

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2002 - 384

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **08.05.2001**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **09.05.2000 03.05.2001**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **2000/567855 2001/848130**

(33) Země priority: **US US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **13.11.2002**
(Věstník č. 11/2002)

(86) PCT číslo: **PCT/US01/14740**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO01/085867**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 09 J 125/14

C 09 J 125/18

C 09 J 133/02

C 09 J 125/10

C 09 J 141/00

(71) Přihlašovatel:

ASHLAND INC., Columbus, OH, US;

(72) Původce:

Harvey Raymond Scott, Worthington, OH, US;
Richards Harvey J., Columbus, OH, US;

(74) Zástupce:

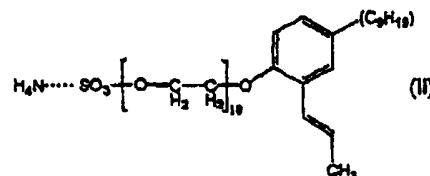
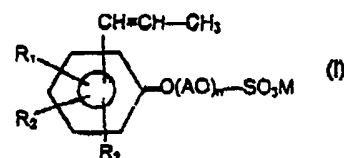
Matušková Martina Mgr., Mendlovo nám. 1a, Brno,
60300;

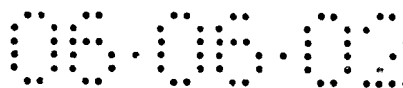
(54) Název přihlášky vynálezu:

**Adhezivum odolné vůči zakalení z latexové
emulze, citlivé na tlak a jeho výroba**

(57) Anotace:

Vodní adhezivum zbrzdňující zákal a citlivé na tlak (pressure sensitive adhesive - PSA) je vyrobeno z vodné latexové emulze, s průměrem velikosti průměrné částice podstatně nepřevyšujícím 100 nm, a emulgováno v přítomnosti emulgátoru tvořeného v zásadě sloučeninou vzorce I, kde je R_1 alkylová, alkenylová nebo aralkylová skupina tvořená 6 až 18 uhlíkovými atomy, R_2 je H nebo R_1 , R_3 je H nebo propenylová skupina, A je alkylenová skupina tvořená 2 až 4 uhlíkovými atomy, N je celé číslo od 1 do 200 a M je alkalický kov, amonný ion nebo alkanolaminový kation. Emulgátorem je s výhodou sloučenina vzorce II. Výhodná vodná latexová emulze je připravena ze směsi monomerů tvořené v zásadě alespoň jedním alkyakrylátem, který má alespoň 4 uhlíkové atomy v alkylovém řetězci, alespoň jednou β -nenasycenou karboxylovou kyselinou nebo jejím odpovídajícím anhydridem a alespoň jedním styrenickým monomerem a má průměr velikosti průměrné částice menší nebo rovnou 100 nm.





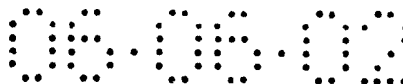
Adhezivum odolné vůči zakalení z latexové emulze, citlivé na tlak a jeho výroba

Oblast techniky

Tento vynález se týká na tlak citlivých adheziv založených na vodných latexových emulzích a způsobů přípravy těchto adheziv. Na tlak citlivá adheziva připravená podle tohoto vynálezu mají průměr velikosti průměrné částice menší nebo rovnu 100 nm a úzkou distribuci velikosti částic. Tato na tlak citlivá adheziva jsou vhodná zejména pro aplikace, u kterých je potřeba, aby na tlak citlivá adheziva udržela adhezi mezi substrátem a povrchovým materiálem při vystavení postřiku nebo ponoření do horké vody. Navíc vykazují adheziva odolnost vůči zakalování vody nebo "zákalu", což je často stanoveno zkouškou ponořením do studené nebo ledové vody. Adheze v přítomnosti horké vody je vyžadována u aplikací jako jsou etikety lahví, kde jsou lahve vystaveny postřiku horkou vodou při jejich umývání. Obecně je odolnost vůči zákalu žádaná všude, kde je na tlak citlivé adhezivum s transparentním povrchovým materiálem nebo substrátem vystaveno vodě nebo vysoké vlhkosti. Příkladem jsou štítky a nápisy na nákladních automobilech, vývěsních štítech a lahvích.

Dosavadní stav techniky

Způsoby, jak získat zákalu odolnou latexovou emulzi pro použití na adheziva citlivá na tlak, jsou uvedeny v dosavadním stavu techniky. Patenty U.S. 5 286 843 a 5 536 811 uvádí postup pro zlepšení zákaluodolnosti adheziv citlivých na tlak, obsahujících vodnou latexovou emulzi a ve vodě rozpustné ionty, odstraněním ve vodě rozpustných iontů a upravením pH alespoň na 6. Patenty uvádí, že ve vodě rozpustné ionty mohou být odstraněny mnoha technikami včetně centrifugace, dialýzy, srážení a deionizace na pryskyřičných iontoměničích. Výhodný způsob odstranění ve vodě rozpustných iontů je spojení vodné latexové emulze, uvedeného na tlak citlivého adheziva obsahujícího tuto vodnou emulzi nebo obou hmot s pryskyřičným iontoměničem.

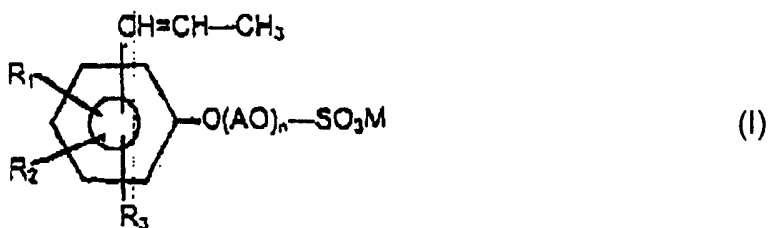


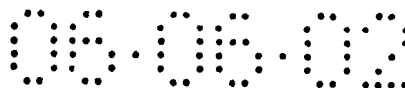
Mezinárodní přihláška WO 97/11996 uvádí způsob přípravy latexových emulzí odolných vůči zakalení v horké vodě, užitečných v kompozicích adheziv citlivých na tlak. Proces zahrnuje kopolymeraci monomerní směsi obsahující alespoň jeden ester alkylakrylátu a alkoholu obsahujícího alespoň 4 uhlíkové atomy, alespoň jeden polární ko-monomer a alespoň jeden částečně rozpustný ko-monomer v množství alespoň 7 % hmotn. Polymerace probíhá v přítomnosti alespoň jednoho neionogenní povrchově aktivní látky obsahující až asi 10 molů ethylenoxidu. Produkt polymerace je neutralizován za vzniku emulze s pH větším než 7 a s částicemi o průměru velikosti objemově průměrné částice až asi 165 nm. Následně po polymeraci může být přidán elektrolyt pro stabilizaci opacity filmu odlitého z emulze.

Mezinárodní přihláška WO 98/44064 uvádí přirozeně lepivá, na tlak citlivá adheziva připravená emulzní polymerací alespoň jedné monomerní směsi skládající se z alespoň jednoho alkylakrylátu, kde alkylová skupina má 4 až 12 uhlíkových atomů; alespoň jedné nenasycené karboxylové kyseliny obsahující od 3 do 5 uhlíkových atomů a jednoho styrenického monomeru; kde částice mají průměrný průměr 300 nm nebo méně. Tato publikace uvádí v příkladech 4D, 4E, 4F, 4G a 4H jednostupňovou přípravu vodných akrylových emulzí s průměrnou velikostí částic pohybující se od 245 nm do 139 nm. Každý z příkladů uvádí použití silanových síťovadel pro zlepšení odolnosti proti zakalení. Publikace uvádí výhodný způsob přípravy, který zajišťuje odolnost adheziv vůči zakalování vody a zahrnuje sekvenční polymeraci první a druhé dávky monomerů. Žádná z výše uvedených citací neuvádí adhezivum citlivé na tlak, které udržuje adhezi v prostředí horké vody a je odolné vůči zakalování vody.

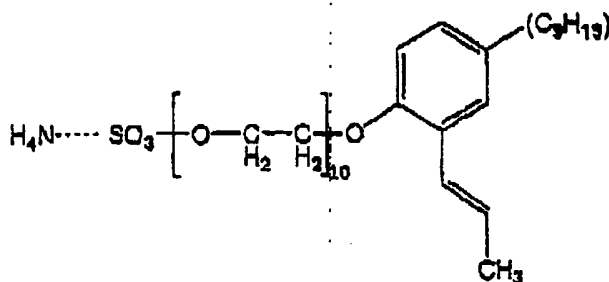
Podstata vynálezu

Vodné, zákal snižující, na tlak citlivé adhezivum (pressure sensitive adhesive - PSA), je vyrobeno z vodné latexové emulze, s průměrem velikosti průměrné částice podstatně nepřevyšující 100 nm, a emulgováno v přítomnosti emulgátoru tvořeného v zásadě:





Ve struktuře (I) je R_1 alkylová, alkenylová nebo aralkylová skupina tvořená 6 až 18 uhlíkovými atomy, R_2 je H nebo R_1 , R_3 je H nebo propenyl, A je alkylenová skupina tvořená 2 - 4 uhlíkovými atomy, N je celé číslo od 1 do 200 a M je alkalický kov, amonný ion nebo alkanolaminový kation. Emulgátor je s výhodou:



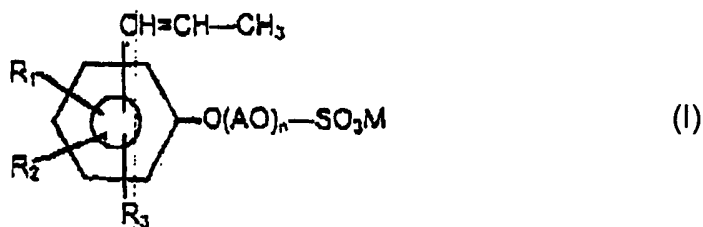
(II)

Výhodná vodná latexová emulze je připravena ze směsi monomerů tvořené v zásadě alespoň jedním alkylakrylátem, který má alespoň 4 uhlíkové atomy v alkylovém řetězci, alespoň jednou β -nenасыcenou karboxylovou kyselinou nebo jejím odpovídajícím anhydridem, a alespoň jedním styrenickým monomerem, a má průměr velikosti průměrné částice menší nebo rovnu 100 nm.

Na tlak citlivá adheziva podle tohoto vynálezu jsou účinná pro aplikace čistých štítků, označování filmů, atd. Vynalezená na tlak citlivá adheziva udržují adhezi a průhlednost (odolnost vůči zakalení vody), jsou-li ponořena do vařící vody po dobu 10 minut. Vynalezené PSA rovněž vykazuje dobré smáčení.

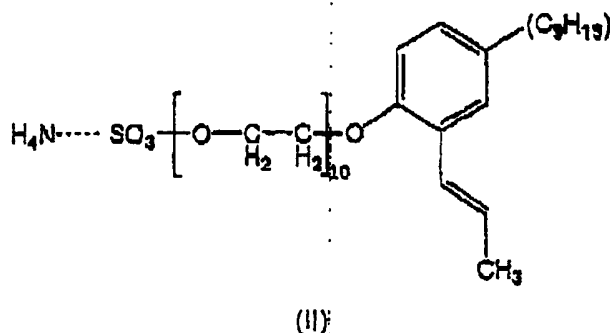
Polymerace je prováděna za přítomnosti reaktivního emulgátoru nebo povrchově aktivní látky, jak je popsáno níže. Je použit redoxní systém iniciace pomocí volných radikálů v množství dostatečném k zapříčinění polymerace monomerů s volnými radikály. Jakmile je polymerace dokončena, může být žádoucí upravit pH latexové emulze za účelem zvýšení její stability. Mohou být přítomny další složky běžně používané při přípravě vodných latexových emulzí, jako pufrы, přenašeče řetězce a podobně. O obecné technologii latexů je pojednáno v Encyklopedia of Technology od Kirk-Othmer (4. vydání), svazek 15, str. 51 - 65; která je zde začleněna formou odkazu. Kromě latexové emulze může na tlak citlivé adhezivum obsahovat také další součásti jako biocidy, smáčedla, odpěňovače, přísady ke zlepšení lepivosti atd.

Reaktivní povrchově aktivní látka nebo emulgátor se skládá v zásadě ze sloučeniny, kterou představuje následující obecná struktura:



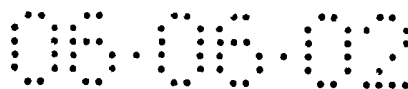
Ve vzorci I je R_1 alkylová, alkenylová nebo aralkylová skupina obsahující mezi 6 a 18 uhlíkovými atomy, R_2 je H nebo R_1 , R_3 je H nebo propenyl; A je alkylénová skupina se 2 až 4 uhlíkovými atomy. N je celé číslo od 1 do 200 a M je alkalický kov, amonný ion nebo alkanolaminový kation. Reaktivní emulgátor může být vyroben podle postupu popsaného v US Patentu č. 6 332 854, který je zde výslovně začleněn formou odkazu.

Emulgátor má s výhodou následující obecnou strukturu:



Tento výhodný emulgátor je komerčně dostupný od firmy Montello (Tulsa, Oklahoma) jako Hitenol BC-10, poly(oxy-1,2-ethandiyl)- α -sulfo- ω -[4-nonyl-2-(1-propenyl)fenoxoxy]-rozvětvené amonné soli; žlutohnědá viskózní kapalina, 97,0 % účinné hmoty, obsah chemicky vázané kyseliny sírové 8,70 - 9,70 %, pH = 6,5 - 8,5 (1% vodný roztok). Doplňková dvojná vazba je reaktivní při přípravě latexové emulze, pokud se použije mírně zvýšená teplota, větší množství redoxního katalyzátoru a pokud je přítomen hydrofilní monomer v monomerní směsi. Typicky je použito méně než 4 % hmotn. reaktivní povrchově aktivní látky, vztaženo na celkovou hmotnost latexu.

Zatímco pro formulaci nových PSA může být použit reaktivní emulgátor s různými latexovými emulzemi, výhodná latexová emulze je uvedena v přihlášce č. 09/290 159, podané 12.4. 1999. Monomery používané pro přípravu takových vod-



ných mřížek zahrnují alkylakryláty, β -nenasycené karboxylové kyseliny a jejich odpovídající anhydridy a styrenické monomery.

Alkylakryláty jsou alkylestery kyseliny akrylové nebo metakrylové a mají alespoň 4 uhlíkové atomy v alkylové části molekuly. Příkladem je butylakrylát, isobutylakrylát, heptylakrylát, oktylakrylát, isooktylakrylát, 2-ethylhexylakrylát a isodecylakrylát. Může být použit jeden alkylakrylát nebo směsi více než jednoho alkylakrylátu. Výhodný alkylakrylát je 2-ethylhexylakrylát. Alkylakrylátové monomery jsou v monomerní směsi přítomny v množství od asi 50 % hmotn. do asi 90 % hmotn., a s výhodou od asi 60 % hmotn. do asi 65 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost monomerní směsi.

Příkladem β -nenasycených karboxylových kyselin a jejich odpovídajících anhydridů používaných v tomto vynálezu je kyselina akrylová, metakrylová, maleinová, fumarová, itakonová, beta-karboxyethylakrylát a anhydrid kyseliny maleinové. Může být použita jedna β -nenasycená karboxylová kyselina, nebo její odpovídající anhydrid, a nebo jejich směsi. Výhodná karboxylová kyselina je beta-karboxyethylakrylát. β -nenasycené karboxylové kyseliny nebo jejich odpovídající anhydridy jsou v monomerní směsi přítomny v množstvích od asi 5 % hmotn. do asi 10 % hmotn., s výhodou od asi 6 % hmotn. do asi 8 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost monomerní směsi.

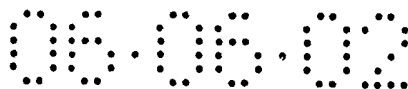
Příkladem styrenických monomerů používaných v tomto vynálezu je styren, terc.butylstyren, dimethylstyren a vinyltoluen. Výhodným monomerem je styren. Některý nebo všechny obsažené styrenové monomery mohou být nahrazeny tvrdým monomerem, tj. monomerem, který má $T_g > 30$ °C. Typickým tvrdým monomerem je mimo jiné methylmetakrylát (MMA), isobornylakrylát, vinylacetát a podobně. Styrenické monomery jsou v monomerní směsi přítomny v množství od asi 15 % hmotn. do asi 40 % hmotn., a s výhodou od asi 28 % hmotn. do asi 34 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost monomerní směsi.

Redoxní systém iniciace volnými radikály je používán k zapříčinění polymerace monomerů. Iniciátorem je peroxid nebo hydroperoxid, jako například terc.butylhydroperoxid. Redukční činidlo používané v redoxním systému je formaldehydsulfoxylát zinečnatý, formaldehydsulfoxylát sodný, kyselina askorbová, kyselina isoaskorbová, meta hydrogensířičitan sodný a podobně. Výhodný redoxní systém se skládá z terc.butylhydroperoxidu a formaldehydsulfoxylátu zinečnatého.



Vodné latexové emulze, které tvoří základ na tlak citlivých adheziv podle tohoto vynálezu, se připravují jednostupňovou syntézou s nebo bez reakčního zárodku v reakční nádobě před začátkem přísunu monomeru. Reakční teplota během přísunu monomeru se může pohybovat od asi 50 °C do asi 90 °C. Při výhodném způsobu přípravy vodné latexové preemulze jsou ve zvláštních nádobách připraveny vodný roztok iniciátoru a vodný roztok redukčního činidla. Reakční nádoba je naplněna deionizovanou vodou, aniontovou povrchově aktivní látkou a předem určeným množstvím iniciátoru. Směs je v reakční nádobě zahřívána za stálého míchání a do reakční nádoby je přidáno až 20 % hmotn. preemulze, s výhodou do asi 8 % hmotn. a ještě výhodněji 4 % hmotn., spolu s předem určeným množstvím redukčního činidla, aby vznikly reakční zárodky. U syntéz malých dávek, jako jsou syntézy v laboratoři, mohou být předem určená množství redukčního činidla, „počáteční zinková dávka“, přidány před počáteční dávkou preemulze. U syntéz větších objemů je výhodné přidání předem určeného množství redukčního činidla poté, co je do reakční nádoby přidána počáteční dávka preemulze. Po vytvoření reakčních jader je obsah reakční nádoby zahřát na požadovanou teplotu a preemulze, iniciátor a redukční činidlo jsou současně za stálého míchání odměřovány do reakční nádoby. Bylo zjištěno, že je výhodné smíchat preemulzi a iniciátor. Toho může být dosaženo spojením přívodních proudů preemulze a iniciátoru a průchodem spojeného proudu statickým mixérem, nebo prostě tak, že se oba přívodní proudy nechají sbíhat v běžném přívodním potrubí. Při dokončení přívodu preemulze je obsah reakční nádoby ochlazen a předem určená množství iniciátoru a redukčního činidla jsou za stálého míchání střídavě přidávána do reakční nádoby. Toto střídavé dávkování iniciátoru / redukčního činidla je s výhodou provedeno alespoň jednou. Jakmile je reakce dokončena, lze nastavit pH. pH vodné latexové emulze je s výhodou nastaveno na pH asi mezi 6 a 9, ještě lépe na pH od asi 6 do asi 7,5. Z důvodů efektivnosti a ekonomičnosti může být pro nastavení pH použit vodný roztok hydroxidu amonného. Jiné báze, které mohou být použity, zahrnují aminy, iminy, alkalické kovy, hydroxidy alkalických kovů, uhličitany atd.

Kromě vodných latexových emulzí obsahují kompozice na tlak citlivých adheziv s výhodou i biocidy, zvlhčovací činidla, odpěňovače atd. Příklady vhodných biocidů zahrnují Kathon LX, komerčně dostupný jako 1,5 % roztok od firmy Rohm & Haas, a Metatin 910, komerčně dostupný od firmy ACIMA. Příkladem vhodného zvlhčovacího činidla je Surfynol SE komerčně dostupný od firmy Air Products, poly-

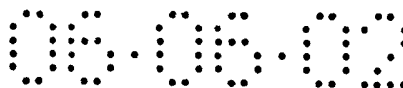


oly typu PLURONIC® komerčně dostupné od BASF Corp. apod. Příkladem odpěňovačů je Drewplus T-1201 a Drewplus 1-191 komerčně dostupné od firmy Ashland Speciality Chemical Company, a Rhodolin 6681 komerčně dostupný od firmy Rhodia.

Výše popsaná na tlak citlivá adheziva mohou být použita k přípravě předmětů jako jsou izolepy, nálepky, štítky, značkovací filmy apod. V typickém výrobku je na tlak citlivé adhezivum natřeno nebo jinak aplikováno na uvolňovací vrstvu jako je silikonovaný papír, vysušeno a nalaminováno k povrchovému materiálu. Nebo může být na tlak citlivé adhezivum nanášeno přímo na povrchový materiál. Příkladem povrchového materiálu je celulóza, kovové fólie, polykarbonáty, polyethylen, polypropylen, polyethylentereftalát a vinylové filmy.

Na tlak citlivá adheziva mají po ustálení pH na 6 až 8 typickou hodnotu viskozity od asi 1 000 do asi 20 000 centipoises (= od 1 Pa.s do 20 Pa.s). Na tlak citlivá adheziva vykazují reologické vlastnosti řádnosti ve smyku, které jim umožňují nátěr na filmy jinak obtížně natíratelné. K aplikaci na tlak citlivých adheziv mohou být použity konvenční způsoby nátěru. K těmto způsobům patří nanášení ponorem, drážkové lití pod tlakem, natírání se vzdušným stíračem, nátěr štětcem, potahování vytlačováním, natírání strojem s protiběžným válcem, potahování ždímacím válcem a podobně.

Zatímco byl vynález popsán s ohledem na výhodné použití, odborníkům z oboru je jasné, že mohou být provedeny různé změny a jeho prvky mohou být nahrazeny ekvivalenty, aniž by došlo k vybočení z rozsahu vynálezu. Navíc může být provedeno mnoho modifikací vynálezu pro přizpůsobení určité situaci nebo materiálu, aniž by došlo k vybočení z rozsahu vynálezu. Proto je tedy zamýšleno, že vynález nebude omezen na určité použití popsané jako nejlepší uvažovaný způsob provedení vynálezu, ale že vynález bude zahrnovat všechna použití spadající do rozsahu připojených nároků. V těchto aplikacích jsou všechny jednotky v metrické soustavě a veškerá množství a procenta jsou hmotnostní, pokud není uvedeno jinak. Rovněž veškeré zde zmiňované citace jsou zde výslovně začleněny formou odkazu.



Příklady provedení vynálezu

V příkladech byly použity následující postupy:

1. odlupovací zkouška při 180°: PSTC-1 (listopad 1975), Rada pro Lepicí pásky citlivé na tlak, Glenview, Ill. Výsledky této zkoušky jsou uvedeny v librách/palec pro 1 v proužku

2. smyková zkouška při 178°: Modifikovaný PSTC-7 s použitím 1x1x4 liber (listopad 1975), Rada pro Lepicí pásky citlivé na tlak. Výsledky této zkoušky jsou uvedeny v hodinách/500 g/0,25 palců² při 22°C.

3. zkouška lepivosti Polyken: Tato zkouška je prováděna na Polyken, Jr. Probe Tack Tester (zkušební sonda lepivosti) (Polyken je ochranná známka firmy Kendal), dodané firmou Testing Machines, Inc. (Amityville, New York), za následujících podmínek:

Sonda: 304 SS, průměr sondy 0,5 cm, s brusným zakončením, hrubost 280

Doba pobytu: 1 s

Kontaktní tlak sondy: 100 g/cm²

Rychlost odtahování sondy: 1 cm/s

Kruhové závaží: 20 g – tlak 100 g/cm² sondy o průměru 0,5 cm

Postup: Jeden palec čtvereční (6,45 cm²) polyesterového filmu MYLAR natřeného adhezivem je umístěn na horní stranu kruhového závaží tak, že otvor je zcela zakryt adhezivní plochou a tato sestava je umístěna na nosnou miskou závaží. Přístroj je aktivován a automaticky jsou prováděny sekvence přitlačení a odtažení sondy. Síla potřebná k uvolnění sondy z adhezivem natřeného filmu, měřená v g/cm², je odečítána z indikačního číselníku na přístroji.

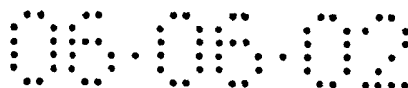
4. Chybový kód adheziva:

C = čistý, chyba adheziva

gh = ghosting (prosvítání)

PT = částečný přenos

TT = úplný přenos



Příklad 1

Typické složení vynálezu PSA je:

Tabulka 1

Složení Latexu 6448-79

Složka	% hmotn. vztaženo na latex
voda	51,80
hydrogenuhličitan sodný	0,10
Hitenol BC-10 *	1,12
70% tercbutylhydroperoxid	0,19
2-ethylhexylakrylát	32,27
styren	7,61
methylnetakrylát	3,81
β -karboxyethylakrylát	2,48
kyselina metakrylová	1,50
formaldehydsulfoxylan zinku	0,12

* Hitenol BC-10 jsou poly(oxy-1,2-ethandiyl)- α -sulfo- ω -[4-nonyl-2(1-propenyl)fenoxyl]-roztvětvené amoniové soli, žlutohnědá viskózní kapalina, 97,0 % aktivních látek, obsah chemicky vázané kyseliny sírové 8,70 - 9,70 %, pH = 6,5 - 8,5 (1% vodný roztok), dodává Montello, Tulsa, Oklahoma.

Typická syntéza je popsána níže.

Příprava preemulze:

Do 500 ml nádoby pro preemulzi vybavené turbínovým míchadlem byla naddávkována deionizovaná voda (64,8 g), NaHCO₃ (0,4 g), iniciátor 70% tercbutylhydroperoxid (t-BHP, 0,60 g) a polymerovatelná aniontová povrchově aktivní látka Hitenol BC-10 (3,6 g). Míchání bylo nastaveno na 400 ot/min. Do nádoby byl pomalu přidáván roztok monomeru tvořený β -karboxyethylakrylátem (β -CEA, 10,0 g), kyselinou metakrylovou (MAA, 2,0 g), methylnetakrylátem (MMA, 15,33 g), 2-ethylhexylakrylátem (2-EHA, 129,9 g) a styrenem (30,65 g). Míchání emulze pokračovalo po dobu 35 minut a poté byla preemulze přenesena do zásobníku dávkovacího čerpadlového systému pro případné dodání do polymerační reakční nádoby.



Příprava dávkovacího roztoku redukčního činidla

Byl připraven roztok formaldehydsulfoxylan zinku (ZFS, 0,35 g) v deionizované vodě (12,0 g) a přidán do zásobníku peristaltického čerpadla pro případné dodání do polymerační reakční nádoby.

Plnění reaktoru a polymerace

Do 500 ml reakční nádoby, vybavené turbínovým míchadlem, termočlánkem, ohřevným pláštěm, zařízením pro regulaci teploty, rozprašovačem N₂ a přívodem pro preemulzi a redukční činidlo, byla přidána deionizovaná voda (118,1 g) a polymerizovatelná aniontová povrchově aktivní látka Hitenol BC-10 (0,90 g). Bylo zahájeno rozprašování N₂, míchání nastaveno na 200 ot/min a ohřevný plášť byl zapnut. Když teplota dosáhla 60°C, rozprašování N₂ bylo vypnuto a 4 % (12 ml) preemulze bylo načerpáno do reakční nádoby. Když teplota dosáhla 70°C, byl přidán jeden přírůstek roztoku redukčního činidla ZFS (0,07 g) v deionizované vodě (5,0 g). Vytvoření průhledné modré disperze po několika minutách indikovalo, že polymerace byla zahájena. Zahřívání pokračovalo až do řízené teploty polymerace 80 °C, načež byly zahájeny přísuny preemulze a redukčního činidla ZFS. Rychlosti přidávání byly nastaveny tak, aby byly dodány během období 3 hodin při reakční teplotě 80°C. 10 minut po dokončení přísunů byl přidán další iniciátor (70% t-BHP, 0,075 g) v deionizované vodě (1,25 g), a po dalších 10 minutách reakční doby následovalo další redukční činidlo ZFS (0,03 g) v deionizované vodě (1,25 g). Reakce byla udržována při 80°C po další hodinu a poté bylo zahájeno chlazení. Když teplota dosáhla 50°C, byl přidán další iniciátor (70% BHP, 0,075 g) v deionizované vodě (1,25 g), po dalších 10 minutách reakční doby následovalo další redukční činidlo ZFS (0,03 g) v deionizované vodě (1,25 g). Chlazení pokračovalo na teplotu < 30°C, při níž byl latex vyjmut.

Další směsi byly připravovány jako latex 6448-79 a byly hodnoceny jejich vlastnosti. Hodnocené směsi a zaznamenané výsledky jsou vyloženy níže:

Tabulka 2
série 6448-

% BOM	73	75	79	81	85	87	91	93	95	54 *
2-ethylhexylakrylát	58,6	58,6	69,15	69,15	65,55	68,36	73,71	72,51	72,51	60,37
styren	0	16,31	16,31	8,16	16,31	8,16	0	0	0	30,72
methylnetakrylát	32,62	16,31	8,16	16,31	8,16	16,31	16,31	16,31	16,31	-
β-karboxyethylakrylát	5,32	5,32	5,32	5,32	5,32	3,57	5,32	5,32	5,32	5,12
kyselina metakrylová	1,06	1,06	1,06	1,06	1,06	0	1,06	1,06	1,06	1,02
Hitenol BC-10	2,4	2,4	2,4	2,4	3,6	3,6	3,6	4,8	4,8	2,77
VÝSLEDKY TESTU										
smyk (1x1x4 libry)	144+	144+	102,6 cl	104 cf	87+	15,9 cf	11,5 cf	12,4 cf	35,7 cf	17,86
15 min. odlupování	2,3 cl	2,4 cl	2,2 cl	2,2 cl	2,3 cl	2,32 cl	1,9 cl	1,5 cl	1,5 cl	2,6 cl
24 hod odlupování	3,0 cl	3,5 cl	3,2 cl	3,1 cl	3,0 cl	2,9 cl	2,8 cl	2,4 cl	2,3 cl	3,9 cl
zkouška slepování	40	67	183	107	151	197	203	242	218	470
Polyken										
velikost částic (nm)	100	86,1	86	88	81,8	81,5	92	86,4	97,6	82,1
zakalení (dny) (ponoření do asi vody z vodovodu)	19+	16+	2	14 +	10+	6	7+	4+	3+	3+

* série 6497-54

cl = čistý

cf = chyba přilnavosti

+ = více než

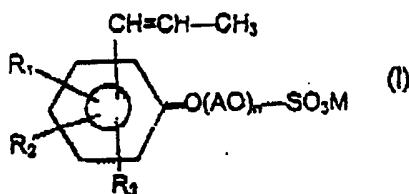


Výše uvedené tabelované výsledky demonstrují pozoruhodné vlastnosti přestavené vynálezem na tlak citlivého adheziva, který využívá vodnou latexovou emulzi na tlak citlivého adheziva, které využívá reaktivní emulgátor jako jediný emulgátor pro vytvoření latexové emulze. Přídavek nereaktivních emulgátorů, i když malé množství je tolerovatelné, zničí jinak vynikající funkce, které vykazuje vynález na tlak citlivého adheziva. Je rovněž třeba upozornit, že v testu 54 nebyl použit žádný tvrdý monomer (MMA), a přesto se zde ukázaly uvedené pozoruhodné vlastnosti.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Vodné, zákal snižující, na tlak citlivé adhezivum (PSA), **vyznačující se tím, že obsahuje:**

vodnou latexovou emulzi s průměrem velikosti průměrné částice v podstatě nepřevyšujícím 100 nm, a emulgovanou v přítomnosti emulgátoru sestávajícího v zásadě z:



kde R_1 je alkylová, alkenylová nebo aralkylová skupina obsahující 6 až 18 uhlíkových atomů,

R_2 je H nebo R_1 ,

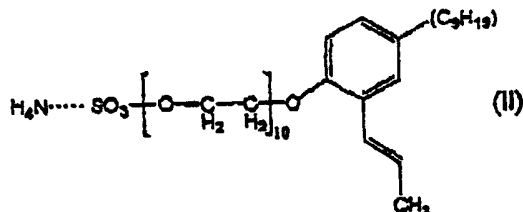
R_3 je H nebo propenylová skupina,

A je alkylenová skupina obsahující 2 až 4 uhlíkové atomy,

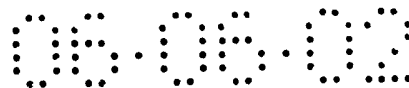
N je celé číslo od 1 do 200 a

M je alkalický kov, amonný ion nebo alkanolaminový kation.

2. Na tlak citlivé adhezivum podle nároku 1, **vyznačující se tím, že emulgátor představuje následující struktura:**



3. Na tlak citlivé adhezivum podle nároku 1, **vyznačující se tím, že latexová emulze je připravena ze směsi monomerů sestávající v zásadě z:**



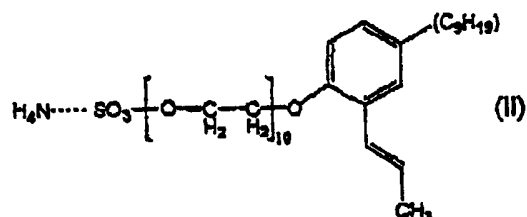
- a) alespoň jednoho alkylakrylátu, který má alespoň 4 uhlíkové atomy v alkylové skupině,
 - b) alespoň jedné β -nenasycené karboxylové kyseliny nebo jejího odpovídajícího anhydridu a
 - c) alespoň jednoho styrenického monomeru,
- v přítomnosti emulgátoru a redoxního systému iniciace pomocí volných radikálů.

4. Na tlak citlivé adhezivum podle nároku 3, **vyznačující se tím, že** alkylskupina alkylakrylátu, který má alespoň 4 uhlíkové atomy v alkylskupině, je jedna nebo více z následujících skupin: butylakrylát, 2-ethylhexylakrylát, heptylakrylát, oktylakrylát, isooktylakrylát, isobutylakrylát nebo isodecylakrylát.
5. Na tlak citlivé adhezivum podle nároku 3, **vyznačující se tím, že** β -nenasycená karboxylová kyselina nebo její odpovídající anhydrid je jedna nebo více z následujících sloučenin: kyselina akrylová, kyselina metakrylová, β -karboxyethylakrylát, kyselina maleinová, kyselina fumarová, kyselina itakonová nebo maleinanhydrid.
6. Na tlak citlivé adhezivum podle nároku 3, **vyznačující se tím, že** styrenický monomer je jedna nebo více z následujících sloučenin: styren, tercbutylstyren, dimethylstyren nebo vinyltoluen.
7. Na tlak citlivé adhezivum podle nároku 3, **vyznačující se tím, že** styrenický monomer je alespoň částečně nahrazen tvrdým monomerem s teplotou skelného přechodu větší než 30°C.
8. Na tlak citlivé adhezivum podle nároku 7, **vyznačující se tím, že** tvrdý monomer je jedna nebo více z následujících sloučenin: methylmetakrylát, isobornylakrylát a vinylacetát.
9. Na tlak citlivé adhezivum podle nároku 1, **vyznačující se tím, že** dále obsahuje smáčedlo.



10. Vodné, zákal snižující, na tlak citlivé adhezivum (PSA), **vyznačující se tím, že obsahuje:**

vodnou latexovou emulzi s průměrem velikosti průměrné částice v podstatě nepřevyšujícím 100 nm, a emulgovanou v přítomnosti emulgátoru sestávajícího v zásadě z:



kde latexová emulze je vyrobena ze směsi monomerů, která zahrnuje β -karboxyethylakrylát.

11. Na tlak citlivé adhezivum podle nároku 10, **vyznačující se tím, že směs monomerů sestává v zásadě z:**

- a) alespoň jednoho alkylakrylátu, který má alespoň 4 uhlíkové atomy v alkylové skupině,
 - b) alespoň jedné β -nenasycené karboxylové kyseliny nebo jí odpovídajícího anhydridu a
 - c) alespoň jednoho styrenického monomeru,
- v přítomnosti emulgátoru a redoxního systému iniciace pomocí volných radikálů.

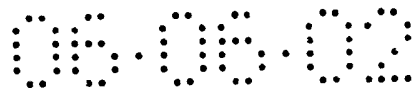
12. Na tlak citlivé adhezivum podle nároku 9, **vyznačující se tím, že** alkylskupina alkylakrylátu, který má alespoň 4 uhlíkové atomy v alkylskupině, je jedna nebo více z následujících sloučenin: butylakrylát, 2-ethylhexylakrylát, heptylakrylát, oktylakrylát, isooktylakrylát, isobutylakrylát nebo isodecylakrylát.

13. Na tlak citlivé adhezivum podle nároku 11, **vyznačující se tím, že** β -nenasycená karboxylová kyselina nebo její odpovídající anhydrid je jedna nebo více z následujících sloučenin: kyselina akrylová, kyselina metakrylová, β -



-karboxyethylakrylát, kyselina maleinová, kyselina fumarová, kyselina itakonová nebo maleinanhydrid.

14. Na tlak citlivé adhezivum podle nároku 11, **vyznačující se tím, že** styrenický monomer je jedna nebo více z následujících sloučenin: styren, tercbutylstyren, dimethylstyren nebo vinyltoluen.
15. Na tlak citlivé adhezivum podle nároku 11, **vyznačující se tím, že** styrenický monomer je alespoň částečně nahrazen tvrdým monomerem s teplotou skelného přechodu větší než 30°C.
16. Na tlak citlivé adhezivum podle nároku 15, **vyznačující se tím, že** tvrdý monomer je jedna nebo více z následujících sloučenin: methylmetakrylát, isobornylakrylát a vinylacetát.
17. Laminát **vyznačující se tím, že** obsahuje:
 - a) uvolňovací vrstvu,
 - b) povrchový materiál a
 - c) PSA podle nároku 1 mezi uvolňovací vrstvou a povrchovým materiálem k jejich slepení.
18. Laminát **vyznačující se tím, že** obsahuje:
 - a) uvolňovací vrstvu,
 - b) povrchový materiál a
 - c) PSA podle nároku 2 mezi uvolňovací vrstvou a povrchovým materiálem k jejich slepení.
19. Laminát **vyznačující se tím, že** obsahuje:
 - a) uvolňovací vrstvu,
 - b) povrchový materiál a
 - c) na tlak citlivé adhezivum podle nároku 3 mezi uvolňovací vrstvou a povrchovým materiálem k jejich slepení.



20. Laminát **vyznačující se tím, že** obsahuje:

- a) uvolňovací vrstvu,
- b) povrchový materiál a
- c) na tlak citlivé adhezivum podle nároku 4 mezi uvolňovací vrstvou a povrchovým materiálem k jejich slepení.

21. Laminát **vyznačující se tím, že** obsahuje:

- a) uvolňovací vrstvu,
- b) povrchový materiál a
- c) na tlak citlivé adhezivum podle nároku 5 mezi uvolňovací vrstvou a povrchovým materiálem k jejich slepení.

22. Laminát **vyznačující se tím, že** obsahuje:

- a) uvolňovací vrstvu,
- b) povrchový materiál a
- c) na tlak citlivé adhezivum podle nároku 6 mezi uvolňovací vrstvou a povrchovým materiálem k jejich slepení.

23. Laminát **vyznačující se tím, že** obsahuje:

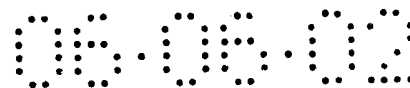
- a) uvolňovací vrstvu,
- b) povrchový materiál a
- c) na tlak citlivé adhezivum podle nároku 7 mezi uvolňovací vrstvou a povrchovým materiálem k jejich slepení.

24. Laminát **vyznačující se tím, že** obsahuje:

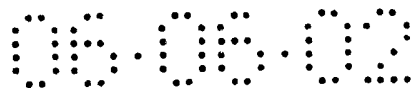
- a) uvolňovací vrstvu,
- b) povrchový materiál a
- c) na tlak citlivé adhezivum podle nároku 8 mezi uvolňovací vrstvou a povrchovým materiálem k jejich slepení.

25. Laminát **vyznačující se tím, že** obsahuje:

- a) uvolňovací vrstvu,
- b) povrchový materiál a



- c) na tlak citlivé adhezivum podle nároku 9 mezi uvolňovací vrstvou a povrchovým materiálem k jejich slepení.
26. Lepicí páska **vyznačující se tím, že** obsahuje:
stočenou roli povrchového materiálu, který má vnější a vnitřní stranu, přičemž vnitřní strana je potažena na tlak citlivým adhezivem podle nároku 1.
27. Lepicí páska **vyznačující se tím, že** obsahuje:
stočenou roli povrchového materiálu, který má vnější a vnitřní stranu, přičemž vnitřní strana je potažena na tlak citlivým adhezivem podle nároku 2.
28. Lepicí páska **vyznačující se tím, že** obsahuje:
stočenou roli povrchového materiálu, který má vnější a vnitřní stranu, přičemž vnitřní strana je potažena na tlak citlivým adhezivem podle nároku 3.
29. Lepicí páska **vyznačující se tím, že** obsahuje:
stočenou roli povrchového materiálu, který má vnější a vnitřní stranu, přičemž vnitřní strana je potažena na tlak citlivým adhezivem podle nároku 4.
30. Lepicí páska **vyznačující se tím, že** obsahuje:
stočenou roli povrchového materiálu, který má vnější a vnitřní stranu, přičemž vnitřní strana je potažena na tlak citlivým adhezivem podle nároku 5.
31. Lepicí páska **vyznačující se tím, že** obsahuje:
stočenou roli povrchového materiálu, který má vnější a vnitřní stranu, přičemž vnitřní strana je potažena na tlak citlivým adhezivem podle nároku 6.
32. Lepicí páska **vyznačující se tím, že** obsahuje:
stočenou roli povrchového materiálu, který má vnější a vnitřní stranu, přičemž vnitřní strana je potažena na tlak citlivým adhezivem podle nároku 7.
33. Lepicí páska **vyznačující se tím, že** obsahuje:



stočenou roli povrchového materiálu, který má vnější a vnitřní stranu, přičemž vnitřní strana je potažena na tlak citlivým adhezivem podle nároku 8.

34. Lepicí páska **vyznačující se tím, že** obsahuje:

stočenou roli povrchového materiálu, který má vnější a vnitřní stranu, přičemž vnitřní strana je potažena na tlak citlivým adhezivem podle nároku 9.