

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480020142.9

[51] Int. Cl.

C09J 125/14 (2006.01)
C09J 125/18 (2006.01)
C09J 129/10 (2006.01)
C09J 141/00 (2006.01)

[43] 公开日 2006年8月23日

[11] 公开号 CN 1823150A

[22] 申请日 2004.6.15

[21] 申请号 200480020142.9

[30] 优先权

[32] 2003.6.16 [33] US [31] 10/462,381

[86] 国际申请 PCT/US2004/018761 2004.6.15

[87] 国际公布 WO2004/113465 英 2004.12.29

[85] 进入国家阶段日期 2006.1.13

[71] 申请人 亚什兰许可和知识产权有限公司

地址 美国俄亥俄

[72] 发明人 科利斯·J·理查兹 赵亚秋

斯科特·R·哈维

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 过晓东

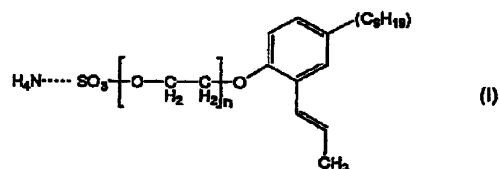
权利要求书 6 页 说明书 18 页

[54] 发明名称

耐水发白胶乳乳液压敏粘合剂及其制备

[57] 摘要

一种含水的、抗发白的压敏粘合剂，该粘合剂由平均粒径基本不大于约 100 纳米的含水胶乳乳液制得，并在基本由式(1)所示化合物组成的乳化剂的存在下乳化，其中 n 为 1 - 200 的整数。



1. 一种含水的抗发白的压敏粘合剂(PSA), 其包含:

平均粒径小于或等于约100纳米的含水胶乳乳液, 该含水胶乳乳

5 液基本上由以下组分组成:

a)至少一种烷基中含有至少4个碳原子的丙烯酸烷基酯,

b)至少一种烯键式不饱和羧酸或其相应的酸酐,

c)至少一种苯乙烯类单体,

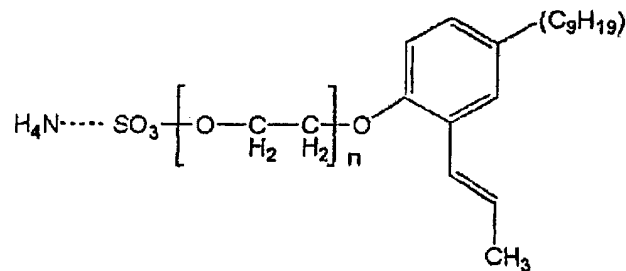
d)交联剂,

10 e)链转移剂,

f)氧化还原型自由基引发剂, 和

g)下式的乳化剂,

15

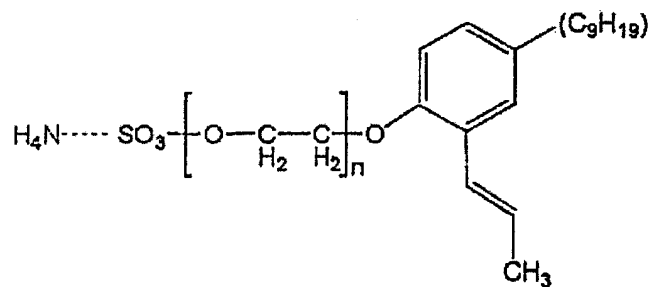


其中n为1-200的整数, 并且至多100%的苯乙烯单体由Tg>30℃的硬单体替换。

20

2. 权利要求1的PSA, 其中所述乳化剂由下式表示:

25



(I)

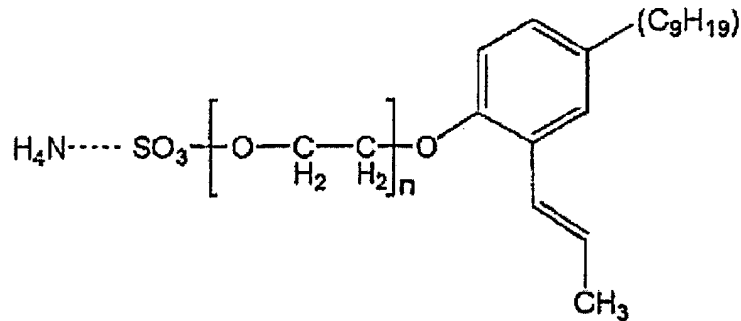
其中n为10-20的整数。

3. 权利要求1的PSA, 其中在烷基中含有至少4个碳原子的所述丙烯酸烷基酯为丙烯酸丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸庚酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸异丁酯或丙烯酸异癸酯中的一种或多种。
- 5 4. 权利要求1的PSA, 其中所述烯键式不饱和羧酸或其相应的酸酐为丙烯酸、甲基丙烯酸、 β -羧乙基丙烯酸酯、马来酸、富马酸、衣康酸或马来酸酐中的一种或多种。
- 10 5. 权利要求1的PSA, 其中所述苯乙烯类单体为苯乙烯、叔丁基苯乙烯、二甲基苯乙烯或乙烯基甲苯中的一种或多种。
6. 权利要求1的PSA, 其中所述硬单体为甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸异冰片酯和醋酸乙烯酯中的一种或多种。
- 15 7. 权利要求1的PSA, 其还含有湿润剂。
8. 权利要求1的PSA, 其还含有增粘剂。
9. 权利要求2的PSA, 其中所述n为选自以下组中的整数: 10、20
20 或者它们的混合。
10. 权利要求1的PSA, 其中, 以单体混合物的总重量为基准, 所述交联剂在含水胶乳中的存在量至多约1重量%。
- 25 11. 权利要求1的PSA, 其中, 以单体混合物的总重量为基准, 所述链转移剂在含水胶乳中的存在量至多约0.5重量%。

12. 一种含水的抗发白的压敏粘合剂(PSA)，其包含：

平均粒径小于或等于100纳米的含水胶乳乳液，该含水胶乳乳液基本由以下组分组成：

- 5 a)交联剂，
 b)链转移剂，
 c)含有 β -羧乙基丙烯酸酯的单体混合物，
 d)氧化还原型自由基引发剂体系，和
 e)下式的乳化剂，



(I)

10 其中n为1-200的整数。

13. 权利要求12的PSA，其中在所述乳化剂和氧化还原型自由基引发剂体系存在下，所述单体混合物基本由以下组分组成：

- 15 a)至少一种烷基中含有至少4个碳原子的丙烯酸烷基酯，
 b)至少一种烯键式不饱和羧酸或其相应的酸酐，
 c)至少一种苯乙烯类单体。

14. 权利要求13的压敏粘合剂，其中在烷基中含有至少4个碳原子的所述丙烯酸烷基酯为丙烯酸丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸庚酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸异丁酯或丙烯酸异癸酯中的一种或多种。

20

15. 权利要求13的压敏粘合剂，其中所述烯键式不饱和羧酸或其相应的酸酐为丙烯酸、甲基丙烯酸、 β -羧乙基丙烯酸酯、马来酸、富马酸、衣康酸或马来酸酐中的一种或多种。

5 16. 权利要求13的压敏粘合剂，其中所述苯乙烯类单体为苯乙烯、叔丁基苯乙烯、二甲基苯乙烯或乙烯基甲苯中的一种或多种。

17. 权利要求13的PSA，其中至多100%的苯乙烯类单体由 $T_g > 30^\circ\text{C}$ 的硬单体替换。

10

18. 权利要求1或17的PSA，其中所述硬单体为甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸异冰片酯和醋酸乙烯酯中的一种或多种。

15 19. 权利要求13的PSA，其中，以单体混合物的总重量为基准，所述交联剂在含水胶乳中的存在量至多约1重量%。

20. 权利要求13的PSA，其中，以单体混合物的总重量为基准，所述链转移剂在含水胶乳中的存在量至多约0.5重量%。

20 21. 一种层压材料，其包括：
(a) 隔离衬垫
(b) 面材，和
(c) 位于并附着在所述隔离衬垫和面材之间的权利要求1的PSA。

25 22. 一种层压材料，其包括：
(a) 隔离衬垫，
(b) 面材，和

(c)位于并附着在隔离衬垫和面材之间的权利要求2的PSA。

23. 一种层压材料，其包括：

(a)隔离衬垫，

5 (b)面材，和

(c)位于并附着在隔离衬垫和面材之间的权利要求6的PSA。

24. 一种层压材料，其包括：

(a)隔离衬垫，

10 (b)面材，和

(c)位于并附着在隔离衬垫和面材之间的权利要求7的PSA。

25. 一种层压材料，其包括：

(a)隔离衬垫，

15 (b)面材，和

(c)位于并附着在隔离衬垫和面材之间的权利要求8的PSA。

26. 一种胶带，其包括：

具有外侧和内侧的面材卷筒，所述内侧涂布有权利要求1的PSA。

20

27. 一种胶带，其包括：

具有外侧和内侧的面材卷筒，所述内侧涂布有权利要求2的PSA。

28. 一种胶带，其包括：

25 具有外侧和内侧的面材卷筒，所述内侧涂布有权利要求6的PSA。

29. 一种胶带，其包括：

具有外侧和内侧的面材卷筒，所述内侧涂布有权利要求7的PSA。

30. 一种胶带，其包括：

5 具有外侧和内侧的面材卷筒，所述内侧涂布有权利要求8的PSA。

耐水发白胶乳乳液压敏粘合剂及其制备

5 技术领域

本发明涉及基于含水胶乳乳液的压敏粘合剂，并涉及制备该粘合剂的方法。根据本发明制备的压敏粘合剂的平均粒径小于或等于约100纳米，且粒度分布窄。这些压敏粘合剂特别适合用于那些当受到热水喷淋和浸渍在热水中时仍需要压敏粘合剂在基材和面材间保持10 粘合性的应用。还有，这些粘合剂具有耐水发白性或“抗发白性”，所述耐水发白性或抗发白性通常通过冷水或冰水浸渍实验来测量。热水粘合性在诸如洗涤操作时受热水喷淋作用的瓶子标签等应用上需要。通常，耐水白性在具有透明面材或基材的压敏粘合剂经受水或高湿度时的任何场合都需要。实例包括在卡车、标语和瓶子侧面的标签。

15

背景技术

提供用于压敏性粘合剂的耐水发白性胶乳乳液的方法在现有技术中已公开。US 5286843 和5536811公开了一种通过除去水溶性离子和调整pH至少至6、以提高包括含水胶乳乳液和水溶性离子的压敏性20 粘合剂耐水发白性的方法。上述专利披露水溶性离子可以通过包括离心过滤、渗析、沉淀以及用离子交换树脂进行脱离子在内的多种技术除去。脱除水溶性离子的优选方法是使含水胶乳乳液、包括含水胶乳乳液的配制的压敏粘合剂或这两者与离子交换树脂接触。

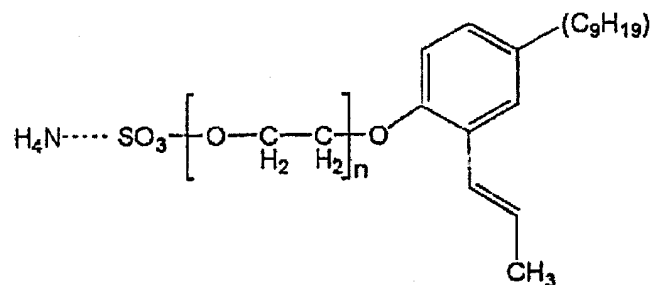
国际申请WO 97/11996公开了一种制备用于压敏粘合剂组合物的耐水发白胶乳乳液的方法。该方法包括将含有至少一种具有至少425 个碳原子的醇的丙烯酸烷基酯、至少一种极性共聚单体和至少一种以量为至少约7重量%而存在的可溶性共聚单体的单体混合物共聚。聚

合在至少一种含有至少8摩尔环氧乙烷的非离子表面活性剂和至少一种含有至多10摩尔环氧乙烷的阴离子表面活性剂存在下进行。中和聚合产物，得到pH大于7、并含有体积平均粒径最至多约165纳米的粒子的乳液。随后在聚合中可加入电解质，以稳定该乳液浇注膜的不透明性。

国际申请WO 98/44064公开了一种通过至少一种单体混合物的乳液聚合所制得的固粘性压敏粘合剂，该单体混合物包括：至少一种具有碳原子数为4-12的烷基的丙烯酸烷基酯；至少一种含有3-5个碳原子的不饱和羧酸和一种苯乙烯类单体；其中粒子的平均直径为300纳米或更小。该申请在实施例4D、4E、4F、4G和4H中采用一步法制备平均粒径为245-139纳米的含水丙烯酸乳液。每个实施例中都公开了使用硅烷交联剂改善抗发白性。该申请披露了一种优选的制备方法，其包括依次聚合第一和第二单体原料，从而得到耐水发白性粘合剂。上述文献中没有任何一篇公开了在热水环境中保持粘合性和耐水发白性的压敏粘合剂。

发明内容

一种含水的、抗发白的压敏粘合剂(PSA)，该粘合剂由平均粒径小于或等于100纳米的含水胶乳乳液制得，并在具有下述通式的乳化剂的存在下乳化：



(I)

其中n为1-200的整数，优选n为10-20的整数。

优选的含水胶乳乳液通过基本由至少一种烷基中含有至少4个碳

原子的丙烯酸烷基酯、至少一种烯键式不饱和羧酸或其相应的酸酐及至少一种苯乙烯类单体组成的单体混合物制得，其优选平均粒径小于或等于100纳米。

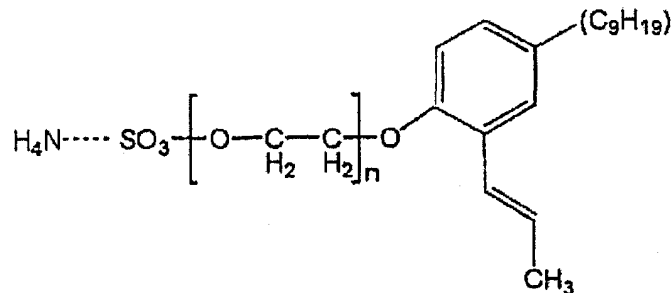
本发明的压敏粘合剂可用于透明标签、标记膜等。本发明的压敏性粘合剂在开水中浸泡10分钟仍保持粘合性和透明性(耐水发白性)。本发明的压敏粘合剂还具有良好的浸湿性(wet-out)。

具体实施方式

所述聚合在下述活性乳化剂或表面活性剂的存在下进行。氧化还原型自由基引发剂体系以足以促进单体的自由基聚合的量使用。一旦聚合完成，就可对胶乳乳液的pH进行调整以提高其稳定性。其它常用于制备含水胶乳乳液的组分如缓冲剂、链转移剂、交联剂等也可以存在。通常的胶乳技术在Kirk-Othmer, Encyclopedia of Technology, [第4版], 第15卷51-65页中有公开，上述文献在此引入作为参考。除了含水胶乳乳液，压敏性粘合剂还可以含有其它成分，如抗微生物剂、湿润剂、消泡剂、增粘剂等。

用于本发明的活性乳化剂可以根据US 5332854中公开的步骤制备，上述文献特别在此引入作为参考。

用于本发明的乳化剂具有以下的普通结构式：



(I)

其中n为1-200的整数，优选为10-20的整数。

图(1)中所包括的优选乳化剂的实例为可购自Montello(Tulsa, OK)的Hitenol BC-10和Hitenol BC-20的聚(氧-1,2-乙烷二基), α -磺基- ω -(4-

壬基-2-(1-丙烯基)苯氧基)-支链的铵盐；黄棕色粘稠液体，97.0%的活性物，结合硫酸含量为8.70-9.70%，pH值为6.5-8.5(1%溶液)，其中氧-1,2-乙烷二基重复单元的数目(n)在BC-10中为10、在BC-20中为20。如果所用温度稍高、采用较大量的氧化还原催化剂、在单体混合物中含有亲水性单体，则侧向双键在胶乳乳液制备中有反应活性。以乳液的总重量为基准，所述活性乳化剂的用量为约1.0-4.0重量%，优选为约2.0-3重量%。

虽然活性乳化剂可以与各种胶乳乳液一起使用来配制新型压敏粘合剂，但优选的胶乳乳液公开在1999年4月12日提交的共同转让的申请09/290159中。用于制备这种含水胶乳的单体包括丙烯酸烷基酯、烯键式不饱和羧酸及其相应的酸酐和苯乙烯单体。

丙烯酸烷基酯是分子中的烷基部分具有至少4个碳原子的丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基酯。实例包括丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸庚酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸-2-乙基己酯和丙烯酸异癸酯。可以使用单一的丙烯酸烷基酯或者多种丙烯酸烷基酯的混合物。优选的丙烯酸烷基酯为丙烯酸-2-乙基己酯。以单体混合物的总重量为基准，丙烯酸烷基酯单体在单体混合物中的存在量为约50-90重量%，更优选为约60-65重量%。

用于本发明中的烯键式不饱和羧酸及其相应酸酐的实例包括丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸、 β -羧乙基丙烯酸酯和马来酸酐。可以使用单一的烯键式不饱和羧酸或其相应的酸酐或它们的混合物。优选的羧酸是 β -羧乙基丙烯酸酯。以单体混合物的总重量为基准，烯键式不饱和羧酸或其相应酸酐在单体混合物中的存在量优选为约2-10重量%，更优选约5-10重量%，最优选约6-8重量%。

用于本发明中的苯乙烯类单体的实例包括苯乙烯、叔丁基苯乙烯、二甲基苯乙烯和乙烯基甲苯。优选的单体为苯乙烯。以单体混合物的总重量为基准，苯乙烯类单体在单体混合物中的存在量为约15-

40重量%，优选为约28-34重量%。

任选地，硬单体可以与苯乙烯单体一起使用。至多100%含量的苯乙烯单体可用硬单体，即 $T_g > 30^\circ\text{C}$ 的单体替换。其中，代表性的硬单体包括甲基丙烯酸酯(MMA)、丙烯酸异冰片酯、醋酸乙烯酯等。任
5 选地，交联剂可用于本发明中。可用的交联剂包括内交联剂。可用的内交联剂的实例包括乙烯基三乙氧基硅烷、二甲基丙烯酸酯和N-(异丁氧基甲基)丙烯酰胺。以单体混合物的总重量为基准，交联剂的存在量优选最多至1重量%。

任选地，链转移剂可以用于本发明中。可用的链转移剂包括本领域
10 技术人员公知的那些链转移剂，例如正十二烷硫醇。以单体混合物的总重量为基准，链转移剂的存在量优选最多至0.5重量%。当交联剂和链转移剂用于组合制备本发明的胶乳乳液时，用所述胶乳乳液制得的压敏粘合剂显示出更高的粘合性，特别是对低能材料如高密度聚乙烯(HDPE)和低密度聚乙烯(LDPE)时，其仍保持良好的内聚强度和耐
15 水发白性。

氧化还原型自由基引发剂体系被用来促进单体的聚合。所述引发剂为过氧化物或氢过氧化物，如叔丁基过氧化氢。用于氧化还原体系的还原剂为甲醛合次硫酸锌、甲醛合次硫酸钠、抗坏血酸、异抗坏血酸、焦亚硫酸氢钠等。优选的氧化还原体系由叔丁基过氧化氢和甲醛
20 合次硫酸锌组成。

形成本发明压敏粘合剂基体的含水胶乳乳液采用在单体进料前反应器中有或没有种子的一步法合成制备。单体进料期间反应温度为约50-90 $^\circ\text{C}$ 。在制备含水胶乳的优选方法中，预乳液、引发剂水溶液和还原剂水溶液在分开的容器中制备。反应容器中充满去离子水、阴
25 离子表面活性剂和预定量的引发剂。在搅拌条件下加热反应容器中的混合物，并将至多20重量%、更优选至多8重量%、最优选4重量%的预乳液与预定量的还原剂一起加入到反应容器中以形成种子。在小批

量例如实验室合成中,可以在开始初始预乳液投料前加入预定量的还原剂“initial Zn hit”。在大规模合成中,优选预定量的还原剂在初始预乳液投料后加入到反应容器中。种子形成后,将反应容器中的物料加热到所需温度,并在搅拌下同时将预乳液、引发剂和还原剂计量加入到反应容器中。已经发现将预乳液和引发剂混合有好处。这可通过将预乳液和引发剂原料流合并、并使合并料流通过静态混合器或通过两股原料流简单地在一个共同的进料线中汇合来实现。完成预乳液进料后,将反应容器中的物料冷却,同时在搅拌下将交替预定量的引发剂和还原剂加入到反应容器中。这种交替引发剂/还原剂的加入优选至少进行一次。一旦反应完毕即可调整pH。含水胶乳乳液的pH优选调整至约6-9,更优选为约6-7.5。为提高效率和节约成本,可以用氢氧化铵水溶液调整pH。其它可用的碱包括胺、亚胺、碱金属和碱性金属氢氧化物、碳酸盐等。

除了含水胶乳乳液,压敏粘合剂组合物还优选含有抗微生物剂、湿润剂、消泡剂、增粘剂等。合适的抗微生物剂的实例包括可商购自Rohm & Haas的1.5%的Kathon LX溶液,及可商购自ACIMA的Metatin 910。合适的湿润剂的实例有可商购自Air Products公司的Surfynol SE和可商购自BASF公司的PLURONIC®型的多元醇。消泡剂的实例包括可商购自Ashland Specialty Chemical Company的Drewplus T-1201、Drewplus 1-191,以及可商购自Rhodia公司的Rhodoline 6681。增粘剂的实例包括本领域公知的常用于压敏粘合剂配制物的各种增粘剂,如松香酯、萘酚酯、松香酯/萘酚酯等。优选的增粘剂是松香酯,例如可商购自Arizona Chemica的Aquatac 6085。其它增粘剂的实例如商购自N&D Dispersions LLC的萘酚树脂Dermulsene TR501及混合物如Dermulsene RE 222可提高粘合性,但同时带来某些耐发白性损失。

上述压敏粘合剂可用于制备各种制品如胶带、标签、标牌、标记膜等。在典型的建筑物中,压敏粘合剂涂布或涂覆在隔离衬垫如硅氧

烷化的纸上、干燥并层压到面材上。或者，压敏粘合剂直接涂布在面材上。面材的实例包括纤维、金属箔、聚碳酸酯、聚乙烯(包括HDPE和LDPE)、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二酯和乙烯基薄膜。

典型地，在调整pH至约6-8之间后压敏粘合剂在25℃的粘度为约
5 1000-20000厘泊。压敏粘合剂具有剪切稀化的流变性，这使得即使在难以涂覆的膜上也可涂布。常规的涂布方法可用于涂覆压敏粘合剂。这种方法包括浸渍、冲模、气刀、刷子帘、挤出刀、翻转辊、轧辊涂布等。

尽管已参照优选的实施方式描述了本发明，但本领域技术人员应该理解，在不背离本发明范围的情况下可以进行各种改变，并可用对等物来进行替换。此外，在不背离本发明基本范围的情况下，可以对本发明的教导进行各种修改以适应特定的情况或材料。因此，本发明并不限于上述公开的实施本发明的最佳方式，而是包括所有落入本发明权利要求范围内的所有实施方式。除非特别声明，本申请中的所有
15 单位都是公制体系，所有的量和百分数都是基于重量的。而且，所有的引用在此一并特别引入作为参考。

实施例

下述测试步骤被用于实施例中：

20 1. 180°剥离测试：PSTC-1(1975年11月)，Pressure Sensitive Tape Council, Glenview, III。记录1英寸条带以磅/英寸表示的该测试结果。

2. 178°剪切测试：Modified PSTC-7，使用1×1×4 lbs(1975年11月)，Pressure Sensitive Tape Council。测试结果用22℃下的小时/500gm/0.25平方英寸表示。

25 3. Polyken粘着测试：该测试在Testing Machines公司(Amityville, N. Y.)提供的Polyken, Jr. Probe Tack Tester (Polyken是Kendall公司的商标)上、在以下条件下进行：

探针: 304 SS. 直径0.5厘米, 用280粗砂打磨。

停留时间: 1秒

探针接触压力: 100 gm/平方厘米

探针收回速率: 1厘米/秒

- 5 环形重量: 20-100 gm/平方厘米压力探针直径0.5厘米。

步骤: 将涂布有粘合剂的1平方英寸的MYLAR聚酯膜放置在环形重量的顶部, 使孔完全被粘合剂面积覆盖, 然后放置在载重井中。开动机器, 依次自动完成探针按压和探针收回。从机器的指示器度盘读出以克/厘米²表示的使探针脱离粘合剂涂膜束缚所需的力。

- 10 4. 自来水浸渍和抗发白试验

将粘合剂涂覆到2密耳的MYLAR聚酯膜上, 在90℃下干燥5分钟。将涂有粘合剂的聚酯面材浸渍在自来水罐中。一段时间后观察膜的起雾或者变色。

15 实施例1

本发明压敏粘合剂的典型配方如下:

表1

组分	基于胶乳的重量%
水	51.80
碳酸氢钠	0.10
Hitenol BC-10*	1.12
70%叔丁基过氧化氢	0.19
丙烯酸-2-乙基己酯	32.27
苯乙烯	7.61
甲基丙烯酸甲酯	3.81
β-羧乙基丙烯酸酯	2.48
甲基丙烯酸	1.50
甲醛合次硫酸锌	0.12

*Hitenol BC-10是由Montello, Tulsa, OK提供的聚(氧-1,2-乙烷二

基), α -磺基- ω -(4-壬基-2-(1-丙烯基)苯氧基)支链的铵盐;黄棕色粘稠液体,97.0%的活性物,结合硫酸含量为8.70-9.70%,pH值为6.5 -8.5(1%溶液)。

5 典型的合成说明如下:

预乳液的制备

在带有涡轮式搅拌器的500毫升预乳化容器中加入去离子水(64.8克)、碳酸氢钠(0.4克)、70%的叔丁基过氧化氢引发剂(t-BHP, 0.60克)和Hitenol BC-10可聚合阴离子表面活性剂(3.6克)。调整搅拌速度至
10 400转/分钟。然后将由 β -羧乙基丙烯酸酯(β -CEA, 10.0克)、甲基丙烯酸(MAA, 2.0克)、甲基丙烯酸甲酯(MMA, 15.33克)和苯乙烯(30.65克)组成的单体溶液缓慢加入到反应器中。继续搅拌所得乳液35分钟,然后将预乳液转移到计量泵的存储槽中以备最终送至聚合反应器中。

15 还原剂原料溶液的制备

制备甲醛合次硫酸锌(ZFS, 0.35克)在去离子水(12.0克)中的溶液,并将该溶液加入到蠕动泵的存储槽中,以备最终送至聚合反应器中。

反应器的加料和聚合

20 在带有涡轮式搅拌器、热电偶、加热套、温度调节装置、氮气鼓泡及用于预乳液和还原剂的输送管线的500毫升反应器中加入去离子水(118.1克)、Hitenol BC-10可聚合表面活性剂(0.90克)。开始氮气鼓泡,搅拌速度设在200转/分钟,打开加热套。当温度达到60°C时停止氮气鼓泡,将4%(约12毫升)的预乳液泵入反应容器中。当温度达到
25 70°C时,一次加入ZFS还原剂(0.07克)在去离子水(5.0克)中的溶液。在几分钟内形成的半透明兰色分散体表明聚合已经引发。继续加热,控制聚合温度为80°C,此时开始预乳液和ZFS还原剂进料。调整加入速

率，以在反应温度为80℃下3小时内完成进料。进料完毕后10分钟，加入去离子水(1.25克)中的额外引发剂(70% t-BHP, 0.075克)，接着再反应10分钟后加入去离子水(1.25克)中的ZFS还原剂(0.03克)。反应在80℃下再维持1小时，然后开始冷却。当温度达到50℃时，加入去离子水(1.25克)中的额外引发剂(70% t-BHP, 0.075克)，再反应10分钟后加入去离子水(1.25克)中的额外ZFS还原剂(0.03克)。继续冷却至温度低于30℃，此时取出胶乳。

其它的配制物按照上述方法制备并进行性能评价。所评价的配制物和记录的结果在下表2中给出。

表2

BOM%	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
丙烯酸-2-乙基己酯	58.6	58.6	69.15	69.15	65.55	68.36	73.71	72.51	72.51	60.37
苯乙烯	0	16.31	16.31	8.16	16.31	8.16	0	0	0	30.72
甲基丙烯酸甲酯	32.62	16.31	8.16	16.31	8.16	16.31	16.31	16.31	16.31	-
β-羧乙基丙烯酸酯	5.32	5.32	5.32	5.32	5.32	3.57	5.32	5.32	5.32	5.12
甲基丙烯酸	1.06	1.06	1.06	1.06	1.06	0	1.06	1.06	1.06	1.02
Hitenol BC-10	2.4	2.4	2.4	2.4	3.6	3.6	3.6	4.8	4.8	2.77
测试结果										
剪切(1×1×4 lb)	144+	144+	102.6cf	104cf	87+	15.9cf	11.5cf	12.4cf	35.7cf	17.86
15分钟剥离	2.3cl	2.4cl	2.2cl	2.2cl	2.3cl	2.32cl	1.9cl	1.5cl	1.5cl	2.6cl
24小时剥离	3.0cl	3.5cl	3.2cl	3.1cl	3.0cl	2.9cl	2.8cl	2.4cl	2.3cl	3.9cl
Polyken粘着测试	40	67	183	107	151	197	203	242	218	470
粒度(纳米)	100	86.1	86	88	81.8	81.5	92	86.4	97.6	82.1
抗发白性(天)	19+	16+	2	14+	10+	6	7+	4+	3+	3+
(胶带在水中浸渍)										

脱胶编码:

cl=透明、粘合破坏

cf=内聚破坏

+=大于

上表中的结果表明，本发明使用含水胶乳乳液PSA的压敏粘合剂具有显著的性能，该压敏粘合剂使用活性乳化剂作为唯一用于制备胶乳乳液的乳化剂。非活性乳化剂会降低本发明压敏粘合剂所表现出的其它优良性能，但少量还可以接受。同时注意实施例11中没有使用硬

5 单体(MMA)，其仍然表现出优良的性能。

表3中的胶乳配方含有额外优选的组分，如内交联剂和链转移剂以及两种可聚合阴离子表面活性剂的混合物。

表3

组分	基于胶乳的重量%
水	55.5
碳酸氢钠	0.09
Hitenol BC-10*	0.834
Hitenol BC-20*	0.379
70%叔丁基过氧化氢	0.202
丙烯酸-2-乙基己酯	30.82
苯乙烯	0.87
甲基丙烯酸甲酯	7.91
β -羧乙基丙烯酸酯	2.95
甲基丙烯酸	0.01
甲醛合次硫酸锌	0.12
乙烯基三乙氧基硅烷A-151	0.04
正十二烷硫醇	0.06

*: Hitenol BC-10和Hitenol BC-20是由Montello, Tulsa, OK提供的

10 聚(氧-1,2-乙烷二基), α -磺基- ω -(4-壬基-2-(1-丙烯基)苯氧基)支链的铵盐；黄棕色粘稠液体，97.0%的活性物，结合硫酸含量为8.70-9.70%，pH值为6.5 -8.5(1%溶液)。

典型的合成如下：

预乳液的制备：

15 在带有涡轮式搅拌器的2000毫升预乳化容器中加入去离子水(218克)、碳酸氢钠(1.4克)、70%的叔丁基过氧化氢引发剂(t-BHP, 1.9克)及Hitenol BC-10和Hitenol BC-20可聚合阴离子表面活性剂(14.6

克), 调整搅拌速度至400转/分钟。然后将由 β -羧乙基丙烯酸酯(β -CEA, 44.3克)、甲基丙烯酸(MAA, 0.2克)、甲基丙烯酸甲酯(MMA, 118.6克)、丙烯酸-2-乙酯(2-EHA, 462.1克)、苯乙烯(13.0克)、Silquest A-151(0.8克)和正十二烷硫醇(n-DDM, 0.9克)组成的单体溶液缓慢加入
5 到容器中。继续搅拌该乳液30分钟, 然后将预乳液转移到计量泵的存储槽中, 以备最终送至聚合反应容器中。

还原剂原料溶液的制备

制备甲醛合次硫酸锌(ZFS, 1.15克)在去离子水(42.0克)中的溶液,
10 并将该溶液加入蠕动泵的存储槽中以便最终送至聚合反应器中。

反应器的加料和聚合

在带有涡轮式搅拌器、热电偶、加热套、循环水浴、温度调节装置、氮气鼓泡及预乳液和还原剂输送管线的2000毫升反应容器中加入
15 去离子水(462.0克)、Hitenol BC-10可聚合表面活性剂(3.60克)。开始氮气鼓泡, 搅拌设置在200转/分钟, 开启循环水浴。当温度达到70℃时, 将预乳液(35克)加入反应容器中, 并一次加入ZFS还原剂(0.2克)在去离子水(20.0克)中的溶液。在几分钟内形成的半透明兰色分散体表明聚合已经引发。继续加热控制聚合温度为80℃, 于此开始进料预
20 乳液和ZFS还原剂。调整加入速率, 以在反应温度为80℃下3小时内完成进料。进料完毕后10分钟, 加入在去离子水(2.0克)中的额外引发剂(70% t-BHP, 0.51克), 再反应10分钟后加入在去离子水(2.0克)中的额外ZFS还原剂(0.2克)。反应在80℃下再维持1小时, 然后开始冷却。当温度达到50℃时, 加入在去离子水(2.0克)中的额外引发剂(70%
25 t-BHP, 0.51克), 再反应10分钟后加入在去离子水(2.0克)中的额外ZFS还原剂(0.2克)。继续冷却至温度低于30℃, 此时用氨中和胶乳并通过300的棉粗滤布过滤。

实施例12

在带有涡轮式搅拌器、热电偶、循环水浴、氮气鼓泡及预乳液和还原剂输送管线的2000毫升四口夹套玻璃反应器中加入去离子水(462.0克)、Hitenol BC-10可聚合表面活性剂(3.60克)。开始氮气鼓泡，

5 搅拌速度设置在200转/分钟，开启循环水浴。将由33.7克丙烯酸羧乙酯、0.2克甲基丙烯酸、475.0克丙烯酸-2-乙基己酯、132.0克苯乙烯组成的单体混合物加入到含有1.3克碳酸氢钠、1.9克70%的叔丁基过氧化氢引发剂和14.6克Hitenol BC-10可聚合阴离子表面活性剂的217.1克水中，并搅拌足够长的时间直至形成稳定的预乳液原料。单独地，

10 制备含有1.2克甲醛合次硫酸锌在42克水中的还原剂原料，并将其加入到蠕动泵的存储槽中，以备最终送至聚合反应器中。当温度达到70℃时，将35.0克预乳液加入到反应器中，并一次加入在20.0克水中的0.2克ZFS还原剂。在几分钟内形成的半透明兰色分散液表明聚合已经引发。继续加热控制聚合温度为80℃，于此开始预乳液和ZFS还原剂

15 进料。调整加入速率，以在反应温度为80℃下3小时内完成进料。进料完毕后10分钟，加入在2.0克去离子水中的0.51克额外的70% t-BHP引发剂，再反应10分钟后加入在2.0克去离子水中的额外的0.2克ZFS还原剂。反应在80℃下再维持1小时，然后开始冷却。当温度

20 达到50℃时，加入在2.0克去离子水中的额外的0.51克70% t-BHP引发剂，再反应10分钟后加入在2.0克去离子水中的额外的0.2克ZFS还原剂。继续冷却至温度低于30℃，此时用氨水中和胶乳并通过300的棉粗滤布过滤。所得组合物的固含量为44%，凝固胶乳的百分比为小于0.01%，用布鲁克菲尔德型粘度计测得的粘度约为500厘泊，pH为6.8。

25 实施例13

重复实施例12，不同的是预乳液混合物中含有0.2克正十二烷硫醇。

实施例14

重复实施例12，不同的是预乳液混合物中含有44.3克丙烯酸羧乙酯、0.3克甲基丙烯酸、462.7克丙烯酸-2-乙基己酯、0.63克Silane A151和0.6克正十二烷硫醇。

5

实施例15

重复实施例14，不同的是预乳液混合物中含有0.40克Silane A151和0.73克正十二烷硫醇。

10 **实施例16**

重复实施例12，不同的是预乳液混合物中含有44.3克丙烯酸羧乙酯、0.2克甲基丙烯酸、462.1克丙烯酸-2-乙基己酯、13.1克苯乙烯、118.6克甲基丙烯酸甲酯、8.9克Hitenol BC-10、5.7克Hitenol BC-20、0.84克Silane A151和219.0克水。

15

实施例17

重复实施例16，不同的是预乳液混合物中含有0.2克正十二烷硫醇。

20 **实施例18**

重复实施例16，不同的是预乳液混合物中含有0.9克正十二烷硫醇。

实施例19

25 重复实施例14，并在PSA配制物中加入20%的松香酯增粘剂。

实施例20

重复实施例15，并在PSA配制物中加入20%的松香酯增粘剂。

实施例21

5 重复实施例18，并在PSA配制物中加入20%的松香酯增粘剂。

实施例22

重复实施例18，不同的是预乳液混合物中含有35.3克丙烯酸羧乙酯、457.6克丙烯酸-2-乙基己酯、23.5克苯乙烯、109.6克甲基丙烯酸
10 甲酯、12.9克N-(异丁氧基甲基)丙烯酰胺。

实施例23

重复实施例12，不同的是预乳液混合物中含有0.4克1,3-丁二醇二
15 甲基丙烯酸酯和0.73克正十二烷硫醇。

实施例24

重复实施例22，并在PSA配制物中加入20%的松香酯增粘剂。

将上述实施例12-24的压敏粘合剂涂布到2密耳的Mylar膜上。在
90℃炉中加热干燥所述膜5分钟。用隔离衬垫层叠涂布的Mylar膜以进
20 一步测试。

表4

	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18	实施例 22	实施例 23
BOM%									
丙烯酸-2-乙基己酯	72.1	72.1	70.3	70.3	70.3	70.3	70.3	69.5	72.1
苯乙烯	20	20	20	20	1.9	1.9	1.9	3.6	20
甲基丙烯酸甲酯	-	-	-	-	18	18	18	16.7	-
β -羧乙基丙烯酸酯	5.1	5.1	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	5.4	5.1
甲基丙烯酸	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
乙烯基三乙氧基硅烷A-151	-	-	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	-	-
N-(异丁氧基甲基)丙烯酰胺	-	-	-	-	-	-	-	1.96	-
1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯	-	-	-	-	-	-	-	-	0.03
正十二烷硫醇	-	0.03	0.09	0.11	-	0.02	0.13	0.13	0.11
Hitenol BC-10	2.8	2.8	2.8	2.8	2.0	2.0	2.0	2.0	2.8
Hitenol BC-20	-	-	-	-	0.87	0.87	0.87	0.87	-
测试结果									
剪切(1×1×4 lb)	5cf	5cf	8.9cf	16cf	24+	24+	24+	4c	4d
不锈钢上30分钟剥离	2.6cl	3.2cl	3.9cl	4.1cl	1.9cl	2.3cl	2.8cl	3.0cl	3.9cl
不锈钢上24小时剥离	4.1cl	5.5cl	6.2cf	6.3cf	3.3cl	3.8cl	4.5cf	4.5cf	6.9cf
HDPE上30分钟剥离	0.3cl	0.2cl	1.0cl	0.9cl	0.2cl	0.3cl	0.4cl	0.4cl	0.8cl
HDPE上24小时剥离	0.3cl	0.4cl	0.8cl	1.4cl	0.3cl	0.4cl	0.5cl	0.5cl	1.3cl
Polyken粘着测试	318	281	389	393	234	262	394	493	
抗发白性(天)(水中浸渍)	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+

通过链转移剂正十二烷硫醇和交联剂(硅烷、N-(异丁氧基甲基)丙烯酸酯和1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯等)的结合,对聚烯烃表面如HDPE的粘合性大大提高,同时粘合剂仍具有优良的抗发白性。

当上述粘合剂与松香酯增粘剂如Aquatac 6085一起配制时,对低能表面的粘合性可以得到进一步提高。

表5

	实施例 19	实施例 20	实施例 21	实施例 22
测试结果				
剪切(1x1x4 lb)	6cf	10 cf	8.9 cf	8.9 cf
在不锈钢上30分钟剥离	4.4cl	4.4cl	4.2cl	3.3cl
不锈钢上24小时剥离	5.9cf	5.8cf	4.9cf	4.0cl
HDPE上30分钟剥离	2.2cl	1.4cl	1.5cl	0.9cl
HDPE上24小时剥离	2.0cl	1.7cl	1.3cl	1.5cl
Polyken粘着测试	255	506	465	493
防白性(天)(胶带在水中浸渍)	1+	1+	1+	1+

实施例19是增粘的实施例14(20重量%)

实施例20是增粘的实施例15(20重量%)

实施例21是增粘的实施例18(20重量%)

10 实施例24是增粘的实施例22(20重量%)

增粘剂在聚合步骤之后加入配制物中。