

[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 200580020946.3

[51] Int. Cl.

C08K 3/40 (2006.01)

C08K 5/24 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 7 月 25 日

[11] 公开号 CN 101006128A

[22] 申请日 2005.6.17

[21] 申请号 200580020946.3

[30] 优先权

[32] 2004.6.23 [33] US [31] 10/874,672

[86] 国际申请 PCT/US2005/021421 2005.6.17

[87] 国际公布 WO2006/009823 英 2006.1.26

[85] 进入国家阶段日期 2006.12.25

[71] 申请人 约翰斯曼维尔公司

地址 美国科罗拉多州

[72] 发明人 迪亚纳·K·菲斯勒尔

德里克·C·布里斯托尔

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任
公司

代理人 郇春艳 郭国清

权利要求书 2 页 说明书 11 页

[54] 发明名称

含有乙氧基硅烷的玻璃纤维粘合剂

[57] 摘要

本发明提供一种含有乙氧基硅烷的聚羧基玻璃纤维粘合剂。用所述粘合剂制成的产品显示出优良的物理性能，包括在热的和潮湿的条件下也是如此。

1. 一种玻璃纤维粘合剂，包括多羧基聚合物、多元醇和乙氧基硅烷的水溶液。
2. 如权利要求 1 的玻璃纤维粘合剂，其中所述多羧基聚合物的分子量小于 5000。
3. 如权利要求 1 的玻璃纤维粘合剂，其中所述多羧基聚合物的分子量小于 4000。
4. 如权利要求 1 的玻璃纤维粘合剂，其中所述粘合剂进一步包括催化剂，所述催化剂包括含磷有机酸的碱金属盐。
5. 如权利要求 4 的玻璃纤维粘合剂，其中所述催化剂是次亚磷酸钠、亚磷酸钠或其混合物。
6. 如权利要求 1 的玻璃纤维粘合剂，其中所述多元醇是三乙醇胺。
7. 如权利要求 1 的玻璃纤维粘合剂，其中所述多羧基聚合物包括聚丙烯酸的均聚物和/或共聚物。
8. 如权利要求 1 的玻璃纤维粘合剂，其中所述粘合剂中多羧基聚合物和多元醇的量为：羧基同等物与羟基同等物的比值为约 1/0.65～1/0.75。
9. 一种玻璃纤维粘合剂，包括聚丙烯酸均聚物和/或共聚物、三乙醇胺和乙氧基硅烷的水溶液，其中所述聚丙烯酸聚合物的分子量为 5000 或更小。

10. 如权利要求 9 的玻璃纤维粘合剂，其中所述粘合剂进一步含有催化剂，所述催化剂包括含磷有机酸的碱金属盐。

11. 如权利要求 9 的玻璃纤维粘合剂，其中所述粘合剂中聚丙烯酸聚合物和三乙醇胺的量为：羧基同等物与羟基同等物的比值为约 1/0.65~1/0.75。

12. 如权利要求 1 的玻璃纤维粘合剂，其中所述乙氧基硅烷包括二乙氧基硅烷。

13. 如权利要求 1 的玻璃纤维粘合剂，其中所述乙氧基硅烷含有环氧基。

14. 一种玻璃纤维产品，包括含有如权利要求 1 中粘合剂的玻璃纤维垫。

15. 如权利要求 14 的玻璃纤维产品，其中所述产品是建筑绝热材料。

16. 如权利要求 14 的玻璃纤维产品，其中所述产品是屋顶或地板的增强垫。

17. 如权利要求 14 的玻璃纤维产品，其中所述产品是用于印刷电路板或电池隔板的微玻璃基基材、过滤坯料、带状坯料或增强纤维织物。

18. 如权利要求 14 的玻璃纤维产品，其中所述产品是过滤坯料。

含有乙氧基硅烷的玻璃纤维粘合剂

背景技术

发明领域

本发明涉及具有提高的耐潮湿老化性的多羧基聚合物粘合树脂。更特别地，本发明涉及热固性丙烯酸基粘合剂树脂，其通过与多官能的羧基反应性固化剂交联而固化，含有这类树脂的粘合剂显示出优良的老化性能，特别是在热的、潮湿的条件下。在无纤玻璃纤维产品中，这类粘合剂可用于取代甲醛基粘合剂。

相关技术的说明

玻璃纤维粘合剂具有各种用途，包括硬化应用，其中粘合剂被施加到纺织或无纤玻璃纤维片材产品上，并固化，制造硬化的产品；热成形应用，其中粘合剂树脂被施加到片状或蓬松的纤维产品上，随后干燥和任选的 B-阶段以形成仍为可固化产品的中间体；和完全固化体系中，例如建筑绝热物。

玻璃纤维绝热产品一般地包括通过固化热固性聚合物材料而粘合在一起的垫状玻璃纤维。玻璃的熔体流被拉成任意长度的纤维，并吹入成形室，其中它们在移动的传送带上随机地沉积成垫子。在成形室中传送时和从拉伸工序中出来仍是热的时候，用水性粘合剂喷涂所述纤维。在整个玻璃纤维绝热工业中已经使用酚醛粘合剂。玻璃纤维的余热和在成形操作期间通过纤维垫的空气流通常足以从粘合剂挥发出大部分的水，从而将粘合剂的其余组分保留在纤维上，成为粘性的或半粘性的高固含量液体。涂覆的纤维垫被转移到固化炉，其中例如使热风吹过所述垫子，以固化粘合剂，并将玻璃纤维牢固地粘合在一起。

不应该将用于本发明的玻璃纤维粘合剂与基质树脂混淆，它们是

完全不同和不可比拟的领域。尽管有时称为"粘合剂",但基质树脂填充纤维间的所有孔隙空间,得到致密的纤维强化产品,其中基质必须将纤维强度性能转移给复合物,而本发明中使用的"粘合剂树脂"不是空间填充的,而是仅涂覆纤维,特别是纤维的接界。玻璃纤维粘合剂也不能等同于纸制或木制产品"粘合剂",其中所述粘合剂的性能根据纤维素基材的化学性质而调整。许多这些树脂,例如脲/甲醛树脂和间苯二酚/甲醛树脂,不适合用作玻璃纤维粘合剂。玻璃纤维粘合剂领域的技术人员不会用纤维素粘合剂来解决与玻璃纤维粘合剂相关的任何已知问题。

用于玻璃纤维绝热产品的粘合剂通常需要在未固化状态时有低粘度,但是固化时其特性仍足以形成用于玻璃纤维的刚性热固性聚合物垫。需要在未固化状态时低粘合剂粘度,以使得垫子被适当地剪裁。另外,粘性的粘合剂倾向于为粘的或粘稠的,因此它们导致纤维在成形室壁上聚积。这些聚积的纤维以后会落到垫子上,导致致密区域和产品问题。需要固化从而使得成品玻璃纤维热绝热产品在包装和船运时压缩后,形成刚性固体的粘合剂可在安装于建筑物时能恢复到其目标厚度。

许多热固性聚合物中,存在多种适于热固性玻璃纤维粘合剂树脂的候选物。然而粘合剂涂覆的玻璃纤维产品往往是商品类型的,因此成本成为驱动因素,所以一般不考虑这些树脂,如热固性聚氨脂,环氧树脂等。由于极好的价格/性能比,过去选择的树脂为苯酚/甲醛树脂。苯酚/甲醛树脂可以经济地制备,在许多应用中用作粘合剂之前,可以掺入脲。例如,这些掺入脲的苯酚/甲醛粘合剂多年来已成为玻璃纤维绝热行业的支柱。

然而在过去的几十年中,行业提供清洁环境的愿望和联邦法规都要求最小化挥发性的有机化合物释放(VOCs),这导致不仅对降低目前甲醛基粘合剂的释放进行深入研究,而且对可能的替换粘合剂进行

深入研究。例如，在制备基础苯酚/甲醛可溶性酚醛树脂时，苯酚与甲醛比值的微小变化，催化剂的改变和多种不同甲醛净化剂的加入，都使得苯酚/甲醛粘合剂与以前使用的粘合剂相比在释放物方面具有明显的改进。然而，由于日益严格的联邦条例，越来越多的注意力已经转移到不含甲醛和没有有害物释放物的可替换粘合剂体系上。

这些候选粘合剂体系的一种使用丙烯酸聚合物作为第一组分，和多元醇例如甘油或中度烷氧基化的甘油作为固化或"交联"组分。这些聚（丙烯酸）基粘合剂的制备和性能，包括关于 VOC 释放的信息，和相对于脲甲醛粘合剂的粘合剂性能比较，记载于"Formaldehyde - Free Crosslinking Binders For Non - Wovens"，Charles T. Arkins et al., TAPPI JOURNAL, Vol. 78, No. 11, pages 161-168, November 1995。Arkins 文章中公开的粘合剂，好象是可 B-阶段的，以及能提供类似于脲/甲醛树脂的物理性能。

美国专利 5,340,868 公开了一种玻璃纤维绝热产品，其用多羧基聚合物， β -羟基烷基酰胺和至少一种三官能单体的羧酸例如柠檬酸的组合物固化。公开的具体多羧基聚合物是聚（丙烯酸）聚合物。同样参见美国专利 5,143,582。

美国专利 5,318,990 公开了一种玻璃纤维粘合剂，其包括多羧基聚合物，单体三元醇和包括含磷有机酸的碱金属盐的催化剂。

公开的欧洲专利申请 EP 0 583 086 A1 看来似乎提供了聚丙烯酸粘合剂的细节，它的固化通过含磷催化剂体系催化，如之前引用的 Arkins 文章中的所述。表明分子量越高的聚（丙烯酸）提供表现出更完全固化的聚合物。参见美国专利 5,661,213；5,427,587；6,136,916；和 6,221,973。

一些多羧基聚合物已经用于制备玻璃纤维绝热产品。已经克服了

在处理期间玻璃纤维凝结或粘着到成形室内部的问题，并提供了显示出商业可接受玻璃纤维绝热产品所必需的恢复性和刚性的最终产品。见，例如美国专利 6,331,350。然而，发现热固性丙烯酸树脂比传统的酚型粘合剂更亲水。这种亲水性可导致玻璃纤维绝热，这更倾向于吸收液态水，从而可能折中产品的完整性。结果，也可以提高现在用作玻璃纤维粘合剂的热固丙烯酸树脂的潮湿老化性能。克服这些问题会有助于在玻璃纤维粘合剂中更好地利用多羧基聚合物。

对于玻璃纤维垫使用酚醛粘合剂时，往往需要使用硅烷增粘剂。发现用于热固性丙烯酸树脂基粘合剂组合物的适当增粘剂，有助于得到更有用的玻璃纤维粘合剂。

因此，本发明的一个目的是提供一种新型非苯酚/甲醛粘合剂组合物。

本发明的另一个目的是提供这类粘合剂，以制备玻璃纤维绝热产品，其在热的/潮湿的条件下显示出提高的水解稳定性。

本发明的另一个目的是提供一种玻璃纤维绝热产品，其不含甲醛并显示出优良的刚性和恢复的厚度。

本发明的另一个目的是提供一种新型多羧基聚合物基粘合剂组合物，其含有硅烷化合物，使用所述粘合剂组合物的产品显示出优良的物理性能，并且所述粘合剂没有产生关于有害物释放的问题。

对于本领域技术人员而言，通过阅读如下的说明和所附的权利要求，本发明的这些及其他目的都是明显的。

发明内容

根据上述目的，本发明提供一种新型玻璃纤维粘合剂。本发明的

粘合剂组合物包括多羧基聚合物，多元醇和乙氧基硅烷。优选所述粘合剂组合物包括催化剂，例如含磷有机酸的碱金属盐。

本发明粘合剂的一个重要方面是存在乙氧基硅烷。发现乙氧基硅烷的存在赋予粘合剂优良的水解稳定性，因而对施加粘合剂的玻璃纤维垫也赋予了优良的水解稳定性。另外，使用乙氧基硅烷，而不是其它的硅烷，避免了有害的释放，例如甲醇，其被认为是 HAP（有害的空气污染物）。结果，玻璃纤维产品例如用本发明的粘合剂制成的绝热体具有竞争优势，这是因为所述产品可满足宣传的厚度，以得到需要的 R 值，并也具有优良的恢复性和刚性性能，和优良的水解稳定性。

优选实施方案的详细说明

用于本发明粘合剂的多羧基聚合物包括有机聚合物或含有超过一个羧基侧链的低聚物。所述多羧基聚合物可为由不饱和羧酸制备的均聚物或共聚物，所述不饱和羧酸包括但不限于丙烯酸，甲基丙烯酸，巴豆酸，异巴豆酸，马来酸，肉桂酸，2-甲基马来酸，衣康酸，2-甲基衣康酸， α, β -亚甲基戊二酸等。可选择地，所述多羧基聚合物可以由不饱和的酐制备，所述不饱和的酐包括但不限于马来酸酐，甲基丙烯酸酐等，和其混合物。聚合这些酸和酐的方法是现有技术已知的。

本发明的多羧基聚合物另外可包括上述一种或多种不饱和羧酸或酐与一种或多种乙烯基化合物的共聚物，所述乙烯基化合物包括但不限于，苯乙烯， α -甲基苯乙烯，丙烯腈，甲基丙烯腈，丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯，丙烯酸正丁酯，丙烯酸异丁酯，甲基丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸酯正丁酯，甲基丙烯酸异丁酯，甲基丙烯酸缩水甘油酯，乙烯基甲基醚，乙酸乙烯酯等。制备共聚物的方法是现有技术已知的。

优选的多羧基聚合物包括聚丙烯酸的均聚物和共聚物。特别优选数均分子量小于 10000，更优选小于 5000，最优选约 4000 或更小的多羧基聚合物，尤其是聚丙烯酸聚合物。与低 pH 粘合剂混合时，低分子

量的多羧基聚合物得到显示出极好恢复性和刚性的最终产品。

本发明无甲醛的可固化水性粘合剂组合物也包括含有至少两个羟基的多元醇。多元醇必须是充分不挥发的，使得其在加热和固化操作期间基本上保持可与组合物中的多元酸反应。多元醇可为分子量小于约 1000 的具有至少两个羟基的化合物，例如乙二醇，甘油，季戊四醇，三羟甲基丙烷，山梨糖醇，蔗糖，葡萄糖，间苯二酚，儿茶酚，连苯三酚，乙醇酸脲，1,4-环己烷二醇，二乙醇胺，三乙醇胺，和某些反应性多元醇，例如 β -羟基烷基酰胺，例如，双[N,N-二(β -羟乙基)]己二酰二胺，如可根据美国专利 4,076,917 的教导制备，引入本发明作为参考，或其可为含有至少两个羟基的加聚物，例如聚乙烯醇，部分水解的聚乙酸乙烯酯，和(甲基)丙烯酸羟乙酯，(甲基)丙烯酸羟丙酯的均聚物或共聚物等。为了本发明目的最优选的多元醇是三乙醇胺(TEA)。

多元酸的羧基，酐或其盐的同等物的量与多元醇中羟基同等物的量之比为约 1/0.01~约 1/3。优选多元酸的羧基，酐或其盐的同等物相对于多元醇的羟基同等物是过量的。更优选，多元酸的羧基，酐或其盐的同等物的量与多元醇中羟基同等物的量之比为约 1/0.4~约 1/1。最优选，多元酸的羧基，酐或其盐的同等物的量与多元醇中羟基同等物的量之比为约 1/0.2~约 1/0.95，更优选 1/0.6~1/0.8，最优选 1/0.65~1/0.75。本发明中发现，与低分子量多羧基聚合物混合时，以及优选与低 pH 粘合剂混合时，接近 1/0.7 的低比值特别有利。

本发明粘合剂也含有乙氧基硅烷。硅烷是含有氢-硅键的化合物，并可由化学公司例如 Dow Corning 和 GE Silicones 商业得到。硅烷化合物被认为通过偶联机理作为玻璃纤维粘合剂的增粘剂。硅烷与热固性聚羧基分子反应并连接至玻璃纤维基材。如果选择适当的硅烷，发现可以提高聚羧基粘合剂的性能，并因而提高玻璃纤维产品的性能。

本发明的硅烷是乙氧基硅烷。乙氧基硅烷一般不含有乙烯基，并优选含有环氧基或环氧丙氧基。可以使用乙氧基硅烷的混合物。其中最优选的乙氧基硅烷是二乙氧基硅烷例如，环氧丙氧基或环氧二乙氧基硅烷，和三乙氧基硅烷，当与聚羧酸/多元醇粘合剂体系组合使用时，发现其提供好的结果。发现的优点是优良的性能例如恢复性和刚性。含有乙氧基硅烷的聚羧基粘合剂体系在热的、潮湿的条件下也具有优良的水解稳定性的优点。因此，无论任何环境条件，均可以实现这些粘合剂的优良物理性能，这提供了真正的竞争优势。用于本发明粘合剂组合物的乙氧基硅烷也不产生有害的释放，这是因为没有释放物被认为是 HAP（有害的空气污染物）。通过在本发明的粘合剂组合物中使用乙氧基硅烷提供的优良物理性能和环境可接受性的组合，对于该行业是真正有利的。

优选本发明不含甲醛的可固化水性粘合剂组合物也含有催化剂。最优选，所述催化剂是含磷的促进剂，其可为分子量小于约 1000 的化合物，例如多磷酸碱金属盐，磷酸二氢碱金属盐，多磷酸，和烷基次磷酸，或其可为带有含磷基团的低聚物或聚合物，例如在次亚磷酸钠存在下形成的丙烯酸和/或马来酸的加成聚合物，由烯属不饱和单体在磷盐链转移剂或链终止剂存在下制备的加成聚合物，和含酸官能单体残基的加成聚合物，例如共聚合的甲基丙烯酸磷酸乙酯，和类似的磷酸酯，和共聚合的乙烯基磺酸单体，和其盐。含磷促进剂的用量，基于多元酸和多元醇的总重量，为约 1 wt.%～约 40wt.%。优选含磷的促进剂，基于多元酸和多元醇的总重量为约 2.5wt.%～约 10wt.%。

最优选本发明粘合剂的 pH 也是低的，即不大于 4.5。已经发现低分子量多羧基聚合物与低 pH 的组合提供显示出最小处理难度的粘合剂和具有极好恢复性和刚性的最终产品。

不含甲醛的可固化水性粘合剂组合物可另外含有常规处理组分，例如：乳化剂，颜料，填料，抗迁移助剂，固化剂，聚结剂，润湿剂，

抗生物剂，增塑剂，抑泡剂，着色剂，蜡和抗氧化剂。

所述无甲醛的可固化水性粘合剂组合物，可以通过使用常规的混合技术混合多元酸，多元醇和含磷的促进剂而制备。在另一种实施方式中，含有羧基或酐的加聚物和多元醇可存在于相同的加聚物中，该加聚物可同时含有羧基，酐或其盐的官能团和羟基官能团。在另一种实施方式中，羧基的盐是具有至少两个羟基的官能化链烷醇胺的盐，所述链烷醇胺例如为二乙醇胺，三乙醇胺，二丙醇胺和二-异丙醇胺。在另外的实施方式中，多元醇和含磷促进剂可存在于相同的加聚物中，该加聚物可以与多元酸混合。在另一实施方式中，含有羧基或酐的加聚物，多元醇和含磷的促进剂可以存在于相同的加聚物中。其他的实施方式对于本领域技术人员是显而易见的。如上所公开的，多元酸的羧基可以在混合以前、在混合期间或在混合之后，用固定的碱中和到小于约 35%的程度，以提供水性组合物。在多元酸的形成期间，可以部分地进行中和。

一旦多元酸和多元醇的组合物被制备之后，可将乙氧基硅烷混入或简单地加入到所述组合物，以形成待喷涂到玻璃纤维上的最终粘合剂组合物。因此对于常规的聚羧酸粘合剂体系，乙氧基硅烷基本上是很重要的添加剂，例如记载于美国专利 6,331,350 中的那些，其全部引入本发明作为参考。随着玻璃的熔体流被拉成任意长度的纤维并吹入成形室，在成形室中它们随机地沉积到移动的传送带上成为垫子，在成形室中运送所述纤维时，用本发明的水性粘合剂组合物喷涂，所述水性粘合剂组合物包括乙氧基硅烷。

更特别地，在玻璃纤维绝热产品的制备中，所述产品可以使用常规方法制备。众所周知，通过纤维化熔融态玻璃并立即在移动的输送带上形成玻璃纤维垫，可以生产玻璃纤维的多孔垫。膨胀的垫子然后传送到固化炉并通过其中，其中热风通过所述垫子以固化树脂。稍微压缩垫子得到预定厚度的成品并进行表面精整。通常，固化炉在约 150

℃～约 325℃的温度下操作。优选温度为约 180～约 225℃。一般，垫子在烘箱中的停留时间为 1/2 分钟～约 3 分钟。为制造常规的绝热或隔音产品，时间为约 3/4 分钟～约 2 分钟。具有固化的刚性粘结剂基质的玻璃纤维，以絮坯(bat)的形式从烘箱中送出，所述絮坯可被压缩以包装和运输，并且其后在不受限制时其基本上恢复其厚度。

无甲醛可固化的水性组合物也可通过常规方法例如，空气或无空气喷涂，压涂(padding)，浸涂，辊涂，幕涂，打浆沉积，凝结等施加到已经形成的无纺布物上。

含有水的无甲醛组合物在施加到无纺布物之后，被加热以有效地干燥和固化。加热的持续时间和温度会影响干燥速率，加工性能和操作性能，和被处理基材性能的表现。可以在约 120℃～约 400℃，进行约 3 秒～约 15 分钟的热处理；优选在约 150℃～约 250℃的处理。如果需要，可以在两个或更多的步骤中进行干燥和固化功能。例如，组合物可以首先在一定温度加热一段时间足以使其基本上干燥，但是没有基本上固化所述组合物，然后在更高的温度和/或更长的时间第二次加热以进行固化。这种方法，称为"B-阶段"，可用来提供粘合剂处理的无纺布物，例如以卷的形式，其在后续步骤可被固化，有或者没有在固化过程的同时形成或模塑成特殊的结构。

耐热的无纺布物可以用作以下的应用，例如绝热棉絮或卷，作为屋顶或地板应用的增强垫，作为粗纱，作为印刷电路板或电池隔板的微玻璃基基材，作为过滤材料，作为带状材料，作为办公室隔墙、管道衬里或管道板的带状板，和作为砖石建筑的粘结性和非粘结性涂料的增强纤维织品。由于粘合剂优良的水解稳定性和优良的潮湿老化性能，使用本发明粘合剂制造的产品可以在改变的环境条件下使用。

为进一步说明本发明提供下列实施例，但不意欲限制本发明。

实施例

制备五种聚羧酸/多元醇粘合剂。四种使用硅烷添加剂，一种不含硅烷。对制备的各种粘合剂，聚羧酸/多元醇的组合都是一样的，硅烷水平被固定到粘合剂固体的约 0.8wt%。每个样品的硅烷是：

样品号	硅烷
1	环氧三甲氧基硅烷 (以商品名 A 6040 得自 Dow Corning)。
2	环氧二乙氧基硅烷(以商品名 Wetlink 78 得自 GE Silicones)
3	乙烯基硅烷
4	没有硅烷
5	环氧三甲氧基硅烷（以商品名 A 6040 得自 Dow Corning）

使用每个粘合剂样品制造玻璃纤维垫产品，并测试工厂测量的恢复性（值越高越好）和刚性。产品刚性的测量是玻璃纤维垫絮产品在其自重下同时在一端以一定的距离支撑时的偏离量。该数值被认为是"下垂性"，并希望数值较低。结果如下：

恢复性：

样品	<u>1 周平均</u>	<u>4 周平均</u>
1	6.6	6.5
2	6.7	6.4
3	6.5	6.2
4	6.6	6.4
5	6.6	6.3

下垂性:

样品	<u>1 周平均</u>	<u>4 周平均</u>
1	5.6	6.1
2	4.5	5.7
3	6.7	7.6
4	5.1	7.1
5	4.7	6.8

结果显示样品 2 得到最好的下垂性能，其是包括环氧二乙氧基硅烷的粘合剂。

已经说明了本发明的优选实施方案，应理解各种变化和改变对于本领域技术人员而言是显而易见的。这些变化和改变也在所附权利要求的权限和范围之内。