



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107406552 B

(45)授权公告日 2020.06.02

(21)申请号 201580065952.4

(74)专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司 11002

(22)申请日 2015.11.24

代理人 王朋飞 张晶

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107406552 A

(51)Int.Cl.

C08F 218/08(2006.01)

(43)申请公布日 2017.11.28

C08F 220/18(2006.01)

(30)优先权数据

C08F 220/56(2006.01)

14195791.0 2014.12.02 EP

C08F 228/02(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C08F 230/08(2006.01)

2017.06.02

C08F 220/06(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

C08L 33/08(2006.01)

PCT/EP2015/077405 2015.11.24

C08L 31/04(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

C09J 133/06(2006.01)

W02016/087255 EN 2016.06.09

C09J 133/04(2006.01)

(73)专利权人 德国昕特玛有限公司

C09J 131/04(2006.01)

地址 德国马尔

C09J 11/08(2006.01)

(72)发明人 赫尔穆特·多姆 马提亚·任卡

(56)对比文件

US 2010093913 A1,2010.04.15,

古德龙·希尔 克劳迪娅·杜切尔
迪特尔·沃特斯

US 2010093913 A1,2010.04.15,

US 2001034399 A1,2001.10.25,

审查员 陈曦

权利要求书3页 说明书18页

(54)发明名称

用于纤维粘合的聚合物胶乳组合物

(57)摘要

本发明涉及用于纤维粘合的聚合物胶乳组合物，该组合物用于纤维粘合的用途，包含该组合物的干燥残余物的纤维结构以及用于增加纤维结构的强度的方法，该组合物包含：a)基于组合物中胶乳颗粒的总重量的50-98wt%的具有80-1000nm的体积平均粒径的第一胶乳颗粒，其中该第一胶乳颗粒任选地具有官能团，并且如果官能团存在，所述官能团选自以下官能团：酸官能团及其盐、酰胺或酸酐，硅烷官能团及其组合；b)基于组合物中胶乳颗粒的总重量的2-50wt%的具有5-70nm的体积平均粒径的第二胶乳颗粒，该第二胶乳颗粒具有环氧官能团。

B
CN 107406552

1. 用于纤维应用的组合物，其包含一种用于纤维粘合的聚合物胶乳组合物，所述聚合物胶乳组合物包含：

a) 基于所述组合物中胶乳颗粒的总重量的50–98wt %的具有80–1000nm的体积平均粒径的第一胶乳颗粒，其中所述第一胶乳颗粒任选地具有官能团，并且如果所述官能团存在，其选自以下官能团：酸官能团及其盐、酰胺或酸酐，硅烷官能团及其组合；

b) 基于所述组合物中胶乳颗粒的总重量的2–50wt %的具有5–70nm的体积平均粒径的第二胶乳颗粒，所述第二胶乳颗粒具有环氧官能团，

其中所述用于纤维应用的组合物不含与环氧基反应的外部交联剂，所述外部交联剂选自多胺、非胶乳多元酸、聚硫醇和非胶乳聚酐。

2. 根据权利要求1所述的用于纤维应用的组合物，其中所述第一胶乳颗粒以基于所述聚合物胶乳组合物中胶乳颗粒的总重量的60–95wt %的量存在；并且，所述第二胶乳颗粒以基于所述聚合物胶乳组合物中胶乳颗粒的总重量的5–40wt %的量存在。

3. 根据权利要求2所述的用于纤维应用的组合物，其中所述第一胶乳颗粒以基于所述聚合物胶乳组合物中胶乳颗粒的总重量的65–95wt %的量存在。

4. 根据权利要求2所述的用于纤维应用的组合物，其中所述第一胶乳颗粒以基于所述聚合物胶乳组合物中胶乳颗粒的总重量的70–90wt %的量存在。

5. 根据权利要求2所述的用于纤维应用的组合物，其中所述第二胶乳颗粒以基于所述聚合物胶乳组合物中胶乳颗粒的总重量的5–35wt %的量存在。

6. 根据权利要求2所述的用于纤维应用的组合物，其中所述第二胶乳颗粒以基于所述聚合物胶乳组合物中胶乳颗粒的总重量的10–30wt %的量存在。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的用于纤维应用的组合物，其中所述第二胶乳颗粒包含衍生自烯属不饱和环氧官能单体的结构单元，所述结构单元的量为基于所述第二胶乳颗粒的单体的总重量的1–50wt %。

8. 根据权利要求7所述的用于纤维应用的组合物，其中所述结构单元的量为基于所述第二胶乳颗粒的单体的总重量的2–30wt %。

9. 根据权利要求7所述的用于纤维应用的组合物，其中所述结构单元的量为基于所述第二胶乳颗粒的单体的总重量的3–25wt %。

10. 根据权利要求7所述的用于纤维应用的组合物，其中所述结构单元的量为基于所述第二胶乳颗粒的单体的总重量的4–20wt %。

11. 根据权利要求1所述的用于纤维应用的组合物，其中所述第一胶乳颗粒包含衍生自下述单体的结构单元：

i) 仅具有烯属不饱和官能团的非官能单体，所述非官能单体选自：(甲基)丙烯酸烷基酯、乙烯基芳香族化合物、共轭二烯、乙烯酯、烯烃、乙烯基卤化物、(甲基)丙烯腈、亚烷基二(甲基)丙烯酸酯、二烯丙基亚烷基化合物、二烯丙基亚芳基化合物、二乙烯基亚芳基化合物、具有至少一个烯丙基和至少一个(甲基)丙烯酸酯基的化合物及其组合；和任选地

ii) 选自以下的官能单体：

-选自(甲基)丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、马来酸、富马酸、烯属不饱和磺酸、烯属不饱和含磷酸及其盐的酸官能单体；

-烯属不饱和烷氧基硅烷；

- (甲基)丙烯酰胺；
及其组合。

12. 根据权利要求11所述的用于纤维应用的组合物，其中所述烯属不饱和烷氧基硅烷选自乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷或(甲基)丙烯酰氧基烷基三烷氧基硅烷。

13. 根据权利要求11所述的用于纤维应用的组合物，其中基于所述第一胶乳颗粒的单体的总重量，官能单体的总量高达5wt%。

14. 根据权利要求13所述的用于纤维应用的组合物，其中基于所述第一胶乳颗粒的单体的总重量，官能单体的总量为0.1-5wt%。

15. 根据权利要求13所述的用于纤维应用的组合物，其中基于所述第一胶乳颗粒的单体的总重量，官能单体的总量为0.5-3wt%。

16. 根据权利要求13所述的用于纤维应用的组合物，其中基于所述第一胶乳颗粒的单体的总重量，官能单体的总量为0.7-2wt%。

17. 根据权利要求1所述的用于纤维应用的组合物，其中所述第二胶乳颗粒包含结构单元，所述结构单元衍生自：

i) 仅具有烯属不饱和官能团的非官能单体，所述非官能单体选自：(甲基)丙烯酸烷基酯、乙烯基芳香族化合物、共轭二烯、乙烯酯、烯烃、乙烯基卤化物、(甲基)丙烯腈、亚烷基二(甲基)丙烯酸酯、二烯丙基亚烷基化合物、二烯丙基亚芳基化合物、二乙烯基亚芳基化合物、具有至少一个烯丙基和至少一个(甲基)丙烯酸酯基团的化合物及其组合；

ii) 环氧官能单体；和任选地

iii) 选自以下的官能单体：

- 选自(甲基)丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、马来酸、富马酸、烯属不饱和磺酸、烯属不饱和含磷酸及其盐的酸官能单体；

- (甲基)丙烯酰胺；

及其组合。

18. 根据权利要求17所述的用于纤维应用的组合物，其中所述环氧官能单体选自(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油醚、乙烯基缩水甘油醚、乙烯基环己烯氧化物、柠檬烯氧化物、丙烯酸2-乙基缩水甘油酯、甲基丙烯酸2-乙基缩水甘油酯、丙烯酸2-(正丙基)缩水甘油酯、甲基丙烯酸2-(正丙基)缩水甘油酯、丙烯酸2-(正丁基)缩水甘油酯、甲基丙烯酸2-(正丁基)缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油基甲酯、丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸(3',4'-环氧庚基)-2-乙基酯、甲基丙烯酸(3',4'-环氧庚基)-2-乙基酯、丙烯酸(6',7'-环氧庚基)酯、甲基丙烯酸(6',7'-环氧庚基)酯、烯丙基-3,4-环氧庚基醚、6,7-环氧庚基烯丙基醚、乙烯基-3,4-环氧庚基醚、3,4-环氧庚基乙烯基醚、6,7-环氧庚基乙烯基醚、邻乙烯基苄基缩水甘油醚、间乙烯基苄基缩水甘油醚、对乙烯基苄基缩水甘油醚、3-乙烯基环己烯氧化物及其组合。

19. 根据权利要求11-18中任一项所述的用于纤维应用的组合物，其中所述第一胶乳颗粒和/或所述第二胶乳颗粒的所述非官能单体选自：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、丁二烯、异戊二烯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙酸乙烯酯、乙烯、丙烯、(甲基)丙烯腈、新癸酸乙烯酯、2-乙基己酸乙烯酯及其组合。

20. 根据权利要求1所述的用于纤维应用的组合物，其中所述第一胶乳颗粒的体积平均粒径为100–800nm，和/或所述第二胶乳颗粒的平均粒径为7–55nm。

21. 根据权利要求20所述的用于纤维应用的组合物，其中所述第一胶乳颗粒的体积平均粒径为100–500nm。

22. 根据权利要求20所述的用于纤维应用的组合物，其中所述第一胶乳颗粒的体积平均粒径为100–200nm。

23. 根据权利要求20所述的用于纤维应用的组合物，其中所述第二胶乳颗粒的平均粒径为10–45nm。

24. 根据权利要求20所述的用于纤维应用的组合物，其中所述第二胶乳颗粒的平均粒径为12–35nm。

25. 根据权利要求1所述的用于纤维应用的组合物，其选自：

- 水性组合物，其固含量为基于所述组合物的总重量的5–50wt%，或
- 粉末组合物，其包含干燥形式的所述聚合物胶乳组合物。

26. 根据权利要求25所述的用于纤维应用的组合物，其中所述水性组合物的固含量为基于所述组合物的总重量的5–19wt%或20–30wt%或40–50wt%。

27. 权利要求1–26中任一项所述的用于纤维应用的组合物用于粘合纤维的用途。

28. 根据权利要求27所述的用途，其中所述纤维选自：

- 合成纤维；
- 矿物纤维；
- 碳纤维；
- 天然纤维。

29. 根据权利要求28所述的用途，其中所述合成纤维选自聚酯纤维、聚酰胺纤维、聚丙烯纤维和聚乙烯纤维。

30. 根据权利要求28所述的用途，其中所述矿物纤维选自玻璃纤维和陶瓷纤维。

31. 根据权利要求28所述的用途，其中所述天然纤维选自纤维素纤维、棉纤维、羊毛纤维、麻纤维和木纤维。

32. 选自织物和非织物的纤维结构，其包括权利要求1–26中任一项所述的用于纤维应用的组合物的干燥残余物。

33. 根据权利要求32所述的纤维结构，其选自纸巾、卫生纸、家用纸、湿巾、尿布、衬里、填塞物、肩垫、合成革基材、织物支持的撑手套和木纤维板。

34. 提高纤维结构的强度的方法，其包括：

- 提供选自织物和非织物的纤维结构；
- 将包含权利要求1–26中任一项所述的用于纤维应用的组合物的组合物施用到所述纤维结构的至少一部分上；
- 通过干燥或加热所述纤维结构将所述胶乳颗粒聚结在所述纤维结构的至少一部分纤维上。

用于纤维粘合的聚合物胶乳组合物

[0001] 本发明涉及用于纤维粘合的聚合物胶乳组合物、包含所述聚合物胶乳组合物的用于纤维应用的组合物、聚合物胶乳组合物用于粘合纤维的用途、包含聚合物胶乳组合物的干燥残余物(residue)的纤维结构以及提高纤维结构强度的方法。

[0002] 在现有技术中众所周知的是将涂料组合物施用到诸如织物和非织物(non-wovens)的纤维结构上,以增加这些产品的机械强度。在商业上主要使用的一种方法是施用聚合物粘合剂组合物,其在固化时释放甲醛。甲醛现在被认为是一种环境和健康危害,因此该方法不再是令人满意的,特别是在与用于服装(如填塞物(wadding)和衬里(interlinings))或卫生制品(如纸巾或尿布)的纤维结构有关的情况下。因此,现有技术中讨论了许多方法以避开固化时释放甲醛的纤维粘合组合物。

[0003] EP-A-0 306 716公开了用作非织物用粘合剂的可交联共聚物分散体,其为非织物提供所需的强度,从而减少甚至消除甲醛的排放。在这些共聚物分散体中,释放甲醛的可交联基团如N-羟甲基酰胺或N-羟甲基醚酰胺(N-methyloletheramides)部分或完全被三烷氧基硅烷官能团取代。

[0004] EP-A-0 894 888涉及用于纺织品应用的粉末粘合剂组合物,其包含通过乳液聚合(尤其是使用N-羟甲基酰胺共聚单体的乳液聚合)获得的含羧基的聚合物(polymerizate),在其粉末形式与含有两种或多种环氧基或异氰酸基的粉末化合物联合使用的情况下,将导致甲醛释放。含有环氧基或异氰酸基的粉末形式的组合物被认为是交联剂,环氧交联剂的合适实例是双酚A基环氧化物。

[0005] 类似地,US 2001/0024644公开了一种可交联的共聚物组合物,其可以是聚合物粉末的形式,其可再分散在水中或作为水分散体,其中聚合物组合物由烯属不饱和化合物与一种或多种含有环氧基的烯属不饱和共聚单体的共聚物,以及作为第二组分的一种或多种具有至少两个环氧基的不可共聚的化合物组成。每分子具有至少两个环氧基团的、不能自由基聚合的、合适的环氧化合物是典型的双酚A型环氧树脂。

[0006] EP-A-1 347 996涉及用于处理玻璃纤维或织物纤维(任选地以织物或非织物的形式)的聚合物的可交联分散体。公开了不释放甲醛的丙烯酸聚合物的水分散体,其包含烷氧基硅烷官能烯属不饱和单体以及羧酸官能不饱和单体。根据其中所述的优选实施方案,制备核壳颗粒,其中烷氧基硅烷官能单体和羧酸官能单体优选存在于壳中。

[0007] EP-A-1 336 623涉及用于粘合纤维的粉末形式的粘合剂组合物。粉末形式的粘合剂组合物包含粉末形式的第一聚合物,其中该聚合物由第一组烯属不饱和的但不具有其他官能团的共聚单体和还含有官能团如N-羟烷基酰胺(N-alkylol amides)、羧酸基、烷氧基硅烷基或环氧基的第二组共聚单体得到。粘合剂组合物还包含具有至少两个与共聚物的官能团反应的官能团的粉末形式的化合物。

[0008] US 2005/00054309公开了一种基于可交联聚合物分散体的热固化粘合剂,其包含具有羧酸官能性的乳液聚合物与作为固化剂(curative)的单官能或多官能环氧化合物的组合。

[0009] WO 2005/021646公开了一种粘合剂体系,其涉及环氧反应性聚合物和环氧官能聚

合物之间的反应,所述粘合剂体系局部施用于纤维网如纸巾片。该粘合剂可以在低温下固化而不会释放甲醛。环氧反应性聚合物优选为羧酸官能胶乳液聚合物。公开了作为合适的环氧官能聚合物的水溶性多官能环氧树脂。

[0010] US 2013/0284668A公开了一种特别用作处理纤维基质用组合物的液体组合物,其包含含有水不溶性聚合物和水溶性聚羧酸官能聚合物的乳液作为第一部分,以及包含水不溶性环氧官能化合物的第二部分。水不溶性环氧官能化合物可以选自典型的市售环氧树脂。

[0011] EP-A-1 136 516涉及一种适合作为粘合剂用于制备包括纤维材料的成形体(shaped bodies)的可交联的聚合物组合物。粘合剂组合物可以以水性聚合物分散体或聚合物粉末的形式存在,并且包含具有高于30°C的玻璃转换温度的第一共聚物,该第一共聚物包含基于总的单体的至少1wt%的烯属不饱和羧酸基的共聚物,并包含具有与第一共聚物的羧酸基反应的官能团的烯属不饱和共聚物第二共聚物。第二共聚物的、具有与羧酸基反应的官能团的、合适的共聚单体优选是含有环氧基、羟基和异氰酸基的单体。

[0012] WO 2012/139 941涉及压敏粘合剂分散体,其包含具有脲基或脲基类似基团的第一乳液聚合物和包含环氧官能团的第二乳液聚合物,但是该文献未提及任何纤维粘合的应用。

[0013] US 2010/0093913涉及一种涂料组合物,其包含具有7-45nm的平均粒径的纳米胶乳颗粒和具有60-800nm的平均粒径的常规胶乳颗粒的组合。纳米胶乳或常规胶乳或两者可以包含促进交联的其他单体。根据一个实施方案,可交联单体掺入常规胶乳或纳米胶乳中以与额外存在的外部交联剂进行聚结后(post-coalescence)交联。在与聚结后交联相关的唯一的实施例中,将由丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯和甲基丙烯酸组成的常规胶乳与包含双丙酮丙烯酰胺单体的纳米胶乳组合。在涂料组合物中,加入外部交联剂己二酸二酰肼。在说明书的概述部分中,公开了对于常规胶乳以及纳米胶乳,甲基丙烯酸缩水甘油酯可以共聚,但是没有描述仅包含任选的官能团的常规胶乳与具有环氧官能团的纳米胶乳的组合,其中如果这种任选的官能团存在,它们选自:酸官能团、其盐或酰胺,硅烷官能团及其组合。此外,US 2010/0093913没有涉及纤维应用。

[0014] 尽管事实上在现有技术中讨论了用于在固化时不释放甲醛的纤维粘合组合物的许多方法,但在工业上仍然需要具有改善的物理强度且无需使用在固化时释放甲醛的可交联单体的纤维粘合组合物。

发明内容

[0015] 已经用一种用于纤维粘合的聚合物胶乳组合物实现了该目的,所述组合物包含:

[0016] a) 基于组合物中胶乳颗粒的总重量的50-98wt%的具有80-1000nm的平均粒径的第一胶乳颗粒,其中第一胶乳颗粒任选地具有官能团,并且如果官能团存在,官能团选自以下官能团:酸官能团及其盐、酰胺或酸酐,硅烷官能团及其组合;

[0017] b) 基于组合物中胶乳颗粒的总重量的2-50wt%的具有5-70nm的平均粒径的第二胶乳颗粒,所述第二胶乳颗粒具有环氧官能团。

[0018] 如下面将要讨论的,特别是参照实验数据,本发明的令人惊讶的结果是,通过向纤维结构施用并固化含有聚合物胶乳组合物的组合物可获得显示出高的物理强度且不释放

任何甲醛的纤维结构,该聚合物胶乳组合物包含具有大体积平均粒径的但仅具有任选地选自酸官能团及其盐、酰胺或酸酐、硅烷官能团及其组合的官能团的第一胶乳颗粒和具有环氧官能团的小粒径的第二胶乳颗粒。

[0019] 鉴于如上所讨论的现有技术教导了例如环氧基团和羧酸基团的交联反应是实现物理强度必不可少的,本发明人发现在涂料组合物中与环氧官能团反应的反应性基团的存在的不是实现所需强度所必需的。因此,如果第一胶乳颗粒不含有任何官能团,其也符合本发明的要求。羧酸官能团可能仅存在于第一胶乳颗粒中以确保水分散性。但对于与环氧官能团的交联而言它们不是必需的。

[0020] 作为另一个令人惊讶的结果,为了获得经处理的纤维结构所需的物理强度,不需要额外的外部交联剂。这对于纤维结构旨在直接与人皮肤接触的纤维应用或食品应用是特别有益的,因为通常为低分子量交联剂的额外的交联剂可能引起不期望的健康危害。此外,从实验数据也可以看出,与具有环氧官能团的粗粒的第一胶乳颗粒相比,小的第二胶乳颗粒上的环氧官能团的存在对物理强度具有更显著的影响。

[0021] 因此,本发明的一个特别的优点是可以在没有与环氧基团反应的外部交联剂的情况下配制纤维应用组合物,所述外部交联剂选自多胺、非胶乳多元酸、聚硫醇(polythiol)和非胶乳聚酐。

[0022] 根据另一方面,本发明涉及一种用于纤维应用的组合物,其包含本发明的聚合物胶乳组合物,用于纤维应用的组合物选自:

[0023] -水性组合物,其固含量为基于组合物的总重量的5-50wt%,优选 5-19wt%或20-30wt%或40-50wt%的固体,或

[0024] -包含干燥形式的本发明的聚合物胶乳组合物的粉末组合物。

[0025] 如上所述,纤维应用组合物优选不含有与环氧基反应的外部交联剂,所述外部交联剂选自多胺、非胶乳多元酸、聚硫醇和非胶乳聚酐。

[0026] 此外,本发明涉及本发明的聚合物胶乳组合物或本发明的纤维应用组合物用于粘合纤维的用途。

[0027] 根据另一方面,本发明涉及选自织物和非织物的纤维结构,其包括本发明的聚合物胶乳组合物的干燥残余物或本发明的纤维应用组合物的干燥残余物。

[0028] 此外,本发明涉及一种提高纤维结构强度的方法,其包括:

[0029] -提供选自织物和非织物的纤维结构,

[0030] -将包含本发明的胶乳组合物或本发明的纤维应用组合物的组合物施用到纤维结构的至少一部分上,

[0031] -通过干燥或加热纤维结构将胶乳颗粒聚结(coalescing)在纤维结构的至少一部分纤维上。

[0032] 发明详述

[0033] 本发明的用于纤维粘合的聚合物胶乳组合物可通过将体积平均粒径为80-1000nm的第一胶乳颗粒的至少一种水性分散体和体积平均粒径为 5-70nm的第二胶乳颗粒的至少一种水性分散体混合来制得。

[0034] 调整第一和第二聚合物胶乳组合物的混合比以提供包含基于组合物中胶乳颗粒总重量的50-98wt%的具有80-1000nm的体积平均粒径的第一胶乳颗粒和基于组合物中胶

乳颗粒的总重量的2-50wt%的具有5-70nm的体积平均粒径的第二胶乳颗粒的最终聚合物胶乳组合物。

[0035] 本发明的聚合物胶乳组合物中的第一胶乳颗粒的量的下限可以为基于组合物中的胶乳颗粒的总重量的55wt%、57wt%、59wt%、60wt%、61wt%、62wt%、63wt%、64wt%、65wt%、66wt%、67wt%、68wt%、69wt%、70wt%、71wt%、73wt%、75wt%。聚合物胶乳组合物中的第一胶乳颗粒的量的上限可以为组合物中的胶乳颗粒的总重量的95wt%、94wt%、93wt%、92wt%、91wt%、90wt%、88wt%、85wt%、83wt%或80wt%。

[0036] 此外,本发明的组合物中体积平均粒径为5-70nm的具有环氧官能团的第二胶乳颗粒的量的下限可以为基于组合物中的胶乳颗粒的总重量的 5wt%、6wt%、7wt%、8wt%、9wt%、10wt%、11wt%、13wt%或15wt%。第二胶乳颗粒的量的上限可以为基于组合物中胶乳颗粒的总重量的 40wt%、37wt%、35wt%、34wt%、33wt%、32wt%、31wt%、30wt%、28wt%或25wt%。

[0037] 根据本发明,第二胶乳颗粒包含基于第二胶乳颗粒的单体的总重量的1-50wt%的量的衍生自烯属不饱和环氧官能单体的结构单元。在本发明的第二胶乳颗粒中的衍生自烯属不饱和环氧官能单体的结构单元的量的下限可以为基于第二胶乳颗粒的单体的总重量的2wt%、3wt%、4wt%、5wt%、6wt%、7wt%、9wt%、10wt%、11wt%、13wt%或15wt%。衍生自烯属不饱和环氧官能单体的结构单元的量的上限可以为基于第二胶乳颗粒的单体的总重量的45wt%、42wt%、40wt%、38wt%、36wt%、34wt%、32wt%、30wt%、28wt%、26wt%、24wt%、22wt%、20wt%、18wt%、17wt%、16wt%或15wt%。除了烯属不饱和环氧官能单体的结构单元外,本发明的第二胶乳颗粒还包含在自由基乳液聚合中可与环氧官能单体共聚的其他单体的结构单元。尽管这些其他的单体含有一个或多个烯属不饱和基团,但是在本发明的上下文中它们仍被认为是非官能单体。本发明的官能单体为含有在乳液聚合后保持在生成的胶乳颗粒中的官能团的单体。可用于乳液聚合以制备第二胶乳颗粒的合适的烯属不饱和非官能单体选自烯属不饱和酯化合物,特别是(甲基)丙烯酸烷基酯和乙烯酯、乙烯基芳族化合物、共轭二烯、烯烃、乙烯基卤化物、不饱和腈、亚烷基基二(甲基)丙烯酸酯、二烯丙基亚烷基化合物、二烯丙基亚芳基化合物、二乙烯基亚芳基化合物、具有至少一个烯丙基和至少一个(甲基)丙烯酸酯基的化合物及其组合。

[0038] 通常,优选的(甲基)丙烯酸烷基酯可以选自:C₁-C₁₀(甲基)丙烯酸烷基酯,优选(甲基)丙烯酸C₁-C₁₀烷基酯。这些(甲基)丙烯酸酯单体的实例包括:(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸4-甲基-2-戊酯、(甲基)丙烯酸2-甲基丁酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸10-十一碳烯酯、(甲基)丙烯酸4-叔丁基环己酯、2-乙基(甲基)丙烯酸乙酯(ethyl 2-ethyl (meth) acrylate)、2-丙基(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸3,5,5-三甲基己酯和(甲基)丙烯酸十六烷基酯。

[0039] 其它合适的(甲基)丙烯酸的酯可以选自:二(乙二醇)乙醚(甲基)丙烯酸酯、二(乙二醇)2-乙基己基醚(甲基)丙烯酸酯、顺式-(α -氰基)(甲基)丙烯酸乙酯、乙二醇二环戊烯基醚(甲基)丙烯酸酯、乙二醇苯基醚(甲基)丙烯酸酯、2-(三甲基甲硅烷基甲基)(甲基)丙

烯酸乙酯、2-(三氟甲基) (甲基) 丙烯酸甲酯和聚(乙二醇) 甲基醚(甲基) 丙烯酸酯。

[0040] 合适的乙烯酯可以选自以下中的一种或多种:乙酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、4-叔丁基苯甲酸乙烯酯、氯甲酸乙烯酯、肉桂酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、新壬酸乙烯酯、新癸酸乙烯酯、特戊酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、三氟乙酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、甲基乙烯基乙酸酯、丙酸乙烯酯(vinyl propanoate)、丁酸乙烯酯、己酸乙烯酯、庚酸乙烯酯、辛酸乙烯酯、2-丙基庚酸乙烯酯、壬酸乙烯酯、新壬酸乙烯酯、三氟乙酸乙烯酯。

[0041] 其它烯属不饱和酯化合物可以选自:乙酸丙烯酯、甲基丙烯基乙酸酯、乙基丙烯基乙酸酯、乙酸丁烯酯、甲基丁烯基乙酸酯、丙酸丙烯酯、马来酸二甲酯、马来酸二乙酯、马来酸二丙酯、马来酸二丁酯、马来酸二(2-乙基己基) 酯、富马酸二甲酯、富马酸二乙酯、富马酸二丙酯、富马酸二丁酯、富马酸二(2-乙基己基) 酯。

[0042] 乙烯基芳族单体的典型单体包括例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、叔丁基苯乙烯和乙烯基甲苯。

[0043] 合适的共轭二烯单体包括1,3-丁二烯、异丙烯和2,3-二甲基-1,3-丁二烯。

[0044] 不饱和腈单体包括含有2-4个直链或支链排列的碳原子的、可聚合的、不饱和脂肪族腈单体,其可以被乙酰基或其他腈基取代。这种腈单体包括丙烯腈、甲基丙烯腈和富马酸腈(fumaronitrile),最优选为丙烯腈。

[0045] 优选地,第二胶乳颗粒的非官能单体选自:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、丁二烯、异戊二烯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙酸乙烯酯、乙烯、丙烯、(甲基)丙烯腈、新癸酸乙烯酯、2-乙基己酸乙烯酯及其组合。

[0046] 用于制备本发明的第二胶乳颗粒的合适的环氧官能单体可以选自:(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油醚、乙烯基缩水甘油醚、乙烯基环己烯氧化物、柠檬烯氧化物、丙烯酸2-乙基缩水甘油酯、甲基丙烯酸2-乙基缩水甘油酯、丙烯酸2-(正丙基)缩水甘油酯、甲基丙烯酸2-(正丙基)缩水甘油酯、丙烯酸2-(正丁基)缩水甘油酯、甲基丙烯酸2-(正丁基)缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油甲酯、丙烯酸缩水甘油酯、(3',4'-环氧庚基)-2-乙基丙烯酸酯、(3',4'-环氧庚基)-2-乙基甲基丙烯酸酯、(6',7'-环氧庚基)丙烯酸酯、(6',7'-环氧庚基)甲基丙烯酸酯、烯丙基-3,4-环氧庚基醚、6,7-环氧庚基烯丙基醚、乙烯基-3,4-环氧庚基醚、3,4-环氧庚基乙烯基醚、6,7-环氧庚基乙烯基醚、邻乙烯基苄基缩水甘油醚、间乙烯基苄基缩水甘油醚、对乙烯基苄基缩水甘油醚、3-乙烯基环己烯氧化物及其组合。

[0047] 本发明的第二胶乳颗粒可以包含来自其它官能单体的结构单元。除环氧官能单体之外的合适的官能单体可以选自下面将更详细讨论的用于第一胶乳颗粒的官能单体。特别合适的其他的官能单体为具有酸官能团及其盐、酸酐或酰胺的单体,以调节第二胶乳颗粒的水分散性。作为任选的其他官能单体,优选烯属不饱和单体如(甲基)丙烯酸。

[0048] 第二胶乳颗粒中衍生自除环氧官能单体之外的官能烯属不饱和单体的结构单元的量可以至多为基于第二胶乳颗粒的单体的总重量的10wt%、8wt%、6wt%、5wt%、4wt%、3wt%或2wt%。如果除环氧官能单体以外的官能烯属不饱和单体用于制备第二胶乳颗粒,则其下限可以为基于制备本发明的第二胶乳颗粒的单体的总重量的0.1wt%或0.3wt%或0.5wt%。

[0049] 含有本发明的第二胶乳颗粒的细颗粒分散体可通过标准乳液聚合法制备。本发明的一种可能性是内部成核的半连续乳液聚合。如本领域技术人员所熟知的，乳液聚合在合适的表面活性剂存在下进行。合适的表面活性剂可以选自：(C₈-C₁₂) 烷基硫酸的碱金属盐或铵盐、具有3-30个环氧乙烷单元的(C₈-C₁₈) 烷基醚硫酸盐、(C₁₂-C₁₈) 烷基磺酸、仲(C₈-C₁₈) 烷基磺酸盐、(C₉-C₁₈) 烷基芳基磺酸、单-(C₅-C₁₅) 烷基磺基琥珀酸酯或二-(C₅-C₁₅) 烷基磺基琥珀酸酯。为了制备第二聚合物胶乳颗粒的水性分散体，表面活性剂可以基于单体的总重量的1-13wt%、优选1.2-11wt%、更优选1.4-9wt%、最优选1.6-7wt%的量存在于乳液聚合方法中。

[0050] 为了调整本发明的第二胶乳颗粒的体积平均粒径，与本发明的第一胶乳颗粒的水性分散液的制备相比，表面活性剂的量更高。

[0051] 本发明的第二胶乳颗粒的体积平均粒径的下限可以为8nm、10nm、12nm、14nm、16nm、18或20nm。本发明的第二胶乳颗粒的体积平均粒径的上限可以为65nm、60nm、54nm、50nm、48nm、46nm、44nm、42nm、40nm、38nm、36nm或35nm。

[0052] 此外，用于制备本发明的第一和第二胶乳颗粒的水性分散体的乳液聚合法在合适的自由基引发剂的存在下进行。自由基引发剂可以根据本发明从能够在水性介质中引发乳液聚合的引发剂中选择。合适的引发剂可以为过氧化物、偶氮化合物或氧化还原引发剂体系。合适的过氧化物可以选自无机过氧化合物，例如过氧化氢或过二硫酸盐（例如选自过二硫酸的单金属盐或单铵盐或二碱金属盐或二铵盐）。同样合适的是有机过氧化物，例如叔丁基过氧化氢、对薄荷基(p-mentyl)过氧化氢或枯基过氧化氢，或二烃过氧化物或二芳基过氧化物，例如二叔丁基过氧化物或二枯基过氧化物。自由基引发剂可以基于单体的总重量的0.1-5wt%、优选0.15-4wt%、更优选0.2-3wt%、最优选0.25-2wt%的量用于本发明的乳液聚合方法中。

[0053] 本发明的体积平均粒径为80-1000nm的第一胶乳颗粒任选地具有选自酸官能团及其盐、酸酐或酰胺，硅烷官能团及其组合的官能团。通过使仅具有一个或多个烯属不饱和基团的非官能烯属不饱和化合物与具有酸官能团或其盐、酸酐或酰胺的烯属不饱和化合物和/或硅烷官能烯属不饱和化合物共聚将任选的官能团引入第一胶乳颗粒中。用于第一胶乳颗粒的制备的这样的官能单体的总量可以高达基于第一胶乳颗粒的单体总重量的5wt%。这样的官能单体的下限可以为基于第一胶乳颗粒的单体的总重量的0wt%、0.1wt%、0.2wt%、0.4wt%、0.5wt%、0.6wt%、0.7wt%、0.8wt%、0.9wt%或1wt%。这样的官能单体的总量的上限可以为基于第一胶乳颗粒的单体的总重量的4.5wt%、4.3wt%、4.0wt%、3.8wt%、3.6wt%、3.4wt%、3.2wt%、2.0wt%、1.9wt%或1.8wt%。

[0054] 本发明的第一胶乳颗粒可包含衍生自以下单体的结构单元：

[0055] i) 仅具有烯属不饱和官能团的非官能单体，其选自(甲基)丙烯酸烷基酯、乙烯基芳香族化合物、共轭二烯、乙烯酯、烯烃、乙烯基卤化物、(甲基)丙烯腈、亚烷基二(甲基)丙烯酸酯、二烯丙基亚烷基化合物、二烯丙基亚芳基化合物、二乙烯基亚芳基化合物、具有至少一个烯丙基和至少一个(甲基)丙烯酸酯基的化合物及其组合；和任选地

[0056] ii) 选自以下的官能单体：

[0057] -选自(甲基)丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、马来酸、富马酸、烯属不饱和磺酸、烯属不饱和含磷酸及其盐的酸官能单体；

[0058] -烯属不饱和烷氧基硅烷,优选乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷或(甲基)丙烯酰氧基烷基三烷氧基硅烷;

[0059] -(甲基)丙烯酰胺;

[0060] 及其组合。

[0061] 用于第一胶乳颗粒的非官能单体可以选自如上所述的用于第二胶乳颗粒的那些单体。用于本发明的第一胶乳颗粒的优选非官能单体可选自:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、丁二烯、异戊二烯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙酸乙烯酯、乙烯、丙烯、(甲基)丙烯腈、新癸酸乙烯酯、2-乙基己酸乙烯酯(2-ethylhexanoic acid vinyl ester)及其组合。

[0062] 包含磺酸盐、磺酸、磺酸酯、磺酰胺或磺酰卤基团的烯属不饱和磺酸单体的实例包括:乙烯基磺酸钠、(甲基)烯丙基磺酸钠、2-甲基-2-丙烯-1-磺酸钠盐和2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠盐、(甲基)丙烯酸3-磺基丙酯、 α -甲基苯乙烯磺酸钠、乙基苯乙烯磺酸钠、1-烯丙氧基-2-羟丙基磺酸钠。同样地,丙烯酸或甲基丙烯酸的直链或支链C₁-C₁₀-烷基磺酰胺是合适的。具有2-10个C原子的 ω -烯烃-1-磺酸也是合适的。其它实例包括:乙烯基磺酸、(甲代)烯丙基磺酸、甲代烯丙基磺酸、2-(甲基)丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸、2-丙烯酰胺基乙烷磺酸、2-丙烯酰氧基乙烷磺酸、2-甲基丙烯酰氧基乙烷磺酸、3-丙烯酰氧基丙烷磺酸、2,2-乙基己基氨基乙烷磺酸和2-甲基丙烯酰氧基丙烷磺酸、甲基丙烯酸磺基乙酯、甲基丙烯酸磺基丙酯、4-乙烯基苯磺酸钠、异丙烯基苯磺酸和乙烯基氧基苯磺酸。

[0063] 烯属不饱和含磷酸可以选自:乙烯基膦酸(和甲酯)、2-丙烯膦酸(和二乙基酯)、(甲基)丙烯酸2-羟乙基酯磷酸酯(phosphoric acid 2-hydroxyethyl (meth)acrylate ester)、2-(甲基丙烯酰氧基)乙基磷酸酯、 α -(二烷基膦酸酯)丙烯酸酯、 β -(二烷基膦酸酯)丙烯酸酯、二烷基膦酸酯(甲基)丙烯酸酯、N-(二烷基膦酸酯)(甲基)丙烯酰胺、二甲基(甲基丙烯酰氧基)甲基膦酸酯、二烷基乙基膦酸酯(如二甲基乙基膦酸酯、二乙基乙基膦酸酯、二异丙基乙基膦酸酯)、烯丙基膦酸和烯丙基膦酸单铵盐、二甲基-1-烯丙氧基甲基膦酸酯、二烷基乙基基醚膦酸酯(如2-乙烯基氧基乙基磷酸酯)、2-丁烯基膦酸二乙酯、双(2-甲基丙烯酰氧基乙基)磷酸酯、聚乙二醇单甲基丙烯酸酯的磷酸酯、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯的磷酸酯、对乙烯基苄基膦酸酯、二乙基苄基磷酸酯及其盐和酯。

[0064] 本发明的第一胶乳颗粒的水分散体可以通过如上所述的用于第二胶乳颗粒的乳液聚合制备。具体而言,乳液聚合在合适的表面活性剂和自由基引发剂的存在下进行。关于第一胶乳颗粒的乳液聚合,可以使用与上述相同的表面活性剂和自由基引发剂以及自由基引发剂的量。

[0065] 为了调整本发明的第一胶乳颗粒的粒径,与第二胶乳颗粒的制备中所公开的量相比,以更低的量使用表面活性剂。用于第一胶乳颗粒的制备的乳液聚合的表面活性剂的合适的量为基于单体的总重量的0.1-5wt%,优选0.15-4wt%,更优选0.2-3wt%,最优选0.25-2wt%。

[0066] 可选地或此外,第一胶乳颗粒的聚合可以在外部种子的存在下进行,以便调整第一胶乳颗粒的粒径。可以使用广泛的种子(seed lattices),例如聚丙烯酸烷基酯、聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯酸烷基酯共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物或其组合。种子胶乳的体积平均粒径可以在大于0和80nm之间的范围内,优选10-60nm,更优选15-55nm,最优选20-50nm。外部

种子可以以基于单体的总重量的0.05–5wt%、优选0.1–4wt%、更优选0.5–3.5wt%、最优选1–3wt%的量使用。

[0067] 第一胶乳颗粒的体积平均粒径的下限可以为90nm、100nm、105nm 或110nm,第一胶乳颗粒的体积平均粒径的上限可以为900nm、800nm、700nm、600nm、500nm、400nm、350nm、300nm、270nm、250nm、230nm、210nm或200nm。

[0068] 如上所述,为了提供含有本发明所要求的相对量的第一和第二胶乳颗粒的本发明的聚合物胶乳组合物,可以将第一胶乳颗粒的水性分散体和第二胶乳颗粒的水分散体以各自的量合并并混合。

[0069] 本发明的聚合物胶乳组合物可用于配制纤维应用组合物。本发明的纤维应用组合物可以选自:水性组合物,其固含量为基于组合物的总重量的5–50wt%,优选5–19wt%或20–30wt%或40–50wt%;或粉末组合物,其包含干燥形式的本发明聚合物胶乳组合物。

[0070] 固含量为5–19wt%的水性组合物特别适用于喷涂到非织物或肩垫上。固含量为20–30wt%的纤维应用组合物特别适用于泡沫浸渍(foam impregnation),例如用于制备尿布或衬里。固含量为40–50wt%的纤维应用组合物特别适用于浴浸渍(bath impregnations),例如用于合成皮革基底的制备。

[0071] 粉末组合物形式的纤维应用组合物特别适合作为粘合剂用于制备包含纤维材料的成型制品。

[0072] 本发明的一个特别的优点是本发明的胶乳组合物在没有任何外部交联剂的存在下在纤维上聚结并且干燥后为纤维结构提供足够的强度。因此,特别优选的是,本申请的纤维应用组合物不含有与环氧基团反应的外部交联剂,该外部交联剂选自多胺、非胶乳多元酸、聚硫醇和非胶乳聚酐。本发明的聚合物胶乳组合物或纤维应用组合物可用于粘合纤维。

[0073] 合适的纤维可以选自:合成纤维,优选聚酯纤维、聚酰胺纤维、聚丙烯纤维和聚乙烯纤维;矿物纤维,优选玻璃纤维和陶瓷纤维;碳纤维;天然纤维,优选纤维素纤维、棉纤维、羊毛纤维、麻纤维和木纤维。

[0074] 纤维可以以选自织物和非织物的纤维结构的形式存在。因此,本发明还涉及选自织物和非织物的纤维结构,其包含本发明的聚合物胶乳组合物的干燥残余物或本发明的纤维应用组合物的干燥残余物。

[0075] 纤维结构可以选自:纸巾、卫生纸、家用纸、湿巾、尿布、衬里、填塞物、肩垫、合成皮革基材、织物支持的手套(textile-supported glove) 和木纤维板。

[0076] 根据最终用途,本发明的纤维应用组合物可以应用于本领域技术人员已知的各种纤维基结构(fibre based structures)。

[0077] 例如,应用组合物可以通过喷涂、棒式涂布(bar coating)或辊涂来施用。或者可采用泡沫涂布通过例如使用棒或刀将泡沫施加到待涂覆的基底。也可以通过将基材引导到两个辊之间来用泡沫浸渍基材,其中泡沫组合物被进料到由辊形成的辊隙(nip)。

[0078] 现在将参照以下实施例更详细地描述本发明。

[0079] 在实施例中使用了以下缩写词:

[0080] 缩写词列表:

缩写词	
BA	丙烯酸丁酯

MMA	甲基丙烯酸甲酯
AAm	丙烯酰胺
AS	丙烯酸
MAS	甲基丙烯酸
VS	乙烯基磺酸盐
VTMO	乙烯基三甲氧基硅烷
VAM	乙酸乙烯酯单体
STY	苯乙烯
GMA	甲基丙烯酸缩水甘油酯
DAAM	双丙酮丙烯酰胺
ADH	己二酸二酰肼
PS	粒径
PL-PSDA	聚合物实验室-粒径分布分析仪
D _v	体积平均粒径
Visc.	粘度
Brookf.	布氏粘度计
TSC	总固含量

[0082] 物理参数的确定:

[0083] 通过测定总固含量 (TSC)、pH值、粘度 (Brookfield LVT) 和粒径 (PL-PSDA) 来表征分散体。

[0084] 总固含量 (TSC) 的测定:

[0085] 总固含量的测定基于重量分析法 (gravimetric method)。在分析天平上称取1-2g 分散体放入涂焦油的 (tarred) 铝盘中。将该盘在循环空气烘箱中在 120℃下保存1小时,直达到到恒定质量。冷却至室温后,再次测定最终重量。固含量按如下计算:

$$\text{m}_{\text{初始}} - \text{m}_{\text{最终}}$$

[0086]

$$\text{TSC} = \frac{\text{m}_{\text{初始}} - \text{m}_{\text{最终}}}{\text{m}_{\text{初始}}} \times 100 \%, \quad \text{m}_{\text{初始}} = \text{初始重量}, \quad \text{m}_{\text{最终}} = \text{干燥后的重量}$$

[0087]

$$\text{m}_{\text{初始}}$$

[0088] pH值的测定:

[0089] 根据DIN ISO 976测定pH值。用缓冲溶液进行二点校准后,将Schott CG 840pH计的电极在23℃浸入分散体中,将显示器上的恒定值记录为pH 值。

[0090] 粘度测定:

[0091] 在23℃下使用Brookfield LVT粘度计测定粘度。将约220ml液体(没有气泡)装入250ml烧杯中,将粘度计的转子浸入至标记。然后打开粘度计,约1分钟后记录值,直到其恒定。粘度范围决定了转子和转速的选择以及用记录值计算粘度的系数。关于转子和每分钟转数的信息显示在表2和表 4中的括号中。

[0092] 1-90mPas (转子1/60转/分钟)

[0093] 20-180mPas (转子1/30转/分钟)

- [0094] 100–900mPas (转子1/6转/分钟)
- [0095] 500–4500mPas (转子2/6转/分钟)
- [0096] 2000–18000mPas (转子3/6转/分钟)
- [0097] 粒径测定：

[0098] 使用Polymer Laboratories公司生产的粒径分布分析仪 (PL-PSDA) 测定粒径。颗粒的分离基于活塞式流动 (CHDF) 中流体动力分级的原理。由于活塞流中的速度分布，颗粒的保留时间随粒径的减小而增加。分级后，用UV-检测器检测颗粒。通过使用Duke Scientific公司生产的平均粒径不同的聚合物分散体标准物进行校准获得粒径与保留时间的相互关系。

[0099] 来自分散液的样品用洗脱液 (PL提供的浓缩物) 稀释两次，两次稀释通过将1滴分散液加入至5ml洗脱液中，然后将6–10滴该稀释液再次加入至 5ml洗脱液中来完成，所有操作均在23°C下进行。将装有稀释液的封闭的小玻璃瓶放置在PL-PSDA的自动进样器中，并通过装置使三份样品 (three portions) 通过柱2来测量该三份样品。粗颗粒分散体和细颗粒分散体的体积平均粒径 (D_v) 的平均值由3个单独的读数确定，并分别列于表2和表4 中。

实施例：

- [0100] 粗基础聚合物分散体的制备：

[0101] 通过种子半连续乳液聚合制备粗基础聚合物分散体。聚合反应在具有回流冷凝器、桨式搅拌器和热电偶的2L六颈玻璃反应器中进行，该反应器被置于具有温度控制装置的恒温器Lauda Proline P26中。

[0102] 向反应器中加入427g去离子水、3.4g仲 ($C_{13}-C_{17}$) 烷基磺酸钠 (TSC 30%)、0.1g磷酸三钾和42.5g丙烯酸酯种子分散体 (TSC 30%，体积平均粒径35nm) 并加热至80°C。注射加入 (shot addition) 10.2g过二硫酸钠溶液 (TSC 5%) 5分钟后，在80°C下在300分钟内平行加入93.8g过氧二硫酸钠溶液 (TSC 5%) 和具有根据表1的组成的单体预乳液。在添加结束之后，用5g 去离子水冲洗预乳液容器，并将反应器内容物在80°C下搅拌210分钟。添加结束30分钟后，一次性注射加入2.9g过氧化氢溶液 (TSC 35%)，添加结束120分钟后，在90分钟内加入20.4g偏重亚硫酸钠溶液 (TSC 5%)。然后将反应混合物冷却至室温，并在通过过滤网 (90 μm) 筛分前加入0.4g石蜡油基消泡剂。

[0103] 通过测定总固含量 (TSC)、pH值、粘度 (Brookfield LVT) 和粒径 (PL-PSDA) 来表征分散体。所述值列于表2。

- [0104] 粗基础聚合物 表1

- [0105] 预乳液的组成 [g]

[0106]

粗乳液	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
去离子水	360.3	361.2	361.4	360.2	361.1	361.4	329.5	288.4	360.1	288.5
乳化剂 30%*	39.3	39.3	39.3	39.3	39.3	39.3	39.3	39.3	39.3	39.3
VAM 100%	764.5	733.9	733.9	764.5	733.9	733.9	744.1	744.1	759.4	744.1
BA 100%	233.1	233.1	242.3	222.9	222.9	232.1	233.1	222.9	222.9	243.3
VS 25%	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2

[0107]

AS 100%	9.2	9.2	/	9.2	9.2	/	9.2	9.2	9.2	9.2
AAm 50%	20.4	20.4	20.4	20.4	20.4	20.4	20.4	20.4	20.4	20.4
VTMO 100%	/	/	/	10.3	10.3	10.2	10.2	10.3	15.5	/
GMA 97%	/	31.6	31.6	/	31.6	31.6	/	/	/	/
DAAM 100%	/	/	/	/	/	/	10.2	20.4	/	10.2

[0108] * (C₁₀-C₁₄) 烷基醚硫酸钠 (3-10环氧乙烷)

[0109] 粗基础聚合物特性：

[0110] 表2

	共聚单体组成 [wt.-%]	TSC [%]	pH	粘度 Brookf. LVT [mPas]	PS (Dv) PL PSDA [nm]
[0111]	1 74.95%VAM/22.85%BA 1%Aam/0.3%VS/0.9%AS	49.5	2.2	1022 (2/6)	139
	2 71.95%VAM/22.85%BA 1%Aam/0.3%VS/0.9%AS 3%GMA	50.9	2.4	1506 (2/6)	138
	3 71.95%VAM/23.75%BA 1%Aam/0.3%VS/3%GMA	50.3	2.3	1215 (2/6)	137
	4 74.95%VAM/21.85%BA 1%Aam/0.3%VS/1%VTMO 0.9%AS	49.4	2.3	101 (1/30)	140
	5 71.95%VAM/21.85%BA 1%Aam/0.3%VS/1%VTMO 0.9%AS/3%GMA	49.9	2.2	150 (1/6)	143
	6 71.95%VAM/22.75%BA 1%Aam/0.3%VS/1%VTMO 3%GMA	50.2	2.5	255 (1/6)	133
	7 72.95%VAM/22.85%BA 1%AAm/0.3%VS/1%VTMO	50.8	2.9	200 (1/6)	136
[0112]	8 0.9%AS/1%DAAM				
	9 72.95%VAM/21.85%BA 1%AAm/0.3%VS/1%VTMO 0.9%AS/2%DAAM	49.2	3.4	85 (1/60)	143
	10 74.45%VAM/21.85%BA 1%Aam/0.3%VS 1.5%VTMO/0.9%AS	49.7	2.3	190 (1/6)	141
	10 72.95%VAM/23.85%BA 1%AAM/0.3%VS 0.9%AS/1%DAAM	49.7	3.2	1246(2/6)	132

[0113] 细颗粒分散体的制备：

[0114] 通过内部成核的半连续乳液聚合制备细颗粒分散体。聚合反应在具有回流冷凝器、桨式搅拌器和热电偶的2L六颈玻璃反应器中进行，该反应器被放置在具有温度控制装

置的恒温器Lauda Proline P26中。

[0115] 向反应器中加入694.5g去离子水和58.8g (C₁₂-C₁₆) 烷基硫酸钠(TSC 30%)，并加热至80℃。注射加入27.6g过二硫酸铵溶液(TSC 5%)，然后加入7.8g去离子水用于清洗，5分钟后，在80℃下在120分钟内加入具有根据表3a的组成的单体预乳液。预乳液的添加完成后，用7.9g去离子水冲洗预乳液容器，并将反应器内容物在80℃下搅拌90分钟。然后将反应混合物冷却至室温，并加入2.0g杀生物剂(CIT/MIT 1.5%溶液)，然后通过过滤网(90μm)筛分。将反应器和筛用34.5g去离子水冲洗，冲洗液合并到分散体中。

[0116] 为了制备具有较大粒径的分散体，减少了反应器装料中乳化剂的量。然后在室温下在杀生物剂加入之前加入被减去的量的乳化剂，以确保相同的最终组成。

[0117] 105:28.0g反应器装料/30.8g杀生物剂之前

[0118] 106:14.0g反应器装料/44.8g杀生物剂之前

[0119] 细颗粒聚合物分散体 表3a

[0120] 预乳液的组成[g]

[0121]	细颗粒分散体	101	102	103	104	105	106	107	108
	去离子水	628.4	632.7	632.7	632.7	637.0	637.0	637.0	637.0
	乳化剂30%*	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4
	MMA100%	276.8	216.8	216.8	216.8	216.8	216.8	216.8	205.1
	BA 100%	316.9	316.9	256.9	316.9	256.9	256.9	260.2	256.9
	MAS 100%	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	3.0	18.0
	GMA 97%		61.9	123.7	61.9	123.7	123.7	123.7	123.7
	DAAM 100%								
	VTMO 100%								
	VAM 100%								
	STY 100%								

[0122] 表3a(续)

[0123]	原料	109	110	111	112	113	114
	去离子水	637.0	637.0	641.3	628.4	628.4	628.4
	乳化剂30%*	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4
	MMA100%			156.8	291.8	306.8	216.8
	BA 100%	256.9	256.9	256.9	256.9	256.9	256.9
	MAS 100%	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3
	GMA 97%	123.7	123.7	185.6			
	DAAM 100%				45.0	30.0	
	VTMO 100%						120.0
	VAM 100%	216.8					
	STY 100%		216.8				

[0124] *(C₁₂-C₁₆) 烷基硫酸钠(TSC 30%)

[0125] 由于粘度的限制，为了制备具有更高DAAM含量(>10phm)的分散体，固含量必须降低到20%TSC。如下制备这些分散体。

[0126] 向反应器中加入463g去离子水和39.2g(C₁₂-C₁₆)烷基硫酸钠(TSC 30%)，并加热至80℃。注射加入18.4g过二硫酸铵溶液(TSC 5%)，然后加入5.2g去离子水用于清洗，5分钟后，在80℃下在120分钟内添加具有根据表3b的组成的单体预乳液。预乳液的添加完成后，用5.2g去离子水冲洗预乳液容器，并将反应器内容物在80℃下搅拌90分钟。然后将反应混合物冷却至室温，并加入1.3g杀生物剂(CIT/MIT 1.5%溶液)，然后通过过滤网(90μm)筛分。将反应器和筛用23.0g去离子水冲洗，冲洗液合并到分散体中。

[0127] 细颗粒反应性聚合物分散体 表3b

[0128] 预乳液的组成[g]

[0129]	原料	115	116
	去离子水	1110.2	1109.8
	乳化剂30%*	4.9	4.9
	MMA100%	184.5	144.5
	BA 100%	171.3	171.3
	MAS 100%	4.2	4.2
	DAAM 100%	40.4	80.8

[0130] *(C₁₂-C₁₆)烷基硫酸钠(TSC 30%)

[0131] 通过测定总固含量(TSC)、pH值、粘度(Brookfield LVT)和粒径(PL-PSDA)来表征分散体。所述值列于表4。

[0132] 细颗粒分散体特性 表4

[0133]	共聚单体组成 [wt.-%]	TSC [%]	pH	粘度	PS (Dv) PL PSDA [nm]
				Brookf. LVT [mPas]	
101	52.8BA/46.2 MMA/1.0MAS	29.4	3.3	1358 (2/6)	29
102	52.8BA/36.2 MMA/1.0MAS/10GMA	30.1	3.9	234 (1/6)	32
103	42.8BA/36.2 MMA/1.0MAS/20GMA	30.1	4.3	417 (2/6)	20
104	52.8BA/36.2 MMA/1.0MAS/10GMA	29.6	3.5	458 (1/6)	22
105	42.8BA/36.2 MMA/1.0MAS/20GMA	29.9	4.8	71 (1/60)	34
106	42.8BA/36.2 MMA/1.0MAS/20GMA	29.8	4.5	25 (1/60)	45
107	43.4BA/36.1 MMA/0.5MAS/20GMA	30.0	4.3	579 (2/6)	11
108	42.8BA/34.2 MMA/3.0MAS/20GMA	30.1	4.1	250 (1/6)	28
109	42.8BA/36.2 VAM/1.0MAS/20GMA	29.7	3.9	155 (1/6)	27
110	42.8BA/36.2 STY/1.0MAS/20GMA	30.1	4.0	256 (1/6)	32
111	42.8BA/26.2 MMA/1.0MAS/30GMA	30.0	4.6	321 (1/6)	29
112	42.8BA/48.7 MMA/1.0MAS/7.5 DAAM	29.5	3.4	6616 (3/6)	30

[0134]	113	42.8BA/51.2 MMA/1.0MAS/5.0 DAAM	29.6	4.2	3013 (2/6)	28
	114	42.8BA/36.2MMA/1.0 MAS/20 VTMO	29.0	2.7	26 (1/60)	38
	115	42.8BA/46.2 MMA/1.0MAS/10 DAAM	19.6	3.8	11 (1/60)	11
	116	42.8BA/36.2 MMA/1.0MAS/20DAAM	19.8	3.7	12 (1/60)	9

[0135] 参考例 (RE) 1-10、比较例 (CE) 1-15、实施例 (Ex) 1-14

[0136] 基础聚合物分散体的共混物通过称量表5中 (湿/湿(g)) 给定量的各自的粗颗粒和细颗粒分散体来制备。在DAAM作为反应性共聚单体的情况下,再溶解上述量的ADH。使用含有10%的合成纤维(聚酯)的纤维素纤维预结合原料抓绒布(fleece) (单位面积重量为60g/m²) 作为基材。施用前将基础聚合物分散体或共混物用去离子水稀释至总固含量为8%。然后将稀释的分散体通过2个宽度为50cm的橡胶涂覆的滚筒(rubber coated cylinders) (Lab Foulard Fa.Masis) 转移到预结合的原料抓绒布上。将约100g 稀释的分散体放置在2个辊的辊隙中,并且通过使原料抓绒布片(30cm× 30cm) 在2巴的接触压力下以1.2m/分钟的速度经过辊隙来浸渍原料抓绒布片。将湿的经浸渍的抓绒布在90℃下干燥5分钟,然后在140℃下在循环空气烘箱中干燥5分钟。冷却至室温后,将抓绒布重新称重。涂层重量根据重量差(12-13g/m²) 计算。为了测定拉伸强度,从每片抓绒布中切下5个带条(50mm× 200mm),并储存在标准条件下(23℃, 相对空气湿度为50%, 根据DIN EN ISO 139) 的环境受控的空间中。为了确定湿强度,将带条在去离子水中存放30秒。然后立即在具有100mm夹持长度的Instron 5965上以100mm/分钟的速度测量的拉伸强度。在表5中给出了在去离子水中存放后的断裂伸长率[%] 和拉伸强度[N/50mm] 的值。

[0137] 撕裂强度概述 表5

[0138] 无VTMO的基础聚合物;反应性共聚单体GMA

实施例	分散体	混合 湿/湿	混合 千/千	反应性共聚单体	湿撕裂强度
[0139]	RE 1	1	100:0	50:0	0% GMA
	RE 2	2	100:0	50:0	3% GMA
	RE 3	3	100:0	50:0	3% GMA

[0140]	CE 1	1 + 2	50:50	25:25	1.5% GMA	16.4% / 21.1 N/50 mm
	CE 2	1 + 3	50:50	25:25	1.5% GMA	18.1% / 24.4 N/50 mm

[0141] 具有VTMO的基础聚合物;反应性共聚单体GMA

实施例	分散体	混合 湿/湿	混合 千/千	反应性共聚单体	湿撕裂强度
[0142]	RE 4	4	100:0	50:0	0% GMA
	RE 5	5	100:0	50:0	3% GMA
	RE 6	6	100:0	50:0	3% GMA
	CE 3	4 + 5	50:50	25:25	1.5% GMA
	CE 4	4 + 6	50:50	25:25	1.5% GMA

[0143] 无VTMO的基础聚合物;反应性共聚单体GMA

实施例	分散体	混合 湿/湿	混合 干/干	反应性共聚单 体	湿撕裂强度
[0144]	RE 1	1	100:0	50:0	0% GMA
	RE 2	2	100:0	50:0	3% GMA
	Ex 1	1 + 102	80:20	40:6	1.3% GMA
	Ex 2	1 + 102	60:40	30:12	2.9% GMA
	Ex 3	1 + 103	80:20	40:6	2.6% GMA

[0145] 具有VTMO的基础聚合物;反应物共聚单体GMA

实施例	分散体	混合 湿/湿	混合 干/干	反应性共聚单 体	湿撕裂强度
[0146]	RE 4	4	100:0	50:0	0% GMA
	RE 5	5	100:0	50:0	3% GMA
	CE 5	4 + 101	80:20	40:6	0% GMA
	Ex 4	4 + 102	80:20	40:6	1.3% GMA
	Ex 5	4 + 102	60:40	30:12	2.9% GMA
	Ex 6	4 + 104	80:20	40:6	1.3% GMA
	Ex 7	4 + 103	80:20	40:6	2.6% GMA
	Ex 8	4 + 105	80:20	40:6	2.6% GMA
	Ex 9	4 + 106	80:20	40:6	2.6% GMA
	Ex 10	4 + 107	80:20	40:6	2.6% GMA
	Ex 11	4 + 108	80:20	40:6	2.6% GMA
	Ex 12	4 + 109	80:20	40:6	2.6% GMA
[0147]	Ex 13	4 + 110	80:20	40:6	2.6% GMA
	Ex 14	4 + 111	90:10	45:3	1.9% GMA

[0148] 无VTMO的基础聚合物;反应性共聚单体DAAM

实施例	分散体	混合 湿/湿	混合 干/干	反应性共聚单 体	湿撕裂强度
[0149]	RE 1	1	100:0	50:0	0 % DAAM
	RE 10	10	100:0 + 0.25g ADH	50:0	1% DAAM
	CE 6	1 + 112	120:30 + 0.34g ADH	60:9	0.98% DAAM

[0150] 具有VTMO的基础聚合物;反应性共聚物DAAM

实施例	分散体	混合 湿/湿	混合 干/干	反应性共聚单 体	湿撕裂强度
[0151]	RE 4	4	100:0	50:0	0 % DAAM 15.9% / 26.2 N/50 mm
	RE 7	7	100:0 + 0.25g ADH	50:0	1% DAAM 16.9% / 27.2 N/50 mm
	RE 8	8	100:0 + 0.50g ADH	50:0	2% DAAM 18.4% / 29.0 N/50 mm
	CE 5	4 + 101	80:20	40:6	0% DAAM 15.8% / 23.7 N/50 mm
	CE 7	4 + 113	80:20 + 0.15g ADH	40:6	0.65% DAAM 15.7% / 26.2 N/50 mm
	CE 8	4 + 113	70:30 + 0.25g ADH	35:9	1.02% DAAM 17.0% / 26.3 N/50 mm
	CE 9	4 + 112	120:30 + 0.67g ADH	60:9	0.98% DAAM 18.8% / 29.0 N/50 mm
	CE 10	4 + 115*	90:25 + 0.25g ADH	45:5	1.0% DAAM 17.3% / 27.8 N/50 mm
	CE 11	4 + 115*	80:50 + 0.5g ADH	40:10	2.0% DAAM 16.5% / 27.6 N/50 mm
	CE 12	4 + 116*	95:12,5 + 0.25g ADH	47,5:2,5	1.0% DAAM 16.6% / 25.8 N/50 mm
	CE 13	4 + 116*	90:25 + 0.5g ADH	45:5	2.0% DAAM 17.7% / 27.4 N/50 mm

[0152] *TSC=20%而不是30%

[0153] 有/无VTMO的基础聚合物;反应性共聚单体VTMO

实施例	分散体	混合 湿/湿	混合 干/干	反应性共聚单 体	湿撕裂强度
[0154]	RE 1	1	100:0	50:0	0% VTMO 17.3% / 19.7 N/50 mm
	RE 4	4	100:0	50:0	1% VTMO 15.9% / 26.2 N/50 mm
	RE 9	9	100:0	50:0	1.5% VTMO 17.0% / 25.2 N/50 mm
	CE 14	1 + 114	80:20	40:6	2.6% VTMO 16.9% / 21.4 N/50 mm
	CE 15	4 + 114	80:20	40:6	3.47% VTMO 17.0% / 25.3 N/50 mm

[0155] 参考例11-13、实施例15-17

[0156] 为了表明本发明的构思可应用于宽范围的粗颗粒分散体中,商业胶乳组合物(基于羧基丁腈橡胶、苯乙烯丙烯酸共聚物胶乳或羧基丁苯橡胶)与细颗粒分散体按表6中给出的重量比混合。按如上所述测试涂覆的抓绒布产品的湿撕裂强度。数据也列于表6。

[0157] 将构思转用到其他基础聚合物;反应性共聚单体GMA

[0158] 表6:

实施例	分散体	混合 湿/湿	混合 干/干	反应性共聚 单体	湿撕裂强度 [5 Min 140°C]
[0159]	RE 11	Litex N 3415 M* (150 nm)	100:0	47.5:0	0% GMA 19.6% / 21.0 N/50 mm
	Ex 15	Litex N 3415 M* + 103	80:20	38:6	2.7% GMA 21.3% / 28.4 N/50 mm
	RE 12	Revacryl X 6300* (160 nm)	100:0	50:0	0% GMA 17.5% / 29.9 N/50 mm
	Ex 16	Revacryl X 6300* + 103	80:20	40:6	2.6% GMA 19.6% / 36.3 N/50 mm
	RE 13	Litex T54X20* (170 nm)	100:0	52.5:0	0% GMA 19.7% / 25.6 N/50 mm
	Ex 17	Litex T 54X20* + 103	80:20	42:6	2.5% GMA 19.3% / 30.1 N/50 mm

[0160] *可从德国马尔的Synthomer Deutschland GmbH购得

[0161] 比较RE 1-6、CE 1-4和Ex 1-14可以看出,无论使用单独的环氧官能粗胶乳还是使用无环氧官能团的粗胶乳与具有环氧官能团的粗胶乳的混合物,将环氧官能团掺入粗胶乳颗粒均使湿撕裂强度提高了一点儿。但是,本发明的实施例显示如果将环氧官能团掺入小粒径胶乳中,湿撕裂强度则有相当大的提高。

[0162] 从CE 5-15中可以明显的看出,这种效果并不仅仅基于混合具有不同粒径的胶乳。如果具有小粒径的胶乳不具有环氧官能团(CE 5)或具有DAAM(CE 6-13)或VTMO(CE 14、15),则与使用单独的粗颗粒胶乳相比,没有实现任何改善。

[0163] 与现有技术的教导相反,不能通过混合具有相应反应性官能团的胶乳提高湿撕裂强度。粗分散体1和4具有羧酸基团并且没有环氧基团。粗分散体2和5具有羧酸基团和环氧基团,而粗分散体3和6不具有羧酸基团但具有环氧基团。在RE 1-6和CE 1-4行中,仅具有环氧基团的RE 3和RE 6实现了最佳的湿撕裂强度(但是与RE 4相比没有改善)。具有羧酸基团和环氧基团的组合物(RE 2、CE1、CE2、RE 5、CE3、CE4)具有较低的湿撕裂强度或者至少不具有更好的湿撕裂强度。因此,羧酸基团和环氧基团之间的可能的交联反应似乎对湿撕裂强度没有积极的影响。因此,羧酸基团的存在不是必需的,但可以改善胶乳的水分散性。

[0164] 此外,实施例7、10和11的相似的湿撕裂强度值表明与酸含量无关,实施例7、10和11基于相同的粗基础聚合物(分散体4)与小粒径分散体以相同混合比混合得到的共混物。实施例7包含分散体103(1wt% MAS),实施例10包含分散体107(0.5wt% MAS)和实施例11包含分散体108(3wt% MAS,重量百分比基于单体的总重量)。

[0165] 最后,RE 11-13和Ex 15-17表明,只要小粒径胶乳具有环氧官能团,本发明的构思就可应用于宽范围的粗胶乳。