

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08F 2/16
C09J151/06



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 00800180.4

[45] 授权公告日 2003 年 10 月 15 日 [11] 授权公告号 CN 1124286C

[22] 申请日 2000.2.15 [21] 申请号 00800180.4
[30] 优先权
[32] 1999. 2. 18 [33] JP [31] 39360/1999
[32] 1999. 7. 12 [33] JP [31] 198070/1999
[86] 国际申请 PCT/JP00/00809 2000.2.15
[87] 国际公布 WO00/49054 日 2000.8.24
[85] 进入国家阶段日期 2000.10.18
[71] 专利权人 科尼希株式会社
地址 日本大阪府
[72] 发明人 折口俊树 小川慎太郎
审查员 林 琳

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
代理人 宋 莉

权利要求书 1 页 说明书 15 页

[54] 发明名称 基于醋酸乙烯酯树脂的乳液的制备方法,以及含水粘合剂

[57] 摘要

一种在乙烯/醋酸乙烯酯共聚物树脂的乳液中,通过使醋酸乙烯酯进行种子聚合而制备醋酸乙烯酯树脂乳液的方法,该方法包括向体系中加入醋酸乙烯酯同时进行种子聚合的步骤,以及在种子聚合之前或之后,向体系中加入非醋酸乙烯酯的可聚合不饱和单体的步骤。基于 100 重量份醋酸乙烯酯的量,非醋酸乙烯酯的可聚合单体的用量例如为约 0.05 ~ 10 重量份。作为所述可聚合单体,可使用至少一种选自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯基酯和乙烯基醚的单体。通过该方法,可得到即使完全不含增塑剂仍具有良好低温成膜性能和粘接强度,且即使在低温下放置仍具有高粘接强度的醋酸乙烯酯树脂乳液。

1. 一种在基于乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的乳液中，通过醋酸乙烯酯的种
子聚合，制备基于醋酸乙烯酯聚合物的乳液的方法，该方法包括在向体系
5 中加入醋酸乙烯酯同时进行种子聚合的步骤，以及在该步骤之前或之后，
向体系中加入选自丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、非醋酸乙烯酯的乙烯基酯、
乙烯基醚、芳香乙烯基化合物、不饱和羧酸酰胺、和不饱和腈中的至少一
种可聚合不饱和单体的步骤。
2. 权利要求 1 的基于醋酸乙烯酯聚合物的乳液的制备方法，其中在向
10 体系中加入醋酸乙烯酯同时进行种子聚合的步骤之前，进行向体系中加入
非醋酸乙烯酯的可聚合不饱和单体的步骤。
3. 权利要求 1 或 2 的基于醋酸乙烯酯聚合物的乳液的制备方法，其中
相对于 100 重量份醋酸乙烯酯的量，非醋酸乙烯酯的可聚合不饱和单体的
用量范围为 0.05 ~ 10 重量份。
- 15 4. 权利要求 1 至 3 任何一项的基于醋酸乙烯酯聚合物的乳液的制备方
法，其中至少一种选自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯基酯和乙烯基醚的
单体，用作非醋酸乙烯酯的可聚合不饱和单体。
5. 一种使用乙烯-醋酸乙烯酯共聚物树脂作为种子的包括醋酸乙烯酯
聚合物基乳液的水基粘合剂，该醋酸乙烯酯聚合物基乳液含有醋酸乙烯酯
20 和除了醋酸乙烯酯了至少一种可聚合不饱和单体的种子聚合物，其中该粘
合剂的正常粘合强度为 190kgf/cm^2 或更大，该粘合剂的保持率等于或大于
60%，其中保持率(%) = $[\text{低温}(5^\circ\text{C})\text{下的粘接强度}(\text{kgf/cm}^2)/\text{正常的粘接强度}(\text{kgf/cm}^2)] \times 100$ 。
6. 权利要求 5 的水基粘合剂，其基本上不含增塑剂。
- 25 7. 权利要求 5 或 6 的水基粘合剂，该粘合剂用于木工中。

基于醋酸乙烯酯树脂的乳液的制备方法，
以及含水粘合剂

5

技术领域

本发明涉及一种基于醋酸乙烯酯聚合物的乳液的制备方法，以及包括该基于醋酸乙烯酯聚合物的乳液的水基粘合剂。除粘合剂外，该基于醋酸乙烯酯聚合物的乳液还适用作例如涂料底料和涂敷剂。该水基粘合剂的优点在于它是不含增塑剂的水基粘合剂。

背景技术

基于醋酸乙烯酯聚合物的乳液已广泛用于例如粘合剂、木工油漆、纸张加工和纤维加工。然而，这种未处理的基于醋酸乙烯酯聚合物的乳液，具有较高的最低成膜温度，在许多场合必须与成膜助剂如挥发性增塑剂和有机溶剂结合使用。作为其中的增塑剂，使用的是邻苯二甲酸酯类等。然而近年来随着日益提高的环保意识，这些邻苯二甲酸酯类被认为是于环保不利的。于是研究了邻苯二甲酸酯类的替代物，例如更安全的增塑剂。然而，增塑剂实质上是 VOC 成分(挥发性有机化合物)，这些 VOC 成分，特别是用于房屋粘合剂中的，被怀疑是导致“新房综合症”(病态房屋综合症)的物质。因此，即使是在给环境带来较少危害的水基粘合剂中，由于增塑剂带来的 VOC 问题也已被指出。因此已有人提出过基于不含增塑剂的醋酸乙烯酯聚合物的乳液，但至今仍未获得在用于木工时具有高粘接强度，即使在低温下例如冬天时也可成膜的这种乳液。

本申请人在日本专利申请 No.9-270358 中提出了包含基于醋酸乙烯酯聚合物的乳液的木工用粘合剂，该乳液的获得是通过使基于乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的乳液与醋酸乙烯酯进行种子聚合，所述乳液的乙烯含量为 15 ~ 35 重量%。该工艺可获得以前从未有过良好性能，即该工艺可获得具有高粘接强度的乳液，并且即使在低温下例如在冬季，在不添加增塑剂时它也可成膜。然而，即使该仍存在缺点，即当在低温例如冬天固化时，其低温粘接缺点较低。若在这样的日常条件下，即粘合剂应用于粘合物上并在

低温如冬季或在寒冷的气候下固化, 不能获得所需的粘接强度, 则粘合剂的可靠性将大大丧失。

- 如上所述, 目前仍未有一种工艺能够提供不含增塑剂的水基粘合剂, 该粘合剂在低温下具有较高的成膜性能, 且在低温下能进行良好的粘接操作。
- 5 因此需要解决这些问题的工艺, 从公众的角度也是这样。

发明内容

- 因此, 本发明的一个目的是提供一种基于醋酸乙烯酯聚合物的乳液的制备方法, 该乳液在不含增塑剂下也具有令人满意的低温成膜性能和粘接强度, 即使在低温下固化时, 该乳液仍具有较高的粘接强度(低温粘接强度), 同时本发明还提供一种性能令人满意的、包含上述基于醋酸乙烯酯聚合物的乳液的水基粘合剂。
- 10

- 在经过对例如聚合、加工和实现上述目的的基于醋酸乙烯酯聚合物的乳液的改进(提高)工艺等多阶段研究之后, 本发明人发现了下述事实。具体地发现, 在通过使醋酸乙烯酯于基于乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的乳液中进行种子聚合, 而进行的基于醋酸乙烯酯聚合物的乳液的制备中, 在向基于乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的乳液中加入醋酸乙烯酯同时进行种子聚合步骤之前, 向体系中加入少量的丙烯酸丁酯(BA), 可解决通常的基于醋酸乙烯酯聚合物的乳液中所观察到的、低温下固化时粘接强度明显降低的现象。
- 15

- 此外, 当向基于乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的乳液中加入醋酸乙烯酯同时进行种子聚合步骤之后, 向体系中加入丙烯酸丁酯, 也可得到上述相同的操作性能和优点。猜想上述操作性能和优点是由于丙烯酸丁酯均聚物作为聚合物增塑剂的作用。然后用甲基丙烯酸丁酯(BMA)代替丙烯酸丁酯作了类似的试验, 本发明人发现, 这种情况下当在低温固化时, 可在较高的水平保持低温粘接强度。甲基丙烯酸丁酯的均聚物具有相对较高的成膜温度和玻璃化转变温度, 且不期望用作聚合物增塑剂。
- 20
- 25

- 相反, 当种子聚合进行的同时向体系中加入含醋酸乙烯酯和 BA 或 BMA 的混合物时(及通常的共聚合方法), 不能获得上述的操作性能和优点。在这些结果中, 第一个令人惊奇之处是, 不是当醋酸乙烯酯和 BA 等的混合物加入到体系中, 而是当向体系中加入醋酸乙烯酯, 同时进行种子聚合步骤之前或之后, 将独立于醋酸乙烯酯的 BA 等加入并结合到体系中, 并
- 30

使之进行聚合时,可获得上述的操作性能和优点。第二个令人惊奇之处是,本身为软单体、其聚合物可在低温下成膜的BA,以及本身为硬单体、其聚合物不能在低温下成膜的BMA,二者均可获得类似的操作性能和优点。

基于这些发现以及进一步在加入体系中的可聚合不饱和单体的类型和用量方面的研究,完成了本发明。

具体地,本发明提供一种基于醋酸乙烯酯聚合物的乳液的制备方法,该方法是通过在基于乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的乳液中进行醋酸乙烯酯的种子聚合,生成基于醋酸乙烯酯聚合物的乳液。该方法包括在向体系中加入醋酸乙烯酯的同时进行种子聚合的步骤,以及在该步骤之前或之后,向体系中加入非醋酸乙烯酯的可聚合不饱和单体的步骤。

按照该制备方法,在将获得的乳液用于粘合剂时,所得的粘合剂即使在不含增塑剂下也可产生令人满意的低温成膜性能、粘合性、粘接强度和粘接施工性能,并可防止通常工艺中所遇到的问题,即低温固化时,低温粘接强度明显降低的现象。

在上述的制备方法中,当向体系中加入非醋酸乙烯酯的可聚合不饱和单体的步骤,在向体系中加入醋酸乙烯酯同时进行种子聚合步骤之前进行时,特别地,可使低温固化时低温粘接强度的降低最小化。

相对于100重量份醋酸乙烯酯的量,用于制备方法中的非醋酸乙烯酯的可聚合不饱和单体的用量范围为0.05~10重量份。当非醋酸乙烯酯的可聚合不饱和单体的用量在上述范围内时,可获得特别令人满意的低温成膜性能、粘合性、粘接强度和粘接施工性能,同时防止了低温固化时低温粘接强度的明显降低,或使其最小化。

作为用于制备方法中的非醋酸乙烯酯的可聚合不饱和单体,至少可使用选自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯基酯和乙烯基醚的一种单体。这种类型单体的使用可使低温固化时低温粘接强度的降低最小化。

另一方面,本发明提供一种包含上述制备方法得到的基于醋酸乙烯酯聚合物的乳液的水基粘合剂。这种水基粘合剂即使在低温下也具有较高的粘接强度,例如其保持率等于或大于60%,其中保持率(%)=[低温(5℃)下的粘接强度(kgf/cm²)/正常的粘接强度(kgf/cm²)]×100。这种水基粘合剂为一种基于新概念的粘合剂,它即使在不含增塑剂下也具有令人满意的低温成膜性能、粘合性、粘接强度和粘接施工性能,并可防止通常工艺中所

遇到的问题,即低温固化时,低温粘接强度明显降低的现象。

优选的水基粘合剂基本上不包含增塑剂(挥发性增塑剂),如邻苯二甲酸酯类。这种水基粘合剂特别适用作木工用粘合剂。

本发明中的术语“种子聚合”用意广泛,它包括单体在聚合物乳液中的聚合。术语“丙烯酸”和“甲基丙烯酸”可一起称为“(甲基)丙烯酸”。

发明的最佳实施方式

按照本发明,基于乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的乳液用作种子乳液。构成乳液的乙烯-醋酸乙烯酯共聚物通常包括但不限于乙烯含量为5~40重量%的共聚物。其中特别地,乙烯含量为15~35重量%的共聚物,可提供较低的成膜温度并具有令人满意的粘接强度,为期望的。这种基于乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的乳液现在市场上广泛存在,并可很容易地商品购得。若需要的话,使用前用水稀释基于乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的乳液。

作为在所得的基于醋酸乙烯酯聚合物的乳液的总聚合物(总的固体成分)中的含量,乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的用量例如为约3~40重量%,优选约5~30重量%,更优选约10~25重量%。

在含有基于乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的乳液,以及优选地聚乙烯醇(PVA)作为保护胶体的水基乳液中,在聚合引发剂存在下进行种子聚合。

当聚乙烯醇并入聚合体系中时,聚乙烯醇起到种子聚合中的乳化剂的作用,并且所得的粘合剂在应用中具有改进的施工性能以及更高的粘接强度。

聚乙烯醇包括但不限于通常用于制备基于醋酸乙烯酯聚合物的乳液和基于乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的乳液的聚乙烯醇,还可以是改性的聚乙烯醇类,如乙酰丙酮化的聚乙烯醇。聚乙烯醇可以是部分皂化的聚乙烯醇,或者是完全皂化的聚乙烯醇。可以结合使用两种或多种具有不同分子量或不同皂化度的聚乙烯醇。

可在不对种子聚合的聚合性能以及作为粘合剂的粘合性能产生不利影响在范围内,适当地选择聚乙烯醇的用量,作为在所得的基于醋酸乙烯酯聚合物的乳液的总聚合物(总的固体成分)中的含量,聚乙烯醇的用量通常为例如约2~40重量%,优选约5~30重量%,更优选约8~25重量%。

在不对聚合性能以及作为粘合剂的粘合性能产生不利影响在范围内,

体系中还可含有非聚乙烯醇的其它保护胶体和表面活性剂(例如非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂和阳离子表面活性剂)。

聚合引发剂包括但不限于通常的引发剂,如过氧化氢、过氧化苯甲酰及其它有机过氧化物、过硫酸铵、过硫酸钾、过硫酸钠和偶氮二异丁腈。

- 5 这些引发剂还可作为氧化引发剂,与还原剂如酒石酸、次硫酸钠与甲醛的加合物、亚硫酸氢钠和抗坏血酸结合使用。相对于100重量份总的单体(醋酸乙烯酯和非醋酸乙烯酯的可聚合不饱和单体)重量,聚合引发剂的量例如为约0.05~2重量份。当使用氧化引发剂时,可根据例如引发剂的类型,适当地设定还原剂的比例。与其相关地,可向体系中加入少量的有机溶剂
- 10 如异丙醇和十二烷基硫醇作为链转移剂。

本发明制备方法的一个主要特征是包括向体系中加入醋酸乙烯酯同时进行种子聚合的步骤(以下简称作“步骤A”),以及在上述步骤之前或之后,向体系中加入非醋酸乙烯酯的可聚合不饱和单体(以下简称作其它单体)的步骤(以下简称作“步骤B”)。

- 15 在步骤A中,可将醋酸乙烯酯以批量方式、连续方式或间歇方式加入,从例如反应控制的难易角度考虑,其中优选连续或间歇加料方式。在加入到体系之前,可用保护胶体如聚乙烯醇的水溶液对醋酸乙烯酯进行混合并乳化。本发明并不排除在不破坏反应性和所得乳液粘接性能的范围内,在加入体系之前将非醋酸乙烯酯的可聚合不饱和单体与醋酸乙烯酯混合,
- 20 只要在向体系中加入醋酸乙烯酯同时进行种子聚合的步骤之前或之后,该方法包括向体系中加入非醋酸乙烯酯的可聚合不饱和单体的步骤即可。相对于所得基于醋酸乙烯酯聚合物的乳液的总聚合物量(总的固体成分),用于种子聚合的醋酸乙烯酯的量例如为约10~90重量%,优选约15~80重量%,更优选约40~75重量%。

- 25 步骤A中的聚合温度例如为约60~90℃,优选约70~85℃。

用于步骤B中的非醋酸乙烯酯的可聚合不饱和单体包括但不限于丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯基酯、乙烯基醚、芳族乙烯基化合物、不饱和羧酸酰胺、烯烃、二烯烃和不饱和腈。这些可聚合的不饱和单体可单独或结合使用。

- 30 作为丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,可使用任何通常公知的(甲基)丙烯酸酯。这种(甲基)丙烯酸酯的典型实例包括(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸

- 乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯和(甲基)丙烯酸的其它烷基酯类；(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯和(甲基)丙烯酸的其它羟烷基酯类，(甲基)丙烯酸甲氧基甲酯、(甲基)丙烯酸乙氧基甲酯和(甲基)丙烯酸的其它烷氧基烷基酯类，(甲基)丙烯酸缩水甘油酯，(甲基)丙烯酸与聚氧化亚乙基二醇、聚氧化亚丙基二醇和其它聚氧化亚烷基二醇的酯类(具有聚氧化亚烷基结构的丙烯酰基化合物或甲基丙烯酰基化合物)，以及其它的具有反应性官能团的(甲基)丙烯酸酯类。
- 10 作为乙烯基酯类，可使用任何通常公知的乙烯基酯类。这种乙烯基酯类的典型实例包括但不限于甲酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、己酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、辛酸乙烯酯、Veova 10(商品名，由 Shell Japan Ltd.生产)，和其它 $C_3 \sim C_{18}$ 脂族羧酸的乙烯酯；苯甲酸乙烯酯，和其它芳族羧酸的乙烯酯。
- 15 作为乙烯基醚类，可使用任何通常公知的乙烯基醚类。这种乙烯基醚类的典型实例包括但不限于甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、正丙基乙烯基醚、异丙基乙烯基醚、正丁基乙烯基醚、仲丁基乙烯基醚、叔丁基乙烯基醚、叔戊基乙烯基醚，和其它烷基乙烯基醚类。
- 芳族乙烯基化合物包括例如苯乙烯、乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯、N-乙烯基吡咯烷酮和乙烯基吡啶。不饱和羧酸酰胺包括但不限于(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、N-甲氧基甲基丙烯酰胺、N-甲氧基丁基丙烯酰胺和其它的(甲基)丙烯酰胺类。烯烃包括例如乙烯、丙烯、丁烯、异丁烯和戊烯。二烯烃包括例如丁二烯、异戊二烯和氯丁二烯。不饱和腈包括例如(甲基)丙烯腈。
- 20 在这些可聚合的不饱和单体中，优选使用至少一种选自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯基酯类和乙烯基醚类的单体。它们当中，特别优选使用(甲基)丙烯酸的烷基酯类[例如(甲基)丙烯酸的 $C_1 \sim C_{18}$ 烷基酯，特别是(甲基)丙烯酸的 $C_1 \sim C_{14}$ 烷基酯]和 $C_3 \sim C_{14}$ 脂族羧酸的乙烯酯类，因为这些单体在低温固化时的低温粘接强度降低地最小。除了其低温强度外，从令人满意地保持低温成膜性和形成膜的透明性角度考虑，更优选的单体是丙烯酸的 $C_3 \sim C_{12}$ 烷基酯和甲基丙烯酸的 $C_2 \sim C_8$ 烷基酯。
- 25 30

可适当地在不对粘接性能和乳液的其它性能产生不利影响的范围内选择其它单体的用量, 基于 100 重量份醋酸乙烯酯, 通常其它单体的用量范围为约 0.05 ~ 10 重量份。若其用量小于 0.05 重量份, 则低温固化时的粘接强度(低温粘接强度)可能降低, 若超过 10 重量份, 则正常的粘接强度可能会降低。上述范围中, 相对于 100 重量份醋酸乙烯酯, 当其它单体的用量范围为 0.1 ~ 7 重量份, 特别优选 0.5 ~ 4 重量份时, 粘接强度令人满意, 且低温固化时低温粘接强度降低最小。

短语“在步骤 A 之前进行步骤 B”是指在加入醋酸乙烯酯进行种子聚合之前向体系中加入其它单体。这种情况下, 可在有或无聚合引发剂下加入其它单体。或者等价地, 其它单体的聚合可在醋酸乙烯酯的聚合引发之前引发, 或者可与醋酸乙烯酯的聚合同时引发。可进行两步聚合, 其中其它单体聚合完成之后开始步骤 A[即其它单体的均聚物(当使用两种或多种其它单体时为共聚物)形成之后]。

相反, 短语“在步骤 A 之后进行步骤 B”是指在醋酸乙烯酯的加料完成后, 向体系中加入其它单体以使其它单体聚合。这种情况下, 可在醋酸乙烯酯的聚合完成后加入其它单体。

按照本发明, 设想其它单体的聚合是以这样的状态进行的, 即步骤 B 在步骤 A 之前进行和步骤 B 在步骤 A 之后进行的任一种情形下, 其它单体均占据了体系中总单体的大部分, 这与通常的向体系中加入醋酸乙烯酯和其它单体的混合物同时进行种子聚合的共聚合不同。

步骤 B 中其它单体的加料可以批量方式、连续方式或间歇方式进行, 其中优选可以尽量短的时间加入其它单体的加料方法, 如批量加料。加入体系之前, 其它单体可与保护胶体如聚乙烯醇的水溶液混合以进行乳化。步骤 B 中的温度类似于步骤 A 中的温度。在这一点上, 当步骤 B 在步骤 A 之前进行且其它单体的聚合在步骤 A 中引发时, 加入其它单体时的温度不受特别限制。

按照本发明, 当向体系中加入非醋酸乙烯酯的可聚合不饱和单体的步骤, 在向体系中加入醋酸乙烯酯同时进行种子聚合的步骤之前进行时, 特别地, 低温粘接强度的降低可最小化。

对于聚合反应器没有特别的限制, 可使用工业上常用的常压乳液聚合反应器。

按照本发明方法得到的最终基于醋酸乙烯酯聚合物的乳液，即使不含增塑剂，仍具有令人满意的低温成膜性能(例如其最低成膜温度低于 0℃)和高粘接强度。此外，基于醋酸乙烯酯聚合的乳液还具有的一个特征是，它可使低温固化时粘接强度的显著降低最小化，并具有较高的低温粘接强度。例如，所得含水乳液具有如下等式表示的保持率：

保持率(%) = [低温(5℃)下的粘接强度(kgf/cm²)/正常的粘接强度(kgf/cm²)] × 100，该保持率等于或大于 60%，优选等于或大于 80%。在某些条件下，可得到保持率等于或大于 90% 的含水乳液。例如，可通过在向体系中加入醋酸乙烯酯的同时进行种子聚合的步骤之前进行向体系中加入非醋酸乙烯酯的可聚合不饱和单体的步骤，得到这种保持率等于或大于 80% 的含水乳液。

术语“正常的粘接强度”，是指当所涉及的乳液用作木工粘合剂，且定义为按照日本工业标准(JIS) K 6852 测定的压缩-剪切粘接强度时的粘接强度。术语“低温(5℃)粘接强度”，是指当含水乳液用于木工，且定义为按照 JIS K 6852 测定的压缩-剪切粘接强度时的粘接强度，所不同的是将乳液和试片在 5℃ 下放置一天，随后在该温度下进行粘合和固化过程，并在此温度下测定压缩-剪切粘接强度。

按照本发明方法得到的基于醋酸乙烯酯聚合物的乳液，还具有的一个特征是，当乳液涂敷到粘合体上时可形成透明膜。

按照本发明，即使在低温下固化时也不会使低温粘接强度降低。这种现象的原因仍不完全清楚，但可证实地这是因为，如上所述，按照本发明的方法其它单体的聚合以这样的状态进行，即其它单体占据了体系中总单体的大部分，这导致形成的其它单体的均聚物(或者当使用两种或多种其它单体时，为共聚物)或其它单体和醋酸乙烯酯的嵌段共聚物占较高比例，因此导致形成的其它单体和醋酸乙烯酯的无规共聚物占较低比例。在这一点上，若仅在使用均聚物的玻璃化转变温度低于醋酸乙烯酯均聚物的丙烯酸酯时，观察到了上述的操作性能和优点，那么设想上述现象是如下所述导致的，即其它单体的均聚物在低温成膜过程中起到成膜助剂的作用，就象通常的增塑剂一样。然而这种假定是不成立的，因为即使在使用均聚物的玻璃化转变温度相对较高的单体，如甲基丙烯酸丁酯时，本发明同样有效。因此设想，在使用乙烯-醋酸乙烯酯共聚物作为种子的、特殊的种子聚合条

件下，形成了复杂的核壳结构，这构成了产生特征优点的某些要素，所述特征优点例如为成膜中温度依赖性的均一化。

按照本发明方法得到的基于醋酸乙烯酯聚合物的乳液，可不作处理地用作水基粘合剂。或者，这种水基粘合剂还可含有纤维素衍生物和其它作为增稠剂的水溶性聚合物，或者根据需要还可含有例如填料、溶剂、颜料、染料、防腐剂和防结皮剂(antiformer)。按照本发明优选实施方案的水基粘合剂基本上不含增塑剂(挥发性增塑剂)。术语“基本上不含(不包括)增塑剂”是指，本发明的范围不排除这样的情形，例如加入的颜料糊剂中含有增塑剂，增塑剂由此污染了粘合剂。

10 如此制得的水基粘合剂具有较高的粘接强度，且即使在低温下固化时粘接强度也不会降低，这对于木工用和纸张加工用的水基粘合剂来说是有利的，特别是对于木工用。基于固体含量，水基粘合剂中的总固体含量为例如约 25 ~ 70 重量%，优选约 30 ~ 60 重量%。

15 在按照本发明方法得到的基于醋酸乙烯酯聚合物的乳液中，当通过通常公知的工艺完全除去了其中的残留单体时，所得的水基粘合剂为“不含 VOC 的水基粘合剂”，并且该粘合剂具有这样的感觉，即它不仅对工业使用来说是安全的，而且对于学生使用和医疗使用来说也是安全的。此外，按照本发明方法得到的基于醋酸乙烯酯聚合物的乳液，不仅可用于粘合剂，而且还可用于涂料底料、涂敷剂和其它各种应用。

20 本发明方法可制得基于醋酸乙烯酯聚合物的乳液，该即使在不含增塑剂下仍具有令人满意的低温成膜性能和粘接强度，并且即使在低温下固化时其粘接强度也不会降低。

此外有利地，即使不含增塑剂，本发明的水基粘合剂也具有令人满意的低温成膜性能和粘接精确度，即使在低温下固化时它仍具有较高的粘接强度。

25 下面通过几个实施例进一步详细说明本发明，但实施例不是有意要限制本发明的范围。按照每一实施例得到的基于醋酸乙烯酯聚合物的乳液的物理性能，按照下述方法测定。

30 (最低成膜温度)

用成膜测试仪，按照 JIS K 6804(7.6: “最低成膜温度”)测定最低成膜

温度。

(粘度)

用 BH 型粘度计, 在 23 °C 和 10rpm 的条件下测定粘度。

(正常粘接强度)

- 5 测定当所得的乳液用作木工用粘合剂时的压缩-剪切粘接强度。用桦木片-桦木片作为测试片的组合, 按照 JIS K 6852 进行测试。检查粘合体上破坏的状态, 将破坏部分的面积与剪切面积的比率定义为材料破坏率(%)。

(低温粘接强度)

- 10 以与正常粘接强度相同的方式测定压缩-剪切粘接强度, 所不同的是将测试乳液和测试片在 5 °C 下冷却放置一天, 在 5 °C 下进行粘接和固化过程, 并在 5 °C 下测定压缩-剪切粘接强度。检查粘合体上破坏的状态, 将破坏部分的面积与剪切面积的比率定义为材料破坏率(%)。

(膜的透明性)

- 15 23 °C、50 % 相对湿度(RH)条件下, 将所得乳液以 100 μm 的厚度涂敷在玻璃板上, 并固化一天形成膜。按照下述标准用肉眼检测该膜的透明性。

O: 几乎透明

Δ: 模糊

X: 完全不透明

20

实施例 1

- 向配有搅拌器、回流冷凝器、滴液漏斗和温度计的反应器中加入 505 重量份水, 其中溶解有 55 重量份聚乙烯醇(PVA)(由 Kuraray Co., Ltd.生产, 商品名“Kuraray Poval PVA 224”)和 0.7 重量份酒石酸, 并使所得溶液保持
- 25 持在 80 °C。PVA 完全溶解后, 向溶液中加入 125 重量份乙烯-醋酸乙烯酯共聚物乳液(EVA 乳液)(由 Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha 生产, 商品名“Denka Supertex NS 100”, 固含量: 55 重量%)。将该溶液升温至 80 °C 后, 加入 6 重量份丙烯酸正丁酯(BA), 并将所得混合物搅拌 5 分钟。向所得的混合物中, 通过两个不同的滴液漏斗, 在 2 小时内连续地滴加催化
- 30 剂(1 重量份 35 重量%的过氧化氢水溶液溶解在 22 重量份水中形成的水溶液)和 285 重量份醋酸乙烯酯单体。加料完全后, 将所得的混合物再搅拌 1.5

小时，以完成聚合，由此得到基于醋酸乙烯酯聚合物的乳液。

实施例 2

以与实施例 1 相同的方式制备基于醋酸乙烯酯聚合物的乳液，所不同
5 的是用 9 重量份甲基丙烯酸正丁酯(BMA)代替 BA 作为其它单体。

实施例 3

以与实施例 1 相同的方式制备基于醋酸乙烯酯聚合物的乳液，所不同
10 的是用 12 重量份丙烯酸十二烷基酯(LA)代替 BA 作为其它单体。

实施例 4

以与实施例 1 相同的方式制备基于醋酸乙烯酯聚合物的乳液，所不同
的是用 12 重量份甲基丙烯酸 2-乙基己酯(2EHMA)代替 BA 作为其它单体。

15 实施例 5

以与实施例 1 相同的方式制备基于醋酸乙烯酯聚合物的乳液，所不同
的是用 12 重量份月桂酸乙烯酯(VL)代替 BA 作为其它单体。

实施例 6

20 以与实施例 1 相同的方式制备基于醋酸乙烯酯聚合物的乳液，所不同
的是用 125 重量份“Sumikaflex 401”(由 Sumitomo Chemical Industries, Co.,
Ltd.生产，商品名为“S-401”，固含量：55 重量%)代替 NS 100 作为 EVA
乳液。

25 实施例 7

以与实施例 1 相同的方式制备基于醋酸乙烯酯聚合物的乳液，所不同
的是用 125 重量份“Airflex 401”(A-401，由 Airproduct Co., Ltd.生产，固
含量：55 重量%)代替 NS 100 作为 EVA 乳液。

30 实施例 8

向配有搅拌器、回流冷凝器、滴液漏斗和温度计的反应器中加入 505

- 重量份水，其中溶解有 55 重量份 PVA(PVA 224，由 Kuraray Co., Ltd.生产)和 0.7 重量份酒石酸，并使所得溶液保持在 80 ℃。PVA 完全溶解后，向溶液中加入 125 重量份乙烯-醋酸乙烯酯共聚物乳液(EVA 乳液)(由 Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha 生产，商品名“Denka Supertex NS 100”，固含量：55 重量%)。将该溶液升温至 80 ℃后，加入 6 重量份丙烯酸正丁酯(BA)。向所得的混合物中，通过滴液漏斗在 30 分钟内连续地滴加催化剂(0.3 重量份 35 重量%的过氧化氢水溶液溶解在 7 重量份水中形成的水溶液)，以完成聚合。随后，向该混合物中通过两个不同的滴液漏斗，在 2 小时内连续地滴加催化剂(0.7 重量份 35 重量%的过氧化氢水溶液溶解在 15 重量份水中形成的水溶液)和 285 重量份醋酸乙烯酯单体。加料完全后，将所得的混合物再搅拌 1.5 小时，以完成聚合，由此得到基于醋酸乙烯酯聚合物的乳液。

实施例 9

- 15 向配有搅拌器、回流冷凝器、滴液漏斗和温度计的反应器中加入 505 重量份水，其中溶解有 55 重量份 PVA(由 Kuraray Co., Ltd.生产，PVA 224)和 0.7 重量份酒石酸，并使所得溶液保持在 80 ℃。PVA 完全溶解后，向溶液中加入 125 重量份乙烯-醋酸乙烯酯共聚物乳液(EVA 乳液)(由 Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha 生产，商品名“Denka Supertex NS 100”，固含量：55 重量%)。将该溶液升温至 80 ℃后，向所得的混合物中，通过两个不同的滴液漏斗，在 2 小时内连续地滴加催化剂(1 重量份 35 重量%的过氧化氢水溶液溶解在 22 重量份水中形成的水溶液)和 285 重量份醋酸乙烯酯单体。加料完全后，向该混合物中加入 6 重量份 BA，并将所得的混合物再搅拌 1.5 小时，以完成聚合，由此得到基于醋酸乙烯酯聚合物的乳液。

25

对比例 1

以与实施例 1 相同的方式制备基于醋酸乙烯酯聚合物的乳液，所不同的是未加 BA。

30

对比例 2

以与实施例 1 相同的方式制备基于醋酸乙烯酯聚合物的乳液，所不同

的是不是在加入醋酸乙烯酯单体之前向反应器中滴加 BA，而是将含有 BA 溶解于醋酸乙烯酯单体中的混合物滴加入反应器中。

参考实施例 1

- 5 用一种商品可得的基于醋酸乙烯酯聚合物的乳液(由 Konishi Co., Ltd., 生产, 基于醋酸乙烯酯均聚物的乳液)作为参考实施例 1, 基于总的聚合物重量, 该乳液含有 10 重量%的邻苯二甲酸二丁酯(增塑剂)。

 测定了按照实施例、对比例和参考实施例得到的基于醋酸乙烯酯聚合物的乳液的物理性能。结果列于表 1 中。在该表中, 保持率的值是按照上述等
10 式得到的。

表 1

聚合的组成成份 (重量份)	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	对比例1	对比例2	参考实施例1
水	505	505	505	505	505	505	505	505	505	505	505	
酒石酸	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	
PVA 224	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	
EVA	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	
乳液	NS100	NS100	NS100	NS100	NS100	S-401	A-401	NS100	NS100	NS100	NS100	
其它单体	BA	BMA	LA	2EHEMA	VL	BA	BA	BA	BA	-	BA	
单体量	6	9	12	12	12	6	6	6	6	-	6	
醋酸乙烯单体	285	285	285	285	285	285	285	285	285	285	285	
催化剂 (重量)	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	
非醋酸乙烯单体的加入方式*	A	A	A	A	A	A	A	B	C	未添加	D	-
最低成膜温度(℃)	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0	0
粘度(Pa.s)	55.0	56.0	56.0	55.0	55.0	54.0	54.0	54.0	56.0	54.0	55.0	52.0
正常粘接强度(kgf/cm)	210	200	205	190	210	210	210	210	210	195	190	200
材料破坏率(%)	50	50	45	45	50	50	50	50	50	50	50	40
低温粘接强度(kgf/cm)	200	160	164	152	147	200	195	200	147	100	95	170
材料破坏率(%)	50	40	40	40	40	50	50	50	30	20	20	40
保持率(%)	95	85	80	80	75	95	93	95	75	51	50	85
透明度	0	0	0	0	0	0	0	0	0	X	Δ	0

* A: 在加入醋酸乙烯酯之前以批量方式加入 B: 加入醋酸乙烯酯之前聚合

C: 在加入醋酸乙烯酯之后以批量方式加入 D: 以与醋酸乙烯酯混合物的形式滴加入

表1的数据显示,与商品可得的含增塑剂的基于醋酸乙烯酯聚合物的乳液(参考实施例1)相比,按照实施例制得的基于醋酸乙烯酯聚合物的乳液,具有较低的最低成膜温度并在粘接强度上表现相同。相反,与按照本发明的基于醋酸乙烯酯聚合物的乳液相比,按对比比例制得的基于醋酸乙烯酯聚合物的乳液,其低温粘接强度和保持率明显较差,尽管对比比例中的乳液也具有实施例样品的较低的成膜温度。