



(21)申請案號：108139738

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 11 月 01 日

(51)Int. Cl. :	<i>C09J7/38</i>	<i>(2018.01)</i>	<i>C09J7/22</i>	<i>(2018.01)</i>
	<i>C09J4/06</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C09J11/06</i>	<i>(2006.01)</i>
	<i>C08F2/26</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C08F218/08</i>	<i>(2006.01)</i>
	<i>C08F220/06</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C08F220/18</i>	<i>(2006.01)</i>
	<i>C08F220/60</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>G09F3/10</i>	<i>(2006.01)</i>
	<i>D06Q1/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>A41D27/08</i>	<i>(2006.01)</i>

(30)優先權：2018/11/02	南韓	10-2018-0133859
2019/10/29	南韓	10-2019-0135680

(71)申請人：南韓商 L G 化學股份有限公司 (南韓) LG CHEM, LTD. (KR)  
南韓

(72)發明人：徐成鐘 SEO, SUNGJONG (KR)；梁承勳 YANG, SEUNG HUN (KR)；趙賢朱 CHO, HYUNJU (KR)；朴圭連 PARK, KEU YEUN (KR)；呂定恩 YEO, JUNGEUN (KR)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 201428071A

CN 105247002A

審查人員：楊淨淳

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 47 頁

(54)名稱

服裝用水性壓敏黏著劑組成物的製備方法

(57)摘要

本揭露提供一種服裝用水性丙烯酸系壓敏黏著劑的製備方法，其即使在高溫下長時間儲存也能保持老化剝離強度，並且當黏著劑從服裝織物等上移除時其具有大大改善之殘膠性質。本揭露亦提供一種包括如上製備之組成物的服裝用水性丙烯酸系壓敏黏著劑。

The present disclosure provides a method for preparing an aqueous acrylic pressure-sensitive adhesive for clothing which maintains aging peel strength even when stored at a high temperature for a long time and has greatly improved residue properties when the adhesive is removed from clothing fabrics, and the like. The present disclosure also provides an aqueous acrylic pressure-sensitive adhesive for clothing including the composition prepared as above.



I752371

## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

服裝用水性壓敏黏著劑組成物的製備方法

### 【英文發明名稱】

METHOD FOR PREPARING AQUEOUS PRESSURE-SENSITIVE  
ADHESIVE COMPOSITION FOR CLOTHING

### 【中文】

本揭露提供一種服裝用水性丙烯酸系壓敏黏著劑的製備方法，其即使在高溫下長時間儲存也能保持老化剝離強度，並且當黏著劑從服裝織物等上移除時其具有大大改善之殘膠性質。本揭露亦提供一種包括如上製備之組成物的服裝用水性丙烯酸系壓敏黏著劑。

### 【英文】

The present disclosure provides a method for preparing an aqueous acrylic pressure-sensitive adhesive for clothing which maintains aging peel strength even when stored at a high temperature for a long time and has greatly improved residue properties when the adhesive is removed from clothing fabrics, and the like. The present disclosure also provides an aqueous acrylic pressure-sensitive adhesive for clothing including the composition prepared as above.

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

# 【發明說明書】

## 【中文發明名稱】

服裝用水性壓敏黏著劑組成物的製備方法

## 【英文發明名稱】

METHOD FOR PREPARING AQUEOUS PRESSURE-SENSITIVE  
ADHESIVE COMPOSITION FOR CLOTHING

## 【技術領域】

### [相關申請案的交叉參照]

【0001】本案請求2018年11月2日申請之韓國專利申請案第10-2018-0133859號和2019年10月29日申請之韓國專利申請案第10-2019-0135680號之優先權和權益，其等之揭露以引用彼之整體的方式併入本文中。

【0002】本揭露關於一種服裝用水性壓敏黏著劑組成物的製備方法，其即使在高溫下長時間儲存也能保持老化剝離強度(aging peel strength)，並且當黏著劑從服裝織物等上移除時其具有大大改善之殘膠性質(residue property)。

## 【先前技術】

【0003】近來，已越來越多地使用其上施加有壓敏黏著劑(PSA)之黏貼型表面精加工(sticker-type surface finishing)材料，諸如建築物的內部/外部材料、室內設計

材料、廣告材料等的。傳統的油系(oil-based)黏著劑發生在施工後長時間將殘留溶劑排放到空氣中，因此建築物的居民遭受諸如頭痛、眼刺激、鼻刺激、喉嚨刺激、咳嗽、瘙癢、頭暈、疲勞、注意力降低等症狀，並且當長時間暴露於此類殘留溶劑時，會遭受病住宅症候群(sick house syndrome)，此會引起呼吸系統疾病(respiratory ailment)、心臟病、癌症等。

【0004】由於此類原因，使用水作為分散介質的水性乳液壓敏黏著劑則對環境友好、並且不排放有害材料、已受到很多關注、並且正在迅速取代傳統油系黏著劑。由於此類水性乳液壓敏黏著劑的黏度與聚合物的分子量無關，因此該黏著劑可以使用具有分子量高於溶劑系(solvent-based)聚合物的分子量的聚合物，並且可以具有寬濃度範圍的固體含量。另外，它們在低固體含量區中可具有低的耐老化性(ageing resistance)、低的黏度、和良好的黏著強度(adhesive strength)，並且具有與其他聚合物良好的相容性。

【0005】然而，由於使用水作為溶劑，此類水性乳液黏著劑具有慢的乾燥速度、低的對疏水性黏著表面和非多孔材料的黏著強度、窄的固化劑選擇範圍、以及劣化的初始黏著強度。另外，它們包括乳化劑和分散劑，而因此不具有比油系黏著劑的物理性質優異的物理性質(例如，低耐水性)。特別地，水性壓敏黏著劑難以對服裝具有良好的黏著性質，這是因為許多灰塵附著在服裝織物本身上；

並且在黏著後比起標籤其更常附著到織物。特別地，有必要開發一種壓敏黏著劑，其從基材上乾淨地移除，同時對服裝織物具有優異的黏著強度。然而，由於這二種性質彼此相反，因此如果其中之一變高，則另一個會下降，因此不能同時滿足這二個性質。

**【0006】** 另外，在壓敏黏著劑附著到服裝基材上之後，其在出口貨櫃中運輸和移動的程序中容易暴露在高溫高濕環境中。在此程序中，有著黏著劑牢固地黏附到服裝上的問題。在傳統服裝用水性壓敏黏著劑的情況下，老化剝離強度迅速增加到初始剝離強度的約3倍至約5倍，從而對服裝造成損害。

### **【發明內容】**

#### [技術課題]

**【0007】** 本揭露在於提供一種服裝用水性壓敏黏著劑組成物的製備方法，該組成物具有大大改善之殘膠性質，其中，當從服裝用織物基材上移除黏著劑時，黏著劑留在服裝用織物基材上；同時保持高的物理性質，這是因為其即使在高溫下長時間儲存也對服裝織物本身有著優異黏著強度。

**【0008】** 本揭露亦在於提供一種包括如上述般製備之組成物的服裝用水性丙烯酸系壓敏黏著劑。

#### [解決方案]

【0009】根據本揭露的一種實施態樣，提供有一種服裝用水性壓敏黏著劑組成物的製備方法，其包括在乳化劑的存在下乳液聚合單體混合物的步驟，該單體混合物包括：含有C1至C14烷基的(甲基)丙烯酸酯系單體((meth)acrylic acid ester-based monomer)，和選自由乙烯基酯系單體(vinyl ester-based monomer)、苯乙烯系單體(styrene-based monomer)、(甲基)丙烯酸系單體((meth)acrylic acid-based monomer)、和由下面化學式1表示的單體所組成群組的至少一種共聚單體，

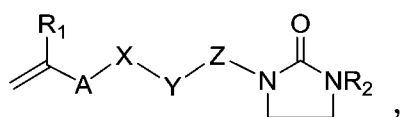
其中在單體混合物中，(甲基)丙烯酸系單體以0.1 wt%至2.5 wt%的量含括，而由化學式1表示的單體以0.1 wt%至0.3 wt%的量含括，

乳化劑包括第一乳化劑和至少一種第二乳化劑，第一乳化劑是含有C1至C14烷基的聚氧乙烯烷基醚硫酸酯鈉系化合物(sodium polyoxyethylene alkyl ether sulfate-based compound)，而第二乳化劑選自由含有C6至C20芳基的二芳基醚二磺酸鹽系化合物(diaryl oxide disulfonate-based compound)、含有C1至C14烷基的磺基琥珀酸鈉二烷酯系化合物(dialkyl sodium sulfosuccinate-based compound)、和含有C1至C14烷基的烷基硫酸鈉系化合物(sodium alkyl sulfate-based compound)所組成群組，限制條件為，第二乳化劑包括二芳基醚二磺酸鹽系化合物和烷基硫酸鈉系化合物中之至少一者，且

以100重量份的單體混合物為基礎計，乳化劑以0.5重

量份至 1.6 重量份使用，並且以第一乳化劑的重量為基礎計，第二乳化劑以 0.3 至 0.6 的重量比值使用，

[化學式 1]



【0010】在化學式 1 中，

$R_1$  和  $R_2$  彼此為相同或不同，且各獨立地為氫或 C1 至 C10 烷基，

A 為  $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-$ 、或  $-(\text{C}=\text{O})-\text{NR}_3-$ ，

X 為單鍵或 C1 至 C10 伸烷基，其中伸烷基的至少一個氫經經基取代，Y 為單鍵、氧原子、或  $-\text{NR}_4-$ ，及 Z 為單鍵或 C1 至 C10 伸烷基；X 和 Y 是一個單鍵；或 X、Y、和 Z 是一個單鍵，

$R_3$  為氫或 C1 至 C10 烷基，且

$R_4$  為氫或 C1 至 C10 烷基。

【0011】根據本揭露的另一實施態樣，提供有一種服裝用水性丙烯酸系壓敏黏著劑，其包括藉由該方法製備的組成物。

[有利效果]

【0012】在本揭露中，單體組成物和乳化劑組成物經最佳化，並一起使用在服裝用水性壓敏黏著劑樹脂聚合程序中。因此，黏著劑樹脂可保持等於或高於傳統者的物理

性質，並且當被移除時展現穩定的殘膠性質以及即使在高溫下長時間儲存也在服裝織物上展現有效黏著性。

### 【實施方式】

【0013】在本揭露中，術語“第一”，“第二”等用於描述各種組份，並且這些術語僅用於將某個組份與其他組份區別。

【0014】本文所使用的術語僅出於描述特定實施態樣的目的，並不旨在作為本發明的限制。除非上下文另外明確指出，否則單數形式也意圖包括複數形式。將進一步理解的是，當在本說明書中使用術語“包括”，“具有”或“具備”時，其指明所稱特徵、數目、步驟、組份、或其組合的存在，但並不排除存在或添加一個或多個其他特徵、數目、步驟、組份、或其組合。

【0015】由於可以對本發明進行各種修改並具有各種形式，因此以實施例的方式顯示本發明的具體實施態樣並將詳細描述之。然而，無意將本發明限制於所揭示的特定形式，並且應當理解，本發明包括在本發明的思想和技術範圍內的所有修改、均等物、和替換物。

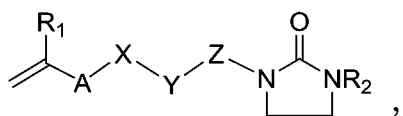
【0016】在下文中，將更詳細地描述服裝用水性壓敏黏著劑組成物的製備方法以及包括彼的服裝用水性丙烯酸系壓敏黏著劑。

【0017】在本揭露中，單體組成物和乳化劑組成物經最佳化，並一起使用在服裝用水性壓敏黏著劑組成物之乳

膠(亦即，丙烯酸系乳液樹脂)的聚合程序中。因此，黏著劑樹脂可保持等於或高於傳統者的物理性質，並且當被移除時展現穩定的殘膠性質以及即使在高溫下長時間儲存也在服裝織物上展現有效黏著性。

**【0018】** 具體地，根據本揭露一實施態樣之服裝用水性壓敏黏著劑組成物的製備方法的特徵在於：丙烯酸系乳液樹脂係藉由包括在乳化劑的存在下乳液聚合單體混合物的步驟來製備，該單體混合物包括：含有C1至C14烷基的(甲基)丙烯酸酯系單體，和選自由乙烯基酯系單體、苯乙烯系單體、(甲基)丙烯酸系單體、和由下面化學式1表示的單體所組成群組的至少一種共聚單體，其中在單體混合物中，(甲基)丙烯酸系單體以0.1 wt%至2.5 wt%的量包括，而由化學式1表示的單體以0.1 wt%至0.3 wt%的量包括，乳化劑包括第一乳化劑和至少一種第二乳化劑，第一乳化劑是含有C1至C14烷基的聚氧乙烯烷基醚硫酸酯鈉系化合物，而第二乳化劑選自由含有C6至C20芳基的二芳基醚二磺酸鹽系化合物、含有C1至C14烷基的磺基琥珀酸鈉二烷酯系化合物、和含有C1至C14烷基的烷基硫酸鈉系化合物所組成群組，限制條件為，第二乳化劑包括二芳基醚二磺酸鹽系化合物和烷基硫酸鈉系化合物中之至少一者，且，以100重量份的單體混合物為基礎計，乳化劑以0.5重量份至1.6重量份使用，並且以第一乳化劑的重量為基礎計，第二乳化劑以0.3至0.6的重量比值使用，

[化學式 1]



【0019】在化學式 1 中，

$R_1$  和  $R_2$  彼此為相同或不同，且各獨立地為氫或 C1 至 C10 烷基，

A 為  $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-$ 、或  $-(\text{C}=\text{O})-\text{NR}_3-$ ，

X 為單鍵或 C1 至 C10 伸烷基，其中伸烷基的至少一個氫經經基取代，Y 為單鍵、氧原子、或  $-\text{NR}_4-$ ，及 Z 為單鍵或 C1 至 C10 伸烷基；X 和 Y 是一個單鍵；或者 X、Y、和 Z 是一個單鍵，

$R_3$  為氫或 C1 至 C10 烷基，且

$R_4$  為氫或 C1 至 C10 烷基。

【0020】特別地，根據本揭露一個實施態樣之方法的特徵在於：在特定組成範圍內使用與(甲基)丙烯酸酯系單體一起使用之共聚單體中的(甲基)丙烯酸系單體和化學式 1 單體，以及在聚合期間，在特定組成範圍內與第一乳化劑(其是聚氧乙烯月桂醚硫酸酯鈉系化合物)一起使用選自由二苯醚二磺酸鹽系化合物、磺基琥珀酸鈉二辛酯系化合物、和月桂基硫酸鈉系化合物所組成群組的至少一種第二乳化劑作為乳化劑。

【0021】作為參考，本文所用的“重量份”是指以特定材料的重量為基礎計，其餘材料的重量比的相對概念。

例如，在含有50 g材料A，20 g材料B和30 g材料C的混合物中，以100重量份材料A計，材料B和C的量分別為40重量份和60重量份。

【0022】另一方面，「wt%(重量%)」是指以總重量為基礎計，以百分比表示特定材料的重量的絕對概念。在上述混合物中，以100%的混合物總重量為基礎計，材料A、B和C的含量分別為50重量%、20重量%、和30重量%。

【0023】另外，在本揭露中，(甲基)丙烯酸酯包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯二者。

【0024】具體地，乳化劑是用於初始粒子的產生、所得粒子的尺寸控制以及單體混合物聚合期間粒子的穩定性。在本揭露中，乳化劑包括：與含有C1至C14烷基的聚氧乙烯烷基醚硫酸酯鈉系化合物(各種類型，取決於EO基團)一起之選自由含有C6至C20芳基的二芳基醚二磺酸鹽系化合物、含有C1至C14烷基的磺基琥珀酸鈉二烷酯系化合物、以及含有C1至C14烷基的烷基硫酸鈉系化合物所組成群組的至少一種化合物。亦即，使用二種或更多種化合物作為乳化劑，例如將至少一種第一乳化劑及至少一種第二乳化劑混合。

【0025】另外，就確保優異的塗佈性質並同時透過服裝織物與黏著劑組成物間界面的有效相互相容性增加黏著性質而言，第二乳化劑應含有二芳基醚二磺酸鹽系化合物和烷基硫酸鈉系化合物中的至少一者。

【0026】以100重量份的單體混合物為基礎計，乳化劑應以約0.5重量份至約1.6重量份的量使用。就塗佈性而言，乳化劑應以至少約0.5重量份的量，具體地至少約0.5重量份、至少約0.6重量份、至少約0.7重量份、至少約0.8重量份、或至少約0.9重量份使用。另外，就防止物理性質(諸如初始黏力(initial tack force)和剝離強度)劣化而言，乳化劑應以約1.5重量份或更少的量使用，這是因為在乾燥所得乳膠(即丙烯酸系乳液樹脂)後，若乳化劑分佈在塗層表面上，乳化劑可能會干擾黏著性。具體地，其可以以約1.55重量份或更少、約1.5重量份或更少、約1.3重量份或更少、或約1.2重量份或更少的量使用。

【0027】另外，以第一乳化劑的重量為基礎計，第二乳化劑可以以約0.3至約0.6的重量比值使用，具體地以約0.4至約0.55的重量比值、或以約0.425至約0.535的重量比值使用。就粒子尺寸而言，以第一乳化劑的重量為基礎計，第二乳化劑的重量比值應為約0.3或更多，而就水溶性而言，應為約0.6或更少，而且如果大於此，則第二乳化劑不溶於水而變得渾濁。

【0028】較佳地，以100重量份的單體混合物為基礎計，第一乳化劑可以以約0.5重量份至約1.1重量份、約0.6重量份至約1.05重量份、或約0.65重量份至約1重量份的量使用。以100重量份的單體混合物為基礎計，第二乳化劑的總量可為約0.2重量份至約0.6重量份、約0.25重量份至約0.55重量份、或約0.3重量份至約0.5重量份。

【0029】例如，以100重量份的單體混合物為基礎計，乳化劑可包括：約0.8重量份至約1.1重量份之含有C1至C14烷基的聚氧乙烯烷基醚硫酸酯鈉系化合物，約0.1重量份至約0.25重量份之含有C6至C20芳基的二芳基醚二磺酸鹽系化合物，和約0.2重量份至約0.35重量份之含有C1至C14烷基的磺基琥珀酸鈉二烷酯系化合物；約0.8重量份至約1.1重量份之含有C1至C14烷基的聚氧乙烯烷基醚硫酸酯鈉系化合物，和約0.4重量份至約0.6重量份之含有C6至C20芳基的二芳基醚二磺酸鹽系化合物；或約0.5重量份至約0.8重量份之含有C1至C14烷基的聚氧乙烯烷基醚硫酸酯鈉系化合物，和約0.2重量份至約0.4重量份之含有C1至C14烷基的烷基硫酸鈉系化合物。

【0030】更具體地，以100重量份的單體混合物為基礎計，乳化劑可包括：約1重量份之含有C1至C14烷基的聚氧乙烯烷基醚硫酸酯鈉系化合物，約0.2重量份之含有C6至C20芳基的二芳基醚二磺酸鹽系化合物，和約0.3重量份之含有C1至C14烷基的磺基琥珀酸鈉二烷酯系化合物；約1重量份之含有C1至C14烷基的聚氧乙烯烷基醚硫酸酯鈉系化合物，和約0.5重量份之含有C6至C20芳基的二芳基醚二磺酸鹽系化合物；或約0.65重量份至0.7重量份之含有C1至C14烷基的聚氧乙烯烷基醚硫酸酯鈉系化合物，和約0.3重量份之含有C1至C14烷基的烷基硫酸鈉系化合物。

【0031】同時，第一乳化劑是含有C1至C14烷基(亦即，具有1至14個碳原子的烷基)的聚氧乙烯烷基醚硫酸酯

鈉，並且不受限制，只要它是本領域已知的材料即可。例如，聚氧乙烯烷基醚硫酸酯鈉系化合物可以是含有C8至C14烷基的化合物，並且較佳為聚氧乙烯月桂醚硫酸酯鈉系化合物。

**【0032】** 第二乳化劑中的二芳基醚二磺酸鹽系化合物是含有C6至C20芳基(亦即，具有6至20個碳原子的芳基)的二芳基醚二磺酸鹽系化合物，並且不受限制，只要它是本領域已知的材料即可。例如，二芳基醚二磺酸鹽系化合物可以是含有C6至C20芳基的化合物，並且較佳為二苯醚二磺酸鹽。

**【0033】** 第二乳化劑中的磺基琥珀酸鈉二烷酯系化合物是含有C1至C14烷基(亦即，具有1至14個碳原子的烷基)的磺基琥珀酸鈉二烷酯系化合物，並且不受限制，只要它是本領域已知的材料即可。例如，磺基琥珀酸鈉二烷酯系化合物可以是含有C8至C14烷基的化合物，並且較佳為磺基琥珀酸鈉二辛酯系化合物。

**【0034】** 第二乳化劑中的烷基硫酸鈉系化合物是含有C1至C14烷基(亦即，具有1至14個碳原子的烷基)的烷基硫酸鈉系化合物，並且不受限制，只要它是本領域已知的材料即可。例如，烷基硫酸鈉系化合物可以是含有C8至C14烷基的化合物，並且較佳為月桂基硫酸鈉系化合物。

**【0035】** 例如，以100重量份的單體混合物為基礎計，乳化劑可包括：約0.8重量份至約1.1重量份之聚氧乙烯月桂醚硫酸酯鈉，約0.1重量份至約0.25重量份之二苯醚

二磺酸鹽，和約0.2重量份至約0.35重量份之磺基琥珀酸鈉二辛酯系化合物；約0.8重量份至約1.1重量份之聚氧乙烯月桂醚硫酸酯鈉，和約0.4重量份至約0.6重量份之二苯醚二磺酸鹽；或約0.5重量份至約0.8重量份之聚氧乙烯月桂醚硫酸酯鈉，和約0.2重量份至約0.4重量份之月桂基硫酸鈉。

【0036】更具體地，以100重量份的單體混合物為基礎計，乳化劑可包括：約1重量份之聚氧乙烯月桂醚硫酸酯鈉，約0.2重量份之二苯醚二磺酸鹽，和約0.3重量份之磺基琥珀酸鈉二辛酯系化合物；約1重量份之聚氧乙烯月桂醚硫酸酯鈉，和約0.5重量份之二苯醚二磺酸鹽；或約0.65重量份至約0.7重量份之聚氧乙烯月桂醚硫酸酯鈉，和約0.3重量份之月桂基硫酸鈉。

【0037】同時，在上述乳化劑的存在下聚合的單體混合物包括：含有C1至C14烷基的(甲基)丙烯酸酯系單體，和選自由乙烯基酯系單體、苯乙烯系單體、(甲基)丙烯酸系單體、和由下面化學式1表示的單體所組成群組的至少一種共聚單體，

【0038】如本文所用，術語“單體混合物”是指下述基於丙烯酸系單體的一或多種單體的混合物。由於可以將一或多種單體一起添加或依次添加到彼此中，因此對其製備方法沒有限制。

【0039】(甲基)丙烯酸酯單體是含有C1至C14烷基(亦即，具有1至14個碳原子的烷基)的(甲基)丙烯酸酯單體，

並且不受限制，只要它是本領域已知的材料即可。例如(甲基)丙烯酸酯單體可以是選自由下列所組成群組中至少一者：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸三級丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸異戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸正庚酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸三級辛酯、(甲基)丙烯酸正乙基己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸異癸酯、(甲基)丙烯酸十三烷酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸異硬脂酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苜酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸絲胺醯酯(seryl (meth)acrylate)、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、和(甲基)丙烯酸硬脂酯，且這些可以以彼等的二或更多者的組合使用。具體地，可較佳使用選自(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯和(甲基)丙烯酸2-乙基己酯中的一或二或更多者。

**【0040】**以單體混合物的總量為基礎計，(甲基)丙烯酸酯單體可以以約55 wt%至約99.8 wt%、約58 wt%至約99 wt%、或約62 wt%至約97 wt%的量含括。當(甲基)丙烯酸酯單體以小於約55 wt%含括時，初始黏力可能不足，並因此黏著劑組成物可能不會附著到服裝。另外，當(甲基)丙烯酸酯單體以超過約99.8 wt%含括時，在使用後的移除期

間，在被黏物上大量產生黏著劑的殘膠，且洗滌性劣化，這不佳。

**【0041】** 在本揭露一更佳實施態樣中，以單體混合物的總量為基礎計，(甲基)丙烯酸酯單體中的(甲基)丙烯酸甲酯可以以約5 wt%至20 wt%含括，而其餘的(甲基)丙烯酸酯單體，諸如(甲基)丙烯酸丁酯和(甲基)丙烯酸2-乙基己酯可以以約30 wt%至50 wt%含括(以單體混合物為基礎計)。特別地，當僅使用諸如(甲基)丙烯酸丁酯和(甲基)丙烯酸2-乙基己酯之含有長鏈烷基的單體時，丙烯酸系乳液樹脂的玻璃轉化溫度(T<sub>g</sub>)變得非常低且形成軟質聚合物，這導致大量殘膠。因此，需要合適組成的單體和共聚單體。特別地，由於黏著劑的物理性質是丙烯酸系乳液樹脂的玻璃轉化溫度(T<sub>g</sub>)的結果，因此各單體和共聚單體的含量比值變得重要。所欲為調節其餘單體的比值以獲得合適的黏著性質。

**【0042】** 與(甲基)丙烯酸酯系單體一起，單體混合物進一步包括選自由乙烯基酯系單體、苯乙烯系單體、(甲基)丙烯酸系單體、和由下面化學式1表示的單體所組成群組的至少一種共聚單體。如上所述，共聚單體可一起添加或依次添加到彼此中，因此對其製備方法沒有限制。

**【0043】** 然而，本揭露的特徵在於：與(甲基)丙烯酸酯系單體一起使用之共聚單體中的(甲基)丙烯酸系單體係以約0.1至約2.5 wt%使用，而由化學式1表示的單體係以約0.1至約0.3 wt%使用，以茲即使在高溫高濕條件下長時間

儲存也能保持老化剝離強度，同時保持黏著和殘膠性質。具體地，(甲基)丙烯酸系單體可以以約0.2至約2 wt%、約0.5至約1.8 wt%、或約0.7至約1.5 wt%使用，而由化學式1表示的單體可以以約0.15至約0.25 wt%、或0.18至約0.23 wt%使用。

【0044】(甲基)丙烯酸系單體可為選自由馬來酸酐、富馬酸、巴豆酸、衣康酸、和(甲基)丙烯酸所組成群組中的至少一者，並且這些可以單獨使用或以其之二或更多者的組合使用。

【0045】(甲基)丙烯酸系單體應以約0.1 wt%或更多使用，以改善保持力(holding power)、內部接合(internal bonding)、和分子量，並且就即使在高溫下長時間儲存也能防止老化剝離強度顯著增加而言，應以約2.5 wt%或更少使用。

【0046】另外，由化學式1表示的單體含有伸乙脲系取代基，或是含有具有末端烯丙基取代基的N-(2-(2-側氧基咪唑啉-1-基)系取代基，從而有效地形成內部交聯。

【0047】在化學式1中，取代基 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、和 $R_4$ 的定義中的烷基可以是直鏈或支鏈的，並且可以具有1至10個碳原子。根據一種實施態樣，烷基具有1至6個碳原子。根據另一實施態樣，烷基具有1至4個碳原子。烷基的具體實例包括甲基、乙基、丙基、正丙基、異丙基、丁基、正丁基、異丁基、三級丁基、二級丁基、1-甲基丁基、1-乙基丁基、戊基、正戊基、異戊基、新戊基、三級戊基、己

基、正己基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、4-甲基-2-戊基、3,3-二甲基丁基、2-乙基丁基、庚基、正庚基、1-甲基己基、環戊基甲基、環己基甲基、辛基、正辛基、三級辛基、1-甲基庚基、2-乙基己基、2-丙基戊基、正壬基、癸基、1-乙基-丙基、1,1-二甲基-丙基、異己基、2-甲基戊基、4-甲基己基、5-甲基己基等，但是本揭露不限於此。

【0048】另外，在化學式1中，除了伸烷基為二價基團之外，上述關於烷基的描述可用於取代基X和Y的定義中的伸烷基。

【0049】具體地， $R_1$ 和 $R_2$ 可各獨立地為氫或甲基。

【0050】具體地，A可為 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-\text{NH}-$ 、或 $-(\text{C}=\text{O})-\text{NCH}_3-$ 。

【0051】具體地，X可為單鍵或C2至C5伸烷基，其中伸烷基的一個氫可經羥基取代。例如，X可為2-羥基伸丁基。

【0052】具體地，Y可為單鍵、氧原子、 $-\text{NH}-$ 、或 $-\text{NCH}_3-$ 。

【0053】具體地，Z可為單鍵或C1至C6伸烷基，且可為例如伸乙基。

【0054】替代地，X和Y可為一個單鍵，或是X、Y、和Z可為一個單鍵。

【0055】例如，由化學式1表示的單體可為選自由甲基丙烯醯胺基乙基伸乙脲(methacrylamidoethyl ethyleneurea)、甲基丙烯酸酯伸乙脲(methacrylate ester

ethyleneurea)、烯丙基醚伸乙脲(allyl ether ethyleneurea)、和N-(2-(2-側氧基咪唑啉-1-基)乙基)(4-烯丙基醚)(3-羥基)丁胺(N-(2-(2-oxoimidazolidin-1-yl)ethyl)(4-allyl ether)(3-hydroxy)butylamine)所組成群組中的至少一者，它們可以單獨使用或以其二或更多者的組合使用。具體地，可使用甲基丙烯酸醯胺基乙基伸乙脲(methacrylic amidoethyl ethylene urea)。

【0056】就分子量而言，由化學式1表示的單體應以約0.1 wt%或更多含括，而就物理性質而言，由化學式1表示的單體應以約0.3 wt%或更低含括。特別地，當由化學式1表示的單體以小於約0.1 wt%使用時，由於該單體促進內部交聯，因此產生大量的殘膠。當其以超過約0.3 wt%使用時，殘膠得到改善，但是初始黏力和剝離強度降低了一半以上。

【0057】另外，共聚單體的實例包括乙烯基酯系單體和苯乙烯系單體。

【0058】乙烯基酯系單體可包括乙酸乙烯基酯、乙稀乙酸乙烯基酯、和乙稀酸乙酸乙烯基酯(ethylene acid vinyl acetate)，但是本揭露不限於此。在本文中，以單體混合物為基礎計，乙烯基酯系單體可以以約0至約35 wt%、或約10 wt%至約25 wt%含括。

【0059】苯乙烯系單體可以包括苯乙烯和阿爾法( $\alpha$ )-甲基苯乙烯，但是本揭露不限於此。在本文中，以單體混合物為基礎計，苯乙烯系單體可以以約0至約5 wt%、或約

0 wt%至約3 wt%含括。

【0060】同時，以單體混合物為基礎計，共聚單體可以以約0.2 wt%至45 wt%、約0.1 wt%至42 wt%、或約3 wt%至38 wt%的量添加。當共聚單體以超過約45 wt%含括時，它可能過度硬化而造成黏著性降低。然而，當含括太少的共聚單體時，黏著劑會太可撓並且可能出現過度的黏著性質而造成殘膠。因此，較佳的是共聚單體以約0.2 wt%或更多含括。

【0061】例如，單體混合物可包括約45 wt%至約70 wt%的丙烯酸2-乙基己酯(2-EHA)、約0至約40 wt%的丙烯酸丁酯(BA)、約0至約25 wt%的甲基丙烯酸甲酯(MMA)、約0至約40 wt%的乙酸乙烯基酯(VAc)、約0至約10 wt%的苯乙烯(SM)、約0.1至約2.5 wt%的丙烯酸(AA)、和約0.1至0.3 wt%的由化學式1表示的單體。

【0062】在本揭露中，包括(甲基)丙烯酸酯系單體和至少一種共聚單體之單體混合物的特徵在於各組分的含量的和是100 wt%。

【0063】根據本揭露的一種實施態樣，單體混合物可包括約45 wt%至約70 wt%的丙烯酸2-乙基己酯(2-EHA)、約30 wt%至約40 wt%的乙酸乙烯基酯(VAc)、約0.1 wt%至約2.5 wt%的丙烯酸(AA)、和約0.1 wt%至約0.3 wt%的由化學式1表示的單體，而以100重量份的單體混合物為基礎計，乳化劑可包括約0.8重量份至約1.1重量份的聚氧乙稀月桂醚硫酸酯鈉，約0.1重量份至約0.25重量份的二苯醚二

磺酸鹽，和約0.2重量份至約0.35重量份的磺基琥珀酸鈉二辛酯；或約0.8重量份至約1.1重量份的聚氧乙炔月桂酰硫酸酯鈉，和約0.4重量份至約0.6重量份的二苯酰二磺酸鹽。

【0064】根據本揭露的另一實施態樣，單體混合物可包括約45 wt%至約70 wt%的丙烯酸2-乙基己酯(2-EHA)、約25 wt%至約40 wt%的丙烯酸丁酯(BA)、約10 wt%至約25 wt%的甲基丙烯酸甲酯(MMA)、約0.5 wt%至約10 wt%的苯乙烯(SM)、約0.1 wt%至約2.5 wt%的丙烯酸(AA)、和約0.1 wt%至約0.3 wt%的由化學式1表示的單體，而乳化劑可包括約0.5重量份至約0.8重量份的聚氧乙炔月桂酰硫酸酯鈉，和約0.2重量份至約0.4重量份的月桂基硫酸鈉。

【0065】同時，根據本揭露的一種實施態樣，除了包括上述組分以外，單體混合物還可以在不降低本發明所欲效果的範圍內包括添加劑而沒有特別限制。例如，添加劑可以包括內部交聯劑、聚合起始劑、外部交聯劑、緩衝劑、濕潤劑、中和劑、聚合終止劑和增黏劑等，並且可以包括其之一或二或更多者。

【0066】內部交聯劑可以是選自由甲基丙烯酸烯丙酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、聚碳二亞胺(polycarbodiimide)、烯丙基-N-甲基胺基甲酸酯(allyl-N-methyl carbamate)、1,6-己二醇二丙烯酸酯、己二醇乙氧基二丙烯酸酯(hexanediol ethoxylate diacrylate)、己二醇丙氧基二丙烯酸酯(hexanediol propoxylate diacrylate)、季戊

四醇乙氧基三丙烯酸酯 (pentaerythritolethoxylate triacrylate)、季戊四醇丙氧基三丙烯酸酯 (pentaerythritolpropoxylate triacrylate)、乙烯基三甲氧基矽烷、和二乙烯基苯所組成群組中至少一者。在本文中，以單體混合物為基礎計，內部交聯劑可以以約0.2重量份或更少或約0至0.2重量份、或約0.15重量份或更少或約0.01重量份至約0.15重量份的量使用。

【0067】作為聚合起始劑，可以使用水溶性的聚合起始劑，諸如過硫酸銨或鹼金屬過硫酸鹽(例如APS、過硫酸銨)、過氧化氫、過氧化物和氫過氧化物，並且可以一起使用至少一種還原劑，以茲在低溫下進行乳液聚合，但是本揭露不限於此。在本文中，以單體混合物為基礎計，聚合起始劑可以以約1.0重量份或更少或約0至約1.0重量份、約0.6重量份或更少或約0.01重量份至約0.6重量份、約0.45重量份或更少或約0.1重量份至約0.45重量份、或約0.4重量份或更少或約0.5重量份至約0.4重量份的量使用。在單體混合物的聚合中，聚合起始劑可以藉由在上述範圍內適當地分成一次或多次來使用。然而，當在聚合開始時添加聚合起始劑，然後才將其中已添加乳化劑的預乳液添加到單體混合物時，聚合起始劑較佳地以約0.2重量份或更少或約0至約0.2重量份、約0.1重量份或更少或約0至約0.1重量份、或約0.05重量份或更少或約0至約0.05重量份的量添加，以將可能發生殘膠問題的可能性最小化。較佳地，可以將聚合起始劑與預乳液同時添加，在不超過總聚

合時間的約70%的時間內分次或連續添加。

**【0068】** 另外，除了使用聚合起始劑之外，進一步可以使用外部交聯劑，其係在稍後於聚合結束時添加，並且用作連接聚合物的交叉連接子。作為外部交聯劑，可使用二丙酮丙稀醯胺(DAAM)和己二醯肼(ADH)以將交聯反應設計成另外在外部發生交聯反應。外部交聯劑在稍後於聚合結束時添加，並且用作連接聚合物的交叉連接子。以單體混合物為基礎計，外部交聯劑可以以約1.2重量份或更少或約0至約1.2重量份、或約0.7重量份或更少或約0.01重量份至約0.7重量份的量使用。

**【0069】** 緩衝劑可以包括碳酸氫鈉、碳酸鈉、磷酸鈉、硫酸鈉、氯化鈉等，但是本揭露不限於此。另外，這些可以單獨使用或以其二或更多者的組合使用。緩衝劑可調節聚合反應中的pH並賦予聚合穩定性。以單體混合物為基礎計，緩衝劑可以以約1.0重量份或更少或約0至約1.0重量份、或約0.5重量份或更少或約0.1重量份至約0.5重量份的量使用。

**【0070】** 濕潤劑用作乳化劑，其降低用於塗佈性質的表面張力，並且可以在本領域公知的含量範圍內使用。例如，濕潤劑可以是磺基琥珀酸鈉二辛酯系化合物。以單體混合物為基礎計，潤濕劑可以以約1.0重量份或更少或約0至約1.5重量份、或約1.2重量份或更少或約0.1重量份至約1.2重量份的量使用。

**【0071】** 中和劑的實例可包括NaOH、NH<sub>4</sub>OH、和

KOH。以單體混合物為基礎計，中和劑可以以約1.0重量份或更少或約0至約1.0重量份、或約0.5重量份或更少或約0.1重量份至約0.5重量份的量使用。

【0072】另外，添加聚合終止劑以抑制自由基與在乳膠(亦即丙烯酸系乳液樹脂)生產後留下的殘餘單體的副反應，並且聚合終止劑是移除自由基以消除額外反應的添加劑。聚合終止劑也可以稱為自由基抑制劑。它也簡稱為抑制劑。使用聚合終止劑以停止聚合反應，此係藉由與自由基、聚合起使劑、或單體快速反應而失去自由基的特性；或是使用聚合終止劑以保留單體，這是因為當自由基可聚合單體以純物質狀態留置時會自然地聚合。它也稱為聚合抑制劑。然而，即使添加抑制劑，經過一定時間後，它也會在這之間消耗掉，以致自然地起始聚合。代表性的抑制劑是氫醌和對三級丁基兒茶酚。苯醌、氯醌(chloranil)、間二硝基苯、硝基苯對苯二胺硫(nitrobenzene p-phenyldiamine sulfur)等容易與自由基反應並穩定化。屬於穩定自由基的二苯基苦味基肼基-對氟苯胺(Diphenylpicrylhydrazyl-P-fulolphenylamine)和三-對硝基苯基甲基(tri-P-nitrophenylmethyl)也可用作抑制劑。較佳地，可以將 $\text{NaNO}_2$ 用作聚合終止劑。以單體混合物為基礎計，聚合終止劑可以以約1.0重量份或更少或約0至約1.0重量份、或約0.5重量份或更少或約0.1重量份至約0.5重量份的量使用。

【0073】另外，添加增黏劑連同乳化劑來進一步降低

表面張力。在此情況下，可以使用少量磺基琥珀酸鈉二辛酯系化合物以顯著降低表面張力。以單體混合物為基礎計，增黏劑可以以約 1.5 重量份或更少或約 0 至約 1.5 重量份、約 1.2 重量份或更少或約 0 至約 1.2 重量份、約 0.8 重量份或更少或約 0 至約 0.8 重量份、或約 0.6 重量份或更少或約 0.1 重量份至約 0.6 重量份的量使用。

【0074】同時，單體混合物用作在丙烯酸系乳液樹脂聚合反應期間的鏈轉移劑(CTA)，並且可以進一步包括分子量調節劑，該分子量調節劑附著至分子的末端以使自由基移動至另一位置。然而，由於當分子量調節劑用作服裝用黏著劑時可能造成大量的殘膠，因此，為了降低分子量以改善初始黏力，可以幾乎沒有使用分子量調節劑或使用少量。例如，可以使用非常小量的 3-巰基丙酸，可以以小量的 3-巰基丙酸將分子量控制成比公知 n-DDM(1-十二烷基硫醇)短的長度。但是，在此情況下，也有許多發生殘膠問題的可能性，因此較佳的是不將其用於服裝用壓敏黏著劑。

【0075】為了使聚合程序順利進行，各組分的添加順序可以不同。例如，在聚合程序開始時，可先將諸如表面活性劑和緩衝劑之添加劑溶解於水中，接著攪拌，然後可以添加(甲基)丙烯酸酯單體和共聚單體的單體混合物、乳化劑和內部交聯劑。

【0076】另外，乳液聚合可以在約 70°C 至約 90°C 的溫度下進行約 3 小時至約 8 小時。考慮到黏著劑的物理性質，

溫度可為約 75°C 至約 85°C。另外，可以藉由單獨使用聚合起始劑或藉由混合並使用聚合起始劑中的一或多者和還原劑來調節聚合反應。在上述本揭露的丙烯酸系乳液樹脂中使用的組份和含量可以不受特別限制地應用於諸如在聚合反應中使用的聚合起始劑和還原劑的組份。在本揭露中，使用汽提程序(使用真空裝置)來移除殘留的單體和水。然而，近年來，以更長時間添加聚合起始劑，從而進一步在高溫下進行老化程序以延長反應時間。在高溫下進行反應將顯著減少隨時間的變化並提供更穩定的產物。

**【0077】** 在本揭露之服裝用水性壓敏黏著劑組成物的製備方法中，單體組成物和乳化劑組成物經最佳化，並一起使用在聚合程序中。因此，當將黏著劑組成物應用作為服裝用水性丙烯酸系壓敏黏著劑時，其可保持等於或高於傳統者的物理性質，並且當被移除時展現穩定的殘膠性質以及即使在高溫下長時間儲存也在服裝織物上展現有效黏著性。

### 服裝用水性丙烯酸系壓敏黏著劑

**【0078】** 根據本揭露的另一實施態樣，提供有一種包括藉由上述方法製備的組成物的服裝用水性丙烯酸系壓敏黏著劑。

**【0079】** 根據本揭露的水性丙烯酸系壓敏黏著劑可具體地施加到服裝用黏著片。因此，水性丙烯酸系壓敏黏著劑可以有效地施加到服裝的織物基材，之後當被移除時，

黏著劑的殘膠率可降低，同時滿足等於或高於傳統者的物理性質。較佳地，根據本揭露的丙烯酸系壓敏黏著劑可降低服裝織物的殘膠率到約10%或更少或約0至10%，並且更佳地約8%或更少或約0至8%、或約5%或更少或約0至5%。

【0080】殘膠率可用與KOTITI服裝測試機構的分析方法相同的方式測量。使用約5 kg負載的輓將標籤樣本在選定的服裝織物上壓五次，並使用玻璃標本將其夾在玻璃之間(層壓4至5個樣品)。然後，將附著的樣品在溫度約60°C和相對濕度95%的恆溫恆濕器中以約5 kg的負載壓著，並老化3天(在儲存期間，將5 kg的砝碼放在玻璃標本上)。在本文中，使用100%聚酯織物、100%棉織物、或52%聚酯和48%棉的混紡織物作為服裝織物。取出老化3天的樣品，施加約5 kg的負荷，然後在恆溫恆濕器(約24°C，約50%)中留置約24小時。之後，將其從恆溫恆濕器中取出，並藉由使用質地分析儀的180°剝離強度測試將標籤樣品移除。然後，藉由留在服裝織物基材上的壓敏黏著劑的量來測量殘膠率。

【0081】水性丙烯酸系壓敏黏著劑也可具有約7.5 N/吋至約11.0 N/吋、或約7.6 N/吋至約10 N/吋的初始黏力(環黏性(loop tack))。在本文中，可以藉由使用玻璃、HDPE、或光亮的的不銹鋼板作為被黏物來測量初始黏力(環黏性)。例如，將樣品成環並用夾具固定，然後以恆定速度附著到玻璃或高密度聚乙烯(HDPE)膜。在約5秒後，以約300 mm/min的測量速度測量沿相反方向分離所需的最大

力作為環黏性剝離強度。針對不銹鋼板，目標值可為至少約6.0 N/吋，較佳為至少約9.0 N/吋，而針對HDPE膜，目標值可為至少約2.5 N/吋，較佳為至少約3.0 N/吋。

【0082】水性丙烯酸系壓敏黏著劑也可具有約3.1至5.5 N/吋、或約3.8至5.4 N/吋的剝離強度(90°)。剝離強度可根據FINAT TEST METHOD NO. 2測量。例如，藉由以約300 mm/min的速度將2 kg的輥往復滾動一次將各個服裝用丙烯酸系乳液壓敏黏著劑標籤試樣附著到不銹鋼板上，並在室溫下老化約20分鐘，並且以約300 mm/min的速度，使用TA質地分析儀，使經老化的黏著劑標籤試樣歷經90°剝離。針對不銹鋼板，目標值可為至少約2.4 N/吋，較佳至少約3.0 N/吋。

【0083】水性丙烯酸系壓敏黏著劑也可以具有約30分鐘/0.5吋·1kg至約320分鐘/0.5吋·1kg、約31分鐘/0.5吋·1kg至約200分鐘/0.5吋·1kg、或大約32分鐘/0.5吋·1kg至150分鐘/0.5吋·1kg的保持力(剪力)。在此，保持力(剪力)可以藉由保持力測試(剪力測試)來測定。例如，準備了光亮的的不銹鋼板(光亮的SUS，經拋光且光滑)。然後，藉由使2 kg的輥往復滾動一次，將各試樣附著至被黏物，並且在沒有停留時間下測量保持力。在對試樣底部施加約1 kg的固定負載後，測量將壓敏黏著劑試樣分離的時間。目標值可為至少32分鐘。

【0084】同時，根據本揭露之水性丙烯酸系壓敏黏著劑的特徵在於，其即使在高溫高濕條件下長時間儲存也能

保持基本的物理性質和老化剝離強度。例如，在附接到不銹鋼(SUS)基材上後，其在溫度50°C和相對濕度90%的條件下經過24小時或更長時間後測量的老化剝離強度可為5.7 N/吋或更小，並且老化殘膠率可為20%或更小。

【0085】在下文中，將通過本發明的具體實施例更詳細地描述本發明的功能和效果。然而，這些實施例僅用於說明目的，並且本發明並不意圖受限於這些實施例。

## <實施例>

### 實施例 1

【0086】藉由如下混合單體混合物、乳化劑和水來進行乳液聚合，以製備丙烯酸系黏著劑壓敏組成物。

### 丙烯酸系乳液樹脂的製備

【0087】首先，將約450 g水添加到配備有溫度計、攪拌器、滴液漏斗、氮氣入口管和回流冷凝器的2 L玻璃反應器中，並且在攪拌下用氮氣置換反應器內部。之後，在氮氣氣氛下將溫度升至約80°C，並保持約60分鐘。

【0088】在另外的燒杯中，添加並混合約30分鐘的約628 g丙烯酸2-乙基己酯(2-EHA)、約350.0 g的乙酸乙烯基酯(VAc)、約20.0 g的丙烯酸(AA)、和約2 g的甲基丙烯醯胺基乙基伸乙脲(WAM)，以製備1000 g單體混合物。

【0089】之後，向單體混合物中，添加約1 g作為內部交聯劑的聚乙二醇400二丙烯酸酯(PEGDA，M280)、和

約 10 g 作為第一乳化劑的聚氧乙炔月桂醚硫酸酯鈉，接著添加作為第二乳化劑之由約 2 g 的二苯醚二磺酸鹽、約 3 g 的磺基琥珀酸鈉二辛酯和約 230 g 的水所組成的溶液。然後，用攪拌器混合之，以製備乳狀預乳液。

**【0090】** 向 2 L 玻璃反應器中，以約 5 小時，連續且均勻地添加上面所製備的預乳液和約 72 g 的約 5 wt% 的過硫酸銨水溶液。之後，向反應器中進一步添加約 8 g 的約 5 wt% 的過硫酸銨水溶液，然後將溫度在約 80°C 下保持約 2 小時以使未反應的單體反應。乳液聚合反應完成後，將所得丙烯酸系乳液樹脂冷卻至室溫，並藉由添加約 9 wt% 的氨水溶液將 pH 調節至介於 7 與 9 間。

### 壓敏黏著劑組成物的製備

**【0091】** 向如上所述已完成 pH 調節的丙烯酸系乳液樹脂，不添加另外的潤濕劑，但依次添加並處理以中和劑和聚合終止劑，從而製備丙烯酸系乳液壓敏黏著劑組成物。

### 實施例 2 和 3

**【0092】** 除了不使用內部交聯劑，並且如表 1 所示般改變單體和乳化劑的含量以外，以與實施例 1 相同的方式製備丙烯酸系乳液壓敏黏著劑組成物。

### 實施例 4

**【0093】** 藉由如下混合單體混合物、乳化劑和水來進

行乳液聚合，以製備丙烯酸系壓敏黏著劑組成物。

### 丙烯酸系乳液樹脂的製備

【0094】首先，將約300 g水和7 g作為第一乳化劑的聚氧乙烯月桂醚硫酸酯鈉添加到配備有溫度計、攪拌器、滴液漏斗、氮氣入口管和回流冷凝器的2 L玻璃反應器中，並且在攪拌下用氮氣置換反應器內部。之後，在氮氣氣氛下將溫度升至約80°C，並保持約60分鐘。

【0095】在另外的燒杯中，添加並混合約30分鐘之約500 g丙烯酸2-乙基己酯(2-EHA)、約318 g的丙烯酸丁酯(BA)、約145 g的甲基丙烯酸甲酯(MMA)、約20 g的苯乙烯(SM)、約15 g的丙烯酸(AA)、和約2 g的N-(2-(2-側氧基咪唑啉-1-基)乙基)(4-烯丙基醚)(3-羥基)丁胺(WAM)，以製備1000 g單體混合物。之後，向單體混合物中，添加作為第二乳化劑之由約7 g的月桂基硫酸鈉和約230 g的水所組成的溶液。然後，用攪拌器混合之，以製備乳狀預乳液。

【0096】向含有第一乳化劑的2 L玻璃反應器中，添加作為第一乳化劑的1.2 g聚氧乙烯月桂醚硫酸酯鈉，並向其中添加約10 g的約5 wt%的過硫酸銨，接著攪拌約10分鐘以茲溶解。

【0097】向玻璃反應器中，以約5.5小時，連續且均勻地添加上面所製備的預乳液和約80 g的約5 wt%的過硫酸銨水溶液。之後，將於其中進行聚合的反應器的溫度在約80°C下保持約2小時以使未反應的單體反應。乳液聚合

反應完成後，將所得丙烯酸系乳液樹脂冷卻至室溫，並藉由添加約9 wt%的氨水溶液將pH調節至介於7與9間。

### 壓敏黏著劑組成物的製備

【0098】向100 g如上所述已完成pH調節的丙烯酸系乳液樹脂，添加約10 g作為濕潤劑的磺基琥珀酸鈉二辛酯，該濕潤劑作為乳化劑，其降低用於塗佈性的表面張力，並在約25°C的溫度下攪拌約60分鐘。之後，依次添加並處理以中和劑和聚合終止劑，從而製備丙烯酸系乳液壓敏黏著劑組成物。

### 實施例5

【0099】除了如表1所示般改變單體和乳化劑的含量以外，以與實施例4相同的方式製備丙烯酸系乳液壓敏黏著劑組成物。

[表 1]

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5
單體(重量%)	2-EHA	62.8	62.8	62.8	50	50
	VAc	35	35	35	0	0
	BA	0	0	0	31.8	31.8
	MMA	0	0	0	14.5	15
	SM	0	0	0	2	2
	AA	2	2	2	1.5	1
	WAM	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
內部交聯劑 (重量份)	M280	0.1	0	0	0	0
外部交聯劑 (重量份)	DAAM	0.0	0.0	0.0	0	0
聚合起始劑 (重量份)	APS	0/0.4	0/0.4	0/0.4	0.05/0.4	0.05/0.4
第一乳化劑(重量份)		1	1	1	0.7	0.65
第二乳化劑-1(重量份)		0.2	0.2	0.5	0	0
第二乳化劑-2(重量份)		0	0	0	0.3	0.3
第二乳化劑-3(重量份)		0.3	0.3	0	0	0
2-EHA：丙烯酸 2-乙基己酯						
VAc：乙酸乙烯基酯						
BA：丙烯酸丁酯						
MMA：甲基丙烯酸甲酯						
SM：苯乙烯						
AA：丙烯酸						
WAM：甲基丙烯醯胺基乙基伸乙脲						
M280：PEGDA (聚乙二醇 400 二丙烯酸酯)						
DAAM：二丙酮丙烯醯胺						
APS：過硫酸銨						
第一乳化劑：聚氧乙烯月桂醚硫酸酯鈉						
第二乳化劑-1：二苯醚二磺酸鹽						
第二乳化劑-2：月桂基硫酸鈉						
第二乳化劑-3：磺基琥珀酸鈉二辛酯						

【0100】在表1中，wt%表示以單體混合物的總量為基礎計，以百分比為單位的各單體含量，而重量份表示以100重量份的單體混合物的總量為基礎計，各單體的含量。另外，表1中聚合起始劑的含量包括在向單體混合物添加預乳液之前，在聚合的開始時添加的含量，以及在預乳液的同時或之後添加的含量(在聚合的開始時的進料/在預乳液同時或之後進料)。

### 比較例 1

【0101】除了下列之描述以外，以與實施例1相同的方式製備丙烯酸系乳液壓敏黏著劑組成物：如表2所示般改變單體、內部交聯劑和乳化劑的含量和組成，並在起始聚合之後約3小時，製備約25%二丙酮丙烯醯胺(DAAM)的水溶液，並將之作為外部交聯劑，而以約29.2 g(DAAM的淨重約為7.3 g)的量添加，該量以100重量份的丙烯酸系乳液樹脂為基礎計(亦即，以100重量份的單體混合物為基礎計)，為約為0.73重量份。

### 比較例 2

【0102】除了不使用內部交聯劑和外部交聯劑，並且如表2所示般改變單體和乳化劑的含量和組成以外，以與實施例1相同的方式製備丙烯酸系乳液壓敏黏著劑組成物。

**比較例 3和 4**

【0103】除了如表 2 所示般改變單體和乳化劑的含量和組成以外，以與比較例 2 相同的方式製備丙烯酸系乳液壓敏黏著劑組成物。

**比較例 5至 8**

【0104】除了如表 2 所示般改變單體和乳化劑的含量和組成以外，以與實施例 1 相同的方式製備丙烯酸系乳液壓敏黏著劑組成物。

第 108139738 號

民國 110 年 8 月 13 日訂正

[表 2]

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
單體(重量%)	2-EHA	50	63.3	62.8	62.3	63	62.6	64.8	60.8
	VAc	0	35	35	35	35	35	35	35
	BA	32	0	0	0	0	0	0	0
	MMA	15	0	0	0	0	0	0	0
	SM	2	0	0	0	0	0	0	0
	AA	1	1.5	2	2.5	2	2	0	4
	WAM	0	0.2	0.2	0.2	0	0.4	0.2	0.2
內部交聯劑 (重量份)	AMA	0.03	0	0	0	0	0	0	0
外部交聯劑 (重量份)	DAAM	0.73	0	0	0	0	0	0	0
聚合起始劑 (重量份)	APS	0/0.4	0/0.4	0/0.4	0/0.4	0/0.4	0/0.4	0/0.4	0/0.4
第一乳化劑 (重量份)		0.7	1.2	1	1.3	1	1	1	1
第二乳化劑-1 (重量份)		0	0	0.3	0.7	0	0.2	0.2	0.2
第二乳化劑-2 (重量份)		0.3	0	0	0	0	0	0	0
第二乳化劑-3 (重量份)		0	0.5	0.5	0	0.5	0.3	0.3	0.3
2-EHA：丙烯酸 2-乙基己酯 VAc：乙酸乙烯基酯 BA：丙烯酸丁酯 MMA：甲基丙烯酸甲酯 SM：苯乙烯 AA：丙烯酸 WAM：甲基丙烯醯胺基乙基伸乙脲 AMA：甲基丙烯酸烯丙酯 DAAM：二丙酮丙烯醯胺 APS：過硫酸銨 第一乳化劑：聚氧乙烯月桂醯硫酸酯鈉 第二乳化劑-1：二苯醯二磺酸鹽 第二乳化劑-2：月桂基硫酸鈉 第二乳化劑-3：磺基琥珀酸鈉二辛酯									

第 108139738 號

民國 110 年 8 月 13 日訂正

【0105】在表2中，wt%表示以單體混合物的總量為基礎計，以百分比為單位的各單體含量，而重量份表示以100重量份的單體混合物的總量為基礎計，各單體的含量。另外，表2中聚合起始劑的含量包括在向單體混合物添加預乳液之前，在聚合的開始時添加的含量，以及在預乳液的同時或之後添加的含量。

### <實驗例>

#### 塗有黏著劑的黏著試樣的製備

【0106】將實施例和比較例中製備的各壓敏黏著劑組成物塗在塗有矽氧烷的離型紙上，並在約120℃的烘箱中乾燥約1分鐘，以使壓敏黏著劑層具有厚度約20 μm。將此與聚對苯二甲酸乙二醇酯膜層壓以製備服裝的標籤，並且將標籤切成1吋×150 mm的尺寸以製備服裝的標籤試樣。

【0107】以下述方式，測試使用在上面實施例和比較例中製備之丙烯酸系乳液壓敏黏著劑組成物的服裝標籤試樣的黏著性質。結果顯示在下表3中。

#### 1) 初始黏力(環黏性)測試(N/吋)

【0108】準備用於Loop的試樣

-試樣尺寸：25mm X 150mm

-被黏物：不銹鋼板

-測量條件：22±2℃，50±5%RH

-測量方法：將試樣成環並用夾具固定，然後以恆定

速度附著到玻璃或高密度聚乙烯(HDPE)膜。在約5秒後，以約300 mm/min的測量速度測量沿相反方向分離所需的最大力作為環黏性剝離強度。

## 2)剝離強度(N/吋)

【0109】根據FINAT TEST METHOD NO. 2測量丙烯酸系乳液壓敏黏著劑的服裝標籤試樣的剝離強度。具體地，藉由以約300 mm/min的速度將2 kg的輥往復滾動一次將各黏著標籤試樣附著到不銹鋼板上，並在室溫下老化約20分鐘，並且以約300 mm/min的速度，使用TA質地分析儀，使經老化的黏著標籤試樣歷經90°剝離。

## 3)保持力(剪力)

【0110】以下列方式進行保持力測試(剪力測試)。

-試樣尺寸：25mm X 150mm

-被黏物：光亮的的不銹鋼板(光亮的SUS，經拋光且光滑)

-測量條件：22±2℃，50±5%RH

-測量方法：藉由使2 kg的輥往復滾動一次，將各試樣附著至被黏物，並且在沒有停留時間下測量保持力(測量速度：300 mm/min)。

在試樣底部施加約1 kg的固定負載後，測量將壓敏黏著劑試樣分離的時間。

#### 4)殘膠率

【0111】-試樣尺寸：25mm X 150mm

-被黏物：服裝織物(至少4種不同類型，取決於織物)

-測量條件：22±2℃，50±5%RH

-測量方法：使用約5 kg負載的輓將標籤樣本在選定的服裝織物上壓五次，並使用玻璃標本將其夾在玻璃之間(層壓4至5個樣本)。然後，將已附著樣品在溫度約60℃和相對濕度95%的恆溫恆濕器中以約5 kg的負載壓著，並老化3天(在儲存期間，將5 kg的砝碼放在玻璃標本上)。在本文中，使用100%聚酯織物、100%棉織物、或52%聚酯和48%棉的混紡織物作為服裝織物。取出老化3天的樣品，施加約5 kg的負荷，然後在恆溫恆濕器(約24℃，約60%)中留置約24小時。之後，將其從恆溫恆濕器中取出，並藉由使用質地分析儀的180°剝離強度測試將標籤試樣移除。然後，藉由留在服裝織物基材上的壓敏黏著劑的量來測量殘膠率(用與KOTITI服裝測試機構的分析方法相同的方式進行服裝的尺碼貼紙測試)。服裝測試機構藉由肉眼觀察黏著劑的外觀以及用手感覺有無存在黏著性、服裝的損壞以及服裝顏色變化，而測量殘膠率等。

#### 5)SUS老化剝離強度和殘膠率

【0112】在將標籤試樣附接到光量的不銹鋼板(SUS)基材上後，使其在溫度50℃和相對濕度90%的恆溫恆濕器中靜置24小時，然後如上所述進行老化剝離強度測試和殘

膠率測試。

[表 3]

	在 SUS 附著老化測試之前測量				在 SUS 附著老化測試之後測量	
	環黏性(N/吋, SUS)	90°剝離力(N/吋, SUS)	剪力(分鐘, 0.5吋•1kg)	殘膠率(服裝, %)	90°剝離力(N/吋, SUS)	殘膠率(服裝, %)
實施例 1	7.6	3.9	50	5-10	4.0	5-10
實施例 2	7.6	3.8	44	5-10	3.5	10-15
實施例 3	8.9	5.4	36	5-8	2.6	10-20
實施例 4	8.2	4.3	42	10	3.5	5
實施例 5	9.8	5.2	32	10	5.7	10
比較例 1	10.3	5.2	310	1-3	17.7	100
比較例 2	9.7	3.2	54	膠凝	3.0	20-25
比較例 3	5.6	3.1	80	100%殘膠	2.1	100
比較例 4	未塗佈	未塗佈	未塗佈	未塗佈	未塗佈	未塗佈
比較例 5	6.5	4.2	32	100%殘膠	2.5	100
比較例 6	4.0	2.9	180	1-5	12.8	10
比較例 7	9.9	5.1	12	100%殘膠	3.9	100
比較例 8	4.1	3.2	370	1-5	3.5	5

【0113】參照表 3，實施例 1 至 5 證實，藉由增加交聯度來改善保持力，從而改善服裝殘膠，並且在附著至不銹鋼(SUS)基材上之後獲得了優異的老化剝離強度，即隨時間變化的 SUS 剝離強度。

【0114】另一方面，在附著至不銹鋼(SUS)基材上之後，比較例 1 在老化剝離強度(隨時間變化的 SUS 剝離強度)上具有問題且老化殘膠率高達 100%。在比較例 2 中，由於丙烯酸系乳液樹脂的分子量太高，因此壓敏黏著劑組成物的儲存穩定性顯著降低，導致膠凝，且無法在室溫下測定殘膠率。另外，隨時間變化的 SUS 殘膠率高達 20% 到

25%。在比較例3中，有大量的服裝殘膠，並且根據老化測試之隨時間變化的SUS殘膠率以及在沒有老化測試下於室溫測量的殘膠率呈現達到100%，這不佳。另外，比較例4難以製備壓敏黏著片，這是因為隨著丙烯酸系乳液樹脂的表面張力的增加，塗佈性變差，而壓敏黏著劑組成物沒有適當地施加到離型紙上。

【0115】在比較例5中，交聯度降低並且保持力大大降低，導致過多的殘膠。另一方面，在比較例6中，黏著性質與以前相比降低到50%或更小，同時交聯度大大增加。

【0116】在比較例7中，可以看出黏著性質得到改善，但是保持力降低，殘膠率增加，並且與水的穩定性不良，從而大大降低了聚合穩定性。另一方面，比較例8不僅可能具有差的黏著性質，而且還可能造成膠凝現象發生(由於聚合期間黏度的大幅度增加所致)的問題。

## 【發明申請專利範圍】

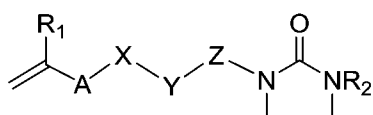
【請求項1】一種服裝用水性壓敏黏著劑組成物的製備方法，其包含在乳化劑的存在下乳液聚合單體混合物的步驟，該單體混合物包含：含有C1至C14烷基的(甲基)丙烯酸酯系單體，和選自由乙烯基酯系單體、苯乙烯系單體、(甲基)丙烯酸系單體、和由下面化學式1表示的單體所組成群組的至少一種共聚單體，

其中在該單體混合物中，該(甲基)丙烯酸系單體的含量為0.1 wt%至2.5 wt%，而該由下面化學式1表示的單體的含量為0.1 wt%至0.3 wt%，

該乳化劑包含第一乳化劑和至少一種第二乳化劑，該第一乳化劑是含有C1至C14烷基的聚氧乙烯烷基醚硫酸酯鈉系化合物，而該第二乳化劑選自由含有C6至C20芳基的二芳基醚二磺酸鹽系化合物、含有C1至C14烷基的磺基琥珀酸鈉二烷酯系化合物、和含有C1至C14烷基的烷基硫酸鈉系化合物所組成群組，限制條件為，該第二乳化劑包含該二芳基醚二磺酸鹽系化合物和該烷基硫酸鈉系化合物中之至少一者，且

以100重量份的該單體混合物為基礎計，該乳化劑以0.5重量份至1.6重量份使用，並且以該第一乳化劑的重量為基礎計，該第二乳化劑以0.3至0.6的重量比值使用，

[化學式1]



在化學式1中，

$R_1$ 和 $R_2$ 彼此為相同或不同，且各獨立地為氫或C1至C10烷基，

A為 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-$ 、或 $-(\text{C}=\text{O})-\text{NR}_3-$ ，

X為單鍵或C1至C10伸烷基，其中該伸烷基的至少一個氫經羥基取代，Y為單鍵、氧原子、或 $-\text{NR}_4-$ ，及Z為單鍵或C1至C10伸烷基；X和Y是一個單鍵；或者X、Y、和Z是一個單鍵，

$R_3$ 為氫或C1至C10烷基，且

$R_4$ 為氫或C1至C10烷基。

**【請求項2】**如請求項1之服裝用水性壓敏黏著劑組成物的製備方法，其中，以100重量份的該單體混合物為基礎計，該第一乳化劑以0.5重量份至1.1重量份的量使用，而該第二乳化劑以0.2重量份至0.6重量份的量使用。

**【請求項3】**如請求項1之服裝用水性壓敏黏著劑組成物的製備方法，

其中，以100重量份的該單體混合物為基礎計，該乳化劑包含：

0.8重量份至1.1重量份的該聚氧乙烯烷基醚硫酸酯鈉系化合物，0.1重量份至0.25重量份的該二芳基醚二磺酸鹽系化合物，和0.2重量份至0.35重量份的該磺基琥珀酸鈉二烷酯系化合物；

0.8重量份至1.1重量份的該聚氧乙烯烷基醚硫酸酯鈉系化合物，和0.4重量份至0.6重量份的該二芳基醚二磺酸

鹽系化合物；或

0.5重量份至0.8重量份的該聚氧乙烷烷基醚硫酸酯鈉系化合物，和0.2重量份至0.4重量份的該烷基硫酸鈉系化合物。

【請求項4】如請求項1之服裝用水性壓敏黏著劑組成物的製備方法，其中該由化學式1表示的單體為選自由甲基丙烯醯胺基乙基伸乙脛、甲基丙烯酸酯伸乙脛、烯丙基醚伸乙脛、和N-(2-(2-側氧基咪唑啉-1-基)乙基)(4-烯丙基醚)(3-羥基)丁胺所組成群組中的至少一者。

【請求項5】如請求項1之服裝用水性壓敏黏著劑組成物的製備方法，其中，以該單體混合物為基礎計，該共聚單體的含量為0.2 wt%至45 wt%。

【請求項6】如請求項1之服裝用水性壓敏黏著劑組成物的製備方法，其中該單體混合物包含45 wt%至70 wt%的丙烯酸2-乙基己酯、0至40 wt%的丙烯酸丁酯、0至25 wt%的甲基丙烯酸甲酯、0至40 wt%的乙酸乙烯基酯、0至10 wt%的苯乙烯、0.1 wt%至2.5 wt%的丙烯酸、和0.1 wt%至0.3 wt%的該由化學式1表示的單體。

【請求項7】如請求項1之服裝用水性壓敏黏著劑組成物的製備方法，

其中該單體混合物包含45 wt%至70 wt%的丙烯酸2-乙基己酯、30 wt%至40 wt%的乙酸乙烯基酯、0.1 wt%至2.5 wt%的丙烯酸、和0.1 wt%至0.3 wt%的該由化學式1表示的單體，且

以100重量份的該單體混合物為基礎計，該乳化劑包含：

0.8重量份至1.1重量份的聚氧乙烯月桂醚硫酸酯鈉，0.1重量份至0.25重量份的二苯醚二磺酸鹽，和0.2重量份至0.35重量份的磺基琥珀酸鈉二辛酯；或0.8重量份至1.1重量份的聚氧乙烯月桂醚硫酸酯鈉，和0.4重量份至0.6重量份的二苯醚二磺酸鹽。

**【請求項8】**如請求項1之服裝用水性壓敏黏著劑組成物的製備方法，

其中該單體混合物包含45 wt%至70 wt%的丙烯酸2-乙基己酯、25 wt%至40 wt%的丙烯酸丁酯、10 wt%至25 wt%的甲基丙烯酸甲酯、0.5 wt%至10 wt%的苯乙烯、0.1 wt%至2.5 wt%的丙烯酸、和0.1 wt%至0.3 wt%的該由化學式1表示的單體，且

該乳化劑包含0.5重量份至0.8重量份的聚氧乙烯月桂醚硫酸酯鈉，和0.2重量份至0.4重量份的月桂基硫酸鈉。

**【請求項9】**如請求項1之服裝用水性壓敏黏著劑組成物的製備方法，其中該單體混合物進一步包含選自由內部交聯劑、聚合起始劑、外部交聯劑、緩衝劑、濕潤劑、中和劑、聚合終止劑和增黏劑所組成群組中之至少一者。

**【請求項10】**如請求項1之服裝用水性壓敏黏著劑組成物的製備方法，其中該乳液聚合藉由在70°C至90°C的溫度下攪拌3小時至8小時來進行。

**【請求項11】**一種服裝用水性丙烯酸系壓敏黏著劑，

其包含藉由如請求項 1 至 10 中任一項之方法製備的組成物。

【請求項 12】如請求項 11 之服裝用水性丙烯酸系壓敏黏著劑，其中，在溫度 50°C 和相對濕度 90% 的條件下經過 24 小時或更長時間後，測量的老化剝離強度為 5.7 N/吋或更少且老化殘膠率為 20% 或更少。