

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710160173.X

[51] Int. Cl.

C08L 35/02 (2006.01)

C08K 5/053 (2006.01)

C09J 135/02 (2006.01)

D04H 1/58 (2006.01)

D04H 3/12 (2006.01)

D04H 5/04 (2006.01)

[43] 公开日 2008年7月23日

[11] 公开号 CN 101225213A

[51] Int. Cl. (续)

C09J 201/00 (2006.01)

[22] 申请日 2007.12.21

[21] 申请号 200710160173.X

[30] 优先权

[32] 2006.12.22 [33] EP [31] 06292045.9

[71] 申请人 罗门哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72] 发明人 G·J·G·克拉曼 N·科莫

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
代理人 白益华

权利要求书 3 页 说明书 23 页

[54] 发明名称

可固化组合物

[57] 摘要

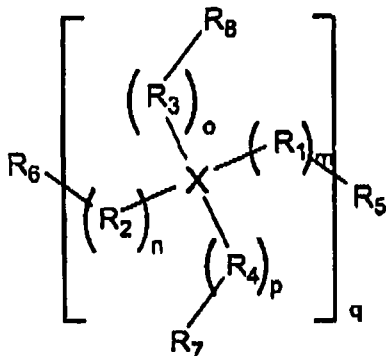
一种可固化组合物，其可用作热固性粘合剂，其包含多羧基聚合物或共聚物、乳液聚合物以及多官能多元醇。

1. 一种可固化水性组合物，该组合物包含：

(a)至少一种多羧基(共)聚合物，其包含至少两个羧酸基团、酸酐基团、或其盐；

(b)通过Fox公式确定玻璃化转变温度 T_g 低于 80°C 的至少一种乳液(共)聚合物的聚合物颗粒；

(c)至少一种下式I所示的多元醇：



式中X选自O或C；

当X为O的时候：

o 和 p 各自为0， R_7 和 R_8 不存在；

R_1 和 R_2 在各情况下各自独立地选自烷基、亚烷基、氧化烯、烷氧基和羟烷基；

R_5 和 R_6 在各情况下各自独立地选自H、羟基、烷基、烷氧基和羟烷基；

m 、 n 和 q 是独立地选自1-5的整数；

羟基的总数为4-8；

当X为C的时候：

m 、 n 、 o 和 p 是独立地选自1-16的整数；

R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 在各情况下各自独立地选自亚烷基、氧化烯和烷氧基；

R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 在各情况下各自独立地选自H、烷基、羟烷基和羟基；

且 $q=1$ ；

羟基的总数为4-8；

在X为O或C的各种情况下，所述羧酸基团、酸酐基团或其盐的当量数与所述羟基的当量数之比为1/0.01至1/3。

2. 如权利要求1所述的可固化水性组合物，其特征在于通过Fox公式确定，至少一种乳液(共)聚合物(b)的玻璃化转变温度 T_g 低于 50°C 。

3. 如权利要求1所述的可固化水性组合物，其特征在于所述多羧基(共)聚合物(a)是包含至少一种共聚的含有烯键式不饱和羧酸的单体的加成聚合物或共聚物。

4. 如权利要求1所述的可固化水性组合物，其特征在于所述多元醇(c)选自二甘油、三甘油、四甘油、五甘油、六甘油、季戊四醇、二季戊四醇、二(三羟甲基丙烷)、1至15-丙氧基化的季戊四醇、1至15-乙氧基化的季戊四醇、1至15-丙氧基化的二(三羟甲基丙烷)、1至15-乙氧基化的二(三羟甲基丙烷)、1至15-乙氧基化的二季戊四醇、1至15-丙氧基化的二季戊四醇以及它们的混合物。

5. 如权利要求1所述的可固化水性组合物，其特征在于该组合物还包含选自以下的一种或多种多元醇：甘油、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、己二醇、三羟甲基丙烷、山梨糖醇、蔗糖和葡萄糖。

6. 如权利要求1所述的可固化水性组合物，其特征在于所述乳液(共)聚合物含量为1-50重量%，以所述多羧基(共)聚合物(a)以及多元醇(c)的重量之和为基准计，所有的重量均为固体重量。

7. 如权利要求1所述的可固化水性组合物，其特征在于所述组合物还包含含磷促进剂。

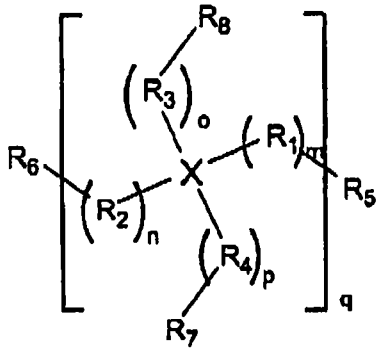
8. 一种处理基材的方法，该方法包括：

形成可固化水性组合物，形成该组合物的方式包括将水或者一种或多种水性溶剂与以下组分混合：

(a)至少一种多羧基(共)聚合物，其包含至少两个羧酸基团、酸酐基团、或其盐；

(b)通过Fox公式确定玻璃化转变温度 T_g 低于 80°C 的至少一种乳液(共)聚合物的聚合物颗粒；

(c)至少一种下式I所示的多元醇：



式中X选自O或C;

当X为O的时候:

o和p各自为0, R₇和R₈不存在;

R₁和R₂在各情况下各自独立地选自烷基、亚烷基、氧化烯、烷氧基和羟烷基;

R₅和R₆在各情况下各自独立地选自H、羟基、烷基、烷氧基和羟烷基;

m、n和q是独立地选自1-5的整数;

羟基的总数为4-8;

当X为C的时候:

m、n、o和p是独立地选自1-16的整数;

R₁、R₂、R₃和R₄在各情况下各自独立地选自亚烷基, 氧化烯和烷氧基;

R₅、R₆、R₇和R₈在各情况下各自独立地选自H、烷基、羟烷基和羟基;

且q=1;

羟基的总数为4-8;

在X为O或C的各种情况下, 所述羧酸基团、酸酐基团或其盐的当量数与所述羟基的当量数之比为1/0.01至1/3;

使所述基材与所述可固化水性组合物接触, 或者将所述可固化水性组合物施加在所述基材上;

在100-400℃的温度下对所述可固化水性组合物进行加热。

9. 一种纤维制品、无纺织物制品或复合体, 通过如权利要求8所述的方法制造。

可固化组合物

技术领域

本发明涉及不含甲醛的可固化水性组合物，及其在耐热性无纺布中作为粘合剂的应用。

背景技术

无纺布由纤维组成，所述纤维可以在形成无纺布之前、过程中、或之后通过以下方式固结：纯机械方式，例如针刺法、气流铺置法、和湿法铺置形成的缠结；化学方式，例如用聚合物粘合剂进行处理；或者机械与化学方法的组合。用于无纺布材料的粘合剂大多数包含树脂，例如甲醛缩合树脂，其包括脲-甲醛树脂(UF)，苯酚-甲醛树脂(PF)，和三聚氰胺-甲醛树脂(MF)。然而，已知甲醛是致癌物质，因此包含甲醛的树脂的使用者在寻找危害性较小的替代品。另外，这些树脂在处于高温条件下时容易变黄。

一些无纺布在显著高于环境温度的温度下使用，例如用热沥青组合物浸渍包含玻璃纤维的无纺布，以制备屋顶瓦或卷材屋顶覆盖材料。当无纺布在150-250℃的温度下与热的沥青组合物接触的时候，无纺布可能会发生弯曲、收缩或其它扭曲形变。因此，结合了可固化水性组合物的无纺布应基本保持所述固化的水性组合物带来的性质，例如尺寸稳定性。另外，所述固化的组合物应当不会显著降低无纺布的主要特性，例如如果固化的组合物刚性过大或过脆或者在加工条件下会变粘，则会出现这种问题。

由于甲醛所伴有的健康问题和环境问题，在许多产品中，人们都非常需要几乎不含甲醛或完全不含甲醛的可固化组合物。现有的市售的不含甲醛的粘合剂包含羧酸聚合物和多元醇，其在热固化的时候会酯化形成热固性材料。在一些应用中，例如在用于粘合玻璃垫的时候，要求最终产品同时具有耐热性和更程度的挠性。例如如国际公开第WO 2006/063802 A2号所述，市售的无甲醛粘合剂与其它的聚合物混合。但是，该文献中描述的分散体是高T_g体系，其不适合用于要求产品同时具有挠性和强度的应用。另外，基于包含胺的多元醇的

体系容易产生人们所不希望出现的高温变色。另一方面，基于已知无胺多元醇(例如甘油或山梨糖醇)的体系表现出更佳的高温颜色稳定性，但是湿强度性质很差。因此，人们需要用来制备具有改进的挠性、改进的湿强度和减小的变色趋势的耐热性无纺布物的新的无甲醛的粘合剂。

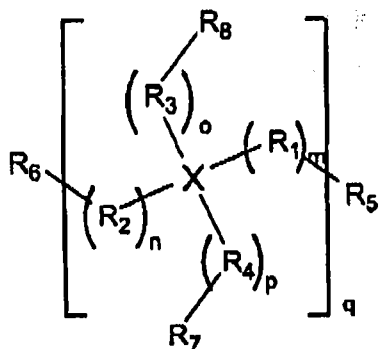
发明内容

本发明涉及一种可固化水性组合物，该组合物包含：

(a)至少一种多羧基(共)聚合物，其包含至少两个羧酸基团、酸酐基团、或其盐；

(b)通过Fox公式确定玻璃化转变温度 T_g 低于 80°C 的至少一种乳液(共)聚合物的聚合物颗粒；

(c)至少一种下式所示的多元醇：



式中X选自O或C；

当X为O的时候：

o 和 p 各自为0， R_7 和 R_8 不存在；

R_1 和 R_2 在各情况下各自独立地选自烷基、亚烷基、氧化烯、烷氧基和羟烷基；

R_5 和 R_6 在各情况下各自独立地选自H，羟基，烷基，烷氧基和羟烷基；

m ， n 和 q 是独立地选自1-5的整数；

羟基的总数为4-8；

当X为C的时候：

m ， n ， o 和 p 是独立地选自1-16的整数；

R_1 ， R_2 ， R_3 和 R_4 在各情况下各自独立地选自亚烷基，氧化烯和烷氧基；

R_5 , R_6 , R_7 和 R_8 在各情况下各自独立地选自H, 烷基, 羟烷基和羟基;

且 $q=1$;

羟基的总数为4-8;

在X为O或C的各种情况下, 所述羧酸基团、酸酐基团或其盐的当量数与所述羟基的当量数之比为1/0.01至1/3。

较佳的是, 所述多羧基聚合物或共聚物中的羧基与多元醇中的羟基的当量比为1/0.02至1/2, 更优选为1/0.1至1/1.5, 更优选为1/0.1至1/0.8。

“在各情况下各自独立地选自”表示包括以下情况, 例如当 m 大于1的时候, 一些包含的 R_1 基团可以是相同的或不同的, 在各情况下各自选自上述取代基。因此, 在可能存在多个 R_1 , R_2 (等)的各种情况下, 在这些多个基团各自单独的选择中, 所选的基团可以是不同的或相同的。

所述组合物提供了一种可用来制备耐热性无纺织物的不含甲醛的粘合剂, 所述无纺织物与使用含胺的多元醇的组合物相比, 具有改进的挠性、改进的湿强度和减小的变色的倾向。

本发明还涉及一种用所述组合物处理基材的方法, 该方法包括: 形成可固化水性组合物, 形成该组合物的操作包括将本发明的组分与水或一种或多种水性溶剂混合起来; 使所述基材与所述可固化水性组合物接触, 或者将所述可固化水性组合物施加在所述基材上; 在100-400°C的温度下加热所述可固化水性组合物。本发明还提供了一种纤维制品、无纺织物制品或复合体, 其通过上述用本发明所述的组合物处理基材的方法制得。

较佳的是, 通过Fox公式确定, 所述可固化水性组合物的组分(b)的乳液(共)聚合物的玻璃化转变温度 T_g 低于50°C。

较佳的是, 用酸官能单体使所述至少一种乳液(共)聚合物(b)的聚合物颗粒稳定化, 其中可滴定的酸含量为0.2-5.0%。

较佳的是, 所述可固化水性组合物的多羧基(共)聚合物(a)是包含至少一种共聚的包含烯键式不饱和羧酸的单体的加成聚合物或共聚物。

较佳的是, 所述可固化水性组合物的多元醇(c)选自二甘油, 三甘油, 四甘油, 五甘油, 六甘油, 季戊四醇, 二季戊四醇, 二(三羟甲基丙烷), 1至15-丙氧基化的季戊四醇, 1至15-乙氧基化的季戊四醇, 1至15-丙氧基化的二(三羟甲基丙烷), 1至15-乙氧基化的二(三羟甲基丙烷), 1至15-乙氧基化的二季戊四醇, 1至15-丙氧基化的二季戊四醇, 以及它们的混合物。

在一个实施方式中,所述可固化的水性组合物还包含选自以下的一种或多种多元醇:甘油,乙二醇,二乙二醇,三乙二醇,己二醇,三羟甲基丙烷,山梨糖醇,蔗糖和葡萄糖。

在另一个实施方式中,所述可固化水性组合物的乳液(共)聚合物含量为1-50重量%,以所述多羧基(共)聚合物(a)以及多元醇(c)的重量之和为基准计,所有的重量均为固体重量。在另一个实施方式中,所述可固化的水性组合物还包含美国专利第5,661,213号中描述的含磷促进剂。

本发明还包括包含上述组分(a), (b)和(c)的可固化水性组合物,其中至少一种式I的多元醇(c)如上所述,具体来说,是当X为C,且m,n,o和p为独立地选自2-16的整数时。

具体实施方式

当称“(共)聚合物”的时候,表示均聚物或共聚物,或者它们的组合。用术语“(甲基)丙烯酸酯”表示丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,术语“(甲基)丙烯酸的”表示丙烯酸的或甲基丙烯酸的。

在本文中,术语“多羧基(共)聚合物”是包含至少两个羧酸官能团、酸酐基团或其盐的低聚物、共聚低聚物、聚合物或共聚物。

在本文中,术语“酸官能单体”表示包含酸基或其盐的烯键式不饱和单体。这包括含有羧酸基团的单体。

在本文中,术语“羟烷基”可表示与烷基连接的一个或一个以上羟基,所述烷基可以是支化的或非支化的。

在本文中,术语“氧化烯”表示具有以下结构的单元:-(O-A)-,其中O-A表示氧化亚烷基的聚合反应产物的单体残余物,以及1-碳同系物氧化亚甲基-(OCH₂)_n-。氧化烯的例子包括,但不限于:具有结构-(OCH₂CH₂)_n-的氧化乙烯;以及具有结构-(OC₃H₆)_n-的氧化丙烯。

参见图I: R₁ (以及R₂, R₃和R₄)可以是支化的单元,可以与其它的R₁(以及分别与R₂, R₃和R₄)单元相连,在一个或多个R₅(以及分别在R₆, R₈和R₇)单元终止。

“玻璃化转变温度”即“T_g”表示使用以下的Fox公式[Bulletin of the American Physical Society 1,3 第123页(1956)]计算得到的共聚物的玻璃化转变温度:

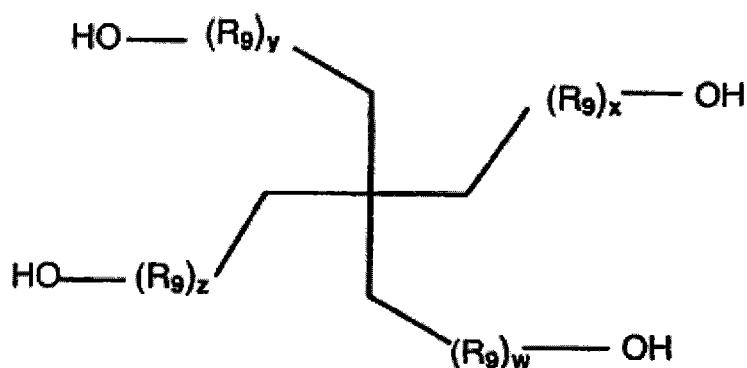
$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g(1)}} + \frac{w_2}{T_{g(2)}}$$

对于共聚物， w_1 和 w_2 表示以加入反应容器中的单体的重量为基准计的两种共聚单体的重量份数， $T_{g(1)}$ 和 $T_{g(2)}$ 表示两种相应的均聚物的玻璃化转变温度，其单位为开尔文。对于包含三种或更多种单体的聚合物，添加附加的项($w_n/T_{g(n)}$)。用于本发明目的的均聚物的玻璃化转变温度见Interscience出版社(1966)出版的J. Brandrup和E.H.Immergut编的“聚合物手册(Polymer Handbook)”，如果该出版物未报道特定均聚物的T_g，则该均聚物的T_g是通过差示扫描量热法(DSC)测量的。为了通过DSC测量均聚物的玻璃化转变温度，在无氨或伯胺的条件下制备和保持均聚物样品。对均聚物样品进行干燥，预热至120℃，迅速冷却至-100℃，然后以20℃/分钟的速率加热至150℃，与此同时采集数据。使用半高法在曲折处的中点测量均聚物的玻璃化转变温度。

对于包含交联单体作为聚合单元的共聚物，其T_g的Fox计算是基于由各种交联单体形成的均聚物的玻璃化转变温度进行的，所述均聚物并非存在于氨或伯胺环境中。由阴离子性单体形成的均聚物的玻璃化转变温度值用于酸形式的阴离子性均聚物。

当乳液(共)聚合物颗粒由两种或更多种互不相容的(共)聚合物构成的时候，T_g是根据各(共)聚合物中包含的组分单体的各种(共)聚合物相计算的。

优选的多元醇(c)是季戊四醇。其它优选的多元醇(c)是羟基官能度为4-8的聚甘油(polyglycerol)。具体来说，它们是二甘油(官能度为4)，三甘油(官能度为5)，四甘油(官能度为6)，五甘油(官能度为7)，六甘油(官能度为8)，以及它们的混合物。其中三甘油是特别优选的。但是，可使用其它不含胺的多元醇(c)。在此应用中，比较不优选三乙醇胺(TEOA)之类的含胺的多元醇，这是因为在它们受到高温的时候，会发生变色。所述多元醇应具有足够的非挥发性，使其在加热和固化操作的过程中基本可保持下来，能够用于与组合物中的多羧基(共)聚合物反应。其它多元醇(c)包括分子量约小于10000、包含至少四个羟基的化合物，例如二(三羟甲基丙烷)，乙氧基化的(或丙氧基化的)季戊四醇，以及乙氧基化的(或丙氧基化的)二季戊四醇等。乙氧基化的(EO)或丙氧基化的(PO)季戊四醇(下面所示)，可包含多个氧化烯基团(分别是氧化乙烯或氧化丙烯单元)作为R₉基团(w, x, y和z可以是整数，例如1-15; w, x, y和z不一定相同):



另外，本领域技术人员可以设想，这些多元醇包含混合的氧化烯基团。因此，一些 R_9 单元可以是氧化乙烯单元，其它的 R_9 单元可以是氧化丙烯单元，它们位于不同的 R_9 链中，或者位于相同的 R_9 链中。还可设想 w, x, y 和 z 中的一种或多种大于15。对于上述的其它乙氧基化或丙氧基化的多元醇可以考虑类似的情况。

尽管优选程度较低，但是其它低聚甘油和聚甘油也足以发挥作用。

所述不含甲醛的可固化水性组合物包含多羧基(共)聚合物。所述多羧基(共)聚合物必须具有足够的非挥发性，使其在加热和固化操作的过程中基本可保持下来，能够用于与组合物中的多元醇反应。所述多羧基(共)聚合物可以是例如包含至少两个羧酸基团的聚酯；或者其可以为包含至少两种共聚的羧酸官能单体的加成聚合物或低聚物。所述多羧基(共)聚合物优选是由至少一种烯键式不饱和单体形成的加成聚合物。在本发明的一个实施方式中，所述可固化共聚物组合物是固体组合物，例如粉末或膜。所述固体组合物可通过各种干燥方法制得，例如喷雾干燥，流化床干燥，冷冻干燥等。

在一个优选的实施方式中，所述可固化(共)聚合物组合物是可固化的水性组合物。在本文中，“水性”包括水，以及水和水混溶性溶剂的混合物。在此实施方式中，所述多羧基(共)聚合物(a)可以是加成聚合物在水性介质中的溶液的形式，例如溶解在碱性介质中的多丙烯酸均聚物或碱溶性树脂。

所述多羧基(共)聚合物必须包含至少两个羧酸基团、酸酐基团、或其盐。可使用烯键式不饱和羧酸，例如甲基丙烯酸、丙烯酸、巴豆酸、富马酸、马来酸、2-甲基马来酸、衣康酸、2-甲基衣康酸、 α, β -亚甲基戊二酸、马来酸单烷酯、和富马酸单烷酯；烯键式不饱和酸酐例如是马来酸酐、衣康酸酐、丙烯酸酐、和甲基丙烯酸酐、和它们的盐，以加成聚合物的重量为基准计，所述羧酸基团、酸酐基团、或其盐的含量约为1-100重量%。其它的烯键式不饱和单体可包括烯键式不饱和非离子性丙烯酸类单体，例如(甲基)丙烯酸酯单体，其包括丙烯酸甲

酯, 丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸异癸酯、甲基丙烯酸月桂酯; (甲基)丙烯酸羟烷基酯, 例如甲基丙烯酸-2-羟基乙酯, 丙烯酸-2-羟基乙酯, 甲基丙烯酸-2-羟基丙酯, 甲基丙烯酸-1-甲基-2-羟基乙酯, 丙烯酸-2-羟基-丙酯, 丙烯酸-1-甲基-2-羟基乙酯, 甲基丙烯酸-2-羟基丁酯和丙烯酸-2-羟基丁酯; (甲基)丙烯酸磷酸烷基酯, 例如(甲基)丙烯酸磷酸乙酯, (甲基)丙烯酸磷酸丙酯, 和(甲基)丙烯酸磷酸丁酯, (甲基)丙烯酸磷酸二烷基酯; 巴豆酸磷酸烷基酯, 马来酸磷酸烷基酯, 福马酸磷酸烷基酯, 巴豆酸磷酸二烷基酯, 以及磷酸烯丙酯。

其它可以结合入多羧基(共)聚合物的烯键式不饱和非离子性单体包括乙烯基芳族化合物, 例如苯乙烯, α -甲基苯乙烯, 对甲基苯乙烯, 乙基乙烯基苯, 乙烯基萘, 乙烯基二甲苯, 乙烯基甲苯等; 乙酸乙烯酯, 丁酸乙烯酯和其它的乙烯酯; 乙烯基单体, 例如乙烯醇, 氯乙烯, 乙烯基甲苯, 乙烯基二苯甲酮, 和偏二氯乙烯。

其它烯键式不饱和非离子性丙烯酸类单体包括丙烯酰胺和烷基-取代的丙烯酰胺, 例如丙烯酰胺, 甲基丙烯酰胺, N-叔丁基丙烯酰胺和N-甲基(甲基)丙烯酰胺; 羟基-取代的丙烯酰胺, 例如羟甲基丙烯酰胺, 以及 β -羟烷基酰胺; 丙烯腈或甲基丙烯腈; 等。

当所述多羧基(共)聚合物是水性介质中的加成聚合物溶液的形式的时候, 例如, 在碱性介质中溶解的聚丙烯酸均聚物或碱溶性树脂, 则重均分子量可以约为300-10,000,000。优选分子量约为1000-250,000。

在本发明的一个实施方式中, 所述多羧基加成(共)聚合物可以为通过自由基加聚反应制备的烯键式不饱和羧酸的低聚物或共聚低聚物, 其数均分子量为300-1000。

在一个优选的实施方式中, 所述多羧基(共)聚合物是多羧酸均聚物(pAA), 其重均分子量优选不大于10,000, 较优选不大于5,000, 更优选不大于3,000, 优选为2,000-3,000。

当加成聚合物为羧酸、酸酐、或其盐的含量约为5-30重量%(以加成聚合物的总重量为基准计)的碱溶性树脂的时候, 优选分子量约为1,000-100,000 (更优选为1,000至大约20,000), 这是因为较高分子量的碱溶性树脂倾向于制得具有过度粘性的可固化组合物。

除非另有说明, 否则文中所称多羧基(共)聚合物的分子量表示使用聚丙烯

酸标样、用凝胶渗透色谱法(GPC)(本领域已知)测得的重均分子量 M_w 。但是,对于 M_w 约等于或小于1000的低分子量情况下,可以认为数均分子量 M_n 更有意义。在此情况下,仍可使用GPC测量,但是聚丙烯酸标样可能更适合用于校正的目的。对于水溶液,例如上述均聚物聚丙烯酸(pAA), GPC标样是聚丙烯酸标样,这是本领域通常使用的。

本发明的不含甲醛的可固化水性组合物可任选地包含含磷的固化促进剂,该固化促进剂可以是分子量约小于1000的化合物,例如碱金属次磷酸盐,次磷酸和碱金属亚磷酸盐,碱金属多磷酸盐,碱金属磷酸二氢盐,多磷酸,烷基次磷酸,或者可以是包含含磷基团的低聚物或聚合物,例如在次磷酸钠(SHP)的存在下形成的丙烯酸和/或马来酸的加成聚合物,例如在含磷盐链转移剂或链终止剂的存在下由烯键式不饱和单体制备的本发明的共聚物之类的加成聚合物,以及包含酸官能单体残基的加成聚合物,例如共聚的甲基丙烯酸磷酸乙酯,以及类似的磷酸酯。共聚的乙烯基磺酸单体及其盐也可发挥类似的作用。以所述多羧基(共)聚合物和多元醇的总重量为基准计,所述含磷物质的用量可为0-40重量%,优选0-20重量%,较优选0-15重量%,更优选0-10重量%。我们优选以所述多羧基(共)聚合物和多元醇的总重量为基准计,含磷促进剂的用量约为2.5-10重量%。

因此,特别优选的可固化热固性组合物将重均分子量为2500的聚丙烯酸均聚物与季戊四醇结合使用,使得羧基与-OH基之比为1.0/0.3,还结合使用5%的SHP作为含磷的催化剂。

另外,如果使用含磷的链转移剂来聚合用于本发明的可固化组合物的多羧基(共)聚合物,则磷封端的(共)聚合物可作为本文所定义的含磷固化促进剂。具体来说,所述加成聚合物可以如美国专利第5,077,361和5,294,686号(其内容参考结合入本文)所述,在含磷的链转移剂(例如次磷酸及其盐)的存在下形成,以便将含磷促进剂和多羧基组分结合在同一分子中。否则,制备这种含磷(共)聚合物的聚合反应与用来制备其它多羧基(共)聚合物的反应类似,见下文所述。

所述不含甲醛的可固化水性组合物可通过使用常规的混合技术,将多羧基(共)聚合物、多元醇和任选的含磷促进剂混合起来而制备。在另一个实施方式中,包含羧基或酸酐的加成(共)聚合物和羟基-官能单体可以存在于相同的加成(共)聚合物中,该加成(共)聚合物可同时包含所述羧基、酸酐、或其盐的官能团以及羟基官能团。在另一个实施方式中,所述含磷的促进剂可存在于多羧基加

成(共)聚合物中,所述加成(共)聚合物可与多元醇(b)混合。在另一个实施方式中,所述包含羧基或酸酐的加成(共)聚合物,所述羟基-官能单体,以及所述含磷促进剂可以存在于相同的加成(共)聚合物中。其它实施方式对本领域技术人员来说是显而易见的。

在本发明一个优选的实施方式中,所述可固化的粘合剂组合物包含强酸。“强酸”表示具有至少一个不大于3的pKa的非羧酸。在此实施方式中,相对于总羧酸当量,所述可固化粘合剂组合物优选包含0.01-2当量的强酸,更优选为0.01-0.18当量。“总羧酸”表示所述(共)聚合物组合物中包含的羧酸的总量。所述强酸可以是无机酸,例如硫酸,或者有机酸,例如磺酸。优选无机酸。

较佳的是,所述水性可固化组合物的pH值小于3.5,还优选小于2.5,pH值取决于可使用的多元醇或辅助剂的选择,以及可加入的任意强酸或碱的强度和量等。

在本发明的一个实施方式中,所述可固化的组合物还包含至少一种低分子量多元羧酸、酸酐、或其盐,它们的分子量等于或小于1000,优选等于或小于500,最优选等于或小于200。“多元”表示具有至少两个反应性酸或酸酐官能团(例如参见Hawley's Condensed Chemical Dictionary,第14版,2002,约翰威利和撒有限公司(John Wiley and Sons, Inc.))。合适的低分子量多元羧酸和酸酐的例子包括例如马来酸,马来酸酐,福马酸,琥珀酸,琥珀酸酐,癸二酸,壬二酸,己二酸,柠檬酸,戊二酸,酒石酸,衣康酸,苯偏三酸,苯连三酸,苯均三酸,丙三羧酸,1,2,3,4-丁四羧酸,苯均四酸,羧酸的低聚物等。在将低分子量多元羧酸、酸酐或其盐与所述多羧基(共)聚合物混合起来之前,任选地在反应性条件下将所述低分子量多元羧酸、酸酐或其盐与所述含羟基的化合物混合起来。如上所述,在某些实施方式中,所述(共)聚合物组合物可包含促进剂。所述促进剂可以在该反应(可以是原位反应)过程中存在,或者,所述促进剂可以在该原位反应完成之后、与多羧基(共)聚合物混合之前加入所述组合物中。

所述多羧基(共)聚合物可以通过自由基加聚反应制备。在所述组合物呈固态的本发明实施方式中,所述(共)聚合物可以在热管中制备,制备时可以不存在溶剂,或者存在少量溶剂以减小粘度。在本发明的其它实施方式中,所述(共)聚合物可通过用于聚合烯键式不饱和单体的溶液聚合、乳液聚合或悬浮聚合技术(这些技术是本领域众所周知的)制备。

所述制备多羧基(共)聚合物组合物的聚合反应可通过本领域已知的各种方

法引发，例如通过引发剂的热分解和使用氧化-还原反应产生自由基来进行聚合。所述多羧基(共)聚合物组合物可以在水或者溶剂/水混合物中制备，所述溶剂/水混合物是例如异丙醇/水，四氢呋喃/水和二噁烷/水。

可以将硫醇、多硫醇和卤素化合物之类的链转移剂用于聚合混合物中，以调节多羧基(共)聚合物组合物的分子量。通常以聚合物粘合剂的重量为基准计，可以使用0-10重量%的C₄-C₂₀烷基硫醇，巯基丙酸或巯基丙酸的酯。类似地，如上所述，在另一个实施方式中，所述多羧基(共)聚合物组合物可以在存在含磷链转移剂，例如次磷酸及其盐的条件下形成，以便将含磷的物质结合入聚合物主链中。

所述多羧基(共)聚合物组合物的羧基可以用碱中和。所述碱可以在单体聚合形成多羧基(共)聚合物组合物之前、过程中、或之后加入。所述中和可以至少部分地在处理基材之前发生，或者在处理基材的同时发生。

在本发明的一个实施方式中，所述多羧基(共)聚合物组合物的羧基可以用固定碱中和，固定碱表示在处理条件下基本为非挥发性的碱，例如氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠或氢氧化叔丁基铵。所述固定碱必须具有足够的非挥发性，使其在加热和固化操作过程中能够充分保持在组合物中。

在本发明一个不同的实施方式中，所述羧基可以用挥发性碱中和，挥发性碱表示在用共聚物组合物处理基材的条件下基本为挥发性的碱。适用于中和的挥发性碱包括，例如氨或挥发性低级烷基胺。可以在使用固定碱的同时也使用挥发性碱。当多羧基(共)聚合物组合物以水性分散体的形式使用的时候，固定多价碱(例如碳酸钙)倾向于使得水性分散体不稳定，但是仍可少量使用。

所述不含甲醛的可固化水性组合物在施涂到基材上的时候基本是热塑性的，或者基本是未交联的组合物，但是也可包含少量有意包含的或偶然性的交联。

所述可固化粘合剂组合物与乳液聚合物混合，所述乳液聚合物包含作为聚合单元的至少一种共聚的烯键式不饱和非离子性丙烯酸单体。“乳液聚合物”或“乳液(共)聚合物”表示通过本领域已知的乳液聚合技术制备的分散在水性介质中的(共)聚合物，所述技术在以下文献中详细讨论：D.C. Blackley, *Emulsion Polymerization* (威利(Wiley), 1975)以及H. Warson, *The Applications of Synthetic Resin Emulsions*, 第2章(伦敦的欧内斯特本有限公司(Ernest Benn Ltd.)1972)。在本文中，“非离子性单体”表示共聚的单体残基在pH=1-14的条件下不带任何

显著的离子电荷。当所述多羧基(共)聚合物也为乳液的时候,用于混合的乳液聚合物与本发明粘合剂的多羧基(共)聚合物是彼此独立的,而且是不同的,可用于与本发明的可固化粘合剂组合物混合。以所述可固化粘合剂组合物的重量为基准计,用来混合的乳液聚合物的含量可为1-50重量%,或者1-40重量%,优选1-30重量%,较优选1.5-20重量%,更优选5-15重量%(都以固体重量计)。特别优选所述固化的热固性组合物同时具有挠性和强度。用于混合的乳液聚合物的T_g优选低于80°C,较优选低于50°C,更优选低于40°C,优选低于25°C,或更优选低于0°C。

因此,本发明特别优选的实施方式提供了混合组合物,该组合物包含乳液聚合物和可固化热固性组合物,该可固化热固性组合物将重均分子量为2500的聚丙烯酸均聚物与季戊四醇结合使用,使得羧基与-OH基团之比为1.0/0.3,该组合物还结合使用5%的SHP作为含磷的催化剂,用于混合的乳液聚合物的T_g低于80°C,更优选低于50°C,以所述可固化粘合剂组合物的重量为基准计,其含量为10重量%(都以固体重量计)。

本发明另一个特别优选的实施方式提供了一种混合组合物,该组合物包含乳液聚合物和可固化热固性组合物,该可固化热固性组合物将重均分子量为2500的聚丙烯酸均聚物与季戊四醇和甘油结合使用,使得羧基与-OH基团之比为1.0/0.3,该组合物还结合使用5%的SHP作为含磷的催化剂,用于混合的乳液聚合物的T_g低于80°C,更优选低于50°C,以所述可固化粘合剂组合物的重量为基准计,其含量为10重量%(都以固体重量计)。

本发明其它优选的实施方式提供了混合组合物,该组合物包含乳液聚合物和可固化热固性组合物,该热固性组合物使用上述多羧基(共)聚合物(具体来说是聚丙烯酸均聚物),该组合物还结合使用至少一种选自以下的多元醇(c):二甘油,三甘油,四甘油,五甘油,六甘油,季戊四醇,二季戊四醇,二(三羟甲基丙烷),1至15-丙氧基化的季戊四醇,1至15-乙氧基化的季戊四醇,1至15-丙氧基化的二(三羟甲基丙烷),1至15-乙氧基化的二(三羟甲基丙烷),1至15-乙氧基化的二季戊四醇,1至15-丙氧基化的二季戊四醇。较佳的是,用于混合的乳液聚合物的T_g低于80°C,更优选低于50°C,以所述可固化粘合剂组合物的重量为基准计,其含量为5-10重量%(都以固体重量计)。这些混合组合物任选包含含磷促进剂。

用于混合的乳液聚合物中的烯键式不饱和非离子性丙烯酸类单体可包括

例如：(甲基)丙烯酸酯单体，其包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸异癸酯、甲基丙烯酸月桂酯；(甲基)丙烯酸羟烷基酯单体，例如甲基丙烯酸-2-羟基乙酯，丙烯酸-2-羟基乙酯，甲基丙烯酸-2-羟基丙酯，甲基丙烯酸-1-甲基-2-羟基乙酯，丙烯酸-2-羟基-丙酯，丙烯酸-1-甲基-2-羟基乙酯，甲基丙烯酸-2-羟基丁酯和丙烯酸-2-羟基丁酯。其它可结合在所述聚合物中的烯键式不饱和非离子性单体包括乙烯基芳族化合物，例如苯乙烯， α -甲基苯乙烯，对甲基苯乙烯，乙基乙烯基苯，乙烯基萘，乙烯基二甲苯，乙烯基甲苯等；乙酸乙烯酯，丁酸乙烯酯和其它的乙烯酯；乙烯基单体，例如乙烯醇，氯乙烯，乙烯基甲苯，乙烯基二苯甲酮，和偏二氯乙烯。

其它烯键式不饱和非离子性丙烯酸类单体包括丙烯酰胺和烷基-取代的丙烯酰胺，例如丙烯酰胺，甲基丙烯酰胺，N-叔丁基丙烯酰胺和N-甲基(甲基)丙烯酰胺；羟基-取代的丙烯酰胺，例如羟甲基丙烯酰胺，以及 β -羟烷基酰胺；以及丙烯腈和甲基丙烯腈。

用来与本发明的可固化粘合剂组合物混合的乳液聚合物可包含一种或多种单烯键式不饱和酸单体，例如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、富马酸、马来酸、衣康酸单甲基酯、富马酸单甲基酯、富马酸单丁基酯、马来酸酐、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸，乙烯基磺酸，苯乙烯磺酸，1-烯丙氧基-2-羟基丙磺酸，烷基烯丙基磺基琥珀酸，(甲基)丙烯酸磺乙基酯，(甲基)丙烯酸磷酸烷基酯，例如(甲基)丙烯酸磷酸乙酯，(甲基)丙烯酸磷酸丙酯，和(甲基)丙烯酸磷酸丁酯，巴豆酸磷酸烷基酯，马来酸磷酸烷基酯，福马酸磷酸烷基酯，(甲基)丙烯酸磷酸二烷基酯，巴豆酸磷酸二烷基酯，以及磷酸烯丙酯。较佳的是，用于混合的乳液聚合物的混合量使得可滴定酸含量小于5%，以免使组合物具有不希望有的对水的敏感性。在一个优选的实施方式中，所述乳液(共)聚合物用一种或多种酸官能单体稳定化，可滴定酸含量为0.2-5.0%。可滴定酸含量可以很容易地用自动化设备，例如TitraLab TIM900自动滴定仪(法国里昂(Lyon)的辐射计分析SAS(Radiometer analytical SAS))以及本领域已知的方法确定(见实施例8)。该方法确定了中和具有已知固体含量的已知量的乳液聚合物中可中和的酸所需的碱(氢氧化钾)的量。然后可通过滴定结果计算胶乳的浆液相中以及颗粒表面上可用的酸的量。这可表示为乳液聚合物固体量的百分数，该百分数是可滴定酸的含量。

可以在乳液聚合中使用阴离子型或非离子型表面活性剂，或者它们的混合物。对于一些应用，例如要求能够耐受水敏感性的应用，可有益地使用可聚合的表面活性剂(也称为反应性表面活性剂)；这些表面活性剂是本领域已知的，例如参见美国专利公开第2003/0149119号或美国专利公开第2001/0031826号。所述聚合反应可通过各种方式进行，例如在聚合反应开始之前将所有的单体都加入反应釜内，在开始聚合反应的时候，一部分烯键式不饱和单体以乳化形式存在于所述反应釜内，或者在聚合反应开始的时候，在反应釜内存在小粒度的乳液聚合物晶种。

用来制备乳液(共)聚合物的聚合反应可以通过本领域已知的各种方法来引发，例如通过引发剂的热分解和使用氧化-还原反应产生自由基来进行聚合。所述乳液(共)聚合物可以在水或者溶剂/水混合物中制备，所述溶剂/水混合物是例如异丙醇/水，四氢呋喃/水和二噁烷/水。

可以将硫醇、多硫醇和卤素化合物之类的链转移剂用于聚合混合物中，以调节多羧基(共)聚合物组合物的分子量。通常以聚合物粘合剂的重量为基准计，可以使用0-10重量%的C₄-C₂₀烷基硫醇，巯基丙酸或巯基丙酸的酯。

用来与本发明的可固化粘合剂组合物混合的乳液聚合物可包含共聚的多烯键式不饱和单体，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，二丙烯酸1,6-己二醇酯，丁二烯和二乙烯基苯。

所述乳液(共)聚合物颗粒可以由两种或更多种互不相容的(共)聚合物组成。这些互不相容的(共)聚合物可以以各种形貌结构存在，例如芯/壳颗粒、壳相不完全包裹芯的芯/壳颗粒、多个芯的芯/壳颗粒、相互穿透的网状颗粒等。在此情况下，至少一个相的T_g低于80°C，较优选低于50°C，更优选低于40°C，还优选低于25°C，或进一步低于0°C。在本发明的一个实施方式中，对于要求可固化组合物具有提高的防水性质的应用，用来与本发明的可固化粘合剂组合物混合使用的乳液聚合物主要是疏水性乳液聚合物，以所述乳液聚合物的固体重量为基准计，其包含大于30重量%、优选大于40重量%、较优选大于50重量%、更优选大于60重量%的作为聚合单元的包含C₅或更高级烷基的烯键式不饱和丙烯酸类单体。这种防水方法见述于美国专利公开第200500482 12A1号。“包含C₅或更高级烷基的丙烯酸类单体”表示带有包含五个或更多C原子的丙烯酸类单体，所述烷基包括正烷基、仲烷基、异烷基和叔烷基。合适的包含C₅或更高

级烷基的烯键式不饱和单体包括(甲基)丙烯酸的(C₅-C₃₀)烷基酯,例如(甲基)丙烯酸戊酯,(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯,(甲基)丙烯酸苄酯,(甲基)丙烯酸月桂酯,(甲基)丙烯酸油烯酯,(甲基)丙烯酸棕榈酯,(甲基)丙烯酸硬脂酯;(甲基)丙烯酸的不饱和乙烯基酯,例如源自脂肪酸和脂肪醇的酯;包含长链烷氧基-或烷基苯氧基(聚氧化烯)(甲基)丙烯酸酯的表面活性剂单体,例如C₁₈H₃₇-(氧化乙烯)₂₀甲基丙烯酸酯和C₁₂H₂₅-(氧化乙烯)₂₃甲基丙烯酸酯;N-烷基取代的(甲基)丙烯酰胺,例如辛基丙烯酰胺;等。包含C₅或更高级烷基的单体还可包含以下的官能团,例如酰氨基、醛基、脲基、聚醚基等,但是优选不含酸基或羟基。包含这些单体的乳液聚合物可通过乳液聚合反应制备,优选通过美国专利第5,521,266号所述的方法来形成聚合物。可以在将所述乳液聚合物与所述共聚物组合物混合之前或过程中,将表面活性剂加入所述乳液聚合物中。较佳的是,以乳液聚合物的固体重量为基准计,所述表面活性剂的加入量为0.5-20重量%,优选为2-10重量%。优选HLB值大于15的表面活性剂。

主要是疏水性的乳液聚合物还可包含最高10重量%、优选最高5重量%(以乳液聚合物的固体重量为基准计)的包含羧酸基团、酸酐基团或其盐、或羟基的单体作为共聚单元,所述单体例如是(甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯酸羟乙酯。在此实施方式中,以所述可固化粘合剂组合物的重量为基准计,所述疏水性乳液聚合物的含量可为1-40重量%,优选1-30重量%,较优选1.5-15重量%,更优选5-10重量%(都以重量为基准计)。

通过Brookhaven BI-90粒度计测得,用于混合的乳液(共)聚合物颗粒的重均粒径可为80-1000纳米。但是,可使用多峰粒度分布,例如如美国专利第4,384,056号和第4,539,361号所述,这些文献参考结合入本文中。

本发明的混合组合物可以进一步包含常规处理组分,例如:乳化剂;颜料;填料或增量剂;防迁移助剂;固化剂;聚结剂;表面活性剂,特别是非离子型表面活性剂;铺展剂;矿物油粉尘抑制剂;生物杀伤剂;增塑剂;有机硅烷;防沫剂,例如二甲基硅氧烷、硅油和乙氧基化的非离子型表面活性剂;缓蚀剂,特别是在pH<4的条件下有效的缓蚀剂,例如硫脲、草酸盐和铬酸盐;着色剂;抗静电剂;润滑剂;蜡;抗氧化剂;偶联剂,例如硅烷,特别是SilquestTM A-187(位于美国康涅狄格州的威尔顿(Wilton)的GE硅酮—OSi特殊产品公司(GE Silicones--OSi Specialties)生产);购自GE的Wetlink Silanes(例如Wetlink 78),以及购自德古萨(Degussa)的DynasytanTM硅烷,特别是环氧硅烷,例如但不限于

Dynasylan™ GLYMO和GLYEO; 以及低聚硅烷, 例如HYDROSIL™。以及非本发明的聚合物; 以及防水剂, 例如硅酮和乳液聚合物, 特别是以所述乳液聚合物的固体重量为基准计, 包含大于30重量%的含有C5或更高级烷基的烯键式不饱和丙烯酸类单体作为共聚单体的疏水性乳液聚合物。

本发明的混合组合物优选不含甲醛。“无甲醛”表示该组合物基本没有甲醛、而且不会因为干燥和/或固化释放出大量甲醛的组合物。为了使得所述(共)聚合物组合物的甲醛含量最小化, 优选在制备本发明的聚合物的时候, 使用本身不含甲醛、而且不会在聚合过程中产生甲醛、也不会在对基材进行处理的过程中产生或散发出甲醛的聚合辅助剂, 例如引发剂、还原剂、链转移剂、生物杀伤剂、表面活性剂等。类似地, 优选任意制剂的添加剂也类似地是不含甲醛的。“基本不含甲醛”表示当水性组合物中可接受低甲醛含量、或者由于一些原因迫使必须使用会产生或散发出甲醛的辅助剂的时候, 可以使用基本不含甲醛的水性组合物。

本发明的混合组合物可用来处理各种基材。这些处理可共同描述为例如涂敷、上胶、浸渍、粘合、它们的结合等。通常的基材包括木材, 包括例如实木、小木块、木纤维、木屑、木粉、木浆和木材薄片; 金属; 塑料; 纤维, 例如聚酯, 玻璃纤维; 机织织物和无纺织物; 等, 以及它们的复合纤维。可通过常规技术将所述(共)聚合物混合组合物施涂到基材上, 所述技术是例如空气喷涂或真空喷涂, 浸轧, 浸渍, 辊涂, 泡沫涂敷, 幕涂, 打浆机沉积, 凝固等。

在本发明的一个实施方式中, 所述混合组合物可用作耐热性无纺织物的粘合剂, 所述耐热性无纺织物是例如包含耐热性纤维的无纺织物, 所述耐热性纤维是例如芳族聚酰胺纤维, 陶瓷纤维, 金属纤维, 碳纤维, 聚酰亚胺纤维, 某些聚酯纤维, 人造丝纤维, 石棉和玻璃纤维。“耐热性纤维”表示在高于125℃的温度下时基本不会受到影响的纤维。耐热性无纺织物还可以包含本身并不耐热的纤维, 例如某些聚酯纤维、人造丝纤维、尼龙纤维、和超吸收性纤维, 只要这些纤维在本质上不会对基材性能造成不利影响即可。

如上所述, 结合了(共)聚合物混合组合物的无纺织物应当基本保持了所述固化的水性组合物提供的性质, 例如抗张强度, 而且基本不会降低无纺织物的基本特性。所述固化的组合物不应过于刚性或过脆, 或者在处理条件下变粘。

所述可固化水性(共)聚合物混合组合物在施涂到基材上之后, 进行加热, 以使其干燥和固化。加热的持续时间和温度会影响干燥的速率、加工性能、操

作性能；以及处理过的基材表现出的性质。可以在120-400℃加热处理3秒至15分钟；优选在175-225℃进行处理。“固化”表示足以改变所述(共)聚合物混合组合物的性质的化学变化或形貌变化，例如通过共价化学反应、离子性相互作用或簇集、改进的与基材的粘着性、相变或倒相、氢键等发生这些变化。需要时可以分两个或更多个独立的步骤进行干燥和固化。例如，可以首先在某一温度下将所述混合物加热足够的时间使混合物基本干燥、但是不至于完全固化，随后在较高温度加热第二段时间以及/或者加热更长的时间，进行固化。可以用这些被称为“B阶段”的过程例如以卷材形式提供经过粘合剂处理的无纺布，这些无纺布可以随后被固化，固化的同时可以成形或模压成特别的形状，或者不将其成形或模压成特别的形状。

所述耐热性无纺布可用于以下用途，例如作为绝缘絮或卷材，作为屋顶或地板的加强垫，作为粗纱，作为用于印刷线路板或电池隔板的基于微型玻璃的基材，作为过滤器基质(例如用于风道过滤器)，作为胶带基座，作为砖石建筑的水泥类或非水泥类涂层中的加强纱，用于天花板瓦，纤维性屋顶瓦，窗户用品，墙面覆盖材料，模塑部件，用于纸浆的皱状纹理改性，用于粉末涂料等。

本发明的不会变黄的挠性粘合剂还可用来粘合木屑，研磨垫，装饰用层叠纸，层叠粘合剂，滤纸，或者用于汽车隔音的碎棉布粘合。

实施例

实施例1

多羧基溶液聚合物的合成

用该步骤制备的聚合物用于下表1显示的实施例中。向装有机械搅拌器、冷凝器、氮气吹扫装置、温度计和逐渐加入单体、引发剂和次磷酸钠溶液的进口的三升的四颈烧瓶中加入710克去离子水。通过将1250克一水合次磷酸钠溶解在1528克去离子水中，制备了链调节剂储液。从该储液中总共取出243.2克，将取出的一半(121.6克)储液加入水进料中，加热至93℃。剩余的一半链调节剂溶液用作共加料溶液。制备了1216克冰丙烯酸的单体加料。通过将12.16克过硫酸钠溶解在30.7克DI水中，制备引发剂溶液。

所述丙烯酸、过硫酸钠和次磷酸钠(SFIP)加料在2小时内独立地呈线性加入搅拌的水物料中。温度保持在93°±1℃。

使制得的聚合物溶液冷却至室温，用274克去离子水稀释。该溶液的固体

含量为52.7%, pH=3.2, 粘度为210厘泊(用Brookfield LVF粘度计测得, 使用#4转轴, 转速为100rpm), 残余单体含量小于0.01%。通过凝胶渗透色谱法(GPC, 使用聚丙烯酸标样进行校正)测得重均分子量(Mw)为2456, 或约为2500。

实施例2

水性可固化热固性组合物:

多羧基溶液聚合物+多官能多元醇

使用实施例1的聚丙烯酸聚合物(pAA)和以下各种多官能多元醇制备一系列水性可固化热固性组合物:

包含胺的多元醇

-三乙醇胺, 官能度为3, (用于热固性组合物1A)

无胺的多元醇

- 甘油, 官能度为3, (用于热固性组合物2A)

- 二甘油, 官能度为4, (用于热固性组合物3A)

- 季戊四醇, 官能度为4, (用于热固性组合物4A)

- 山梨糖醇, 官能度为6, (用于热固性组合物5A)

这些可固化的热固性材料的COOH/OH比为1.0/0.5, 但是使用季戊四醇的样品除外, 在该样品中使用可溶于该体系的最大含量(1.0/0.3), 对使用山梨糖醇的样品也是例外(同样为1.0/0.3, 用于比较)。次磷酸钠(SHIP)用作催化剂。

通过以下方法制备水性可固化热固性组合物: 向145.0克实施例1的聚丙烯酸(稀释至固体含量为50%; Mw=2500)中加入22.7克甘油(97%活性), 8.1克次磷酸钠溶液(固体含量50%)和24.2克水。该混合物的pH值为2.6, 粘度为96.5厘泊(在Brookfield LVF粘度计上测得, 使用#4转轴, 转速为100rpm)。活性组分(除水以外的组分)为50.4%。

下表1中显示了用类似的方法制备的水性可固化热固性材料的组成。加入水, 使得固体含量为50+/-1%。

表1: 水性可固化热固性材料的组成(克):

| 热固性组合物 | 交联剂 | pAA (50%固体) | 交联剂 | SHIP (50%固体) | COOH /OH |
|--------|--------------------------|----------------|------|-----------------|-------------|
| 样品 1A | 三乙醇胺(98%活性) ¹ | 132.5 | 26.3 | 7.2 | 1.0/0.5 |
| 样品 2A | 甘油(97%活性) | 145.0 | 22.7 | 8.1 | 1.0/0.5 |
| 样品 3A | 二甘油(100%活性) | 148.6 | 20.3 | 8.2 | 1.0/0.5 |
| 样品 4A | 季戊四醇 (100%固体) | 162.2 | 11.0 | 13.5 | 1.0/0.3 |
| 样品 5A | 山梨糖醇(100%固体) | 164.4 | 9.8 | 13.7 | 1.0/0.3 |

¹还包含硫酸(95%), 约10克, 后加入以中和至pH=3.0。

实施例3

水性可固化热固性材料与乳液聚合物的混合物

上述热固性组合物与下表2显示的乳液聚合物混合(90%热固性材料和10%的乳液聚合物, 固体比; 所述乳液聚合物在混合之前用5%(固体含量)的TergitolTM15S40稳定化, 其为购自美国密歇根州米德兰(Midland)的陶氏化学品公司(The Dow Chemical Company)的非离子型表面活性剂)。将以下乳液聚合物用于混合:

(a) PrimalTM E-357 EF 69MMA/30BA/0.9MAA, (可滴定酸含量: 0.48 %)

(b) PrimalTM CM-219 EF 50BA/47Sty/2.9MAA, (可滴定酸含量: 0.76 %)

(MMA是甲基丙烯酸甲酯; BA是丙烯酸丁酯; Sty是苯乙烯; MAA是甲基丙烯酸)。

PrimalTM E-357 EF乳液和PrimalTM CM-219 EF乳液都是市售的(美国宾夕法尼亚州, 费城, 罗门哈斯公司)。

表2: 水性可固化热固性材料/乳液聚合物混合物的组成(克):

| 混合组合物 ¹ | 热固性材料 | 乳液 | 热固性材料 | 乳液 |
|--------------------|---------|------------------|-------|------|
| 样品 1B(a) | 热固性三乙醇胺 | Primal E-357 EF | 135.0 | 15.0 |
| 样品 2B(a) | 热固性甘油 | Primal E-357 EF | 135.0 | 15.0 |
| 样品 3B(a) | 热固性二甘油 | Primal E-357 EF | 135.0 | 15.0 |
| 样品 4B(a) | 热固性季戊四醇 | Primal E-357 EF | 135.0 | 15.0 |
| 样品 4B(b) | 热固性季戊四醇 | Primal CM-219 EF | 135.0 | 15.0 |
| 样品 5B(b) | 热固性山梨糖醇 | Primal CM-219 EF | 135.0 | 15.0 |

¹在各样品中加入约2.5克水, 将固体含量保持在50%。

实施例4

固化的热固性材料/乳液聚合物混合组合物的颜色测量

进行颜色测量以评价在200℃加热60分钟之后的变色程度。将热固性组合物稀释至固体含量为20%, 通过将稀释的组合物施涂在GFA玻璃纸上, 使得GFA纸上的粘合剂增加干重为40%+/-2重量%(以滤纸重量百分数表示的干粘合剂重量), 制得了样品。GFA纸可从沃特曼(Whatman)(英格兰麦德斯通(Maidstone)的沃特曼国际有限公司(Whatman International Ltd.))得到。使用便携式分光光度计(spectro-guide, 购自美国马里兰州哥伦比亚(Columbia)的BYK加德纳公司(BYKGardner))进行测量, 测量使用D65照明体(日光), 以10°的角度观察, 测量遵照涂料工业中众所周知的步骤进行。例如参见ASTM E1164。将使用结构I的

多元醇(c)制备的固化的热固性材料/乳液混合物与包含含胺多元醇的固化的热固性材料/乳液混合组合物相比较, 见表3。b值表示变黄的颜色。 Δb 值(纸上样品的b值减纸的b值)表示组合物的变黄。

表3: 固化的热固性材料/乳液聚合物混合组合物的颜色测量

| 混合组合物 | | 颜色测量 | | | |
|----------|---------------|-------|-------|------|------------|
| | | L | a | b | Δb |
| (参比) | GFA 纸 | 98.26 | 0.31 | 0.21 | |
| 样品 1B(a) | E-357/热固性三乙醇胺 | 94.03 | -0.30 | 6.28 | 6.07 |
| 样品 2B(a) | E-357/热固性甘油 | 95.30 | -0.03 | 1.51 | 1.30 |
| 样品 3B(a) | E-357/热固性二甘油 | 95.21 | -0.11 | 1.53 | 1.32 |
| 样品 4B(a) | E-357/热固性季戊四醇 | 95.21 | -0.36 | 2.74 | 2.53 |

颜色测量有时候被称为“L,a,b测量值”, 这是因为记录的参数为L(亮度), a(+红/-绿)和b(+黄/-蓝)。

Δb 值表示组合物的变黄, 可以看出使用胺交联剂的组合物显示出更大程度的不希望出现的变黄。

实施例5

对固化的热固性材料/乳液聚合物混合组合物的抗张强度的评价

在此实施例中, 研究了制得的固化的热固性材料/乳液聚合物混合物的抗张强度与组分多官能多元醇的函数关系。通过将湿抗张强度与干抗张强度相比较, 可以确定有效交联程度。

通过如下方法评价表2的水性可固化混合组合物的湿抗张强度和干抗张强度。将玻璃微纤维滤纸片(20.3×25.4厘米, 目录号 1820 866, 英格兰麦德斯的沃特曼国际有限公司(Whatman International Ltd.))浸渍在各样品粘合剂组合物中, 使其经过辊压力为45psi的辊式浸轧机。然后将涂敷后的片材在Mathis烘箱内在90°C加热5分钟, 对其进行干燥。确定干燥后的重量, 以计算粘合剂增重(40%+/-2重量%粘合剂增重, 见上文)。然后将干燥后的片材在Mathis烘箱内, 在200°C的温度下加热3分钟以进行固化。

将固化后的片材切割成1英寸(机器方向(machine direction)横切向)×4英寸(机器方向)的带材, 在Zwick 1120张力测试器(德国Ulm的兹威科罗伊尔AG公司(Zwick Roell AG))上, 测试机器方向上的抗张强度。固定装置间隙为1英寸, 拉伸速率为1英寸/分钟。带材不经处理“直接”测试(干张力)或在高压釜内、在112°C和1.2巴的条件下处理15分钟之后立刻测试(湿张力)。抗张强度记作分离过程中测得的峰值作用力(表4)。报告数据为每种粘合剂组合物的七条带材进行测量

得到的平均值。

表4: 固化的热固性材料/乳液聚合物混合组合物的抗张强度

| 混和组合物 | | 抗张强度(Mpa) | |
|----------|--------------------|-----------|------|
| | | 干 | 湿 |
| 样品 2B(a) | E-357 EF /热固性甘油 | 31.7 | 4.1 |
| 样品 3B(a) | E-357 EF / 热固性二甘油 | 31.9 | 13.6 |
| 样品 4B(b) | CM-219 EF /热固性季戊四醇 | 37.2 | 13.5 |
| 样品 5B(b) | CM-219 EF /热固性山梨糖醇 | 31.4 | 5.2 |

使用图1的多元醇(c)的热固性材料的本发明的乳液混合物(样品3B(a)和样品4B(b))的湿抗张强度显著高于比较混合物(样品2B(a)和样品5B(b))的湿抗张强度。

实施例6

固化的热固性材料/乳液聚合物混合组合物的最大伸长

将固化的热固性材料/乳液聚合物混合物的挠性与对应的(非混合物)热固性材料的挠性进行比较。将以下乳液聚合物用于混合:

- (a) Primal™ E-357 EF 69 MMA /30 BA / 0.9 MAA, Tg约为37°C
- (b) Primal™ CM-219 EF 50 BA /47 Sty / 2.9 MAA, Tg约为4°C
- (c) Primal™ E-3318 71.9 EA /23.9 MMA / 4 AM, Tg约为5°C
- (d) Primal™ EP-6110 52.4 MMA / 42.5 EA /5 MAM, Tg约为39°C
- (e) Primal™ B-85 ER 89.5 MMA / 9.9 EA / 0.4 MAA, Tg约为87°C

(MMA是甲基丙烯酸甲酯; BA是丙烯酸丁酯; MAA是甲基丙烯酸; Sty是苯乙烯; EA是丙烯酸乙酯; AM是丙烯酰胺; MAM是甲基丙烯酰胺)。

所有的乳液聚合物(a)-(e)都是市售的(美国费城的罗门哈斯公司(Rohm and Haas Company))。乳液聚合物和样品4A的热固性组合物(热固性季戊四醇)依照实施例3描述的方式混合, 并进行下表所示的改良(表5)。

通过以下方法制备样品, 并评价挠性。将纺粘的针刺聚酯基材(150克/米²)浸渍在各种样品粘合剂混合组合物中, 使其经过辊压力为45psi的辊式浸轧机, 得到23% +/-2%的粘合剂增重。然后将涂敷后的基片在Mathis烘箱内在200°C加热3分钟, 对其进行固化。固化后的基材切割成2英寸(机器方向横切向)×9英寸(机器方向)的带材(厚1毫米), 在MTS 1/M张力测试机(美国明尼苏达州艾登普拉瑞MTS系统(Eden Prairie MTS systems))上, 在机器方向测试其伸长。固定装置间隙为7英寸, 拉伸速率为4英寸/分钟。带材的最大伸长见于下表5。

表5: 固化的混合物与固化的热固性材料组合物的最大伸长的比较

| 组合物 | | 最大伸长, % |
|----------|--------------------|---------|
| 样品 4A | 热固性季戊四醇 | 15.0 |
| 样品 4B(b) | CM-219 EF /热固性季戊四醇 | 56.0 |
| 样品 4B(c) | E-3318 /热固性季戊四醇 | 40.0 |
| 样品 4B(d) | EP-6110/热固性季戊四醇 | 40.0 |
| 样品 4B(e) | B-58 ER /热固性季戊四醇 | 45.0 |

混合物中乳液聚合物的含量为20重量%(固体重量), 但是样品4B(b)除外, 其中, 混合物中CM-219的含量为10重量%(固体重量)。

通过最大伸长测得, 本发明的热固性材料/乳液聚合物混合物的固化的样品相对于相应的固化的热固性组合物表现出改进的挠性。最大伸长并未显示出与混合物中聚合物的T_g有直接的关系。

实施例7

固化的热固性材料/乳液聚合物混合组合物的弹性域极限作用力(elastic domain limit force)

确定实施例6的固化的热固性材料/乳液聚合物混合组合物的弹性域极限作用力。该作用力给出了固化的热固性材料/乳液聚合物混合物的回弹力的度量(表6)。

表6: 在混合物中使用不同聚合物的固化的热固性材料和固化的热固性材料/乳液聚合物混合组合物的弹性域最大作用力

| 组合物 | | 弹性域极限作用力, 牛 |
|----------|---------------------|-------------|
| 样品 4A | 热固性季戊四醇 | 285.0 |
| 样品 4B(b) | CM-219 EF / 热固性季戊四醇 | 240.0 |
| 样品 4B(c) | E-3318 / 热固性季戊四醇 | 223.0 |
| 样品 4B(d) | EP-6110/ 热固性季戊四醇 | 242.0 |
| 样品 4B(e) | B-58 ER / 热固性季戊四醇 | 165.0 |

混合物中乳液聚合物的含量为20重量%(固体比例), 但是样品4B(b)不同, 其中, 混合物中CM-219的含量为10重量%(固体比例)。

尽管所有的热固性材料/聚合物混合物都能得到固化体系的改进的最大伸长(实施例6), 但是发现高T_g聚合物会受到显著降低的弹性域极限作用力的不利影响。这意味着使用高T_g聚合物的固化的热固性材料/聚合物混合物在最终应用条件下会更加容易得多地发生不可逆的变形(其包括产品的任意挠曲或伸长)。另一方面, 用于固化的热固性材料/聚合物混合物的包含低T_g聚合物的本

发明的混合组合物会使得最终的产物具有更大的挠性和强度，因此在施加物理应力之后，能够回复它们的形状和整体性。

实施例8

总固体量(重量)的测量，

在测量总固体重量的时候，我们使用以下ASTM D-2369方法。

步骤：

1. 对铝盘进行称重，精确至第四位小数。记录下该重量。

2. 称取约0.5克的样品，记录铝盘和样品的重量，精确至第四位小数。注意该样品应当分散在铝盘的表面上：可以用几滴水帮助样品的分散。应当进行两次称量。将该样品置于150°C的烘箱内处理30分钟。

3. 戴着皮质手套，或用钳子将样品从烘箱中取出，使其在恒温和恒定湿度(25 +/-3°C; 50+/-5%的相对湿度)的室内冷却至室温约2分钟。

4. 对铝盘和聚合物进行称重并记录，精确至第四位小数。

5. 使用以下公式确定固体百分含量(固体%)：

干燥之前

$(\text{铝盘和湿样品的重量}) - (\text{铝盘的重量}) = (\text{湿样品的重量})$

干燥之后

$(\text{铝盘和聚合物的重量}) - (\text{铝盘的重量}) = (\text{聚合物的重量})$

然后：

$\text{固体}\% = 100 \times (\text{聚合物的重量}) / (\text{湿样品的重量})$

实施例9

可滴定酸含量的确定

通过以下方法确定可滴定酸，对各种进行研究的乳液聚合物进行一式三份的以下步骤：

注：在处理强酸或强碱(具体来说，在此情况下，为氢氧化钾)的时候应加以适当注意和安全步骤。

1. 所述乳液聚合物样品首先通过以下方式，用强酸离子交换树脂IRN 77 (美国费城罗门哈斯公司)处理：将20克乳液聚合物胶乳与10克去离子水和10克IRN 77混合30分钟。然后使经过离子交换的样品过滤通过细纱布，确定新的固体含量。然后称取各约5克的滴定样品(精确至第四位小数)，用1M的KCl溶液稀释。

2. 然后依照设备步骤用0.5N的氢氧化钾滴定该样品，大体步骤如下：

氢氧化钾滴定步骤选自TitraLab软件。自动滴定器进料线路用0.5N的氢氧化钾冲洗，以清除线路中的任何气泡。将稀释后的经过离子交换的胶乳样品置于样品台上，使电极和搅拌器降低进入样品。从软件菜单选择选项“运行，当前方法(run, current method)”以开始滴定。该方法根据酸官能种类的pKa和环境确定多个终点。设备计算加入的氢氧化钾的累计量，加入的氢氧化钾的摩尔量，以及滴定的酸的毫当量。使用已知的方法，由加入的样品的量反向计算可滴定酸的百分含量。