



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105073793 A

(43) 申请公布日 2015. 11. 18

-
- (21) 申请号 201480010703. 0 *C08J 7/00*(2006. 01)
- (22) 申请日 2014. 03. 12 *C08J 9/00*(2006. 01)
- (30) 优先权数据 *C08G 18/82*(2006. 01)
13161695. 5 2013. 03. 28 EP *C09J 7/02*(2006. 01)
- (85) PCT国际申请进入国家阶段日
2015. 08. 26
- (86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2014/054797 2014. 03. 12
- (87) PCT国际申请的公布数据
W02014/154483 DE 2014. 10. 02
- (71) 申请人 巴斯夫欧洲公司
地址 德国路德维希港
- (72) 发明人 I·皮奇 L·海克霍夫 M·兰弗特
P·舒勒 A·孔茨
- (74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限
公司 11285
代理人 苏萌 钟守期
- (51) Int. Cl.
C08F 6/22(2006. 01)

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称
利用可膨胀微球使聚合物分散体凝结的方法

(57) 摘要
使聚合物水分散体凝结的方法,其中所述聚合物水分散体包含至少一种分散于水相的聚合物,以及还包含可热膨胀的热塑性微球,所述聚合物分散体通过能量输入而凝结,并且凝结的组合物通过出口孔、优选喷嘴的形式输出。

1. 一种使聚合物水分散体凝结的方法,步骤是提供聚合物水分散体,其包含至少一种分散于水相的聚合物并且还包含可热膨胀的热塑性微球,通过能量输入使聚合物分散体凝结,以及通过出口孔、优选喷嘴的形式排出凝结的组合物。
2. 前述权利要求的方法,其中用于凝结的能量通过热输入和 / 或通过剪切输入。
3. 前述权利要求中任一项的方法,其中分散的聚合物为乳液聚合物或聚氨酯。
4. 前述权利要求中任一项的方法,其中分散的聚合物含有多于 40 重量%的(甲基)丙烯酸 C₁-C₂₀烷基酯。
5. 前述权利要求中任一项的方法,其中分散的聚合物的玻璃化转变温度为小于或等于 0°C。
6. 前述权利要求中任一项的方法,其中聚合物水分散体为粘合剂,更特别是压敏粘合剂。
7. 前述权利要求中任一项的方法,其中聚合物水分散体包含至少一种优选量为 1 至 40 重量%的增粘剂。
8. 前述权利要求中任一项的方法,其中聚合物分散体中的分散的聚合物的量为 20 至 75 重量%,聚合物分散体中的微球的量为 0.1 至 20 重量%,并且聚合物水分散体的总固含量优选为 30 至 80 重量%。
9. 前述权利要求中任一项的方法,其中微球具有带有包封于其中的发泡剂、优选异丁烷的热塑性聚合物的壳,所述微球在未膨胀状态下具有体积中值 D(0.5) 为 5 至 40 μm 的粒度。
10. 前述权利要求中任一项的方法,其中微球的壳由含有至少一种选自(甲基)丙烯酸酯单体、偏二卤乙烯单体、丙烯腈和乙烯基醚单体的烯键式不饱和单体的共聚物形成。
11. 前述权利要求中任一项的方法,其中微球的壳由含有(甲基)丙烯酸烷基酯、偏二氯乙烯和丙烯腈的单体或含有至少一种乙烯基醚单体和丙烯腈的单体的共聚物形成。
12. 前述权利要求中任一项的方法,其中微球的膨胀起始温度 T_{start} 为 40 至 140°C 并且最大膨胀温度 T_{max} 高于 T_{start} 且为 80 至 200°C。
13. 前述权利要求中任一项的方法,其中通过加热至 50 至 150°C、优选 60 至 110°C 的温度进行热凝结,和 / 或其中通过以 100 至 5000001/s 的剪切速率进行剪切而凝结。
14. 前述权利要求中任一项的方法,其中将凝结的组合物施用至至少一基材。
15. 前述权利要求的方法,其中聚合物分散体为粘合剂分散体,其以凝固的形式被施用到至少一种选自纸、板和卡片的基材上。
16. 前两项权利要求中任一项的方法,其中聚合物分散体为粘合剂分散体,其以凝结的形式施用至纸板包装盒的可密封区域并且纸板包装盒借助于所施用的凝结的粘合剂分散体而密封。
17. 一种可通过权利要求 14 至 16 中任一项的方法得到的涂覆基材。
18. 可热膨胀的热塑性微球用于使聚合物水分散体凝结的用途。

利用可膨胀微球使聚合物分散体凝结的方法

[0001] 本发明涉及一种使聚合物水分散体凝结的方法,其中聚合物水分散体包含分散于水相中的聚合物,以及还包含可热膨胀的热塑性微球,所述聚合物分散体通过能量输入而凝结,并且凝结的组合物通过出口孔输出。

[0002] 在工业规模上以连续涂装线来处理水性粘合剂,例如层压粘合剂和压敏黏合剂。在这些线上,使用合适的涂装系统将水性粘合剂以所需层厚度施用至快速移动的网状的载体(例如由纸或热塑性聚合物(聚合物膜)构成)。该操作之后必须尽可能快地干燥。为此目的,使经涂覆的载体以同样的速度通过干燥设备。在干燥后,通常将载体卷绕并随后进行进一步加工而形成自粘制品,更特别是通过印刷和被切成一定形状(format)。干燥需要非常大量的热。在干燥期间,粘结剂经成膜而形成内聚聚合物膜(coherent polymer film);干燥的持续时间和干燥条件同样影响所得聚合物膜的质量并因此还影响自粘制品的后续性能特性。

[0003] 热熔性粘合剂或简称热熔胶不含溶剂和水。它们被称为 100%体系。在无后续化学交联的情况下,热熔性粘合剂当然最高仅对其凝固温度的最大值具有耐热性,并且在无后续交联的情况下,粘合强度有限。虽然可以通过后续交联,例如通过使用环氧交联剂或异氰酸酯交联剂,或使用可 UV 交联热熔性粘合剂消除这些缺点,但所述后续交联在时间和/或设备方面牵涉到成本和复杂性的增加。

[0004] 因此,本发明的目的在于提供一种方法,其尽可能地将一方面使用热熔性粘合剂的特定的优点与基于分散体的粘合剂的特定的优点相结合,并且同时其尽可能使特定的缺点最小化。因此,本发明的具体的目的在于提供一种用于施用基于聚合物水分散体的粘合剂体系的方法,其可使聚合物分散体有针对性地(deliberately)凝结并且在合成期间没有显示出任何稳定性问题——也就是,在施用之前对于过早凝固是稳定的。使聚合物分散体有针对性的凝结的目的在于应尽可能地以与在热熔性体系的情况下相同的速度建立粘合强度。

[0005] 出人意料地发现,用以下更详细描述的方法,通过优选在可加热喷嘴中凝结,可制备具有与常规制备并干燥的薄膜粘合剂的粘接性能类似、但是在明显更短的时间内建立粘合强度的聚合物股料(polymer strand)。

[0006] 本发明提供一种使聚合物水分散体凝结的方法,步骤是

[0007] —提供聚合物水分散体,其包含至少一种分散于水相的聚合物并且还包含可热膨胀的热塑性微球,

[0008] —通过能量输入使聚合物分散体凝结,以及

[0009] —通过出口孔(优选以喷嘴的形式)输出凝结的组合物。

[0010] 用于凝结的能量优选热输入或通过剪切输入,更优选同时热输入和通过剪切输入。

[0011] 涂料或粘合结合组合物(以下统称为涂料组合物)的重要组分是粘结剂或粘合结合剂(以下统称为粘结剂)。水性涂料组合物优选包含聚合物水分散体作为其粘结剂。

[0012] 水分散体中的聚合物(粘结剂)的量优选为 20 至 70 重量%,更优选 50 至 65 重

量%。

[0013] 分散于水分散体中的聚合物可特别通过可自由基聚合的化合物(单体)的聚合而得到,或包含可通过缩聚而得到的聚合物,例如聚氨酯。优选通过乳液聚合制备聚合物水分散体。因此,优选地,分散于水分散体中的聚合物为乳液聚合物。

[0014] 在下文中,表述“(甲基)丙烯酰基…”和类似的表述为“丙烯酰基…或甲基丙烯酰基…”的缩写。

[0015] 所述聚合物含有优选至少 40 重量%,更优选至少 60 重量%,非常优选至少 80 重量%的已知主要单体。所述主要单体选自(甲基)丙烯酸 C₁-C₂₀烷基酯、含有最多 20 个 C 原子的羧酸的乙烯酯、具有最多 20 个 C 原子的乙烯基芳族化合物、烯键式不饱和腈、乙烯基卤化物、含有 1 至 10 个 C 原子的醇的乙烯基醚、具有 2 至 8 个 C 原子和一个或两个双键的脂族烃、或这些单体的混合物。分散的聚合物含有优选大于 40 重量%的(甲基)丙烯酸 C₁-C₂₀烷基酯。

[0016] 实例包括具有 C₁-C₁₀烷基基团的(甲基)丙烯酸烷基酯,例如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸 2-乙基己酯。还特别适合的为(甲基)丙烯酸烷基酯的混合物。具有 1 至 20 个 C 原子的羧酸的乙烯酯为例如月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、叔羧酸(versatic acid)乙烯酯、和乙酸乙烯酯。合适的乙烯基芳族化合物包括乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯和对甲基苯乙烯、 α -丁基苯乙烯、4-正丁基苯乙烯、4-正癸基苯乙烯和优选的苯乙烯。腈的实例为丙烯腈和甲基丙烯腈。乙烯基卤化物为被氯、氟或溴取代的烯键式不饱和化合物,优选氯乙烯和偏二氯乙烯。乙烯基醚的实例包括乙烯基甲基醚和乙烯基异丁基醚。优选的乙烯基醚为含有 1 至 4 个 C 原子的醇的乙烯基醚。具有 2 至 8 个 C 原子和一个或两个烯双键的烃包括丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯、乙烯或丙烯。随后还可使由丁二烯或异戊二烯制得的聚合物或共聚物氢化。

[0017] 优选的主要单体为乙烯酯,优选乙酸乙烯酯,还特别优选与乙烯结合(简称乙酸乙烯酯/乙烯共聚物);丁二烯,还特别优选与苯乙烯结合(简称丁二烯/苯乙烯共聚物);以及(甲基)丙烯酸 C₁至 C₁₀烷基酯,更特别是(甲基)丙烯酸 C₁至 C₈烷基酯(简称聚丙烯酸酯),在每种情况下特别优选聚丙烯酸酯。

[0018] 特别优选作为主要单体的是(甲基)丙烯酸 C₁至 C₁₀烷基酯;可特别提及的为丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸辛酯和丙烯酸 2-乙基己酯,以及这些单体的混合物。乳液聚合物含有大于 40 重量%,更特别是大于 60 重量%,更优选大于 80 重量%的(甲基)丙烯酸 C₁-C₂₀烷基酯。

[0019] 除主要单体之外,聚合物还可包括其他单体,实例为具有羧酸、磺酸或磷酸基团的单体。优选羧酸基团。实例包括丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸或富马酸。其他单体为,例如,还含有羟基的单体、特别是(甲基)丙烯酸 C₁-C₁₀羟烷基酯、(甲基)丙烯酰胺以及含有脲基的单体如脲基(甲基)丙烯酸酯。此外,可提及的其他单体为单(甲基)丙烯酸苯氧基乙基二醇酯、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯和氨基(甲基)丙烯酸酯如(甲基)丙烯酸 2-氨基乙酯。除双键之外还带有其他官能团(例如异氰酸酯基-、氨基-、羟基-、酰胺基-或缩水甘油基-)的单体可具有例如提高对基材的粘合力的作用。还特别考虑的是环内酰胺如 N-乙烯基吡咯烷酮或 N-乙烯基己内酰胺。

[0020] 本发明的分散于聚合物水分散体中的另一类聚合物为聚氨酯,更特别是在室温下

(20°C)带粘着性的聚氨酯。优选考虑的是主要由多异氰酸酯(更特别是二异氰酸酯)和作为共反应物的聚酯二醇、聚醚二醇或它们的混合物组成的聚氨酯。聚氨酯优选由至少40重量%,更优选至少60重量%,以及非常优选至少80重量%的二异氰酸酯、聚醚二醇和/或聚酯二醇构成。聚氨酯优选包含大于10重量%,更优选大于30重量%,更特别是大于40重量%或大于50重量%,非常优选大于60重量%的量的聚酯二醇,基于聚氨酯计。聚酯二醇特别用作合成组分。如果聚酯二醇以与聚醚二醇的混合物形式使用,则优选聚酯二醇和聚醚二醇的混合物的至少50mol%,更优选至少80mol%,非常优选100mol%为聚酯二醇。

[0021] 总之,聚氨酯优选由以下组分合成:

[0022] a) 二异氰酸酯,

[0023] b) 如下的二醇

[0024] b1) 10至100mol%的具有500至5000g/mol的分子量的二醇,基于二醇(b)的总重量计,

[0025] b2) 0至90mol%的具有60至500g/mol的分子量的二醇,基于二醇(b)的总重量计,

[0026] c) 不同于单体(a)和(b)的单体,其具有至少一个异氰酸酯基或至少一个对异氰酸酯基具有反应性的基团,并且还带有至少一个亲水基团或一个潜在的亲水基团以使聚氨酯可在水中分散,

[0027] d) 任选的不同于单体(a)至(c)的其他化合物,其为多价的且具有反应性基团,所述反应性基团为醇羟基、伯氨基或仲氨基、或异氰酸酯基,以及

[0028] e) 任选的不同于单体(a)至(d)的化合物,其为一价的并具有反应性基团,所述反应性基团为醇羟基、伯氨基或仲氨基、或异氰酸酯基。

[0029] 所述聚合物水分散体或水性粘结剂优选包含粘合剂,更优选压敏粘合剂。术语压敏粘合剂(PSA)指的是在室温下(20°C)具有永久粘性的粘合剂。PSA特征在于足够的粘着力(粘性)与必要的内聚力(粘合剂层内的内部强度)相结合。

[0030] 对于粘合剂,聚合物(粘结剂)的玻璃化转变温度(Tg)通常小于或等于+15°C,而对于PSA,其通常并优选小于或等于0°C。Tg优选为-65°C至+10°C,更优选-65°C至小于或等于0°C,非常优选-65°C至-10°C,或-65°C至-20°C。所述玻璃化转变温度可由差示扫描量热计测定(ASTM D3418-08,中点温度)。

[0031] 所述聚合物水分散体还包含可热膨胀的热塑性微球。含有热塑性聚合物壳和包封在其中的发泡剂的可膨胀的热塑性微球可以商品名 **EXPANCEL[®]** 购得。在所述微球中,发泡剂通常为沸点不高于热塑性聚合物壳的软化温度的液体。聚合物壳的软化温度(通常对应于其玻璃化转变温度Tg)优选范围为0至140°C,最优选30至100°C。在加热时,发泡剂蒸发并且由此提高了内压,同时使壳软化,导致微球明显增大。开始膨胀时的温度称为Tstart,而达到最大膨胀时的温度称为Tmax。可膨胀微球的Tstart优选为40至140°C,最优选为50至100°C。可膨胀微球的Tmax高于Tstart并优选为80至200°C,最优选为100至170°C。

[0032] 可膨胀微球可以多种形式存在——例如,干燥的自由流动颗粒;水性浆料;或部分脱水的湿滤饼。可通过在发泡剂的存在下使烯键式不饱和单体聚合来制备可膨胀微球。各种可膨胀微球及其制备的详细描述见于例如W0 2004/113613、W0 2007/142593及其中引

用的文献。

[0033] 水分散体中的可膨胀微球的量优选为 0.1 至 20 重量%，更优选 0.5 至 10 重量%。

[0034] 包封在微球中的发泡剂的量优选为 5 至 50 重量%，或 10 至 50 重量%，15 至 40 重量%，更优选 20 至 35 重量%，基于微球的质量计。发泡剂通常为沸点不高于热塑性聚合物壳的软化温度的液体，并可包括烃如丙烷、正戊烷、异戊烷、新戊烷、丁烷、异丁烷、己烷、异己烷、新己烷、庚烷、异庚烷、辛烷、或异辛烷、或它们的混合物。除了这些化合物之外，还可使用其他种类的烃，如石油醚、或氯代或氟代烃如氯甲烷、二氯甲烷、二氯乙烷、二氯乙烯、三氯乙烷、三氯乙烯、三氯氟甲烷、全氟烃等。优选的发泡剂包括异丁烷，其单独使用或与一种或多种其他烃混合。在大气压下的沸点优选为约 -50 至约 100°C，最优选为约 -20 至约 50°C，更特别是约 -20 至约 30°C。

[0035] 未膨胀的微球的粒度（表示为体积中值 $D(0.5)$ ）优选为 1 至 500 μm ，优选为 5 至 100 μm 或 5 至 40 μm 。所述粒度可通过例如激光光散射法测定。术语“可膨胀微球”指的是事先未膨胀的可膨胀微球——也就是未膨胀的可膨胀颗粒。

[0036] 可向聚合物分散体中加入多种应用形式的微球：例如，以固含量优选大于 95 重量%的干燥形式，或以固含量优选为 55 至 85 重量%的湿的未完全干燥形式，或以固体含量优选为 5 至 55 重量%或 35 至 50 重量%的水性浆料形式。

[0037] 可膨胀微球的热塑性聚合物壳可由一种或多种可通过使烯键式不饱和单体聚合而制得的均聚物或共聚物形成。适合于此类聚合的单体的实例为丙烯酸酯，例如丙烯酸甲酯或丙烯酸乙酯；甲基丙烯酸酯，例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸异冰片酯或甲基丙烯酸乙酯；含有腈基的单体，例如丙烯腈、甲基丙烯腈、 α -氯丙烯腈、 α -乙氧基丙烯腈、富马腈或巴豆腈；乙烯基卤化物，例如氯乙烯；乙烯酯，例如乙酸乙烯酯；乙烯基吡啶；偏二卤乙烯，例如偏二氯乙烯；苯乙烯类，例如苯乙烯、卤代苯乙烯或 α -甲基苯乙烯；二烯烃，例如丁二烯、异戊二烯或氯丁二烯；乙烯基醚，更特别是仅具有一个 C-C 双键的乙烯基醚。乙烯基醚的实例包括烷基乙烯基醚，所述烷基优选具有 1 至 10 个 C 原子，最优选 1 至 5 个 C 原子，实例为甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、丙基乙烯基醚、异丙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、叔丁基乙烯基醚、仲丁基乙烯基醚及它们的混合物，其中特别优选甲基乙烯基醚和乙基乙烯基醚。烷基上的一个或多个氢原子可被官能团如羟基、羧酸、胺、醚等取代，实例为乙二醇乙烯基醚。同样可使用上述单体的任何所需混合物。

[0038] 所述单体优选包含至少一种（甲基）丙烯酸酯单体，最优选至少一种甲基丙烯酸酯如甲基丙烯酸甲酯。其在聚合物壳中的量优选为单体总量的约 0.1 至约 80 重量%，最优选为约 1 至约 25 重量%。所述单体还优选包含至少一种偏二卤乙烯，最优选偏二氯乙烯。其在聚合物壳中的量优选为单体总量的约 1 至约 90 重量%，最优选为约 20 至约 80 重量%。最优选单体包含至少一种（甲基）丙烯酸酯单体和至少一种偏二卤乙烯单体。所述单体优选包含至少一种含腈单体，最优选至少一种选自丙烯腈和甲基丙烯腈，更特别是丙烯腈。其在聚合物壳中的量优选为单体总量的约 1 至约 80 重量%，最优选为约 20 至约 70 重量%。

[0039] 在一个有利的实施方案中，所述单体包含至少一种丙烯酸酯单体，至少一种偏二卤乙烯，以及至少一种含腈单体。所述壳的聚合物例如可为由包含以下物质的单体制得的共聚物：甲基丙烯酸甲酯，其优选量为单体总量的约 0.1 至约 80 重量%，最优选为约 1 至约 25 重量%；偏二氯乙烯，其优选量为单体总量的约 1 至约 90 重量%，最优选为约 20 至约 80

重量%；以及丙烯腈，其优选量为单体总量的约 1 至约 80 重量%，最优选为约 20 至约 70 重量%。还适用于聚合物壳的是包括以下物质的单体的共聚物：20 至 80 重量%的丙烯腈和 1 至 70 重量%的仅有一个 C-C 双键的乙烯基醚，且丙烯腈和乙烯基醚的总量为烯键式不饱和单体的 30 至 100 重量%，优选为 50 至 100 重量%，或为 65 至 100 重量%。烯键式不饱和单体优选包含 1 至 60 重量%，1 至 50 重量%，5 至 50 重量%，或 5 至 30 重量的仅有一个 C-C 双键的乙烯基醚以及优选 40 至 80 重量%，最优选 50 至 70 重量%的丙烯腈，以及另外优选的甲基丙烯腈，其量优选为 1 至 50 重量%，最优选 5 至 40 重量%，以及优选此外还包含一种或多种丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯，及它们的混合物，优选量为 1 至 50 重量%，优选为 5 至 40 重量%。

[0040] 微球的壳优选由烯键式不饱和单体的共聚物形成，所述烯键式不饱和单体包括至少一种选自（甲基）丙烯酸酯单体、偏二氯乙烯单体、丙烯腈和乙烯基醚单体的单体。特别优选的是包含（甲基）丙烯酸烷基酯、偏二氯乙烯和丙烯腈的单体的共聚物或包含至少一种乙烯基醚单体和丙烯腈的单体的共聚物。

[0041] 聚合物壳的单体还可包括交联的多官能单体，例如二乙烯基苯、二（甲基）丙烯酸乙二醇酯、二（甲基）丙烯酸二甘醇酯、二（甲基）丙烯酸三甘醇酯、二（甲基）丙烯酸丙二醇酯、二（甲基）丙烯酸 1,4-丁二醇酯、二（甲基）丙烯酸 1,6-己二醇酯、二（甲基）丙烯酸甘油酯、二（甲基）丙烯酸 1,3-丁二醇酯、二（甲基）丙烯酸新戊二醇酯、（甲基）丙烯酸 1,10-癸二醇酯、三（甲基）丙烯酸季戊四醇酯、四（甲基）丙烯酸季戊四醇酯、六（甲基）丙烯酸二季戊四醇酯、三（甲基）丙烯酸三烯丙基缩甲醛酯、（甲基）丙烯酸烯丙酯、三羟甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯、二（甲基）丙烯酸三丁二醇酯、PEG-200 二（甲基）丙烯酸酯、PEG-400 二（甲基）丙烯酸酯、PEG-600 二（甲基）丙烯酸酯、单丙烯酸 3-丙烯酰氧基乙二醇酯、三丙烯酰缩甲醛、三烯丙基异氰酸酯、三烯丙基异氰脲酸酯、二乙烯基醚、乙二醇二乙烯基醚、二甘醇二乙烯基醚、三甘醇二乙烯基醚、四乙二醇二乙烯基醚等。特别优选的交联单体为至少三官能的，实例为三（甲基）丙烯酸季戊四醇酯、四（甲基）丙烯酸季戊四醇酯、六（甲基）丙烯酸二季戊四醇酯、三（甲基）丙烯酸三烯丙基缩甲醛酯、三羟甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯、三丙烯酰缩甲醛、三烯丙基异氰酸酯、和三烯丙基异氰脲酸酯。交联官能单体的量例如可为烯键式不饱和单体的 0.1 至 10 重量%，或 0.1 至 1 重量%，或 0.2 至 0.5 重量%；或 1 至 3 重量%，特别是在至少三官能单体的情况下优选 0.1 至 1 重量%，以及在双官能单体的情况下优选 1 至 3 重量%。

[0042] 除了聚合物壳和发泡剂之外，微球还可包含其他物质，例如在其制备过程中加入的物质；通常添加量为 0 至 20 重量%，优选 1 至 10 重量%。此类物质的实例为固体悬浮介质，例如，一种或多种选自以下的物质：淀粉、交联的聚合物、琼脂胶（agar gum）、衍生的纤维素（例如甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羧甲基纤维素和羟乙基纤维素），例如，二氧化硅、胶质粘土（例如白垩和膨润土）、和 / 或金属如 Al、Ca、Mg、Ba、Fe、Zn、Ni 和 Mn 的一种或多种盐、氧化物或氢氧化物，实例为一种或多种选自磷酸钙、碳酸钙、氢氧化镁、硫酸钡、草酸钙和铝、铁、锌、镍或锰的氢氧化物的物质。如果存在，这些固体悬浮介质通常主要位于聚合物壳的外表面。

[0043] 可膨胀微球优选具有带有包封于其中的发泡剂（优选异丁烷）的热塑性聚合物壳，所述微球包封了优选 17 至 40 重量%的发泡剂并且在未膨胀状态下具有 5 至 40 μm 的

粒度（体积中值直径 $D(0.5)$ ）。

[0044] 聚合物水性分散体（涂料组合物）、更特别是水性压敏粘合剂（PSA）可仅由分散于水中的聚合物（粘结剂）和微球组成，但还可包含其他助剂。在 PSA 的情况下，考虑的助剂包括例如增粘树脂（增粘剂）。增粘剂为例如天然树脂如松香和其通过歧化反应或异构化反应、聚合反应、二聚反应和 / 或氢化反应所形成的衍生物。这些树脂中的酸基团可以其盐（例如具有单价或多价抗衡离子）或优选以其酯化形式而存在。用于酯化的醇可为一元醇或多元醇。实例为甲醇、乙二醇、二甘醇、三甘醇、1, 2, 3- 丙三醇和季戊四醇。优选的增粘剂为天然的或化学改性松香。松香主要由松香酸或松香酸衍生物组成。用于提高粘性的其他添加物（增粘剂）为低分子量的聚合物，例如玻璃化转变温度为 -60 至 -20°C 的含有酸的聚丙烯酸酯。可用作增粘剂的低分子量聚合物的重量平均分子量为优选小于 500000，优选 1500 至 45000 或 2000 至 20000 并且例如可以 100% 体系的形式添加到聚合物分散体中。聚合物水分散体中包括优选 1 至 40 重量%，更特别是 5 至 30 重量% 的量的增粘剂。水分散体中可包含的其他添加剂为例如抗氧化剂、填料、染料、流动控制助剂和增塑剂。

[0045] 在优选的聚合物分散体中，分散的聚合物的量为 20 至 75 重量%，优选 40 至 70 重量%，微球的量为 0.1 至 20 重量%，优选 0.5 至 10 重量%，并且聚合物水分散体的总固含量为 30 至 80 重量%，优选 40.5 至 80 重量%，或 45 至 75 重量%。这对应于水含量为 20 至 70 重量%，或 20 至 59.5 重量% 或 25 至 55 重量%。

[0046] 在凝结之前，涂料组合物的粘度更特别为 50 至 3000mPas，更优选 100 至 2000mPas。根据 DIN EN ISO 3219 测量粘度 (23°C ，2501/s)。

[0047] 为了诱导凝结，对聚合物水分散体进行加热和 / 或剪切。特别优选的是同时加热和剪切。加热在 50 至 150°C ，优选 60 至 110°C 的温度下进行。此处的温度大于或等于微球膨胀的 T_{start} 。可通过穿过可加热的出口孔，更特别是穿过可加热的喷嘴或通过引入经加热的气体，更特别是经加热的空气或蒸汽而进行加热。

[0048] 在剪切的情况下，剪切速率优选为 100 至 500 000 1/s。可通过穿过直径优选为 0.5 至 10mm 的微通道而进行剪切。

[0049] 本发明还提供一种方法，其中将凝结形式的聚合物分散体施用至至少一个基材或其中至少一个基材用根据本发明凝结的聚合物分散体涂布。聚合物分散体优选为粘合剂分散体，优选以股的形式将其施用至至少一个基材。优选使用喷嘴进行凝结的涂料组合物的施用。优选以连续操作进行涂布。所述基材或载体材料可优选为纸、板或卡片。

[0050] 在一个优选的方法中，聚合物分散体为粘合剂分散体，其以凝结的形式施用至纸板包装盒的可密封区域，并且纸板包装盒借助于所施用的凝结的粘合剂分散体而密封。

[0051] 本发明还提供可通过上述用凝结的聚合物分散体涂布基材的方法得到的涂覆基材。

[0052] 本发明还提供可热膨胀的热塑性微球用于使聚合物水分散体凝结的用途。

[0053] 本发明方法所提供的优点如下：在热熔性体系范围内，聚合物分散体的凝结使粘合强度迅速建立。这通过常规的 PSA 水分散体的施用体系是不可能的，并且因此所述 PSA 分散体至今还不能用于纸板箱的密封。

实施例

[0054] 成分：

[0055] PD 1：丙烯酸酯共聚物的水分散体，其由两阶段的乳液聚合制备，首先使 80 重量份的单体乳液 1 聚合，然后使 20 重量份的单体乳液 2 聚合。单体乳液 1：由 90 重量份的丙烯酸正丁酯、2 重量份的丙烯酸羟丙酯、6.4 重量份的甲基丙烯酸甲酯和 1.6 重量份的丙烯酸组成

[0056] 单体乳液 2：由 86.5 重量份的丙烯酸正丁酯、2 重量份的丙烯酸羟丙酯、3.6 重量份的甲基丙烯酸缩水甘油酯、6.3 重量份的甲基丙烯酸甲酯和 1.6 重量份的丙烯酸组成

[0057] 固含量 = 61.9%， $T_g = -35^\circ\text{C}$

[0058] 聚合物 1：acResin[®] 3500；含有羧基的聚（丙烯酸正丁酯），K 值约 11-16，固含量 = 100%

[0059] **Expancel[®]** 031DU 40 干的、未膨胀的可膨胀微球，粒度 $D(0.5)10-16\ \mu\text{m}$ ；
 $T_{\text{start}} 80-95^\circ\text{C}$ ； $T_{\text{max}} 120-135^\circ\text{C}$

[0060] 混合物由聚合物水分散体和可膨胀微粒制备。通过穿过可加热的毛细管而对所述混合物同时进行加热和剪切。加热温度最高为 120°C 。毛细管的直径为 1mm 且长度为 175mm。剪切速率为 1501/s。

[0061] 所述分散体经历了凝结，这可由可挤出的股料的形成而明显看出。特别有利的是股料（以线珠的形式）的形成，其尽管仍有残余水，但却不仅建立了对纸和卡片的粘着力而且还建立了内聚力，因此抵消了纸板箱密封期间的恢复力。

[0062] 粘合剂粘合测试：通过排出股料，在测试纸上进行施用，以约 $10\text{N}/\text{cm}^2$ 的压力将另一片纸按压在测试纸上。在约 3-5 秒后，使粘合分离。如果粘着力良好且迅速建立内聚力，则观察到纸张被撕裂。

[0063] 结果总结于下表中。

[0064] 表 1：聚合物分散体的测试结果

[0065]

实施例	组合物	毛细管上的	结果
-----	-----	-------	----

[0066]

		温度	
1 (对比)	PD1 0 重量%的微球	117℃	没有凝结 没有股料形成
2	PD1 1 重量%的微球	104℃	凝结, 股料形成, 一些 纸被撕裂
3	PD1 1 重量%的微球 10 重量%的聚合物 1	91℃	凝结, 股料形成, 纸被 撕裂

[0067] 结果示出本发明实施例 2 和 3 可使股料输出并且还示出制备的股料可建立粘合强度, 因此使纸张能够粘合。相反, 非本发明的实施例 1 未凝结且不能产生股料。