



(21)申請案號：104139134

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 11 月 25 日

(51)Int. Cl.：

*C08F253/00 (2006.01)**C08F220/10 (2006.01)**C08F2/16 (2006.01)**C09J151/04 (2006.01)**C09J133/04 (2006.01)**C09J7/02 (2006.01)*

(30)優先權：2014/12/04

歐洲專利局

14196362.9

(71)申請人：阿科瑪法國公司 (法國) ARKEMA FRANCE (FR)

法國

(72)發明人：路葛里 馬力歐 LUGLI, MARIO (IT)；阿瑪迪 安布利托 AMADEI, UMBERTO (IT)；法瑞提 席夢娜 FERRETTI, SIMONA (IT)；瑞斯塔 路卡 RESTA, LUCA (IT)；薩依加 里歐 M SAIJA, LEO MARIO (IT)

(74)代理人：惲軼群

(56)參考文獻：

US 6476128B1

審查人員：謝緯杰

申請專利範圍項數：36 項 圖式數：0 共 35 頁

(54)名稱

基於經修飾橡膠聚合物水性分散體之壓敏性組成物

PRESSURE SENSITIVE COMPOSITIONS BASED ON A MODIFIED RUBBER POLYMER
AQUEOUS DISPERSION

(57)摘要

本發明係關於一種水性聚合物分散體，其包含：a)一包含接枝橡膠聚合物顆粒之水性聚合物分散體，其中該顆粒係選自於天然或合成橡膠的橡膠聚合物；b)一含有第二聚合物的聚合物顆粒之水性聚合物分散體，其中該第二聚合物包含衍生自單體組成物b)的單體單元，其中該組成物b)包含：b1)一C₄至C₁₀線性或分枝醇之(甲基)丙烯酸酯或此等(甲基)丙烯酸酯之混合物，該(甲基)丙烯酸酯具有低於-30°C之T_{gb1}；b2)選擇性，至少一種具有高於-30°C之T_{gb2}的共單體；其中該接枝橡膠聚合物顆粒係在水性分散體中由如上述定義的單體組成物b)之一部分接枝。

本發明亦涵蓋一種該分散體的特定製備方法、包含該分散體之黏著性組成物、該分散體於壓敏性黏著劑中之用途及所產生的黏著劑。

The invention relates to an aqueous polymer dispersion which comprises: a) an aqueous polymer dispersion comprising grafted rubber polymeric particles from rubber polymer being selected from natural or synthetic rubber, b) an aqueous polymer dispersion with polymeric particles of a second polymer comprising monomeric units derived from a monomeric composition b) comprising: b1) a (meth)acrylate of a linear or branched alcohol in C₄ to C₁₀ or a mixture of such (meth)acrylates, said (meth)acrylate having T_{gb1} lower than -30°C, b2) optionally, at least one comonomer having T_{gb2} higher than -30°C, with said grafted rubber polymeric particles being grafted in an aqueous dispersion by a part of said monomeric composition b) as defined above.

The invention covers also a specific process of preparation of said dispersion, an adhesive composition comprising said dispersion, the use of said dispersion in pressure sensitive adhesives and the resulting adhesive.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

基於經修飾橡膠聚合物水性分散體之壓敏性組成物
PRESSURE SENSITIVE COMPOSITIONS BASED ON
A MODIFIED RUBBER POLYMER AQUEOUS
DISPERSION

【技術領域】

發明領域

[0001]本發明係關於一種基於經接枝修飾橡膠聚合物之特定聚合物水性分散體，特別是基於經修飾天然橡膠聚合物的聚合物顆粒；關於一種特定的製備方法；關於一種黏著性組成物，特別是PSA黏著性組成物；關於該聚合物水性分散體在該黏著性組成物中之用途，及所產生的黏著劑作為最後產物。根據本發明之水性聚合物分散體係合適於製造壓敏性黏著劑(PSA)，其能夠對極性及非極性表面提供好的黏附力，同時維持該天然橡膠基底黏著劑的典型軟接觸。

[0002]使用本發明之聚合物組成物(藉由使用該聚合物水性分散體)形成的壓敏性黏著劑顯示出下列之進一步特徵：具有高內聚強度，高抗蠕變性，同時避免該黏著劑在基材上有任何殘餘微量轉移，其中此轉移意謂著該特別的黏著性失敗。

[0003]本發明的關鍵特徵之一為製造出一種混成聚合物基底的水性分散體，其係下列之混合物：一由橡膠聚合

物的聚合物顆粒形成之水性聚合物分散體a)，其中該橡膠聚合物特別是經修飾的天然橡膠聚合物，其中該修飾特別是以包含特定丙烯酸單體的單體組成物接枝；和一水性聚合物分散體b)，其中該分散體係由與接枝在橡膠聚合物a)上者相同的單體組成物所產生之聚合物顆粒形成；及除了先前引証的高黏著性能外，該a)+b)之水性分散體混合物在儲存時安定、具有低乾凝塊量。特別是，該分散體a)之接枝橡膠聚合物a)係於該水性橡膠分散體作為原料存在下，藉由該單體組成物之特定乳化聚合方法，從該橡膠聚合物的水性分散體(乳膠)直接產生。天然橡膠特別佳，但是亦可在水性分散體中使用其它不飽和合成橡膠聚合物，更特別的是，於水性分散體中的丁二烯或異戊二烯之共聚物，如SBR(苯乙烯-丁二烯橡膠)乳膠，或異戊二烯的同等共聚物之乳膠。

[0004]本發明之混成聚合物水性分散體可作為黏著性組成物直接施用在基材上；或用於二組分可硬化黏著性組成物中，其具有一含承載合適於交聯的官能基之聚合物的特定聚合物水性分散體，且除了該水性分散體外，尚依由特定官能性單體所引進的官能基而包含選自於聚異氰酸酯、聚氮丙啶類或氧化鋅錯合物之合適的交聯劑。

【先前技術】

發明背景

[0005]已從先述技藝知曉，已在烴寡聚物或橡膠與丙烯酸單體間嘗試產生許多不同的混成共聚物分散體，但是其

中僅有少數確實將橡膠聚合物及特別是天然橡膠聚合物視為基礎聚合物。

[0006] US 2010266837及US 5625005揭示出在烴寡聚物、氫化的聚異戊二烯或丁烯-乙炔巨分子與丙烯酸單體間製造一混成共聚物，此係為了改良在低表面能量基材如聚丙烯上的黏附力，同時維持高剪切及SAFT(剪切黏附破壞溫度)水平。但是，其沒有如在本發明中的水性分散體範例，及其全部實施例係關於溶劑基底的聚合(在溶液中)，及其無揭示出使用橡膠聚合物水性分散體(乳膠)作為所獲得的混成聚合物之基礎聚合物。

[0007] US 7396871係關於一種由丙烯酸天然橡膠混成乳膠構成的PSA黏著劑，其尤其在50°C下具有高剪切強度及未改變的黏附力，但是該水溶性混成聚合物分散體係藉由使用高能量精密系統，對已溶解在丙烯酸單體中之經乾研磨的天然橡膠之有機溶液進行迷你乳化聚合而製造，以形成該預乳液(分散溶液)。在實施例2中，其教導若未根據迷你乳化聚合進行該方法時，會由於天然橡膠沈澱而形成大量乾凝塊。

[0008] US 2007010610揭示出一種混成聚合物之製備，其使用有機起始劑，僅將0.01 -5份丙烯酸單體接枝在100份天然橡膠上。然後，凝固及乾燥該混成聚合物分散體，最終與矽烷耦合劑及煙燻二氧化矽化合以使用來製造輪胎。

[0009] US 2003022980揭示出一種在低能量基材上具有改良的黏附力與高剪切強度之PSA，其係以在丙烯酸單體

與較佳為乙烯-丁烯大分子單體間之混成聚合物為基底。其未揭示出在水性分散體中使用任何藉由在水中乳化聚合修飾的橡膠聚合物來製造PSA黏著劑。

[0010]US 6383653B1、US 5190818及US 4918128係關於一種特別種類專用來製造信紙的PSA黏著劑，其具有內聚性質，特別是抗聚矽氧油類及溫度性。這些PSA黏著劑係以天然橡膠聚合物為主，其係以最多40w/w%丙烯酸單體修飾及與不同型式的添加劑如澱粉及煙燻二氧化矽化合。但是，其沒有揭示出製造這些PSA所需要的方法，再者，該丙烯酸單體量相對於天然橡膠係呈較小比例。

[0011]JP 2005097487揭示出以丙烯酸單體修飾的天然橡膠之製備，其主張使用有機過氧化物，但是使用靜態聚合沒有攪拌以避免形成乾凝塊，及其在100份固體天然橡膠乳膠中有最大量50份(甲基)丙烯酸單體。

[0012]所引証的先述技藝文件並無揭示或建議在水性分散體中使用高量橡膠聚合物，藉由乳化聚合來修飾丙烯酸PSA的方法；特別是使用總聚合物的5至45%之天然橡膠，較佳為10至35%，其使用可在標準工業製造工廠中進行處理的特定乳化聚合方法，及所獲得的混成水性分散體沒有凝塊及儲存穩定性問題。

[0013]所引証的文件沒有建議或教導如何使用合成或天然不飽和橡膠，藉由簡單乳化聚合方法製造以獲得擁有上述PSA性質的丙烯酸混成乳膠聚合物。

[0014]當在自由基聚合方法中使用不飽和橡膠聚合物

乳膠，特別是天然橡膠(NR)乳膠時，欲克服之與已知的先述技藝相關之一大困難為在丙烯酸單體與不飽和橡膠聚合物特別是NR間之接枝方法後，若未充分地界定及控制該方法時，可容易地發生包括不飽和橡膠的不飽和鍵交聯/硫化，此導致不穩定分散體的聚合物顆粒團聚及絮凝，尤其由該交聯剝奪來自丙烯酸單體b1)之全部黏著性質。本發明包括特定分散體及其製備方法，其能夠防止及限制此不愉快的結果。IR光譜分析及可施用性質確實證實在橡膠聚合物鏈間缺乏交聯。

【發明內容】

發明概要

[0015]本發明的目標為獲得一種在低表面張力基材上具有改良的內聚強度、黏附力之PSA組成物，例如，用以標貼在聚丙烯(PP)上；及尤其當專門以正常天然橡膠為主來獲得標準PSA時，該PSA具有與軟接觸相同的特徵。

[0016]事實上，熟悉技藝之人士已經知曉橡膠聚合物乳液(分散體)及特別是天然橡膠(天然乳膠)具有非常低的穩定性及容易凝固，以此方式會在正常乳化聚合中產生高乾凝塊量。甚至所衍生出的混成聚合物分散體通常可受非常短的閑置壽命影響，此會防止或限制其用於商業用途的開發。

[0017]再者，在自由基聚合方法期間，該橡膠聚合物特別是天然橡膠，由於每個橡膠聚合物鏈存在多重不飽和，其可藉由自由基而大量交聯，此將大大增加其硬性，使得

無法將其使用作為黏著劑。

[0018]本發明的第一目標為一種水性聚合物分散體，其包含下列之混合物：a)一包含來自天然或合成橡膠的接枝橡膠聚合物顆粒之水性分散體；及b)一包含來自單體組成物b)之單體單元的第二聚合物之聚合物顆粒的水性分散體，其中該組成物b)包含b1)一具有 T_{gb1} 低於 -30°C 之 C_4 至 C_{10} 線性或分枝醇的(甲基)丙烯酸酯或其混合物，及選擇性b2)至少一種具有 T_{gb2} 高於 -30°C 的共單體，其中該接枝橡膠聚合物顆粒係在水性分散體中由該單體組成物b)的一部分接枝，特別是在該橡膠聚合物a)上的單體組成物b)之接枝部分的量係包含於接枝聚合物a)與聚合物b)二者中的單體組成物b)之總重量的25至50w/w%。

[0019]由本發明所涵蓋的第二目標係關於一種用以製備包含如上述定義的a)及b)之水性分散體的特定方法。

[0020]本發明的一部分亦包括一種包含該水性分散體的組成物，特別是一種黏著性組成物，及更特別的是一種PSA黏著性組成物。

[0021]本發明亦確實涵蓋根據本發明的水性分散體之用途，其係使用在黏著性組成物中及特別是在PSA黏著性組成物中。

[0022]最後，本發明的一部分包括該最後產物係產生自使用根據本發明的水性分散體，其係一種黏著劑，特別是一種PSA黏著劑。

[0023]所以，本發明的第一目標為一種水性聚合物分散

體，其包含下列之混合物：

- a)一包含接枝橡膠聚合物顆粒的水性聚合物分散體，其中該顆粒係來自選自於天然或合成橡膠的橡膠聚合物，較佳為來自天然橡膠；
- b)一具有第二聚合物的聚合物顆粒之水性聚合物分散體，其中該第二聚合物包含衍生自單體組成物b)的單體單元，其中該單體組成物b)包含：
 - b1)一C₄至C₁₀線性或分枝醇之(甲基)丙烯酸酯或此等(甲基)丙烯酸酯的混合物，該(甲基)丙烯酸酯具有T_g_{b1}低於-30°C，較佳為低於-40°C；及
 - b2) 選擇性，至少一種具有T_g_{b2}高於-30°C的共單體，較佳為T_g_{b2}高於-10°C；

其中該接枝橡膠聚合物顆粒係在水性分散體中由如上述定義的單體組成物b)之一部分接枝，及特別是在該橡膠聚合物a)上之該單體組成物b)的接枝部分之量係包含於該接枝橡膠聚合物a)與聚合物b)二者中，該單體組成物b)之總重量的25至50w/w%。

[0024]在a)中所使用的橡膠聚合物係不飽和橡膠，及可係呈水性分散體(乳膠)形式之天然或合成橡膠。根據本發明，天然橡膠係最佳。該天然橡膠可係經離心的低及高氨、含或不含氧化鋅之天然橡膠。

[0025]該合成橡膠可係聚異戊二烯、聚丁二烯、或呈乳膠形式之異戊二烯或丁二烯的共聚物，特別對共聚物來說，其可係苯乙烯-丁二烯(SBR)乳膠。

[0026]根據本發明，根據如上述定義的分散體之特別佳的選擇，該橡膠聚合物a)係天然橡膠。因此，該接枝橡膠聚合物顆粒較佳為在水性分散體中之接枝天然橡膠顆粒a)。

[0027]但是對該橡膠聚合物a)來說，其可係合成橡膠及選自於：聚異戊二烯、聚丁二烯、或其異戊二烯-丁二烯共聚物、或來自異戊二烯或丁二烯的其它共聚物。特別是，丁二烯共聚物諸如苯乙烯-丁二烯的水性分散體(亦稱為乳膠)係熟知為SBR乳膠。可考慮異戊二烯共聚物的同等乳膠。

[0028]較佳的是，該沒有接枝單體之橡膠聚合物a)相關於聚合物a)+b)整體重量的重量比例或重量含量顯示出為5至45%及較佳為10至35%。在此考慮下，於該聚合物a)的重量中不考慮到該接枝單體b)之重量。事實上，此參數與接枝在聚合物a)上的b)之比例組合能夠定義出橡膠聚合物對單體組成物b)之初始重量比率，及接枝聚合物a)對聚合物b)之重量比率。聚合物b)於此視為接枝在聚合物a)上的單體組成物b)之互補部分。

[0029]在本發明的水性分散體中，該包含b)單體的接枝部分之接枝橡膠聚合物a)相關於總聚合物a)+b)之重量比例可係0.1至10%，較佳為0.1至4%。

[0030]根據b1)之定義，該合適的單體可選自於：(甲基)丙烯酸丁酯；特別是(甲基)丙烯酸正丁酯；更特別的是，丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸2-辛酯、(甲基)丙烯酸異辛酯、(甲基)丙烯酸壬酯、或(甲基)丙

烯酸癸酯、或該如上述定義的單體b1)之至少二種或至少三種的混合物；較佳為丙烯酸丁酯、特別是丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸2-辛酯或丙烯酸異辛酯、(甲基)丙烯酸壬酯或(甲基)丙烯酸癸酯、更佳為丙烯酸2-乙基己酯。

[0031]根據本發明的特別具體實例，該b)包含衍生自共單體b2)的單體單元，其可選自於官能性及/或非官能性乙烯化不飽和單體，特別是該官能性單體係選自於承載至少一個羧基(-CO₂H)、羥基(-OH)、乙醯乙醯氧基、胺或腈(-CN)官能基的單體，較佳為承載羧基或羥基的單體；且該非官能性單體係選自於(甲基)丙烯酸的C₁至C₆酯、乙烯基芳香族單體特別是苯乙烯、及乙烯醇與C₂至C₁₈，較佳為C₂至C₁₄羧酸的酯類。

[0032]可以單一型式單體或以一混合物加入如上述定義的組成物b)之乙烯化不飽和單體。如上述對單體組成物b)所定義之合適的乙烯化不飽和單體b2)之實施例可包括但不限於苯乙烯單體，諸如例如，苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基萘類、乙烯基甲苯類、氯甲基苯乙烯；醋酸乙烯酯、叔碳酸類(verstic acids)的乙烯基酯；選自於下列的(甲基)丙烯酸單體：丙烯酸甲酯、丙烯酸及甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸月桂酯、丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸乙烯酯、甲基丙烯酸乙醯乙醯氧基乙酯、丙烯酸乙醯乙醯氧基乙酯、甲基丙烯酸乙醯乙醯氧

基丙酯、丙烯酸乙醯乙醯基丙酯、甲基丙烯酸羥基丁烯基酯；來自下列的烯丙基單體：馬來酸的烯丙基或二烯丙基酯、聚(烯丙基縮水甘油基醚)；巴豆酸烷酯、醋酸乙烯酯、順丁烯二酸二正丁酯、順丁烯二酸二辛酯、丙烯腈、二丙酮丙烯酸醯胺、丙烯酸醯胺、甲基丙烯酸醯胺、N-羥甲基(甲基)丙烯酸醯胺、甲基丙烯酸羥乙酯、丙烯酸羥乙酯或(甲基)丙烯酸羥丙酯；含氮單體，包括甲基丙烯酸三級丁基胺基乙酯、甲基丙烯酸二甲基胺基乙酯、甲基丙烯酸二乙基胺基乙酯、N,N-二甲基胺基丙基甲基丙烯酸醯胺、甲基丙烯酸2-三級丁基胺基乙基酯、N,N-二甲基胺基乙基丙烯酸酯、N-(2-甲基丙烯酸醯氧基-乙基)乙烯脲及甲基丙烯酸醯基醯胺基乙基乙烯脲。甲基丙烯酸甲酯及(甲基)丙烯酸較佳。

[0033] 在該單體組成物b)中或在聚合物b)中的b2)之重量含量可係0至30%，及較佳為0.1至30%，更佳為1.5至20%。

[0034] 根據更特別的較佳物，該單體組成物b)由丙烯酸2-乙基己酯組成，及該聚合物b)係丙烯酸2-乙基己酯的同元聚合物。

[0035] 根據另一種選擇，該單體組成物b)可包含丙烯酸2-乙基己酯作為單體b1)；及一選自於至少一種如上述定義的官能性或非官能性單體之共單體b2)，較佳的是，至少一種承載至少一個羧基(-CO₂H)或羥基(-OH)官能基的官能性單體，其中該作為單體b1)之丙烯酸2-乙基己酯相對於該單體組成物b)的重量含量係70至99.9%，較佳為該單體組成物b)之80至98.5%；及該聚合物b)係作為單體b1)的丙烯酸2-

乙基己酯，與選自於至少一種如上述定義的官能性或非官能性單體，較佳為至少一種承載至少一個羧基(-CO₂H)或羥基(-OH)官能基的官能性單體之共單體b2)的共聚物，其中該丙烯酸2-乙基己酯作為單體b1)相對於該聚合物b)的重量含量係70至99.9%，較佳為80至98.5%。根據本發明的特別選擇，該共單體b2)係存在於該單體組成物b)中及係一選自於承載至少一個羧基的單體及/或承載至少一個羥基的單體之官能性單體。

[0036]為了克服先前聲明之與天然橡膠，但是亦某些合成橡膠之非常低穩定性相關聯的全部問題，已提出一種用以製備根據本發明之水性分散體的特定乳化聚合方法。

[0037]此導致本發明的第二目標係關於一種製備如上述定義的水性聚合物分散體之方法，該方法包括下列連續步驟：

- i)藉由在一反應器中乳化聚合並連續式固定速率進料包含根據本發明如上述定義之b1)與選擇性b2)的單體b)預乳液，來製備一聚合物b)的水性分散體；
- ii)在如下列定義之步驟iii)前及在該預乳液的連續進料期間，藉由固定進料速率進料一鹼性試劑的水溶液，選擇性該進料持續最高至下列步驟iii)結束，或藉由一次加入該鹼性試劑之水溶液，來將該反應器的pH值調整成高於7，較佳為高於8；及
- iii)當在該反應器中，該持續進料的單體b)預乳液量顯示出該預乳液的50至85%，較佳為50至75w/w%之前置值時，

則開始以固定進料速率逐漸加入根據本發明如上述定義的橡膠聚合物a)之水性分散體，且將剩餘的單體b)預乳液維持在固定速率持續進料，其中該橡膠聚合物a)藉由該單體b)的接枝反應於其上產生化學修飾；

其中該乳化聚合及接枝反應係於不產生酸性分解產物之起始劑存在下進行。

[0038]另一種製備根據本發明之水性混成聚合物分散體的方法可係：

- i)以包含如上述定義的b1)與選擇性b2)之單體組成物b)為基礎，分別製備如對b)所定義的聚合物分散體；
- ii)分別製備分散體a)之如上述定義的接枝橡膠聚合物；
- iii)以一比例來混合步驟i)之分散體與步驟ii)之分散體，使得沒有接枝單體重量的橡膠聚合物a)之重量含量範圍相對於a)+b)的總聚合物重量係5至45%，較佳為10至35%。

[0039]更特別的是，該起始劑系統係選自於氧化還原起始劑系統，特別是由有機過氧化物，包括氫過氧化物，特別是氫過氧化物，與作用為該過氧化物之分解活化劑的還原劑構成；或偶氮起始劑。

[0040]偶氮起始劑會熱分解而不需要還原劑；過氧化物及特別是氫過氧化物與還原劑結合能夠讓該過氧化物或氫過氧化物在低溫下分解，因此避免產生在沒有還原劑之較高溫度下分解而獲得酸性降解副產物。

[0041]根據本發明之方法，合適的起始劑防止在其分解期間產生酸物質。在如上述定義的方法之起始劑系統中，

合適於與還原劑使用的有機過氧化物或氫過氧化物可選自於：過氧化苺醯基、氫過氧化異丙苯、過氧化二三級丁基、氫過氧化三級丁基、過氧化氫。

[0042]較佳的是，使用在先前引証之與還原劑結合的有機過氧化物或氫過氧化物起始劑間之氧化還原起始劑耦合物，更佳為使用由過氧化氫及氫過氧化三級丁基與亞磺酸衍生物如Bruggolite®FF6作為還原劑所構成之耦合物。這些起始劑系統的優點為它們能夠低溫起始及限制損傷橡膠聚合物特別是天然橡膠之風險。

[0043]合適的偶氮起始劑可例如有偶氮二異丁腈(AIBN)、2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)(AMBN)。

[0044]必需嚴厲地避免全部的起始劑、起始劑耦合物在該分解期間形成酸性物質，如過硫酸鹽。

[0045]較佳的是，在本發明中所使用的起始劑量係0.05-2%，更佳為0.1-0.6%，以總單體的重量計。

[0046]本發明的乳化聚合方法之溫度，特別在如上述定義的3個步驟i)、ii)及iii)期間係40至80℃，更佳為40至60℃，此係為了在較低溫度下進行該乳化聚合，及為了減低該不飽和橡膠聚合物的交聯反應，特別是天然橡膠的交聯反應。

[0047]根據此方法，在如根據單體組成物b)所定義的單體預乳液之進料期間，從開始或較佳為在該單體總量之至少一半已進料及聚合後，以固定速率將該天然或合成橡膠乳膠進料進根據步驟iii)的反應器中。更特別的是，在步驟

iii)之加入該橡膠乳膠前，進料及聚合如為預乳液之50至75w/w%的單體組成物b)。此方法恰恰相反，其允許該等單體與該天然或合成橡膠乳膠反應，以達成減低及控制天然或合成橡膠由該起始劑直接反應到其上(在橡膠聚合物的不飽和鍵上)所造成的交聯量之目標。

[0048]在步驟iii)之開始進料天然或合成橡膠前，於步驟ii)期間，以固定速率將鹼性試劑特別是鹼性試劑溶液進料進該反應器中，以將pH值調整成至少7.0，較佳為至少8.0，及最終將該鹼性試劑持續進料進該反應器中，甚至在天然或合成橡膠乳膠進料期間及最高至步驟iii)結束。

[0049]可使用習知的界面活性劑或界面活性劑之組合作為在本發明的乳化聚合中之安定劑。通常來說，該界面活性劑係選自於由陰離子界面活性劑及/或非離子界面活性劑所組成之群的至少一種。較佳界面活性劑的實施例包括但不限於下列之鹼金或銨鹽：硫酸烷酯、硫酸烷基芳基酯、硫酸烷基醚酯、烷基磺酸；脂肪酸，其可係乙氧基化的脂肪酸、C₁₀-C₁₈乙氧基化的醇磺化琥珀酸酯及其衍生物或任何組合。可在"Surfactants and Polymers in Aqueous solutions"(Holmberg等人，2002，John Wiley & Sons)之書中獲得合適的界面活性劑之表列。亦可使用可聚合的界面活性劑，例如，可從Asahy Denka獲得之Hitenol®BC-10、Hitenol®HS 20及Hitenol®HS 10。

[0050]通常來說，該混成乳膠聚合物的橡膠部分可顯示出為乳膠a)+b)的總固體之5至45重量%及較佳為10至35重

量%。當與100%互補時，在該混成乳膠中，由該單體組成物b)的總重量所產生之聚合物部分顯示出為該乳膠a)+b)的總固體之55至95重量%，較佳為65至90重量%。

[0051]本發明的第三目標係關於一種可施用組成物(調配物)，其包含至少一種根據本發明如上述定義的水性聚合物分散體。特別是，此組成物係一種黏著性組成物，其包含至少一種如上述定義或藉由根據本發明如上述定義的方法所獲得之水性分散體。更特別的是，其係一種壓敏性黏著劑(PSA)組成物。

[0052]根據特別的選擇，該黏著性組成物係一種包含該水性分散體的二組分組成物，其係定義為該單體組成物b)包含一承載羥基或羧基官能基的共單體b2)；及該組成物更包含一選自於下列之交聯劑：對承載羥基的共單體b2)來說，聚異氰酸酯；或對承載羧基的共單體b2)來說，聚氮丙啶類。

[0053]本發明的另一個目標係關於根據本發明如上述定義或藉由根據本發明如上述定義的方法所獲得之水性分散體的用途，其係使用在黏著性組成物中，特別是用於壓敏性黏著劑(PSA)。特別是，其係使用於壓敏性黏著劑(PSA)。更特別的是，此用途係關於用於標貼、包裝、組合、建設及醫學應用之壓敏性黏著劑(PSA)，及更佳為該黏著劑係以膠帶、黏著性塑膠膜、黏著性標籤、黏著噴劑或任何其它黏著性塗佈物形式施用(特別是以塗佈機施用)。更特別的是，根據本發明的水性分散體之用途，該黏著劑係施用

在選自於下列的基材上：紙、硬紙板、包括膠合板及木粒板的木材、特別是鋁之金屬、玻璃、包括塑膠膜之塑膠、複合物、紡織品、纖維、編織物及不織布料。

[0054]根據本發明的水性分散體之特別用途，該用途係關於將如上述定義的水性分散體使用在二組分可交聯黏著性組成物中，其中該單體b2)係存在於該單體組成物b)中及該b2)承載羥基或羧基官能基，更特別的是，該用途係使用於可移除及再放置型PSA黏著劑。

[0055]最後，本發明涵蓋一種黏著劑作為最後產物，特別是一種壓敏性黏著劑，更特別的是，一種呈下列形式的壓敏性黏著劑：膠帶或黏著性塑膠膜或標籤、貼紙、貼花或色帶紙、或塑膠；或呈黏著噴劑形式或呈黏著匣形式，其中該黏著性係產生自使用至少一種根據本發明如上述定義或藉由根據本發明如上述定義的方法所獲得之水性分散體，或如使用至少一種如上述定義及根據本發明的黏著性組成物而獲得。更特別的是，該黏著劑係施用在選自於下列的基材上：紙、硬紙板、包括膠合板及木粒板的木材、特別是鋁之金屬、玻璃、包括塑膠膜之塑膠、複合物、紡織品、纖維、編織物及不織布料。

[0056]此黏著性組成物提供一種PSA，其對極性及非極性表面具有好的黏附力，同時維持天然橡膠基底的黏著劑之典型軟接觸特徵，及其典型T_g係低於-60°C。以本發明之水性聚合物分散體組成物形成的壓敏性黏著劑顯示出下列進一步特徵：具有高內聚強度、避免在施用由本發明的PSA

所製造之黏著劑、色帶或標籤的基材上殘餘微量的黏著劑之任何轉移。

[0057]本發明的水性聚合物分散體組成物可就其本身直接施用在標的基材上；或如為一包含交聯劑的二組分2k可交聯組成物，其中當該單體組成物b)包含如上述定義之承載羥基的官能性單體b2)時，該交聯劑係諸如聚異氰酸酯或氧化鋅；或若b2)承載羧基時，聚氮丙啶類及氧化鋅。

【圖式簡單說明】

(無)

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

[0058]顯示出下列實施例來闡明本發明及其性能，及它們應該不以任何方式視為限制本發明之涵蓋，本發明僅由下列申請專利範圍定義。

實驗部分

實施例1(比較用)

沒有任何橡膠乳膠(0%橡膠)的水性聚合物分散體之製造。

[0059]將866克去離子水加入至安裝有凝結器、攪拌器、溫度控制系統及各別用於氮、起始劑溶液及預乳液進料的輸入口之玻璃反應器。在另一個安裝有攪拌器的容器(預乳化器)中製備一由981克去離子水、47克Rhodocal®DSB、35克Disponil®FES 993、32.6克醋酸鈉三水合物、3887克丙烯酸2-乙基己酯、168克甲基丙烯酸甲

酯、63克丙烯酸及139克乙基丙烯酸羥酯構成之單體預乳液。當該反應器的成分已到達溫度50℃時，將8克13%氫過氧化三級丁基溶液、19 毫克已溶解在2克去離子水中的硫酸亞鐵及23.6克6%Bruggolite®FF6溶液加入該反應器中。在加入起始劑後約一分鐘，以固定進料速率，在4小時內，將該單體預乳液部分及101克氫過氧化三級丁基及206克在去離子水中之6% Bruggolite®FF6溶液進料進該反應器中，遍及該引進將該反應器成分小心保持在溫度60℃下。在從單體預乳液進料開始後105分鐘，於45分鐘內，將226克10%氫氧化鈉溶液進料進該反應器中。然後，將該反應媒質維持在60℃下另外15分鐘，及以固定速率，在100分鐘內，於60℃下，將69克13%氫過氧化三級丁基溶液及183克6%Bruggolite®FF6溶液分別進料進該反應器中。在上述加入結束後半小時，將所獲得的產物冷卻至35℃。在結束時，讓該混合物過濾過36篩孔篩網。使用氨將pH調整在9.0至9.5間。所獲得的分散體具有pH 9.4、黏度(Brookfield RVT，在20 rpm下及在23℃下) 450 mPa·s、乾殘餘物(固體成分)59.1重量%(在105℃下1小時)及在275篩孔篩網上的預凝固成分約580 ppm。

實施例2(具有20.6%天然橡膠之比較用物理混合物)

[0060]在160克實施例1的聚合物分散體中，加入40克具有61.5%固體、在20 rpm下黏度80 mPa·s及pH=9.9之天然橡膠乳膠(Thay低氨等級)。

[0061]於此獲得的混合物具有pH 9.5、黏度(Brookfield RVT在20 rpm下及在23°C下) 3800 mPa·s、乾殘餘物60.1重量%(在105°C下1小時)及在275篩孔篩網上之預凝固成分約440 ppm。

實施例3(具有30.8%天然橡膠的比較用物理混合物)

[0062]在140克實施例1的聚合物分散體中，加入60克pH 9.9及61.6%固體的天然橡膠乳膠。於此獲得的混合物具有pH 9.7、黏度(Brookfield RVT在20 rpm下及在23°C下) 3300 mPa·s、乾殘餘物60.1重量%(在105°C下1小時)及在275篩孔篩網上之預凝固成分係481 ppm。

實施例4(具有50%天然橡膠的比較用物理混合物)

[0063]在100克實施例1的聚合物分散體中，加入100克pH 9.9及61.6%固體的天然橡膠乳膠。

[0064]於此獲得的混合物具有pH 9.8、黏度(Brookfield RVT在20 rpm下及在23°C下) 1780 mPa·s、乾殘餘物60.6重量%(在105°C下1小時)及在275篩孔篩網上之預凝固成分約835 ppm。

實施例5(在固體上具有20%天然橡膠之發明混成聚合物)

[0065]將866克去離子水加入至安裝有凝結器、攪拌器、溫度控制系統及各別用於氮、起始劑溶液及預乳液進料的輸入口之玻璃反應器。在安裝有攪拌器的另一個容器

(預乳化器)中製備一由981克去離子水、47克Rhodocal®DSB、35克Disponil®FES 993、32.6克醋酸鈉三水合物、3887克丙烯酸2-乙基己酯、168克甲基丙烯酸甲酯、63克丙烯酸及139克乙基丙烯酸羥酯構成之單體預乳液。當該反應器的成分已到達溫度50°C時，將8克13%氫過氧化三級丁基溶液、19毫克已溶解在2克去離子水中的硫酸亞鐵及23.6克6%Bruggolite®FF6溶液加入該反應器中。在已加入起始劑後約一分鐘，以固定進料速率，在4小時內，將該單體預乳液部分及101克氫過氧化三級丁基及206克在去離子水中的6% Bruggolite®FF6溶液進料進該反應器中，遍及該引進將該反應器成分的溫度小心保持在60°C下。在從該單體預乳液進料開始105分鐘後，於45分鐘內，將226克10%氫氧化鈉溶液進料進該反應器中。當該氫氧化鈉的進料結束時，以固定速率，在90分鐘內進料1750克的天然橡膠乳膠。在從該單體預乳液進料開始後240分鐘，結束全部進料，然後將該反應物料維持在60°C下另外15分鐘，及在60°C下，於100分鐘內，以固定速率分別將69克13%氫過氧化三級丁基溶液及183克6%Bruggolite®FF6溶液進料進該反應器中。在上述加入結束後半小時，將所獲得的產物冷卻至35°C。在結束時，將該混合物過濾過36篩孔篩網。所獲得的分散體具有pH 8.7、黏度(Brookfield RVT在20 rpm下及在23°C下) 392 mPa · s、乾殘餘物59.6重量%(在105°C下1小時)及在275篩孔篩網上之預凝固成分約190 ppm。

實施例6(在固體上具有20%天然橡膠的發明混成聚合物，但是具有不同接枝比率)

[0066]如在上述揭示的實施例5中般繼續進行，使用相同反應物量及在240分鐘總週期內，以固定速率進料該單體預乳液，但是在從開始後150分鐘，以固定速率開始進料NaOH溶液時期45分鐘，然後在該單體預乳液進料的最後45分鐘內，以固定速率，開始將與實施例5相同量的天然橡膠進料進該反應器中。所獲得的分散體具有pH 9.3、黏度(Brookfield RVT在20 rpm下及在23°C下) 600 mPa·s、乾殘餘物58.1重量%(在105°C下1小時)及在275篩孔篩網上之預凝固成分約250 ppm。

實施例7(在固體上具有30%天然橡膠的發明混成聚合物)

[0067]如在上述揭示的實施例5中般繼續進行，但是進料2990克之天然橡膠而非實施例5的1750克。所獲得的分散體具有pH 9.8、黏度(Brookfield RVT在20 rpm下及在23°C下) 120 mPa·s、乾殘餘物56.6重量%(在105°C下1小時)及在275篩孔篩網上之預凝固成分約300 ppm。使用動態光散射coulter N4 plus標出全部實施例的聚合物分散體之顆粒尺寸的進一步特徵。使用先前實施例的乳膠來澆鑄聚合物膜，及在其上，藉由DSC與20°C/分鐘的加熱速率來決定其玻璃轉換溫度(Tg)。在第三次通過時(在相同加熱速率下)，該Tg與該DSC曲線的中點溫度相應。

[0068]表1a報導出該等實施例的聚合物分散體特徵之概述。

表1a：該等實施例的聚合物分散體特徵

實施例	NR %	pH	在 20 rpm 下的 Brookfield 黏度(mPa.s)	固體 (%)	275 篩孔的乾凝塊(ppm)	T _g (°C)	顆粒尺寸(奈米)
天然橡膠		9.9	< 200	61.9	150	-62	157 ± 25 (16%) 568 ± 108 (84%)
實施例 1 (比較)	0	9.4	450	59.1	300	-54	422 ± 190
實施例 2 (比較)	20	9.5	3800	60.1	440	-53/-62	257 ± 21 (28%) 589 ± 43 (72%)
實施例 3 (比較)	30	9.7	3300	60.1	481	-53/-62	359 ± 44
實施例 4 (比較)	50	9.8	1780	60.6	835	-51/-62	457 ± 105
實施例 5 (發明)	20	8.7	392	59.6	190	-58	381 ± 62
實施例 6 (發明)	20	9.3	600	58.1	250	-53/-62	374 ± 62
實施例 7 (發明)	30	9.8	120	56.6	300	-60	530 ± 129

[0069]如可從表1a中觀察到，本發明的全部實施例顯示出在相同固體含量(及相同橡膠含量)下，其黏度明顯比藉由混合該天然橡膠與丙烯酸分散體所製造的比較例低。

[0070]再者，實施例5顯示出乾凝塊量係低於任何比較例，其意謂著在本發明之方法中的天然橡膠不產生任何量之乾凝塊。

[0071]如從聚合物膜的T_g觀察到，藉由混合天然橡膠與實施例1的丙烯酸分散體所產生之全部聚合物比較例顯示出與二種混合組分相應的雙T_g，此意謂著在該聚合物膜中有2個分別的相。此觀察係與本發明的實施例(5，7)之顯示出單一T_g的聚合物T_gs相反，其意謂著在二種不同聚合物相間之強烈的相互擴散，因此變成相容。

[0072]在本發明的實施例當中，僅有在實施例6中，於該單體預乳液結束前，當該NR僅進料45分鐘時，由於較低的NR接枝量可識別出二個分別的T_g。對使用本發明之水溶性分散體所產生的黏著劑來說，這些較低的T_g強烈促成當從基材剝除該標籤時，具有軟脫(soft pull)的感覺。

[0073]下列表1b顯示及闡明出本發明的乳膠安定一段長時間，即使其pH係低於9。

表1b

實施例	NR%	pH	在 20 rpm 下的 Brookfield 黏 度(mPa.s)	固體 (%)	275 篩孔 的乾凝塊 (ppm)	顆粒尺 寸(奈米)
實施例 5， 在 30 天 後，於 60℃ 下	20	8.5	685	61.7	245	363 ± 68

實施例8：實施例的PSA聚合物分散體之應用及特徵 180度剝除

[0074]將直接塗佈在Mylar上或從釋放襯墊積層至Mylar或PP膠帶之黏著劑樣品切割成2.54公分乘以約20公分的測試長條。將其捲取在不銹鋼或聚丙烯測試面板上，使用2公斤被覆橡膠的鋼輥，以約30公分/分鐘之速率回來移動十次。在20分鐘或24小時之停留時間後，於Instron抗張強度測試機中，以對該測試面板呈180度，即，折疊回其自身上且與該面板表面平行，使用約30公分/分鐘之速率，從該測試面板剝除每個測試長條。以每公尺的牛頓數(牛頓/25毫米)來度量從該測試面板移除該黏著劑長條之力量。以一式三份進行測試。

剪切

[0075]使用2公斤被覆橡膠的鋼輥，將使用與剝除測試相同方式所製造之膠帶長條，藉由其黏著性黏附至SS板，且該膠帶之自由端延伸超過該板及黏著劑接觸面積係2.54公分x2.54公分。在以與垂直呈角度2度放置該板後，對該自由端懸掛一負載。對RT剪切來說，使用1.000克負載。該負載落下所需要的時間係剪切時間。

迴圈(loop)

[0076]將所製造的膠帶末端放進測力儀之鉗夾中以形成一迴圈，且黏著劑邊向下。以300毫米/分鐘之速率將樣品降低到不銹鋼/PP面板上，然後以相同速率提高，藉由讀取從SS/PP面板移除膠帶的最大力量來作為黏合性質之測量。所報導的值係5次測量的平均。

柔軟度

[0077]黏著劑的柔軟度意欲指為當從基材剝除該標籤時，沒有噪音及以規則速度溫和剝落或軟脫之感覺。

[0078]此係如使用天然橡膠所製造的那些低T_g黏著劑之典型特徵。以數字0至5來報導該黏著劑的柔軟度水平，其中5具有較高與NR基底的黏著劑相等水平之柔軟度。

滾球

[0079]使用異丙醇或丙酮來清潔裝備有直徑11毫米(7/16")的標準不銹鋼球之滾球裝置其全部表面，其中該裝置係如在PSTC 6規範(標準方法)中所描述的那些。然後，將該設備放置成與使用與剝落測試相同方式所製造之膠帶長條對準，且黏著劑邊向上，全部放置在完美水平的表面上。因此，將球放置在該設備的上面邊上，釋放該釋放栓，因此允許該球滾下直到停止在該黏著劑上。測量該球從初始接觸該黏著劑之位置至該球停止處的距離。

[0080]然後，以毫米報導出5次測量的平均停止距離。

轉移

[0081]將25 毫米寬使用本發明之黏著劑製造的PP膠帶施用在不銹鋼板上，及將其放在40℃烘箱中2天且在其上面具有1公斤重量，用以進行黏著劑微量轉移之測量。在此時間之後，於該烘箱中，將該黏著劑標籤快速從該ss板拉出，若有微量黏著劑餘留在該ss板上時，已發生轉移。缺乏黏著劑轉移者標記為5，反而黏著劑完全轉移者標記為0。

[0082]下列表2報導出使用實施例的水溶性聚合物分散體所製造的黏著膠帶之可施用性質。

[0083]表3顯示出將來自實施例以0.5w/w%聚氮丙啶交聯的水溶性聚合物分散體施用在PET膠帶上所獲得之結果。

表2：黏著劑在PET膠帶上之可施用性質

實施例	NR %	ss 剝除* 20"	ss 剝除* 24 小時	ss 迴圈*	ss 剪切*	滾球	柔軟度
		(牛頓/25 毫米)	(牛頓/25 毫米)	(牛頓/25 毫米)	(小時)	(毫米)	1-5

實施例 1 (比較)	0	2.3	5.1	4.4	6	120	2
實施例 2 (比較)	20	1.2	3.8	4.0	74	50	2
實施例 4 (比較)	50	1.0	2.8	3.2	200	50	2
實施例 5 (發明)	20	1.5	1.8	5.6	200	35	4
實施例 6 (發明)	20	2.2	4.2	4.7	130	45	3
實施例 7 (發明)	30	2.2	2.9	3.5	200	35	3

*ss：在不銹鋼上

表3：從水溶性聚合物分散體以0.5%聚氮丙啶交聯所獲得之
黏著劑及取代PET膜施用在PP膠帶上之可施用性質

實施例	NR%	ss 剝除 20'' (牛頓/25 毫米)	ss 剝除 24 小時 (牛頓/25 毫米)	ss 迴圈 (牛頓/25 毫米)	柔軟度	轉移
					1-5	1-5
實施例 1 (比較)	0	2.1	2.8	2.9	1	1
實施例 2 (比較)	20	1.8	2.2	3.2	2	2
實施例 4 (比較)	50	0.9	1.5	3.0	3	3
實施例 5(發明)	20	0.8	1.5	3.0	5	5
實施例 6(發明)	20	1.2	2.2	3.2	3	5

[0084]如從表2之結果看見，以比較例2之混合物所獲得的黏著劑顯示出黏附力些微低於以實施例6的分散體所獲得之黏附力(各別為3.8對4.2)，其中此二例的混成聚合物及NR進料直到進料結束，但是比較例2在剪切及柔軟度性能上比實施例6所獲得的那些更低。

[0085]若未使用本發明之技術(工藝方法)來製造本發明的水性分散體之混成聚合物，而藉由混合天然橡膠與實施例1之聚合物分散體以便製得一具有剪切類似於實施例6的黏著劑時，需要將天然橡膠含量增加至最高50%(實施例4)。根據本發明的優良解決方案，僅僅需要在該乳化聚合的最後步驟期間進料20%天然橡膠(實施例5)即可獲得與具有50%NR的混合物相同之性質。再者，根據本發明的全部混成聚合物顯示出(參見實施例5)即使使用較低的NR量，亦具有較高程度的柔軟度。本發明之黏著劑當與聚氮丙啶交聯以在PET上具有一可移除膠帶時，其當與實施例1、2及4比較時顯示出改良的交聯水平，此係由較低的剝除黏附力但是保持較高的柔軟度水平証明。對發明實施例5及6來說，甚至抗轉移性較高(參見表3，與0.5%聚氮丙啶交聯的水溶性聚合物分散體)。

【符號說明】

(無)

發明摘要

※ 申請案號：104139134

※ 申請日：104.11.25

※ I P C 分類：

C08F253/00(2006.01)
 C08F220/10(2006.01)
 C08F2/16(2006.01)
 C09J151/04(2006.01)
 C09J133/04(2006.01)
 C09J7/02(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

基於經修飾橡膠聚合物水性分散體之壓敏性組成物

PRESSURE SENSITIVE COMPOSITIONS BASED ON A MODIFIED
 RUBBER POLYMER AQUEOUS DISPERSION

【中文】

本發明係關於一種水性聚合物分散體，其包含：

a) 一包含接枝橡膠聚合物顆粒之水性聚合物分散體，其中該顆粒係選自於天然或合成橡膠的橡膠聚合物；

b) 一含有第二聚合物的聚合物顆粒之水性聚合物分散體，其中該第二聚合物包含衍生自單體組成物b)的單體單元，其中該組成物b)包含：

b1) 一C₄至C₁₀線性或分枝醇之(甲基)丙烯酸酯或此等(甲基)丙烯酸酯之混合物，該(甲基)丙烯酸酯具有低於-30°C之T_{g_{b1}}；

b2) 選擇性，至少一種具有高於-30°C之T_{g_{b2}}的共單體；

其中該接枝橡膠聚合物顆粒係在水性分散體中由如上述定義的單體組成物b)之一部分接枝。

本發明亦涵蓋一種該分散體的特定製備方法、包含該分散體之黏著性組成物、該分散體於壓敏性黏著劑中之用途及所產生的黏著劑。

【英文】

The invention relates to an aqueous polymer dispersion which comprises:

a) an aqueous polymer dispersion comprising grafted rubber polymeric particles from rubber polymer being selected from natural or synthetic rubber,

b) an aqueous polymer dispersion with polymeric particles of a second polymer comprising monomeric units derived from a monomeric composition b) comprising:

b1) a (meth)acrylate of a linear or branched alcohol in C₄ to C₁₀ or a mixture of such (meth)acrylates, said (meth)acrylate having T_{g_{b1}} lower than -30°C,

b2) optionally, at least one comonomer having T_{g_{b2}} higher than -30°C,

with said grafted rubber polymeric particles being grafted in an aqueous dispersion by a part of said monomeric composition b) as defined above.

The invention covers also a specific process of preparation of said dispersion, an adhesive composition comprising said dispersion, the use of said dispersion in pressure sensitive adhesives and the resulting adhesive.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ ）圖。(無)

【本代表圖之符號簡單說明】：

(無)

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

(無)

申請專利範圍

雙面影印

1. 一種水性聚合物分散體，其特徵在於包含一下列之混合物：
 - a) 一包含接枝橡膠聚合物顆粒之水性聚合物分散體，其中該顆粒係選自於天然或合成橡膠的橡膠聚合物；
 - b) 一具有第二聚合物的聚合物顆粒之水性聚合物分散體，其中該第二聚合物包含衍生自單體組成物b)的單體單元，其中該組成物b)包含：
 - b1) 一C₄至C₁₀線性或分枝醇之(甲基)丙烯酸酯或此等(甲基)丙烯酸酯之混合物，該(甲基)丙烯酸酯具有低於-30℃之T_{gb1}；及
 - b2) 選擇性的至少一種具有高於-30℃之T_{gb2}的共單體；其中該接枝橡膠聚合物顆粒係在水性分散體中由如上述定義的單體組成物b)之一部分接枝。
2. 如請求項1之分散體，其中於該橡膠聚合物a)上的單體組成物b)之接枝部分的量為包含於接枝聚合物a)與聚合物b)二者中之單體組成物b)的總重量之25至50w/w%。
3. 如請求項1或2之分散體，其中該橡膠聚合物a)係天然橡膠。
4. 如請求項1或2之分散體，其中該橡膠聚合物a)係合成橡膠，且選自於聚異戊二烯、聚丁二烯、或其異戊二烯-

第 104139134 號專利申請案 申請專利範圍替換本 105 年 12 月 5 日

丁二烯共聚物、或來自異戊二烯或丁二烯之其它共聚物。

5. 如請求項1或2之分散體，其中該沒有接枝單體之橡膠聚合物a)相關於a)+b)的整體重量之重量比例顯示出為5至45%。
6. 如請求項1或2之分散體，其中該b1)係(甲基)丙烯酸丁酯。
7. 如請求項1或2之分散體，其中該b1)係(甲基)丙烯酸正丁酯。
8. 如請求項1或2之分散體，其中該b1)係選自於丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸2-辛酯、(甲基)丙烯酸異辛酯、(甲基)丙烯酸壬酯或(甲基)丙烯酸癸酯、或如上述定義的單體b1)之至少二種或至少三種的混合物。
9. 如請求項1或2之分散體，其中該聚合物b)包含衍生自選自於官能性及/或非官能性乙烯化不飽和單體的共單體b2)之單體單元。
10. 如請求項9之分散體，其中該官能性單體係選自於承載至少一個羧基(-CO₂H)、羥基(-OH)、乙醯乙醯氧基、胺或腈(-CN)官能基的單體，且該非官能性單體係選自於(甲基)丙烯酸的C₁至C₆酯、乙烯基芳香族單體、及乙烯醇與C₂至C₁₈羧酸之酯。
11. 如請求項10之分散體，其中該官能性單體係承載羧基或羥基的單體。

第 104139134 號專利申請案 申請專利範圍替換本 105 年 12 月 5 日

12. 如請求項9之分散體，其中該b2)於聚合物b)中的重量含量係0至30%。
13. 如請求項1或2之分散體，其中該聚合物b)係丙烯酸2-乙基己酯的同元聚合物。
14. 如請求項1之分散體，該單體組成物b)包含丙烯酸2-乙基己酯作為單體b1)及一選自於至少一種如請求項9或10的官能性或非官能性單體之共單體b2)，其中該作為單體b1)的丙烯酸2-乙基己酯相關於該單體組成物b)之重量含量係該單體組成物b)的70至99.9%，且該聚合物b)係作為單體b1)的丙烯酸2-乙基己酯與選自於至少一種如請求項9或10的官能性或非官能性單體之共單體b2)的共聚物，其中該作為單體b1)的丙烯酸2-乙基己酯相關於該聚合物b)之重量含量係70至99.9%。
15. 如請求項1或2之分散體，其中該共單體b2)係存在且係一選自於承載至少一個羧基的單體及/或承載至少一個羥基的單體之官能性單體。
16. 如請求項1或2之分散體，其中該b1)係選自於丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸2-辛酯或丙烯酸異辛酯、(甲基)丙烯酸壬酯或(甲基)丙烯酸癸酯。
17. 如請求項1或2之分散體，其中該b1)係丙烯酸正丁酯。
18. 如請求項1或2之分散體，其中該b1)係丙烯酸2-乙基己酯。
19. 一種製備如請求項1之水性聚合物分散體的方法，包含下列連續步驟：

i)藉由在一反應器中乳化聚合並連續固定的速率進料包含如請求項1的b1)與選擇性的b2)之單體b)預乳液，來製備一聚合物b)之水性分散體；

ii)在如下列定義的步驟iii)前及在該預乳液之連續進料期間，藉由以固定進料速率來進料一鹼性試劑水溶液，選擇性該進料持續最高至下列步驟iii)結束，或藉由一次加入該鹼性試劑的水溶液，來將該反應器的pH值調整成高於7；及

iii)當在該反應器中，該連續進料的單體b)預乳液量顯示出該預乳液的50至85w/w%之前置值時，則開始以固定進料速率逐漸加入如請求項1的橡膠聚合物a)之水性分散體，且將殘餘的單體b)預乳液維持在固定速率連續進料，其中該橡膠聚合物a)藉由該單體b)的接枝反應於其上產生化學修飾；

其中該乳化聚合及接枝反應係於不產生酸性分解產物之起始劑存在下進行。

20. 如請求項19之方法，其中該起始劑系統係選自於氧化還原起始劑系統或偶氮起始劑，其中該氧化還原起始劑系統由包括氫過氧化物之有機過氧化物及作用為該過氧化物之分解活化劑的還原劑構成。

21. 一種黏著性組成物，其特徵在於包含至少一種如請求項1或2或藉由如請求項19的方法所獲得之水性分散體。

22. 如請求項21之黏著性組成物，其係一種壓敏性黏著劑(PSA)組成物。

第 104139134 號專利申請案 申請專利範圍替換本 105 年 12 月 5 日

23. 如請求項21之黏著性組成物，其係一種含有如請求項15的水性分散體之二組分組成物，且該組成物更包含一選自於下列的交聯劑：對承載羥基的共單體b2)來說為聚異氰酸酯；或若該共單體b2)承載羧基時為聚氮丙啶類。
24. 一種製備黏著性組成物的方法，其特徵在於包括使用如請求項1或2或藉由如請求項19的方法所獲得之水性分散體。
25. 如請求項24之方法，其中該組成物係一種壓敏性黏著性組成物(PSA)。
26. 如請求項24之方法，其係關於一種用於標貼、包裝、組合、建設及醫學應用的壓敏性黏著劑(PSA)。
27. 如請求項26之方法，其中該黏著劑係以膠帶、黏著性塑膠膜、黏著性標籤、黏著噴劑之形式施用，或以塗佈機施用的任何其它黏著性塗佈物。
28. 如請求項24之方法，其中該黏著劑係施用在選自於下列的基材上：紙、硬紙板、包括膠合板及木粒板的木材、金屬、玻璃、包括塑膠膜之塑膠、複合物、紡織品、纖維、編織物及不織布料。
29. 如請求項28之方法，其中該金屬是鋁。
30. 如請求項24之方法，其係關於如請求項15的水性分散體之用途，其係使用在如請求項23之二組分可交聯黏著性組成物中。
31. 如請求項30之方法，其中該用途係使用於可移除及再放置型PSA黏著劑。

第 104139134 號專利申請案 申請專利範圍替換本 105 年 12 月 5 日

32. 一種黏著劑，其特徵在於其係產生自至少一種如請求項 1 或 2 或藉由如請求項 19 的方法所獲得之水性分散體。
33. 如請求項 32 之黏著劑，其係一種壓敏性黏著劑。
34. 如請求項 33 之黏著劑，其係一種呈膠帶或黏著性塑膠膜或標籤、貼紙、貼花或色帶紙或塑膠形式、或呈黏著噴劑形式、或呈黏著匣形式之壓敏性黏著劑。
35. 如請求項 33 之黏著劑，其係施用在選自於下列的基材上：紙、硬紙板、包括膠合板及木粒板的木材、金屬、玻璃、包括塑膠膜之塑膠、複合物、紡織品、纖維、編織物及不織布料。
36. 如請求項 35 之黏著劑，其中該金屬是鋁。