

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

美國；2005/10/19；11/254,099

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

發明所屬之技術領域

本發明涉及基於乙烯酯的聚合物乳膠組合物，其可在基本上沒有保護性膠體以及在沒有或有少量界面活性劑的存在下通過自由基乳化聚合獲得，本發明還涉及製備該乳膠組合物的方法。本發明還涉及摻入了所述基於乙烯酯的聚合物乳膠組合物的分散液、包含所述分散液的產品以及所述分散液各種用途。

先前技術

基於乙烯酯的聚合物乳膠組合物，尤其是基於乙酸乙烯酯/乙烯的聚合物乳膠組合物在本領域中是公知的。這些組合物已經被製備並在數十年前就被用作粘合劑，尤它是用於紙和包裝、木材膠、油漆、塗料和油墨、用於處理皮革、或用於粘合織物，尤它是非織造織物。

拋棄式使用的非織造產品的銷量在過去獲得了快速增長，由此強化了對改善用於粘合這些非織造織物的乳膠聚合物的興趣。粘合的非織造產品的濕拉伸強度尤其重要，因為這在消費者接受和使用中是一個重要的因素。這些非織造織物例如包括尿布、衛生棉、醫用罩衣、擦布、桌布或其他產品，它們在濕態下需要一定的拉伸強度。

由乙酸乙烯酯、乙烯和交聯劑，主要是 N-羥甲基丙烯醯胺製得的乳液共聚物，當被施加於非紡織基材時，在水和有機溶劑存在下經常表現出無法接受的強度損失。此

外，它們通常具有無法接受的短的貯藏壽命，或缺乏乳膠穩定性。此外，它們可能不能給基材提供足夠的粘合強度。這些缺點限制了這些配方在許多商業和工業應用中的使用。因此，非織造織物行業正在尋找一種可以克服這些限制的用作粘合劑的乳膠組合物。

現已開發了許多配方，試圖克服與乙酸乙烯酯/乙烯(VAE)乳液有關的上述問題。最成功的方法是使用 N-羥甲基丙烯醯胺作為共聚單體用於乙酸乙烯酯和乙烯的交聯。在乙酸乙烯酯和乙烯的乳化聚合期間，通過使用界面活性劑和/或保護性膠體，所得分散液的膠體穩定性已經被解決。本領域的實例包括美國專利申請公開號 2003/0,176,133；美國專利號 3,380,851；3,345,318；3,440,200；4,332,850 和 5,109,063；德國待審公開號 25 12 589；42 40 731 (相應於 EP 672,073)；44 32 945 (相應於 US 5,763,033)；或 196 31 935 (相應於 US 6,174,568)；和歐洲專利申請 0 609 849。

在這些組合物中使用某些界面活性劑，尤它是當在油漆、塗料、油墨、粘合劑或粘合非織造布的配方中使用時，最近已被確定為對環境可能造成影響。因此，人們試圖避免使用用於穩定基於乙酸乙烯酯的聚合物乳膠組合物的界面活性劑。在很多情況下，通過保護性膠體而不是界面活性劑或通過保護性膠體加界面活性劑來提供穩定化。相應領域的實例包括德國待審公開號 4113 839 (相應於 CA 2066988)；102 04234；4032 096 (相應於 CA 2053005)；和

19821 774；歐洲專利申請 1 392 744 (相應於 US 專利申請公開號 2004-0132939)；和 0 727 441 (相應於美國專利號 5,889,101)；和 US 專利號 4,440,897；4,316,830；6,117,960；4,745,025；和 3,954,724。使用保護性膠體增加了體系的複雜性，增加了成本，並且可能造成其他所希望的性能的惡化。例如，它可能造成粘合的非織造織物發黃。

鑒於上述原因，本發明的目的是提供一種基於乙酸乙烯酯的聚合物乳膠，其基本上不含保護性膠體，同時其基本上不含界面活性劑或僅包含少量的界面活性劑。本發明的另一目的是提供一種基於乙烯酯的聚合物乳膠，當被用來粘合非織造織物時，其可以改善粘合產品的濕拉伸強度。

發明內容

這些目的被本發明實現了以及本領域的其他缺點被本發明克服了。因此，本發明的第一方案是提供一種基於乙烯酯的聚合物乳膠組合物，其可通過乙烯酯單體、乙烯單體和後交聯單體的自由基乳化聚合而獲得，其中所述的乳膠組合物基本上不含保護性膠體並且含有占單體總重量 0-0.1 重量%的界面活性劑。最優選地，所述的乳膠組合物不包含界面活性劑。

在一種實施方案中，本發明的乳膠組合物包含

20-96 重量%或 40-96 重量%，優選 40-95.3 重量%，更優選 60-93.3 重量%的乙烯酯單體，

3-60 重量%或 3-40 重量%，優選 5-30 重量%的乙烯單

體，

1-20 重量%，優選 1-10 重量%的後交聯單體，

0-5 重量%，優選 0.2-2 重量%的乙烯基磺酸單體，和

0-5 重量%，優選 0.5-2 重量%的不飽和羧酸單體，其中所有的百分比都基於單體的總重量。在此實施方案中，基於單體的總重量，所述的界面活性劑的含量甚至可以最高達 1.0 重量% (1.0 重量%)，優選最高達 0.5 重量% (0.5 重量%)。

所述的乳膠組合物可以進一步包含：

(f) 基於單體的總重量，0-30 重量%的至少一種選自單體 X、Y 和 Z 的可共聚的單體，

其中：

(i) 所述單體 X 選自丙烯酸 C₁₋₁₀ 烷基酯單體及其混合物，

(ii) 所述單體 Y 選自乙烯基-C₅₋₁₈ 醯基酯、不飽和二羧酸 C₁₋₁₀ 單-和二烷基酯、不飽和二羧酸酐、不飽和二羧酸單鹵化物或二醯鹵及其混合物，和

(iii) 所述單體 Z 選自單烯屬不飽和的水溶性的官能化單體、多烯屬不飽和的預交聯單體、鏈轉移劑及其混合物。

在第二方案中，本發明提供一種通過在含水介質中的乙烯酯單體、乙烯單體和後交聯單體的自由基乳化聚合來製備基於乙烯酯的聚合物乳膠組合物的乳化聚合方法，該方法基本上在沒有任何保護性膠體的情況下以及在 0-0.1 重量%的界面活性劑(基於單體的總重量)的存在下進行。優選

地，在聚合期間不存在界面活性劑。

在一種優選的實施方案中，該方法是半連續的乳化聚合，包括(i)第一階段，它提供最初的反應器物料，包括部分單體，(ii)第二階段，它將任何剩餘的單體和任選的聚合引發劑體系在聚合條件下以一次進料或多次進料方式加入到最初的物料中。

更優選地，在所述的半連續方法中，向最初的反應器中加入物料，其包括一種水相，該水相含有

- 乙烯酯單體總量的至少一部分，
- 至少部分的，但是優選全部的乙烯單體，
- 至少一部分後交聯單體，和
- 如果存在的話，至少一部分，但優選所有的乙烯基磺酸單體。

本發明還提供一種通過在含水介質中的乙烯酯單體、乙烯單體和後交聯單體的半連續自由基乳化聚合來製備基於乙烯酯的聚合物乳膠組合物乳化聚合的方法，該方法基本上在沒有添加任何的保護性膠體的情況下以及在 1.0 重量%的界面活性劑(基於單體的總重量)的存在下進行。其中所使用的單體包含：

20-96 重量%或 40-96 重量%，優選 40-95.3 重量%的乙烯酯單體，

3-60 重量%或 3-40 重量%，優選 5-30 重量%的乙烯單體，

1-20 重量%，優選 1-10 重量%的後交聯單體，

0-5 重量%，優選 0.2-2 重量%的乙烯基磺酸單體，

0-5 重量%，優選 0.5-2 重量%的不飽和羧酸單體，和

(f) 0-30 重量%，優選 1-10 重量%的至少一種選自單體 X、Y 和 Z 的可共聚的單體，

其中所有百分比都基於單體的總重量，並且單體的總重量是 100 重量%，以及其中：

(i) 所述單體 X 選自丙烯酸 C₁₋₁₀ 烷基酯單體及其混合物，

(ii) 所述單體 Y 選自乙烯基-C₅₋₁₈ 醯基酯、不飽和二羧酸 C₁₋₁₀ 單-和二-烷基酯、不飽和二羧酸酐、不飽和二羧酸單鹵化物或二醯鹵及其混合物，和

所述單體 Z 選自單烯屬不飽和的水溶性的官能化單體、多烯屬不飽和的預交聯單體、鏈轉移劑及其混合物，

所述方法包括：

(i) 第一階段，它提供初始反應器物料，包括部分單體，和

(ii) 第二階段，它將任何剩餘的單體和任選的聚合引發劑體系以一次進料或多次進料的方式加入到所述的初始物料中，

其中所述的初始物料包含水相，該水相含有：

- 乙烯酯單體總重量的至少一部分，

- 至少一部分，但是優選全部的乙烯單體，

- 至少一部分後交聯單體，和

- 如果存在的話，至少一部分，但優選所有的所述乙烯基

磺酸單體。

本發明還提供了一種分散液，其包含如上所述的乳膠組合物或通過上述方法獲得的乳膠組合物，以及包含該乳膠組合物的一些產品及其用途。

實施方式

本發明基於令人吃驚的發現，即膠體穩定的基於乙酸乙烯酯的聚合物乳膠組合物可以在基本上不存在穩定保護性膠體的情況下以及在僅存在少量界面活性劑(如果有的話)的存在下獲得。

該乳膠組合物的膠體穩定性可以通過小心地調節該乳膠的單體組成而獲得，所述的單體包括乙烯酯單體、乙烯單體和後交聯單體。這些單體通過在半連續聚合方法中聚合，可以進一步增加膠體穩定性，其中所述的單體被分配至初始物料和在第二階段中加入的任何剩餘進料或延遲物料。

避免保護性膠體和界面活性劑的可能性具有滿足市場要求，獲得更加環境友好產品的好處。與用包含界面活性劑和/或保護性膠體的常規乳膠組合物粘合劑粘合的非織造織物相比，本發明的乳膠組合物令人吃驚地給與此粘合的非紡織產品提供了增加的濕拉伸強度。

因此，本發明的第一方案是提供一種基於乙烯酯的聚合物乳膠組合物，其可通過乙烯酯單體、乙烯單體和後交聯單體的自由基乳化聚合獲得，其中所述的乳膠組合物基本

上不含保護性膠體並且基於單體總重量含有 0-0.1 重量%界面活性劑。最優選地，所述的乳膠組合物不包含界面活性劑。

所述的乙烯酯單體選自乙烯酯，優選乙烯基-C₁₋₁₈-醯基酯、鹵乙烯及其混合物。術語鹵乙烯包括乙烯醇和無機酸如 HF、HCl、HBr 和 HI 的縮合產物；氯乙烯是優選的鹵乙烯。更優選地，所述的乙烯酯單體選自乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、第三碳酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、氯乙烯及其混合物，並且最優選地是乙酸乙烯酯。基於所述乳膠單體的總重量，乙烯酯單體的用量為 20-96 重量%或 40-96 重量%，優選 40-95.3 重量%，更優選 60-93.3 重量%或 60-90.3 重量%。

基於單體的總重量，本發明的乳膠組合物進一步包括 3-60 重量%或 3-40 重量%，更優選 5-30 重量%乙烯單體。所述的乙烯單體優選由作為唯一單體的乙烯組成，但是可以包括少量的，例如，最高占總的乙烯單體的 10 重量%的其他烯屬不飽和 C₂₋₁₀ 烯烴如丙烯、丁烯、己烯、環己烯、辛烯、癸烯等。由於必須含有乙烯，因此用於獲得該產品的聚合反應在壓力下進行，因此可以考慮加壓乳化聚合反應。

包含在本發明的乳膠組合物中的後交聯單體可以是任何單體，其在最終的乳膠或分散液使用期間和/或之後能夠交聯聚合物。它優選選自 N-羥烷基(甲基)丙烯醯胺，N-烷氧基烷基(甲基)丙烯醯胺及其混合物。這些後交聯單體的

具體實例是 N-羥甲基丙烯醯胺 (NMA)、N-羥甲基甲基丙烯醯胺、N-異丁氧基甲基丙烯醯胺 (IBMA)、N-正丁氧基甲基丙烯醯胺 (NBMA)、及其混合物，有可能與丙烯醯胺組合。最優選是 NMA 或 IBMA。基於單體的總重量，所述的交聯單體的用量為 1-20 重量%，優選為 1-10 重量%，最優選為 4-6 重量%。最優選地，上述 N-羥甲基丙烯醯胺以低甲醛形式使用，被稱為 NMA-LF 並且購自 Cytec Chemical, USA。在本文中，名稱(甲基)丙烯醯胺是丙烯醯胺和甲基丙烯醯胺的縮寫形式。

本發明的乳膠組合物可以進一步包含一種乙烯基磺酸單體。合適的乙烯基磺酸單體包括游離的乙烯磺酸、乙烯磺酸酯，但是也包括任何合適的鹼金屬或鹼土金屬鹽如乙烯磺酸鈉。基於單體的總重量，所述的乙烯基磺酸單體的用量為 0-5 重量%，優選 0.2-2 重量%，最優選 0.2-1.2 重量%。加入乙烯基磺酸單體增加了膠體的穩定性。當它以優選數量使用時，還令人吃驚地增加了用該乳膠粘合的網的抗濕性。

本發明的乳膠組合物可以進一步包含不飽和羧酸單體，基於單體的總重量，其數量為 0-5 重量%，優選 0.5-2 重量%。如果存在的話，該不飽和羧酸單體可以選自本領域已知的任何合適的不飽和 C₃₋₆-羧酸單體、丙烯醯胺、丙烯腈及其衍生物和混合物。該不飽和 C₃₋₆-羧酸單體優選選自丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、富馬酸、馬來酸及其混合物，並且最優選是丙烯酸。以所述數量使用不

飽和羧酸單體優選將使聚合期間的凝結物和硬渣形成最少化，並且增加用所得乳膠粘合的網的抗濕性。

本發明的乳膠組合物的特徵在於：它是在基本上沒有任何保護性膠體的情況下獲得的，基本上不含這些保護性膠體，並且優選完全不包含這些膠體。在此所使用的術語"保護性膠體"是指任何聚合物，其含有水溶性基團並且用來穩定分散液或乳膠。典型的保護性膠體是聚乙烯醇、酪蛋白、羥乙基纖維素、羧甲基纖維素和阿拉第一膠。在此所使用的術語"基本上不含"是指不特意加入保護性膠體。這不排除存在可能的來源於所使用的初始物質的雜質，其可能落入穩定聚合物的上述定義內。最具體地說，術語"基本上不含保護性膠體"(特意加入)是指這些加入的保護性膠體的量低於 0.1 重量%，優選低於 0.01 重量%，基於單體的總量，並且最優選低於檢測極限。

在第一實施方案中，本發明的乳膠組合物的特徵進一步在於：它是在至多 0.1 重量%界面活性劑存在下，並且優選在沒有任何界面活性劑的情況下獲得的。因此，所述的乳膠組合物包含 0-0.1 重量%界面活性劑，更優選包含 0-0.01 重量%界面活性劑，最優選包含 0 重量%界面活性劑，即是一種無界面活性劑的組合物。加入少量這些界面活性劑可以有助於調節最終乳膠的粒徑，並且因此在某些實施方案中是可行的或所希望的。上述界面活性劑含量針對的是特意加入的界面活性劑，其不包括來源於任何初始材料的可能雜質。優選地，但是，使用不含這些雜質的初始物質。

然而，如果需要的話，界面活性劑可以被加入到任何現成的即可使用的包括本發明的乳膠組合物在內的組合物中。

在一種實施方案中，本發明的乳膠組合物包含

(a) 20-96 重量%或 40-96 重量，優選 40-95.3 重量重量%，更優選 60-93.3 重量%的乙烯酯單體，

(b) 3-60 重量%或 3-40 重量%，優選 5-30 重量%的乙烯單體，

(c) 1-20 重量%，優選 1-10 重量%的後交聯單體，

(d) 0-5 重量%，優選 0.2-2 重量%的乙烯基磺酸單體，
和

(e) 0-5 重量%，優選 0.5-2.0 重量%的不飽和羧酸單體，其中所有百分比都基於單體的總重量，其中單體的總重量是 100 重量%。

由於對單體的特定選擇，在這種情況下界面活性劑含量可能最高達 1.0 重量% (1.0 重量%)或最高達 0.5 重量% (0.5 重量%)，雖然它還可以在如上所述的範圍內，即低於 0.1 重量%。雖然稍微較高的界面活性劑含量，但是特定的單體組成能夠確保低界面活性劑含量對採用本發明的乳膠組合物粘合的非織造織物的濕拉伸強度產生有利的影響。

所述的單體(a)、(b)和(c)優選占單體總重量的至少 90 重量%，優選至少 94 重量%。

在一種優選的實施方案中，不論界面活性劑的含量，本發明的上述乳膠組合物可以進一步包含：

(f) 基於單體的總重量，0-30 重量%，優選 1-10 重量%，最優選地 3-5 重量%的至少一種選自單體 X、Y 和 Z 的可共聚的單體，其中

(i) 所述單體 X 選自丙烯酸 C₁₋₁₀ 烷基酯單體及其混合物，

(ii) 所述單體 Y 選自乙烯基-C₅₋₁₈ 醯基酯、不飽和二羧酸 C₁₋₁₀ 單-和二-烷基酯、不飽和二羧酸酐、不飽和二羧酸單鹵化物或二醯鹵及其混合物，和

(iii) 所述單體 Z 選自單烯屬不飽和的水溶性的官能化單體、多烯屬不飽和預交聯單體、鏈轉移劑及其混合物。

所述的丙烯酸 C_{1-C₁₀} 烷基酯單體 X 優選選自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己基酯、丙烯酸羥基乙基酯、丙烯酸羥基丙基酯及其混合物。最優選地，所述的單體 X 是丙烯酸丁酯。基於單體的總重量，所述單體 X 的用量優選為 0-15 重量%或 0.01-5 重量%。

所述的乙烯基-C₅₋₁₈-醯基酯單體 Y 優選選自具有 5-18 個碳原子，更優選 5-11 個碳原子的 α -支鏈單-羧酸的乙烯酯(第三碳酸乙烯酯)、第三碳酸乙烯酯的混合物以及月桂酸乙烯酯。第三碳酸乙烯酯產品購自 Resolution Performance Products，商品名為 VeoVa® 9、VeoVa® 10 和 VeoVa® 11。

所述的不飽和二羧酸單-和二-酯作為單體 Y 可以是通常在本領域中使用的任何已知不飽和二羧酸的單-和二-

酯。這些通常包括 C3-10 二羧酸如富馬酸、馬來酸、衣康酸、琥珀酸等的 C₁₋₈ 烷基單-和二-酯。不飽和二羧酸二酯作為單體 Y 的實例包括富馬酸二異丙基酯、富馬酸二-(2-乙基己基)酯和馬來酸二-(2-乙基己基)酯。基於單體的總重量，所述單體 Y 的用量優選為 0-25 重量%，或 0.01-15 重量%。

使用 C₁-C₁₀-烷基丙烯酸酯單體 X 和乙烯基-C₅₋₁₈ 醯基酯單體 Y，優選丙烯酸丁酯和第三碳酸乙烯酯，是任選的，但是是優選的。所述數量的烷基丙烯酸酯單體 X 促進本發明的聚合物乳膠組合物的貯存穩定性增加。然而，進一步增加丙烯酸烷基酯單體的數量到超過所述的數量，將不會提供額外的貯存穩定性或貯藏壽命。相反，這些增加的數量可能降低採用所獲得的乳膠分散液粘合的非紡織產品的濕拉伸強度。

所述的乙烯基 C₅₋₁₈ 醯基酯單體 Y，當以所示的數量使用時，可以進一步降低硬渣的形成。此外，當被加入初始反應器物料中時(參見下文)，與延遲加入相同數量相比，所述的乙烯基醯基酯單體 Y 允許採用所獲得的乳膠粘合的非紡織產品的濕拉伸強度有令人驚奇的改善。考慮到這種改善了的濕拉伸強度，至少 50 重量%，優選 50-100 重量%，最優選全部的單體 Y 被用在本發明方法的初始物料中。基於單體的總重量，在所示數量之上進一步增加 0-25 重量%並不會產生進一步顯著的改善。

用作單體 Z 的單烯屬不飽和的水溶性的官能化單體可

以是本領域已知的任何這樣的單體，包括含有官能團如磺酸、膦酸、羧酸、醯胺等的單體。陰離子官能團是優選的。優選地，所述的單體 Z 選自丙烯醯胺、乙烯基吡咯烷酮、丙烯腈、2-丙烯醯胺基丙磺酸及其鹽，以及上述的混合物。合適的鹽例如包括上述化合物的鈉、鉀、鈣或銨鹽。

用作單體 Z 的多烯屬不飽和的預交聯單體可以是本領域已知的任何預交聯單體，它在乳化聚合反應期間能夠交聯形成聚合物鏈。它優選選自己二酸二乙烯酯、甲基丙烯酸烯丙酯、氰尿酸三烯丙基酯、二丙烯酸丁二醇酯、二丙烯酸己二醇酯、二乙烯基苯及其混合物。所述的單體 Z 還可以是鏈轉移劑如本領域已知的醛或硫醇。

基於單體的總重量，所述單體 Z 的用量優選為 0-6 重量%或 0.01-4 重量%。使用所示數量的單體 Z 將增加膠體穩定性並且有助於減少硬渣或凝結物形成。

本發明乳膠組合物的最優選實施方案包含：

- (a) 50-90.3 重量%的乙酸乙烯酯，
- (b) 5-30 重量%的乙烯，
- (c) 4-6 重量%的 N-羥甲基丙烯醯胺，
- (d) 0.2-2 重量%的乙烯磺酸鈉，
- (e) 0-5 重量%，優選 0.5-2 重量%的丙烯酸，
- (f1) 0-15 重量%的單體 X，優選丙烯酸丁酯，更優選 1.5 重量%的丙烯酸丁酯，
- (f2) 0-25 重量%的單體 Y，優選第三碳酸乙烯酯，更優選 0-6 重量%的第三碳酸乙烯酯，和

(f3) 0-6 重量%的單體 Z，優選 2-丙烯醯胺基-丙磺酸鈉鹽 (AMPS)，更優選 0-2 重量%的 2-丙烯醯胺基丙磺酸鈉鹽，

其中單體 X、Y 和 Z 的總數是 0-30 重量%，優選 1-10 重量%，所有百分比都基於單體的總重量，並且單體的總重量是 100 重量%。

如上所述，基於單體的總重量，此實施方案的界面活性劑含量可以最高達 1.0 重量%，或高達 0.5 重量%。然而，它還可以低於 0.1 重量%，或低於在本發明的第一實施方案中所述的數量。此外，此上述優選的組合物不需要包含任何用於穩定的界面活性劑，並因此也可以是一種無界面活性劑的組合物。然而，加入比所示數量更高的界面活性劑基本上不惡化用所獲得的乳膠粘合的非編織材料的濕拉伸強度。

基於乳膠的總重量，前述任何實施方案的乳膠組合物包含至少 20 重量%的固體。優選地，基於所述乳膠組合物的總重量，所述的乳膠組合物包含 20-65 重量%的固體，更優選包含 40-60 重量%的固體。可以通過加入任何合適的溶劑，尤它是水或水溶液對固體含量進行調節。為了增加乳膠的粘度穩定性，可以通過任何合適的方法將最終乳膠組合物的 pH 調節到 4-7，優選 4.5-5.5。優選地，通過加入有機或無機酸或鹼，例如氨水、NaOH、HCl、甲酸、乙酸、檸檬酸、抗壞血酸、異抗壞血酸等對 pH 進行調節。

在第二方案，本發明提供一種通過在含水介質中的乙烯酯單體、乙烯單體和後交聯單體的自由基乳化聚合來製備

基於乙烯酯的聚合物乳膠組合物的乳化聚合方法，該方法基本上在沒有任何保護性膠體的情況下以及在 0-0.1 重量% 的界面活性劑(基於單體的總重量)存在下進行。優選地，在聚合期間不存在界面活性劑。

在本發明的乳膠組合物中使用的單體以及通過本發明的乳化聚合方法獲得的乳膠組合物如上所定義。可以使用連續的、半連續的或分批方法進行自由基乳化聚合來使所述單體聚合，所有這些在本領域中都是公知的。在本發明中定義的半連續方法是指任何方法，其中首先提供待聚合的單體，然後，在第二階段以一次進料或多次進料的方式或延遲方式加入其餘的單體、引發劑、溶劑、pH 調節劑等。此外，對於乙烯單體的加入，本發明的乳化聚合方法優選是一種加壓方法。

聚合優選在第二階段進行，包括在 pH3 時加入單體，並且最優選在 pH 在 2-2.8 之間加入單體。pH 可以不同於所述聚合開始時或所述聚合結束時的那些值。可以通過任何合適的方法對 pH 進行調節，例如加入如上所定義的有機酸或無機酸進行調節。優選加入乙酸、抗壞血酸、檸檬酸、異抗壞血酸或甲酸。可以控制任何進料的 pH，以保持聚合組合物的 pH 在所需的範圍內。

在一種優選實施方案中，本發明的乳化聚合方法是一種半連續的乳化聚合，包括 (i) 第一階段，它提供包括部分單體的最初的反應器物料，(ii) 第二階段，它以一次進料或多次進料方式將任何剩餘的單體和任選的引發劑加入到所述

的最初的物料中。這些方法在本領域中是公知的。可以使用任何合適的設備。在第二階段結束後，可以將所獲得的乳膠排出反應器或在相同的反應器進行進一步加工。

通過加入催化有效量的本領域已知的生成自由基的物質來起動聚合。這些物質包括過氧化物如過乙酸、過氧化苯甲醯和過硫酸鹽和偶氮化合物。還可以使用組合型體系，其使用還原劑和氧化劑兩者，任選地在金屬催化劑存在下。這些通常被稱為氧化還原引發系統。這些氧化還原引發系統將典型地包括還原劑或活化劑如亞硫酸氫鹽、次硫酸鹽、鹼金屬亞硫酸氫鹽-酮加合物、尤它是甲醛化次硫酸氫鈉或具有還原性能的其他化合物例如抗壞血酸、異抗壞血酸鈉、異抗壞血酸或其他還原糖。所述的氧化劑例如包括過氧化氫、有機過氧化物如第三丁基羥基過氧化物(t-BHP)等，以及過硫酸鹽如過硫酸銨或過硫酸鉀等。任選地，在這些體系中可以使用本領域已知的催化劑。這種催化劑的實例包括鐵如硫酸亞鐵銨六水合物，在此稱為硫酸亞鐵銨。

可以使用的具體的氧化還原引發系統包括過氧化氫和甲醛合次硫酸鋅；過氧化氫和異抗壞血酸；過氧化氫、過硫酸銨或過硫酸鉀和亞硫酸氫鈉；甲醛化次硫酸鋅或甲醛化次硫酸氫鈉；以及第三丁基氫過氧化物和亞硫酸氫鈉-酮加合物。對於低或超低甲醛粘合劑乳化液，其根據本發明是優選的，所述的氧化還原引發系統將包含不釋放甲醛的還原劑。這些氧化還原引發系統是已知的以及例如可以包

括抗壞血酸或異抗壞血酸、亞硫酸氫鹽或尤它是鹼金屬亞硫酸氫鹽-酮加合物。這些體系是已知的，關於這一點，可以參考 US 6,787,594 和 EP 0237 643，其中兩者都在此引入作為參考。尤其優選的是過硫酸銨/抗壞血酸或過硫酸銨/異抗壞血酸鈉。

所述的乳化聚合方法優選使用氧化還原引發體系在催化量的鐵如硫酸亞鐵銨存在下進行引發。所述的氧化還原引發系統和/或催化劑優選以一次進料或多次進料方式加入或以延遲方式加入。

基於聚合體系中乙烯酯單體的重量，所述的氧化劑的通常用量是 0.01-1.5 重量%，優選 0.1-1.0 重量%。所述的還原劑通常以必要的等當量加入。

可以通過控制氧化還原引發系統加入速率，即第二階段期間的進料速度和/或通過控制經反應器壁的熱消散速率來控制反應溫度。通常，在單體的聚合期間，將反應溫度保持在約 40°C 至 60°C 之間是有利的，並且為了避免溫度超過 80°C 很多，雖然可以使用低於 0°C 的溫度，但是典型地，經濟的溫度下限是約 30°C。考慮到由於乙烯反應所造成的可能壓力降，因此希望在反應過程中增加溫度。反應壓力將取決於待聚合的乙烯的數量、溫度和反應器的填充度。典型地，反應器內的初始壓力將不超過 300 巴 (30.9 MPa)，優選不超過 150 巴 (15.5 MPa)，最優選不超過 80 巴 (8.24 MPa)。

在聚合反應期間，反應混合物的 pH 值可以在約 2-7 的

範圍之內。考慮到所獲得的乳膠的粘合劑性能，然而，在所述方法的第二階段期間(即，在任何延遲的進料期間，包括單體延遲的進料)，聚合反應優選在 pH3 下進行，在 2-2.8 的範圍內的最優選 pH 下進行聚合反應。

在聚合反應期間，通過調節最初反應器物料的 pH 和相應的調節一次或多次進料，來控制 pH。可以將最初反應器物料的 pH 調節到約 4。在第二階段後，包括單體的延遲加入後，pH 值通常低於 3。之後，可以提高 pH。

爲了使所述的乳膠產品具有足夠的粘度穩定性，通過加入合適的鹼，例如氨水，可以將所獲得的乳膠組合物的最終 pH 調節到 4-7，優選 4.5-5.5。

令人吃驚地，在聚合反應期間， ≤ 3 的 pH 對通過本發明獲得的乳膠的後交聯反應具有顯著的影響。具體地說，人們發現，與採用在 $\text{pH} > 3$ 時聚合所獲得的乳膠粘合的非織造織物相比，非織造織物的濕拉伸強度，優選採用在 $\text{pH} \leq 3$ 時所獲得的乳膠組合物粘合的氣流法 (air-laid) 非織造產品的濕拉伸強度得到了顯著的改善。此外，在聚合期間在給定的低 pH 值下，在最初的反應器物料中使用丙烯酸烷基酯單體 Y 改善了貯存穩定性或貯藏壽命。

反應時間將取決於變數例如溫度、自由基生成來源和所需的聚合程度。當在此引用任何延遲或進料時，不管針對任何單體、引發劑或任何其他組份，可以理解，這包括連續的、增加的和間歇的，即逐漸的加入。連續的或間歇的加入是優選的。在本發明的方法中，進料的第二階段優選

在 1-5 小時內，優選在 2-4 小時內，並且最優選在 2-3 小時內進行。與任何常規方法相比，本發明的方法是一種相對快的加入剩餘單體的方法。因此，第二階段在此也被稱為快速加入階段。

在本發明的半連續方法中，最初物料優選包含一種水相，該水相含有至少乙烯酯單體總量的一部分、至少一部分但優選全部的乙烯單體、至少一部分後交聯單體以及，如果存在的話，至少一部分但優選全部的乙烯基磺酸單體。在初始物料中包括至少後交聯單體的一部分令人吃驚地有助於增加採用由所述聚合獲得的乳膠粘合的無織造織物的濕強度。

如上所述，現已令人吃驚地發現，與採用分批法獲得的乳膠粘合的產品相比，單體在初始物料中的特定分配以及延遲或進料將導致採用由所述聚合獲得的乳膠粘合的產品的濕拉伸強度的改善。所述的分配還有助於本發明的乳膠組合物的穩定。因此，優選向初始物料中加入至少後交聯單體的一部分，至少一部分但優選全部的乙烯基磺酸單體，如果存在的話，以及至少一部分(不一定全部)單體 X 和單體 Y，如果存在的話。最優選地，沒有不飽和羧酸單體和/或單體 Z 被加入到初始物料中。

在半連續方法的一種優選的實施方案中，所用的單體如上所定義並且初始物料包含：

(a) 基於乙烯酯單體的總重量，10-30 重量%的乙烯酯單體，

(b) 基於乙烯單體的總重量，至少 50 重量%，但優選全部的乙烯單體，

(c) 基於後交聯單體的總重量，5-25 重量%的後交聯單體，

(d) 基於乙烯基磺酸單體的總重量，最高達 100 重量%，優選 50-100 重量%的乙烯基磺酸單體，

(e) 基於不飽和羧酸單體的總重量，0-2.5 重量%的不飽和羧酸單體，

(f1) 基於單體 X 的總重量，最高達 100 重量%，優選 50-100 重量%的單體 X，

(f2) 基於單體 Y 的總重量，最高達 100 重量%，優選 50-100 重量%的單體 Y，和

(f3) 基於單體 Z 的總重量，最高達 50 重量%，優選最高達 10 wt%的單體 Z。

在本發明方法的一種優選的實施方案中，所使用的單體包含

(a) 20-96 或 40-96 重量%，優選 60-93.3 重量%的乙烯酯單體，

(b) 3-60 或 3-40 重量%，優選 5-30 重量%的乙烯單體，

(c) 1-20 重量%，優選 1-10 重量%的後交聯單體，

(d) 0-5 重量%，優選 0.2-2 重量%的乙烯基磺酸單體，

(e) 0-5 重量%，優選 0.5-2 重量%的不飽和羧酸單體，和

(f) 0-30 重量%，優選 0-10 重量%的至少一種選自如上所定義的單體 X、Y 和 Z 的可共聚的單體，其中所有百分比

都是基於單體的總重量，並且單體的總重量是 100 重量%，

如上所述，基於單體的總重量，此實施方案的界面活性劑含量可以最高達 1.0 重量%，或最高達 0.5 重量%。然而，它還可以低於 0.1 重量%，或低於在本發明的第一實施方案中所述的數量。此外，上述的此優選的組合物不需要包含任何用於穩定的界面活性劑，並因此也可以是一種無界面活性劑的組合物。然而，加入比所示數量更高的界面活性劑基本上不惡化採用所獲得的乳膠粘合的非織造材料的濕拉伸強度。

優選地，所述的初始物料包含一種水相，該水相含有：

(a) 基於乙烯酯單體的總重量，10-30 重量%的乙烯酯單體，

(b) 基於乙烯單體的總重量，至少 50 重量%的乙烯單體，

(c) 基於後交聯單體的總重量，5-25 重量%的後交聯單體，

(d) 基於乙烯基磺酸單體的總重量，最高達 100 重量%，優選 50-100 重量%的乙烯基磺酸單體，

(e) 基於不飽和羧酸單體的總重量，0-2.5 重量%的不飽和羧酸單體，

(f1) 基於單體 X 的總重量，最高達 100 重量%，優選 50-100 重量%，最優選全部的單體 X，

(f2) 基於單體 Y 的總重量，最高達 100 重量%，優選 50-100 重量%，最優選全部的單體 Y，和

(f3) 基於單體 Z 的總重量，最高達 50 重量%的單體 Z，優選最高達 10 重量%的單體 Z，最優選沒有單體 Z。

在一種更具體的優選方法中，所使用的單體包含

- (a) 50-90.3 重量%的乙酸乙烯酯，
- (b) 5-30 重量%的乙烯，
- (c) 4-6 重量%的 N-羥甲基丙烯醯胺，
- (d) 0.2-2 重量%的乙烯磺酸鈉，
- (e) 0-5 重量%，優選 0.5-2 重量%的丙烯酸，
- (f1) 0-15 重量%的單體 X，
- (f2) 0-25 重量%的單體 Y，和
- (f3) 0-6 重量%的單體 Z，

其中基於單體的總重量，界面活性劑的含量最高達 1.0 重量%，參見上面，儘管 ≤ 0.1 重量%的界面活性劑含量是優選的。在半連續聚合中，對於這種優選的單體組成，所述的初始物料優選包含一種水相，該水相含有：

- (a) 基於乙酸乙烯酯的總重量，10-30 重量%的乙酸乙烯酯，
- (b) 基於乙烯的總重量，至少 50 重量%，優選 100 重量%的乙烯，
- (c) 基於 N-羥甲基丙烯醯胺的總重量，5-25 重量%的 N-羥甲基丙烯醯胺，
- (d) 全部的乙烯基磺酸鈉，
- (e) 基於丙烯酸的總重量，0-2.5 重量%的丙烯酸，
- (f1) 基於單體 X 的總重量，最高達 100 重量%，優選 50-100 重量%，最優選全部的單體 X，
- (f2) 基於單體 Y 的總重量，最高達 100 重量%，優選

50-100 重量%，最優選全部的單體 Y，和

(f3) 沒有單體 Z。

最優選地，基於單體的總重量，所使用的單體 X、Y 和 Z 包含：

(f1) 0-1.5 重量%的丙烯酸丁酯，

(f2) 0-6 重量%的第三碳酸乙烯酯，和

(f3) 0-2 重量%的 2-丙烯醯胺基丙磺酸鈉。

[0065]所述的初始物料優選包含：

(f1) 全部的丙烯酸丁酯，

(f2) 全部的第三碳酸乙烯酯，和

(f3) 沒有(0 重量%)2-丙烯醯胺基丙磺酸鈉。

在任何上述實施方案中，所述的初始物料還優選包含至少部分(如果不是全部的話)任選使用的界面活性劑。然而，所述的界面活性劑也可以在第二階段期間與一種或多種進料一起被加入。在這種情況下，所述的初始物料不需要包含任何界面活性劑。不需要使用界面活性劑。如果界面活性劑的用量超過 0.1 重量%，那麼超過 0.1 重量%的過量部分優選被延遲加入。

如果存在的話，所述的界面活性劑可以選自本領域已知的任何合適的界面活性劑。可以使用陰離子型、陽離子型和非離子型界面活性劑。陰離子型界面活性劑的實例被描述在 US 4,447,570 中，其在此被引入作為參考。合適的界面活性劑的詳細列表還可以在 EP 1 370 621 中找到，其在此同樣被引入作為參考。這些界面活性劑的實例包括但不

局限於脂肪酸乙氧基化物 (Genapol® ZRO 或 Texapon® NSO)、異-十三烷基乙氧基化物 (Genapol® 1879 或 Genapol® 3214)、磺基丁二酸酯 (Aerosol® A102)、苯磺酸的烷基衍生物 (Marlon® A315)。其他實例是 Soprophor® 化合物例如 Soprophor® 4D384 和 FL，此外 ABEX® 化合物例如 ABEX® 2005，所有都由 Rhodia 提供。

在聚合反應結束後，可以進一步使用過氧化氫來完成反應並減小任何可能由於使用抗壞血酸作為還原組份所帶來的變色。此外，後聚合步驟例如可以使用第三丁基氫過氧化物 (t-BHP) 和抗壞血酸在水溶液中進行。此外，在聚合後，可以以常規方式進行汽提步驟以降低單體的殘餘重量。通常，希望提供一種最終乳膠，其具有小於 1000 ppm，優選小於 500 ppm 以及最優選小於 200 ppm 的剩餘單體。

所獲得的最終乳膠組合物優選具有 +10 至 -30°C，更優選 +5 至 -15°C 的 Tg。因此，它被稱為軟粘合劑，其可以在使用時進行交聯。

在第三方案，本發明提供一種分散液，其包含如上所述的基於乙烯酯的聚合物乳膠組合物或根據本發明的方法獲得的乳膠組合物。除所述的乳膠之外，所述的分散液可以包含其他組份，這取決於它的指定用途。這些組份包括，但不局限於溶劑、pH 調節劑、緩衝劑、消泡劑、填料、顏料、染料、膠結材料、蠟、紫外線穩定劑、潤濕劑、殺生劑、殺真菌劑以及本領域已知的類似物質。

優選將潤濕劑加入到最終的乳膠產品中，以對非織造織

物和產品提供所需的親水性。所述的潤濕劑例如選自己知的化合物，例如磺基丁二酸酯，例如磺基丁二酸二辛酯，或 Aerosol® OT。基於分散液的總重量，潤濕劑的用量可以是 0.5-1 重量%。

如上所述，優選將所述分散液的 pH 值調節到 4-7，優選 4.5-5.5。這增加了乳膠的貯存穩定性或貯藏壽命。

基於分散液的總重量，分散液優選具有 20-65 重量%，更優選具有 40-60 重量%的固體含量。例如，通過加入合適的溶劑，優選含水溶劑如水，可以調節固體含量。

該分散液可以被帶到本領域已知的基於乙酸乙烯酯/乙烯的乳膠組合物的任何常規用途中。這些用途尤它是包括在許多產品中用作粘合劑或粘合劑組份。這些產品的實例是織物(織造織物和非織造織物)、紡織品、紙張、地毯、塗料、油墨、油漆、粘合劑和建築材料。用作非織造織物的粘合劑是尤其優選的。

因此，在本發明的另一方案中，本發明提供了一種包含上述分散液的產品。此產品可以選自織物(織造織物和非織造織物，後者是優選的)、紡織品、皮革、油漆、油墨、塗料、紙張、黏合劑、木材膠、粘合劑、地毯背襯、食物包裝材料和建築材料。

在一種優選的實施方案中，該產品是一種非織造織物，其中所述的纖維採用本發明的分散液粘合。這些非織造織物可以由一種或多種天然和合成纖維製造，例如由纖維素、木漿、絲綢、粘液絲、聚酯、聚丙烯、聚醯胺、金屬、

玻璃等製造。所述纖維可以被成形為非織造網，通過本領域已知的各種技術例如乾法成網、濕法成網或氣流成網技術進行。氣流成網是優選的。

所述的產品可以是油漆或塗料配方，用於內牆或外牆塗刷，其中本發明的含水分散液配方被用作油漆或塗料配方的至少一部分。

所述的產品可以是粘合劑或木材膠配方，其中本發明的含水分散液配方被用作粘合劑配方的至少一部分。

本發明還提供了一種使用本發明的基於乙烯酯的聚合物乳膠或分散液作為粘合劑粘合織物，尤它是無織造織物的方法。

本發明還提供了一種塗布基材的方法，其中所使用的塗料包含本發明的基於乙烯酯的聚合物乳膠或分散液。該方法優選是塗布紡織產品或紙張的方法。所述塗層可以通過印刷方法施塗，並且該塗層在這種情況下可以是一裝飾性塗層，其除了本發明的乳膠外還包含染料和/或顏料。

本發明還提供一種使用本發明的基於乙烯酯的聚合物乳膠或分散液處理或拋光皮革產品的方法。

下列實例用於進一步說明本發明，但不將其理解為對本發明的限制。

實施例

下列試驗方法用於證明本發明的聚合物乳膠組合物的優越性能。

1. 評價氣流法性能的測試方法

a) 氣流法材料的浸漬

使用 20 重量%固含量的稀釋的聚合物分散液，通過噴霧浸漬 75 g 氣流成網(88 重量%的木漿，12 重量%的 Bico-纖維)，以便獲得對該氣流成網 20 重量%的加重率。將浸漬的氣流成網在 23°C 下和 50%濕度下儲存過夜。

b) 濕拉伸強度的測定

通過 Zwick 1446 儀在 23°C 下測定該浸漬的氣流成網的拉伸強度。在測定前，用水將樣品浸透在 Finch 杯中 15 秒。在濕條件(Finch 杯)下，在長方向上以恒定的應變率向 10 cm 長和 5 cm 寬的粘合的樣品施加力。從該力-伸長率取得最大拉伸強度和最大拉伸伸長率的數值，並且 10 個測定值的平均值被用作結果報道值。

c) 濕拉伸強度結果的比較和表示

爲了進行比較，針對下列實施例的所有聚合物分散液粘合劑相對於標準進行了測試。比較實施例 2 的分散液粘合劑被選爲標準。在製備成用於噴霧使用的稀釋液之前，將下列實施例的所有分散液粘合劑調節到相同的 pH=4 的 pH 值和相同的 50 重量%的固體含量。在所有情況中，加入固定量的潤濕劑(磺基琥珀酸二辛酯)，以便給該網提供約相同的親水性，該吸水性被測定爲水吸收的速度和容量。

對於全部的試驗系列，將針對標準獲得的濕拉伸強度的結果定義爲 100%。

2. 粒徑的評價

成品聚合物分散液的粒徑使用由 Coulter Corporation, Miami, Florida 提供的 COULTER LS230 進行表徵。在測定前，將成品聚合物分散液樣品稀釋至合適的濃度。

Coulter LS230 測定基於與一些靜電光散射結合的光繞射，並且提供了粒徑分佈。採用體積密度粒徑分佈的方式來表徵粒徑。

3. 對硬渣的評價

將 100 g 聚合物分散液的樣品用蒸餾水(最高達 1L)稀釋，然後通過 150 μm 的尼龍篩過濾，隨後通過 40 μm 的篩子過濾。用足夠的水漂洗篩子直到僅有純水通過篩子為止。將篩子上的殘餘物乾燥至恒定重量。由兩個篩子上的乾渣計算 $> 40 \mu\text{m}$ 的總硬渣含量，並且以占聚合物乳膠的百萬分數表示(ppm)。

為了避免在過濾法期間或在應用噴霧方法期間出現複雜的情況，低的硬渣含量是優選的。如果過濾測試的得分好於 3，那麼 300 ppm 的大於 40 μm 的顆粒最大總硬渣含量是可接受的。產品，具有小於約 200 ppm 的大於 40 μm 的顆粒的硬渣含量是優選的。

4. 過濾測試

將 150 mL 聚合物分散液的樣品通過 60 μm 尼龍篩過濾到 250 mL 燒杯中。這保證大於 60 μm 的任何硬渣含量在過濾測試前都被除去。然後，將 100 ml 此樣品真空抽吸通過標記的圓形面積為約 1cm^2 的 60 μm 的尼龍篩。

在用水小心地除去剩餘的液體分散液並隨後乾燥後，通

常檢查該標記的圓形面積的堵塞面積的百分比。

然後，通過下面的得分對過濾性能進行表徵：

- 1：沒有網眼孔隙被堵塞；極好的過濾；
- 2：僅僅有零星堵塞的網眼孔隙；好的過濾；
- 3：最高達 50% 的標記的面積被堵塞；可以過濾；
- 4：超過 50% 的標記的面積被堵塞；過濾需要額外的努力；
- 5：100% 的標記的面積被堵塞；不可能過濾。

在得分為 4 的情況中，工業用途需要額外的努力進行過濾。在得分為 5 的情況中，工業用途將是不可能的。

實施例 1 (比較)

AIRFLEX®EN1020 乙酸乙烯酯-乙烯(VAE)聚合物乳狀液是一種標準的軟乙酸乙烯酯/乙烯/N-羥甲基丙烯醯胺共聚物粘合劑，它可以從 Air Products 處獲得並且被用作參照物。AIRFLEX EN1020 VAE 聚合物乳液包含高於 2 重量%的界面活性劑並且不含有保護性膠體。

實施例 2 (比較)

實施例 2 被用作標準用於比較粘合氣流成網的性能。在下面的實施例中，對於所有試驗系列，實施例 2 獲得的濕拉伸強度作為 100%。實施例 2 的乳化聚合在 18 L 加壓反應器中進行。初始反應器物料如下所示：將 4209 g 離子交換水、106.5 g Genapol®X150 界面活性劑(40%)和 20.8 g A102 界面活性劑(30%)、42.3 g 乙烯磺酸鈉(25%)、30 g

苯醌(0.1%)和 40 g 檸檬酸鈉(10%)混勻，接著加入 10%的檸檬酸將 pH 值調節至 3.8。然後，加入由 5256 g 乙酸乙烯酯和 53 g 丙烯酸丁酯組成的單體組合物。將反應器加熱至 50 °C 並用 1700 g 乙烯加壓。當溫度達到 40°C 時，泵入 55.5 g 抗壞血酸(5 重量%)和 21 g 硫酸亞鐵銨(1 重量%)。通過以 62 g/h 的速度連續延遲加入過硫酸銨(APS 10 重量%)溶液來起動反應。

當反應變成放熱的時，開始包含下列物質的含水的 N-羥甲基丙烯醯胺進料：416 g 水、289.5 g Aerosol®A102 界面活性劑(30 重量%)、44 g 丙烯酸、664 g N-羥甲基丙烯醯胺-LF (48 重量%)和 36 g 苯醌。此含水進料的加入連續 5 小時。與此進料平行，分別將 APS (10 重量%)和抗壞血酸(5 重量%)的兩種氧化還原引發劑溶液每個以 39 g/h 的速度連續計量加入。在開始延遲加入後的第 210 min，開始並在 90 min 內計量加入 526 g 乙酸乙烯酯單體。乙酸乙烯酯和 N-羥甲基丙烯醯胺的進料同時結束。

氧化還原組份的延遲加入連續達 60 分鐘或更長時間。在反應完成後，使用氨水將 pH 調節到 pH=4.5。然後，將產品轉入到脫氣裝置，在那裏使用充分的真空。將固體含量調節到 50%。

實施例 3

該聚合反應在 2 L 加壓反應器中進行。初始的反應器物料由下列組成：

水	496 g
N-羥甲基丙烯醯胺-LF (48%)	17 g
乙烯基磺酸鈉 (25%)	22.7 g
乙酸乙烯酯	171 g
丙烯酸丁酯	7.1 g
Veova®10	28.4 g
乙烯	233 g

在加入單體乙酸乙烯酯、丙烯酸丁酯和 Veova®10 之前，將含水組份的 pH 用甲酸調節到 4，用真空和氮氣吹掃水溶液兩次，接著加入 4 g 1% 水溶液形式的硫酸亞鐵銨。將溫度控制幾乎恒定在 50°C。在加入 233 g 乙烯後，在下列反應期間，將壓力保持恒定在約 68 巴，進一步加入 20 g 乙烯，然後終止乙烯進料。

通過平行加入兩種含水引發劑溶液開始反應，所述的含水引發劑溶液由下列組成：

進料 1：過硫酸銨 (10% 水溶液)

以 13.4 ml/h 連續地加入進料 1 並且在進料 3 和 4 完成 60min 後進料 1 結束。

進料 2：抗壞血酸 (5% 水溶液)

以 13.4 ml/h 連續地加入進料 2，與進料 1 平行。

進料 3：乙酸乙烯酯 500 g

以 148.7 ml/h 在約 215min 內連續地加入進料 3，在反應變為放熱後 10min 時開始加入。

進料 4：

水	47 g
Genapol® ZRO(28%)	30.3 g
N-羥甲基丙烯醯胺-LF(48%)	85 g
丙烯酸	13.8 g

用氨水將此水溶液的 pH 調節到 3.8。

以 49.1 ml/h 的速度與進料 3 平行地連續加入進料 4。

進料 5：基於分散液的總重量，1%的過氧化氫(10%的水溶液)。在進料 1 和 2 完畢後再加入進料 5。

加入一定量的氨(12.5%的水溶液)以將乳膠的最終 pH 調節至 5。將產品轉移到脫氣裝置中並用真空處理。通過加入水將固含量調節至 50%。

實施例 4

實施例 4 是實施例 3 的重復。

實施例 5

除初始反應器物料中僅含 233g 乙烯，不如實施例 3 那樣加入另外的 20g 乙烯外，實施例 5 使用與實施例 3 相同的組成和方法。

實施例 6

聚合反應在 2L 加壓反應器中進行。方法與實施例 3 的方法相當。

初始反應器物料由下面物質組成：

水	519 g
N-羥甲基丙烯醯胺-LF(48%)	8.9 g
乙烯基磺酸鈉(25%)	23.8 g
乙酸乙烯酯	179 g
乙烯	233 g

用甲酸將含水進料的 pH 調節到 4。加入 4g 1%水溶液形式的硫酸亞鐵銨。將溫度維持幾乎恒定在 50°C 附近。初始壓力約為 66 巴。

進料 1：過硫酸銨(10%水溶液)

以 13.4 ml/h 連續地加入進料 1 並且在進料 3 和 4 完成 60min 後結束。

進料 2：抗壞血酸(5%水溶液)

與進料 1 平行地以 13.4 ml/h 連續地加入進料 2。

進料 3：乙酸乙烯酯 556 g

以 148.9ml/h 在約 240min 內連續地加入進料 3，在反應變為放熱的後 10min 時開始加入。

進料 4：

水	63.9 g
N-羥甲基丙烯醯胺-LF(48%)	89 g

用甲酸將此水溶液的 pH 調節到 3.8。以 38.8 ml/h 的速度與進料 3 平行地連續地加入進料 4。

進料 5：占分散液的總重量的 1%的過氧化氫(10%的水溶液)。在進料 1 和 2 加畢後再加入進料 5。

加入一定量的氨(12.5%的水溶液)以將乳膠的最終 pH

調節至 5。將產品轉移到脫氣裝置中並用真空處理。通過加入水將固含量調節至 50%。

實施例 7

在 2L 加壓反應器中進行聚合反應。方法與實施例 6 的方法相當。

初始反應器物料由下面物質組成：

水	542.8 g
N-羥甲基丙烯醯胺-LF(48%)	8.9 g
乙酸乙烯酯	179 g
乙烯	233 g

用甲酸將含水組份的 pH 調節到 4。加入 4g 的 1% 水溶液形式的硫酸亞鐵銨。將溫度控制幾乎恒定在 50°C 附近。初始壓力約為 66 巴。

進料 1：過硫酸銨(10%水溶液)

以 13.4 ml/h 連續地加入進料 1 並且在進料 3 和 4 完成後 60min 時結束。

進料 2：抗壞血酸(5%水溶液)

與進料 1 平行，以 13.4 ml/h 連續地加入進料 2。

進料 3：乙酸乙烯酯 556 g

以 148.9ml/h 在約 240min 內連續地加入進料 3，在反應變為放熱的後 10min 時開始加入。

進料 4：

水	49.5 g
---	--------

N-羥甲基丙烯醯胺-LF(48%) 89 g

丙烯酸 14.4 g

用氨水將此水溶液的 pH 調節到 3.8。以 38.6 ml/h 的速度，與進料 3 平行地連續地加入進料 4。

進料 5：占分散液的總重量的 1% 的過氧化氫(10% 的水溶液)。在進料 1 和 2 加畢後再加入進料 5。加入氨(12.5% 的水溶液)以將乳膠的最終 pH 調節至 5。將產品轉移到脫氣裝置中並用真空處理。通過加入水將固含量調節至 50%。

實施例 8

除初始反應器物料由下面組成外，如實施例 6 一樣：

水 519 g

N-羥甲基丙烯醯胺-LF(48%) 17.8 g

乙烯基磺酸鈉(25%) 23.8 g

乙酸乙烯酯 179 g

丙烯酸丁酯 7.4 g

乙烯 233 g

並且進料 4 含有：

水 49.5 g

N-羥甲基丙烯醯胺-LF(48%) 89 g

丙烯酸 14.4 g

用氨水將此水溶液的 pH 調節到 3.8。以 38.6 ml/h 的速度，與進料 3 平行地連續地加入進料 4。

實施例 9

除了初始反應器物料含有 7.4 g VeoVa® 9 而不是丙烯酸丁酯外，與實施例 8 一樣。

實施例 10

除了初始反應器物料由下列組成外，與實施例 8 一樣：

水	519 g
N-羥甲基丙烯醯胺-LF(48%)	26.7 g
乙烯基磺酸鈉(25%)	23.8 g
乙酸乙烯酯	179 g
VeoVa® 9	29.6 g
乙烯	233 g

實施例 11

實施例 11 是實施例 10 的重復。

實施例 12

除了初始反應器物料由下列組成外，與實施例 8 一樣：

水	519 g
N-羥甲基丙烯醯胺-LF(48%)	8.9 g
乙烯基磺酸鈉(25%)	23.8 g
乙酸乙烯酯	179 g
VeoVa® 9	29.6 g
乙烯	233 g

實施例 13

除了初始反應器物料含有 29.6 g VeoVa® 9 而不是 7.4 g 丙烯酸丁酯外，與實施例 8 一樣。

實施例 14

除了初始反應器物料由下列組成外，與實施例 8 一樣：

水	519 g
N-羥甲基丙烯醯胺-LF(48%)	26.7 g
乙烯基磺酸鈉(25%)	23.8 g
乙酸乙烯酯	179 g
丙烯酸丁酯	7.4 g
VeoVa® 9	29.6 g
乙烯	233 g

實施例 15

除了初始反應器物料由下列組成外，與實施例 8 一樣：

水	519 g
N-羥甲基丙烯醯胺-LF(48%)	26.7 g
乙烯基磺酸鈉(25%)	23.8 g
乙酸乙烯酯	179 g
VeoVa® 9	29.6 g
乙烯	233 g

實施例 16

聚合反應在 2L 加壓反應器中進行。初始反應器物料由下面組成：

水	500 g
N-羥甲基丙烯醯胺-LF(48%)	17.1 g
乙烯基磺酸鈉(25%)	22.9 g
乙酸乙烯酯	172.3 g
丙烯酸丁酯	7.1 g
Veova® 10	28.5 g
乙烯	224 g

用甲酸將含水相的 pH 調節到 4。加入 4g 的 1% 水溶液形式的硫酸亞鐵銨。將溫度控制在 50°C。初始壓力約為 66 巴。

進料 1：過硫酸銨(10%水溶液)

以 15 ml/h 開始進料 1，當進料 3 和 4 開始時將進料 1 提高到 19 ml/h 並且在進料 3 和 4 完成 60min 時結束進料 1。

進料 2：抗壞血酸(5%水溶液)

與進料 1 平行並且以相同的進料速度加入進料 2。

進料 3：乙酸乙烯酯 506 g

以 180.6ml/h 在約 180min 內連續地加入進料 3，在反應變為放熱的後 10min 時開始加入。

進料 4：

水	47.5 g
ABEX®2005(30%)	14.3 g

N-羥甲基丙烯醯胺-LF(48%)	85.7	g
丙烯酸	13.9	g

用氨將此水溶液的 pH 調節到 3.9。

以 55.3 ml/h 的速度與進料 3 平行地連續地加入進料 4。

進料 5：占分散液的總重量的 1% 的過氧化氫(10% 的水溶液)。在進料 1 和 2 加畢後再加入進料 5。加入氨(12.5% 的水溶液)以將最終 pH 調節至 5。將產品轉移到脫氣裝置中並用真空處理。通過加入水將固含量調節至 50%。

實施例 17

除了在初始反應器物料中僅含 233g 乙烯並且在反應期間不再加入乙烯外，與實施例 3 相同。

進料 4：

水	77.6	g
N-羥甲基丙烯醯胺-LF(48%)	85	g
丙烯酸	20.7	g

用氨將此溶液的 pH 調節到 3.8。

以 51.2 ml/h 的速度與進料 3 平行地連續地加入進料 4。

實施例 18

除了在初始反應器物料中含 26.7 g N-羥甲基丙烯醯胺-LF(48%) 和 29.6 g 月桂酸乙烯酯外，與實施例 6 相同。

進料 4 還含有 14.4 g 丙烯酸，減少了相同數量的水；將進料 4 的 pH 調節到 3.8。

實施例 19

除了在初始反應器物料中的月桂酸乙烯酯被相同數量的富馬酸二-(2-乙基己基)酯代替外，與實施例 18 相同。

實施例 20

除了在初始反應器物料中的富馬酸二-(2-乙基己基)酯被相同數量的 VeoVa® 9 代替並且進料 4 還含有 10.8 g 50% 的 AMPS(Lubrizol®2403A)外，與實施例 19 相同。

實施例 21

聚合反應在 2L 加壓反應器中進行。初始反應器物料由下面組成：

水	500.5 g
N-羥甲基丙烯醯胺-LF(48%)	17.1 g
乙烯基磺酸鈉(25%)	22.9 g
乙酸乙烯酯	172.3 g
丙烯酸丁酯	7.1 g
VeoVa® 10	28.5 g
乙烯	224 g

用甲酸將含水相的 pH 調節到 4。加入 3.9g 的 1% 水溶液形式的硫酸亞鐵銨。將溫度維持在 50°C，得到約為 65 巴的初始壓力。

進料 1：過硫酸銨(10%水溶液)

開始以 12.9 ml/h 進料 1，當進料 3 和 4 開始時將進料 1 提高到 16.1 ml/h 並且在進料 3 和 4 結束 60min 時結束進料 1。

進料 2：抗壞血酸 (5% 水溶液)

與進料 1 平行並且以相同的進料速度加入進料 2。

進料 3：乙酸乙烯酯 506 g

以 180.6 ml/h 在約 180min 內連續地加入進料 3，在反應變為放熱的後 10min 時開始加入進料 3。

進料 4：

水	47.6 g
Genapol® ZRO(28%)	30.5 g
N-羥甲基丙烯醯胺-LF(48%)	85.7 g
丙烯酸	13.9 g

用氨將此水溶液的 pH 調節到 3.8。

以 59.4 ml/h 的速度與進料 3 平行地連續地加入進料 4。

進料 5：占分散液的總重量的 1% 的過氧化氫 (10% 的水溶液)。在進料 1 和 2 加畢後再加入進料 5。加入氨 (12.5% 的水溶液) 以將乳膠的最終 pH 調節至 5。將產品轉移到脫氣裝置中並用真空處理。通過加入水將固含量調節至 50%。

實施例 22

除初始反應器物料的水相還含有 1.2 g Genapol® ZRO(28%) 外，使用與實施例 21 相同的組成和方法。

實施例 23

除了初始反應器物料的含水相還含有 2.4 g Genapol® ZRO(28%)外，使用與實施例 21 相同的組成和方法。

實施例 24

聚合反應在 580L 加壓反應器中進行。該方法與實施例 4 相當。初始反應器物料由下面組成：

水	160.5 kg
N-羥甲基丙烯醯胺-LF(48%)	5.42 kg
乙烯基磺酸鈉(25%)	7.25 kg
乙酸乙烯酯	54.50 kg
丙烯酸丁酯	2.25 kg
Veova® 10	9.00 kg
乙烯	71.00 kg

用甲酸將水相的 pH 調節到 4。加入 12.8g 硫酸亞鐵銨。將溫度維持在 50°C，得到約為 66 巴的初始壓力。

進料 1：過硫酸銨(10%水溶液)

開始以 4.6 kg/h 進料 1，當進料 3 和 4 開始時，將進料 1 提高到 5.75 kg/h 並且在進料 3 和 4 完成 60min 時結束進料 1。

進料 2：抗壞血酸(5%水溶液)

與進料 1 平行並且以相同的進料速度加入進料 2。

進料 3：VAC 160 kg

以 53.3 kg/h 在約 180min 內連續地加入進料 3，當初始

固體約為 10%時開始進料 3。

進料 4：

水	15.00 kg
Genapol® ZRO(28%)	9.65 kg
NMA-LF(48%)	27.10 kg
丙烯酸	4.38 kg

用氨將此水溶液的 pH 調節到 3.8。以 19.2 kg/h 的速度與進料 3 平行地連續地加入進料 4。

進料 5：占分散液的總重量的 1%的過氧化氫(10%的水溶液)。在進料 1 和 2 加畢後再加入進料 5。加入氨(12.5%的水溶液)以將乳膠的最終 pH 調節至 5。將產品轉移到脫氣裝置中並用真空處理。通過加入水將固含量調節至 50%。

實施例 25(比較)

除了將進料 4 的水溶液的 pH 調節到 4.5 外，使用與實施例 3 相同的組成和方法。不同的 pH 調節將導致反應器中的聚會 pH 為 4.4 ± 0.2 。

實施例 26(比較)

除了將進料 4 的水溶液的 pH 調節到 5.0 外，使用與實施例 3 相同的組成和方法。不同的 pH 調節將導致反應器中的聚合 pH 為 5.1 ± 0.2 。

下表中的資料是在實施例 1-26 中獲得的聚合物分散液的性能的概括，當通過所述的測試方法將粘合劑應用於氣

流成網時。它還含有用於表徵該聚合物分散液的其他分析資料。

實施例號	濕拉伸強度, (%)*	粒徑(nm)**	>40 μm 的硬渣, ppm	過濾測試	界面活性劑 (%)***	PH****
1 比較	94	225±25	<200	1	>2	n.d.
2 比較	100	330	<200	2	1.68	n.d.
3	120	326	134	1	0.83	2.6
4	117	326	93	1	0.83	2.7
5	116	326	88	1	0.85	3.0
6	119	431	3,025	4	0.00	2.1
7	115	1100	15,669	5	0.00	2.4
8	120	383	183	2	0.00	2.6
9	120	431	167	2-3	0.00	2.5
10	129	431	81	1	0.00	2.6
11	129	393	145	1	0.00	2.7
12	122	431	160	1	0.00	2.6
13	126	431	158	1	0.00	2.6
14	124	358	128	1-2	0.00	2.8
15	122	431	265	1	0.00	2.6
16	122	326	92	1	0.42	2.7
17	119	326	2,364	4	0.00	3.5
18	123	431	285	1-2	0.00	2.6
19	126	358	278	2-3	0.00	2.5
20	129	393	188	1	0.00	2.4
21	117	326	50	1	0.85	2.9
22	112	271	80	1	0.88	2.8
23	113	170	98	1	0.92	2.9
24	118	297	54	1	0.85	2.6
25 比較	105	358	138	1	0.83	4.4
26 比較	88	326	69	1	0.83	5.1

n.d.=沒有資料

* 基於實施例 2 的標準，設定為 100%

** 從 COULTER®LS 230 獲得的體積密度分佈方式

*** 基於單體總重量的界面活性劑的重量%

**** 在包括單體延遲的聚合方法的第二階段期間的 pH

從表中的資料可以明顯看出，基於本發明的組合物和/或方法，與比較實施例 1 和 2 相比，通過降低界面活性劑含量至 ≤ 1 重量%(實施例 3-5 和 21-24)，可以將濕拉伸強度提高約 10-20%，這是一個相當大的改進。當界面活性劑的水平被進一步降低至 ≤ 0.1 重量%或 0(實施例 10-15 和 18-20)時，這些改進甚至更顯著。

另一方案，低於 1 重量%的微小的界面活性劑含量的減少了硬渣和粒徑(參見實施例 3-5、16 和 21-24，與其餘實施例相比)。然而，雖然較高的界面活性劑含量(參見實施例 3 和 4 對實施例 25 和 26)，但是在 pH 小於 3 時聚合仍會允許改進用乳膠粘合的非織造織物的濕拉伸強度。

可以通過向初始反應器物料中加入不小於 0.1 重量%的界面活性劑來調節粒徑(實施例 22 和 23，與實施例 21 相比)。然而，在低(或零)界面活性劑含量時的粒徑和硬渣含量可以通過單體組成進行調節(實施例 6-20)。

上面的實施例用於解釋本發明，本領域熟練技術人員將會理解到，在不脫離本發明精神和權利要求範圍的情況下，可以進行合適的改變。

五、中文發明摘要：

本發明涉及基於乙烯酯的聚合物乳膠組合物，其可在基本上沒有保護性膠體以及在沒有或有少量界面活性劑存在下通過自由基乳化聚合獲得，本發明還涉及製備該乳膠組合物的方法。本發明還涉及摻入了所述基於乙烯酯的聚合物乳膠組合物的分散液、包含所述分散液的產品以及所述分散液各種用途。

六、英文發明摘要：

The present invention relates to a vinyl ester based polymer latex composition obtainable by free radical emulsion polymerization in substantial absence of a protective colloid and in the presence of no or small amounts of a surfactant, and to a process of making the same. The invention further pertains to a dispersion incorporating said vinyl ester based polymer latex composition, products comprising said dispersion, and various uses of the dispersion.

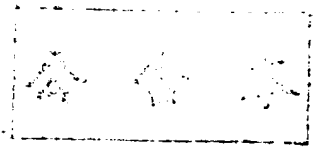
七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

97 11 25



發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：95137945

CO8L 33/06

CO8F 4/22

※ 申請日期：95-10-4

※ IPC 分類：CO9D 5/02

CO9B 133/06

CO9J 133/06

一、發明名稱：(中文/英文)

以乙烯酯為基礎的聚合物乳膠組合物及其製造方法

VINYL ESTER BASED POLYMER LATEX COMPOSITION AND
PROCESS OF MAKING THE SAME

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

瓦克化學股份有限公司 / WACKER CHEMICAL CORPORATION

代表人：(中文/英文) 英格瑪·科法 / INGOMAR KOVAR

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國密西根州艾德里安·莎頓路 3301 號

3301 Sutton Road, Adrian, MI 49221-9397, USA

國籍：(中文/英文) 美國/U.S.A.

三、發明人：(共 2 人)

姓名：(中文/英文)

1) 海爾慕特·李查 / ZECHA, HELMUT

2) 霍葛·庫安斯托 / KUENSTLE, HOLGER

國籍：(中文/英文) 1)-2)德國 / Germany

十、申請專利範圍：

1. 一種通過自由基乳化聚合獲得的以乙烯酯為基礎的聚合物乳膠組合物，其包含聚合的下列單體的單元：

- (a) 20-96 重量%的乙烯酯單體，
- (b) 3-60 重量%的乙烯單體，
- (c) 1-20 重量%的後交聯單體，
- (d) 0-5 重量%的乙烯基磺酸單體，和
- (e) 0-5 重量%的不飽和羧酸單體，

基於單體的總重量，其中所述的乳膠組合物基本上不含保護性膠體並且基於單體的總重量，含有 ≤ 1.0 重量%的界面活性劑，及其中該乳膠組合物具有基於乳膠的總重量至少 20 重量%的固體。

2. 如申請專利範圍第 1 項的乳膠組合物，其中該乳膠組合物具有基於單體的總重量 0-0.1 重量%的界面活性劑。

3. 如申請專利範圍第 1 項的乳膠組合物，其不含有界面活性劑。

4. 如前述申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項的乳膠組合物，其中

所述的乙烯酯單體選自乙烯基-C₂₋₁₈-醯基酯、乙烯基鹵化物及其混合物所組成的群組，

所述的後交聯單體選自 N-羥烷基(甲基)丙烯醯胺、N-

烷氧基烷基(甲基)丙烯醯胺及其混合物所組成的群組，

所述的乙烯基磺酸單體是乙烯基磺酸或其鹽，和

所述的不飽和羧酸單體選自 C₃₋₆ 鏈烯酸、丙烯醯胺、丙烯腈及其混合物所組成的群組，其中所述的 C₃₋₆ 鏈烯酸選自丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、富馬酸、馬來酸及其混合物所組成的群組。

5. 如申請專利範圍第 4 項的乳膠組合物，其中所述的乙烯酯單體(a)選自乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、第三碳酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、氯乙烯及其混合物；並且所述的後交聯單體(c)選自 N-羥甲基丙烯醯胺、N-羥甲基甲基丙烯醯胺、N-異丁氧基甲基丙烯醯胺、N-正丁氧基甲基甲基丙烯醯胺及其混合物所組成的群組。

6. 如申請專利範圍第 5 項的乳膠組合物，其中

所述的乙烯酯單體(a)是乙酸乙烯酯；

所述的後交聯單體(b)是 N-羥甲基丙烯醯胺；

所述的乙烯基磺酸單體(d)是乙烯磺酸或其鹽；和

所述的不飽和羧酸單體(e)是丙烯酸。

7. 如前述申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項的乳膠組合物，進一步包含：

(f) 基於單體的總重量，0-30 重量%的至少一種選自單體 X、Y 和 Z 所組成的群組的可共聚的單體，

其中

(i) 所述單體 X 選自丙烯酸 C₁₋₁₀ 烷基酯單體及其混合物所組成的群組，

(ii) 所述單體 Y 選自乙烯基-C₅₋₁₈ 醯基酯、不飽和二羧酸 C₁₋₁₀ 單-和二烷基酯、不飽和二羧酸酐、不飽和的二羧酸單鹵化物或二醯鹵及其混合物所組成的群組，和

(iii) 所述單體 Z 選自單烯屬不飽和的水溶性的官能化單體、多烯屬不飽和的預交聯單體、鏈轉移劑及其混合物所組成的群組。

8. 如申請專利範圍第 7 項的乳膠組合物，其中

所述單體 X 的丙烯酸 C₁₋₁₀ 烷基酯選自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己基酯、丙烯酸羥基乙基酯、丙烯酸羥基丙基酯及其混合物所組成的群組；

所述單體 Y 的乙烯基-C₅₋₁₈-醯基酯選自一種或多種具有 5-11 個碳原子的 α -支鏈單羧酸的乙基酯及其混合物所組成的群組；

所述單體 Y 的不飽和二羧酸二酯選自富馬酸二異丙基酯、富馬酸二-(2-乙基己基)酯和馬來酸二-(2-乙基己基)酯所組成的群組；

所述單體 Z 的單烯屬不飽和的水溶性的官能化單體選自丙烯醯胺、乙烯基吡咯烷酮、2-丙烯醯胺基丙磺酸、2-丙烯醯胺基丙磺酸鹽及其混合物所組成的群組；和

所述單體 Z 的多烯屬不飽和預交聯單體選自己二酸二乙烯酯、甲基丙烯酸烯丙基酯、氰尿酸三烯丙基酯、二丙烯酸丁二醇酯、二丙烯酸己二醇酯、二乙烯基苯及其混合物所組成的群組。

9. 如申請專利範圍第 8 項的乳膠組合物，其中所述單體 X 的丙烯酸 C₁₋₁₀ 烷基酯是丙烯酸丁酯；以及所述單體 Y 的乙烯基-C₅₋₁₈-醯基酯是一種或多種具有 5-11 個碳原子的 α -支鏈單羧酸的乙烯酯。

10. 如前述申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項的乳膠組合物，包含聚合的下列單體的單元：

- (a) 40-95.3 重量%的乙烯酯單體，
- (b) 3-30 重量%的乙烯單體，
- (c) 1-10 重量%的後交聯單體，
- (d) 0.2-2 重量%的乙烯基磺酸單體，和
- (e) 0.5-2 重量%的不飽和羧酸單體，

基於單體的總重量。

11. 一種通過在含水介質中的乙烯酯單體(a)、乙烯單體(b)和後交聯單體(c)的自由基乳化聚合來製備以乙烯酯為基礎的聚合物乳膠組合物的方法，其中該方法基本上在沒有加入任何保護性膠體的情況下，以及在占單體的總重量的 0-0.1 重量%的界面活性劑的存在下進行，其中基於單

體的總重量的

- (a) 20-96 重量%的 乙烯酯單體，
- (b) 3-60 重量%的 乙烯單體，
- (c) 1-20 重量%的 後交聯單體，
- (d) 0-5 重量%的 乙烯基磺酸單體，和
- (e) 0-5 重量%的 不飽和羧酸單體，

被聚合，及其中該乳膠組合物具有基於乳膠的總重量至少 20 重量%的固體。

12. 如申請專利範圍第 11 的方法，其中所述的聚合實質上在 $\text{pH} \leq 3$ 下進行。

13. 如申請專利範圍第 12 項的方法，其中所述的基於 乙烯酯的聚合物乳膠包含聚合的下列單體的單元：

- (a) 40-95.3 重量%的 乙烯酯單體，
- (b) 3-30 重量%的 乙烯單體，
- (c) 1-10 重量%的 後交聯單體，
- (d) 0.2-2 重量%的 乙烯基磺酸單體，和
- (e) 0.5-2 重量%的 不飽和羧酸單體，

基於單體的總重量。

14. 如申請專利範圍第 13 項的方法，它是一種半連續的 乳化聚合，包括：

- (i) 第一階段，它提供含有部分單體的初始反應器物

料，和

(ii) 第二階段，它將任何剩餘的單體和任選的聚合引發劑體系以一次進料或多次進料方式加入到所述的初始物料中。

15. 一種通過在含水介質中的半連續自由基乳化聚合來製備以乙烯酯為基礎的聚合物乳膠組合物的方法，其中該方法基本上在沒有加入任何保護性膠體的情況下，以及在占單體的總重量的 ≤ 0.1 重量%的界面活性劑存在下進行，其中該乳膠組合物具有基於乳膠的總重量至少 20 重量%的固體，其中所述的基於乙烯酯的聚合物乳膠包含聚合的下列單體的單元：

- (a) 20-96 重量%的乙烯酯單體，
- (b) 3-60 重量%的乙烯單體，
- (c) 1-20 重量%的後交聯單體，
- (d) 0-5 重量%的乙烯基磺酸單體，
- (e) 0-5 重量%的不飽和羧酸單體，和

(f) 0-30 重量%的至少一種選自單體 X、Y 和 Z 所組成的群組的可共聚的單體，其中所有的百分比都基於單體的總重量並且單體的總重量是 100 重量%，並且其中

(f1)/(i) 單體 X 選自丙烯酸 C₁₋₁₀ 烷基酯單體及其混合物所組成的群組，

(f)/(ii) 單體 Y 選自乙烯基-C₅₋₁₈ 鹽基酯、不飽和的二羧酸 C₁₋₁₀ 單-和二-烷基酯、不飽和二羧酸酐、不飽和的二

羧酸單鹵化物或二鹵化物及其混合物所組成的群組，和

(f)/(iii) 單體 Z 選自單烯屬不飽和的水溶性的官能化單體、多烯屬不飽和預交聯單體、鏈轉移劑及其混合物所組成的群組，

該方法包括：

(i) 第一階段，它提供含有部分單體的初始反應器物料，和

(ii) 第二階段，它將任何剩餘的單體和任選的聚合引發劑體系以一次進料或多次進料方式加入到所述的初始物料中，

其中所述的初始反應器物料包含一種水相，該水相含有

- 至少乙烯酯單體的總重量的一部分，
- 至少一部分乙烯單體，
- 至少一部分後交聯單體，和
- 如果存在的話，至少一部分乙烯基磺酸單體。

16. 如申請專利範圍第 15 項的方法，其中：

單體(a)包含乙酸乙烯酯；

單體(c)包含 N-羥甲基丙烯醯胺；

單體(d)包含乙烯基磺酸鈉；

單體(e)包含丙烯酸；和

單體(f)包含：

(f1) 0-1.5 重量%的丙烯酸丁酯，

(f2) 0-6 重量%的第三碳酸乙烯酯，和

(f3) 0-2 重量%的 2-丙烯醯胺基丙磺酸鈉鹽。

17. 如申請專利範圍第 15 項的方法，其中所述的初始反應器物料還包含不超過 0.1 重量%的界面活性劑。

18. 如申請專利範圍第 17 項的方法，其中所述的初始反應器物料不含有界面活性劑。

19. 如前述申請專利範圍第 15 至 18 項中任一項的方法，其中所述的聚合在 $\text{pH} \leq 3$ 下進行。

20. 一種含水的分散液配方或噴霧乾燥的粉末，其包含如前述申請專利範圍第 1 至 10 項中任一項的以乙烯酯為基礎的聚合物乳膠組合物或如前述申請專利範圍第 11 至 19 項中任一項的方法所製備的產品。

21. 一種包含如申請專利範圍第 20 項的含水的分散液配方的產品，其中所述的產品選自織造織物、非織造織物、紡織品、皮革、紙張、地毯、建築材料、粘合劑、木材膠、油漆、油墨、塗料和食品包裝材料所組成的群組。

22. 如申請專利範圍第 21 項的產品，其中所述的非織造織物是氣流法非織造纖維並且該纖維是採用如申請專利範圍第 20 項的含水分散液配方粘合的。

23. 一種粘合非織造織物的方法，包括將粘合劑應用於非織造纖維，其中如前述申請專利範圍第 1 至 10 項中任一項的基於乙烯酯的聚合物乳膠或如前述申請專利範圍第 11 至 19 項中任一項的方法所製備的產品至少是該粘合劑的一部分。

24. 一種塗布基材的方法，包括將塗料配方應用於基材，其中所述的塗料配方包含如前述申請專利範圍第 1 至 10 項中任一項的基於乙烯酯的聚合物乳膠或如前述申請專利範圍第 11 至 19 項中任一項的方法所製備的產品。

25. 一種粘合非織造織物的方法，包括將聚合物粘合劑應用於非織造纖維，乾燥及固化該被應用有聚合物粘合劑的非織造纖維，其中如前述申請專利範圍第 1 至 10 項中任一項的基於乙烯酯的聚合物乳膠或如前述申請專利範圍第 11 至 19 項中任一項的方法所製備的產品至少是該粘合劑的一部分。