要求1-6任一项所述复合材料的方法，该方法包括：

(a)提供水性粘合剂组合物，所述水性粘合剂组合物包含水性溶剂、组分X、由组分Y和任选的组分Z聚合而成的粘合剂聚合物；所述组分X是至少一种碱；所述组分Y是环酐、马来酰亚胺和取代的马来酰亚胺中的至少一种；组分Z选自苯乙烯、(甲基)丙烯酸烷基酯、 α -烯烃或它们的组合；所述水性粘合剂组合物的pH值 ≥ 6 ；

(b)提供选自纤维、细条、碎片或它们的组合的基质材料；

(c)用所述水性粘合剂组合物处理所述基质材料；

(d)使所述水性粘合剂组合物固化；

所述复合材料包含 ≤ 40 重量%的固化的粘合剂组合物。

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以及由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)之类的复合材料通常是使用酚醛(PF)树脂或者用脲延伸的酚醛树脂(PFU)制备的。

人们所意识到的使用PF或PFU树脂的一个问题在于，在制备树脂的过程中、制备包含所述树脂的复合材料的过程中以及这些复合材料随后的使用过程中，可能会释放出甲醛。

Michl等人在美国专利申请公开第2004/0115429号中揭示了一种PF或PFU树脂的代替品。Michl等人揭示了一种粘合纤维和/或颗粒基材的方法，该方法包括将以下a)与b)混合:a)包含以下组分的不含甲醛的粉状粘合剂组合物:(i)由马来酸酐和至少一种 α -烯烃和/或苯乙烯聚合制备的粉状共聚物(作为部分A); (ii)至少一种粉状交联剂，其具有两个或更多个能够与马来酸酐的羰基反应的活性基团(作为部分B); (iii)任选的其他添加剂材料; b)纤维和/或颗粒基材; c)在存在至少一种催化剂或者不存在催化剂的情况下，通过加热来粘合基材。

但是，人们仍然需要使用不含甲醛的粘合剂组合物制备不含甲醛的复合材料的新方法。

发明内容

在本发明一个方法中，提供了一种复合材料，其包含:(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由水性粘合剂组合物制备，该水性粘合剂组合物包含水性溶剂、组分X、由组分Y和任选的组分Z聚合制得的粘合剂聚合物; 其中组分X是至少一种碱; 组分Z选自苯乙烯、苯乙烯衍生物、(甲基)丙烯酸烷基酯、 α -烯烃、 α -烯烃衍

生物或它们的组合；所述复合材料包含 ≤ 40 重量%的固化的粘合剂组合物，所述固化的粘合剂组合物中至少40摩尔%的组分Y衍生的单元提供至少一个羰基，所述提供的至少一个羰基形成固化的粘合剂组合物中的环酐基、马来酰亚胺基、取代的马来酰亚胺基或酰胺基的一部分。

在本发明另一方面中，提供了一种复合材料，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由水性粘合剂组合物制备，该水性粘合剂组合物包含水性溶剂、组分X、由组分Y和任选的组分Z聚合制得的粘合剂聚合物；其中组分X选自氨、氢氧化铵、甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化四甲铵或它们的组合；其中组分Y是环酐、马来酰亚胺和取代的马来酰亚胺中的至少一种；组分Z选自苯乙烯、苯乙烯衍生物、(甲基)丙烯酸烷基酯、 α -烯烃、 α -烯烃衍生物或它们的组合；所述复合材料包含 ≤ 40 重量%的固化的粘合剂组合物。

在本发明另一方面中，提供了一种包含本发明复合材料的产品。

在本发明另一方面中，提供了一种制备复合材料的方法，该方法包括：(a)提供水性粘合剂组合物，所述水性粘合剂组合物包含水性溶剂、组分X、由组分Y和任选的组分Z聚合而成的粘合剂聚合物；所述组分X是至少一种碱；所述组分Y是环酐、马来酰亚胺和取代的马来酰亚胺中的至少一种；组分Z选自苯乙烯、苯乙烯衍生物、(甲基)丙烯酸烷基酯、 α -烯烃、 α -烯烃衍生物或它们的组合；所述水性粘合剂组合物的pH值 > 6 ；(b)提供选自纤维、细条、碎片或它们的组合的基质材料；(c)用水性粘合剂组合物处理所述基质材料；(d)使所述水性粘合剂组合物固化；所述复合材料包含 ≤ 40 重量%的固化的粘合剂组合物。

具体实施方式

在本文和所附的权利要求书中，术语“共聚物”表示由至少两种不同单体聚合而得的聚合物。

在本文和所附的权利要求书中，术语“三元共聚物”表示由至少三种不同单体聚合而得的聚合物。

在本文和所附权利要求书中，术语“固化”表示足以改变粘合剂组合物的性质的化学变化或形态变化，这些变化可通过例如共价化学反应(例如交联)、离子相互作用或簇集、提高与基质材料的粘着性、相变或相转化、形成氢键或

它们的组合而发生的。

在本文和所附权利要求书中，术语“水性的”表示水和主要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大量甲醛的组合物。以不含甲醛的组组合物的重量为基准计，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。

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

在本发明一些实施方式中，所述复合材料中固化的粘合剂组组合物的含量为0.5-40重量%，或者1-40重量%，或者1-30重量%，或者<25重量%，或者1-20重量%，或者5-15重量%。

在本发明一些实施方式中，所述固化的粘合剂组合物中源自交联剂的单元的含(以固体为基准计)为0至<5重量%；或者0至≤4重量%；或者0至≤3重量%；或者0至≤2.5重量%；或者0至≤2重量%；或者0至≤1重量%；或者0至≤0.5重量%；或者0至≤0.1重量%，所述交联剂是除了组分Y和任选的组分Z以外的材料，其包含能够与组分Y的至少一个环酐的羰基反应的至少两个活性基团。

在本发明一些实施方式中，所述基质材料选自纤维、细条、碎片或它们的组合。在这些实施方式的一些方面中，所述基质材料是“耐热性的”。在本文和所附的权利要求书中，术语“耐热性的”在用来描述基质材料时，表示所述基质材料在暴露于≥100℃、或者≥120℃、或者100-350℃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，所述复合材料是纤维。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)；或它们的组合。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、人造丝纤维、玻璃纤维、玻璃棉、矿棉及其组合物。在这些实施方式的一些方面中，所述纤维选自玻璃纤维、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，所述的纤维是耐热性的。

在本发明的一些实施方式中，所述基质材料选自纤维、细条、碎片或它们的组合，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、碎片或它们的组合是耐热性的。

在本发明的一些实施方式中，组分Y是环酐、马来酰亚胺和取代的马来酰亚胺中的至少一种。在这些实施方式的一些方面中，组分Y是马来酸酐、衣康酸酐、柠康酸酐、马来酰亚胺和取代的马来酰亚胺中的至少一种。在这些实施方式的一些方面中，组分Y是马来酸酐。在这些实施方式的一些方面中，组分Y是衣康酸酐。在这些实施方式的一些方面中，组分Y是柠康酸酐。在这些实施方式的一些方面中，组分Y是马来酰亚胺。

在本发明的一些实施方式中，组分Z选自苯乙烯、苯乙烯衍生物、(甲基)丙烯酸烷基酯、 α -烯烃、 α -烯烃衍生物或它们的组合。在这些实施方式的一些方面中，组分Z选自 C_2 - C_{32} α -烯烃、苯乙烯、苯乙烯衍生物、(甲基)丙烯酸烷基酯或它们的组合。在这些实施方式的一些方面中，组分Z选自 C_2 - C_{16} α -烯烃、苯乙烯、苯乙烯衍生物、(甲基)丙烯酸烷基酯或它们的组合。在这些实施方式的一些方面中，组分Z选自 C_2 - C_8 α -烯烃、苯乙烯、苯乙烯衍生物、(甲基)丙烯酸烷基酯或它们的组合。在这些实施方式的一些方面中，组分Z选自异丁烯、二异丁烯、苯乙烯或它们的组合。

在本发明一些实施方式中，所述粘合剂聚合物是苯乙烯马来酸酐共聚物。

在本发明一些实施方式中，所述粘合剂聚合物是异丁烯/马来酸酐共聚物。

在本发明一些实施方式中，所述粘合剂聚合物是异丁烯/马来酸酐/马来酰亚胺三元共聚物。

在本发明一些实施方式中，所述粘合剂聚合物是聚马来酸酐聚合物。

在本发明一些实施方式中，组分X帮助提高水性粘合剂组合物的pH值。在这些实施方式的一些方面中，加入足量的组分X，使得水性粘合剂组合物的pH值 ≥ 6 ；或者为6-12；或者为7-12；或者为8-10。

在本发明一些实施方式中，组分X有助于促进在粘合剂聚合物水溶液中的溶解性或分散性。

在本发明一些实施方式中，在组分Y和任选的组分Z聚合生成粘合剂聚合物之后，将组分X加入所述水性粘合剂组合物中。

在本发明一些实施方式中，组分X是至少一种碱。在这些实施方式的至少一些方面中，组分X是选自以下物质的至少一种碱：氨；氢氧化铵；甲胺；乙胺；丙胺；二丙醇胺；丁胺；2-氨基-2-甲胺；2-氨基-1-丁醇；2-氨基-2-乙基-1,3-丙二醇；2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇；乙醇胺；二乙醇胺；三乙醇胺；三(羟甲基)氨基甲烷；氨基硅烷；氢氧化钠；氢氧化钾和氢氧化四甲铵。在这些实施方式的一些方面中，组分X是选自以下物质的至少一种碱：氨、氢氧化铵、甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化四甲铵。

在本发明一些实施方式中，所述水性粘合剂组合物中的组分X的含量(以固体为基准计)为0-95重量%，或者10-80重量%，或者20-60重量%，或者40-60重量%。

在本发明一些实施方式中，所述水性粘合剂组合物还可包含交联剂。在这些实施方式的一些方面中，所述水性粘合剂组合物中交联剂的含量(以固体为基准计)为0-95重量%；或者10-80重量%；或者20-60重量%；或者40-60重量%；或者0至 < 5 重量%；或者0至 ≤ 4 重量%；或者0至 ≤ 3 重量%；或者0至 ≤ 2.5 重量%；或者0至 ≤ 2 重量%；或者0至 ≤ 1 重量%；或者0至 ≤ 0.5 重量%；或者0至 ≤ 0.1 重量%。在这些实施方式的一些方面中，所述水性粘合剂组合物还可包含选自以下物质的交联剂：羟基酰胺类、乙二胺、赖氨酸、环氧化物、氨基醇类、噁唑啉类、聚胺、噁唑烷类、碳酸甘油酯、碳酸异丙烯酯、聚(双(氨基苯甲酸)丁二醇酯)、二亚乙基三胺或它们的组合。

在本发明一些实施方式中，所述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逐步反应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，以粘合剂的固体重量为基准计，

所述粘合剂组合物中的硅烷偶联剂含量可为0.05-2重量%，或者0.1-2重量%，0.1-0.5重量%。在这些实施方式的一些方面中，所述硅烷偶联剂选自氨基硅烷、三甲氧基硅烷、包含环氧化物的硅烷或它们的组合。一些代表性的硅烷偶联剂包括例如购自Dow-Corning有限公司的有机硅油；购自Petrarch Systems的A0700、A0750和A0800；购自Dow Chemical有限公司的A1160；购自GE Silicones—OSi Specialties的Silquest™ A-187；或它们的组合。

在本发明的一些实施方式中，所述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逐步反应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，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离子表面活性剂)；铺展剂；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有限公司的有机硅油；购自Petrarch Systems的A0700、A0750和A0800；购自Dow Chemical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，包含作为共聚单元的、大于30重量%的含有C₄或更高级烷基的烯键式不饱和丙烯酸类单体的乳液聚合物)；湿润剂；木质素；或它们的组合。

在本发明一些实施方式中，所述水性粘合剂组合物还可包含乳液聚合物。在本文中和所附的权利要求书中，术语“乳液聚合物”表示分散在水性介质中的由乳液聚合法制备的聚合物。在这些实施方式的一些方面中，所述乳液聚合物可选自例如包含聚合的烯键式不饱和(甲基)丙烯酸类单体的共聚物。

在本发明一些实施方式中，所述粘合剂聚合物中组分Y与任选组分Z的摩尔比为1:0至1:3。在这些实施方式的一些方面中，所述粘合剂聚合物中组分Y与组分Z的摩尔比为1:0.01至1:3。在这些实施方式的一些方面中，所述粘合剂聚合物中组分Y与组分Z的摩尔比为1:0.1至1:3。在这些实施方式的一些方面中，所述

粘合剂聚合物中组分Y与组分Z的摩尔比为1:0.5至1:3。在这些实施方式的一些方面中，所述粘合剂聚合物中组分Y与组分Z的摩尔比为1:1至1:3。在这些实施方式的一些方面中，所述粘合剂聚合物中组分Y与组分Z的摩尔比为1:1至1:2。在这些实施方式的一些方面中，所述粘合剂聚合物中组分Y与组分Z的摩尔比为1:1至1:<2。

在本发明一些实施方式中，所述水性粘合剂组合物中组分Y与组分X的摩尔比为1:≥0.6。在这些实施方式的一些方面中，所述水性粘合剂组合物中组分Y与组分X的摩尔比为1:0.6至1:3。在这些实施方式的一些方面中，所述水性粘合剂组合物中组分Y与组分X的摩尔比为1:>0.6至1:3。在这些实施方式的一些方面中，所述水性粘合剂组合物中组分Y与组分X的摩尔比为1:0.7至1:2。在这些实施方式的一些方面中，所述水性粘合剂组合物中组分Y与组分X的摩尔比为1:0.8至1:2。在这些实施方式的一些方面中，所述水性粘合剂组合物中组分Y与组分X的摩尔比为1:0.9至1:2。在这些实施方式的一些方面中，所述水性粘合剂组合物中组分Y与组分X的摩尔比为1:1至1:<2。

在本发明一些实施方式中，所述粘合剂聚合物的重均分子量 $M_w \leq 100000$ ；或者为100-100000；或者为1000-75000；或者为2500-50000；或者为2500-20000。

在本发明一些实施方式中，所述水性粘合剂组合物的固体含量为1-80重量%。在这些实施方式的一些方面中，所述水性粘合剂组合物的固体含量为2-50重量%；或者3-30重量%；或者4-10重量%。

在本发明一些实施方式中，所述水性粘合剂组合物不含含磷促进剂。

在本发明一些实施方式中，所述水性粘合剂组合物包含含磷促进剂。

在本发明一些实施方式中，固化的粘合剂组合物中至少40摩尔%的源自组分Y的单元提供至少一个羰基，所述提供的至少一个羰基形成固化的粘合剂组合物中的环酞基、马来酰亚胺基、取代的马来酰亚胺基或酰胺基的一部分。在这些实施方式的一些方面中，在所述固化的粘合剂组合物中，提供至少一个羰基(所述提供的至少一个羰基形成固化的粘合剂组合物中的环酞基、马来酰亚胺基、取代的马来酰亚胺基或酰胺基的一部分)的源自组分Y的单元的比例至少为50摩尔%；或者至少60摩尔%；或者至少70摩尔%；或者至少75摩尔%；或者至少80摩尔%；或者至少90摩尔%；或者至少95摩尔%；或者至少97摩尔%；

或者至少98摩尔%；或者至少99摩尔%。

在本发明一些实施方式中，所述固化的粘合剂组合物提供具有充分的弹性和厚度恢复性的牢固的结合，使得所述复合材料在运输和使用过程中可发生合理的变形。

在本发明一些实施方式中，所述复合材料是防潮性的，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)提供水性粘合剂组合物，所述水性粘合剂组合物包含水性溶剂、组分X、由组分Y和任选的组分Z聚合而成的粘合剂聚合物；所述组分Y是环酐、马来酰亚胺和取代的马来酰亚胺中的至少一种。在这些实施方式的一些方面中，组分Y是马来酸酐。在这些实施方式的一些方面中，组分Y是衣康酸酐。在这些实施方式的一些方面中，组分Y是柠康酸酐。在这些实施方式的一些方面中，组分Y是马来酰亚胺。在这些实施方式的一些方面中，组分Y是取代的马来酰亚胺。

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)提供水性粘合剂组合物，所述水性粘合剂组合物包含水性溶剂、组分X、由组分Y和任选的组分Z聚合而成的粘合剂聚合物；其中组分Z是苯乙烯、苯乙烯衍生物、(甲基)丙烯酸烷基酯、 α -烯烃和 α -烯烃衍生物中的至少一种。在这些实施方式的一些方面中，组分Z是 C_2 - C_{32} α -烯烃、苯乙烯、苯乙烯衍生物和(甲基)丙烯酸烷基酯中的至少一种。在这些实施方式的一些方面中，组分Z是 C_2 - C_{16} α -烯烃、苯乙烯、苯乙烯衍生物和(甲基)丙烯酸烷基酯中的至少一种。在这些实施方式的一些方面中，组分Z是 C_2 - C_8 α -烯烃、苯乙烯、苯乙烯衍生物和(甲基)丙烯酸烷基酯中的至少一种。在这些实施方式的一些方面中，组分Z是异丁烯、二异丁烯、甲氧基乙烯、苯乙烯、苯乙烯衍生物和(甲基)丙烯酸烷基酯中的至少一种。在这些实施方式的一些方面中，组分Z是异丁烯、二异丁烯、甲氧基乙烯和苯乙烯中的至少一种。

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)提供水性粘合剂组合物，所述水性粘合剂组合物包含水性溶剂、组分X和粘合剂聚合物，所述粘合剂聚合物是苯乙烯/马来酸酐共聚物。

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)提供水性粘合剂组合物，所述水性粘合剂组合物包含水性溶剂、组分X和粘合剂聚合物，所述粘合剂聚合物是异丁烯/马来酸酐共聚物。

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)提供水性粘合剂组合物，所述水性粘合剂组合物包含水性溶剂、组分X和粘合剂聚合物，所述粘合剂聚合物是异丁烯/马来酸酐/马来酰亚胺三元共聚物。

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)提供水性粘合剂组合物，所述水性粘合剂组合物包含水性溶剂、组分X和粘合剂聚合物，所述粘合剂聚合物是聚马来酸酐聚合物。

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)提供水性粘合剂组合物，所述水性粘合剂组合物包含水性溶剂、组分X、由组分Y和任选的组分Z聚合而成的粘合剂聚合物；其中组分X是至少一种碱。在这些实施方式的一些方面中，组分X是选自以下物质的至少一种碱:氨；氢氧化铵；甲胺；乙胺；丙胺；二丙醇胺；丁胺；2-氨基-2-甲胺；2-氨基-1-丁醇；2-氨基-2-乙基-1,3-丙二醇；乙醇胺；二乙醇胺；三乙醇胺；2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇；三(羟甲基)氨基甲烷；氨基硅烷；氢氧化钠；氢氧化钾和氢氧化四甲铵。在这些实施方式的一些方面中，组分X是选自以下物质的至少一种碱:氨、氢氧化铵、甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、氢氧化钠、氢氧化钾和氢氧化四甲铵。

在本发明一些实施方式中，可以在制备所述复合材料的过程中基本除去所述水性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。也即是说，对水性粘合剂组合物的干燥和固化可以在同一个处理步骤中进行，或者在两个或更多个不同的处理步骤中进行。

在本发明一些实施方式中，所述方法包括向水性粘合剂组合物中加入交联剂。在这些实施方式的一些方面中，以固体重量为基准计，所述水性粘合剂组合物中的交联剂含量为0-95重量%；或者10-80重量%；或者20-60重量%；或者40-60重量%；或者0至<5重量%。在这些实施方式的一些方面中，所述交联

剂选自羟基酰胺类、乙二胺、赖氨酸、环氧化物、噁唑啉类、聚胺、氨基醇类、噁唑烷类、碳酸甘油酯、碳酸异丙烯酯、聚(双(氨基苯甲酸)丁二醇酯)、二亚乙基三胺或它们的组合。

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)提供水性粘合剂组合物，所述水性粘合剂组合物包含水性溶剂、组分X和粘合剂聚合物，所述粘合剂聚合物中组分Y与任选的组分Z的摩尔比为1:0至1:3。在这些实施方式的一些方面中，所述粘合剂聚合物中组分Y与组分Z的摩尔比为1:0.01至1:3。在这些实施方式的一些方面中，所述粘合剂聚合物中组分Y与组分Z的摩尔比为1:0.1至1:3。在这些实施方式的一些方面中，所述粘合剂聚合物中组分Y与组分Z的摩尔比为1:0.5至1:3。在这些实施方式的一些方面中，所述粘合剂聚合物中组分Y与组分Z的摩尔比为1:1至1:3。在这些实施方式的一些方面中，所述粘合剂聚合物中组分Y与组分Z的摩尔比为1:1至1:2。在这些实施方式的一些方面中，所述粘合剂聚合物中组分Y与组分Z的摩尔比为1:1至1:<2。

在本发明一些实施方式中，所述方法包括提供固体含量为1-80重量%的水性粘合剂组合物。在这些实施方式的一些方面中，所述水性粘合剂组合物的固体含量为2-50重量%；或者3-30重量%；或者4-10重量%。

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)提供水性粘合剂组合物，所述水性粘合剂组合物包含水性溶剂、组分X、由组分Y和任选的组分Z聚合而成的粘合剂聚合物；其中所述水性粘合剂组合物中组分Y与组分X的摩尔比为1:>0.6。在这些实施方式的一些方面中，所述水性粘合剂组合物中组分Y与组分X的摩尔比为1:0.6至1:3。在这些实施方式的一些方面中，所述水性粘合剂组合物中组分Y与组分X的摩尔比为1:>0.6至1:3。在这些实施方式的一些方面中，所述水性粘合剂组合物中组分Y与组分X的摩尔比为1:0.7至1:2。在这些实施方式的一些方面中，所述水性粘合剂组合物中组分Y与组分X的摩尔比为1:0.8至1:2。在这些实施方式的一些方面中，所述水性粘合剂组合物中组分Y与组分X的摩尔比为1:0.9至1:2。在这些实施方式的一些方面中，所述水性粘合剂组合物中组分Y与组分X的摩尔比为1:1至1:<2。

在本发明一些实施方式中，所述方法还包括:向所述水性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，向水性粘合剂组合物中加入足

量的硅烷偶联剂,使得粘合剂组合物中的硅烷偶联剂含量(以固体重量为基准计)为0.05-2重量%,或者0.1-2重量%,或者0.1-0.5重量%。

在本发明一些实施方式中,所述方法还包括:向所述水性粘合剂组合物中加入添加剂,所述添加剂选自能够与所述水性粘合剂组合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:向所述水性粘合剂组合物中加入添加剂,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);铺展剂;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有限公司的有机硅油;购自Petrarch Systems的A0700、A0750和A0800;购自Dow Chemical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,包含作为共聚单元的大于30重量%的含有C₄或更高级烷基的烯键式不饱和丙烯酸类单体的乳液聚合物);湿润剂;木质素;或它们的组合。

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)提供水性粘合剂组合物,所述水性粘合剂组合物包含水性溶剂、组分X、由组分Y和任选的组分Z聚合而成的粘合剂聚合物;所述水性粘合剂组合物不含含磷促进剂。

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)提供水性粘合剂组合物,所述水性粘合剂组合物包含水性溶剂、组分X、由组分Y和任选的组分Z聚合而成的粘合剂聚合物;所述水性粘合剂组合物包含≥0.5重量%(以固体重量为基准计)的含磷促进剂。在这些实施方式的一些方面中,所述水性粘合剂组合物中的含磷促进剂的含量(以固体重量为基准计)≥1重量%;或者为1-10重量%。

在本发明一些实施方式中,所述水性粘合剂组合物被施涂到基质材料上,用来涂敷所述基质材料,在基质材料上上胶,使基质材料饱和,粘合基质材料,或其组合。

在本发明一些实施方式中，通过常规技术将所述水性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气喷涂、浸轧、饱和浸透、辊涂、幕涂、打浆机沉积、凝结或它们的组合。

在本发明一些实施方式中，将足量的所述水性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5-15重量%。

在本发明一些实施方式中，在(d)中，通过对(c)的产物在高于80°C、或者80-200°C、或者80-150°C、或者80-100°C的温度下加热 ≥ 3 秒、或者3秒至30分钟、或者3秒至15分钟，使所述水性粘合剂组合物干燥和/或固化。

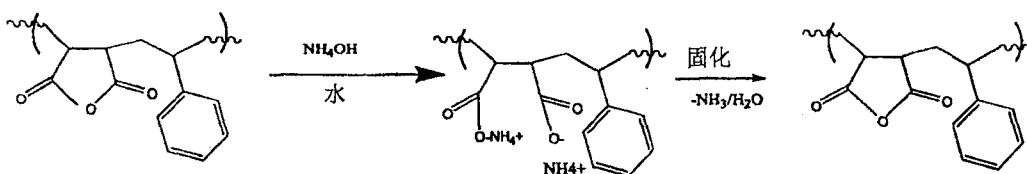
在本发明一些实施方式中，所述粘合剂组合物足够稳定，从而可以在将粘合剂组合物施涂到基质材料上之前4小时或超过4小时的时刻制备该粘合剂组合物。

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，屋顶或地板的增强垫，粗纱，用于印刷电路板的微型玻璃的基质材料，用于蓄电池隔板的微型玻璃的基质材料；过滤材料(filter stock),带材基质(tape stock)，以及砖石结构的水泥和非水泥涂层中的强化纱状织物(scrim)，屋顶瓦，纤维质屋顶瓦，窗饰用品和墙面涂层。在这些实施方式的一些方面中，所述产品选自硬纸板、纤维板、汽车内部衬里、绝缘材料和纤维织物材料。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为垫子或毯子的形式。在本文和所附的权利要求书中，术语“垫子”和“毯子”包括含有耐热性纤维的复合材料，所述复合材料表现出各种厚度和密度。在一些实施方式中，这些垫子或毯子可包含纠结的短人造纤维、长的连续的纤维或其组合。

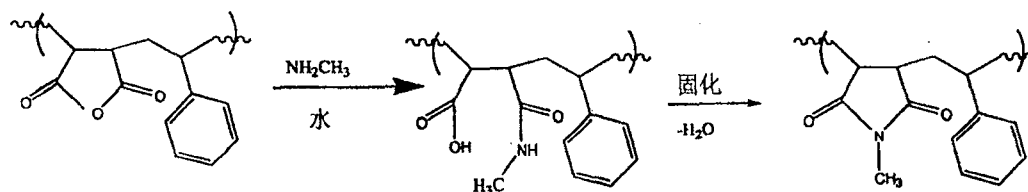
不希望被理论所限，人们认为在所述水性粘合剂组合物中，粘合剂聚合物中的源自组分Y的单元与组分X反应，使得由组分Y和任选的组分Z聚合制成的

粘合剂聚合物的Tg降低。当所述水性粘合剂组合物随后干燥/固化的时候,其发生反应,使得Tg升高。(例如见反应图解1-3)。

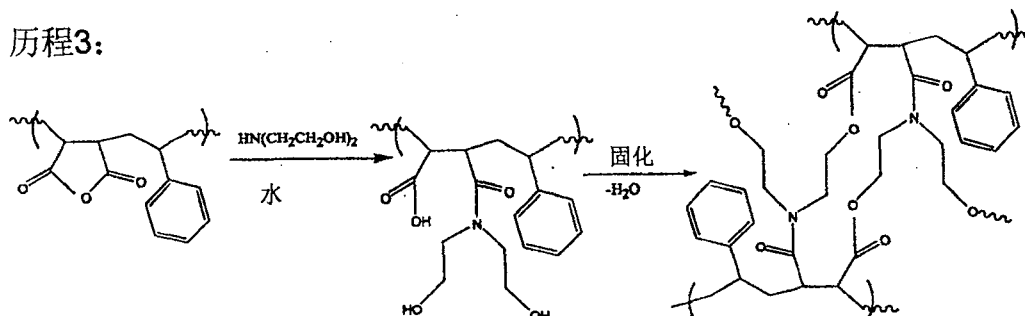
历程1:



历程2:



历程3:



在以下实施例中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为基准计。

实施例

实施例1:水性粘合剂组合物的合成

向装有搅拌器的500毫升的四颈烧瓶中加入100克去离子水、100克1:1的苯乙烯/马来酸酐共聚物(数均分子量Mn为1600)和100克27%的氢氧化铵水溶液。该混合物搅拌过夜以完全溶解。该溶液的pH值为10。

实施例2:水性粘合剂组合物的合成

向装有搅拌器的500毫升的四颈烧瓶中加入100克去离子水、100克1:1的异丁烯/马来酸酐共聚物(数均分子量Mn为1700,重均分子量Mw为6000)和100克27%的氢氧化铵水溶液。该混合物搅拌过夜以完全溶解。该溶液的pH值为10。

实施例3:水性粘合剂组合物的合成

向装有搅拌器的500毫升的四颈烧瓶中加入100克去离子水、100克1:0.5:0.5

的异丁烯/马来酸酐/马来酰亚胺三元共聚物(重均分子量 M_w 为60000)和100克27%的氢氧化铵水溶液。该混合物搅拌过夜以完全溶解。该溶液的pH值为10。

实施例4:水性粘合剂组合物的合成

向10克实施例1的样品中加入1.10克赖氨酸。

实施例5:水性粘合剂组合物的合成

向10克实施例1的样品中加入1.5克通过丁内酯与二乙醇胺反应制得的羟烷基酰胺。

实施例6:水性粘合剂组合物的合成

向装有搅拌器的500毫升的四颈烧瓶中加入100克去离子水、30克1:1的异丁烯/马来酸酐共聚物(数均分子量 M_n 为1700, 重均分子量 M_w 为6000)和22克二乙醇胺。该混合物在95℃加热搅拌4小时以完全溶解。该溶液的pH值为6.5。

实施例7:水性粘合剂组合物的合成

向装有搅拌器的500毫升的四颈烧瓶中加入100克去离子水、60克50重量%的聚马来酸酐聚合物(重均分子量 M_w 为300-800)的二甲苯溶液和10克二乙醇胺。该混合物在95℃加热4小时, 回收包含粘合剂的水相。

实施例8:在玻璃纤维滤纸基材上的动态力学测试

所用的设备:

购自TA Instruments Inc.的#DMA 2980型动态力学分析仪(“DMA”), 使用双悬臂夹。在此结构中, 采用三点法固定测试样品, 中间点以固定频率振动。随着测试样品中发生交联, 测试样品的尺寸稳定性增大, 抑制了中间点的振动。这种抑制的现象转化为DMA输出的响应信号。

测试条件:

在以下分析中, 以4℃/分钟的温度变化速率从30℃变化至250℃。

用来制备用于以下分析的测试样品的基质材料包括两片0.5英寸×1.34英寸的层叠的Whatam®GF/B滤纸。然后向该基质材料上添加约0.300克(约4滴/片滤纸)包含聚合物的水溶液(约30重量%), 提供待分析的测试样品。这些测试样品的分析结果列于表1。

表1

聚合物	开始温度	在150℃的储能模量	pH
参比样(聚丙烯酸/TEA)	190℃	20兆帕	4.5
参比样(聚丙烯酸/TEA)	144℃	200兆帕	3.0
实施例1	90℃	240兆帕	10.0
实施例2	100℃	275兆帕	10.0
实施例3	110℃	150兆帕	10.0
实施例4	110℃	330兆帕	10.0
实施例5	138℃	500兆帕	10.0