



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103068933 B

(45) 授权公告日 2016. 02. 10

(21) 申请号 201180039788. 1

代理人 苏萌 钟守期

(22) 申请日 2011. 06. 16

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C09D 4/00(2006. 01)

10166422. 5 2010. 06. 17 EP

C09J 4/00(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C09K 3/00(2006. 01)

2013. 02. 17

C09D 133/00(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/EP2011/060027 2011. 06. 16

US 2004236008 A1, 2004. 11. 25, 权利要求
1-13.

(87) PCT国际申请的公布数据

WO 2009101100 A2, 2009. 08. 20, 权利要求

W02011/157792 DE 2011. 12. 22

1-13.

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

审查员 乐文清

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 S·阿姆托尔 B·雷克 J·哈蒂格

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司
11285

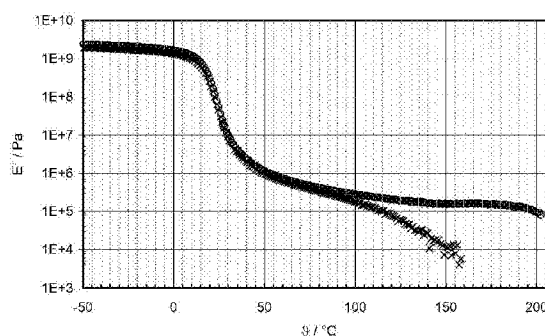
权利要求书3页 说明书28页 附图1页

(54) 发明名称

水性粘合剂组合物

(57) 摘要

本发明涉及基于聚合物水分散体的水性粘合剂组合物、制备所述组合物的方法及其用途。所述水性粘合剂组合物包含：a) 分散的聚合物颗粒形式——即聚合物水分散体形式的非水溶性聚合物P，所述聚合物P可通过烯键式不饱和单体M的聚合反应获得，所述单体包含：90重量%至99.9重量%，特别是92重量%至99.5重量%，并且特别是93重量%至99重量%的至少一种难以水溶的中性单烯键式不饱和单体M1，相对于单体M的总量计；和0.1重量%至10重量%，特别是0.5重量%至7重量%，并且更特别是1重量%至5重量%的至少一种单烯键式不饱和单体M2，相对于单体M的总量计，所述单体M2选自包含至少两个键合于相邻碳原子的羟基的单烯键式不饱和单体、和具有可以通过水解转化为两个键合于相邻碳原子的羟基的官能团的单体；和b) 硼酸和/或至少一种硼酸盐。



x = 分散体D5; o = 分散体D6

1. 一种水性粘合剂组合物,其包含:

a) 分散的聚合物颗粒形式的非水溶性聚合物 P,其通过烯键式不饱和单体 M 的聚合反应而获得,所述单体 M 包含:

-90 重量%至 99.9 重量%的至少一种水溶解度低的中性单烯键式不饱和单体 M1,基于单体 M 的总量计;和

-0.1 重量%至 10 重量%至少一种烯键式不饱和单体 M2,基于单体 M 的总量计,所述单体 M2 选自具有至少两个连接于相邻碳原子的羟基的单烯键式不饱和单体、和具有可以通过水解转化为两个连接于相邻碳原子的羟基的官能团的单烯键式不饱和单体;

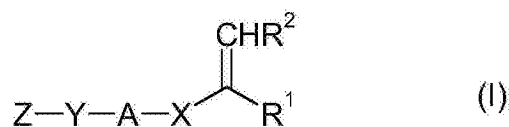
和

b) 硼酸和 / 或至少一种硼酸盐,

其中所述至少一种单体 M1 选自单烯键式不饱和 C_3 - C_8 单羧酸和 C_4 - C_8 二羧酸与 C_1 - C_{30} 烷醇的酯或二酯、乙烯醇或烯丙醇与 C_1 - C_{30} 单羧酸的酯、乙烯基芳族化合物、单烯键式不饱和和 C_3 - C_8 单羧酸和 C_4 - C_8 二羧酸与 C_1 - C_{30} 烷基胺或二- C_1 - C_{30} 烷基胺的酰胺和二酰胺、及其混合物。

2. 权利要求 1 的水性粘合剂组合物,所述单体 M2 选自具有至少两个连接于相邻碳原子的羟基的单烯键式不饱和单体。

3. 权利要求 2 的水性粘合剂组合物,所述单体 M2 选自通式 I 的单体:



其中

R^1 为氢或甲基;

R^2 为氢或 COOH ;

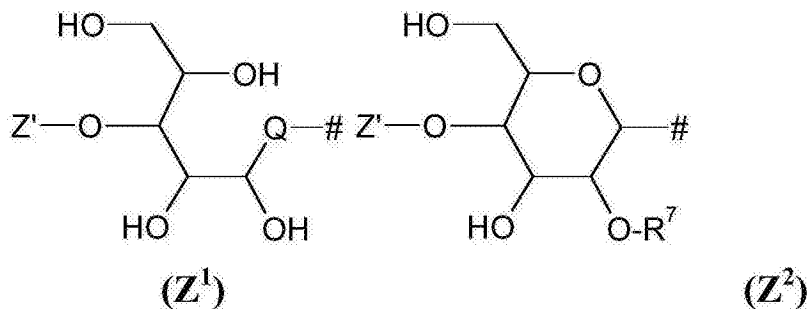
X 为 O 、 NR^3 、 CH_2O 、 CH_2NR^3 、 $\text{C}(=\text{O})\text{O}$ 或 $\text{C}(\text{O})\text{NR}^4$, 上述最后 4 个基团中的碳原子连接至具有 R^1 的碳原子,其中 R^3 为氢、 C_1 - C_4 烷基或基团 $\text{Z}-\text{Y}-\text{A}$, 并且 R^4 为氢或 C_1 - C_4 烷基;

A 为 C_2 - C_{20} 亚烷基或基团 $-\text{R}^5-\text{O}-[-\text{R}^5-\text{O}-]_x-\text{C}_2$ - C_{20} 亚烷基,其中 R^5 为 CH_2CH_2 或 C_3H_6 并且 x 为 0 至 20 的整数;

Y 为化学键、 O 或 NR^6 , 其中 R^6 为氢或 C_1 - C_4 烷基;或

Y-A 为化学键或 CH_2 ;并且

Z 为式 Z^1 或 Z^2 的基团;



其中

Q 为 $\text{C}(\text{O})$ 或 CH_2 ,

Z' 为氢或单糖或寡糖基团, 并且

R⁷ 为氢或甲基。

4. 权利要求 1 的水性粘合剂组合物, 所述单体 M 包含至少一种具有至少一个羧酸酯基或酰胺基的单烯键式不饱和单体 M3, 所述单体 M3 选自单烯键式不饱和 C₃-C₈ 单羧酸和单烯键式不饱和 C₃-C₈ 单羧酸的伯酰胺。

5. 权利要求 1 的水性粘合剂组合物, 所述单体 M 还包括至少一种单体 M4, 所述单体 M4 选自单烯键式不饱和 C₃-C₈ 单羧酸的羟基 -C₂-C₄ 烷基酯、单烯键式不饱和 C₃-C₈ 羧酸与聚氧 -C₂-C₄ 亚烷基醚的单酯, 以及具有至少一个脲基的单烯键式不饱和单体。

6. 权利要求 1 的水性粘合剂组合物, 组分 a) 的非水溶性聚合物 P 通过自由基水性乳液聚合反应获得。

7. 权利要求 1 的水性粘合剂组合物, 根据 ISO 13321 通过光散射测定的所述聚合物颗粒的平均粒径范围为 0.03 至 1.5 μm。

8. 权利要求 1 的水性粘合剂组合物, 组分 b) 选自硼酸和原硼酸或具有最高达 20 个硼原子的低聚硼酸的碱金属盐、碱土金属盐、铵盐、烷基铵盐和羟烷基铵盐。

9. 权利要求 1 的水性粘合剂组合物, 其包含的组分 b) 的量为 0.1 重量% 至 10 重量%, 基于非水溶性聚合物 P 计。

10. 一种固体粘合剂组合物, 其包含粉末形式的权利要求 1 的非水溶性聚合物 P、以及硼酸和 / 或至少一种硼酸盐。

11. 一种制备权利要求 1 的水性粘合剂组合物的方法, 其包括下列步骤:

A) 通过烯键式不饱和单体 M 的聚合反应制备非水溶性聚合物 P 的水分散体; 和

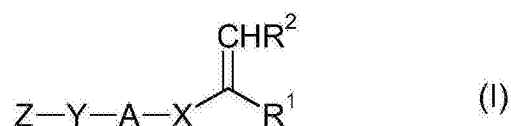
B) 将硼酸和 / 或至少一种硼酸盐加入至步骤 A) 中获得的聚合物分散体中, 或在所述聚合物分散体的制备过程中加入。

12. 一种非水溶性聚合物 P 的聚合物水分散体, 其通过烯键式不饱和单体 M 的聚合反应获得, 所述单体 M 包含:

-90 重量% 至 99.9 重量% 的至少一种水溶解度低的中性单烯键式不饱和单体 M1, 基于单体 M 的总量计, 所述至少一种单体 M1 选自单烯键式不饱和 C₃-C₈ 单羧酸和 C₄-C₈ 二羧酸与 C₁-C₃₀ 烷醇的酯和二酯、乙烯醇或烯丙醇与 C₁-C₃₀ 单羧酸的酯、乙烯基芳族化合物、单烯键式不饱和 C₃-C₈ 单羧酸和 C₄-C₈ 二羧酸与 C₁-C₃₀ 烷基胺或二 -C₁-C₃₀ 烷基胺的酰胺和二酰胺、及其混合物; 和

-0.1 重量% 至 10 重量% 的至少一种单烯键式不饱和单体 M2, 基于单体 M 的总量计, 所述单体 M2 选自具有至少两个连接于相邻碳原子的羟基的单烯键式不饱和单体。

13. 权利要求 12 的聚合物水分散体, 所述单体 M2 选自通式 I 的单体:



其中

R¹ 为氢或甲基;

R² 为氢或 COOH;

X 为 O、NR³、CH₂O、CH₂NR³、C(=O)O 或 C(O)NR⁴, 上述最后 4 个基团中的碳原子连接至具

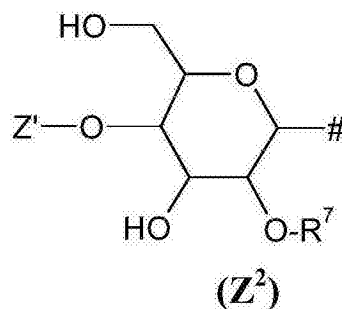
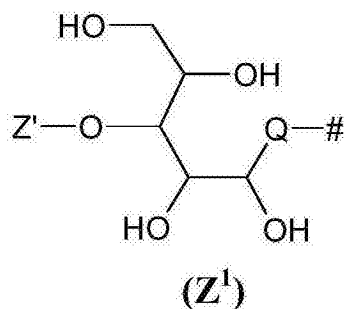
有 R^1 的碳原子, 其中 R^3 为氢、 C_1-C_4 烷基或基团 $Z-Y-A$, 并且 R^4 为氢或 C_1-C_4 烷基;

A 为 C_2-C_{20} 亚烷基或基团 $-R^5-O-[-R^5-O-]_x-C_2-C_{20}$ 亚烷基, 其中 R^5 为 CH_2CH_2 或 C_3H_6 并且 x 为 0 至 20 的整数;

Y 为化学键、O 或 NR^6 , 其中 R^6 为氢或 C_1-C_4 烷基; 或

Y-A 为化学键或 CH_2 ; 并且

Z 为式 Z^1 或 Z^2 的基团;



其中

Q 为 $C(O)$ 或 CH_2 ,

Z' 为氢或单糖或寡糖基团并且

R^7 为氢或甲基。

14. 权利要求 12 的聚合物水分散体, 所述单体 M 包含至少一种具有至少一个羧酸酯基或酰胺基的单烯键式不饱和单体 M3, 所述单体 M3 选自单烯键式不饱和 C_3-C_8 单羧酸和单烯键式不饱和 C_3-C_8 单羧酸的伯酰胺。

15. 权利要求 12 的聚合物水分散体, M 还包括至少一种单体 M4, 所述单体 M4 选自单烯键式不饱和 C_3-C_8 单羧酸的羟基 $-C_2-C_4$ 烷基酯、单烯键式不饱和 C_3-C_8 羧酸与聚氧 $-C_2-C_4$ 亚烷基醚的单酯, 和具有至少一个脲基的单烯键式不饱和单体。

16. 权利要求 12 的聚合物水分散体, 组分 a) 的非水溶性聚合物 P 通过自由基水性乳液聚合反应获得。

17. 权利要求 12 的聚合物水分散体, 根据 ISO 13321 通过光散射测定的聚合物颗粒平均粒径范围为 0.03 至 1.5 μm 。

18. 一种固体粉状粘合剂组合物, 其通过干燥权利要求 12 至 17 中任一项的聚合物水分散体以得到粉末, 然后将粉末与固体硼酸或硼酸盐混合而获得。

19. 一种涂料材料、胶粘剂或密封剂形式的组合物, 其包含权利要求 1 的粘合剂组合物。

20. 一种聚合物固结的非织造布, 其包含权利要求 1 的非水溶性聚合物 P 和硼酸, 或含权利要求 1 的非水溶性聚合物 P 和硼酸盐。

21. 一种水硬性粘合剂组合物, 其包含至少一种无机水硬性粘合剂和至少一种权利要求 1 的粘合剂组合物。

水性粘合剂组合物

[0001] 本发明涉及基于聚合物水分散体的水性粘合剂组合物、制备它们的方法以及它们的用途。

[0002] 已发现形成聚合物膜的聚合物水分散体当水分散体介质蒸发时具有广泛的用途。其可以用于例如作为水性粘合剂体系用于油漆、清漆、纸涂布泥浆、皮革涂料体系、用于矿物模制品例如纤维水泥板和混凝土屋顶板的涂料体系、金属防腐蚀底漆、作为粘合剂用于非织造物生产、作为基料用于胶粘剂、作为添加剂用于水硬性组合物例如塑料或混凝土、作为添加剂用于粘土或壤土建筑材料、用于制备膜等。可由这种水分散体通过干燥获得的颗粒形式或粉末形式的固体聚合物组合物同样可以使用或作为添加剂用于大量应用场所例如改性塑料，作为水泥添加剂、作为墨粉配方的组分、作为电子照相应用的添加剂等。这种聚合物水分散体通常通过烯键式不饱和单体的自由基乳液聚合反应而制备。

[0003] 现已发现具有交联聚合物链的聚合物分散体具有对许多这种应用有利的特性。聚合物链可以在乳液聚合反应期间或之后交联。前者称为内交联，后者称为外部交联。内交联的实例为单不饱和单体在作为交联剂的多不饱和单体存在下的自由基聚合反应。对于外部交联，一般通过将具有特定的官能团或反应基团的聚合物通过辐射或通过加入与聚合物的官能团 / 活性基团反应的交联剂以形成配位键或共价键而交联。交联剂的性质依据于聚合物中官能团的性质。例如，离子交联剂例如特别是锌盐和钙盐可以用于使具有羧基的聚合物交联。具有醛基或酮基或具有环氧乙烷基团的聚合物可以与例如具有两个或更多个伯胺基或酰肼基的有机化合物交联。然而，并不是所有情况下都可以加入该交联剂。具有羟基或氨基的聚合物可以与例如二异氰酸酯或多异氰酸酯交联。已发现的缺点是聚合物分散体可能由于加入异氰酸酯交联剂而变得不稳定。由于交联反应的不可逆性，该分散体的储存期有限并且因此当使用该类粘合剂时可能存在影响施用的问题。

[0004] EP1419897 描述了具有油墨接受层的喷墨打印机用记录材料，所述油墨接受层包含水溶性或水分散型聚合物。聚合物含有重复单体单元，所述单元能够通过形成 5 或 6 元环从而通过含氮官能团和羟基来螯合硼酸。所描述的聚合物分散体可能的应用非常有限，特别是该分散体不适于作为涂料或纤维粘合或胶粘原料的粘合剂。

[0005] US4, 544, 699 描述了包含共聚物的水分散体以及还包含交联剂的胶粘剂组合物，所述共聚物由偏氯乙烯与具有羟基的单体制备，所述交联剂可以为硼酸或硼酸盐。由于偏氯乙烯的高比例和由羟基导致的对交联的限制，该组合物仅适于非常特定的胶粘剂应用。

[0006] 本发明的一个目的是提供基于聚合物水分散体并且具有改善的性能特性的粘合剂。

[0007] 出人意料地发现该目的和目的通过基于聚合物水分散体的粘合剂组合物而实现，当粘合剂组合物包含硼酸和 / 或硼酸盐时，所述聚合物水分散体的聚合物包含少量例如 0.1 重量 % 至 10 重量 % 具有邻羟基官能团的单烯键式不饱和单体和 / 或具有可通过水解释放邻羟基的官能团的单体，基于聚合物计。

[0008] 因此本发明首先提供一种水性粘合剂组合物，所述组合物包含：

[0009] a) 分散的聚合物颗粒形式即聚合物水分散体形式的非水溶性聚合物(P)，聚合物

P 可以通过烯键式不饱和单体 M 的聚合反应而获得,所述单体 M 包含:

[0010] • 90 重量%至 99.9 重量%,更特别是 92 重量%至 99.5 重量%并且尤其是 93 重量%至 99 重量%的至少一种水溶解度低的中性单烯键式不饱和单体 M1,基于单体 M 的总量计;和

[0011] • 0.1 重量%至 10 重量%,更特别是 0.5 重量%至 7 重量%并且尤其是 1 重量%至 5 重量%的至少一种单烯键式不饱和单体 M2,基于单体 M 的总量计,所述单体 M2 选自具有至少两个连接于相邻碳原子的羟基的单烯键式不饱和单体、和具有可以通过水解转化为两个连接于相邻碳原子的羟基的官能团的单烯键式不饱和单体。

[0012] 和

[0013] b) 硼酸和 / 或至少一种硼酸盐。

[0014] 当单体 M2 选自具有至少两个连接于相邻碳原子的羟基的单烯键式不饱和单体时,存在于本发明的粘合剂组合物中的聚合物和聚合物水分散体是新的。

[0015] 因此本发明还提供可以通过烯键式不饱和单体 M 聚合反应获得的非水溶性聚合物(P)的聚合物水分散体,所述单体 M 包含:

[0016] -90 重量%至 99.9 重量%,更特别是 92 重量%至 99.8 重量%并且尤其是 93 重量%至 99.5 重量%的至少一种水溶解度低的中性单烯键式不饱和单体 M1,基于单体 M 的总量计;和

[0017] -0.1 重量%至 10 重量%,更特别是 0.2 重量%至 7 重量%并且尤其是 0.5 重量%至 5 重量%的至少一种单烯键式不饱和单体 M2,基于单体 M 的总量计,所述单体 M2 选自具有至少两个连接于相邻碳原子的羟基的单烯键式不饱和单体。

[0018] 关于聚合物(P)和制成聚合物(P)的单体 M 进行的所有陈述均涉及包含硼酸或硼酸盐的水性粘合剂组合物、聚合物(P)的聚合物水分散体以及包含粉末形式的聚合物(P)以及硼酸和 / 或至少一种硼酸盐的固体粘合剂组合物。

[0019] 本发明还提供包括这里和下文所定义的粉末形式的非水溶性聚合物(P)以及硼酸和 / 或至少一种硼酸盐的固体粘合剂组合物。

[0020] 本发明的粘合剂组合物适于使用基于聚合物水分散体的粘合剂组合物的多种应用。例如,本发明的粘合剂组合物适于作为固结非织造物的粘合剂,其得到高柔性并具有改善的耐水性。当将其作为粘合剂用于涂料组合物时,得到了由涂料表现出来的增强的结块抗性,其为即使在高温下也能保持的特性,并且没有显著降低涂料的柔性。此外,通过使用本发明的粘合剂组合物作为胶粘剂原料,可以获得一般具有有利地彼此协调的良好粘附和内聚特性,所述组合物即使是单组分配方形式也具有高储存稳定性。此外,本发明的粘合剂组合物赋予水硬性粘合剂例如水泥和石膏以及由此制备的水硬性组合物例如混凝土、砂浆和水泥涂料以增强的物理特性,特别是改善的强度,例如拉伸强度和断裂强度,并且使涂料具有高粘附性和良好的耐磨性。

[0021] 因此本发明还提供如上定义的粘合剂组合物在涂料中的用途,特别是在表面涂料材料、印刷油墨和织物涂料中的用途。

[0022] 本发明还提供如上定义的粘合剂组合物在胶粘剂中的用途。

[0023] 本发明还提供如上定义的粘合剂组合物在密封胶中的用途。

[0024] 本发明还提供如上定义的粘合剂组合物用于水硬性粘合剂例如石膏或混凝土中

的应用,特别是用于水泥中的用途,即作为改性添加剂用于无机水硬性粘合剂、尤其是用于由其制备的水泥和粘合建筑材料例如混凝土、砂浆和水泥涂料中。

[0025] 本发明还提供如上定义的粘合剂组合物用于制备聚合物固结的非织造布或非织造物的用途。

[0026] 本发明还提供硼酸和 / 或至少一种硼酸盐用于改性包含作为粘合剂的非水溶性聚合物(P)的聚合物粘合涂料的特性的用途以及硼酸和 / 或至少一种硼酸盐用于改性包含非水溶性聚合物(P)的粘合剂的特性的用途。

[0027] 在粘合剂组合物中以及在胶粘剂中或在用于制备涂料的涂料材料中,所述非水溶性聚合物(P)以分散的聚合物颗粒的形式存在。非水溶性聚合物(P)通常可通过烯键式不饱和单体 M 的自由基水性乳液聚合反应获得,所述单体 M 包含以所述量存在的上述和下述单体。

[0028] 本发明还提供制备本发明粘合剂组合物的方法,所述方法包括下述步骤:

[0029] A) 通过烯键式不饱和单体 M 的聚合反应制备非水溶性聚合物(P)的水分散体;和

[0030] B) 在步骤 A) 中获得的聚合物分散体的制备期间或之后将硼酸和 / 或至少一种硼酸盐加入。

[0031] 另外本发明提供了包含本发明粘合剂组合物的下述涂料组合物,特别是油漆、印刷油墨和织物用涂料材料,以及胶粘剂、密封剂、无机水硬性粘合剂组合物和非织造物。

[0032] 在本发明上下文中表述“烷基”包括直链和支链烷基,特别是具有 1 至 30 个碳原子的直链和支链烷基,即“C₁-C₃₀烷基”。

[0033] 合适的短链烷基例如直链或支化 C₁-C₇烷基,优选 C₁-C₆烷基,并且更优选 C₁-C₄烷基。所述烷基具体包括甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、2-丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、2-戊基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、1,2-二甲基丙基、1,1-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、正己基、2-己基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、1,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、1,1-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、1,1,2-三甲基丙基、1,2,2-三甲基丙基、1-乙基丁基、2-乙基丁基、1-乙基-2-甲基丙基、正庚基、2-庚基、3-庚基、2-乙基戊基、1-丙基丁基等。

[0034] 合适的长链烷基例如直链和支化 C₈-C₃₀烷基,优选 C₈-C₂₀烷基。这些烷基优选主要为直链烷基,例如还出现在天然或合成脂肪酸和脂肪醇以及氧化法制备醇中。这些烷基包括例如正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十五烷基、正十六烷基、正十七烷基、正十八烷基和正十九烷基。表述“烷基”包括未取代的和取代的烷基。

[0035] 关于烷基的上述描述还类似地适用于烷醇、烷基胺和烷基羧酸中的烷基。

[0036] 本发明上下文中的表述“亚烷基”代表具有 1 至 7 个碳原子的直链或支化烷二基例如亚甲基、1,2-亚乙基、1,2-亚丙基、1,3-亚丙基、1,2-亚丁基、1,3-亚丁基、1,4-亚丁基、2-甲基-1,2-亚丙基等。

[0037] 本发明的粘合剂组合物包括非水溶性聚合物(P)。对于含水组合物,聚合物为水相分散体中聚合物颗粒的形式,即为聚合物水分散体形式。对于固体组合物,聚合物(P)为粉末形式,其中粉末颗粒包含聚合物(P)。

[0038] 聚合物(P)可以通过烯键式不饱和单体 M 的自由基聚合反应获得。构成聚合物 P

的单体 M 包括至少一种水溶解度低的中性单烯键式不饱和单体 M1, 和至少一种单烯键式不饱和单体 M2, 所述单体 M2 选自具有至少两个连接于相邻碳原子的羟基的单烯键式不饱和单体和具有可以通过水解转化为两个连接于相邻碳原子的羟基的官能团的单烯键式不饱和单体。

[0039] 本发明上下文中的硼酸是指单体硼酸(原硼酸 $B(OH)_3$) 及其低聚缩合产物(偏硼酸), 特别是二硼酸、三硼酸、环三硼酸、四硼酸、五硼酸、六硼酸、八硼酸、十硼酸、十二硼酸和通常最高具有 20 个硼原子的更高级寡聚物(higher oligomer)。本文的硼酸盐(下文还称为硼酸的盐)相应地为单体硼酸的盐(原硼酸盐)以及低聚硼酸的盐(偏硼酸盐), 更特别是其碱金属盐、碱土金属盐、铵盐、烷基铵盐和羟烷基铵盐, 其任选地可以包含其它阴离子例如卤离子, 实例为二硼酸盐、三硼酸盐、环三硼酸盐、四硼酸盐、五硼酸盐、六硼酸盐、八硼酸盐、十硼酸盐和十二硼酸盐, 其可以以无水形式或水合物形式存在。本文的烷基铵盐为单烷基铵盐、二烷基铵盐、三烷基铵盐或四烷基铵盐, 其中烷基彼此独立地具有 1 至 10 个、优选 1 至 4 个碳原子。本文的羟烷基铵盐为一个或多个烷基具有至少一个羟基的单烷基铵盐、二烷基铵盐、三烷基铵盐或四烷基铵盐, 其中烷基具有 1 至 10 个、优选 1 至 4 个碳原子。

[0040] 水溶解度低的单体 M1 通常为在 25°C 和 1 巴下在去离子水中溶解度不超过 60g/l, 更特别是不超过 30g/l, 并且通常在 0.1 至 30g/l (25°C, 1 巴) 的范围内的那些单体。

[0041] 单体 M1 为中性的; 即在水性环境中, 所述单体 M1 不被质子化并且不起酸的作用。

[0042] 单体 M1 是单烯键式不饱和的, 即恰好具有一个烯键式不饱和 C=C 双键。单体 M1 优选选自单烯键式不饱和和 C_3 - C_8 单羧酸和 C_4 - C_8 二羧酸与 C_1 - C_{30} 烷醇, 特别是与 C_1 - C_{10} 烷醇的酯和二酯, 乙烯醇或烯丙醇与 C_1 - C_{30} 单羧酸的酯、乙烯基芳族化合物、单烯键式不饱和和 C_3 - C_8 单羧酸和 C_4 - C_8 二羧酸与 C_1 - C_{30} 烷基胺或二- C_1 - C_{30} 烷基胺, 特别是与 C_1 - C_{10} 烷基胺或二- C_1 - C_{10} 烷基胺的酰胺和二酰胺及其混合物。

[0043] 术语“单烯键式不饱和 C_3 - C_8 单羧酸”代表具有 3 至 8 个碳原子且具有烯键式不饱和和 C=C 双键的一价羧酸, 例如丙烯酸、甲基丙烯酸、乙烯基乙酸或丁烯酸。

[0044] 术语“单烯键式不饱和 C_4 - C_8 二羧酸”代表具有 4 至 8 个碳原子且具有烯键式不饱和和 C=C 双键的二价羧酸, 例如马来酸、富马酸、衣康酸或柠康酸。

[0045] 其它合适的单体 M1 为例如乙烯基卤化物、偏乙烯基卤化物及其混合物。

[0046] 单烯键式不饱和 C_3 - C_8 单羧酸和 C_4 - C_8 二羧酸与 C_1 - C_{30} 烷醇, 特别是 C_1 - C_{10} 烷醇的合适的酯和二酯具体为单烯键式不饱和 C_3 - C_8 单羧酸(特别是丙烯酸和甲基丙烯酸)与 C_1 - C_{30} 烷醇特别是与 C_1 - C_{10} 烷醇的酯, 例如(甲基)丙烯酸甲酯、乙基丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、乙基丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、乙基丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸正庚酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸 1, 1, 3, 3-四甲基丁酯、(甲基)丙烯酸乙基己基酯、(甲基)丙烯酸正壬酯、(甲基)丙烯酸正癸酯、(甲基)丙烯酸正十一烷基酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸十四烷基酯、(甲基)丙烯酸十五烷基酯、(甲基)丙烯酸十六烷基酯、(甲基)丙烯酸十七烷基酯、(甲基)丙烯酸十九烷基酯、(甲基)丙烯酸二十烷基酯、(甲基)丙烯酸二十二烷基酯、(甲基)丙烯酸二十四烷基酯、(甲基)丙烯酸二十六烷基酯、(甲基)丙烯酸三十烷基酯、(甲基)丙烯酸棕榈油醇酯、(甲基)丙烯酸油基酯、(甲基)丙烯酸亚油酯、(甲基)丙烯酸亚麻酯、(甲基)

丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯,以及单烯键式不饱和 C_4-C_8 二羧酸与 C_1-C_{30} 烷醇的二酯,特别是马来酸与 C_1-C_{30} 烷醇的二酯例如马来酸二甲酯、马来酸二乙酯、马来酸二正丙酯、马来酸二异丙酯、马来酸二正丁酯、马来酸二正己酯、马来酸二(1,1,3,3-四甲基丁基)酯、马来酸二壬酯、马来酸二(十三烷基)酯、马来酸二(十四烷基)酯、马来酸二(十五烷基)酯、马来酸二(十六烷基)酯、马来酸二(二十烷基)酯及其混合物。本文中的术语“(甲基)丙烯酸酯”不仅包括丙烯酸相应的酯还包括甲基丙烯酸相应的酯。

[0047] 乙烯醇和烯丙醇与 C_1-C_{30} 单羧酸的合适的酯为例如甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、十二酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、叔碳酸乙烯酯(Versatic acid)、甲酸烯丙酯、乙酸烯丙酯、丙酸烯丙酯、丁酸烯丙酯、十二酸烯丙酯及其混合物。

[0048] 合适的乙烯基芳族化合物为苯乙烯、2-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、2-正丁基苯乙烯、4-正丁基苯乙烯、4-正癸基苯乙烯,特别是苯乙烯。

[0049] 单烯键式不饱和 C_3-C_8 单羧酸和 C_4-C_8 二羧酸与 C_1-C_{30} 烷基胺或二- C_1-C_{30} 烷基胺,特别是与 C_1-C_{10} 烷基胺或二- C_1-C_{10} 烷基胺的合适的酰胺和二酰胺具体为丙烯酸和甲基丙烯酸与 C_1-C_{30} 烷基胺或二- C_1-C_{30} 烷基胺的酰胺,特别是与 C_1-C_{10} 烷基胺或二- C_1-C_{10} 烷基胺的酰胺,例如 N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N-乙基(甲基)丙烯酰胺、N-丙基(甲基)丙烯酰胺、N-正丁基(甲基)丙烯酰胺、N-叔丁基(甲基)丙烯酰胺、N-正辛基(甲基)丙烯酰胺、N-(1,1,3,3-四甲基丁基)(甲基)丙烯酰胺、N-乙基己基(甲基)丙烯酰胺、N-(正壬基)(甲基)丙烯酰胺、N-正癸基(甲基)丙烯酰胺、N-正十一烷基(甲基)丙烯酰胺、N-十三烷基(甲基)丙烯酰胺、N-十四烷基(甲基)丙烯酰胺、N-十五烷基(甲基)丙烯酰胺、N-十六烷基(甲基)丙烯酰胺、N-十七烷基(甲基)丙烯酰胺、N-十九烷基(甲基)丙烯酰胺、N-二十烷基(甲基)丙烯酰胺、N-二十二烷基(甲基)丙烯酰胺、N-二十四烷基(甲基)丙烯酰胺、N-二十六烷基(甲基)丙烯酰胺、N-三十烷基(甲基)丙烯酰胺、N-棕榈油基(甲基)丙烯酰胺、N-油基(甲基)丙烯酰胺、N-亚油基(甲基)丙烯酰胺、N-亚麻基(甲基)丙烯酰胺、N-十八烷基(甲基)丙烯酰胺、N-月桂基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺,以及马来酸与 C_1-C_{30} 烷基胺或二(C_1-C_{30} 烷基)胺,特别是与 C_1-C_{10} 烷基胺或二(C_1-C_{10} 烷基)胺的二酰胺和酰亚胺,例如 N,N'-二甲基马来酰胺、N,N'-二乙基马来酰胺、N,N'-二丙基马来酰胺、N,N'-二叔丁基马来酰胺、N,N'-二正辛基马来酰胺、N,N'-二正壬基马来酰胺、N,N'-二(十三烷基)马来酰胺、N,N'-二(十四烷基)马来酰胺、N,N,N',N'-四甲基马来酰胺、N,N,N',N'-四乙基马来酰胺及其混合物。本文中的术语“(甲基)丙烯酰胺”包括丙烯酸相应的酰胺和甲基丙烯酸相应的酰胺。

[0050] 合适的乙烯基卤化物和偏乙烯基卤化物为氯乙烯、偏氯乙烯、氟乙烯、偏氟乙烯及其混合物。

[0051] 至少一种单体 M1 优选选自单烯键式不饱和 C_3-C_8 单羧酸的酯,特别是丙烯酸和甲基丙烯酸与 C_1-C_{10} 烷醇的酯,以及乙烯基芳族化合物,更特别地选自 C_1-C_{10} 烷基丙烯酸酯和 C_1-C_{10} 烷基甲基丙烯酸酯和乙烯基芳族化合物,其可以部分被 C_2-C_{10} 烯基腈(例如丙烯腈或甲基丙烯腈)替代,尤其选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸 2-丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸 2-乙基己基酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、可以部分被丙烯腈替代的苯乙烯。

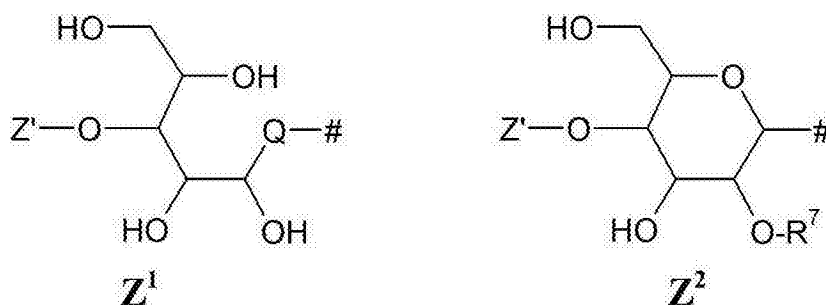
[0052] 对应于本发明的一个优选的实施方案, 聚合物(P) 包含共聚形式的至少一种单体 M1, 特别是至少两种单体 M1, 所述单体 M1 选自单烯键式不饱和 C_3-C_8 单羧酸、更特别是丙烯酸与甲基丙烯酸与 C_1-C_{30} 烷醇、特别是 C_1-C_{10} 烷醇的酯, 和乙烯基芳族化合物。对应于一个特别优选的实施方案, 聚合物(P) 包括共聚形式的至少一种单体 M1.1 和至少一种单体 M1.2, 所述至少一种单体 M1.1 选自 C_1-C_{10} 烷基丙烯酸酯并且优选选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸 2-丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯和丙烯酸 2-乙基己基酯, 至少一种单体 M1.2 选自 C_1-C_{10} 烷基甲基丙烯酸酯和乙烯基芳族化合物, 并且优选选自甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯和苯乙烯。

[0053] 根据本发明, 所述单体 M1 的分数为 90 重量%至 99.9 重量%, 更特别为 92 重量%至 99.8 重量%, 并且更优选为 93 重量%至 99.5 重量%, 基于单体 M 的总量计。

[0054] 此外, 对于许多应用, 优选的聚合物(P) 为共聚单体 M1.1 和单体 M1.2 的重量比(即重量比 M1.1:M1.2) 范围为 25:1 至 1:20, 优选范围为 15:1 至 1:10, 并且特别为 5:1 至 1:3。特别地, 为了该目的, 聚合物(P) 优选包含共聚形式的 50 重量%至 100 重量% 并且优选 80 重量%至 100 重量% 的单体 M1.1 以及 0 重量%至 50 重量% 并且优选 0 重量%至 20 重量% 的单体 M1.2。

[0055] 单体 M2 优选选自具有至少两个连接于相邻碳原子的羟基的单烯键式不饱和单体。单体 M2 原则上包括所有下述单烯键式不饱和单体, 所述单体除优选为丙烯酰基 ($-C(O)-CH=CH_2$)、甲基丙烯酰基 ($C(O)-C(CH_3)=CH_2$)、马来酰基 ($-C(O)-CH=CH-CO_2H$)、烯丙基 ($-CH_2C(CH_3)=CH_2$)、甲代烯丙基 ($-CH_2C(CH_3)=CH_2$) 或通过杂原子例如氧或氮连接的乙烯基 ($-CH=CH_2$) 形式的 C=C 双键外, 还具有至少一个式 $-CH(OH)-CH(OH)-$ 结构单元。其中优选结构单元部分为下式 Z^1 或 Z^2 基团的那些单体:

[0056]



[0057] 其中

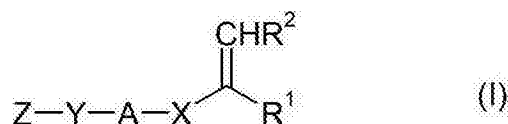
[0058] Q 为 $C(O)$ 或 CH_2 ,

[0059] Z' 为氢或单糖或寡糖基团, 更特别为氢或单糖基团例如糖基基团, 并且特别为氢, 并且

[0060] R^7 为氢或甲基。

[0061] 在一个优选的实施方案中, 所述单体 M2 选自通式 I 的单体:

[0062]



[0063] 其中

[0064] R^1 为氢或甲基；

[0065] R^2 为氢或 COOH ；

[0066] X 为 O 、 NR^3 、 CH_2O 、 CH_2NR^3 、 $\text{C}(=\text{O})\text{O}$ 或 $\text{C}(\text{O})\text{NR}^4$ ，上述最后 4 个基团中的碳原子连接至具有 R^1 的碳原子，其中 R^3 为氢、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基或基团 Z-Y-A ，并且 R^4 为氢或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基；

[0067] A 为 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 亚烷基或基团 $-\text{R}^5\text{-O-}[-\text{R}^5\text{-O-}]_x\text{-C}_2\text{-C}_{20}$ 亚烷基，其中 R^5 为 CH_2CH_2 或 C_3H_6 并且 x 为 0 至 20 的整数；

[0068] Y 为化学键、 O 或 NR^6 ，其中 R^6 为氢或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基；或

[0069] $A\text{-Y}$ 为化学键或 CH_2 ；并且

[0070] Z 为如上定义的式 Z^1 或 Z^2 基团。

[0071] 在式 I 中， X 、 A 和 Y 单独或特别是同时具有下面定义中的一种：

[0072] X 为 O 、 NH 、 N-CH_3 、 CH_2O 、 CH_2NH 、 CH_2NCH_3 、 $\text{C}(=\text{O})\text{O}$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{NH}$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{NCH}_3$ 或 $\text{C}(\text{O})\text{N-}(\text{CH}_2)_n\text{-NH-Z}$ ，其中 Z 具有上述定义中的一种并且 n 为 2、3 或 4，其中上述最后 7 个基团中的碳原子连接至具有 R^1 的碳原子；

[0073] A 为 $\text{C}_2\text{-C}_6$ 亚烷基，更特别是 $(\text{CH}_2)_m$ ，其中 m 为 2、3 或 4；

[0074] Y 为化学键、 O 或 $\text{NR}^{6'}$ ，其中 $R^{6'}$ 为氢或甲基；或

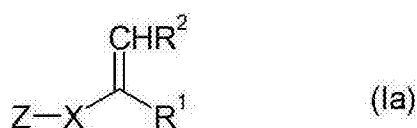
[0075] $A\text{-Y}$ 为化学键或 CH_2 。

[0076] 优选作为单体 M2 的式 I 的单烯键式不饱和化合物为已知的或可以与 Park 等人，J. Biomed. Mater. Res. A, 2004, 71, 497-507 或 J. Biotechnol. 2004, 107, 151-160 描述的类似的方法或通过 US2, 084, 626、DE1048574、PCT/EP2010/054208、PCT/EP2010/054211 和 W090/10023 描述的方法制备。

[0077] 特别优选的单体 M2 的实例为 N-烯丙基葡萄糖酰胺、N-烯丙基氨基葡萄糖、2-(N-葡萄糖酰基氨基)乙基乙烯基醚、3-(N-葡萄糖酰基氨基)丙基乙烯基醚、N-[2-(葡萄糖酰基氨基)乙基]马来酰胺、N-[3-(葡萄糖酰基氨基)丙基]马来酰胺、N-[2-(葡萄糖酰基氨基)乙基-N'-甲基]马来酰胺、N-[3-(葡萄糖酰基氨基)丙基-N'-甲基]马来酰胺、N,N-二[2-(葡萄糖酰基氨基)乙基]马来酰胺、N,N-二[3-(葡萄糖酰基氨基)丙基]马来酰胺、N-[2-(丙烯酰基氨基)乙基]葡萄糖酰胺、N-[2-(甲基丙烯酰基氨基)乙基]葡萄糖酰胺、N-[3-(丙烯酰基氨基)丙基]葡萄糖酰胺、N-[3-(甲基丙烯酰基氨基)丙基]葡萄糖酰胺、N-甲基葡萄糖胺基丙烯酰胺、N-甲基葡萄糖胺基甲基丙烯酰胺、N-甲基氨基葡萄糖丙烯酰胺、N-甲基氨基葡萄糖甲基丙烯酰胺、N-麦芽糖基-N-甲基丙烯酰胺、N-麦芽糖基-N-甲基甲基丙烯酰胺、N-烯丙基乳糖酰胺、N-烯丙基麦芽糖酰胺 (N-allylmaltobionamide)、N-烯丙基氨基麦芽糖、N-烯丙基氨基麦芽低聚糖、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸缩水甘油酯和 1-甲基丙烯酰氨基-2-D-葡萄糖酰基氨基乙烷。

[0078] 在一个特别优选的实施方案中，所述单体 M2 选自通式 Ia 的单体：

[0079]



[0080] 其中 R^1 、 R^2 、 X 和 Z 如上所定义并且其中 R^1 特别为氢，并且其中 X 优选具有下面定

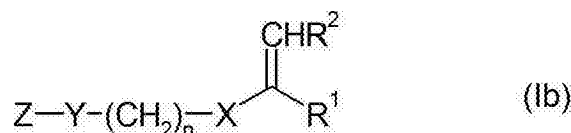
义中的一种：

[0081] X 为 O、NH、N-CH₃、CH₂O、CH₂NH、CH₂NCH₃、C(=O)O、C(O)NH 或 C(O)NCH₃，其中上述最后 6 个基团中的碳原子连接至具有 R¹的碳原子。

[0082] 式 Ia 单体为例如 N- 烯丙基葡萄糖酰胺、N- 烯丙基氨基葡萄糖、N- 甲基葡萄糖胺基丙烯酰胺、N- 甲基葡萄糖胺基甲基丙烯酰胺、N- 甲基氨基葡萄糖丙烯酰胺、N- 甲基氨基葡萄糖甲基丙烯酰胺、N- 麦芽糖基 -N- 甲基丙烯酰胺、N- 麦芽糖基 -N- 甲基甲基丙烯酰胺、N- 烯丙基乳糖酰胺、N- 烯丙基麦芽糖酰胺、N- 烯丙基氨基麦芽糖、N- 烯丙基氨基麦芽低聚糖。

[0083] 在同样优选的实施方案中单体 M2 选自通式 Ib 的单体：

[0084]



[0085] 其中 n 为 2、3 或 4 并且其中 R¹、R²、X、Y 和 Z 如上所定义，其中 R¹特别为氢、并且其中 X 和 Y 单独或特别是同时具有下面定义中的一种：

[0086] X 为 O、NH、N-CH₃、CH₂O、CH₂NH、CH₂NCH₃、C(=O)O、C(O)NH、C(O)NCH₃或 C(O)N-(CH₂)_n-NH-Z，其中 Z 具有上述定义中的一种并且 n 为 2、3 或 4，其中上述最后 7 个基团中的碳原子连接至具有 R¹的碳原子；

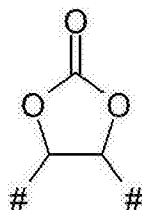
[0087] Y 为化学键、O 或 NR^{6'}，其中 R^{6'}为氢或甲基。

[0088] 特别优选的式 Ib 单体的实例为 2-(N- 葡萄糖酰基氨基) 乙基乙烯基醚、3-(N- 葡萄糖酰基氨基) 丙基乙烯基醚、N-[2-(葡萄糖酰基氨基) 乙基] 马来酰胺、N-[3-(葡萄糖酰基氨基) 丙基] 马来酰胺、N-[2-(葡萄糖酰基氨基) 乙基 -N'- 甲基] 马来酰胺、N-[3-(葡萄糖酰基氨基) 丙基 -N'- 甲基] 马来酰胺、N,N- 二 [2-(葡萄糖酰基氨基) 乙基] 马来酰胺、N,N- 二 [3-(葡萄糖酰基氨基) 丙基] 马来酰胺、N-[2-(丙烯酰氨基) 乙基] 葡萄糖酰胺、N-[2-(甲基丙烯酰氨基) 乙基] 葡萄糖酰胺、N-[3-(丙烯酰氨基) 丙基] 葡萄糖酰胺、N-[3-(甲基丙烯酰氨基) 丙基] 葡萄糖酰胺、和 1- 甲基丙烯酰氨基 -2-D- 葡萄糖酰基氨基乙烷。

[0089] 单体 M2 原则上另外包括所有下述单烯键式不饱和单体，所述单体除优选为丙烯酰基 (-C(O)-CH=CH₂)、甲基丙烯酰基 (C(O)-C(CH₃)=CH₂)、马来酰基 (-C(O)-CH=CH-CO₂H)、烯丙基 (-CH₂C(CH₃)=CH₂)、甲代烯丙基 (-CH₂C(CH₃)=CH₂) 或通过杂原子如氧或氮连接的乙烯基 (-CH=CH₂) 形式的 C=C 双键外，还具有至少一个在水解时转化为式 -CH(OH)-CH(OH)- 结构单元的官能团。该类官能团的实例为

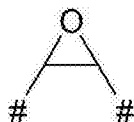
[0090] 碳酸亚乙酯基团：

[0091]



[0092] 环氧乙烷基团：

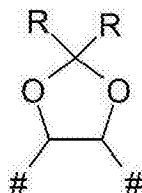
[0093]



[0094] 和

[0095] 1, 3- 二氧戊环基团：

[0096]



[0097] (R 每次出现时独立地为例如氢或甲基)。

[0098] 该类单体 M2 的实例为丙烯酸缩水甘油酯(丙烯酸环氧乙烷基甲酯)、甲基丙烯酸缩水甘油酯(甲基丙烯酸环氧乙烷基甲酯)、丙烯酸 1, 3- 二氧戊环 -4- 基甲酯、甲基丙烯酸 1, 3- 二氧戊环 -4- 基甲酯、丙烯酸 2, 2- 二甲基 -1, 3- 二氧戊环 -4- 基甲酯、甲基丙烯酸 2, 2- 二甲基 -1, 3- 二氧戊环 -4- 基甲酯、丙烯酸 2- 氧 -1, 3- 二氧戊环 -4- 基甲酯、甲基丙烯酸 2- 氧 -1, 3- 二氧戊环 -4- 基甲酯。

[0099] 优选的非水溶性聚合物 P 为单体 M2 分数范围为 0.2 重量 % 至 7 重量 %, 并且更特别为 0.5 重量 % 至 5 重量 % 的那些, 每种情况下基于用于聚合反应的单体 M 总重量计。

[0100] 除单体 M1 和单体 M2 外, 所述单体 M 可以包括一种或多种选自具有至少一个羧酸酯基或酰胺基的单烯键式不饱和单体。

[0101] 单体 M3 的分数一般不超过 9 重量 % 并且更特别不超过 3 重量 %, 其通常范围为 0.05 重量 % 至 9 重量 %, 更特别是 0.1 重量 % 至 3 重量 %, 并且尤其是 0.2 重量 % 至 2 重量 %, 基于单体 M 的总量计。聚合物 P 以聚合形式包含一种或多种单体 M3, 所述单体 M2 和 M3 的总量一般不超过 10 重量 %, 更特别是不超过 8 重量 %, 并且尤其是不超过 7 重量 %, 并且总量优选的范围为 0.15 重量 % 至 10 重量 %, 更特别是 0.3 重量 % 至 8 重量 %, 并且尤其是 0.6 重量 % 至 7 重量 %, 基于单体 M 的总量计。因此, 所述单体 M1 的总量范围为 90 重量 % 至 99.85 重量 %, 更特别是 92 重量 % 至 99.7 重量 %, 并且尤其是 93 重量 % 至 99.3 重量 %, 基于单体 M 的总量计。

[0102] 单体 M3 优选选自单烯键式不饱和 C₃-C₈ 单羧酸例如丙烯酸和甲基丙烯酸、单烯键式不饱和 C₄-C₈ 二羧酸例如马来酸、富马酸和衣康酸, 以及单烯键式不饱和 C₃-C₈ 单羧酸的伯酰胺例如丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺。

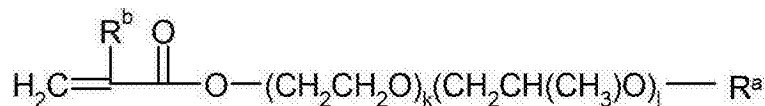
[0103] 除单体 M1、M2 和 M3 外, 单体 M 可以包括一种或多种单体 M4, 所述单体 M4 选自单烯键式不饱和 C₃-C₈ 单羧酸的羟基 -C₂-C₄ 烷基酯、单烯键式不饱和 C₃-C₈ 单羧酸或 C₄-C₈ 二羧酸与聚氧 -C₂-C₄ 亚烷基醚的单酯, 以及具有至少一个脲基的单烯键式不饱和单体。

[0104] 适于作为 M4 的单烯键式不饱和 C₃-C₈ 单羧酸的羟基 -C₂-C₄ 烷基酯为例如丙烯酸和甲基丙烯酸的羟基 -C₂-C₄ 烷基酯, 例如丙烯酸 2- 羟乙基酯、甲基丙烯酸 2- 羟乙基酯、乙基丙烯酸 2- 羟乙基酯、丙烯酸 2- 羟丙基酯、甲基丙烯酸 2- 羟丙基酯、丙烯酸 3- 羟丙基酯、甲基丙烯酸 3- 羟丙基酯、丙烯酸 3- 羟丁基酯、甲基丙烯酸 3- 羟丁基酯、丙烯酸 4- 羟丁基酯、甲基丙烯酸 4- 羟丁基酯及其混合物。

[0105] 具有至少一个脲基的合适的单体 M4 为例如 N- 乙烯基脲、N-(2- 丙烯酰氧基乙基) 咪唑烷-2- 酮和 N-(2- 甲基丙烯酰氧基乙基) 咪唑烷-2- 酮 (2- 脲基甲基丙烯酸酯, UMA)。

[0106] 选自单烯键式不饱和 C₃-C₈ 单羧酸或 C₄-C₈ 二羧酸与聚氧 -C₂-C₄ 亚烷基醚的单酯的合适的单体 M4 为例如单烯键式不饱和 C₃-C₈ 单羧酸、更特别是丙烯酸和甲基丙烯酸与通式 (A) 的聚 C₂-C₄ 亚烷基醚的单酯

[0107]



(A)

[0108] 其中烯化氧单元的顺序是任意的,

[0109] k 和 l 彼此独立地为 0 至 100, 更特别是 0 至 50 的整数, k 与 l 的和至少为 3, 更特别为 4, 例如 3 至 200, 并且更特别为 4 至 100,

[0110] R^a 为氢、C₁-C₃₀ 烷基、C₅-C₈ 环烷基或 C₆-C₁₄ 芳基, 和

[0111] R^b 为氢或 C₁-C₈ 烷基, 更特别为氢或甲基。

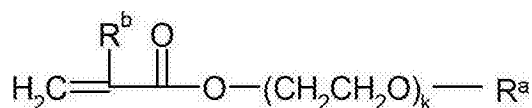
[0112] k 优选为 3 至 50, 更特别为 4 至 30 的整数。l 优选为 0 至 30, 更特别为 0 至 20 的整数。l 更优选为 0。k 和 l 的和的优选范围为 3 至 50, 更特别为 4 至 40。

[0113] 式 (A) 中的 R^a 优选为氢、C₁-C₂₀ 烷基, 例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、正戊基、正己基、辛基、2- 乙基己基、癸基、十二烷基、十六烷基或十八烷基。R^a 更优选为氢或 C₁-C₄ 烷基。

[0114] R^b 优选为氢或甲基。

[0115] 所述至少一种单体 M4 优选选自单烯键式不饱和 C₃-C₈ 单羧酸的羟基 -C₂-C₄ 烷基酯、2- 脲基甲基丙烯酸酯和通式 (A') 的聚 -C₂-C₄ 亚烷基醚

[0116]



(A')

[0117] 其中

[0118] k 为 4 至 40 的整数, R^a 为氢或 C₁-C₄ 烷基, 并且 R^b 为氢或甲基。

[0119] 聚合物 (P) 优选地通过单体 M4 的分数为 0 重量 % 至 9 重量 %、更特别是 0 重量 % 至 5 重量 % 的单体 M 的聚合反应而获得。

[0120] 其中聚合物 (P) 包含共聚形式的一种或多种单体 M3 或 M4, 所述单体 M2、M3 和 / 或 M4 的总量一般不超过 10 重量 %, 更特别是不超过 8 重量 %, 并且尤其是不超过 7 重量 %, 并且总量的优选范围为 0.15 重量 % 至 10 重量 %, 更特别是 0.3 重量 % 至 8 重量 %, 并且尤其是 0.6 重量 % 至 7 重量 %, 基于单体 M 的总量计。因此, 在该情况下, 所述单体 M1 总量的范围为 90 重量 % 至 99.85 重量 %, 更特别是 92 重量 % 至 99.7 重量 %, 并且尤其是 93 重量 % 至 99.3 重量 %, 基于单体 M 的总量计。

[0121] 除上述单烯键式不饱和单体外, 聚合物 (P) 还可以包含共聚形式的少量多烯键式

不饱和单体(单体 M5),所述单体在制备聚合物(P)中导致内交联。然而,该单体的分数一般不超过 1 重量%,更特别是不超过 0.5 重量%,并且尤其是不超过 0.1 重量%,基于构成聚合物的单体 M 的总量计。多烯键式不饱和单体的实例为烯键式不饱和羧酸的二酯和三酯,更特别是二元醇和三元醇的二丙烯酸酯和三元醇和四元醇的三丙烯酸酯例如乙二醇、二甘醇、三甘醇、新戊二醇或聚乙二醇的二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯,饱和或不饱和二羧酸的乙烯酯和烯丙酯,单烯键式不饱和单羧酸的乙烯酯和烯丙酯,以及具有氢或烷基作为氮上其它取代基的 N,N-二烯丙胺,特别是 N,N-二烯丙基胺和 N,N-二烯丙基-N-甲基胺。然而,聚合物(P)优选不包含任何多烯键式不饱和单体。

[0122] 另外合适的单体 M 为例如单烯键式不饱和膦酸和磺酸例如乙烯基膦酸和烯丙基膦酸、乙烯基磺酸、烯丙基磺酸、丙烯酸磺基乙酯、甲基丙烯酸磺基乙酯、丙烯酸磺基丙酯、甲基丙烯酸磺基丙酯、2-羟基-3-丙烯酰基氧基丙基磺酸、2-羟基-3-甲基丙烯酰基氧基丙基磺酸、苯乙烯磺酸和 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、苯乙烯磺酸及其衍生物例如苯乙烯-4-磺酸和苯乙烯-3-磺酸及其盐,尤其是上述酸的碱土金属盐或碱金属盐例如苯乙烯-3-磺酸钠和苯乙烯-4-磺酸钠,以及羟基-C₂-C₄烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯(例如丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟丁酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯或甲基丙烯酸羟丁酯)与磷酸的单酯和二酯,以及这些磷酸单酯和二酯的盐,更特别是碱金属盐和碱土金属盐。

[0123] 为膦酸、磺酸、磷酸酯或其盐的单体 M 的分数范围为 0 重量%至 2 重量%并且优选 ≤ 0.1 重量%,基于构成聚合物(P)单体 M 的总量计。

[0124] 本发明一个优选的实施方案中,聚合物(P)由至少 98 重量%,更特别是至少 99.5 重量%,并且尤其是至少 99.9 重量%或 100 重量%的单烯键式不饱和单体 M 组成,基于构成聚合物(P)的单体的总量计,在该情况下单体 M 优选包含下列单体:

[0125] • 90 重量%至 99.9 重量%,或 90 重量%至 99.85 重量,优选 92 重量%至 99.8 重量%,或 92 重量%至 99.7 重量%并且更特别地 93 重量%至 99.5 重量%或 93 重量%至 99.3 重量%的单体 M1,所述单体 M1 选自水溶解度低的中性单烯键式不饱和单体,并且更特别地选自 α, β-烯键式不饱和羧酸与 C₁-C₃₀烷醇的酯和乙烯基芳族化合物;

[0126] • 0.1 重量%至 10 重量%,优选 0.2 重量%至 7 重量%,更特别是 0.5 重量%至 5 重量%的单体 M2,所述单体 M2 在单烯键式不饱和单体中具有至少两个连接至相邻碳原子的羟基;

[0127] 以及,任选的:

[0128] • 0 重量%至 9 重量%,例如 0.05 重量%至 9 重量%,更特别是 0.1 重量%至 3 重量%,并且尤其是 0.2 重量%至 2 重量%的单体 M3,所述单体 M3 选自具有至少一个羧酸酯基或酰胺基的单烯键式不饱和单体;

[0129] 和/或:

[0130] • 0 重量%至 9 重量%,更特别是 0 重量%至 5 重量%,并且尤其是 0 重量%至 3 重量%的单体 M4,所述单体 M4 选自单烯键式不饱和单羧酸的羟基-C₂-C₄烷基酯、单烯键式不饱和羧酸与聚氧-C₂-C₄亚烷基醚的单酯,和具有至少一个脲基的单烯键式不饱和单体。

[0131] 聚合物(P)优选的重均分子量 M_w范围为约 10000 至 20000000,并且优选范围为约 50000 至 10000000。摩尔质量可以使用标准品(例如聚甲基丙烯酸甲酯)通过凝胶渗透色谱

法测定。

[0132] 聚合物(P)的玻璃化转变温度 T_g 取决于所需的用途并且一般范围为 -60°C 至 60°C , 优选范围为 -50°C 至 50°C , 并且更优选范围为 -40°C 至 50°C 。玻璃化转变温度是指根据 ASTM3418/82 的中点温度, 可以通过差示扫描量热法(DSC)测定。聚合物的玻璃化转变温度还可以通过动态力学分析(DMTA)根据实施例所指出的方法测定。玻璃化转变温度可以通过对单体 M1 合适的选择而设定。

[0133] 除聚合物(P)外, 水性粘合剂组合物或聚合物水分散体以及相应的可由其获得的粉剂通常还包含至少一种用于稳定聚合物(P)的聚合物颗粒的表面活性物质。这些物质包括离子型和非离子型乳化剂以及离子型和非离子型保护胶体或稳定剂。与保护胶体相比, 乳化剂为分子量(数均)通常低于 2000g/mol 并且尤其是低于 1500g/mol 的表面活性物质。而通常保护胶体为数均分子量大于 2000g/mol , 例如在 2000 至 100000g/mol 范围内, 并且更特别在 5000 至 50000g/mol 范围内的水溶性聚合物。当然可以使用保护胶体和乳化剂的混合物。

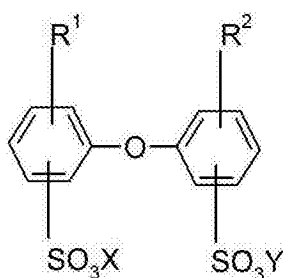
[0134] 表面活性物质的用量通常范围为 0.1 重量%至 10 重量%, 优选 0.2 重量%至 5 重量%, 基于 100 重量%聚合物计, 或基于 100 重量%构成聚合物的单体 M 计。

[0135] 本发明的水性粘合剂组合物和聚合物分散体优选仅包含乳化剂作为表面活性物质。特别地, 已经发现聚合物分散体包括至少一种阴离子乳化剂和至少一种非离子乳化剂的组合作为表面活性物质是合适的。乳化剂一般是不可以聚合的, 即乳化剂不含有在自由基聚合反应中可以聚合的烯键式不饱和基团。然而, 乳化剂的部分或整体可以是可聚合的。该类可聚合的乳化剂包含烯键式不饱和基团并且为非离子乳化剂或阴离子乳化剂。可聚合的非离子乳化剂优选选自烯醇、更特别是丙-2-烯-1-醇的 C_2 - C_3 烷氧基化物, 以及单烯键式不饱和单羧酸或二羧酸与聚- C_2 - C_3 亚烷基醚的单酯, 烷氧基化度在每种情况下通常为 3 至 100 。可聚合的阴离子乳化剂优选选自上述非离子可聚合乳化剂的相应的硫酸单酯和磷酸单酯。

[0136] 非可聚合的阴离子乳化剂通常包括一般具有至少 10 个 C 原子的脂族羧酸及其盐, 更特别是其铵盐和碱金属盐; 一般具有至少 6 个 C 原子的脂族、芳脂族和芳族磺酸及其盐, 更特别是其铵盐和碱金属盐; 具有乙氧基化的烷醇和烷基酚的硫酸单酯及其盐, 更特别是其铵盐和碱金属盐; 以及磷酸烷基酯、磷酸芳烷基酯和磷酸芳基酯, 包括烷醇和烷基酚的磷酸单酯。

[0137] 合适的阴离子乳化剂的实例如下: 磺基琥珀酸二烷基酯的碱金属盐和铵盐、烷基硫酸酯的碱金属盐和铵盐(烷基: C_8 至 C_{18})、乙氧基化烷醇(E0 度: 4 至 30 , 烷基: C_8 至 C_{18})的硫酸单酯的碱金属盐和铵盐, 乙氧基化烷基酚(E0 度: 3 至 50 , 烷基: C_4 至 C_{16})的硫酸单酯的碱金属盐和铵盐, 烷基磺酸(烷基: C_3 至 C_{18})的碱金属盐和铵盐, 以及烷基芳基磺酸(烷基: C_4 至 C_{18})的碱金属盐和铵盐。合适的阴离子乳化剂的实例还为下述通式化合物:

[0138]



[0139] 其中 R^1 和 R^2 为氢或 C_4 至 C_{14} 烷基并且不同时为氢, X 和 Y 可以为碱金属离子和 / 或铵离子。 R^1 和 R^2 优选地为氢或具有 6 至 18 个 C 原子并且更特别是具有 6、12 和 16 个 C 原子的直链或支链烷基, R^1 和 R^2 不同时为氢。 X 和 Y 优选为钠离子、钾离子或铵离子, 特别优选为钠离子。特别有利的化合物为 X 和 Y 为钠, R^1 为具有 12 个 C 原子的支链烷基, 并且 R^2 为氢或 R^1 的定义中非氢定义之一的化合物。通常, 使用含有 50 重量 % 至 90 重量 % 分数的单烷基化产品的工业混合物, 例如 **Dowfax**[®] 2A1 (Dow Chemical Company 的商标)。

[0140] 合适的非离子乳化剂通常为烷基中具有 8 至 36 个 C 原子的乙氧基化的烷醇, 烷基中通常具有 4 至 12 个 C 原子的乙氧基化的单烷基酚、二烷基酚和三烷基酚, 所述乙氧基化的烷醇和烷基酚的乙氧基化度通常的范围为 3 至 50。

[0141] 其它合适的乳化剂见于例如 Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 第 14/1 卷, Makromolekulare Stoffe [Macromolecular compounds], Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, 第 192 至 208 页。

[0142] 在本发明的水性粘合剂组合物中和本发明的聚合物水分散体中, 聚合物(P) 以分散或悬浮于均匀水相中的细碎颗粒的形式作为非均匀相存在。均匀水相除水以及通常用于配方的助剂如表面活性物质、酸、碱和得自聚合反应的分解产品外, 还包含少量可与水混溶的有机溶剂。最后提及的组分的分数通常不超过 1 重量 %, 基于分散体的总重量计。

[0143] 聚合物(P) 的聚合物水分散体可以构成单体 M 的自由基水性乳液聚合反应的直接产品, 或可以构成第二分散体即聚合物(P) 在其制备后在水中悬浮或分散。在本文中, 自由基水性乳液聚合反应还可以以所谓的微乳液聚合反应进行; 即聚合反应的单体以水微乳液形式使用, 其中单体液滴具有非常小的直径(单体乳液的体积平均液滴直径 $< 1 \mu m$, 更特别是 $< 0.6 \mu m$)。第二分散体为聚合物水分散体, 其中聚合物首先以溶液聚合反应或以其它方式制备, 然后在水性介质中分散或乳化, 任选地从溶液聚合反应除去有机溶剂。考虑到应用, 优选为通过自由基水性乳液聚合反应制备聚合物分散体。在本文中, 对于聚合物分散体优选分散的聚合物颗粒的平均粒径范围——通过光散射测定——为 0.03 至 $1.5 \mu m$, 更特别是 0.05 至 $1 \mu m$ 。平均粒径应理解为对稀释的聚合物分散体(0.001 重量 % 至 1% 重量, $22^\circ C$) 通过准弹性光散射(QELS) 测定的累积量分析的平均值(拟合均值)。

[0144] 对于用于本发明的聚合物分散体, 已经证明使用下述构成聚合物(P) 的单体 M 的自由基水性乳液聚合方法是有利的。通过该方法, 烯键式不饱和单体 M 的自由基水性乳液聚合反应以本身已知的方式进行, 并且优选地按照单体进料方法进行, 其中更优选使用一种颗粒种子聚合物, 其特别是在最初加料时引入至聚合反应器。本文中“在最初加料时引入”是指种子聚合物在聚合反应开始前加入或在实际的乳液聚合反应前在聚合反应器中通过原位乳液聚合反应而形成。

[0145] 在此处及下文中单体进料方法是指至少 90 重量 % 并且更特别是至少 95 重量 % 待

聚合的单体在聚合条件下加入至聚合反应器中。优选地第一颗粒种子聚合物(通常为种子聚合物的水分散体形式)在聚合反应器中已经存在。

[0146] 本领域技术人员理解术语“种子聚合物”是指聚合物水分散体形式的细碎聚合物。本发明方法中使用的种子聚合物的重均粒度(重均, d_{50})通常小于 200nm, 通常范围为 10 至 150nm, 并且更特别是 20 至 120nm。种子聚合物的单体组成是次要的。主要由乙烯基芳族化合物单体并且更特别是苯乙烯(称为苯乙烯种子)构成的种子聚合物, 以及主要由 C_1 - C_{10} 烷基丙烯酸酯和 / 或 C_1 - C_{10} 烷基甲基丙烯酸酯例如丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯的混合物构成的种子聚合物是合适的。除这些主要的单体(其通常占种子聚合物的至少 80 重量 % 并且更特别是至少 90 重量 %)外, 所述种子聚合物还可以包含共聚形式的不同单体, 更特别是水溶性提高的那些单体, 实例为具有至少一个酸官能团和 / 或水溶性较高的中性单体和 / 或具有两个或更多烯键式不饱和双键的单体(单体 M5)。该单体的分数一般不超过 20 重量 % 并且更特别是不超过 10 重量 %, 当存在时, 其范围通常为 0.1 重量 % 至 10 重量 %, 基于构成种子聚合物的单体总量计。

[0147] 自由基水性乳液聚合反应通常在上面描述的表面活性物质的存在下进行。在本发明的方法中优选仅使用乳化剂。更特别是已经发现使用至少一种阴离子乳化剂和至少一种非离子乳化剂的组合作为表面活性物质是合适的。

[0148] 表面活性物质通常的用量为 0.1 重量 % 至 10 重量 %, 更特别是 0.2 重量 % 至 5 重量 %, 基于待聚合的单体 M 重量计。

[0149] 用于自由基乳液聚合反应的引发剂通常为形成自由基的水溶性物质。

[0150] 乳液聚合反应的水溶性引发剂为有机过氧化物或无机过氧化物, 即具有至少一个过氧化物基团或氢过氧化物基团的化合物, 实例为过二硫酸的铵盐和碱金属盐例如过二硫酸钠、或过氧化氢或有机过氧化物例如叔丁基过氧化氢。

[0151] 还合适的为所谓还原-氧化(氧化还原)引发剂体系。所述氧化还原体系由至少一种通常的无机还原剂和一种有机或无机氧化剂组成。氧化组分包括例如上述的过氧化物化合物。还原组分包括例如亚硫酸的碱金属盐例如亚硫酸钠、亚硫酸氢钠; 焦亚硫酸的碱金属盐例如焦亚硫酸钠; 具有脂族醛和酮的亚硫酸氢盐加成化合物例如丙酮合亚硫酸氢盐; 或还原剂例如甲醛次硫酸及其盐, 或抗坏血酸。氧化还原引发剂体系可以与可溶金属化合物结合使用, 所述可溶金属化合物的金属组分能够以多种化合价存在。通常的氧化还原引发剂体系实例为抗坏血酸 / 硫酸亚铁(II) / 过二硫酸钠、叔丁基过氧化氢 / 焦亚硫酸钠和叔丁基过氧化氢 / 甲醛次硫酸钠。各组份例如还原组分还可以为混合物, 实例为甲醛次硫酸的钠盐与焦亚硫酸钠的混合物。

[0152] 所述的引发剂主要以水溶液形式使用, 通过在分散体中可接受的水含量测定的浓度越低, 则通过各个化合物在水中的溶解获得的浓度越高。一般而言, 浓度为 0.1 重量 % 至 30 重量 %, 优选 0.5 重量 % 至 20 重量 %, 更优选 1.0 重量 % 至 10 重量 %, 基于溶液计。

[0153] 引发剂的用量通常为 0.1 重量 % 至 10 重量 %, 优选 0.2 重量 % 至 5 重量 %, 基于待聚合的单体计。还可以将两种或更多种不同的引发剂用于乳液聚合反应。

[0154] 在聚合反应中可以使用调节剂, 其用量例如 0 重量 % 至 1 重量 %, 基于待聚合的单体 M 计。通过该方法降低了聚合物的摩尔质量。合适的是具有巯基的化合物, 例如叔丁基硫醇、巯基乙醇、巯基乙酸、巯基乙酸乙酯、巯基丙基三甲氧基硅烷和叔十二烷基硫醇。任

选地,有利的是在较长时间的聚合反应过程中例如加入单体 M 的同时加入调节剂。此时可以在连续的进料速率下或以增加的或降低的进料速率加入。

[0155] 本发明的方法优选以进料方法进行——即将至少 90% 待聚合的单体 M 在聚合反应条件下在聚合反应过程中加入至聚合反应器中。可以连续或分阶段加入。在聚合反应过程中单体的组成可以改变一次、多次或连续改变(梯度过程)。

[0156] 本发明的方法中优选的步骤为:最初进料中以水分散体形式(任选地与水一起)加入外部制备的种子聚合物。或者可以预先通过乳液聚合原位制备种子聚合物,优选使用一小部分单体 M 制备。最初加入或合成种子聚合物后,将最初加料加热至聚合反应温度(如果还未到达该温度),然后加入一部分聚合反应引发剂例如 1 重量%至 20 重量%并且更特别是 5 重量%至 15 重量%,基于引发剂的总量计。另一种步骤为:首先加入一部分聚合引发剂,然后进行加热至聚合反应温度。此时聚合反应器优选容纳低于 5 重量%的待聚合单体 M。随后在聚合反应条件下将待聚合的单体加入至聚合反应器中。通常在较长时间内加入,通常为至少 30 分钟,例如 30 分钟至 10 小时,更特别是在 1 小时至 6 小时内。如已经概述的,可以以不变的、增加的或降低的加入速率进行加入。在第一个优选的实施方案中,加入在聚合反应开始时以增加的速率进行。在本发明方法的另一个同样优选的实施方案中,加入以不变的加入速率进行。单体可以以其本身加入。单体优选地以单体水性乳液形式加入,所述水性乳液通常包括至少部分,优选至少 70 重量%的用于乳液聚合反应的表面活性物质。该单体乳液通常的单体含量范围为 60 重量%至 85 重量%并且更特别是 65 重量%至 80 重量%。原则上可以通过两种或多种进料将单体或单体乳液加入至聚合反应器中,在该情况下各进料的单体组成可以不同。然而,一般而言,通过一种进料将单体作为混合物加入至聚合反应器中是足够的。当单体以水性乳液形式加入至聚合反应器时,有利的是在单体加入前重新直接乳化并且(例如通过连续方法)以其加入至聚合反应器的速率乳化。还可以首先制备单体乳液,然后以所需的加入速率将其引入至聚合反应器中。

[0157] 通常,在加入单体的同时,加入至少部分或全部的聚合反应引发剂。通常将乳液聚合反应所需的至少 80% 的聚合引发剂,更特别是 85% 至 95% 的聚合反应引发剂在聚合反应过程中加入至聚合反应器中。聚合反应引发剂可以以恒定加入速率或变化的加入速率(例如降低的速率或增大的速率)加入。

[0158] 聚合温度和聚合压力较为次要。乳液聚合反应通常在 30 至 130℃,优选 50 至 100℃ 的温度下进行。聚合压力通常为大气压力(即环境压力)范围,但是可以略高或略低例如 800 至 1500 毫巴。

[0159] 聚合反应介质可以仅由水或由水和与水混溶的液体例如甲醇的混合物组成。优选仅使用水。

[0160] 一般而言,在实际聚合反应完成后,即待聚合的单体加入完成后,或存在于聚合反应器中的单体转化率为至少 95% 后,进行化学和/或物理除臭以移除未聚合的单体是可取的。一般而言至少进行一种化学除臭。化学除臭为后聚合反应阶段,其通过加入至少一种其它聚合反应引发剂,更特别是一种上述氧化还原引发剂体系引发。该操作方法已知于例如 DE-A-4435422、DE-A-4435423 和 DE-A-4419518。残留单体的减少还可以通过化学和物理除臭的结合方法而完成,在该情况下物理除臭优选在化学除臭后进行。得到的聚合物分散体优选包含小于 1500ppm,更特别是小于 1000ppm,并且更优选小于 500ppm 挥发性有机组

分 TVOC。TVOC (总挥发性有机化合物)是指在 1 巴下沸点不超过 250℃的所有有机化合物。残留挥发性成分含量的测定通常根据 DIN55649 进行。

[0161] 如果聚合物水分散体在其制备后通过加入一种阴离子表面活性剂而稳定已经另外被证明是有利的。为此,优选磺基琥珀酸的二烷基酯或其盐,更特别是钠盐,特别是每个烷基具有 6 至 12 个碳原子的磺基琥珀酸的二烷基酯。通常在乳液聚合反应后将聚合物水分散体与 0.05 重量 % 至 2 重量 % 并且更特别是 0.1 重量 % 至 1 重量 % 该类阴离子表面活性物质混合。

[0162] 一般而言,聚合物水分散体还可以通过一种或多种杀生剂(防腐剂)以对抗微生物侵染而稳定。这些杀生剂包括例如对羟基苯甲酸的烷基酯、苯甲酸钠、2- 溴 -2- 硝基丙烷 -1, 3- 二醇、邻苯基苯酚、二氯苯、苄醇半缩甲醛、五氯苯酚、2, 4- 二氯苄醇以及更特别是取代的异噻唑啉酮,例如 C₁-C₁₀烷基异噻唑啉酮、5- 氯 -2- 甲基 -4- 异噻唑啉酮和苯甲基异噻唑啉酮,实例为 Avecia (或 Arch) 出售的商品名为 **Proxel**[®] 的产品或 Thor Chemie 出售的商品名为 **Acticide**[®] 的产品。防腐剂通常以每升聚合物分散体 0.01g 至 10g 的量使用。

[0163] 聚合物水分散体的固含量通常为 30 重量 % 至 80 重量 %, 优选 40 重量 % 至 75 重量 %, 并且尤其是 45 重量 % 至 70 重量 %。

[0164] 存在于聚合物分散体中的聚合物颗粒通常的平均粒径——通过光散射测定(参见上文)——为 0.03 至 1.5 μm, 通常 0.05 至 1 μm, 优选 0.06 至 0.8 μm 并且更特别是 0.07 至 0.6 μm。聚合物颗粒可以为单峰粒度分布(换句话说为高斯分布,仅具有一个最大值)或具有至少两个显著的最大值(一般相差至少 0.05 μm)的多峰分布。

[0165] 为制备具有多峰分布的聚合物分散体,可以利用现有技术中已知的相应的方法。例如上述的自由基水性乳液聚合反应的方法可以变成在聚合反应过程中,在一些单体已经进行聚合反应后加入较大的乳化剂,这样引发形成新的颗粒生成。一种该方法已知于例如 EP0008775。另一种方法为在自由基水性乳液聚合反应开始时,首先引入一种颗粒种子聚合物 1,然后在聚合反应过程中加入至少一种其它水分散体形式的种子聚合物 2。

[0166] 上述聚合物(P)的聚合物水分散体特别适合作为粘合剂组分用于本发明的粘合剂组合物中。

[0167] 除水分散体或粉末形式的聚合物(P)外,本发明的粘合剂组合物还包含硼酸和/或至少一种如上所述的硼酸盐。

[0168] 本发明上下文中优选的硼酸盐为单硼酸(原硼酸)和具有最高达 20 个硼原子的低聚硼酸(硼酸缩合产品 - 偏硼酸)的盐及其盐,例如二硼酸、三硼酸、四硼酸、五硼酸、六硼酸、八硼酸、十硼酸或十二硼酸的盐,包括其水合物。优选为碱金属盐,更特别是为钠盐。同样优选的是如上所定义的铵盐、烷基铵盐和羟烷基铵盐,烷基铵盐和羟烷基铵盐中的烷基在每种情况下优选具有不超过 8 个碳原子并且更特别是不超过 4 个碳原子。优选的烷基铵盐和羟烷基铵盐为含有总计不超过 10 个碳原子并且尤其是不超过 8 个碳原子的那些。硼酸盐的实例更特别是 Na₃BO₃、Na₂HBO₃、Na₄B₂O₅、Na₃B₃O₆、方硼石 (Mg₃[Cl|BO₃|B₆O₁₀])、硼砂 (Na₂[B₄O₅(OH)₄] · 8H₂O = 十水合四硼酸二钠)、四水合五硼酸钾和四水合八硼酸二钠。在本发明的水性粘合剂组合物中,硼酸和/或其盐以溶解的形式存在,单体硼酸和低聚硼酸和/或其盐可以彼此一起存在,并且单体硼酸和低聚硼酸的分数可以由 pH 和/或浓度决定。

[0169] 本发明粘合剂组合物中的硼酸和/或硼酸盐的量一般为 0.05 重量 % 至 15 重量 %, 20

优选 0.1 重量 % 至 10 重量 %, 并且尤其是 0.1 重量 % 至 5 重量 %, 相对于聚合物(P) 计。

[0170] 对于硼酸和 / 或硼酸盐的有利效果, 本发明粘合剂组合物的 pH 不是关键的。然而, 一般而言, pH 范围为 2 至 10。

[0171] 硼酸和 / 或硼酸盐可以在聚合物(P) 的聚合反应前、反应中或反应后加入。或者它们也可以在粘合剂组合物的制备期间加入。

[0172] 为制备水性粘合剂组合物, 优选将硼酸和 / 或硼酸盐加入至固体形式、分散体或溶液形式的聚合物(P) 的聚合物分散体中, 并且在其中均匀分布。加入通常以固体形式或水溶液形式进行。固体粘合剂组合物优选通过使水性粘合剂组合物干燥而获得。另一个优选的方法中, 其通过使粉末形式的聚合物(P) 与硼酸和 / 或硼酸盐混合而制备。

[0173] 硼酸和硼酸盐赋予本发明的粘合剂组合物以对于不同领域应用有利的特性。例如, 粘合剂组合物(作为胶粘制剂的组分) 增强粘合和内聚特性, 并且特别是增加胶粘结合组件的内聚, 而没有显著降低粘合性。在涂料组合物粘合剂中, 其甚至在高温下也增强了涂料的结块抗性, 而没有不利地影响涂料的柔性。例如在聚合物粘合的非织造布中, 其热稳定性得到了改进, 即聚合物粘合剂和非织造物的组合甚至在高温下也保持完整。与其它共价交联剂相比, 硼酸和 / 或硼酸盐没有不利地影响本发明粘合剂组合物特别是水性粘合剂组合物的储存稳定性。

[0174] 如何解释硼酸和硼酸盐在分子水平下的有利效果是本发明的第二重点。然而, 认为硼酸和硼酸盐与聚合物(P) 的官能团更特别是邻羟基基团进行共价或配位相互作用。该相互作用被认为主要基于共价键或配位键, 例如通过形成环硼酯结构。因此, 硼酸或硼酸盐分子能够与聚合物(P) 的两个或更多个官能团作用并且因此出现交联作用。特别是推测硼酸能够与单体 M2 的邻羟基形成环酯结构, 意味着存在共价相互作用或至少配位相互作用。由于该酯的形成可能为平衡反应, 可逆性在共价相互作用或配位相互作用的情况下也存在。还认为本发明粘合剂组合物以及由这些组合物获得的聚合物薄膜的上述有利特性是由于所述的共价或配位相互作用, 其很有可能是可逆的。因此, 例如可以设想由本发明粘合剂形成的聚合物膜的高强度和高柔性得自交联点的可逆分布, 所述交联点由聚合物(P) 中的硼酸或硼酸盐产生。在该情况下, 硼酸和硼酸盐首先通过交联使聚合物膜具有有利的强度和硬度并且其次通过在聚合物中在一点使键分离并且在另一点再形成的能力使聚合物膜具有高柔性和低易断裂性。例如对于涂料, 其高结块抗性和高柔性对此进行了证明; 对于胶粘剂, 其胶粘剂层的高水平内聚对此进行了证明; 并且对于聚合物粘合的非织造布(非织造物), 高的热稳定性对此进行了证明。可能是由于键形成的可逆性, 对本发明的粘合剂组合物特别是水性粘合剂组合物的储存期没有有害的影响。

[0175] 基于本发明粘合剂组合物的涂料膜的性能特性可以通过改变硼酸和 / 或硼酸盐的用量而改变。例如通过优化硼酸盐的用量, 可以使涂料材料的具体特性最佳化, 例如涂料至基底的胶粘性, 或不同特性例如在胶粘剂中粘合和内聚的权衡, 或者例如聚合物粘合的非织造布的热稳定性和柔性可以根据需要而进行最佳化。

[0176] 本发明的粘合剂组合物适于多种应用——其中聚合物水分散体通常用作粘合剂——例如涂料材料, 例如用于室内和室外应用的油漆、用于纸涂布泥浆、用于皮革和织物涂料体系、用于印刷油墨、用于矿物模塑的涂料体系、用于金属镀层的底漆、作为聚合物粘合的非织造布的制造的粘合剂、作为胶粘剂基材, 作为无机水硬性粘合剂如 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 、硬

石膏或水泥和由其制备的水硬性组合物例如石膏或混凝土的添加剂,作为粘土或壤土建筑材料的添加剂,用于制备膜等。

[0177] 本发明的粘合剂组合物,尤其是水性粘合剂组合物优选用于水性表面涂料。因此本发明还提供了本文描述的粘合剂组合物在表面涂料制剂中的用途。

[0178] 用于表面涂料材料的粘合剂组合物包含聚合物(P),其玻璃化转变温度 T_g 通常的范围为 0℃至 50℃,优选 5℃至 45℃,并且更优选 5℃至 40℃。

[0179] 除粘合剂组合物外,表面涂料制剂可以包含通常在基于聚合物水分散体的表面涂料材料中的其它辅助剂。这些辅助剂包括颜料、填料、其它助剂以及任选另外的成膜聚合物。

[0180] 合适的颜料为例如无机白色颜料例如二氧化钛(优选为金红石形式)、硫酸钡、氧化锌、硫化锌、碱式碳酸铅、三氧化铋、锌钡白(硫化锌+硫酸钡)或有色颜料,实例为铁的氧化物、炭黑、石墨、锌黄、锌绿、群青、锰黑、铋黑、锰紫、巴黎蓝(Paris blue)或巴黎绿(Schweinfurt green)。以及无机颜料,本发明的乳胶漆还可以包括有机有色颜料,实例为乌贼墨颜料、藤黄、颜料棕(Cassel brown)、甲苯胺红、对位红、汉萨黄(Hansa yellow)、靛蓝、偶氮染料、蒽醌染料和靛类染料(indigoid dyes)以及二噁嗪、喹吖酮、酞菁染料、异吲哚啉酮和金属络合颜料。还合适的为具有夹气以增强光散射的合成白色颜料,例如 **Rhopaque®** 分散体。

[0181] 合适的填料为例如硅铝酸盐例如长石、硅酸盐例如高岭土、滑石、云母、菱镁矿、碱土金属碳酸盐例如为方解石或白垩形式的碳酸钙,例如碳酸镁、白云石、碱土金属硫酸盐例如硫酸钙、二氧化硅等。当然在表面涂料材料中,优选细碎的填料。填料可以用作单独的组分。然而,在实际实施中,已发现填料混合物特别合适,实例为碳酸钙/高岭土和碳酸钙/滑石。有光泽的表面涂料材料一般仅包含少量的非常细碎的填料或不包含填料。

[0182] 细碎的填料还可以用于提高遮盖力和/或节省白色颜料。为调节遮盖力、色调和色深,优选使用有色颜料和填料的混合物。

[0183] 除在聚合反应中使用的乳化剂外,通常的助剂还包括润湿剂或分散剂,例如多磷酸钠、多磷酸钾或多磷酸铵、丙烯酸或马来酸酐共聚物的碱金属盐和铵盐、多磷酸盐例如 1-羟基乙烷-1,1-二磷酸钠,和萘磺酸的盐,更特别是其钠盐。

[0184] 其它合适的助剂为流动性调节剂、消泡剂、杀生剂、增稠剂和成膜助剂。合适的增稠剂的实例为缔合型增稠剂例如聚氨酯增稠剂。增稠剂的用量优选小于 1 重量%,更优选小于 0.6 重量%,基于表面涂料材料的固含量计。合适的成膜助剂特别是降低涂料材料成膜温度的有机溶剂。成膜助剂特别包括芳族和脂族烃溶剂以及脂族酯,特别是二羧酸二烷基酯,成膜剂通常的沸点范围(在大气压力下)为 80 至 250℃并且用量为 0.5 重量%至 10 重量%,基于聚合物(P)计。

[0185] 颜料分数可以通过颜料体积浓度(PVC)描述。PVC 描述了颜料体积(V_p)和填料体积(V_f)与由干燥涂料膜中的粘合剂体积(V_b)、颜料体积和填料体积组成的总体积的比例,以百分比表示: $PVC = (V_p + V_f) \times 100 / (V_p + V_f + V_b)$ (参见 Ullmann's **Enzyklopädie** der technischen Chemie. 第 4 版,第 15 卷,第 667 页)。表面涂料材料可以根据 PVC 分类,例如如下的分类:

[0186]

高度填充的室内油漆，耐洗涤，白/亚光	约 ≥ 85
室内油漆，耐擦洗，白/亚光	约 60-85
半光泽油漆，丝光-亚光	约 30-60
半光泽油漆，丝光-光泽	约 25-35
光泽油漆	约 15-25
室外砖石建筑油漆，白	约 45-55
清漆	0

[0187] 本发明的表面涂料材料可以采用例如无颜料体系(清漆)或有颜料体系。

[0188] 本发明的一个主题涉及水性组合物形式的表面涂料材料，所述材料包括：

[0189] - 至少一种本发明的粘合剂组合物，

[0190] - 至少一种无机填料和 / 或至少一种无机颜料，

[0191] - 至少一种通常的助剂，和

[0192] - 水。

[0193] 优选为表面涂料材料，包括：

[0194] -10 重量 % 至 60 重量 % 的至少一种本发明的粘合剂组合物(聚合物含量为 40 重量 % 至 75 重量 %)，

[0195] -10 重量 % 至 70 重量 % 的无机填料和 / 或无机颜料，

[0196] -0.1 重量 % 至 20 重量 % 的通常助剂，和

[0197] - 水，至 100 重量 %。

[0198] 本发明的一个实施方案为乳胶漆形式的表面涂料材料。乳胶漆一般包含 30 重量 % 至 75 重量 % 并且优选 40 重量 % 至 65 重量 % 的不挥发物。不挥发物是指制剂中的所有非水组分，至少为粘合剂、填料、颜料、低挥发性溶剂(沸点高于 220℃) 例如增塑剂、和聚合物助剂的总重。在这些数字中，每种组分所占量如下：

[0199] a) 3 重量 % 至 90 重量 %，更特别是 10 重量 % 至 60 重量 % 的本发明的聚合物分散体 (PD) (聚合物含量为 40 重量 % 至 75 重量 %)，

[0200] b) 0 重量 % 至 85 重量 %，优选 5 重量 % 至 60 重量 %，更特别是 10 重量 % 至 50 重量 % 的至少一种无机颜料，

[0201] c) 0 重量 % 至 85 重量 %，更特别是 5 重量 % 至 60 重量 % 的无机填料，和

[0202] d) 0.1 重量 % 至 40 重量 %，更特别是 0.5 重量 % 至 20 重量 % 的通常助剂。

[0203] 本发明的粘合剂组合物特别适于制备 PVC 范围为 30 至 65 的砖石建筑油漆或 PVC 范围为 65 至 80 的室内油漆。此外，这些粘合剂组合物特别适于制备半光泽或光泽油漆，所述半光泽或光泽油漆的 PVC 范围例如 12 重量 % 至 35 重量 %，优选 15 重量 % 至 30 重量 %。

[0204] 本发明的表面涂料材料以已知的方式通过将组分在用于该目的的常规混合装置中混合而制备。已发现合适的是由颜料、水和任选的助剂制备水性糊剂或水分散体，然后才与聚合物粘合剂混合，即一般将聚合物的水分散体与颜料糊剂或颜料分散体混合。

[0205] 本发明的表面涂料材料可以以通常的方式例如通过铺展、喷涂、浸涂、辊涂、刮涂

等施用于基底上。

[0206] 本发明的表面涂料材料优选用作建筑涂料材料使用,即用于涂覆建筑或建筑部分。所述基底可以为矿物基底例如底灰(renders)、石膏或石膏板、砖石建筑或混凝土、木材、木基材料、金属或纸例如壁纸、或塑料例如 PVC。

[0207] 优选使用本发明的表面涂料材料以涂覆建筑的室内部分,例如室内墙、室内门、嵌板、楼梯扶手、家具等。

[0208] 本发明的表面涂覆材料以易于处理、加工特性良好和遮盖力高而引人注目。此外,表面涂料材料的污染物含量低。其具有良好的性能特性例如良好的耐水性、良好的湿附着力、良好的结块抗性、良好的再涂覆性并且在应用时表现出良好的流动性。表面涂料材料还显著地适于制备防腐蚀涂料。

[0209] 由本发明的表面涂料材料制备的涂料特征为良好的附着力和良好的耐磨性。此外,所述涂料的一般特征为高柔性和低脆性,这使得所述涂料顺应工作基底。

[0210] 此外,本发明的粘合剂组合物优选用于胶粘剂。因此,本发明还提供了本文描述的粘合剂组合物在胶粘剂制剂中的用途。

[0211] 胶粘剂制剂优选用水性粘合剂组合物制备,并且可以仅由这些组合物组成。然而,除水性粘合剂组合物外,胶粘剂制剂还可以包含在基于聚合物水性分散体的胶粘剂中常用的其它辅助剂。这些辅助剂包括填料、着色剂包括颜料,流动性控制剂、增稠剂、杀生剂和任选的其它助剂。所述辅助剂的实例已在上文进行说明。适于胶粘剂制剂的其它添加剂例如缓凝剂如葡萄糖酸钠,以及增粘剂(增粘树脂)。胶粘剂制剂还可以包含其它具体应用的添加剂,例如用于瓷砖和类似的地板和墙面涂料胶粘剂中的水泥。

[0212] 增粘剂例如天然树脂例如松香以及通过歧化反应、异构化、聚合反应、二聚反应或加氢反应而由其制备的衍生物。增粘剂可以以其盐的形式存在(例如具有单价或多价的反离子)或优选地以其酯化形式存在。用于酯化的醇可以为单羟基醇或多羟基醇。实例为甲醇、乙二醇、二甘醇、三甘醇、1,2,3-丙三醇、季戊四醇。还可以用作增粘剂的为烃类树脂,实例为香豆酮-茛树脂、多萜树脂、基于不饱和 CH 化合物例如丁二烯、戊烯、甲基丁烯、异戊二烯、戊间二烯、二乙烯基甲烷、戊二烯、环戊烯、环戊二烯、环己二烯、苯乙烯, α -甲基苯乙烯和乙烯基甲苯的烃类树脂。可以使用的其它增粘剂为低分子量的聚丙烯酸酯。这些丙烯酸酯优选的重均分子量 M_w 低于 30000。聚丙烯酸酯优选含有至少 60 重量%,更特别是至少 80 重量%的 C_1 - C_8 烷基(甲基)丙烯酸酯。优选的增粘剂为天然和化学改性的松香。松香主要由松香酸或其衍生物组成。增粘剂的重量为每 100 重量份聚合物优选 0 至 100 重量份,更优选 0 至 50 重量份(固体/固体)。

[0213] 本发明的胶粘剂可以包含一种或多种增粘剂或可以不含增粘剂。如果将增粘剂加至胶粘剂中,增粘剂一般将代替一部分聚合物(P)。

[0214] 用于本发明胶粘剂制剂的聚合物水分散体一般的固含量为 45 重量%至 80 重量%,优选 50 重量%至 75 重量%,并且更特别是 55 重量%至 72 重量%。

[0215] 本发明提供水性组合物形式的胶粘剂,其包括:

[0216] -20 重量%至 70 重量%的至少一种本发明的粘合剂组合物(聚合物含量为 45 重量%至 80 重量%),

[0217] -0 重量%至 60 重量%的至少一种无机填料和/或至少一种无机颜料,

[0218] -0 重量 % 至 30 重量 % 的其它助剂, 和

[0219] - 水, 至 100 重量 %。

[0220] 本发明的胶粘剂和粘合剂组合物原则上适于在任何需要的基底上制备胶粘剂涂层, 所述基底例如纸、塑料如 PVC、矿物基底例如底灰、石膏或石膏板、砖石建筑或混凝土、木材、木基材料或金属。

[0221] 压敏胶粘剂涂层的厚度取决于所需的应用并且通常范围为 1 至 500 μm , 更特别是 2 至 250 μm 或 5 至 200 μm , 对应的涂料为 1 至 500 g/m^2 , 更特别是 2 至 250 g/m^2 , 并且尤其是 5 至 200 g/m^2 。

[0222] 粘合剂组合物和胶粘剂向待涂覆的基底的施用可以通过常用方法例如辊涂、刮涂、铺展、流涂等进行。还可以首先将聚合物分散体或压敏胶粘剂施用于释放片材(例如释放纸)并且使用该释放介质将压敏胶粘剂层转移至所需的基底。组合物中包含的水通常用常规方法移除, 例如通过在 10 至 150 $^{\circ}\text{C}$, 更特别是 15 至 100 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥。

[0223] 本发明的胶粘剂和粘合剂组合物特别适于粘结柔性地板覆盖层(例如织物地板覆盖层)以及刚性地板覆盖层(例如木地板)和瓷砖, 所述织物地板覆盖层的实例为地毯、油地毡、橡胶、聚烯烃、CV 和 PVC 覆盖层。因此所述胶粘剂和粘合剂组合物优选用于粘结这些地板覆盖层, 特别是上述矿物基底或木材或木基材料基底。

[0224] 用于本发明的地板胶粘剂的聚合物(P)的玻璃化转变温度 T_g 在用于柔性覆盖层的粘合剂时, 通常 $<-5^{\circ}\text{C}$, 优选 $<-10^{\circ}\text{C}$, 并且更特别是 $<-15^{\circ}\text{C}$, 并且在用于刚性覆盖层, 更特别是木地板的胶粘剂时, 通常 $<20^{\circ}\text{C}$, 优选 $<15^{\circ}\text{C}$, 并且特别是 $<10^{\circ}\text{C}$ 。

[0225] 本发明的胶粘剂具有非常良好的胶粘特性, 特别是对待粘合的基底具有良好的胶粘性, 以及非常高的内聚性(胶粘剂层的内部强度)。此外, 所述胶粘剂容易处理并且具有良好的加工特性。对于柔性地板覆盖层的粘结, 所述胶粘剂与现有技术的胶粘剂的区别在于显著提高了剥离强度并且具有持续良好的其它特性, 特别是湿抓牢性(wet grab)和干抓牢性(dry grab)。当其作为胶粘剂用于刚性地板覆盖层时, 本发明的胶粘剂表现出改进的极限强度。

[0226] 本发明将硼酸和 / 或硼酸盐用于外部聚合物交联使得可以将本发明的胶粘剂配制为储存稳定的单组分制剂。相比之下, 对于现有技术的粘合剂, 形成共价键的交联剂必须以第二个单独组分储存, 否则将会导致提前进行不可逆的固化。

[0227] 本发明的粘合剂组合物还特别适于制备聚合物粘结的非织造布或非织造物。

[0228] 为制备聚合物粘结的非织造布, 例如将未粘结的非织造布用至少一种本发明的水性粘合剂组合物处理。用于此目的的水性粘合剂组合物通常的用量为 0.5 重量 % 至 30 重量 %, 优选 1.5 重量 % 至 20 重量 %, 基于非织造材料的重量并且以粘合剂组合物的固含量计算。粘合剂用于固结非织造布。对未粘结非织造布的处理可以通过例如铺展、浸涂、浸渍或衬垫或通过用泡沫形式的粘合剂组合物处理非织造布而进行。

[0229] 未粘结的非织造布可以由天然和 / 或合成纤维组成。天然纤维的实例为各种来源的纤维素纤维。例如化学浆和粘胶人造丝短纤维, 以及由棉花、大麻、黄麻、剑麻和木材、羊毛和至少两种所述纤维类型的混合物组成的纤维。优选使用的纤维选自黄麻、剑麻和木材组成的纤维。合成纤维的实例为粘胶、聚酯、聚酰胺、聚丙烯、聚乙烯、聚丙烯腈和聚氯乙烯纤维以及碳纤维、玻璃纤维、水泥纤维和矿物纤维, 以及至少两种所述纤维类型的混合

物。为制备粘结的非织造布,优选使用聚酯纤维以及聚酯纤维与玻璃纤维的混合物。聚酯纤维可以通过熔融纺纱由再循环材料获得并且用于制备非织造支撑材料。非织造材料可以由例如短纤维或纺成纤维,以及这些纤维类型的混合物组成。未粘结的非织造布已知通过湿法成网或气流成网的非织造材料的针织或喷水固结而机械制备。非织造材料的定量为例如 10 至 700g/m²,优选 50 至 500g/m²。通常在固结前非织造材料的定量为 75 至 300g/m²。

[0230] 一般将经本发明粘合剂组合物处理的非织造布加热至 100℃至 230℃,优选 120 至 210℃的温度进行固结。加热时间基本上取决于温度、水含量和组成非织造布的具体纤维。经本发明的粘合剂组合物处理的非织造布通常加热 0.5 至 5 分钟,优选 1.5 至 3 分钟。在加热过程中,水蒸气逸出以开始,同时或者随后粘合剂组合物中存在的聚合物 P 成膜,所述粘合剂组合物与硼酸和 / 或其盐进行交联。

[0231] 当粘合剂用于非织造布时,本发明的粘合剂组合物可以进一步包含通常的辅助剂,例如细碎的惰性填料如硅酸铝、石英、沉淀二氧化硅或热解法二氧化硅、轻晶石和重晶石、滑石、白云石或碳酸钙;赋色颜料例如钛白、锌白、氧化铁黑等,泡沫抑制剂;成泡剂、增稠剂;防腐剂;润滑剂和 / 或润湿剂。

[0232] 对于某些应用,有利的是不使用本发明的水性粘合剂组合物,而是使用粉末形式的固体粘合剂组合物,其包含本文定义的非水溶性聚合物(P)和硼酸或硼酸盐。该粉剂可以通过例如从水性粘合剂组合物中移除水和任选地其它挥发性组分而制备,优选通过粉末制剂的常规干燥方法,更特别是通过喷雾干燥方法而制备。或者,聚合物的水性分散体可以首先通过合适的干燥方法而转化为粉末,在干燥过程中或之后,粉末可以与所需量的硼酸或其盐混合。这些粉末形式的固体粘合剂组合物用于例如无机水硬性粘合剂例如半水合硫酸钙、硬石膏或水泥,这是由于其使得由其制备的粘合建筑材料例如混凝土、水泥石膏和含石膏材料具有有利的物理特性,特别是改进的强度例如拉伸强度和断裂强度。

[0233] 下文的图和实施例用于阐述本发明。

[0234] 图 1 示出由实施例 5 (VD5, 不含硼酸盐) 和实施例 6 (VD6, 含有硼酸盐) 的分散体制备的聚合物薄膜通过动态力学分析测定的储能模量随温度变化的情况。

[0235] 图 2 示出由对比实施例 3 (VD3, 不含硼酸盐) 和对比实施例 4 (VD4, 含有硼酸盐) 的分散体制备的聚合物薄膜通过动态力学分析测定的储能模量随温度变化的情况。

[0236] 由图 1 明显可以看出,硼酸的加入(实施例 6)在 90℃以上显著增加了聚合物膜的储能模量并且该水平保持至温度最高达约 200℃,但是,不加硼酸 / 硼酸盐时,在 150℃下该水平降低至 100℃下的值的约 1/10。相应地,图 1 与图 2 的对比显示出,对于包含仅具有 1 个羟基的共聚形式的单体的聚合物,硼酸 / 硼酸盐的加入在 90℃以上确实显著提高了聚合物膜的储能模量,但是该水平甚至在低于 130℃的温度急剧下降并且在 160℃下就已经降至 100℃下值的约 1/10。此外,明显的是与包含仅具有一个 OH 基的共聚形式的单体的聚合物相比,包含具有邻 OH 基的共聚形式的单体的聚合物在 100℃以上表现出显著更高的储能模量。

[0237] I 分析

[0238] 测定溶剂吸收和凝胶含量

[0239] 将每种分散体 42g (用水稀释至 25%)倒至底面积为 15cm×7cm 的橡胶模具中。分散体在 20℃下成膜,然后生成的聚合物膜在一张纱布上在 20℃下干燥两星期。从如上进行

制备并干燥的聚合物膜上剪下重量为 0.5 至 1g 的试样。将试样称重(m_1)并且在可封闭的螺旋盖玻璃容器中与 100ml 溶剂混合。试样在溶剂中储存 24 小时后,将试样从溶剂中移出并且在湿态下称重(m_2)。湿试样随后在室温下干燥 48 小时并且然后在干燥箱中于 60℃ 下干燥 48 小时,确定干燥试样的质量(m_3)。凝胶含量由 $(m_3/m_1) \times 100\%$ 计算。溶剂吸收由 $((m_2-m_1)/m_1) \times 100\%$ 计算。

[0240] 测定摆撞硬度

[0241] 将具体的分散体以 250 μm 湿膜厚度施用至玻璃并且在 50℃ 下干燥 24 小时。然后根据 DIN53157 测定 **König** 摆撞硬度。

[0242] 测定透光率

[0243] 透光率(LT)在 23℃ 下使用光度计对 0.01 重量 % 的分散体稀释液进行光度测定。

[0244] 测定平均粒径

[0245] 平均粒径通过光子相关光谱法(PCS)(还称为准弹性光散射(QELS)或动态光散射)测定。测量方法描述于 ISO13321 标准。测定使用 HPPS(高性能粒度分析器)进行。为此,分析高度稀释的聚合物水分散体($c \sim 0.005\%$)。测量构成:Malvern 的 HPPS,自动、具有连续流动比色皿和 Gilson 自动取样器。参数:测量温度 22.0℃;测量时间 120 秒(6 次循环每次 20 秒);散射角 173°;激光波长 633nm (HeNe);介质折射率 1.332(水溶液);粘度 0.9546mPas。测量得到累积量分析的平均值(拟合均值)。拟合均值是平均强度加权粒径,以 nm 表示,其对应于体积平均粒径或质量平均粒径。

[0246] 平均粒径或者可以通过 H. **Cölfen**, "Analytical Ultracentrifugation of Nanoparticles", in Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, (American Scientific Publishers, 2004), 第 67-88 页描述的方法测定。为此,在 23℃ 下对 0.1 重量 % 至 0.5 重量 % 的聚合物分散体稀释液(相对于固含量;透光率约 10%)使用使用基于浊度的光学体系根据 2250 至 150000g 的加速在 600 至 40000rpm 在沉降场坡道中通过超速离心机(Beckmann Model XL 型)进行研究(还见于 W. **Mächtle** and L. **Börger** in "Analytical Ultracentrifugation of Polymers and Nanoparticles", (Springer, Berlin, 2006), W. **Mächtle** in Analytical Ultracentrifugation in Biochemistry and Polymer Science: S. E. **Härtling** 等(编), Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1992, 第 147-175 页,和 W. **Mächtle**, Makromolekulare Chemie 185(1984), 第 1025-1039 页)。使用的稀释剂为 D_2O , 其具有约 0.1 至 0.5g/l (例如 0.5g/l) 的 Emulgator K30 (乳化剂: 烷基磺酸酯的钠盐)。

[0247] 测定粘度

[0248] Brookfield 粘度通过基于 DIN EN ISO3219 的方法使用旋转粘度计(Physica MCR301 rheometer with sample changer and CC27 measuring system from Anton Paar)在 23℃ 和 0 至 500 s^{-1} 的剪切速率下进行测定。给出的图形为在 100 s^{-1} 下的值。

[0249] 动态力学分析(DMTA)

[0250] 动态力学分析(DMTA)使用流变固体分析仪 RSA II 在测量温度为 -30° C 至 +200° C, 加热速率为 2° C/min, 和频率 f 为 1Hz 下进行。对于进行测量的分散体膜, 确定其储能模量 E' 、损耗模量 E'' 和 $\tan \delta$ (样品几何尺寸: 34.5mm 长, 6.0mm 宽, 0.645 至 0.975mm

厚)。测量通过绘制 E' 、 E'' 和 $\tan \delta$ 与温度的关系图表示。玻璃化转变温度 T_g 由 E'' 图测定。

[0251] II 制备聚合物分散体

[0252] 乳化剂 1: 烷基二苯醚双磺酸酯 (**Dowfax**[®] 2A1);

[0253] 乳化剂 2: C_{13} 氧化法醇多乙氧基化物, 其具有 8 个亚乙基氧单元, 为 20% 的水溶液;

[0254] 乳化剂 3: 具有 12 个亚乙基氧单元的仲 C_{11} - C_{15} 烷醇的乙氧基化物: Softanol 120 (Tergitol 15-S-12, Dow),

[0255] 乳化剂 4: α -磺基- ω -[1-(烷氧基)甲基-2-(2-丙烯氧基)乙氧基]-聚(氧-1,2-乙二基), 铵盐 (Adeka Reasoap SR-1025);

[0256] 杀生剂 1: Thor 的 Actacid MBS, 甲基-4-异噻唑啉和 1,2-苯并异噻唑啉-3-酮的混合物

[0257] 杀生剂 2: Thor 的 Actacid MV, 氯甲基异噻唑啉酮和甲基异噻唑啉酮的混合物

[0258] 实施例 1 (分散体 D1)

[0259] 将 163g 去离子水和 27.8g 聚苯乙烯种子胶乳(重均粒度为 30nm 并且固含量为 32.4 重量%)加入至装有计量装置、搅拌器和温度调节器的聚合反应器中。然后装置用氮气冲洗并且将初始进料加热至 95°C。保持该温度, 加入 2.06g 过二硫酸钠水溶液(7 重量%固含量)并且继续搅拌 5 分钟。然后将 18.5g 过二硫酸钠水溶液(7 重量%固含量)与连续搅拌的单体乳液同时计量加入, 所述单体乳液由 260g 水、12.0g 乳化剂 1(固含量 45 重量%)、36.0g 乳化剂 2(固含量 20 重量%)、9.60g 甲基丙烯酸、314g 甲基丙烯酸甲酯、252g 丙烯酸正丁酯和 24.0g 1-甲基丙烯酰氨基-2-D-葡萄糖酰基氨基乙烷(质量分数 89 重量%)和甲基丙烯酸(质量分数 11 重量%)组成, 所述单体乳液以恒定进料速率在 165 分钟内计量加入。进料完成后, 单体乳液的进料容器用 20.8g 水冲洗至聚合反应器中。随后在 95°C 下搅拌 15 分钟, 然后加入 2.40g 氨水溶液(固含量 25 重量%)。之后, 将 3.60g 叔丁基过氧化氢水溶液(固含量 10 重量%)和 12.0g 去离子水的混合物与 4.58g 丙酮合亚硫酸氢盐(固含量 13.1 重量%)和 12.0g 去离子水的混合物以恒定进料速率在 60 分钟内同时计量加入。反应混合物在 95°C 下再搅拌 15 分钟, 然后加入 54.0g 去离子水, 并且将获得的反应混合物冷却至 30°C。当达到 30°C 时, 相继加入 7.80g 氢氧化钠水溶液(固含量 10 重量%)、3.60g 杀生剂 1(固含量 5 重量%)和 1.12g 杀生剂 2(固含量 1.5 重量%)。

[0260] 得到的聚合物分散体固含量为 50.6%, pH 为 8.2, 并且平均粒度为 123nm (HPSS)。THF 中的凝胶分数为 84%, 并且 THF 吸收为 740%。摆撞硬度为 34s。通过 DMTA 分析测定的储能模量为 $78.7 \times 10^5 \text{Pa}$ (60°C)、 $11.8 \times 10^5 \text{Pa}$ (100°C)、 $2.54 \times 10^5 \text{Pa}$ (150°C), 并且由损耗模量最大值测定的玻璃化转变温度 T_g 为 31°C。

[0261] 实施例 2 (分散体 D2)

[0262] 如实施例 1 描述的方法制备, 使用的单体为 7.20g 甲基丙烯酸、292g 甲基丙烯酸甲酯和 48.0g 1-甲基丙烯酰氨基-2-D-葡萄糖酰基氨基乙烷(质量分数 89%)和甲基丙烯酸(质量分数 11 重量%)的混合物。

[0263] 得到的聚合物分散体固含量为 49.8%, pH 为 8.2, 并且平均粒度为 130nm (HPSS)。THF 中的凝胶分数为 90%, 并且 THF 吸收为 480%。摆撞硬度为 28s。通过 DMTA 分析测定的储能模量为 $207 \times 10^5 \text{Pa}$ (60°C)、 $36.6 \times 10^5 \text{Pa}$ (100°C)、 $4.54 \times 10^5 \text{Pa}$ (150°C), 并且由损

耗模量最大值测定的玻璃化转变温度 T_g 为 25°C 。

[0264] 实施例 3 (分散体 D3)

[0265] 将聚合物分散体 D1 与 67.2g 十水合四硼酸二钠(固含量 5 重量%)的水溶液混合。

[0266] THF 中的凝胶分数为 97%, 并且 THF 吸收为 470%。摆撞硬度为 38s。通过 DMTA 分析测定的储能模量为 $157 \times 10^5 \text{Pa}$ (60°C)、 $54.7 \times 10^5 \text{Pa}$ (100°C)、 $15.4 \times 10^5 \text{Pa}$ (150°C), 并且由损耗模量最大值测定的玻璃化转变温度 T_g 为 31°C 。

[0267] 实施例 4 (分散体 D4)

[0268] 将 200g 聚合物分散体 D2 与 21.6g 十水合四硼酸二钠的水溶液(固含量 5 重量%)充分混合。

[0269] THF 中的凝胶分数为 93%, 并且 THF 吸收为 300%。摆撞硬度为 34s。通过 DMTA 分析测定的储能模量为 $389 \times 10^5 \text{Pa}$ (60°C)、 $310 \times 10^5 \text{Pa}$ (100°C)、 $144 \times 10^5 \text{Pa}$ (150°C), 并且由损耗模量最大值测定的玻璃化转变温度 T_g 为 25°C 。

[0270] 实施例 5 (分散体 D5)

[0271] 在室温和氮气氛下将 422.5g 去离子水、6.25g 乳化剂 3、5g 乳化剂 4 加入至装有计量装置、温度调节器和锚式搅拌器的 2l 聚合反应器中, 混合物在搅拌下加热。当内部温度达到 85°C 时, 加入 2.5g 过硫酸铵、1.25g 碳酸钠在 58.8g 去离子水中的引发剂溶液并且内部温度在 85°C 下继续保持。加入该引发剂溶液 5 分钟后, 在搅拌下将两种进料 Z1 和 Z2 在 60 分钟内以恒定速率同时计量加入。随后进料 Z3 和 Z4 在 50 分钟内以恒定速率同时计量加入。最后, 对于后聚合反应, 将进料 Z5 和 Z6 在 85°C 下和 30 分钟内同时计量加入, 随后冷却至室温。

[0272] Z1

[0273] 89.4g 去离子水

[0274] 45g 乳化剂 4

[0275] Z2

[0276] 125g 丙烯酸正丁酯

[0277] 125g 苯乙烯

[0278] Z3

[0279] 55.9 去离子水

[0280] 25g 丙烯酸糖苷酯

[0281] Z4:

[0282] 125g 丙烯酸正丁酯

[0283] 125g 甲基丙烯酸甲酯

[0284] Z5

[0285] 4g 丙酮合亚硫酸氢盐水溶液, 13 重量% 强度

[0286] Z6

[0287] 3g 叔丁基过氧化氢水溶液, 10 重量% 强度

[0288] 得到的聚合物分散体固含量为 42.9 重量%, pH 为 8.6, 并且平均粒度为 94nm (动态光散射)。甲苯中的凝胶分数为 20%, 并且甲苯吸收为 20%。通过 DMTA 分析测定的储能模量为 $6 \times 10^5 \text{Pa}$ (60°C)、 $2 \times 10^5 \text{Pa}$ (100°C)、 $1 \times 10^4 \text{Pa}$ (150°C), 并且由损耗模量最大值测

定的玻璃化转变温度 T_g 为 17°C 。Brookfield 粘度为 $70\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

[0289] 实施例 6 (分散体 D6)

[0290] 将 100g 分散体 D5 与 1.24g10 重量 % 强度的四水合八硼酸二钠溶液混合。

[0291] 得到的聚合物分散体固含量为 42.6 重量 %, pH 为 8.5, 并且平均粒度为 96nm (动态光散射)。甲苯中的凝胶分数为 65%, 并且甲苯吸收为 65%。通过 DMTA 分析测定的储能模量为 $7.5\times 10^5\text{Pa}$ (60°C)、 $3.0\times 10^5\text{Pa}$ (100°C)、 $1.2\times 10^5\text{Pa}$ (150°C), 并且由损耗模量最大值测定的玻璃化转变温度 T_g 为 18°C 。

[0292] 制备实施例 7 (分散体 D7)

[0293] 在 20 至 25°C (室温) 和氮气氛下将 290.9g 去离子水和 12.0g15 重量 % 强度的十二烷基硫酸钠水溶液加入至装有计量装置和温度调节器的聚合反应器中, 该初始装料在搅拌下加热至 80°C 。当达到该温度时, 加入 25.7g 的 7 重量 % 强度的过二硫酸钠水溶液并且将这批料搅拌 2 分钟。然后, 保持该温度, 将进料 Z1 以恒定流速在 40 分钟内连续计量加入。进料 Z1 添加完后, 将 12.0g 去离子水加至聚合反应混合物。然后聚合反应混合物在 80°C 下后反应 (afterreact) 10 分钟。随后以恒定流速在 10 分钟内将 1.9g 的 3 重量 % 强度的氨水溶液连续计量加入至聚合反应混合物。之后, 在 90 分钟内, 以恒定流速将进料 Z2 连续计量加入。进料 2 开始之后 40 分钟, 与进料 2 进行的同时以恒定流速连续地将 0.9g 的 3 重量 % 强度的氨水溶液在 10 分钟内计量加入至聚合反应混合物。进料 Z2 完成后, 将 12g 水加入至聚合反应混合物。此后聚合反应混合物在 80°C 下再后反应 90 分钟。之后, 以恒定流速连续地将 1.7g 的 5 重量 % 强度的氨水溶液在 10 分钟内计量加入至聚合反应混合物。然后将获得的聚合物水分散体冷却至室温并通过 $125\mu\text{m}$ 过滤器过滤。

[0294] Z1 (下列物质的均匀混合物):

[0295]

75.0 g	去离子水
3.0 g	15 重量 % 强度的十二烷基硫酸钠水溶液
6.8 g	甲基丙烯酸缩水甘油酯
38.25 g	丙烯酸正丁酯
90.0 g	甲基丙烯酸甲酯

[0296] Z2 (下列物质的均匀混合物):

[0297]

186.1 g	去离子水
6.0 g	15 重量 % 强度的十二烷基硫酸钠水溶液
221.4 g	丙烯酸正丁酯
93.6 g	甲基丙烯酸甲酯

[0298] 获得的聚合物水分散体固含量为 42.4 重量 %。聚合物分散体的重均粒径为 79nm。将分散体倒入至橡胶盘并且使其在室温下干燥 7 天可获得的分散体膜的吸水率是: 24 小时后为 5.3% 以及 48 小时后为 7.3%。该膜洗涤的损耗为 0.05%。该膜 24 小时后在甲苯中洗涤的损耗为 97.0%。

[0299] 实施例 8(分散体 D8)

[0300] 将 740g 根据实施例 7 获得的聚合物水分散体 D7 与 12.37g 的 5 重量 % 强度的十水合四硼酸二钠水溶液在室温下混合。

[0301] 将分散体倒入至橡胶盘并且使其在室温下干燥 7 天获得的分散体膜的吸水率是：24 小时后为 5.6% 以及 48 小时后为 7.6%。该膜洗涤的损耗为 0.10%。该膜 24 小时后在甲苯中洗涤的损耗为 89.2%。

[0302] 制备实施例 9(分散体 D9)

[0303] 聚合物分散体以与实施例 7 所述的相同方式制备,不同之处在于初始进料中还包含 0.9g 的四硼酸二钠,并且在进料 2 中使用 187.3g 去离子水。

[0304] 获得的聚合物水分散体固含量为 42.6 重量 %。聚合物分散体的重均粒径为 77nm。将分散体倒入至橡胶盘并且使其在室温下干燥 7 天获得的分散体膜的吸水性是：24 小时后为 7.2% 以及 48 小时后为 9.7%。该膜洗涤的损耗为 0.12%。该膜 24 小时后在甲苯中洗涤的损耗仅为 8.0%。

[0305] 对比实施例 1(分散体 VD1)

[0306] 以如实施例 1 描述的方式进行制备。然而,使用 12.0g 甲基丙烯酸、336g 甲基丙烯酸甲酯和 202g 丙烯酸正丁酯、以及使用 49.8g 单丙烯酸丁二醇酯,而不使用 1-甲基丙烯酰氨基-2-D-葡萄糖酰基氨基乙烷和甲基丙烯酸的混合物。

[0307] 得到的聚合物分散体固含量为 51.1 重量 %, pH 为 8.3, 并且平均粒度为 122nm(通过 HPPS 测定)。THF 中的凝胶分数为 80%, 并且 THF 吸收为 1500%。摆撞硬度为 41s。通过 DMTA 分析测定的储能模量为 $20.1 \times 10^5 \text{Pa}$ (60°C)、 $4.91 \times 10^5 \text{Pa}$ (100°C)、 $1.87 \times 10^5 \text{Pa}$ (150°C), 并且由损耗模量最大值测定的玻璃化转变温度 T_g 为 26°C 。

[0308] 对比实施例 2(分散体 VD2)

[0309] 将 200g 对比实施例 1 的聚合物分散体与 10.8g 十水合四硼酸二钠的水溶液(固含量 5 重量 %) 充分混合。

[0310] THF 中的凝胶分数为 82%, 并且 THF 吸收为 2200%。摆撞硬度为 41s。通过 DMTA 分析测定的储能模量为 $29.5 \times 10^5 \text{Pa}$ (60°C)、 $5.95 \times 10^5 \text{Pa}$ (100°C)、 $3.03 \times 10^5 \text{Pa}$ (150°C), 并且由损耗模量最大值测定的玻璃化转变温度 T_g 为 30°C 。

[0311] 对比实施例 3(分散体 VD3)

[0312] 以如实施例 5 描述的方式进行制备。在进料 Z3 中,将 25g 丙烯酸糖苷酯用 25g 甲基丙烯酸 2-羟乙基酯代替。

[0313] 得到的聚合物分散体固含量为 44.3 重量 %, pH 为 6.4, 并且平均粒度为 105nm(动态光散射)。甲苯中的凝胶分数为 6%。通过 DMTA 分析测定的储能模量为 $7 \times 10^5 \text{Pa}$ (60°C)、 $2 \times 10^5 \text{Pa}$ (100°C)、 $<1 \times 10^4 \text{Pa}$ (150°C) *, 并且由损耗模量最大值测定的玻璃化转变温度 T_g 为 17°C 。Brookfield 粘度为 $100 \text{mPa} \cdot \text{s}$ 。

[0314] * 值低于 10^4Pa 的测量极限。

[0315] 对比实施例 4(分散体 VD4)

[0316] 将 100g 对比实施例 3 的聚合物分散体与 0.8g 10 重量 % 强度的八硼酸钠溶液(相当于 OH 与硼的摩尔比为 10:1) 混合。

[0317] 得到的聚合物分散体固含量为 44.2 重量 %, pH 为 8.4, 并且平均粒度为 103nm(动

态光散射)。甲苯中的凝胶分数为 7%。通过 DMTA 分析测定的储能模量为 $7 \times 10^5 \text{Pa}$ (60°C)、 $3 \times 10^5 \text{Pa}$ (100°C)、 $2 \times 10^4 \text{Pa}$ (150°C) *, 并且由损耗模量最大值测定的玻璃化转变温度 T_g 为 17°C 。

[0318] 对比实施例 5 (分散体 VD5)

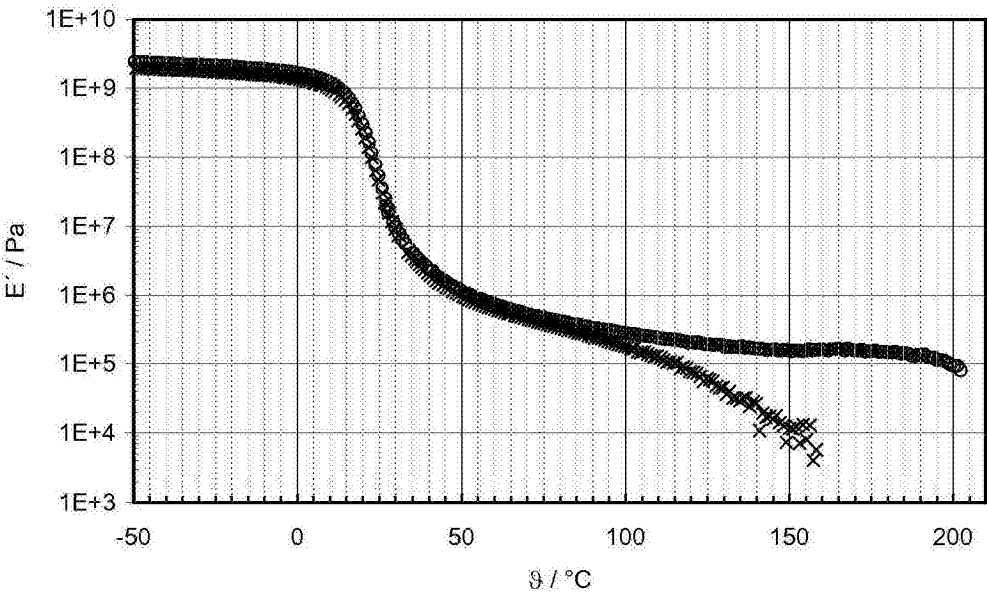
[0319] 以如制备实施例 7 的方式进行制备, 不同之处在于进料 1 中使用 12.6g 的甲基丙烯酸羟乙基酯代替 6.8g 甲基丙烯酸缩水甘油酯。

[0320] 获得的聚合物水分散体固含量为 42.3 重量%。聚合物分散体的重均粒径为 83nm。将分散体倒入至橡胶盘并且使其在室温下干燥 7 天获得的分散体膜的吸水性是: 24 小时后为 5.6% 以及 48 小时后为 7.5%。该膜洗涤的损耗为 0.09%。该膜 24 小时后在甲苯中洗涤的损耗为 97.6%。

[0321] 对比实施例 6 (分散体 VD6)

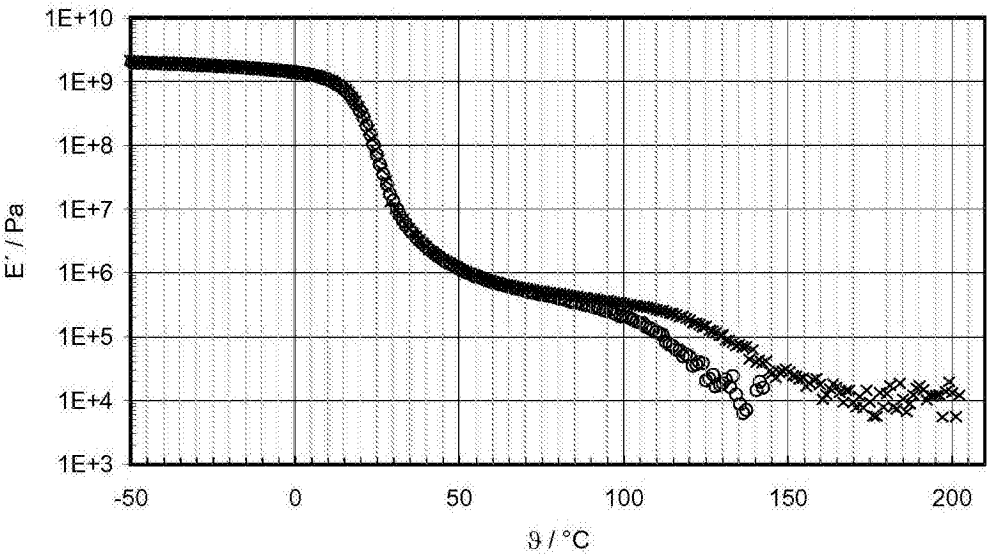
[0322] 在室温下将 740g 根据对比实施例 5 获得的聚合物水分散体与 12.37g 的 5% 强度的十水合四硼酸二钠水溶液混合。

[0323] 将分散体倒入至橡胶盘并且使其在室温下干燥 7 天获得的分散体膜的吸水性是: 24 小时后为 6.0% 以及 48 小时后为 8.0%。该膜洗涤的损耗为 0.13%。该膜 24 小时后在甲苯中洗涤的损耗为 95.1%。



x = 分散体D5; o = 分散体D6

图 1



o = VD3; x = VD4

图 2