



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105713271 B

(45)授权公告日 2020.04.24

(21)申请号 201510898393.7 *C08L 23/08*(2006.01)

(22)申请日 2015.12.08 *C08L 23/06*(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号 *C08L 1/28*(2006.01)  
 申请公布号 CN 105713271 A *C08L 33/08*(2006.01)

(43)申请公布日 2016.06.29 *C08K 5/11*(2006.01)

(30)优先权数据 *C08K 5/17*(2006.01)  
 62/095875 2014.12.23 US *C09D 123/00*(2006.01)

(73)专利权人 陶氏环球技术有限责任公司 *C09D 123/26*(2006.01)  
 地址 美国密歇根州 *C09D 123/08*(2006.01)

(72)发明人 M·克里姆斯 D·L·马洛特基 *C09D 123/06*(2006.01)  
 J·D·罗米克 *C09D 101/28*(2006.01)

*C09D 133/08*(2006.01)

*C09D 7/63*(2018.01)

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 311100  
 代理人 陈哲锋 胡嘉倩

(56)对比文件  
 CN 102585376 A,2012.07.18,  
 CN 102391536 A,2012.03.28,  
 CN 102391524 A,2012.03.28,

(51)Int.Cl.  
*C08L 23/00*(2006.01)  
*C08L 23/26*(2006.01)

审查员 韦腾  
 权利要求书1页 说明书15页

(54)发明名称 :1范围内。

用于制造高蒸汽运输疏水性涂层的聚烯烃分散液组合物

(57)摘要

本发明提供用于水蒸汽可渗透疏水性涂层的组合物,其包含以下的掺合物:(i)一种或多种大粒径聚烯烃的第一聚烯烃分散液,所述大粒径聚烯烃的熔点是至少95℃并且平均粒径是1微米到5微米,并且含有挥发性碱和14到40个碳原子的长链线性羧酸分散剂;和(ii)一种或多种聚合物的成膜第二分散液,所述聚合物的平均粒径是0.1微米到1.0微米,选自熔点是50℃到90℃进一步含有至少部分中和的含烯烃分散剂的一种或多种聚烯烃、进一步含有沸点是250℃或更高的塑化剂并且含有至少部分中和的含烯烃分散剂的一种或多种烷基纤维素以及Tg是0到60℃的一种或多种丙烯酸乳液聚合物,其中所述第一聚烯烃分散液与所述第二分散液的粒径比在3:1到29

CN 105713271 B

1. 一种组合物,其包含以下的掺合物:(i)一种或多种大粒径聚烯烃的第一聚烯烃分散液,所述大粒径聚烯烃的熔点是至少95°C,并且平均粒径是1微米到5微米,并且含有挥发性碱和14到40个碳原子的长链线性羧酸分散剂;和(ii)一种或多种聚合物的成膜第二分散液,所述聚合物的平均粒径是0.1微米到1.0微米,含量为10wt%到30wt%,以基于所述组合物全部重量的固体计,所述平均粒径为0.1微米到1.0微米的一种或多种聚合物是熔点为50°C到90°C的一种或多种聚烯烃,所述第二分散液进一步含有至少部分中和的含烯烃分散剂,其中在第一聚烯烃分散液与所述第二分散液的所述掺合物中,所述第一聚烯烃分散液与所述第二分散液的粒径比在3:1到29:1范围内,

所述大粒径聚烯烃选自聚烯烃弹性体、聚乙烯、乙烯-丙烯共聚物、聚丙烯以及其混合物,

熔点为50-90°C的聚烯烃包括聚烯烃塑性体,

所述第一聚烯烃分散液包括最高达20重量%的熔点为105-220°C的改性聚烯烃,所述改性聚烯烃选自酸官能化聚丙烯和酸官能化聚乙烯均聚物,

所述至少部分中和的含烯烃分散剂包括含10wt%到25wt%的含酸基的共聚单体的乙烯-丙烯酸和乙烯-甲基丙烯酸共聚物,以用于制造含烯烃分散剂的单体的总重量计,

所述第一聚烯烃分散液中的分散剂的含量为5-20重量%,以所述第一聚烯烃分散液的总固体计,

所述部分中和的含烯烃分散剂的含量为6-30重量%,以所述第二分散液的总固体计。

2. 如权利要求1所述的组合物,其中熔点为50-90°C的聚烯烃包括低密度聚乙烯、线性低密度聚合物、线性超低密度聚乙烯或其混合物。

3. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述第一聚烯烃分散液中的所述一种或多种聚烯烃的所述熔点在95°C到180°C范围内。

4. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述一种或多种聚合物的第二分散液的量在10wt%到27.5wt%范围内。

5. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述第二分散液中的所述一种或多种聚合物的所述平均粒径在0.12微米到0.7微米范围内。

6. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述第二分散液中的所述一种或多种聚合物的熔点在60°C到90°C范围内。

7. 根据权利要求1所述的组合物,其进一步包含一种或多种颜料、填充剂或增量剂。

8. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述(i)第一聚烯烃分散液含有长链线性羧酸作为分散剂,所述长链线性羧酸是线性脂肪酸。

9. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述(i)第一聚烯烃分散液中的所述一种或多种聚烯烃中的每一个的熔点比所述成膜第二分散液中的所述一种或多种聚合物中的每一个的熔点高至少20°C。

## 用于制造高蒸汽运输疏水性涂层的聚烯烃分散液组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及用于涂层中并且包含大粒径第一聚烯烃分散液和小粒径成膜第二分散液聚合物的水性聚烯烃分散液掺合物。

### 背景技术

[0002] 疏水性涂层和膜已经提议用于多种用途,包括包装和建筑物建造应用。呈塑料膜、塑料袋、塑料包裹以及涂布纸或涂胶纸形式的包装通常制成疏水性以确保湿强度并且以使呈液体水形式的非所需水分自身留在包装外。然而,在形成疏水性涂层方面的先前努力已经产生在所得涂层中提供不适当孔隙率以允许在涂层中的高蒸汽运输率的组合物。因此,在产品(如蔬菜或水果)的包装将阻挡水的情况下,其还将锁住水分并且从而促进产品的腐烂。在建造中,由涂层形成的建筑物包裹、涂层以及膜可以提供空气障壁;然而,允许水分穿过其的这类涂层和膜同样可以吸收水分,引起涂层或膜膨胀。因此,仍然需要形成蒸汽可渗透涂层或膜并且是真正地疏水性并且阻止水膨胀的组合物。

[0003] 小鸟(Kotori)等人的美国专利第8,394,884号公开用于制造罐涂层的聚烯烃分散液的掺合物。小鸟掺合组合物寻求耐化学性并且在涂层中提供疏水性而无针孔或气泡。然而,小鸟聚烯烃分散液掺合物中的小粒子填充由聚烯烃分散液掺合物中的大粒子产生的孔。这确保由小鸟组合物制成的膜或涂层不允许疏水性涂层或膜中的可接受的蒸汽运输率。

[0004] 本发明人已经努力解决提供允许提供高水蒸汽运输率(MVTR)的涂层或膜的提供,同时提供疏水性表面以抑制液体水渗透到涂层或膜中或经由涂层或膜渗透的组合物的问题。

### 发明内容

[0005] 1. 根据本发明,组合物包含以下的掺合物:(i)一种或多种大粒径聚烯烃的第一聚烯烃分散液,所述大粒径聚烯烃的熔点是95°C到180°C或至少100°C,优选地120°C到160°C并且平均粒径是1微米到5微米,或优选地1微米到3微米,并且含有挥发性碱和14到50个碳原子,或优选地16到36个碳原子的长链线性羧酸分散剂;和(ii)一种或多种聚合物的成膜第二分散液,所述聚合物的平均粒径是0.1微米到1.0微米,优选地0.12微米到0.7微米,或更优选地0.12微米到0.5微米,选自作为固体10wt%到40wt%,或优选地10wt%到30wt%的量的熔点是50°C到90°C,优选地65°C到80°C,具有至少部分中和的含烯烃分散剂(如烯烃-羧酸共聚物)的一种或多种聚烯烃;作为固体不大于7.5wt%的量的进一步含有沸点是250°C或更高,或优选地300°C或更高的塑化剂(如癸二酸二丁酯)并且含有至少部分中和的含烯烃分散剂或脂肪酸的一种或多种烷基纤维素;以及作为固体不大于17.5wt%的量的Tg是0到60°C,或优选地50°C或更小的一种或多种丙烯酸乳液聚合物,其中在第一聚烯烃分散液和第二分散液的掺合物中,第一聚烯烃分散液与第二分散液的粒径比在3:1到29:1,优选地,15:1到25:1范围内。

[0006] 2. 根据以上1的组合物,其进一步包含一种或多种颜料(如TiO<sub>2</sub>)、填充剂或增量剂(如碳酸钙、硅酸盐或二氧化硅)。

[0007] 3. 根据以上1或2的组合物,其中(i)第一聚烯烃分散液包含具有14到40个碳原子,优选地,16到36个碳原子的长链线性羧酸,如线性脂肪酸。

[0008] 4. 根据以上1、2或3的组合物,其中(i)第一聚烯烃分散液包含聚烯烃弹性体、高密度聚乙烯、乙烯-丙烯共聚物、聚丙烯以及烯烃嵌段共聚物。

[0009] 5. 根据以上1、2、3或4的组合物,其中(ii)第二分散液聚合物是聚烯烃并且包含聚烯烃塑性体、线性低密度聚乙烯以及乙烯-C<sub>4</sub>到C<sub>12</sub>烯烃共聚物。

[0010] 6. 根据以上1、2、3、4或5的组合物,其中(i)第一聚烯烃分散液进一步包含酸官能改性聚烯烃,优选地,顺丁烯二酸酐聚烯烃共聚物或顺丁烯二酸酐改性的聚乙烯蜡。

[0011] 7. 根据以上1、2、3、4、5或6的组合物,其中(i)第一聚烯烃分散液中的一种或多种聚烯烃中的每一个的熔点比成膜第二分散液中的一种或多种聚合物中的每一个的熔点高至少20°C,或优选地至少30°C,或优选地至少40°C。

[0012] 8. 根据以上1、2、3、4、5、6或7中的任一个的组合物,其中(i)第一聚烯烃分散液中的长链线性羧酸分散剂的量在以第一聚烯烃分散液的总固体计5wt%到20wt%,或优选地5wt%到17wt%范围内。

[0013] 9. 根据以上1、2、3、4、5、6、7或8中的任一个的组合物,其中(ii)第二分散液包含一种或多种聚烯烃或烷基纤维素并且至少部分中和的含烯烃分散剂或脂肪酸的量(在烷基纤维素的情况下)在以第二分散液的总固体计6wt%到30wt%,或优选地7.5wt%到26wt%范围内。

[0014] 10. 根据以上1、2、3、4、5、6、7、8或9中的任一个的组合物,其中(ii)第二分散液包含烷基纤维素分散液并且塑化剂的量在以第二分散液的总固体计5wt%到20wt%,或优选地7wt%到17wt%范围内。

[0015] 11. 一种衬底上的涂层或膜,其由以上1到10中的任一个的组合物制成。

[0016] 12. 一种制造以上1到10中的任一个的组合物方法,其包含组合一种或多种第一聚烯烃分散液和一种或多种成膜第二分散液。

## 具体实施方式

[0017] 除非另外指示,否则所有温度和压力单位是室温和标准压力(STP)。

[0018] 所有包含圆括号的短语都表示所包括的括号中的物质和其不存在中的任一者或两者。举例来说,在替代方案中短语“(甲基)丙烯酸酯”包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。

[0019] 所列举的所有范围都是包括性的并且可组合。举例来说,0.1微米到1.0微米,优选地0.12微米到0.7微米,或更优选地0.12微米到0.5微米的平均粒径的公开将包括0.1微米到1.0微米、0.1微米到0.15微米、0.1微米到0.7微米、0.12微米到1.0微米、0.5微米到1.0微米、0.7微米到1.0微米或0.1微米到0.5微米或优选地0.12微米到0.7微米、0.5微米到0.7微米或更优选地0.12微米到0.5微米的平均粒径。

[0020] 如本文所用,除非另外指示,否则术语“平均粒径”意思指如使用库尔特(Coulter) LS 13 320粒径分析器(加利福尼亚州布雷亚的贝克曼库尔特公司(Beckman Coulter, Brea, California))根据制造商的建议程序经由激光散射测定的体积平均粒径。

[0021] 如本文所用,术语“玻璃转化温度”或“T<sub>g</sub>”或“测量的T<sub>g</sub>”指如通过差示扫描量热法(DSC)测定的聚合物的中点玻璃转化温度,所述差示扫描量热法从-150°C扫描到150°C同时使温度以重叠在以2.00°C/min缓变速率达到150.00°C的常规线性加热缓变上的正弦调制(振荡)图案缓慢变化,采用热流对比温度转化中的中点作为T<sub>g</sub>值。

[0022] 如本文所用,术语“熔融指数”意思指根据ASTM D-1238(2013)测定的值。熔融指数值定义为在柱塞负荷下在对于聚乙烯聚合物190°C和2.16kg负荷和对于聚丙烯聚合物230°C和2.16kg下以dg/min(或g/10min)计的穿过加热注射器的聚合物熔体的量。对于烯烃共聚物,如果超过50wt%的共聚物包含呈聚合形式的丙烯,那么将使用聚丙烯熔融指数测试。如本文所用,术语“熔点”意思指通过DSC方法使用10°C/min的缓变速率测定的值。

[0023] 如本文所用,术语“固体”指第一聚烯烃分散液、第二成膜分散液、分散剂和稳定剂和(当存在时)颜料、填充剂或增量剂和任何不在本发明组合物的使用条件下挥发的添加剂的固体的组合物中的wt%。举例来说,水、在本发明组合物的使用条件下挥发的添加剂,如聚结剂和溶剂或碱,如氨或低级烷基胺不被认为是固体。

[0024] 如本文所用,术语“实质上不含表面活性剂、硬碱或分散剂”意思指这类材料的总固体量以组合物的总固体计在1200ppm或更小,或优选地500ppm或更小的范围内。

[0025] 如本文所用,术语“挥发性碱”意思指在标准压力下在室温到200°C的温度下挥发的碱。

[0026] 如本文所用,术语“wt%”指重量%。

[0027] 通过使用两种聚合物分散液或优选地两种聚烯烃分散液并且通过调节这两种分散液的比例,本发明人已经制造提供相对于未涂布衬底(纸)的高蒸汽运输率同时维持极疏水性表面的涂层。本发明组合物组合用脂肪酸分散剂和酸官能改性聚烯烃稳定的较大平均粒径聚烯烃分散液与用含烯烃分散剂稳定的较小平均粒径聚合物分散液,例如聚烯烃分散液。含烯烃分散剂提供用于第二分散液聚合物组合物的胶体稳定性,同时不提供这么多分散剂以至于其填充第一聚烯烃分散液粒子之间的孔隙。第二分散液聚合物在远低于第一聚烯烃分散液的熔点的温度下熔融以使得其提供粘结强度,而且在于90°C下固化膜之后维持开孔涂层结构。

[0028] 本发明组合物适用于制造具有足够孔隙率/渗透性以具有高蒸汽运输率,同时维持涂层的疏水性的涂层。根据本发明,所选聚烯烃分散液、在掺合物中的比例以及粒径比确保在由所得组合物制成的涂层中保持足够孔隙率。

[0029] 第一聚烯烃分散液包含熔点是至少90°C和至多180°C,或优选地至少110°C或优选地至少120°C的一种或多种聚烯烃的水性聚烯烃分散液。

[0030] 第一聚烯烃分散液的平均粒径是1微米到5微米。

[0031] 第一聚烯烃分散液可以包含具有必需的1微米到5微米平均粒径并且熔点是至少90°C或在本发明组合物的熔点以下的最大使用温度的任何聚烯烃。举例来说,适合的聚烯烃可以是乙烯聚合物、丙烯聚合物、丙烯/乙烯共聚物以及其组合。适合的第一聚烯烃分散液聚合物可以包括高密度聚乙烯(HDPE)、聚丙烯、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物以及烯烃嵌段共聚物,如乙烯-丁烯和乙烯辛烯嵌段共聚物。

[0032] 除非另外说明,否则第一聚烯烃分散液中的具有必需的1微米到5微米平均粒径并且熔点是至少90°C的聚烯烃还不具有反应性极性基团。

[0033] 用于制造第一聚烯烃分散液的分散剂实质上不含任何聚合分散剂。分散剂可以是具有14到40个碳原子,或优选地16到36个碳原子的长链脂肪酸,如Unicid™ 350分散剂或二十二烷(C<sub>22</sub>)酸。

[0034] 第一聚烯烃分散液中的分散剂实质上不含将降低涂层的孔隙率的酸官能改性聚烯烃分散剂。

[0035] 适合的乙烯聚合物可以选自由以下组成的群组:聚乙烯、乙烯共聚物以及其组合。示例性乙烯聚合物也可以包括均匀聚合物,如例如美国专利第3,645,992号中所描述;高密度聚乙烯(HDPE),如例如美国专利第4,076,698号中所描述;均匀支化、线性乙烯/丙烯共聚物;均匀支化、实质上线性乙烯/丙烯聚合物,其可以例如通过美国专利第5,272,236和5,278,272号中所公开的方法和高压制备。乙烯聚合物的熔点应是90°C到180°C。

[0036] 可获得的乙烯聚合物和丙烯/乙烯共聚物包括(但不限于)可以VERSIFY™ DP-4000.01获得的聚合物;VERSIFY™ 4200、VERSIFY™ 4000、VERSIFY™ 3200、VERSIFY™ 3000以及VERSIFY™ 3300聚合物(密歇根州米德兰的陶氏化学公司(The Dow Chemical Company, Midland, MI))、ENGAGE™ 8407聚合物(陶氏)、INFUSE™ 9807聚合物(陶氏);Vistamaxx™含丙烯的弹性体(德克萨斯州休斯顿的埃克森美孚化学(ExxonMobil Chemical, Houston, TX));市售高密度聚乙烯,如(但不限于)DMDA-8007NT 7(熔融指数8.3,密度0.965)、DMDC-8910 NT 7(熔融指数10,密度0.943)、DMDA-1210 NT 7(熔融指数10,密度0.952)、HDPE 17450N(熔融指数17、密度0.950)、DMDA-8920 NT 7(熔融指数20、密度0.954)、DMDA 8940 NT 7(熔融指数44,密度0.951)、DMDA-8950 NT 7(熔融指数50,密度0.942)、DMDA-8965-NT 7(熔融指数66,密度0.952),DMDA-8940 HDPE(熔融指数是大约40-48g/10min),所有都来自陶氏化学公司。

[0037] 适合的丙烯聚合物可以包括(但不限于)6D43聚丙烯(宾夕法尼亚州费城的布拉斯科(Braskem, Philadelphia, PA))。一般来说,丙烯聚合物具有实质上等规丙烯序列。“实质上等规丙烯序列”意思指如通过<sup>13</sup>C NMR测量,所述序列具有大于0.85;在替代方案中,大于0.90;在另一个替代方案中,大于0.92;并且在另一个替代方案中,大于0.93的等规三单元组(mm)。等规三单元组在所属领域中众所周知并且描述于例如美国专利第5,504,172号和国际公开第W0 00/01745号中,其指的是就通过<sup>13</sup>C NMR光谱测定的共聚物分子链中的三单元组单元来说的等规序列。

[0038] 适用于成膜第二分散液的聚合物可以是选自熔点是60°C到95°C,优选地65°C到90°C的聚烯烃;烷基纤维素以及T<sub>g</sub>是0到55°C的丙烯酸乳液聚合物的任何,其中在第一聚烯烃分散液与第二分散液的掺合物中,第一聚烯烃分散液与第二分散液的粒径比在3:1到29:1,优选地15:1到25:1范围内。

[0039] 成膜第二分散液聚合物中的分散液包含一种或多种低熔点聚合物,如聚烯烃分散液,如低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、乙烯辛烯共聚物、乙烯-C<sub>4</sub>到C<sub>12</sub>烯烃共聚物。

[0040] 成膜第二分散液用羧酸官能烯烃共聚物分散剂,如乙烯/丙烯酸共聚物,如可以Primacor™ 5980i或Primacor™ 5990i共聚物(陶氏化学)获得的那些稳定。

[0041] 用于成膜第二分散液的适合聚合物可以包括例如非均匀支化的线性低密度聚乙烯(LLDPE);非均匀支化的线性超低密度聚乙烯(ULDPE);均匀支化、线性乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物;均匀支化、实质上线性乙烯/ $\alpha$ -烯烃聚合物,其可以例如通过美国专利第5,272,236和5,

278,272号中所公开的方法制备;以及高压、自由基聚合的乙烯聚合物和共聚物,如低密度聚乙烯(LDPE)或乙烯乙酸乙烯酯聚合物(EVA)。适合的聚合物的其它实例包括(但不限于)乙烯丙烯酸乙酯共聚物、乙烯丙烯酸甲酯、乙烯丙烯酸丁酯以及其组合。

[0042] 适用于第二分散液中的丙烯酸乳液聚合物是玻璃转化温度如通过DSC测定是0°C到适合聚烯烃的熔点上限,或55°C的任何。这类聚合物可以通过在热(例如过硫酸盐)或氧化还原起始剂(例如过氧化物-亚硫酸氢盐)存在下常规水性乳液聚合任何乙烯基单体或甲基丙烯酸烷基酯(如(甲基)丙烯酸C<sub>1</sub>到C<sub>18</sub>烷基酯,如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯以及甲基丙烯酸月桂酯)和以用于制造聚合物的单体的总重量计0.1wt%到5wt%的烯系不饱和羧酸(如丙烯酸、甲基丙烯酸、顺丁烯二酸以及衣康酸)来形成。

[0043] 用于第二分散液的适合烷基纤维素可以是C<sub>1</sub>到C<sub>4</sub>烷基纤维素(包括乙基纤维素和甲基纤维素)中的任一种。

[0044] 根据本发明,第二分散液中的含烯烃分散剂可以是具有含羧酸的共聚单体或共反应物的任何烯烃共聚物。

[0045] 含烯烃分散剂可以是外部稳定剂。以第二分散液的总固体重量计,第二分散液包括最多30wt%的含烯烃分散剂。优选地,含烯烃分散剂的量受到限制以使得第二分散液可以形成涂层或膜同时仍产生多孔涂层或膜。

[0046] 含烯烃分散剂的酸值可以等于或大于100、大于110或甚至大于140并且最多210。含烯烃分散剂可以包括一种或多种极性聚烯烃,例如具有极性基团作为共聚单体或接枝单体。酸值(当通过滴定法测量时中和酸官能团所需的以mg KOH/g聚合物计的KOH的量)可以根据ASTM D-1386(2010)测量。

[0047] 含烯烃分散剂的实例包括(但不限于)以用于制造含烯烃分散剂的单体的总重量计,包含10wt%到25wt%的含酸基的共聚单体的乙烯-丙烯酸和乙烯-甲基丙烯酸共聚物。这类含烯烃分散剂的实例包括可以商标PRIMACOR™(如PRIMACOR™5980i或PRIMACOR™5990i,两者都可购自陶氏化学公司)、NUCREL™聚合物(特拉华州威明顿的杜邦公司(E.I.DuPont de Nemours,Wilmington,DE)以及ESCOR™聚合物(埃克森美孚化学公司)获得并且描述在美国专利第4,599,392、4,988,781以及5,938,437号中的那些。

[0048] 本发明的第一聚烯烃分散液可以包括最多约20wt%,或优选地最多15wt%的具有105°C或更高,或优选地115°C或更高并且最多220°C的熔点的任何改性聚烯烃。举例来说,改性聚烯烃可以选自由以下组成的群组:酸官能化聚丙烯、酸官能化聚乙烯均聚物、已经用羧酸基改性的共聚物、已经用酸酐基团改性的共聚物以及其组合。其它适合的改性聚烯烃可以包括接枝共聚物和/或嵌段共聚物,如丙烯-顺丁烯二酸酐接枝共聚物。可以改性聚合物的基团的实例包括(但不限于)酸酐、羧酸、羧酸衍生物、伯胺和仲胺、羟基化合物、噁唑啉、环氧化物以及其组合。

[0049] 可以改性聚合物的基团的特定实例包括(但不限于)不饱和环状酸酐和其脂肪族二酯和二酸衍生物。举例来说,顺丁烯二酸酐和选自以下的化合物:顺丁烯二酸C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>直链和支链二烷基酯、反丁烯二酸C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>直链和支链二烷基酯、衣康酸酐、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>直链和支链衣康酸二烷基酯、顺丁烯二酸、反丁烯二酸、衣康酸以及其组合。

[0050] 改性聚烯烃的酸值可以是10到60、小于50或超过20。酸值可以通过ASTM D-1386(2010)测定。酸值可以指当通过滴定法测量时中和酸官能团所需的以mg KOH/g聚合物计的

KOH的量。或者,官能度%可以通过傅里叶变换红外光谱法(Fourier Transform Infrared Spectroscopy;FTIR)测定。

[0051] 改性聚烯烃的特定实例可以包括例如顺丁烯二酸酐官能化聚乙烯、聚丙烯、乙烯和丙烯的共聚物以及其组合。实例包括(但不限于)顺丁烯二酸酐官能化聚乙烯,如高密度聚乙烯,也可以使用顺丁烯二酸酐官能化聚乙烯共聚物、三元共聚物和掺合物。顺丁烯二酸酐官能团可以通过接枝或其它反应方法并入聚合物中。当接枝时,顺丁烯二酸酐并入含量通常低于以聚合物的重量计的3重量%。适合的改性聚烯烃的市售实例包括(但不限于)来自科莱恩公司(Clariant Corporation)的以商标名LICOCENE™或LICOLUBE™出售的聚合物,如LICOCENE™ 6452(例如LICOCENE™ PP MA 6452)和LICOCENE™ 4351(例如LICOCENE™ PE MA 4351);以商标名A-C™性能添加剂出售的聚合物(新泽西州莫瑞斯镇的霍尼韦尔公司(Honeywell Corporation, Morristown, NJ)),如AC575™(其是乙烯顺丁烯二酸酐共聚物)和AC-392™和AC-395™(其是高密度氧化聚乙烯);以及EPOLENE™聚合物(德克萨斯州休斯顿的华美化学公司(Westlake Chemical Company))。市售顺丁烯二酸酐官能化聚乙烯的实例尤其包括可以商标AMPLIFY™(陶氏化学公司)获得的那些,如AMPLIFY™ GR-204聚合物。

[0052] Amplify™GR-204是经2,5-咪喃二酮改性的乙烯/己烯-1聚合物。顺丁烯二酸酐官能化聚乙烯的其它实例尤其可以商标FUSABOND™(杜邦公司),如FUSABOND™ E-100、FUSABOND™ E-158、FUSABOND™ E265、FUSABOND™ E528、FUSABOND™ E-589、FUSABOND™ M-603获得。其它顺丁烯二酸酐接枝聚乙烯聚合物、共聚物以及三元共聚物可以包括POLYBOND™(宾夕法尼亚州费城的科聚亚(Chemtura, Philadelphia, PA)),尤其如POLYBOND™ 3009和POLYBOND™ 3029;OREVAC™(宾夕法尼亚州费城的阿科玛(ARKEMA)),尤其如OREVAC™ 18510P;PLEXAR™(宾夕法尼亚州利默里克的利安德化学公司(Lyondell Chemical Company, Limerick, PA)),如PLEXAR™ PX-2049;此外可以商标YPAREX(荷兰海尔伦的帝斯曼工程塑料私人有限公司(B.V. DSM Engineering Plastics, Heerlem, The Netherlands)),如YPAREX 8305获得的等级;以及可以商标EXXELOR™,如EXXELOR™ PE 1040(弗吉尼亚州费尔法克斯的埃克森美孚化学公司)获得的聚合物。其它实例包括LOTADER™ 4210, 乙烯、丙烯酸酯以及顺丁烯二酸酐的无规三元共聚物(阿科玛)。另外,可以使用通过甲基丙烯酸缩水甘油酯官能化的聚乙烯。

[0053] 为了促进在水性介质中的分散,任何聚合物或分散剂的酸基可以部分或完全用碱中和。在中和中,使用的碱的量可以介于在摩尔基础上聚合物或分散剂中的酸基的25%到200%,或在摩尔基础上50%到165%,或50%到150%,或50%到120%范围内。

[0054] 适合的碱的实例包括挥发性碱。挥发性碱的实例包括(但不限于)N,N-二甲基乙醇胺、氨、胍、甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、异丁胺、N,N-二异丙基乙胺、吗啉、哌嗪、乙二胺以及1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷。酸基在碱挥发后,如在涂层的形成中(其中其可以帮助促进涂层粘着到衬底的面)恢复到酸形式。

[0055] 沸点低于250℃的胺可以用作碱。其它适合的碱可以包括例如胺,如单乙醇胺,或2-氨基-2-甲基-1-丙醇(AMP)。适用于本文所公开的实施例的胺可以包括二乙醇胺、三乙醇胺和TRIS AMINO™碱(伊利诺伊州布法罗格罗夫的安格斯(Angus, Buffalo Grove, IL))、NEUTROL™ TE碱(德国勒沃库森的巴斯夫(BASF, Leverkusen, DE)),以及三异丙醇胺和二异丙醇胺(陶氏化学公司)。其它适用的胺可以包括二甲胺、三甲胺、单正丙胺、丁胺、二丁胺、



三丁胺、二甲基苯甲基胺、二甲基正丙胺、N-甲醇胺、N-氨基乙基乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、单异丙醇胺、N,N-二甲基丙醇胺、2-氨基-2-甲基-1-丙醇、1,2-二氨基丙烷、三(羟甲基)-氨基甲烷、乙二胺、N,N,N',N'-四(2-羟丙基)乙二胺、3-甲氧基丙胺、亚氨基双-丙胺等。

[0056] 可以使用胺的混合物。

[0057] 碱可以是寡聚胺,例如二亚乙基三胺。

[0058] 第一聚烯烃分散液和第二分散液的水相可以是例如水;或在替代方案中,水相可以是水与一种或多种有机溶剂(例如一种或多种水可混溶溶剂或一种或多种水不可混溶溶剂)的混合物或其组合。本发明的第一聚烯烃液组合体和第二分散液组合体独立地包括以组合体的总重量计,15wt%到90wt%的水相。举例来说,水相含量可以在以组合体的总重量计,30wt%到80wt%,或35wt%到75wt%,或40wt%到70wt%的范围内。

[0059] 本发明组合体可以任选地与一种或多种交联剂,如PCT公开第WO/2011/011707号中描述的那些交联剂掺合。这些交联剂在本质上可以是有机或无机(即锌纳米粒子)的。

[0060] 本发明组合体也可以任选地在处理期间或之后与以下掺合:一种或多种添加剂或辅助聚合物,如丙烯酸乳液聚合物、乙烯基丙烯酸乳液聚合物、苯乙烯丙烯酸乳液聚合物、乙酸乙烯酯乙烯乳液聚合物中的一种或多种和其组合;一种或多种填充剂;一种或多种添加剂,如催化剂、湿润剂、消泡剂、助流剂、脱模剂、滑爽剂、防结块剂、遮掩硫染色的添加剂、颜料湿润剂/分散剂、抗沉降剂、UV稳定剂、粘着促进剂;一种或多种润滑剂,如脂肪酸酯蜡、含硅蜡、含氟蜡、聚乙烯或任何其它类似聚烯烃蜡、巴西棕榈蜡、羊毛脂蜡等;一种或多种腐蚀抑制剂,如铝和锌;一种或多种颜料,例如二氧化钛、硫酸钡、云母、碳酸钙、二氧化硅、氧化锌、磨碎玻璃、三水合铝、滑石、三氧化铋、飞灰和粘土等;一种或多种共溶剂,例如二醇、二醇醚、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯、醇、矿油精、芳香族溶剂和苯甲酸酯等;一种或多种分散剂,例如氨基醇和聚羧酸酯;一种或多种表面活性剂;一种或多种防腐剂,例如杀生物剂、杀霉剂、杀真菌剂、除藻剂以及其组合;一种或多种增稠剂,例如含有纤维素的增稠剂,如羟乙基纤维素,疏水改性碱可溶乳液(HASE增稠剂,如UCAR POLYPHOBE TR-116)和疏水改性乙氧基化氨基甲酸酯增稠剂(HEUR);或一种或多种额外中和剂,例如氢氧化物、胺、氨以及碳酸盐;任选地一种或多种溶剂或聚结剂。

[0061] 此外,本发明组合体可以与一种或多种分散液、乳液、悬浮液、胶态悬浮液等掺合。

[0062] 本发明组合体可以通过所属领域的技术人员认可的多种方法形成。一般来说,第一聚烯烃分散液和第二分散液单独形成并且接着掺合。

[0063] 任何丙烯酸乳液聚合物通过聚合形成并且从而是可以容易地与单独第一聚烯烃分散液混合或混合到其中的分散液。

[0064] 为了制造任何聚烯烃分散液或烷基纤维素分散液,可以分批、半分批或连续模式操作分散设备。用于分散的混合器的实例包括转子-定子、微流化床、高压均质机、超声波、冲击射流、考雷司叶片(Cowles blade)、行星式混合器以及熔融捏合装置,如挤压机。

[0065] 举例来说,如以上公开的任何聚烯烃或烷基纤维素聚合物和长链线性羧酸分散剂或含烯烃分散剂在挤压机中连同水相(例如水)和挥发性碱一起熔融捏合以形成分散液。或相同材料可以首先在无挥发性碱和水相的情况下混合,并且接着在水相(例如水)和挥发性碱存在下在挤压机中熔融捏合,从而形成分散液。

[0066] 分散液可以首先稀释以含有1wt%到20wt%,例如1wt%到5wt%或1wt%到3wt%

的水相并且接着随后,进一步稀释以包含大于25wt%的水相。

[0067] 进一步稀释可以经由水和/或如本文所提供的溶剂实现。

[0068] 可以使用所属领域中已知的熔融捏合装置。举例来说,使用捏合机、班拍里混合机、单螺杆挤压机或多螺杆挤压机,例如双螺杆挤压机。适合的挤压机系统的一个实例提供于名称为“挤压机螺杆(Extruder Screw)”的PCT公开W0 2011/068525中。

[0069] 用于制造根据本发明的组合物的方法不特别受限制。举例来说,将挤压机(在某些实施例中,例如双螺杆挤压机)耦合到背压调节器、熔体泵或齿轮泵。示例性实施例还提供挥发性碱或中和剂储存器(碱储存器)和初始水相储存器,其中的每一个包括泵。分别从碱储存器和初始水相储存器提供所需量的挥发性碱和初始水相。可以使用任何适合的泵,例如在240巴的压力下提供150立方厘米/分钟(cc/min)的流速的泵可以用于提供碱和初始水相到挤压机。或,液体注入泵在200巴下提供300cc/min或在133巴下提供600cc/min的流速。

[0070] 为了改进分散性,可以在预热器中预加热挥发性碱或中和剂和初始水相。

[0071] 呈球粒、粉末或片形式的任何聚烯烃或烷基纤维素聚合物(每个在以下提及为“基质聚合物”)可以从馈料机馈送到其中熔融或混合基质聚合物的挤压机入口。任何分散剂、塑化剂或改性聚烯烃也可以与聚烯烃或烷基纤维素同时经由馈料机馈送到挤压机中;或在替代方案中,分散剂可以混合到基质聚合物中,并且接着经由馈料机馈送到挤压机中。在替代方案中,分散剂可以经由在乳化区之前的入口计量到包括基质聚合物的熔融化合物中。分散剂可以与基质聚合物一起添加或分散剂单独地提供到挤压机。聚合物熔体接着从挤压机的混合与输送区传递到乳化区,在挤压机的乳化区中,通过入口从水相和碱储存器添加初始量的水相和碱。

[0072] 在制造任何分散液中,改性聚烯烃可以额外或专门添加到水相流中。

[0073] 可以在挤压机的稀释与冷却区中从水相储存器经由水相入口添加其它流体介质。通常,分散液在冷却区中稀释到至少30wt%水相。此外,稀释的混合物可以稀释任何数目的次数,直到达到所需的稀释水平。

[0074] 任何分散液可以进一步在离开挤压机之后通过使用适合热交换器冷却。

[0075] 为了减少挤压机中的蒸汽压(例如蒸气压力)积聚并且在如转子定子混合器的第二混合装置中形成聚烯烃或纤维素分散液,水相不添加到双螺杆挤压机中但实际上在熔体已经从挤压机离开并且进入第二混合装置之后添加到含有熔体的流中。

[0076] 本发明组合物可以在不使用熔融捏合挤压机的情况下形成于连续高剪切混合器中。因此,包括一种或多种液体或熔融聚合物的第一流体从适合的液体泵(例如注射泵、齿轮泵或螺杆泵)供应到连续高剪切混合器。第一流体流经第一导管并且与流经第二导管的含有连续水相的第二流体继续合并。第一和第二流体在具有挥发性碱或中和剂的分散剂、改性聚烯烃中的任一个或全部的存在下合并到分散器中。这些试剂可以添加到第一或第二流体中,或作为分离流。可以在分散器下游添加包括水相(例如水)的第三流体。调节流体的流动速率以获得具有所需量的聚合物相和固体%的分散液。分散器可以是多种连续直列式混合器,例如IKA高剪切混合器、奥克斯转子定子混合器(Oakes rotor stator mixer)、罗斯混合器(Ross mixer)、希尔巴森混合器(Silverson mixer)或离心泵中的任一种。分散器的转/分钟(rpm)设定可以用于帮助控制分散液中的分散疏水相的粒径。可以加热系统以在对于泵送适合的粘度下提供聚合物和中和剂组分。经由在过程出口附近使用背压调节器、

齿轮泵、计量泵或其它适合的装置控制压力来减少蒸汽形成。分散液可以进一步在离开分散器之后通过使用适合热交换器冷却。

[0077] 单独地,辅助聚合物分散液或乳液可以用作分散液的一部分水相。实例包括(但不限于)含有丙烯酸、环氧树脂、聚酯、聚氨基甲酸酯、聚烯烃、聚酰胺等的分散液、乳液、悬浮液、胶体悬浮液。

[0078] 在从本发明的第一聚烯烃分散液和第二分散液制备组合物期间,可以在分散液配制工艺之后将一种或多种填充剂、增量剂或颜料、一种或多种添加剂或辅助聚合物中的一个添加到聚烯烃和第二分散液。

[0079] 本发明组合物可以通过多种方法涂覆到衬底;例如经由滚涂、喷涂、粉末涂布、浸涂、电沉积涂布、印刷、洗涂、流涂、帘式涂布。

[0080] 本发明组合物也可以形成为膜,如经由降膜蒸发器或甚至经由宽狭缝挤压以形成膜。

[0081] 所得涂层的厚度可以在1微米( $\mu\text{m}$ )到250微米,例如 $2\mu\text{m}$ 或 $3\mu\text{m}$ 到 $150\mu\text{m}$ 、 $200\mu\text{m}$ 或 $250\mu\text{m}$ 的上限范围内。举例来说,聚烯烃分散液组合物可以包含 $1\mu\text{m}$ 到 $150\mu\text{m}$ 、或 $1\mu\text{m}$ 到 $200\mu\text{m}$ 、或 $1\mu\text{m}$ 到 $250\mu\text{m}$ 、或 $2\mu\text{m}$ 到 $150\mu\text{m}$ 、或 $2\mu\text{m}$ 到 $200\mu\text{m}$ 、或 $2\mu\text{m}$ 到 $250\mu\text{m}$ 、或 $3\mu\text{m}$ 到 $150\mu\text{m}$ 、或 $3\mu\text{m}$ 到 $200\mu\text{m}$ 或 $3\mu\text{m}$ 到 $250\mu\text{m}$ 。一个或多个涂层可以涂覆到衬底。

[0082] 本发明组合物可以涂覆到衬底的至少一个表面,可以经由常规干燥方法干燥以形成涂层。这类常规干燥方法包括(但不限于)风干、对流烘箱干燥、热风干燥和/或红外烘箱干燥。涂覆到衬底的至少一个表面的组合物可以例如在等于或大于成膜第二分散液的基质聚合物熔点温度的范围内的温度下干燥;或在替代方案中,其可以在小于第一聚烯烃分散液的基质聚合物熔点的范围内的温度下干燥。

[0083] 涂覆到任何衬底的组合物的温度可以升高到在等于或大于成膜第二分散液中的聚合物熔点温度的范围内的温度持续小于40分钟的时段。举例来说,涂覆到衬底的至少一个表面的组合物的温度可以升高到在等于或大于第二聚烯烃分散液中的聚烯烃熔点温度的范围内的温度持续少于20分钟,或少于5分钟,或持续0.5到300秒范围内的时段。

[0084] 在涂覆到衬底后,本发明组合物可以在室温到 $140^{\circ}\text{C}$ 范围内的温度下干燥少于40分钟,例如少于20分钟,或少于10分钟,或少于5分钟,或少于2分钟,或少于1分钟或少于20秒。举例来说,涂覆到衬底的至少一个表面的组合物可以在 $60^{\circ}\text{C}$ 到 $100^{\circ}\text{C}$ 范围内的温度下干燥少于40分钟,例如少于20分钟,或少于10分钟,或少于5分钟,或少于2分钟,或少于1分钟,或在替代方案中,涂覆到衬底的至少一个表面的组合物可以在 $100^{\circ}\text{C}$ 到 $140^{\circ}\text{C}$ 范围内的温度下干燥少于40分钟,例如少于20分钟,或少于10分钟,或少于5分钟,或少于2分钟,或少于1分钟的时段。

[0085] 适合的衬底是纸(如纸板和牛皮纸)、木材、木材复合材料(如定向刨花板)、石膏板、石材、水泥、水泥板以及其它建造衬底(如石膏板玻璃毡饰面)。

[0086] 其它适合的衬底包括无纺布、由其制成的无纺织物,如在用于身体用途的吸收物品(如尿布、止血塞以及月经用品)的外部障壁层的涂层中。“无纺布”指由天然和/或合成纤维制成的任何物品或薄片状形式,其中纤维以随机或半随机次序(即不有意排序)不论通过机械方式,如通过由针刺所引起的扭结、纺粘、水刺网、熔喷网、气流成网(干法成网)工艺和通过湿法成网工艺;和/或通过化学方式,如用聚合粘结剂处理;或通过其组合排列。纤维可

以包括纤维素塑料、黄麻、剑麻、麻布、亚麻和天然纤维以及玻璃、金属、塑料和合成纤维。纸、纸板以及卡纸板都是无纺布。

[0087] **实例:**以下实例说明本发明。除非另外说明,否则在所有以下实例中,温度是室温并且压力是大气压。

[0088] **表1:聚烯烃分散液的原材料**

材料	组合物	熔点 (°C)	熔融指数	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	TE* (%)
第一聚烯烃分散液 1	聚烯烃弹性体	96	30	0.902	910
第一聚烯烃分散液 2	乙烯-辛烯嵌段共聚物	111	5.0	0.887	1000
第一聚烯烃分散液 3	高密度聚乙烯	128	44	0.951	10
第二分散液聚合物 5 或 第一分散液聚合物 4	乙烯/丙烯酸乙酯共聚物 (20% EA)	95	21	0.930	750
第一聚烯烃分散液 4	顺丁烯二酸化高密度聚乙	127	12	0.954	100

烯					
第二分散液聚合物 1	乙烯/辛烯烯烃塑性体	68	1000	0.87	110
第二分散液聚合物 2	乙烯/辛烯烯烃塑性体	70	500	0.874	190
碱 1	二甲基乙醇胺 (DMEA)				
碱 2	氢氧化钾 (KOH)				
分散剂 1	月桂醇醚硫酸钠阴离子表面活性剂(在水中 70% w/w)				
含烯烃分散剂 1	乙烯丙烯酸共聚物 (20% AA)	77.2	300	0.958	390
含烯烃分散剂 2	乙烯丙烯酸共聚物 (20% AA)	75C	1300	0.955	350
第二分散液聚合物 3	EHA、Sty、MMA、MAA 3.5 wt% MAA (以聚体的%形式) 单阶段乳液聚合物	40 <sup>1</sup>	n/a	n/a	n/a
长链线性羧酸分散剂 (平均约 25 个 C)	(80/20) 长链线性伯羧酸/聚乙烯	92	120	--	--
改性聚烯烃 1	烯/顺丁烯二酸酐共聚物	75	154	--	--
改性聚烯烃 2	顺丁烯二酸酐 (约 5.5 wt%) 改性的 PE 蜡	123	45	0.99	
第二分散液聚合物 4	乙基纤维素	n/a	n/a	n/a	n/a

[0091] 1. 玻璃转化温度 (DSC) 。\*拉伸断裂伸长率

[0092] **表2:分散液组成**

分散液	组成 (wt%, 固体)
A	80%第二分散液聚合物 1; 20%含烯烃分散剂 2
B	84%第二分散液聚合物 5; 12%改性聚烯烃 2; 4%分散剂 1
C	95.5%第二分散液聚合物 5; 4.5%长链线性羧酸分散剂+ KOH (中和剂)
D	80%第二分散液聚合物 5; 20%含烯烃分散剂 1
E	94.2%第二分散液聚合物 1; 5.8%分散剂 1
F	80%第二分散液聚合物 5; 20%含烯烃分散剂 1
[0093] G	78%第一聚烯烃分散液 3; 15%改性聚烯烃 2; 7%长链线性羧酸分散剂
H	80%第二分散液聚合物 1; 20%具有 DMEA 的含烯烃分散剂 2
I	88%第一聚烯烃分散液 1; 7%改性聚烯烃 2; 5%具有 DMEA 的长链线性羧酸分散剂
J	86%第一聚烯烃分散液 2; 7%改性聚烯烃 1; 7%具有 DMEA 的长链线性羧酸分散剂
K	74%第二分散液聚合物 4; 17%癸二酸二丁酯 <sup>1</sup> ; 9%具有氨的油酸 <sup>2</sup>
L	78%第一聚烯烃分散液 3; 15%改性聚烯烃 2; 7%长链线性羧酸分散剂
M	第二分散液聚合物 2; 含烯烃分散剂 1 (80/20)
N	第二分散液聚合物 2; 含烯烃分散剂 1 (80/20)
O	第二分散液聚合物 3; 测量的 Tg 是-40°C; 41.5 wt%固体; pH 7.5, 含有氨
P	与以上 E 相同。

[0094] 1. 塑化剂; 2. 长链线性羧酸分散剂。

[0095] 合成实例: 分散液制备: 分散液 A 到 P

[0096] 具有如以上表 2 中所公开的组成的水性分散液 A 到 P 由以上表 1 中所公开的原材料使用如以下表 3 中所描述的条件形成, 使用以下一般程序制备:

[0097] 使用控制速率馈料机, 使用如表 3 中指示的呈克/分钟 (g/min) 的馈送速率将以下表 3 中列出的组分 1 到 3 馈送到 25mm 直径双螺杆挤压机中。组分 1 到 3 传送通过挤压机并且熔融以形成液体熔融物质。

[0098] 挤压机温度分布倾斜上升到以下表 3 的“聚合物熔体区”列中列出的温度。将水和挥发性碱和/或中和剂混合在一起并且在表 3 中指示的速率下馈送到挤压机以便在初始水引入位置处中和。接着将稀释水在一个或两个位置 (第一和第二位置) 中经由两个单独泵在表 3 中指示的速率下馈送到挤压机中。靠近挤压机末端, 将挤压机温度分布冷却回低于 100°C 的温度。在大多数情况下如表 3 中所记录, 挤压机速度是约 470rpm。在挤压机出口处, 使用背压调节器来将挤压机筒管内的压力调节到适合于减少蒸汽形成的压力 (一般来说压力是 2MPa 到 4MPa)。

[0099] 每种水性分散液从挤压机离开并且经由 200 微米 (μm) 过滤器过滤。所得经过滤水性分散液具有以重量% (wt%) 形式测量的固体含量; 并且分散液的固体粒子具有以微米形式测量并且记录在以下表 3 中的体积平均粒径。在一些情况下, 还记录粒径模式。水性分散液的固体含量使用红外固体分析器测量; 并且水性分散液的固体粒子的粒径使用 COULTER™ LS-230 粒径分析器 (加利福尼亚州布雷亚的贝克曼库尔特公司) 测量。分散液的固体含量和固体粒子的平均粒径 (PS) 指示在以下表 3 中。

[0100] 表 3: 分散液 A 到 P 的组成和处理条件

[0101]

分散液	聚合物 (馈送速率, g/min)	部分 2 (馈送速率, g/min)	部分 3 (馈送速率, g/min)	初始水 馈送速率 (g/min)	碱/表面 活性剂 馈送速率 (g/min)	稀释水 第一/第 二馈送 速率 (g/min)	聚合物熔 体区中 的挤压 机温度 (°C)	挤压机 速度 (rpm)	固体 %	粒径 V <sub>平均</sub> (微米)	pH	粘度 cP (Rv2, 50 rpm)
A	第二分 散液聚 合物 1 (60.5)	n/a	含烯烃分 散剂 2 (15.1)	(14.4)	DMEA (5.8)	85/0	90	470	38.11	0.19	9.9	407
B	第一聚 烯烃分	改性聚 烯烃 2	n/a	(3.4)	分散剂 1 (6.4)	105	150	450	50.5	0.79	3	100

[0102]

	散液 4 (93.7)	(13.4)										
C	第一分 散液聚 合物 4 (108.4)	n/a	长链线性 羧酸分散 剂 (5.1)	(2.0)	23% wt. KOH (2.2)	106/0	160	470	54.03	1.6	11	n/m
D	第一分 散液聚 合物 4 (60.5)	n/a	含烯烃分 散剂 1 (15.1)	(12.0)	DMEA (4.6)	70/0	160	470	49.09	3.4	9.97	1672
E	第二分 散液聚 合物 1 (53)	n/a	n/a	(2.0)	分散剂 1 (3.3)	60/0	80	470	53.9	0.64	3.7	596
F	第一分 散液聚 合物 4 (90.8)	n/a	含烯烃分 散剂 1 (22.7)	(18.0)	DMEA (6.9)	110/0	160	470	49.1	11.2		n/m
G	第一聚 烯烃分 散液 3 (59.0)	改性聚 烯烃 2 (11.3)	长链线性 羧酸分散 剂 (5.3)	(18.3)	DMEA (2.5)	80/0	160	470	48.29	2.5	9.5	320
H	第二分 散液聚 合物 1 (60.5)	n/a	含烯烃分 散剂 2 (15.1)	(14.4)	DMEA (5.8)	85/0	90	470	42.53	0.152	9.8	1250

[0103] 表3(续):分散液A到P的组成和处理条件

	分散液	聚合物 (馈送速率, g/min)	部分 2 (馈送速率, g/min)	部分 3(馈 送速率, g/min)	初始水 馈送速率 (g/min)	碱/表面 活性剂 馈送速率 (g/min)	稀释水 第一/第 二馈送 速率 (g/min)	聚合 物熔 体区 中的 挤压 机温 度 (°C)	挤压 机 速 度 (rpm)	固体 % V <sub>平均</sub> (微米)	pH	粘度 cP (Rv2, 50 rpm)	
[0104]	I	第一聚 烯烃分 散液 1 (66.5)	改性聚 烯烃 2 (5.3)	长链线性 羧酸分散 剂 (3.8)	(11.5)	DMEA (1.4)	75/0	160	470	51.08	2.78	9.2	1920
	J	第一聚 烯烃分 散液 2 (65.0)	改性聚 烯烃 1 (5.3)	长链线性 羧酸分散 剂 (5.3)	(7.8)	DMEA (3.7)	80/0	130	470	46.76	2.86	9.9	722
	K	第二分 散液聚 合物 4 (42.0)	二丁酯 (9.6)			(2.2)							
	L	第一聚 烯烃分 散液 3 (235.9)	改性聚 烯烃 2 (45.4)	长链线性 羧酸分散 剂 (21.2)	(73.1)	DMEA (8.9)	240/110	160	1200	50.04	2.71	9.2	440
[0105]	M	第二分 散液聚 合物 2 (60.4)	n/a	改性聚 烯烃 1 (15.1)	(15.5)	DMEA (5.8)	90/0	90	470	34.31	0.523 (128 nm 模 式)	9.8	168
	N	第二分 散液聚 合物 2 (60.4)	n/a	改性聚 烯烃 1 (15.1)	(15.5)	DMEA (5.6)	90/0	90	470	35.7	0.44 (135 nm 模 式)	9.8	248
	O	第二分 散液聚 合物 3	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
	P	第二分 散液聚 合物 1 (53)	n/a	n/a	(2.0)	分散剂 1 (3.3)	60/0	80	470	53.9	0.64	3.7	596

[0106] 涂层制备:使用152.4微米(6密耳)刮涂棒在未涂布打印纸或涂布莱尼塔(Leneta)图纸上制造每个样品的膜。膜在90°C下固化10分钟。

[0107] 测试方法:

[0108] 水蒸汽运输:通过用已知量的去离子(DI)水填充玻璃瓶,用对照(未涂布打印纸)或涂布有指示的组合物的纸样品覆盖每个瓶的顶端来进行测量。纸的边缘用绝缘胶带密封。将样品放置在恒定温度(23°C)恒定相对湿度(50%)腔室中。记录初始重量并且测量重量减轻持续最多14天以经由涂布纸或对照测定水损失。损失率以克/平方米-天计算并且与

未涂布纸对照相比。

[0109] 本发明的一个方面是具有通过这些涂层高水蒸汽运输的能力(可接受性能是未涂布衬底(标记为“对照”)的水蒸汽运输率的 $\geq 50\%$ )。

[0110] **疏水性**:每个涂层的疏水性通过测量涂层表面上的水滴的接触角来评估。接触角测量使用VCAOptima™接触角装置(马萨诸塞州比勒利卡的AST产品公司(AST Products, Inc., Billerica, MA))用1 $\mu$ l液滴的去离子水进行。以上报告的值是三次测量的平均值。可接受的接触角是至少115度。

[0111] 本发明的第二方面是涂层作为液态水的障壁的能力。测量涂层的拒水性的方式是通过测量涂层表面上的水滴的接触角。接触角越大,涂层越疏水。

[0112] 虽然用分散液G(第一聚烯烃分散液)和分散液B(第二聚烯烃分散液)的掺合物制造的涂层具有良好蒸汽运输,其缺乏良好液态水阻挡特性,如通过小接触角证明(液态水湿润涂层表面的程度)。相比之下,用作为“粘结剂”POD的分散液A(第二聚烯烃分散液)制造的涂层具有极好的水蒸汽运输特性和极大的水接触角( $> 123^\circ$ )。各种实例的性能测试的结果报告在以下表4中。

[0113] 表4:在未涂布纸上进行的水蒸汽运输(MVTR)和接触角测量

实例	第一分散液	第二分散液	第二分散液 wt%	粒径比	接触角	MVTR(克-平方米/天)	对照%
对照平均值(未涂布打印纸)						704 (n=7)	
本发明实例							
1	I	H	5	18	134	585.34	83.1
2	I	H	10	18	130	455.36	64.7
3**	I	H	15	18	131	313.89	44.6
4**	I	H	20	18	117	168.00	23.9
5	L	N	5	22	134	565.9	80.4
6	L	N	10	22	130	550.0	78.1
7	L	N	15	22	131	426.2	60.5
8	L	N	20	22	117	407.6	57.9
9	G	A	10	13.2	123	595.9	84.6
10	G	A	20	13.2	131	412.0	58.5
11**	G	A	30	13.2	123	146.8	20.8
12	G	A	5	13.2	126	618.9	87.9
13	G	P	5	3.2	123	641.0	91.0
14	G	P	10	3.2	117	604.8	85.9
15	G	P	15	3.2	115	511.1	72.6
16	L	K	5	14	119	576.5	81.9
17	L	O	5	29	129	466.9	66.3
18	L	O	10	29	127	499.6	71.0
19	L	O	15	29	117	412.0	58.5

[0115] \*\*-表示比较;\*-表示代替第一聚烯烃分散液聚合物使用的第二分散液聚合物

[0116] 表4(续)。

实例	第一分散液	第二分散液	第二分散液 wt%	粒径比	接触角	MVTR(克-平方米/天)	对照%
对照平均值(未涂布打印纸)						704 (n=7)	
比较实例							
20	L	O	20	29	93	546.4	77.6
21	G	P	20	3.2	112	458.0	65.0
22	L	K	10	14	107	577.4	82.0



[0118]

23	L	K	15	14	99	594.2	84.4
24	L	K	20	14	107	592.4	84.1
25	B	H	10	5.2	ND	646.3	91.8
26	B	H	20	5.2	52	489.8	69.6
27	B	H	30	5.2	37	47.7	6.8
28	B	H	40	5.2	52	46.9	6.7
29	F	H	5	74	104	17.7	2.5
30	F	H	10	74	106	17.7	2.5
31	F	H	15	74	107	16.8	2.4
32	F	H	20	74	106	15.0	2.1
33	E*	H	10	4.2	58	322.7	45.8
34	E*	H	20	4.2	61	17.7	2.5
35	E*	H	30	4.2	59	15.9	2.3
36	E*	H	40	4.2	65	15.9	2.3
37	D	H	5	22	105	36.25	5.1
38	D	H	10	22	107	18.57	2.6
39	D	H	15	22	104	18.57	2.6
40	D	H	20	22	107	15.92	2.3
41	J	H	5	19	122	182.14	25.9
42	J	H	10	19	123	48.63	6.9
43	J	H	15	19	116	38.02	5.4
44	J	H	20	19	无数据	无数据	ND
45	G	B	5	3.2	115	602.1	85.5
46	G	B	10	3.2	103	595.9	84.6
47	G	B	15	3.2	90	580.0	82.4
48	G	B	20	3.2	91	596.8	84.8

[0119] \*\*-表示比较;\*-表示代替第一聚烯烃分散液聚合物使用的第二分散液聚合物。

[0120] 本发明实例具有高水蒸汽运输测量值,以及具有高(>115度)接触角。例外是其中存在过量量的第二分散液聚合物的那些;在那些实例3、4以及11中,第二分散液聚合物软并且是流体并且填充太多空隙空间并且降低涂层的孔隙率。因此,分散液I/分散液H掺合物中的第二分散液聚合物的优选量是组合物中的第一聚烯烃和第二聚合物的总固体的<15%。对于分散液G/分散液A掺合物,第二分散液聚合物的优选量是组合物中的第一和第二聚合物的总固体的<30%。在实例21中,太多烷基纤维素干扰疏水性;优选的是以组合物中的第一聚烯烃和第二聚合物的总固体计,使用17.5%或更少的烷基纤维素。由于增加量的表面活性剂引入到系统中,分散液L/分散液O掺合物中的太多丙烯酸粘结剂减小接触角,因此降低掺合物的疏水性。