



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03823005.4

[43] 公开日 2005 年 10 月 19 日

[11] 公开号 CN 1685029A

[22] 申请日 2003.9.25 [21] 申请号 03823005.4
 [30] 优先权
 [32] 2002. 9. 26 [33] US [31] 60/413,786
 [86] 国际申请 PCT/US2003/030418 2003.9.25
 [87] 国际公布 WO2004/029172 英 2004.4.8
 [85] 进入国家阶段日期 2005.3.25
 [71] 申请人 舒飞士特钟化工有限公司
 地址 比利时布鲁塞尔
 [72] 发明人 郭忠兴 A·T·陈
 S·D·特兰布里

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
 标事务所
 代理人 龙传红

权利要求书 10 页 说明书 21 页

[54] 发明名称 可除去的、耐水泛白的压敏粘合剂

[57] 摘要

公开了包括交联的水乳液聚合物的增强了耐水泛白性能的可除去的压敏粘合剂。该交联的水乳液聚合物包括 (a) 至少一种疏水性单体; (b) 大于 1wt% 的至少一种亲水性单体; (c) 大于 3w% 的至少一种具有醛或酮基团的单烯属不饱和单体; (d) 任选的至少一种部分亲水性单体; 和 (e) 有效量的至少一种水溶性或水可分散的可聚合的表面活性剂; 其中该交联的水乳液聚合物是用有效量的至少一种多酰肼交联剂来交联, 单体 (a), (b), (c) 和 (d) 的 wt% 是以单体 (c), (b), (c) 和 (d) 的总重量为基础计, 和交联的水乳液聚合物的平均粒度是低于约 400nm。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 包含交联的水乳液聚合物的可除去的、耐水泛白的压敏粘合剂，该聚合物包含：

(a) 选自其中醇的烷基部分是线形或支化的并含有至少 4 个碳原子的醇的(甲基)丙烯酸烷基酯，或由至少一种苯乙烯类单体与其中醇的烷基部分是线形或支化的并含有至少 4 个碳原子的醇的至少一种(甲基)丙烯酸烷基酯组成的混合物的至少一种疏水性单体，其中当苯乙烯类单体存在时，该苯乙烯类单体以总疏水性单体混合物的至多约 30 wt%的量存在；

(b) 大于 1 wt%的至少一种亲水性单体；

(c) 大于 3 wt%的至少一种具有醛或酮基团的单烯属不饱和单体；

(d) 任选的至少一种部分亲水性单体，它选自其中醇的烷基部分具有 1-2 个碳原子的醇的(甲基)丙烯酸烷基酯，N-乙烯基-2-吡咯烷酮，或它们的混合物；和

(e) 有效量的至少一种水溶性或水可分散的可聚合的表面活性剂，它选自具有末端烯丙基胺结构部分的化合物，具有至少一个链烯基取代基的取代苯基化合物，聚氧化烯-1-(烯丙基氧基甲基)烷基醚硫酸盐，或它们的混合物；

其中该交联的水乳液聚合物用至少一种多酰胺交联剂来交联，单体(a)，(b)，(c)和(d)的 wt%是以单体(a)，(b)，(c)和(d)的总重量为基础计，和交联的水乳液聚合物的平均粒度低于约 400 nm。

2. 权利要求 1 的组合物，其中在该交联的水乳液聚合物中单体(a)的量是约 50 - 约 95 wt%。

3. 权利要求 1 的组合物，其中在该交联的水乳液聚合物中单体(b)的量是约 2 - 约 10 wt%。

4. 权利要求 1 的组合物，其中在该交联的水乳液聚合物中单体(c)的量是约 3.5 - 约 20 wt%。

5. 权利要求 1 的组合物，其中在该交联的水乳液聚合物中单体(d)

的量是 0 - 约 45 wt%。

6. 权利要求 1 的组合物, 其中该水乳液聚合物的 pH 是至少 6。

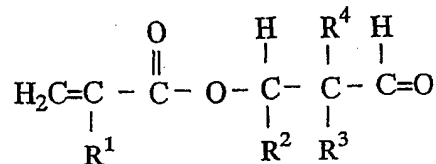
7. 权利要求 1 的组合物, 进一步包括不可聚合的表面活性剂。

8. 权利要求 1 的组合物, 其中该可除去的、耐水泛白的压敏粘合剂具有低于约 2.5 磅/英寸剥离力的剥离强度, 具有粘合失效模式。

9. 权利要求 1 的组合物, 其中该单体 (a) 选自丙烯酸异辛基酯, 丙烯酸 4-甲基-2-戊基酯, 丙烯酸 2-甲基丁基酯, 丙烯酸异戊基酯, 丙烯酸仲丁基酯, 丙烯酸正丁酯, 丙烯酸 2-乙基己基酯, 甲基丙烯酸异癸基酯, 丙烯酸异壬基酯, 丙烯酸异癸基酯, 或它们的混合物。

10. 权利要求 1 的组合物, 其中该单体 (b) 选自单烯属单羧酸, 单烯属二羧酸, 丙烯酸 2-羟基乙酯, 或它们的混合物。

11. 权利要求 1 的组合物, 其中该单体 (c) 选自丙烯醛, 甲基丙烯醛, 乙基苯甲醛, 巴豆醛, 由下式表示的(甲基)丙烯酰氧基烷基-丙醛



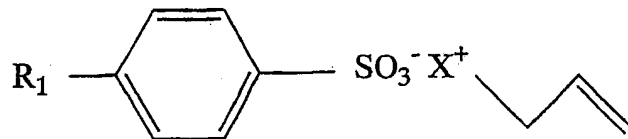
其中 R¹ 是 -H 或 -CH₃, R² 是 -H 或 1 - 3 个碳原子的烷基, R³ 是 1 - 3 个碳原子的烷基, 和 R⁴ 是 1 - 4 个碳原子的烷基, 乙酰乙酸乙基酯, 乙酰乙酸烯丙基酯, 乙基·甲基酮, 乙基苯甲基酮, 甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙基酯, 乙基乙基酮, 乙基异丁基酮, 乙基丁基酮, 双丙酮(甲基)丙烯酰胺, 双丙酮(甲基)丙烯酸酯, 丙烯酸丙酮基酯, 2-羟丙基丙烯酸酯-乙酰基乙酸酯, 1,4-丁二醇丙烯酸酯-乙酰基乙酸酯, 或它们的混合物。

12. 权利要求 1 的组合物, 其中该单体 (d) 选自丙烯酸甲酯, 甲基丙烯酸甲酯, 丙烯酸乙酯, 或它们的混合物。

13. 权利要求 1 的组合物, 其中该可聚合的表面活性剂具有选自

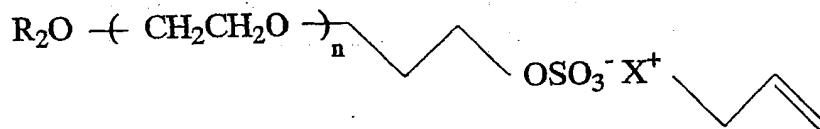
磺酸盐烯丙基胺结构部分、硫酸盐烯丙基胺结构部分或磷酸盐烯丙基胺结构部分中的亲水性部分，和选自 $-R$ 或结构式 $RO-(CH_2CH_2O)_n-$ 的基团中的疏水性部分；其中 R 是烷基或烷基取代的苯基，其中该烷基具有1到20个碳原子，和 n 是2到100的整数。

14. 权利要求1的组合物，其中可聚合的表面活性剂是具有下式的烷基苯磺酸的烯丙基胺盐：



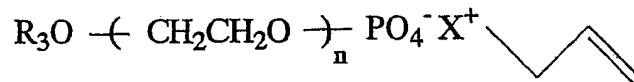
其中 R_1 是具有1到20个碳原子的烷基，和 X^+ 选自 $^+\text{NH}_3$ 、 $^+\text{NH}_2\text{R}_4$ 或 $^+\text{NHR}_4\text{R}_5$ ，其中 R_4 和 R_5 独立地选自 C_1-C_4 烷基或羟烷基基团。

15. 权利要求1的组合物，其中可聚合的表面活性剂是具有下式的烷基醚硫酸盐的烯丙基胺盐：



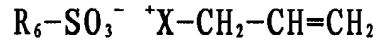
其中 R_2 是具有1-20个碳原子的烷基， n 是2到100的整数，和 X^+ 选自 $^+\text{NH}_3$ 、 $^+\text{NH}_2\text{R}_4$ 或 $^+\text{NHR}_4\text{R}_5$ ，其中 R_4 和 R_5 独立地选自 C_1-C_4 烷基或羟烷基基团。

16. 权利要求1的组合物，其中可聚合的表面活性剂是具有下式的磷酸酯的烯丙基胺盐：



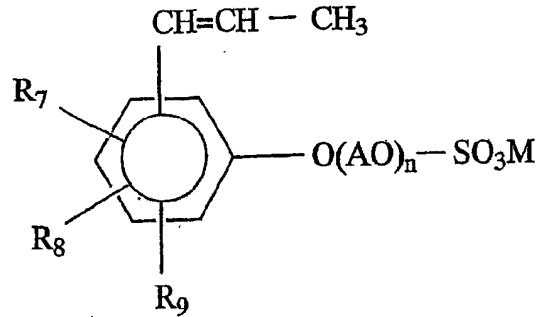
其中 R_3 是烷基或烷基取代的苯基，其中烷基具有1-20个碳原子， n 是2到100的整数，和 X^+ 选自 $^+\text{NH}_3$ 、 $^+\text{NH}_2\text{R}_4$ 或 $^+\text{NHR}_4\text{R}_5$ ，其中 R_4 和 R_5 独立地选自 C_1-C_4 烷基或羟烷基基团。

17. 权利要求1的组合物，其中可聚合的表面活性剂是具有下式的硫酸盐的烯丙基胺盐：



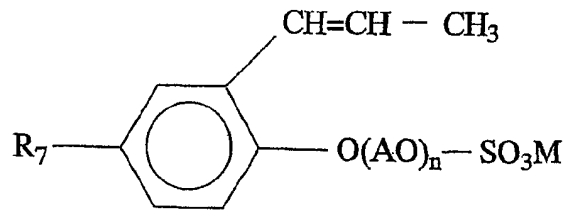
其中 R_6 是具有 6 到 20 个碳原子的烷基, 和 X^+ 是选自 $^+NH_3$, $^+NH_2R_4$ 或 $^+NHR_4R_5$, 其中 R_4 和 R_5 独立地选自 C_1-C_4 烷基或羟烷基基团。

18. 权利要求 1 的组合物, 其中该可聚合的表面活性剂是具有下式的取代的苯基化合物:



其中 R_7 是含有 6 到 18 个碳原子的烷基, 链烯基或芳烷基; R_8 是氢原子或含有 6 到 18 个碳原子的烷基, 链烯基或芳烷基; R_9 是氢原子或丙烯基; A 是含有 2 到 4 个碳原子的未被取代的或被取代的亚烷基基团; n 是 1 - 约 200 的整数; 和 M 是碱金属, 铵离子或链烷醇胺残基。

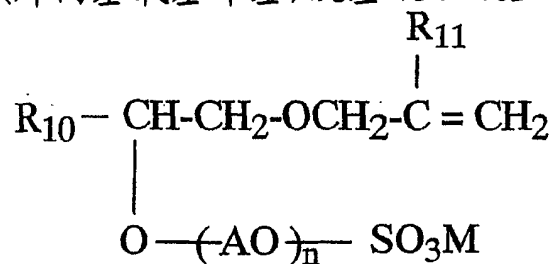
19. 权利要求 18 的组合物, 其中该可聚合的表面活性剂是具有下式的取代的苯基化合物:



20. 权利要求 19 的组合物, 其中 R_7 是烷基, A 是亚乙基, 和 M 是碱金属或铵。

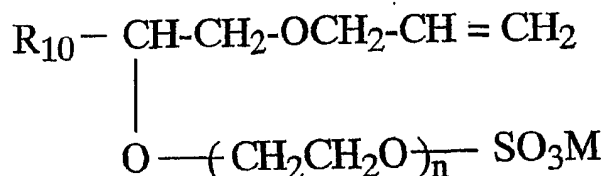
21. 权利要求 20 的组合物, 其中 R_7 是壬基, n 是约 10 到约 30, 和 M 是铵。

22. 权利要求 1 的组合物, 其中可聚合的表面活性剂是具有下式的聚氧化烯-1-(烯丙基氧基甲基)烷基醚硫酸盐:



其中 R_{10} 是含有 8 到 30 个碳原子的烷基； R_{11} 是氢或甲基；A 是具有 2 到 4 个碳原子的未被取代的或被取代的亚烷基基团； n 是 0 或 1 - 约 200 的整数；和 M 是碱金属，铵离子，或链烷醇胺残基。

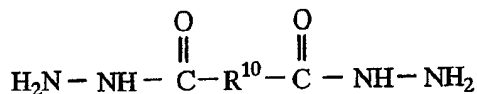
23. 权利要求 22 的组合物，其中可聚合的表面活性剂是具有下式的聚氧化烯-1-(烯丙基氧基甲基)烷基醚硫酸盐：



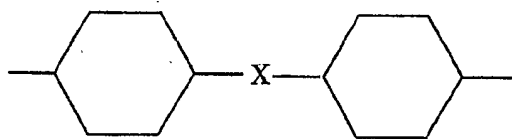
其中 R_{10} 是含有 8 到 14 个碳原子的烷基；和 n 是 1 - 约 200 的整数。

24. 权利要求 1 的组合物，其中该多酰肼选自二酰肼，三酰肼，四酰肼，双-氨基脲，芳族多羧酸多酰肼，或它们的混合物。

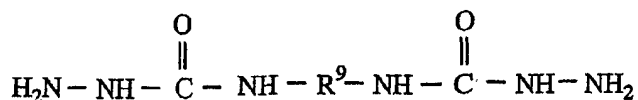
25. 权利要求 41 的组合物，其中该多酰肼选自由下式表示的二酰肼：



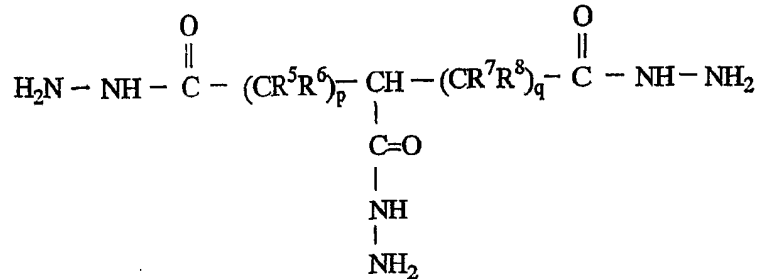
其中 R_{10} 选自具有 0 - 约 10 个碳原子、优选 2 - 10 个碳原子的线形或支化二价亚烷基，具有 4 - 约 8 个碳原子的二价脂环族基，二价芳族环，或



其中环是脂环族的或芳族的和 X 选自 -O-, -S-, -SO₂-, 或 -C(O)-; 由下式表示的双-氨基脲



其中 R^9 是具有 2 到约 7 个碳原子的二价直链或支化亚烷基或具有 6 到 8 个碳原子的二价碳环基团；由下式表示的三酰肼



其中 R^5 - R^8 独立地选自 H 或 OH, p 是 0 到 3 的整数, 和 q 是 2 到 8 的整数, 前提条件是 $p + q < 8$ 和 $p < q$; 或它们的混合物。

26. 权利要求 25 的组合物, 其中多酰肼选自草酸二酰肼, 丙二酸二酰肼, 琥珀酸二酰肼, 戊二酸二酰肼, 己二酸二酰肼, 癸二酸二酰肼, 马来酸二酰肼, 富马酸二酰肼, 衣康酸二酰肼, 碳酸二酰肼, 邻苯二甲酸二酰肼, 对苯二甲酸二酰肼, 间苯二甲酸二酰肼, 1, 2, 4-丁烷三酰肼, 1, 1, 4-丁烷三酰肼, 1, 2, 5-戊烷三酰肼, 1, 3, 6-己烷三酰肼, 1, 3, 7-庚烷三酰肼, 1-羟基-1, 2, 4-丁烷三酰肼; 或它们的混合物。

27. 权利要求 1 的组合物, 进一步包括不可聚合的表面活性剂。

28. 包含交联的水乳液聚合物的可除去的、耐水泛白的压敏粘合剂, 该聚合物包含:

(a) 约 70 - 约 90 wt% 的至少一种疏水性单体, 它选自: 其中醇的烷基部分是线形或支化的和含有至少 4 个碳原子的醇的(甲基)丙烯酸烷基酯, 或至少一种苯乙烯类单体与其中醇的烷基部分是线形或支化的并含有至少 4 个碳原子的醇的至少一种(甲基)丙烯酸烷基酯的混合物, 其中当苯乙烯类单体存在时, 该苯乙烯类单体以总疏水性单体混合物的至多约 30 wt% 的量存在;

(b) 约 2 - 约 10 wt% 的至少一种亲水性单体;

(c) 大于 3 wt% 到约 20 wt% 的至少一种具有醛或酮基团的单烯属不饱和单体;

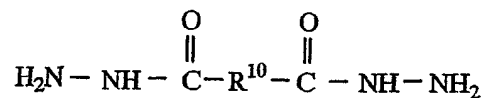
(d) 0 - 约 45 wt% 的至少一种部分亲水性单体, 后者选自其中醇

的烷基部分具有 1 到 2 个碳原子的醇的(甲基)丙烯酸烷基酯, N-乙烯基-2-吡咯烷酮, 或它们的混合物; 和

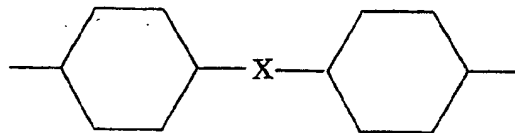
(e) 约 0.1 - 约 5 wt% 的至少一种水溶性或水可分散的可聚合的表面活性剂, 它选自具有末端烯丙基胺结构部分的化合物, 具有至少一个链烯基取代基的取代苯基化合物, 聚氧化烯-1-(烯丙基氧基甲基)烷基醚硫酸盐, 或它们的混合物;

其中该交联的水乳液聚合物用至少一种多酰肼交联剂来交联, 单体 (a), (b), (c) 和 (d) 的 wt% 和可聚合的表面活性剂 (e) 的 wt% 是以单体 (a), (b), (c) 和 (d) 的总重量为基础计, 和交联的水乳液聚合物的平均粒度低于约 400 nm。

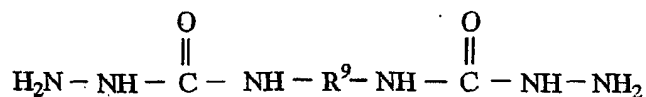
29. 权利要求 28 的组合物, 其中该多酰肼选自由下式表示的二酰肼:



其中 R^{10} 选自具有 0 - 约 10 个碳原子、优选 2 - 10 个碳原子的线形或支化二价亚烷基, 具有 4 - 约 8 个碳原子的二价脂环族基, 二价芳族环, 或

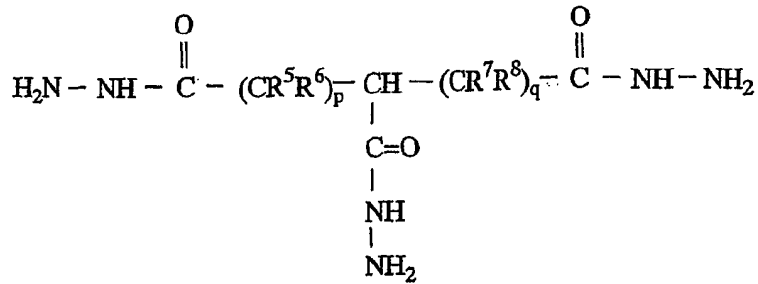


其中环是脂环族的或芳族的和 X 选自 -O-, -S-, -SO₂-, 或 -C(O)-; 由下式表示的双-氨基脲



其中 R^9 是具有 2 到约 7 个碳原子的二价直链或支化亚烷基或具有

6 到 8 个碳原子的二价碳环基团；由下式表示的三酰肼



其中 $\text{R}^5\text{-R}^8$ 独立地选自 H 或 OH, p 是 0 到 3 的整数, 和 q 是 2 到 8 的整数, 前提条件是 $p + q \leq 8$ 和 $p < q$; 或它们的混合物。

30. 权利要求 29 的组合物, 其中多酰肼选自草酸二酰肼, 丙二酸二酰肼, 琥珀酸二酰肼, 戊二酸二酰肼, 己二酸二酰肼, 癸二酸二酰肼, 马来酸二酰肼, 富马酸二酰肼, 衣康酸二酰肼, 碳酸二酰肼, 邻苯二甲酸二酰肼, 对苯二甲酸二酰肼, 间苯二甲酸二酰肼, 1, 2, 4-丁烷三酰肼, 1, 1, 4-丁烷三酰肼, 1, 2, 5-戊烷三酰肼, 1, 3, 6-己烷三酰肼, 1, 3, 7-庚烷三酰肼, 1-羟基-1, 2, 4-丁烷三酰肼; 或它们的混合物。

30. 权利要求 29 的组合物, 其中该多酰肼是脂族二羧酸二酰肼。

31. 权利要求 30 的组合物, 其中该多酰肼是己二酸二酰肼。

32. 权利要求 28 的组合物, 进一步包括不可聚合的表面活性剂。

33. 包含交联的水乳液聚合物的可除去的、耐水泛白的压敏粘合剂, 该聚合物包含:

(a) 约 70 到约 90 wt% 的至少一种疏水性单体, 它选自丙烯酸丁酯, 丙烯酸 2-乙基己基酯, 丙烯酸丁酯和丙烯酸 2-乙基己基酯的混合物, 或苯乙烯与丙烯酸丁酯和丙烯酸 2-乙基己基酯两者中至少一种的混合物, 其中当苯乙烯存在时, 该苯乙烯以总疏水性单体混合物的至多约 30 wt% 的量存在;

(b) 约 2 - 约 10 wt% 的选自丙烯酸, 甲基丙烯酸, 丙烯酸 2-羟乙基酯, 或它们的混合物中的至少一种亲水性单体;

(c) 约 3.5 - 约 20 wt% 的至少一种具有醛或酮基团的单烯属不饱和单体, 它选自双丙酮丙烯酰胺, 双丙酮丙烯酸酯, 丙烯醛, 或它们的混合物;

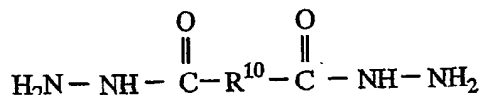
(d) 0 - 约 25 wt% 的至少一种部分亲水性单体, 该单体选自丙烯酸甲酯, 丙烯酸乙酯, 或它们的混合物;

(e) 约 0.1 - 约 5 wt% 的至少一种水溶性或水可分散的可聚合的表面活性剂, 它选自具有末端烯丙基胺结构部分的化合物, 具有至少一个链烯基取代基的取代苯基化合物, 聚氧化烯-1-(烯丙基氧基甲基)烷基醚硫酸盐, 或它们的混合物; 和

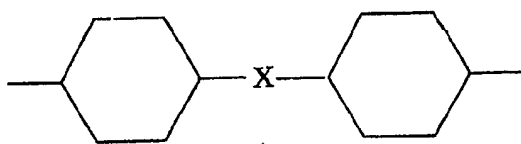
(f) 约 0.1 - 约 2 wt% 的至少一种不可聚合的离子型表面活性剂;

其中该交联的水乳液聚合物用有效量的至少一种多酰肼交联剂来交联, 单体 (a), (b), (c) 和 (d) 的 wt%, 可聚合的表面活性剂 (e) 的 wt% 和不可聚合的表面活性剂 (f) 的 wt% 是以单体 (a), (b), (c) 和 (d) 的总重量为基础计, 和交联的水乳液聚合物的平均粒度低于约 400 nm。

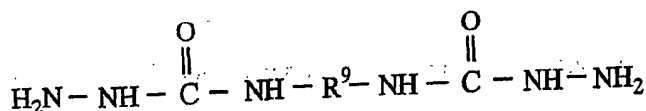
34. 权利要求 33 的组合物, 其中该多酰肼选自由下式表示的二酰肼



其中 R^{10} 选自具有 0 - 约 10 个碳原子、优选 2 - 10 个碳原子的线性或支化二价亚烷基, 具有 4 - 约 8 个碳原子的二价脂环族基, 二价芳族环, 或

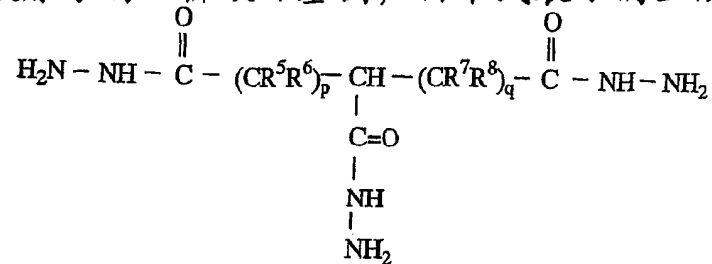


其中环是脂环族的或芳族的和 X 选自 -O-, -S-, -SO₂-, 或 -C(O)-; 由下式表示的双-氨基脲



其中 R^9 是具有 2 到约 7 个碳原子的二价直链或支化亚烷基或具有

6 到 8 个碳原子的二价碳环基团；由下式表示的三酰肼



其中 $\text{R}^5\text{-R}^8$ 独立地选自 H 或 OH, p 是 0 到 3 的整数, 和 q 是 2 到 8 的整数, 前提条件是 $p + q \leq 8$ 和 $p < q$; 或它们的混合物。

35. 权利要求 34 的组合物, 其中多酰肼选自草酸二酰肼, 丙二酸二酰肼, 琥珀酸二酰肼, 戊二酸二酰肼, 己二酸二酰肼, 癸二酸二酰肼, 马来酸二酰肼, 富马酸二酰肼, 衣康酸二酰肼, 碳酸二酰肼, 邻苯二甲酸二酰肼, 对苯二甲酸二酰肼, 间苯二甲酸二酰肼, 1, 2, 4-丁烷三酰肼, 1, 1, 4-丁烷三酰肼, 1, 2, 5-戊烷三酰肼, 1, 3, 6-己烷三酰肼, 1, 3, 7-庚烷三酰肼, 1-羟基-1, 2, 4-丁烷三酰肼; 或它们的混合物。

可除去的、耐水泛白的压敏粘合剂

相关申请

本申请是要求了 2002 年 9 月 26 日提出的标题为“Removable Water - Whitening Resistant Pressure Sensitive Adhesives”的 U.S. 专利申请序列号 60/413,786 的权益的非临时申请,它的公开内容被引入这里供参考。

本发明的背景

本发明涉及基于水乳液的可除去的压敏粘合剂。本发明的可除去的压敏粘合剂具有增强的耐水泛白性能。

可除去的压敏粘合剂使用在各种产品上,其中包括标签,胶带,膜等等,以使该产品能够粘附于基材上而后者能够容易地从基材上被除去且不留下污渍或残留物。为了适合于此类应用,该压敏粘合剂必须具有良好的粘合性兼有低剥离强度和必须不显示出随时间推移在粘合性上的显著增长。最佳地,该压敏粘合剂应该在各种基材上显示出此类物理性能。可除去的典型商购水性丙烯酸类乳液压敏粘合剂不能为用于户外应用的膜面材所使用。一种户外应用包括应用于基材如玻璃上的装饰性贴花膜。将该装饰性的贴花膜贴合于基材上的一种技术是将水喷雾在粘合剂和/或基材上以使得该贴花膜可以在基材上滑动以便于定位。不幸地,在此类技术中,该水性丙烯酸类乳液粘合剂膜在与水接触之后变成乳白色。另一种户外应用包括利用粘合剂应用于建筑项目的材料上的保护膜,其中该膜用于保护该结构材料直至建筑项目完工为止。有保护膜覆盖的建筑材料在户外环境中暴露于水或高湿度常常会导致水性丙烯酸乳液粘合剂变成乳白色。对于透明膜面材,该水泛白会导致不令人满意的外观。

对于为户外应用的装饰性或保护性膜和贴花膜所使用的成功的水性丙烯酸类乳液可除去的压敏粘合剂,该粘合剂需要沿着粘合剂与

膜面材的良好锚固处显示出良好的耐水性，以确保从基材上的清洁可除去性。显示出良好的耐水泛白性的目前商购的水性丙烯酸类乳液压敏粘合剂是永久的粘合剂，即如果该面材被除去会在基材上留下粘合剂残留物的那些粘合剂。对膜显示出良好的锚固性能的现有的可除去的水性丙烯酸类乳液压敏粘合剂也显示出差的耐水泛白性。因此，仍需求同时显示出可除去性和耐水泛白性的这两种所需性能的水性丙烯酸类乳液压敏粘合剂。

本发明概述

根据本发明，提供了包含交联的水乳液聚合物的可除去的、耐水泛白的压敏粘合剂(PSA)，该聚合物包含：

(a) 选自其中醇的烷基部分是线形或支化的并含有至少4个碳原子的醇的(甲基)丙烯酸烷基酯，或由至少一种苯乙烯类单体与其中醇的烷基部分是线形或支化的并含有至少4个碳原子的醇的至少一种(甲基)丙烯酸烷基酯组成的混合物的至少一种疏水性单体，其中当苯乙烯单体存在时，该苯乙烯类单体以总疏水性单体混合物的至多约30 wt%的量存在；

(b) 大于1 wt%的至少一种亲水性单体；

(c) 大于3 wt%的至少一种具有醛或酮基团的单烯属不饱和单体；

(d) 任选的至少一种部分亲水性单体，它选自其中醇的烷基部分具有1-2个碳原子的醇的(甲基)丙烯酸烷基酯，N-乙烯基-2-吡咯烷酮，或它们的混合物；和

(e) 有效量的至少一种水溶性或水可分散的可聚合的表面活性剂，它选自具有末端烯丙基胺结构部分的化合物，具有至少一个链烯基取代基的取代苯基化合物，聚氧化烯-1-(烯丙基氧基甲基)烷基醚硫酸盐，或它们的混合物；

其中该交联的水乳液聚合物用有效量的至少一种多酰胺交联剂来交联，单体(a)，(b)，(c)和(d)的wt%是以单体(a)，(b)，(c)和(d)的总重量为基础计，和交联的水乳液聚合物的平均粒度低于约400 nm。

附图的简述

无

本发明的详细说明

本发明提供了为在户外应用中的装饰性或保护性膜和贴花膜所使用的水乳液压敏粘合剂，该粘合剂显示出从基材上的可除去性并在使用过程中暴露于水或高湿度时显示出良好的耐水性。本发明的压敏粘合剂具有良好粘合性兼有低剥离强度。在表面上涂敷了本发明的可除去的、耐水泛白的压敏粘合剂组合物的贴面材料显示出低剥离粘合性，其中失效模式基本上是粘合失效。该剥离粘合性取决于本发明的水溶粘合剂组合物和该基材。例如，本发明的 PSA 组合物典型地显示出低于约 2.5 磅每英寸 (431 N/m) 剥离力，优选约 0.1 到约 2 磅每英寸 (约 17.2 到约 345 N/m) 剥离力的干膜剥离值，具有粘合失效模式。

本发明的可除去的压敏粘合剂显示出增强的耐水泛白性能。水泛白的程度能够通过将粘合剂膜在室温水中浸泡 24 小时和在视觉上为粘合剂的泛白评判等级而在视觉上确定。

本发明涉及包含交联的水乳液聚合物的可除去的、耐水泛白的压敏粘合剂 (PSA)，该聚合物包含：

(a) 选自其中醇的烷基部分是线形或支化的并含有至少 4 个碳原子的醇的 (甲基) 丙烯酸烷基酯，或由至少一种苯乙烯类单体与其中醇的烷基部分是线形或支化的并含有至少 4 个碳原子的醇的至少一种 (甲基) 丙烯酸烷基酯组成的混合物的至少一种疏水性单体，其中当苯乙烯单体存在时，该苯乙烯类单体以总疏水性单体混合物的至多约 30 wt% 的量存在；

(b) 大于 1 wt% 的至少一种亲水性单体；

(c) 大于 3 wt% 的至少一种具有醛或酮基团的单烯属不饱和单体；

(d) 任选的至少一种部分亲水性单体，它选自其中醇的烷基部分具有 1-2 个碳原子的醇的 (甲基) 丙烯酸烷基酯，N-乙基-2-吡咯烷酮，或它们的混合物；和

(e) 有效量的至少一种水溶性或水可分散的可聚合的表面活性剂，它选自具有末端烯丙基胺结构部分的化合物，具有至少一个链烯基取代

基的取代苯基化合物，聚氧化烯-1-(烯丙基氧基甲基)烷基醚硫酸盐，或它们的混合物；

其中该交联的水乳液聚合物用有效量的至少一种多酰胺交联剂来交联，单体(a)，(b)，(c)和(d)的 wt%是以单体(a)，(b)，(c)和(d)的总重量为基础计，和交联的水乳液聚合物的平均粒度低于约 400 nm。

根据本发明能够使用的疏水性单体包括其中醇的烷基部分是线形或支化的和含有至少 4 个碳原子的醇的至少一种(甲基)丙烯酸烷基酯，以及至少一种苯乙烯类单体与其中醇的烷基部分是线形或支化的并含有至少 4 个碳原子的醇的至少一种(甲基)丙烯酸烷基酯的混合物。在这里使用的术语(甲基)丙烯酸烷基酯同时包括丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯。丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯的烷基优选是具有 4 到约 14 个碳原子，更优选 4 到约 10 个碳原子，和最优选 4 到约 8 个碳原子的线形或支链烷基。合适的丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯的例子包括，但不限于，丙烯酸异辛基酯，丙烯酸 4-甲基-2-戊基酯，丙烯酸 2-甲基-丁基酯，丙烯酸异戊基酯，丙烯酸仲丁基酯，丙烯酸正丁酯，丙烯酸 2-乙基己基酯，甲基丙烯酸异癸基酯，丙烯酸异壬基酯，丙烯酸异癸基酯，等等，单独或以两种或多种的混合物。合适的苯乙烯类单体的例子包括，但不限于，苯乙烯， α -甲基苯乙烯，乙烯基甲苯，叔丁基苯乙烯，二甲基苯乙烯，等等，单独或以两种或多种的混合物。

目前优选的丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯单体是丙烯酸 2-乙基己基酯，丙烯酸正丁酯，和它们的混合物。目前优选的苯乙烯类单体是苯乙烯。

以单体(a)、(b)、(c)和(d)的总重量为基础的疏水性单体的量优选是约 50-约 95 wt%，更优选约 70-约 90 wt%，和最优选约 75-约 90 wt%。

当苯乙烯类单体用于本发明中时，苯乙烯单体的量能够方便地表示为总疏水性单体混合物的 wt%。当使用苯乙烯单体时，苯乙烯单体的量是总疏水性单体混合物的至多约 30 wt%，优选约 5-约 30 wt%，

和更优选约 10 - 约 20 wt%。

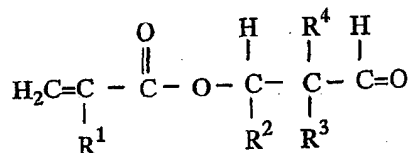
根据本发明能够使用的亲水性单体是可与疏水性单体可共聚的并且是水溶性的单体。该亲水性单体选自单烯属单羧酸，单烯属二羧酸，丙烯酸 2-羟乙基酯，或它们的混合物。

合适的亲水性单体的例子包括，但不限于，丙烯酸，甲基丙烯酸，富马酸，马来酸，衣康酸，巴豆酸，低聚丙烯酸，丙烯酸 2-羟乙基酯，和它们的混合物。目前优选的亲水性单体是丙烯酸，丙烯酸 2-羟乙基酯，甲基丙烯酸，和它们的混合物。

以单体 (a)、(b)、(c) 和 (d) 的总重量为基础的亲水性单体的量优选是大于 1 wt%，优选约 2 - 约 10 wt%，更优选约 3 - 约 10 wt%，和最优选约 3 - 约 8 wt%。

根据本发明能够使用的具有醛或酮基团的单烯属不饱和单体是含有一个或多个醛或酮基团和可聚合的碳-碳双键的单体。

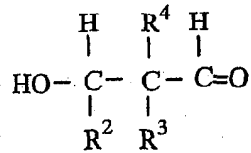
合适的具有醛或酮基团的单烯属不饱和单体的例子包括，但不限于，丙烯醛，甲基丙烯醛，乙烯基苯甲醛，巴豆醛，下面通式的(甲基)丙烯酰氧基烷基丙醛



R^1 是 -H 或 $-\text{CH}_3$ ， R^2 是 -H 或 1 - 3 个碳原子的烷基， R^3 是 1 - 3 个碳原子的烷基，和 R^4 是 1 - 4 个碳原子的烷基，乙酰乙酸乙烯基酯，乙酰乙酸烯丙基酯，乙烯基·甲基酮，乙基苯甲基酮，甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙基酯，乙烯基乙基酮，乙烯基异丁基酮，乙烯基丁基酮，双丙酮(甲基)丙烯酰胺，双丙酮(甲基)丙烯酸酯，丙烯酸丙酮基酯，2-羟丙基丙烯酸酯-乙酰基乙酸酯，1,4-丁二醇丙烯酸酯-乙酰基乙酸酯。

以上(甲基)丙烯酰氧基烷基丙醛能够通过英国专利

No. 1, 601, 077 中描述的方法, 在惰性稀释剂和少量的磺酸和无机酸存在下, 在 40 到 120°C, 尤其 60 到 90°C 下将以下通式的 β -羟基烷基丙醛加以酯化来制备



其中 R^1 , R^2 , R^3 和 R^4 如上所定义。

现在优选的具有醛或酮基团的单烯属不饱和单体是双丙酮丙烯酰胺, 双丙酮丙烯酸酯, 丙烯醛, 或它们的混合物。

以单体 (a)、(b)、(c) 和 (d) 的总重量为基础的具有醛或酮基团的单烯属不饱和单体的量是大于 3 wt% - 约 20 wt%, 优选约 3.5 - 约 20 wt%, 和更优选约 4 - 约 10 wt%。

根据本发明能够使用的部分亲水性单体包括其中醇的烷基部分具有 1 到 2 个碳原子的醇的 (甲基) 丙烯酸烷基酯, N-乙基-2-吡咯烷酮, 或它们的混合物。该部分亲水性单体也可以称为部分水溶性单体。

合适的部分亲水性单体的例子包括丙烯酸甲酯, 甲基丙烯酸甲酯, 丙烯酸乙酯, N-乙基-2-吡咯烷酮, 和它们的混合物。目前优选的部分亲水性单体是丙烯酸甲酯, 甲基丙烯酸甲酯, 和它们的混合物, 其中丙烯酸甲酯是目前最优选的。

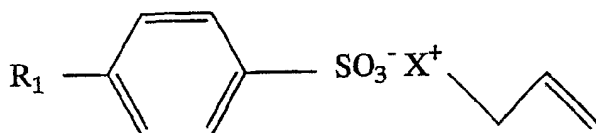
该部分亲水性单体任选地存在于本发明的水乳液聚合物中。以单体 (a)、(b)、(c) 和 (d) 的总重量为基础的部分亲水性单体的量是 0 - 约 45 wt%, 优选约 5 - 约 25 wt%, 和更优选约 5 - 约 15 wt%。

根据本发明能够使用的具有末端烯丙基胺结构部分的水溶性或水可分散的可聚合的表面活性剂包括在 US 专利 No. 5, 928, 783 和 US 专利 No. 6, 239, 240 中公开的那些可聚合的表面活性剂, 它们以全部内容被引入这里供参考。优选, 本发明的可聚合的表面活性剂含有选自磺酸盐烯丙基胺结构部分、硫酸盐烯丙基胺结构部分或磷酸盐烯丙基

胺结构部分中的亲水性部分，和选自-R，或具有结构式 $\text{RO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$ 的基团中的疏水性部分；其中 R 是烷基或烷基取代的苯基，其中该烷基有 1-20 个碳原子，优选 10-18 个碳原子，和 n 是 2 到 100，优选 2 到 15 的整数。该亲水性部分和疏水性部分利用共价键连接。此类可聚合的表面活性剂的结合物能够用于制备本发明的聚合物。可用于本发明中的具有末端烯丙基胺结构部分的水溶性或水可分散的可聚合的表面活性剂可以 Polystep® NMS 商标从 Stepan Company 获得。

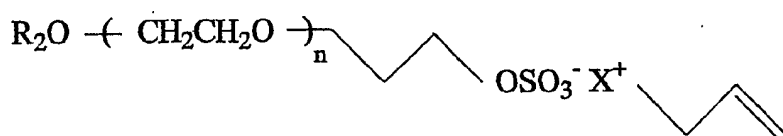
具有末端烯丙基胺结构部分的合适水溶性或水可分散的可聚合的表面活性剂包括，但不限于，下列例子。

优选的可聚合的表面活性剂是具有下式的烷基苯磺酸盐的烯丙基胺盐：



其中 R_1 是具有 1 到 20 个碳原子，优选 10 到 18 个碳原子的烷基，和 X^+ 是选自 $^+\text{NH}_3$ ， $^+\text{NH}_2R_4$ 或 $^+\text{NHR}_4R_5$ ，其中 R_4 和 R_5 独立地选自 C_1 - C_4 烷基或羟烷基基团。 X^+ 优选是 $^+\text{NH}_3$ 。这一类型的可聚合的表面活性剂的例子是十二烷基苯磺酸的烯丙基胺盐。

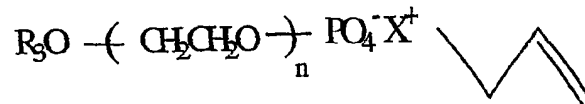
另一种优选的可聚合的表面活性剂是具有下式的烷基醚硫酸盐的烯丙基胺盐：



其中 R_2 是具有 1 到 20 个碳原子，优选 10 到 18 个碳原子的烷基，n 是 2 到 100，优选 2 到 15 的整数，以及 X^+ 选自 NH_3^+ ， $^+\text{NH}_2R_4$ 或 $^+\text{NHR}_4R_5$ ，其中 R_4 和 R_5 独立地选自 C_1 - C_4 烷基或羟烷基基团。 X^+ 优选是 $^+\text{NH}_3$ 。这一

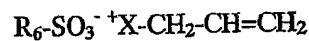
类型的可聚合的表面活性剂的例子是月桂基醚 (laureth) 硫酸的烯丙基胺盐。

另一种优选的可聚合的表面活性剂是具有下式的磷酸酯的烯丙基胺盐：



其中 R_3 是烷基或烷基取代的苯基，其中烷基具有 1-20 个碳原子， n 是 2 到 100，优选 2 到 15 的整数，以及 X^+ 选自 $^+\text{NH}_3$ 、 $^+\text{NH}_2R_4$ 或 $^+\text{NHR}_4R_5$ ，其中 R_4 和 R_5 独立地选自 C_1 - C_4 烷基或羟烷基基团。 X^+ 优选是 $^+\text{NH}_3$ 。这一类型的可聚合的表面活性剂的例子是壬基苯酚乙氧基化物 (9 摩尔 EO) 磷酸酯的烯丙基胺盐。

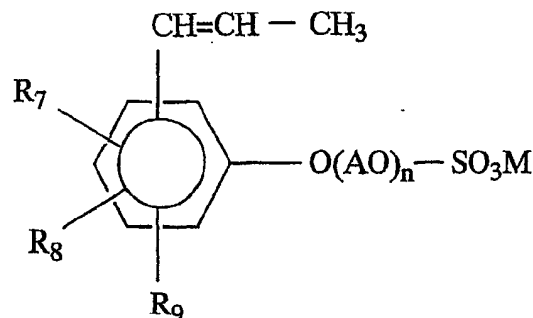
又一种优选的可聚合的表面活性剂是具有下式的硫酸酯的烯丙基胺盐



其中 R_6 是具有 6 到 20 个碳原子，优选 10 到 18 个碳原子的烷基，和 X^+ 是选自 $^+\text{NH}_3$ 、 $^+\text{NH}_2R_4$ 或 $^+\text{NHR}_4R_5$ ，其中 R_4 和 R_5 独立地选自 C_1 - C_4 烷基或羟烷基基团。 X^+ 优选是 $^+\text{NH}_3$ 。

能够用作根据本发明的水溶性或水可分散的可聚合的表面活性剂的具有至少一个链烯基取代基的取代的苯基化合物包括在 US 专利 No. 5, 332, 854 中公开的那些，它以全部内容被引入这里供参考。

具有至少一个链烯基取代基的合适的取代的苯基化合物包括具有下式的化合物：



其中 R_7 是含有 6 到 18 个碳原子的烷基，链烯基或芳烷基； R_8 是氢

原子或含有 6 到 18 个碳原子的烷基，链烯基或芳烷基； R_7 是氢原子或丙烯基；A 是具有 2 到 4 个碳原子的未被取代的或被取代的亚烷基基团；n 是 1 到约 200，优选 2 到约 100 的整数；和 M 是碱金属，铵离子或链烷醇胺残基。

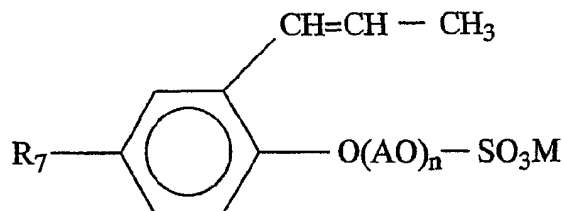
在本发明的取代的苯基化合物中， R_7 和 R_8 的烷基、链烯基和芳烷基独立地选择并可以是相同的或不同的。合适的烷基包括，但不限于，己基，庚基，辛基，壬基，癸基，十一烷基，十二烷基，十三烷基，十四烷基，十五烷基，十六烷基，十七烷基和十八烷基。合适的链烯基包括，但不限于，己烯基，庚烯基，辛烯基，壬烯基，癸烯基，十一碳烯基，十二碳烯基，十三碳烯基，十四碳烯基，十五碳烯基，十六碳烯基，十七碳烯基和十八碳烯基。合适的芳烷基包括，但不限于，苯乙烯基，苜基和枯基。

丙烯基基团可以作为反式-和顺式-异构体的形式存在。对于本发明的目的，这些异构体可以独立地使用或作为混合物来使用。

对于 A，合适的未被取代的或被取代的亚烷基基团包括，例如，亚乙基，亚丙基，亚丁基，和亚异丁基。该聚氧化烯基团 $-(AO)_n-$ 能够是均聚物，嵌段或无规共聚物，或它们的混合物。

生产本发明的取代的苯基表面活性剂的反应的条件不是关键的。例如，该取代的苯基表面活性剂能够通过以常规方式将烯化氧如环氧乙烷 (EO) 或环氧丙烷 (PO) 加成到烷基化丙烯基酚上，用硫酸化试剂如硫酸、氨基磺酸、氯磺酸或类似物将该加合物硫酸化，随后用碱物质中和来生产。

目前优选的一组的取代的苯基化合物是具有以下式的那些化合物：

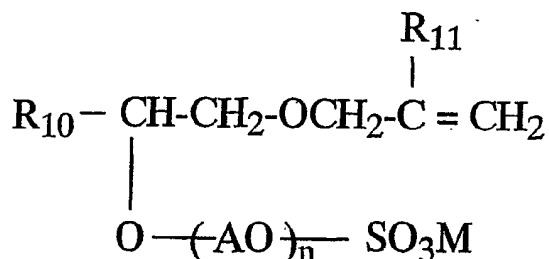


其中 R_7 ，A，M 和 n 如上所定义。更优选的化合物是其中 R_7 是烷基，

A 是亚乙基 (-CH₂CH₂-)，和 M 是碱金属或铵的那些。最优的化合物是其中 M 是铵，R¹ 是壬基，和 n 是约 10 到约 30 的那些化合物，如以商品名称 Hitenol BC 从 Dai - Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. (Tokyo, Japan) 商购的化合物。

能够用作根据本发明的水溶性或水可分散的可聚合的表面活性剂的聚氧化烯-1-(烯丙基氧基甲基)烷基醚硫酸盐化合物包括在日本专利 No. JP 2596441 B2 (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.) 中公开的那些。

合适的聚氧化烯-1-(烯丙基氧基甲基)烷基醚硫酸盐化合物包括具有下式的化合物：

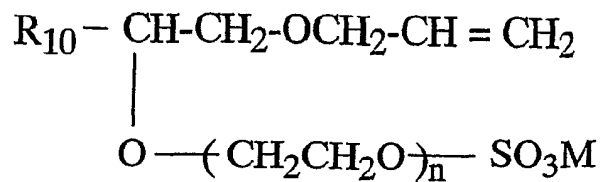


其中 R₁₀ 是含有 8 到 30 个碳原子，优选 8 到 14 个碳原子，和 10 到 12 个碳原子的线形或支链烷基；R₁₁ 是氢或甲基，优选氢；A 是具有 2 到 4 个碳原子的未被取代的或被取代的亚烷基基团；n 是 0 或 1 - 约 200，优选 2 - 约 100，更优选 2 - 约 30 的整数；和 M 是碱金属，铵离子，或链烷醇胺残基。链烷醇胺残基的例子包括单乙醇胺，三乙醇胺，等等。

对于 A，合适的未被取代的或被取代的亚烷基基团包括，例如，亚乙基，亚丙基，亚丁基，和亚异丁基。该聚氧化烯基团 -(AO)_n- 能够是均聚物，嵌段或无规共聚物，或它们的混合物。

本发明的聚氧化烯-1-(烯丙基氧基甲基)烷基醚硫酸盐化合物是根据在日本专利 No. JP 2596441 B2 中描述的方法制备的。

目前优选的一组的聚氧化烯-1-(烯丙基氧基甲基)烷基醚硫酸盐化合物是具有下式的那些化合物：



其中 R_{10} 是含有 8 到 14 个碳原子，和优选 10 到 12 个碳原子的烷基； n 是 1 到约 200，优选 2 到约 100，更优选 2 到约 30 的整数；和 M 是碱金属，铵离子，或链烷醇胺残基。更优选的化合物是其中 R_{10} 是癸基或十二烷基， n 是 5-10，和 M 是 NH_4 的那些，如以商标 Hitenol® KH 从 Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. (Tokyo, Japan) 商购的化合物。

用于本发明的可除去的、耐水泛白的压敏粘合剂的制备中的水溶性或水可分散的可聚合的表面活性剂的总量是以单体 (a)、(b)、(c) 和 (d) 的总重量为基础计算的并且是大约 0.1 - 约 5 wt%，优选约 0.5 - 约 2 wt%。

制备本发明的可除去的、耐水泛白的压敏粘合剂的方法任选地使用，和本发明的交联的水乳液聚合物任选地包括，除了本发明的可聚合的表面活性剂之外，不可聚合的表面活性剂。能够使用的不可聚合的乳化剂即表面活性剂包括阴离子的，非离子的，阳离子的或两性乳化剂和它们的混合物。离子型乳化剂是目前优选的，其中阴离子乳化剂是目前最优选的。合适的阴离子乳化剂的例子包括，但不限于，烷基芳基磺酸盐（例如十二烷基苯磺酸钠），烷基硫酸盐（例如十二烷基硫酸钠，十二烷基硫酸铵），乙氧基化醇的硫酸盐（例如月桂基醚硫酸钠），乙氧基化烷基酚的硫酸盐和磺酸盐（例如壬基酚醚 (EO = 30) 硫酸铵，烷基芳基聚醚磺酸钠），磺化琥珀酸酯（例如二辛基磺化琥珀酸钠），二苯基磺酸盐（例如十二烷基二苯基醚二磺酸钠），和它们的混合物。合适的非离子乳化剂的例子包括，但不限于，乙氧基化醇（例如乙氧基化油醇），乙氧基化烷基酚（例如壬基苯酚乙氧基化物），和它们的混合物。合适的阳离子乳化剂的例子包括，但不限于，乙氧基化脂肪胺（例如乙氧基化牛油胺）。

目前优选的是，离子型不可聚合的表面活性剂可以与本发明的可

聚合的表面活性剂相结合用于在本发明的可除去的、耐水泛白的压敏粘合剂中使用的本发明的交联水乳液聚合物的制备中。

当使用时，不可聚合的表面活性剂的典型浓度是以单体(a)、(b)、(c)和(d)的总重量为基础计算并且是约0.1-约2 wt%，优选约0.1-约1 wt%。

本发明的可除去的、耐水泛白的压敏粘合剂的制备方法也使用至少一种水溶性聚合引发剂。通常适用于丙烯酸酯单体的乳液聚合的任何普通水溶性聚合引发剂都可以使用并且此类聚合引发剂是本领域中技术人员公知的。水溶性聚合引发剂的典型浓度是被加入到预乳液中的单体(a)、(b)、(c)和(d)的总重量的大约0.01wt.%到约1 wt%，优选约0.01 wt%到约0.5 wt%。该水溶性聚合引发剂能够单独使用或与一种或多种普通的还原剂相结合使用，如亚硫酸氢盐，偏亚硫酸氢盐，抗坏血酸，甲醛合次硫酸钠，硫酸亚铁，硫酸亚铁铵，三价铁的乙二胺-四乙酸，等等。根据本发明能够使用的水溶性聚合引发剂包括水溶性过硫酸盐，过氧化物，偶氮化合物等等，和它们的混合物。水溶性引发剂的例子包括，但不限于，过硫酸盐(例如过硫酸钾，和过硫酸钠)，过氧化物(例如过氧化氢，和叔丁基氢过氧化物)，和偶氮化合物(例如4,4'-偶氮双(4-氰基-戊酸)，V-501，从Wako Chemicals获得)。目前优选的水溶性聚合引发剂是过硫酸盐，特别地过硫酸钾。

该聚合能够通过现有技术中已知的任何普通方法来引发，如通过加热或辐射。引发的方法取决于所使用的水溶性聚合引发剂并且对于本领域中的技术人员是显而易见的。

该水溶性聚合引发剂能够以现有技术中任何普通方式被添加到该聚合反应中。目前优选的是将一部分的引发剂添加到最初的反应器投料中，后者包括水，有效量的水溶性或水可分散的可聚合的表面活性剂，和初始量的聚合引发剂。该引发剂的剩余部分能够在乳液聚合过程中连续地或渐增地添加。目前优选的是渐增地添加剩余引发剂。

在聚合之后，胶乳乳液的pH通过让胶乳乳液与合适的碱接触来调节，其中碱的用量是为了将pH升高到至少6，优选约6.5-约9，

和更优选约 7 - 约 8 所需的量。调节胶乳乳液 pH 的合适碱的例子包括碱金属氢氧化物，碱土金属氢氧化物，氢氧化铵，胺，等等，和它们的混合物。用于本发明中的目前优选的碱是氢氧化铵。

该胶乳乳液典型地具有约 40 到约 70 wt%，和优选约 45 到约 55 wt% 的固体含量。

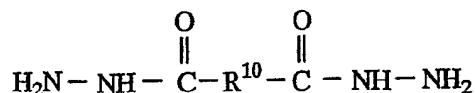
该聚合反应是在能够乳液聚合的任何普通的反应容器中进行。

该聚合能够在为乳液聚合所典型使用的温度下进行。该聚合优选是在约 50°C 到约 95°C 范围内，优选在约 60°C 至约 85°C 范围内的温度下进行。

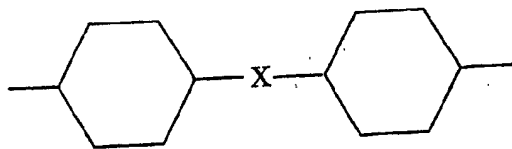
该聚合时间是为了达到所需的转化率所需要的时间，以其它反应条件例如温度分布，和反应组分例如单体、引发剂等为基础。该聚合时间对于本领域中的技术人员是显而易见的。

用于本发明的 PSA 组合物中的交联剂是具有至少两个酰肼即 NH-NH₂ 基团的多酰肼化合物，这些基团可以与在具有醛或酮基团的单烯属不饱和单体中的醛或酮基团反应。

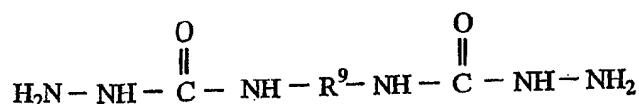
合适的多酰肼化合物的例子包括二酰肼，如由下式表示的那些



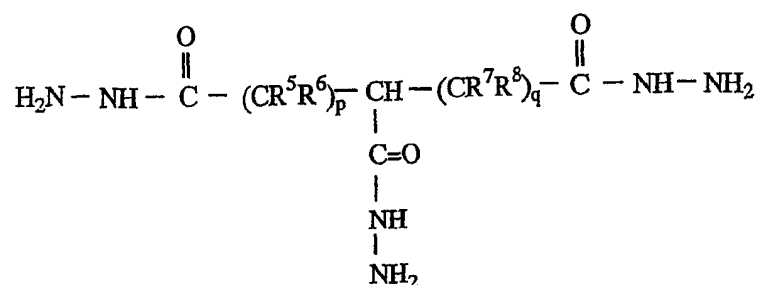
其中 R₁₀ 是选自具有 0 - 10 个碳原子、优选 2 - 10 个碳原子的线形或支化二价亚烷基，具有 4 - 约 8 个碳原子的二价脂环族基，二价芳族环，或



其中环是脂环族的或芳族的和 X 是选自 -O-, -S-, -SO₂-, 或 -C(O)-; 双-氨基脲，如由下式表示的那些



其中 R^9 是具有 2 到 7 个碳原子的二价直链或支化亚烷基或具有 6 到 8 个碳原子的二价碳环基团，例如，*o*-，*m*-，或 *p*-亚苯基，亚甲基，亚环己基或甲基亚环己基，三酰肼，如由下式表示的那些：



其中 R^5-R^8 独立地选自 H 或 OH， p 是 0-3 的整数，和 q 是 2-8 的整数，前提条件是 $p+q \leq 8$ 和 $p < q$ ；脂族四酰肼，如乙二胺四乙酸四酰肼；和芳族多羧酸多酰肼，例如均苯四酸三酰肼或均苯四酸四酰肼；或它们的混合物。

以上多酰肼化合物的特定例子包括，但不限于，草酸二酰肼，丙二酸二酰肼，琥珀酸二酰肼，戊二酸二酰肼，己二酸二酰肼，癸二酸二酰肼；单烯烃不饱和二羧酸二酰肼如马来酸二酰肼，富马酸二酰肼，衣康酸二酰肼；碳酸多酰肼如碳酸二酰肼；芳族二酰肼如邻苯二甲酸二酰肼，对苯二甲酸二酰肼，间苯二甲酸二酰肼；三酰肼如 1,2,4-丁烷三酰肼，1,1,4-丁烷三酰肼，1,2,5-戊烷三酰肼，1,3,6-己烷三酰肼，1,3,7-庚烷三酰肼，和 1-羟基-1,2,4-丁烷三酰肼；和它们的混合物。

现在优选的多酰肼是脂族二羧酸二酰肼，如己二酸二酰肼。

多酰肼典型地是作为肼和多官能的有机羧酸(或它的相应酯，酰胺，酰卤或酸酐)的反应产物获得的。该多官能的有机羧酸可以在性质上是脂族或芳族的并可以含有支化或线形骨架。这一和其它肼解反应已描述在“The Chemistry of Amides”, H. Zabicky, Ed., Interscience Publishers, New York, New York, 1970 中的“The Chemistry of

Hydrazides” , H. Paulsen 和 D. Stoye, Chapter 10, 515-600 页之中。

典型地, 在本发明的 PSA 组合物中用作交联剂的多酰肼化合物的有效量应使得酰肼基团的量是 0.02 - 5 当量, 优选 0.1 - 3 当量和更优选 0.5 - 2 当量/当量在共聚物水乳液中存在的具有醛或酮基团的单烯属不饱和单体中所含的酮或醛基。

在 PSA 组合物中用作交联剂的多酰肼化合物可在聚合过程中、在聚合过程结束后或在压敏粘合剂的配制过程中被添加到水乳液聚合物中。现在优选在压敏粘合剂的配制过程中添加多酰肼化合物。

实施例

缩写和原料的来源

2-EHA: 丙烯酸 2-乙基己基酯; Ashland Inc.

BA: 丙烯酸丁酯; Ashland Inc.

ST: 苯乙烯; Shell Chemicals LP

EA: 丙烯酸乙酯; Ashland Inc.

MA: 丙烯酸甲酯; Ashland Inc.

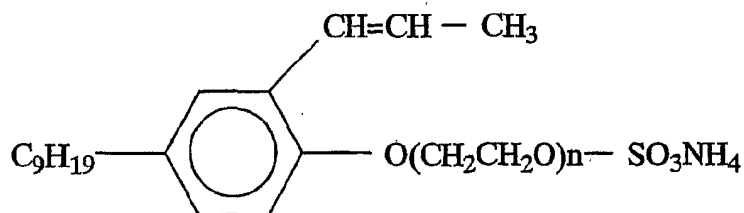
HEA: 丙烯酸 2-羟乙基酯; Ashland Inc.

AA: 丙烯酸; Ashland Inc.

DAAM: 双丙酮丙烯酰胺; Kyowa Hakko USA, Inc.

ADH: 己二酸二酰肼; Kyowa Hakko USA, Inc.

Hitenol BC-2020: 在水中 20 %活性, n 是大约 20;



Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co. , Ltd.

PPS: 过硫酸钾; Sigma-Aldrich Co.

NH₄OH: 氢氧化铵 (28%); Sigma - Aldrich Co.

Abex: 硫酸化壬基苯氧基-聚(亚乙基氧基)乙醇 (30%活性);

EP-120: Rhodia

AOT-75: 二辛基磺化琥珀酸钠(75%活性); Cytec

L-22: 月桂基硫酸铵(30%活性); Rhodia

CO-660: Igepal CO 660-壬基酚乙氧基化物(10 mole E0); Rhodia

BOPP: 双轴取向的聚丙烯薄膜; Intex

BDDM: 丁二醇二甲基丙烯酸酯; Sigma - Aldrich Co.

DS-4: 十二烷基苯磺酸钠(22%活性); Rhodia

SBC: 碳酸氢钠; Sigma-Aldrich Co.

TBHP: 叔丁基氢过氧化物; Akzo-Nobel

Formapon: 甲醛合次硫酸钠; Henkel

实施例 1

在装有回流冷凝器、热电偶和四叶片式搅拌器的 2L 有夹套的玻璃反应器中, 制备 1000.0 g 的聚丙烯酸酯胶乳。通过将 134.7 g 水, 258.3 g 2-EHA, 89.8 g BA, 53.9 g MA, 10.3 g HEA, 13.5 g AA 和 23.4 g DAAM 与 25.8 g Hitenol BC-2020 和 1.2 g AOT 混合来制备单体预乳液。在反应器中加入 334.5 g 水, 1.6 g PPS 和 3.6 g Hitenol BC-2020。独立地, 在水中制备 44.5 g 的 PPS 原料溶液(2.5 wt%浓度)。该反应器用水加热。当该温度达到 78℃时, 单体预乳液和 PPS 原料溶液连续加料分别以 3.0 g/分钟和 13.4 ml/hr 的速率进行 200 分钟。温度维持在 83℃和该聚合投料从 200-350 rpm 连续地搅拌。在预乳液添加完成之后, 反应器温度提升 86℃下并搅拌另外 40 分钟。该反应器冷却到 30℃, 0.11 g Kathon LX 生物杀伤剂(Rohm and Haas)被添加到该反应器中和该 pH 使用 28% NH₄OH 水溶液被调节在 7-8 之间。

实施例 2-6

实施例 2-6 是根据在实施例 1 中描述的程序来聚合, 不同的是按照在表 1 中所示来调节单体浓度。

表 1

实施例	2(对照)	3(本发明)	4(对照)	5(本发明)	6(本发明)
2-EHA	259.2	258.3	258.3	0.0	258.3
BA	98.8	146.0	110	359.3	94.3
EA	0.0	0.0	0.0	0.0	53.9
MA	53.9	0.0	53.9	53.9	0.0
HEA	10.3	9.0	0.0	0.0	12.6
AA	13.5	13.5	4.5	13.5	11.2
DAAM	13.5	22.5	22.5	22.5	18.9

实施例 7 (对照)

实施例 7 是根据在实施例 1 中所述的程序来聚合，不同是通过将 134.2 g 水，260.4g 2-EHA，89.5 g BA，53.7 g MA，10.3 g HEA，13.4 g AA 和 20.1 g DAAM 与 6.0g L-22，3.6g CO-660 和 1.8g AOT 混合来制备预乳液。在反应器中加入 350.2 g 水，1.6 g PPS 和 6.0 g L-22。

实施例 8

在装有回流冷凝器、热电偶和四叶片式搅拌器的 2L 有夹套的玻璃反应器中，制备 1000.0 g 的聚丙烯酸酯胶乳。通过将 140.7 g 水，269.7 g 2-EHA，93.8 g BA，56.3 g MA，10.8 g HEA，14.1 g AA 和 24.4 g DAAM 与 27.0 g Hitenol BC-2020 和 1.3 g AOT 混合来制备单体预乳液。在反应器中加入 306.6 g 水，1.6 g PPS 和 2.3 g Hitenol BC-2020。独立地，在水中制备 46.4 g 的 PPS 原料溶液 (2.5 wt% 浓度)。该反应器用水加热。当该温度达到 78℃ 时，单体预乳液和 PPS 原料溶液的连续加料分别以 3.2 g/分钟和 14.5ml/hr 的速率进行 200 分钟。温度维持在 83℃ 和该聚合投料从 200-350 rpm 连续地搅拌。在预乳液添加完成之后，反应器温度提升 86℃ 下并搅拌另外 40 分钟。该反应器被冷却到 30℃，将 0.11 g Kathon LX 添加到该反应器中和该 pH 使用 28% NH₄OH 水溶液被调节在 7-8 之间。

实施例 9 (对照)

在装有回流冷凝器、热电偶和四叶片式搅拌器的 2L 有夹套的玻璃反应器中, 制备 1000.0 g 的聚丙烯酸酯胶乳。通过将 146.7 g 水, 281.1 g 2-EHA, 97.8 g BA, 58.7 g MA, 11.2 g HEA, 14.7 g AA 和 25.4 g DAAM 与 28.1 g Hitenol BC-2020 和 1.3 g AOT 混合来制备单体预乳液。在反应器中加入 279.1 g 水, 1.7 g PPS 和 0.5 g Hitenol BC-2020。独立地, 在水中制备 48.4 g 的 PPS 原料溶液 (2.5 wt% 浓度)。该反应器用水加热。当该温度达到 78℃ 时, 单体预乳液和 PPS 原料溶液连续加料分别以 3.3 g/分钟和 15.1 ml/hr 的速率进行 200 分钟。温度维持在 83℃ 和该聚合投料从 200-350 rpm 连续地搅拌。在预乳液添加完成之后, 反应器温度提升 86℃ 下并搅拌另外 40 分钟。该反应器被冷却到 30℃, 将 0.11 g Kathon LX 添加到该反应器中和该 pH 使用 28% NH₄OH 水溶液被调节在 7-8 之间。

实施例 10

在装有回流冷凝器、热电偶和四叶片式搅拌器的 2L 有夹套的玻璃反应器中, 制备 1000.0 g 的聚丙烯酸酯胶乳。通过将 152.5 g 水, 292.2 g 2-EHA, 101.6 g BA, 61.0 g MA, 11.7 g HEA, 15.2 g AA 和 26.4 g DAAM 与 29.2 g Hitenol BC-2020 和 1.4 g AOT 混合来制备单体预乳液。在反应器中加入 249.3 g 水, 1.8 g PPS 和 1.9 g Hitenol BC-2020。独立地, 在水中制备 50.3 g 的 PPS 原料溶液 (2.5 wt% 浓度)。该反应器用水加热。当该温度达到 78℃ 时, 单体预乳液和 PPS 原料溶液连续加料分别以 3.5 g/分钟和 15.7 ml/hr 的速率进行 200 分钟。温度维持在 83℃ 和该聚合投料从 200-350 rpm 连续地搅拌。在预乳液添加完成之后, 反应器温度提升 86℃ 下并搅拌另外 40 分钟。该反应器被冷却到 30℃, 将 0.11 g Kathon LX 添加到该反应器中和该 pH 使用 28% NH₄OH 水溶液被调节在 7-8 之间。

实施例 11 (对照: US 专利 NO. 4, 529, 772, EX. 10)

在装有回流冷凝器、热电偶和四叶片式搅拌器的 2L 有夹套的玻璃反应器中, 制备 930.0 g 的聚丙烯酸酯胶乳。通过将 170.2 g 水,

227.3 g 2-EHA, 177.3 g BA, 22.8 g 苯乙烯, 9.1 g AA 和 18.2 g DAAM 与 30.3 g EP-120 混合来制备单体预乳液。在反应器中加入 200.0 g 水, 0.5 g PPS 和 39.3 g 预乳液。独立地, 在水中制备 74.6 g 的 PPS 原料溶液 (2.5 wt% 浓度)。该反应器用水加热。当该温度达到 85℃ 时, 单体预乳液和 PPS 原料溶液的连续加料分别以 3.5 g/分钟和 24.9 ml/hr 的速率进行 180 分钟。温度维持在 85℃ 和该聚合投料从 150-280 rpm 连续地搅拌。在预乳液添加完成之后, 反应器温度维持在 85℃ 并搅拌另外 60 分钟。该反应器被冷却到 30℃, 和该 pH 使用 28% NH₄OH 水溶液被调节在 7-8 之间。

实施例 12 (对照: US 专利 No. 5,763,555, EX. 1)

在装有回流冷凝器、热电偶和四叶片式搅拌器的 2L 有夹套的玻璃反应器中, 制备 987.7 g 的聚丙烯酸酯胶乳。通过将 197.3 g 去离子水, 470.0 g 2-EHA, 10.0 g 丙烯酰胺 (50%) (Cytec) 和 25.2 g BDDM 与 22.7 g DS-4 (22%) 和 1.25 g SBC 混合来制备单体预乳液。在反应器中加入 175 g 去离子水。独立地, 在去离子水中制备 25.3 g 的亚硫酸氢钠原料溶液 (1.2 wt% 浓度) 和 25.5 g PPS 原料溶液 (3.9 wt% 浓度)。在反应器中的去离子水用氮气吹扫和用水加热。当该温度达到 74℃ 时, 该氮气管线再次放置在流体上方, 然后将 21.8 g 预乳液, 1.3 g 亚硫酸氢钠原料溶液和 1.3 g 的 PPS 原料溶液添加到该反应器中。当该温度达到 78℃ 时, 单体预乳液、亚硫酸氢钠原料溶液和 PPS 原料溶液的连续加料分别以 3.9 g/分钟, 8.0 ml/hr 和 8.0 ml/hr 的速率进行 180 分钟。温度维持在 78℃ 和该聚合投料从 200-250 rpm 连续地搅拌。在预乳液添加完成之后, 反应器温度提升 80℃ 下并搅拌另外 60 分钟。在保持时间之后, 将 3.8 g TBHP 原料溶液 (13.2 wt% 浓度) 和 3.8 g Formapon 原料溶液 (13.2 wt% 浓度) 添加到该反应器中和混合十五分钟。该反应器被冷却到 30℃, 在此之后将 28.0 g Kathon LX 溶液 (3.6 wt% 浓度) 添加到该反应器中。该 pH 使用 28% NH₄OH 水溶液被调节在 7-8 之间。

实施例 13

配制和试验

该胶乳是根据在表 2 中所列的量用己二酸二酰肼 (ADH) 配制。在表 2 中作为实施例 13 列出的所配制的胶乳样品 (对照) 是没有添加 ADH 的实施例 6 的胶乳。各配制剂的平均粒度通过使用 Horiba 激光散射粒度分布分析器型号 LA-910 来测量。

所配制的胶乳直接被涂敷在 1.0 密耳电晕放电处理的 BOPP 膜上。膜被空气干燥 15 分钟和在 90℃ 下热干燥 5 分钟。有涂层的 BOPP 膜被层压到有机硅防粘衬层上。层压结构体在 72 ± 2 ° F 和 $50 \pm 2\%$ RH (CTH 条件) 下调理 72 小时, 之后进行 180° 动态剥离和水泛白试验。防粘衬层被揭下, 四个 1" × 5.5" 试验片条被粘结于不锈钢面板上 24 小时 (1 个样品) 和 1 星期 (3 个样品)。一个星期样品暴露于 CTH 条件, 70 °C 或 38 °C / 98% RH。热和湿度老化的样品在 180° 动态剥离试验之前在 CTH 条件下重新调理 1 小时。该试验是以双份进行。平均剥离强度 (lb/in) 是在 Instron 试验机 (Model No. 1125) 上通过以 180° 角度从板上剥离该片条来测定的。在报导结果时, 剥离失效的模式被确定为下列: "A" 指粘合失效, 即粘合剂完全地从基材上分离, "C" 指内聚失效, 即该粘合剂一半保留在基材上和一半保留在贴面材上, 和 "T" 指转移失效, 即粘合剂全部转移到该基材上。"A" 的剥离失效模式是可接受的。"C" 或 "T" 的剥离失效模式是不可接受的, 因为粘合剂保留在基材上。

通过将具有粘合剂涂层的 BOPP 膜浸入水中使得粘合剂层与水直接接触来进行水泛白试验。在 24 小时的浸渍后, 进行该有涂层的膜的目测检查。零评分表示粘合剂没有泛白, 而五的评分表示乳白色膜。1 到 5 的数表示增大的泛白程度。低于 3 的评分是可接受的程度的粘合剂水泛白。

结果说明, 本发明的交联的 PSA 是可除去的 (可接受的剥离强度和粘合失效模式) 和耐水泛白的 (低于 3 的泛白评分), 而该对照样品是不可接受的, 因为它们不是耐水泛白的或它们不是可除去的 (具有不可接受的粘合失效模式)。

表 2

实施例 No.:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	INV	CON	INV	CON	INV	INV	CON	INV	CON	INV	CON	CON	CON
表面活性剂							0.8						
L-22													
Abex EP-120											2		
BC-2020	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3		1.25	1.2	1.2			1.3
AOT	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2			0.2
CO-660							0.8						
DS-4												1	
单体:													
2-BHA	57.5	57.7	57.5	57.5		57.5	58.2	57.5	57.5	57.5	50	94	57.5
BA	20	22	32.5	24.5	80	21	20	20	20	20	39		21
ST											5		
EA						12							12
MA	12	12		12	12		12	12	12	12			
HEA	2.3	2.3	2			2.8	2.3	2.3	2.3	2.3			2.8
AA	3	3	3	1	3	2.5	3	3	3	3	2		2.5
DAAM	5.2	3	5	5	5	4.2	4.5	5.2	5.2	5.2	4		4.2
丙烯酸酰胺/BDDM												1/5	
交联剂: ADH	2.3	1.3	2.3	2.3	2.3	1.9	2	2.3	2.3	2.3	1.8	0	0
粒度 (nm)	83	87	89	89	89	92	76	103	475	143	157	467	92
泛白:	0	4	0.1	3	1.5	0	4	0	3	0	4	5	0.5
BOPP膜:													
PL24			0.19A	0.23A	0.67A	0.37A	0.49A	0.40A	0.37A	0.54A	0.48A	0.35A	1.29A
PL1W			0.29A	0.33A	0.76A	0.53A	0.58A	0.53A	0.52A	0.70A	0.56A	0.34A	2.45C
PL1W (70°C)	0.87A	1.13A	0.67A	0.70A	1.38A	0.76A	0.93A	0.91A	0.79A	0.98A	1.14A	0.32A	1.70T
PL1W (98%)	0.74A	0.96A	0.57A	0.61	0.66A	0.72A	0.89A	0.79A	0.69A	0.84A	0.90A	0.08A	1.53T

INV = 本发明样品; CON = 对照样品。