



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I487722 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 06 月 11 日

(21)申請案號：098115484

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 05 月 11 日

(51)Int. Cl. : C08G18/08 (2006.01)

C08G18/48 (2006.01)

C08G18/75 (2006.01)

C08G18/22 (2006.01)

C08J5/18 (2006.01)

C09J7/02 (2006.01)

(30)優先權：2008/05/13 德國

10 2008 023 252.1

(71)申請人：特薩股份有限公司 (德國) TESA AG (DE)

德國

(72)發明人：修曼 烏維 SCHUENEMANN, UWE (DE)；威蘭德 柯斯丁 WEILAND, KIRSTIN (DE)；韓森 史凡 HANSEN, SVEN (DE)；波塞爾 艾絲達凡 POSSEL, ESTHER VON (DE)

(74)代理人：何金塗；王彥評

(56)參考文獻：

CN 1919891A

US 2005/0027091A1

審查人員：李志清

申請專利範圍項數：31 項 圖式數：0 共 40 頁

(54)名稱

用於製造化學交聯聚胺基甲酸酯薄膜之熱熔方法、載體層、壓感黏著層、功能層

HOTMELT PROCESS FOR PRODUCING A CHEMICALLY CROSSLINKED POLYURETHANE FILM, CARRIER LAYER, PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE LAYER AND FUNCTIONAL LAYER

(57)摘要

本發明揭示一種用於製造化學交聯聚胺基甲酸酯薄膜之方法，其包含以下步驟：A)化學地反應一種包含二或更多種多醇與一或多種多異氰酸酯之混合物，至少一種多醇或至少一種多異氰酸酯包含具有三或更多個官能基之分子，及異氰酸基總數對羥基總數之比例小於 1.0，而產生羥基官能化、可熔性反應產物，其在以下稱為羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物，B)將聚胺基甲酸酯熱熔預聚物與一或多種多異氰酸酯引入連續操作混合組件中，其中熔化物中之羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物與多異氰酸酯發生化學反應，C)在次步驟 B)開始之反應持續期間，將由混合組件得到之熔化物塗覆在前進薄板形式材料上或兩片前進薄板形式材料之間。

Process for producing a chemically crosslinked polyurethane film, comprising the following substeps: A) chemically reacting a mixture comprising two or more polyols with one or more polyisocyanates, at least one of the polyols or at least one of the polyisocyanates comprising molecules having a functionality of three or more, and the ratio of the total number of isocyanate groups to the total number of hydroxyl groups being less than 1.0, to give a hydroxyl-functionalized, meltable reaction product, referred to below as hydroxyl-functionalized polyurethane hotmelt prepolymer, B) introducing the polyurethane hotmelt prepolymer and one or more polyisocyanates into a continuously operating mixing assembly wherein a chemical reaction takes place of the hydroxyl-functionalized polyurethane hotmelt prepolymer in the melt with the polyisocyanates, c) coating the melt emerging from the mixing assembly onto an incoming web-form

material or between two incoming web-form materials, in the course of which the reaction started in substep B) continues.

公告本

103.7.18 修正 (本)

修正頁
(2014 年 7 月 18 日)

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98115484

C08G 18/08 (2006.01)

※申請日：98.5.11

C08G 18/48 (2006.01)

※IPC 分類：

C08G 18/25 (2006.01)

C08G 18/22 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用於製造化學交聯聚胺基甲酸酯薄膜之熱熔方法、載體層、壓感黏著層、功能層

C09J 7/02 (2006.01)

HOTMELT PROCESS FOR PRODUCING A CHEMICALLY
CROSSLINKED POLYURETHANE FILM, CARRIER LAYER,
PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE LAYER AND FUNCTIONAL
LAYER

二、中文發明摘要：

本發明揭示一種用於製造化學交聯聚胺基甲酸酯薄膜之方法，其包含以下次步驟：

- A) 化學地反應一種包含二或更多種多醇與一或多種多異氰酸酯之混合物，至少一種多醇或至少一種多異氰酸酯包含具有三或更多個官能基之分子，及異氰酸基總數對羥基總數之比例小於 1.0，而產生羥基官能化、可熔性反應產物，其在以下稱為羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物，
- B) 將聚胺基甲酸酯熱熔預聚物與一或多種多異氰酸酯引入連續操作混合組件中，其中熔化物中之羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物與多異氰酸酯發生化學反應，
- C) 在次步驟 B) 開始之反應持續期間，將由混合組件得到之熔化物塗覆在前進薄板形式材料上或兩片前進薄板形式材料之間。

三、英文發明摘要：

Process for producing a chemically crosslinked polyurethane film, comprising the following substeps:

- A) chemically reacting a mixture comprising two or more polyols with one or more polyisocyanates, at least one of the polyols or at least one of the polyisocyanates comprising molecules having a functionality of three or more, and the ratio of the total number of isocyanate groups to the total number of hydroxyl groups being less than 1.0, to give a hydroxyl-functionalized, meltable reaction product, referred to below as hydroxyl-functionalized polyurethane hotmelt prepolymer,
- B) introducing the polyurethane hotmelt prepolymer and one or more polyisocyanates into a continuously operating mixing assembly wherein a chemical reaction takes place of the hydroxyl-functionalized polyurethane hotmelt prepolymer in the melt with the polyisocyanates,
- C) coating the melt emerging from the mixing assembly onto an incoming web-form material or between two incoming web-form materials, in the course of which the reaction started in substep B) continues.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種用於連續地製造一種較佳地作為黏著膠帶中或自黏物件中一層之化學交聯聚胺基甲酸酯薄膜的熱熔方法。

【先前技術】

黏著膠帶可僅在其化學交聯長時間承受在黏著狀態對其作用之高剪切負載或任何其他永久性負載，例如剝除負載或尖端剪切負載，而且特別是在相當高之溫度時。由於全部層均受永久性負載影響，化學交聯必須對黏著膠帶之全部層發生。

為了在聚合物薄膜中，而且更特別是在作為黏著膠帶之層中得到化學交聯，現有多種已知技術。大部分技術係基於溶劑為主、交聯性塗料系統或反應性系統，即使未加入溶劑，其在室溫為液態、漿液狀或漿料狀。在室溫為液態、漿液狀或漿料狀之無溶劑反應性系統的情形，聚合物通常不形成直到塗覆操作期間，而在溶劑為主系統之情形，聚合物一般在塗覆操作前於溶液中以未交聯形式存在。

藉由塗覆聚合物於溶劑中之溶液，繼而蒸發溶劑而得到之聚合物薄膜可藉由例如在塗覆前短時間對聚合物於溶劑中之溶液摻合化學交聯劑而交聯。此類系統在室溫通常安定關於塗覆操作之要求為充分之時間。然後在溶劑蒸發期間於相當高溫之乾燥隧道中設定交聯反應，如此最終聚合物薄膜進行化學交聯。

然而溶劑為主技術具有其不適合製造厚塗層之基本缺

點，特別是在以經濟上可接受速度塗覆時。即使為約 100 至 150 微米之塗層厚度，其有因蒸發溶劑形成氣泡之增加及明顯情況，因此清楚之品質降低，進而排除作為黏著膠帶中一層之用途。即使是在製造較薄之塗層，塗覆速度大受蒸發溶劑之需求限制。此外溶劑為主塗覆操作如需要回收或焚燒溶劑之結果產生高操作成本。

未加入溶劑在室溫為液態、漿液狀或漿料狀之反應性系統同樣地可以多種方式交聯。許多週知之二成分聚胺基甲酸酯、環氧化物或聚矽氧為液態、無溶劑、交聯性反應性系統之典型實例。漿液狀成分為主黏著膠帶與黏著膠帶層敘述於例如 EP 0 259 094 B1 或 EP 0305 161 B1 號專利，其中聚合物合成或交聯係經光聚合達成。液態或漿料狀反應性系統係在例如 EP 0 894 841 B1 或 EP 1 095 993 B1 號專利中關於黏著膠帶層之製造而敘述。

使用所述型式之無溶劑反應性系統可製造薄與厚塗層，表示優於溶劑為主系統之重要優點。此外所述系統可調整黏彈性性質且以各種方式改變，如此經常可發展針對要求之特定外形精確地調整之客製黏著膠帶層。

然而在室溫為液態、漿液狀或漿料狀之物質具有在這些狀態無法將其捲起，或至少不具固定層厚度之缺點。僅固態聚合物薄膜可具固定層厚度而捲起。在室溫為液態之無溶劑系統的固化與化學反應之進展（即進行）有關。反應進展需要特定之等待時間。僅在薄膜之固化如所討論化學反應部分之充分高轉化程度的結果而發生時，其可將已塗覆在輔助片上之薄膜捲起。如此對此系統之塗覆速率施

加重大之限制。

聚合物合成及交聯係藉例如 UV 或 EBC 輻射而外部地引發之系統通常具有具一致均質性質之聚合物合成僅在輻射通過薄膜之全部厚度均勻地到達涉及聚合物合成之全部分子時發生的額外缺點。其經常並非如此，特別是高塗層厚度或充填填料之系統，如此則此薄膜具有不均質交聯聚合物網路。

爲了可得到高塗覆速度而對厚度無基本限制，現已建立熱熔塗覆操作，特別是擠壓操作。在此類操作中，其將在室溫爲可熔性固體之聚合物（熱熔物）於較高溫度之熔化狀態成形以形成薄膜，而且通常塗覆在輔助片上。捲繞可在冷卻因此固化後立刻發生。捲繞力不受化學反應之進展限制。在黏著膠帶部分，特別是例如敘述於 DE 10003318 A1 或 DE 10252088 A1 號專利之含苯乙烯嵌段共聚物壓感黏著劑係以此方式塗覆。

熱塑性聚胺基甲酸酯亦可在熱熔操作中處理。DE-A 2059570 號專利敘述例如非多孔性熱塑性聚胺基甲酸酯之連續單步驟製法。

由線形、OH 封端預聚物（起初製成中間物）製備可熱塑處理聚胺基甲酸酯敘述於例如 DE102005039933 號專利。此外 DE 22 48 382 C2 號專利敘述以多階段操作由 OH 封端預聚物製備熱塑性聚胺基甲酸酯。EP 0 135 111 B1 號專利敘述以多階段方法製備分支但可熱塑處理，因此不交聯之聚胺基甲酸酯。

雖然基於熱塑性或可熱塑處理聚合物之熱熔塗覆操作

不具有高完成塗覆速率及可製造厚塗層之優點，其導致聚合物薄膜不交聯，或至少無不當交聯，結果這些薄膜不適合作為其中高永久性負載力（特別是在相當高之溫度）為重要的之黏著膠帶層。

附帶使用三醇（其導致彈性物部分之交聯特性）之聚胺基甲酸酯彈性體之擠壓係由例如 DE-A 1964834 及 DE 23 02 564 C3 號專利得知。然而這些說明書敘述液態原料之反應，對應之缺點為在將此彈性體捲起之前，依反應之進展而定必須等待固化。

導致交聯聚合物薄膜之熱熔塗覆操作係由例如 DE 10 2004 044 086 A1 號專利得知。其中敘述一種用於製造壓感丙烯酸熱熔黏著劑為主黏著膠帶之方法，其中在擠壓器中之熔化狀態對其加入熱交聯劑。

其中所述方法之一個缺點為首先需要將壓感丙烯酸熱熔黏著劑在溶劑中聚合，繼而需要藉濃縮擠壓器去除此溶劑。進一步之缺點為聚丙烯酸之相當高分子量（重量平均 M_w ：300 000 至 1 500 000 克/莫耳）。高分子量需要高處理溫度，因此高操作成本，而且在擠壓操作之情形亦可能在機械及橫向方向導致不相同之聚合物性質。

【發明內容】

本發明之一個目的為提供一種可無溶劑且連續地製造化學交聯聚合物薄膜（因此不熔化）作為黏著膠帶中之層的方法，其意圖為在塗覆於輔助載體上後應不必事先等待在塗覆操作期間發生之反應方法的進展而可將薄膜捲起。

更特別是符合以下標準：選擇聚合物薄膜之化學基礎

使得其對黏彈性性質之設定提供大變化空間，因而可發展針對要求之多變、改變外形調整之客製黏著膠帶層。此方法應可製造不僅載體層及壓感黏著層，亦可製造功能層，例如底漆層。此方法應使得其不具有先行技藝之缺點，或至少不為相同之程度。較佳為整體操作（包括中間物之製備）應無溶劑地發生，因而完全地排除使用溶劑之意圖。此外交聯、非可熔性聚合物薄膜應在機械及橫向方向具有相同之性質。

此目的係藉一種申請專利範圍主項敘述之方法完成。申請專利範圍獨立項提供此方法之有利發展。

本發明因而提供一種後述用於製造化學交聯聚胺基甲酸酯薄膜之方法，其包含以下次步驟：

- A) 化學地反應一種包含二或更多種多醇與一或多種多異氰酸酯之混合物，至少一種多醇或至少一種多異氰酸酯包含具有三或更多個官能基之分子，及異氰酸基總數對羥基總數之比例小於 1.0，而產生羥基官能化、可熔性反應產物，其在以下稱為羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物，
- B) 將羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物與一或多種多異氰酸酯引入連續操作混合組件中，其中熔化物中之羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物與多異氰酸酯發生化學反應，
- C) 在次步驟 B) 開始之反應持續期間，將由混合組件得到之熔化物塗覆在前進薄板形式材料上

或兩片前進薄板形式材料之間。

次步驟 A) 為準備步驟。此次步驟中由液態或固態多醇、多異氰酸酯、（若需要則）及聚胺基甲酸酯原料發生反應而產生羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物。特別是此聚胺基甲酸酯熱熔預聚物為一種分支羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物。

【實施方式】

如熟悉此技藝者之術語所常用，具可熔性因此可熱塑處理能力之聚合物或預聚物在本說明書中稱為熱熔物。

聚胺基甲酸酯熱熔預聚物在本說明書中表示一種藉一種包含二或更多種多醇與一或多種多異氰酸酯之混合物的化學反應而得之反應產物，其在此反應結束時為固態，及在室溫具尺寸安定性使得其在室溫於已知混合組件中之處理未加入溶劑、稀釋劑或其他黏度降低添加劑則不可行。已知混合組件之實例包括捏合裝置、內部混合器、擠壓器、行星式輥壓器、行星式混合器、或溶化器。為了本說明書之目的，可熔性反應產物可僅加熱處理，其可為自外部施熱、加熱、或剪切。為了本說明書之目的，可熔性反應產物之典型處理溫度為 70℃ 至 160℃ 之間；其為至少 40℃。為了本說明書之目的，室溫為 20℃ 至 25℃ 之溫度範圍，理想地為 23℃。

為了本說明書之目的，在反應結束時，可熔性反應產物之具有使用流變計在正弦振盪剪切應力之振盪實驗中，以 23℃ 之溫度及 10 rad/秒之振盪頻率的板/板排列測量為至少 8000 Pas，較佳為至少 10 000 Pas 之複數黏度。在 70

℃ 及 10 rad/秒之頻率，複數黏度為至少 300 Pas，較佳為至少 500 Pas。

羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物已含分支位置。分支位置源自具三或更多個涉及羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物之化學構成的官能基之全部原子。與製造之預聚物鏈的長度相關，分支之程度係以確保此羥基官能化聚胺基甲酸酯預聚物之熔化力（換言之，不形成交聯結構）的方式調整。僅在預聚物中之分支位置部分超過特定程度（其計算或算術估計簡述於下）時膠凝定型-即形成交聯結構。

為了得到羥基官能化，涉及分支、可熱塑處理、羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物之分子構成的原料之異氰酸基總數對羥基總數之比例（以下簡稱為 NCO/OH 比例）必須小於 1.0。為了排除交聯結構，其必須不超過膠凝點。理論膠凝點可使用 P.J. Flory 之膠凝點方程式計算。在由低於化學計量之二醇及三醇與二異氰酸酯形成聚胺基甲酸酯的反應中，為了估計 NCO/OH 膠凝比例，源自 Flory 方程式之公式如下：

$$\left[\frac{\text{NCO}}{\text{OH}} \right]_{\text{膠凝}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{\frac{(\text{二醇}-\text{OH})}{(\text{三醇}-\text{OH})} + 1}}$$

如果實際比例為或高於 NCO/OH 膠凝比例則易形成交聯結構-換言之，膠凝定型。然而由於許多市售二醇及三醇亦包括一部分（其含量通常未定）單官能基分子，實務上

經常並非如此。結果此公式僅提供實際膠凝點可超越之 NCO/OH 比例估計標示。

此式中之二醇-OH 為源自二官能基多醇且涉及預聚物形成反應之羥基的總數。對應地，三醇-OH 為附著三官能基多醇且涉及預聚物形成反應之羥基的總數。其中例如完全由三官能基多醇與二異氰酸酯反應產生羥基官能化預聚物，則臨界 NCO/OH 比例為 0.5。高於此 NCO/OH 比例則易形成交聯結構，因此發生膠凝導致非可熔性預聚物。

為了確保羥基官能化聚胺基甲酸酯預聚物在室溫為固態，其必須確保結晶熔點或玻璃轉移溫度或兩者（若合適）高於室溫。其可經涉及形成反應產生羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物之多醇與多異氰酸酯的選擇及編纂，以多種方式實現。例如可使用在室溫為固態之結晶多醇，或者可使用高比例之短鏈多醇，其在與多異氰酸酯反應後導致預聚物結構內之高比例硬段。有利地，熱熔特性可藉由使涉及羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物之分子構成，而且相對莫耳質量小於或等於 1000 的分子比例數為至少 70%，較佳為至少 80%而達成。此比例數始終對應物質比例之量。

關於使用交聯聚胺基甲酸酯薄膜作為黏著膠帶中或自黏物件中之一層，現已發現特別有利之黏彈性性質（其可發展針對多變、改變外形精確地調整之客製黏著膠帶層）係藉由使形成之預聚物鏈長度最大而達成。其係藉由將涉及分支、可熱塑處理、羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物之分子構成的原料之異氰酸基總數對羥基總數之比例設

成大於 0.90 至小於 0.98 之間而完成。在此情形，所得預聚物之重量平均分子量為約 50 000 至 150 000 克/莫耳。其為一方面可得到如熱熔物之沒問題塗層（在所得薄膜中不產生在實際使用時破裂之不同機械方向與橫向方向性質），另一方面可設定對黏著膠帶應用有利之黏彈性性質的區域。

此外如果涉及形成分支、可熱塑處理、羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物之多醇中大於 70 重量%之重量比例為聚醚多醇，較佳為聚丙二醇，則得到特別有利之黏彈性性質。

關於使用交聯聚胺基甲酸酯薄膜作為黏著膠帶中或自黏物件中之一層，如果涉及分支、可熱塑處理、羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物之分子構成的官能基為三個或超過三個之分子比例數為至少 0.5%，較佳為至少 2.0%，則得到交聯聚胺基甲酸酯之有利交聯程度。

一般而言，聚胺基甲酸酯預聚物之製備為先行技藝，而且敘述於例如“Kunststoff-Handbuch, Polyurethane, Ed.: Guenter Oertel, 第三版，88-103, (1993)”。

次步驟 A 中用於製備分支、可熱塑處理、羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物之原料可均為已知多醇，例如聚醚多醇（特別是聚乙二醇或聚丙二醇）、聚酯多醇、聚碳酸酯多醇、聚丁二醇醚（聚四氫呋喃）、氫化與未氫化、羥基官能化聚丁二烯衍生物、氫化與未氫化、羥基官能化聚異戊二烯、羥基官能化聚異丁烯、羥基官能化聚烯烴、氫化與未氫化、羥基官能化烴。較佳多醇為聚丙二醇。至

於聚丙二醇，在二醇之情形及在三醇之情形的三官能基原料，其可使用環氧丙烷與二官能基原料為主之全部市售聚醚。其包括不僅習知地（即通常以鹼性觸媒（例如氫氧化鉀））製備之聚丙二醇，亦及藉 DMC（雙金屬氰化物）催化製備之特純聚丙二醇，而且其製備敘述於例如 US 5,712,216、US 5,693,584、WO 99/56874、WO 99/51661、WO 99/59719、WO 99/64152、US 5,952,261、WO 99/64493、及 WO 99/51657 號專利。DMC 催化聚丙二醇之一個特點為事實上大致達成在二醇之情形為確實兩個，或者在三醇之情形為確實三個「公稱」或理論官能基。在習知地製備聚丙二醇之情形，「真正」官能基始終稍低於理論量，特別是在聚丙二醇具有相當高分子量之情形。其成因為環氧丙烷形成烯丙醇之二次重組反應。此外為了得到對異氰酸酯之增加反應性，亦可使用包括共聚合形式環氧乙烷之全部聚丙二醇與三醇，如許多商業聚丙二醇之情形。

其他之異氰酸酯反應性化合物（例如聚醚胺）亦可涉及聚胺基甲酸酯熱熔預聚物之構成。

進一步原料可為鏈伸長劑，例如 1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、丙二醇、二丙二醇、1,4-環己烷二甲醇、氫醌二羥乙基醚、乙醇胺、N-苯基二乙醇胺、或間苯二胺。鏈伸長劑為低分子量、異氰酸基反應性、二官能基化合物。亦可使用交聯劑。交聯劑為官能基超過兩個之低分子量、異氰酸基反應性化合物。交聯劑之實例為甘油、三羥基丙烷、二乙醇胺、三乙醇胺、及/或 1,2,4-丁三醇。

同樣地可使用單官能基異氰酸基反應性化合物，例如單醇。其係作為鏈終止劑，因此可用以控制鏈長度。

在次步驟 A) 中，多異氰酸酯之選擇係由熱熔預聚物之指定性質引導，而且亦產生後續交聯薄膜。合適之實例包括異佛爾酮二異氰酸酯、伸丁基二異氰酸酯、二環己基甲烷 4,4'-二異氰酸酯、甲伸苯基二異氰酸酯、二苯基甲烷 4,4'-二異氰酸酯、與間四甲基二甲苯二異氰酸酯 (TMXDI、所述異氰酸酯之混合物、或由其化學地衍生之異氰酸酯（例如二聚、三聚或聚合型、例如含脲、脲二酮或異三聚氰酸基）。二聚型之一個實例為得自 Bayer 之 HDI 脲二酮 Desmodur N 3400[®]。三聚型之一個實例為同樣地得自 Bayer 之 HDI 異三聚氰酸酯 Desmodur N 3300[®]。較佳之多異氰酸酯為脂族與環脂族型。特佳為異佛爾酮二異氰酸酯。

為了加速多醇與多異氰酸酯或多異三聚氰酸酯之反應，其可使用熟悉此技藝者已知之全部觸媒，例如三級胺、有機鉍化合物或有機錫化合物等。觸媒之濃度適於使用之多異氰酸酯與多醇、及在混合物組件中之目標停留時間與混合物組件中之溫度。有利地，此濃度為所製造化學交聯聚胺基甲酸酯薄膜之 0.01 重量%至 0.5 重量%之間。

在一個可行之具體實施例中，得自次步驟 A) 之聚胺基甲酸酯熱熔預聚物包含進一步調配組分，例如填料、樹脂（特別是膠黏烴樹脂）、老化抑制劑（抗氧化劑）、光安定劑、UV 吸收劑、流變添加劑、及其他輔劑與添加劑。

可使用之填料包括強化填料（例如碳黑）及非強化填料（例如白堊或硫酸鋇）。進一步實例為滑石、雲母、發

煙矽石、矽酸鹽、氧化鋅、實心玻璃微粒、中空玻璃微粒、及/或全部種類之塑膠微粒。亦可使用所述物質之混合物。

使用抗氧化劑雖有利但非強制。合適之抗氧化劑包括例如立體位阻酚、氫醌衍生物、胺、有機硫化合物、與有機磷化合物。亦可視情況地使用光安定劑與 UV 吸收劑。使用之光安定劑包括例如 Gaechter 與 Müller 之 Taschenbuch der Kunststoff-Additive, Munich 1979、Kirk-Othmer (第三版) 23, 615 至 627、Encycl. Polym. Sci. Technol. 14, 125 至 148、及 Ullmann (第 4 版) 8, 21; 15, 529, 676 揭示者。

流變添加劑之實例為發煙矽石、頁矽酸鹽（膨土）、高分子量聚醯胺粉末、或蓖麻油衍生粉末。

額外使用塑性劑同樣可行，但是因其移動之強烈趨勢而應避免。

分支、可熱塑處理、羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物可分批地（例如在可加熱捏合裝置、行星式混合器或溶化器中）或連續地（例如在擠壓器中或藉二成分混合與計量單元）製備。分支、可熱塑處理、羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物之製備亦可在次步驟中發生，組合混合方法為可行的。為了無氣泡，其較佳為在低壓下混合。

次步驟 B 將次步驟 A)製備之可熱塑處理、羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物在混合組件中連續地混合於具一或多種官能基為至少兩個之多異氰酸酯的熔化物中，如此連續地化學反應。連續表示在混合期間，以均勻速率固定地將欲混合化合物供應至混合組件-即將其引入該混合組

件中，及其中進行產生交聯聚合物之漸進化學反應的混合物在另一處固定地且以均勻速率離開混合組件。因此在混合組件中，混合係藉固定、均勻流動方法或運輸方法完成。化合物在混合組件中自其引入至其以化學反應混合物形式離開之停留時間一般為 2 秒至 5 分鐘。

在經連續地處理化學反應因而形成之聚合物之分子構成中，多異氰酸酯之官能基及異氰酸基總數對羥基總數之比例係設定使得在反應結束後薄膜化學地交聯，因此不再為可熔性。其通常選擇 1.0 至 1.1 間之 NCO/OH 比例。已知大於 1.0 之 NCO/OH 比例（即 NCO 過量）經與實質上無所不在之周圍水分之反應導致聚合物鏈長度增加及/或交聯。更具體而言是在使用官能基或三或更多個之多異三聚氰酸酯時，其可選擇小於 1.0 之 NCO/OH 比例。合適之多異三聚氰酸酯為具至少兩個官能基之全部多異三聚氰酸酯。合適之多異氰酸酯包括例如次步驟 A) 之說明中指定之全部多異氰酸酯。

次步驟 A) 製備之熔化可熱塑處理、羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物、與一或多種官能基為至少兩個之多異氰酸酯的連續混合係在連續操作混合組件（較佳為擠壓器，更具體而言是雙螺絲擠壓器或行星式輥壓器，或可加熱二成分混合與計量單元）中發生。連續或不連續混合組件之串接排列同樣地合適。依照本發明，混合組件係設計成確保在混合組件中之短停留時間完全混合。添加次步驟 A) 製備之熔化可熱塑處理、羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物、及官能基為至少兩個之多異氰酸酯係在擠壓器中於

相同處或不同處（較佳為在未加壓區）發生。如果將官能基為至少兩個之多異氰酸酯以細微分割形式（例如氣溶膠或細滴）加入可熱塑處理、羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物，則為有利的。

在二成分混合與計量單元中，其將可熱塑處理、羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物加熱及在熔化狀態以溫度調節形式輸送作為成分 A，同時輸送官能基為至少兩個之多異氰酸酯作為成分 B。連續互混係在動態混合槽中，或者較佳為在靜態混合管中，或者以動態與靜態混合方法之組合發生。

視情況地在次步驟 B 中，在熔化物中次步驟 A 製備之可熱塑處理、羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物、與一或多種官能基為至少兩個之多異氰酸酯的連續互混期間，其可摻合進一步調配組分，例如填料、樹脂（特別是膠黏烴樹脂）、老化抑制劑（抗氧化劑）、光安定劑、UV 吸收劑、流變添加劑、及其他輔劑與添加劑。

產生交聯聚胺基甲酸酯之化學反應係在熔化物中之可熱塑處理、羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物、與一或多種官能基為至少兩個之多異氰酸酯的連續互混期間及之後連續地進行。不催化或以合適之觸媒適度催化使反應速率為充分低，如此熱塑處理仍可進行一段時間。依照次步驟 C，在此期間（通常為幾分鐘）必須將溫或熱化學反應混合物連續成形以形成薄膜。在成形操作後使薄膜冷卻至室溫，結果其無關化學交聯反應而立刻固化。即使是在室溫，交聯反應持續進行直到其結束。在室溫化學交聯反應

通常在一或兩週後結束。在反應結束後，所得聚合物之交聯狀態係使得聚合物不再可熔化。依照次步驟 C)，在熔化物之連續進展化學反應相期間，溫或熱化學反應混合物在次步驟 B)之連續混合操作後立刻連續成形（以產生在冷卻至室溫立刻固化且可捲起之薄膜）較佳為藉輥應用或藉擠壓模發生，但是亦可藉其他應用方法（例如缺角棒）發生。將成形薄膜連續地應用於前進薄板形式載體材料繼而捲起。前進薄板形式載體材料可為例如經抗黏處理薄膜或經抗黏處理紙。或者其可為預塗壓感黏著劑或功能層之材料，或者可為載體，或者可為所述薄板形式材料之任何所需組合。

令人驚奇地且熟悉此技藝者亦未預見，現已發現本發明之方法可在熱熔塗覆操作中以相當低之塗覆溫度製造一種化學交聯但卻為適合壓感黏著應用程度之流體的聚合物。適合壓感黏著應用程度之流體表示達成聚合物之機械變形所需應力（例如縱向延伸）在維持變形及朝極限值漸進地行進時隨時間經過降低。

由於預聚物特別地已含分支，此外擁有相當高之莫耳質量 - 否則在室溫不為固態 - 熟悉此技藝者更已預期在將多異氰酸酯計量至熔化物中之此預聚物後發生立刻膠凝，換言之在高於室溫之溫度，因此立刻形成交聯結構且使其無法進一步互混，繼而發生塗覆及薄膜成形。其不發生之事實為熟悉此技藝者所未預見。

如熱熔塗覆操作之結果，由於薄膜之捲繞力與反應之進展或溶劑蒸發速率無關，而是僅與薄膜快速冷卻相關，

其可得到非常高之塗覆速度，代表經濟優點之事實。此外無加熱或加熱隧道之成本，亦無溶劑焚燒或溶劑回收之成本。由於在本發明之方法中預聚物亦可無溶劑地製備，其亦無溶劑焚燒或溶劑回收之成本。

本發明之方法無溶劑使其可原則上製造任意厚度之聚合物薄膜，而不因蒸發溶劑造成形成氣泡或泡沫。

因為持續摻合對分支、可熱塑處理、羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物產生化學交聯之多異三聚氰酸酯僅在將混合物成形以得到薄膜前短時間發生，其無需阻擋反應性基。因此無釋放阻擋劑之時間點，其可仍保留在薄膜中且可能破壞後續應用。

因為交聯並非藉輻射（例如 UV 或 EBC 輻射）外部地引發，即使是在製造之薄膜非常厚時或在薄膜含相當大量之填料時，仍得到具一致均質性質之聚合物構成。填料在次步驟 A) 中及次步驟 B) 中均可以相當大之量（例如 50% 或更大）併入。

相較於許多其他之可熱塑處理聚合物，關於可熱塑處理、羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物通常具有低重量平均分子量之事實，其可在相當低之溫度熱塑處理及熔化。在熔化物成形以形成薄膜期間或之後，薄膜之機械與橫向方向通常無黏結相關差異。

令人驚奇地且熟悉此技藝者亦未預見，熱熔預聚物之分支可使交聯聚合物結構同時具流體部分而製造。此類聚合物結構導致黏著膠帶段為了得到結合高剪切強度之高黏結強度之目的所需之黏彈性性質類別。已知為了增加對欲

黏結基板之黏附性始終需要特定程度之黏性流動。此外爲了可承受剪切應力則需要特定程度之彈性回復力（內聚力），特別是在熱條件下。有利之壓感黏著性質不僅在壓感黏著層具對應之黏彈性設計時，亦在將其塗布於黏著膠帶之其他層（例如載體層或底塗層）時可得到。相對地，不分支熱熔預聚物在交聯後導致具有特定彈性特性而無明顯流體部分之聚合物結構、或具有非常高程度之流體部分與非常低程度之彈性部分的聚合物結構。適合壓感黏著應用之程度以此方式不當地完成。基板上彈性特性太高之聚合物的流動非常低，所以其發展之黏附力小。在將不分支熱熔預聚物交聯之處，結果僅爲些微或全無之非常低內聚力，因此具有極小之彈性特性。

即使僅有二官能基異氰酸酯，本發明方法製備之分支熱熔預聚物仍可有利交聯。

本發明之進一步優點爲在交聯相期間將薄膜化學地、反應性地附著黏著膠帶之其他層。其可能因爲在次步驟 C) 之成形期間及以後之特定時間，在連續進行反應期間仍有反應性 NCO 基存在於薄膜表面上。

以下實例意圖更詳細地敘述本發明，但不希望限制本發明。

以下之測試方法係用以提供所述方法製造之樣本的簡要特徵化：

凝膠滲透層析術 (GPC)

得自次步驟 A) 之分支、可熱塑處理、羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物係藉由以凝膠滲透層析術 (GPC) 測定

數量平均及重量平均分子量而特徵化。測量係在 Mainz 之 Polymer Standards Service 公司實行。

校正係以聚（甲基丙烯酸甲酯）通用地發生。測定係依照分析方法 AM 1005 完成。使用之溶離劑為 THF/0.1 體積 % 之三氟甲酸 (TFAc)。使用之預備管柱為 PSS-SDV，10 微米，ID 8.0 毫米×50 毫米，及使用之管柱為 PSS-SDV，10 微米線性，ID 8.0 毫米×300 毫米。TSP P 100 用於泵取。流速為 0.5 毫升/分鐘。樣品濃度為約 1.5 克/公升。注射系統為 TSP AS 3000。注射體積為 100 微升。測量係在 23°C 完成。偵測器為 Shodex RI 71。評估係使用 PSS-WinGPC Unity 程式，7.20 版進行。

用於測定複數黏度 (η^*) 之動態機械分析 (DMA)

得自次步驟 A) 之分支、可熱塑處理、羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物另外經由以動態機械分析 (DMA) 測定複數黏度而特徵化。

測量係以得自 Rheometric Scientific 公司之剪切應力控制流變計 DSR 200 N，在振盪實驗中以板/板排列之正弦振盪剪切應力完成。複數黏度係在 10 rad/秒之振盪頻率的一定溫度範圍測定。複數黏度 η^* 定義如下： $\eta^* = G^* / \omega$ (G^* = 複變剪切模數， ω = 角頻率)。

進一步定義如下： $G^* = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2}$ (G'' = 黏度模數 (損失模數)， G' = 彈性模數 (儲存模數))。

$G'' = \tau / \gamma \cdot \sin(\delta)$ (τ = 剪切應力， γ = 變形， δ = 相角度 = 剪切應力向量與變形向量間之相偏)。

$G' = \tau / \gamma \cdot \cos(\delta)$ (τ = 剪切應力， γ = 變形， δ = 相角度 = 剪切

應力向量與變形向量間之相偏)。

$$\omega = 2\pi \cdot f \quad (f = \text{頻率})。$$

測量之樣品厚度始終為 1 毫米。樣品直徑在各情形為 25 毫米。其以 3 牛頓之負載施加預備應力。對全部測量樣品之應力均為 2500 Pa。

應力/應變測試中拉伸性質之測定

將得自次步驟 C)之化學交聯聚胺基甲酸酯薄膜在室溫儲存 2 週，然後在機械方向（成形方向）及在橫向方向（在薄膜面對成形方向為 90° 角之方向）調查其應力/應變性質。

測量係依照 DIN EN ISO 527-1 至 3 以大小為 5A 之標準測試樣本及以 300 毫米/分鐘之測試速度完成。測量係由拉伸強度與附帶應變組成。拉伸強度為在將測試材料延伸時之最大測量力除以樣品之起初橫切面面積，及以單位牛頓/平方毫米報告。拉伸強度之延伸為在最大測量力下關於測試條之原始測量長度的長度變化，及以單位 % 報告。

鬆弛行為之測定

將得自次步驟 C)之化學交聯聚胺基甲酸酯薄膜在室溫儲存 2 週，然後在機械方向（成形方向）及在橫向方向（在薄膜面對成形方向為 90° 角之方向）調查其鬆弛行為。鬆弛行為之調查同樣地在基於 DIN EN ISO 527-1 至 3 之方法的應力/應變測試中，使用大小為 5A 之標準測試樣本完成。以 100 毫米/分鐘之測試速度將測試下材料在縱向方向基於測試條之原始長度延伸 50%。附帶張力係在到達 50% 延伸時測量。應力係定義為對樣品主體之拉伸力相對測量

長度內之起初橫切面面積。進一步維持 50%延伸。在 5 分鐘後再度測定應力。應力降低百分比為鬆弛：

鬆弛 = $100 \cdot (\text{起初應力} - \text{最終應力}) / \text{起初應力}$ 。

黏結強度

黏結強度係依照 PSTC-101 測定。依照此方法將測量之黏著條應用於基板（鋼），使用 2 公斤砝碼下壓兩次，然後藉拉伸測試機在界定條件下剝除。在各情形剝除角度均為 90°，剝除速度為 300 毫米/分鐘。剝除所需力為黏結強度，及以單位牛頓/公分報告。將測量之黏著條以 25 微米厚聚酯薄膜強化其反面。

剪切測試

剪切測試係依照測試規格 PSTC-107 發生。依照此方法將測量之黏著條應用於基板（鋼），使用 2 公斤砝碼下壓四次，然後暴露於固定剪切負載。測定之參數為保持力分鐘數。

在各情形黏結面積均為 13×20 毫米。此黏結面積上之剪切負載為 1 公斤。測量係在室溫 (23℃) 及 70℃ 完成。將測量之黏著條以 25 微米厚聚酯薄膜強化其反面。

按次步驟 A) 之分支、可熱塑處理、羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物係以得自 Molteni 公司之具溶解器攪拌器機構的客製可加熱及可抽取混合容器製造。在各情形持續約 2 小時之混合操作期間將混合物之溫度調整成 70℃ 至 100℃，而且為了將成分脫氣而施加真空。

在一些實驗之情形，在具可加熱靜態混合管與齒輪計量泵（輸送性能為最大約 2 公升/分鐘）之可加熱二成分混

合與計量單元中，及對於其他之實驗，在得自德國 Leistritz 公司之雙螺絲擠壓器（稱為 LSM 30/34）中，進行分支、可熱塑處理、羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物在熔化物中與一或多種具有至少兩個官能基之多異氰酸酯連續混合的連續化學反應。此組件係自外部電加熱至約 70℃ 至 90℃ 且經多個風扇空氣冷卻，及設計成在擠壓器之短停留時間確保預聚物與多異氰酸酯之有效互混。因此將雙螺絲擠壓器之混合螺絲排列成使得輸送元件與混合元件交錯。使用計量輔助器將各多異氰酸酯以合適之計量設備加入雙螺絲擠壓器之未加壓輸送區中。

在溫度為約 80℃，次步驟 B) 之化學反應混合物自雙螺絲擠壓器出現時（出口：直徑 5 毫米之環形模），依照次步驟 C) 將其成形為薄膜係藉在兩個前進雙面矽化 50 微米聚酯片間的下流二輥塗布器單元直接發生。在一些實驗之情形，將前進雙面矽化 50 微米聚酯片預塗厚度為 50 微米之得自 National Starch 公司的壓感聚丙烯酸酯黏著劑 Durotac 280-1753。因此在這些實驗中，將溫度為約 80℃ 之化學反應混合物塗覆在與其直接接觸之壓感聚丙烯酸酯黏著劑之間。進料速率係在 1 米/分鐘至 20 米/分鐘之間變動。在薄膜已冷卻因此固化後，立即再度移除前進雙面矽化聚酯片。如此則得到可捲繞薄膜。

在室溫儲存 2 週後再度將一些在未預塗壓感黏著劑之矽化聚酯上捲起之薄膜解開，及層合得自 National Starch 公司之壓感聚丙烯酸酯黏著劑 Durotac 280-1753，其以在矽化聚酯上厚度為 50 微米之已塗黏著劑的形式存在。層合係

無前處理而發生。壓感聚丙烯酸酯黏著劑之實驗用以測試在黏著膠帶中作為載體層或作為功能層之用途。

表 1 列出用於製造化學交聯聚胺基甲酸酯薄膜之基本材料，在各情形及商標名及製造者。所述原料均為自由地上市售。

商標名	化學基	數量平均 分子量 Mn (克/莫耳)	OH-或 NCO 數 (OH 毫莫耳/公斤或 NCO 毫莫耳/公斤)	製造者/ 供應者
Voranol P 400 ®	聚丙二醇，二醇	400	4643	Dow
Voranol 2000L ®	聚丙二醇，二醇	2000	989	Dow
Voranol CP 6055 ®	聚丙二醇，三醇	6000	491	Dow
MPDiol ®	2-甲基-1,3-丙二醇	90.12	22193	Lyondell
Lutensol AO7 ®	乙氧化 C ₁₃ C ₁₅ 氧法醇	520	1961	BASF
Vestanat IPDI ®	異佛爾酮二異氰酸酯	222.3	8998	Degussa
Desmodur N 3300 ®	伸己基二異氰酸酯為 主脂族多異氰酸酯	約 579	5190	Bayer
Tinuvin 292 ®	立體位阻胺，光安定 及老化抑制劑			Ciba
Tinuvin 400 ®	三吡啉生物，UV 保護 劑			Ciba
Coscat 83 ®	三新癸酸鉍			Caschem
Aerosil R 202 ®	CAS No. 34364-26-6 發煙矽石，疏水化			Evonik
Omyacarb 4BG ®	研磨白堊			Omya

表 1：用於製造化學交聯聚胺基甲酸酯薄膜之基本材料

實 例

實 例 1

為了製造化學交聯聚胺基甲酸酯薄膜，使用之方法如下：

次 步 驟 A)

分支、可熱塑處理、羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物係藉以下原料按指定比例之均勻混合，因此反應而製

備：

原料	重量比例 (重量%)	OH 或 NCO 基數， 按重量百分比計	OH 及 NCO 基數彼此之 百分比比例	帶有 OH 或 NCO 基之 分子數彼此之百分比比例 (理想化)*
Voranol P 400	17.23	80.00 毫莫耳 OH	21.82	22.31
Voranol CP 6055	48.88	24.00 毫莫耳 OH	6.54	4.46
MP Diol	3.60	80.00 毫莫耳 OH	21.82	22.31
Voranol 2000L	8.09	8.00 毫莫耳 OH	2.18	2.23
Tinuvin 400	0.21			
Tinuvin 292	0.10			
Coscat 83	0.41			
Aerosil R 202	2.06			
Vestanat IPDI	19.42	174.72 毫莫耳 NCO	47.64	48.70
總共	100.00	366.72	100.00	100.00

表 2：得自實例 1 之分支、可熱塑處理、羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物的組成
*在 Voranol P 400、MP Diol 與 Voranol 2000L 具有確實 2 個官能基，及 Voranol CP 6055 具有確實 3 個官能基之高度理想化假設下，由 OH 基數彼此之百分比比例計算。

首先將全部所列原料（除了 MP Diol 與 Vestanat IPDI）在 70℃ 之溫度及 100 毫巴之壓力混合 1.5 小時。然後將 MP Diol 混合 15 分鐘，繼而將 Vestanat IPDI 同樣地混合 15 分鐘。所得反應熱造成混合物加溫至 100℃，然後將一部分混合物排放至貯器中。將另一部分進一步直接在次步驟 B) 中處理。

NCO/OH 比例為 0.91。理論膠凝點計算為 0.89。儘管超過理論膠凝點，反應形成之分支、羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物為可熔性，因此可熱塑處理。原因假設為一些使用之多醇亦擁有單官能基部分。

4.46% 之涉及分支、可熱塑處理、羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物之分子構成的分子為三官能基（理想化考量），因此可形成分支結構。

93.32%之涉及分支、可熱塑處理、羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物之分子構成的分子具有小於或等於 1000 之相對分子質量（理想化考量）。

所得預聚物在室溫為固態。複數黏度 η^* 在室溫 (23°C) 為 22 000 Pas，及在 70°C 為 5500 Pas。

重量平均分子量 M_w 為 125 000 克/莫耳，數量平均分子量 M_n 為 17 800 克/莫耳。

次步驟 B)

將得自次步驟 A) 之分支、可熱塑處理、羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物連續地供應至預熱至 80°C 之雙螺絲擠壓器。同時將多異氰酸酯以細滴之形式在同處連續地計量至雙螺絲擠壓器。在一些實驗中，計量之多異氰酸酯為 Vestanat IPDI，其他則為 Desmodur N3300。

兩種實驗均設定 1.05 之 NCO/OH 比例。

混合比例因此如下：

100 重量份之預聚物：2.99 重量份之 Vestanat IPDI，或

100 重量份之預聚物：5.18 重量份之 Desmodur N 3300。

兩種實驗均連續地進行混合及輸送。擠壓物自擠壓器出現前之時間為大約 2 分鐘。

次步驟 C)

將擠壓物直接供應至二輥塗布器機構，在此將其塗覆於兩片前進雙面矽化聚酯片之間，因此形成成為薄膜。薄膜之厚度為 1.0 毫米。在冷卻至室溫後，在已去除兩片聚酯片之一後將薄膜捲起。在一個補充實驗中，塗覆係在兩片已預塗厚度為 50 微米之得自 National Starch 的壓感聚丙

烯酸酯黏著劑 Durotac 280-1753 之前進雙面矽化聚酯片之間發生。

在此再度薄膜厚度為 1.0 毫米，及同樣地將薄膜在已冷卻至室溫後且在已去除兩片聚酯片之一後捲起。

將捲繞薄膜在室溫儲存 2 週然後測試。

測試結果歸納於以下表 3。

	具 Vestanat IPDI 之 預聚物的反應		具 Desmodur N 3300 之 預聚物的反應	
	無聚丙烯酸酯 PSA 之薄膜	有 Durotac 280-1753 之薄膜	無聚丙烯酸酯 PSA 之薄膜	有 Durotac 280-1753 之薄膜
拉伸強度 MD (牛頓/平方毫米)	0.3	n.d.	2.3	n.d.
拉伸強度 CD (牛頓/平方毫米)	0.3	n.d.	2.4	n.d.
延伸 MD (%)	420	n.d.	480	n.d.
延伸 CD (%)	410	n.d.	490	n.d.
鬆弛 MD (%)	55	n.d.	46	n.d.
鬆弛 CD (%)	54	n.d.	48	n.d.
黏結強度，鋼，90°角 300 毫米/分鐘 (牛頓/公分)	3.5	8.4	2.6	7.6
在室溫剪切測試之保 持力(分鐘)	2500	>10000	2000	>10000
在 70°C 剪切測試之保 持力(分鐘)	200	10000	250	10000
熔化力(測試至 200°C)	非可溶性	非可溶性	非可溶性	非可溶性

爲了比較，塗布於 25 微米厚聚酯片之 Durotac 280-1753 PSA 的黏結強度為 5.9 牛頓/公分。

實例 2

爲了製造化學交聯聚胺基甲酸酯薄膜，使用之方法如下：

次步驟 A)

分支、可熱塑處理、羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物此次另外含鏈終止劑且藉以下原料按指定比例之均勻混合，因此反應而製備：

原料	重量比例 (重量%)	OH 或 NCO 基數， 按重量百分比計	OH 及 NCO 基數彼此之 百分比比例	帶有 OH 或 NCO 基之 分子數彼此之百分比比例 (理想化)*
Voranol P 400	16.69	77.48 毫莫耳 OH	21.21	21.39
Voranol CP 6055	47.34	23.25 毫莫耳 OH	6.37	4.27
MP Diol	3.49	77.40 毫莫耳 OH	21.19	21.37
Voranol 2000L	7.84	7.75 毫莫耳 OH	2.12	2.14
Lutensol AO7 ®	2.47	4.84 毫莫耳 OH	1.33	2.68
Tinuvin 400	0.21			
Tinuvin 292	0.10			
Coscat 83	0.41			
Aerosil R 202	2.06			
Vestanat IPDI	19.40	174.52 毫莫耳 NCO	47.78	48.15
總計	100.00	365.24	100.00	100.00

表 4：得自實例 2 之分支、可熱塑處理、羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物的組成
*在 Voranol P 400、MP Diol 與 Voranol 2000L 具有確實 2 個官能基，及 Voranol CP 6055 具有確實 3 個官能基，及 Lutensol AO7 具有確實 1 個官能基之高度理想化假設下，由 OH 基數彼此之百分比比例計算。

首先將全部所列原料（除了 MP Diol 與 Vestanat IPDI）在 70℃ 之溫度及 100 毫巴之壓力混合 1.5 小時。然後將 MP Diol 混合 15 分鐘，繼而將 Vestanat IPDI 同樣地混合 15 分鐘。所得反應熱造成混合物加溫至 100℃，然後將一部分混合物排放至貯器中。將另一部分進一步直接在次步驟 B) 中處理。

NCO/OH 比例為 0.92。理論膠凝點估計為稍大於 0.89。反應形成之分支、羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物為可熔性，因此可熱塑處理。

4.27%之涉及分支、可熱塑處理、羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物之分子構成的分子為三官能基（理想化考

量)，因此可形成分支結構。

93.59%之涉及分支、可熱塑處理、羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物之分子構成的分子具有小於或等於 1000 之相對分子質量（理想化考量）。

所得預聚物在室溫為固態。複數黏度 *在室溫 (23℃) 為 20 000 Pas，及在 70℃ 為 4800 Pas。

重量平均分子量 M_w 為 115 000 克/莫耳，數量平均分子量 M_n 為 16 400 克/莫耳。

次步驟 B)

將得自次步驟 A)之分支、可熱塑處理、羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物連續地供應至預熱至 80℃ 之雙螺絲擠壓器。同時將多異氰酸酯以細滴之形式在同處連續地計量至雙螺絲擠壓器。在一些實驗中，計量之多異氰酸酯為 Vestanat IPDI，其他則為 Desmodur N3300。

兩種實驗均設定 1.05 之 NCO/OH 比例。

混合比例因此如下：

100 重量份之預聚物：2.88 重量份之 Vestanat IPDI，或

100 重量份之預聚物：4.99 重量份之 Desmodur N 3300。

兩種實驗均連續地進行混合及輸送。擠壓物自擠壓器出現前之時間為大約 2 分鐘。

次步驟 C)

將擠壓物直接供應至二輥塗布器機構，在此將其塗覆於兩片前進雙面矽化聚酯片之間，因此形成成為薄膜。薄膜之厚度為 1.0 毫米。在冷卻至室溫後，在已去除兩片聚酯片之一後將薄膜捲起。在一個補充實驗中，塗覆係在兩

片已預塗厚度為 50 微米之得自 National Starch 的壓感聚丙烯酸酯黏著劑 Durotac 280-1753 之前進雙面矽化聚酯片之間發生。

在此再度薄膜厚度為 1.0 毫米，及同樣地將薄膜在已冷卻至室溫後且在已去除兩片聚酯片之一後捲起。

將捲繞薄膜在室溫儲存 2 週然後測試。

測試結果歸納於以下表 5。

	具 Vestanat IPDI 之 預聚物的反應		具 Desmodur N 3300 之 預聚物的反應	
	無聚丙烯酸酯 PSA 之薄膜	有 Durotac 280-1753 之薄膜	無聚丙烯酸酯 PSA 之薄膜	有 Durotac 280-1753 之薄膜
拉伸強度 MD (牛頓/平方毫米)	0.2	n.d.	1.8	n.d.
拉伸強度 CD (牛頓/平方毫米)	0.2	n.d.	1.9	n.d.
延伸 MD (%)	680	n.d.	760	n.d.
延伸 CD (%)	670	n.d.	770	n.d.
鬆弛 MD (%)	67	n.d.	64	n.d.
鬆弛 CD (%)	65	n.d.	64	n.d.
黏結強度，鋼，90°角 300 毫米/分鐘 (牛頓/公分)	4.7	8.4	2.9	7.3
在室溫剪切測試之保持力 (分鐘)	1100	>10000	2200	9500
在 70°C 剪切測試之保持力 (分鐘)	50	5000	250	8950
熔化力 (測試至 200°C)	非可溶性	非可溶性	非可溶性	非可溶性

爲了比較，塗布於 25 微米厚聚酯片之 Durotac 280-1753 PSA 的黏結強度為 5.9 牛頓/公分。

比較例 1

爲了製造化學交聯聚胺基甲酸酯薄膜，使用之方法如下：

次步驟 A)

分支、可熱塑處理、羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物係藉以下原料按指定比例之均勻混合，因此反應而製備：

原料	重量比例 (重量%)	OH 或 NCO 基數， 按重量百分比計	OH 及 NCO 基數彼此之 百分比比例	帶有 OH 或 NCO 基之 分子數彼此之百分比比例 (理想化)*
Voranol P 400	24.57	114.08 毫莫耳 OH	22.29	22.29
MP Diol	5.14	114.00 毫莫耳 OH	22.27	22.27
Voranol 2000L	40.38	39.93 毫莫耳 OH	7.80	7.80
Tinuvin 400	0.21			
Tinuvin 292	0.10			
Coscat 83	0.42			
Aerosil R 202	2.08			
Vestanat IPDI	27.10	243.89 毫莫耳 NCO	47.64	47.64
總計	100.00	511.90	100.00	100.00

表 6: 得自比較例 1 之分支、可熱塑處理、羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物的組成
*在 Voranol P 400、MP Diol 與 Voranol 2000L 具有確實 2 個官能基之高度理想化假設下，由 OH 基數彼此之百分比比例計算。

首先將全部所列原料（除了 MP Diol 與 Vestanat IPDI）在 70℃ 之溫度及 100 毫巴之壓力混合 1.5 小時。然後將 MP Diol 混合 15 分鐘，繼而將 Vestanat IPDI 同樣地混合 15 分鐘。所得反應熱造成混合物加溫至 100℃，然後將一部分混合物排放至貯器中。將另一部分進一步直接在次步驟 B) 中處理。

NCO/OH 比例為 0.91。理論膠凝點計算為 1.0。反應形成之分支、可熱塑處理、羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物在室溫為固態，可熔性，因此可熱塑處理。涉及無分支、可熱塑處理、羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物之分子構成的分子均非三官能基（0.0%之涉及分子為三官能

基)。因此無法形成任何分支結構。

92.20%之涉及無分支、可熱塑處理、羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物之分子構成的分子具有小於或等於 1000 之相對分子質量（理想化考量）。

所得預聚物在室溫為固態。複數黏度 *在室溫 (23℃) 為 16 000 Pas，及在 70℃ 為 500 Pas。

重量平均分子量 M_w 為 75 000 克/莫耳，數量平均分子量 M_n 為 14 800 克/莫耳。

次步驟 B)

將得自次步驟 A)之無分支、可熱塑處理、羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物連續地供應至預熱至 80℃ 之雙螺絲擠壓器。同時將多異氰酸酯以細滴之形式在同處連續地計量至雙螺絲擠壓器。在一些實驗中，計量之多異氰酸酯為 Vestanat IPDI，其他則為 Desmodur N3300。

兩種實驗均設定 1.05 之 NCO/OH 比例。

混合比例因此如下：

100 重量份之預聚物：4.20 重量份之 Vestanat IPDI，或

100 重量份之預聚物：7.28 重量份之 Desmodur N 3300。

兩種實驗均連續地進行混合及輸送。擠壓物自擠壓器出現前之時間為大約 2 分鐘。

次步驟 C)

將擠壓物直接供應至二輥塗布器機構，在此將其塗覆於兩片前進雙面矽化聚酯片之間，因此形成成為薄膜。薄膜之厚度為 1.0 毫米。在冷卻至室溫後，在已去除兩片聚酯片之一後將薄膜捲起。在一個補充實驗中，塗覆係在兩

片已預塗厚度為 50 微米之得自 National Starch 的壓感聚丙烯酸酯黏著劑 Durotac 280-1753 之前進雙面矽化聚酯片之間發生。

在此再度薄膜厚度為 1.0 毫米，及同樣地將薄膜在已冷卻至室溫後且在已去除兩片聚酯片之一後捲起。

將捲繞薄膜在室溫儲存 2 週然後測試。

測試結果歸納於以下表 7。

	具 Vestanat IPDI 之 預聚物的反應		具 Desmodur N 3300 之 預聚物的反應	
	無聚丙烯酸酯 PSA 之薄膜	有 Durotac 280-1753 之薄膜	無聚丙烯酸酯 PSA 之薄膜	有 Durotac 280-1753 之薄膜
拉伸強度 MD (牛頓/平方毫米)	0.2	n.d.	0.9	n.d.
拉伸強度 CD (牛頓/平方毫米)	0.2	n.d.	0.7	n.d.
延伸 MD (%)	1180	n.d.	980	n.d.
延伸 CD (%)	1210	n.d.	990	n.d.
鬆弛 MD (%)	95	n.d.	89	n.d.
鬆弛 CD (%)	94	n.d.	91	n.d.
黏結強度，鋼，90°角 300 毫米/分鐘 (牛頓/公分)	3.5	7.4	2.2	5.6
在室溫剪切測試之保持力 (分鐘)	100	120	210	320
在 70°C 剪切測試之保持力 (分鐘)	<1	<1	5	7
熔化力 (測試至 200°C)	可溶性	可溶性	非可溶性	非可溶性

爲了比較，塗布於 25 微米厚聚酯片之 Durotac 280-1753 PSA 的黏結強度為 5.9 牛頓/公分。

在使用無分支、可熱塑處理、羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物時，即使是在次步驟 B) 中與三官能基多異氰酸酯交聯之情形，聚胺基甲酸酯薄膜仍具有非常低之內聚

力。結果為剪切測試中之非常短保持力，特別是在 70℃。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

103年1月18日修正
鄭線頁(太)

七、申請專利範圍：

1. 一種用於製造化學交聯聚胺基甲酸酯薄膜之方法，其包含以下步驟：

A) 化學地反應一種包含二或更多種多醇與一或多種多異氰酸酯之混合物，至少一種多醇或至少一種多異氰酸酯包含具有三或更多個官能基之分子，異氰酸基總數對羥基總數之比例小於 1.0，而產生羥基官能化、可熔性反應產物，其形式為羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物，

B) 將該羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物與一或多種多異氰酸酯引入連續操作混合組件中，其中在熔化物中該羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物與多異氰酸酯之間發生化學反應，

C) 將由混合組件得到之熔化物塗覆在前進薄板形式材料上或兩片前進薄板形式材料之間，在此期間在步驟 B) 開始之該羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物與多異氰酸酯之間的反應持續，以產生化學交聯之非可熔性聚胺基甲酸酯薄膜。

2. 如申請專利範圍第 1 項之用於製造化學交聯聚胺基甲酸酯薄膜之方法，其中步驟 A) 之羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物可熔性反應產物為分支。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之用於製造化學交聯聚胺基甲酸酯薄膜之方法，其中涉及產生羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物之化學反應的多異氰酸酯與多醇中之異

氰酸基總數對羥基總數之比例為大於 0.90 至小於 0.98 之間。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之用於製造化學交聯聚胺基甲酸酯薄膜之方法，其中涉及產生羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物之化學反應的官能基為三個或超過三個之分子比例數為至少 0.5%。
5. 如申請專利範圍第 4 項之用於製造化學交聯聚胺基甲酸酯薄膜之方法，其中涉及產生羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物之化學反應的官能基為三個或超過三個之分子比例數為至少 2.0%。
6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之用於製造化學交聯聚胺基甲酸酯薄膜之方法，其中涉及產生羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物的化學反應之相對莫耳質量小於或等於 1000 的分子比例數為至少 70%。
7. 如申請專利範圍第 6 項之用於製造化學交聯聚胺基甲酸酯薄膜之方法，其中涉及產生羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物的化學反應之相對莫耳質量小於或等於 1000 的分子比例數為至少 80%。
8. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之用於製造化學交聯聚胺基甲酸酯薄膜之方法，其中按多醇比例計大於 70 重量%之重量比例的涉及產生羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物之化學反應的多醇為聚醚多醇。
9. 如申請專利範圍第 8 項之用於製造化學交聯聚胺基甲酸

酯薄膜之方法，其中該聚醚多醇為聚丙二醇。

10.如申請專利範圍第 1 或 2 項之用於製造化學交聯聚胺基甲酸酯薄膜之方法，其中除了多醇亦有其他異氰酸基反應性化合物涉及產生羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物之化學反應。

11.如申請專利範圍第 10 項之用於製造化學交聯聚胺基甲酸酯薄膜之方法，其中該除了多醇之涉及產生羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物之化學反應的異氰酸基反應性化合物為胺官能化化合物。

12.如申請專利範圍第 1 或 2 項之用於製造化學交聯聚胺基甲酸酯薄膜之方法，其中涉及產生羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物之化學反應的多異氰酸酯至少之一具有二或大於兩個官能基。

13.如申請專利範圍第 1 或 2 項之用於製造化學交聯聚胺基甲酸酯薄膜之方法，其中按多異氰酸酯比例計大於 70 重量 % 之重量比例的涉及產生羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物之化學反應的多異氰酸酯為脂族或環脂族多異氰酸酯。

14.如申請專利範圍第 1 或 2 項之用於製造化學交聯聚胺基甲酸酯薄膜之方法，其中按多異氰酸酯比例計大於 70 重量 % 之重量比例的涉及產生羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物之化學反應的多異氰酸酯包含異佛爾酮二異氰酸酯。

15. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之用於製造化學交聯聚胺基甲酸酯薄膜之方法，其中產生羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物之化學反應係加入觸媒而發生。
16. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之用於製造化學交聯聚胺基甲酸酯薄膜之方法，其中產生羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物之化學反應係加入包含鉍與碳之觸媒而發生。
17. 如申請專利範圍第 16 項之用於製造化學交聯聚胺基甲酸酯薄膜之方法，其中該觸媒為羧酸鉍或羧酸鉍衍生物。
18. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之用於製造化學交聯聚胺基甲酸酯薄膜之方法，其中羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物包含填料、樹脂、輔劑、與添加劑。
19. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之用於製造化學交聯聚胺基甲酸酯薄膜之方法，其中在連續操作混合組件之熔化物中羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物與多異氰酸酯之化學反應期間，異氰酸基總數對羥基總數之比例為大於 0.90 至小於 1.2 之間。
20. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之用於製造化學交聯聚胺基甲酸酯薄膜之方法，其中熔化物中羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物與一或多種多異氰酸酯之化學反應係在擠壓器中連續地發生。
21. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之用於製造化學交聯聚胺基甲酸酯薄膜之方法，其中熔化物中羥基官能化聚胺基甲

酸酯熱熔預聚物與一或多種多異氰酸酯之化學反應係在二成分混合與計量單元中連續地發生。

22.如申請專利範圍第 1 或 2 項之用於製造化學交聯聚胺基甲酸酯薄膜之方法，其中羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物以 10 rad/秒及在 23℃ 下測量之複數黏度大於 8000 Pas。

23.如申請專利範圍第 22 項之用於製造化學交聯聚胺基甲酸酯薄膜之方法，其中羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物以 10 rad/秒及在 23℃ 下測量之複數黏度大於 20 000 Pas。

24.如申請專利範圍第 1 或 2 項之用於製造化學交聯聚胺基甲酸酯薄膜之方法，其中羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物以 10 rad/秒及在 70℃ 下測量之複數黏度大於 300 Pas。

25.如申請專利範圍第 24 項之用於製造化學交聯聚胺基甲酸酯薄膜之方法，其中羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物以 10 rad/秒及在 70℃ 下測量之複數黏度大於 1000 Pas。

26.如申請專利範圍第 1 或 2 項之用於製造化學交聯聚胺基甲酸酯薄膜之方法，其中交聯聚胺基甲酸酯薄膜具有 20 微米至 3000 微米間之厚度。

27.如申請專利範圍第 1 或 2 項之用於製造化學交聯聚胺基甲酸酯薄膜之方法，其中製造係無溶劑地發生。

28. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之用於製造化學交聯聚胺基甲酸酯薄膜之方法，其中依照步驟 A) 產生羥基官能化聚胺基甲酸酯熱熔預聚物之化學反應係連續地發生。
29. 一種黏著膠帶中或自黏物件中之載體層，其包含由申請專利範圍第 1 至 28 項中任一項之方法所得之化學交聯聚胺基甲酸酯薄膜。
30. 一種黏著膠帶中或自黏物件中之壓感黏著層，其包含由申請專利範圍第 1 至 28 項中任一項之方法所得之化學交聯聚胺基甲酸酯薄膜。
31. 一種黏著膠帶中或自黏物件中之功能層，其包含由申請專利範圍第 1 至 28 項中任一項之方法所得之化學交聯聚胺基甲酸酯薄膜。