



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 112004896 B

(45) 授权公告日 2022. 05. 31

(21) 申请号 201980026506.0	吕定恩
(22) 申请日 2019.10.31	(74) 专利代理机构 北京鸿元知识产权代理有限公司 11327
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 112004896 A	专利代理师 李静 张云志
(43) 申请公布日 2020.11.27	(51) Int.Cl.
(30) 优先权数据 10-2018-0133859 2018.11.02 KR 10-2019-0135680 2019.10.29 KR	C09J 4/06 (2006.01) C09J 11/06 (2006.01) C08F 220/18 (2006.01) C08F 220/34 (2006.01) C08F 218/08 (2006.01) C08F 2/26 (2006.01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2020.10.16	(56) 对比文件
(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/KR2019/014619 2019.10.31	WO 2018141399 A1,2018.08.09 CN 104769061 A,2015.07.08 CN 105247002 A,2016.01.13 CN 108350329 A,2018.07.31 CN 106459711 A,2017.02.22
(87) PCT国际申请的公布数据 W02020/091467 KO 2020.05.07	审查员 王雅
(73) 专利权人 株式会社LG化学 地址 韩国首尔	权利要求书2页 说明书17页
(72) 发明人 徐成钟 梁承勋 赵贤朱 朴圭连	

(54) 发明名称
用于衣物的水性压敏粘合剂组合物的制备方法

(57) 摘要
本公开提供一种用于衣物的水性丙烯酸压敏粘合剂的制备方法,所述粘合剂组合物即使在高温下长时间储存时也保持老化剥离强度,并且当所述粘合剂从衣物织物上除去时,具有显著改善的残留性能等。本公开还提供一种包含如上所述制备的组合物用于衣物的水性丙烯酸压敏粘合剂。

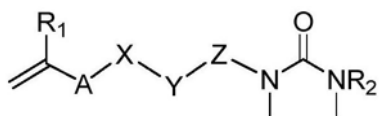
1. 一种用于衣物的水性压敏粘合剂组合物的制备方法,包括以下步骤:在乳化剂的存在下使包含含有C1至C14烷基的(甲基)丙烯酸酯类单体和共聚单体的单体混合物进行乳液聚合,其中所述共聚单体包含(甲基)丙烯酸类单体、由下面化学式1表示的单体、以及选自乙烯基酯类单体和苯乙烯类单体中的至少一种共聚单体,

其中,在所述单体混合物中,所述(甲基)丙烯酸类单体的含量为0.1重量%至2.5重量%,所述由下面化学式1表示的单体的含量为0.1重量%至0.3重量%,

所述乳化剂包含:第一乳化剂,该第一乳化剂是含有C1至C14烷基的聚氧乙烯烷基醚硫酸钠类化合物;和至少一种第二乳化剂,该第二乳化剂选自含有C6至C20芳基的二芳基醚二磺酸酯类化合物、含有C1至C14烷基的磺基琥珀酸二烷基酯钠类化合物和含有C1至C14烷基的烷基硫酸钠类化合物,条件是所述第二乳化剂包含所述二芳基醚二磺酸酯类化合物和所述烷基硫酸钠类化合物中的至少一种,并且

基于100重量份的所述单体混合物,乳化剂的用量为0.5重量份至1.6重量份,并且基于所述第一乳化剂的重量,所述第二乳化剂以0.3至0.6的重量比使用,

[化学式1]



在化学式1中,

R_1 和 R_2 彼此相同或不同,并且各自独立地是氢或C1至C10烷基,

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

X是单键或C1至C10亚烷基,其中,所述亚烷基的至少一个氢被羟基取代,Y是单键、氧原子或 $-\text{NR}_4-$,Z是单键或C1至C10亚烷基;X和Y是一个单键;或X、Y和Z是一个单键,

R_3 是氢或C1至C10烷基,

R_4 是氢或C1至C10烷基。

2. 根据权利要求1所述的用于衣物的水性压敏粘合剂组合物的制备方法,其中,基于100重量份的所述单体混合物,所述第一乳化剂的用量为0.5重量份至1.1重量份,所述第二乳化剂的用量为0.2重量份至0.6重量份。

3. 根据权利要求1所述的用于衣物的水性压敏粘合剂组合物的制备方法,其中,基于100重量份的所述单体混合物,所述乳化剂包含:

0.8重量份至1.1重量份的所述聚氧乙烯烷基醚硫酸钠类化合物、0.1重量份至0.25重量份的所述二芳基醚二磺酸酯类化合物和0.2重量份至0.35重量份的所述磺基琥珀酸二烷基酯钠类化合物;

0.8重量份至1.1重量份的所述聚氧乙烯烷基醚硫酸钠类化合物和0.4重量份至0.6重量份的所述二芳基醚二磺酸酯类化合物;或

0.5重量份至0.8重量份的所述聚氧乙烯烷基醚硫酸钠类化合物和0.2重量份至0.4重量份的所述烷基硫酸钠类化合物。

4. 根据权利要求1所述的用于衣物的水性压敏粘合剂组合物的制备方法,其中,所述由化学式1表示的单体是选自甲基丙烯酰胺乙基亚乙基脲、甲基丙烯酸酯亚乙基脲、烯丙基酯亚乙基脲和N-(2-(2-氧代咪唑烷-1-基)乙基)(4-烯丙基醚)(3-羟基)丁胺中的至少一种。

5. 根据权利要求1所述的用于衣物的水性压敏粘合剂组合物的制备方法,其中,基于所述单体混合物,所述共聚单体的含量为0.2重量%至45重量%。

6. 根据权利要求1所述的用于衣物的水性压敏粘合剂组合物的制备方法,其中,所述单体混合物包含45重量%至70重量%的丙烯酸2-乙基己酯、0重量%至40重量%的丙烯酸丁酯、0重量%至25重量%的甲基丙烯酸甲酯、0重量%至40重量%的乙酸乙烯酯、0重量%至10重量%的苯乙烯、0.1重量%至2.5重量%的丙烯酸和0.1重量%至0.3重量%的由化学式1表示的单体。

7. 根据权利要求1所述的用于衣物的水性压敏粘合剂组合物的制备方法,

其中,所述单体混合物包含:45重量%至70重量%的丙烯酸2-乙基己酯、30重量%至40重量%的乙酸乙烯酯、0.1重量%至2.5重量%的丙烯酸和0.1重量%至0.3重量%的由化学式1表示的单体,

基于100重量份的所述单体混合物,乳化剂包含:0.8重量份至1.1重量份的聚氧乙烯月桂基醚硫酸钠、0.1重量份至0.25重量份的二苯醚二磺酸酯和0.2重量份至0.35重量份的磺基琥珀酸二辛基酯钠;或0.8重量份至1.1重量份的聚氧乙烯月桂基醚硫酸钠和0.4重量份至0.6重量份的二苯醚二磺酸酯。

8. 根据权利要求1所述的用于衣物的水性压敏粘合剂组合物的制备方法,

其中,所述单体混合物包含:45重量%至70重量%的丙烯酸2-乙基己酯、25重量%至40重量%的丙烯酸丁酯、10重量%至25重量%的甲基丙烯酸甲酯、0.5重量%至10重量%的苯乙烯、0.1重量%至2.5重量%的丙烯酸和0.1重量%至0.3重量%的由化学式1表示的单体,

乳化剂包含:0.5重量份至0.8重量份的聚氧乙烯月桂基醚硫酸钠和0.2重量份至0.4重量份的月桂基硫酸钠。

9. 根据权利要求1所述的用于衣物的水性压敏粘合剂组合物的制备方法,其中,所述单体混合物还包含选自内部交联剂、聚合引发剂、外部交联剂、缓冲剂、润湿剂、中和剂、聚合终止剂和增粘剂中的至少一种。

10. 根据权利要求1所述的用于衣物的水性压敏粘合剂组合物的制备方法,其中,所述乳液聚合通过在70℃至90℃的温度下搅拌3小时至8小时来进行。

11. 一种用于衣物的水性丙烯酸压敏粘合剂,包含通过根据权利要求1至10中任意一项所述的制备方法制备的组合物。

12. 根据权利要求11所述的用于衣物的水性丙烯酸压敏粘合剂,其中,当在50℃的温度和90%的相对湿度的条件下经过24小时或更长时间之后,测量的老化剥离强度为5.7N/英寸以下,并且老化残留率为20%以下。

用于衣物的水性压敏粘合剂组合物的制备方法

技术领域

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2018年11月2日在韩国知识产权局提交的韩国专利申请No.10-2018-0133859和于2019年10月29日在韩国知识产权局提交的韩国专利申请No.10-2019-0135680的优先权和权益,这两项专利申请的公开内容通过引用全部并入本说明书中。

[0003] 本公开涉及一种用于衣物的水性压敏粘合剂组合物的制备方法,该组合物即使在高温下储存长时间时也保持老化剥离强度,并且当水性压敏粘合剂从衣物织物等上除去时具有大大改善的残留性能。

背景技术

[0004] 近来,已经越来越多地使用应用压敏粘合剂(PSA)的粘贴型表面修整材料,如建筑物的内部/外部材料、室内设计材料、广告材料等。常规油基粘合剂在施工之后长时间地将残留溶剂排放到空气中,因此,建筑物的居民遭受诸如头痛、眼、鼻和咽喉刺激、咳嗽、瘙痒、头晕、疲劳、注意力下降等症状,当长期暴露于这种残留溶剂中时,会遭受病屋综合症,其引起呼吸系统疾病、心脏病、癌症等。

[0005] 由于这些原因,使用水作为分散介质的水性乳液压敏粘合剂对环境友好并且不排放有害物质,已经受到广泛关注,并且正在迅速取代常规油基粘合剂。由于粘合剂的粘度与聚合物的分子量无关,因此,这种水性乳液压敏粘合剂可以使用比溶剂型聚合物更高的分子量的聚合物,并且可以具有宽的固体含量的浓度范围。此外,水性乳液压敏粘合剂可以具有低的抗老化性、低的粘度和在低固含量范围良好的粘合强度,并且与其它聚合物具有良好的相容性。

[0006] 然而,由于使用水作为溶剂,因此,这种水性乳液粘合剂具有慢的干燥速率、对疏水性粘合表面和无孔材料的低粘合强度、窄的固化剂选择范围和劣化的初始粘合强度。此外,水性乳液粘合剂包含乳化剂和分散剂,由此,不具有比油基粘合剂优异的物理性能(例如,低耐水性)。特别地,由于衣物织物本身粘附大量灰尘,因此,用于衣物的水性压敏粘合剂难以具有良好的粘合性能,并且在粘附之后,压敏粘合剂比标签更常粘附在织物上。特别地,有必要开发一种对于衣物织物具有优异的粘合强度同时从基材上干净地除去的压敏粘合剂。然而,由于这两个性能彼此相反,因此,如果它们中的一个性能变高,则另一性能下降,使得不能同时满足这两个性能。

[0007] 另外,压敏粘合剂在粘附至衣物基材之后,在出口集装箱中在运输和移动的过程中容易暴露于高温和高湿度环境下。在该过程中,存在粘合剂牢固地粘附在衣物上的问题。在常规的用于衣物的水性压敏粘合剂的情况下,老化剥离强度迅速增加至初始剥离强度的约3倍至约5倍,从而引起对衣物的损害。

发明内容

[0008] 技术问题

[0009] 本公开提供一种用于衣物的水性压敏粘合剂组合物的制备方法,所述水性压敏粘合剂组合物由于即使在高温下储存长时间时对衣物织物本身的粘合强度也优异,因此,大大改善了当从用于衣物的织物基材上除去粘合剂时粘合剂残留在织物基材上的残留性能,同时保持高的物理性能。

[0010] 本公开还提供一种包含如上所述制备的组合物的用于衣物的水性丙烯酸压敏粘合剂。

[0011] 技术方案

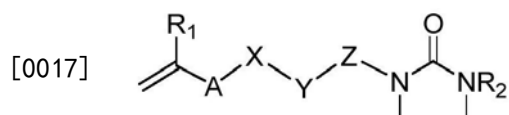
[0012] 根据本公开的一个实施方案,提供一种用于衣物的水性压敏粘合剂组合物的制备方法,包括以下步骤:在乳化剂的存在下使包含含有C1至C14烷基的(甲基)丙烯酸酯类单体和选自乙烯基酯类单体、苯乙烯类单体、(甲基)丙烯酸类单体和由下面化学式1表示的单体中的至少一种共聚单体的单体混合物乳液聚合,

[0013] 其中,在所述单体混合物中,所述(甲基)丙烯酸类单体的含量为0.1重量%至2.5重量%,所述由下面化学式1表示的单体的含量为0.1重量%至0.3重量%,

[0014] 所述乳化剂包含:第一乳化剂,该第一乳化剂是含有C1至C14烷基的聚氧乙烯烷基醚硫酸钠类化合物(sodium polyoxyethylene alkyl ether sulfate-based compound);和至少一种第二乳化剂,该第二乳化剂选自含有C6至C20芳基的二芳基醚二磺酸酯类化合物(diaryl oxide disulfonate-based compound)、含有C1至C14烷基的磺基琥珀酸二烷基酯钠类化合物(dialkyl sodium sulfosuccinate-based compound)和含有C1至C14烷基的烷基硫酸钠类化合物(sodium alkyl sulfate-based compound),条件是所述第二乳化剂包含二芳基醚二磺酸酯类化合物和烷基硫酸钠类化合物中的至少一种,并且

[0015] 基于100重量份的所述单体混合物,乳化剂的用量为0.5重量份至1.6重量份,并且基于第一乳化剂的重量,第二乳化剂以0.3至0.6的重量比使用。

[0016] [化学式1]



[0018] 在化学式1中,

[0019] R_1 和 R_2 彼此相同或不同,并且各自独立地是氢或C1至C10烷基,

[0020] A是 $-CH_2-O-$ 、 $-(C=O)-O-$ 或 $-(C=O)-NR_3-$,

[0021] X是单键或C1至C10亚烷基,其中,所述亚烷基的至少一个氢被羟基取代,Y是单键、氧原子或 $-NR_4-$,Z是单键或C1至C10亚烷基;X和Y是一个单键;或X、Y和Z是一个单键,

[0022] R_3 是氢或C1至C10烷基,

[0023] R_4 是氢或C1至C10烷基。

[0024] 根据本公开的另一实施方案,提供一种用于衣物的水性丙烯酸压敏粘合剂,其包含通过所述制备方法制备的组合物。

[0025] 有益效果

[0026] 在本公开中,单体组成和乳化剂组成被优化并且在用于衣物的水性压敏粘合剂树脂的聚合过程中一起使用。因此,粘合剂树脂可以保持与常规的相等或更高的物理性能,并且当除去时表现出稳定的残留性能,同时即使在高温下储存长时间时也有效地粘附在衣物

织物上。

具体实施方式

[0027] 在本公开中,术语“第一”、“第二”等用于描述不同的组分,并且这些术语仅用于将特定组分与其它组分区分开。

[0028] 本文中使用的术语仅是为了描述特定实施方案的目的,并且不意在限制本发明。除非上下文另外清楚地指出,否则单数形式也意图包括复数形式。还应当理解的是,当在本说明书中使用术语“包括”、“具有”或“具备”指定存在所描述的特征、数目、步骤、组分或它们的组合,但是不排除存在或添加一个或多个其它特征、数目、步骤、组分或它们的组合。

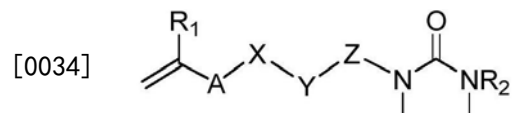
[0029] 由于本发明可以进行各种修改并且具有各种形式,因此,通过实施例示出本发明的具体实施方案并将进行详细描述。然而,不意在将本发明限制于公开的特定形式,并且应当理解的是,本发明包括在本发明的思想和技术范围内的所有修改、等同物和替换物。

[0030] 下文中,将更详细地描述用于衣物的水性压敏胶合剂组合物的制备方法和包含所述水性压敏胶合剂组合物的用于衣物的水性丙烯酸压敏粘合剂。

[0031] 在本公开中,单体组成和乳化剂组成被优化并且在用于衣物的水性压敏粘合剂的胶乳,即,丙烯酸乳液树脂的聚合过程中一起使用。因此,粘合剂树脂可以保持与常规的相等或更高的物理性能,并且当除去时表现出稳定的残留性能,同时即使在高温下储存长时间时也有效地粘附在衣物织物上。

[0032] 具体地,根据本公开的一个实施方案的用于衣物的水性压敏粘合剂组合物的制备方法的特征在于,通过以下步骤制备丙烯酸乳液树脂,包括:在乳化剂的存在下使包含含有C1至C14烷基的(甲基)丙烯酸酯类单体和选自乙烯基酯类单体、苯乙烯类单体、(甲基)丙烯酸类单体和由下面化学式1表示的单体中的至少一种共聚单体的单体混合物乳液聚合,其中,在所述单体混合物中,所述(甲基)丙烯酸类单体的含量为0.1重量%至2.5重量%,所述由下面化学式1表示的单体的含量为0.1重量%至0.3重量%,所述乳化剂包含:第一乳化剂,该第一乳化剂是含有C1至C14烷基的聚氧乙烯烷基醚硫酸钠类化合物;和至少一种第二乳化剂,该第二乳化剂选自含有C6至C20芳基的二芳基醚二磺酸酯类化合物、含有C1至C14烷基的磺基琥珀酸二烷基酯钠类化合物和含有C1至C14烷基的烷基硫酸钠类化合物,条件是所述第二乳化剂包含所述二芳基醚二磺酸酯类化合物和所述烷基硫酸钠类化合物中的至少一种,并且基于100重量份的所述单体混合物,乳化剂的用量为0.5重量份至1.6重量份,并且基于第一乳化剂的重量,第二乳化剂以0.3至0.6的重量比使用。

[0033] [化学式1]



[0035] 在化学式1中,

[0036] R_1 和 R_2 彼此相同或不同,并且各自独立地是氢或C1至C10烷基,

[0037] A是 $-CH_2-O-$ 、 $-(C=O)-O-$ 或 $-(C=O)-NR_3-$,

[0038] X是单键或C1至C10亚烷基,其中,所述亚烷基的至少一个氢被羟基取代,Y是单键、氧原子或 $-NR_4-$,Z是单键或C1至C10亚烷基;X和Y是一个单键;或X、Y和Z是一个单键,

[0039] R_3 是氢或C1至C10烷基,

[0040] R_4 是氢或C1至C10烷基。

[0041] 特别地,根据本公开的一个实施方案的制备方法的特征在于,在聚合过程中,以特定的组成范围使用与(甲基)丙烯酸酯类单体一起使用的共聚单体中的(甲基)丙烯酸类单体和化学式1的单体,并且以特定的组成范围使用至少一种选自二苯醚二磺酸酯类化合物、磺基琥珀酸二辛基酯钠类化合物和月桂基硫酸钠类化合物中的第二乳化剂以及作为第一乳化剂的聚氧乙烯月桂基醚硫酸钠类化合物作为乳化剂。

[0042] 作为参照,本说明书中使用的“重量份”是指基于特定物质的重量其余物质的重量比例的相对概念。例如,在包含50g的物质A、20g的物质B和30g的物质C的混合物中,基于100重量份的物质A,物质B和物质C的量分别为40重量份和60重量份。

[0043] 另一方面,“重量%”是指基于总重量以百分比表示特定物质的重量的绝对概念。在上述混合物中,基于100%的混合物的总重量,物质A、物质B和物质C的含量分别为50重量%、20重量%和30重量%。

[0044] 另外,在本公开中,(甲基)丙烯酸酯包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯两者。

[0045] 具体地,乳化剂用于初始粒子产生、所得粒子的尺寸控制以及单体混合物的聚合过程中粒子的稳定性。在本公开中,乳化剂包含选自含有C6至C20芳基的二芳基醚二磺酸酯类化合物、含有C1至C14烷基的磺基琥珀酸二烷基酯钠类化合物和含有C1至C14烷基的烷基硫酸钠类化合物中的至少一种化合物,以及含有C1至C14烷基的聚氧乙烯烷基醚硫酸钠类化合物(取决于EO基而具有不同类型)。即,例如,通过混合至少一种第一乳化剂和至少一种第二乳化剂来使用两种或更多种化合物作为乳化剂。

[0046] 另外,在通过衣物织物与粘合剂组合物的界面之间的有效相互相容性确保优异的涂布性能同时提高粘合性能方面,第二乳化剂应当包含二芳基醚二磺酸酯类化合物和烷基硫酸钠类化合物中的至少一种。

[0047] 基于100重量份的单体混合物,乳化剂的用量应当为约0.5重量份至约1.6重量份。在涂布性能方面,乳化剂的用量应当为至少约0.5重量份,具体地为至少约0.5重量份、至少约0.6重量份、至少约0.7重量份、至少约0.8重量份或至少约0.9重量份。此外,由于在干燥得到的胶乳,即,丙烯酸乳液树脂之后,当乳化剂分布在涂布表面上时,乳化剂会干扰粘附,因此,在防止物理性能如初始粘合力 and 剥离强度劣化方面,乳化剂的用量应当为约1.5重量份以下。具体地,其用量可以为约1.55重量份以下、约1.5重量份以下、约1.3重量份以下、或约1.2重量份以下。

[0048] 另外,基于第一乳化剂的重量,第二乳化剂可以以约0.3至约0.6的重量比使用,具体地,以约0.4至约0.55的重量比使用,或以约0.425至约0.535的重量比使用。在粒子尺寸方面,基于第一乳化剂的重量,第二乳化剂的重量比应当为约0.3以上,在水溶性方面为约0.6以下,如果大于该重量比,则第二乳化剂不溶于水并且变得浑浊。

[0049] 优选地,基于100重量份的单体混合物,第一乳化剂的用量可以为约0.5重量份至约1.1重量份、约0.6重量份至约1.05重量份,或约0.65重量份至约1重量份。基于100重量份的单体混合物,第二乳化剂的总量可以为约0.2重量份至约0.6重量份、约0.25重量份至约0.55重量份,或约0.3重量份至约0.5重量份。

[0050] 例如,基于100重量份的单体混合物,乳化剂可以包含:约0.8重量份至约1.1重量

份的含有C1至C14烷基的聚氧乙烯烷基醚硫酸钠类化合物、约0.1重量份至约0.25重量份的含有C6至C20芳基的二芳基醚二磺酸酯类化合物和约0.2重量份至约0.35重量份的含有C1至C14烷基的磺基琥珀酸二烷基酯钠类化合物；约0.8重量份至约1.1重量份的含有C1至C14烷基的聚氧乙烯烷基醚硫酸钠类化合物，和约0.4重量份至约0.6重量份的含有C6至C20芳基的二芳基醚二磺酸酯类化合物；或约0.5重量份至约0.8重量份的含有C1至C14烷基的聚氧乙烯烷基醚硫酸钠类化合物，和约0.2重量份至约0.4重量份的含有C1至C14烷基的烷基硫酸钠类化合物。

[0051] 更具体地，基于100重量份的单体混合物，乳化剂可以包含：约1重量份的含有C1至C14烷基的聚氧乙烯烷基醚硫酸钠类化合物、约0.2重量份的含有C6至C20芳基的二芳基醚二磺酸酯类化合物和约0.3重量份的含有C1至C14烷基的磺基琥珀酸二烷基酯钠类化合物；约1重量份的含有C1至C14烷基的聚氧乙烯烷基醚硫酸钠类化合物，和约0.5重量份的含有C6至C20芳基的二芳基醚二磺酸酯类化合物；或约0.65重量份至0.7重量份的含有C1至C14烷基的聚氧乙烯烷基醚硫酸钠类化合物，和约0.3重量份的含有C1至C14烷基的烷基硫酸钠类化合物。

[0052] 同时，所述第一乳化剂是含有C1至C14烷基，即，具有1至14个碳原子的烷基的聚氧乙烯烷基醚硫酸钠，并且没有限制，只要它是本领域中已知的物质即可。例如，所述聚氧乙烯烷基醚硫酸钠类化合物可以是含有C8至C14烷基的化合物，并且优选是聚氧乙烯月桂基醚硫酸钠类化合物。

[0053] 第二乳化剂中的二芳基醚二磺酸酯类化合物是含有C6至C20芳基，即，具有6至20个碳原子的芳基的二芳基醚二磺酸酯类化合物，并且没有限制，只要它是本领域中已知的物质即可。例如，所述二芳基醚二磺酸酯类化合物可以是含有C6至C20芳基的化合物，并且优选是二苯醚二磺酸酯。

[0054] 第二乳化剂中的磺基琥珀酸二烷基酯钠类化合物是含有C1至C14烷基，即，具有1至14个碳原子的烷基的磺基琥珀酸二烷基酯钠类化合物，并且没有限制，只要是本领域中已知的物质即可。例如，所述磺基琥珀酸二烷基酯钠类化合物可以是含有C8至C14烷基的化合物，并且优选是磺基琥珀酸二辛基酯钠类化合物。

[0055] 第二乳化剂中的烷基硫酸钠类化合物是含有C1至C14烷基，即，具有1至14个碳原子的烷基的烷基硫酸钠类化合物，并且没有限制，只要它是本领域中已知的物质即可。例如，所述烷基硫酸钠类化合物可以是含有C8至C14烷基的化合物，并且优选是月桂基硫酸钠类化合物。

[0056] 例如，基于100重量份的单体混合物，乳化剂可以包含：约0.8重量份至约1.1重量份的聚氧乙烯月桂基醚硫酸钠、约0.1重量份至约0.25重量份的二苯醚二磺酸酯和约0.2重量份至约0.35重量份的磺基琥珀酸二辛酯钠类化合物；约0.8重量份至约1.1重量份的聚氧乙烯月桂基醚硫酸钠和约0.4重量份至约0.6重量份的二苯醚二磺酸酯；或约0.5重量份至约0.8重量份的聚氧乙烯月桂基醚硫酸钠和约0.2重量份至约0.4重量份的月桂基硫酸钠。

[0057] 更具体地，基于100重量份的单体混合物，乳化剂可以包含：约1重量份的聚氧乙烯月桂基醚硫酸钠、约0.2重量份的二苯醚二磺酸酯和约0.3重量份的磺基琥珀酸二辛酯钠类化合物；约1重量份的聚氧乙烯月桂基醚硫酸钠和约0.5重量份的二苯醚二磺酸酯；或约0.65重量份至约0.7重量份的聚氧乙烯月桂基醚硫酸钠和约0.3重量份的月桂基硫酸钠。

[0058] 同时,在上述乳化剂的存在下聚合的单体混合物包含:含有C1至C14烷基的(甲基)丙烯酸酯类单体和选自乙烯基酯类单体、苯乙烯类单体、(甲基)丙烯酸类单体和由下面化学式1表示的单体中的至少一种共聚单体。

[0059] 如本说明书中所用,术语“单体混合物”指基于丙烯酸类单体,下面描述的一种或多种单体混合在一起的状态。由于所述一种或多种单体可以一起加入,或彼此顺序加入,因此,对其制备方法没有限制。

[0060] 所述(甲基)丙烯酸酯单体是含有C1至C14烷基,即,具有1至14个碳原子的烷基的(甲基)丙烯酸酯单体,并且没有限制,只要它是本领域中已知的物质即可。例如,所述(甲基)丙烯酸酯单体可以是选自以下的至少一种:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(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)丙烯酸叔辛酯、(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)丙烯酸异癸酯,(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸异硬脂基酯、(甲基)丙烯酸苯基酯、(甲基)丙烯酸苄基酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸环己基酯、(甲基)丙烯酸月桂基酯、(甲基)丙烯酸二十六烷基酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯和(甲基)丙烯酸硬脂基酯,并且这些物质可以以它们中的两种或更多种的组合使用。具体地,可以优选使用选自(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-乙基己酯中的一种或两种或更多种。

[0061] 基于单体混合物的总量,所述(甲基)丙烯酸酯单体的含量可以为约55重量%至约99.8重量%、约58重量%至约99重量%,或约62重量%至约97重量%。当(甲基)丙烯酸酯单体的含量小于约55重量%时,初始粘合力会不充分,由此,粘合剂组合物不能粘附在衣物上。此外,当(甲基)丙烯酸酯单体以大于约99.8重量%被包含时,在使用之后除去的过程中,在被粘物上大量产生粘合剂残留物,并且洗涤性能劣化,这不可取。

[0062] 在本公开的一个更优选的实施方案中,基于单体混合物的总量,所述(甲基)丙烯酸酯单体中的(甲基)丙烯酸甲酯的含量可以为约5重量%至20重量%,并且基于单体混合物,其余的(甲基)丙烯酸酯单体如(甲基)丙烯酸丁酯和(甲基)丙烯酸2-乙基己酯的含量可以为约30重量%至50重量%。特别地,当仅使用含有长链烷基的单体如(甲基)丙烯酸丁酯和(甲基)丙烯酸2-乙基己酯时,丙烯酸乳液树脂的玻璃化转变温度(T_g)变得非常低并且形成软聚合物,导致大量的残留物。特别地,由于粘合剂的物理性能是丙烯酸乳液树脂的玻璃化转变温度(T_g)的结果,因此,各个单体和共聚单体的含量比例变得重要。理想的是调节其余单体的比例以得到合适的粘合性能。

[0063] 与所述(甲基)丙烯酸酯类单体一起,所述单体混合物还包含选自乙烯基酯类单体、苯乙烯类单体、(甲基)丙烯酸类单体和由下面化学式1表示的单体中的至少一种共聚单体。如上所述,共聚单体可以一起加入,或彼此顺序加入,因此,对其制备方法没有限制。

[0064] 然而,本公开的特征在于,与所述(甲基)丙烯酸酯类单体一起使用的共聚单体中的(甲基)丙烯酸类单体的用量为约0.1重量%至约2.5重量%,由化学式1表示的单体的用量为约0.1重量%至约0.3重量%,从而即使在高温高湿条件下长时间储存时也保持老化剥离强度,同时保持粘合性和残留性能。具体地,所述(甲基)丙烯酸类单体的用量可以为约0.2重量%至约2重量%、约0.5重量%至约1.8重量%或约0.7重量%至约1.5重量%,并且

由化学式1表示的单体的用量可以为约0.15重量%至约0.25重量%或0.18重量%至约0.23重量%。

[0065] 所述(甲基)丙烯酸类单体可以是选自马来酸酐、富马酸、巴豆酸、衣康酸和(甲基)丙烯酸中的至少一种,并且这些物质可以单独使用或以它们中的两种以上或更多种的组合使用。

[0066] 所述(甲基)丙烯酸类单体的用量应当为约0.1重量%以上以改善保持力、内部键合和分子量,并且在即使在高温下长时间储存时也会防止老化剥离强度显著增加的方面,用量应当为约2.5重量%以下。

[0067] 另外,由化学式1表示的单体含有亚乙基脲类取代基或具有末端烯丙基取代基的N-(2-(2-氧代咪唑烷-1-基)类取代基,从而有效地形成内部交联。

[0068] 在化学式1中,在取代基 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 的定义中的烷基可以是直链或支链,并且可以具有1至10个碳原子。根据一个实施方案,所述烷基具有1至6个碳原子。根据另一实施方案,所述烷基具有1至4个碳原子。所述烷基的具体实例包括:甲基、乙基、丙基、正丙基、异丙基、丁基、正丁基、异丁基、叔丁基、仲丁基、1-甲基丁基、1-乙基丁基、戊基、正戊基、异戊基、新戊基、叔戊基、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、环戊基甲基、环己基甲基、辛基、正辛基、叔辛基、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、异己基、2-甲基戊基、4-甲基己基、5-甲基己基等,但是本公开不限于此。

[0069] 另外,在化学式1中,除了亚烷基为二价基团之外,上述关于烷基的描述可以用于取代基X和Y的定义中的亚烷基。

[0070] 具体地, R_1 和 R_2 可以各自独立地是氢或甲基。

[0071] 具体地,A可以是 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-\text{NH}-$ 或 $-(\text{C}=\text{O})-\text{NCH}_3-$ 。

[0072] 具体地,X可以是单键或C2至C5亚烷基,其中,亚烷基的一个氢可以被羟基取代。例如,X可以是2-羟基亚丁基。

[0073] 具体地,Y可以是单键、氧原子、 $-\text{NH}-$ 或 $-\text{NCH}_3-$ 。

[0074] 具体地,Z可以是单键或C1至C6亚烷基,并且可以是,例如,亚乙基。

[0075] 或者,X和Y可以是一个单键,或者X、Y和Z可以是一个单键。

[0076] 例如,由化学式1表示的单体可以是选自甲基丙烯酰胺乙基亚乙基脲、甲基丙烯酸酯亚乙基脲、烯丙基醚亚乙基脲和N-(2-(2-氧代咪唑烷-1-基)乙基)(4-烯丙基醚)(3-羟基)丁胺中的至少一种,并且这些物质可以单独使用或以它们中的两种或更多种的组合使用。具体地,可以使用甲基丙烯酰胺乙基亚乙基脲。

[0077] 就分子量而言,由化学式1表示的单体的含量应当为约0.1重量%以上,就物理性能而言,所述含量应当为约0.3重量%以下。具体地,当由化学式1表示的单体的用量小于约0.1重量%时,由于单体促进内部交联,因此产生大量的残留物。当用量超过约0.3重量%时,残留物得到改善,但是初始粘合力 and 剥离强度降低一半以上。

[0078] 另外,所述共聚单体的实例包括乙烯基酯类单体和苯乙烯类单体。

[0079] 所述乙烯基酯类单体可以包括乙酸乙烯酯、乙烯乙酸乙烯酯和丙烯酸乙酸乙烯酯,但是本公开不限于此。此处,基于单体混合物,所述乙烯基酯类单体的含量可以为约0重量%至约35重量%,或为约10重量%至约25重量%。

[0080] 所述苯乙烯类单体可以包括苯乙烯和 α -甲基苯乙烯,但是本公开不限于此。此处,基于单体混合物,所述苯乙烯类单体的含量可以为约0重量%至约5重量%或约0重量%至约3重量%。

[0081] 同时,基于单体混合物,所述共聚单体的加入量可以为约0.2重量%至45重量%、约0.1重量%至42重量%或约3重量%至38重量%。当共聚单体的含量超过约45重量%时,它会过度硬化而引起粘合性降低。然而,当包含太少的共聚单体时,粘合剂太柔韧并且会出现过度的粘合性能而引起残留。因此,优选共聚单体的含量为约0.2重量%以上。

[0082] 例如,所述单体混合物可以包含:约45重量%至约70重量%的丙烯酸2-乙基己酯(2-EHA)、约0重量%至约40重量%的丙烯酸丁酯(BA)、约0重量%至约25重量%的甲基丙烯酸甲酯(MMA)、约0重量%至约40重量%的乙酸乙烯酯(VAc)、约0重量%至约10重量%的苯乙烯(SM)、约0.1重量%至约2.5重量%的丙烯酸(AA)和约0.1重量%至0.3重量%的由化学式1表示的单体。

[0083] 在本公开中,包含(甲基)丙烯酸酯类单体和至少一种共聚单体的单体混合物的特征在于,各个组分的含量之和为100重量%。

[0084] 根据本公开的一个实施方案,所述单体混合物可以包含:约45重量%至约70重量%的丙烯酸2-乙基己酯(2-EHA)、约30重量%至约40重量%的乙酸乙烯酯(VAc)、约0.1重量%至约2.5重量%的丙烯酸(AA)和约0.1重量%至约0.3重量%的由化学式1表示的单体,并且基于100重量份的单体混合物,乳化剂可以包含:约0.8重量份至约1.1重量份的聚氧乙烯月桂基醚硫酸钠、约0.1重量份至约0.25重量份的二苯醚二磺酸酯和约0.2重量份至约0.35重量份的磺基琥珀酸二辛基酯钠(dioctyl sodium sulfosuccinate);或约0.8重量份至约1.1重量份的聚氧乙烯月桂基醚硫酸钠和约0.4重量份至约0.6重量份的二苯醚二磺酸酯。

[0085] 根据本公开的一个实施方案,所述单体混合物可以包含:约45重量%至约70重量%的丙烯酸2-乙基己酯(2-EHA)、约25重量%至约40重量%的丙烯酸丁酯(BA)、约10重量%至约25重量%的甲基丙烯酸甲酯(MMA)、约0.5重量%至约10重量%的苯乙烯(SM)、约0.1重量%至约2.5重量%的丙烯酸(AA)和约0.1重量%至约0.3重量%的由化学式1表示的单体,并且乳化剂可以包含:约0.5重量份至约0.8重量份的聚氧乙烯月桂基醚硫酸钠和约0.2重量份至约0.4重量份的月桂基硫酸钠。

[0086] 同时,根据本公开的一个实施方案,除了上面描述的组分之外,在不降低本发明的期望效果的范围内,所述单体混合物可以包含添加剂而没有特别地限制。例如,所述添加剂可以包括内部交联剂、聚合引发剂、外部交联剂、缓冲剂、润湿剂、中和剂、聚合终止剂、增粘剂等,并且可以包含它们中的一种或者两种或更多种。

[0087] 所述内部交联剂可以是选自甲基丙烯酸烯丙酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、聚碳化二亚胺、N-甲基氨基甲酸烯丙基酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、己二醇乙氧基化二丙烯酸酯、己二醇丙氧基化二丙烯酸酯、季戊四醇乙氧基化三丙烯酸酯、季戊四醇丙氧基化三丙烯酸酯、乙烯基三甲氧基硅烷和二乙烯基苯中的至少一种。此处,基于单体混合物,所述内部交联剂的用量可以为约0.2重量份以下或约0重量份至0.2重量份,或约0.15重量份以下或约0.01重量份至约0.15重量份。

[0088] 作为所述聚合引发剂,可以使用水溶性聚合引发剂,如铵或碱金属过硫酸盐(例

如,APS,过硫酸铵)、过氧化氢、过氧化物和氢过氧化物,并且可以一起使用至少一种还原剂,以便在低温下进行乳液聚合反应,但是本公开不限于此。此处,基于单体混合物,聚合引发剂的用量可以为约1.0重量份以下或约0重量份至约1.0重量份、约0.6重量份以下或约0.01重量份至约0.6重量份、约0.45重量份以下或约0.1重量份至约0.45重量份,或约0.4重量份以下或约0.5重量份至约0.4重量份。在单体混合物的聚合中,聚合引发剂可以在上述范围内适当地分成一次或多次使用。然而,当在其中乳化剂加入到单体混合物中的预乳液加入之前在聚合开始时加入聚合引发剂时,聚合引发剂的加入量优选为约0.2重量份以下或约0重量份至约0.2重量份、约0.1重量份以下或约0重量份至约0.1重量份,或约0.05重量份以下或约0重量份至约0.05重量份,以使残留问题发生的可能性最小。优选地,聚合引发剂可以与预乳液同时、在至多约70%的总聚合时间的时间内分批或连续加入。

[0089] 另外,除了聚合引发剂之外,还可以使用外部交联剂,其在聚合结束时随后加入并且充当用于连接聚合物的交叉连接体。作为所述外部交联剂,可以使用双丙酮丙烯酰胺(DAAM)和己二酸二酰肼(ADH)来设计在外部另外发生的交联反应。所述外部交联剂在聚合结束时随后加入并且充当用于连接聚合物的交叉连接体。基于单体混合物,外部交联剂的用量可以为约1.2重量份以下,或为约0重量份至约1.2重量份,或为约0.7重量份以下,或为约0.01重量份至约0.7重量份。

[0090] 所述缓冲剂可以包括碳酸氢钠、碳酸钠、磷酸钠、硫酸钠、氯化钠等,但是本公开不限于此。另外,这些物质可以单独使用或以它们中的两种或更多种的组合使用。所述缓冲剂可以调节聚合反应中的pH,并且赋予聚合稳定性。基于单体混合物,所述缓冲剂的用量可以为约1.0重量份以下,或为约0重量份至约1.0重量份,或为约0.5重量份以下,或为约0.1重量份至约0.5重量份。

[0091] 所述润湿剂充当乳化剂,其降低用于涂布性能的表面张力,并且可以在本领域公知的含量范围内使用。例如,所述润湿剂可以是磺基琥珀酸二辛基酯钠类化合物。基于单体混合物,润湿剂的用量可以为约1.5重量份以下,或为约0重量份至约1.5重量份,或为约1.2重量份以下,或为约0.1重量份至约1.2重量份。

[0092] 所述中和剂的实例可以包括NaOH、 NH_4OH 和KOH。基于单体混合物,所述中和剂的用量可以为约1.0重量份以下或约0重量份至约1.0重量份,或为约0.5重量份以下或约0.1重量份至约0.5重量份。

[0093] 另外,加入聚合终止剂以抑制自由基和在胶乳,即,丙烯酸乳液树脂的制备之后剩下的残余单体的副反应,并且聚合终止剂是除去自由基以消除附加反应的添加剂。聚合终止剂也可以称为自由基抑制剂。也简称为抑制剂。使用聚合终止剂以便通过与自由基、聚合引发剂或单体迅速反应以失去自由基的特性而使聚合反应停止,或者为了保留单体而使用聚合终止剂,因为当可自由基聚合的单体以纯净状态放置时自然聚合。它也被称为阻聚剂。然而,即使加入抑制剂,当经过一定时间之后,抑制剂也会在其间消耗掉,使得自然地引发聚合。代表性的抑制剂为对苯二酚和对叔丁基邻苯二酚。苯醌、氯醌、间二硝基苯、硝基苯对苯二胺硫(nitrobenzene p-phenyldiamine sulfur)等容易与自由基反应并稳定。作为稳定自由基的二苯基苦基肼基-对氟苯胺(Diphenylpicrylhydrazyl-P-fulolphenylamine)和三-对硝基苯基甲基(tri-P-nitrophenylmethyl)也用作抑制剂。优选地,可以使用 NaNO_2 作为所述聚合终止剂。基于单体混合物,聚合终止剂的用量可以为约1.0重量份以下或约0

重量份至约1.0重量份,或为约0.5重量份以下或约0.1重量份至约0.5重量份。

[0094] 另外,增粘剂与乳化剂一起加入以进一步降低表面张力。在这种情况下,可以使用少量的磺基琥珀酸二辛基酯钠类化合物来显著降低表面张力。基于单体混合物,增粘剂的用量可以为约1.5重量份以下或约0重量份至约1.5重量份、约1.2重量份以下或约0重量份至约1.2重量份、约0.8重量份以下或约0重量份至约0.8重量份,或约0.6重量份以下或约0.1重量份至约0.6重量份。

[0095] 同时,所述单体混合物在丙烯酸乳液树脂的聚合反应过程中充当链转移剂(CTA),并且还可以包含附着于分子的末端以将自由基移至另一位置的分子量调节剂。然而,由于当作用于衣物的粘合剂时,会引起大量残留,因此,分子量调节剂可以几乎不使用或少量使用以降低分子量,从而提高初始粘合力。例如,可以使用非常少量的比公知的n-DDM(1-十二硫醇)的长度更短的3-巯基丙酸,它可以以少量控制分子量。然而,在这种情况下,也有产生残留问题的许多可能性,因此,优选在用于衣物的压敏粘合剂中不使用它。

[0096] 为了使聚合过程顺利进行,各个组分的加入顺序可以不同。例如,可以首先将诸如表面活性剂和缓冲剂的添加剂溶解在水中,随后在聚合过程开始时搅拌,然后可以加入(甲基)丙烯酸酯单体和共聚单体的单体混合物、乳化剂和内部交联剂。

[0097] 另外,所述乳液聚合可以在约70℃至约90℃的温度下进行约3小时至约8小时。考虑到粘合剂的物理性能,所述温度可以为约75℃至约85℃。此外,聚合反应可以通过单独使用聚合引发剂或者通过混合并使用一种或多种聚合引发剂和还原剂来调节。上面描述的本公开的丙烯酸树脂乳液中使用的组分和含量可以应用于聚合反应中使用的如聚合引发剂和还原剂的组分,而没有特别地限制。在本公开中,采用汽提工艺使用真空装置除去残留单体和水。然而,近年来,聚合引发剂以更长的时间加入,由此进一步进行在高温下的老化以延长反应时间。在高温下进行反应,随时间的变化将会显著降低,并且提供更稳定的产物。

[0098] 在本公开的用于衣物的水性压敏粘合剂组合物的制备方法中,单体组合物和乳化剂组合物被优化并且在聚合过程中一起使用。因此,当将所述粘合剂组合物作用于衣物的水性丙烯酸压敏粘合剂时,它可以保持与常规粘合剂相同或更高的物理性能,并且即使在高温下储存长时间时,在除去时也表现出稳定的残留性能以及在衣物织物上的有效粘合。

[0099] 用于衣物的水性丙烯酸压敏粘合剂

[0100] 根据本公开的另一实施方案,提供一种用于衣物的水性丙烯酸压敏粘合剂,其包含通过上述制备方法制备的组合物。

[0101] 根据本公开的水性丙烯酸压敏粘合剂可以具体应用于用于衣物的粘合片。因此,所述水性丙烯酸压敏粘合剂可以有效地应用于用于衣物的织物基材,之后,当除去粘合剂时,可以降低粘合剂的残留率,同时满足等于或大于常规的物理性能。优选地,根据本公开的丙烯酸压敏粘合剂可以将衣物织物的残留率降低至约10%以下或约0%至10%,并且更优选约8%以下或约0%至8%,或约5%以下或约0%至5%。

[0102] 可以以与KOTITI衣物试验机构的分析方法相同的方式测量残留率。用载荷为约5kg的辊将标签样品在选择衣物织物上按压五次,并且使用玻璃试样将其夹在玻璃之间(层压4至5个样品)。然后,在约60℃的温度和95%的相对湿度的恒温恒湿器中用约5kg的载荷压着附着的样品,并且老化3天(在储存的过程中在玻璃试样上放置5kg的重量)。此处,使

用100%的聚酯织物、100%的棉织物或52%的聚酯与48%的棉的混纺织物作为衣物织物。取出老化3天的样品,施加约5kg的载荷,然后在恒温恒湿器(约24℃,约50%)中放置24小时。之后,从恒温恒湿器中取出样品,使用TA(Texture分析仪)通过180°剥离强度试验除去标签样品。然后,通过残留在衣物用织物基材上的压敏粘合剂的量来测量残留率。

[0103] 所述水性丙烯酸压敏粘合剂的初始粘合力(环形粘性)可以为约7.5N/英寸至约11.0N/英寸,或为约7.6N/英寸至约10N/英寸。此处,初始粘合力(环形粘性)可以通过使用玻璃、HDPE或光亮不锈钢板作为被粘物来测量。例如,将试样制成环状并用夹具固定,然后以恒定速率将试样附着到玻璃或高密度聚乙烯(HDPE)膜上。约5秒之后,将以约300mm/min的测量速率在相反方向上分离所需要的最大力测量为环形粘性剥离强度。相对于不锈钢板,目标值可以为至少约6.0N/英寸,优选为至少约9.0N/英寸以上,相对于HDPE膜,目标值可以为至少约2.5N/英寸以上,优选为至少约3.0N/英寸以上。

[0104] 所述水性丙烯酸压敏粘合剂的剥离强度(90°)可以为约3.1N/英寸至5.5N/英寸,或为约3.8N/英寸至5.4N/英寸。剥离强度可以根据FINAT TEST METHOD NO.2测量。例如,通过以约300mm/min的速率使2kg的辊往复运动一次来将用于衣物的丙烯酸乳液压敏粘合剂标签试样附着到不锈钢板上,并在室温下老化约20分钟,并且使用TA(Texture分析仪)以约300mm/min的速率对老化后的粘合剂标签试样进行90°剥离。相对于不锈钢板,目标值可以为至少约2.4N/英寸,优选为至少约3.0N/英寸。

[0105] 所述水性丙烯酸压敏粘合剂的保持力(剪切)可以为约30分钟/0.5英寸·1kg至约320分钟/0.5英寸·1kg、约31分钟/0.5英寸·1kg至约200分钟/0.5英寸·1kg,或约32分钟/0.5英寸·1kg至150分钟/0.5英寸·1kg。此处,保持力(剪切)可以通过保持力试验(剪切试验)来测量。例如,准备光亮不锈钢板(Bright SUS,抛光且光滑)。然后,通过将约2kg的辊往复运动一次来将各个试样附着到被粘物上,并且在没有停留时间的情况下测量保持力。将约1kg的固定负载施加至试样的底部之后,测量压敏粘合剂试样分离的时间。目标值可以为至少32分钟。

[0106] 同时,根据本公开的水性丙烯酸压敏粘合剂的特征在于,即使在高温和高湿度条件下长时间储存时,也保持基本物理性能和老化剥离强度。例如,当在50℃的温度和90%的相对湿度的条件下24小时以上之后测量时,在附着到不锈钢(SUS)基材上之后的老化剥离强度可以为5.7N/英寸以下,并且老化残留率可以为20%以下。

[0107] 下文中,将通过本发明的具体实施例更详细地描述本发明的作用和效果。然而,这些实施例仅用于说明的目的,并且本发明不意在受这些实施例的限制。

[0108] <实施例>

[0109] 实施例1

[0110] 通过如下混合单体混合物、乳化剂和水来进行乳液聚合,以制备丙烯酸粘合剂压敏组合物。

[0111] 制备丙烯酸乳液树脂

[0112] 首先,将约450g的水加入到配备有温度计、搅拌器、滴液漏斗、氮气入口管和回流冷凝器的2L的玻璃反应器中,并且在搅拌的同时用氮气置换反应器内部。之后,在氮气气氛下将温度升高至约80℃并且保持约60分钟。

[0113] 在单独的烧杯中,加入约628g的丙烯酸2-乙基己酯(2-EHA)、约350.0g的乙酸乙烯

酯 (VAc)、约20.0g的丙烯酸 (AA) 和约2g的甲基丙烯酰胺乙基亚乙基脒 (WAM) 并且混合约30分钟,制备1000g的单体混合物。

[0114] 之后,向上述单体混合物中加入约1g的作为内部交联剂的聚乙二醇400二丙烯酸酯 (PEGDA, M280) 和约10g的作为第一乳化剂的聚氧乙烯月桂基醚硫酸钠,接着加入作为第二乳化剂的由约2g的二苯醚二磺酸酯、约3g的磺基琥珀酸二辛基酯钠和约230g的水组成的溶液。然后,用搅拌器混合以制备乳状预乳液。

[0115] 将上面制备的预乳液和约72g的约5重量%的过硫酸铵水溶液经5小时连续且均匀地加入到上述2L的玻璃反应器中。之后,将约8g的约5重量%的过硫酸铵水溶液进一步加入到反应器中,然后将温度保持在约80℃约2小时以使未反应的单体反应。乳液聚合反应结束之后,将得到的丙烯酸乳液树脂冷却至室温,并且通过加入约9重量%的氨水溶液将pH调节到7至9。

[0116] 制备压敏粘合剂组合物

[0117] 不加入单独的润湿剂,而是顺序地加入中和剂和聚合终止剂,并对如上所述完成pH调节的丙烯酸乳液树脂进行处理,以制备丙烯酸乳液压敏粘合剂组合物。

[0118] 实施例2和实施例3

[0119] 除了不使用内部交联剂,并且如表1中所示改变单体和乳化剂的含量之外,以与实施例1中相同的方式制备丙烯酸乳液压敏粘合剂组合物。

[0120] 实施例4

[0121] 通过如下混合单体混合物、乳化剂和水来进行乳液聚合,以制备丙烯酸压敏粘合剂组合物。

[0122] 制备丙烯酸乳液树脂

[0123] 首先,将约300g的水和7g的作为第一乳化剂的聚氧乙烯月桂基醚硫酸钠加入到配备有温度计、搅拌器、滴液漏斗、氮气入口管和回流冷凝器的2L的玻璃反应器中,并且在搅拌的同时用氮气置换反应器内部。之后,在氮气气氛下将温度升高至约80℃并且保持约60分钟。

[0124] 在单独的烧杯中,加入约500g的丙烯酸2-乙基己酯 (2-EHA)、约318g的丙烯酸丁酯 (BA)、约145g的甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、约20g的苯乙烯 (SM)、约15g的丙烯酸 (AA) 和约2g的N-(2-(2-氧代咪唑烷-1-基)乙基)(4-烯丙基醚)(3-羟基)丁胺 (WAM) 并且混合约30分钟,制备1000g的单体混合物。之后,向该单体混合物中加入作为第二乳化剂的由约7g的月桂基硫酸钠和约230g的水组成的溶液。然后,用搅拌器混合以制备乳状预乳液。

[0125] 向上述包含第一乳化剂的2L的玻璃反应器中加入约1.2g的作为第一乳化剂的聚氧乙烯月桂基醚硫酸钠,并向其中加入约10g的约5重量%的过硫酸铵,接着搅拌约10分钟以溶解。

[0126] 将上面制备的预乳液和约80g的约5重量%的过硫酸铵水溶液经5.5小时连续且均匀地加入到上述玻璃反应器中。之后,将进行聚合的反应器的温度保持在约80℃约2小时以使未反应的单体反应。乳液聚合反应结束之后,将得到的丙烯酸乳液树脂冷却至室温,并且通过加入约9重量%的氨水溶液将pH调节到7至9。

[0127] 制备压敏粘合剂组合物

[0128] 将约10g的作为润湿剂的磺基琥珀酸二辛酯钠,其充当乳化剂以降低用于涂布的

表面张力,加入到100g的如上所述完成pH调节的丙烯酸乳液树脂中,并且在约25℃的温度下搅拌约60分钟。之后,顺序地加入中和剂和聚合终止剂并进行处理,制备丙烯酸乳液压敏粘合剂组合物。

[0129] 实施例5

[0130] 除了如表1中所示改变单体和乳化剂的含量之外,以与实施例4中相同的方式制备丙烯酸乳液压敏粘合剂组合物。

[0131] [表1]

[0132]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
单体(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
内部交联剂 (重量份)	M280	0.1	0	0	0	0
外部交联剂 (重量份)	DAAM	0.0	0.0	0.0	0	0
聚合引发剂 (重量份)	APS	0/0.4	0/0.4	0/0.4	0.05/0.4	0.05/0.4
第一乳化剂(重量份)		1	1	1	0.7	0.65
第二乳化剂-1(重量份)		0.2	0.2	0.5	0	0
第二乳化剂-2(重量份)		0	0	0	0.3	0.3
第二乳化剂-3(重量份)		0.3	0.3	0	0	0
2-EHA: 丙烯酸 2-乙基己酯 VAc: 乙酸乙烯酯 BA: 丙烯酸丁酯 MMA: 甲基丙烯酸甲酯 SM: 苯乙烯 AA: 丙烯酸						

[0133]

WAM: 甲基丙烯酰胺乙基亚乙基脲 M280: PEGDA (聚乙二醇 400 二丙烯酸酯) DAAM: 双丙酮丙烯酰胺 APS: 过硫酸铵 第一乳化剂: 聚氧乙烯月桂基醚硫酸钠 第二乳化剂-1: 二苯醚二磺酸酯 第二乳化剂-2: 月桂基硫酸钠 第二乳化剂 3: 磺基琥珀酸二辛基酯钠						
---	--	--	--	--	--	--

[0134] 在表1中,重量%表示基于单体混合物的总量,各个单体的百分含量,重量份表示

基于100重量份单体混合物的总量,各个单体的含量。此外,表1中的聚合引发剂的含量包括在将预乳液加入到单体混合物之前在聚合开始时加入的含量,以及与预乳液同时或之后加入的含量(在聚合开始时加入/与预乳液同时或之后加入)。

[0135] 比较例1

[0136] 以与实施例1中相同的方式制备丙烯酸乳液压敏粘合剂组合物,不同之处在于:如表2中所示改变单体、内部交联剂和乳化剂的含量和组成,并且在聚合引发之后约3小时,将双丙酮丙烯酰胺(DAAM)制备成约25%的水溶液,并且作为外部交联剂加入约29.2g(DAAM的净重为约7.3g),这基于100重量份的丙烯酸乳液树脂,即,100重量份的单体混合物,为约0.73重量份。

[0137] 比较例2

[0138] 除了不使用内部交联剂和外部交联剂,并且如表2中所示改变单体和乳化剂的含量和组成之外,以与实施例1中相同的方式制备丙烯酸乳液压敏粘合剂组合物。

[0139] 比较例3和比较例4

[0140] 除了如表2中所示改变单体和乳化剂的含量和组成之外,以与比较例2中相同的方式制备丙烯酸乳液压敏粘合剂组合物。

[0141] 比较例5至比较例8

[0142] 除了如表2中所示改变单体和乳化剂的含量和组成之外,以与实施例1中相同的方式制备丙烯酸乳液压敏粘合剂组合物。

[0143] [表2]

[0144]

		比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7	比较例 8
单体(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
内部交联剂 (重量份)	AMA	0.03	0	0	0	0	0	0	0
外部交联剂 (重量份)	DAAM	0.73	0	0	0	0	0	0	0
聚合引发剂 (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
第一乳化剂(重量份)		0.7	1.2	1	1.3	1	1	1	1
第二乳化剂-1 (重量份)		0	0	0.3	0.7	0	0.2	0.2	0.2
第二乳化剂-2 (重量份)		0.3	0	0	0	0	0	0	0
第二乳化剂-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: 甲基丙烯酰胺乙基亚乙基脲 M280: PEGDA (聚乙二醇 400 二丙烯酸酯) DAAM: 双丙酮丙烯酰胺 APS: 过硫酸铵 第一乳化剂: 聚氧乙烯月桂基醚硫酸钠									
[0145]	第二乳化剂-1: 二苯醚二磺酸酯								
	第二乳化剂-2: 月桂基硫酸钠								
	第二乳化剂 3: 磺基琥珀酸二辛基酯钠								

[0146] 在表2中,重量%表示基于单体混合物的总量,各个单体的百分含量,重量份表示基于100重量份的单体混合物的总量,各个单体的含量。此外,表2中的聚合引发剂的含量包括在将预乳液加入到单体混合物之前在聚合开始时加入的含量,以及与预乳液同时或之后加入的含量。

[0147] <实验例>

[0148] 制备涂布有粘合剂的粘合试样

[0149] 将在实施例和比较例中制备的各个压敏粘合剂组合物涂布到涂有有机硅的离型纸上,并且在约120℃的烘箱中干燥约1分钟,使得形成厚度为约20μm的压敏粘合层。将其与聚对苯二甲酸乙二醇酯膜层压以制备用于衣物的标签,并将该标签切割成1英寸×150mm的尺寸,制得用于衣物的标签试样。

[0150] 通过下面方式检测使用在上面实施例和比较例中制备的丙烯酸乳液压敏粘合剂组合物的用于衣物的标签试样的粘合性能。结果示于下面表3中。

[0151] 1) 初始粘合力(环形粘性)试验(N/英寸)

[0152] 制备用于环形粘性的试样

[0153] -试样尺寸:25mm×150mm

[0154] -被粘物:不锈钢板

[0155] -测量条件:22±2℃,50±5%RH

[0156] -测量方法:将试样制成环状并用夹具固定,然后以恒定速率附着到玻璃或高密度聚乙烯(HDPE)膜上。约5秒之后,将以约300mm/min的测量速率在相反方向上分离所需要的最大力测量为环形粘性剥离强度。

[0157] 2) 剥离强度(N/英寸)

[0158] 根据FINAT TEST METHOD NO.2测量用于衣物的丙烯酸乳液压敏粘合剂标签试样的剥离强度。具体地,通过以约300mm/min的速率使2kg的辊往复运动一次将各个粘合剂标签试样附着到不锈钢板上,并且在室温下老化约20分钟,并且使用TA(Texture分析仪)以约300mm/min的速率对老化后的粘合剂标签试样进行90°剥离。

[0159] 3) 保持力(剪切)

[0160] 以下面方式进行保持力试验(剪切试验):

[0161] -试样尺寸:25mm×25mm

[0162] -被粘物:光亮不锈钢板(Bright SUS,抛光且光滑)

[0163] -测量条件:22±2℃,50±5%RH

[0164] -测量方法:通过使2kg的辊往复运动一次来将各个试样附着到被粘物上,并且在没有停留时间的情况下测量保持力(测量速率:300mm/min)。

[0165] 将约1kg的固定负载施加至试样的底部之后,测量压敏粘合剂试样分离时的时间。

[0166] 4) 残留率

[0167] -试样尺寸:25mm×150mm

[0168] -被粘物:衣物织物(根据织物至少4种不同类型)

[0169] -测量条件:22±2℃,50±5%RH

[0170] -测量方法:用载荷为约5kg的辊将标签样品在选择衣物织物上按压五次,并且使用玻璃试样夹在玻璃之间(层压4至5个样品)。然后,在约60℃的温度和95%的相对湿度的恒温恒湿器中用约5kg的载荷压着附着的样品,并且老化三天(在储存过程中将5kg的重量放置在玻璃试样上)。此处,使用100%的聚酯织物、100%的棉织物,或52%的聚酯与48%的棉的混纺织物作为衣物织物。取出老化3天的样品,施加约5kg的载荷,然后在恒温恒湿器(约24℃,约60%)中放置约24小时。之后,从恒温恒湿器中取出,使用TA(Texture分析仪)通过180°剥离强度试验移除标签样品。然后,通过残留在衣物用织物基材上的压敏粘合剂的

量来测量残留率(以与KOTITI织物试验机构的分析方法相同的方式进行衣物的尺寸粘贴标签试验)。织物试验机构通过用肉眼观察粘合剂的外观,并用手检查是否存在粘着、衣物损坏和衣物颜色变化来测量残留率等。

[0171] 5) SUS老化剥离强度和残留率

[0172] 将标签样品附着于光亮不锈钢板(SUS)基材上之后,将其在50℃的温度和90%的相对湿度的恒温恒湿器中静置24小时,然后如上所述进行剥离强度试验和残留率试验。

[0173] [表3]

	SUS 粘附老化试验之前测量				SUS 粘附老化试验之后测量	
	环形粘性(N/ 英寸, SUS)	90°剥离(N/ 英寸, SUS)	剪切 (分钟, 0.5 英寸 · 1kg)	残留率 (衣物, %)	90°剥离(N/ 英寸, SUS)	残留率 (衣物, %)
实施例 1	7.6	3.9	50	5-10	4.0	5-10
实施例 2	7.6	3.8	44	5-10	3.5	10-15
实施例 3	8.9	5.4	36	5-8	2.6	10-20
实施例 4	8.2	4.3	42	10	3.5	5
[0174] 实施例 5	9.8	5.2	32	10	5.7	10
比较例 1	10.3	5.2	310	1-3	17.7	100
比较例 2	9.7	3.2	54	胶凝	3.0	20-25
比较例 3	5.6	3.1	80	100%残留	2.1	100
比较例 4	未涂布	未涂布	未涂布	未涂布	未涂布	未涂布
比较例 5	6.5	4.2	32	100%残留	2.5	100
比较例 6	4.0	2.9	180	1-5	12.8	10
比较例 7	9.9	5.1	12	100% 残留	3.9	100
比较例 8	4.1	3.2	370	1-5	3.5	5

[0175] 参照表3,实施例1至实施例5可以确认,通过提高交联度来提高保持力,从而改善衣物残留并且得到在附着到不锈钢(SUS)基材上之后的优异的老化剥离强度,即,随时间变化的SUS剥离强度。

[0176] 另一方面,比较例1的问题在于,附着到不锈钢(SUS)基材上之后的老化剥离强度,即,随时间变化的SUS剥离强度,以及老化残留率高达100%。在比较例2中,由于丙烯酸乳液树脂的分子量太高,因此,压敏粘合剂组合物的储存稳定性显著降低,引起胶凝,并且在室温下无法测量残留率。此外,随时间变化的SUS残留率高达20%至25%。在比较例3中,产生大量的衣物残留,并且根据老化试验的随时间变化的SUS残留率以及未进行老化试验室温下测量的残留率表现为达到100%,这不可取。此外,比较例4难以制备压敏粘合剂片材,因为随着丙烯酸乳液树脂的表面张力增加,涂布性能变差,并且压敏粘合剂组合物不能适当地涂布到离型纸上。

[0177] 在比较例5中,交联度降低并且保持力大大降低,引起过多残留。另一方面,在比较例6中,粘合性能比之前降低至50%以下,同时交联度大大增加。

[0178] 在比较例7中,可以看出,粘合性能得到改善,但是保持力降低,残留率增加,并且与水的稳定性不好,从而大大降低聚合稳定性。另一方面,比较例8不仅粘合性能差,而且由于聚合过程中粘度大大增加而会引起出现胶凝现象的问题。