



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102101929 B

(45) 授权公告日 2013. 10. 16

(21) 申请号 200910261573. 9

(22) 申请日 2009. 12. 18

(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 毛志强 杨淼

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公  
司 31100

代理人 樊云飞

(56) 对比文件

CN 1208053 A, 1999. 02. 17,

CN 1046329 C, 1999. 11. 10,

CN 1059572 A, 1992. 03. 18,

审查员 刘瑶

(51) Int. Cl.

*C08L 33/08* (2006. 01)

*C08L 33/02* (2006. 01)

*C08K 5/25* (2006. 01)

*C09J 133/08* (2006. 01)

*C09J 133/02* (2006. 01)

*D06M 15/263* (2006. 01)

*D06M 13/422* (2006. 01)

*D21H 19/20* (2006. 01)

*D06M 101/32* (2006. 01)

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

可固化水性组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种可固化的水性组合物、一种利用该可固化水性组合物形成一种经处理的柔性基材的方法、以及经该方法处理的基材。该组合物、该方法及该经处理的基材可以不含甲醛。所述组合物包括一种(共)聚合物及一种交联剂,所述(共)聚合物包括,作为共聚单元的,0.05%到10重量%,基于组合物干重的,具有至少两个羧酸基的烯属不饱和和单体,其中所述交联剂至少具有两个胍基,其与羧酸基的摩尔比至少为0.05,其中所述组合物在100到250°C范围内的一个温度下是可固化的。

1. 一种通过无有机溶剂的途径制备的可固化水性组合物包含一种(共)聚合物和一种交联剂,所述(共)聚合物包含,作为(共)聚合单元的:

从 0.05 重量%到 10 重量%,基于所述组合物的干重的,具有至少两个羧酸基的烯属不饱和和单体,

其中,所述交联剂具有至少两个胍基,其中所述交联剂中的所述胍基与所述组合物中的所述羧酸基的摩尔比至少为 0.05;并且

其中,所述组合物在 100 到 250° C 范围内的一个温度下是可固化的。

2. 如权利要求 1 所述的可固化水性组合物,其特征在于,所述具有至少两个羧酸基的烯属不饱和单体为二羧酸。

3. 如权利要求 2 所述的可固化水性组合物,其特征在于,所述二羧酸选自衣康酸、反丁烯二酸、马来酸、它们的盐及其混合物组成的集合。

4. 如权利要求 1 所述的可固化水性组合物,其特征在于,所述交联剂为具有至少两个酰胍基的分子。

5. 如权利要求 1 所述的可固化水性组合物,其特征在于,所述组合物在所述具有至少两个羧酸基的烯属不饱和单体的所述羧酸基和所述交联剂的所述胍基的作用下,在 100 到 250° C 范围内的一个温度下是可固化的。

6. 如权利要求 1 所述的可固化水性组合物,其特征在于,所述交联剂中的所述胍基与所述组合物中的所述羧酸基的摩尔比为 0.05 到 2。

7. 如权利要求 1 所述的可固化水性组合物,其特征在于,所述可固化水性组合物还包含含有磷的反应加速剂。

8. 一种形成被处理的基材的方法包括如下步骤:

1) 通过无有机溶剂的途径形成含有一种(共)聚合物和一种交联剂的可固化水性组合物,所述的(共)聚合物含有,作为(共)聚合单元的,从 0.05 到 10 重量%,基于所述组合物干重的,具有至少两个羧酸基的烯属不饱和和单体,

其中,所述交联剂具有至少两个胍基,其中所述交联剂中的所述胍基与所述组合物中的所述羧酸基的摩尔比至少为 0.05;

2) 将一种柔性的基材与所述组合物接触;并且

3) 将所述组合物加热到 100 到 250° C 范围内的一个温度使所述组合物固化。

9. 如权利要求 8 所述的方法,其特征在于,所述柔性基材为织造织物或无纺织物。

10. 一种由权利要求 8 的方法形成的基材。

## 可固化水性组合物

### 技术领域

[0001] 本发明属于聚合物化学领域,特别是涉及含聚合物的水性组合物。

### 背景技术

[0002] 柔性基材如纸张、织造织物及无纺布经常通过在其内部或表面用聚合物粘合剂处理来加固和强化。经处理后的基材在干燥状态、水中浸泡(浸湿状态)和异丙醇浸泡(IPA)下的拉伸强度是反映粘合剂质量最为重要的参数之一。若经粘合剂处理后的基材在以上干燥状态、浸湿状态和 IPA 下的拉伸强度较高,则它通常具备改善的其它参数包括回弹性、耐磨性、耐干洗性、耐水洗性、抗扯强度及耐折性。

[0003] 在很多情况下,粘合剂呈现一种实质上的热塑性或实质上的未交联态,以便于流动、渗入或成膜等可以在粘合剂溶液或分散液与基材接触后发生。为提高经处理的基材的性能,经常需要当粘合剂到达其最终位置时或在其干燥的同时影响其交联。许多传统的交联剂,比如共聚的 N-羟甲基丙烯酰胺及加成的脲醛树脂固有地含有或释放甲醛。

[0004] 美国专利申请 2009/0162669 号披露了一种水性分散体含有一种聚合物和一种交联剂,其中该聚合物为环化酸酐功能化的聚合物,该交联剂为多功能团的酰肼衍生物。该组合物在 100 摄氏度下保持 30 分钟可以固化,生成一层良好的化学性耐丙酮的透明无色膜。为得到该种含酸酐的水性分散液,必须使用一种有机溶剂(如丙酮)以在水中分散该含酸酐的共聚物。此外,该含酸酐的共聚物通常由无水聚合工艺获得。仍然期望有一种不含有机溶剂、环境友好的途径。

[0005] 美国专利第 5,385,756 号披露了一种采用水基的无甲醛组合物处理柔性多孔基材的方法,该组合物含有一种粘合剂包含共聚的二元羧酸单体或其衍生物。该方法具有所需的良好特性,且保持组合物及其加工流程基本无甲醛。然而,在处理多孔基材之前需要一种固定碱以部分中和该组合物。为了简化应用过程,期望一种能有效自固化的单一包装的粘合剂体系。

### 发明内容

[0006] 所要解决的技术问题

[0007] 本发明解决的问题在于通过提供一种通过无有机溶剂的途径制备的可固化的水性组合物来处理柔性或无纺布基材并具有改善的工艺性和适度的性能,从而克服此领域中上述的缺陷。

[0008] 技术方案

[0009] 本发明第一方面,提供一种可固化水性组合物包含一种(共)聚合物和一种交联剂,所述(共)聚合物包含,作为(共)聚合单元的,占组合物的干重的 0.05 重量%到 10 重量%的,具有至少两个羧酸基的烯属不饱和单体;

[0010] 其中,所述交联剂具有至少两个胍基,其中所述交联剂中的所述胍基与所述组合物中的所述羧酸基的摩尔比至少为 0.05;且

[0011] 其中,所述组合物能在 100°C 至 250°C 内的一个温度下固化。

[0012] 本发明第二方面,提供了一种形成经处理的基材的方法,包含如下步骤:

[0013] 1) 形成本发明第一方面所述的可固化水性组合物;

[0014] 2) 所述水性组合物与一种柔性基材接触;以及

[0015] 3) 加热所述水性组合物到在 100°C 至 250°C 内的一个温度,以固化所述组合物。

[0016] 本发明第三方面,提供了一种由本发明第二方面所述方法形成的经处理的基材。

[0017] 发明详述

[0018] 为描述本发明所述组合物中的组分,所有包含圆括号插入语的短语表示包含插入语和不含插入语的任一或者皆有。例如,短语“(共)聚合物”包含聚合物、共聚物或其混合物中的任意一种;短语“(甲基)丙烯酸酯”表示丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯,和/或其混合物。

[0019] 本发明所述可固化水性组合物包含一种(共)聚合物或一种(共)聚合物的混合物。所述的(共)聚合物是通过水性乳液或溶液聚合工艺对烯属不饱和单体进行加聚反应制备的一种(共)聚合物;所述(共)聚合物的混合物则为两种或更多种乳液或溶液(共)聚合物的混合物。本文所述的“水性组合物”指在以水或者主要含水还含与水共容的溶剂的混合物为连续相中的一种组合物。在本文中,一种“可固化组合物”指经过一种化学过程的一种组合物,该化学过程在某种程度上例如在加入能量(通常典型的为加热)的情况下形成共价键。

[0020] 所述(共)聚合物包含,作为(共)聚合单元的,占所述水性组合物干重 0.05 重量%到 10 重量%的、具有至少含两个羧酸基的烯属不饱和单体,举例而言,衣康酸、富马酸、马来酸,还包括它们的盐,或者其组合物。优选的是衣康酸。

[0021] 所述(共)聚合物可以选择性地含有,不超过 99.95 重量%的,优选 75 至 98 重量%的,更优选 90 至 98 重量%的,基于所述(共)聚合物的干重的,一种或多种其他(共)聚合的烯属不饱和单体诸如,举例而言,一种(甲基)丙烯酸酯单体包括(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己基酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、脲基功能化的(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酸的乙酰乙酸、乙酰胺或氰基酯;苯乙烯或取代苯乙烯;乙烯基甲苯;丁二烯;醋酸乙烯酯或其他乙烯基酯;乙烯单体如氯乙烯、偏二氯乙烯、N-乙烯基吡咯烷酮;和(甲基)丙烯腈。优选地,将聚合中或后处理阶段内可能产生甲醛的单体诸如,举例而言,N-烷醇(甲基)丙烯酰胺排除在外。

[0022] 在某些实施方式中,所述(共)聚合物包括,0 到 5 重量%,优选 0 到 2 重量%,更优选 0 到 1 重量%,基于所述(共)聚合物干重的,一种共聚合的多烯属不饱和单体。所述多烯属不饱和单体包括,例如,(甲基)丙烯酸烯丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯,二(甲基)丙烯酸-1,4-丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸-1,2-乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸-1,6-己二醇酯和二乙烯基苯。

[0023] 在本发明的一个实施方式中,所述(共)聚合物是一种二羧酸基单体的均聚物,该二羧酸基单体有两个羧酸基诸如,举例而言,衣康酸、富马酸、马来酸,包括他们的盐,及其混合物。优选为马来酸和衣康酸。均聚物的含量范围为 0.05 到 10 重量%,优选 2 到 6 重量%,基于所述水性组合物干重。

[0024] 还考虑可以使用具有不同组成的水性聚合物的混合物。对于两种或更多种乳液或溶液聚合物的混合物,共聚二羧酸单体的含量应当由聚合物的总体组成决定,而不考虑其中乳液或溶液聚合物的数量。优选地将软粘合剂和硬粘合剂混合起来以调节所处理基材的手感。

[0025] 用来制备水性乳液聚合物的乳液聚合技术是本领域众所周知的,例如,美国专利第 4,325,856 号、第 4,654,397 号、以及第 4,814,373 号所公开的。可以使用常规的表面活性剂,例如,阴离子性和 / 或非离子性乳化剂,如碱金属或铵的烷基硫酸盐、烷基磺酸、脂肪酸、以及乙氧基化的烷基酚。以单体的总重量为基准计,表面活性剂的用量通常为 0.1 到 6 重量%。可以使用热引发法或氧化还原引发法。可以采用常规自由基引发剂,例如,过氧化氢、叔丁基过氧化氢、叔戊基过氧化氢、过硫酸铵和 / 或碱金属过硫酸盐,以单体的总重量为基准计,所述自由基引发剂的含量通常为 0.01 到 3.0 重量%。使用相同引发剂配以一种合适的还原剂诸如,举例而言,甲醛合次硫酸氢钠、连二亚硫酸钠、异抗坏血酸、硫酸羟胺和亚硫酸氢钠,的氧化还原体系可以按相似的量使用,任选地与金属离子如铁和铜组合,任选地还包含所述金属的络合剂。可以使用硫醇之类的链转移剂,以降低聚合物的分子量。所述单体混合物可以以纯品的形式加入,或者以水乳液的形式加入。所述单体混合物可以在反应过程中一次性加入或使用均匀或变化的组合多次加入或者连续加入。可以在任何一个阶段之前、之中或之后加入附加组分诸如,举例而言,自由基引发剂、氧化剂、还原剂、链转移剂、中和剂、表面活性剂和分散剂。例如,可使用如美国专利第 4,384,056 号和第 4,539,361 号所揭示的产生多峰粒度分布的工艺。

[0026] 在另一个实施方式中,所述水性乳液聚合物可以通过多阶段乳液聚合法制备,其中至少两个组份不同的阶段(stage)以顺次的方式聚合。该种工艺通常会形成至少两种互不相容的聚合物组合,从而使得聚合物颗粒中形成至少两个相。该颗粒由各种几何结构的两个或更多个相组成,诸如,举例而言,核 / 壳或核 / 鞘颗粒、壳相不完全包封核的核 / 壳颗粒、具有多个核的核 / 壳颗粒、以及互穿网络颗粒。多阶段乳液聚合物的每个阶段可以包含选自上文为所述乳液聚合物所公开的那些单体、表面活性剂、链转移剂等。对于一种多阶段乳液聚合物,应该根据所述乳液聚合物的总体组成确定所述共聚的二羧酸单体的含量,而不考虑其中的阶段或相的数目。用来制备这种多阶段乳液聚合物的聚合技术是本领域众所周知的,例如参见美国专利第 4,325,856 号、第 4,654,397 号、以及第 4,814,373 号。

[0027] 所述乳液聚合物的计算出的玻璃化转变温度("T<sub>g</sub>")典型地为 -65°C 至 150°C,优选为 -55°C 至 65°C,更优选为 -35°C 至 40°C。在此,所述聚合物的 T<sub>g</sub> 是使用福克斯公式(T. G. Fox, Bull. Am. Physics Soc., 卷 1(3), 第 123 页 (1956)) 计算得出的。也就是说,用下式计算单体 M1 和 M2 的一种共聚物的 T<sub>g</sub>,

$$[0028] \quad 1/T_g(\text{计算}) = w(M1)/T_g(M1) + w(M2)/T_g(M2),$$

[0029] 其中:

[0030] T<sub>g</sub>(计算) 是计算得出的共聚物的玻璃化转变温度

[0031] w(M1) 是共聚物中单体 M1 的重量分数

[0032] w(M2) 是共聚物中单体 M2 的重量分数

[0033] T<sub>g</sub>(M1) 是 M1 的均聚物的玻璃化转变温度

[0034] T<sub>g</sub>(M2) 是 M2 的均聚物的玻璃化转变温度

[0035] 所有温度的单位都是° K。

[0036] 所述均聚物的玻璃化转变温度可以在例如 J.Brandrup 和 E.H. Immergut 编、Interscience Publishers 出版的《聚合物手册 (Polymer Handbook)》中找到。

[0037] 使用纽约霍尔兹维尔的布鲁克哈文仪器公司 (Brookhaven Instrument Corp., Holtsville, NY) 提供的布鲁克哈文 BI-90 型号的粒度计 (Brookhaven Model BI-90 Particle Sizer) 测定,所述乳液聚合物颗粒的平均粒径为 30 到 500 纳米,优选为 60 到 150 纳米。

[0038] 本发明的所述可固化水性组合物包含一种交联剂,其中所述交联剂中的所述胍基与所述水性组合物中羧酸基的摩尔比至少为 0.05,优选为 0.05 到 2,更优选为 0.1 到 1。在本文中,“交联剂”指一个分子具有至少两个胍基。所述交联剂可以是分子量低于 1000 且含有至少两个胍基的化合物诸如,举例而言,含有 2 到 10 个碳原子,特别是 4 到 6 个碳原子的二羧酸二酰胍类化合物。交联剂的例子诸如,举例而言,乙二酸二酰胍、丙二酸二酰胍、琥珀酸二酰胍、戊二酸二酰胍、己二酸二酰胍 (ADH)、癸二酸二酰胍 (SBDH)、邻苯二甲酸二酰胍、间苯二甲酸二酰胍、对苯二甲酸二酰胍、马来酸二酰胍 (MDH)、富马酸二酰胍、衣康酸二酰胍。也可以考虑使用含有三个或更多个酰胍基的多功能酰胍衍生物,例如柠檬酸三酰胍、氮三乙酸三酰胍、环己三酸三酰胍、乙烯二胺四乙酸四酰胍。优选地,所述的多功能酰胍衍生物选自己二酸二酰胍、琥珀酸二酰胍和癸二酸二酰胍组成的集合。

[0039] 在某些实施方式中,所述可固化水性组合物可以包含一种含磷物质,所述含磷物质可以是一种含磷化合物诸如,举例而言,一种碱金属次磷酸盐、一种碱金属亚磷酸盐、一种碱金属多磷酸盐、一种碱金属磷酸二氢盐、一种多聚磷酸、和一种烷基次磷酸,或者可以是带有含磷基团的一种低聚物或者聚合物诸如,举例而言,在存在次磷酸钠的情况下形成的丙烯酸和 / 或马来酸的加聚物,加聚物诸如,举例而言,在存在含磷的盐的链转移剂或者链终止剂的情况下用烯键式不饱和单体制备的聚合物,以及包含酸官能单体残基的加聚物诸如,举例而言,共聚的甲基丙烯酸磷酸乙酯,和类似的磷酸酯,以及共聚的乙烯基磺酸单体,以它们的盐。所述含磷物质的用量可以为,以本发明的聚合物的重量为基准计 0 到 40 重量%,优选 0 到 5 重量%,更优选 0 到 2.5 重量%,更优选 0 到 1 重量%。

[0040] 本发明的可固化水性组合物优选是不含甲醛的可固化组合物。在本文中,“无甲醛组合物”意味着所述组合物本身不含甲醛,也不会因为干燥和 / 或固化而产生或释放甲醛。为了使得所述可固化组合物的甲醛含量最小化,优选在制备本发明的乳液聚合物的时候,使用聚合助剂诸如,举例而言,引发剂、还原剂、链转移剂、杀生物剂、表面活性剂、及其类似的成分,其本身不含甲醛,在聚合过程中不会产生甲醛,在处理基材的过程中不会产生或释放出甲醛。当水性组合物中低水平的甲醛可以被接受或者当存在使用会产生或者释放出甲醛的助剂的客观原因的时候,也可使用这样的组成。

[0041] 另外,本发明的可固化水性组合物还可以包含常规处理组分诸如,举例而言,乳化剂、颜料、填料或增量剂、抗迁移助剂、固化剂、聚凝剂、表面活性剂、杀生物剂、增塑剂、有机硅烷、消泡剂、腐蚀抑制剂、着色剂、蜡、除了本发明聚合物以外的其它聚合物、以及抗氧化剂。

[0042] 本发明的另一个方面,提供一种形成经处理基材的方法包括如下步骤:a) 形成本发明的可固化水性组合物;b) 所述水性组合物与一种柔性基材接触;以及 c) 加热所述水性

组合物到在 100℃至 250℃内的一个温度,以固化所述组合物。

[0043] 所述柔性基材包括纸张、皮革、织造织物或无纺织物、毡材和毯子或者纤维的其它组织形式、以及纤维。基材包含纤维,纤维可以包含棉、合成纤维,例如聚酯和人造丝、玻璃、它们的混合物、以及类似物质。

[0044] 使用常规的施涂技术使得柔性基材与可固化水性组合物接触,例如空气喷涂或无气喷涂、刮涂、饱和浸渍、辊涂、幕涂、印刷、以及类似方法。

[0045] 所述可固化水性组合物在 100 到 250℃、优选 100 到 200℃、更优选 125 到 200℃的温度下加热一段足够的时间,以达到可接受程度的固化,所述加热时间有效的是例如 1-20 分钟,优选 2-10 分钟。如果需要,所述干燥和固化可以在两个或更多个独立的步骤中进行。例如,所述组合物可以首先在一定的温度下加热一定的时间,所述温度和时间足以使得组合物基本干燥,但是不足以使所述组合物显著固化,然后在较高的温度加热第二时间和/或加热较长的时间,以实现固化。该过程被称为“B-分段法(B-staging)”,可用来提供例如成卷形式的粘合剂处理的无纺织物,其可以在后一阶段固化,在进行固化过程的同时通过成形或模塑而形成特定的构型,或者不进行所述成形或模塑。

[0046] 本发明的又一个方面,提供一种利用本发明的方法形成的经处理的基材。

[0047] 有益效果

[0048] 作为本发明的关键,本发明中所述的可固化水性组合物可以在 100℃到 250℃中的一个温度之下,通过有至少两个羧酸基的单体中的羧酸基与所述交联剂中的胍基进行固化。这种固化工艺提供了另一种处理柔性基材的单一包装的组合物。

[0049] 在本说明书中,除非有其他说明,各个优选技术方案和更优选技术方案的技术特征可以相互组合形成新的技术解决方案。为了简明扼要,申请人在说明书中省略了这些组合的具体描述,然而,所有这些技术特征组合后的技术解决方案应当被认为以明确的方式真实地记载于本说明书中。

## 具体实施方式

[0050] 下面结合具体实施例,进一步阐述本发明。应理解,这些实施例仅用于说明本发明而不适用于限制本发明的范围。此外应理解,在阅读了本发明讲授的内容之后,本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改,这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

[0051] 下列实施例中未注明具体条件的实验方法,通常按照常规条件,如:聚合物化学操作手册,或按照制造厂商所建议的条件。

[0052] 原材料

[0053] 用到的简称:ADH = 己二酸二酰肼;SHP = 次亚磷酸钠;IPA = 异丙醇;CD = 与机器运行方向垂直;MD = 机器运行方向;SC = 固形物含量;EA = 丙烯酸乙酯;BA = 丙烯酸丁酯;Sty = 苯乙烯;MMA = 甲基丙烯酸甲酯;IA = 衣康酸;AA = 丙烯酸;MAA = 甲基丙烯酸;AN = 丙烯腈。

[0054] AIRFLEX™ 192 是一种  $T_g = 12^\circ\text{C}$  的自交联乳液共聚物,购自 AirProducts and Chemicals 公司。

[0055] WHATMAN™#4 纸是 Whatman 有限公司产品。

[0056] 聚酯无纺布 (30g/m<sup>2</sup>, 纺丝粘合和未经处理的)。

[0057] 测试方法

[0058] 将一张 WHATMAN™ 纸或聚酯无纺布 (28cm×46cm) 浸入 200mL 可固化水性组合物中。处理过的基材进入 Mathis 轧车, 然后在 150℃ 干燥和固化 3 分钟。将固化的基材切成 5 英寸 × 1 英寸小片。在干态 (未经处理)、湿态 (在 0.1% TritonX-100/ 水溶液中浸泡 30 分钟后) 和 “IPA” (在异丙醇中浸泡 30 分钟后) 处理后测试了样品的拉伸强度。

[0059] 实施例 1

[0060] 按照美国专利 5, 451, 432 号的实施例 1 的教导, 制备了含有以该共聚物的干重计重量百分比为 5% 的 IA、76% 的 EA 和 19% 的 Sty 的乳液共聚物 (以 E1 表示)。

[0061] 上述乳液共聚物与 ADH 和 SHP 一起配制获得可固化水性组合物 (组合物 A)。商品 AIRFLEX™ 192, 以 CK 表示, 作为对照。

[0062] 测试了浸制纤维素基材和浸制聚酯基材的耐水性和耐溶剂性。在表 2 和表 3 中列举了组合物 A 和 CK 的数据。

[0063] 表 1 组合物 A 和 CK 的配方

[0064]

单位:克	CK	组合物 A
SC	50%	45%
AIRFLEX™ 192	200	0
E1	0	200
ADH	0	3.1
SHP	0	2
水	200	175.3

[0065] 表 2 经固化的水性组合物浸制处理的纸质基材的拉伸强度测试

[0066]

拉伸强度 (公斤力 / 英寸)	CK	组合物 A
干态 (CD)	10.4	10.3
湿态 (CD)	5.1	4.9
IPA (CD)	2.7	2.8

[0067] 表 3 经固化的水性组合物浸制处理的聚酯基材的拉伸强度测试

[0068]



抗拉强度(公斤力/英寸)		CK	组合物A
CD	干态	2.1	2.1
	湿态	1.8	1.6
	IPA	0.8	0.6
MD	干态	4.8	4.5
	湿态	4.5	4.4
	IPA	3.2	2.1

[0069] 组合物 A 在天然基材和合成基材上显示出与 CK 相近的干湿抗拉性能。组合物 A 的 IPA 拉伸强度略低于 CK。在大多织物和无纺织物上应用时,例如湿巾和染印,耐溶剂性的优先考虑程度比耐水性更低。因此两种粘合剂的最终性能是相近的。

[0070] 实施例 2

[0071] 制备了含有以该共聚物的干重计重量百分比为 1% 的 AA、4% 的 IA、76% 的 EA 和 19% 的 Sty 的乳液共聚物(以 E2 表示),然后按照实施例 1 中同样的方法与 ADH 和 SHP 一起配制成一种可固化水性组合物(组合物 B)。

[0072] 测试了浸制纤维素基材的耐水性和耐溶剂性。在表 5 中列举了组合物 B 的数据。

[0073] 表 4 组合物 B 的配方

[0074]

单位:克	CK	组合物 B
SC	50%	45%
AIRFLEX™ 192	200	0
E2	0	200
ADH	0	2.5
SHP	0	2
水	200	173.4

[0075] 表 5 经固化的水性组合物浸制处理的纸质基材的抗拉强度测试

[0076]

拉伸强度(公斤力/英寸)	CK	组合物 B
湿态(CD)	4.8	4.4
IPA(CD)	2.7	2.5

[0077] 组合物 B 在纸基材上显示出与 CK 相近的湿和 IPA 抗拉性能。

## [0078] 实施例 3 ~ 5

[0079] 与实施例 1 相同,除了乳液共聚物(以 E3 ~ E5 表示)含有共聚的单体,以该共聚物的干重计重量百分比为:

[0080] E3 :1% IA, 2% MAA, 78.1% BA 和 18.9% AN

[0081] E4 :2.5% IA, 87.1% EA 和 10.4% MMA

[0082] E5 :6% IA, 76% EA 和 18% Sty

[0083] 然后 E3 ~ E5 分别与 ADH 和 SHP 一起配制成组合物 C ~ 组合物 E(配方见表 6)。

## [0084] 实施例 6

[0085] 按照美国专利 5,314,943 号的实施例 1 的方法,制备了以该共聚物的干重计重量百分比为 25% 的 IA 和 75% 的 AA 的溶液共聚物(以 S1 表示)。然后 S1 与 E5、ADH 和 SHP 一起配制获得组合物 F(配方见表 6)。

[0086] 表 6 组合物 C 到 F 的配方

[0087]

单位:克	组合物 C	组合物 D	组合物 E	组合物 F
E3(SC :45%)	200	0	0	0
E4(SC :45%)	0	200	0	0
E5(SC :45%)	0	0	200	150
S1(SC :28%)	0	0	0	64.3
ADH	0.6	1.5	3.7	5.9
SHP	2	2	2	2
水	167.9	170.6	177.2	79.4

[0088] 表 7 经固化的水性组合物浸制处理的纸质基材的拉伸强度测试

[0089]

拉伸强度 (公斤力/英寸)	组合物 C	组合物 D	组合物 B	组合物 A	组合物 E	组合物 F
IA 含量 (%) *	1	2.5	4	5	6	10
湿态 (CD)	2.3	3.2	4.4	4.9	4.6	4.0
IPA (CD)	2.0	2.5	2.5	2.8	2.8	3.2

[0090] \*各实施例中给出的所有 IA 含量都是以基于水性组合物的干重的重量百分比计的。

[0091] 当 IA 含量在水性组合物干重的 4 重量%到 6 重量%之间时,对应的粘合剂在无纤

织物基材上表现出非常好的湿态和异丙醇强度。在织物和无纺织物中应用时,该性能同传统粘合剂相似。当 IA 含量低于 4% 或高于 6% 时,该性能稍微低些,但在某些要求更低的应用中是可以接受的。

[0092] 实施例 7 ~ 14

[0093] 与实施例 1 相同,除了乳液共聚物(以 E6 表示)含有以该共聚物的干重计重量百分比为 5% 的 IA 和 95% 的 EA。E6 与 ADH 和 SHP 一起配制得到组合物 G 到组合物 N(配方见表 8)。

[0094] 表 8 组合物 G 到 N 的配方

[0095]

单位:克	组合物 G	组合物 H	组合物 I	组合物 J	组合物 K	组合物 L	组合物 M	组合物 N
E6 (SC: 35%)	200	200	200	200	200	200	200	200
MoI <sub>ADH</sub> / MoI <sub>IA</sub>	0.05	0.11	0.21	0.43	0.64	0.85	1.06	2
ADH	0.25	0.5	1.0	2.1	3.1	4.1	5.1	9.6
水	81.6	81.6	83	86.2	89.3	92.3	95.3	108.9

[0096] 表 9 经固化的水性组合物浸制处理的纸质基材的拉伸强度测试

[0097]

拉伸强度 (公斤力/英寸)	组合物 G	组合物 H	组合物 I	组合物 J	组合物 K	组合物 L	组合物 M	组合物 N
MoI <sub>ADH</sub> / MoI <sub>IA</sub>	0.05	0.11	0.21	0.43	0.64	0.85	1.06	2
湿态 (CD)	4.0	4.1	4.0	4.1	3.9	4.0	3.8	3.8
IPA (CD)	2.3	3.0	3.5	4.0	4.2	4.3	4.2	3.8

[0098] 当胍基与羧酸基的摩尔比从 0.05 增加到 2 时,湿态和 IPA 的抗拉性能先增加,然后略有下降。虽然组合物 G 的 IPA 强度相对较低,但湿态强度还是非常好。在某些应用如湿巾中,这样的性能是可以接受的。

[0099] 实施例 15 和 16

[0100] 与例 1 相同,除了 E6 与 ADH 配制,无需 SHP 的存在之外(配方见表 10)。得到的水性组合物记为组合物 O 和 P。

[0101] 表 10 组合物 O 和 P 的配方

[0102]

单位:克	组合物 O	组合物 P
E6(SC:35%)	200	200
ADH	2.4	2.4
SHP	2	0
水	93.2	87.2

[0103] 表 11 经固化的水性组合物浸制处理的纸质基材的拉伸强度测试

[0104]

拉伸强度(公斤力/英寸)	组合物 O	组合物 P
湿态(CD)	3.8	4.1
IPA(CD)	4.2	4.0

[0105] 当粘合剂的配方中使用了 SHP 时,湿态强度略有减少,但 IPA 强度略有增加。如果需要耐溶剂性能时(例如耐干洗性能),在水性组合物的配方中可以使用 SHP。

[0106] 实施例 17 ~ 19

[0107] 当可固化水性组合物固化时,在聚合物和交联剂之间形成了新的共价键。在交联温度下,从可固化水性组合物得到的干膜的模量显著增加。通过动态机械分析(DMA)方法监测到了干的聚合物组合物和加热温度之间的关系。

[0108] 在室温下干燥可固化水性组合物一周时间得到了干膜。将该膜切成了直径为 5.5mm、厚度为 2 ~ 3mm 的圆盘状小片。测试圆盘状干膜使用了 TA AR2000ex 仪器。在表 13 中给出了交联温度的起点( $T_{onset}$ )、中点( $T_x$ )和终点( $T_{final}$ )。

[0109] 表 12 组合物 Q 到 S 的配方

[0110]

单位:克	组合物 Q	组合物 R	组合物 S
E6(SC:35%)	200	200	200
ADH	0	2.4	2.4
SHP	0	0	2
水	80	87.2	93.2

[0111] 表 13IA/ADH 的交联温度

[0112]

	$T_{\text{onset}}^*$	$T_x^*$	$T_{\text{final}}^*$
组合物 Q	200	212	224
组合物 R	125	151	174
组合物 S	100	128	140

[0113]  $T_{\text{onset}}^*$ : 交联开始的温度。

[0114]  $T_x^*$ : 交联发生最快的温度。

[0115]  $T_{\text{final}}^*$ : 终止交联时的温度。

[0116] 固化 (即 IA/ADH 交联) 过程与固化温度和固化时间有关。温度越高, 固化所需的时间越短。若使用优化后的固化时间, 在温度高于  $T_{\text{onset}}$  时进行固化, 性能差异有限。