

203109

公告本

A4
C4

申請日期	81.10.21
案 號	8108406
類 別	D21H 21/6

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

一、發明名稱	中 文	可再製紙漿的壓感性黏著劑組成之改良
	英 文	IMPROVEMENTS IN REPULPABLE PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE COMPOSITIONS
二、發明人	姓 名	1. 威廉 F. 史克茲 2. 羅勃特 H. V. 漢
	籍 貫 (國籍)	美國
	住、居所	1. 美國加州·阿爾坦德納·東諾拉達廣場1708號 2. 美國加州阿爾卡迪亞·科尼爾道605號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商·亞佛瑞丹尼森股份有限公司
	籍 貫 (國籍)	美國
	住、居所 (事務所)	美國加州帕沙丹納·北奧蘭治林大道150號
	代表人 姓 名	羅勃特 G. 史庫勒勃格

經濟部中央標準局印製

裝

訂

線

五、發明說明 ()

相關申請案之交叉參考

本案為1991年11月27日提出申請的第799,555號申請案之部分連續案，該案又為1991年10月15日提出申請的第777,667號申請案之部分連續案。

發明之背景

本發明有關可作為感壓黏著劑之水-或鹼-可勻散性乳液聚合物系統。本發明之黏著劑提供一種配合環保之感壓黏著劑代用品，習知感壓黏著劑於再製紙漿時會妨礙乾淨紙的回收。

欲求標籤或膠帶構造能再製紙漿，對若干市場而言，黏著劑須為水可分散性或冷水可溶性；且供此等市場使用，須通過Tappi Useful Method 213(Tappi UM 213)“疊接黏著劑組成物之再製漿化性”(併述於此以供參考)。

採用熱水或鹼再製紙漿之其它市場，則接受不同的試驗。可通過Tappi Useful Method 204(Tappi UM 204)[乃一種脫墨與再度漿化試驗，併述於此以供參考]之產物，也可滿足升溫時以鹼再製紙漿的需求。

大多數以橡膠為主的丙烯酸黏著劑系統皆不可再漿化。於再漿化製程(纖維剪切)中，黏著劑易凝集，生成小球，業界俗稱“發黏”。發黏對紙質產生不良影響，且對循環紙之製程造成負面衝擊。

可採若干途徑去除黏著劑的發黏。其中一法係使用Silver之美國第3,691,140號專利案，Baker,等人之4,155,152，Howard之4,495,318和4,598,212，以及 Malliya 等人之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 ()

4,810,763 (各案併述於此以供參考)所述方法製備之水可勻散性黏著劑微球，並以適當的低塗膜重量施用。雖於再漿化程序中，黏著劑適當勻散於紙纖維內，但未由紙纖維上移除黏著劑。反而，黏著劑微球累積於紙纖維內，降低紙質，及限制紙纖維之可再漿化或再循環的次數。

商業上曾使用可供由纖維中完全去除黏著劑的，水溶性黏著劑系統。商業水溶性產物之典型缺點有(a)貯存期短(膠帶或標籤需於密封的塑膠袋內出售)；(b)潮濕及(或)熱老性能差；及(c)易滲入紙張面材(降低剝脫性能)。個別問題係與各產物之高度水敏感度有關。此等水溶性黏著劑和膠帶，例如，述於Peterson之美國第3,441,430號專利案，Blake之3,865,770，Larson之4,052,368，Blake之4,413,080，及也頒予Blake之4,569,960(各案皆併述於此，以供參考)。

因而，需提供一種可供一般標籤和膠帶構造用之黏著劑，其可供再漿化，對相對濕度不敏感，而供貯藏或用作標籤或膠帶之黏著劑時無需特別注意者。

發明之總論

依據本發明，提供一種黏著劑系統，其包括由下列各成分進行乳液聚合所生成的固有性質發黏的，水可勻散的感壓黏著劑：約55至約90wt%之非酸單體，主為烷基丙烯酸酯類，與約10至約20wt%之(丙烯酸與至少一種親油不飽和羧酸，較好丙烯酸與甲代丙烯酸之)混合物共聚合，而若干部分之聚合反應係於鏈轉移劑存在下進行。可再漿

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 ()

化的感壓黏著劑之玻璃轉變溫度係於約 -15 至 -50°C 之範圍，且較好於非離子與陰離子界面活性劑之混合物之存在下生成。

有用的可再漿化的感壓黏著劑聚合物可藉一步驟或乳液聚合，依序聚合，或摻合個別製妥的乳液聚合物而製備。以依序乳液聚合反應為佳。無論藉何種方法生成，乳液感壓黏著劑可與其它黏著劑聚合物摻混，俾控制滲出作用，而又未損失如藉 Tappi UM 204 所固定的，可再漿化性質。可使用增黏劑增進與基質，如卡紙板的黏合。聚合物之外部或內部交聯可用以增進內聚強度，及減少滲入多孔的紙基質內。預期依本發明生成之感壓組成物可通過 Tappi UM 204。黏著劑或黏著劑摻合物也通過 Tappi UM 213。

目前較佳的感壓黏著劑組成物係基於丙烯酸 2-乙基己酯，丙烯酸甲酯，乙酸乙烯酯，甲代丙烯酸，及丙烯酸之共聚物，其中，酸含量係占聚合物之約 10 至約 20wt%，而丙烯酸占總不飽和羧酸之約 30 至約 90wt%；且係由依序聚合反應生成，反應中，約 40 至 80% 單體於第一階段聚合，繼而加入其餘單體。依序聚合顯然可得黏合性，勻散性，與耐濕性間之最佳平衡。

用作可再漿化產物中之若干部分較佳的黏著劑聚合物，係於約占單體之 0.5 至 1.5wt% 之鏈轉移劑，較好正十二基硫醇存在下聚合。非必要地，可於聚合中，加入一內部交聯劑；或聚合後，加入一外部交聯劑，俾促進內聚強度

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 ()

，及減少紙張之滲出。

也可加入某種數量之其它乳液聚合物，減少滲出，因而使黏著劑可通過Tappi UM 213及(或)Tappi UM 204。

較好的可再製紙漿的、感壓黏著劑聚合物含有約55至約90wt%之其烷基含4至約8碳原子之烷基丙烯酸酯，約1至約15wt%之甲代丙烯酸，約5至19wt%之丙烯酸，0至約15wt%之乙酸乙烯酯，及0至約15wt%之丙烯酸甲酯；係於占單體由0至1.5wt%之正十二基硫醇，及占單體由約0至5wt%之乙酸鋁，作外部交聯劑及(或)內部交聯劑之存在下生成者。

目前較佳之可再漿化的感壓黏著劑組成物，為下列二者之混合物：約85.5wt%之依序聚合得之聚合物系統，含約60wt%丙烯酸2-乙基己酯，約12.5wt%乙酸乙烯酯，約12.5wt%丙烯酸甲酯，約13.5wt%丙烯酸，及約1.5wt%甲代丙烯酸；與約4.5wt%之共聚物摻合，共聚物含有約56.8wt%丙烯酸2-乙基己酯，約37.8wt%丙烯酸丁酯，約1.9wt%丙烯酸，約3.8wt%甲代丙烯酸，及約0.6wt%衣康酸；且以約10重量份之松香酯予以增黏。

黏著劑典型地塗成 $20 \sim 25 \text{ g/m}^2$ 之塗膜重量，並呈連續塗膜施於標籤或膠帶的背材或面材上。此種產物於水之作用下，有或無攪動，具有再度乳化或再度勻散的性質。

於鏈轉移劑，如，正十二基硫醇存在下，生成的黏著劑，如順丁烯二酸二丙烯酸酯，若通過Tappi OM 213及(或)，若加入於正十二基硫醇存在下生成的黏著劑時，可通過

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 ()

Tappi UM 213 及(或) UM 204, 則也可就此使用。

詳細說明

本發明有關可再製紙漿的紙質標籤和膠帶應用之, 水可勻散性, 固有性質發黏的、感壓黏著劑組成物。當此黏著劑用於可再漿化的標籤和膠帶紙料時, 可分散於冷水及(或)熱碱溶液(88℃或以上)內, 因而可回收不受黏著劑污染的紙質纖維。

本發明有用的感壓黏著劑係藉分批式(單步驟式)或依序式聚合反應, 或藉摻混各批次混合物而製備。藉DSC(示差掃描卡計)測量聚合物終產物或聚合物摻合物之玻璃轉變溫度, 係於約-15℃至-50℃之範圍。欲獲得再漿化性, 須限制若干數量聚合物之分子量。可藉使用下述聚合物作黏著劑聚合物或聚合物摻合物之一成分而達成: 一種於鏈轉移劑, 較好正十二基硫醇, 存在下生成的黏著劑聚合物, 而其使用濃度, 可得一種於勻散性、感壓黏著劑性能、耐潮濕性, 與滲出抗性具有良好平衡的、淨聚合物摻合物。

生成本發明之感壓黏著劑之乳液, 以重量百分率為基準, 含有總重由約55至約90wt%之一種或一種以上其烷基含4至約8碳原子之烷基丙烯酸酯類。有用的烷基丙烯酸酯類含: 丙烯酸正丁酯, 丙烯酸2-乙基己酯, 丙烯酸異辛酯等, 及其混合物。

也可有效使用其它改質性單體, 只要黏著劑終產物之玻璃轉變溫度保持於約-15℃至約-50℃之範圍即可。代表

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂

五、發明說明 ()

性之改質單體含：低級烷基丙烯酸酯類，如丙烯酸甲酯；
乙烯酯類，如乙酸乙烯酯，丁酸乙烯酯，丙酸乙烯酯，異
丁酸乙烯酯，戊酸乙烯酯，Versitic酸乙烯酯等；及不飽
和二元羧酸之二酯類，及其混合物，如順丁烯二酸二-2-
乙基己酯，反丁烯二酸二-2-乙基己酯，及反丁烯二酸二
丁酯等。

使用時，乙酸乙烯酯和丙烯酸甲酯可改進聚合物的親
水性，而丙烯酸甲酯進一步改良內聚強度。乙酸乙烯酯和
丙烯酸甲酯各別使用 0 至 15wt% 之濃度，較好為等量。

其它較佳的丙烯酸酯單體組合系統，使用丙烯酸 2-乙
基己酯與丙烯酸丁酯之混合物，前者對後者之較佳比為
3 : 1。

可再漿化聚合物之主要成分為丙烯酸與至少一種親油
不飽和羧酸（例如甲代丙烯酸和衣康酸等）之摻合物，而丙
烯酸對親油酸之比係由約 2 : 3 至約 7 : 1。聚合物之總
羧酸含量為 10 至約 20wt%。以丙烯酸與甲代丙烯酸之摻合
物為佳，其中，丙烯酸之存在濃度係占聚合物之約 5 至約
19wt%，而甲代丙烯酸之存在濃度係占聚合物之約 1 至約
15wt%。

文中使用之“親油”羧酸一詞，代表不飽和羧酸，其
比較丙烯酸更易油於乳液之單體油相者。

全體乳液聚合系統中，單體進行均聚合與共聚合。發
現親油不飽和羧酸，如甲代丙烯酸，不僅易溶於烷基丙烯
酸且與之共聚合，同時也可增進丙烯酸於此等單體內之溶

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 ()

解度，而促進丙烯酸與烷基丙烯酸酯之共聚合反應。

使用時，丙烯酸丁酯增添共聚物之僵度，甲代丙烯酸促進丙烯酸之共聚合反應，而丙烯酸增強與極性表面之黏著性。

本發明使用之乳液感壓黏著劑聚合物之全體或部分，係於鏈轉移劑存在下製備，後者之存在量係占單體之約0.5至約1.5wt%，較好約0.75至1.25wt%。較佳鏈轉移劑為正十二基硫醇，或三級十二基硫醇。

可再漿化乳液感壓黏著劑聚合物之製法係將初進料饋入聚合反應器內，此進料為水溶液，含有非離子界面活性劑，其較好為乙氧基化松香酸乳化劑，最好為每分子含46乙撐氧化物基之乙氧基化松香酸乳化劑。反應器之初進料內，加入小量分別於預乳液內製備的單體，內含陰離子界面活性劑，較好為每分子含約6乙撐氧化物單元之磺化乙氧基化壬酚，及一游離基團引發系統。目前較佳之非離子界面活性劑為Hercules製造發售的AR-150。目前較佳之陰離子界面活性劑為隆寶蘭公司製造的 Alipal Co-436。非離子界面活性劑之用量係占初反應器進料之約4至約8wt%，而陰離子界面活性劑濃度係占預乳液中之單體之約2.5至約5wt%。

反應係藉氧化還原起始，其餘預乳單體以增量方式加入其中，換言之，以間歇或連續方式加入歷一段時間。

如前所指，單體雖可以一次預乳液進料方式加入，但較好係依序加入。目前較佳之方式為：總單體之約40%至

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂

五、發明說明 ()

約80%以增量方式加入初進料內，並大體完全反應後，以增量方式將第二反應預乳液中之其餘單體加入反應器內。依序聚合反應獲得絕佳結果，其中第一單體進料含約15至20wt%羧酸，而第二單體進料含約10至25wt%羧酸。與任一特定進料內所用之酸量無關，淨可再漿化產物須含約10至約20wt%已聚合的羧酸，其中，丙烯酸之存在量係占羧酸之約30至約90wt%。

概略發現鏈轉移劑之用量，可於勻散性，黏著性能與耐濕性間提供一折衷，而鏈轉移劑之用量係與進料中之酸量成反比。相信：聚合物內羧酸之存在濃度高，可促進水勻散性，因此，聚合物之分子量較高。因而，可降低鏈轉移劑用量。羧酸濃度較低時，聚合物較不勻散，故需鏈轉移劑來降低分子量。因分子量降低，故聚合物滲入多孔紙面材之傾向增高。因而，對某些用途而言，須於單體內加入內部交聯劑，如順丁烯二酸二丙烯酸酯，或外部交聯劑，如乙酸鋁。藉外部交聯劑，可於聚合後出現交聯。交聯劑之用量至多占單體之約1 wt%，典型地，占單體之約0.2至約0.6wt%。

藉加入少於約10wt%之酸含量，改質丙烯酸酯聚合物，也可控制滲出作用。目前較佳的添加聚合物為外部製備的乳液聚合物。其使用濃度係占總聚合物之0至約40wt%。其中一種聚合物為丙烯酸2-乙基己酯與丙烯酸丁酯之共聚物，含有約2 wt%丙烯酸及約3 wt%甲代丙烯酸，而約0.6wt%衣康酸係由乳液聚合反應生成者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 ()

經由乳液聚合反應製備之水可勻散的，感壓黏著劑聚合物詳述如文。欲求滿意起見，組成物中之至少一種聚合物成分，須通過洗除篩選試驗。本試驗中，黏著劑以 $20 \sim 25 \text{ g/m}^2$ 塗膜重量塗至 2 密耳聚酯膜上，於 70°C 烘箱內乾燥 15 分鐘，冷卻至室溫，然後，於龍頭水下決定黏著劑是否轉成乳狀。若有，則黏著劑可勻散或再乳化，或由表面上洗下。也可藉下述方式確定：樣品置一燒杯水中，靜置樣品，觀察燒杯內水是否轉為乳狀。第三種篩選試驗係單純將數滴水置黏著劑表面上，將水摩擦入表面內。若水轉為乳狀，則黏著劑可能可勻散。

下列實例及對照例係供示例說明本發明。就表 IV 而言，“E”代表本發明之代表例；“C”代表對照例；未通過勻散性標準之調配劑；含洗除（“W0”）篩選試驗。最終可再漿化性之需求代表通過 Tappi UM 213 及（或）UM 204。可用作感壓黏著劑之要求為通過，或至少邊際通過，卡紙板黏著（“CA”）試驗；此試驗係以人工回路黏著於再製的卡紙板。就表 IV 而言，“EHA”代表丙烯酸 2-乙基己酯，“BA”代表丙烯酸丁酯，“VA”代表乙酸乙烯酯，“MA”代表丙烯酸甲酯，“MAA”代表甲代丙烯酸，“AA”代表丙烯酸，“DAM”代表順丁烯二酸二烯丙酯，“DDM”代表正十二基硫醇，“A”代表單一增量式加成聚合，“S”代表依序二步驟式增量加成聚合，而“B”代表兩種個別“A”型聚合物之摻合物。就涉及依序聚合反應或摻合物之實例或對照例而言，（“a”）表示第一步驟預乳液單體加

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明()

成組成物或摻合物之第一聚合物，而(“b”)表示第二步驟預乳液單體加成組合物或摻合物之第二聚合物。AR-150是Hercules生產的非離子乙氧基化松香酸乳化劑，每分子含約46乙撐氧化物單元。Alipal CO-436為隆寶蘭公司製造發售，乃一種磺化乙氧基化壬酚，每分子含6乙撐氧化物單元。Triton X-100為具HLB值13.5之辛基苯氧基聚乙氧基乙醇非離子界面活性劑；而Triton X-165為具HLB值15.8之非離子辛基苯氧基聚乙氧基乙醇，皆為永備電石公司出品。Vinol(今名為AIRVOL 203)乃空氣產品公司之聚乙烯醇保護性膠體。至於性態，“F”表示失敗，“P”表示通過，“M”表示邊際。50# EDP表示每令重50磅之電子資料鹼加工紙。“W0”表示於前述三種試驗中之任一者或全體之組合中被洗除。“CA”表示手工試驗卡紙板之回路黏著性。“OB”表示隔夜滲出試驗，俾測定於50℃，黏著劑是否滲入50# EDP紙並於紙上產生一可見的污漬。“HH”表示高濕度，且於25℃暴於90%濕度歷一週，也會產生一可見的污漬。通過任何滲出試驗，表示無可目測的污漬。“Tappi”代表TAPPI UM 213及(或)204。

實例1~8和對照例1~5係關涉及單一步驟式聚合反應之組成物，其中於單一步驟中，聚合下示重量百分率的單體，其製法係將含Alipal CO 436作界面活性劑之預乳液，以所示濃度加入反應器內，器內含有呈下示數量之水，AR-150作界面活性劑，鐵乙撐二胺四乙酸，及過硫酸鉀之初進料。目前較佳的聚合程序涉及依序加入單體預乳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 ()

液，此乃實例 E-10 之特例，及實例 E-9 至 11 以及對照例 C-6 至 C-9 之通則。

反應容器內加入表 I 所示物料。

表 I

成 分	克
水	150
AR-150	40
FeEDTA ¹	0.1

¹FeEDTA——乙撐二胺四乙酸之鐵鹽。

混合物加熱至 70℃，及以過氧化氫處理半小時，繼以令其冷卻至 50℃，此時加入 3g K₂S₂O₈ 和 9g NaHCO₃。

分開製成具有如表 II 所示組成之一種預乳液。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 ()

表 II

成 分	% 單 體	克
水		255
Alipal CO 436 (60%)		40
$K_2S_2O_8$		2.4
2EHA	61	384
BA	20.3	128
MAA	12.2	76.8
AA	6.5	41.2
觸媒，三級丁基過氧氫 (t-BHP)		
鏈轉移劑，正十二基硫醇 (n-DDM)		7.2

也製成具有如表 III 所示組成之第二預乳液。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

竣

五、發明說明 ()

表 III

成 分	% 單 體	克
水		75
Alipal CO 436 (60%)		10
$K_2S_2O_8$		0.6
2EHA	58.2	96
BA	29.1	48
MAA	8.8	14.6
AA	3.9	6.4
t-BHP		0.6
n-DDM		1.8

50g第一預乳液饋入50℃之反應器內，差額以兩小時時間增量加入其中。第一預乳液之增量添加完成後，開始以一小時時間增量添加第二預乳液。所生成之聚合物之性質示於表IV實例10。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

表 IV

wt%							
E/C	EHA	BA	MAA	AA	DDM	模式	聚合物 %
E-1	60	20	12	8	0.50	A	100
E-2	60	20	12	8	1.00	A	100
E-3	60	20	12	8	1.50	A	100
C-1	60	30	6	4	0.00	A	100
C-2	60	30	6	4	0.25	A	100
E-4	60	30	6	4	0.25	A	100
E-5	60	30	6	4	0.50	A	100
E-6	60	30	6	4	0.50	A	100
E-7	60	20	8	12	1.50	A	100
E-8	60	30	4	6	0.50	A	100
C-3	60	30	6	4	0.50	A	100
C-4	60	30	6	4	0.25	A	100
C-5	60	30	6	4	0.50	A	100
E-9(a)	61.0	20.3	12.2	6.5	1.14	S	80
(b)	58.2	29.1	8.8	3.9	1.09	S	20

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 ()

E-10(a)	61.0	20.3	12.2	6.5	0.80	S	80
(b)	58.2	29.1	8.8	3.9	0.76	S	20
C-6(a)	61.0	20.3	12.2	6.5	0.57	S	80
(b)	58.2	29.1	8.8	3.9	0.54	S	20
C-7(a)	61.0	20.3	12.2	6.5	1.14	S	80
(b)	58.2	29.1	8.8	3.9	1.09	S	20
E-11(a)	61.0	20.3	12.2	6.5	1.14	S	80
(b)	58.2	29.1	8.8	3.9	1.09	S	20
C-8(a)	61.0	20.3	12.2	6.5	0.00	S	80
(b)	58.2	29.1	8.8	3.9	0.00	S	20
C-9(a)	61.0	20.3	12.2	6.5	0.00	S	80
(b)	58.2	29.1	8.8	3.9	2.18	S	20
C-10(a)	60	20	12	8	1.00	B	50
(b)	60	30	6	4	0.25	B	50
E-12(a)	60	20	12	8	1.00	B	85
(b)	60	30	6	4	0.25	B	15
E-13(a)	60	20	12	8	1.00	B	90
(b)	60	30	6	4	0.25	B	10
E-14(a)	60	20	12	8	1.00	B	95
(b)	60	30	6	4	0.25	B	5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 ()

表 IV (續)

預 乳 液					試 驗 結 果				
E/C	初界面活性劑	%	界面活性劑	%	WO	CA	OB	HW	TAPPI
E-1	AR-150	5.00	CO-436	3.75	M	P	P	P	F
E-2	AR-150	5.00	CO-436	3.75	P	P	P	P/M	P
E-3	AR-150	5.00	CO-436	2.52	P	P	P	F	P
C-1	AR-150	5.00	CO-436	2.75	F	-	P	-	-
C-2	AR-150	7.50	CO-436	2.52	M	-	P	-	-
E-4	AR-150	5.00	CO-436	2.52	M	P	P	P	M
E-5	AR-150	7.50	CO-436	3.75	M	M	P	F	M
E-6	AR-150	5.00	CO-436	2.52	P	P	P	F	P
E-7	AR-150	5.00	CO-436	3.75	P	P	F	F	P
E-8	AR-150	1.25	CO-436	3.50	P	P	P	F	P
C-3	Vinol	7.50	CO-436	2.25	F	-	-	-	-
C-4	Vinol	10.00	CO-436	3.00	M	-	F	-	-
C-5	Vinol	10.00	CO-436	3.00	M	-	F	-	-
E-9(a)	AR-150	5.00	CO-436	3.80	P	P	P	F	P
(b)	AR-150	5.00	CO-436	3.60					

五、發明說明 ()

E-10(a)	AR-150	5.00	CO-436	2.66	P	P	P	M	P
(b)	AR-150	5.00	CO-436	2.52					
C-6(a)	AR-150	5.00	CO-436	1.90	M	P	P	M+	F
(b)	AR-150	5.00	CO-436	1.80					
C-7(a)	Triton X165	5.00	CO-436	3.80	M	M	-	M	-
(b)	Triton X165	5.00	CO-436	3.60					
E-11(a)	Triton X165	5.00	CO-436	3.80	P	M	-	M	-
(b)	Triton X165	5.00	CO-436	3.60					
C-8(a)	None	0.00	CO-436	3.80	F	-	-	-	-
(b)	None	0.00	CO-436	3.60					
C-9(a)	None	0.00	CO-436	3.80	F	-	-	-	-
(b)	None	0.00	CO-436	3.60					
C-10(a)	AR-150	5.00	CO-436	3.75	-	P	P	P	F
(b)	AR-150	7.50	CO-436	2.52					
E-12(a)	AR-150	5.00	CO-436	3.75	-	M	P	P	P
(b)	AR-150	7.50	CO-436	2.52					
E-13(a)	AR-150	5.00	CO-436	3.75	-	M	P	F	P
(b)	AR-150	7.50	CO-436	2.52					
E-14(a)	AR-150	5.00	CO-436	3.75	-	M	P	F	P
(b)	AR-150	7.50	CO-436	2.52					

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 ()

鏈轉移劑含量也用以確保可再漿化性，同時維持黏著性能。鏈轉移劑過量導致聚合物之黏著性不良。鏈轉移劑太少量，導致黏著劑聚合物無法再度漿化。鏈轉移劑數量增加，導致聚合物分子量下降；相反地，鏈轉移劑之數量減少，導致聚合物之分子量增高。也可藉其它手段，例如改變聚合溫度，增減聚合物分子量，俾得適當勻散性。

發現最有效的正十二基硫醇數量，平均為約 1 % ± 0.5% 重量比，以單體總重為基準。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

表 V

實 例	E-15	E-16	E-17	E-18	E-19
依序聚合 單體	是	是	是	是	是
第一步驟/第二步驟比	2/3	2/3	2/3	2/3	2/3
第一步驟, wt%單體					
Z-ENA	60	60	60	60	72.4
VAc	12.5	12.5	12.5	12.5	13.7
MA	12.5	12.5	12.5	12.5	13.7
AA	11.25	11.25	11.25	11.25	
DAM	0	0	0	0	0.2
n-DDM	0	0	0	0	0.2
第二步驟, wt%單體					
Z-ENA	60	60	60	60	34.4
VAc	12.5	12.5	12.5	12.5	27.9
MA	12.5	12.5	12.5	12.5	27.9
AA	15	15	15	15	7.8
MAA	0	0	0	0	2.0
n-DDM	0.3	0.3	0.66	0.33	2.2
冷水洗除	良好	良好	良好	良好	良好
卡紙板黏著	良好	良好	良好	良好	良好
剪力500g wt%1/4Sin	71min	180min	142min	68min	14min
2密耳米勒膜	c/p	c/p	c/p		
2密耳米勒膜					
90% RH, 40℃		邊際	邊際	邊際	
TAPPI UM 204	通過	通過	通過	通過	通過
備註	rxn temp	rxn temp	rxn temp	rxn temp	rxn temp
	50-55℃	68-72℃	68-72℃	68-72℃	68-72℃
固體(%)	50				
黏度(cP)	7000				

rxn temp=聚合溫度

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

本發明之可再漿化感壓黏著劑為環保所接受，適用於多種紙襯或紙料，含郵政用紙，例如，郵票、標籤、信封等用紙。此等紙含碱加工紙，酸加工紙，預磷化-酸加工紙。

當此黏著劑與郵票用紙面紙料併用時，黏著劑將施於水溶性層上方，此水溶性層將使郵票面材可與黏著劑分開；而郵票的另一面上，提供可資辨認適當的貼上郵票的信封上之郵票所在之器件組，俾使自動銷戳機器可檢知該信封是否可自動銷戳，或須剔除而以人工銷戳。

辨認郵票的較佳手段為紙中所含的、或施於郵票上成一塗膜的原矽酸鋅(Taggant)。面材的下表面塗上一層水溶性層，因而徹底浸泡不超過30分鐘內，可將黏著劑由郵票面上分離供集郵之用。構造中之下一層是呈丙烯酸乳液而施用的，本發明之感壓黏著劑。

感壓黏著劑層係與由離型襯所提供的離型面，或與紙面材的相對面接觸。若離型係由面材的相對面所提供，則所用離型面須能接受銷戳油墨。

至於本發明之組成物，某些紙廠認為Tappi試驗太過嚴苛；無法通過Tappi試驗的組成物，仍可被視為可再漿化的黏著劑，只要該黏著劑不累積於回收的紙纖維紙漿內即可。

吾人研究期間發現大於20%總酸之丙烯酸乳液黏著劑為水可勻散性的，但本質上並不發黏。然而，藉由加入已知之增塑劑及增黏劑，可改進黏著性(卡紙板上的黏著回

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

路撕離)。唯此等黏著劑並無法耐受潮濕，會滲入50#EDP面材內。

酸濃度低於10%時，黏著劑之固有性質更發黏，且顯示良好的潮濕性能，換言之，於完全相同的貯藏條件下，並未滲出。唯此種系統由Tappi UM 213方法測知為無法再製紙漿的。

以聚合物比80:20至95:5摻混聚合物(於MAA/AA 20%和10%)所得產物，可邊際地通過Tappi UM 213，暴於高濕條件下，與卡紙板具有改良的回路黏著性，及改良的滲出性能。

未通過Tappi UM 213之個別聚合物，可能通過Tappi UM 204，可用於使用熱碱再製紙漿的市場，此等聚合物當與通過UM 213之聚合物摻混時，可能合併通過UM 213。

例如，前述依序聚合的E-8可通過Tappi 204，並於50#EDP紙上具有可接受的高濕抗滲出性。同理，聚合物E-10(a)與(b)呈80:20比之摻合物，當與聚合物〔56.8% (重量基準) 2-EHA, 37.9% BA, 2.8% MAA, 1.9% AA, 及0.6%衣康酸所組成，及於無鏈轉移劑存在下生成之聚合物(文中稱“聚合物B”)〕以80-20, 70-30和60-40之比例摻混時，可通過Tappi UM 204和於25℃之高濕滲出(50#EDP)試驗，且構成本發明之一部分。

例如，實例E-6之聚合物與聚合物B之某些摻合物，可得表VI所示結果。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

表 VI

紙	wt%	洗 除	老化一週 ^a
	E-16/聚合物B	(再製紙漿)	
50#EDP, 鹼加工處女紙漿白色	60/40	良好	攫取良好
密實的酸加工黃色, 預磷化	60/40	於40℃平平 於70℃良好	攫取良好
G/adfelter碱加工預磷化, 白色	60/40	於40℃不良	未留下攫取
^a 於90℃相對濕度, 40℃		於70℃平平	

本發明之目前較佳的組成物含有約85.5wt%依序聚合的聚合物E-18, 約4.5wt%聚合物B, 以約10wt% Aquatack 6025(Arixona 化學品公司製造的松香酯)。

產物於100°F及pH 8.5(此乃紙廠中極為溫和的造紙漿條件)全然可勻散。添加聚合物B, 可對抗於40℃及100%相對濕度時之滲出作用, 歷約2週; 而增黏劑可改善黏著性。使用等量的乙酸乙烯酯和丙烯酸甲酯, 可提供良好的卡紙板黏著性, 改良的再漿性, 與降低成本。

出人意外地, 摻混後之調配劑以 $Al(OH)_3$ $Ac\ 1/3H_3BO_3$ 作外部交聯, 可大為改善可再漿化性。即令邊際可再漿化的系統(例如80:20摻合物), 於交聯後也變成全然水可勻散性。

五、發明說明 ()

吾等發現經由依序聚合反應生成的黏著劑聚合物，比較個別製備或經摻混的，具有相同單體組成的，未經交聯的及經交聯的聚合物，本質上更黏。

經由將再漿化紙之基重增至每令60磅，或使用經塗層的可再漿化紙，例如每令55磅之紙料，如Rlpap公司出品之110號紙，則可減少滲出，暴於高濕下保有更高黏著劑。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：

可再製紙漿的壓感性黏著劑組成之

改良

一種水可勻散的、固有發黏的、感壓黏著劑，包括由約80wt%至90wt%單體及約20wt%至10wt%(丙烯酸與至少一種親油不飽和羧酸之)混合物，所生成之一種發黏的乳液聚合物；所述單體包括大部分至少於其烷基含4至約8碳原子之烷基丙烯酸酯；所述乳液聚合物係於陰離子及非離子界面活性劑存在下生成，俾提供具玻璃轉變溫度為-15至-50℃之一種聚合物。使用足量鏈轉移劑，提供一種乳液聚合物，其當塗覆於可再漿化之紙基質上時，將允許於TAPPI Useful Method 213及(或)204之條件下，回收實質不含黏著劑之紙纖維，及當暴露於高濕環境下時，對抗黏著劑性質之損失。

英文發明摘要(發明之名稱：

附註：本案已向 美 國(地區) 申請專利，申請日期：

1991.10.15.

1992.1.20.

案號：

07/777667

07/799555

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

1. 一種水可勻散的，固有性質發黏的，感壓黏著劑，包括由下列各成分所生成之一種發黏的乳液聚合物：約 55wt% 至 90wt% 之第一單體（此單體為其烷基含有 4 至約 8 碳原子之至少一種烷基丙烯酸酯）。約 10wt% 至 20wt% 之（丙烯酸與至少一種親油不飽和羧酸之）混合物，0 wt% 至約 15wt% 之至少一種乙烯酯，及 0 wt% 至約 15wt% 之丙烯酸甲酯；所述乳液聚合物係於陰離子和非離子界面活性劑存在下生成；所述聚合物之玻璃轉變溫度為約 -15 至約 -50℃，且係於足量鏈轉移劑存在下生成，因而提供一種乳液聚合物，其當塗覆於可再漿化的紙基質上時，可充分勻散，因而可回收大體不含黏著劑之紙纖維，且可通過 TAPPI Useful Method 204；所述黏著劑係可對抗黏著性之損失，及當暴露於高濕下時，對抗滲出者。
2. 如申請專利範圍第 1 項之感壓黏著劑，其中之丙烯酸之存在量係占聚合物之約 5 至約 19wt%，而親油不飽和羧酸之存在量係占聚合物之約 1 至約 15wt% 者。
3. 如申請專利範圍第 2 項之感壓黏著劑，其中之丙烯酸對親油不飽和羧酸之重量比為 2：3 至 7：1 者。
4. 如申請專利範圍第 1 項之感壓黏著劑，其中之親油不飽和羧酸為甲代丙烯酸。
5. 如申請專利範圍第 2 項之感壓黏著劑，其中之親油不飽和羧酸為甲代丙烯酸。
6. 如申請專利範圍第 3 項之感壓黏著劑，其中之親油不

六、申請專利範圍

飽和羧酸為甲代丙烯酸。

7. 如申請專利範圍第4項之感壓黏著劑，其中之親油不飽和羧酸為甲代丙烯酸。
8. 如申請專利範圍第4項之感壓黏著劑，其中之親油酸為甲代丙烯酸，其中之丙烯酸之存在量係占丙烯酸與甲代丙烯酸之混合物之約30至60wt%者。
9. 如申請專利範圍第1項之感壓黏著劑，其中之第一單體為丙烯酸丁酯與選自丙烯酸 2-乙基己酯，丙烯酸異辛酯與其混合物中之任一第一烷基丙烯酸酯之混合物。
10. 如申請專利範圍第2項之感壓黏著劑，其中之第一丙烯酸酯對丙烯酸丁酯之重量比為約3比1。
11. 如申請專利範圍第10項之感壓黏著劑，其中之第一單體為丙烯酸丁酯與選自丙烯酸 2-乙基己酯，丙烯酸異辛酯與其混合物中之任一第一烷基丙烯酸酯之混合物。
12. 如申請專利範圍第1項之感壓黏著劑，其中之非離子界面活性劑為乙氧基化松香酸。
13. 如申請專利範圍第1項之感壓黏著劑，其中之陰離子界面活性劑為硫酸化乙氧基化壬酚。
14. 如申請專利範圍第12項之感壓黏著劑，其中之陰離子界面活性劑為硫酸化乙氧基化壬酚。
15. 如申請專利範圍第1項之感壓黏著劑，其中之聚合物係經由依序聚合而生成者，係經由於含非離子界面活

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

性劑之預乳液內，加入含占總單體及陰離子界面活性劑約40至80wt%之第一單體預乳液，繼而加入含其餘單體差額及陰離子界面活性劑之單體預乳化劑。

16. 如申請專利範圍第10項之感壓黏著劑，其中之聚合物係於含非離子界面活性劑之水液介質內，依序聚合下列二者而生成者：含有占總單體之約80%及約20wt%之丙烯酸與親油不飽和羧酸之混合物的第一單體預乳液；繼而加入第二單體預乳液，其中含有其餘單體差額，及約10wt%之丙烯酸、親油不飽和羧酸及陰離子乳化劑之混合物。

17. 一種水可勻散的，固有性質發黏的、感壓黏著劑，包括由下列各成分生成之一種發黏性乳液聚合物：約80至90wt%之，選自丙烯酸異辛酯，丙烯酸2-乙基己酯及其混合物中之任一種第一烷基丙烯酸酯與丙烯酸丁酯所生成之混合物，及約20至10wt%之丙烯酸與甲代丙烯酸之混合物，其中之丙烯酸包括約30至60wt%之丙烯酸與甲代丙烯酸之混合物；所述乳液聚合物係於一種磺化乙氧基化壬酚陰離子界面活性劑及一種乙氧基化松香酸非離子界面活性劑存在下生成，俾提供一種具玻璃轉變溫度約-15至約-50℃之聚合物；且所述聚合物係於占單體由約0.5至約1.5wt%之鏈轉移劑存在下生成，俾提供一種乳液聚合物，其當塗覆於可再漿化的紙基質上時，可充分勻散，因而可於TAPPI Useful Method 204之條件下，回收大體不含黏著劑之紙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

纖維；所述黏著劑係當暴露於高濕條件下時可對抗黏著性之損失者。

18.如申請專利範圍第17項之感壓黏著劑，其中之第一烷基丙烯酸酯對丙烯酸丁酯之比為約3比1。

19.如申請專利範圍第17項之感壓黏著劑，其中之黏著劑係由各種聚合物之摻合物生成者。

20.如申請專利範圍第17項之感壓黏著劑，其中之感壓黏著劑係藉依序聚合而製備者，係經由將總單體之約80%加入含非離子界面活性劑之水液進料內，其中含有約20wt%之丙烯酸及甲代丙烯酸與陰離子界面活性劑之混合物；接著，於預乳液內加入占總單體之約20%，其中含有約10wt%之丙烯酸與甲代丙烯酸之混合物，於含陰離子界面活性劑之水溶液。

21.如申請專利範圍第17項之感壓黏著劑，其中之黏著劑聚合物含有約55至約65wt%之丙烯酸2-乙基己酯，約15至約25wt%之丙烯酸丁酯，約10至約15wt%之甲代丙烯酸，及約5至約8wt%之丙烯酸。

22.一種水可勻散的，固有性質發黏的、感壓黏著劑，包括由下列各成分生成之一種發黏性乳液聚合物：約80至90wt%之第一單體（此單體包括大部分之其烷基含有4至約8碳原子之至少一種烷基丙烯酸酯），及約20至約10wt%之第二單體，此乃丙烯酸與至少一種親油不飽和羧酸之混合物；所述乳液聚合物係於陰離子和非離子界面活性劑存在下生成，俾提供一種玻璃轉

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

六、申請專利範圍

變溫度為約-15至約-50℃之聚合物；且所述聚合物係於足量鏈轉移劑存在下生成，因而提供一種乳液聚合物，其當塗覆於可再漿化的紙基質上時，可充分勻散，因而可回收大體不含黏著劑之紙纖維，且可通過TAPPI Useful Method 204；所述黏著劑係可對抗黏著性之損失，及當暴露於高濕下時，對抗滲出者。

23. 一種水可勻散的，固有性質發黏的、感壓黏著劑，包括由下列各成分生成之一種發黏性乳液聚合物：約80至90wt%之，選自丙烯酸異辛酯，丙烯酸2-乙基己酯及其混合物中之第一烷基丙烯酸酯，與丙烯酸丁酯所生成之混合物，及約20至10wt%之丙烯酸與甲代丙烯酸之混合物，其中丙烯酸係占丙烯酸與甲代丙烯酸之混合物之約30至60wt%；所述乳液聚合物係於磺化乙氧基化壬酚陰離子界面活性劑，及乙氧基化松香酸非離子界面活性劑存在下生成，俾提供具玻璃轉變溫度約-15至約-50℃之聚合物；且所述聚合物係於占單體由0至約1.5wt%之鏈轉移劑存在下生成，俾提供一種乳液聚合物，其當塗覆於可再漿化的紙基質上時，可充分勻散，因而可於TAPPI Useful Method 204之條件下，回收大體不含黏著劑之紙纖維；所述黏著劑係當暴露於高濕條件下時可對抗黏著性之損失者。

- 24. 如申請專利範圍第23項之感壓黏著劑，其中之黏著劑係由聚合物之摻合物生成。

25. 一種水可勻散的，固有性質發黏的、感壓黏著劑，包

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

括60至80wt%之依序生成的聚合物之混合物〔所述聚合物係於十二基硫醇存在下，依序聚合第一單體混合物，及第二單體混合物而生成；第一單體混合物包括：以重量計，約60%丙烯酸2-乙基己酯，20.3%丙烯酸丁酯，約12.2%甲代丙烯酸，及約6.5%丙烯酸；第二單體混合物包括：約58.2%丙烯酸2-乙基己酯，29.1%丙烯酸丁酯，8.8%甲代丙烯酸，及3.9%丙烯酸〕摻混以40至20wt%之丙烯酸乳液聚合物〔以重量計，係由約56.8%丙烯酸2-乙基己酯，37.9%丙烯酸丁酯，約2.8%甲代丙烯酸，約1.9%丙烯酸，及約0.6%衣康酸生成〕；所述混合物至少可通過Tappi UM204，且於高濕條件下對滲出具有抗性。

26.一種感壓黏著劑，係經由依序乳液聚合物反應生成者，且含有約60wt%丙烯酸2-乙基己酯，約12.5wt%乙酸乙烯酯，約12.5wt%丙烯酸甲酯，約13.5wt%丙烯酸，及約1.5wt%甲代丙烯酸。

27.如申請專利範圍第1項之感壓黏著劑，其與正面數量之約40wt%之混合物〔含有一種包括至少一種烷基丙烯酸酯之共聚物〕及小於10wt%之丙烯酸與至少一種親油性羧酸之摻合物混合。

28.如申請專利範圍第26項之感壓黏著劑，其與正面數量之約40wt%之混合物〔含有一種包括至少一種烷基丙烯酸酯之共聚物〕及小於10wt%之丙烯酸與至少一種親油性羧酸之摻合物混合。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

- 29.如申請專利範圍第1項之感壓黏著劑，其中之混合物又含一種增黏劑。
- 30.如申請專利範圍第29項之感壓黏著劑，其中之增黏劑為松香酯。
- 31.如申請專利範圍第28項之感壓黏著劑，其中之混合物又含一種增黏劑。
- 32.如申請專利範圍第31項之感壓黏著劑，其中之增黏劑為松香酯。
- 33.一種水可勻散的，固有性質為感壓的黏著劑，包括：
- (a)約85.5wt%之一種聚合物，係經由依序乳液聚合反應生成者，且含有約60wt%丙烯酸2-乙基己酯，約12.5wt%乙酸乙烯酯，約12.5wt%丙烯酸甲酯，約13.5wt%丙烯酸，及約1.5wt%甲代丙烯酸；
 - (b)約4.5wt%之一種乳液聚合物，以重量計，含有約56.8%丙烯酸2-乙基己酯，37.8%丙烯酸丁酯，約2.8%甲代丙烯酸，約1.9%丙烯酸，及約0.6%衣康酸；及
 - (c)約10wt%之松香酯增黏劑；
- 所述黏著劑可對抗滲入紙中，且可通過TAPPI Useful Methed 204。
- 34.如申請專利範圍第1項之感壓黏著劑，係由選自鹼加工紙、酸加工紙，及預磷酸化酸加工紙中之任一種可再漿化紙之一表面所支載。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

- 35.如申請專利範圍第34項之感壓黏著劑，其中之黏著劑也與一離型面接觸。
- 36.如申請專利範圍第35項之感壓黏著劑，其中之離型面係由一離型襯所提供。
- 37.如申請專利範圍第35項之感壓黏著劑，其中之離型面係位在與支載感壓黏著劑之該側相對的紙襯側上。
- 38.如申請專利範圍第34項之感壓黏著劑，其中介於感壓黏著劑與可漿化層間會含一水溶性層，所述水溶性層允許於浸沒水中約30秒內，由感壓黏著劑上完整的移除可再漿化紙。
- 39.如申請專利範圍第33項之感壓黏著劑，係由選自鹼加工紙、酸加工紙，及預磷酸化酸加工紙中之任一種可再漿化紙之一表面所支載。
- 40.如申請專利範圍第39項之感壓黏著劑，其中之黏著劑也與一離型面接觸。
- 41.如申請專利範圍第40項之感壓黏著劑，其中之離型面係由一離型襯所提供。
- 42.如申請專利範圍第39項之感壓黏著劑，其中之離型面係位在與支載感壓黏著劑之該側相對的紙襯側上。
- 43.如申請專利範圍第39項之感壓黏著劑，其中介於感壓黏著劑與可漿化層間會含一水溶性層，所述水溶性層允許於浸沒水中約30秒內，由感壓黏著劑上完整的移除可再漿化紙。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線