



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104053719 B

(45)授权公告日 2018.07.20

(21)申请号 201280056320.8

N·S·库尔森

(22)申请日 2012.11.16

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

(65)同一申请的已公布的文献号

利商标事务所 11038

申请公布号 CN 104053719 A

代理人 汪宇伟

(43)申请公布日 2014.09.17

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

C08L 23/08(2006.01)

61/561,480 2011.11.18 US

C09D 123/08(2006.01)

C09D 125/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.05.16

(56)对比文件

JP 昭58-104278 A,1983.06.21,

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/065479 2012.11.16

CN 102046669 A,2011.05.04,

JP 昭58-104278 A,1983.06.21,

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/074902 EN 2013.05.23

CN 102046669 A,2011.05.04,

US 3337482 ,1967.08.22,

(73)专利权人 国际人造丝公司

地址 美国得克萨斯

US 5177128 A,1993.01.05,

US 3942995 ,1976.03.09,

(72)发明人 R·法瓦哈 C·L·拉扎罗夫

F·F·卡泽纳夫三世

审查员 张晓娇

权利要求书2页 说明书20页 附图5页

(54)发明名称

聚合物胶乳共混物及其应用

(57)摘要

本文公开的是共混的胶乳分散体,其能够用作纸涂布组合物中的粘合剂。所述胶乳分散体包含具有1至13个碳原子的烷酸乙烯基酯和乙烯的第一共聚物;和(i)苯乙烯和丁二烯,(ii)苯乙烯、丁二烯和丙烯腈,或(iii)苯乙烯和丙烯酸单体的第二共聚物,其中第一共聚物和第二共聚物胶体地分散于包含表面活性剂的含水媒介中。含有该类型胶乳分散体粘合剂的纸涂布组合物优选地展示特别希望的涂布强度,所述涂布强度通过该组合物所提供的干燥引纸值来定量。

1. 包含胶乳分散体的纸涂布组合物,其中所述胶乳分散体包含:

(a) 具有1至13个碳原子的烷酸乙烯基酯、乙烯和任选的一种或多种额外单体的第一共聚物;和

(b) 苯乙烯、丁二烯和任选的丙烯腈的第二共聚物,其中所述第一共聚物和第二共聚物胶体地分散于包含表面活性剂的含水媒介中,和其中所述第一共聚物和第二共聚物并非交联在一起的;

其中所述第一共聚物以40至99重量百分比的量存在,而所述第二共聚物以1至60重量百分比的量存在;

其中所述分散体包含小于1.0pphm聚乙烯醇,其中pphm意为百分之一部分,基于总单体重量计,并且其中所述第一共聚物具有经激光气雾剂光谱所测定的100至300nm的平均颗粒尺寸。

2. 权利要求1的纸涂布组合物,其中所述胶乳分散体包含小于0.5pphm聚乙烯醇。

3. 权利要求1的纸涂布组合物,其中所述第二共聚物是苯乙烯和丁二烯的共聚物,所述第一共聚物以70至95重量百分比的量存在,而所述第二共聚物以5至30重量百分比的量存在。

4. 权利要求1的纸涂布组合物,其中所述第一共聚物以70至95重量百分比的量存在,而所述第二共聚物以5至30重量百分比的量存在。

5. 权利要求1的纸涂布组合物,其中所述第一共聚物包含乙酸乙烯酯和乙烯的共聚物。

6. 权利要求1的纸涂布组合物,其中所述第一共聚物是乙酸乙烯酯、乙烯和氯乙烯的共聚物。

7. 权利要求1的纸涂布组合物,其中所述第一共聚物是乙酸乙烯酯、乙烯和新癸酸乙烯酯的共聚物。

8. 权利要求1的纸涂布组合物,其中所述第一共聚物包含新癸酸乙烯酯和乙烯的共聚物。

9. 权利要求1的纸涂布组合物,其中所述第二共聚物是苯乙烯和丁二烯的共聚物。

10. 权利要求1的纸涂布组合物,其中所述第二共聚物是苯乙烯、丁二烯和丙烯腈的共聚物。

11. 权利要求1的纸涂布组合物,其中所述第一共聚物或所述第二共聚物还包含选自氰尿酸三烯丙酯,异氰尿酸三烯丙酯,马来酸二烯丙酯,富马酸二烯丙酯,二乙烯基苯和邻苯二甲酸二烯丙酯的聚烯型不饱和共聚单体。

12. 权利要求1的纸涂布组合物,其中所述胶乳分散体还包含颜料,所述颜料选自高岭土,碳酸钙,二氧化钛,塑料颜料和所述颜料的组合。

13. 权利要求1的纸涂布组合物,其中所述胶乳分散体用阴离子和/或非离子型乳化剂稳定化,所述乳化剂不含烷基酚乙氧基化物表面活性剂。

14. 权利要求1的纸涂布组合物,其中所述第一共聚物包含70至90pphm的乙酸乙烯酯和10至30pphm的乙烯,基于所述第一共聚物的重量计。

15. 权利要求14的纸涂布组合物,其中所述第二共聚物包含20至80pphm的苯乙烯和20至80pphm的丁二烯,基于所述第二共聚物的重量计。

16. 权利要求14的纸涂布组合物,其中所述第二共聚物包含20至75pphm的苯乙烯,20至

75pphm的丁二烯和1至25pphm的丙烯腈,基于所述第二共聚物的重量计。

17. 权利要求1的纸涂布组合物,其中所述分散体用乙氧基化的非离子表面活性剂稳定化。

18. 权利要求1的纸涂布组合物,其中所述胶乳分散体具有40至70重量百分比的固含量。

19. 权利要求1的纸涂布组合物,其中所述第一共聚物是环氧官能化的、羧基官能化的、硅烷官能化的或其组合。

20. 权利要求1的纸涂布组合物,具有大于80%的%IGT干燥引纸值。

21. 权利要求1的纸涂布组合物,具有大于90%的SIWA%墨水转移值。

22. 权利要求1的纸涂布组合物,具有至少87的亮度值。

23. 权利要求1的纸涂布组合物,其在纸板上形成,具有小于3.2的粗糙度值。

24. 权利要求1的纸涂布组合物,其在纸上形成,具有小于1.5的粗糙度值。

25. 权利要求1的纸涂布组合物,具有30至60的光泽度值。

26. 权利要求1的纸涂布组合物,包含一种或多种颜料。

27. 权利要求1的纸涂布组合物,其中所述第二共聚物具有150或170nm的平均颗粒尺寸。

28. 形成经涂布的基材产品的方法,所述方法包括下述步骤:

(a) 用权利要求26的纸涂布组合物涂布基材,以形成润湿的经涂布基材;

(b) 将润湿的经涂布基材干燥,以形成干燥的经涂布基材;和

(c) 压延干燥的经涂布基材,以形成经涂布的基材产品。

29. 权利要求28的方法,其中经涂布的基材产品包含经涂布的纸基材产品。

30. 纸涂布组合物,包含含水表面活性剂-稳定化的共聚物胶乳粘合剂,和足以实现pH 6至10的碱,所述胶乳粘合剂具有分散于其中的具有1至13个碳原子的烷酸乙烯基酯、乙烯和任选的一种或多种额外单体的第一共聚物,和苯乙烯、丁二烯和任选的丙烯腈的第二共聚物,其中所述胶乳粘合剂用阴离子和/或非离子乳化剂稳定化,其中所述第一共聚物以40至99重量百分比的量存在,而所述第二共聚物以1至60重量百分比的量存在,和其中所述第一共聚物和第二共聚物并非交联在一起的,和其中所述胶乳粘合剂包含小于1.0pphm的聚乙烯醇,其中pphm意为百分之一部分,基于总单体重量计,并且其中所述第一共聚物具有经激光气雾剂光谱所测定的100至300nm的平均颗粒尺寸。

31. 权利要求30的纸涂布组合物,其中所述胶乳粘合剂包含小于0.5pphm的聚乙烯醇。

32. 权利要求30的纸涂布组合物,其中所述第一共聚物以60至99重量百分比的量存在而所述第二共聚物以1至40重量百分比的量存在。

33. 权利要求30的纸涂布组合物,不含烷基酚乙氧基化物表面活性剂。

34. 权利要求30的纸涂布组合物,还包含颜料,所述颜料选自粘土,碳酸钙,二氧化钛,塑料颜料和所述颜料的组合。

35. 权利要求30的纸涂布组合物,其中所述第二共聚物具有150或170nm的平均颗粒尺寸。

36. 用 $1\text{g}/\text{m}^2$ 至 $30\text{g}/\text{m}^2$ 的权利要求30的纸涂布组合物涂布的纸或纸板基材。

聚合物胶乳共混物及其应用

[0001] 优先权要求

[0002] 本申请要求2011年11月18日提交的U.S.临时申请No.61/561,480的优先权,通过援引将其全部并入。

发明领域

[0003] 本发明涉及包含乙烯基酯/乙烯第一共聚物和第二共聚物的胶乳共混物,在用于纸涂布配制剂中的情况下,其优选展示增强的引纸(pick)强度。

[0004] 发明背景

[0005] 含颜料的纸涂布配制剂一般地包含含水的合成聚合物粘合剂分散体和颜料且可以含有一般用于纸涂布领域中的其它添加剂。分散体中的示例性聚合物粘合剂是乙酸乙烯酯共聚物(copolymer)和共聚体(interpolymer),包括乙酸乙烯酯/乙烯(VAE)和乙酸乙烯酯/烷基丙烯酸盐/酯共聚物(copolymer)和共聚体(interpolymer),和苯乙烯/丁二烯苯乙烯/丙烯酸盐/酯共聚物。所述共聚物(copolymer)和共聚体(interpolymer)还能够含有其它共聚单体比如共聚的烯型不饱和一羧酸或二羧酸或能够起交联剂作用的其它不饱和共聚单体。

[0006] 例如,U.S.专利号4,395,499公开用于纸涂布的具有增加水保留性和稳定性的高强度颜料粘合剂。涂布组合物含有含水的合成聚合物胶乳,所述胶乳包含分散的乙烯基酯共聚物;聚烯型不饱和共聚单体,其可以是氰尿酸三烯丙酯,异氰尿酸三烯丙酯,马来酸二烯丙酯,富马酸二烯丙酯,二乙烯基苯或邻苯二甲酸二烯丙酯;烯型不饱和一羧酸或二羧酸共聚单体或其半酯;和任选地烷基丙烯酸盐/酯共聚单体。

[0007] 虽然可获得这些各种类型的纸涂布粘合剂分散体,经涂布的纸和经涂布的纸板的生生产者一直需要鉴定纸涂布分散体(也即纸涂布粘合剂),在用于纸涂布组合物中将组合物施用至纸和纸板产品时,其提供增加的结合强度。最通常地,结合强度通过称为IGT抗掉毛性试验(pick test)的纸试验定量。在IGT抗掉毛性试验中,IGT值越高则粘合剂越强。

[0008] 各种乳液聚合组分和技术能够影响结合强度,但是,通常已知基于乙酸乙烯酯的粘合剂(例如聚乙酸乙烯酯、乙酸乙烯酯-乙烯、乙酸乙烯酯-丙烯酸盐/酯和上文所讨论的基于乙酸乙烯酯的粘合剂)提供比更常使用的涂布粘合剂比如苯乙烯丁二烯和苯乙烯丙烯酸类更低的结合强度。为了补偿用这种基于乙烯基酯的粘合剂的纸涂布组合物所提供的更低的IGT抗掉毛性,需要更高的粘合剂水平,这当然影响用这些类型涂布粘合剂制成的涂布纸和纸板产品的盈利。此外,本领域技术人员还理解高粘合剂水平可以引起不利特性,例如减少的墨水吸收。

[0009] 多年来,一些VAE共聚物和共聚物已被开发用于纸涂布应用。例如,U.S.专利号3,337,482公开纸涂布组合物,其含有颜料和包含乙烯、乙酸乙烯酯和烯型不饱和一羧酸或二羧酸比如丙烯酸或马来酸的共聚物的粘合剂分散体。'482专利的粘合剂分散体通过共聚单体的乳液聚合用含有聚氧乙烯油烯基或月桂基苯基醚的非离子型乳化剂来制备。

[0010] U.S.专利号5,177,128公开纸涂布组合物,其含有与第二聚合物网络以分子水平

相互缠结的第一聚合物网络。该方法牵涉制备第一聚合物分散体并将第二单体分散体与第一聚合物分散体混合。将分散体混合物聚合以提供与第二聚合物网络以分子水平相互缠结的第一聚合物网络。

[0011] 已发现的是,稳定化VAE共聚物分散体的最有效非离子型乳化剂属于一大类称为烷基酚乙氧基化物(APE)的非离子表面活性剂。APE已一般用于VAE胶乳产品中以改善乳液聚合和成膜,和在涂布配制剂中以提供颜料润湿。然而,这些APE化合物据信在环境中分解为环境中长期存在的有关化合物,从而可能充当内分泌破坏剂。一部分由于欧洲的规章,以及美国最近采用的水质标准,发展中的APE环境控制令人回想起20世纪70年代涂抹剂中的铅化合物禁用。鉴于前述内容,APE-类型非离子型乳化剂在含VAE分散体产品中的使用越来越被视为是不利的。

[0012] 鉴于应对用不含苯酚的乳化剂取代迄今更常规使用的APE的潜在问题的发展中的需要,且进一步鉴于克服与大规模处理乙烯气体有关的问题的需要,使用基于VAE的纸涂布组合物目前在商业上并不特别显著。其它问题,包括可能缺少FDA顺从和/或相对高的挥发性有机化合物(VOC)含量,也阻止基于VAE的涂布组合物的商业应用。

[0013] 然而,最近已开发出设备和专业知识来很容易地以商业生产规模聚合和稳定化环境友好的乙烯基酯/乙烯例如VAE涂布粘合剂。相应地,乳液聚合领域中关于表面活性剂稳定化的乙烯基酯/乙烯共聚物的目前状态,使得这种聚合物材料成为用于纸/纸板涂布应用的很希望的候选物。基于VAE的产品的这种商业潜力能够得以实现的前提是,除其它特性比如光泽度、亮度和粗糙度/平滑度外,这种VAE-类型粘合剂展示的结合强度,能够与基于非乙烯基酯的粘合剂,比如基于苯乙烯丁二烯和苯乙烯丙烯酸类的那些,的结合强度比拟。

[0014] 因此,需要改善的基于VAE的胶乳组合物(任选不含APE),涂布组合物和制备所述涂布组合物的方法,其具有希望的物理特征比如结合强度、光泽度、亮度和平滑度。

发明概要

[0015] 现已发现通过将乙酸乙烯酯/乙烯(VAE)分散体与某些其它共聚物分散体共混,可以制备胶乳共混物,其具有特别希望的物理特性,比如良好的引纸强度、墨水转移特征、粗糙度、光泽度和亮度/白度。所述胶乳粘合剂是希望的,因为它们能够用来提供特别有效的和环境友好的用于纸和纸板应用的涂布组合物。

[0016] 在一种实施方式中,本发明涉及胶乳分散体,包含:(a)具有1至13个碳原子的烷酸例如乙酸或新癸酸的乙烯基酯和乙烯的第一共聚物;和(b)(i)苯乙烯和丁二烯,(ii)苯乙烯、丁二烯和丙烯腈,或(iii)苯乙烯和丙烯酸单体的第二共聚物,其中所述第一共聚物和第二共聚物胶体地分散于包含表面活性剂的含水媒介中。该分散体优选不含或基本上不含胶体稳定剂比如聚乙烯醇,任选包含小于1.5pphm,小于1.0pphm或小于0.5pphm的聚乙烯醇。

[0017] 第一共聚物任选地以40至99重量百分比,例如70至95重量百分比的量存在,而第二共聚物任选地以1至60重量百分比,例如5至30重量百分比的量存在。第一共聚物任选地包含70至90pphm的乙酸乙烯酯和10至30pphm的乙烯,并且可以具有100至300nm,例如120至250nm或150至220nm的经激光气雾剂光谱所测定的平均颗粒尺寸。第一共聚物任选地是乙酸乙烯酯、乙烯和氯乙烯的共聚物。在又一实施方式中,第一共聚物以60至99重量百分比的

量存在而第二共聚物以1至40重量百分比的量存在,并且可以或不基本上不含烷基酚乙氧基化物表面活性剂。在又一实施方式中,第一共聚物以40至99重量百分比的量存在而第二共聚物以1至60重量百分比的量存在。在又一实施方式中,第一共聚物以70至95重量百分比的量存在,而第二共聚物以5至30重量百分比的量存在。在又一实施方式中,第一共聚物以5至65重量百分比的量存在,而第二共聚物以35至95重量百分比的量存在。第一和/或第二共聚物可以是官能化的,例如环氧官能化的、羧基官能化的、硅烷官能化的或其组合。

[0018] 第二共聚物任选地是苯乙烯和丁二烯的共聚物;苯乙烯、丁二烯和丙烯腈的共聚物;或苯乙烯和丙烯酸单体的共聚物,任选地是苯乙烯和丙烯酸盐/酯的共聚物。在一个方面,第二共聚物包含20至80pphm的苯乙烯和20至80pphm的丁二烯。在又一实施方式中,第二共聚物包含20至75pphm的苯乙烯,20至75pphm的丁二烯和1至25pphm的丙烯腈。在又一实施方式中,第二共聚物包含20至80pphm的苯乙烯,和20至80pphm的丙烯酸类。在又一实施方式中,第二共聚物包含20至75pphm的苯乙烯,20至75pphm的丁二烯和1至25pphm的丙烯腈。

[0019] 分散体任选地还包含颜料,选自高岭土,碳酸钙,二氧化钛,塑料颜料和所述颜料的组合。胶乳分散体任选地用可以或不基本上不含APE表面活性剂的阴离子和/或非离子型乳化剂稳定化。在一个方面,分散体用乙氧基化的非离子表面活性剂稳定化。在一种实施方式中,分散体具有40至70重量百分比的固含量。

[0020] 分散体可以包含内部交联剂,外部交联剂或两者。例如,第一共聚物和/或第二共聚物任选地还包含选自氰尿酸三烯丙酯,异氰尿酸三烯丙酯,马来酸二烯丙酯,富马酸二烯丙酯,二乙烯基苯(divinyl benzene)和邻苯二甲酸二烯丙酯的聚烯型不饱和共聚单体。示范性外部交联剂包括碳酸铵锆和碳酸钾锆。在优选的实施方式中,分散体包含第一分散体和第二分散体的共混物,第一分散体包含第一共聚物而第二分散体包含第二共聚物。第一共聚物和第二共聚物优选并非密切混合。优选,本发明的第一分散体和/或第二分散体或所得共混胶乳的一者或同时不含或基本上不含胶体稳定剂比如聚乙烯醇,任选地包含小于1.5pphm的聚乙烯醇,小于1pphm的聚乙烯醇,或小于0.5pphm的聚乙烯醇,或任选地小于1重量百分比的聚乙烯醇,或小于0.5重量百分比的聚乙烯醇,基于单体的总重量。

[0021] 在又一实施方式中,本发明涉及本发明分散体形成的涂层,其优选具有大于70%,大于80%,大于90%,大于100%或大于110%的% IGT干燥引纸值(Dry Pick Value)(如本文定义),基于第二分散体形成的可比拟涂层。涂层优选具有大于45%或大于90%的SIWA%墨水转移值。涂层任选地具有至少70,至少79,至少87或至少90的亮度值。涂层任选地具有小于3.2,小于3.0,小于2.8,或小于2.5,小于2.0或小于1.5的粗糙度值。涂层任选地具有30至60,30至50或35至45的光泽度值。

[0022] 在又一实施方式中,本发明涉及涂布组合物,其包含含水的表面活性剂稳定化的共聚物胶乳粘合剂,和足以实现pH6至10的碱,所述胶乳粘合剂具有分散于其中的具有1至13个碳原子的烷酸和乙烯的第一共聚物,和(i)苯乙烯和丁二烯,(ii)苯乙烯、丁二烯和丙烯腈,或(iii)苯乙烯和丙烯酸单体的第二共聚物,其中所述胶乳粘合剂用阴离子和/或非离子乳化剂稳定化。

[0023] 涂布组合物优选还包含颜料,选自粘土,碳酸钙,二氧化钛,塑料颜料和所述颜料的组合。

[0024] 在又一实施方式中,本发明涉及用 $1\text{g}/\text{m}^2$ 至 $30\text{g}/\text{m}^2$,例如15至 $25\text{g}/\text{m}^2$ 的上述涂布组

合物涂布的纸或纸板基材。

[0025] 在又一实施方式中,本发明涉及纸涂布组合物,其包含上述胶乳分散体,一种或多种颜料和一种或多种交联剂。

[0026] 在又一实施方式中,本发明涉及形成经涂布的基材产品的方法,所述方法包括下述步骤:(a)用上述的涂布组合物涂布基材,以形成润湿的经涂布基材;(b)干燥该润湿的经涂布基材,以形成干燥的经涂布基材;和(c)将该干燥的经涂布基材压延,以形成经涂布的基材产品。经涂布的基材产品任选地包含经涂布的纸基材产品。

附图说明

[0027] 参考所附的非限制性图可更好地理解本发明,其中:

[0028] 图1是图,其显示在胶乳共混物中观察到的改善的亮度,所述胶乳共混物包含VAE和苯乙烯/丙烯酸丁酯/丙烯腈共聚物;

[0029] 图2是图,其显示在胶乳共混物中观察到的改善的(降低的)粗糙度,所述胶乳共混物包含VAE和苯乙烯/丙烯酸丁酯/丙烯腈共聚物;

[0030] 图3是图,其显示在胶乳共混物中观察到的改善的干燥IGT值,所述胶乳共混物包含VAE和苯乙烯/丙烯酸丁酯共聚物;

[0031] 图4是图,其显示在胶乳共混物中观察到的改善的粗糙度,所述胶乳共混物包含VAE和苯乙烯/丙烯酸丁酯共聚物;

[0032] 图5是图,其显示在胶乳共混物中观察到的改善的干燥IGT值,所述胶乳共混物包含各种VAE共聚物和苯乙烯/丙烯酸丁酯共聚物;

[0033] 图6是图,其显示在胶乳共混物中观察到的改善的粗糙度,所述胶乳共混物包含各种VAE共聚物和苯乙烯/丙烯酸丁酯共聚物;

[0034] 图7是图,其显示在胶乳共混物中观察到的改善的干燥IGT值,所述胶乳共混物包含各种VAE共聚物和苯乙烯/丁二烯共聚物;

[0035] 图8是图,其显示在胶乳共混物中观察到的改善的粗糙度,所述胶乳共混物包含各种VAE共聚物和苯乙烯/丁二烯共聚物;

[0036] 图9是图,其显示在胶乳共混物中观察到的改善的光泽度,所述胶乳共混物包含VAE和苯乙烯/丁二烯/丙烯腈共聚物;和

[0037] 图10是图,其显示在胶乳共混物中观察到的亮度,所述胶乳共混物包含VAE和苯乙烯/丁二烯/丙烯腈共聚物。

[0038] 发明详述

[0039] 本发明涉及含水、表面活性剂稳定化的胶乳分散体共混物,在将所述分散体掺入涂布组合物中,且尤其是掺入用于纸产品的涂布组合物中的情况下,其展示优异的干燥引纸强度,墨水转移特征,粗糙度,光泽度和亮度/白度。本发明的胶乳分散体包含:(a)具有1至13个碳原子的烷酸乙烯基酯和乙烯的第一共聚物,和(b)(i)苯乙烯、丁二烯和任选第三单体例如丙烯腈,或(ii)苯乙烯和丙烯酸单体的第二共聚物。分散体优选通过将第一分散体与第二分散体共混形成,其中第一分散体包含第一共聚物,而第二分散体包含第二共聚物。第一共聚物和第二共聚物优选分散于包含表面活性剂的含水媒介中。

[0040] 第一共聚物和第二共聚物在本发明胶乳分散体中的相对量可以变化。然而优选的

是,胶乳分散体包含40至99重量百分比、例如60至99重量百分比或70至95重量百分比的量的第一共聚物,和1至60重量百分比、例如1至40重量百分比或5至30重量百分比的量的第二共聚物。在又一实施方式中,第一共聚物以5至65重量百分比的量存在,而第二共聚物以35至95重量百分比的量存在。在该上下文中,共聚物在胶乳分散体中的重量百分比是基于分散体的总固含量。在优选的实施方式中,本发明的第一分散体和/或第二分散体或所得的共混胶乳不含或基本上不含胶体稳定剂比如聚乙烯醇,任选地包含小于1.5pphm的聚乙烯醇,小于1pphm的聚乙烯醇或小于0.5pphm的聚乙烯醇,或任选地小于1重量百分比的聚乙烯醇,或小于0.5重量百分比的聚乙烯醇,基于单体总重量。

[0041] 如指出的那样,第一共聚物是乙烯基酯和乙烯以及任选地一种或多种额外单体例如氯乙烯的共聚物。用于形成本文描述的胶乳分散体中的乙烯基酯优选是烷酸的酯。烷酸优选包含1至13个碳原子。所述酯的实例的非限制性清单包括甲酸乙烯酯,乙酸乙烯酯,丙酸乙烯酯,丁酸乙烯酯,异丁酸乙烯酯,戊酸乙烯酯,乙烯基-2-乙基-己酸酯,异辛酸乙烯酯,壬酸乙烯酯,癸酸乙烯酯,特戊酸乙烯酯,叔羧酸乙烯酯及其混合物。其中乙酸乙烯酯是优选的单体,原因在于其易可获得性和低成本。第一共聚物的优选的单体组合包括乙酸乙烯酯/乙烯,乙酸乙烯酯/丙酸乙烯酯/乙烯,乙酸乙烯酯/新癸酸乙烯酯/乙烯,乙酸乙烯酯/乙烯/氯乙烯,和乙酸乙烯酯/乙烯/丙烯酸丁酯/丙烯酸。

[0042] 乙烯基酯优选以70至90pphm(百分之一部分,基于指定共聚物中的总单体)例如75至85pphm的量存在于第一共聚物中。更优选,本发明涂布组合物的胶乳分散体中所用的第一共聚物的乙烯基酯含量范围是78pphm至82pphm。

[0043] 一般地,第一共聚物中相对高的乙烯含量是希望的,以便提供在配制涂布组合物中特别有效的粘合剂胶乳分散体,其提供希望地高的结合强度。从而,乙烯一般地占第一共聚物的10pphm至30pphm,例如10至25pphm或18至22pphm。更优选,乙烯以12pphm至20pphm的量存在于第一共聚物中。

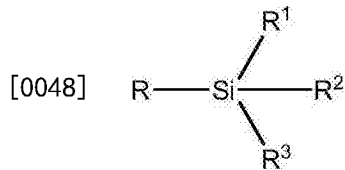
[0044] 优选,第一共聚物形成于表面活性剂稳定化的乳液聚合过程中,而不是保护性胶体稳定化的聚合过程中。作为结果,第一共聚物的平均颗粒尺寸倾向于小于在保护性胶体存在下形成的共聚物。在示范性实施方式中,第一共聚物具有50至500nm,例如100至300nm,120至250nm或150至220nm的经激光气雾剂光谱所测定的平均颗粒尺寸。

[0045] 任选地,第一共聚物还包含充当内部交联剂的共聚单体。例如,第一共聚物任选地还包含选自氰尿酸三烯丙酯,异氰尿酸三烯丙酯,马来酸二烯丙酯,富马酸二烯丙酯,二乙烯基苯和邻苯二甲酸二烯丙酯的聚烯型不饱和共聚单体。该类型的优选共聚单体包括马来酸二烯丙酯,富马酸二烯丙酯和邻苯二甲酸二烯丙酯。

[0046] 在某些实施方式中,第一共聚物包括交联共聚单体,选自 α , β -烯型不饱和 C_3 - C_{10} 一羧酸, α , β -烯型不饱和 C_4 - C_{10} 二羧酸及其酸酐和 α , β -烯型不饱和 C_4 - C_{10} 二羧酸的 C_1 - C_{18} 烷基半酯(half-ester)。该类型的示范性共聚单体包括丙烯酸和甲基丙烯酸,马来酸,马来酸酐,富马酸,衣康酸和马来酸的 C_4 - C_8 烷基半酯。马来酸和马来酸酐是该类型的优选共聚单体。

[0047] 在又一实施方式中,第一共聚物包括选自烯型不饱和硅烷化合物的交联共聚单体。示范性烯型不饱和硅烷共聚单体公开于例如PCT公开号W02011/139267,通过援引将其全部并入。粘合剂胶乳中的共聚物的第三组分包含次要量的不饱和硅烷共聚单体。该共聚

单体能够一般对应结构式I的取代硅烷：



[0049] 其中R表示 ω -位烯式不饱和的有机残基而 R^1 R^2 和 R^3 可以相同或不同，表示卤素优选氯，或基团-OZ，Z表示氢或伯或仲烷基或任选由烷氧基取代的酰基残基。

[0050] 式I的适宜的不饱和硅烷化合物优选是那些，其中式中残基R代表2至10个碳原子，特别是2至4碳原子的 ω -不饱和烯基，或多至4个碳原子的不饱和羧酸和携带多至6个碳原子的Si基团的醇形成的 ω -不饱和的羧酸酯。适宜的残基 R^1 ， R^2 ， R^3 优选是基团-OZ，Z代表多至10个碳原子，优选多至4个碳原子的伯和/或仲烷基残基，或烷氧基，优选多至3个碳原子的烷氧基取代的烷基残基，或多至6个碳原子，优选多至3个碳原子的酰基残基，或者氢。最优选的不饱和和硅烷共聚单体是乙烯基三烷氧基硅烷。

[0051] 式I的优选硅烷化合物的实例包括乙烯基三氯硅烷，乙烯基甲基二氯硅烷， γ -甲基丙烯氧基丙基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷，乙烯基甲氧基硅烷，乙烯基三甲氧基硅烷，乙烯基三乙氧基硅烷，乙烯基二乙氧基硅烷醇，乙烯基乙氧基硅烷二醇，烯丙基三乙氧基硅烷，乙烯基三丙氧基硅烷，乙烯基三异丙氧基硅烷，乙烯基三丁氧基硅烷，乙烯基三乙酰氧基硅烷，三甲基二醇乙烯基硅烷， γ -甲基丙烯氧基丙基三甲基二醇硅烷， γ -丙烯氧基丙基三乙氧基硅烷和 γ -甲基丙烯氧基丙基三甲氧基硅烷。

[0052] 又一类交联共聚单体由含有环氧基团的烯型不饱和单体构成，例如烯丙基缩水甘油基醚，甲基丙烯酰基缩水甘油基醚，丁二烯一环氧化物，1,2-环氧-5-己烯，1,2-环氧-7-辛烯，1,2-环氧-9-癸烯，8-羟基-6,7-环氧-1-辛烯，8-乙酰氧基-6,7-环氧-1-辛烯，N-(2,3-环氧丙基)丙烯酰胺，N-(2,3-环氧丙基)甲基丙烯酰胺，4-丙烯酰胺基苯基缩水甘油基醚，3-丙烯酰胺基苯基缩水甘油基醚，4-甲基丙烯酰胺基苯基缩水甘油基醚，3-甲基丙烯酰胺基苯基缩水甘油基醚，N-缩水甘油氧基甲基丙烯酰胺，N-缩水甘油氧基丙基甲基丙烯酰胺，N-缩水甘油氧基乙基丙烯酰胺，N-缩水甘油氧基乙基甲基丙烯酰胺，N-缩水甘油氧基丙基丙烯酰胺，N-缩水甘油氧基丙基甲基丙烯酰胺，N-缩水甘油氧基丁基丙烯酰胺，N-缩水甘油氧基丁基甲基丙烯酰胺，4-丙烯酰胺基甲基-2,5-二甲基苯基缩水甘油基醚，4-甲基丙烯酰胺基甲基-2,5-二甲基苯基缩水甘油基醚，丙烯酰胺基丙基二甲基(2,3-环氧丙基)氯化铵，甲基丙烯酰胺基丙基二甲基(2,3-环氧丙基)氯化铵，和缩水甘油基甲基丙烯酸酯。

[0053] 前述交联共聚单体，如果存在，一般地以0.05pphm至5pphm，例如0.05至1pphm或0.05pphm至0.5pphm的量存在于第一共聚物中。更优选，如果存在，所述聚烯型不饱和共聚单体/交联剂以0.1pphm至0.3pphm的量用于第一共聚物中。

[0054] 由于，它们优选形成于分开的分散体中，然后一起共混，第一共聚物优选并不密切地与第二共聚物混合，并且优选不与其交联。从而，对于交联剂用于第一共聚物中的程度而言，优选的是所述交联剂交联第一共聚物本身，但不交联第一共聚物与第二共聚物。

[0055] 在一种实施方式中，在第二分散体和在本发明的所得共混的胶乳分散体中的第二共聚物是苯乙烯和丁二烯的共聚物，例如苯乙烯-丁二烯共聚物(SB)。任选地，第二共聚物是苯乙烯、丁二烯和第三共聚单体例如丙烯腈的共聚物(SBA)。在又一实施方式中，在第二

分散体中和在所得共混的胶乳分散体中的第二共聚物是苯乙烯和丙烯酸类的共聚物,例如苯乙烯-丙烯酸共聚物(SA)。如本文所用,术语“丙烯酸类”是指酸和具有丙烯酸基团的酯(丙烯酸酯类)。示范性SA共聚物的非限制性清单包括:苯乙烯/丙烯酸共聚物,苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯共聚物和苯乙烯/丙烯腈共聚物。如本文所用,SA共聚物包括苯乙烯和丙烯酸酯的共聚物并且可以包括例如苯乙烯/丙烯酸丁酯共聚物,苯乙烯/2-乙基己基丙烯酸酯共聚物,和苯乙烯/丙烯酸乙酯共聚物。任选地,SA共聚物是苯乙烯、丙烯酸共聚单体和第三共聚单体的共聚物,例如苯乙烯/丙烯酸类/丙烯腈共聚物比如苯乙烯/丙烯酸丁酯/丙烯腈共聚物。从而,如本文所用,术语苯乙烯-丙烯酸类共聚物或SA共聚物意指包含苯乙烯单体单元和丙烯酸单体单元和任选地一种或多种额外的共聚单体单元的共聚物。

[0056] 如上文关于第一共聚物的描述,第二共聚物任选地还包含充当内部交联剂的共聚单体。例如,第二共聚物任选地还包含选自氰尿酸三烯丙酯,异氰尿酸三烯丙酯,马来酸二烯丙酯,富马酸二烯丙酯,二乙烯基苯和邻苯二甲酸二烯丙酯的聚烯型不饱和共聚单体。该类型的优选共聚单体包括马来酸二烯丙酯,富马酸二烯丙酯和邻苯二甲酸二烯丙酯。该类型的聚烯型不饱和共聚单体,如果存在,一般以0.05pphm至5pphm,例如0.05至1pphm或0.05pphm至0.5pphm的量存在于第二共聚物中。更优选,如果存在,所述聚烯型不饱和共聚单体/交联剂以0.1pphm至0.3pphm的量用于第二共聚物中。

[0057] 在一个方面,本发明的胶乳分散体和所得涂布组合物包含一种或多种外部交联剂。适宜的外部交联剂包括碳酸盐比如碳酸铵锆(AZC)和碳酸钾锆(KZC)。外部交联剂可以加至第一分散体、第二分散体或加至第一分散体和第二分散体两者,任选在共混第一分散体和第二分散体之前或之后。如果存在,外部交联剂可以以1至10重量百分比,例如3至10重量百分比的量存在于共混的分散体中,基于共混的分散体总重量。

[0058] 第二共聚物优选并不密切地与第一共聚物混合,尽管预期外部交联剂(如果存在)可以有效地交联第一共聚物上的羧基基团和第二共聚物上的羧基基团。对于使用内部交联剂的程度而言,优选的是所述交联剂交联第一共聚物本身和/或第二共聚物本身,但不内部地交联第一共聚物与第二共聚物。在一种实施方式中,第一共聚物和第二共聚物两者分别包括内部交联剂,其可以是相同或不同类型的交联剂,但所述交联剂并不内部地交联第一共聚物与第二共聚物。在又一实施方式中,第一分散体和第二分散体和本发明的所得共混胶乳基本上不含内部交联剂和/或外部交联剂。

[0059] 如所指的那样,用来形成本文描述的涂布组合物的胶乳分散体的第一共聚物和第二共聚物优选分别单独制备于第一分散体和第二分散体中,将它们一起共混以形成本发明胶乳分散体。优选,共聚单体与第一共聚物和共聚单体与第二共聚物以相对量存在,以向共混的胶乳分散体和含有共混的分散体的涂布组合物例如此后描述的纸涂布组合物赋予至少250,至少300,至少350,至少400,至少463或至少500的IGT干燥引纸值(也如下文所定义)。由于IGT值可以基于所用条件变化,IGT干燥值还可以表达为对照IGT值的百分比(% IGT)。出于本发明意图,对照IGT值是基于所用的(非共混)第二分散体测定的相当的IGT值。尽管% IGT干燥值可以变化,根据某些示范性实施方式,% IGT干燥引纸值可以大于70%,大于80%,大于90%,大于100%或大于110%。在范围方面,% IGT干燥引纸值可以是70-110%,70-100%,80-97%或90-97%。

[0060] 分别含有第一共聚物和第二共聚物的第一分散体和第二分散体能够用常规乳液

聚合程序制备。所述程序一般描述于,例如U.S.专利号5,849,389,通过援引将其全部并入;以及Chorng-Shyan Chern, Principles and Applications of Emulsion Polymerization, John Wiley and Sons Inc. (2008), 通过援引将其全部并入。

[0061] 在形成第一分散体和第二分散体时,在不超过100个大气压的压力下在催化剂和至少一种乳化剂存在下,各自单体能够在含水媒介中聚合。对于两种分散体,含水系统能够通过适宜缓冲剂保持在2至6或4至6的pH,其中增量地或连续地加入催化剂。对于第一分散体,乙酸乙烯酯和50%至75%的其它共聚单体,如果存在,能够在乙烯存在下,在使得乙烯的混合物溶液达到其在反应区中存在的条件下的溶解度实质限制的工作压力下,悬浮于水中和彻底搅动。然后,乙酸乙烯酯和其它任选的共聚单体能够被逐渐加热至聚合温度。优选,第一分散体和/或第二分散体或本发明的所得共混胶乳不含或基本上不含胶体稳定剂比如聚乙烯醇,任选地包含小于1.5pphm的聚乙烯醇,小于1pphm的聚乙烯醇或小于0.5pphm的聚乙烯醇,或者任选地小于1重量百分比的聚乙烯醇或小于0.5重量百分比的聚乙烯醇,基于单体总重量。

[0062] 匀化时间段一般随着聚合时间段,在此期间将包含主要催化剂或引发剂并且可以包括活化剂的催化剂增量地或连续地与剩余共聚单体(如果存在)一起加入。所用单体可以作为纯单体或作为预先混合的分散体加入。

[0063] 适宜的聚合催化剂包括乳液聚合中一般使用的水可溶的自由基形成剂,比如过氧化氢,过硫酸钠,过硫酸钾和过硫酸铵以及叔丁基氢过氧化物,其基于分散体总量的量为0.01%至3%重量,优选0.01%和1%重量。它们能够与还原剂比如次硫酸钠甲醛,亚铁盐,连二亚硫酸钠,亚硫酸氢钠,亚硫酸钠,硫代硫酸钠一起用作氧化还原催化剂,其基于分散体总量的量为0.01%至3%重量,优选0.01%至1%重量。自由基-形成剂能够加入含水乳化剂溶液或能够在聚合期间计量加入。

[0064] 组合聚合各成分的方式能够通过各种已知单体加料方法,比如连续的单体加入,增量的单体加入,或单次加入全部量的单体。含聚合添加剂的全部量的含水媒介能够在引入单体之前存在于聚合容器中,或另选地,含水媒介或其部分能够在聚合过程期间连续地或增量地加入。

[0065] 用来制备含水胶乳形式的第一分散体和第二分散体乳液聚合过程,在包含作为乳化剂的一种或多种某些类型阴离子和/或非离子表面活性剂的稳定化系统存在下进行。所述乳化剂是常规且熟知的。

[0066] 能够用作本文涂布组合物的乳液稳定化系统中的乳化剂的适宜非离子表面活性剂包括聚氧乙烯缩合物。然而,如上文所指,用来稳定化本发明的粘合剂分散体的所述乙氧基化的非离子表面活性剂优选不包括基于烷基酚类的乙氧基化的非离子表面活性剂。能够使用的示范性聚氧乙烯缩合物包括聚氧乙烯脂族醚,比如聚氧乙烯月桂基醚和聚氧乙烯油烯基醚;聚氧乙烯烷芳基醚,比如聚氧乙烯壬基苯酚醚和聚氧乙烯辛基苯酚醚;高级脂肪酸的聚氧乙烯酯,比如聚氧乙烯月桂酸酯和聚氧乙烯油酸酯,以及环氧乙烷与树脂酸和妥尔油酸的缩合物;聚氧乙烯酰胺和胺缩合物比如N-聚氧乙烯月桂酰胺,和N-月桂基-N-聚氧乙烯胺等;和聚氧乙烯硫醚比如聚氧乙烯正-十二烷基硫醚。

[0067] 能够使用的非离子表面活性剂也包括可获自BASF的商品名Pluronic™和Tetronic™的一系列表面活性剂。Pluronic表面活性剂是环氧乙烷(EO)/丙烯/环氧丙烷

(PO)/环氧乙烷嵌段共聚物,其通过向丙二醇的2个羟基基团受控加入PO而制备。然后,将EO加入以将该疏水体夹在2个亲水基团中间,受长度控制以构成最终分子的10%至80%(w/w)。Pluronic表面活性剂是PO/EO/PO嵌段共聚物,其通过将EO加入乙二醇以提供指定分子量的亲水物而制备。然后,将PO加入以获得分子外侧上的疏水嵌段。Tetronic表面活性剂是4官能嵌段共聚物,其衍生自向乙二胺顺序加入PO和EO。Tetronic表面活性剂通过向乙二胺顺序加入EO和PO而产生。此外,Air Products以Surfynol™商品名销售的一系列炔二醇的环氧乙烷加合物,适于用作非离子表面活性剂。

[0068] 本文描述的粘合剂分散体和涂布组合物任选地基本上不含烷基酚乙氧基化物(APE)。出于本发明的意图,所述分散体和涂布组合物视为基本上不含APE的条件是它们含有小于500wppm的APE。在其它实施方式中,分散体例如第一分散体、第二分散体或本发明的所得共混的胶乳分散体可以包含次要量的APE。

[0069] 能够用作本文描述的涂布组合物例如纸涂布组合物的粘合剂胶乳组分中的乳化剂的适宜阴离子表面活性剂,包括烷基芳基磺酸盐/酯,碱金属烷基硫酸盐/酯,磺化的烷基酯和脂肪酸皂。特定的实例包括十二烷基苯磺酸钠,丁基萘磺酸钠,月桂基硫酸钠,十二烷基二苯醚二磺酸二钠,N-十八烷基磺基琥珀酸酯和二辛基钠磺基琥珀酸盐/酯。表面活性剂以有效实现聚合物在水相中的适当乳化和提供希望的颗粒尺寸和颗粒尺寸分布的量使用。本领域已知用于乳液聚合中的各种特定意图的其它成分比如酸、盐、链转移剂和螯合剂,也可以用于聚合物的制备中。例如,如果可聚合的组分包括一烯型不饱和羧酸单体,在酸性条件下(pH2至7,优选2至5)聚合是优选的。在这种情况下,含水媒介能够包括一般用来提供所希望的pH范围的缓冲系统的那些已知弱酸及其盐。聚合之后,所得第一分散体和第二分散体的固含量能够通过加水或通过蒸馏除水被调节至希望的水平。一般地,对于第一分散体和第二分散体两者,聚合物固含量的所希望水平是40至70重量百分比,40至60重量百分比或45至55重量百分比,基于各自分散体的总重量。

[0070] 第一分散体和第二分散体或2种分散体的所得共混物的颗粒尺寸能够通过所用的非离子或阴离子表面活性剂加以调节。为了获得较小颗粒尺寸,则使用更高量的表面活性剂。作为一般原则,所用表面活性剂的量越高,则平均颗粒尺寸越小。

[0071] 在共混之前用于制备第二分散体的过程可以变化,取决于第二聚合物是否是SB、SBA或SA。SB分散体、SBA分散体和SA分散体可以通过熟知乳液聚合技术形成,其示范性过程公开于例如US专利号5,288,787;5,326,853;5,362,798;6,365,647;6,432,269;6,734,232,通过援引将其全部并入本文。

[0072] 举例而言,用来形成第二分散体的原料一般包括单体(SB的苯乙烯和丁二烯;SBA的苯乙烯、丁二烯和丙烯腈;和SA的苯乙烯和丙烯酸单体),水,乳化剂,引发剂系统,调节剂,自由基捕获剂(例如,二甲基二硫代氨基甲酸盐/酯或二乙基羟胺)和稳定剂系统。聚合过程可以分批或连续地进行。在连续过程中,将单体计量加入反应器链和用乳化剂和催化剂乳化。引发剂系统可以是例如螯合的铁和有机过氧化物之间的氧化还原反应,使用还原剂例如甲醛亚砷钠(SFS)。另选地,可以使用过二硫酸钾作为引发剂。该过程可以作为冷聚合过程或热聚合过程进行。可以使用硫醇链转移剂以提供自由基并控制分子量分布。在聚合期间,反应条件例如温度、流速和搅动可以加以控制以提供所希望的转化水平。

[0073] 第二分散体的单体的相对量也可以变化。在其中所述第二聚合物是SB的实施方

式,苯乙烯可以以例如5至50pphm,10至40pphm,20至30pphm,或20至80pphm的量存在,而丁二烯可以以50至95pphm,60至90pphm,70至80pphm或20至80pphm的量存在,基于第二分散体中的总单体。添加羧酸盐/酯或其它官能团的其它功能共聚单体,可以在第二聚合物形成期间掺入SB结构。示范性功能共聚单体包括丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸和富马酸,以及本领域技术人员熟知的那些。

[0074] 其中所述第二聚合物是SBA的情况下,苯乙烯可以以例如20至75pphm,30至70pphm,40至60pphm或45至55pphm的量存在,丁二烯可以以1至40pphm,20至75,5至30pphm或10至25pphm的量存在,而丙烯腈可以以5至45pphm,15至35pphm,1至25pphm或20至30pphm的量存在,全部基于第二分散体中的总单体。SBA和制备SBA的方法的进一步描述参见Harper C.A.,Handbook of Plasticand Elastomers,McGraw-Hill,纽约(1975),通过援引将其全部并入。

[0075] 其中所述第二聚合物是SA的情况下,苯乙烯可以以例如5至50pphm,10至40pphm,20至30pphm或20至80pphm的量存在,而丙烯酸单体可以以50至95pphm,60至90pphm,70至80pphm或20至80pphm的量存在,基于第二分散体中的总单体。示范性丙烯酸单体及其酯包括丙烯酸,甲基丙烯酸,衣康酸,富马酸,丙烯腈,丙烯酸丁酯,2-乙基己基丙烯酸酯和丙烯酸乙酯。

[0076] 本发明的实际纸涂布组合物包含共混的胶乳分散体和颜料比如高岭土、二氧化钛和/或碳酸钙,和通常的纸涂布添加剂,其可以包括流变学调节剂比如CMC,聚丙烯酸钠或藻酸钠;润滑剂;交联剂;光学增亮剂;杀生物剂;分散剂;或其它辅助粘合剂比如聚乙烯醇,蛋白质例如酪蛋白或大豆蛋白,或淀粉,如本领域技术人员所熟知。本文的涂布组合物还可以含有足以保持涂布组合物pH为6至10,更优选7至9的碱。

[0077] 从而,在又一实施方式中,本发明涉及涂布组合物,优选涂抹剂、纸或纸板涂布组合物,其包含含水的表面活性剂稳定化的共聚物胶乳粘合剂和足以实现pH6至10的碱,所述胶乳粘合剂具有分散于其中的具有1至13个碳原子的烷酸和乙烯的第一共聚物,和(i)苯乙烯和丁二烯(SB), (ii) 苯乙烯、丁二烯和丙烯腈(SBA),或(iii) 苯乙烯和丙烯酸单体(SA)的第二共聚物,其中所述胶乳粘合剂用阴离子和/或非离子乳化剂稳定化。涂布组合物优选还包含一种或多种颜料。优选,胶乳粘合剂作为包含VAE共聚物的第一分散体和包含SB、SBA或SA共聚物的第二分散体的共混物形成,如上文所述。组合物优选基本上不含烷基酚乙氧基化物表面活性剂和保护性胶体比如聚乙烯醇,如上文所述。

[0078] 用于本文纸涂布组合物的颜料可以是常规使用的那些中的任意种。常常,颜料中的某些或全部包含粘土,并且对于这部分可以使用常规用于纸涂布的任意粘土,包括高岭土类粘土的含水硅酸铝、水化二氧化硅粘土和J.M.Huber Corp. (1949),纽约,N.Y.的"Kaolin Clays and their Industrial Uses"的第10-16章中推荐的特定类型的粘土。

[0079] 除了粘土本身之外,或作为粘土的完全替代,还可以运用纸颜料例如碳酸钙、二氧化钛或其它涂布颜料,包括塑料颜料例如聚苯乙烯。颜料尤其是碳酸钙,任选地可以以例如多至50重量百分比、多至75重量百分比或多至97重量百分比的量存在,基于涂布组合物的总重量。额外地,组合物还可以含有其它添加剂比如氧化锌和/或少量的分散剂或稳定剂比如聚丙烯酸钠或多磷酸四钠(TSPP)。粘合剂(分散体共混物)在纸涂布组合物中的量可以变化,但任选的范围是2.5至25份每100份无水颜料,例如3.5至18份每100份无水颜料。光学增

亮剂也可以用于涂布组合物中。

[0080] 纸涂布组合物中的颜料的组成可以广泛地变化。在一种实施方式中,颜料由碳酸钙组成。在某些其它实施方式中,涂布组合物包含65至100重量百分比的粘土,0至35重量百分比的次要颜料,0.01至0.5重量百分比的稳定剂;3至30重量百分比的共聚物胶乳(固体基础);0至25重量百分比的辅助粘合剂;0至0.2重量百分比的消泡剂;和足以提供所希望水平的固体的水。含有40重量%至70重量%固体的涂布组合物是典型的。用这些物质修饰和配制涂布颜色属于本领域技术人员知识。

[0081] 本发明的纸涂布组合物可以应用至各种基材包括纸比如无纤维纸和磨木浆等级;纸板;标签;用于报纸、广告、贴画、书籍或杂质的纸产品;和建筑基材比如壁纸、壁板或吊顶板。纸涂布组合物也能够用来涂布期望用于胶印或轮转凹板印刷的纸。

[0082] 施用至基材的纸涂布组合物的量一般是 $1\text{g}/\text{m}^2$ 至 $30\text{g}/\text{m}^2$,和任选 $3\text{g}/\text{m}^2$ 至 $12\text{g}/\text{m}^2$ 或 15 至 $25\text{g}/\text{m}^2$ 。纸涂布组合物可以以单一步骤或通过用两个或更多个步骤施用以构成最终的涂布重量。此外,纸涂布组合物还可以同时地或作为单独涂布步骤施用至基材的第二侧。

[0083] 纸涂布组合物可以通过本领域技术人员熟知施用至基材的技术。例如,纸涂布组合物可以用辊涂机比如计量的施胶压床;刮刀涂布器比如短停留时间涂布机;气刀涂布器;缝口喷注涂布机;喷射涂布机;或刷子施用。高速度施用的优选涂布方法包括使用刮刀涂布器或计量的施胶压床。

[0084] 含有本文描述的特别共混的胶乳分散体的本发明纸涂布组合物,在作为涂层施用至上文所述类型的纸基材时,提供高度希望的结合特征。结合效能能够通过称为干燥引纸强度的参数,和尤其是通过工业中作为干燥引纸值已知的下文特别定义参数来定量。

[0085] “引纸”定义为在印刷期间从基础纸表面抬起涂层、膜或纤维。在印字轮与纸样品接触以沉积墨水时,随着带墨水的印字轮从纸表面离开,则负作用力施加于纸上。经涂布的纸的干燥引纸强度用包括在印刷测试仪中以加速速率印刷经涂布的纸的条带的方法测量。印字轮的加速速度和墨水的粘性等级评定加以调节以确定在特定印刷条件下经涂布的纸样品的强度。如果印字轮速度和油墨粘性的组合足够大,则所产生的负作用力造成引纸,其可以表现为:印字轮和经涂布的纸样品表面上的白色区域,经涂布的纸样品表面上的泡和纹理区域,经涂布的纸样品的脱层(表面层脱离),或者基础纸样品的撕裂(完全强度失效)。

[0086] 如上文所指,本发明的纸涂布组合物,在用本发明的共混的胶乳分散体时,优选展示至少250,至少300,至少350,至少400,至少463,或至少500的干燥IGT引纸值,含交联剂或基本上不含交联剂。一般地,本发明的纸涂布组合物优选展示250至600,例如350至600,400至600,450至550的干燥IGT引纸值,含交联剂或基本上不含交联剂。

[0087] 由于引纸强度值可以基于所用基材变化,引纸强度还可以相对对照加以测定。如本文所用,“%IGT”是指相对基于(非共混)第二分散体的对照的所述值。根据优选实施方式,%IGT干燥引纸值可以是大于70%,大于80%,大于90%,大于100%或大于110%。在范围方面,%IGT干燥引纸值可以是70至110%,70至100%,80至97%或90至97%。

[0088] 除了引纸值之外,本发明的分散体和涂布组合物还优选适于提供良好的墨水转移特性,其通过描述如下的同时墨水和水吸收(SIWA)试验测定。本发明的纸涂布组合物,在用本发明的共混的胶乳分散体时,优选展示大于45%墨水转移,例如大于90%墨水转移的SIWA%墨水转移值,含交联剂或基本上不含交联剂。在范围方面,本发明的纸涂布组合物优

选展示45至99%，例如70至97%或90至97%的SIWA%墨水转移值，含交联剂或基本上不含交联剂。

[0089] 本发明的纸涂布组合物也优选提供希望的亮度特征。在某些示范性实施方式中，本发明的粘合剂和纸涂布组合物提供至少70，至少79，至少87，或至少90，或在范围方面70至97，70至90，75至85或85至90的TAPPI T452亮度值。

[0090] 本发明的纸涂布组合物也优选具有高光泽度。在某些示范性实施方式中，本发明的粘合剂和纸涂布组合物提供至少30，至少35或至少40，或在范围方面30至60，30至50或35至45的TAPPI T480光泽度值。

[0091] 此外，本发明的纸涂布组合物优选是很平滑的（具有低粗糙度）。在某些示范性实施方式中，本发明的粘合剂和纸涂布组合物提供小于3.2，小于3.0，小于2.8，或小于2.5，或在范围方面1.3至3.2，1.5至3.2，2.0至3.0或2.2至2.8的TAPPI T555粗糙度值，但是取决于所用基材其它粗糙度值也是可能的。例如，在一个方面，涂层用于纸上且涂层具有小于1.75，小于1.5或小于1.4的粗糙度值。优选，用根据本发明的共混的涂布组合物涂布的基材的T555粗糙度小于用可比拟的VAE涂布（不含第二共聚物）的基材。在某些实施方式中，表面粗糙度可以相对上述比较涂布组合物降低至少10%，至少25%或至少50%。

[0092] 取决于所用配制剂，本发明的粘合剂和纸涂布组合物可以或可以不顺从U.S.Food&Drug Administration (FDA) 涉及能够接触食品的纸产品的规章。尤其是，21CFR§176.170和21CFR§176.180体现的FDA规章指出纸涂布组合物组分的类型，包括用于所述组合物中的聚合物的组分，其能够用来涂布最终用于食品用途的纸。

实施例

[0093] 本发明的胶乳分散体和所述分散体在本文纸涂布组合物中的效能通过下述非限制性实施例得以说明。

[0094] 测试参数

[0095] 在实施例中，配制各种VAE共混物并测试其IGT引纸强度、粗糙度、光泽度、SIWA值和亮度。这些测试所用的测试参数如下所述。

[0096] IGT引纸强度

[0097] 通过用任意给定类型纸涂布组合物涂布的所选纸基材展示的引纸效果评价，能够用来定量该组合物的结合强度和涂布效能。引纸评价通过根据Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI) 的本领域熟知的标准测量方法的IGT引纸测试进行。干燥结合强度的测量通过按照TAPPI有用方法UM591，纸表面强度的IGT引纸测试提供，通过援引将其全部并入。IGT干燥引纸强度测量的是，在用墨辊和描述于UM591的标准条件印刷时，从纸基材条带表面抬起纸涂层所需的按cm/秒计的速度。较高IGT干燥引纸数指出更佳的经涂布基材抗引纸性，和于是更高强度的涂布效能。

[0098] 实施例中的IGT干燥引纸值于5cm/秒和50KgF获得。取决于所用基材和涂布组合物以及本领域技术人员认识到的其它因素，可以采用引纸条件的一些变化，以便具有有效进行抗掉毛性试验的条件。IGT测试是采自不同基材例如不同纸板的7次不同试验条带的平均。

[0099] 粗糙度

[0100] 粗糙度可以根据TAPPI T555om-04 (Parker粗糙度) 测量,通过援引将其全部并入。T555标准模拟印刷机条件。设备含有内部气体限流器,具有密切控制的压力降vs流动特征。纸或纸板表面的气流通过比较跨过测量头和纸试验表面的压力降与跨过限流器的压力降来计算。粗糙度值是从4种不同基材例如相同类型的4种不同纸板基材的超过20次读数的平均。

[0101] 光泽度

[0102] 光泽度可以用题为“Specular gloss of paper and paperboard at75degrees”的TAPPI T480om-05标准测量,通过援引将其全部并入。T480标准牵涉用光泽度计于75°C和从纸平面15°角进行镜面光泽度的测量。光泽度值是从4种不同基材(纸板)的超过20次读数的平均。

[0103] 同时墨水&水吸收 (SIWA)

[0104] 在运行在IGT设备上的SIWA试验中,将青色墨水施用至铝质印墨盘。在临印刷样品之前,将4微升水滴施用至盛墨的盘并且完成印刷。在印刷之后,放置样品至少30分钟,和测量在水上印刷的区域和不存在水的区域的墨水密度。然后,将水区域密度从不存在水的区域密度中扣除。该差值除以不存在水的印刷区域的密度,提供百分比墨水转移值。试验中的%墨水转移越低,水越多地干扰印刷。从而,优选更高的%墨水转移值。

[0105] 亮度

[0106] 亮度通过TAPPI亮度标准T452“Brightness of pulp paper and paperboard (于457nm定向反射)”测量,通过援引将其全部并入。在该试验中,采用特别设计的定向几何亮度测试仪。采用亮度滤光器,使得设备测量的值匹配在设定容差内的一组乳白玻璃和纸标准上的那些值。亮度可以报告为反射光的百分比。从而,更高的亮度值代表更光亮的或更白的经涂布的纸。亮度值是从4种不同基材(纸板)的超过20次读数的平均。

[0107] 纸涂布组合物配制剂

[0108] 在实施例中,配制纸涂布组合物,其包含描述于表1的4种类型阴离子和/或非离子表面活性剂稳定化的VAE分散体之一,和选自SB、SA、苯乙烯/丙烯酸丁酯/丙烯腈和SBA共聚物的第二聚合物的共混物。第一共聚物是环氧官能化的,羧基官能化的,硅烷官能化的或其组合,如表1所示。

表 1
用于实施例 1-64 的 VAE 分散体

聚合物	VA: C ₂ H ₄ (pphm)	官能团	颗粒尺寸 (nm)	Tg (°C)	[PVOH] (pphm)	表面活性剂
[0109] VAE 1	86:14	环氧	220	10	0	阴离子
VAE 2	86:14	羧基化的	180	10	0	阴离子
VAE 3	87:13	硅烷	280	9	0.2	阴离子, 非 离子
VAE 4 ¹	80:20	多官能的	220	0	0	阴离子, 非 离子

[0110] ¹按共同所有的W02012/012231实施例10的中的描述形成VAE4,通过援引将其全部并入。

[0111] 实施例1-13:纸板上的SB共混物

[0112] 对于实施例1-13,用来处理纸板基材的涂布配制剂配制如下(表示为每100份干燥

颜料)：

表 2
涂布配制剂
实施例 1-13

100 份 No. 1 粘土

[0113] 0.1 份 FinnFix 10 CMC (羧甲基纤维素)

0.1 份 Dispex N40V (聚丙烯酸钠颜料分散剂)

17 份试验粘合剂

用 NH₄OH: H₂O (1:1) 溶液将组合物 pH 调节至 8.5

[0114] 64% 靶标固体

[0115] 选择该配制剂中的粘合剂水平以模拟商业涂布配方。对于实施例 1-13, 用钢丝缠绕刮棒来以 12lbs./3000ft² (19.5g/m²) 的靶标涂布重量值涂布漂白板。选择该涂布重量以模拟漂白板市场的情况。于 260°F (127°C) 炉干新鲜涂布的板 30 秒, 随后于 600psi (4137kPa) 和 170°F (77°C) 用 1 压区 (nip) 来压延。让制成的板在恒定的温度和湿度条件 (72°F (22°C), 50% 相对湿度) 下在测试之前放置 24 小时。

[0116] 比较的 VAE 分散体组合物不含第二共聚物也即 SB、SBA 或 SA。实施例 2-4 包括各种共混的胶乳分散体, 以表 3 中所示的相对量 (基于总固体的重量百分比) 包含 VAE 和 SB 共聚物。比较实施例 5 的涂布组合物形成自商业 SB 分散体且不含第一聚合物也即 VAE。在各实施例中, 测试涂布组合物的光泽度、粗糙度和 SIWA。结果提供于表 3 中。

表 3
实施例 1-5

Ex.	样品	光泽度	粗糙度	SIWA % 墨水 转移
1	VAE 4 (Comp)	45.2	2.19	84.83
2	80% VAE 4 20% SB	40.4	2.53	90.82
3	60% VAE 4 40% SB	39.9	2.53	92.50
4	40% VAE 4 60% SB	39.9	2.30	82.71
5	SB (Comp)	34.6	3.21	83.57

[0117] 在实施例 6-13 中, 用和不用交联剂制备额外的共混配制剂。不用碳酸铵锆 (AZC) 作为交联剂而制备实施例 6-9, 但用 AZC 交联剂 (1.5 份 AZC 每 15 份粘合剂, 在涂布组合物中) 制备实施例 10-13。比较实施例 6 和 10 的涂布组合物形成自 VAE 共聚物并且不含第二共聚物也即 SB、SBA 或 SA。实施例 7、8、11 和 12 包括各种共混的胶乳分散体, 其以表 4 所示的相对量 (基

于总固体的重量百分比) 包含VAE和SB共聚物。用于比较实施例9和13中的涂布组合物形成自SB分散体,其不含有第一聚合物也即VAE。在各实施例中,测试涂布组合物的光泽度、粗糙度和SIWA。结果提供于表4中。

表 4

实施例 6-13

Ex.	样品	光泽度	粗糙度	SIWA %墨水 转移
	不含 AZC			
6	VAE 4 (Comp.)	36.0	2.60	43.26
7	90% VAE 4 10% SB	38.3	2.58	58.06
8	20% VAE 4 80% SB	44.8	2.87	62.74
9	SB (Comp.)	37.0	2.93	75.36
	含 AZC			
10	VAE 4 (Comp.)	35.5	2.60	50.00
11	90% VAE 4 10% SB	37.8	2.77	53.37
12	20% VAE 4 80% SB	37.0	3.02	50.70
13	SB (Comp.)	38.5	2.76	54.87

[0119] 如表3和4所示,VAE/SB共混物在数个试验操作中显示出意料的光泽度、粗糙度和SIWA百分比墨水转移试验的改善。将SB加入VAE增加%墨水转移,并因此使得涂布表面对造纸者和打印者都是更希望的。表3和4中的数据指出基于VAE和SB的共混胶乳粘合剂分散体,无论含或不含交联剂,能够用于纸涂布组合物并提供特别希望的效果。

[0120] 具有必要量的第一共聚物 (VAE) 和第二共聚物 (例如SB) 的粘合剂提供纸涂布组合物,其实际上相对下述涂布组合物效果更好:含有具有高乙烯含量的VAE粘合剂的涂布组合物以及含有常规的基于苯乙烯的粘合剂的涂布组合物。

[0121] 实施例14-18:纸上的VAE、苯乙烯/丙烯酸丁酯/丙烯腈共混物

[0122] 在实施例14-18中,配制并测试包含变化量的VAE4和可商购的苯乙烯/丙烯酸丁酯/丙烯腈分散体的纸涂布组合物。用于测试配制剂的VAE4和第二聚合物的相对量示于表5中。

[0123] 将纸涂布组合物施用至轻重量涂布 (LWC) 纸,压延并根据TAPPIT-452测试亮度和根据TAPPI T-555于1000kPa (较低的值反映较高的平滑度) 测试Parker印刷粗糙度。所用配制剂和所得亮度和粗糙度值示于下表5和附图1和2中。如所显示,共混配制剂比基于比较实施例14 (100%基于苯乙烯/丙烯酸丁酯/丙烯腈的配制剂) 和比较实施例18 (100%基于VAE的配制剂) 计算的期望值令人惊讶地更光亮的和更光滑。

表 5
实施例 14-18 的亮度和粗糙度结果

实施例	% VAE 4 ¹	测试亮度	期望亮度	测试粗糙度	期望粗糙度
[0125] 14 (Comp.)	0	86.82	N/A	1.47	N/A
15	25	87.00	86.93	1.41	1.45
16	50	87.08	87.04	1.38	1.42
17	75	87.22	87.15	1.36	1.40
18 (Comp.)	100	87.26	N/A	1.37	N/A

[0126] ¹剩余的苯乙烯/丙烯酸丁酯/丙烯腈第二聚合物

[0127] 实施例19-64

[0128] 在实施例19-64中,根据表6提供的配方配制纸涂布组合物。

表 6
涂布配制剂
实施例 19-64

干燥份数	商品名	描述
[0129] 70	Hydrocarb 60	CaCO ₃
30	Ultrawhite 90	高岭土
0.1	Finnfix 10G	CMC
0.1	Dispex	分散剂
17	(聚合物)	参见表 7-12

[0130] 在这些实施例中,用钢丝缠绕刮棒来以12lbs./3000ft² (19.5g/m²)的靶标涂布重量值涂布漂白板。选择该涂布重量以模拟漂白板市场的情况。于260°F (127°C) 炉干新鲜涂布的板30秒,随后于550psi (3792kPa) 和200°F (93°C) 用1压区来压延。让制成的板在恒定的温度和湿度条件(72°F (22°C), 50%相对湿度)下在测试之前放置24小时。

[0131] 实施例19-22:纸板上的VAE、SA共混物

[0132] 在实施例19-22中,配制并测试包含变化量的VAE4和可商购的SA分散体 (BASF **Acronal**®728苯乙烯/丙烯酸丁酯共聚物, T_g=23°C, TS=50%, pH=7, 平均颗粒尺寸=170nm) 的纸涂布组合物。测试配制剂中所用的VAE共聚物和第二聚合物的相对量示于表7中。

[0133] 用K303Multicoater和适当的Meyer棒,将纸涂布组合物辊涂至5张SBS (固体漂白硫酸盐) 纸板,以达到12lbs./3000ft² (19.5g/m²)的靶标涂布重量。在强制对流炉中于260°F (127°C) 干燥经涂布的板30秒。用Beloit实验室压延设备于200°F (93°C), 550psi (3792kPa), 和1压区来压延经涂布的板。让压延板在72°F (22°C) /50%RH的调理室中调理24小时。物理测试在环境控制室中进行。

[0134] 测试经涂布的板的IGT干燥引纸强度和Parker印刷粗糙度(1000kPa)。所得的IGT和粗糙度值示于表7和附图3和4中。如所显示,共混配制剂展示令人惊讶地高IGT干燥引纸值,其超过基于比较实施例19 (100%苯乙烯/丙烯酸丁酯配制剂) 和比较实施例22 (100% VAE配制剂) 计算的期望值,以及与实施例19和22相比出乎意料地低的粗糙度值。

表 7
实施例 19-22 的 IGT 和粗糙度结果

实施例	% VAE 4 ¹	测试 IGT (干燥)	期望 IGT (干燥)	测试粗糙度	期望粗糙度
[0135] 19 (Comp.)	0	251.7	N/A	2.51	N/A
20	50	277.9	253.0	2.66	3.08
21	75	259.6	253.7	3.08	3.37
22 (Comp.)	100	254.3	N/A	3.65 ²	N/A

[0136] ¹剩余的苯乙烯/丙烯酸丁酯第二聚合物

[0137] ²实施例 22 中的粗糙度值不同于示于实施例 18 的那些,原因是采用了不同的基材(纸 vs. 纸板)。

[0138] 实施例 23-25: 纸板上的 VAE、SB 共混物

[0139] 在实施例 23-25 中,配制并测试包含变化量的 VAE4 和可商购的 SB 分散体 (Dow620: 65/35 苯乙烯/丁二烯, TS=50%, pH=6, 平均颗粒尺寸=170nm) 的纸涂布组合物。用于测试配制剂中的 VAE 共聚物和第二聚合物的相对量示于表 8 中。如上所述,将纸涂布组合物施用至纸板。

[0140] 实施例 26-28: 纸板上的 VAE、苯乙烯/丙烯酸丁酯/丙烯腈共混物

[0141] 在实施例 26-28 中,配制并测试包含变化量的 VAE4 和可商购的苯乙烯/丙烯酸丁酯/丙烯腈分散体的纸涂布组合物。用于测试配制剂的 VAE 共聚物和第二聚合物的相对量示于表 8 中。如上所述,将纸涂布组合物施用至纸板。

[0142] 如上所述,测试实施例 19-28 中制备的涂布板的光泽度,并与用非共混的涂布配制剂涂布的板比较。所得值示于表 8 中。如所显示,共混配制剂展示令人惊讶地高光泽度值,其超过对各类型第二共聚物采用 50/50 VAE/第二共聚物共混物的期望值。鉴于该出乎意料的结果,在希望高光泽度的应用中,可以优选采用小于 3:1,例如小于 2:1,和接近约 1:1 的第一共聚物与第二共聚物的摩尔比。在范围方面,对于高光泽度应用,第一共聚物与第二共聚物的摩尔比可以是 0.1:1 至 3:1,例如 0.25:1 至 2:1 或 0.5:1 至 1.5:1。

表 8
实施例 19-28 的光泽度结果

实施例	% VAE 4 ¹	测试光泽度	期望光泽度
VAE、苯乙烯/丙烯酸丁酯共混物			
[0143] 19 (Comp.)	0	42.83	N/A
20	50	44.57	42.38
21	75	41.52	42.16
22 (Comp.)	100	41.93	N/A
VAE、SB 共混物			
23 (Comp.)	0	39.57	N/A
24	50	42.52	40.75
25	75	40.57	41.34
22 (Comp.)	100	41.93	N/A
VAE、苯乙烯/丙烯酸丁酯/丙烯腈共混物			
26 (Comp.)	0	49.93	N/A
27	50	46.92	45.93
28	75	43.79	43.93
22 (Comp.)	100	41.93	N/A

[0144] ¹ 剩余的**第二聚合物**

[0145] 实施例29-41: 纸板上的各种VAE共聚物与SA共聚物的共混物

[0146] 在实施例29-41中, 根据表6配制并测试包含变化量VAE1、VAE2和VAE3和可商购的SA分散体(苯乙烯/丙烯酸丁酯共聚物(BASF **Acronal**®728), T_g=23°C, TS=50%, pH=7, 平均颗粒尺寸=170nm)的纸涂布组合物。用于测试配制剂中的VAE共聚物和第二聚合物的相对量示于表9中。

[0147] 将涂布组合物施用至纸板并测试IGT干燥引纸强度和Parker粗糙度(1000kPa)。所得IGT和粗糙度值示于表9和附图5和6中。如所显示, 共混配制剂展示令人惊讶且出乎意料地超过基于表9比较实施例计算的全部期望值的IGT干燥引纸值, 和令人惊讶且出乎意料地低于全部期望值的粗糙度值。

表 9
实施例 29-41 的 IGT 和粗糙度值

实施例	% VAE 1 ¹	测试 IGT	期望 IGT	测试粗糙度	期望粗糙度
29 (Comp.)	0	301.7	N/A	2.47	N/A
30	25	363.6	315.6	2.24	2.42
31	50	370.1	329.4	2.22	2.38
32	75	365.7	343.3	2.23	2.33
33 (Comp.)	100	357.1	N/A	2.28	N/A
	% VAE 2 ¹	测试 IGT	期望 IGT	测试粗糙度	期望粗糙度
[0148] 29 (Comp.)	0	301.7	N/A	2.47	N/A
34	25	324.6	303.3	2.05	2.31
35	50	329.3	304.9	1.96	2.16
36	75	314.6	306.5	1.92	2.00
37 (Comp.)	100	308.1	N/A	1.84	N/A
	% VAE 3 ¹	测试 IGT	期望 IGT	测试粗糙度	期望粗糙度
29 (Comp.)	0	301.7	N/A	2.47	N/A
38	25	392.9	310.7	2.02	2.33
39	50	363.9	319.7	1.88	2.19
40	75	334.4	328.7	1.86	2.04
41 (Comp.)	100	337.7	N/A	1.90	N/A

[0149] ¹ 剩余的**苯乙烯/丙烯酸丁酯共聚物**

[0150] 实施例42-54: 纸板上的各种VAE共聚物与SB的共混物

[0151] 在实施例42-54中, 根据表6配制并测试包含变化量VAE1、VAE2和VAE3和可商购的SB分散体(Dow620:65/35苯乙烯/丁二烯, TS=50%, pH=6, 平均颗粒尺寸=170nm)的纸涂布组合物。用于测试配制剂中的VAE共聚物和第二聚合物的相对量示于表10中。

[0152] 将涂布组合物施用至纸板并测试IGT干燥引纸强度和Parker粗糙度(1000kPa)。所得IGT和粗糙度值示于表10和附图7和8中。如所显示, 共混配制剂中的数种展示令人惊讶且出乎意料地超过基于表10比较实施例计算的期望值的IGT干燥引纸值, 和令人惊讶且出乎意料地低于期望值的粗糙度值。

表 10
实施例 42-54 的 IGT 和粗糙度值

实施例	% VAE 1 ¹	测试 IGT	期望 IGT	测试粗糙度	期望粗糙度
42 (Comp.)	0	353.9	N/A	2.25	N/A
43	25	389.4	354.7	2.47	2.26
44	50	348.2	355.5	2.45	2.27
45	75	327.2	356.3	2.37	2.27
46 (Comp.)	100	357.1	N/A	2.28	N/A
实施例	% VAE 2 ¹	测试 IGT	期望 IGT	测试粗糙度	期望粗糙度
[0153] 42 (Comp.)	0	353.9	N/A	2.25	N/A
47	25	314.7	342.5	2.01	2.15
48	50	341.0	331.0	1.73	2.05
49	75	327.9	319.6	1.95	1.94
50 (Comp.)	100	308.1	N/A	1.84	N/A
实施例	% VAE 3 ¹	测试 IGT	期望 IGT	测试粗糙度	期望粗糙度
42 (Comp.)	0	353.9	N/A	2.25	N/A
51	25	341.0	349.9	2.13	2.16
52	50	383.0	345.8	1.96	2.08
53	75	344.3	341.8	1.90	1.99
54 (Comp.)	100	337.7	N/A	1.90	N/A

[0154] ¹剩余的SB共聚物

[0155] 实施例55-59:纸板上的VAE、SBA共混物

[0156] 在实施例55-59中,根据表6配制并测试含变化量VAE4和可商购的SBA分散体(Omnova9203,TS=50%,pH=7,Tg=13°C,平均颗粒尺寸=150nm)的共混物的纸涂布组合物。用于测试配制剂中的VAE共聚物和第二聚合物的相对量示于表11中。

[0157] 将涂布组合物施用至纸板并测试光泽度和(Hunter)亮度。所得值示于表11和附图9和10中。如所显示,共混配制剂展示令人惊讶且出乎意料地超过实质上全部基于表11比较实施例计算的期望值的光泽度和亮度值。

表 11
实施例 55-59 的光泽度和亮度结果

实施例	% VAE 4 ¹	测试光泽度	期望光泽度	测试亮度	期望亮度
[0158] 55 (Comp.)	0	34.6	N/A	86.41	N/A
56	25	35.9	34.9	87.20	86.54
57	50	36.4	35.2	87.06	86.67
58	75	35.3	35.5	87.12	86.80
59 (Comp.)	100	35.8	N/A	86.93	N/A

[0159] ¹剩余的SBA第二聚合物

[0160] 实施例60-64:外部交联剂对SIWA的影响

[0161] 在实施例60-64中,根据表12配制并测试含变化量的VAE1和可商购的SB分散体(Dow620)的共混物的纸涂布组合物,其含和不含外部交联剂(10%AZC)。将涂布组合物施用至纸板并测试SIWA值。所得值示于表12中。如所显示,与含和不含交联剂的单独(非共混)的配制剂相比,具有外部交联剂的共混配制剂展示令人惊讶地高SIWA值。

表 12
含和不含 AZC 的 SIWA 值
实施例 60-64

[0162]	实施例	% VAE 1 ¹	% AZC	SIWA
	60 (Comp.)	0	0	97.25%
	61 (Comp.)	100%	0	98.21%
	62 (Comp.)	100%	10%	96.50%
	63	50%	0	97.22%
	64	50%	10%	99.10%

[0163] ¹剩余的SB第二聚合物

[0164] 虽然本公开的示例性实施方式已加以详细描述,但应理解本领域技术人员将明了且能容易地进行各种其它修饰,而不背离本公开的主旨和范围。因此,不期望将所附权利要求的范围局限于实施例和本文的描述,而是权利要求应解释为涵盖本公开中所含可专利创新的全部特征,包括会被本公开所涉领域的技术人员视为等同的全部特征。

亮度
实施例14-18

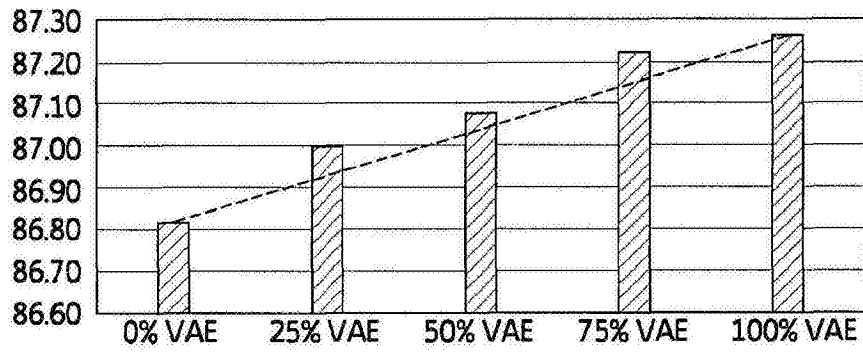


图1

粗糙度
实施例14-18

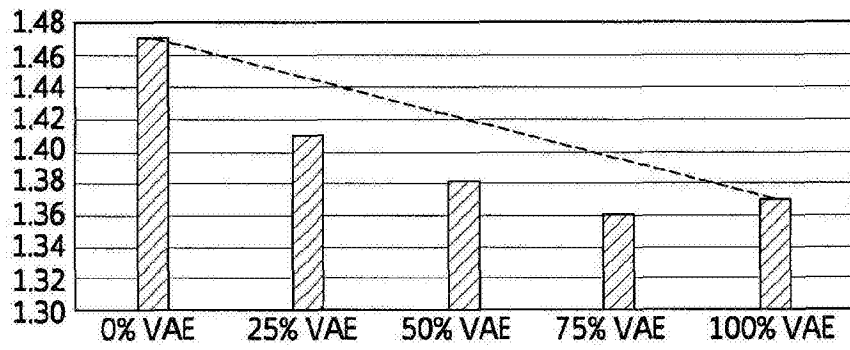


图2

IGT引纸(干燥)
实施例19-22

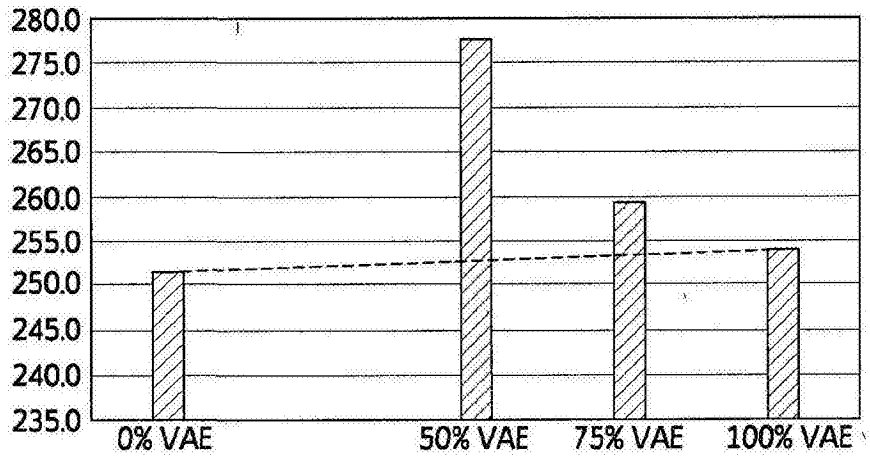


图3

粗糙度
实施例19-22

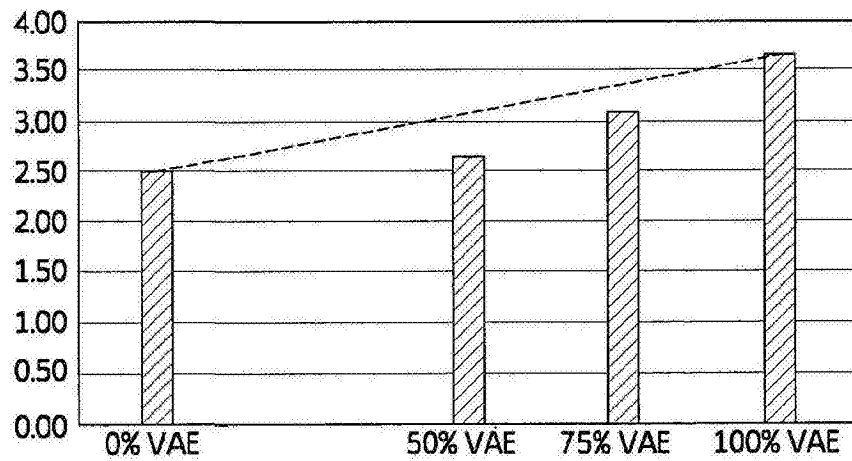


图4

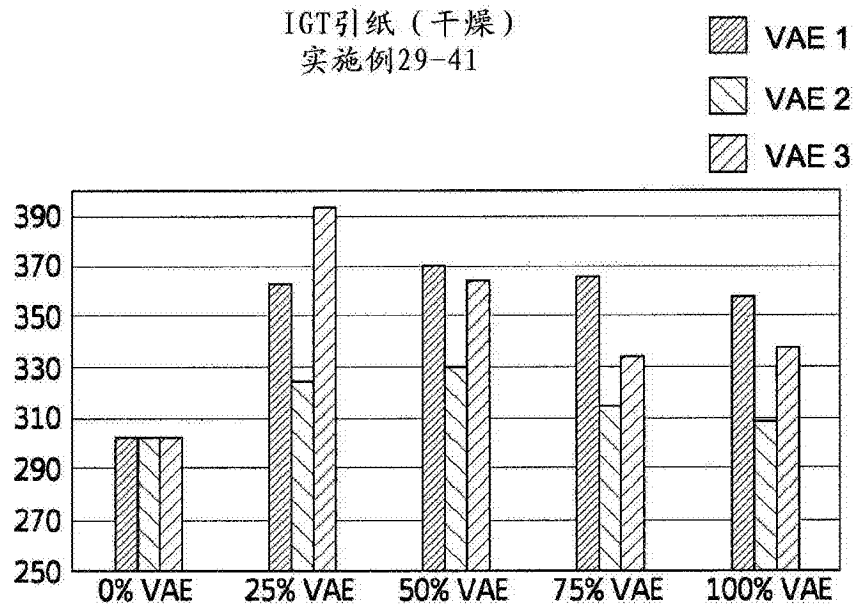


图5

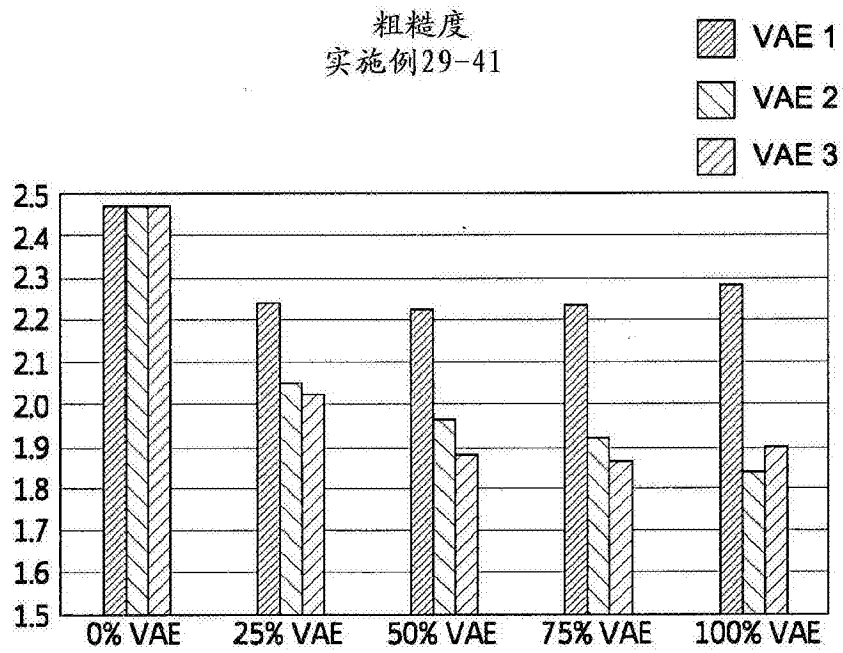


图6

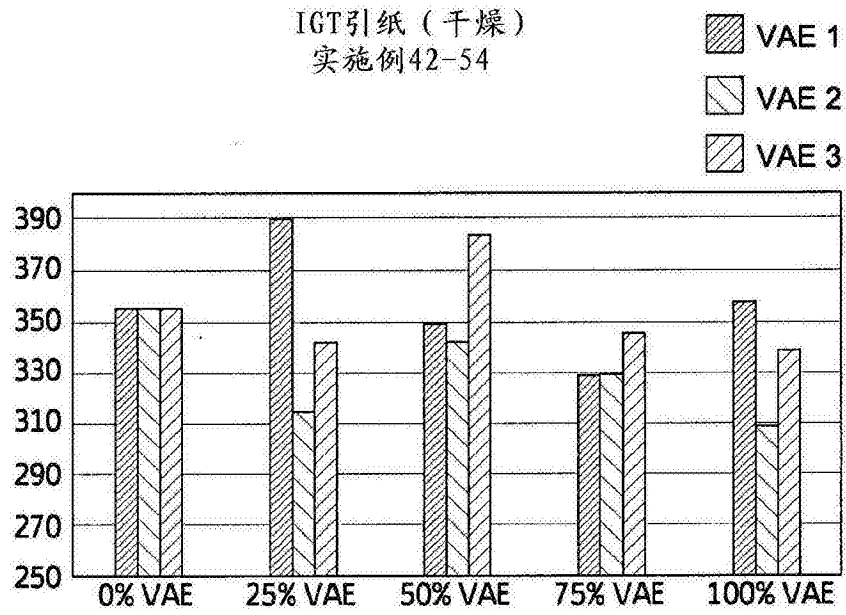


图7

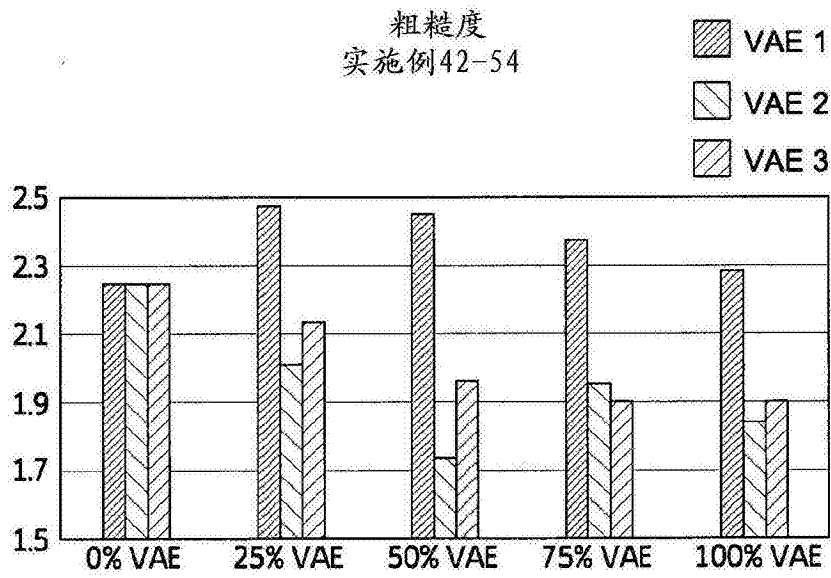


图8

光泽度
实施例55-59

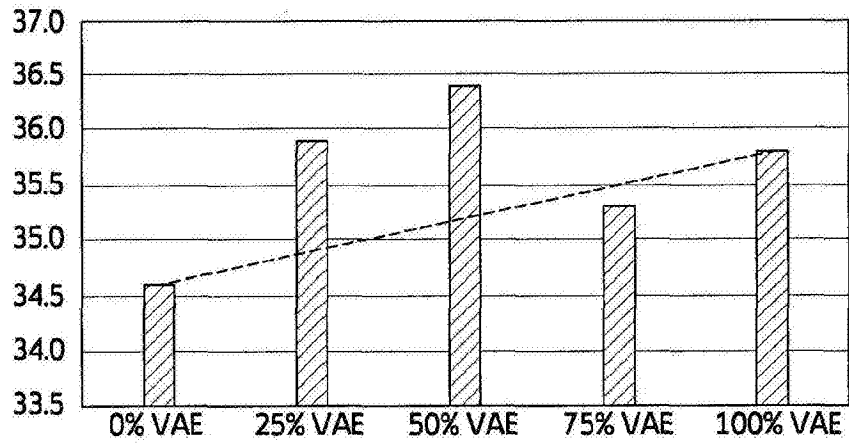


图9

亮度
实施例55-59

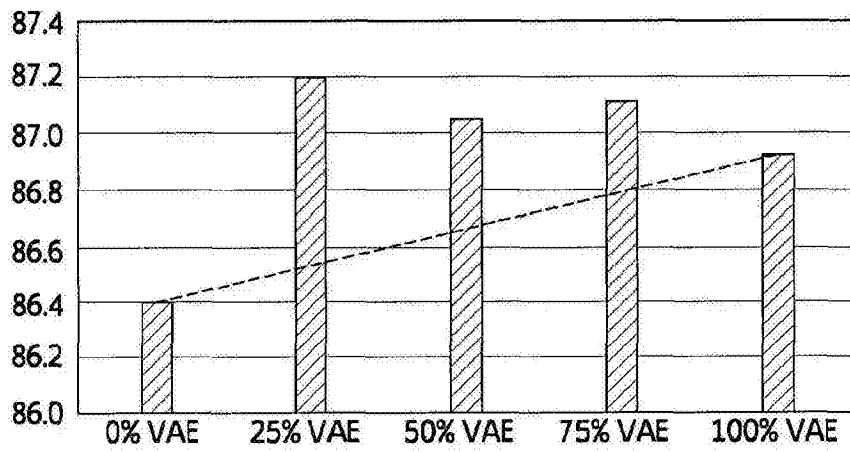


图10