



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1807076 B

(45) 授权公告日 2010.05.26

(21) 申请号 200610004008.0

(22) 申请日 2006.01.05

(30) 优先权数据

11/029292 2005.01.05 US

(73) 专利权人 瓦克化学公司

地址 美国密执安州

(72) 发明人 R·J·罗伦茨 C·L·丹尼尔斯

J·J·拉巴斯科

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 范赤 邹雪梅

(51) Int. Cl.

B31B 1/62(2006.01)

B31B 1/64(2006.01)

(56) 对比文件

DE 1957529 A, 1971.05.19, 全文.

EP 1454930 A, 2004.09.08, 全文.

EP 1482081 A, 2004.12.01, 全文.

审查员 丁旋

权利要求书 2 页 说明书 24 页

(54) 发明名称

纸板箱的制造工艺

(57) 摘要

本发明涉及一种以纸板原料制作纸箱工艺的改进,包括下列步骤:将水基粘合剂施加于从纸板原料得到的纸板箱坯的被选择部分;将该水基粘合剂干燥;将粘合剂涂覆的纸箱坯的被选择部分折叠到纸板坯的配合部分上;和加热封接被选择部分和配合部分,从而形成纸箱;其中水基粘合剂含有乙酸乙烯酯/乙烯聚合物,该聚合物通过乳液聚合形成并具有(a)结晶熔点(T_m)变动范围从35至110°C,更可取地为50至90°C;在20°C/分钟的加热速率下测量,并且(b)以6.28弧度/秒测量115°C时的拉伸储能模量至少为 1×10^4 达因/厘米²。

1. 一种用纸板原料制造纸箱的工艺,包括步骤:
将水基粘合剂施加于从纸板原料获得的纸板箱坯料的选择部分;
干燥该水基粘合剂;
将被粘合剂涂覆的纸箱坯料的选择部分折叠到纸板坯料的配合部分上;和
热封接该选择部分和配合部分从而形成纸箱;
其中水基粘合剂含有半晶态乙酸乙烯酯/乙烯聚合物乳液,该聚合物乳液通过乳液聚合形成并具有
 - (a) 结晶熔点 (T_m) 变动范围从 35 至 110°C,在 20°C / 分钟的加热速率下测量,和
 - (b) 以 6.28 弧度 / 秒测量 115°C 时的拉伸储能模量至少为 1×10^4 达因 / 厘米²。
2. 如权利要求 1 的工艺,其中聚合物乳液含有一聚合物,该聚合物含有从 15 到 90% 重量百分比的乙酸乙烯酯聚合单元,和从 10 到 85% 重量百分比的乙烯聚合单元,以聚合物总重为基准。
3. 如权利要求 1 的工艺,其中聚合物含有从 25 到 85% 重量百分比的乙酸乙烯酯聚合单元,和从 20 到 75% 重量百分比的乙烯聚合单元,以聚合物总重为基准。
4. 如权利要求 1 的工艺,其中热封接是通过与热空气接触实现的。
5. 如权利要求 1 的工艺,其中聚合物含有从 15 到 80% 重量百分比的乙酸乙烯酯聚合单元,从 20 到 85% 重量比的乙烯聚合单元和 0 到 10% 重量比的另一种单体聚合单元,以聚合物总重为基准。
6. 如权利要求 5 的工艺,其中聚合的羧酸单元在聚合物中的存在数量是聚合物重量的 0.2 至 10%。
7. 如权利要求 6 的工艺,其中聚合物基本上由乙酸乙烯酯、乙烯和羧酸的聚合单元组成。
8. 如权利要求 1 的工艺,其中聚合物的结晶熔化热为从 5 到 100 焦耳每克,以每分钟 20°C 的加热速度测量。
9. 如权利要求 8 的工艺,其中聚合物的玻璃态转化温度是从 +25°C 到 -40°C,以每分钟 20°C 的加热速度测量。
10. 如权利要求 9 的工艺,其中结晶热熔化点从 50 到 90°C 范围内变化,以每分钟 20°C 的加热速度测量。
11. 如权利要求 1 的工艺,其中聚合物含有从 35 到 75% 重量百分比的乙酸乙烯酯聚合单元,从 25 到 65% 重量百分比的乙烯聚合单元,以聚合物总重为基准。
12. 如权利要求 1 的工艺,其中聚合物含有从 30 到 50% 重量百分比的乙酸乙烯酯聚合单元,从 50 到 70% 重量百分比的乙烯聚合单元,以聚合物总重为基准。
13. 如权利要求 1 的工艺,其中聚合物在 75°C 或更低温度下是不粘连的。
14. 如权利要求 1 的工艺,其中聚合物在 50°C 或更低温度下是不粘连的。
15. 一种用纸板原料制造纸箱的工艺,包括步骤:
将一水基粘合剂施加于所述的纸板原料;
干燥该水基粘合剂;
以粘合剂涂覆的纸板原料做成纸板箱坯料;
将上述纸板箱坯料的选择部分折叠到纸板坯料的配合部分上;和,

热封接该选择部分和配合部分从而形成纸箱；

其中水基粘合剂含有半晶态乙酸乙烯酯 / 乙烯聚合物, 该聚合物通过乳液聚合形成并具有

- (a) 结晶熔点 (T_m) 变动范围从 35 至 110°C, 在 20°C / 分钟的加热速率下测量, 和
- (b) 以 6.28 弧度 / 秒测量 115°C 时的拉伸储能模量至少为 1×10^4 达因 / 厘米²。

16. 如权利要求 15 的工艺, 其中聚合物含有从 15 到 90% 重量百分比的乙酸乙烯酯聚合单元, 从 10 到 85% 重量百分比的乙烯聚合单元, 以聚合物总重为基准。

17. 如权利要求 15 的工艺, 其中聚合物含有从 25 到 80% 重量百分比的乙酸乙烯酯聚合单元, 从 20 到 75% 重量百分比的乙烯聚合单元, 以聚合物总重为基准。

18. 如权利要求 15 的工艺, 其中所述粘合剂的干燥是通过与热空气接触实现的。

19. 如权利要求 15 的工艺, 其中聚合物含有从 15 到 85% 重量百分比的乙酸乙烯酯聚合单元, 从 20 到 85% 重量百分比的乙烯聚合单元, 和 0 到 10% 重量百分比的另一种单体聚合单元, 以聚合物总重为基准。

20. 如权利要求 19 的工艺, 其中聚合的羧酸单元在所述聚合物中的存在数量是聚合物重量的大约 0.2 至 10%。

21. 如权利要求 15 的工艺, 其中聚合物的结晶熔化热为从 5 到 100 焦耳每克, 以每分钟 20°C 的加热速度测量。

22. 如权利要求 15 的工艺, 其中结晶熔化热变化范围从 15 到 70 焦耳每克, 以每分钟 20°C 的加热速度测量。

23. 如权利要求 15 的工艺, 其中聚合物在 75°C 或更低温度下是不粘连的。

24. 如权利要求 15 的工艺, 其中聚合物在 50°C 或更低温度下是不粘连的。

纸板箱的制造工艺

背景技术

[0001] 波纹盒和波纹箱已被广泛应用于食品和生活消费品,如谷物包装盒、预煮和冷冻食品的包装。典型地,波纹盒和波纹箱由波纹板或盒板构成,其中平板坯料被折叠并被粘合到波纹或纸箱坯料的配合部分而形成容器。在成型纸箱的预先被选择部分和配合部分保压一段时间,持续足以使粘合剂干燥或固着的一段时间。典型地,直立的箱体或纸箱的顶部和底部也需要根据上述条件进行粘合。

[0002] 为便于封接加工,热塑和热熔粘合剂通过例如喷涂喷嘴、印刷滚和轮部件已被用于箱体和纸箱。在很多情况下粘合剂由热空气喷嘴预加热来使粘合剂软化和变粘以便帮助封接。热固性粘合剂已被用于促进通过应用热量实现固化的封接。

[0003] 粘合剂在盒或纸箱坯料或直立容器的现场应用会产生大量加工问题,这些加工问题经常导致运转延迟和维护问题。以熔融态用于纸箱坯料预选择部分的热熔粘合剂由于多种原因而具有缺陷。热熔物,典型的是 100% 固体热塑性粘合剂,通常以乙烯-乙酸乙烯酯聚合物为基础材料,并且在用于纸箱表面前需要加热到 250-350° F。由于热熔粘合剂应用时的高温,会存在由灼伤和气味导致的惯常的健康问题。另外,还有关于热熔粘合剂的储存和运输系统及其维护的重大问题。

[0004] 冷固性粘合剂已经被用于纸箱制作和封接但也存在问题。这些问题是固着速度慢并且通常与食品产品包装要求的高生产速度不相容。基于水和 100% 固体的热可封接聚合物体系通常不能良好活化,并且很多都需要过高的活化温度。而且,涂覆有这些粘合剂的纸板原料的滚压片材在纸箱装配作业和热封前易于板结(粘结)在一起。

[0005] 下面的文章和专利是制作纸箱方法的代表:

[0006] 欧洲专利 EP 0017678A1 揭示了耐热纸箱的制作,该制作是通过在纸箱表面的至少一面涂覆热活化热固性粘合剂,然后在涂覆面喷涂水基粘合剂乳液,例如聚醋酸乙烯酯水乳液。具有水基粘合剂涂覆表面的纸箱被热空气流加热到至少使水基粘合剂部分干燥。然后使纸箱表面相互接触,并且施加压力的持续时间足以将接触表面封接在一起。据报道,通过自动纸箱封接装置热固着粘合剂和水基粘合剂的结合能使纸箱配合表面迅速封接。

[0007] 美国专利 US4,490,129 揭示了纸箱的制作,其中水基粘合剂,例如聚醋酸乙烯酯被以雾化喷雾形式应用于纸箱的选择部分然后被部分干燥。然后,将被封接的板用纸箱制作中配置的冲头和模具压制在一起。

[0008] 美国专利 US5,228,272 揭示了折叠纸板食品箱的制造,该纸板箱内表面具有聚合物涂层并且在基本非塑性粘土涂覆的外表面上具有销售图形。水基聚合物乳液例如乙烯/乙酸乙烯酯乳液通过印刷机被用于纸箱坯料的选择区域。专利中报道的是利用完全涂覆如聚乙烯,聚丙烯及类似聚合物的连续膜来防止水分浸透。水基粘合剂(Adcote)通过酸改性被增溶并且用水乳液调节粘度,通过印刷机被应用到选择的部分,然后与热气流接触并压在一起使表面熔合。

[0009] 美国专利 US2004/0155238 揭示了一种转换机器,该机器包含有将可反应粘合剂沉积到坯料原料预定部位的部件。

发明内容

[0010] 本发明涉及一种形成纸板箱加工工艺中的改进。基本加工工艺包括将水基粘合剂用于从纸板原料得到的纸板箱坯料的选择部分,干燥粘合剂,将被粘合剂涂覆的纸箱坯料的选择部分折叠到纸板坯料的配合部分并且热封选择部分和配合部分从而形成箱体。在纸箱形成工艺中的改进包括:

[0011] 作为所述水基粘合剂向所述纸板原料的选择部分涂覆通过乳液聚合形成的一种半结晶乙酸乙烯酯/乙烯粘合剂,其具有:

[0012] (a) 结晶熔点 (T_m) 的范围是 35 至 110°C,更可取的为 50 至 90°C;在 20°C/分钟的加热速率下测量,并且

[0013] (b) 以 6.28 弧度/秒测量 115°C 时的拉伸储能模量至少为 1×10^4 达因/厘米²。此外,乳液聚合的乙酸乙烯酯/乙烯粘合剂还应该具备 (c) 结晶熔化热 (ΔH_f) 的范围为 5 ~ 100 焦耳每克 (J/g),优选的为 15 ~ 70 J/g; (d) 玻璃态转变温度 (T_g) 为 +25°C 到大约 -40°C,并且 (e) 在温度大约 75°C 或更低时是不粘连的;典型的是在温度为 50°C 或更低时。

[0014] 通过使用有预施涂乙酸乙烯酯/乙烯粘合剂的纸板原料能够获得重大优点,这些优点包括:

[0015] 抗粘连性和在足够低的压力和温度下的快速流动之间优异的平衡使其很容易作为可热封接材料被用于基于纸板的包装箱和波纹盒上的有用的封闭系统;

[0016] 消除现场使用热熔粘合剂的例如喷嘴堵塞、灼伤等诸多问题的能力;

[0017] 制造具有抵抗由潮湿导致分层剥离的封接部位的纸板箱的能力;

[0018] 实现对未涂覆板和涂覆纸板表面的优异的粘结性的能力,和在很宽的温度范围内粘结这些表面;并且,

[0019] 当具有同等的抗粘连性时在比传统的乙酸乙烯酯-乙烯共聚物乳液更低的压力和温度下实现纸板表面粘合的能力。

具体实施方式

[0020] 在制造用于纸箱制造的预施涂粘合剂涂覆的纸板原料中,将粘合剂应用于纸板的选择部分并将粘合剂干燥因此形成预施涂纸板原料。然后该原料被卷起以储存或运至纸箱制造厂。在纸箱制造工艺中,预施涂纸板原料被打开并由此获得纸箱坯料。其上施涂有粘合剂的纸箱坯料的选择部分被折叠到纸箱坯料的配合部分上。然后,选择部分和配合部分被固定在一起并被加热,典型地,通过热空气活化热封粘合剂并封接纸箱的选择部分和配合部分。在本领域所知道的其他方法也能够用来活化热封粘合剂;例如,辐射能,红外和微波。可替代地,纸箱坯料可能由纸板原料和在其上施加的粘合剂来形成。如上所述将粘合剂干燥并由此形成纸箱。

[0021] 在形成预施涂纸板原料中使用的热封粘合剂是改进工艺并获得一些前面提到的优点的关键。在改进预施涂粘合剂涂覆纸板原料中使用的热封粘合剂是水基半晶态乙酸乙烯酯-乙烯共聚物乳液,其中聚合物含有结晶态乙烯链段。热封粘合剂是通过乙酸乙烯酯和乙烯并且可选择各种其他共聚单体的水基自由基乳液聚合作用来制备的。在形成预施涂纸板原料中使用的半晶态水基乳液聚合物具有 (a) 结晶熔点 (T_m) 变动范围从 35 至 110°C,

更可取的是 50 至 90°C ;在 20°C / 分钟的加热速率下测量,并且, (b) 以 6.28 弧度 / 秒测量 115°C 时的拉伸储能模量至少为 1×10^4 达因 / 厘米²。此外,它们还具有 (c) 结晶熔化热 (ΔH_f) 变动范围从 5 到 100 焦耳每克 (J/g), 优选地为 15 到 70 J/g ;(d) 玻璃态转变温度 (T_g) 为 +25°C 到大约 -40°C, 并且 (e) 在温度大约 75°C 或更低时是不粘连的, 典型的是在温度为 50°C 或更低时。

[0022] 该水基聚合物乳液含有由乙烯键合导致的结晶态乙烯链段, 并在主要由至少一种表面活性剂或纤维素保护胶体与表面活性剂相结合构成的稳定体系中, 通过乙烯和乙酸乙烯酯的乳液聚合, 更可取的是带有羧基单体来制备。相对低压工艺, 例如, 可用低于 2000 磅 / 吋² (13, 891 千帕), 更可取的是使用从大约 1000 (6, 996 千帕) 到大约 2000 磅 / 吋² (13, 891 千帕) 的压强来实现聚合。

[0023] 本发明的水基聚合物乳液是基于乙酸乙烯酯和乙烯, 乙酸乙烯酯聚合单元的数量变化范围从 15 到 90% 的聚合物重量, 乙烯聚合单元的数量变化范围从 10 到 85% 的聚合物重量 ;更可取的是乙酸乙烯酯的重量百分比从 25 到 80%, 乙烯的重量百分比从 20 到 75% ;最可取的是乙酸乙烯酯的重量百分比从 35 到 75%, 乙烯的重量百分比从 25 到 65%。该水基聚合物乳液的优选实施例的组成是 30 到 50wt% 乙酸乙烯酯和 50 到 70wt% 乙烯。在共聚物中乙酸乙烯酯和乙烯的分布影响聚合物的其他参数, 例如, T_g , T_m , ΔH_f 和高温拉伸储能模量。

[0024] 用于持续增强预施涂热封接用聚合物粘结力的另外组分在于与羧酸的结合。这些羧酸包括 C₃-C₁₀ 烯酸, 例如丙烯酸, 甲基丙烯酸, 巴豆酸和异巴豆酸, 及 α 、 β - 不饱和 C₄-C₁₀ 烯烃二酸例如马来酸、延胡索酸和衣康酸。典型地, 这些酸类被混合的量从 0.2 到 10% 的重量百分比, 更可取的是 0.5 到 5% 重量百分比。热封使用的示例性聚合物具有 15 到 80% 的乙酸乙烯酯含量、20 到 85% 的乙烯含量, 并且和羧酸数量为 0 到 5% 的聚合物重量。

[0025] 其它能被乳液聚合到聚合物中的单体通常用量很少, 包括但不局限于 C₁ 到 C₁₅ 烷基乙烯基酯, C₁ 到 C₁₅ 烷基丙烯酸酯或 C₁ 到 C₁₅ 烷基甲基丙烯酸酯, 例如 (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 2- 乙基己基酯, (甲基) 丙烯酸 C₁ 到 C₆ 羟基烷基酯如 (甲基) 丙烯酸羟乙酯和 (甲基) 丙烯酸羟丙酯, C₁ 到 C₁₅ 烷基马来酸酯, C₁ 到 C₁₅ 烷基延胡索酸酯, 丙烯酸, 甲基丙烯酸。N- 羟甲基酰胺, N- 羟甲基胺的 C₁-C₄ 链烷酸醚和烯丙基氨基甲酸酯, 如丙烯腈、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N- 羟甲基丙烯酰胺、N- 羟甲基甲基丙烯酰胺、N- 羟甲基烯丙基氨基甲酸酯, 和 C₁-C₄ 烷基醚或 N- 羟甲基丙烯酰胺的 C₁-C₄ 链烷酸酯, 乙烯基磺酸钠 ;以及 2- 丙烯酰胺 -2- 甲基丙基磺酸酯。单体可以少量加入, 例如从 0 到 10% 的重量百分比。

[0026] 乙酸乙烯酯 - 乙烯的乳液聚合物的有用性和它们的应用由聚合物的性质所控制, 这些性质依次受到许多所用特定配方以外的因素的影响, 例如, 所用的单体, 单体比率, 引发剂水平和表面活性剂组合, 连同聚合作用过程。例如, 因为在这里描述的聚合作用条件下乙酸乙烯酯和乙烯具有显著不同的蒸汽压, 并且由于乙烯难溶于聚合作用介质中, 一种因素能够极大地影响聚合物内乙酸乙烯酯和乙烯的分布。因此, 具有大体相等水平的乙酸乙烯酯和乙烯的两种聚合物可以具有重大不同的结构和极大差别的性质。

[0027] 已经发现在开发用于预施涂、通过乳液聚合的热封接使用的聚合物中, 乙酸乙烯酯和乙烯的浓度并非是该聚合物用作热封粘合剂的唯一原因。乙酸乙烯酯和乙烯的分布是

主要因素。已经发现需要有足够水平的无定形乙烯聚合物链段来提供对基底的粘合力,并且有足够水平的结晶态乙烯链段提供适当的热封接性质和不粘连之间的平衡。聚合的乙烯链段导致聚合物中乙烯结晶性。某一种太多或另一种太少可导致聚合物在热湿强度和室温粘合强度方面具有低粘合力,但是通过了不粘连测试,或者在期望的温度和压力下它们能够拥有期望的粘合力却不能满足不粘连测试。

[0028] 在乙酸乙烯酯-乙烯聚合物中,聚合物的 T_g 可以通过调节乙烯含量来控制,例如,一般来讲在聚合物中存在的乙烯相对其它共聚单体越多 T_g 越低。然而,已经发现在对结晶态聚乙烯区域结构的形成有利的某些聚合条件情况下, T_g 并不与乙烯浓度增加成比例地持续系统地降低。

[0029] 在聚合物中结晶态聚乙烯区域结构使聚合物具有 T_m 和 ΔH_f 。也已经发现通过影响聚合物中无定形乙烯-乙酸乙烯酯区域结构和结晶态乙烯区域结构的平衡,就可以产生一定范围的含水共聚物分散体,其包含一定范围的 T_g 、 T_m 和 ΔH_f 以及在高温例如大约 115°C 的温度时高拉伸储能模量。在传统的乙酸乙烯酯/乙烯乳液聚合物中,乙烯单元主要以无定形状态结合,和严重缺乏结晶态乙烯区域结构。

[0030] 在乙酸乙烯酯-乙烯聚合物中用来增加乙烯结晶区域结构形成的一个可取方法是在聚合过程中延缓乙酸乙烯酯的加入,这样在生产过程中不同阶段反应器中存在的未反应乙酸乙烯酯在不同的阶段都最少,例如,未反应的游离乙酸乙烯酯单体低于 5%。特别地,在缺乏羧基官能团情况下,在聚合过程经过初始反应阶段后分段添加乙酸乙烯酯是可取的。典型的是,在全部聚合过程的 75% 内,一般是在 3 小时或更少时间内完成添加乙酸乙烯酯。因此,乙酸乙烯酯/乙烯聚合可以一步完成,其间大部分但不是全部的乙烯将存留在无定形区域,大多数结晶态乙烯区域结构的形成可以在聚合过程的另一阶段发生。

[0031] 这些聚合物的拉伸储能模量特征提供了对聚合物中乙酸乙烯酯和乙烯分布及熔流特性的深入了解。此处叙述的适合用于热封粘合剂的聚合物可具有高拉伸储能模量并且可能是高粘稠的,在其它乙烯/乙酸乙烯酯和乙酸乙烯酯/乙烯聚合物熔化并显示出熔流性能的温度下具有最小限度流动性能。这就允许热封粘合剂在暴露于储藏或运输期间有时会遇到的升高的温度时能够确保它的附着和粘合强度。此处叙述的聚合物在大大高于它们熔化温度的温度下保持有高粘度和抗流动性。以 6.28 弧度/秒测试频率测量 115°C 时的拉伸储能模量至少为 1×10^4 达因/厘米²。

[0032] 导致聚合物中结晶态乙烯区域结构的其它因素包括压力、聚合温度及引发剂数量。虽然压力是获得聚合物中更高乙烯浓度水平的影响因素,但它也是决定存在的乙烯数量是位于无定形区域或结晶态区域的一个因素。温度也与乙烯结晶的形成有关。最后,引发剂的数量也是制备用于预施涂、热封接用途共聚物的因素。

[0033] 在执行聚合并形成用于预施涂、热封接用途的乙酸乙烯酯-乙烯聚合物的优选的工艺中,乙烯、乙酸乙烯酯和羧酸的聚合由热引发剂或氧化还原体系来引发。典型的是,引发剂水平至少是总单体添加量的 0.1% 和典型的是大于 0.3% 的重量百分比。另外,优选的是引发剂在聚合过程中加入。热引发剂在乳液聚合物领域被熟知和它包括,例如,过硫酸铵、过硫酸钠和类似物质。适合的氧化还原体系是基于氧化剂和还原剂。还原剂,例如甲酰次硫酸钠和异抗坏血酸盐是代表物。氧化剂,例如过氧化氢和 t-丁基氢过氧化物 (t-BHP) 是代表物。

[0034] 乙烯, 及任选地, 其它单体, 在压力低于 2000psig(13, 891kPa) 或最高压力为 1400 至 2000psig(9754 至 13, 891kPa) 下被引入反应器中, 进行搅拌, 并升温至反应温度。典型地, 压力在一个聚合进程中广泛变化, 例如一个聚合进程中压力可以从 300 变化至 1600psig(2169 至 11, 133kPa)。引发剂、乙酸乙烯酯和乳化剂在反应期间被分步或逐渐加入, 将反应混合物维持在反应温度保持所需时间来产生期望的产物。

[0035] 适合用于预施涂、热封接用途的聚合物的形成受稳定剂体系影响很大。首先, 稳定体系必须能够支持乳液的形成, 该乳液固形物含量至少为 40% 的重量百分比, 通常是 50% 重量百分比或更高。第二, 稳定体系应该是不干扰在聚合物中导致结晶态聚乙烯链段的乙烯区域结构。

[0036] 这里叙述的作为合适稳定体系的一种组分的优选保护胶体是纤维素胶体或聚(乙烯醇)。一个纤维素胶体的例子是羟乙基纤维素。保护胶体可用量大约 0.1 至 10wt%, 优选是 0.5 至 5wt%, 以总单体量为基准。

[0037] 表面活性剂或乳化剂可以使用水平大约为 1 至 10wt%, 优选是 1.5 至 6wt%, 以总单体量为基准并且可以包括任何熟知的或传统的表面活性剂和乳化剂, 原则上是迄今为止在乳液聚合中所使用的非离子、阴离子和阳离子原料。在阴离子表面活性剂中被发现可提供良好结果的是烷基硫酸盐和醚硫酸盐, 例如十二烷基硫酸钠、辛基硫酸钠、十三烷基硫酸钠和异癸硫酸钠, 磺酸盐如十二烷基苯磺酸盐、 α 烯烴磺酸盐和磺基丁二酸盐, 及磷酸酯如各种直链醇磷酸酯、支链醇磷酸酯和烷基苯磷酸酯。

[0038] 合适的非离子表面活性剂的例子包括 Igepal 表面活性剂, 该表面活性剂是一系列烷基苯氧基-聚(乙烯氧基)乙醇的成员, 其具有包含 7 至 18 个碳原子的烷基基团, 并具有大约 4 至 100 个乙烯氧基单元, 例如辛基苯氧基聚(乙烯氧基)乙醇, 壬基苯氧基聚(乙烯氧基)乙醇和十二烷基苯氧基聚(乙烯氧基)乙醇。其它的包括脂肪酸酰胺、脂肪酸酯、甘油酯, 和它们的乙氧基化物, 环氧乙烷/环氧丙烷嵌段聚合物, 仲醇乙氧基化物和十三烷基醇乙氧基化物。

[0039] 一般阳离子表面活性剂的例子是二烷基季铵盐类、苄基季铵盐类, 和它们的乙氧基化物。

[0040] 水可溶或油可溶链转移剂可以被用于优选的聚合反应和预施涂热封接粘合剂用乙烯-乙酸乙烯酯聚合物的形成。在乳液聚合工艺中所知的任何一般的链转移剂都可以使用, 例如硫醇衍生物。十二烷基硫醇是油溶链转移剂的一个例子。例如, 十二烷基硫醇可在乙酸乙烯酯中溶解并通过单体缓慢加入到反应器。典型地, 链转移剂用量少于 2.0 重量百分数, 以总聚合物重量为基准。

[0041] 本发明中乳液聚合物的聚合物颗粒平均颗粒尺寸分布范围从 0.05 微米到 2 微米, 优选的是 0.10 到 1 微米。

[0042] 在一个使用用于预施涂纸板原料用途的本发明的乳液聚合物例子中, 乳液聚合能够借助凹版式涂布器被应用到印刷过的纸板原料上, 干燥, 储存, 并被运输到终端用户处, 在那里板材被成形、装填和封接。如曾经提到的, 不粘连性对于纸板原料的堆放、装卸和储存是必需的。然而, 在低的封接压力和尽可能低的热空气温度以最大化生产及最小化热对涂覆纸板影响的情况下快速封接是所期望的。

[0043] 本发明将通过下面的例子进行更深入的阐述, 这些例子是纯粹为本发明实施例设

计的。

[0044] 聚合物中的乙烯水平是由物料平衡确定的。

[0045] 结块

[0046] 粘连被定义为粘合剂涂覆纸板基底的接触层与其自身或未涂覆纸板基层之间的不期望的粘结。当涂覆基底在储存或使用前被卷起或缠绕在其自身上或堆叠在其自身上,粘连这种情况能够在适当的压力、温度或高相对湿度 (RH) 下发生。

[0047] 粘连程序

[0048] 用 #20 绕线棒将要测试的乳液样品涂于 Lenetta 带格线记录纸的涂覆一侧上 (获得大约 1 密耳干涂层)。将该涂覆的 Lenetta 带格线记录纸于 TAPPI 条件下 (73.4° F (23°C), 50% RH) 空气干燥 1 小时。将干燥的涂覆基层切割成 1 英寸 × 1 英寸的方块。将 12 个方块从前面到背面相互堆叠在每个顶部。将一个 1000 克重物放置在堆叠方块的顶部。将组合物放置在设置为 50°C 的强制通风炉内持续 16-18 小时。在从炉中移出组合物后,将重物移开并在拉开组合物记录结果之前使组合物得以冷却至室温。结果记录在下面 (粘连测试并不总是可以表明聚合物,而且粘连聚合物的记录并不能必然单独归因于聚合物)。

[0049] 将样品小心拉开并按如下评价粘连:

[0050] 1) 不粘连 (分开); 2) 活跃 (zippy) (没有表面损伤); 3) 表面拉毛 (有些表面损伤); 4) 纤维撕裂少于 25%; 5) 纤维撕裂少于 50%; 6) 纤维撕裂少于 75%; 7) 纤维撕裂少于 100%; 8) 100% 纤维撕裂 (全部粘连)。等级 1 至 3 可认为“通过”。

[0051] 粘合性测试程序

[0052] 将基底 (例如, 纸板, 波纹卡板等) 在 TAPPI 条件下 (73.4° F (23°C), 50% RH) 用海绵刷单遍涂覆并干燥一夜 (大约 16 小时)。涂层在基底表面应连续和均匀。将第二张未涂覆基底放置在涂覆基底上并用下面两种条件之一热封接组合物: 1) 放入标记实验室热封接器 (Sentinel Laboratory Heat Sealer) 的夹紧装置在 5-10psig (170kPa) 下持续 1 秒钟, 或 2) 保持涂覆的和未涂覆的基底呈 V 形并使热空气覆盖两个表面, 然后通过轻微手压使两个被加热表面接触来形成粘合。温度调节将根据所使用的乳液和所使用的基底。在热封接过程后 5 秒钟将热封接结构拉开来评定热湿强度和记录的纤维撕裂。双份样品在拉开前使其冷却至室温一夜来评定最终粘合强度和记录的纤维撕裂。粘结强度根据下述等级来评价: 0) 无粘接; 2) 轻微粘结, 无纤维撕裂; 2) 少许粘接, 无纤维撕裂; 3) 纤维撕裂少于 25%; 4) 纤维撕裂少于 50%; 5) 纤维撕裂少于 100%; 6) 最佳粘接, 100% 纤维撕裂。最终粘接纤维撕裂为 4 级或更高是可接受的 (有些情况下不良粘合可能是由不适当的涂覆或其它不定因素导致的, 并不能必然单独归因于聚合物。例如, 那些具有 T_m 和高 ΔH_f 的聚合物可能在规定的时间内没有充分熔化来进行粘合)。

[0053] 热湿强度

[0054] 热湿强度是热封接粘结的期望性质。其定义为通过在热封接过程形成粘接后立即剥离粘合或撕裂来评定的粘接的强度。所报告的数据对应当粘接还温热时纤维撕裂百分比。保持粘接在适当位置的能力直至构造冷却导致更结实, 更牢固的最终粘接。如果聚合物表现出差的热湿强度, 一旦粘接达到室温聚合物可能仍然具有良好的热封接性质。

[0055] 拉伸储能模量

[0056] 拉伸储能模量作为温度函数在试验频率为 6.28 弧度 / 秒时测量并表示为达因 / 厘米²。更具体地,用来测量拉伸储能模量的聚合物样品的动力学测试是用下述过程完成的。ASTM-D4065-94 和 ASTM-D-5026-94 被用作此过程的指导准则。将各聚合物乳液浇注成膜并在环境条件下使其干燥最少数天。干燥膜厚度通常在 0.3 至 0.5mm 范围内。对于没有在室温下适当成膜的样品,在 100 至 150℃ 压制聚合物。将供测试用样本从膜上冲切成大约 6.3mm 宽和 30mm 长。在 Rheometric Scientific, Inc., 公司的 Rheometrics Solid Analyzer (RSA||) 上测试样本来获取拉伸动力学的机械性能。用纤维 / 膜固定装置和 6.28 弧度 / 秒的变形频率,在 -100 至 200℃ 范围内每隔 6℃ 获取数据。为帮助确保线性粘弹性条件,应用的应变通常在玻璃态区域为 0.05% 和在弹性区域可达 1%。在每个温度都用一分钟的保温时间来确保等温条件。对每个温度, RSA|| 都计算出以宽度、厚度和长度为基准的样品的拉伸储能模量 (E')、拉伸损耗模量 (E'') 和正切 δ ($\tan \delta$)。

[0057] T_g 、 T_m 和 H_f 的测量

[0058] T_g 、 T_m 和 ΔH_f 用带有 DSC 2010 组件的 TA 热分析仪 3100 (TA Instruments Thermal Analyst 3100) 通过差热扫描量热法 (DSC) 确定。测试前将聚合物样品充分干燥。将样品保持 100℃ 放在量热仪内 5 分钟,冷却至 -75℃,然后以每分钟 20℃ 的加热速率加热到最终温度 200℃ 进行扫描。 T_g 与外推初始值对应,该外推初始值是从热扫描期间基线在玻璃态转化时移动获得的。熔点温度与热流动曲线中的峰值相对应。熔化热是通过对熔化吸热下的面积进行积分计算的;该积分的基线是由外推熔化后热流动曲线的线性区域,后退至与熔化前的热流动曲线的交点建立的。

[0059] 实施例 1

[0060] 含有结晶态乙烯链段的聚合物乳液的制备是通过首先在一加仑容量的不锈钢压力反应器中加入以下混合物:

[0061]

原料	加入质量, g
去离子水	900
AerosolMA801 阴离子表面活性剂;由 Cytec 提供	14
RhodacalDS10 阴离子表面活性剂;由 Rhodia 提供	5
Natrosol250GR(2%) 羟乙基纤维素 (HEC); 由 Rhodia 提供	200
Lubrizol2403 单体 (2- 丙烯酸酰胺 -2- 甲基丙烷磺酸盐)	3
柠檬酸钠	1
硫酸亚铁铵 (2% 水溶液)	3
乙酸乙烯酯	200

[0062] 在加入硫酸亚铁铵和乙酸乙烯酯前,用柠檬酸将混合物 pH 值调节至 4.0。

[0063] 应用的缓慢加入混合物如下:

[0064]

原料	加入质量, g
4.0% t-BHP 水溶液	114
8% 甲醛合次硫酸氢钠水溶液	126
含有 55gRhodacalDS-10, 15gLubrizol2403, 10g Tergitol15S20 和 320g 水的水溶液	360
组成为 97.54wt% 乙酸乙烯酯, 2.29wt% 丙烯酸, 和 0.16wt% 十二烷硫醇的单体溶液	504
乙烯	1300-1500psig 持续 6 小时

[0065] Tergitol 15S20- 由 Union Carbide 提供的非离子表面活性剂

[0066] 在反应器中加入初始混合物,以 100rpm 速度搅拌并伴以氮气吹扫。然后将搅拌加速到 900rpm 并将反应器加热至 60°C。用乙烯将反应器加压至 1300psig,向反应器中加入 10g 8% 的甲醛合次硫酸氢钠水溶液。然后开始以 0.20g/min. 的速度缓慢加入原料叔丁基氢过氧化物 (t-BHP) (4%) 和 8% 的甲醛合次硫酸氢钠 (SFS)。在开始时,表面活性剂以 1.00g/min 的速度开始缓慢加入并且单体溶液以 2.0g/mm 的速度开始缓慢加入。在 30 分钟的标记点,乙烯压力以 20psig/ 分钟的速度斜线上升至 1500psig。在反应的剩余时间保持 1500psig 的乙烯压力。在 3 小时际记点,单体溶液缓慢加入速率降至 0.80g/min 并且氧化还原速率增加 0.30g/min。在 6 小时标记点,停止单体、表面活性剂和乙烯的缓慢加入。在 6 小时 40 分钟际记点停止氧化还原剂的缓慢加入。然后将反应冷却至 40°C,转移至脱气器去除未反应乙烯,在转移过程中及以后加入 2g 消泡剂 Rhodaline675。然后用额外的 t-BHP 和 SFS 对反应产物进行后处理来降低残留的未反应乙酸乙烯酯。最终的乳液聚合物的性质测量如下:

[0067]

聚合物成分 (以固形物计算)	48% 乙烯 51.1% 乙酸乙烯酯 0.9% 丙烯酸
T _g 起始 (°C)	-30.2
粘度 (60/12rpm) (cps)	210/302

聚合物成分 (以固形物计算)	48% 乙烯 51.1% 乙酸乙烯酯 0.9% 丙烯酸
% 固形物	47.4
pH 值	5.09
T _m (°C) / 熔化热 (J/g)	76.0/21.5

[0068] 实施例 2

[0069] 含有结晶态乙烯链段的聚合物乳液通过如下过程制备：在一加仑容量的不锈钢压力反应器中加入以下混合物：

[0070]

原料	加入质量, g
DI 水	900
Tergitol15-S-40 非离子表面活性剂	4
Tergitol15-S-20 (80%) 非离子表面活性剂	5
Natrosol250GR (2%) HEC	300
98.57 : 1.43 乙酸乙烯酯 / 丙烯酸混合物	120

[0071] 应用的缓慢加入混合物如下：

[0072]

原料	加入质量, g
10% VAZ056azotrile 引发剂水溶液； 由 DuPont 提供	125
由 26.2gTergitol15-S-40, 32.8gTergitol15-S-20 (80%), 10gLubrizol2403 和 281gDI 水组成 的表面活性剂溶液	300
98.57 : 1.43 乙酸乙烯酯 / 丙烯酸混合物	540
5% 碳酸氢钠	34g

原料	加入质量, g
乙烯	1400psig 持续 5.5 小时

[0073] 在反应器中加入引发剂混合物后以 100rpm 速度开始搅拌并伴以氮气吹扫。然后将搅拌加速到 1000rpm 并将反应器加热至 80℃。在用乙烯加压至 1400psig 后,以 1.0 克/分钟的速度加入 15g VAZ056 溶液。当已经加入 15 克引发剂时,引发剂的缓慢加入速率降至 0.30 克/分钟,以 3.0 克/分钟的速度开始缓慢加入单体并以 0.83 克/分钟的速度开始缓慢加入表面活性剂。保持 1400psig 的乙烯压力 5.5 小时。在 3 小时标记点停止乙酸乙烯酯的缓慢加入。在 6 小时标记点停止表面活性剂和 VAZ056 的缓慢加入,接下来,在此温度维持反应混合物达又一 30 分钟。然后将反应冷却至 40℃,转移至脱气器,在此转移过程中及以后加入 2g 消泡剂 Rhodaline 675。然后用铁、t-BHP 和 SFS 对反应产物进行后处理来降低残留的未反应乙酸乙烯酯。最终的乳液聚合物的性质测量如下:

[0074]

共聚物成分 (以固形物计算)	43% 乙烯 56.2% 乙酸乙烯酯 0.8% 丙烯酸
T _g 起始 (°C)	-32.8
粘度 (60/12rpm) (cps)	30/35
% 固形物	43.7
pH 值	4.13
T _m (°C) / 熔化热 (J/g)	82.8/12.8

[0075] 实施例 3

[0076] 含有结晶态乙烯链段的 EVA 聚合物乳液通过加下过程制备:在一加仑不锈钢压力反应器中加入以下混合物:

[0077]

原料	加入质量, g
DI 水	1000
RodaponUB 十二烷基硫酸钠	60
Natrosol250GR(2%) HEC	500
柠檬酸钠	1

原料	加入质量, g
包含 96.75wt% 乙酸乙烯酯, 1.25wt% 丙烯酸, 和 2.0 wt% 十二烷基硫酸醇的单体溶液	100

[0078] Rhodapon UB 十二烷基硫酸钠 (30% 水溶液); 由 Rhodia 提供应用的缓慢加入混合物如下:

[0079]

原料	加入质量, g
含有 3.0% 碳酸氢钠的 10% 过硫酸铵水溶液	123
10% 十二烷基硫酸钠水溶液	330
含有 96.75wt% 乙酸乙烯酯, 1.25wt% 丙烯酸, 和 2.0 wt% 十二烷基硫酸醇的单体溶液	250
乙烯	1400psig 持续 5 小时

[0080] 以 100rpm 速度开始搅拌并伴以氮气吹扫。然后将搅拌加速到 900rpm 并将反应器加热至 80°C。在用乙烯将反应器加压至 1400psig 后, 以 1.0 克 / 分钟的速度加入 15g 引发剂溶液。然后将引发剂的加入速度降至 0.3 克 / 分钟。当在反应器中加入 15 克引发剂溶液后, 以 2.78 克 / 分钟的速度开始缓慢加入单体并以 1.10 克 / 分钟的速度开始缓慢加入表面活性剂。保持 1400psig 的乙烯压力 5 小时。在 1.5 小时标记点停止单体的缓慢加入。在 2 小时标记点将引发剂速度增加至 0.4 克 / 分钟。表面活性剂、引发剂和乙烯的缓慢加入在 5 小时标记点停止。接下来, 在此温度维持反应混合物达又一 30 分钟。然后将反应冷却至 40°C, 转移至脱气器, 并加入 2g 消泡剂 Rhodaline 675。最终的乳液聚合物的性质测量如下:

[0081]

共聚物成分 (以固形物计算)	73% 乙烯 26.6% 乙酸乙烯酯 0.4% 丙烯酸
T _g 起始 (°C)	-37.6
粘度 (60/12rpm) (cps)	560/1050
% 固形物	41.0
pH 值	6.0

共聚物成分 (以固形物计算)	73% 乙烯 26.6% 乙酸乙烯酯 0.4% 丙烯酸
T _m (°C)/ 熔化热 (J/g)	91.1/58.6

[0082] 实施例 4

[0083] 含有结晶态乙烯链段的 EVA 聚合物乳液通过如下过程制备：在一加仑不锈钢压力反应器中加入以下混合物：

[0084]

原料	加入质量, g
DI 水	1100
AerosolMA80I	7.5
柠檬酸钠	1
乙酸乙烯酯	75

[0085] 在加入乙酸乙烯酯前,用柠檬酸将混合物 pH 值调节至 4.5。应用的缓慢加入混合物如下：

[0086]

原料	加入质量, g
含有 4.0% 碳酸氢钠的 10% 过硫酸铵水溶液	93
RhodacalDS-10, 稀释到 15% 活性	260
95 : 5 乙酸乙烯酯 / 丙烯酸混合物	586
乙烯	1400psig 持续 5.5 小时

[0087] 在反应器中加入初始混合物后,以 100rpm 速度开始搅拌并伴以氮气吹扫。然后将搅拌加速到 1000rpm 并将反应器加热至 80°C。在用乙烯将反应器加压至 1400psig 后,以 1.0 克 / 分钟的速度加入 15g 引发剂溶液。当已经加入 15 克引发剂后,将引发剂的缓慢速度降至 0.22 克 / 分钟。以 3.25 克 / 分钟的速度开始缓慢加入单体并以 0.72 克 / 分钟的速度开始缓慢加入表面活性剂。保持 1400psig 的乙烯压力 5.5 小时。在 3 小时标记点停止乙酸乙烯酯的缓慢加入。表面活性剂和引发剂的缓慢加入在 6 小时标记点停止。接下来,在此温度维持反应混合物达又一 30 分钟。然后将反应冷却至 40°C,转移至脱气器,在此转移过程中及以后加入 2g 消泡剂 Rhodaline 675。然后用铁、t-BHP 和 SFS 对反应产物进行后处理来降低残留的未反应乙酸乙烯酯。最终的乳液聚合物的性质测量如下：

[0088]

共聚物成分 (以固形物计算)	48% 乙烯 49.7% 乙酸乙烯酯 2.3% 丙烯酸
T _g 起始 (°C)	-28.1
粘度 (60/12rpm) (cps)	109/140
% 固形物	48.3
pH 值	4.71
T _m (°C) / 熔化热 (J/g)	83.9/22.9

[0089] 实施例 5

[0090] 在三加仑容量的不锈钢压力反应器中加入以下混合物：

[0091]

原料	加入质量, g
DI 水	3300
AerosolMA801	30
乙酸乙烯酯	360

[0092] 应用的缓慢加入混合物如下：

[0093]

原料	加入质量, g
含有 4.0% 碳酸氢钠的 10% 过硫酸铵水溶液	345
RhodacalDS-10 的 15% 稀释水溶液	795
乙酸乙烯酯	1655
N- 羟甲基丙烯酰胺 (48%) (NMA)	419
乙烯	1400psig 持续 5.5 小时

[0094] 以 100rpm 速度开始搅拌并伴以氮气吹扫。然后将搅拌加速到 600rpm 并将反应器加热至 80°C。在用乙烯将反应器加压至 1400psig 后,以 5.0 克 / 分钟的速度加入 15g 引发剂溶液。当在反应器中已经加入 15 克引发剂后,将引发剂的缓慢加入速度降至 0.90 克 / 分钟。在初始阶段,以 9.0 克 / 分钟的速度开始缓慢加入乙酸乙烯酯,以 2.16 克 / 分钟的速度

度开始缓慢加入表面活性剂,并以 1.17 克 / 分钟的速度开始缓慢加入 NMA。保持 1400psig 的乙烯压力 5.5 小时。在 3 小时标记点停止乙酸乙烯酯的缓慢加入。在 5.5 小时标记点停止乙烯供给。表面活性剂、NMA 和引发剂的缓慢加入在 6 小时标记点停止。接下来,维持反应混合物温度 30 分钟。然后将反应冷却,转移至脱气器,并加入 2g 消泡剂 Rhodaline 675。最终的乳液聚合物的性质测量如下:

[0095]

聚合物成分 (以固形物计算)	43% 乙烯 52% 乙酸乙烯酯 5% NMA
T _g 起始 (°C)	-29.6
粘度 (60/12rpm) (cps)	53/55
% 固形物	47.2
pH 值	5.2
T _m (°C) / 熔化热 (J/g)	79.0/12.2

[0096] 实施例 6

[0097] 含有结晶态乙烯链段的聚合物乳液通过如下过程制备:在一加仑不锈钢压力反应器中加入以下混合物:

[0098]

原料	加入质量, g
DI 水	840
AerosolMA801	7.25
Natrosol250GR (2%)	420
柠檬酸钠	1
乙酸乙烯酯	72

[0099] 应用的缓慢加入混合物如下:

[0100]

原料	加入质量, g
含有 3.35% 碳酸氢钠的 8.24% 过硫酸铵水溶液	93
RhodacalDS-10 的 15% 稀释水溶液	260

原料	加入质量, g
94.5 : 5.5 乙酸乙烯酯 / 丙烯酸混合物	586
乙烯	1250-1400psig 持续 5.5 小时

[0101] 在反应器中加入初始混合物后,以 100rpm 速度开始搅拌并伴以氮气吹扫。然后将搅拌加速到 1000rpm 并将反应器加热至 80℃。在用乙烯将反应器加压至 1250psig 后,以 1.0 克 / 分钟的速度加入 18g 引发剂溶液。当已经加入 18 克引发剂后,将引发剂的缓慢加入速度降至 0.29 克 / 分钟。以 2.86 克 / 分钟的速度开始缓慢加入单体并以 0.62 克 / 分钟的速度开始缓慢加入表面活性剂。在开始加入所有缓慢加入原料 1 小时后,在接下来的 40 分钟里使乙烯压力斜线增至 1400psig。在 4 小时标记点,停止乙酸乙烯酯的缓慢加入。在 7.5 小时标记点,关闭乙烯阀门。在 8 小时标记点,停止表面活性剂和引发剂的缓慢加入。接下来,在此温度维持反应混合物达又一 30 分钟。然后将反应冷却至 40℃,转移至脱气器,在此转移过程中及以后加入 2g 消泡剂 Rhodaline 675。然后用铁、t-BHP 和 SFS 对反应产物进行后处理来降低残留的未反应乙酸乙烯酯。最终的乳液聚合物的性质测量如下:

[0102]

聚合物成分 (以固形物计算)	53% 乙烯 44.6% 乙酸乙烯酯 2.4% 丙烯酸
T _g 起始 (°C)	-29.6
粘度 (60/12rpm) (cps)	828/1430
% 固形物	50.4
pH 值	4.73
T _m (°C) / 熔化热 (J/g)	88.5/25.5

[0103] 实施例 7

[0104] 遵从实施例 6 的过程,只是缓慢加入单体中的丙烯酸含量降低一半,缓慢加入单体含有 0.3wt% 的十二烷硫醇,并且压力斜线增至 1450psig。最终的乳液聚合物的性质测量如下:

[0105]

聚合物成分 (以固形物计算)	52.5% 乙烯 46.4% 乙酸乙烯酯 1.1% 丙烯酸
T _g 起始 (°C)	-29.8

聚合物成分 (以固形物计算)	52.5% 乙烯 46.4% 乙酸乙烯酯 1.1% 丙烯酸
粘度 (60/12rpm) (cps)	954/2590
% 固形物	50.7
pH 值	5.36
T _m (°C) / 熔化热 (J/g)	87.4/19.2

[0106] 实施例 8

[0107] 遵从实施例 4 的过程, 只是添加的初始反应物组成为 30g Celvol 205 (20%), 10g Aerosol MA801, 1070g 水和 120g 单体溶液。

[0108]

聚合物成分 (以固形物计算)	49% 乙烯 48.5% 乙酸乙烯酯 2.5% 丙烯酸
T _g 起始 (°C)	-30.0
粘度 (60/12rpm) (cps)	5260/15950
% 固形物	48.6
pH 值	4.61
T _m (°C) / 熔化热 (J/g)	87.0/28.1

[0109] 实施例 9

[0110] 制备含有结晶态乙烯链段的聚合物乳液是通过首先在 35 加仑不锈钢压力反应器中加入以下混合物:

[0111]

原料	加入质量, g
DI 水	26,819
RhodacalDS-10	319
Natrosol250GR (2% 水溶液)	20,114
柠檬酸钠	34

原料	加入质量, g
硫酸亚铁铵 (2%水溶液)	201
含有 94.8wt% 乙酸乙烯酯, 4.65wt% 丙烯酸, 和 0.53wt% 十二烷硫醇的单体溶液	4859

[0112] 应用的缓慢加入混合物如下:

[0113]

原料	加入质量, g
4% t-BHP 水溶液	5063
8% 甲醛合次硫酸氢钠水溶液	5079
含有 1413g Rhodacal DS-10 和 8007g 水的水溶液	8868
含有 94.8wt% 乙酸乙烯酯, 4.65wt% 丙烯酸, 和 0.53wt% 十二烷硫醇的单体溶液	21711
乙烯	700-1400psig 持续 5.5 小时

[0114] 在伴以氮气吹扫下开始搅拌。然后将搅拌加速到 375rpm 并将反应器加热至 60°C。在用乙烯将反应器加压至 700psig 后, 将 331g 浓度 8% 的甲醛合次硫酸氢钠水溶液加入反应器。以 16.1 克/分钟的速度开始缓慢加入叔丁基氢过氧化物 (4%) 并以 16.1 克/分钟的速度开始缓慢加入浓度 8% 的甲醛合次硫酸氢钠。经过 10 分钟后, 开始以 26.1 克/分钟的速度缓慢加入表面活性剂并以 122.6 克/分钟的速度开始缓慢加入单体溶液。在反应期间调节氧化还原速度来维持合理的反应速度。保持 700psig 的乙烯压力 3 小时, 其后经过 2 小时时间使压力斜线上升至 1400psig。在 3 小时标记点关闭单体溶液的缓慢加入。乙烯阀门在 5.5 小时标记点被关闭。表面活性剂和引发剂的缓慢加入在 6 小时标记点停止。然后将反应冷却至 35°C, 转移至脱气器来脱除未反应的乙烯, 并加入 2g 消泡剂 Rhodaline 675。然后 t-BHP 和 SFS 对物料做进一步处理来降低残留的未反应乙酸乙烯酯。最终的乳液聚合物的性质测量如下:

[0115]

聚合物成分 (以固形物计算)	43% 乙烯 54.3% 乙酸乙烯酯 2.7% 丙烯酸
T _g 起始 (°C)	-12.2

聚合物成分 (以固形物计算)	43% 乙烯 54.3% 乙酸乙烯酯 2.7% 丙烯酸
粘度 (60/12rpm) (cps)	1040/2850
% 固形物	40.0
PH 值	4.69
T _m (°C) / 熔化热 (J/g)	102.2/8.2

[0116] 实施例 10

[0117] 含有结晶态乙烯链段的聚合物乳液通过如下过程制备：在一加仑不锈钢压力反应器中加入以下混合物：

[0118]

原料	加入质量, g
DI 水	900
RhodaponUB	20
Natrosol250GR(2%)	500
柠檬酸钠	1
乙酸乙烯酯	75

[0119] 在加入乙酸乙烯酯前,用柠檬酸将混合物 pH 值调节至 4.5。应用的缓慢加入混合物如下：

[0120]

原料	加入质量, g
含有 3.0% 碳酸氢钠的 10% 过硫酸铵水溶液	99.6
RhodaponUB 稀释到 10% 活性	360
含有 2.19wt% 十二烷硫醇的乙酸乙烯酯	150
乙烯	1400psig 持续 5.5 小时

[0121] 在反应器中加入初始混合物后,以 100rpm 速度开始搅拌并伴以氮气吹扫。然后将搅拌加速到 1000rpm 并将反应器加热至 80°C。在用乙烯将反应器加压至 1400psig 后,以 1.0 克 / 分钟的速度加入 10g 引发剂溶液。当已经加入 10 克引发剂后,将引发剂的缓慢加

入速度降至 0.30 克 / 分钟。在开始时,以 0.5 克 / 分钟的速度开始缓慢加入单体并以 1.20 克 / 分钟的速度开始缓慢加入表面活性剂。维持 1400psig 的乙烯压力 5 小时。在 5 小时标记点停止所有缓慢加入。接下来,在此温度维持反应混合物达又一 30 分钟。然后将反应冷却至 40°C,转移至脱气器,在此转移过程中及以后加入 2g 消泡剂 Rhodaline 675。然后用铁、t-BHP 和 SFS 对反应产物进行后处理来降低残留的未反应乙酸乙烯酯。最终的乳液聚合物的性质测量如下:

[0122]

共聚物成分 (以固形物计算)	73% 乙烯 27% 乙酸乙烯酯
T _g 起始 (°C)	-40.2
粘度 (60/12rpm) (cps)	88/104
% 固形物	36.3
pH 值	5.38
T _m (°C) / 熔化热 (J/g)	78.8/64.2

[0123] 实施例 11

[0124] 含有结晶态乙烯链段的聚合物乳液通过如下过程制备:在一加仑不锈钢压力反应器中加入以下混合物:

[0125]

原料	加入质量, g
DI 水	1000
AerosolMA801	9
RhodacalDS-10	2
柠檬酸钠	1
乙酸乙烯酯	80
十二烷硫醇	0.20

[0126] 在加入乙酸乙烯酯前,用柠檬酸将混合物 pH 值调节至 5.0。应用的缓慢加入混合物如下:

[0127]

原料	加入质量, g
含有 4.0%碳酸氢钠的 10%过硫酸铵水溶液	132
RhodacalDS-10, 稀释至 15%活性	251
含有 3.33%丙烯酸和 0.13wt%十二烷硫醇的乙酸乙烯酯	593
乙烯	可变

[0128] 在反应器中加入初始混合物后,以 100rpm 速度开始搅拌并伴以氮气吹扫。然后将搅拌加速到 500rpm 并将反应器加热至 80°C。在用乙烯将反应器加压至 400psig 后,以 1.0 克/分钟的速度加入 25g 引发剂溶液。当已经加入 25 克引发剂后,将引发剂的缓慢加入速度降至 0.30 克/分钟。在反应器中有 18g 引发剂后,开始将单体以 9.0 克/分钟的速度缓慢加入并以 1.20 克/分钟的速度开始缓慢加入表面活性剂。保持 400psig 的乙烯压力 1.5 小时。在 1 小时标记点停止单体的缓慢加入。搅拌速度增加至 700rpm,表面活性剂缓慢加入速度降至 0.6 克/分钟。在 1.5 小时标记点,搅拌速度增加至 900rpm 并且乙烯压力开始上升。乙烯压力以 2.5psig/分钟的速度斜线增加至 1450psig。一旦达到 1450psig 则保持此压力。在 2 小时标记点,单体的缓慢加入以 0.25 克/分钟的速度再次开始。在 5.5 小时标记点,停止单体缓慢加入并且关闭乙烯阀门。所有其它缓慢加入在 6 小时标记点停止,接下来,维持反应混合物温度 60 分钟。然后将反应冷却至 40°C,转移至脱气器,在此转移过程中及以后加入 2g 消泡剂 Rhodaline 675。然后用铁、t-BHP 和 SFS 对反应产物进行后处理来降低残留的未反应乙酸乙烯酯。最终的乳液聚合物的性质测量如下:

[0129]

共聚物成分 (以固形物计算)	43% 乙烯 55.3% 乙酸乙烯酯 1.7% 丙烯酸
T _g 起始 (°C)	+9.3
粘度 (60/12rpm) (cps)	117/137
% 固形物	47.9
pH 值	5.10
T _m (°C) / 熔化热 (J/g)	81.5/30.1

[0130] 实施例 12

[0131] 含有结晶态乙烯链段的聚合物乳液通过如下过程制备:在一加仑不锈钢压力反应器中加入以下混合物:

[0132]

原料	加入质量, g
DI 水	1200
AerosolMA801	12
Natrosol250GR(2%)	300
柠檬酸钠	1
组成为 96.73wt% 乙酸乙烯酯、1.45wt% 丙烯酸和 1.82wt% 十二烷硫醇的单体溶液	150

[0133] 应用的缓慢加入混合物如下：

[0134]

原料	加入质量, g
含有 3.0% 碳酸氢钠的 10% 过硫酸铵水溶液	183
RhodacalDS-10, 稀释至 10% 活性	480
组成为 96.73wt% 乙酸乙烯酯、1.45wt% 丙烯酸和 1.82wt% 十二烷硫醇的单体溶液	375
乙烯	1400psig 持续 5 小时

[0135] 在反应器中加入初始混合物后,以 100rpm 速度开始搅拌并伴以氮气吹扫。然后将搅拌加速到 1000rpm 并将反应器加热至 80℃。在用乙烯将反应器加压至 1400psig 后,以 1.0 克 / 分钟的速度加入 20g 引发剂溶液。当已经加入 20 克引发剂后,将引发剂的缓慢加入速度降至 0.45 克 / 分钟。在开始时,将单体溶液以 4.17 克 / 分钟的速度开始缓慢加入并以 1.60 / 分钟的速度开始缓慢加入表面活性剂。在整个反应期间保持 1400psig 的乙烯压力。在 1.5 小时标记点,停止单体溶液的缓慢加入。在 2 小时标记点,将引发剂的缓慢加入速度增至 0.60 克 / 分钟。表在 5 小时标记点,面活性剂和引发剂的缓慢加入停止,并关闭乙烯阀门,接下来,维持反应混合物温度 30 分钟。然后将反应冷却至 40℃,转移至脱气器,在此转移过程中及以后加入 2g 消泡剂 Rhodaline 675。然后用铁、t-BHP 和 SFS 对反应产物进行后处理来降低残留的未反应乙酸乙烯酯。最终的乳液聚合物的性质测量如下：

[0136]

聚合物成分 (以固形物计算)	56% 乙烯 43.3% 乙酸乙烯酯 0.7% 丙烯酸
T _g 起始 (°C)	-32.2
粘度 (60/12rpm) (cps)	34/38
% 固形物	40.6
pH 值	5.41
T _m (°C) / 熔化热 (J/g)	87.7/41.5

[0137] 实施例 13

[0138] 含有结晶态乙烯链段的乙烯 / 乙酸乙烯酯乳液通过如下过程制备 : 在一加仑不锈钢压力反应器中加入以下混合物 :

[0139]

原料	加入质量, g
DI 水	1100
AerosolMA801	11
柠檬酸钠	1
乙酸乙烯酯	100

[0140] 在加入乙酸乙烯酯前, 用柠檬酸调节将预混合物 pH 值调节至 4.5。应用的缓慢加入混合物如下 :

[0141]

原料	加入质量, g
含有 4.0% 碳酸氢钠的 10% 过硫酸铵水溶液	172
组成为 47.5gRhodacalDS-10、10gLurizol2403 和 292.5gDI 水的水溶液	305
组成为 96.44wt% 乙酸乙烯酯、2.0wt% 丙烯酸和 1.56wt% 十二烷硫醇的单体溶液	416
乙烯	1400psig 持续 6 小时

[0142] 以 100rpm 速度开始搅拌并伴以氮气吹扫。然后将搅拌加速到 1000rpm 并将反应

器加热至 80℃。在用乙烯将反应器加压至 1400psig 后,以 1.0 克 / 分钟的速度加入 15g 引发剂溶液。引发剂速度降至 0.37 克 / 分钟。当反应器中有 15 克引发剂后,将单体以 4.62 克 / 分钟的速度开始缓慢加入并以 0.85 克 / 分钟的速度开始缓慢加入表面活性剂。保持 1400psig 的乙烯压力 6 小时。单体的缓慢加入在 1.5 小时标记点停止。在 2 小时标记点将引发剂的速度增至 0.5 克 / 分钟。表面活性剂的缓慢加入、引发剂的缓慢加入和乙烯供给在 6 小时标记点停止。接下来,维持反应混合物温度 30 分钟。然后将反应冷却至 40℃,转移至脱气器,并加入 2g 消泡剂 Rhodaline 675。最终的乳液聚合物的性质测量如下:

[0143]

共聚物成分 (以固形物计算)	62% 乙烯 37.4% 乙酸乙烯酯 0.6% 丙烯酸
T _g 起始 (°C)	-29.7
粘度 (60rpm) (cps)	269
% 固形物	48.2
pH 值	6.4
T _m (°C) / 熔化热 (J/g)	90.6/40.6

[0144] 实施例 14

[0145] 热封接评价测试是在涂布了不同粘合剂配方的波纹卡板上执行的,使用手工热封接方法,该方法中涂覆的和未涂覆的波纹卡板被保持呈 V 形并强制使热空气覆盖两表面,随后以轻微手压使两个被加热表面接触形成粘接。以不粘连、热湿强度和最终粘接强度进行基底评级。结果在表 A 中列出。乙酸乙烯酯 / 乙烯聚合物乳液 AIRFLEX® EF940 是完全无定形乙酸乙烯酯 / 乙烯聚合物,含有大约 50wt% 乙烯并且大约 T_g = -35℃。

[0146] 表 A

[0147]

样品	不粘连等级	热湿强度	最终粘接
实施例 1	4	3	6
实施例 6	3	3	4
实施例 12	3	2	6
AIRFLEX® EF940 VAE 聚合物乳液	8	ND	6

[0148] ND = 无数据

[0149] 表 A 中的数据显示了本发明的实施例出乎意料地表现出不粘连性质、热湿强度和

最终粘接性的优良平衡,相比较在聚合物中具有相近似乙烯水平的 AIRFLEX EF940 VAE 却有不良的不粘连等级。

[0150] 实施例 15

[0151] 热封接评价测试是在 SBS 折叠纸箱原料 (0.024 Masterprint, 83 磅 / 千平方英尺) 上执行的,在该原料上涂施不同粘合剂配方,被涂覆的和未被涂覆的板材被放置在每一个的顶部,然后放入标记实验室热封接器 (Sentinel Laboratory Heat Sealer) 的夹紧装置在 5psig 下持续 1 秒钟,压板在这种方式下被加热获得 220° F 的粘合剂粘接温度。基底以不粘连性、热湿强度和最终粘接强度来评定等级。结果记录在表 B 中。AIRFLEX 300 是一种完全无定形 VAE,含有大约 10wt% 乙烯并具有大约 +15°C 的 T_g 。乙酸乙烯酯 / 乙烯聚合物乳液 AIRFLEX 920 是一种完全无定形乙酸乙烯酯 / 乙烯聚合物,含有大约 35wt% 乙烯并具有大约 -20°C 的 T_g 。

[0152] 表 B

[0153]

样品	不粘连等级	热湿强度	最终粘接
实施例 3	1	3.5	6
实施例 5	1	2	6
实施例 13	2	3.5	6
实施例 10	3	3	6
实施例 8	2	3	6
实施例 12	3	4	6
实施例 6	3	4	6
AIRFLEX300VAE	1	2	0
AIRFLEXEF940VAE	8	ND	6
AIRFLEX920VAE	8	ND	6

[0154] 表 B 中的数据显示,与聚合物中具有可比数量乙烯的 AIRFLEX VAE 相比,本发明实施例的粘合剂出乎意料地表现出出众的不粘连性、湿强度和最终粘接性的平衡。AIRFLEX 300 VAE 显示出良好的不粘连性,但湿强度差并且不粘接。AIRFLEX EF940 VAE 和 AIRFLEX 920 VAE 表现出不良的不粘连性但有良好粘接性。

[0155] 不受理论的局限,可以确信本发明实施例和 AIRFLEX VAE 之间表现的差异应归因于乙烯分布 (AIRFLEX VAE 的完全无定形对应于本发明实施例中结晶性的存在)。