



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 92101422.8

[51] Int.Cl<sup>5</sup>

C09D 4/00

[43] 公开日 1992年9月30日

[22] 申请日 92.2.3

[30] 优先权

[32] 91.2.5 [33] US [31] 650,965

[32] 91.12.19 [33] US [31] 810,646

[71] 申请人 彭福德产品公司

地址 美国艾奥瓦州

[72] 发明人 C·C·阮 V·J·马丁

E·P·保利 H·L·布奇格罗斯

S·鲁道夫

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨厚昌

C08J 3/03 C08J 3/12

D21H 19/56

说明书页数: 49 附图页数: 10

[54] 发明名称 由水溶性聚合物制备的增强薄膜

[57] 摘要

本发明揭示了一种由基本上未凝结的可凝结的水不溶性聚合物粒子增强的干燥膜, 揭示的还有由未凝结的水不溶性聚合物粒子增强的并且可容易地在水中分散的干燥膜, 揭示的还有可形成这种膜的稳定的水分散体, 它们含有(a)一种水不溶性成分, 包含可凝结的聚合物粒子, 其  $T_g$  低于  $55^\circ\text{C}$ , 且大多数粒子的粒子尺寸小于 1 微米; 和 (b) 一种水溶性成分, 包含一种能阻止聚合物粒子凝结的水溶性聚合物, 或者一种水溶性聚合物和一种能阻止聚合物粒子凝结的成分。

< 23 >

## 权 利 要 求 书

---

1. 一种由可聚结的水不溶性聚合物粒子增强的干燥膜，其粒子基本上没有聚结，所说膜含有一种水不溶性成分和一种水溶性成分，其中：

( a ) 水不溶性成分含有可聚结的聚合物粒子，其  $T_g$  低于  $55^\circ\text{C}$  且大多数粒子的尺寸小于 1 微米；和

( b ) 水溶性成分含有一种能够阻止所说的聚合物粒子发生聚结的水溶性聚合物，或者是一种水溶性聚合物和一种能够阻止所说聚合物粒子发生聚结的组分；

而且其中所说的水不溶性成分包含大于膜重量 3 % 的固体，所说的水溶性成分包含大于约 2.5 % 重量的固体。

2. 权利要求 1 的干燥膜，其中所说膜不包含一种稀释的胶凝淀粉与一种或多种乙烯基接枝单体的反应产物，所说的乙烯基接枝单体含有至少 10 % ( 重量 ) 的 1, 3 - 丁二烯。

3. 权利要求 1 的干燥膜，其中所说的膜不包含一种稀释的胶凝淀粉与一种或多种乙烯基接枝单体的反应产物，所说的乙烯基接枝单体含有至少 10 % ( 重量 ) 的二烯烃单体。

4. 权利要求 1 的干燥膜，其中所说膜是通过将所说水不溶性成分与所说水溶性成分掺混并干燥该混合物而制成。

5. 权利要求 1、2 或 3 的干燥膜，它是由一种过硫酸盐离子引发的反应产物。

6. 权利要求 1、2、3 或 4 的干燥膜，其中至少 90 % 的所说的可聚结性水不溶性聚合物粒子的粒子尺寸小于 0.5 微米。

7. 权利要求 1、2、3 或 4 的干燥膜，其中至少 90 % 的所说

的可聚结性水不溶性聚合物粒子的粒子尺寸小于0.3微米。

8. 权利要求1、2、3或4的干燥膜，其中所说的可聚结聚合物粒子是由一种或多种单体制成，单体选自苯乙烯、乙烯基乙酸酯、乙烯、丙烯腈、丙烯酸、丙烯酰胺、马来酸酐、单乙烯基硅化合物，乙基乙烯基醚、氯苯乙烯乙烯基吡啶、1,1-二氯乙烯、丁基乙烯基醚、甲基丙烯酸甲酯和2-乙基己基丙烯酸酯。

9. 权利要求1、2、3或4的干燥膜，其中所说的水溶性聚合物选自淀粉、改性淀粉、淀粉衍生物、改性淀粉衍生物、聚乙烯醇、纤维素衍生物、多糖树胶、聚乙二醇和麦芽糖糊精。

10. 权利要求1、2、3或4的干燥膜，其中所说的水溶性成分包含一种淀粉水解产物其具有的特性粘度低于0.12 dl/g。

11. 权利要求1或4的干燥膜，其中水不溶性成分包括苯乙烯-丁二烯树脂。

12. 权利要求11的干燥膜，其中所说的水溶性成分包含一种稀释的羟乙基淀粉醚。

13. 权利要求11的干燥膜，其中所说的水溶性成分包含聚乙烯醇。

14. 权利要求1、2、3或4的干燥膜，它可很容易地在水中分散。

15. 权利要求1、2、3或4的干燥膜，其中所说的水溶性成分包含一种能够阻止所说聚合物粒子发生聚结的水溶性聚合物。

16. 权利要求15的干燥膜，其中所说的膜可完全分散在水中。

17. 一种稳定的水分散体，能够在约70°F下形成用可聚结的水不溶性聚合物粒子增强的膜，其粒子基本上没有聚结，所说的分

散体包含一种水不溶性成分和一种水溶性成分，其中：

( a ) 水不溶性成分包括所说的可聚结聚合物粒子，其  $T_g$  低于  $55^\circ\text{C}$ ，大多数粒子的尺寸小于 1 微米；和

( b ) 水溶性成分包括一种能够阻止所说聚合物粒子发生聚结的水溶性聚合物，或者是一种水溶性聚合物和一种能够阻止所说聚合物粒子发生聚结的组分。其中当所说水溶性成分由淀粉单独组成时，所说淀粉是特性粘度低于  $0.12 \text{ dl/g}$  的淀粉水解产物

而且其中所说的可聚结性水不溶性粒子含有大于组成所说分散体 3% (重量) 的固体，所说的水溶性成分包含大于约 25% (重量) 的所说固体。

18. 权利要求 17 的稳定水分散体，它不含有一种稀释的胶凝淀粉与一种或多种乙烯基接枝单体的反应产物，所说的乙烯基接枝单体含有至少 10% (重量) 的 1,3-丁二烯。

19. 权利要求 17 的稳定水分散体，它不含有一种稀释的胶凝淀粉与一种或多种乙烯基接枝单体的反应产物，所说的乙烯基接枝单体含有至少 10% (重量) 的二烯烃单体。

20. 权利要求 17 的稳定水分散体 它是通过用掺混的方法将所说的水不溶性成分与所说的水溶性成分形成的。

21. 权利要求 17、18、19 或 20 的稳定水分散体，其中所说的分散体能够在约  $70^\circ\text{F}$  下形成由可聚结的水不溶性聚合物粒子增强的膜，其粒子基本上没有聚结，其膜可完全分散在水中。

22. 权利要求 17、18、19 或 20 的稳定分散体，其中至少 90% 的可聚结性水不溶性聚合物粒子的颗粒尺寸小于 0.5 微米。

23. 权利要求 17、18、19 或 20 的稳定分散体，其中至

少90%的可聚结性水不溶性聚合物粒子的颗粒尺寸小于0.3微米。

24. 权利要求17、18、19或20的稳定分散体，其中所说的可聚结性聚合物粒子是由以下单体制成的，这些单体选自苯乙烯、乙烯基乙酸酯、乙烯、丙烯腈、丙烯酸、丙烯酰胺、马来酸酐、单乙烯基硅化合物、乙基乙烯基醚、氯苯乙烯、乙烯基吡啶、1,1-二氯乙烯、丁基乙烯基醚、甲基丙烯酸甲酯和2-乙基己基丙烯酸酯。

25. 权利要求17、18、19或20的稳定分散体，其中所说的水溶性聚合物选自淀粉、改性淀粉、淀粉衍生物、改性淀粉衍生物、聚乙烯醇、纤维素衍生物、多糖树胶、聚乙二醇和麦芽糖糊精。

26. 权利要求17、18、19或20的稳定分散体，含有至少30%（重量）的固体。

27. 权利要求17、18、19或20的稳定分散体，含有至少60%（重量）的固体。

28. 权利要求17、18、19或20的稳定分散体，含有一种交联剂。

29. 权利要求17或20的稳定分散体，其中所说的水不溶性成分包含苯乙烯-丁二烯胶乳。

30. 权利要求17、18、19或20的稳定分散体，其中所说的水不溶性成分包含一种稀释的羟乙基淀粉醚。

31. 权利要求17、18、19或20的稳定分散体，其中所说的水溶性成分含有聚乙烯醇。

32. 权利要求17、18、19或20的稳定水分散体，其中所说的水溶性成分含有一种能够阻止所说聚合物粒子发生聚结的水溶性聚合物。

33. 一种干粉，能够被分散在水中形成固体含量至少为20%（重量）的稳定水分散体，所说的粉末包含一种水不溶性成分和一种水溶性成分，其中：

(a) 水不溶性成分含有可聚结的聚合物粒子，其T<sub>g</sub>低于55℃，大多数粒子的尺寸小于1微米；和

(b) 水溶性成分包括一种能够阻止所说聚合物粒子发生聚结的水溶性聚合物，或者是一种水溶性聚合物和一种能够阻止所说聚合物粒子发生聚结的组分，以及

其中所说的可聚结性水不溶性粒子含有大于组成所说干粉重量3%的固体而所说水溶性成分含有大于约25%（重量）的所说固体。

34. 权利要求33的干粉，其中所说的水溶性成分含有大于50%（重量）的所说固体。

35. 权利要求33的干粉，其中至少90%的所说水不溶性聚合物粒子的粒子尺寸小于0.5微米。

36. 权利要求33的干粉，其中至少90%的所说可聚结性水不溶性聚合物粒子的粒子尺寸小于0.3微米。

37. 权利要求33的干粉，其中所说的可聚结性聚合物粒子是由选自下列一组的单体制成的，这组单体包括苯乙烯、1,3-丁二烯、乙烯基乙酸酯、乙烯、丙烯腈、丙烯酸、丙烯酰胺、马来酸酐、单乙烯基硅化合物、乙基乙烯基醚、氯苯乙烯、乙烯基吡啶、1,1-二氯乙烯、丁基乙烯基醚、甲基丙烯酸甲酯、2-乙基己基丙烯酸酯、异戊二烯和氯丁二烯。

38. 权利要求33的干粉，其中所说的水溶性聚合物选自淀粉、改性淀粉、淀粉衍生物、改性淀粉衍生物、聚乙烯醇、纤维素衍生物、

多糖树胶、聚乙二醇和麦芽糖糊精。

39. 权利要求33的干粉，其中所说的水溶性成分含有一种特性粘度低于 $0.12 \text{ dl/g}$ 的淀粉水解产物。

40. 权利要求33的干粉，其含有一种交联剂。

41. 权利要求33的干粉，其中所说的水不溶性成分含有苯乙烯-丁二烯粒子。

42. 权利要求41的干粉，其中所说的水溶性成分含有聚乙烯醇。

43. 权利要求33的干粉，其包括一种稀释的胶凝淀粉和一种或多种不饱和单体的反应产物，所说的不饱和单体含有至少10%（重量）的二烯烃，不饱和单体与淀粉的比例为约2:10至约30:10。

44. 权利要求33的干粉，它是一个过硫酸盐离子引发的反应的产物。

45. 权利要求44的干粉，其中所说的二烯烃是1,3-丁二烯，第二不饱和单体是苯乙烯而且其中所说的不饱和单体与淀粉的比例在约2:10至约23:10之间。

46. 权利要求33的干粉，其中水溶性成分包含一种能阻止所说聚合物粒子发生聚结的水溶性聚合物。

47. 一种制备由非聚结水不溶性聚合物粒子增强的干燥膜的方法，步骤包括：

制备一种稳定的聚合物水分散体，含有，(a)一种水不溶性成分，包含可聚结性聚合物粒子，其 $T_g$ 低于 $55^\circ\text{C}$ ，大多数粒子的粒子尺寸小于1微米；和(b)一种水溶性成分，包含一种能够阻止所

说聚合物粒子发生聚结的水溶性聚合物，或者是一种水溶性聚合物和一种能够阻止所说聚合物粒子发生聚结的组分，而且其中所说水不溶性成分含有大于组成该分散体重量 3 % 的固体，而且所说水溶性成分含有大于约 25 % (重量) 的固体；和

干燥所说的分散体以形成膜。

48. 根据权利要求 47 的方法，其中所说的分散体不含有稀释的胶凝淀粉与一或多种乙烯基接枝单体的反应产物，所说的乙烯基接枝单体含有至少 10 % (重量) 的 1, 3-丁二烯。

49. 根据权利要求 47 的方法，其中所说的分散体不包含稀释的胶凝淀粉与一种或多种乙烯基接枝单体的反应产物，所说乙烯基接枝单体含有至少 10 % (重量) 的二烯烃。

50. 根据权利要求 47 的方法，其中膜是通过将所说的水不溶性成分和所说水溶性成分掺混的方法而制得的。

51. 根据权利要求 47、48、49 或 50 的方法，其中所说的膜是一种容易在水中分散的膜。

52. 权利要求 47、48 或 49 的方法，其中所说的分散体是通过将一种稀释的胶凝淀粉与一种或多种含有至少 10 % (重量) 二烯烃的不饱和单体反应而得到的，不饱和单体与淀粉的比例为 2 : 10 和 30 : 10 之间。

53. 权利要求 52 的方法，其中反应是在有过硫酸盐离子引发剂存在下进行的。

54. 一种制备干粉的方法，此干粉能够分散在水中形成一种含有至少 20 % (重量) 固体的稳定的聚合物水分散体，所说方法包括的步骤为：



制备一种稳定的聚合物水分散体，含有：( a ) 一种水不溶性成分，包含可聚结性聚合物粒子，其  $T_g$  低于  $55^\circ\text{C}$ ，大多数粒子的粒子尺寸小于 1 微米；和 ( b ) 一种水溶性成分，包含一种能够阻止所说聚合物粒子发生聚结的水溶性聚合物，或者是一种水溶性聚合物和一种能够阻止所说聚合物粒子发生聚结的组分；而且其中所说可聚结的水不溶性粒子含有大于 3 % ( 重量 ) 的所说固体，所说水溶性成分含有大于约 25 % ( 重量 ) 的所说固体；

将所说分散体干燥；并且

由所说干燥的分散体形成一种粉末。

55. 权利要求 54 的方法，其中所说水分散体的干燥方式选自喷雾干燥，转鼓干燥和真空干燥。

56. 权利要求 54 的方法，包括用选择性溶剂进行沉淀的步骤。

57. 权利要求 54 的方法，其中所说的分散体是通过将一种稀释的胶凝淀粉与一种或多种含有至少 10 % ( 重量 ) 二烯烃的不饱和单体反应而制得的，不饱和单体与淀粉的比例在约 2 : 10 和 30 : 10 之间。

58. 权利要求 57 的方法，其中反应是在有过硫酸盐离子引发剂存在下进行的。

59. 权利要求 58 的方法，其中所说的二烯烃是 1, 3 - 丁二烯，第二不饱和单体是苯乙烯而且其中所说的不饱和单体与淀粉的比例为约 2 : 10 和 30 : 10 之间。

60. 一种制备干粉的方法，此干粉能够被分散在水中形成一种含有至少 20 % ( 重量 ) 固体的稳定的聚合物水分散体，所说方法包括的步骤为：

制备一种含固体含量至少为 20% (重量) 的稳定的聚合物水分散体, 所说的分散体含有: (a) 一种水不溶性成分, 包含可聚结的聚合物粒子, 其 T<sub>g</sub> 低于 55 °C, 大多数粒子尺寸小于 1 微米; 和 (b) 一种水溶性成分, 包含一种能够阻止所说聚合物粒子发生聚结的水溶性聚合物; 而且其中所说水不溶性成分含有大于 3% (重量) 的所说固体, 所说水溶性成分含有大于 25% (重量) 的固体;

干燥所说的分散体粒子; 和

由所说的干燥分散体形成一种粉末。

61. 一种根据权利要求 54 的方法生产的干粉末。

62. 一种形成稳定的聚合物水分散体的方法, 该分散体含有至少 20% (重量) 的固体, 所说方法包括的步骤为:

获得一种干燥的水分散膜或粉, 它含有 (a) 一种水不溶性成分, 包含可聚结性聚合物粒子, 其 T<sub>g</sub> 低于 55 °C, 大多数粒子的粒子尺寸小于 1 微米; 和 (b) 一种水溶性成分, 包含一种能够阻止所说聚合物粒子聚结的水溶性聚合物, 或者是一种水溶性聚合物和一种能够阻止所说聚合物粒子聚结的成分; 而且其中所说可聚结水不溶性粒子含有大于 3% (重量) 的所说固体, 所说水溶性成分含有大于约 25% (重量) 的所说固体; 和

将所说干燥膜或粉与水混合形成一种含有至少 20% (重量) 固体的稳定的聚合物水分散体。

63. 一种形成稳定的聚合物水分散体的方法, 该分散体含有至少 20% (重量) 的固体, 所说方法包括的步骤为:

获得一种干燥的水分散膜或粉, 它含有: (a) 一种水不溶性成分, 包含可聚结的聚合物粒子, 其 T<sub>g</sub> 低于 55 °C, 大多数粒子的粒

子尺寸小于1微米；和 ( b ) 一种水溶性成分，包含一种能够阻止所说聚合物粒子聚结的水溶性聚合物；其中所说水不溶性成分含有大于3% ( 重量 ) 的所说固体，所说水溶性成分含有大于约25% ( 重量 ) 的所说固体，和

将所说干燥膜或粉与水混合形成一种含有至少20% ( 重量 ) 固体的稳定的聚合物水分散体。

64. 一种形成稳定的聚合物水分散体的方法，该分散体含有20% ( 重量 ) 以上的固体并能够在约70°F 下形成由可聚结性水不溶性聚合物粒子增强的膜，其粒子基本上没有聚结，所说方法包括掺混：

( a ) 一种水不溶性成分，包含可聚结性聚合物粒子，其T<sub>g</sub>低于55℃，大多数粒子的粒子尺寸小于1微米，与

( b ) 一种水溶性成分，包含一种能够阻止所说聚合物粒子聚结的水溶性聚合物，或者一种水溶性聚合物和一种能够阻止所说聚合物粒子聚结的成分；其中所说可聚结的水不溶性粒子含有大于3% ( 重量 ) 的所说固体，所说水溶性成分含有大于约25% ( 重量 ) 的所说固体。

65. 权利要求64的方法，其中将干燥的水不溶性聚合物粒子加到所说的水溶性成分的水分散体中。

66. 权利要求64的方法，其中将干燥的水溶性成分加到水不溶性聚合物粒子的水分散体中。

67. 权利要求64的方法，包括将干的水不溶性聚合物粒子与干的水溶性成分混合，并把所说干燥材料分散在水中的步骤。

68. 权利要求64的方法，包括将所说的水溶性成分的水分散

体与水不溶性聚合物粒子的水分散体相混合的步骤。

69. 权利要求64的方法，其中所说的分散体包含大于60%的固体。

70. 一种形成稳定的聚合物水分散体的方法，该分散体含有高于20%（重量）的固体，能够在约70°F下形成由可聚结的水不溶性聚合物粒子增强的膜，其粒子基本上没有聚结，所说方法包括掺混：

(a) 一种水不溶性成分，包含可聚结的聚合物粒子，其T<sub>g</sub>低于55℃，大多数粒子的粒子尺寸小于1微米；与

(b) 一种水溶性成分，包含一种能够阻止所说聚合物粒子聚结的水溶性聚合物，其中所说水不溶性成分含有大于3%（重量）的所说固体。

71. 一种形成稳定的聚合物水分散体的方法，该分散体含有至少20%（重量）的固体，能够在约70°F下形成由没有聚结的水不溶性聚合物粒子增强的膜，所说的分散体包含：(a) 一种水不溶性成分，包含可聚结的聚合物粒子，其T<sub>g</sub>低于55℃，大多数粒子的粒子尺寸小于1微米；和(b) 一种水溶性成分，包含一种能够阻止所说聚合物粒子聚结的水溶性聚合物或者一种水溶性聚合物和一种能够阻止所说聚合物粒子聚结的成分。

所说的方法包括在有所说的水溶性聚合物存在下通过聚合制备所说的水不溶性成分，形成一种稳定的水分散体，该分散体含有至少20%（重量）的固体，能够在约70°F下形成由没有聚结的水不溶性聚合物粒子增强的膜。

72. 权利要求71的方法，其中所说的分散体不含有稀释的胶

凝淀粉与一种或多种乙烯基接枝单体的反应产物，所说的接枝单体含有至少 10% (重量) 1, 3-丁二烯。

73. 权利要求 71 的方法，其中所说的分散体不含有稀释的胶凝淀粉与一种或多种乙烯基接枝单体的反应产物，所说的接枝单体含有至少 10% (重量) 的二烯烃。

74. 权利要求 71、72 或 73 的方法，其中所说的水溶性聚合物能够阻止所说聚合物粒子的聚结。

75. 权利要求 71、72 或 73 的方法，其中所说的反应是在有一种能够阻止所说聚合物粒子聚结的成分存在下进行的。

76. 权利要求 71、72 或 73 的方法，其中所说的反应是在有过硫酸盐离子引发剂存在下进行的。

77. 一种涂层染料组合物，含有一种颜料和一种含有权利要求 17、18、19 或 20 的分散体的粘合剂。

78. 权利要求 77 的涂层染料组合物，其中所说的粘合剂不包含由稀释的胶凝淀粉 (其特征为特性粘度低于  $0.12 \text{ dl/g}$ ) 产生的接枝共聚物分散体。

79. 权利要求 77 的涂层染料组合物，含有大于 60% (重量) 的固体。

80. 一种涂覆衬底的方法，包括将权利要求 77 或 78 的涂层染料组合物施于所说的衬底上形成一个涂层并干燥所说的涂层。

81. 权利要求 80 的方法，其中所说的衬底是纸。

82. 权利要求 80 的方法，其中涂层染料组合物是在浓度大于 60% (重量) 固体下使用。

83. 一种用权利要求 80 的方法中的涂层染料组合物涂覆的纸。

8 4 . 一种涂覆的纸，其中涂料粘合剂含有 ( a ) 一种水不溶性成分，包含没有聚结的可聚结性聚合物粒子，其 T g 低于 5 5 ℃，大多数粒子的粒子尺寸小于 1 微米；和 ( b ) 一种水溶性成分，其中所说水不溶性成分含有大于 3 % ( 重量 ) 的粘合剂固体，所说水溶性成分含有大于 2 5 % ( 重量 ) 的所说固体。

8 5 . 印刷纸，包括在印刷前按权利要求 8 1 的方法用一种涂层染料组合物涂覆的纸。

8 6 . 印刷纸，包括权利要求 8 4 的涂覆的纸。

8 7 . 一种印刷方法，包括在根据权利要求 8 1 的方法用一种涂层染料组合物涂覆过的纸上进行印刷。

8 8 . 一种印刷方法，包括在权利要求 8 4 的纸上进行印刷。

# 说 明 书

## 由水溶性聚合物制备的增强薄膜

这是于1991年2月5日提出的申请号为07/650,965的申请书的接续,上述申请书是另一件申请书的接续,该申请书于1990年2月5日提出,申请号为07/472632,于1991年3月26日出版,美国专利号为5003022,它又是于1989年2月10日提出的申请号为07/309248的申请书的接续。

本发明涉及水溶性聚合物的增强薄膜以及能够被干燥来产生这种薄膜的稳定的聚合物分散体。尤其是本发明涉及由非结合的水不溶性聚合物颗粒增强的水溶性聚合物的干燥薄膜,该膜含有一种水不溶性成分和一种水溶性成分。

淀粉是一种水溶性成膜聚合物,但是由于淀粉膜易碎,通常强度低,在纸涂层上不能给出显著的光泽,而且当与其它聚合物混合时往往不相容,所以在很多应用场合它们都不适用。尽管最好的淀粉膜被认为是由高分子量和高浓度直链聚合物的淀粉聚合物形成,但是这样的淀粉水溶液具有不希望有的高粘度(在本技术领域,显而易见淀粉是一种水溶性聚合物)。因此要制备厚的淀粉膜,就要用非常稀的淀粉溶液,这就需要通过一个昂贵的干燥操作来除去大量的水。

一种在成膜前降低粘度并增加固体的方法是通过水解淀粉聚合物链使淀粉变稀,遗憾的是,这样的稀化降低了制成膜的强度和柔韧性,当淀粉膜干燥时,聚合物链彼此氢键键合,造成很大收缩,收缩导致在形成的膜中产生应力,应力使膜变形,龟裂、翘曲或裂缝。另外,淀粉分子间的氢键造成了一种被称作“退减”或“延迟”现象。在这种情况下,链会牢固地键接在一起,以至于在沸水中也不会再分散。

其它的碳水化合物和非碳水化合物成膜水溶性聚合物存在着许多同样的问题。本领域已做过各种尝试来提高淀粉和其它水溶性薄膜的性能，但大多数在性能上都仅仅有勉强合格的提高，一个有意义的提高是增加淀粉的线性链部分，即直链淀粉，虽然这样使得膜的强度增加，但由于造价高，难于分散原来的高直链淀粉颗粒，而且线性分子的退减作用增加，所以该膜用途受到限制。为提高适用性，这种膜需要加入增塑剂或湿润剂。再者，其它的碳水化合物以及许多非碳水化合物水溶性成膜物存在着类似的困难。

淀粉或其它水溶性聚合物与胶乳的混合物长期以来被用作成膜组合物。然而，在这些情况下，形成的膜由结合的水不溶性胶乳聚合物颗粒段组成，这些颗粒散置在丰富的亲水性水溶性聚合物区域中。据信，通过结合作用由胶乳形成膜包括第一步是失水，然后是聚合物颗粒结合，最后是聚合物链相混，造成离散颗粒结构的减少。

这些由水溶性聚合物和胶乳混合物制成的膜被认为主要由结合的胶乳连续相组成，其间散置有水溶性聚合物丰富的链段或区域。没有做过任何努力来防止胶乳进行结合。确实，做的努力是促使水不溶性聚合物颗粒结合，因为据信这种结合对于形成具有所希望的性能（包括强度）的连续膜是必不可少的。

这种材料被应用的一个场合是在纸涂层上。在纸涂层应用中，淀粉通常与胶乳掺合形成粘合剂体系，当与颜料混合时，该体系形成一种基本的涂层颜色。遗憾的是，在纸涂层组合物中由用作粘合剂的组合的聚合物颗粒制成的膜要收缩，与水溶性聚合物相比，它们的水分散性也大大降低。再者当胶乳颗粒结合形成膜时，产生的收缩会引起斑纹状缺陷，从而损害其光泽。单独含有淀粉作粘合剂的涂层易破而



且易于收缩，致使表面粗糙，光泽差。因此，本领域需要具有改善成膜性能的水分散体，其可用作涂层颜色组合物中的粘合剂以及作其它范围的用途。

本发明涉及增强薄膜，包括易于水分散的膜的能够被干燥而生产这种膜的稳定的聚合物分散体。尤其是，本发明涉及含有一种水不溶性成分和一种水溶性成分的膜，其中水溶性成分是水不溶性聚合物颗粒增强的，虽然该水不溶性颗粒是可结合的，但它们基本上没有被结合。这种膜可以很容易地再分散在水中，但不需要这样。虽然不希望用任何发明理论加以限制，人们还是相信，假如不分别提供交联和不溶解性，可结合的水不溶性颗粒的基本不结合性就使膜变得易于再分散。本发明还提供了能够产生这种增强薄膜的稳定的水分散体。该稳定聚合物分散体可以包括水不溶性和水溶性成分的掺混物或者一种或多种不饱和单体在水溶性成分存在下进行聚合反应的产物。这样的反应产物包括接枝共聚物（有淀粉接枝共聚物）。该水分散体的特征在于，当暴露于大气环境中在约 70°F 条件下干燥时能够形成一种由非结合水不溶性聚合物颗粒增强的薄膜。虽然有可能在其它温度和条件下使水不溶性聚合物颗粒结合，而在约 70°F 下干燥时，本发明的分散体能够全部形成由非结合的可结合性颗粒增强的薄膜。

本发明所提供的聚合物水分散体和薄膜的特征在于独一无二的性能，这些性能对于一般的涂层用途，尤其是纸涂层用途是很重要的。具体来说，用本发明的分散体生产的膜具有高强度和高韧性的特点。当用该分散体作为涂层染料组合物中的粘合剂时，就会产生高度的印染光泽。这种膜具有一连续相的水溶性聚合物，它由非结合的亚微细粒状的颗粒增强，该颗粒赋予膜的韧性和机械强度。这种非结合的颗

粒也吸收收缩应力，因而能有助于提供一个光滑连续的膜表面。

在需要提供易于水分散性薄膜的情况下，本发明提供干燥的粉末，它们能够方便地再分散在水中以形成稳定的水分散体，本发明还提供制备和分散这种水分散体的方法。此外，本发明提供含有本发明的水分散体的涂层染料组合物，组合物中固体含量大于60%（重量），本发明同时提供涂覆底物（包括纸）的方法和由此涂覆成的底物。

本发明的干燥稳定的反应产物和掺合物具有很多优点。具体来说，产物在水中能够再分散，而且当其干燥后再分散时，它们具有与初始干燥前大体相同的物理性能，这包括颗粒尺寸。这一点带来了巨大的商业优点，包括能够制备和贮存一种干燥产物，以后可以方便地再分散。这种干燥的可再分散的产物能够降低运输材料的费用，例如运送涂层染料粘合剂时不用运水。本发明也提供生产和长时期贮存干燥产物的能力，在同样长的时期，产物是不可能以一种稳定的液体分散体来贮存的。本发明还提供使干燥产物再脱水，达到固体含量比当初制成时还高的能力。另外，这种干燥产物可以直接以一种干燥材料形式用在不能使用液体的用途中。另一方面，它能够以干燥形式应用，例如直接将它加入一种有涂层颜料的水分散体中。

图1 a 是100%酶稀释的淀粉膜的照片；

图1 b 是含有3%（重量）胶乳的酶稀释的淀粉膜照片；

图1 c 是含有6%（重量）胶乳的酶稀释的淀粉膜照片；

图1 d 是含有12%（重量）胶乳的酶稀释的淀粉膜照片；

图1 e 是含有24%（重量）胶乳的酶稀释的淀粉膜照片；

图1 f 是含有30%（重量）胶乳的酶稀释的淀粉膜照片；

图1 g 是含有40%（重量）胶乳的酶稀释的淀粉膜照片；

图 1 h 是含有 60% (重量) 胶乳的酶稀释的淀粉膜照片;

图 2 a 和 2 b 是描述苯乙烯-丁二烯/淀粉反应产物和它的再生产物的分散体的显微照片;

图 3 a 和 3 b 是描述含有胶乳和淀粉掺混物及其再生产物的分散体的显微照片;

图 4 a 是胶乳膜的电子扫描显微照片;

图 4 b 是胶乳/淀粉掺混物膜的电子扫描显微照片;

图 4 c 是胶乳/酶稀释的淀粉掺混物膜的电子扫描显微照片; 和

图 4 d 是苯乙烯/丁二烯淀粉接枝共聚物膜的电子扫描显微照片。

本发明提供的组合物大大提高了淀粉和其它水溶性成膜聚合物的膜的性能, 同时避免了在其它提高这些性能的努力中所出现的问题。本发明利用小的水不溶性聚合物颗粒来增强亲水的连续相的水溶性聚合物。这种通过可结合的水不溶性颗粒的增强作用使得膜具有有益的性能, 例如韧性、抗撕性等等。除此之外, 这种增强对于需要将低分子量水溶性聚合物用于高固体含量用途的情况尤其重要。另外, 这种增强对于由高分子量水溶性聚合物制成的膜的性能也会有好处。

本发明的另一个惊人的方面在于提供了这样一种能力, 即干燥后, 在水溶性聚合物膜中保留有非结合的亚微细粒状的疏水性聚合物颗粒。亚微细粒状的水不溶性聚合物颗粒在干燥后的不可逆缔合作用是众所周知的。当除去水时, 颗粒一般以一种基本上不可逆的方式结合在一起, 在本领域中严格称之为聚结, 但有时称为凝聚, 聚集或附聚。用在此处, “聚结”术语是指颗粒的大体上不可逆的结合, 包括聚合物链穿越颗粒边界进行变形和合并, 形成长范围的顺序排列。更惊人的是, 可结合的聚合物颗粒即使在相当严格的升高温度的干燥条件下也

不会发生结合。

本发明的膜具有独一无二的结构，其中膜是由可结合的水不溶性聚合物颗粒增强的，这些颗粒通常是弹性的，而且由于它们是非结合的均匀地分散在膜中，所以赋予膜以韧性和机械性能。本发明的膜需要下列成分：(1)细小的可结合的水不溶性聚合物颗粒，例如乳液聚合所制备的颗粒；(2)一种或多种水溶性聚合物；和(3)当水溶性聚合物不能防止水不溶性聚合物粒子聚结时，所加入的能起这一作用的一种成分。本发明的干燥膜可以通过在一个表面上涂覆本发明的稳定的水分散体并干燥而制得。这种分散体包含一种水不溶性成分和一种水溶性成分，其中(a)水不溶性成分包括可结合的聚合物颗粒，其玻璃化转变温度( $T_g$ )低于 $55^\circ\text{C}$ ，其大多数粒子尺寸小于1微米；和(b)水溶性成分包括一种水溶性聚合物，例如淀粉或淀粉水解产物，能够防止聚合物颗粒聚结，或者是一种水溶性聚合物和一种能够防止聚结的成分，例如多元醇，但并不限于此。该分散体的可结合的水不溶性粒子的固体含量大于3% (重量)，水溶性成分的固体含量大于约2.5% (重量)。水溶性聚合物可以是成膜聚合物，如淀粉，但也可以是非成膜构成物，然而在实施本发明时它们可以成膜。不过，当水溶性成分仅仅是淀粉时，此淀粉是具有特性粘度小于 $0.12\text{ dl/g}$ 的淀粉水解产物。

本发明可以进一步提供一种干燥粉末，它能够方便地分散在水中形成含有一种水不溶性成分和一种水溶性成分的稳定水分散体，其中组成分散体的可结合的水不溶性颗粒的固体含量大于3% (重量)，而水溶性成分的所说的固体含量大于约2.5% (重量)。特别是，水不溶性成分包括 $T_g$ 低于 $55^\circ\text{C}$ 且大部分粒子尺寸小于1微米的可结

合的聚合物粒子；水溶性成分包括一种能够阻止所说的聚合物粒子聚结的水溶性聚合物，或者是一种水溶性聚合物和一种能够阻止所说的聚合物粒子聚结的成分。本发明干燥的可再分散的粉末可以通过制备本发明的稳定水分散体并在选定的以免水不溶性聚合物粒子聚结的条件下干燥该分散体而得到。该分散体可以用各种方法来干燥，因为即使在极端的温度下粒子要聚结的倾向也极小。这些干燥方法包括喷雾干燥，转鼓干燥和真空干燥（包括冷冻干燥），优选喷雾干燥和冷冻干燥。这些分散体也可以通过用选择溶剂沉淀来进行处理。除此之外，可分散性粉末可以通过将本发明的可再分散的膜破碎而制得。干粉很容易运输，当需要水分散体时，便可以将干粉再分散在水中。

稳定的水分散体可以通过不饱和单体化合物在淀粉或其它水溶性聚合物存在下进行聚合，形成诸如淀粉接枝共聚物的反应产物而得到。另一方面，分散体可以通过简单地掺合或混合含有可聚结的聚合物颗粒的水不溶性成分与含有一种水溶性聚合物的水溶性成分以及还可以附加（如果需要的话）一种可阻止聚结的成分来制得。可能有多种掺合方法，包括（1）把干燥的聚合物颗粒加入水溶性成分的水分散体中；（2）把干燥的水溶性成分加入水不溶性聚合物颗粒的水分散体中；（3）把干燥的水不溶性聚合物颗粒与干燥的水溶性成分混合在一起，然后把干的成分分散在水中；和（4）把水溶性成分的水分散体与水不溶性聚合物颗粒的水分散体混合在一起。干混技术的优点在于可以制成具有高的固体含量的分散体，固体含量可达60%（重量）或更高。

根据一种补充方法，干燥的可再分散粉末可通过用选择溶剂沉淀作用来得到。特别是，一种水分散体，如含有苯乙烯/1,3-丁二烯

淀粉接枝共聚物 ( Penford 产品公司, Cedar Rapids, IA) 的水分散体, PENGLOSS<sup>®</sup>, 可以被缓慢地加入到一种溶剂, 如异丙醇中, 然后从异丙醇中沉淀出来, 并真空过滤, 然后将该沉淀物烘干并经球磨制成亮粉末。

本发明还提供涂层染料组合物, 包括一种颜料和一种含有本发明的分散体的粘合剂。该涂层染料也可以制成具有达 60% (重量) 或更高的固体含量。实际上在简化步骤中, 本发明的干料可以直接与诸如粘土这样的颜料相掺合。涂层染料可通过将其施于底物上并对涂层进行干燥而用来涂覆纸和其它底物。用本发明的粘合剂涂覆过的纸显示出提高了的墨水光泽、刚度、亮度同时还有不透性, 改善了孔隙性和印刷质量, 这些改善的性能据信来自于本发明所提供的增强结构。

#### 水溶性成分

水溶性成分包括一种能够阻止可聚结的水不溶性聚合物粒子进行聚结的水溶性聚合物, 或者是一种水溶性聚合物和一种能阻止聚合物粒子聚结的组分。水溶性成分含有占成品组合物约 25—97% 的固体含量。水溶性成分含有至少总固体的约 25%, 因为据信该数量是能够形成本发明的膜所需的最小值, 优选的是, 水溶性成分含量占总固体含量的 50—80%。

根据本发明, 适用的水溶性聚合物是那些能够形成膜的聚合物, 合适的水溶性聚合物包括碳水化合物, 如从不同植物来源提取的淀粉包括各种高直链淀粉和高支链淀粉。这里所说的“淀粉”也指由淀粉衍生的水溶性成膜聚合物材料, 包括淀粉衍生物, 如淀粉水解产物, 改性淀粉, 改性淀粉衍生物和麦芽糖糊精。其它适用于本发明的水溶性聚合物为聚乙烯醇, 纤维素衍生物, 天然多糖树胶和它们的衍生物,

聚乙二醇、水溶性丙烯酸、水溶性聚酯、聚乙烯吡咯烷酮、酪蛋白、明胶、溶解的蛋白质、聚丙烯酰胺、多胺、聚季胺、苯乙烯马来酸酐 (SMA) 树脂、聚乙二胺以及任何水溶性聚合物。特别优选的是淀粉、淀粉衍生物, 改性淀粉和衍生物, 稀释的羟基烷基淀粉、聚乙烯醇、纤维素衍生物、多糖树胶、聚乙二醇和麦芽糖糊精。最优选的是改性淀粉衍生物和水解淀粉。

本发明所提供的优点是可以将水溶性聚合物解聚, 以获得高固体含量, 低粘度应用和减少收缩, 并不损失增强膜的韧性和强度这些好处。一种特别优选的材料是稀释的淀粉水解产物, 它的特性粘度低于  $0.12 \text{ dl/g}$ 。

#### 能阻止聚结的成分

在很多情况下, 水溶性聚合物本身或者其中的成分就能防止水不溶性聚合物粒子聚结, 例如, 稀释的淀粉, 包括麦芽糖糊精, 以及尤其是具有特性粘度低于  $0.12 \text{ dl/g}$  的淀粉水解产物, 能够防止水不溶性聚合物粒子聚结。

在其它情况下, 可能需要加入另外一种材料来防止水不溶性聚合物粒子在水溶性聚合物膜中进行聚结。于是可以将一种低或中等分子量的组分加到水溶性成分中以阻止这种聚结。适用的成分包括高度水溶性和水溶混的组分, 包括脲, 低分子量聚乙烯吡咯烷酮 (PVP), 氨基酸和多元醇, 例如葡萄糖、蔗糖、麦芽糖、麦芽糖糊精、甘油、丙二醇、山梨糖醇、季戊四醇、环化糊精、多葡萄糖、聚乙烯醇。能够防止聚结的组分可以干混或以液体溶液形式, 或者是以不溶性粒子的混合物形式, 或者是以不溶性聚合物粒子和水溶性聚合物的混合物形式与干状或分散的水溶性聚合物相混。在本发明实践中, 一般是取

这种能够阻止聚结的组分含量为5%或10%或者更多一些，但对于本领域的普通技术人员来说，在任何具体混合物中，当给出成膜聚合物和水不溶性成分的种类和比例后，是能很容易地确定所加组分的合适含量的。

### 水不溶性成分

水不溶性成分包括可聚结的水不溶性聚合物粒子以及还可选择含有不可聚结的水不溶性聚合物粒子。作为本发明的目的，如果将这样的聚合物粒子浇铸的膜分散在水中，在大气压下，温度不高于85℃就能聚结，则就认为这种水不溶性聚合物粒子是“可聚结的”。如果有大体上不可逆的粒子结合，包括穿过粒子边界的聚合物链的变形和合并从而产生生长范围的顺序，则认为该粒子是聚结了。除了可聚结的聚合物粒子，水不溶性成分也可以随意包含不可聚结的水不溶性聚合物粒子，它们在干燥时不会聚结，这样的不可聚结的聚合物粒子包括诸如聚苯乙烯粒子这样的材料，可将这类粒子随意地溶入组合物的水不溶性成分中，其浓度含量以不影响可聚结的水不溶性聚合物粒子的增强效果为佳。

本发明组合物中，水不溶性聚合物粒子的固体含量为约3%~约75%（重量），优选为10~66%，最佳为20~50%。

虽然申请人不希望受到任何理论的限定，但还是相信，可聚结的水不溶性聚合物粒子是通过在成膜时和在成膜后吸收应力和张力来增强并赋予本发明的膜以优良的性能。而且，在整个干燥过程中通过保持水不溶性粒子呈非聚结状态，可以基本上消除通常要发生的膜收缩。再者，防止在膜中形成相当大区域的聚结的水不溶性粒子，就造成了一个更均匀的结构和表面。这个均匀性导致膜表面用各种材料润湿时



具有更均匀的润湿效果。这为本发明的增强膜用于作涂覆透印平版印刷和其它印刷过程用紙的涂层粘合剂提供了优点。紙表面有相当大的差别，使得在用水墨溶液和不含水的油墨印刷时润湿性也不同。惯用的粘合剂含有胶乳和淀粉，该胶乳粒子在干燥过程中聚结，导致湿润性不同。这种现象在紙涂覆领域被称作粘合剂迁移，会导致印刷缺陷，即斑纹。

在本发明实践中，优选的是大部分水不溶性聚合物粒子的颗粒尺寸小于1微米，特别优选的是，至少90%的粒子的尺寸小于0.5微米，最优选的是，至少90%的粒子的尺寸小于0.3微米，虽然较小的水不溶性聚合物粒子具有较大的聚结趋势，但是与同样数量的较大颗粒相比，较小粒子还提供更优良的增强性能。

本发明被认为能够广泛使用各种各样的水不溶性粒子，具体来说，根据本发明，由二烯烃和其它不饱和（乙烯基）单体形成的粒子是适用的，这样的二烯烃单体包括1,3-丁二烯，异戊二烯，氯丁二烯，环丁二烯和二乙烯基苯。适用的不饱和单体包括烷基丙烯酸酯，羟基化烷基甲基丙烯酸酯，烷基乙烯基酮，取代的丙烯酰胺，甲基丙烯酸，N-羟甲基丙烯酰胺，2-羟乙基丙烯酸酯，丁烯酸，衣康酸，富马酸，马来酸，马来酸酐，乙烯基卤化物，偏二卤代乙烯，乙烯基酯，乙烯基醚，乙烯基咪唑，N-乙烯基吡咯烷酮，乙烯基吡啶（vinyl pyridene），氯苯乙烯，烷基苯乙烯，乙烯，丙烯，异丁烯，乙烯基三乙氧基硅烷，乙烯基二乙基甲基硅烷，乙烯基甲基二氯硅烷，三苯基乙烯基硅烷，1-乙烯基-1-甲基硅-14-冠醚-5。优选的单体包括甲基丙烯酸甲酯，乙烯基乙酸酯，丙烯腈，丙烯酸，丙烯酰胺，马来酸酐，单乙烯基硅化合物包括乙烯乙基三甲基硅烷，

乙基乙烯基醚，氯苯乙烯乙烯基吡啶，丁基乙烯基醚，2-乙基己基丙烯酸酯，异戊二烯，氯丁二烯，特别优选的是1,1-二氯乙烯，丁基乙烯基醚和苯乙烯，最优选的是苯乙烯。

用以上组中单体聚合而制成的聚合物粒子中，特别优选的是由乙烯和乙烯基乙酸酯和1,3-丁二烯和苯乙烯制成的那些，尤其优选的是苯乙烯-丁二烯胶乳，包括纯苯乙烯-丁二烯胶乳以及苯乙烯和丁二烯与其它单体的共聚物。

这些水不溶性聚合物粒子可以单独制备然后以湿或干状与水溶性成分相混，或者它们也可以在有水溶性聚合物存在下进行反应而得到，例如美国专利号5003022中所公开的，此处引入这份公开作参考。这份专利公开了稀释胶凝淀粉和一种或多种乙烯基接枝单体反应生成的接枝共聚物，所说的乙烯基接枝单体包含至少10%（重量）的二烯烃。据信，根据本发明，在有淀粉和其它水溶性聚合物存在下进行的聚合反应会使不饱和单体接枝到水溶性聚合物如淀粉的分子上，于是，这里所指的“反应产物”当指这里描述的过氧化物和过硫酸盐引发的反应产物时，应当认为包括淀粉接枝共聚物。

### 链转移剂

当分散体包含一种“反应产物”时，可以使用常规的链转移剂，即在合成橡胶工业中叫作“改性剂”，来控制形成的聚合物的分子量。适用的链转移剂包括诸如正十二烷基硫醇、正十六烷基硫醇、溴仿、四氯化碳等等物质，用量范围为单体重量的0.01~约5%，优选为0.10~约1%。

### 引发剂

本发明适用的引发剂（催化剂）包括那些作用在于引发自由基聚

合，并在淀粉和其它水溶性聚合物存在下形成本发明的水分散体的物质。引发水溶性聚合物的聚合会导致接枝。适用的引发剂包括有机和无机过氧化物，偶氮化合物，和过硫酸盐化合物。根据本发明的方法，优选过氧化氢和过硫酸盐离子自由基引发剂，特别优选过硫酸钾，用于衍生和/或稀释淀粉。过硫酸盐的用量可以是所用单体重量的至少约 0.01%，但优选用量范围为约 1%~约 10%，过硫酸盐可以以固体形式使用，这样用法可使形成的分散体具有高的固体含量。过硫酸盐引发剂可以单独使用或者与其它引发剂混合使用。另外，引发剂可以一次加入或者在聚合过程中逐步加入。

有时会有这种情况，就是需要还原剂来活化上述自由基引发剂进行分解，适用的还原剂可包括硫酸亚铁铵、抗坏血酸、亚硫酸氢钠、焦亚硫酸钠和硫代硫酸钠。这些还原剂可以在反应开始前一次加入或在反应过程中加入。

### 表面活性剂

表面活性剂可以用来稳定水分散体，它们可以在反应前或反应完成后加入。适用的表面活性剂种类有阴离子、阳离子、两性和非离子表面活性剂。在选择表面活性剂时应注意，不要对反应或与纸涂层过程中所用的成品分散体产生干涉作用，例如使粘土絮凝或使分散体的粘度不理想。表面活性剂一般用量可高达单体重量的约 10%，对于使用十二烷基苯磺酸钠，最好用量为约 0~5%。

### 反应条件

当本发明的聚合物分散体是在有水溶性聚合物存在下进行由自由基引发的聚合反应的产物时，该水溶性聚合物最好是一种稀释的衍生淀粉。根据本发明的这一方面，所用的淀粉是通过蒸煮来胶凝的，固

体含量在 20—40% 之间(干料为基准),最好是在 30—40% 之间。然后将蒸煮过的,胶凝的稀释淀粉糊放入一个能保持并耐得住反应压力的反应釜中。不论使用的是淀粉还是其它水溶性聚合物,各种单体可以反应形成本发明的聚合物分散体。一种优选的混合单体是苯乙烯和 1,3-丁二烯,由于 1,3-丁二烯的挥发性相当高,所以它(以及其它气体单体)的反应要在加压下进行。一般来说,反应混合物中 1,3-丁二烯含量越多,反应过程所加的压力就越大,反应中最大压力一般在 25—300 磅/英寸<sup>2</sup> (psig) 之间(或更高)。

在反应过程中,可以在任何时间加入一种或多种表面活性剂,优选的加入量可高达单体总重量的 10%,特别优选的是 1—5%。

一种或多种自由基引发剂可以在反应过程的任何时间加入,一个较好的方法是在加单体之前先把占单体总重量的 1—5% 的自由基引发剂加到水溶性聚合物中,在反应过程中再加入高达 5% (以单体总重量为基准) 的增加量。

水分散体中全部不饱和单体与水溶性聚合物的重量比优选在约 2:10 和约 30:10 之间,最好是在约 6:10 和 8:10 之间。在其它单体存在下,1,3-丁二烯能与水溶性聚合物发生反应,当 1,3-丁二烯和苯乙烯用作不饱和单体时,1,3-丁二烯含量优选为单体重量的至少 10%,最高不过 70%,最优选的是,1,3-丁二烯用量为约 20%~约 40%,与之结合的苯乙烯用量为约 60%~约 80%。一种或几种单体可以在聚合反应开始时或聚合过程中加入,这取决于反应条件,最好是在加完表面活性剂和自由基引发剂后再加单体。挥发性低的反应物最好先加,挥发性高的反应物最

后加。

水溶性聚合物/不饱和单体的反应可以在范围很宽的温度条件下进行，这取决于所用的单体和引发剂种类，通常温度范围为 25 — 120 °C，优选反应温度范围为 50 — 90 °C。反应混合物在加热时最好要搅拌。

加入引发剂之后进行反应约 0.5 — 2.4 小时，通常足以形成具有合适性能的成品分散体，具体来说，已发现反应时间为约 2 ~ 约 12 小时是生产合适产物的最佳选择。

希望在成品反应产物中剩余单体的量为最小值，于是需要进行反应后处理，一个优选的处理包括添加额外的引发剂。已发现使用蒸汽—真空蒸馏可以降低剩余苯乙烯含量，同时使产物具有较低的粘度和较高的固体含量。另一种方法包括使反应在 70 °C 进行 3 小时，然后在 90 °C 进行 2 小时，用蒸汽真空蒸馏。再另一种方法包括使用喷气冷凝器来有效地去除剩余单体。

### 涂层染料

本发明的可再分解的干粉状产物可有利地用作纸涂覆中的粘合剂。涂层染料组合物一般包括颜料如粘土，粘合剂以及各种特殊添加剂如交联剂和润滑剂。然后按本领域公知的方法把该液体涂层染料施于纸底物上，后面几个实施例中对此有说明。

涂层染料的粘合剂部分一般包括胶乳和淀粉的掺混物，胶乳一般以一种大约 50 % 固体含量的乳液来使用。虽然通常希望使用固体含量较高的粘合剂，但这样的粘合剂并不是广泛可得的。用于涂层的淀粉通常是胶凝的或在水中蒸煮的，其固体含量约 30 % 或更少。颜料可以以干料或约 70 % 固体含量的浆料提供。因此，当构成涂层染料

时，其总固体含量会受到各染料成分引入的水量的限制，而且要使含固体量提高到能用于特殊涂覆设备的最大值是很难而且费用是很大的。

本发明的可再分散的干粉使得有可能消除通常伴随胶乳和淀粉而存在于涂层染料中的水，因而大大简化了制备具有很高固体含量的涂层染料。不仅是干燥操作中要除去的水少了，而且水量减少使得在干燥时纸上的涂层的总收缩率下降。减少水含量这一改进增进了纸涂层的光滑性和均匀性。本发明的可再分散性干粉可以再分散在水中，其固体含量基本上高于原来的分散体，用于构成含固体量高的涂层，其含固体量为60%或更高。另一方面，该粉可以直接混合加入一种颜料的水浆中，在有颜料存在下，把该粉再分散。即使在不需要高固体含量的染料时，该粉还是可以有利地用于构成任何固体含量范围的涂层染料，而且这样制成的涂层染料与用干燥前的初始分散体制成的涂层染料实际上没有区别。

通过测定这两种染料以类似方法涂成的纸的性能可知。如果本发明的干粉以它最佳形式使用，则如此制成的涂层染料与用干燥前的原始分散体制成的涂层染料实际上没有差别。

作为本发明的目的，膜是指具有一个光滑的大体平面的连续表面的膜，虽然该膜可以含有某些真正的裂缝，但对肉眼却认为它是一个平的膜，而不是一个粉或粒子涂层。水溶性聚合物膜是一种其连续相主要由水溶性聚合物组成的膜。

作为本发明的目的，如果将水不溶性聚合物粒子浇铸的膜分散在水中，在大气压下，温度不高于85℃就能聚结，则认为该粒子是可聚结的。如果粒子有基本上不可逆的结合，包括穿过粒子边界的聚合物链进行形变和合并以产生生长范围的顺序，则认为该粒子聚结了。

当水分散体包含水溶性和水不溶性成分的掺混物时，水不溶性聚合物粒子的聚结性可以通过测试水不溶性成分构成的膜而确定，该膜中是不含水溶性成分的，以免它可能含有阻止聚结的成分。

当水分散体包含一种水溶性和水不溶性成分的反应产物，如接枝共聚物时，就不太可能把所有那些阻止聚结的水溶性成分从水不溶性聚合物粒子中分离出去，因此，反应产物水不溶性聚合物粒子的聚结性就通过计算没有水溶性成分时进行聚合反应所生成的聚合物粒子的聚结性来确定。

例如，当水不溶性聚合物粒子是由苯乙烯/丁二烯淀粉接枝聚合反应生成时，如果一个等价的苯乙烯/丁二烯聚合反应的产物是可聚结的，则就认为该粒子是可聚结的。

作为本发明的目的，如果一种材料在干燥并再分散后，不经加热或极度搅动，具有与干燥前的水分散体显示的大体相同的物理性能，则认为该材料是完全可再分散的。一种材料如果通过了下列测试则就认为是完全可再分散的。根据此测试，将一干燥膜或粉放在一个显微镜的载片上，用放大率为  $10 - 70 \times$  的双目显微镜进行测试，在室温下，将一滴蒸馏水放在该载片上，观察该膜或粉 10 分钟，则就可估计出该干燥材料分散在水滴中的能力。根据本发明，当接触水滴的材料看上去形成了一种白色粒子分散体，外表类似于胶乳，而没有经过加热、搅动或检查，则就认为该材料是完全可再分散性的。进一步，如果当与水接触时材料看上去变成白“烟”，而且不经加热、搅动或检查，其成分、水溶性和不溶性两者，在开始的 10 分钟测试内就快速地移入水滴中，那么就认为该材料是可完全而且易于再分散的。因此易于再分散材料是完全可再分散材料的一个特殊子集，其中再分散

现象特别快速地发生。为了通过这些测试，没有必要让全部与水滴接触的膜或粉都被单滴水所分散。然而，如果膜仅仅变白或裂成几大块或者是需要检查而砸碎却不产生前面所述的“烟雾”或粒子的白色分散体，那么就不能看作是可完全或易于分散的。

基于上述对再分散性的定义，已发现许多淀粉/不饱和单体的反应产物，包括市售淀粉接枝共聚物，PENGLOSS<sup>®</sup> (Penford 产品公司，Cedar Rapids, IA)，以及市售胶乳聚合物粒子和碳水化合物的掺混物，它们呈现不寻常的能力，即能被干燥产生膜或粉，并且是可完全而且易于再分散的。膜的再分散能力取决于所用的水溶性聚合物种类、聚合物分子大小、聚合物中取代基的性能和数量，所混合的水不溶性聚合物颗粒种类，或者是用来反应的单体种类和数量，以及干燥该方法。根据本发明的一种观点，某些取代的和/或稀释的水溶性聚合物具有稳定胶乳分散体的能力。另外，还发现该水溶性聚合物允许淀粉/乙烯基单体反应产物或者市售胶乳和取代的和/或稀释的碳水化合物的掺混物被干燥和再分散，这样材料在干燥并再分散之后，具有与它们在干燥成膜或粉之前大体相同的物理性能，包括粒子尺寸。

根据本发明，可完全再分散的膜和粉包括胶乳/碳水化合物的掺混物或者淀粉/不饱和单体的反应产物，它们用在纸涂层中作为涂层染料组合物中的粘合剂，通过测试光泽和干料抽样强度可知，用再分散材料作粘合剂的涂层染料进行涂覆的纸具有与用同样材料在干燥和再分散之前作粘合剂的涂层染料涂覆的纸的性能大体相同的性能。

### 实施例

实施例 1 公开了由增加量的可聚结的水不溶性粒子增强的水溶性



膜。实施例 2 公开了本发明的分散体在干燥和再分散之前和之后的透射电子显微照片。实施例 3 公开了含有和不含有基本上不聚结的聚合物粒子的膜的电子扫描显微照片。

### 实施例 1

在这个实施例中，将一种  $T_g$  为  $12.0^\circ\text{C}$  的可聚结性苯乙烯/丁二烯胶乳掺混物 (Dow 620 胶乳, Dow 化学公司, Midland MI) 和一种双端 (DE) 为 10 的酶稀释的轻度氧化的羟乙基淀粉醚产物 (酶稀释的 Pencote<sup>®</sup>, 由 Penfood 产品公司出品, Cedar, Rapids, IA) 在不同比例下掺混, 并干燥制成增强膜。这些膜中苯乙烯/丁二烯胶乳没有聚结其作用在于增强膜和减轻裂解应力。

参见图 1 a, 一种含有 100% 稀释淀粉不含胶乳的膜有严重裂缝和龟裂。参见图 1 b, 含有 3% 胶乳粒子的膜被认为构成了本发明的由可聚结的聚合物粒子增强的水溶性聚合物膜, 即使 3% 的弹性体胶乳的存在, 就认为通过吸收和减轻收缩应力而生成了一个较好的膜。虽然该膜有大量裂缝, 但是当它作为粘合剂用于纸涂层染料时, 提供了改进的性能。

图 1 c 揭示了一种含有 6% 胶乳的膜, 它有一光滑表面而且裂缝较少。图 1 d、1 e、1 f、1 g 和 1 h 分别揭示含有 12%、24%、30%、40% 和 60% 胶乳的膜, 说明随着非聚结的胶乳粒子含量增加, 它使得膜性能, 增强和应力消减都进一步提高, 当胶乳含量达到 30% (重量) 时, 膜表面就几乎完全光滑而且没有裂缝了, 当含量达到 40% 和 60% 时, 膜就一点裂缝也没有了。

## 实施例 2

在这个实施例中，用电子显微镜来观测一种含有苯乙烯-丁二烯/淀粉反应产物的分散体和一种 Dow 620 胶乳与酶稀释的淀粉的物理掺混物的粒子，在干燥和再分散之前和之后的情况。

将一种由苯乙烯-丁二烯/淀粉反应产物分散体（单体/淀粉比例为 60/100，干料为准的固体占 45.6%，T<sub>g</sub> 为 14.5℃，是 I A, Cedar Rapids Penford 产品公司出品的 P E N G L O S S<sup>®</sup> 粘合剂）制成的膜和一种由 Dow 620 胶乳和酶稀释的轻度氧化的羟乙基淀粉醚产物（酶稀释的 pencote<sup>®</sup>）的物理掺混物（胶乳/淀粉比例为 62/100，干料为准的固体占 45%）制成的膜在室温下干燥并用离子交换水再分散。为进行电子显微镜观测，将分散体用蒸馏水稀释至含固体量为 0.5%，每种试样各取一小滴分别夹在两个铜片之间，在液体冷冻剂中快速冷冻，然后移到装备有冷冻段的真空箱内，在那里将试样裂开，酸洗，然后涂上一层超薄的导电铂和碳支撑的膜，然后去掉金属膜，用酸洗并用蒸馏水彻底清洗，然后就把该金属支撑的有分散体粒子痕迹的膜放在透射电子显微镜（TEM）下成像（显微镜型号是 H-7000，Hitachi 制造）。图 2 a 是在 20,000 放大倍数下，P E N G L O S S<sup>®</sup> 粘合剂的苯乙烯-丁二烯/淀粉反应产物分散体的 TEM 照片，图 2 b 是重新组成的 P E N G L O S S<sup>®</sup> 粘合剂的 20,000 倍放大照片。图 3 a 说明的是 Dow 胶乳-酶稀释的淀粉掺混物的 TEM 照片，图 3 b 表示的是它重新形成的产物在 10,000 放大倍数下的照片。可以明显地看到，这些分散体的聚合物粒子在干燥并再分散之后，没有聚结而且仍然保持它们原来固有的尺寸

和形状。

### 实施例 3

在这个实施例中，用电子扫描显微镜分析各种膜，直接确定水不溶性粒子是否发生了聚结。虽然易于或可完全分散的膜必需有非聚结聚合物粒子，但还是可以存在含有非聚结粒子而不易于分散的膜，这样的膜包括那些含退减淀粉或交联水溶性组分的膜。

膜由以下分散体制成，包括 (A) 一种 100% 苯乙烯/丁二烯胶乳分散体 (Dow 620 胶乳)；(B) 苯乙烯/丁二烯胶乳 (Dow 620 胶乳) 与一种稀羟乙基淀粉醚产物 (Pencote<sup>®</sup> 淀粉) 以 1:2 重量比进行掺混；(C) 苯乙烯/丁二烯胶乳 (Dow 620 胶乳) 与一种酶稀释的羟乙基淀粉醚产物 (E. T. Pencote<sup>®</sup> 淀粉) 以 1:2 重量比掺混，这种产物比 (B) 产物更薄得多；以及一种苯乙烯/丁二烯淀粉接枝共聚物分散体 (PENGLASS<sup>®</sup> 粘合剂)，其每 2 份淀粉含有 1 份引发单体。

将干燥的膜断开，以测试新的断口，对于薄膜太柔韧不易断裂的情况，可把试样在液氮中浸一下然后断开。将裂片和一平片用铜卡装在短柱上，将裂片定位使断口表面朝上以易于观测，观测前将试样在氩气存在下用金一钼喷涂 3 分钟，然后在 JEOL JSM-840 扫描电子显微镜下观测。

参见图 4 a-4 d，图 4 a 中 100% 胶乳膜的胶乳粒子相对于图 4 c 的由胶乳/酶稀释的淀粉掺混物制成的膜的聚合物粒子和图 4 d 的淀粉接枝共聚物来说，看来是全部聚结了。图 4 b 的胶乳/淀粉掺混物的胶乳粒子是基本上聚结的。聚结的粒子使膜不能完全分散。因此，那样的膜不在本发明的范围内。

在实施例 4—9 中，将各种水溶性和水不溶性成分的掺混物制成水分散体。由产生的分散体浇铸成膜并按如下所述进行测试，以确定干燥膜的再分散性程度。在那些测试的基础上，对那些膜中存在的可聚结性水不溶性聚合物粒子的聚结做出结论。具体来说，当干燥膜保持为整体而且不易于和/或不完全再分散时，结论是膜中的水不溶性聚合物粒子已聚结。得出这样的结论是因为膜中水不溶性聚合物粒子发生聚结则膜既不能容易地也不能完全地再分散；当使用一滴水，干燥膜有部分分散，而膜大部分保持整体时，结论是该不溶性聚合物粒子已部分或大部分聚结；当使用一滴蒸馏水，膜就容易地或完全地分散时，结论是该不溶性聚合物粒子没有聚结。

#### 实施例 4

由以下材料制成掺混物：一种市售的羧化苯乙烯-丁二烯胶乳 (Dow CP 620NA)，一种蒸煮的 Pencote<sup>®</sup> 淀粉溶液，和一种葡萄糖溶液。下列表 1 是制掺混物的重量比例 (以固体为基准) 包括只含胶乳的试样 (A) 作为对照物

表 1

(重量份数)

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>
Dow 620 胶乳	100	30	30	30	80
Pencote <sup>®</sup> 淀粉	—	70	67	64	—
葡萄糖	—	—	3	6	20

将上述材料的膜浇铸在显微镜的玻璃载片上，在室温 (约 70°F)

下干燥 18 小时，将 A—D 的分散体干燥成大体均匀的无裂缝膜，E 分散体由于葡萄糖的生水性而干得很慢，不形成膜。然后在放大范围为 10—70× 的双目显微镜下观测干燥试样，做法如下所述。在室温下将一滴蒸馏水放在试样上，观察 10 分钟时间。接着针对润湿的试样的再分散性进行观测，针对试样中水不溶性粒子的聚结情况作出结论。

表 2

膜	显微镜观察的现象	结 论
A	膜保持完整	聚结了
B	膜保持完整	聚结了
C	膜没有 B 坚固但还保持完整	大部分聚结了
D	膜容易分散在几秒钟内就显现出粒子的乳状分散体，十分接近于完全再分散性	没有聚结
E	试样容易分散。立刻出现胶乳的乳状分散体，完全再分散性	没有聚结

### 实施例 5

从以下材料制成掺混料：一种市售羧化苯乙烯—丁二烯胶乳 (Dow CP 620 NA, Dow 化学公司出售)，一种蒸煮的 Pencote<sup>®</sup> 淀粉溶液，一种稀释的轻度氧化的羟乙基淀粉醚产物 (由 Penford 产品公司提供) 和一种酶稀释的 Pencote<sup>®</sup> (ET Pencote<sup>®</sup>) 淀粉溶液，Penford 产品公司出品。掺混物按下列表 3 列出的比例 (以固体为准) 制成。

表 3

(重量份数)

	A	B	C	D	E
Dow 620 胶乳	30	30	30	30	—
Pencote <sup>®</sup> 淀粉	70	67	61	0	—
E T Pencote <sup>®</sup>	0	3	9	70	—
PENGLOSS <sup>®</sup>	—	—	—	—	100

将上述分散体浇铸在显微镜的玻璃载片上，在室温下完全干燥。指定由 PENGLOSS<sup>®</sup> 粘合剂 (Penford 产品公司，一种苯乙烯/丁二烯酶稀释的淀粉反应产物，是根据美国专利 5003022 的方法制成) 构成的膜为“E”，包括在对比例中。干燥的膜是连续的没有裂缝。然后按下列做法在放大范围为 10—70× 的双目显微镜下检测这些膜。在每种膜上放一滴蒸馏水，观察 10 分钟时间，确定膜是否容易分散，得出下列观测结果。

表 4

膜	观测结果	结 论
A	膜保持完整和牢固	聚结了
B	膜虽不如 A 牢固，但大部分还保持完整	聚结了
C	膜分散，在几分钟内就出现粒子的乳状分散体，十分接近于完全再分散性	没有聚结
D	膜容易分散，立即出现粒子的乳状分散体，完全再分散性	没有聚结

E 膜容易分散，立即出现粒子的乳状分散体  
完全再分散性

聚

### 实施例 6

由以下材料形成掺混物：一种市售的羧化苯乙烯-丁二烯胶乳（Dow CP 620 MA，由 Dow 化学公司出售）一种部分水解的聚乙烯醇（Airvol 203 - Air 产品和化工公司）溶液和一种葡萄糖溶液。掺混物按下列表 5 列出的比例（以固体为基准）进行制备。

表 5

	(重量份数)			
	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
Dow 620 胶乳	30	30	30	70
聚乙烯醇	61	64	7	30
葡萄糖	9	6	—	—

将上述材料的分散体浇铸在显微镜的玻璃载片上，在室温下彻底干燥，干燥膜光滑而连续，然后在放大范围为 10—70× 的双目显微镜下观测这些膜，做法是在膜上放一滴蒸馏水，观测膜 10 分钟，得出下列观测结果。

表 6

<u>膜</u>	<u>观测结果</u>	<u>结 论</u>
A	膜容易分散，立即形成一种粒子的乳状分散体	没有聚结
B	膜快速分散，立即形成一种粒子的乳状分散体	没有聚结
C	膜快速分散，立即形成一种粒子的乳状分散体	没有聚结
D	膜很快变成松散的，而且立即发展成为粒子的乳状分散体。该膜可完全再分散	没有聚结

实施例 7

由以下材料形成掺混物：一种市售的羧化苯乙烯-丁二烯胶乳 (Dow CP 620 NA, 由Dow 化学公司出售)，一种由瓜耳树胶 (Jaguar gum HP-8 Guncos Poulenc公司) 制成的溶液，一种羟丙基甲基纤维素 (Methocel J12ms - Dow 化学公司) 溶液，一种葡萄糖溶液和适当稀释的Pencote<sup>®</sup>淀粉 (ET Pencote<sup>®</sup>) 溶液。掺混物按下列表7 所列比例 (以固体为基准) 制成。

表 7

	(重 量 份 数)					
	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>
Dow 胶乳 620	3 0	3 0	3 0	3 0	3 0	3 0
瓜耳树胶	—	—	—	7 0	6 4	6 1
Methocel	7 0	6 4	6 1	—	—	—
葡萄糖	—	6	—	—	6	—
ET Pencote <sup>®</sup>	—	—	9	—	—	9



将上述材料的分散体浇铸在显微镜的玻璃载片上，在室温下彻底干燥，形成膜。然后在放大范围为10—70×的双目显微镜下观测这些膜，做法是在各个膜上放一滴蒸馏水，观测该膜10分钟，得出以下观测结果。

表 8

<u>膜</u>	<u>观测结果</u>	<u>结 论</u>
A	膜破裂但不是再分散；大体保持完整	聚结了
B	随着 Methocel 溶解膜分散，很快出现粒子的乳状分散体，该膜具有完全再分散性。	没有聚结
C	随着 Methocel 溶解膜分散，很快出现粒子的乳状分散体，该膜具有完全再分散性。	没有聚结
D	膜破裂，但不是再分散；大体保持完整。	聚结了
E	随着瓜耳树胶溶解，膜分散，很快出现粒子的乳状分散体，该膜具有完全再分散性	没有聚结
F	随着瓜耳树胶溶解，膜分散，很快出现粒子的乳状分散体，该膜具有完全再分散性	没有聚结

实施例 8

由以下材料制成掺混物：一种市售羧化苯乙烯—丁二烯胶乳 (Dow CP 620 NA, 由 Dow 化学公司出售)，一种聚乙二醇 1000 (PEG-1000) 溶液和一种右旋糖当量为 10 的麦芽糖糊精 (Maltrin 100-Grain 加工公司) 溶液。掺混物按下表 9 列出比例 (以固体为基准) 制成，包括只含胶乳的试样 (C) 为对照物。

表 9

	<u>重 量 份 数</u>		
	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
Dow 620 胶乳	30	30	100
PEG 1000	70	—	—
Maltrin 100	—	70	—

将上述材料的分散体浇铸在显微镜的玻璃载片上，在室温下彻底干燥，干燥膜光滑而连续，然后在放大范围为10—70×的双目显微镜下观测这些膜。做法是在膜上放一滴蒸馏水，观测膜10分钟，得出以下观测结果

表 10

<u>膜</u>	<u>观测结果</u>	<u>结 论</u>
A	膜很快分散，形成一些粒子的乳状分散体	部分聚结了
B	膜很快分散，立即形成一种粒子的乳状分散体	没有聚结
C	膜保持完整	聚结了

实施例 9

由以下材料制成掺混物：市售羧化苯乙烯—丁二烯胶乳 (Dow CP 620 NA, 由Dow 化学公司出品)，一种T<sub>g</sub>为约5℃的乙烯基乙酸酯—乙烯共聚物胶乳乳状液 (Airflex 500—Air 产品与化工公司)，一种T<sub>g</sub>未见报导但大体低于—20℃的天然橡胶胶乳 (H—1400—Heveatex 公司)，一种T<sub>g</sub>未见报导但大体低于—20℃的氯丁橡胶胶乳 (氯丁橡胶胶乳654, 杜

邦)和酶稀释的Pencote<sup>®</sup>淀粉, 掺混物按下表11所列比例(以固体为基准)制成。包括四种胶乳试样(D、E、F和G)作为对照物。

表 11

(重量份数)

	A	B	C	D	E	F	G
Dow 620 胶乳	—	—	—	100	—	—	—
Airflex 500	50	—	—	—	100	—	—
天然橡胶胶乳 (Heveatex H-1400)	—	50	—	—	—	100	—
氯丁橡胶胶乳 (杜邦654)	—	—	30	—	—	—	100
E.T. Pencote <sup>®</sup>	50	50	70	—	—	—	—

将上述材料的分散体浇铸在显微镜的玻璃载片上, 在室温下彻底干燥, 形成膜, 然后在放大范围为10—70×的双目显微镜下观测它们。做法是在膜上放一滴蒸馏水, 观测膜10分钟。所做的下列观测结果说明胶乳的聚结趋势不同, 以及大比例的水溶性聚合物未必能阻止T<sub>g</sub>很低的胶乳进行聚结。T<sub>g</sub>是影响水不溶性聚合物粒子聚结性的一个基本因素。而其它的因素包括分子量、交联度、粒子尺寸和表面特征。

表 12

<u>膜</u>	<u>观测结果</u>	<u>结 论</u>
A	膜保持一段时间完整，但几分钟后不太完整而且析出粒子的乳状分散体	部分聚结
B	膜基本上保持完整，而且相当牢固	基本上聚结
C	膜保持一段时间完整，但几分钟后不太完整而且析出粒子的乳状分散体	部分聚结
D	膜保持完整	聚结
E	膜保持完整	聚结
F	膜保持完整	聚结
G	膜保持完整	聚结

在实施例 10—16 中，在稀释的淀粉存在下使各种单体反应生成聚合物水分散体，然后将这些含有淀粉接枝共聚物的反应产物干燥生成膜，测试其分散性。

### 实施例 10

在此实施例中，用酶稀释轻度氧化的羟乙基淀粉醚 Pencote<sup>®</sup> (Penford 产品公司，Cedar Rapids, IA)，并将其在两个 2 升的 Parr 反应器 (Parr Instruments) 中，在过硫酸钾引发剂存在下与丁二烯和甲基丙烯酸甲酯 (10A) 或与丁二烯和丙烯腈 (10B) 进行反应生成稳定的聚合物水分散体，将它们干燥并再分散。

在制备试样时，将含 1200 克干 Pencote<sup>®</sup> 淀粉的淀粉浆在实验室台式蒸煮器中蒸煮约 30 分钟，固体含量为 34.4%，然后

将蒸煮的淀粉冷却至  $88^{\circ}\text{C}$  并将 360 毫升  $\alpha$ -淀粉酶 (Canalpa Biocon, Sarasota, FL) 加入蒸煮过的淀粉糊中进行稀释。将混合物保持在  $88^{\circ}\text{C}$  搅拌 1 小时 40 分钟。在此材料中加入 3 ml 次氯酸盐 (16% 有效氯) 来钝化酶。根据此工艺, 将约 1307 克蒸煮过的, 稀释淀粉浆加入两个 2 升反应器 (Parr Instruments) 中, 接着加入 13.5 克过硫酸钾和 173 克水。在第一个 2 升反应器中 (例 10A), 还加入 292 克甲基丙烯酸甲酯和 158 克丁二烯。在第二个 2 升反应器中 (实施例 10B), 还加入 223 克丙烯腈和 227 克丁二烯。搅拌这些混合物并加热至约  $70^{\circ}\text{C}$ , 保持 10 小时, 使混合物冷却至室温, 用干燥的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  调节 PH 值为约 5.5。用一个 63 微米 (0.0024 英寸) 的筛子过滤产物。

用这两种产物制膜, 并风干一夜, 根据以下方法将材料再分散。称约 10 克干燥材料放入一个 100 ml 烧杯中, 用足量离子交换水通过 0.2 微米过滤器加入各试样, 使含总固体量为约 15%。不经加热将各试样搅拌约 30 分钟, 挑出不溶解的材料。如果全部材料 (或几乎全部材料, 即大于 99%) 已成为分散体, 则用 63 微米 (0.0024 英寸) 筛过滤试样, 就可估算出不分散的材料数量。

如果试样有相当量的不分散材料 (大于 1% 或 2%), 就对搅拌中的材料加热, 使温度升高至  $55\sim 75^{\circ}\text{C}$ , 保持 15~60 分钟, 这取决于试样多快能出现分散现象。然后用 63 微米 (0.0024 英寸) 筛过滤试样, 以确定是否全部材料已经分散。根据上述方法,

10A 的膜加热至  $60^{\circ}\text{C}$  分散而且产生的硬渣少于 1%。10B 的膜不加热就分散, 而且产生的硬渣少于 1%。因此, 根据实施例 4 的测

试方法，虽然 10 A 的膜在使用机械搅拌和加热下最终是再分散的，但不能认为它是可快速或完全再分散的，而 10 B 的膜则可被认为是快速或完全再分散的。于是，得出的结论是膜 10 A 的可聚结聚合物粒子已聚结而膜 10 B 的粒子没有聚结。

### 实施例 11

在此例中，在一个 2 升 Parr 反应器中，在过硫酸钾引发剂存在下，使酶稀释的淀粉醚与苯乙烯、丁二烯和 2-乙基己基丙烯酸酯进行反应，生成一种稳定的聚合物水分散体的反应产物。

具体来说，将 1277 克干燥的 Pencote<sup>®</sup> 淀粉在实验室台式蒸煮器中蒸煮约 30 分钟，固体含量为 38.1%。然后将蒸煮的淀粉冷却至 88℃，用 280 微升 α-淀粉酶稀释 1 小时 10 分钟。在此材料中加入 3 ml 次氯酸盐（16% 有效的氯）以钝化酶。在一个 2 升 Parr 反应器中加入约 1394 克稀释的淀粉浆，13.8 克过硫酸钾，7.2 克 NaHCO<sub>3</sub>，3.4 克水，223 克苯乙烯，106 克丁二烯和 16 克 2-乙基己基丙烯酸酯。将该混合物搅拌并加热至约 70℃，保持在这个温度 8 小时，将其冷却至室温并调节 pH 值为 7.0。用该反应产物材料制一膜，并风干一夜，根据实施例 10 的方法将干燥膜再分散。该膜不经加热就分散了而且产生的硬渣少于 1%。根据实施例 4 的方法，可以认为该膜是完全可分散的。于是，结论是该膜的可聚结的聚合物粒子没有聚结。

### 实施例 12

在此例中，将一种由酶转化的未改性玉米淀粉（ET Pearl）与苯乙烯和丁二烯单体，在过硫酸钾自由基引发剂存在下，进行反应生成一种稳定的聚合物水分散体。然后将该材料干燥形成一膜，并再

分散。

具体来说，用浓缩  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液调节含有 1100 克淀粉（固体含量为 42%）的未改性未处理淀粉浆的 PH 值为约 6.5。加入 280 微升  $\alpha$ -淀粉酶将该浆稀释。将该浆和水加入一个蒸汽加热的淀粉蒸煮器，使得最终的固体含量计算值为约 37.0%。把水加热到约  $195^\circ\text{F}$ （边搅拌）而且加淀粉/酶浆料要相当快，以维持良好的混合（总加料时间约为 22 分钟）。然后保持该浆料温度为  $88^\circ\text{C}$ ，再保持 40 分钟，往这个材料中加入 5 ml 次氯酸盐（16% 有效的氯）以使酶钝化。在冷却和稀释淀粉过程中水的蒸发使得最终测得的含固体量为约 45.5%。在一个 2 升的 Parr 反应器中加入约 1222 克蒸煮的稀释浆料，13.8 克过硫酸钾，364.5 克水，233 克苯乙烯和 111 克丁二烯，搅拌该混合物并加热到约  $69^\circ\text{C}$ ，保持 8 小时。使混合物冷却至室温。用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  调节 PH 值为约 5.5。用一个 63 微米（0.0024 英寸）筛过滤该反应产物。

根据实施例 10 所用的技术制备膜并再分散。该干燥材料需加热至  $60^\circ\text{C}$  才能再分散在水中，而且其硬渣少于 1%。根据实施例 4 的测试方法不能认为该材料可完全再分散。于是结论是该膜的可聚结性聚合物粒子是被聚结的。

### 实施例 13

在此例中，使 Polaris LV（Penford Products 公司，Cedar Rapids, IA），一种稀释羟乙基土豆淀粉醚与苯乙烯和丁二烯，在过硫酸钾引发剂存在下进行反应生成一种稳定的聚合物水分散体，将其浇铸成膜，干燥并再分散。

一种固体含量为38.3%的淀粉浆料，含有1100克干燥物体Polaris LV，加入300微升 $\alpha$ -淀粉酶进行稀释，在一个蒸汽加热的实验室蒸煮器内将浆料搅拌，加热至88℃保持约1小时30分钟，然后用3ml次氯酸盐（16%有效氯）将酶钝化。根据此技术，在一个2升Parr反应器中加入约1470克蒸煮的稀释糊，15.5克水，23.6克苯乙烯和9.2克丁二烯，搅拌该混合物并加热至69℃，在该温度下保持8小时，将混合物冷却至室温，用 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 调节PH值至约7.0。用一个63微米（0.0025英寸）筛过滤该反应产物。

根据实施例10的技术制膜并再分散，该膜不经加热就能很好地分散，产生的硬渣少于1%。根据实施例4的测试方法，可以认为该膜可完全分散，于是结论是该膜的可聚结性聚合物粒子没有聚结。

#### 实施例14

在此例中，使Amaizo 839（美国Maize产品公司，Hammond, IN），一种高度稀释的蜡状玉米淀粉与苯乙烯和丁二烯，在过硫酸钾引发剂存在下进行反应生成一种稳定的聚合物水分散体。

具体来说，把752克干燥的Amaizo 839淀粉在一个实验室台式蒸煮器中蒸煮约2小时15分钟（干燥固体含量为36.9%）。冷却后，将470克蒸煮的浆料放入一个1升Parr反应器中，同时加入4.7克过硫酸钾，2.9克 $\text{NaHCO}_3$ ，36.6克水，7.6克苯乙烯和3.3克丁二烯。搅拌混合物并加热至约69℃，在该温度保持8小时，冷却该混合物，用一个63微米（0.0024英寸）筛进行过滤。用该反应产物制膜，风干一夜。根据实施例10所用的技术



将干燥膜再分散。膜加热至 60℃ 时分散，产生的硬渣少于 1%。根据实施例 4 的测试方法，不能认为该材料可完全分散。因此，结论是该膜的可聚结性聚合物粒子已聚结。

#### 实施例 15

在此例中，将 Star-Dri 5 (A. E. Staley 制造公司，Decatur, IL)，一种蜡状玉米淀粉 5 DE 麦芽糖糊精与苯乙烯和丁二烯，在过硫酸钾引发剂存在下，进行反应生成一种稳定的聚合物水分散体。

具体来说，在一个 1 升 Parr 反应器中，将 270 克干燥的 Star-Dri 5 与 442 克水，6.6 克过硫酸钾，112 克苯乙烯和 53 克丁二烯进行混合，搅拌该混合物并加热至约 69℃，在该温度保持 8 小时，冷却混合物并用一个 63 微米 (0.0024 英寸) 筛过滤。用该材料制成膜，风干一夜。根据实施例 10 所用的技术将干燥膜再分散，该膜不经加热就能很好地分散，产生的硬渣少于 1%。根据实施例 4 的测试方法可以认为该膜可完全分散。因此结论是该膜的可聚结性聚合物粒子没有聚结。

#### 实施例 16

在此例中，将 Dow 620 胶乳 (Dow 化学公司，Midland, MI) 与一些不同种类的改性玉米淀粉混在一起，将产生的分散体干燥成膜，再分散而用作粘合剂来制备涂层染料组合物，然后将该组合物涂到纸上。然后把这些已涂覆的纸与用同样的分散体在没有干燥和再分散之前制成的涂层组合物涂覆的纸进行比较。

对于此例，将五组纸进行了涂覆，每组中一半纸是用含有干燥并再分散的 Dow 620 胶乳与改性玉米淀粉的组合物作粘合剂而制成

的涂层染料组合物进行涂覆的。另一半纸则是用同样粘合剂在它们干燥并再分散之前而制成的涂层染料组合物进行涂覆的。

具体来说，将Dow 620胶乳与五种不同的改性玉米淀粉，以比例为38.3%（重量）干燥的Dow 620胶乳对61.7%（重量）干燥的改性玉米淀粉，进行混合。胶乳与淀粉的混合是慢慢地把胶乳加到很好搅拌下的淀粉中。第一组纸（表13中的13A和13B）是用含38.3%干料重量为准的Dow 620胶乳和61.7%干料重量为准的酶稀释的未改性玉米淀粉（ET Pearl）的纸涂层粘合剂组合物制成的纸涂层染料组合物涂覆的，该ET Pearl淀粉是用与实施例12中所用制备ET Pearl玉米淀粉的同样方法制备的。下一组纸（表13中的13C和13D）是用含38.3%干料重量为准的Dow 620胶乳和61.7%干料重量为准的Penford树胶290淀粉（Penford产品公司，Cedar Rapids, IA）的纸涂层粘合剂组合物制成的涂层染料涂覆的。该Penford树胶290淀粉是用实施例11中描述的方法在实验室台式蒸煮中蒸煮但没有用酶稀释。

下一组纸（表13中的13E和13F）是用含38.3%干料重量为准的Dow 620胶乳和61.7%干料重量为准的Star Dri 5麦芽糖糊精的纸涂层粘合剂组合物制成的涂层染料组合物涂覆的。先将Star Dri 5麦芽糖糊精制成49%（重量）干料固体的水浆，再将Dow 620胶乳与该水浆混合。

下一组纸（表13中的13G和13H）是用含38.3%干料重量为准的Dow 620胶乳和61.7%干料重量为准的Fro - Dex 22（美国Maize产品公司，Hammond, IN）的纸涂层

粘合剂组合物制成的涂层染料组合物涂覆的。先将 Fro - Dex 22 制成 50% (重量) 干料固体的水浆, 再将 Dow 620 胶乳与该水浆混合。

最后一组纸 (表 13 中的 13 I 和 13 J) 是用含例 8 所述蒸煮的 Penford 树胶 290 淀粉和 CANTAB<sup>®</sup> 玉米糖浆固体与水的浆料组成的纸涂层粘合剂制成的涂层染料组合物涂覆的, 其中 Penford 树胶 290 的干重量比为 70%, CANTAB<sup>®</sup> 玉米糖浆固体 (97 DE 95% 葡萄糖玉米糖浆固体, Penford 产品公司, Cedar Rapids, IA) 的干重量比为 30%。在纸涂层染料组合物中还含有 Dow 620 淀粉, 配制时, 将 Dow 620 胶乳慢慢加入搅拌条件下的混合物中, 其配比为 38.3% Dow 620 胶乳, 61.7% 干料重为准的 Penford 树胶 290 淀粉 / CANTAB<sup>®</sup> 玉米糖浆固体掺混物 (即 38.3% Dow 620 胶乳, 43.2% Penford 树胶 290 淀粉, 18.5% CANTAB<sup>®</sup> 玉米糖浆固体)。

本实施例的纸涂层染料组合物的制备是将上述粘合剂与 70% 固体粘土糊混合, 然后调节 PH 值为 8.3 - 8.8。该粘土糊的制备是在自来水中加入 Nuclay (Englehard), 其含有以市售粘土固体为基准的 0.04% 聚丙烯酸盐 / NaOH 分散剂 (42% 固体)。把前述粘合剂加到粘土糊中之后, 用氢氧化铵调节 PH 值, 将涂层染料彻底混合。一个典型的涂料配方包括:

<u>组合物</u>	<u>份 数</u>
1 号 脱 层 粘 土 ( Nuclay )	1 0 0
粘 合 剂	1 8
总 固 体 含 量	5 9 — 6 6 %
P H 值	8 . 3 — 8 . 8

在一个工作台大小的下垂刀口涂料器上用该涂层染料涂覆一个无胶的，未压延的基料，每3300平方英尺涂28磅。涂层染料是在室温下应用并立刻在红外干燥器（CCR Enterprises, St. Louis, MO）中被干燥。通过改变下垂刀口压力来调节涂层重量。所有被涂覆的试样在测试前都保存在相对湿度为50%和23℃的条件下。

在B. F. Perkins & Sons 超级压延机（Chicopee, MA）上将所涂覆的片材压延。压延条件是：辊压，1000磅/直线英寸，辊速，每分钟78英尺，辊温度，150°F。每一片材都经4个辊隙压延。

在涂覆并研光纸料之后，测试其光泽和IGT<sub>0</sub>光泽是通过在75° Glossgard II 光泽计（Pacific Scientific, Silver Spring, Maryland）上，各种片材试样取3或4个涂覆并研光的样品测试10次，取其大约平均值而确定。IGT分析是在Reprotest IGT Printability Tester,（Reprotest North America, Cherry Hill, NJ）上进行的。

涂层染料组合物的测试结果表明新鲜的和再分散的Dow 620

胶乳或与酶稀释的 Pearl 淀粉或与 Penford Gum 290 淀粉的掺混物在性能上有很大的差别。涂层染料粘度的惊人提高表明这些材料的干燥掺混物没有完全再分散，因而不能与新鲜粘合剂混合物的性能一样。于是结论是至少掺混物中有一些可聚结性聚合物粒子发生了聚结。

与之相反，Star Dri 5 麦芽糖糊精和 Pro - Dex 22 淀粉水解产物与 Dow 620 胶乳的掺混物显然完全再分散了，而含有新鲜的和再分散的掺混物的涂层染料组合物是均等的。因此结论是这种干燥的分散体中可聚结性胶乳粒子保持基本上不聚结。

Dow 620 胶乳 / CANTAB<sup>®</sup> 玉米糖浆固体 / Penford Gum 290 的掺混物在干燥并再分散时呈现粘度有明显的提高，这表明可聚结性聚合物粒子没有能够保持基本不聚结。

表 13

实验编号	粘合剂组合物	涂层染料粘度 (厘泊)	粘性涂层染料的固体含量 <sup>6</sup> (%)	涂层固体含量 <sup>7</sup> (%)
13 A	Dow620/ET Pass. I (新鲜的)	690 <sup>1</sup>	64.7	64.7
13 B	Dow620/ET Fearl (再分散的)	1925 <sup>1</sup>	65.0	62.5
13 C	Dow620/PG290 (新鲜的)	5450 <sup>2</sup>	61.0	61.0
13 D	Dow620/PG290 (再分散的)	9200 <sup>3</sup>	61.0	59.0
13 E	Dow620/Star Dri s (新鲜的)	1320 <sup>1</sup>	64.0	64
13 F	Dow620/Star Dri S (再分散的)	1225 <sup>1</sup>	64.0	64
13 G	Dow620/Fro-Dex 22 (新鲜的)	190 <sup>4</sup>	66.0	66
13 H	Dow620/Fro-Dex 22 (再分散的)	172 <sup>4</sup>	66.0	66
13 I	Dow620/CANTAB/PG290 (新鲜的)	2890 <sup>2</sup>	62.0	62
13 J	Dow620/CANTAB/PG290 (再分散的)	4980 <sup>2</sup>	62.0	61

表 13 (续)

实验编号	粘合剂组合物	光泽度%	IGT <sup>6</sup> (厘米/秒)
13 A	Dow620/ET Pearl (新鲜的)	68.0	35
13 B	Dow620/ET Pearl (再分散的)	69.2	37
13 C	Dow620/PG290 (新鲜的)	62.8	37
13 D	Dow620/PG290 (再分散的)	66.1	34
13 E	Dow620/Star Dry 5 (新鲜的)	67.5	35
13 F	Dow620/Star Dry 5 (再分散的)	67.3	34
13 G	Dow620/Fro-Dex 22 (新鲜的)	69.2	35
13 H	Dow620/Fro-Dex 22 (再分散的)	69.4	35
13 I	Dow620/CANTAB/PG290 (新鲜的)	62.59	37
13 J	Dow620/CANTAB/PG290 (再分散的)	62.51	37

1. RVF Brookfield型粘度计, 3# 回转杆, 20转/分
2. RVF Brookfield型粘度计, 4# 回转杆, 20转/分
3. RVF Brookfield型粘度计, 5# 回转杆, 20转/分
4. RVF Brookfield型粘度计, 2# 回转杆, 20转/分
5. 弹簧设定值35公斤, 中性粘性油, 摆锤传动

6. 为确定粘度的固体百分含量

7. 为涂覆操作的固体百分含量

### 实施例 17

在这个实施例中，将 P E N G L O S S <sup>®</sup> 粘合剂 ( Penford Product Co , Cedar Rapids , I A ) 试样冷冻干燥，再分散用作涂覆纸的涂层染料中的粘合剂。

先将 P E N G L O S S <sup>®</sup> 试样用离子交换水稀释为 20% 固体含量，然后在 L u p h o r - B l o c k 6 冷冻干燥器 ( Labconco Corporation , Kansas City , Missouri ) 冷冻干燥。用离子交换水将冷冻干燥的产物再分散成 50% 含固体量。然后根据实施例 16 中所用方法将再分散的材料用作涂覆纸的涂层染料中的粘合剂，结果列于下列表 14 中。

表 14

冷冻干燥的 P E N G L O S S <sup>®</sup> 再分散的涂层数据

试 样	光泽度%	IGT (英尺/分钟)
P E N G L O S S <sup>®</sup>	69.9	96.1
再分散的 P E N G L O S S <sup>®</sup>	68.0	91.3

### 实施例 18

在此例中，将实验装置制备的苯乙烯-丁二烯/淀粉反应产物 ( P E N G L O S S <sup>®</sup> 粘合剂 ) 在实验室喷雾干燥器中喷雾干燥。具体来说，P E N G L O S S <sup>®</sup> 粘合剂是通过将酶稀释的 P e n c o t e <sup>®</sup> 淀粉与干燥固体苯乙烯和丁二烯 ( 重量比为 100 份 E T P e n c o t e <sup>®</sup> 淀粉和 42 份苯乙烯 / 20 份丁二烯 ) 进行反应而制得。反应是由占干料淀粉 1.8% 的过硫酸钾引发的。将反应物加热至



162°F 并在160°F 下保持总共8小时，产生的PENGLOSS®  
粘合剂的固体含量为50.4%。

将PENGLOSS®粘合剂在一个实验室Niro (Nichols  
工程研究公司) 实验性喷雾干燥器单元中喷雾干燥。进入的空气由煤  
气燃烧直接加热。入口温度定为356°F, PENGLOSS®粘  
合剂开始流动速度为5加仑/小时，出口温度为221°F。体系平稳之  
后，收集试样，用一个标准的45目筛筛选材料，然后测试其再分散  
性和涂料数据。根据实施例16和19中所用步骤获得涂料数据。涂  
层结果列于表15中。这些结果表明，喷雾干燥并再分散的  
PENGLOSS®粘合剂生产出的涂层染料组合物具有与未经干燥  
和再分散材料生产出的涂层染料组合物基本相同的物理性能。

喷雾干燥并再分散的 PENGLOSS® 粘合剂的涂层和数据

实验编号	试样	涂 层 数 据				I G T <sup>2</sup> (厘米/秒)
		涂层染料粘度	涂层染料 固体含量	光泽度%		
15 A	喷雾干燥前的 PENGLOSS® 粘合剂	1335 <sup>1</sup>	63.0	64	46	
15 B	喷雾干燥并再分散后的 PENGLOSS® 粘合剂	1280 <sup>1</sup>	63.0	66	47	

1. R V F Brookfield 型粘度计, 3 # 回转杆, 20 转/分

2. 弹簧设定值 3.5 公斤, 中性粘性油, 摆锤传动。

### 实施例 19

根据这个实施例，制备出几种涂层染料组合物，包括液体 P E N G L O S S <sup>®</sup> 粘合剂，根据实施例 18 的喷雾干燥 P E N G L O S S <sup>®</sup> 粘合剂和它在水中再生的液体状再生喷雾干燥 P E N G L O S S <sup>®</sup> 粘合剂。这些粘合剂各分别加到两个固体含量为 70% 和 76% 的颜料体系中，在一些涂层染料组合物中加入润滑剂。

Nuclay ( Englehard ) 和 Hydrasperse ( J. M. Huber Corp ) 的粘土糊是将粘土加到自来水中制成的，含固体量为 70%，含有占粘土为准的 0.04—0.05% 的聚丙烯酸盐 / NaOH 分散剂 ( 市售固体含量为准 )。Carbital 90，是一种碳酸钙 ( E. C. C. America Inc )，固体含量为 76%，用作浆料状接收物。

所制备的涂层染料组合物可含润滑剂也可不含润滑剂。含有 Nopcote C-104 ( Henkel Corp ) 作润滑剂的涂层染料组合物是在加润滑剂之前先将 P H 值用氢氧化铵调节为 8.3—8.6 的。含有 Berchem 4113 ( Bercen Inc ) 作润滑剂的涂层染料组合物是在加润滑剂之后用氢氧化铵把 P H 值调节为 8.3—8.6 的。所有的涂层染料都被彻底地进行了混合。

以每 3300 平方英尺 28 磅的量对无浆的，未研光的基座进行涂覆，研光并用设备在实施例 16 所描述的条件下测试。结果列于下列表 16 中，将 16 A 和 16 B 试验进行对比，表明由于干燥并再分散的 P E N G L O S S <sup>®</sup> 粘合剂制成的涂层染料具有与从未干燥的粘合剂制成的涂层染料大体相同的粘度。16 D 和 16 E 实验说明用于纸涂层中以 70% 高固体含量的粘合剂或以一种液体分散体加入

( 1 6 D )，或以干燥固体加入 ( 1 6 E )。1 6 F 和 1 6 G 实验说明以极高的含固体量 7 4 % 用粘合剂制备涂层染料。

表 16

实验编号	粘合剂组合物	涂层染料组合物	润滑剂种类和数量 (基于粘土的份数)
16 A	PENGLOSS®	100份 Nuclay / 18份粘合剂	无
16 B	PENGLOSS® (以60%含固体量再分散)	100份 Nuclay / 18份粘合剂	无
16 C	PENGLOSS® (以60%含固体量再分散)	100份 Nuclay / 18份粘合剂	Nopcote C-104 1.0份
16 D	PENGLOSS® (以60%含固体量再分散)	50份 Carbital 90 / 50份 Hydrasperse / 18份粘合剂	无
16 E	PENGLOSS® (以60%含固体量再分散)	50份 Carbital 90 / 50份 Hydrasperse / 18份粘合剂	Nopcote C-104 1.0份
16 F	PENGLOSS® (所加喷雾干燥的再干燥)	100份 Carbital 90 / 18份粘合剂	无
16 G	PENGLOSS® (所加喷雾干燥的再干燥)	100份 Carbital 90 / 18份粘合剂	BERCHEM 4113 0.8份

表 16 (续一)

实验编号	涂层染料 固体含量%	在20转/分下的涂 层染料粘度(厘泊)	涂层重量 (磅/面)	光泽度%	IGT <sup>3</sup> (厘米/秒)
16A	63	1170 <sup>1</sup>	6.5	64.3	36
16B	63	930 <sup>1</sup>	6.9	65.4	39
16C	63	1140 <sup>1</sup>	6.9	66.7	39
16D	70	3700 <sup>1</sup>	8.4	62.9	40
16E	70	3910 <sup>1</sup>	8.4	63.7	40
16F	74	8220 <sup>2</sup>	9.5	55.9	42
16G	74	11000 <sup>2</sup>	9.5	56.6	40

1. RVF Brookfield型粘度计, 4#回转杆

2. RVF Brookfield型粘度计, 5#回转杆

3. 中性粘性油, 摆锤传动, 350牛顿/厘米。

## 实施例 20

在此例中，根据Columbus 等人的美国专利3 4 4 2 8 4 5中例1，制成一种聚乙烯乙酸酯/聚乙烯醇膜。按那个例中的步骤如下。使用62.86克聚乙烯乙酸酯胶乳(55%固体，5000厘泊，非离子型，平均粒子尺寸为3微米，Unocal 6206, Unocal Corp); 14.06克聚乙烯醇(水解度为87—89%，中等分子量和23—27厘泊(在20℃下4%水溶液)，Airvol 523, Air Products and Chemicals, Inc), 4.88克甘油(J. T. Baker Chemical Co); 0.12克防腐剂(邻苯基苯酚, Aldrich Chemical Co); 0.66克抑泡剂(Colloid 581, Rhone Poulenc); 和117.22克水。

将产品混合物通过100目筛过滤并在Mylar膜上拉成膜。使该膜在室温下彻底干燥3天。当把该膜放在实施例4所述的载片上进行测试时，膜非常慢地破裂(4—5分钟)，然后剥落，慢慢地随着聚乙烯醇溶解而变成稠汤一般。因此不能认为该膜可完全再分散。结论是可聚结性聚合物粒子至少部分聚结了。

本技术领域的熟练技术人员可望对上述发明进行多种改进和变化。因此，以所附的权利要求进行限定。



图 1 a



图 1 b





图 1c



图 1d



图 1 e

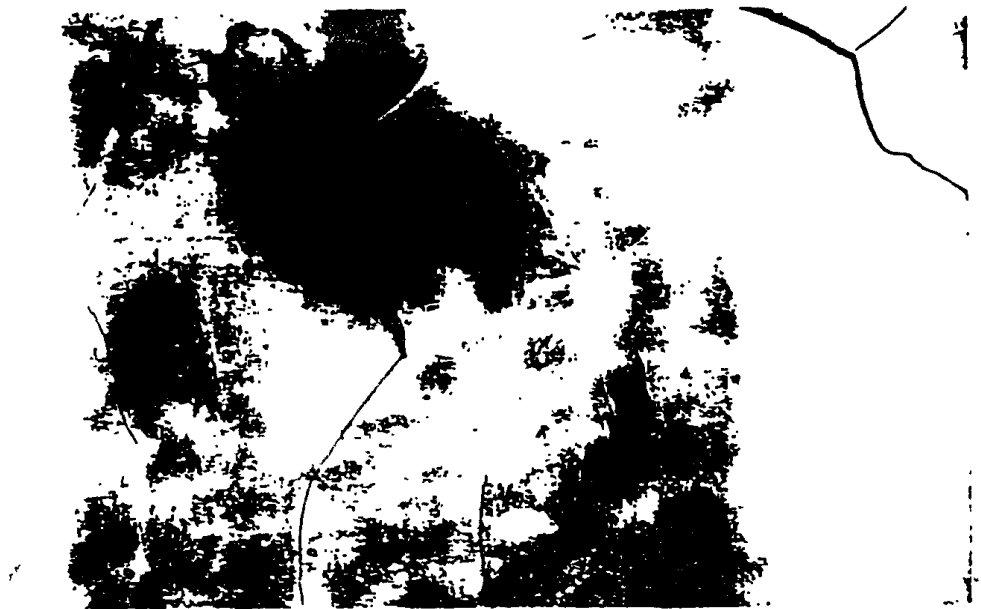


图 1 f



图 1g



图 1h

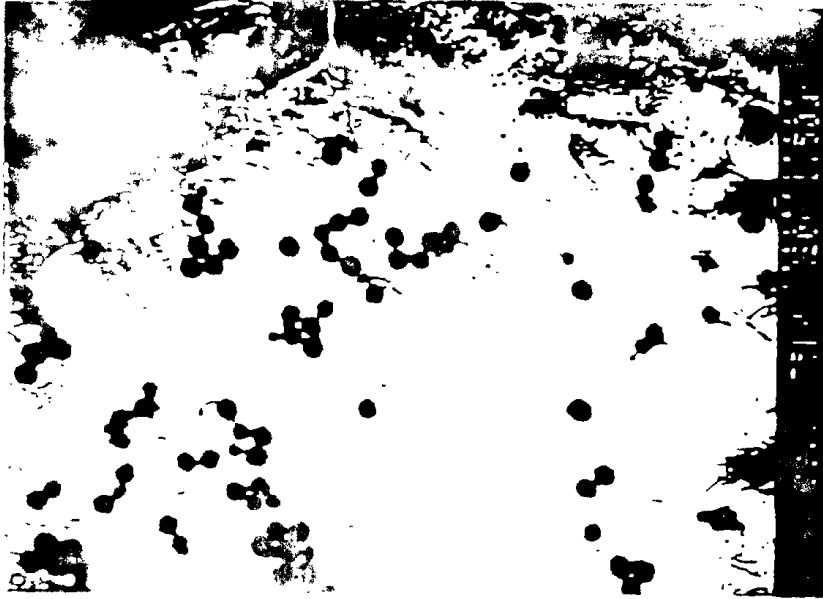


图 2 b



图 2 a

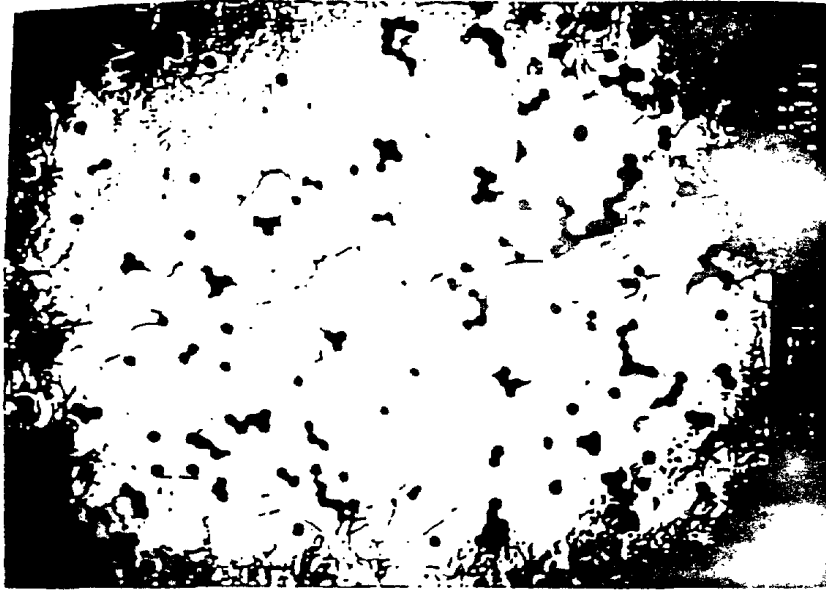


图 3b

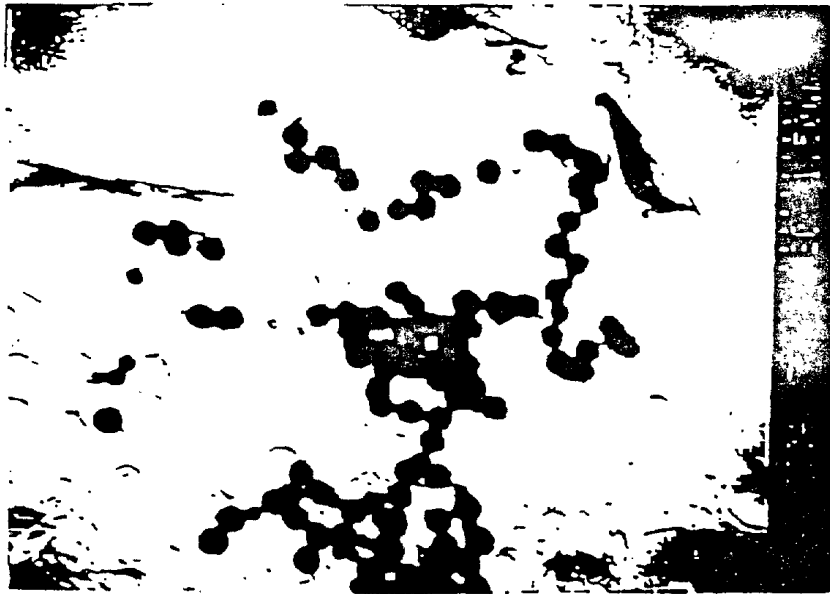


图 3a



图 4a

图 4b



4C

图







图 4d