



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101715462 A

(43) 申请公布日 2010.05.26

(21) 申请号 200880017302.2

(22) 申请日 2008.04.07

(30) 优先权数据

PI0701521-6 2007.04.05 BR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009.11.24

(86) PCT申请的申请数据

PCT/IB2008/000833 2008.04.07

(87) PCT申请的公布数据

W02008/122872 EN 2008.10.16

(71) 申请人 朗盛艾拉托麦罗斯巴西有限公司

地址 巴西坎普斯

(72) 发明人 马库斯·塔德乌·莫拉·莫蒂纽

马诺埃尔·雷米希奥·多斯桑托斯

里纳尔多·法里亚斯·卢斯

温贝托·罗查·洛维斯

毛罗·爱德华多·科斯塔·布拉

兹·平托

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限

责任公司 11240

代理人 吴贵明 张英

(51) Int. Cl.

C08F 236/10 (2006.01)

C08F 212/10 (2006.01)

C08F 2/24 (2006.01)

C08F 2/44 (2006.01)

C09J 109/06 (2006.01)

C09J 125/10 (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 8 页

(54) 发明名称

苯乙烯-丁二烯共聚物、其制备方法以及高粘聚性粘合剂组合物

(57) 摘要

本发明申请涉及苯乙烯-丁二烯共聚物 (SBR), 该共聚物是使用水性乳液聚合反应技术制备的并且是旨在用于粘合剂和密封行业, 具体地是在接触粘合剂和压敏粘合剂 (PSA) 的制备中 useful 并且广泛适用于鞋和家具行业。在用于制备具有一个水的或溶剂基本成分的粘合剂的方法中使用此类弹性体提供了对于粘合剂组合物的高粘聚性而没有减损或破坏粘附性。本发明还旨在保护用于获得 SBR 共聚物的方法, 同时包括: 在高温下的水性乳液聚合反应, 使用一种特定的表面活性剂并且将共聚物中的门尼粘度和结合的苯乙烯含量维持在高范围内。本发明申请的另一目的在于保护从 SBR 共聚物 (处于固体或乳胶的形式) 得到的粘合剂组合物。

1. 高苯乙烯浓度和高门尼粘度的苯乙烯-丁二烯共聚物类 (SBR), 其特征为包括在一种树脂皂乳化剂的存在下的高温乳液聚合反应的产物, 该乳化剂保持以它的酸的形式掺和在该共聚物中, 所述共聚物具有在 85 与 150 之间的门尼粘度和在 45% 与 75% 之间的苯乙烯含量。

2. 根据权利要求 1 所述的苯乙烯-丁二烯共聚物类 (SBR), 其特征在于以下事实, 聚合反应温度是在 40°C 与 65°C 之间。

3. 根据权利要求 2 所述的苯乙烯-丁二烯共聚物类 (SBR), 其特征在于以下事实, 聚合反应温度优选是在 45°C 与 60°C 之间。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的苯乙烯-丁二烯共聚物类 (SBR), 其特征在于以下事实, 门尼粘度优选是在 100 与 130 之间。

5. 根据权利要求 1 到 4 中任一项所述的苯乙烯-丁二烯共聚物类 (SBR), 其特征在于以下事实, 当处于乳胶状态时总固体含量是在 20% 到 40% 的范围内。

6. 根据权利要求 5 所述的苯乙烯-丁二烯共聚物类 (SBR), 其特征在于以下事实, 总固体含量优选是在 22% 与 30% 之间。

7. 根据权利要求 1、2 或 5 所述的苯乙烯-丁二烯共聚物类 (SBR), 其特征在于以下事实, 结合的苯乙烯含量优选是在 45% 与 65% 之间。

8. 根据权利要求 7 所述的苯乙烯-丁二烯共聚物类 (SBR), 其特征在于以下事实, 结合的苯乙烯含量更优选是在 50% 与 60% 之间。

9. 根据权利要求 1 到 8 中任一项所述的苯乙烯-丁二烯共聚物类 (SBR), 其特征在于被应用于粘合多个基材, 该基材选自: PVC、热塑性橡胶类 (TR)、皮革、再生皮革、木材、泡沫、膨胀型聚苯乙烯、岩石棉、玻璃棉、镀锌的基材以及混凝土。

10. 根据权利要求 1 到 8 中任一项所述的苯乙烯-丁二烯共聚物类 (SBR) 的制备方法, 其特征在于以下事实, 用于获得它们的方法同时包括在高温下的水性乳液聚合反应, 使用一种树脂皂作为表面活性剂并且将门尼粘度和苯乙烯含量维持在高水平。

11. 根据权利要求 10 所述的方法, 其特征在于包括以下步骤:

- 用气态氮吹洗反应器以使氧气从介质中完全除去, 否则氧气会抑制该反应的引发和扩散的过程;

- 在 40°C -60°C 的温度范围内加入一种预热的乳化剂;

- 加入单体 (苯乙烯和丁二烯) 和链转移剂;

- 加入一种预先制备的自由基引发剂溶液;

- 在 40°C 到 65°C 的温度范围内进行聚合直到形成一种 SBR 共聚物乳胶液, 该乳胶液的门尼粘度被控制在 85-150 的范围内, 并且总固体含量被保持在 20-40% 的范围内;

- 在 60% -80% 的单体转化之后, 通过加入一种反应速止剂将聚合反应终止;

- 去除未反应的丁二烯和苯乙烯单体;

- 可任选地, 通过向凝结容器中加入凝结剂类, 如无机盐类和酸类的水性溶液使该乳胶液凝结; 并且

- 洗涤并干燥所述 SBR 共聚物, 该共聚物含有以酸的形式掺入的表面活性剂树脂皂。

12. 根据权利要求 10 所述的方法, 其特征在于以下事实, 该聚合反应优选在范围是 45°C 与 60°C 之间的温度下发生, 直到形成一种 SBR 共聚物乳胶液, 该乳胶液的门尼粘度优

选被控制在 100-130 的范围内并且总固体含量优选是保持在 22%到 30%的范围内。

13. 粘合剂组合物,其特征在于包括在 8%与 20%之间的如在权利要求 1 到 8 中所限定的苯乙烯-丁二烯共聚物、在 8%与 24%之间的增粘剂、在 0.5%与 1.5%之间的保护剂以及在 54%与 84%之间的溶剂。

14. 根据权利要求 13 所述的粘合剂组合物,其特征在于优选包括在 12%与 16%之间的所述苯乙烯-丁二烯共聚物。

15. 根据权利要求 13 或 14 所述的粘合剂组合物,其特征在于被应用于粘合多个基材,该基材选自:PVC、热塑性橡胶类 (TR)、皮革、再生皮革、木材、泡沫、膨胀型聚苯乙烯、岩石棉、玻璃棉、镀锌的基材以及混凝土。

苯乙烯-丁二烯共聚物、其制备方法以及高粘聚性粘合剂组合物

[0001] 本发明涉及苯乙烯-丁二烯共聚物 (SBR), 该共聚物是使用水性乳液聚合反应技术制备的并且是旨在用于粘合剂和密封行业, 具体地是在接触粘合剂和压敏粘合剂的制备中 useful 并且广泛适用于鞋和家具行业。在用于制备具有一个水的或溶剂基本成分的粘合剂的方法中使用此类弹性体提供了对于粘合剂组合物的高粘聚性而没有减损粘附性。

[0002] 本发明还旨在保护获得 SBR 共聚物的方法, 同时包括: 在高温下的水性乳液聚合反应, 使用一种特定的 (表面活性剂) 并且将共聚物的门尼粘度和结合的苯乙烯含量维持在高范围内。本专利申请的另一目的在于保护从 SBR 聚合物 (处于固体或乳胶液的形式) 得到的粘合剂组合物。

[0003] 通过定义, 粘合剂是能够通过粘合两种材料的表面来将它们保持在一起的物质。近几十年来, 在粘合不同材料方面的技术进步意味着粘合剂类已经作为一类重要的材料在市场上出现。

[0004] 一种粘合剂的效力主要是通过它的附着特性和粘聚特性来衡量的。附着性是一种表面现象, 意指两种材料通过分子间的力持久结合。另一方面, 粘聚性是定义为一种状态, 其中一种粘合剂的颗粒是通过第一和第二原子价力保持结合。

[0005] 附着性和粘聚性不仅可能受粘合剂组合物无效力的危害而且还可能受基材固有特性的危害, 从而引起已知的附着性或粘聚性失效。附着性失效被定义为在粘合剂与附着物之间的界面连接的破裂, 然而当破裂张力使得在两种基材中的多个粘合剂层都不变时则发生粘聚性失效。

[0006] 基材是有待粘合的材料并且因此它的性质和它的表面处理对于附着过程而言是主要因素。基材的孔隙率、酸度、碱度等等是影响粘合效果的特征。分界面 (interphase) 和界面 (interface) 的性质对于此过程而言也是关键性因素。分界面是临近粘合剂与底物间的接触点的区域, 并且界面 (也成为连接层) 是在一种材料的表面与另一种材料的表面之间的接触区域。由此选择粘合剂的重要性, 因为它必须是与基材相容的。

[0007] 典型地, 弹性体是用于粘合剂组合物中的主要组分, 因为它是所述组合物的聚合物基本物质, 特别是接触粘合剂和压敏粘合剂的组合物。在聚合物材料之中, 大多数用在粘合剂组合物中的是天然橡胶、聚氯丁二烯、丁腈橡胶 (nitrilic rubber) 以及丁二烯和苯乙烯橡胶 (SBR)。

[0008] 丁二烯和苯乙烯橡胶没有天然橡胶、丁腈橡胶或聚氯丁二烯橡胶的精选的粘合剂特性, 然而它具有比这些弹性体更低的生产和商业化成本。有益的是, 当与天然橡胶的粘合剂相比时, SBR 粘合剂类具有更低的耐热性和更低的吸水作用, 并且还可以在一个更合适的温度范围内进行加工。然而, 与具有一种丁腈或聚氯丁二烯橡胶基本物质的粘合剂相比, 它们不具有相同的耐油性、耐溶剂性和抗氧化性。本发明的最重要特征之一在于全部或部分地取代这些聚合物从而产生最终粘合剂产品的多种特性上的改进以及显著的成本降低的可能性, 特别是在鞋和家具业的聚氯丁二烯的一些应用中。

[0009] 在丁二烯和苯乙烯橡胶中存在的结合的苯乙烯含量是对于附着过程而言的另一

个关键性的变量。在 SBR 共聚物分子中的结合的苯乙烯含量上的增加增大了它的极性,提供了与粘合剂组合物的不同组分以及基材的改进的相容性,因此对粘合剂的配制者而言增加了可能性的范围,并且增加了在多种类型的应用中使用配制的粘合剂的可能性,从金属材料的粘合,到木材、团聚体、以及不同种类的塑料的粘合。

[0010] 粘合剂的粘度、在基材表面中的不规则性是除了在其上存在的污染物之外对于附着效率而言的其他关键性因素。粘合剂具有有限的粘度,粘度总体上随时间迅速地变化,并且因此不能克服由存在于基材表面上的污染物和不规则性所形成的障碍。因此,可能形成多个拉力点,引起粘合剂与附着物之间的界面上的破裂,因此损害了粘合性能。

[0011] 可以将粘合剂分类为结构粘合剂和非结构粘合剂。表述结构粘合剂总体上是用于描述一类粘合剂,此类粘合剂贯穿它们的整个使用期限保持不变并且具有高的剪切强度(典型地超过 7.0MPa,按照 ASTM D-1002 标准)并且对于恶劣天气具有良好的耐受性。在此类粘合剂中,经受粘合的多种材料之间的粘聚力是一个关键性的特性,该特性是其优异性的一个量度。结构粘合剂包括具有一个热刚性(thermorigid)树脂基本物质(如环氧树脂、氨基甲酸酯以及丙烯酸)的那些粘合剂。

[0012] 与结构粘合剂相比,非结构粘合剂具有更低的粘聚力以及作为一种材料粘合剂更短的寿命。所述粘合剂一般用于弱基材的暂时固定或粘合。它们可以容易地进行应用,迅速地进行附着,并且是用于快速粘合生产线、在最终粘合中需要适度水平的粘聚力(小于 7.0MPa)的操作、以及温和环境使用条件中,因为它们表现出对于险恶天气是相对能耐受的。最普通类型的非结构粘合剂是 PSA(压敏型粘合剂)、接触粘合剂、热塑性塑料和弹性体的乳液以及热熔粘合剂,它们是基于具有或不具有粘性的热塑性聚合物的固体粘合剂,此类固体粘合剂是以浇注状态应用的,当凝固时获得抗性。

[0013] 基于聚合物材料的粘合剂除了剪切强度之外还必须具有剥离强度、抗蠕变性和受控的粘度。

[0014] 在粘合剂组合物中,弹性体和附着增强剂树脂通常是两种重要的组分。SBR 橡胶类需要掺入对附着特性有利的粘性剂。

[0015] 附着增强树脂通常是天然来源的树脂类,如松香(沥青)和它的衍生物类、烃以及萜烯树脂类,与所选择的弹性体的浓度相比,此类树脂以范围从 100phr 到 300phr(每一百份橡胶)的浓度存在。

[0016] 粘合剂组合物类被归类为具有一种水的或溶剂性基本物质。基于溶剂的粘合剂通常是通过将弹性体溶解于脂肪族的或芳香族的碳酸氢盐类溶剂(来自石油部分)、氯酸盐或氟化物溶剂、酯类以及酮类而制备的。

[0017] 总体而言,用于苯乙烯-丁二烯共聚物(SBR)类的弹性体的溶剂是脂肪族的碳酸氢盐类,如正己烷、正庚烷、正辛烷;以及芳香族的碳酸氢盐类,如甲苯、苯和邻二甲苯。

[0018] 除了这些组分,还使用了其他的添加剂,例如:装填物、抗氧化剂、颜料、杀真菌剂、防泡剂、增塑剂、湿润剂等。

[0019] 典型地,基于一种水的或溶剂性基本物质的最终的粘合剂含有按重量计从大约 3%到大约 30%的所选的弹性体。

[0020] 总体而言,这些聚合物可以通过乳液聚合、悬浮法、溶液法或本体法进行制备。然而,乳液聚合和悬浮技术是应用最多的,这是由于与其他的相比,它们容易控制反应介

质的粘度以及单体的最高转化率。可以通过一种分批法、一种连续法或一种半连续分批进料法来进行聚合反应,其中可以在反应进程中加入一种或多种反应组分。反应温度通常是在大约 -10°C 与 100°C 的范围内,优选在 5°C 与 80°C 的范围内。聚合反应应该是在空气或氧气不存在时进行。

[0021] 水性乳液聚合反应是优选用于制备苯乙烯-丁二烯共聚物类(SBR)的技术。乳液聚合可以通过自由基生成剂来引发,诸如:有机过氧化物和氢过氧化物,如过氧化苯甲酰、过氧化二枯基、过氧化叔丁基、枯基过氧氢、萘烷过氧化氢(p-methane hydroperoxide)等;偶氮化合物,如偶氮二异丁腈(azobisisobutironitryl)、偶氮二异丁脒(azobisisobutylamidin)等;过硫酸盐类,如过硫酸铵、过硫酸钾和过硫酸钠;以及紫外光。通常,引发或生成自由基的化合物是与氧化还原体系结合的,或紫外光与感光剂结合,例如二苯甲酮以及重氮基有机化合物。< 0}

[0022] 典型的乳液聚合反应使用过硫酸盐或一种有机过氧化物作为引发剂,包括一种氧化还原体系,使用酸或碱调节到所希望pH值的水,通常使用无机盐进行皂化(tamponed),并且还有活性阴离子、阳离子或非离子湿润剂。还必须指出,涉及乳液聚合反应的现有技术披露了使用链转移剂作为反应的一种任选组分。常规使用的试剂是例如硫醇类。

[0023] 乳液聚合反应的最终产物是处于一种乳胶液的状态并且当希望获得一种橡胶或固体共聚物时最终产物必须经过一个凝结过程。典型的凝结过程使用多价的金属和醇盐,例如像:硫酸镁、氯酸钙、甲醇以及异丙醇。还使用了附聚技术。通常对所获得的聚合物进行洗涤和干燥。

[0024] 总体而言,合成的共聚物丁二烯和苯乙烯(SBR)弹性体本身对于某些工业部门而言不具有足够合适的附着和粘聚特性,并且因此必须进行改性以达到所要求的性能。

[0025] 专利申请 GB 2. 137. 212 描述了用于制备改性聚合物的一种稳定的粘合剂分散体的一种方法,该方法包括:形成一种混合物,该混合物包含:

[0026] (a) 按总活性固体的重量计处于10%到45%的水平水平的苯乙烯;

[0027] (b) 按总活性固体的重量计处于40%到90%的水平水平的丁二烯;

[0028] (c) 按总活性固体的重量计处于0%到20%的水平水平的多种其他单体,这些弹性体选自:丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯、乙酸乙烯酯、异戊二烯或在烷基基团中具有3到8个碳原子的一种丙烯酸烷基酯、或任意丙烯酸单体;

[0029] (d) 按总活性固体的重量计处于5%到55%的水平的一种合成的附着增强剂树脂或一种松香衍生物;并且

[0030] 在一种水性溶液(含有一种或多种乳化剂和聚合反应引发剂)的附着增强剂(d)的存在下使单体(a)、(b)以及任选地(c)进行聚合。

[0031] 用于制备共聚物的聚合反应是在一个单步法中在典型地用于乳液聚合的温度和压力下进行的。所使用的乳化剂可以是减少表面张力的任意化合物,例如一种烷基酚的环氧乙烷衍生物、一种脂肪酸或一种醇、月桂基硫酸钠、一种烷基酚的一种硫酸化的或磺化的环氧乙烷或环氧丙烷衍生物、一种脂肪酸或一种脂肪醇以及还有(但不是必要的)松香皂。聚合反应的最终产物可以用来形成用于标签和胶带的一种通用的压敏粘合剂(PSA)。根据专利 GB2. 137. 212 中提出的实例,估计苯乙烯的百分比平均是在12.5%的范围内,丁二烯是在37.5%的范围并且松香酯衍生物是在50%的范围。然而,所述文献未能解决弹性体或

最终粘合剂的粘度控制,也未能解决在鞋和家具行业中的应用。

[0032] 本发明描述了用于多种最终应用的具有优越的附着和粘聚特性的新型苯乙烯-丁二烯共聚物(SBR),此类共聚物处于乳胶液的形式或处于凝结的橡胶的形式。由本申请人开发的新型共聚物表现出高的苯乙烯浓度(在45%到75%的范围内)、以及高的门尼粘度(在85到150的范围内)并且对于制备接触粘合剂和压敏粘合剂是特别有用的。

[0033] 本发明的SBR共聚物的使用对粘合剂组合物提供了优越的特性,确保了在不同基材的粘合中的改进的性能,这些基材如PVC、热塑性橡胶(TR)、皮革、再生皮革、木材、泡沫、膨胀型聚苯乙烯、岩石棉、玻璃棉、镀锌的基材、混凝土等等。本发明还旨在满足降低成本的需要,除其他之外,对于家具和鞋行业提供了一种优异的替代物。

[0034] 出人意料地发现,通过一种热的乳液聚合方法、对表面活性剂的合适的选择、共聚物的更高的苯乙烯浓度以及增加的门尼粘度,有可能得到导致在粘合剂组合物中的附着和粘聚特性最大化的苯乙烯-丁二烯共聚物(SBR),并且因此导致所述组合物对于鞋和家具行业而言作为一种优异的替代物的应用。

[0035] 本发明还旨在保护获得SBR共聚物的方法,同时包括:在高温下的水性乳液聚合反应;使用一种树脂皂型表面活性剂,它以酸的形式掺和在苯乙烯-丁二烯共聚物中,充当一种粘合剂;将门尼粘度控制在85到150的范围内并且将苯乙烯含量控制在45%到75%的范围内。

[0036] 热的水性乳液聚合法通常是在从40°C到65°C的温度范围内进行的,优选从45°C到60°C。门尼粘度应该优选是保持在85与150之间的范围;更优选在100与130之间。总固体含量是在20%到40%的范围内,优选在22%与30%之间,并且结合的苯乙烯含量在35到75的范围内,优选在45与65之间,更优选在50与60之间。

[0037] 根据本发明,用于制备具有区别的附着和粘聚特性的SBR共聚物的乳液聚合法的特征在于包括以下步骤:

[0038] 1. 用气态氮吹洗反应器以使氧气从介质中完全除去,否则氧气会抑制该反应的引发和扩散的过程;

[0039] 2. 在40°C至60°C的温度范围内加入一种预热的乳化剂;

[0040] 3. 加入单体(苯乙烯和丁二烯)和链转移剂;

[0041] 4. 加入一种预先制备的自由基引发剂溶液;

[0042] 5. 在40°C到65°C的温度范围内进行聚合直到形成一种SBR共聚物乳胶液,该乳胶液的门尼粘度被控制在85-150的范围内,并且总固体含量是维持在20-40%的范围内;

[0043] 6. 在60%-80%的单体转化之后,通过加入一种反应速止剂将聚合反应终止;

[0044] 7. 去除未反应的丁二烯和苯乙烯单体;

[0045] 8. 任选地,通过向凝结容器中加入凝结剂类,如无机盐类和酸类的水性溶液的使该乳液凝结;并且

[0046] 9. 洗涤并干燥所述SBR共聚物,该共聚物含有以酸的形式掺入的表面活性剂树脂皂。

[0047] 该乳化剂是树脂酸与多种其他组分的混合物,并且是在一个封闭的容器中制备的。所使用的水是脱矿质水,因为离子的存在可能引起表面活性剂或乳化剂的不溶解,由此反应过程中的偏差和/或所形成的乳胶液的不稳定可能出现。在加入所述表面活性剂之前

将水预热到 60°C -70°C,因此改进了该表面活性剂的溶解动力学。所述表面活性剂是在每一百份单体 (phm) 2.0 到 8.0 份的范围内、优选在 4.0 到 6.0phm 的范围内存在。在所述表面活性剂完全溶解之后,加入一种分散剂直到它完全溶解。

[0048] 该分散剂是一种二辛基磺基琥珀酸盐,起稳定所形成的乳胶液的作用并且在从 0.1 到 2.5phm、优选 0.7 到 1.5phm 的浓度范围内存在。最后,加入一种 pH 缓冲剂,其浓度范围是从 0.2 到 1.5phm,优选 0.5 到 1.0phm。磷酸钾、醋酸钠和碳酸氢钠是对于本发明而言最广泛利用的和优选的化合物。必须将乳化混合物的最终 pH 调至 10 到 11.5。总体而言,磷酸是用于降低 pH 并且氢氧化钠是用于增加 pH。所述乳化混合物被保持在 60°C 到 70°C 的温度。

[0049] 可用于本发明的方法的自由基生成剂是本领域中广泛已知的那些。根据本发明,自由基生成剂的浓度是在 0.015 到 1.5phm、优选 0.1 到 0.8phm 的范围内。

[0050] 在反应混合物中的链转移剂是以 0.01 到 1.0phm、优选 0.05 到 0.6phm、更优选 0.1 到 0.2phm 的量存在,并且是选自烷基和 / 或芳烷基硫醇类,如正辛基硫醇、正十二烷基硫醇、叔辛基硫醇、叔十二烷基硫醇、十三烷基硫醇、十四烷基硫醇、十六烷基硫醇和类似物,以及它们的混合物。优选的链试剂是叔十二烷基硫醇和正十二烷基硫醇。

[0051] 用于本发明的方法的链速止剂是典型地用在常规聚合反应方法中的那些。所述链速止剂是以从 0.015 到 15phm、优选 0.1 到 8phm 的浓度范围存在。

[0052] 在反应器中形成的产物是一种乳胶液,当必要时它必须经受一个凝结过程以成为一种固体聚合物。所述凝结过程包括加入多种具有大于或等于 2 的化合价的金属盐类,优选的盐类是氯化钙、氯化镁或硫酸铝。所述盐类不溶解该表面活性剂,因此使颗粒失去稳定性并且增加了所述颗粒之间的聚结。也可以使用无机酸类与一价盐类的混合物,例如像硫酸与氯化钠。在凝结之后,清洗并且干燥该聚合物。典型地,在凝结之前加入抗氧化剂来保护该聚合物。

[0053] 因此,提供了新型苯乙烯-丁二烯共聚物 (SBR),它具有优越的附着和粘聚特性。它们被用在多种最终应用中,处于乳胶液的形式或处于凝结的橡胶的形式。由本申请人开发的新型共聚物具有高的苯乙烯浓度(在 45% 到 75% 的范围内)、以及高的门尼粘度(在 85 到 150 的范围内)并且对于制备接触粘合剂和压敏粘合剂是特别有用的。

[0054] 本发明还描述了用本发明的苯乙烯-丁二烯共聚物 (SBR) 在一种附着增强剂乳液体系的存在下经过热聚合而配制的粘合剂组合物,该组合物具有高的结合的苯乙烯含量和高的门尼粘度,除其他之外,它们旨在应用于皮革和它的人工制品、木材、家具、民用建筑、鞋的行业。

[0055] 本发明申请的粘合剂组合物的构成为:8% 到 20%、优选 12% 到 16% 的在本申请人的发明中定义的 SBR;从 8% 到 24% 的粘性剂;从 0.5% 到 1.5% 的保护剂以及从 54% 到 84% 的溶剂。

[0056] 增粘剂、保护剂和溶剂是总体上在粘合剂行业中使用的那些。

[0057] 实例:

[0058] 以下所给出的实例旨在举例说明获得 SBR 共聚物的方法以及本发明主题的粘合剂组合物。它们还旨在说明与接近本发明的现有技术相比、特别是与由英国专利 GB-2173212A 所披露的技术相比,这些粘合剂组合物的最终特性。

[0059] 实例 1 本发明

[0060] I 一种 SBR 共聚物的制备

[0061] 在此实验中,利用本发明的乳液聚合反应技术合成了 SBR 共聚物。将 6,150g 的水加入在真空(大约 600mmHg)下的一个 20 升容量的反应器中,将 2,950g 的树脂皂以 7%乳化在水中,加入 3,150g 的苯乙烯、1,850g 的丁二烯和 5g 的正十二烷硫醇。将该反应混合物加热到大约 50°C 的温度,并且保持搅拌。加入另外的组分,包括 550g 的 4%的过硫酸钾水溶液。将聚合反应维持在恒定的 50°C 的温度下大约 10 小时,直到得到 21% -22%的乳胶液的总固体含量并且然后加入 580g 的 4%的正异丙基羟胺水溶液。利用一种常规的技术将一个乳胶液样品(表现出 55%的结合的苯乙烯含量以及 120 的门尼粘度)凝结并且如之前所描述将其干燥。

[0062] II SBR 乳胶液的凝结

[0063] 为了得到固态的弹性体,将以上在步骤 I 中得到的 SBR 乳胶液凝结。

[0064] 在一个 20 升容量的不锈钢容器(具有一个用于蒸汽加热的套管)中放置 2,000g 的 SBR 乳胶液。在机械搅拌下将该乳胶液加热到大约 65°C 并且加入酚型抗氧化剂,以便得到在干基橡胶中按重量计大约 1%的抗氧化剂。在剧烈搅拌下,加入 600ml 的 20%的氯酸钠溶液并且然后缓慢加入凝结剂(0.4%的硫酸在水中的溶液)直到得到橡胶块。一旦凝结过程完成,就开始用脱矿质水进行洗涤以便撤出凝结残余物。然后,将这些块放入一个不锈钢筛中,在 65°C 下使用强制空气循环进行温孵干燥以 18 小时或直到橡胶块中没有湿气残余。

[0065] 实例 2 制备粘合剂组合物

[0066] 粘合剂组合物 A-SBR,本发明的主题

[0067] 此组合物包括使用在实例 1 中得到的 SBR,该 SBR 是热聚合的,表现出 55%的结合的苯乙烯、120 的门尼粘度以及掺入聚合物中的 5%的树脂酸。

[0068] 在一个由不锈钢制成的 316L 的封闭的 Cowles 型混合机中,在环境温度下(大致为 24°C)制备了包括 79%的甲苯的这种粘合剂,并且随后对介质进行搅拌。贯穿该粘合剂制备过程,此搅拌持续进行。在加入溶剂之后,加入 1%的抗氧化剂的混合物(酚类和磷酸盐)。然后,加入 10%的实例 1 的 SBR,预先将其碾磨成经测量直径大约 3mm 的碎块。在加入共聚物之后,将该体系冷却,以便确保维持大约 25°C 的温度。

[0069] 然后,加入 10%的甘油酯,其软化点大致为 80°C,允许均化 90 分钟。将该体系保持搅拌 240 分钟,以实现完全均化。在这段时间结束时,收集一个样品以测定粘度并且随后对其进行调节。

[0070] 在表 1 中示出了该粘合剂的最终特性。

[0071] 比较的粘合剂组合物 A1- 基于专利 GB-2173212A 的常规 SBR

[0072] 此实例复制了基于英国专利 GB-2173212A 中所描述的实例的一种粘合剂配制品,此专利披露了具有在 20%到 30%的范围内的结合的苯乙烯含量以及在 45 到 55 的范围内的典型门尼粘度的共聚物的用途。

[0073] 在一个由不锈钢制成的 316L 的封闭的 Cowles 型混合机中,在环境温度下(大致为 24°C)制备了包括 79%的甲苯的这种粘合剂,随后对介质进行搅拌。贯穿该粘合剂的制备过程此搅拌持续进行。在加入溶剂之后,加入 1%的抗氧化剂混合物(酚类和磷酸盐)。

然后,加入 10% 的 SBR,它具有 23.5% 的结合的苯乙烯含量和 52 的门尼粘度,预先被碾磨成经测量直径大约 3mm 的碎片。在加入该共聚物之后,将该体系冷却,以便确保维持大约 25°C 的温度。

[0074] 随后,加入 10% 的甘油酯,其软化点大致是 80°C,允许均化 90 分钟。将该体系保持搅拌 240 分钟,以实现完全均化。在这一时间结束时,收集一个样品以测定粘度并且随后对其进行调节。

[0075] 在表 1 中示出了该粘合剂的最终特性。

[0076] 粘合剂组合物 B-SBR,本发明的主题

[0077] 此组合物使用在实例 1 中得到的 SBR,该 SBR 是热聚合的,表现出 55% 的结合的苯乙烯、120 的门尼粘度以及掺入聚合物的 5% 的树脂酸。

[0078] 在一个由不锈钢制成的 316L 的封闭的 Cowles 型混合机中,在环境温度下(大致为 24°C)制备了包括 79% 的甲苯的这种粘合剂,随后对介质进行搅拌。贯穿该粘合剂的制备过程此搅拌持续进行。在加入溶剂之后,加入 1% 的抗氧化剂混合物(酚类和磷酸盐)。然后,加入 10% 的实例 1 的 SBR,预先将其碾磨成经测量直径大约 3mm 的碎片。在加入共聚物之后,将该体系冷却,以便确保维持大约 25°C 的温度。

[0079] 然后,加入 7% 的不反应的萘酚树脂(其软化点大致为 140°C)以及 3% 的芳香族烃树脂(其软化点大致为 140°C),允许均化 90 分钟。将该体系保持搅拌 240 分钟,以实现完全均化。在这一时间结束时,收集一个样品以测定粘度并且随后对其进行调节。

[0080] 在表 1 中示出了该粘合剂的最终特性。

[0081] 比较的粘合剂组合物 B1- 基于专利 GB-2173212A 的常规 SBR

[0082] 此实例复制了基于英国专利 GB-2173212A 中所描述的实例的一种粘合剂配制品,此专利披露了具有在 20% 到 30% 的范围内的结合的苯乙烯含量以及在 45 到 55 的范围内的典型门尼粘度的共聚物的用途,但是在此申请人的发明所优选的一种特定的附着增强剂的存在下。

[0083] 在一个由不锈钢制成的 316L 的封闭的 Cowles 型混合机中,在环境温度下(大致为 24°C)制备了包括 79% 的甲苯的这种粘合剂,随后对介质进行搅拌。贯穿该粘合剂的制备过程此搅拌持续进行。在加入溶剂之后,加入 1% 的抗氧化剂混合物(酚类和磷酸盐)。然后,加入 10% 的 SBR,预先将其碾磨成经测量直径大约 3mm 的碎片。在加入共聚物之后,将该体系冷却,以便确保维持大约 25°C 的温度。

[0084] 然后,加入 7% 的不反应的萘酚树脂(其软化点大致为 140°C)以及 3% 的芳香族烃树脂(其软化点是 140°C),允许均化 90 分钟。将该体系保持搅拌 240 分钟,以实现完全均化。在这一时间结束时,收集一个样品以测定粘度并且随后对其进行调节。

[0085] 以下,本申请人给出了由本发明的主题的 SBR 共聚物配制的粘合剂以及由现有技术中所传授的配方的最终特性的一个对比表。

[0086] 表 1 实例中所包含的组合物对比特性

[0087]

组分		实例 A	实例 A1	实例 B	实例 B1
SBR		10 %	10 %	10 %	10 %
酚抗氧化剂		1 %	1 %	1 %	1 %
甘油酯		10 %	10 %	-	-
酚萘		-	-	7 %	7 %
芳香族烃		-	-	3 %	3 %
甲苯		79 %	79 %	79 %	79 %
SBR 的特性					
结合的苯乙烯 (%)		55	23.5	55	23.5
门尼粘度 (MML1+4@100°C)		120	52	120	52
粘合剂的特性					
固体含量 (%)		20.0	20.0	20.0	20.0
粘度 (Brookfield RVT)		5,500	1,300	8,400	1,900
剥离强度 (N/mm)	PVC 对 NYLON	8.5	0.9	13.7	1.4
	PVC 对 PP	2.4	0.3	3.0	0.2
剪切强度 (N/mm ²)	PVC 对 NYLON	0.3	0.1	0.4	0.1
	PVC 对 PP	0.3	0.1	0.4	0.1
	MDF 对 PVC	0.57	0.01	0.97	0.02

[0088] 表 1 的分析揭示了由高的结合的苯乙烯含量和高的门尼粘度引起的增效作用,这对粘聚特性是有利的。此外,掺入共聚物中的树脂酸的存在以及高的聚合反应温度(是支状分布在共聚物中存在的原因)对附着特性是有利的。所有这些因素加在一起提供了粘合剂组合物的高的性能,这反映在剥离强度和剪切强度测试的优异的结果中,远优于用常规 SBR 获得的结果。

[0089] 从对表 1 中数据的对比可以容易地注意到,附着 / 粘聚特性的平衡只能通过本发明的特殊的分子设计来实现,其联合了以下这四个关键参数:高的结合的苯乙烯含量、高的门尼粘度、掺入共聚物中的树脂酸的存在、以及对支状分布的控制(由聚合反应温度所限定)。