



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 114364762 B

(45) 授权公告日 2023. 08. 15

|                                                   |                                  |
|---------------------------------------------------|----------------------------------|
| (21) 申请号 202080060383.5                           | (72) 发明人 辛莲兰 金载松 张太荣             |
| (22) 申请日 2020.07.30                               | (74) 专利代理机构 北京金信知识产权代理有限公司 11225 |
| (65) 同一申请的已公布的文献号<br>申请公布号 CN 114364762 A         | 专利代理师 李雪芹 严彩霞                    |
| (43) 申请公布日 2022.04.15                             | (51) Int.Cl.                     |
| (30) 优先权数据<br>10-2019-0105936 2019.08.28 KR       | C09J 123/08 (2006.01)            |
| (85) PCT国际申请进入国家阶段日<br>2022.02.25                 | C09J 127/06 (2006.01)            |
| (86) PCT国际申请的申请数据<br>PCT/KR2020/010055 2020.07.30 | C09J 133/00 (2006.01)            |
| (87) PCT国际申请的公布数据<br>W02021/040253 KO 2021.03.04  | C09J 11/08 (2006.01)             |
| (73) 专利权人 韩华思路信(株)                                | (56) 对比文件                        |
| 地址 韩国首尔                                           | KR 20180121351 A,2018.11.07      |
|                                                   | US 2017015810 A1,2017.01.19      |
|                                                   | CN 102695766 A,2012.09.26        |
|                                                   | 审查员 韩亚琛                          |

权利要求书2页 说明书9页

(54) 发明名称  
水性阻燃粘合剂组合物及其制备方法

(57) 摘要  
本发明涉及一种水性阻燃粘合剂组合物及其制备方法,所述组合物对环境友好,可通过替代有机阻燃剂降低生产成本,改善粘合剂因添加无机阻燃剂的层分离,并表现出优异的粘合力和低温稳定性。

1. 一种水性阻燃粘合剂组合物,包括  
基础树脂;和  
水性聚氯乙烯乳液,  
其中,所述基础树脂选自乙酸乙烯酯-乙烯共聚物、基于聚氨酯的树脂和基于硅的树脂,以及  
以固含量计,以90:10至60:40的重量比包含所述基础树脂和水性聚氯乙烯乳液,  
其中,根据UL94 V的阻燃性规定评价阻燃性时,所述水性阻燃粘合剂组合物的阻燃等级为V0至V1,并且在根据ISO 8510-2的180°剥离试验中,所述水性阻燃粘合剂组合物对铝的剥离强度为23.86至44.88gf/mm。
2. 根据权利要求1所述的水性阻燃粘合剂组合物,其中,以固含量计,以70:30至60:40的重量比包含所述基础树脂和水性聚氯乙烯乳液。
3. 根据权利要求1所述的水性阻燃粘合剂组合物,其中,所述基础树脂为水性乳液。
4. 根据权利要求1所述的水性阻燃粘合剂组合物,其中,所述水性聚氯乙烯乳液中的聚氯乙烯的平均粒径 $D[4,3]$ 为100nm至1 $\mu$ m,重均分子量为45,000至300,000g/mol。
5. 根据权利要求1所述的水性阻燃粘合剂组合物,还包含增塑剂。
6. 根据权利要求5所述的水性阻燃粘合剂组合物,其中,所述增塑剂为分子中包含两个 $C_{4-10}$ 烷基的基于环己烷二羧酸酯的化合物。
7. 根据权利要求5所述的水性阻燃粘合剂组合物,其中,所述增塑剂包括环己烷-1,4-二羧酸二(2-乙基己基)酯、环己烷-1,2-二羧酸二异壬基酯、环己烷-1,2-二羧酸二(2-乙基己基)酯、环己烷-1,4-二羧酸二丁酯或其混合物。
8. 根据权利要求5所述的水性阻燃粘合剂组合物,其中,以固含量计,基于100重量份的所述基础树脂和水性聚氯乙烯乳液的混合物,所述增塑剂的含量为10至30重量份。
9. 根据权利要求1所述的水性阻燃粘合剂组合物,还包含选自引发剂、低分子体、环氧树脂、紫外线稳定剂、抗氧化剂、着色剂、增强剂、消泡剂、发泡剂、有机盐、增稠剂和阻燃剂的添加剂。
10. 一种如权利要求1所述的水性阻燃粘合剂组合物的制备方法,包括以下步骤:  
在水性介质中,将氯乙烯单体单独进行乳液聚合或将氯乙烯单体和可与其共聚的共聚单体的混合物进行乳液聚合,以制备聚氯乙烯分散于所述水性介质中的水性聚氯乙烯乳液;以及  
将所述水性聚氯乙烯乳液与基础树脂以固含量计以10:90至40:60的重量比混合,  
其中,所述基础树脂选自乙酸乙烯酯-乙烯共聚物、基于聚氨酯的树脂和基于硅的树脂。
11. 根据权利要求10所述的方法,其中,所述乳液聚合通过种子乳液聚合进行。
12. 根据权利要求10所述的方法,其中,在将所述水性聚氯乙烯乳液与基础树脂混合时,进一步添加增塑剂。
13. 根据权利要求12所述的方法,其中,所述增塑剂是分子中包含两个 $C_{4-10}$ 烷基的基于环己烷二羧酸酯的化合物。
14. 一种制品,其包含根据权利要求1至9中任一项所述的水性阻燃粘合剂组合物。
15. 根据权利要求14所述的制品,其中,所述制品是粘合剂、粘合膜、装饰片材、地板、人

造革或玩具。

## 水性阻燃粘合剂组合物及其制备方法

### 技术领域

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2019年8月28日向韩国知识产权局提交的第10-2019-0105936号韩国专利申请的权益,其公开内容以引用的方式整体并入本文。

[0003] 本发明涉及一种水性阻燃粘合剂组合物及其制备方法,更具体地,涉及一种水性阻燃粘合剂组合物及其制备方法,所述组合物可通过替代有机阻燃剂来降低生产成本,改善粘合剂因添加无机阻燃剂的层分离,并表现出优异的粘合力和低温稳定性。

### 背景技术

[0004] 目前使用的粘合剂大多是使用有机溶剂的粘合剂。然而,随着内外环境监管的加强和工艺清洁需求的增加,水分散性粘合剂由于在降低生产成本和提高生产率方面的优势,需求日渐增加。

[0005] 如果将现有的基于有机溶剂的粘合剂替换为水性粘合剂,以水为连续介质,不仅可以降低生产成本,而且由于混合处理方便,可提高可加工性,而且可以省略工作环境的清洗和后处理过程。

[0006] 作为水性粘合剂,建议使用聚合物乳液、偏二氯乙烯乳液、氯乙烯丙烯酸酯共聚物乳液或氯乙烯乙烯乙酸乙烯酯共聚物乳液等形式的基于氯丁二烯胶乳的粘合剂。然而,在单独使用这些聚合物乳液的情况下,可能无法实现阻燃性。

[0007] 因此,为了实现阻燃性,提出了使用有机或无机阻燃剂的方法。有机阻燃剂主要分为基于磷的、基于氮的阻燃剂等非卤素类阻燃剂,基于溴的、基于氯的阻燃剂等卤素类阻燃剂,而无机阻燃剂分为氢氧化铝、氢氧化镁等基于金属氢氧化物的阻燃剂和基于锑的阻燃剂。

[0008] 有机阻燃剂虽然具有优异的阻燃效果,但价格昂贵,而且一些有机阻燃剂,特别是基于溴的阻燃剂具有对人体有害的问题。并且,由于无机阻燃剂的使用量过多,随着时间的推移,可能会分离或沉淀,因此无法进行操作或可能需要额外的混合过程。

### 发明内容

[0009] 技术问题

[0010] 本发明的目的在于提供一种水性阻燃粘合剂组合物及其制备方法,所述组合物环境友好,可通过替换有机阻燃剂降低生产成本,改善粘合剂因添加无机阻燃剂的层分离,并表现出优异的粘合力和低温稳定性。

[0011] 技术方案

[0012] 为了实现该目的,根据本发明的一个方面,提供了一种水性阻燃粘合剂组合物,其包含基础树脂;和水性聚氯乙烯乳液,其中所述基础树脂选自乙酸乙烯酯-乙烯共聚物、基于丙烯酸的树脂、基于聚氨酯的树脂和基于硅的树脂,并且以固含量计,以90:10至10:90的重量比包含所述基础树脂和水性聚氯乙烯乳液。

[0013] 根据本发明的另一方面,提供了一种制备所述水性阻燃粘合剂组合物的方法,包括以下步骤:在水性介质中将氯乙烯单体单独进行乳液聚合或将氯乙烯单体和可与其共聚的共聚单体的混合物进行乳液聚合,制备聚氯乙烯分散在所述水性介质中的水性聚氯乙烯乳液;以及将所述水性聚氯乙烯乳液和基础树脂以固含量计以10:90至90:10的重量比混合,其中所述基础树脂选自乙酸乙烯酯-乙烯共聚物、基于丙烯酸的树脂、基于聚氨酯的树脂和基于硅的树脂。

[0014] 有益效果

[0015] 本发明的水性阻燃粘合剂组合物对环境友好,可通过替换有机阻燃剂降低生产成本,改善粘合剂因添加无机阻燃剂的层分离,并表现出优异的粘合力 and 低温稳定性。因此,该粘合剂组合物可以应用于建筑、各种工业等各种领域,具体而言,它可以有效地应用于建筑/工业粘合剂、粘合膜、装饰片材、地板、人造革或玩具,等等。

### 具体实施方式

[0016] 本文所用术语仅用于解释具体实施方式,并不用于限制本发明。单数表达包括其复数表达,除非明确说明或从上下文中明显看出并非如此。

[0017] 如本文所用,术语“包括”、“配备”或“具有”等旨在指定实践特征、数量、步骤、结构元素或其组合的存在,并且它们不旨在排除一种或多种其他特征、数量、步骤、结构元素或其组合的存在或添加的可能性。

[0018] 尽管可以对本发明进行各种修改并且本发明可以具有各种形式,但是下面将详细说明和解释具体示例。然而,应当理解,这些并不意图将本发明限制于具体公开,而是在不背离本发明的精神和技术范围的情况下,本发明包括其所有修改、等同物或替换形式。

[0019] 在下文中,将详细解释根据本发明的具体实施方式的水性阻燃粘合剂组合物及其制备方法。

[0020] 本发明人证实,在制备水性粘合剂组合物时,如果将水性聚氯乙烯类乳液与基础树脂混合,则可在不使用阻燃剂或减少阻燃剂用量的情况下表现出优异的阻燃性,此外,通过使用环境友好型基于环己烷二羧酸酯的增塑剂作为加工助剂,可以增强粘合力,并提高低温稳定性,从而完成了本发明。

[0021] 具体地,根据本发明的一个实施方式的水性阻燃粘合剂组合物包含:

[0022] 基础树脂,其选自乙酸乙烯酯-乙烯共聚物、基于丙烯酸的树脂、基于聚氨酯的树脂和基于硅的树脂;和

[0023] 水性聚氯乙烯乳液,以固含量计,两者重量比为90:10至10:90。

[0024] 在所述水性阻燃粘合剂组合物中,所述水性聚氯乙烯乳液是一种聚氯乙烯分散在水中的水分散性乳液,由于聚氯乙烯的分子结构包含氯基团,因此其本身表现出优异的阻燃性,当包含在粘合剂组合物中时,可以表现出比其他水性基础树脂更优异的阻燃性。

[0025] 在整个说明书中,“聚氯乙烯”是指基于氯乙烯的单体单独的,或基于氯乙烯的单体和可以与其共聚的共聚单体的(共)聚合物。另外,也可以通过混合悬浮剂、缓冲剂、聚合引发剂等,进行微悬浮聚合、乳液聚合或微乳液聚合等来制备所述聚氯乙烯。

[0026] 作为可以与氯乙烯单体共聚的共聚单体,例如,可以提及的有基于乙烯基酯的单体,包括乙烯乙酸乙烯酯单体、丙酸乙烯基单体;基于烯烃的单体,包括乙烯、丙烯、异丁基

乙烯基醚和卤代烯烃;基于甲基丙烯酸酯的单体,包括甲基丙烯酸烷基酯;无水马来酸单体;丙烯腈单体;苯乙烯单体;卤化聚偏乙烯,等等,也可以混合它们中的一种或多种来制备与氯乙烯单体的共聚物。然而,本发明不限于此,并且根据水性阻燃粘合剂组合物的所需性能或用途,可以使用通常用于通过与氯乙烯单体的聚合反应形成共聚物的单体而没有特别限制。

[0027] 此外,在聚合反应过程中,可以通过控制聚合条件来控制聚氯乙烯的玻璃化转变温度、粒径等性质。

[0028] 此外,虽然所要求的聚氯乙烯的玻璃化转变温度( $T_g$ )可根据粘合基材的不同而不同,例如,聚氯乙烯的玻璃化转变温度可以为 $-20^{\circ}\text{C}$ 以上, $80^{\circ}\text{C}$ 以下。更具体而言,可以为 $20^{\circ}\text{C}$ 以上, $60^{\circ}\text{C}$ 以下。

[0029] 在本发明中,聚氯乙烯的玻璃化转变温度可以使用DSC(差示扫描量热仪)测量。

[0030] 并且,聚氯乙烯以分散在水中的颗粒形式存在,平均粒径( $D[4,3]$ )为 $100\text{nm}$ 至 $1\mu\text{m}$ ,更具体而言为 $100\text{nm}$ 至 $0.5\mu\text{m}$ 。平均粒径小于 $100\text{nm}$ 时,颗粒稳定性降低,由此,由于聚氯乙烯颗粒间的凝聚,在乳液中的分散性降低,而平均粒径大于 $1\mu\text{m}$ 时,保存稳定性降低,干燥后颗粒的内聚力可能会降低,因此有可能会使粘合性劣化。

[0031] 在本发明中,聚氯乙烯的平均粒径( $D[4,3]$ )为颗粒的体积加权平均值,可以通过激光衍射法测量。具体而言,将被测量颗粒分散在分散介质中后,将其导入MasterSizer 3000等激光衍射式粒度分析仪,当颗粒通过激光束时,测量因粒径而产生的衍射图的差异,并计算粒径分布。

[0032] 此外,聚氯乙烯的重均分子量( $M_w$ )可以为 $45,000$ 至 $300,000\text{g/mol}$ ,更具体地为 $50,000$ 至 $130,000\text{g/mol}$ 。在上述重均分子量范围内,其在乳液中的分散性优异,因此可以提高机械稳定性。

[0033] 本发明中,聚氯乙烯的重均分子量( $M_w$ )为标准聚苯乙烯换算值,可采用凝胶渗透色谱法测量。具体而言,作为GPC装置,使用Agilent 1200/Malvern TDA302,以及使用PLgel Mixed-B(Polymer Laboratories, $10\mu\text{m}$ , $3\times 300\text{mm}$ )柱。其中,测量温度为 $45^{\circ}\text{C}$ ,以THF(四氢呋喃)为溶剂,流速控制在 $1\text{mL/min}$ 。使用THF制备浓度为 $4\text{mg/mL}$ 的聚合物样品,然后在室温下溶解8小时进行预处理,并以 $200\mu\text{L}$ 的量引入装置中。使用聚苯乙烯标准样品形成的校准曲线,得到 $M_w$ 值。其中,聚苯乙烯标准样品的重均分子量为 $1,480\text{g/mol}$ 、 $2,340\text{g/mol}$ 、 $8,450\text{g/mol}$ 、 $19,760\text{g/mol}$ 、 $38,100\text{g/mol}$ 、 $70,950\text{g/mol}$ 、 $139,400\text{g/mol}$ 、 $271,000\text{g/mol}$ 、 $591,000\text{g/mol}$ 和 $1,730,000\text{g/mol}$ 。

[0034] 同时,在水性阻燃粘合剂组合物中,基础树脂可以是乙酸乙烯酯-乙烯(VAE)共聚物、基于丙烯酸的树脂、基于橡胶的树脂、基于聚氨酯的树脂和基于硅的树脂等。与现有的合成橡胶胶乳相比,这些基础树脂不使用基于溴的阻燃剂,因此对环境友好。

[0035] 在基础树脂中,乙酸乙烯酯-乙烯(VAE)共聚物是优选的,因为它与水性聚氯乙烯乳液具有优异的相容性以及优异的粘合性能。

[0036] 此外,基础树脂可以是基础树脂颗粒分散在水性介质,特别是水中的水性乳液。其中,优选基础树脂的平均粒径( $D[4,3]$ )为 $100\text{nm}$ 至 $1.5\mu\text{m}$ ,更具体为 $500\text{nm}$ 至 $1.2\mu\text{m}$ 。如果平均粒径小于 $100\text{nm}$ ,则颗粒稳定性可能会降低,如果大于 $1.5\mu\text{m}$ ,则干燥后颗粒的内聚力可能会降低,因此粘合性可能会劣化。

[0037] 同时,在本发明中,基础树脂的平均粒径( $D[4,3]$ )可以根据光学显微镜、光散射法、激光衍射法等常见的粒径分布测量方法测量,具体而言,可以使用Zetasizer或Master Sizer(Malvern)进行测量。更具体而言,可以通过与聚氯乙烯的平均粒径测量方法相同的方法和条件进行测量。

[0038] 此外,基础树脂可以具有100,000g/mol以上且700,000g/mol以下的重均分子量。如果重均分子量小于100,000g/mol,则内聚力可能会降低,因此耐久性可能会降低,如果重均分子量大于700,000g/mol,则粘合性可能会劣化,或者由于粒径或粘度增加涂布性可能会降低。

[0039] 在本发明中,基础树脂的重均分子量( $M_w$ )是通过凝胶渗透色谱法测量的聚苯乙烯换算值。具体而言,可以使用PLgel MIX-B 300mm柱(Polymer Laboratories)和Waters PL-GPC220装置进行测量,其中测量温度为160℃,以四氢呋喃或1,2,4-三氯苯为溶剂,流速控制在1mL/min。制备浓度为10mg/10mL的基础树脂样品,然后以200 $\mu$ L的量引入装置中。使用聚苯乙烯标准样品形成的校准曲线,得出 $M_w$ 值,其中聚苯乙烯标准样品的重均分子量为190,000g/mol。

[0040] 例如,在乙酸乙烯酯-乙烯(VAE)共聚物被用作基础树脂的情况下,乙酸乙烯酯-乙烯共聚物可以是,基于所述共聚物的总重量,采用40至60wt%的聚乙烯醇通过乳液聚合10-20wt%的乙烯和30至50wt%的乙酸乙烯酯而制备的乳液共聚物。

[0041] 又例如,在使用基于丙烯酸的树脂作为基础树脂的情况下,基于丙烯酸的树脂可以是包含基于(甲基)丙烯酸酯的单体和可交联单体的单体混合物的聚合物。

[0042] 基于(甲基)丙烯酸酯的单体的种类没有特别限定,例如可以使用(甲基)丙烯酸烷基酯。在这种情况下,如果单体中所含的烷基过长,则固化物的内聚力可能会降低,玻璃化转变温度或粘合性可能难以控制,因此,可以使用具有C1-14烷基,优选C1-8烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯。作为这样的单体的例子,可以提及的有(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)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)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基丁酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯或(甲基)丙烯酸异壬酯等,并且可以使用它们中的一种或它们的混合物。

[0043] 此外,单体混合物中所含的可交联单体是指分子中同时具有可共聚官能团(例如碳-碳双键)和可交联官能团的单体,这些单体可以为聚合物提供能与多官能交联剂反应的可交联官能团。

[0044] 作为可交联单体的例子,可以提及的有含羟基的单体、含羧基的单体或含氮单体等,可以使用它们中的一种或它们的混合物。在本发明中,优选使用含羧基的单体作为可交联单体,但不限于此。

[0045] 作为含羟基的单体的例子,可以提及的有(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟丁酯、(甲基)丙烯酸6-羟己酯、(甲基)丙烯酸8-羟辛酯、(甲基)丙烯酸2-羟乙二醇酯或(甲基)丙烯酸2-羟丙二醇酯等;作为含羧基的单体的例子,可以提及的有丙烯酸、甲基丙烯酸、2-(甲基)丙烯酰氧基乙酸、3-(甲基)丙烯酰氧基丙酸、4-(甲基)丙烯酰氧基丁酸、丙烯酸二聚体、衣康酸或马来酸等;作为含氮单体的例子,可以提及的有(甲基)丙烯酸2-异氰基乙酯、(甲基)丙烯酸3-异氰基丙酯、(甲基)丙烯酸4-异氰基丁酯、

(甲基)丙烯酸酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮或N-乙烯基己内酰胺等,但不限于此。

[0046] 基于单体混合物的总重量,单体混合物可以包含80至99.9wt%的基于(甲基)丙烯酸酯的单体和0.1至20wt%的可交联单体,优选地,90至99.9wt%的基于(甲基)丙烯酸酯的单体和0.1至10wt%的可交联单体。

[0047] 含有上述成分的基础树脂的制备方法没有特别限定,例如可以通过溶液聚合、光聚合、本体聚合、悬浮聚合或乳液聚合等常见的聚合方法来制备。在本发明中,水分散性基础树脂优选通过悬浮聚合或乳液聚合制备,更优选通过乳液聚合制备。

[0048] 基础树脂可以与水性聚氯乙烯乳液一起以固含量计以90:10至10:90(基础树脂:水性聚氯乙烯乳液)的重量比包含。如果基础树脂的含量小于10重量份,水性聚氯乙烯乳液的含量大于90重量份,则粘合性能可能会变差,如果基础树脂的含量大于90重量份,水性聚氯乙烯乳液的含量小于10重量份,则阻燃性可能会降低。

[0049] 考虑到通过控制基础树脂和水性聚氯乙烯乳液的含量比来改善粘合性和阻燃性的优异效果,更具体地,可以以固含量计以60:40至90:10的重量比,或70:30至85:15的重量比包含基础树脂和水性聚氯乙烯乳液。

[0050] 此外,根据本发明的一个实施方式的水性阻燃粘合剂组合物可以进一步包含增塑剂。

[0051] 增塑剂具体可以是包含两个 $C_{4-10}$ 烷基的基于环己烷二羧酸酯的化合物。

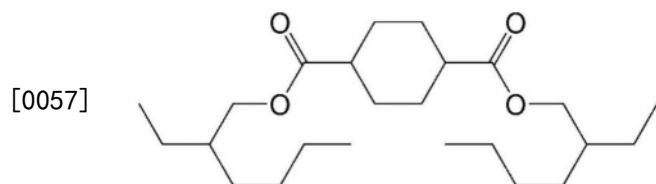
[0052] 在基于环己烷二羧酸酯的化合物中,两个烷基可以彼此相同或不同。具体地,两个烷基可以彼此相同,并且可以分别为 $C_{4-10}$ 烷基,更具体地,两个烷基可以分别为 $C_{4-8}$ 直链烷基,例如正丁基;或 $C_{6-10}$ 支链烷基,例如乙基己基、异壬基等。

[0053] 如果粘合剂组合物中包含基于环己烷二羧酸酯的化合物,则可以降低 $T_g$ ,并且可以表现出增稠效果。并且,由于优异的耐寒性,可以提高粘合剂组合物的粘合性能和低温稳定性。

[0054] 作为更具体的例子,可以提及的有环己烷-1,4-二羧酸二(2-乙基己基)酯(DEHCH)、环己烷-1,2-二羧酸二异壬酯(DINCH)、环己烷-1,2-二羧酸二(2-乙基己基)酯(DOCH),或环己烷-1,4-二羧酸二丁酯(DBCH)等,并且可以使用它们中的一种或它们的混合物。

[0055] 其中,DEHCH是由以下化学式1表示的化合物,其不仅具有优异的改善粘合性能和低温稳定性的效果,而且具有低室温和低温粘度,从而实现优异的涂布性能。并且,与现有的基于邻苯二甲酸酯的增塑剂相比,它可以最大限度地减少挥发性有机化合物的产生。

[0056] [化学式1]



[0058] 以固含量计,基于100重量份的基础树脂和水性聚氯乙烯乳液的混合物,增塑剂的含量可以为10至30重量份。如果增塑剂的含量小于10重量份,则由于包含增塑剂而改善粘合性能和低温稳定性的效果可能不显著,如果增塑剂的含量大于30重量份,则粘合剂的剪切强度会降低。考虑到通过控制含量的优异改进效果,更优选地,基于100重量份的基础树

脂和水性聚氯乙烯乳液的混合物,增塑剂的含量可为20至30重量份。

[0059] 此外,根据本发明实施方式的水性阻燃粘合剂组合物还可以包含添加剂,例如选自交联剂、引发剂、低分子量体、环氧树脂、紫外线稳定剂、抗氧化剂、着色剂、增强剂、消泡剂、增塑剂、发泡剂、有机盐、增稠剂和阻燃剂中的一种或多种。添加剂可以根据基于氯乙烯的树脂组合物待改进的性质而适当选择。

[0060] 水性阻燃粘合剂组合物可以通过包括以下步骤的方法制备:在水性介质中,使氯乙烯单体单独进行乳液聚合或种子乳液聚合或使氯乙烯单体和可与其共聚的共聚单体的混合物进行乳液聚合或种子乳液聚合,以制备聚氯乙烯分散在水性介质中的水性聚氯乙烯乳液(步骤1);将水性聚氯乙烯乳液与基础树脂以固含量计以10:90至90:10的重量比混合(步骤2)。

[0061] 以下,将根据各步骤对制备方法进行说明,水性阻燃粘合剂组合物的制备步骤1为制备水性聚氯乙烯乳液的步骤。

[0062] 具体地,所述水性聚氯乙烯乳液可以通过氯乙烯单体单独或氯乙烯单体与可与其共聚的共聚单体的混合物在水性介质中,同时加入乳化剂和聚合引发剂进行乳液聚合或种子乳液聚合来制备。

[0063] 其中,氯乙烯单体及与其可共聚的共聚单体如前所述。

[0064] 此外,作为乳化剂,可以单独或组合使用阴离子乳化剂或非离子乳化剂。作为阴离子乳化剂,可以使用羧酸、烷基磺酸、烷基苯磺酸、 $\alpha$ -烯炔磺酸或磷酸烷基酯等。作为非离子型乳化剂,可以使用聚氧乙烯醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、聚氧乙烯烯基醚、聚氧乙烯衍生物、甘油脂肪酸醚、聚氧乙烯烯基醚、聚氧乙烯衍生物、甘油脂肪酸酯、脱水山梨糖醇脂肪酸酯、聚氧乙烯脂肪酸酯、基于硅的乳化剂等。

[0065] 可以在聚合前一刻将乳化剂加入到水性介质中,或在聚合过程中连续加入到水性介质中。或者,也可以在聚合反应结束后将其添加到胶乳中,根据需要可以并用上述方法。

[0066] 此外,在乳液聚合或种子乳液聚合中,可以根据需要进一步使用分散助剂。

[0067] 分散助剂用于维持胶乳的稳定性,具体而言,可以使用月桂醇、肉豆蔻醇、硬脂醇等高级醇,或月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸等高级脂肪酸。

[0068] 另外,作为乳液聚合或种子乳液聚合中使用的聚合引发剂,可以使用过硫酸铵、过硫酸钾、过硫酸钠、过氧化氢等水溶性聚合引发剂,根据需要可以并用亚硫酸钠、钠、抗坏血酸等还原剂。

[0069] 另外,作为水性介质,可以使用蒸馏水、去离子水等水。

[0070] 通过混合上述成分并进行聚合反应,可以制备细颗粒分散在水性介质、特别是水中的水性聚氯乙烯乳液(或氯乙烯树脂胶乳)。

[0071] 聚合结束后,还可以任选地进一步进行未反应单体的除去工序,聚合条件可以根据要实现的聚氯乙烯的性质适当改变。

[0072] 此外,尽管根据聚合方法而有所不同,但在水性聚氯乙烯乳液中,包含聚氯乙烯的固含量可为约30wt%至约60wt%。

[0073] 接下来,步骤2是将步骤1中制备的水性聚氯乙烯乳液与基础树脂混合的步骤。

[0074] 其中,基础树脂的种类和混合比例如前所述,可以按照常用方法进行混合。

[0075] 此外,在将水性聚氯乙烯乳液与基础树脂混合时,可以进一步添加增塑剂,增塑剂

的种类和含量如前所述。

[0076] 根据上述制备方法制备的水性阻燃粘合剂组合物可以在不使用普通阻燃剂的情况下表现出优异的阻燃性。具体地,当根据UL94 V的阻燃性规定评估阻燃性时,粘合剂组合物可以表现出V0或V1的阻燃等级。因此,可以通过替换现有的有机阻燃剂来降低生产成本,并且可以改善由于添加无机阻燃剂而导致的粘合剂的层分离。

[0077] 此外,水性阻燃粘合剂组合物可以表现出优异的粘合力 and 低温稳定性。具体而言,在根据ISO 8510-2的180°剥离试验中,粘合剂组合物对铝的剥离强度为15gf/mm以上,或15至50gf/mm。并且,即使在-4℃和-15℃保存1天后,也不会生成因聚集而产生的团块。

[0078] 因此,水性阻燃粘合剂组合物是环境友好的,可用于需要优异的阻燃性、粘合力 and 低温稳定性的各个领域,例如建筑、工业等。

[0079] 因此,根据本发明的另一方面,提供了一种包含所述水性阻燃粘合剂组合物的制品。该组合物具体可以是用于建筑/工业的粘合剂、粘合剂膜、装饰片材、地板、人造皮革或玩具等。

[0080] 在下文中,将通过以下实施例更详细地解释本发明。然而,这些实施例仅作为本发明的说明而呈现,本发明的范围不限于此。

[0081] <水性PVC乳液的制备>

[0082] 制备例

[0083] 在高压反应器中混合并引入76kg去离子水、39.55kg氯乙烯单体和16.95kg乙酸乙烯酯单体,然后在反应器温度65℃下进行乳液聚合以制备氯乙烯/乙酸乙烯酯共聚物分散在水中的水性聚氯乙烯乳液。

[0084] 制备的水性聚氯乙烯乳液中的聚氯乙烯的T<sub>g</sub>为60℃,平均粒径(D[4,3])为180nm,重均分子量为75,000g/mol,乳液的固含量为43wt%。

[0085] <水性阻燃粘合剂组合物的制备>

[0086] 实施例1

[0087] 将作为基础树脂的水性VAE乳液(VINNAPAS<sup>TM</sup> EP 706,Wacker Chemie AG制造,平均粒径(D[4,3])1μm,T<sub>g</sub> 5℃)与制备例中制备的水性PVC乳液以固含量计以70:30的重量比混合,以制备水性阻燃粘合剂组合物。

[0088] 实施例2

[0089] 将作为基础树脂的水性VAE乳液(VINNAPAS<sup>TM</sup> EP 706,Wacker Chemie AG制造)与制备例中制备的水性PVC乳液以固含量计以70:30的重量比混合,以及基于100重量份的所得混合物,以固含量计,额外混合20重量份的1,4-DEHCH作为增塑剂,以制备水性阻燃粘合剂组合物。

[0090] 实施例3

[0091] 将作为基础树脂的水性VAE乳液(VINNAPAS<sup>TM</sup> EP 706,Wacker Chemie AG制造)与制备例中制备的水性PVC乳液以固含量计以90:10的重量比混合,以制备水性阻燃粘合剂组合物。

[0092] 实施例4

[0093] 将作为基础树脂的水性VAE乳液(VINNAPAS<sup>TM</sup> EP 706,Wacker Chemie AG制造)与制备例中制备的水性PVC乳液以固含量计以60:40的重量比混合,以制备水性阻燃粘合剂组

合物。

[0094] 实施例5

[0095] 将作为基础树脂的水性基于丙烯酸树脂乳液(WJP-8100F™, Woojin Chem制造, 平均粒径(D[4,3])170nm, Tg 5℃, 重均分子量120,000g/mol)与制备例中制备的水性PVC乳液以固含量计以70:30的重量比混合, 以制备水性阻燃粘合剂组合物。

[0096] 比较例1

[0097] 将实施例1中使用的水性VAE乳液(VINNAPAS™ EP 706, Wacker Chemie AG制造)用作粘合剂组合物, 而不混合水性PVC乳液。

[0098] 比较例2

[0099] 除了不使用水性PVC乳液以外, 通过与实施例2相同的方法制备粘合剂组合物。

[0100] 实验例

[0101] 对于实施例和比较例中制备的粘合剂组合物, 阻燃性、粘合力 and 低温稳定性评价如下。结果如表2所示。

[0102] (1) 阻燃性: 阻燃等级根据UL94 V (Vertical Burning Test) 阻燃性规定以125×13×1mm条形样品测量, 并按照下表1中描述的标准进行评价。

[0103] <阻燃性评价标准>

[0104] 【表1】

|        |                  |      |      |      |
|--------|------------------|------|------|------|
| [0105] |                  | V0   | V1   | V2   |
|        | 独立燃烧时间           | ≤10秒 | ≤30秒 | ≤30秒 |
|        | 第二次火焰施加后的燃烧和余辉时间 | ≤30秒 | ≤60秒 | ≤60秒 |
|        | 滴加点燃棉球           | 否    | 否    | 是    |
|        | 阻燃性评价            | 极好   | 良好   | 非常差  |

[0106] (2) 粘合力(剥离强度): 按照180°剥离试验法(ISO 8510-2)测定。

[0107] (3) 低温稳定性: 将实施例和比较例中制备的各个粘合剂组合物分别在-4℃和-15℃的烘箱中存放1天, 然后确认组合物的状态和粘度。

[0108] <评价标准>

[0109] 极好: 组合物的状态和粘度均正常

[0110] 平均: 组合物的粘度变化(可用水平)

[0111] 差: 组合物中由于聚集而产生团块(不可用水平)

[0112] 【表2】

|        |             |        |       |       |       |       |       |       |       |
|--------|-------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| [0113] |             |        | 实施例1  | 实施例2  | 实施例3  | 实施例4  | 实施例5  | 比较例1  | 比较例2  |
|        | 阻燃性         |        | V0    | V0    | V1    | V0    | V1    | V2    | V2    |
|        | 剥离强度(gf/mm) | 金属(Al) | 23.86 | 25.18 | 44.88 | 25.97 | 17.05 | 25.43 | 15.68 |
|        | 低温稳定性       | -4℃    | 平均    | 极好    | 平均    | 极好    | 极好    | 差     | 平均    |
|        |             | -15℃   | 平均    | 平均    | 平均    | 平均    | 极好    | 差     | 平均    |

[0114] 作为实验结果, 其中水性PVC乳液与基础树脂混合的实施例1至5的粘合剂组合物显示出与其中包含相同基础树脂但未引入水性PVC乳液的比较例1和2的粘合剂组合物相比

相同或更好的阻燃性和剥离强度,同时表现出显著改善的阻燃性。

[0115] 此外,在实施例1的组合物中另外添加增塑剂的实施例2的情况下,与实施例1和比较例2相比,剥离强度显著增加。由此可以确认,可以通过包含增塑剂来提高粘合力。

[0116] 同时,在与实施例1相比水性PVC乳液的含量降低的实施例3的粘合剂组合物的情况下,与实施例1相比,阻燃性改进效果明显下降,但与其中不包括水性PVC乳液的比较例1以及其中包括增塑剂的比较例2相比,显示出改进的阻燃性。另外,就剥离强度而言,与比较例1和2相比,表现出显著改善的效果,在低温稳定性方面,与比较例1相比,表现出改善的效果。

[0117] 此外,在与实施例1相比水性PVC乳液含量增加的实施例4的情况下,与比较例1和2相比,显示出显著改善的阻燃性和低温稳定性,但由于基础树脂的含量降低,剥离强度明显降低。

[0118] 此外,其中改变了基础树脂种类的实施例5的粘合剂组合物表现出显著改善的低温稳定性,并且还表现出改善的对金属的剥离强度。