



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104603223 B

(45)授权公告日 2018.01.16

(21)申请号 201380018395.1

大卫·J·德拉特 苏秉辉

(22)申请日 2013.03.29

(74)专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理

(65)同一申请的已公布的文献号

有限公司 11112

申请公布号 CN 104603223 A

代理人 丁业平 金小芳

(43)申请公布日 2015.05.06

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

C09J 151/06(2006.01)

61/618,069 2012.03.30 US

C09J 161/20(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C09J 177/06(2006.01)

2014.09.30

C08F 265/06(2006.01)

C08F 2/22(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

(56)对比文件

PCT/US2013/034521 2013.03.29

CN 1233260 A, 1999.10.27, 全文.

(87)PCT国际申请的公布数据

CN 1847269 A, 2006.10.18, 全文.

W02013/149101 EN 2013.10.03

CN 101220563 A, 2008.07.16, 全文.

(73)专利权人 3M创新有限公司

CN 101305025 A, 2008.11.12, 全文.

地址 美国明尼苏达州

EP 2246403 A1, 2010.04.16, 全文.

(72)发明人 鄯丽丽 阿利森·K·格拉斯克

审查员 刘枫

格伦·S·普雷曼汀

权利要求书2页 说明书18页

(54)发明名称

单部分的快速定形水性粘合剂乳液

(57)摘要

本发明涉及包含下列物质的丙烯酸类粘合剂乳液:核-壳聚合物组分,所述核-壳聚合物组分包含内核和含有至少一个侧链官能团的外壳;能够与所述外壳上的侧链官能团中的至少一者反应的多官能组分;其中所述内核不含与所述外壳上的侧链官能团反应的官能团;并且其中所述乳液的pH为6.5或更小;并且其中所述乳液为快速定形的单部分水性粘合剂。本发明还公开了由其制备的粘结的制品以及使用这些乳液来粘结制品的方法。

1. 一种乳液, 包含:
 - a) 核-壳聚合物组分, 所述核-壳聚合物组分包含:
 - i. 内核, 所述内核包含具有第一玻璃化转变温度的 (甲基) 丙烯酸酯共聚物, 以及
 - ii. 外壳, 所述外壳包含含有至少一个侧链官能团并具有第二玻璃化转变温度的 (甲基) 丙烯酸酯共聚物, 所述第二玻璃化转变温度小于或等于所述第一玻璃化转变温度;
 - b) 能够与所述外壳上的侧链官能团中的至少一者反应的多官能组分;
其中所述内核不含与所述外壳上的侧链官能团反应的官能团; 并且
其中所述乳液的 pH 为 6.5 或更小;
其中所述乳液还包含阴离子表面活性剂; 以干燥的表面活性剂计, 所述乳液具有相对于每 100 份核-壳聚合物为 1.5 份或更少的表面活性剂含量; 并且
其中所述乳液为快速定形的单部分水性粘合剂。
2. 根据权利要求 1 所述的乳液, 其中所述内核具有 +10℃ 或更小的第一玻璃化转变温度。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的乳液, 其中相对于所述聚合物壳组分上的每当量的侧链官能团, 所述多官能组分上的官能团当量数为 0.5 至 1.5。
4. 根据权利要求 1 或 2 所述的乳液, 其中所述侧链官能团选自酮和醛。
5. 根据权利要求 1 或 2 所述的乳液, 其中所述多官能组分选自聚酰肼和多胺。
6. 根据权利要求 1 或 2 所述的乳液, 其中所述核-壳组分包含介于 25 重量% 与 83 重量% 之间的核组分。
7. 根据权利要求 1 或 2 所述的乳液, 其中所述乳液的粒子具有 200nm 或更小的直径。
8. 根据权利要求 1 或 2 所述的乳液, 其中乳液不含非水溶剂。
9. 一种制品, 包含:
用乳液粘结在一起的两个基底, 所述乳液包含:
 - a) 核-壳聚合物组分, 所述核-壳聚合物组分包含:
 - i. 内核, 所述内核包含具有第一玻璃化转变温度的 (甲基) 丙烯酸酯共聚物, 以及
 - ii. 外壳, 所述外壳包含含有至少一个侧链官能团并具有第二玻璃化转变温度的 (甲基) 丙烯酸酯共聚物, 所述第二玻璃化转变温度小于或等于所述第一玻璃化转变温度;
 - b) 能够与所述外壳上的侧链官能团中的至少一者反应的多官能组分;
其中所述内核不含与所述外壳上的侧链官能团反应的官能团;
并且
其中所述乳液的 pH 为 6.5 或更小;
其中所述乳液还包含阴离子表面活性剂; 以干燥的表面活性剂计, 所述乳液具有相对于每 100 份核-壳聚合物为 1.5 份或更少的表面活性剂含量; 并且
其中所述乳液为快速定形的单部分水性粘合剂。
10. 根据权利要求 9 所述的制品, 其中所述两个基底能够相对于彼此重新定位。
11. 根据权利要求 9 或 10 所述的制品, 其中所述两个基底是能够分离的。
12. 一种接合两个基底的方法, 包括:
将乳液施加到所述基底中的至少一者上, 所述乳液包含:
 - a) 核-壳聚合物组分, 所述核-壳聚合物组分包含:

- i. 内核,所述内核包含具有第一玻璃化转变温度的(甲基)丙烯酸酯共聚物,以及
 - ii. 外壳,所述外壳包含含有至少一个侧链官能团并具有第二玻璃化转变温度的(甲基)丙烯酸酯共聚物,所述第二玻璃化转变温度小于或等于所述第一玻璃化转变温度;
 - b) 能够与所述外壳上的侧链官能团中的至少一者反应的多官能组分;
- 其中所述内核不含与所述外壳上的侧链官能团反应的官能团;
- 并且
- 其中所述乳液的pH为6.5或更小;
- 其中所述乳液还包含阴离子表面活性剂;以干燥的表面活性剂计,所述乳液具有相对于每100份核-壳聚合物为1.5份或更少的表面活性剂含量;并且
- 其中所述乳液为快速定形的单部分水性粘合剂;以及
- 将它们接合在一起。
13. 根据权利要求12所述的方法,还包括重新定位所述基底。
14. 根据权利要求12或13所述的方法,其中所述乳液通过刷涂、喷涂、涂擦、辊涂或机械印刷方法施加。
15. 根据权利要求14所述的方法,其中所述乳液通过从单个容器中喷射出来的方式施加。

单部分的快速定形水性粘合剂乳液

技术领域

[0001] 本发明涉及单部分的水基丙烯酸类粘合剂乳液、由其制备的粘结制品,以及使用这些乳液来粘结制品的方法。

背景技术

[0002] 在家具行业和相关行业中,必须粘附宽泛范围的基底,包括木材;金属,例如冷轧钢和铝;织物;纸材;皮革;泡沫;塑料,例如聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS)、玻璃纤维,以及用于构造高压层合物 (例如用于台面) 的材料。

[0003] 如本文所用,触压粘合剂是指这样的粘合剂,其必须施加于要接合的两个基底上并允许一定时间进行干燥,通常在将这两个基底推在一起之前干燥最多至24小时。一旦将基底推在一起,就可非常迅速形成粘结,并且通常不必长时间施加压力。一些触压粘合剂能够提供在施加于基底后20秒至5分钟内表现出操作强度的粘结的基底。即,形成足够强度的粘结以将基底保持在一起并抵抗后续施加于新粘结层上的力,该力可能引起失效。在施加和粘结后很快提供所需操作强度的粘合剂通常被称为“快速定形”或“快速定形的”粘合剂。为了确定粘合剂是否为快速定形粘合剂,可采用压紧粘结 (pinch bond) 测试。

[0004] 压紧粘结或刀口粘结 (knife-edge bond) 用于评估粘合剂制剂是否表现出所需操作强度特征,继而能够在家具中使用的泡沫橡胶垫的制造过程中立即操作和处理。此类粘结需要比形成典型粘结所需更多的强度积累,因为一旦形成粘结,前者就产生处于应力下的粘结层,而后者不会。

[0005] 在以往,泡沫和家具制造主要采用单部分触压粘合剂,其溶解或分散于有机溶剂中,例如氯化溶剂和低闪点有机溶剂。此类单部分触压粘合剂能够便利地使用单个来源 (即,容器) 施加。然而,出于环境原因,一直希望从有机、溶剂基粘合剂组合物转换为水基或水分散粘合剂组合物。

[0006] 希望找到可用作快速定形粘合剂的水基粘合剂。然而,使其以单部分形式提供的尝试仅获得逐步的行业认可,因为它们具有比常规有机、溶剂基粘合剂更长的干燥时间,以及相对较慢的强度积累速率。为了克服此类局限性,已开发出两部分 (即,从两个单独容器共喷涂) 水分散粘合剂体系,其在喷涂数秒内即表现出高粘合强度。粘合剂组合物是所述两部分体系中的一个部分;外部凝结剂例如柠檬酸、乳酸、乙酸或硫酸锌通常以相对于第一部分的预定比率用作第二部分。然而,此类两部分粘合剂体系并不完全令人满意。共喷涂设备是昂贵的,设备需要维护,并且在施加过程中必须监控这两个部分 (凝结剂和粘合剂组分) 的比率。

[0007] 授予Patel等人的美国专利No.6,086,997描述了一种贮存稳定、快速定形的单部分水性触压粘合剂组合物,其包含粘合剂组分和硼酸。硼酸用作内部凝结剂并且可以溶液的形式添加或其可原位生成。粘合剂组分包含至少一种聚氯丁二烯。粘合剂组分可任选地包含聚氯丁二烯与天然橡胶、合成橡胶或其组合的混合物。粘合剂组分基本上不含 (即,包含5重量%或更少) 丙烯酸酯并且也可包含作为内部凝结剂的氨基酸,例如甘氨酸。据公开,

硼酸的添加能够降低聚氯乙烯二烯粘合剂组合物的pH,同时仍然保持良好储存寿命。“储存寿命”被定义为这样的时间段,在该时间段后,水性组合物具有基本上凝结、凝固、凝块、分离、沉降、或形成的不易混合或不易分散的层,使得不可有效地或容易地通过喷涂方法以同质、均匀的液体共混物施加。即,具有良好储存寿命的组合物是贮存稳定的。“贮存稳定的”被定义为意指水性组合物在室温(25℃标准温压)下贮存时具有大于约四个月的储存寿命。“快速定形的”被描述为是指粘合剂组合物形成的强度足以在将粘合剂施加到要粘结的基底后小于约10分钟内施加指压时形成粘结(即,指压粘结)。对于一些应用,如,家具行业中的粘结泡沫,快速定形的粘合剂有利地在施加后90秒或更短内形成指压粘结。据公开,组合物是快速定形的,这是由于组合物的pH较低,其优选地在约7至约9.5的范围内。可通过从一个容器中喷射出来的方式施加所述单部分、快速定形、贮存稳定的水性粘合剂组合物。

[0008] 授予Shah的美国专利No.5,543,455描述了一种水性粘合剂,所述水性粘合剂包含如下物质的水性乳液:A)介于约50重量%与约80固体重量%(基于A加B)之间的乳化丙烯酸类聚合物,所述丙烯酸类聚合物具有介于约5与约50之间的酸值,以及基于单体固体计介于约0.5重量%与约5重量%之间的N-羟甲基丙烯酰胺含量;B)介于约20重量%与约50固体重量%(基于A加B)之间的弹性体胶乳,如橡胶胶乳,例如天然橡胶、氯丁橡胶等;以及C)具有足以使A)和B)的水分散体稳定的量的阴离子表面活性剂。据公开,N-羟甲基丙烯酰胺是必要单体。弹性体胶乳B)被认为是实现良好粘结所必需的,因为丙烯酸类树脂单独不能获得胶乳粘合剂那样的良好粘结。还提出,主要基于氯丁橡胶的触压粘合剂不能获得良好的高温粘合,因此丙烯酸类聚合物A)以介于约50重量%与约80重量%之间的水平使用,并且弹性体胶乳B)以介于约20重量%与约50重量%(基于A加B)之间的水平使用。据公开,水性组合物的最终pH介于约7与约11之间。

[0009] 授予Motzet等人的EP 2246403 A1描述了以水性制剂提供的地板或触压粘合剂,所述水性制剂包含:玻璃化转变温度(Tg)小于+10℃的可交联粘结剂树脂;任选地,交联剂;以及任选地,增粘剂和/或增塑剂;其中所述制剂的挥发性有机化合物(VOC)水平小于0.5重量%。据称,可交联粘结剂树脂应优选地具有+10℃至-90℃范围内的玻璃化转变温度(Tg),并且此外还应优选地包含由单体混合物制备的羰基官能(甲基)丙烯酸酯或乙烯基共聚物,所述单体混合物包含(甲基)丙烯酸烷基酯单体和/或乙烯基单体以及双丙酮丙烯酰胺(DAAM)单体。举例说明了pH值为6.9和更大的丙烯酸类的羰基官能粘结剂乳液。这些用于制备pH值为7.2或更大的粘合剂组合物。

[0010] 基于通过“核-壳”乳液聚合方法制备的丙烯酸类聚合物的单部分层合粘合剂组合物在授予Iovine和Walker的美国专利No.4,948,822中有所公开。粘合剂组合物基于包含核和壳的丙烯酸类共聚物,其中潜在反应性官能共聚单体(例如,甲基丙烯酸缩水甘油酯)位于核中,并且能与第一共聚单体反应的第二官能共聚单体位于壳中。选择可用于制备其中所述粘合剂中所采用的丙烯酸类聚合物的单体,以提供核-壳聚合物,其中核和壳聚合物均将具有约-10至-35℃的Tg。在制备聚合物中所采用的核对壳单体的重量比据称在约2:1至5:1(67-83重量%)的范围内。通常,将粘合剂涂布在膜上并使之在室温下干燥(或在适度加热下干燥)。然后使其通过“热辊隙”辊,将涂布粘合剂的膜层合到所需基底,例如电晕处理的聚乙烯或聚丙烯膜或其它薄片。所得层合物据称形成直接粘结,该直接粘结在因聚合物硬化或固化而在室温下静置的情况下获得强度。应当理解,来自层合方法中所采用的“辊

隙”步骤的热足以允许官能共聚单体彼此反应,并从而引发聚合物的硬化、离子键合或交联。核-壳技术用于有效地分离反应性官能共聚单体,直到反应性所需的时间为止。

[0011] 现有技术未提供水基单部分粘合剂,该粘合剂不含各种添加剂例如凝结剂和贮存稳定剂,不含或至少基本上不含(如,小于30重量%、或小于15重量%或甚至小于5重量%)天然橡胶和卤化聚合物例如聚氯丁二烯,其在室温下快速定形,可施加于要粘结的一个或两个基底,以及提供最初可重新定位的粘结基底。

发明内容

[0012] 希望提供一种水基单部分粘合剂,该粘合剂不含或至少基本上不含(如,小于30重量%、或小于15重量%或甚至小于5重量%)卤化聚合物例如聚氯丁二烯。如果此类组合物不含或至少基本上不含(如,小于30重量%、或小于15重量%或甚至小于5重量%)天然橡胶,则具有另一个优点,这是由于此类材料的胶乳中蛋白质的存在可引起皮肤过敏。

[0013] 有利地,所述粘合剂将为贮存稳定而又快速定形的且能够快速提供足够的操作强度。所谓“贮存稳定的”意指即使在120°F (49°C) 下贮存28天后单部分水性粘合剂乳液也能够提供一致的特性和性能。还希望粘合剂能够在短时间段内形成对于苛刻应用足够的强度。此外,如果粘合剂可通过从单个容器中喷射出来的方式施加,则将是有益的。还希望提供此类粘合剂,其不需要使用各种添加剂例如强碱组分(如,氢氧化钾)以在贮存过程中稳定组合物(在采用聚氯丁二烯时是必要的),或者凝结剂例如硼酸或甘氨酸。此类粘合剂将有利地在形成显著粘结强度之前允许两个接合的基底的可重新定位性。此外,如果此类粘合剂组合物需要在粘结之前施加于所述基底中的仅一个,则将是有益的。

[0014] 本发明的单部分的快速定形水性粘合剂乳液解决了前述需求。本文所述的乳液提供不含卤化聚合物、天然橡胶聚合物和非水溶剂的制剂。此外,这些乳液能够提供表现出良好操作强度的快速定形粘结。另外,本发明的乳液可以单部分的可喷涂组合物提供。用这些乳液粘结的制品在形成初始粘结后可重新定位,以及可分离和可重新粘结。

[0015] 在一个方面,本发明提供了一种乳液,包含:

[0016] a) 核-壳聚合物组分,该核-壳聚合物组分包含:

[0017] i. 内核,该内核包含具有第一玻璃化转变温度的(甲基)丙烯酸酯共聚物,以及

[0018] ii. 外壳,该外壳包含含有至少一个侧链官能团并具有第二玻璃化转变温度的(甲基)丙烯酸酯共聚物,该第二玻璃化转变温度小于或等于第一玻璃化转变温度;

[0019] b) 能够与外壳上的侧链官能团中的至少一者反应的多官能组分;

[0020] 其中内核不含与外壳上的侧链官能团反应的官能团;并且

[0021] 其中乳液的pH为6.5或更小;并且

[0022] 其中乳液为快速定形的单部分水性粘合剂。

[0023] 在一些实施例中,乳液具有+10°C或更小的第一玻璃化转变温度。在一些实施例中,乳液还包含阴离子表面活性剂。在一些实施例中,乳液具有相对于每100份核-壳聚合物为1.5份(干燥)或更少的表面活性剂含量。

[0024] 在一些实施例中,相对于聚合物壳组分上的每当量的侧链官能团,多官能组分上的官能团当量数为0.5至1.5。在一些实施例中,侧链官能团选自酮和醛。在一些实施例中,多官能组分选自聚酰胺和多胺。

[0025] 在一些实施例中,核-壳组分包含介于25重量%与83重量%之间的核组分。在一些实施例中,乳液粒子的直径为200nm或更小。在一些实施例中,水性粘合剂乳液不含非水溶剂,但可视需要采用少量(如,3重量%或更少)。

[0026] 在一些实施例中,本发明提供一种制品,其包含用本发明的快速定形的单部分水基粘合剂乳液粘结在一起的至少两个基底。在一些实施例中,提供了一种制品,其包含用本发明的快速定形的单部分水基粘合剂乳液组合物接合在一起的至少两个基底,其中该两个基底可相对于彼此重新定位。在一些实施例中,提供了一种可分离地接合的制品,其包含用本发明的快速定形的单部分水基粘合剂乳液接合在一起的至少两个基底。

[0027] 在另一个方面,本发明提供了一种将至少两个基底接合在一起的方法。所述方法包括将本发明的快速定形的单部分水基粘合剂乳液施加于基底的至少一者上。在一些实施例中,所述方法还包括将快速定形的单部分水基粘合剂乳液施加于基底的至少一者上,将它们接合在一起,以及重新定位这些基底。在一些实施例中,所述施加方法选自刷涂、喷涂、涂搽、辊涂或通过机械印刷方法例如凹版涂布和幕帘式涂布进行。在一些实施例中,所述施加方法由从单个容器喷涂快速定形的单部分水基粘合剂乳液组成。

具体实施方式

[0028] 在详述本发明的任何实施例之前,应该理解,本发明的应用不限于下面的描述中给出的构造细节和部件布置方式。本发明能够具有其它实施例并能够以各种方式实施或执行。还应当理解,本文所用的措辞和术语的目的在于描述,而不应当被视作具有限制性。本文中所用的“包括”、“包含”或“具有”以及它们的变化形式意在涵盖其后所列举的项目及其等同项目以及附加项目。如本文所用,术语“(甲基)丙烯酸类”旨在包括丙烯酸类和甲基丙烯酸类两种类型的单体和聚合物。(甲基)丙烯酸类单体包括(甲基)丙烯酸酯((meth)acrylic ester)(本文也称为(甲基)丙烯酸酯((meth)acrylate));以及(甲基)丙烯酸,(甲基)丙烯酸酯由其衍生。本文所列举的任何数值范围包含从下限值至上限值之间的所有数值。例如,如果声称浓度范围是1%至50%,则意指诸如2%至40%、10%至30%或1%至3%等之类的值都是明确枚举的。这些只是具体预期的实例,而之间的数值的所有可能组合(包括所列举的最低值和最高值)被认为是在本申请中明确述及的。

[0029] 核-壳聚合物粒子

[0030] 本发明的快速定形的单部分水性丙烯酸类粘合剂乳液包含核-壳聚合物粒子,本文也称为核-壳聚合物或核-壳聚合物组分。

[0031] 核-壳聚合物包含聚合物内核组分和聚合物外壳组分。两种组分均可由一种或多种烯属不饱和单体的共聚作用而制备。此类单体包括烯属不饱和羧酸及其相应的酯。此类单体的一个实例是(甲基)丙烯酸类单体。

[0032] 聚合物核组分

[0033] 可用于制备聚合物内核组分的烯属不饱和羧酸酯单体是烯属不饱和羧酸与具有1至20个碳原子的醇(也称为C1至C20醇)的反应产物。可用于本发明的烯属不饱和酯单体包括(甲基)丙烯酸酯单体。此类单体包括但不限于(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯

酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十一烷基酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸降冰片酯、(甲基)丙烯酸4-叔丁基环己酯、(甲基)丙烯酸3,3,5-三甲基环己酯、马来酸二甲酯、马来酸正丁酯、(甲基)丙烯酸环戊二烯酯、(甲基)丙烯酸碳二亚胺酯、(甲基)丙烯酸叔丁基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸2-叔丁基氨基乙酯,以及(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯。

[0034] 可用于制备上述的烯属不饱和羧酸酯单体的烯属不饱和羧酸单体的实例包括但不限于(甲基)丙烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸、乙基丙烯酸、巴豆酸、柠康酸和肉桂酸,以及这些酸的盐,包括碱金属盐和铵盐。此外,这些单体可与前述烯属不饱和酯单体共聚以制备核组分。

[0035] 在芳环之外含有烯属不饱和位点的芳香族化合物可用作共聚单体。此类材料的实例包括但不限于苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、 α -苯基苯乙烯、苯乙烯磺酸、对乙酰氧基苯乙烯、乙烯基甲苯和乙烯基萘。

[0036] 可用于本发明的另一种类别的烯属不饱和酯是乙烯基酯。具有1至20个碳原子的羧酸的乙烯基酯的实例包括但不限于乙酸乙烯基酯、丙酸乙烯基酯、正丁酸乙烯基酯、月桂酸乙烯基酯、癸酸(正癸酸)乙烯基酯和硬脂酸(正十八烷酸)乙烯基酯。还包括的是支化的乙烯基酯、所谓的叔碳酸(versatic acids)或新癸酸乙烯基酯。这些的实例包括但不限于以商品名“VEOVA 9”和“VEOVA 10”(购自俄亥俄州加哈那的迈图专用化学品公司(Momentive Specialty Chemicals, Incorporated, Gahanna, OH))商购获得的那些以及特戊酸乙烯基酯。

[0037] 核组分还可包括多烯属不饱和官能单体,例如二(甲基)丙烯酸1,6-己二醇酯、二乙烯基苯、甲基丙烯酸烯丙酯、马来酸二烯丙酯和邻苯二甲酸二烯丙酯、以及亚烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯例如二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸1,3-丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸1,4-丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸二丙二醇酯、二(甲基)丙烯酸三丙二醇酯,以及三(甲基)丙烯酸三羟甲基丙烷酯。

[0038] 选择聚合物核的单体组分并以一定的量使用,使得所得聚合物表现出的玻璃化转变温度(T_g) (本文称为“第一玻璃化转变温度”)大于或等于聚合物壳组分的玻璃化转变温度。在一个实施例中,聚合物核组分的T_g为10°C或更小,如使用福克斯方程所计算的。

[0039] 聚合物核组分不含有将与聚合物壳组分中存在的任何侧链官能团反应的任何(即,不含)侧链官能度。所谓“侧链官能度”和“侧链官能团”意指在用于制备核和壳组分的单体聚合之后保留的任何反应基团。此类基团可沿着聚合物链定位或定位在其末端。虽然不希望受理论的束缚,但据信尽管核和壳组分之间的此类粘结可能导致对溶剂或水的耐性改善并且特征在于凝胶含量增加,也将导致柔性特征减弱,这在家具和泡沫粘结应用中将是不利的。聚合物核组分内的内部交联将预期具有相同效应。

[0040] 聚合物壳组分

[0041] 聚合物壳组分可由以上针对聚合物核组分所描述的相同材料制备,不同的是不包括多烯属不饱和单体。此外,在壳组分的制备中包括含有至少一个侧链官能团的单体。此类官能团包括含有羟基的单体,例如(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸羟基丙酯和(甲

基)丙烯酸羟基丁酯(当引用“(甲基)丙烯酸羟基烷基酯”时,该引用包括对于羟基可连接至烷基的所有可能的引用);含有环氧基或缩水甘油基的单体,例如(甲基)丙烯酸缩水甘油酯;含有醛或酮的单体,例如丙烯醛或双丙酮丙烯酰胺(N-(1,1-二甲基-3-氧代丁基)-丙烯酰胺);乙酰乙酸酯,例如2[(2-甲基-1-氧代-2-丙烯基)氧基]乙基3-氧代丁酸酯(可以乙酰乙酰氧乙基甲基丙烯酸酯(AAEM)购自田纳西州金斯波特的伊士曼化工公司(Eastman Chemical Company, Kingsport, TN));和碳二亚胺。

[0042] 在一个实施例中,壳组分具有比核组分更亲水的特征。虽然不希望受理论的束缚,但据信此类特征可有助于乳化聚合物核-壳粒子的多官能组分向壳组分的迁移和与之的反应。

[0043] 具有不同侧链官能团的两种或更多种单体可用于制备聚合物壳组分,前提条件是它们彼此不反应。

[0044] 选择聚合物壳的单体组分并以一定的量使用,使得所得聚合物表现出的T_g(本文称为“第二玻璃化转变温度”)小于或等于核组分的玻璃化转变温度。在一个实施例中,聚合物壳的T_g为0℃或更小,如使用福克斯方程所计算的。

[0045] 在一些实施例中,聚合物核包含按重量计的如下物质的反应产物:约50%至约100%的具有1至20个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯、约0%至约5%的烯属不饱和羧酸、0%至约50%的可共聚单体。

[0046] 在一些实施例中,聚合物壳包含按重量计的如下物质的反应产物:约50%至约100%的具有1至20个碳的(甲基)丙烯酸烷基酯、约0%至约10%的烯属不饱和羧酸、0.5%至约5%的含有侧链官能团的可共聚单体,以及0%至约50%的可共聚单体。

[0047] 本发明的核-壳聚合物包含至少25重量%的核组分。在另外的实施例中,其含有至少50重量%的核组分。在另外的实施例中,其含有83重量%或更少的核组分。在一些实施例中,其含有70重量%或更少的核组分。在一些实施例中,核-壳聚合物含有介于59重量%与65重量%之间的核组分。

[0048] 多官能组分

[0049] 本发明的快速定形的单部分水性丙烯酸类粘合剂乳液还包含多官能组分。多官能组分含有能够与聚合物壳组分中存在的至少一些侧链官能团反应的至少两个官能团并且提供使核-壳聚合物粒子外部交联的方式。多官能组分的实例包括二酸的多官能酰肼,该二酸诸如:草酸、马来酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸和己二酸。实例包括己二酸二酰肼、乙基丙二酸二酰肼、富马酸二酰肼、酒石酸二酰肼、庚二酸二酰肼、衣康酸二酰肼、9,10-二氢-9,10-乙基桥蒽-11,12-二羧酸二酰肼、1,14-十四烷二羧酸二酰肼、1,20-二十烷二羧酸二酰肼、缬氨酸二酰肼、邻苯二甲酸二酰肼、间苯二甲酸二酰肼、对苯二甲酸二酰肼、癸二酸二酰肼、环己烷二羧酸双酰肼、壬二酸双酰肼。另一种可用类别的多官能组分为多官能肼,例如二肼基炔酮,以及芳香烃的二肼,如1,4-二肼苯和2,3-二肼基萘。其它类型的可用的多官能组分包括多官能胺,例如乙二胺、1,2-丙二胺、1,3-丙二胺、1,6-己二胺、多官能烯胺;衍生自前述二酸的多官能醛,例如己二醛、戊二醛、丁二醛和乙二醛;多官能醇,例如乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇和丙三醇。

[0050] 例如,多官能酰肼、肼、胺和烯胺可用于与聚合物壳组分上存在的侧链环氧基、缩水甘油基、醛、酮、乙酰乙酸酯和碳二亚胺基团反应。当聚合物壳组分含有侧链乙酰乙酸酯

基团时,可使用多官能醛。当聚合物壳组分含有碳二亚胺基团时,适合使用多官能醇。

[0051] 在其它实施例中,可采用多官能组分,其中存在两个或更多个不同的官能团,前提条件是它们彼此不反应。

[0052] 在本发明的一些实施例中,可使用两个或更多个多官能组分,其中每个多官能组分上的官能团不同于其它多官能组分上存在的官能团,前提条件是它们彼此不反应。

[0053] 在一些实施例中,核-壳聚合物的壳组分上和多官能组分上的描述为可用的各种类型的官能度可颠倒。即,例如,壳组分上的侧链官能团可为胺并且多官能组分上的官能团可为下列中的一者或多者:环氧基、缩水甘油基、醛、酮、乙酰乙酸酯和碳二亚胺。

[0054] 选择多官能组分的量,使得相对于核-壳聚合物的壳组分上的每当量的侧链官能团,来自多官能组分的官能团的当量介于0.5与1.5之间。在一个实施例中,采用1:1的比率。

[0055] 核-壳乳液的制备

[0056] 用于制备本文公开的聚合物乳液的聚合方法根据采用连续单体加料的标准乳液聚合程序进行。代表性聚合方法涉及至少两个不同阶段:第一掺入聚合物的核部分的共聚单体,以及第二掺入聚合物的壳部分的共聚单体。乳液聚合技术的许多参数可通过本领域技术人员进行调整,以获得具体所需的结果。也可根据多种可能的计划添加引发剂。因此,可在开始引发之前首先在搅拌的水相中乳化共聚单体中的一者或多者。单体可以连续地添加或以渐进增量的方式添加。另外,可在存在先前制备的种子的情况下开始聚合。

[0057] 在核-壳聚合物的制备中,重要的是表面活性剂体系被设计为最小化或消除第二阶段(即,壳的聚合)过程中新粒子形成。该阶段的典型可用表面活性剂(即,形成胶束)包括月桂基硫酸钠、月桂基乙醚硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠和磺基琥珀酸酯。在壳聚合阶段中,可完全消除表面活性剂。因此,在设计具体聚合反应顺序中,应进行核聚合以促进聚合物粒子形成,而后续的壳聚合应促进核表面上的聚合物形成。在本发明中所采用的多阶段聚合方法中,该方法被设计为首先有利地制备聚合物核粒子,然后在核周围形成壳聚合物。关于本发明的目的,所描述的以及通过本文所述多阶段方法制备的“核-壳”共聚物旨在包括具有核和壳的那些共聚物以及具有核和壳及中间组分的那些共聚物。可用于本发明的所有共聚物将具有在其中聚合的官能共聚单体的潜在反应性。核-壳聚合是本领域技术人员熟知的并且在例如授予史密斯与麦克劳林有限公司(Smith&McLaurin Limited)的美国专利No.4,091,162中有所描述。

[0058] 在粘合剂乳液制备中采用阴离子表面活性剂。可用的阴离子表面活性剂包括但不限于其分子结构中包括下列的那些阴离子表面活性剂:至少一个选自约6个碳原子至约12个碳原子烷基、烷芳基和/或烯基的疏水部分,以及至少一个选自羧酸根、硫酸根、磺酸根、磷酸根、聚氧乙烯硫酸根、聚氧乙烯磺酸根、聚氧乙烯磷酸根等的阴离子基团和/或此类阴离子基团的盐,其中所述盐选自碱金属盐(如,钠、钾)、铵盐、叔氨盐等。此外,任何脂肪酸皂(如,琥珀酸烷基酯)、乙氧基化脂肪酸和/或脂肪酸的碱金属盐(如,钠、钾)、铵盐、叔氨盐;磺基琥珀酸二烷基酯;硫酸化油。阴离子表面活性剂的代表性市售实例包括月桂基硫酸钠,其以商品名“POLYSTEP B-3”购自斯泰潘化工公司(Stepan Chemical Co.);月桂基乙醚硫酸钠,其以商品名“POLYSTEP B-12”购自斯泰潘化工公司(Stepan Chemical Co.);以及十二烷基苯磺酸钠,其以商品名“RHODACAL DS-10”购自罗地亚公司(Rhodia, Incorporated)。

[0059] 乳液制备中使用的表面活性剂的总量相对于每100重量份总核-壳聚合物组分为

1.5重量份或更少。在一些实施例中,表面活性剂的总量相对于每100重量份总核-壳聚合物组分为1.3重量份。在一些实施例中,所采用的表面活性剂的总量在性质上为阴离子。

[0060] 在一些实施例中,可视需要采用少量(如,少于5重量%的总表面活性剂量)的非离子表面活性剂。这些表面活性剂是本领域技术人员所熟知的。非离子表面活性剂的代表性市售实例包括可购自陶氏化学公司(Dow Chemical Company)的“TRITON X”系列表面活性剂(辛基酚乙氧基化物)和“TRITON CG 600”(聚烷基葡萄糖苷)。

[0061] 在一些实施例中,也可存在少量(如,少于5重量%的总表面活性剂量)的可与单体混合物共聚的离子表面活性剂。离子型可共聚表面活性剂具有能够与可共聚单体混合物反应的至少一个基团或仅一个基团。这些反应基团包括但不限于选自如下的那些基团:烯属不饱和基团,例如乙烯基、丙烯酸酯基等。可共聚离子表面活性剂的代表性市售实例为可购自阿法埃莎(Alfa Aesar)的苯乙烯磺酸钠。

[0062] 在制备用于本发明的丙烯酸酯粘合剂聚合物中可用的聚合引发剂是当暴露于热量时产生引发单体混合物的(共)聚合的自由基的引发剂。水溶性引发剂可用于通过乳液聚合制备丙烯酸酯聚合物。合适的水溶性引发剂包括但不限于选自下列的那些:过硫酸钾、过硫酸铵、过硫酸钠、以及它们的混合物;氧化-还原引发剂(例如上述过硫酸盐的反应产物)和还原剂(例如选自焦亚硫酸盐和甲醛次硫酸盐的那些);和4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸)及其可溶性盐(如钠、钾)。当使用引发剂时,按粘合剂中100重量份的单体组分计,引发剂可以占约0.05至约1重量份,或约0.1至约0.5重量份。可在反应结束时添加最后的氧化/还原引发剂对以增大转化率。

[0063] 可使用催化剂以加速自由基生成。实例包括硫酸亚铁和乙二胺四乙酸(EDTA)。

[0064] 可共聚的乳液混合物可任选还包含链转移剂以控制所得聚合物的分子量。可用的链转移剂的实例包括但不限于选自下列至少一种的那些:四溴化碳、醇、硫醇例如巯基乙醇酸异辛酯,及其混合物。

[0065] 除上述组分之外,本发明的粘合剂乳液组合物中还可包含下列添加剂:抑制剂,诸如对苯二酚、颜料、染料、流变改性剂、增稠剂、增粘剂、抗氧化剂、紫外稳定剂、填料、防腐剂、杀生物剂以及消泡剂。

[0066] 可包括的另一种类别的添加剂为腐蚀抑制剂。合适的实例包括但不限于金属离子例如 Zn^{+2} (锌离子(II))、 CrO_4^{-2} (铬酸根)、和 MoO_4^{-2} (钼酸根);无机磷酸盐,例如正磷酸盐和焦磷酸盐;有机膦酸盐,例如2-膦酰基-丁烷-1,2,4-三羧酸、1-羟基亚乙基-1,1-二膦酸和2-羟基-膦酰基乙酸;有机次膦酸盐;有机磺酸盐;以及有机金属酯,例如可购自特拉华州纽卡斯尔禾大美国的禾大涂料和聚合物公司(Croda Coatings&Polymers, Croda USA, New Castle, DE)的“CRODACOR OME FE”。

[0067] 这些添加剂如果使用的话将以本领域技术人员所熟知的常规浓度存在,但前提是它们不会无法接受地影响本发明所提供的优点。

[0068] 可视需要在本发明的水性乳液中采用少量的非水溶剂。在一个实施例中,基于水性组合物中的粘合剂固体计,非水溶剂的量可为3重量%或更少。在另一个实施例中,其可为1重量%或更少。在另外一个实施例中,其可为0.5重量%或更少。在一些实施例中,非水溶剂的量为0至0.2重量%。适当非水溶剂的实例包括但不限于甲苯、丙酮、甲基乙基酮、环己烷、一元醇例如甲醇和乙醇,以及多元醇。

[0069] 本发明的快速定形的单部分水性丙烯酸类粘合剂乳液具有6.5或更小的pH值,如使用本领域技术人员已知的标准pH计或pH纸所确定。在一些实施例中,乳液的pH为6.0或更小。在一些实施例中,pH为5.5或更小。在一些实施例中,pH为5.0或更小。在一些实施例中,pH为3.0或更大。在一些实施例中,pH为3.5或更大。在一些实施例中,pH为4.0或更大。

[0070] 单部分水性丙烯酸类粘合剂乳液的核-壳聚合物组分具有200纳米(nm)或更小的粒度,如通过动态光散射测量所确定。在一些实施例中,粒度为175nm或更小。在一些实施例中,粒度为150nm或更小。在一些实施例中,粒度为140nm或更小。在一些实施例中,粒度为110nm或更小。在一些实施例中,粒度大于50nm。在一些实施例中,粒度大于100nm。在一些实施例中,粒度为130nm或更大。

[0071] 在已制备核-壳乳液并视需要调节pH之后,多官能组分以例如水性溶液的形式或作为随后溶解的固体进行添加。

[0072] 本发明的快速定形的单部分水性丙烯酸类粘合剂乳液表现出100厘泊(100mPa-s)或更大的粘度。在一些实施例中,乳液具有至少300厘泊(300mPa-s)的粘度。在一些实施例中,乳液具有10,000厘泊(10,000mPa-s)或更小的粘度。在一些实施例中,粘度为3000厘泊(3000mPa-s)或更小。在一些实施例中,粘度为1000厘泊(1000mPa-s)或更小。在一些实施例中,乳液具有500厘泊(500mPa-s)或更小的粘度。

[0073] 本发明的快速定形的单部分水性丙烯酸类粘合剂乳液可用于粘附宽泛范围的基底,包括木材、金属(例如冷轧钢和铝)织物、纸材、皮革、泡沫、塑料(例如聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS))、玻璃纤维,以及用于构造高压层合物(例如用于台面)的材料。

[0074] 某些应用,如家具行业中的粘结泡沫,通常要求在将粘合剂乳液施加于要接触的基底中的一者或两者上并将涂布的基底按压在一起后不久,粘合剂粘结在室温下很快形成。即,形成足够操作强度的粘结以将基底保持在一起并抵抗后续施加于新粘结层上的力,该力可能引起失效。如本文所用,“快速定形”和“快速定形的”是指在将粘合剂施加于一个或两个基底上并将它们在室温下接合在一起后不久提供所需操作强度的那些粘合剂。为了确定粘合剂是否为快速定形粘合剂,可采用压紧粘结测试。

[0075] 压紧粘结或刀口粘结用于评估粘合剂制剂是否表现出所需操作强度形成并能够在家具中使用的泡沫橡胶垫的制造过程中立即操作和处理。此类粘结需要比形成典型粘结所需更多的强度积累,因为一旦形成粘结,前者就产生处于应力下的粘结层,而后者不会。

[0076] 在本发明的粘合剂乳液的使用中,在将基底接合在一起之前(例如当两者均具有无孔表面时),或接合之后(例如如果一个或两个基底具有多孔性质),必须能够发生干燥。在将基底接合在一起之前,可将粘合剂乳液施加于一个或两个基底。

[0077] 当采用至少一个多孔基底(例如泡沫)时,本发明的快速定形的单部分水性乳液可在室温下在施加于基底的90秒或更短时间内提供合适的压紧粘结强度。在一些实施例中,可在室温下在施加的60秒或更短时间内形成可接受的压紧粘结。在一些实施例中,可在室温下在施加的30秒或更短时间内形成压紧粘结。在一些实施例中,可在室温下在施加后大约15秒或更短时间内提供足够的压紧粘结。

[0078] 还可以使用本发明公开的乳液粘结两个无孔基底。在这种情况下,在将它们接合在一起之前干燥更长时间是必要的。例如,可在室温下在施加的10分钟或更短时间内形成

合适的粘结强度。在一些实施例中,可在室温下在施加的5分钟或更短时间内形成合适的粘结强度。在一些实施例中,可在室温下在施加的1分钟或更短时间内提供合适的粘结强度。在一些情况下,加热的使用可用来缩短干燥时间。

[0079] 令人意外地和有利地,本发明的粘合剂乳液能够在一些实施例中提供所需的操作强度,而不必在形成粘结之前显著干燥。在形成初始粘结后,继续进行干燥并使粘结强度积累。这些优点在室温下实现,而不必施加热。不受理论的束缚,但据信在不必显著干燥的情况下提供操作强度的快速形成的能力至少部分地是由于pH为6.5或更小的本发明公开的粘合剂乳液的存在,以及基本上具有阴离子性质且存在量较低(如,相对于每100份总核-壳聚合物组分1.5份总表面活性剂)的表面活性剂的存在。多官能组分的使用也促成了乳液的快速定形特征以及提供随时间推移的交联反应,该交联反应使粘结强度积累到其极限值。

[0080] 在形成具有足够操作强度的初始粘结后,继续进行干燥并且粘结强度增加直到最终达到其极限强度。该方法在室温下可能需要几小时到若干小时(如,2至24小时)的任何时间。可通过施加热,例如介于100与200°F(38至93°C)之间的温度,来缩短该时间。当采用加热时,可在少至30分钟或更短时间内获得极限强度。此外,本发明的粘合剂乳液可用于提供粘结的形成,该粘结不仅在施加后不久具有合适的操作强度,而且在达到极限粘结强度后,即使在暴露于140°F(60°C)或甚至160°F(71°C)的温度长达16小时后,也能保持在一起。

[0081] 本发明的快速定形的单部分水性丙烯酸类粘合剂乳液也表现出所需的开放时间,所谓开放时间,意指乳液施加于一个或两个基底之后在基底接合和形成粘结之前消耗的时间。从如下角度看,该特征是有利的:大规模操作通常在施加与接合步骤之间需要大量时间消耗,这是由于涉及的基底的数量等。本发明的粘合剂乳液可表现出在一些实施例中最多至60分钟、在一些实施例中最多至40分钟以及在一些实施例中最多至20分钟的开放时间,同时仍然在室温下在将基底粘结在一起时立即提供高操作强度。

[0082] 快速定形的单部分水性丙烯酸类粘合剂乳液也可有利地提供制品,该制品最初粘结并形成操作强度,但也可分离、可重新定位和可重新粘结。当粘结片在粘结前未正确对齐时,此类特征尤其有用。

[0083] 可按照本领域技术人员已知的多种方法将本发明的快速定形的单部分水性丙烯酸类粘合剂乳液施加于基底,这些方法包括例如喷涂、刷涂、涂擦、涂布和机械印刷方法,例如凹版涂布和幕帘式涂布。

[0084] 在一些实施例中,可通过从单个容器中喷射出来的方式施加粘合剂乳液。

[0085] 在不脱离本发明的范围和精神的前提下,本发明的各种修改和更改对本领域的技术人员而言将是显而易见的。

[0086] 实例

[0087] 材料

[0088]

名称	说明	物源
2-EHA	丙烯酸 2-乙基己酯单体	新泽西州芒特奥利夫的巴斯夫公司(BASF Corporation, Mt. Olive, NJ)
IBOA	丙烯酸异冰片酯单体	纽约州纽约市的 San Esters 公司(San Esters Corporation, New York, NY)
苯乙烯	苯乙烯单体, 99%	马萨诸塞州沃德希的阿法埃莎公司(Alfa Aesar, Ward Hill, MA)
BA	丙烯酸丁酯单体	新泽西州芒特奥利夫的巴斯夫公司(BASF Corporation, Mt. Olive, NJ)或宾夕法尼亚州普鲁士王市的阿科玛公司(Arkema, Incorporated, King of Prussia, PA)
MMA	甲基丙烯酸甲酯单体, 99%	马萨诸塞州沃德希的阿法埃莎公司(Alfa Aesar, Ward Hill, MA)
MAA	甲基丙烯酸单体, 99%	马萨诸塞州沃德希的阿法埃莎公司(Alfa Aesar, Ward Hill, MA)
MA	丙烯酸甲酯单体	新泽西州芒特奥利夫的巴斯夫公司(BASF Corporation, Mt. Olive, NJ)或密歇根州米德兰的陶氏化学公司(The Dow Chemical Company, Midland, MI)
DAAM	双丙酮内烯酰胺单体, 99%	马萨诸塞州沃德希的阿法埃莎公司(Alfa Aesar, Ward Hill, MA)
AAD	己二酸二酰肼, 一种亲核交联剂, 97%	马萨诸塞州沃德希的阿法埃莎公司(Alfa Aesar, Ward Hill, MA)
DS-10	RHODACAL DS-10; 十二烷基苯磺酸钠, 一种表面活性剂	新泽西州克兰伯里的罗地亚公司(Rhodia, Incorporated, Cranbury, NJ)
泡沫方块	以商品名 1650 Gray 购得的聚氨酯泡沫, 其具有 1.45 磅/英尺 ³ (23.2kg/m ³) (ASTM D-3574-95)的密度和在 50 磅/50 平方英寸(6.89KPa) (按照 ASTM D-3574-95, 4 英寸(10.2cm)样本)的 25%变形下的压	明尼苏达州枫树湖的明尼苏达州泡沫制造公司(Foam Fabricators of Minnesota, Incorporated, Maple Lake, MN)

[0089]

	入荷重变形	
--	-------	--

[0090] 除非另外指明, 否则以下实例中记录的所有量均以重量份给出。

[0091] 测试方法

[0092] 玻璃化转变温度 (T_g)

[0093] 根据如下福克斯方程,使用所有相应的均聚物的T_g值,由共聚物的单体组成计算共聚物的玻璃化转变温度(T_g):

[0094]
$$(1/T_g) = (w_1/T_{g1}) + (w_2/T_{g2}) + (w_3/T_{g3}) + \dots$$

[0095] 其中:

[0096] T_{gm}为共聚物的T_g(单位为开尔文度数);

[0097] T_{g1}为共聚单体1的均聚物的T_g(单位为开尔文度数);

[0098] T_{g2}为共聚单体2的均聚物的T_g;

[0099] T_{g3}为共聚单体3的均聚物的T_g等;并且

[0100] w₁为共聚物中的共聚单体1的重量分数;

[0101] w₂为共聚物中的共聚单体2的重量分数;

[0102] w₃为共聚物中的共聚单体3的重量分数等。

[0103] pH

[0104] 使用pH纸(实例1-4和比较例1-3)或具有数字读数的配有探针的“OMEGA”PHB-212 pH计(可购自康涅狄格州斯坦福德的欧米茄工程公司(Omega Engineering, Incorporated, Stamford, Connecticut))(实例5)测量粘合剂乳液的pH。

[0105] 粒度

[0106] 使用Zetasizer Nano S动态光散射(DLS)仪器(可购自马萨诸塞州威斯特伯鲁的马尔文仪器公司(Malvern Instruments, Incorporated, Westborough, MA))进行粒度和分布测量。将一滴乳液用约2mL的去离子水稀释于4mL聚苯乙烯比色皿中。记录如仪器软件所提供的强度加权平均粒度。

[0107] 粘度

[0108] 在室温(约70°F (21°C))下使用配有20或30rpm下的#3 RV锭子的布氏粘度计进行粘度测量。粘度以厘泊为单位测量并转化为毫帕·秒。

[0109] 喷涂性

[0110] 使用喷枪喷涂粘合剂乳液,该喷枪例如为可以商品名“3MACCUSPRAY”喷枪型号HG09从明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company, St. Paul, MN)商购获得的喷枪,其配有大约40psi (276KPa)输入压力和大约10psi (69KPa)流体(喷出)压力的风机。记录喷雾嘴处的任何堵塞或阻塞,并进行有关喷涂性的主观评价。

[0111] 压紧粘结

[0112] 压紧粘结(也称为刀口粘结)是指在施加粘合剂组合物后形成泡沫与泡沫粘结。将切成4英寸(10.2cm)方块的高承载泡沫的样品用作基底。将泡沫方块样品平放,从而提供具有两对平行相对边的方块的顶面。在室温下用0.75g至2g的湿润粘合剂乳液喷涂顶面。在室温下一段较短时间(如15秒)后,然后使一对相对边对齐接触使得顶面的中心部分向内推,朝方块中心压紧,并使用手压使涂布的表面接触数秒。重复该步骤直到在释放手压后粘结保持在一起。达到该时间点所需的时间(即,从喷涂粘合剂时起直到在释放手压时粘结保持在一起为止所消耗的时间)称为压紧粘结时间。压紧粘结时间指示操作强度积累的相对速率,即,“压紧粘结”时间越短,粘结越快具有形成的操作强度。这提供了形成可进行操作以

便进一步加工的制品所需的时长的量度。对于一些样品,将一片2英寸(5.1cm)宽遮蔽胶带沿着泡沫块的其中一条边施加于泡沫块的面部表面的一半上以遮蔽面部区域的一半。在将粘合剂喷涂到未遮蔽的表面上后,移除遮蔽胶带,仅使方块面的一半涂布有粘合剂。然后通过使泡沫方块面的涂布一半与未涂布一半接触,来形成压紧粘结。

[0113] 压紧粘结稳定性

[0114] 压紧粘结稳定性是压紧粘结保持闭合最少16小时的温度。制备样品以便通过形成压紧粘结来测试乳液组合物(如上所述)。然后使样品在介于65与75°F (18和24°C)之间调节至少16小时。如果样品的粘结在室温(RT)下保持完整,则将相同样品放在140°F (60°C)的烘箱中至少16小时。如果样品的粘结在140°F (60°C)下保持完整,则将相同样品放在160°F (71°C)的烘箱中。通过打开粘结(即,先前粘结的表面的分离)观察粘结失效。将在不失效的情况下样品所达到的最高温度记录为压紧粘结稳定性温度。

[0115] 丙烯酸类乳液的制备

[0116] 实例1

[0117] 将19.46份的去离子水、0.08份的DS-10阴离子表面活性剂、0.04份的碳酸氢钠缓冲液(99.7-100%,可购自新泽西州吉布斯敦的EMD化工公司(EMD Chemical, Incorporated, Gibbstown, NJ))、2.39份的2-EHA和1.63份的IBOA的混合物在配备有回流冷凝器、温度探针、机械搅拌器、计量泵和进料漏斗的5颈反应器烧瓶中在氮气下搅拌和加热。当混合物的温度达到74°C时,将0.34份的去离子水中的0.04份的过硫酸铵(98%,可购自马萨诸塞州沃德希的阿法埃莎公司(Alfa Aesar, Ward Hill, MA))的引发剂溶液单次(“一次性”,意指一次全部)添加到烧瓶。使反应放热,然后在78°C下保持30分钟以提供种子乳液。接下来,一次性添加含有0.09份的过硫酸钾(97%,可购自马萨诸塞州沃德希的阿法埃莎公司(Alfa Aesar, Ward Hill, MA))和0.69份的去离子水的引发剂溶液。混合两分钟后,在140分钟的时间内将含有21.73份的去离子水、0.40份的DS-10阴离子表面活性剂、11.64份的2-EHA、4.34份BA和14.01份的苯乙烯的乳状预乳液经由精密泵送入反应器中。在该添加步骤完成后,将反应物在78°C下加热20分钟以提供核-壳聚合物组分的聚合物核。接下来,一次性添加含有0.03份的过硫酸钾和0.57份的去离子水的引发剂溶液。在混合两分钟后,在70分钟的时间内将两种附加进料同时滴入反应器烧瓶中以提供核-壳聚合物组分的聚合物壳。一种进料为含有4.04份的去离子水和0.38份的DAAM的水性溶液;另一种进料为含有12.53份的BA、0.75份的MAA和4.83份的MMA的单体混合物。在完成这些添加后,将反应混合物在78°C下搅动并保持45分钟。使用冰浴将所得乳液快速冷却至25°C,添加大约0.01份的对苯二酚抑制剂(99%,马萨诸塞州沃德希的阿法埃莎公司(Alfa Aesar, Ward Hill, MA))并溶解,然后通过干酪包布过滤乳液。通过重量分析法确定单部分水性丙烯酸类粘合剂乳液具有50.3重量%的固体含量,并且气相色谱法表明单体转化率为99.0%。测量玻璃化转变温度、粒度和粘度,然后将0.9重量份的10重量%的AAD水性溶液添加至50重量份的丙烯酸类粘合剂乳液以提供本发明的乳液。评估快速定形的单部分水性丙烯酸类粘合剂乳液的喷涂性、压紧粘结强度和压紧粘结稳定性。结果记录在下表2中。

[0118] 比较例1

[0119] 按照实例1所述相同的方式制备比较例1,不同的是不添加多官能组分(AAD)。

[0120] 实例2

[0121] 将39.28份的去离子水、0.36份的DS-10阴离子表面活性剂、0.07份的碳酸氢钠、0.0003份的七水硫酸亚铁(99.6%,可购自新泽西州菲利普斯堡的杰帝贝柯公司(J.T.Baker,Phillipsburg,NJ))、15.68份的2-EHA和13.35份的IBOA的混合物在配备有回流冷凝器、温度探针、机械搅拌器、计量泵和进料漏斗的5颈反应器烧瓶中在氮气下搅拌和加热。当混合物的温度达到32℃时,将0.08份的过硫酸铵、0.02份的焦亚硫酸钠引发剂(97%,可购自马萨诸塞州沃德希的阿法埃莎公司(Alfa Aesar,Ward Hill,MA))、0.02份的苯乙烯磺酸钠表面活性剂(可购自马萨诸塞州沃德希的阿法埃莎公司(Alfa Aesar,Ward Hill,MA))和1.0份的去离子水的溶液一次性添加到烧瓶,将反应物加热到55℃并使之放热。然后使反应在80℃下保持50分钟以提供核-壳聚合物组分的聚合物核。接下来,一次性添加含有0.03份的过硫酸钾和0.77份的去离子水的引发剂溶液。混合两分钟后,在70分钟的时间内将含有8.96份的去离子水、0.07份的DS-10阴离子表面活性剂、13.51份的BA、5.30份的MMA、0.79份的MAA和0.20份的DAAM的乳状预乳液经由精密泵送入反应器中。在该添加步骤完成后,将反应物在80℃下加热40分钟以提供核-壳聚合物组分的聚合物壳。接下来,一次性添加0.33份的叔丁基过氧化氢引发剂水性溶液(3.46重量%)(以70%水性溶液购自马萨诸塞州沃德希的阿法埃莎公司(Alfa Aesar,Ward Hill,MA),并进一步稀释)和0.24份的1.88重量%的甲醛次硫酸氢钠二水合物引发剂(以固体购自马萨诸塞州沃德希的阿法埃莎公司(Alfa Aesar,Ward Hill,MA))的水性溶液。再持续混合15分钟,之后又添加0.23份的甲醛次硫酸氢钠二水合物溶液,并且混合/加热持续最后的15分钟。使用冰浴将所得乳液快速冷却至25℃,添加大约0.01份的对苯二酚抑制剂,然后通过干酪包布过滤乳液。通过重量分析法确定最终的快速定形的单部分水性丙烯酸类粘合剂乳液具有48.5重量%的固体含量,并且气相色谱法表明单体转化率为99.9%。测量玻璃化转变温度、粒度和粘度,然后将0.9重量份的10重量%的AAD水性溶液添加至50重量份的丙烯酸类粘合剂乳液以提供本发明的乳液。评估快速定形的单部分水性丙烯酸类粘合剂乳液的喷涂性、压紧粘结强度和压紧粘结稳定性。结果记录在下表2中。

[0122] 比较例2

[0123] 按照实例2所述相同的方式制备比较例2,不同的是不添加多官能组分(AAD)。

[0124] 实例3

[0125] 将38.70份的去离子水、0.39份的DS-10阴离子表面活性剂、0.07份的碳酸氢钠、0.0003份的七水硫酸亚铁、13.76份的2-EHA、9.17份的IBOA和5.73份的MA的混合物在配备有回流冷凝器、温度探针、机械搅拌器、计量泵和进料漏斗的5颈反应器烧瓶中在氮气下搅拌和加热。当混合物的温度达到50℃时,将0.08份的过硫酸铵、0.03份的焦亚硫酸钠和0.88份的去离子水的溶液一次性添加到烧瓶。将温度在50℃下保持10分钟,然后将反应物加热至60℃并使之放热。然后使反应在78℃下保持15分钟以提供核-壳聚合物组分的聚合物核。接下来,一次性添加含有0.03份的过硫酸钾和1.10份的去离子水的引发剂溶液。混合两分钟后,在70分钟的时间内将含有9.59份的去离子水、0.06份的DS-10阴离子表面活性剂、13.38份的BA、5.36份的MMA、0.80份的MAA和0.20份的DAAM的乳状预乳液经由精密泵送入反应器中。在该添加步骤完成后,将反应物在78℃下加热40分钟以提供核-壳聚合物组分的聚合物壳。接下来,一次性添加0.33份的叔丁基过氧化氢引发剂的水性溶液(8.48重量%)和0.21份的甲醛次硫酸氢钠二水合物引发剂的水性溶液(4.76重量%)。在78℃下再持续混合

15分钟,之后又一次性添加0.21份的甲醛次硫酸氢钠二水合物溶液,并且混合/加热持续最后的15分钟。使用冰浴将所得乳液快速冷却至25℃,添加大约0.01份的对苯二酚抑制剂并溶解,然后通过干酪包布过滤乳液。通过重量分析法确定单部分水性丙烯酸类粘合剂乳液具有48.0重量%的固体含量,并且气相色谱法表明单体转化率为99.6%。测量玻璃化转变温度、粒度和粘度,然后将0.9重量份的10重量%的AAD水性溶液添加至50重量份的丙烯酸类粘合剂乳液以提供本发明的乳液。评估快速定形的单部分水性丙烯酸类粘合剂乳液的喷涂性、压紧粘结强度和压紧粘结稳定性。结果记录在下表2中。

[0126] 比较例3

[0127] 按照实例3所述相同的方式制备比较例3,不同的是不添加多官能组分(AAD)。

[0128] 实例4

[0129] 将38.71份的去离子水、0.39份的DS-10阴离子表面活性剂、0.08份的碳酸氢钠、0.0006份的七水硫酸亚铁、13.77份的2-EHA、9.18份的IBOA和5.77份的MA的混合物在配备有回流冷凝器、温度探针、机械搅拌器、计量泵和进料漏斗的5颈反应器烧瓶中在氮气下搅拌和加热。当混合物的温度达到40℃时,将0.07份的过硫酸铵、0.02份的焦亚硫酸钠和0.88份的去离子水的溶液一次性添加到烧瓶。将温度在40℃下保持20分钟,之后将0.01份的焦亚硫酸钠和0.22份的去离子水一次性添加到烧瓶并使反应物放热。然后使反应在78℃下保持10分钟以提供核-壳聚合物组分的聚合物核。接下来,一次性添加含有0.03份的过硫酸钾和1.10份的去离子水的引发剂溶液。混合两分钟后,在70分钟的时间内将含有9.41份的去离子水、0.06份的DS-10阴离子表面活性剂、0.04份的碳酸氢钠、13.39份的BA、5.61份的MMA、0.40份的MAA和0.29份的DAAM的乳状预乳液经由精密泵送入反应器中。在该添加步骤完成后,继续在78℃下加热40分钟以提供核-壳聚合物组分的聚合物壳。接下来,一次性添加0.31份的叔丁基过氧化氢引发剂的水性溶液(8.31重量%)和0.25份的甲醛次硫酸氢钠二水合物引发剂的水性溶液(3.78重量%)。在78℃下再持续混合15分钟,之后又一次性添加0.21份的甲醛次硫酸氢钠二水合物溶液,并且混合/加热持续最后的15分钟。使用冰浴将所得乳液快速冷却至25℃,添加大约0.01份的对苯二酚抑制剂并溶解,然后通过干酪包布过滤乳液。通过重量分析法确定最终的快速定形的单部分水性丙烯酸类粘合剂乳液具有47.8重量%的固体含量,并且气相色谱法表明单体转化率为99.5%。测量玻璃化转变温度、粒度和粘度,然后将0.9重量份的10重量%的AAD水性溶液添加至50重量份的丙烯酸类粘合剂乳液以提供本发明的乳液。评估快速定形的单部分水性丙烯酸类粘合剂乳液的喷涂性、压紧粘结强度和压紧粘结稳定性。结果记录在下表2中。

[0130] 实例5

[0131] 将38.71份的去离子水、0.39份的DS-10阴离子表面活性剂、0.11份的0.27重量%的七水硫酸亚铁溶液、0.07份的碳酸氢钠、13.91份的2-EHA、5.79份的MA和9.06份的IBOA的混合物在配备有回流冷凝器、温度探针、机械搅拌器、计量泵和进料漏斗的4颈夹套反应器烧瓶中在氮气和连续搅动下搅拌和加热。当混合物的温度达到78℃时,将0.88份的去离子水中的0.07份的过硫酸钾和0.06份的焦亚硫酸钠的引发剂溶液以一次加料的方式添加到烧瓶。使反应放热,然后在68℃下保持20分钟以提供核-壳聚合物组分的聚合物核。接下来,一次性添加含有0.03份的过硫酸钾和1.10份的去离子水的引发剂溶液。混合两分钟后,在105分钟的时间内将含有9.56份的去离子水、0.06份的DS-10阴离子表面活性剂、0.29份的

DAAM、10.65份的BA、7.93份的MMA和0.77份的MAA的预乳液经由精密泵送入反应器中,同时保持68℃的反应温度。在该添加步骤完成后,将反应器内容物在68℃下在连续搅动下保持一小时以提供核-壳聚合物组分的聚合物壳。接下来,通过各一次加料0.23份的7.5重量%的叔丁基过氧化氢水性溶液和0.49份的3.3重量%甲醛次硫酸氢钠溶液的添加,清除未反应的单体。在68℃下搅拌15分钟后,各添加另一次加料并混合另外15分钟。将所得乳液冷却至25℃,并通过150微米聚酯过滤袋过滤,该聚酯过滤袋例如为可以商品名“CUNO 150”从明尼苏达州圣保罗的3M公司(3MCompany, St. Paul, MN)商购获得的聚酯过滤袋。通过重量分析法确定单部分丙烯酸类粘合剂乳液具有46.5%的固体含量。测量玻璃化转变温度、粒度和粘度,然后将0.9重量份的10重量%的AAD水性溶液添加至50重量份的丙烯酸类粘合剂乳液以提供本发明的乳液。评估快速定形的单部分水性丙烯酸类粘合剂乳液的喷涂性、压紧粘结强度和压紧粘结稳定性。结果记录在下表2中。

[0132] 表1

[0133]

实例	种子单体	核单体	壳单体	单体重量比 (种子:核:壳)	乳液固体 百分比	多官能组分 (当量/pfg* 当量)
1	2EHA:IB OA / 59.5:40.5	2EHA:BA :苯乙烯/ 38.8: 14.5: 46.7	BA:MAA:M A: DAAM / 67.8: 4.1: 26.1: 2.1	7.7 / 57.1 / 35.2	50.3	AAD (0.92)
CE1	与 1 相同	与 1 相同	与 1 相同	7.7 / 57.1 / 35.2	50.3	无
2	-	2EHA:IB OA / 54:46	BA:MAA:M A:DAAM / 68.0:4.0:26.7 :1.4	59.4 / 40.6	48.5	AAD (1.26)
CE2	-	与 2 相同	与 2 相同	59.4 / 40.6	48.5	无
3	-	2EHA:IB OA:MA / 48:32:20	BA:MAA:M MA:DAAM / 67.5:4.0:27.0 :1.5	59.1 / 40.9	48.0	AAD (1.20)
CE3	-	与 3 相同	与 3 相同	59.1 / 40.9	48.0	无
4	-	2EHA:IB OA:MA / 47.9:32.0: 20.1	BA:MAA:M MA:DAAM / 68.0:2.0:28.5 :1.5	59.3 / 40.7	47.08	AAD (1.20)
5	-	2EHA:IB OA:MA / 48.4:31.5: 20.1	BA:MAA:M MA:DAAM / 54.2:3.9:40.4 :1.5	59.4 / 40.6	46.5	AAD (1.20)

[0134] *Pfg:核-壳聚合物的聚合物壳上的侧链官能团

[0135] CE=比较例

[0136] 表2

[0137]

实例	核 Tg (°C)	壳 Tg (°C)	pH	粒径 (nm)	粘度 (厘泊)	喷涂性	压紧粘结	压紧粘结稳定性
1	0	-20	3.5	146	1000 ¹ (1000mPa-s)	喷枪喷嘴 未阻塞	在喷涂粘合剂 后大约 30 秒 形成压紧粘结	室温和 140 °F (60°C) 下通过; 160°F (71 °C) 下失效

[0138]

CE1	0	-20	3.5	146	1000 ¹ (1000mPa-s)	喷枪喷嘴 未阻塞	不能保持压紧 粘结	未测试
2	0	-20	5.5	135	356 ² (356mPa-s)	喷枪喷嘴 未阻塞	几乎立即形成 压紧粘结。 粘合剂施加后 最多至 20 分 钟 (开放时间 间) 能够形成 压紧粘结。	在室温、 140°F (60 °C) 和 160 °F (71°C) 下通过
CE2	0	-20	5.5	135	356 ² (356mPa-s)	喷枪喷嘴 未阻塞	不能保持压紧 粘结	未测试
3	-5	-20	5.5	130	618 ² (618mPa-s)	喷枪喷嘴 未阻塞	喷涂后立即形 成压紧粘结。	在室温、 140°F (60 °C) 和 160 °F (71°C) 下通过
CE3	-5	-20	5.5	130	618 ² (618mPa-s)	喷枪喷嘴 未阻塞	不能保持压紧 粘结	未测试
4	-5	-20	5.2	102	600 ¹ (600mPa-s)	在喷涂过 程中喷雾 嘴阻塞一 次	施加于两个基 底表面: 在喷 涂后约 30 秒 形成压紧粘 结。 ===== 施加于一个基 底表面: 在喷 涂后大约 1 分 钟形成压紧粘 结。	两个样品均 在室温和 160°F (71 °C) 下通过
5	0	0	5.1	109	550 ¹ (550mPa-s)	喷枪喷嘴 未阻塞	在施加粘合剂 后大约 1 分钟 形成压紧粘 结。	在室温、 140°F (60 °C) 和 160 °F (71°C) 下通过

[0139] (1) 粘度在20rpm下测得。

[0140] (2) 粘度在30rpm下测得。

[0141] 可重新定位性-I

[0142] 在室温下将实例4的粘合剂组合物喷涂在两个泡沫方块(各自具有4英寸×4英寸×4英寸(10.2×10.2×10.2cm)的尺寸)的顶部表面上,以得到介于1.0与1.6g之间湿润粘合剂乳液的涂层重量。在室温下大约15秒后,使用仅非常轻微的指压使这两个粘合剂乳液涂布的表面彼此接触以提供粘结的泡沫制品。在室温下一分钟后,将粘结的片手动分离,稍微重新定位,然后如此前一样再一次使之彼此接触。在又一分钟后,将重新粘结的片再次分离,如此前一样重新定位,然后使用足以使泡沫变形的压力使之彼此接触。将粘结的泡沫制品在室温下调节过夜,之后尝试手动分离粘结的片。尝试失败,泡沫撕开。

[0143] 可重新定位性-II

[0144] 按照上述“可重新定位性-I”评估中所述的方法将两个泡沫方块粘结在一起,但有如下例外。在接合两个泡沫方块时施加足以使泡沫变形的压力,即对于三个接合步骤中的每个步骤,使用足够的手压以使块体变形并按压在一起。在一分钟后将片分离,重新定位,然后如此前一样重新粘结在一起。在重新粘结的一分钟内,将粘结的泡沫制品扔到地板上而未裂开。接下来,将其在室温下调节过夜,之后尝试手动分离粘结的片。尝试失败,泡沫撕开。

[0145] 贮存稳定性

[0146] 按照如下方式通过在120°F(49℃)下贮存28天之前和之后测量典型乳液的pH、压紧粘结时间和压紧粘结稳定性,来评估本发明的快速定形的单部分水性丙烯酸类乳液的贮存稳定性。

[0147] 按照与实例3类似的方式制备最终的快速定形的单部分水性丙烯酸类粘合剂乳液。通过重量分析法确定其具有47.2重量%的固体含量和96.0%的单体转化率。所得聚合物的单体重量比为59.4:40.6/核:壳。核为48.4:31.5:20.1/EHA:IBOA:MA(w/w)的共聚物。壳为68.0:26.6:3.9:1.5/BA:MMA:MAA:DAAM(w/w)的共聚物。在反应完成后,在温和混合的情况下将0.9份的10%的AAD水性溶液添加至50份的粘合剂乳液。在初始测试后,将大约50克的粘合剂乳液置于玻璃罐中使之具有最少顶空,将罐密封并放在120°F(49℃)的烘箱中28天。在此期间,周期性地目测检查样品的粘合剂乳液中的任何结块或凝结物。什么都未发现。28天后将密封罐从烘箱取出。粘合剂乳液的外观(结块、凝结物等)无视觉变化。测试结果在下表3中示出。

[0148] 表3

[0149]

调节	pH	喷涂性	压紧粘结	压紧粘结稳定性
初始	5.75	喷枪喷嘴未阻塞	在喷涂粘合剂后小于60秒形成压紧粘结	室温和160°F(71℃)下通过
老化后	5.22	喷枪喷嘴未阻塞	在喷涂粘合剂后小于60秒形成压紧粘结	室温和160°F(71℃)下通过