

[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 200610165998.6

[51] Int. Cl.

C08F 210/02 (2006.01)

C08F 2/26 (2006.01)

[43] 公开日 2007年6月6日

[11] 公开号 CN 1974617A

[22] 申请日 2001.10.31

[21] 申请号 200610165998.6

分案原申请号 01822142.4

[30] 优先权

[32] 2000.11.21 [33] US [31] 09/717861

[71] 申请人 赛拉尼斯国际公司

地址 美国德克萨斯州

[72] 发明人 D·R·威廉斯

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 邹雪梅

权利要求书 1 页 说明书 28 页

[54] 发明名称

高乙烯含量的乙烯 - 乙酸乙烯酯乳液聚合物的
制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种高乙烯含量的乙烯 - 乙酸乙烯酯乳液聚合物的制备方法, 所述方法包括: a) 形成包含 0 - 10wt% 单体和 0.5 - 10wt% 稳定剂的初始进料, 基于乳液聚合物的重量; b) 保持乙烯浓度大于 500psi; 和 c) 在 1 - 10 小时的期间内缓慢地加入单体原料, 反应温度为 25 - 100℃。

1. 一种高乙烯含量的乙烯-乙酸乙烯酯乳液聚合物的制备方法，包括：

a) 形成包含 0-10wt% 单体和 0.5-10wt% 稳定剂的初始进料，基于乳液聚合物的重量；

b) 保持乙烯浓度大于 500 psi；和

c) 在 1-10 小时的期间内缓慢地加入单体原料，反应温度为 25-100℃。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述乙烯浓度大于 700 psi，所述单体原料在 2-6 小时的期间内加入，反应温度为 50-80℃。

高乙烯含量的乙烯-乙酸乙烯酯乳液聚合物的制备方法

本申请为一项发明专利申请的分案申请，其母案的申请日为 2001 年 10 月 31 日、申请号为 01822142.4 (PCT/US01/45449)、发明名称为“高官能的聚合物乳液”。

技术领域

本发明涉及包含水分散性共聚物的高乙烯含量的乙烯-乙酸乙烯酯 (EVA) 乳液，其在含 0.5wt% 或更多无机盐的水溶液中是不可分散性的。本发明还涉及含至少 55wt% 乙烯的乙烯-乙酸乙烯酯乳液，以及制备所述高乙烯含量的 EVA 乳液的方法。本发明还涉及包含水分散性聚合物的乳液，该聚合物在含 0.5wt% 或更多无机盐的水溶液中是不可分散性的，其中该聚合物的 T_g 小于 25℃。

背景技术

乙烯-乙酸乙烯酯 (EVA) 聚合物在许多工业应用中以相对较低的成本提供了有用的性能。乙烯单体是低成本的单体，因此可利用其成本和性能的优点尽可能多地将乙烯引入到乙烯-乙酸乙烯酯聚合物中。

美国专利 3,644,262 公开了一种提高 EVA 乳液中乙烯含量的方法。该专利目标是乙烯含量为 5 至 40%，并且引用的实施例是包含 11 至 21% 乙烯的共聚物。

EP 0 990 688 公开了一种含羧基单体的 EVA 压敏粘合剂。所述 PSA 的乙烯含量大于 45%，并且最优选 45 - 55%。

盐敏性聚合物在水中是可分散性的，但是在盐溶液中是不可分散性的。所述的聚合物可用于要求薄膜可溶解或分散在水中的应用。这些应用包括聚合物可以在水中沉积但薄膜可在水中分散的聚合物产品。

美国专利 5,312,883 公开了一种不溶于 0.5% 盐溶液的水溶性聚合物组合物。该组合物需 30 - 75% 丙烯酸，5 - 30% $C_8 - C_{12}$ 烷基 (甲基) 丙烯酸酯，和 20 - 40% $C_2 - C_4$ 烷基 (甲基) 丙烯酸酯。该公开的内容限于丙烯酸共聚物和特定的 (甲基) 丙烯酸酯。此外，所公开的制备该聚合物的方法不仅费用大而且费时。

WO 00/38751 公开了对离子敏感的聚合物，其不溶于包含至少 0.3wt% 盐的中性盐溶液，但可溶于包含 15 ppm - 500 ppm 的一种或更多种

多价离子的自来水。所述聚合物是溶液聚合物形式。

美国专利申请 09/540,033 公开了一些盐敏性含水乳液，其在包含 0.5%或更多的无机盐水溶液中是不可分散性的，并包含 10-90%的酸性单体和第二种单体形成的共聚物。

现已令人惊讶地发现包含高乙烯含量的 EVA 乳液聚合物可以在不含羧基单体的条件下制备。所述使用其它的官能共聚单体制备出的聚合物比包含羧基的 EVA 具有更好的性能。此外还发现，可以获得乙烯含量大于 55wt%的稳定 EVA 乳液聚合物。此外，现已发现制备的乳液可形成软质薄膜，该软质薄膜可分散在水中，然而不分散在含 0.5%或更多无机盐的水溶液中。结合这两个发现得出一种高乙烯含量的乙烯-乙酸乙烯酯乳液聚合物，它能够形成在水中可再分散而在 0.5%或更高无机盐溶液中不可再分散的一种薄膜。

发明内容

本发明涉及一种乙烯-乙酸乙烯酯乳液聚合物，其包含：

- a) 含有大于 55wt% 乙烯的乙烯和乙酸乙烯酯的共聚物；和
- b) 亲水的聚合物胶体稳定剂，

其中所述疏水胶体包含 1-100wt%的酸性烯属不饱和单体；其中所述乙烯-乙酸乙烯酯共聚物是水分散性的，并且所述乙烯-乙酸乙烯酯共聚物在含 0.5wt%或更多无机盐的水溶液中是不可分散性的。

在第二个实施方案中，本发明涉及一种包含水分散性聚合物的含水乳液，该聚合物在含 0.5wt%或更多无机盐的水溶液中是不可分散性的，其中所述的水分散性聚合物包含 1-100wt%亲水单体和 0-99wt%的至少一种非亲水单体，其中由所述聚合物形成薄膜的 Tg 小于 25℃。

在第三个实施方案中，本发明涉及一种包含大于 55wt% 乙烯的高乙烯含量乙烯-乙酸乙烯酯乳液聚合物，以及制备所述高乙烯含量 EVA 聚合物的方法。

具体实施方式

本发明涉及一种包含水分散性聚合物的盐敏性乳液聚合物，该水分散性聚合物在含 0.5wt%或更多无机盐的水溶液中是不可分散性的。本发明还涉及含有至少 55wt% 乙烯的乙烯-乙酸乙烯酯乳液聚合物，以及制备所述乳液聚合物的方法。本发明涉及一种结合上述两方面制备一种高乙烯含量的 EVA 乳液聚合物，该乳液聚合物是水分散性

的，然而在含 0.5% 或更多无机盐的水溶液中为不可分散性的。

盐敏性乳液聚合物

盐敏性乳液聚合物是由乳液聚合方法形成的聚合物，并且形成的薄膜在自来水中为可分散性的，但是在至少 0.5wt% 的单价、二价或三价的无机盐或其混合物的水溶液中是不可分散性的。该聚合物在水中是可分散性的，而不是可溶的。这里使用的“可分散性的”，意思是在自来水中由聚合物形成的薄膜分裂为小的不连续可被滤出的块或颗粒。这些块能从水中被过滤出来。然而不限于理论，人们普遍相信高分子膜的分散是与通过聚合物颗粒的聚结，在颗粒之间形成弱键，由乳液形成薄膜的事实有关。在水中，某些颗粒之间的键将断裂，结果形成聚合物颗粒簇。这不同于溶液聚合物，其中聚合物链在薄膜形成过程中混合和缠绕一起，并且薄膜溶解成单个不能够被过滤的聚合物链。因为该聚合物包含高含量的亲水单体，所以当乳液干燥成为薄膜时，颗粒容易被分散在水中。

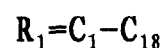
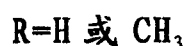
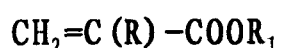
本发明的乳液聚合物由通过亲水聚合物胶体稳定后的聚合物组成。聚合物本身不是盐敏性的。胶体可以是盐敏性的，也可以不是。然而，胶体稳定后的聚合物颗粒是盐敏性的。

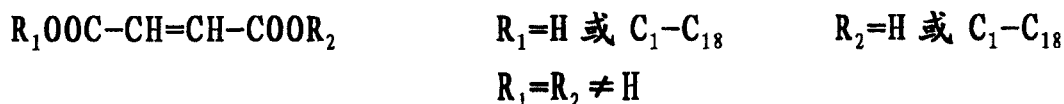
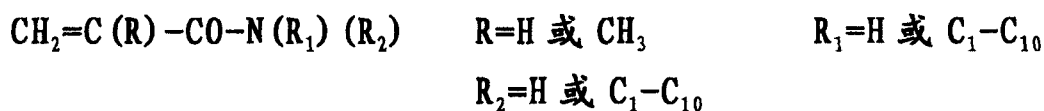
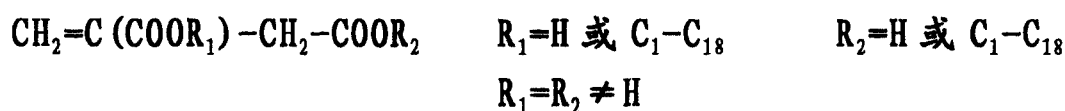
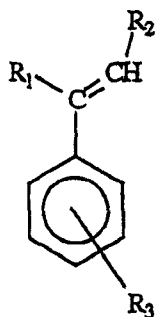
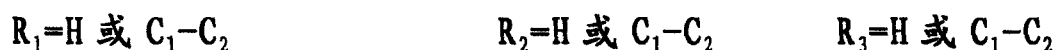
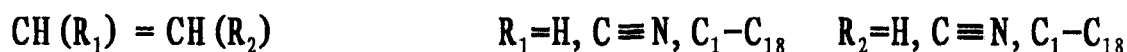
聚合物胶体包含至少一种单体，理想地是两种或更多单体。单体中的至少一种是亲水单体。

亲水单体可以是包含羧酸，二羧酸，磺酸或膦酸基，或它们的混合物的酸性单体。羧酸单体的例子包括但是不局限于丙烯酸，甲基丙烯酸，马来酸，马来酸半酯，马来酸酐，衣康酸和巴豆酸。优选的羧酸包括丙烯酸和甲基丙烯酸。磺酸单体包括，但是不局限于苯乙烯磺酸，2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸，乙烯基磺酸，以及这些酸的盐。包含膦酸基单体的例子包括但是不局限于苯乙烯膦酸，乙烯基膦酸钠，乙烯基膦酸和 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_n\text{OPO}_3\text{H}$ ，其中 n 是 2-4。优选的膦酸单体是乙烯基膦酸。其他的亲水单体包括但是不局限于包含羟基，丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺的单体。

聚合物胶体还可以包含至少一种其他的单体。用于本发明单体的例子包括但是不局限于

(甲基)丙烯酸酯类



马来酸酯类(甲基)丙烯酰胺类乙烯基酯类衣康酸类苯乙烯类不饱和烃和丙烯腈氮官能化

(甲基)丙烯酰胺, N-甲基(甲基)丙烯酰胺, N-乙基(甲基)丙烯酰胺, N-丙基(甲基)丙烯酰胺, N-丁基(甲基)丙烯酰胺, N-叔辛基(甲基)丙烯酰胺, N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺, N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺, N,N-二丙基(甲基)丙烯酰胺, N,N-二丁基(甲基)丙烯酰胺, N,N-二叔辛基(甲基)丙烯酰胺, 2-(二甲基氨基)乙基(甲基)丙烯酸酯, N-[3-(二甲基氨基)丙基](甲基)丙烯酰胺, N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺, N-(异丁氧基甲基)丙烯酰胺, 丙

烯腈，N-乙烯基甲酰胺，乙烯基吡咯烷酮，N-己内酰胺，叔辛基（甲基）丙烯酸酰胺。本领域技术人员可以想象直链和支链的变型，以及更高的烷基链。

乙烯基酯类

甲酸乙烯酯，乙酸乙烯酯，丙酸乙烯酯，异丁酸乙烯酯，新戊酸乙烯酯，2-乙基己酸乙烯酯，对叔丁基苯甲酸乙烯酯，一种有支链的烷烃羧酸（Versatic acid）（即 Veo Va 10, Veo Va 11, Veo Va 12）乙烯酯，月桂酸乙烯酯，硬脂酸乙烯酯，eichoanate 乙烯酯，二十二酸乙烯酯。本领域技术人员可以想象直链和支链的变型，以及更高的烷基链。

乙醇官能化

（甲基）丙烯酸-1-羟甲基酯，（甲基）丙烯酸-2-羟甲基酯，（甲基）丙烯酸-1-羟乙基酯，（甲基）丙烯酸-2-羟乙基酯，（甲基）丙烯酸-1-羟丙基酯，（甲基）丙烯酸-2-羟丙基酯，（甲基）丙烯酸-3-羟丙基酯。本领域技术人员可以想象直链和支链的变型，以及更高的烷基链。

不饱和烃类

乙烯，丙烯，丁烯，丁二烯。本领域技术人员可以想象直链和支链的变型，以及更高的烷基链。

（甲基）丙烯酸酯类

（甲基）丙烯酸甲酯，（甲基）丙烯酸乙酯，（甲基）丙烯酸丙酯，（甲基）丙烯酸丁酯，（甲基）丙烯酸戊酯，（甲基）丙烯酸己酯，（甲基）丙烯酸庚酯，（甲基）丙烯酸-2-乙基己基酯，（甲基）丙烯酸辛酯，（甲基）丙烯酸叔辛基酯，（甲基）丙烯酸壬酯，（甲基）丙烯酸癸酯，（甲基）丙烯酸异冰片基酯，（甲基）丙烯酸月桂酯，steryl（甲基）丙烯酸酯，（甲基）丙烯酸环己酯，（甲基）丙烯酸-1-羟甲基酯，（甲基）丙烯酸-2-羟甲基酯，（甲基）丙烯酸-1-羟乙基酯，（甲基）丙烯酸-2-羟乙基酯，（甲基）丙烯酸-1-羟丙基酯，（甲基）丙烯酸-2-羟丙基酯，（甲基）丙烯酸-3-羟丙基酯。

亲水单体存在于聚合物胶体中为 1-100wt%。其他烯属不饱和单体的存在量为 0-99wt%。优选亲水单体存在于聚合物胶体中的量为 10-100%，最优选为 30-99%。

可以将接枝剂和/或交联剂加入该聚合物胶体中。用于本发明的接枝剂和交联剂的例子包括，但是不局限于，邻苯二甲酸二烯丙酯二烯丙基胺，甲基丙烯酸烯丙酯，二丙烯酸乙二醇酯，二丙烯酸 1,6-己酯，亚甲基二丙烯酰胺，二乙烯基苯，三烯丙基胺，氰尿酸三烯丙基酯和三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。

本发明的聚合物胶体可以用来稳定乳液聚合物。胶体本身可以是盐敏性或非盐敏性的。该胶体可以单独加入到聚合过程，或者原位形成。

盐敏性胶体的例子包括，但是不局限于，聚丙烯酸，聚甲基丙烯酸和其共聚物。

非盐敏性胶体的例子包括，但是不局限于，聚(2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸基)酸盐，多磷酸盐，和多元醇。

乳液聚合物中胶体存在量为 0.1-100wt%，更优选为 1-75wt%，和最优选为 3-75wt%，基于聚合物固体重量。

本发明乳液聚合物的 T_g 小于 25℃，优选小于 0℃。由这些聚合物乳液形成的薄膜在室温下是软质的。

制备本发明盐敏性乳液的方法包括胶体稳定剂的形成，随后使用所述稳定剂用本领域已知的方法进行乳液聚合。稳定剂可以在原位形成，或单独加入。在美国专利申请号 09/540,033 中发现一种有用的制备该盐敏性乳液的方法，在这里引入作为参考。乳液聚合可以为间歇式、半间歇式或连续法进行。

一种优选的方法就是原位胶体方法，其中将一种或多种单体聚合得到聚合物种子，该单体选自不饱和酸性单体，(甲基)丙烯酸烷基酯和乙烯基单体，将其用碱中和至 1-100% 形成稳定剂。使用这种稳定剂，加入单体，通过乳液聚合物领域已知的方法进行聚合。

另一个优选方法是利用亲水聚合物胶体，如上所述在合成乙烯-乙酸乙烯酯共聚物过程中作为稳定剂，其中在共聚物中乙烯含量至少为聚合物的 55wt%。

盐敏性的乳液聚合物用于保护面漆，地板蜡，临时印刷品，附着粘合剂，护肤霜，防晒剂，临时装饰涂料，船舶漆，可再次浆化的纸面涂层，玻璃纤维施胶，限时释放/自蚀涂料或颗粒，和个人护理产品例如，通过出汗无法除去但肥皂和水可除去的防汗薄膜。

乳液聚合物可以是包含本领域已知组分常用量的最终配制剂的一部分。其它组分可以包括，但是不局限于，增塑剂，增稠剂，填料，湿润剂和表面活性剂。

高乙烯含量的 EVA 乳液

本发明还涉及包含 55wt% 以上乙烯的乙烯-乙酸乙烯酯乳液共聚物，以及制备所述聚合物的方法。

优选，乙烯存在于该聚合物中的量大于 55wt%，更优选大于 60wt%，和最优选的量为大于 65wt%。

除了乙烯和乙酸乙烯酯之外，本发明的聚合物可以任选地包括一种或多种其它的烯属不饱和单体。优选，高乙烯含量的 EVA 共聚物中没有含羧基的单体，例如丙烯酸和甲基丙烯酸。用于本发明的单体可以包括官能化的单体。用于本发明的官能化单体的例子包括，但是不局限于，氮官能化的单体，乙烯基酯，醇官能化的单体，和（甲基）丙烯酸酯。优选的单体包括 N-羟甲基丙烯酰胺，丙烯酰胺，丙烯酸羟乙基酯，丙烯酸羟丙基酯，丙烯酸羟丁基酯，丙烯酰氨基丙基磺酸酯和由此得到的盐，丙烯腈，丙烯酰胺丙基磺酸铵。特别优选的官能化单体是 N-羟甲基丙烯酰胺。官能化单体于聚合物中存在量可达 25wt%，更优选达 20wt%，和最优选达 15wt%，以聚合物为基准。

使用稳定剂形成乳液聚合物。稳定剂可以是表面活性剂或胶体。表面活性剂可以是本领域已知的任一表面活性剂。优选的表面活性剂是阴离子或非离子型的表面活性剂，或所述表面活性剂的混合物。优选的非离子型表面活性剂是非烷氧酚基的表面活性剂。优选的表面活性剂是乙氧基化醇。优选的阴离子表面活性剂是磺酸盐或硫酸盐，最优选的是磺基琥珀酸的衍生物。

乳液聚合物可以由使用聚合物胶体稳定剂通过无表面活性剂的方法形成。胶体稳定剂可以在原位形成或单独加入。如上所述，通过选择胶体稳定剂，EVA 聚合物可以是盐敏性的。

使用以下方法形成乳液聚合物。将少量初始料加入到反应器中，优选基于聚合物重量的 0-10wt%。初始料和缓慢进料含一定量稳定剂足以保持乳液稳定，优选为 0.5-10wt%，以聚合物的重量计。从开始前一直到反应完成，反应器中的乙烯分压保持在大于 500 psi，优选大于 1100 psi，和最优选 700-1400 psi。在整个反应过程中，

通过充分搅拌和温度高到足以确保快速转化，又低到足以促进乙烯的溶解度的方法，保持高的转化率。反应温度保持在 25 - 100℃，优选 50 - 80℃。使用缓慢的单体进料，持续 1 - 10 小时，优选 2 - 6 小时，最优选 3 - 5 小时。

通过使用可聚合稳定剂使得形成 EVA 乳液聚合物变得方便，该聚合稳定剂如：乙烯磺酸钠，乙烯基膦酸，丙烯酰氨基 - 2 - 甲基 - 1 - 丙烷磺酸，和它们的盐以及衍生物。可聚合稳定剂优选乙烯磺酸钠。可聚合稳定剂以 0 - 5wt% 引入聚合物中，优选 0.1 - 4wt%，最优选 0.5 - 3wt%，以 EVA 聚合物的重量为基准。

高乙烯含量的 EVA 聚合物具有优良的剥离和剪切性能。在没有增粘剂时，该聚合物也显示出优良的粘性。高乙烯含量的 EVA 可用于允许对纸循环的二次浆化作业中，不需要用单独昂贵的步骤除去聚合物。高乙烯含量的 EVA 聚合物还有许多工业应用，例如，然而并不限于，压敏粘合剂，无纺布胶合剂，纸饱和粘合剂，可再纸浆化的纸张涂层，附着粘结剂，可盐激发的聚合物体系。

本发明的聚合物可用于生产对环境无害的产品，例如价格比较低廉的可重复利用的纸以及可冲洗的卫生产品。

通过使用以下实施例进一步阐明本发明，但并不限制本发明的范围。对于实施例 1-24，用 10 升不锈钢中等压力的反应器制备该共聚物。该反应器装有用于加热和冷却的夹套，双叶 45 度倾斜的涡轮搅拌机和用于添加各种反应组分的计量泵。间歇式反应中只使用去离子水。

使用 C-13 NMR 方法测量乙烯含量，其中 CHOAc-碳的偏移被积分。

实施例 1

在反应器中装入 2,831.38 g 水，42.2 g AEROSOL A102 (磺基丁二酸酯, Cytec) (31%溶液)，9.53 g TERGITOL 15S5 (乙氧基化醇, Union Carbide)，45.47g TERGITOL 15S40 (乙氧基化醇, Union Carbide), (70%溶液)，81.67g 乙烯磺酸钠 (25%溶液)，10.89 g 六水合硫酸铁 (1%溶液)，10.89 g VERSENE (乙二胺四乙酸四钠, Dow Chemical)，1.09 g 甲醛化次硫酸钠，0.35 g 乙酸钠和 108.9 g 乙酸乙烯酯。把初始料 (没有乙酸乙烯酯) 的 pH 值用磷酸调节至 pH 值为 4。然后用氮气再用乙烯将反应器吹洗，并搅拌加热至 50℃，接着增

压至 800 psi 乙烯。在 2 小时的加入速率下, 开始添加过氧化氢叔丁基溶液 (395.18 g 水和 81.65 g 过氧化氢叔丁基) 和缓冲的甲醛化次硫酸钠溶液 (396.75 g 水, 73.02 g 甲醛化次硫酸钠和 3.44 g 乙酸钠)。当温度升高表明开始引发, 将夹套温度增加到 70℃, 以 3.5 小时的速率开始缓慢加入乳化的单体混合物, 该混合物的组成为 507.22 g 水, 17.42 g TERGITOL 15S5, 99.1 g TERGITOL 15S40 (70%溶液), 123.06 g AEROSOL A102 (31%溶液), 25.19 g AEROSOL OT-75 (磺基丁二酸酯, Cytec) (75%溶液), 81.67 g 乙烯磺酸钠 (25%溶液), 1.24 g 乙酸钠, 31.31g 丙烯酸和 2,116.73 g 乙酸乙烯酯。当温度达到 65℃时, 将乙烯分压升高到 1100psi, 并且设置为自动化模式, 使其在缓慢添加期间压力保持在 1100psi。将夹套的温度降低至 60℃, 并且以手动方式将氧化剂和还原剂的速率调整至保持 65℃的反应温度。如果氧化剂和还原剂的速率接近最低的实际速率, 则将夹套温度降低至所需的控制温度。缓慢添加乳化的单体混合物之后 15 分钟, 关上乙烯阀, 使乙烯分压降低。加入过氧化氢叔丁基和甲醛化次硫酸钠溶液直至乙烯分压达到平衡。

将该产物冷却至 55℃, 并转移到 20 升的容器中以除去未反应的乙烯。加入下列溶液以减少未反应的单体: 15.52 g 水中 3.81 g 过氧化氢叔丁基, 15.52 g 水中 3.81 g 甲醛化次硫酸钠。

该乳液的物理性能是:

%固含量 51.1%

%乙烯 58.8 %

将该批料稳定一天, 然后凝结。

实施例 2

在反应器中装入 2,896.04 g 水, 12.59 g AEROSOL A102 (31%溶液), 3.02 g TERGITOL 15S5, 14.35 g TERGITOL 15S40 (70%溶液), 75.55g 乙烯磺酸钠 (25%溶液), 10.07 g 六水合硫酸铁 (1%溶液), 10.07 g VERSENE, 1.01 g 甲醛化次硫酸钠, 0.33 g 乙酸钠和 100.73 g 乙酸乙烯酯。把初始料 (没有乙酸乙烯酯) 的 pH 值用磷酸调节至 pH 值为 4。然后用氮气并且用乙烯吹洗反应器, 并搅拌至 50℃, 接着增压至 800 psi 乙烯。在 2 小时的加入速率下, 开始添加过氧化氢叔丁基溶液 (337.97 g 水和 69.83 g 过氧化氢叔丁基) 和缓冲的甲醛化次硫

酸钠溶液 (337.97 g 水, 69.18 g 甲醛化次硫酸钠和 2.94 g 乙酸钠)。当温度升高表明开始引发, 将夹套温度增加到 70℃, 以 3.5 小时速率开始缓慢加入乳化的单体混合物, 该混合物的组成为 579.21 g 水, 21.91 g TERGITOL 15S5, 119.37 g TERGITOL 15S40 (70%溶液), 140.27 g AEROSOL A102 (31%溶液), 23.30 g AEROSOL OT-75 (75%溶液), 151.10 g 乙烯磺酸钠 (25%溶液), 1.15 g 乙酸钠, 28.96g 丙烯酸和 1,957.98 g 乙酸乙烯酯。当温度达到 65℃时, 将乙烯分压升高到 1100psi, 并且设置为自动化模式, 使其在缓慢添加期间压力保持在 1100psi。然后将夹套的温度降低至 60℃, 并且以手动方式将氧化剂和还原剂的速率调整至保持 65℃的反应温度。如果氧化剂和还原剂的速率接近最低的实际速率, 则将夹套温度降低至所需的控制温度。缓慢添加乳化的单体混合物之后 15 分钟, 关上乙烯阀, 使乙烯分压降低。加入过氧化氢叔丁基和甲醛化次硫酸钠溶液直至乙烯分压力达到平衡。

将该内容物冷却至 55℃, 并转移到 20 升的容器中以除去未反应的乙烯。加入下列溶液以减少未反应的单体: 14.35 g 水中 3.53 g 过氧化氢叔丁基, 14.35 g 水中 3.53 g 甲醛化次硫酸钠。

该乳液的物理性能是:

%乙烯 60.2 %

第二天, 批料上面有一分离层。

实施例 3

在反应器中装入 2,896.04 水, 8.81 g AEROSOL A102 (31%溶液), 2.01 g TERGITOL 15S5, 9.57g TERGITOL 15S40 (70%溶液), 75.55g 乙烯磺酸钠 (25%溶液), 10.07g 六水合硫酸铁 (1%溶液), 10.07 g VERSENE, 1.01g 甲醛化次硫酸钠, 0.33g 乙酸钠和 100.73g 乙酸乙烯酯。把初始料 (没有乙酸乙烯酯) 的 pH 值用磷酸调节至 pH 值为 4。然后用氮气并且用乙烯吹洗反应器, 并搅拌加热至 50℃, 接着增压至 800 psi 乙烯。在 2 小时的加入速率下, 开始添加过氧化氢叔丁基溶液 (323.46 g 水和 66.83 g 过氧化氢叔丁基) 和缓冲的甲醛化次硫酸钠溶液 (323.46 g 水, 59.52 g 甲醛化次硫酸钠和 2.94 g 乙酸钠)。当温度升高表明开始引发, 将夹套温度增加到 70℃, 以 3.5 小时速率开始缓慢加入乳化的单体混合物, 该混合物的组成为 579.21 g 水, 22.92 g TERGITOL 15S5, 124.15g TERGITOL 15S40 (70%溶液), 144.05

g AEROSOL A102(31%溶液), 23.30 g AEROSOL OT-75(75%溶液), 151.10g 乙烯磺酸钠(25%溶液), 1.15 g 乙酸钠, 28.96g 丙烯酸和 1,957.98 g 乙酸乙烯酯。当温度达到 65℃时, 将乙烯分压升高到 1100psi, 并且设置为自动化模式, 使其在缓慢添加期间压力保持在 1100psi。然后将夹套的温度降低至 60℃, 并且以手动方式将氧化剂和还原剂的速率调整至保持 65℃的反应温度。如果氧化剂和还原剂的速率接近最低的实际速率, 则将夹套温度降低至所需的控制温度。缓慢添加乳化的单体混合物之后 15 分钟, 关上乙烯阀, 使乙烯分压降低。加入过氧化氢叔丁基和甲醛化次硫酸钠溶液直至乙烯分压力达到平衡。

将该内容物冷却至 55℃, 并转移到 20 升的容器中以除去未反应的乙烯。加入下列溶液以减少未反应的单体: 14.35 g 水中 3.53 g 过氧化氢叔丁基, 14.35 g 水中 3.53 g 甲醛化次硫酸钠。

该乳液的物理性能是:

%固含量	49.4%
%乙烯	62.4 %
粘度	75 cP
pH	5.4.

批料上面有一非常薄的分离层。

实施例 4 (表面活性剂后加入)

在反应器中装入 2,896.04g 水, 8.81 g AEROSOL A102 (31%溶液), 2.01 g TERGITOL 15S5, 9.57g TERGITOL 15S40 (70%溶液), 75.55g 乙烯磺酸钠(25%溶液), 10.07g 六水合硫酸铁(1%溶液), 10.07g VERSENE, 1.01g 甲醛化次硫酸钠, 0.33g 乙酸钠和 100.73g 乙酸乙烯酯。把初始料(没有乙酸乙烯酯)的 pH 值用磷酸调节至 pH 值为 4。然后用氮气并且用乙烯吹洗反应器, 并搅拌加热至 50℃, 接着增压至 800 psi 乙烯。在 2 小时的加入速率下, 开始添加过氧化氢叔丁基溶液(322.16 g 水和 68.63 g 过氧化氢叔丁基)和缓冲的甲醛化次硫酸钠溶液(339.42 g 水, 62.45 g 甲醛化次硫酸钠和 2.95 g 乙酸钠)。当温度升高表明开始引发, 将夹套温度增加到 70℃, 以 3.5 小时速率开始缓慢加入乳化的单体混合物, 该混合物的组成为 579.21 g 水, 22.92 g TERGITOL 15S5, 124.15 g TERGITOL 15S40 (70%溶液), 144.05 g AEROSOL A102(31%溶液), 23.30 g AEROSOL OT-75(75%溶液), 151.10g

乙烯磺酸钠 (25%溶液), 1.15 g 乙酸钠, 28.96g 丙烯酸和 1,957.98g 乙酸乙烯酯。当温度达到 65℃时, 将乙烯分压升高到 1100psi, 并且设置为自动化模式, 使其在缓慢添加期间压力保持在 1100psi。将夹套的温度降低至 60℃, 并且以手动方式将氧化剂和还原剂的速率调整至保持 65℃的反应温度。如果氧化剂和还原剂的速率接近最低的实际速率, 则将夹套温度降低至所需的控制温度。缓慢添加乳化的单体混合物之后 15 分钟, 关上乙烯阀, 使乙烯分压降低。加入过氧化氢叔丁基和甲醛化次硫酸钠溶液直至乙烯分压力达到平衡。反应完成后, 将 3.78 g TERGITOL 15S5, 20.40 g TERGITOL 15S40 (70%溶液), 23.92 g AEROSOL A102 (31%溶液) 和 3.78 g AEROSOL OT-75 (755 溶液) 的溶液加入到该反应器中。

将该内容物冷却至 55℃, 并转移到 20 升的容器中以除去未反应的乙烯。加入下列溶液以减少未反应的单体: 14.35 g 水中 3.53 g 过氧化氢叔丁基, 14.35 g 水中 3.53 g 甲醛化次硫酸钠。

该乳液的物理性能是:

%固含量	48.2%
%乙烯	63 %
粘度	56 cP
pH	5.4
残留的 VA	3410 ppm

该批料稳定一周。显示出有希望作为可再制浆的纸张涂层。

实施例 5 (表面活性剂再分布)

在反应器中装入 2,896.04 水, 5.29g AEROSOL A102 (31%溶液), 1.51g TERGITOL 15S5, 6.30g TERGITOL 15S40 (70%溶液), 75.55g 乙烯磺酸钠 (25%溶液), 10.07g 六水合硫酸铁 (1%溶液), 10.07 g VERSENE, 1.01g 甲醛化次硫酸钠, 0.33g 乙酸钠和 100.73g 乙酸乙烯酯。把初始料 (没有乙酸乙烯酯) 的 pH 值用磷酸调节至 pH 值为 4。然后用氮气并且用乙烯吹洗反应器, 并搅拌加热至 50℃, 接着增压至 800 psi 乙烯。在 2 小时的加入速率下, 开始添加过氧化氢叔丁基溶液 (297.35 g 水和 61.44 g 过氧化氢叔丁基) 和缓冲的甲醛化次硫酸钠溶液 (295.90 g 水, 54.45 g 甲醛化次硫酸钠和 2.57 g 乙酸钠)。当温度升高表明开始引发, 将夹套温度增加到 70℃, 以 3.5 小时速率

开始缓慢加入乳化的单体混合物, 该混合物的组成为 579.21 g 水, 23.42 g TERGITOL15S5, 127.43 g TERGITOL 15S40 (70%溶液), 147.32 g AEROSOL A102 (31%溶液), 23.30 g AEROSOL OT-75 (75%溶液), 151.10g 乙烯磺酸钠 (25%溶液), 1.15 g 乙酸钠, 28.96g 丙烯酸和 1,957.98g 乙酸乙烯酯。当温度达到 65℃时, 将乙烯分压升高到 1100psi, 并且设置为自动化模式, 使其在缓慢添加期间压力保持在 1100psi。然后将夹套的温度降低至 60℃, 并且以手动方式将氧化剂和还原剂的速率调整至保持 65℃的反应温度。如果氧化剂和还原剂的速率接近最低的实际速率, 则将夹套温度降低至所需的控制温度。缓慢添加乳化的单体混合物之后 15 分钟, 关上乙烯阀, 使乙烯分压降低。加入过氧化氢叔丁基和甲醛化次硫酸钠溶液直至乙烯分压力达到平衡。反应完成后, 将 3.78 g TERGITOL 15S5, 20.40 g TERGITOL 15S40 (70%溶液), 23.92 g AEROSOL A102 (31%溶液) 和 3.78 g AEROSOL OT-75 (75%溶液) 的溶液加入到该反应器中。

将内容产物冷却至 55℃, 并转移到 20 升的容器中以除去未反应的乙烯。加入下列溶液以减少未反应的单体: 14.35 g 水中 3.53 g 过氧化氢叔丁基, 14.35 g 水中 3.53 g 甲醛化次硫酸钠。

该乳液的物理性能是:

%固含量	48.1%
%乙烯	59 %
粘度	45 cP
pH	5.2
残留的 VA	5380 ppm

该批料稳定超过一周。

实施例 6 (表面活性剂后加入)

在反应器中装入 2,896.04g 水, 5.29 g AEROSOL A102 (31%溶液), 1.51 g TERGITOL 15S5, 6.30g TERGITOL 15S40 (70%溶液), 75.55g 乙烯磺酸钠 (25%溶液), 10.07g 六水合硫酸铁 (1%溶液), 10.07 g VERSENE, 1.01g 甲醛化次硫酸钠, 0.33g 乙酸钠和 100.73g 乙酸乙烯酯。把初始料 (没有乙酸乙烯酯) 的 pH 值用磷酸调节至 pH 值为 4。然后用氮气并且用乙烯吹洗反应器, 并搅拌加热至 50℃, 接着增压至 800 psi 乙烯。在 2 小时的加入速率下, 开始添加过氧化氢叔丁基溶

液 (287.20 g 水和 59.34 g 过氧化氢叔丁基) 和缓冲的甲醛化次硫酸钠溶液 (288.65 g 水, 53.11 g 甲醛化次硫酸钠和 2.51 g 乙酸钠)。当温度升高表明开始引发, 将夹套温度增加到 70℃, 以 3.5 小时速率开始缓慢加入乳化的单体混合物, 该混合物的组成为 579.21 g 水, 23.42 g TERGITOL 15S5, 127.43g TERGITOL 15S40 (70%溶液), 147.32 g AEROSOL A102 (31%溶液), 23.30 g AEROSOL OT-75 (75%溶液), 151.10g 乙烯磺酸钠 (25%溶液), 1.15 g 乙酸钠, 28.96g 丙烯酸和 1,957.98 g 乙酸乙烯酯。当温度达到 65℃时, 将乙烯分压升高到 1100psi, 并且设置为自动化模式, 使其在缓慢添加期间压力保持在 1100psi。将夹套的温度降低至 60℃, 并且以手动方式将氧化剂和还原剂的速率调整至保持 65℃的反应温度。如果氧化剂和还原剂的速率接近最低的实际速率, 则将夹套温度降低至所需的控制温度。缓慢添加乳化的单体混合物之后 15 分钟, 关上乙烯阀, 使乙烯分压降低。加入过氧化氢叔丁基和甲醛化次硫酸钠溶液直至乙烯分压力达到平衡。反应完成后, 将 3.78 g TERGITOL 15S5, 20.40 g TERGITOL 15S40 (70%溶液), 23.92 g AEROSOL A102 (31%溶液) 和 3.78 g AEROSOL OT-75 (755 溶液) 的溶液加入到该反应器中。

将该内容物冷却至 55℃, 并转移到 20 升的容器中以除去未反应的乙烯。加入下列溶液以减少未反应的单体: 14.35 g 水中 3.53 g 过氧化氢叔丁基, 14.35 g 水中 3.53 g 甲醛化次硫酸钠。

该乳液的物理性能是:

%固含量	48.9%
%乙烯	66 %
粘度	40 Cp
pH	5.3
残留的 VA	5050 ppm
颗粒尺寸	166 nm

该批料稳定超过一周。

实施例 7 (55℃反应)

在反应器中装入 2,896.04g 水, 5.29g AEROSOL A102 (31%溶液), 1.51g TERGITOL 15S5, 6.30g TERGITOL 15S40 (70%溶液), 75.55g 乙烯磺酸钠 (25%溶液), 10.07g 六水合硫酸铁 (1%溶液), 10.07

gVERSENE, 1.01g 甲醛化次硫酸钠, 0.33g 乙酸钠和 100.73g 乙酸乙烯酯。把初始料(没有乙酸乙烯酯)的 pH 值用磷酸调节至 pH 值为 4。然后用氮气并且用乙烯吹洗反应器, 并搅拌加热至 40℃, 接着增压至 800 psi 乙烯。在 2 小时的加入速率下, 开始添加过氧化氢叔丁基溶液(348.12 g 水和 71.93 g 过氧化氢叔丁基)和缓冲的甲醛化次硫酸钠溶液(349.57 g 水, 64.32 g 甲醛化次硫酸钠和 3.04 g 乙酸钠)。当温度升高表明开始引发, 将夹套温度增加到 60℃, 以 3.5 小时速率开始缓慢加入乳化的单体混合物, 该混合物的组成为 579.21 g 水, 23.42 g TERGITOL 15S5, 127.43g TERGITOL 15S40 (60%溶液), 147.32 g AEROSOL A102 (31%溶液), 23.30g AEROSOL OT-75 (75%溶液), 151.10g 乙烯磺酸钠 (25%溶液), 1.15g 乙酸钠, 28.96g 丙烯酸和 1,957.98 g 乙酸乙烯酯。当温度达到 55℃时, 将乙烯分压升高到 1100psi, 并且设置为自动化模式, 使其在缓慢添加期间压力保持在 1100psi。将夹套的温度降低至 50℃, 并且以手动方式将氧化剂和还原剂的速率调整至保持 55℃的反应温度。如果氧化剂和还原剂的速率接近最低的实际速率, 则将夹套温度降低至所需的控制温度。缓慢添加乳化的单体混合物之后 15 分钟, 关上乙烯阀, 使乙烯分压降低。加入过氧化氢叔丁基和甲醛化次硫酸钠溶液直至乙烯分压力达到平衡。

将该内容物冷却至 55℃, 并转移到 20 升的容器中以除去未反应的乙烯。加入下列溶液以减少未反应的单体: 14.35 g 水中 3.53 g 过氧化氢叔丁基, 14.35 g 水中 3.53 g 甲醛化次硫酸钠。

该乳液的物理性能是:

%固含量	48.8%
%乙烯	61 %
粘度	48 cP
pH	5.6
残留的 VA	4100 ppm

该批料稳定超过一周。

实施例 8 (初始加料中较少 SVS)

在反应器中装入 2976.58g 水, 5.21 g AEROSOL A102 (31%溶液), 1.49g TERGITOL 15S5, 6.20g TERGITOL 15S40 (70%溶液), 3.72g 乙烯磺酸钠(25%溶液), 9.92g 六水合硫酸铁(1%溶液), 9.92g VERSENE, 0.99

g 甲醛化次硫酸钠, 0.32g 乙酸钠和 99.22g 乙酸乙烯酯。把初始料(没有乙酸乙烯酯)的 pH 值用磷酸调节至 pH 值为 4。然后用氮气并且用乙烯吹洗反应器, 并搅拌加热至 50℃, 接着增压至 800 psi 乙烯。在 2 小时的加入速率下, 开始添加过氧化氢叔丁基溶液(364.34g 水和 75.28 g 过氧化氢叔丁基)和缓冲的甲醛化次硫酸钠溶液(362.92 g 水, 66.88 g 甲醛化次硫酸钠和 3.15 g 乙酸钠)。当温度升高表明开始引发, 将夹套温度增加到 70℃, 以 3.5 小时速率开始缓慢加入乳化的单体混合物, 该混合物的组成为 570.51g 水, 23.07 g TERGITOL 15S5, 125.51 g TERGITOL 15S40 (70%溶液), 145.11 g AEROSOL A102 (31%溶液), 22.95 g AEROSOL OT-75 (75%溶液), 148.83g 乙烯磺酸钠 (25%溶液), 1.13 g 乙酸钠, 28.53g 丙烯酸和 1,928.58g 乙酸乙烯酯。当温度达到 65℃时, 将乙烯分压升高到 1100psi, 并且设置为自动化模式, 使其在缓慢添加期间压力保持在 1100psi。然后将夹套的温度降低至 60℃, 并且以手动方式将氧化剂和还原剂的速率调整至保持 65℃的反应温度。如果氧化剂和还原剂的速率接近最低的实际速率, 则将夹套温度降低至所需的控制温度。缓慢添加乳化的单体混合物之后 15 分钟, 关上乙烯阀, 使乙烯分压降低。加入过氧化氢叔丁基和甲醛化次硫酸钠溶液直至乙烯分压达到平衡。

将该内容物冷却至 55℃, 并转移到 20 升的容器中以除去未反应的乙烯。加入下列溶液以减少未反应的单体: 14.14 g 水中 3.47 g 过氧化氢叔丁基, 14.14 g 水中 3.47 g 甲醛化次硫酸钠。

该乳液的物理性能是:

%固含量	47.9%
%乙烯	60%
粘度	56 cP
pH	5.3
残留的 VA	5410 ppm
颗粒尺寸	179 nm

该批料稳定。没有用丙烯酸制备的类似批料也稳定。

实施例 9 (初始加料中较多 SVS)

在反应器中装入 2856.91g 水, 5.22 g AEROSOL A102 (31%溶液), 1.49g TERGITOL 15S5, 6.21g TERGITOL 15S40 (70%溶液), 111.79 g

乙烯磺酸钠(25%溶液), 9.94g 六水合硫酸铁(1%溶液), 9.94 g VERSENE, 0.99g 甲醛化次硫酸钠, 0.32 g 乙酸钠和 99.37 g 乙酸乙烯酯。把初始料(没有乙酸乙烯酯)的 pH 值用磷酸调节至 pH 值为 4。然后用氮气并且用乙烯吹洗反应器, 并搅拌加热至 50℃, 接着增压至 800 psi 乙烯。在 2 小时的加入速率下, 开始添加过氧化氢叔丁基溶液(364.34g 水和 75.28 g 过氧化氢叔丁基)和缓冲的甲醛化次硫酸钠溶液(362.92 g 水, 66.88 g 甲醛化次硫酸钠和 3.15 g 乙酸钠)。当温度升高表明开始引发, 将夹套温度增加到 70℃, 以 3.5 小时速率开始缓慢加入乳化的单体混合物, 该混合物的组成为 571.38g 水, 23.10 g TERGITOL 15S5, 125.70 g TERGITOL 15S40 (70%溶液), 145.33 g AEROSOL A102 (31%溶液), 22.99 g AEROSOL OT-75 (75%溶液), 149.06g 乙烯磺酸钠(25%溶液), 1.14 g 乙酸钠, 28.57g 丙烯酸和 1,931.52g 乙酸乙烯酯。当温度达到 65℃时, 将乙烯分压升高到 1100psi, 并且设置为自动化模式, 使其在缓慢添加期间压力保持在 1100psi。将夹套的温度降低至 60℃, 并且以手动方式将氧化剂和还原剂的速率调整至保持 65℃的反应温度。如果氧化剂和还原剂的速率接近最低的实际速率, 则将夹套温度降低至所需的控制温度。缓慢添加乳化的单体混合物之后 15 分钟, 关上乙烯阀, 使乙烯分压降低。加入过氧化氢叔丁基和甲醛化次硫酸钠溶液直至乙烯分压力达到平衡。

将该内容物冷却至 55℃, 并转移到 20 升的容器中以除去未反应的乙烯。加入下列溶液以减少未反应的单体: 14.16 g 水中 3.48 g 过氧化氢叔丁基, 14.16 g 水中 3.48 g 甲醛化次硫酸钠。

该乳液的物理性能是:

%固含量	49.3%
%乙烯	59%
粘度	60 cP
pH	5.4
残留的 VA	5830 ppm

该批料稳定。没有用丙烯酸的类似批料也稳定。

实施例 10 (使用实施例 4 产物作为种子)

在反应器中装入 2782.98 g 水, 193.60 g 由实施例 4 得到的聚合物, 72.60 g 乙烯磺酸钠(25%溶液), 9.68 g 六水合硫酸铁(1%溶液),

9.68 g VERSENE, 0.99 g 甲醛化次硫酸钠, 0.31 g 乙酸钠和 100.73 g 乙酸乙烯酯。把初始料(没有乙酸乙烯酯)的 pH 值用磷酸调节至 pH 值为 4。然后用氮气并且用乙烯吹洗反应器, 并搅拌加热至 50℃, 接着增压至 800 psi 乙烯。在 2 小时的加入速率下, 开始添加过氧化氢叔丁基溶液(347.08 g 水和 71.71 g 过氧化氢叔丁基)和缓冲的甲醛化次硫酸钠溶液(351.26 g 水, 64.64 g 甲醛化次硫酸钠和 3.05 g 乙酸钠)。当温度升高表明开始引发, 将夹套温度增加到 70℃, 以 3.5 小时速率开始缓慢加入乳化的单体混合物, 该混合物的组成为 556.60g 水, 22.02 g TERGITOL 15S5, 119.31g TERGITOL 15S40 (70%溶液), 138.42 g AEROSOL A102 (31%溶液), 22.39 g AEROSOL OT-75 (75%溶液), 145.20g 乙烯磺酸钠(25%溶液), 1.11 g 乙酸钠, 27.83g 丙烯酸和 1,881.54 g 乙酸乙烯酯。当温度达到 65℃时, 将乙烯分压升高到 1100psi, 并且设置为自动化模式, 使其在缓慢添加期间压力保持在 1100psi。将夹套的温度降低至 60℃, 并且以手动方式将氧化剂和还原剂的速率调整至保持 65℃的反应温度。如果氧化剂和还原剂的速率接近最低的实际速率, 则将夹套温度降低至所需的控制温度。缓慢添加乳化的单体混合物之后 15 分钟, 关上乙烯阀, 使乙烯分压降低。加入过氧化氢叔丁基和甲醛化次硫酸钠溶液直至乙烯分压达到平衡。反应完成后, 将 3.63 g TERGITOL 15S5, 19.60 g TERGITOL 15S40 (70%溶液), 22.99 g AEROSOL A102(31%溶液)和 3.63 g AEROSOL OT-75 (75%溶液)的溶液加入到该反应器中。

将该内容物冷却至 55℃, 并转移到 20 升的容器中以除去未反应的乙烯。加入下列溶液以减少未反应的单体: 14.16 g 水中 3.48 g 过氧化氢叔丁基, 14.16 g 水中 3.48 g 甲醛化次硫酸钠。

该乳液的物理性能是:

%固含量	48.8%
%乙烯	64 %
粘度	58 cP
pH	5.2
残留的 VA	5100 ppm

该批料稳定。没有用丙烯酸的类似批料也稳定。

实施例 11-20 (官能化的共聚物和对照物)

以通常的方法,在反应器中装入 2896.43g 水, 2.14g TERGITOL 15S5, 9.65g TERGITOL 15S40 (70%溶液), 75.60 g 乙烯磺酸钠 (25%溶液), 10.07 g 六水合硫酸铁 (1%溶液), 10.07 g VERSENE, 1.01g 甲醛化次硫酸钠, 0.33 g 乙酸钠和 100.74 g 乙酸乙烯酯。把初始料 (没有乙酸乙烯酯) 的 pH 值用磷酸调节至 pH 值为 4。然后用氮气并且用乙烯吹洗反应器, 并搅拌加热至 50℃, 接着增压至 800 psi 乙烯。在 2 小时的加入速率下, 开始添加过氧化氢叔丁基溶液 (406.17 g 水和 83.92 g 过氧化氢叔丁基) 和缓冲的甲醛化次硫酸钠溶液 (406.17 g 水, 74.75 g 甲醛化次硫酸钠和 3.53 g 乙酸钠)。当温度升高表明开始引发, 将夹套温度增加到 70℃, 以 3.5 小时速率开始缓慢加入乳化的单体混合物, 该混合物的组成为 579.24 g 水, 23.06 g TERGITOL 15S5, 124.39 g TERGITOL 15S40 (70%溶液), 152.81 g AEROSOL A102 (31%溶液), 23.30 g AEROSOL OT-75 (75%溶液), 151.11g 乙烯磺酸钠 (25%溶液), 1.15 g 乙酸钠, X g 官能化单体 (见表 1) 和 1958.08g 乙酸乙烯酯。当温度达到 65℃时, 将乙烯分压升高到 1100psi, 并且设置为自动化模式, 使其在缓慢添加期间压力保持在 1100psi。将夹套的温度降低至 60℃, 并且以手动方式将氧化剂和还原剂的速率调整至保持 65℃ 的反应温度。如果氧化剂和还原剂的速率接近最低的实际速率, 则将夹套温度降低至所需的控制温度。缓慢添加乳化的单体混合物之后 15 分钟, 关上乙烯阀, 使乙烯分压降低。加入过氧化氢叔丁基和甲醛化次硫酸钠溶液直至乙烯分压力达到平衡。

将该内容物冷却至 55℃, 并转移到 20 升的容器中以除去未反应的乙烯。加入下列溶液以减少未反应的单体: 14.36g 水中 3.53 g 过氧化氢叔丁基, 14.36 g 水中 3.53 g 甲醛化次硫酸钠。

由于官能化的共聚单体存在, 使得通过 C-13 NMR 技术测量乙烯含量复杂化, 并且无法得到乙烯含量。然而, 正如在聚合期间观察到的那样, 乙烯的摄取量与前面的批料相似。通过 DSC 进行 Tg 测量是无法提供信息的; 所有材料都显示出显著的粘性。

表 I 给出了实施例 11-20 的聚合物的大致成分。NMA 为 48% 固含量, 丙烯酰胺为 50% 固含量, 羟乙基丙烯酸酯为 100% 固含量和铵 AMPS 为 50% 固含量。

表 I - EVA 聚合物组成

组成份数 (g)			
实施例 #	乙烯 (估计)	乙酸乙烯酯 (估计)	官能化单体 (Xg)
11	60	40	无 (0g)
12	60	39.5	0.5 N-羟甲基丙烯酰胺 (61.12g)
13	60	36	4.0 N-羟甲基丙烯酰胺 (486.85g)
14	60	36	4.0 N-羟甲基丙烯酰胺 (486.85g)
15	60	39.5	0.5 丙烯酰胺 (53.62g)
16	60	36	4.0 丙烯酰胺 (428.94g)
17	60	39	1.0 丙烯酸羟乙基酯 (53.62g)
18	60	37	3.0 丙烯酸羟乙基酯 (160.85g)
19	60	39.5	0.5 丙烯酰胺丙基磺酸铵 (53.62g)
20	60	36	4.0 丙烯酰胺丙基磺酸铵 (428.94g)

表 II 给出了由实施例 11 - 20 生产的乳液的性能。

表 II - EVA 聚合物性能

实施例 #	组分	% 固体	粘度 cP	pH
11	无官能化单体	49.0	75	5.7
12		49.8	66	5.8
13	初始 E 压力 1100psi	50.1	155	5.5
14		49.5	360	5.6
15		50.8	78	6.3
16		48.9	538	5.9
17		49.8	64	6.2
18		48.5	82	5.7
19		50.1	72	5.4
20		49.3	66	5.4

表 III 概括了未配制的聚合物在不锈钢面板上的粘着性能，表 IV 提供了对于高密度聚乙烯 (HDPE) 的粘着数据。

表 III - 未配制的 EVA 的粘着性能 (不锈钢面板)

实施例#	涂层重量 (#/r)	粘合强度 (g/in), 180°剥离			互扣粘性 (Loop Tack) (oz/in ²)	4 PSI 剪切 (小时) 1'x1'/2kg
		初始	24 小时, RT	24 小时, 95 %RH, 100°F		
11	12.6	7.3 AF	4.7 AF	3.3 AF	1.0	0
12	12.9	40.5 AF	52.0 AF	2.0 AF	3.8	26.38
13	12.4	647.0 AF	712.0 AF	7.0 AF	3.4	55.81
14	12.3	573.3 AF	635.0 AF	1.0 AF	3.2	96.40
15	12.2	29.0 AF	36.3 AF	1.7 AF	2.3	10.14
16	12.0	136.5 AF	465.0 AF	9.0 AF	2.3	22.75
17	12.4	16.0 AF	33.0 AF	7.7 AF	0.5	5.82
18	12.8	140.7 AF	714.0 AF	8.3 AF	3.2	15.77
19	12.5	16.0 AF	49.0 AF	10.0 AF	3.6	6.32
20	12.5	31.3 AF	47.7 AF	10.0 AF	4.0	0.03

表 IV - 未配制的 EVA 的粘着性能 (HDPE)

实施例#	涂层重量 (#/r)	粘合强度 (g/in), 180°剥离	
		初始	24 小时, 95% RH, 100°F
11	12.6	34.7 AF	41.7 AF
12	12.9	80.3 AF	377 AF
13	12.4	213.0 AF	470 AF
14	12.3	211.3 AF	483 AF
15	12.2	51.3 AF	188 AF
16	12.0	106.5 AF	513.5 AF
17	12.4	96.3 AF	222 AF
18	12.8	568.3 AF	585 AF
19	12.5	56.3 AF	184.7 AF
20	12.5	60.7 AF	45 AF

包含 NMA 的样品比实施例 11 那些不包含官能化单体的好。该包含 NMA 的样品的粘着性能明显地适用于未配制的化合物。包含其他官能化共聚单体的乙烯乙酸乙烯酯共聚物性能看上去也有利。令人惊讶的是随着官能化共聚单体含量的增加，剥离、剪切和粘性提高。

对比例 1

按照与样品 11-20 同样的方法，测定了由 DURO-SET E-646(EVA/N-羟甲基丙烯酰胺, National Starch and Chemical) 和 1%氯化铵组成的样品。

对比例 2

按照与样品 11-20 同样的方法，测定了样品 DURO-SET E LITE 22 (EVA/N-羟甲基丙烯酰胺, National Starch and Chemical)。

表 V 给出了用作无纺布胶合剂的测定结果

表 V-作为无纺布胶合剂的性能

实施例	吸收率 (%)	加入比率 (%)	克/米 ²	拉伸性能: (机器横向)				Elemendorf 撕裂(gf)CMD
				条件	PK 负荷 (gf)	Std.	PK 伸长率 (%)	
对比例 1W/1% NH ₄ Cl	21.2	17.4	115.1	干的	7237	200	9.1	232
				1' 在 1% 的 Aerosol-OT 中	4550	167	14.3	
				1' 在 MEK 中	4549	178	5.5	
				5' 在 3% NaCl 中	4752	208	14.8	
对比例 2 如提供的	19.2	16.1	114.8	干的	7669	466	8.8	228
				1 在 1% 的 Aerosol-OT 中	4278	170	13.3	
				1' 在 MEK 中	4961	176	5.8	
				5' 在 3% NaCl 中	4220	176	13.3	
11 (无官能化的) 如提供的	19.3	16.2	112.9	干的	2183	47	4.2	252
				1' 在 1% 的 Aerosol-OT 中	323	17	4.0	
				1' 在 MEK 中	643	18	2.1	
				5' 在 3% NaCl 中	345	17	4.1	

12	19.8	16.5	113.9	干的	3007	76	5.2	228
(0.5NMA)				1' 在1%的Aerosol-OT中	1526	46	9.5	
如提供的 W/1% NH ₄ Cl				1' 在MEK中	1461	58	2.9	
				5' 在3%NaCl中	1607	30	9.5	
13	20.1	16.7	113.9	干的	3974	110	5.6	204
(4.0NMA)				1' 在1%的Aerosol-OT中	2686	68	9.3	
W/1%NH ₄ Cl				1' 在MEK中	2833	55	4.1	
				5' 在3%NaCl中	2835	60	9.5	
15	19.8	16.5	114.2	干的	2426	106	4.4	232
(0.5ACM)				1' 在1%的Aerosol-OT中	401	31	4.7	
如提供的				1' 在MEK中	643	28	2.4	
				5' 在3%NaCl中	446	27	5.5	
16	20.5	17.0	116.1	干的	3177	109	5.2	236
(4.0ACM)				1' 在1%的Aerosol-OT中	661	61	8.1	
如提供的				1' 在MEK中	986	68	2.7	
				5' 在3%NaCl中	764	37	8.8	
17	19.5	16.4	114.2	干的	2384	61	4.6	244
(1.0HEA)				1' 在1%的Aerosol-OT中	384	10	4.4	
如提供的				1' 在MEK中	593	33	2.0	
				5' 在3%NaCl中	418	26	5.2	
18	20.5	17.0	113.1	干的	2315	99	5.3	252
(3.0HBA)				1' 在1%的Aerosol-OT中	305	21	5.4	
如提供的				1' 在MEK中	600	21	2.8	
				5' 在3%NaCl中	347	15	5.7	
19	18.6	15.7	111.5	干的	2288	56	3.9	232
(0.5AMPS)				1' 在1%的Aerosol-OT中	297	19	4.0	
如提供的				1' 在MEK中	582	33	2.3	
				5' 在3%NaCl中	336	19	4.5	
20	19	16.0	112.2	干的	2357	61	4.0	212
(4.0AMPS)				1' 在1%的Aerosol-OT中	582	45	6.1	
如提供的				1' 在MEK中	765	91	2.3	
				5' 在3%NaCl中	636	35	6.0	

实施例 21-23 (高含量的 NMA)

实施例 21-23 的制备与实施例 11-20 的相似。表 VI 概括了这些聚合物的评估组成。

表 VI-具有更多 NMA 的 EVA 聚合物组成

组成份数 (g)			
实施例#	乙烯 (估计)	乙烯乙酸酯 (估计)	官能化单体 (Xg)
21	60	35	5.0 N-羟甲基丙烯酰胺 (609.10g)
22	60	34	6.0 N-羟甲基丙烯酰胺 (731.35g)
23	60	32	8.0 N-羟甲基丙烯酰胺 (975.13g)

实施例 24 (使用聚合物胶体稳定剂)

合成聚合物胶体: 将 471.1 克去离子水装入到一个 2 升的装有冷凝器、温度计和不锈钢锚式搅拌器的四颈玻璃烧瓶中。将该烧瓶用平缓的氮气流吹洗 30 分钟。接着, 加入 16.6 克丙烯酸和 166.8 克 AMPS 钠, 然后将混合物通过水浴加热至 80°C。在 76°C 时, 加入 15 克去离子水和 0.5 克过硫酸钠的溶液, 然后使其反应加热至 80°C。将该溶液保持在 80°C, 然后冷却, 排出。所得溶液为 15.3% 的固含量, pH 值为 3.1。

在 10 升反应器中装入 5444.97 g 水, 889.71 g 上述聚合物胶体的聚合物, 5.12 g 六水合硫酸铁 (1% 溶液), 5.12 g VERSENE, 0.51 g 甲醛化次硫酸钠, 0.17 g 乙酸钠和 51.15 g 乙酸乙烯酯。初始料 (没有乙酸乙烯酯) 的 pH 值为 3.5, 并且不进行进一步调整。然后用氮气并且用乙烯吹洗反应器, 并搅拌加热至 50°C, 接着增压至 800 psi 乙烯。在 2 小时的加入速率下, 开始添加过氧化氢叔丁基溶液 (128.16 g 水和 26.47 g 过氧化氢叔丁基) 和缓冲的甲醛化次硫酸钠溶液 (128.16 g 水, 23.59 g 甲醛化次硫酸钠和 1.11 g 乙酸钠)。当温度升高表明开始引发, 将夹套温度增加到 70°C, 以 3.5 小时速率开始缓慢加入乳化的单体混合物, 该混合物的组成为 294.11 g 水, 12.25 g TERGITOL

15S5, 65.61 g TERGITOL 15S40 (70%溶液), 77.59 g AEROSOL A102 (31%溶液), 11.83 g AEROSOL OT-75 (75%溶液), 76.77g 乙烯磺酸钠 (25%溶液), 0.58g 乙酸钠和 994.23g 乙酸乙烯酯。当温度达到 65℃时, 将乙烯分压升高到 1100psi, 并且设置为自动化模式, 使其在缓慢添加期间压力保持在 1100psi。然后将夹套的温度降低至 60℃, 并且以手动方式将氧化剂和还原剂的速率调整至保持 65℃的反应温度。如果氧化剂和还原剂的速率接近最低的实际速率, 则将夹套温度降低至所需的控制温度。缓慢添加乳化的单体混合物之后 15 分钟, 关上乙烯阀, 使乙烯分压降低。加入过氧化氢叔丁基和甲醛化次硫酸钠溶液直至乙烯分压力达到平衡。

将该内容物冷却至 55℃, 并转移到 20 升的容器中以除去未反应的乙烯。加入下列溶液以减少未反应的单体: 7.29 g 水中 1.79 g 过氧化氢叔丁基, 7.29 g 水中 1.79 g 甲醛化次硫酸钠。

该乳液的物理性能是:

%固含量	27.3%
粘度	94 cP
pH	5.2.

该批料是稳定的。

实施例 25 (原位胶体方法)

将 753 克去离子水装入到一个 2 升的装有冷凝器、温度计和不锈钢锚式搅拌器的四颈玻璃烧瓶中。将该烧瓶用平缓的氮气流吹洗 30 分钟。接着, 加入 30 克丙烯酸和 60 克 2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸钠 (AMPS 钠), 然后将混合物用水浴加热至 80℃。在 76℃时, 加入 45 克去离子水和 1.5 克过硫酸钠溶液, 然后将反应加热至 80℃。添加过硫酸钠溶液之后 10 分钟, 通过单体泵经 2 个小时加入 90 克甲基丙烯酸甲酯, 150 克丙烯酸丁酯, 60 克丙烯酸和 0.30 克月桂基硫醇。得到乳液为 29.5% 固体, pH 值为 2.7, 和粘度为 14000 cP。

实施例 26

除了在该烧瓶中装入 722 克去离子水之外, 用与制备实施例 25 方法的相同方式, 进行聚合。在加热到 80℃之前, 不加入丙烯酸, 但加入 120 克 AMPS 钠。单体组合物为 135 克甲基丙烯酸甲酯, 150 克丙烯酸丁酯, 加入 15 克丙烯酸。从单体缓慢加入组合物中除掉月桂基

硫醇。最终乳液为 31.4%固含量，pH 值为 2.6，和粘度为 65.5 cP。聚合物-干燥的薄膜可分散在水中，但是不能溶解在 3%的盐溶液中。

实施例 27

除了在该烧瓶中装入 733 克去离子水之外，用与制备实施例 25 方法的相同方式，进行聚合。在加热到 80℃之前，加入 10 克丙烯酸和 100 克 AMPS 钠。单体组成为 135 克甲基丙烯酸甲酯，150 克丙烯酸丁酯，加入 15 克丙烯酸。最终乳液为 29.8%固含量，pH 值为 2.7，和粘度为 510 cP。聚合物-干燥的薄膜可分散在水中，但是不能溶解在 3%的盐溶液中。

实施例 28

除了在该烧瓶中装入 645 克去离子水之外，用与制备实施例 26 方法的相同方式，进行聚合。在加热到 80℃之前，加入大约 2.5 克丙烯酸和 25 克 AMPS 钠。后添加 20 克去离子水和 5 克氢氧化铵。最终乳液为 29.7%固含量，pH 值为 5.8，和粘度为 18 cP。聚合物-干燥的薄膜可分散在水中，但是不能溶解在 3%的盐溶液中。

实施例 29

除了在该烧瓶中装入 643 克去离子水之外，用与制备实施例 28 方法的相同方式，进行聚合。慢慢地添加单体组成为 90 克甲基丙烯酸甲酯，150 克丙烯酸丁酯，加入 60 克丙烯酸。后添加 20 克去离子水和 13.3 克氢氧化钠。最终乳液为 29.6%固含量，pH 值为 3.8，和粘度为 32 cP。聚合物-干燥的薄膜可分散在水中，但是不能溶解在 3%的盐溶液中。

实施例 30

除了在该烧瓶中装入 600 克去离子水之外，用与制备实施例 25 方法的相同方式，进行聚合。接着加入 2.5 克丙烯酸，25 克 AMPS 钠，3 克甲基丙烯酸烯丙酯，30 克丙烯酸丁酯，并且将该混合物加热到 80℃。单体组成为 135 克甲基丙烯酸甲酯，120 克丙烯酸丁酯，和加入 15 克丙烯酸。最终乳液为 31.3%固含量，pH 值为 5.9，和粘度为 198 cP。干燥的薄膜可分散在水中，但是不能溶解在 3%的盐溶液中。

实施例 31

用和实施例 25 同样的方式进行聚合，除了用预制备的稳定剂代替制备的原位胶体之外。通过将 43.3 丙烯酸，10.7 g AMPS，35.2 g

丙烯酸丁酯和 20 g 丙烯酸 2-乙基己基酯溶入 55 g 丙酮/水 (70/30) 的混合物中, 制备稳定剂。然后将 0.5 g 2,2-偶氮二异丁腈引发剂溶于 20 ml 丙酮。用氮气吹洗该混合物。将 120g 丙酮/水 (70/30) 混合物加入到反应器中, 并且在氮气保护下加热回流。将该单体混合物和引发剂溶液同时在 2 小时内加入反应器, 并且使聚合继续进行额外的 2 小时。通过蒸馏除去丙酮, 并加入 400 g 去离子水形成一种 15% 的聚合稳定剂。将 33.33 克 15% 的稳定剂溶液用来稳定该乳液。所得乳液为 30.0% 固含量, pH 值为 3.5。干燥的薄膜可分散在水中, 但是不能溶解在 3% 的盐溶液中。