



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 200951195 A1

(43)公開日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 16 日

(21)申請案號：098112218

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 04 月 13 日

(51)Int. Cl.：

C09J4/00 (2006.01)

C09J133/08 (2006.01)

C09J133/02 (2006.01)

C09J11/00 (2006.01)

C09J7/02 (2006.01)

(30)優先權：2008/04/14

美國

61/044,748

2008/12/17

美國

12/337,185

(71)申請人：3 M新設資產公司(美國) 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY (US)

美國

(72)發明人：哈迪 可達爾 M HARDY, CORDELL M. (US)；曾啟明 TSENG, CHI MING

(TW)；法蘭克 約翰 威廉 FRANK, JOHN WILLIAM (US)

(74)代理人：陳長文；簡秀如

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 29 頁

(54)名稱

(甲基)丙烯酸 2-辛酯黏著劑組合物

2-OCTYL (METH) ACRYLATE ADHESIVE COMPOSITION

(57)摘要

本發明闡述壓敏性黏著劑組合物，其包含(甲基)丙烯酸 2-辛酯、(甲基)丙烯酸共聚物及可選交聯劑。該黏著劑組合物可自可再生資源得到，並提供良好剝離性、剪切性及高溫穩定性。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 200951195 A1

(43)公開日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 16 日

(21)申請案號：098112218

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 04 月 13 日

(51)Int. Cl.：

C09J4/00 (2006.01)

C09J133/08 (2006.01)

C09J133/02 (2006.01)

C09J11/00 (2006.01)

C09J7/02 (2006.01)

(30)優先權：2008/04/14

美國

61/044,748

2008/12/17

美國

12/337,185

(71)申請人：3 M新設資產公司(美國) 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY (US)
美國

(72)發明人：哈迪 可達爾 M HARDY, CORDELL M. (US)；曾啟明 TSENG, CHI MING
(TW)；法蘭克 約翰 威廉 FRANK, JOHN WILLIAM (US)

(74)代理人：陳長文；簡秀如

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 29 頁

(54)名稱

(甲基)丙烯酸 2-辛酯黏著劑組合物

2-OCTYL (METH) ACRYLATE ADHESIVE COMPOSITION

(57)摘要

本發明闡述壓敏性黏著劑組合物，其包含(甲基)丙烯酸 2-辛酯、(甲基)丙烯酸共聚物及可選交聯劑。該黏著劑組合物可自可再生資源得到，並提供良好剝離性、剪切性及高溫穩定性。

六、發明說明：

【先前技術】

已知壓敏性黏著劑(PSA)具有包括下列之性質：(1)強力且持久之黏性，(2)僅使用指壓即可黏合，(3)足以保持於黏合體或基材上之能力，及(4)足以乾淨地自黏合體去除之黏結強度。已發現適合用作PSA之材料包括經設計及調配以展示所需黏彈性之聚合物，該黏彈性可達成黏性、剝離黏著力及剪切保持力之期望平衡。PSA之特徵為在室溫(例如，20℃)下通常具有黏性。PSA不會僅僅因為組合物具有黏附性或可黏合至表面而將其納入在內。

已發現僅有限數量種類之聚合物適合用作PSA。該等聚合物種類包括天然及合成橡膠、(甲基)丙烯酸系聚合物、聚矽氧、嵌段共聚物及烯烴類。已證實，尤其適用者係丙烯酸系聚合物。以丙烯酸系為主之PSA通常係由丙烯酸異辛酯或丙烯酸2-乙基己基酯製得。當將該等黏著劑施加至多種表面時，其具有許多合意之屬性，例如高剝離黏著力。

此外，丙烯酸系PSA通常係自石油原料得到。石油及相應石油衍生產品價格不斷攀升已導致許多黏著劑產品之價格及供應量發生劇烈變動。由於彼等來源於可再生資源(例如植物)者變得相對便宜且因此既經濟亦社會有益，故期望使用該等材料來代替全部或部分以石油為主之原料。因此，對該等植物來源材料之需求已變得日益顯著。

【發明內容】

本發明提供衍生自可再生資源之黏著劑組合物。具體而言，本發明提供部分地衍生自植物材料之黏著劑組合物。該等材料通常較以石油為主之原料具有更高之碳14同位素組成。在一些實施例中，本發明進一步提供黏著物件，其中基材或背襯亦係衍生自可再生資源。壓敏性黏著劑組合物包含(甲基)丙烯酸2-辛酯/(甲基)丙烯酸共聚物及視情況交聯劑。本文所用(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酸系包括甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯。黏著劑組合物可擠出、塗佈、或直接噴射於欲黏合至另一基材或表面之基材或表面上。

本發明亦提供包含一層上述壓敏性(甲基)丙烯酸系黏著劑佈置於支撐物或背襯上之黏著物件，例如膠帶及諸如此類。支撐物可為離型基材或襯墊以提供所謂的轉移膠帶(transfer tape)，其中可將暴露之黏著劑以與基材或表面接觸之方式放置且此後可自黏著劑剝掉離型襯墊以暴露黏著劑之另一部分用以黏合至另一基材或表面。黏著物件可以膠帶或黏著劑薄片之形式提供，其可藉由多種已知方法(例如藉由將黏著劑組合物擠出、塗佈、或噴射於背襯層上)中之任一種來製備。可將壓敏性(甲基)丙烯酸系黏著劑之膠帶或薄片層壓於表面或基材上。亦可將膠帶或薄片模切成任何期望形狀。

本發明黏著劑組合物係衍生自(甲基)丙烯酸2-辛酯，其與(甲基)丙烯酸辛酯之其他異構體(例如正辛酯及異辛酯)相比可提供相媲美之黏著性。

【實施方式】

黏著劑組合物包含：

a) 共聚物，其包含：

1) 30重量%至小於90重量%的(甲基)丙烯酸2-辛酯，

較佳為60重量%至小於90重量%；

2) 0.5-20重量%的羧酸官能共單體，較佳為(甲基)丙烯酸；

3) 其他單體，及

b) 可選交聯劑。

(甲基)丙烯酸2-辛酯可藉由習用技術由2-辛醇及(甲基)丙烯酸鹽基衍生物(例如酯、酸、及鹽基鹵化物)來製備。2-辛醇可藉由下述方式來製備：用氫氧化鈉處理來源於蓖麻油之蓖麻油酸(或其酯或鹽基鹵化物)、隨後將其自共產物癸二酸中蒸餾出來。

可與(甲基)丙烯酸酯及羧酸官能單體發生共聚之其他單體之實例包括C₁-C₁₀(甲基)丙烯酸酯，例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸苯酯、一級丙烯酸辛酯(例如丙烯酸2-乙基己基酯及(甲基)丙烯酸6-甲基庚基酯)；其他實例包括N-乙基吡咯啉酮、(甲基)丙烯酸鹽基胺、 α -烯烴、乙烯基醚、烯丙基醚、苯乙烯及其他芳香族乙烯基化合物、馬來酸酯、(甲基)丙烯酸2-羥乙酯、N-乙基己內鹽基胺、及經取代之(甲基)丙烯酸鹽基胺(例如N-乙基(甲基)丙烯酸鹽基胺、N-羥乙基(甲基)丙烯酸鹽基胺、N-辛基(甲基)丙烯酸鹽基胺、N-第三丁基(甲基)丙烯酸鹽基胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酸鹽基胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酸

鹽胺、及N-乙基-N-二羥乙基(甲基)丙烯鹽胺)。

共聚混合物可視情況另外包含鏈轉移劑以控制所得聚合物之分子量。可用鏈轉移劑之實例包括(但不限於)彼等選自由四溴化碳、醇、硫醇、及其混合物組成之群者。當存在鏈轉移劑時，較佳者係硫代羥基乙酸異辛酯及四溴化碳。聚合混合物可另外包含佔100重量份數(pbwt)總單體混合物的至多約0.5 pbwt、通常約0.01-約0.5 pbwt、較佳約0.05-約0.2 pbwt的鏈轉移劑。

在本發明之實踐中，可藉由包括(但不限於)溶劑聚合、乳液聚合、無溶劑本體聚合、及輻射聚合(包括使用紫外光、電子束、及 γ 輻射之製程)等習用技術之技術來聚合共聚物。單體混合物可以有效使共單體發生聚合的量包含一類聚合起始劑，尤其熱起始劑或光起始劑。

用於製備本發明(甲基)丙烯酸酯黏著劑聚合物之起始劑為當曝露於熱或光時可產生引發單體混合物發生(共)聚合之自由基的起始劑。該等起始劑可以相對於每100 pbwt單體組合物介於約0.0001 pbwt至約3.0 pbwt之間、較佳介於約0.001 pbwt至約1.0 pbwt之間，且更佳介於約0.005 pbwt至約0.5 pbwt之間的濃度使用。

典型乳液聚合方法係藉由在熱存在下(溫度通常係50-95°C)攪拌水、單體、表面活性劑、起始劑、及視情況其他添加劑來實施。應瞭解，單體遷移至表面活性劑膠粒中，於其中聚合成聚合物粒子。

典型溶液聚合方法係藉由下述方式來實施：將單體、適

宜溶劑、及可選鏈轉移劑添加至反應容器中並添加自由基起始劑，用氮吹掃，並使反應容器保持在高溫下(通常在約40℃至100℃範圍內)直至反應完成，視批量及溫度而定，通常約1-20個小時。溶劑之實例係甲醇、四氫呋喃、乙醇、異丙醇、丙酮、甲基乙基酮、乙酸甲酯、乙酸乙酯、甲苯、二甲苯、及乙二醇烷基醚。彼等溶劑可單獨使用或以其混合物形式使用。

適宜之起始劑包括(但不限於)彼等選自由下列組成之群者：偶氮化合物，例如購自E.I. du Pont de Nemours公司之VAZO 64(2,2'-偶氮雙(異丁腈))、VAZO 52(2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈))、及VAZO 67(2,2'-偶氮雙-(2-甲基丁腈))；過氧化物，例如過氧化苯甲醯及過氧化月桂醯；及其混合物。較佳油溶性熱起始劑係(2,2'-偶氮雙-(2-甲基丁腈))。當使用起始劑時，其在壓敏性黏著劑中可佔100 pbw單體組份的約0.05至約1重量份數、較佳約0.1至約0.5重量份數。

在典型光聚合方法中，可在光聚合起始劑(即，光起始劑)存在下利用紫外(UV)線來輻照單體混合物。較佳光起始劑係彼等以商品名IRGACURE及DAROCUR購自Ciba Speciality Chemical公司(Tarrytown, NY)者且其包括1-羥基環己基苯基酮(IRGACURE 184)、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙-1-酮(IRGACURE 651)、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯基氧化膦(IRGACURE 819)、1-[4-(2-羥基乙氧基)苯基]-2-羥基-2-甲基-1-丙烷-1-酮(IRGACURE 2959)、2-苄基-2-二甲

基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)丁酮(IRGACURE 369)、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉基丙-1-酮(IRGACURE 907)及2-羥基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮(DAROCUR 1173)。尤佳光起始劑係IRGACURE 819、184及2959。

亦可使用例如下列無溶劑聚合方法來製備聚合物：闡述於美國專利第4,619,979號及第4,843,134號中之連續自由基聚合方法；闡述於美國專利第5,637,646號中之使用間歇式反應器之基本上絕熱之聚合方法；及闡述於美國專利第5,804,610號中之所述用於聚合封裝預黏著組合物之方法。

封裝材料係由當與基礎共聚物或塑化壓敏性黏著劑組合物組合時基本上不對預期壓敏性黏著劑特性造成不利影響之材料製成。與僅由壓敏性黏著劑製得之熱熔融塗佈壓敏性黏著劑相比，由壓敏性黏著劑及封裝材料之混合物製得之熱熔融塗佈壓敏性黏著劑可具有經改良之壓敏黏著性質。

封裝材料應適用於所用聚合方法。例如，對於光聚合而言，需要使用足以透過實現聚合所需波長下之紫外輻射之膜狀材料。如美國專利第4,181,752中所闡述，可藉由曝露於紫外(UV)輻射來實施聚合。在較佳實施例中，利用發射光譜60%以上、且較佳75%以上介於280至400奈米(nm)間之UV黑光燈來實施聚合，其中強度介於約0.1 mW/cm²至約25 mW/cm²之間。

在另一較佳無溶劑聚合方法中，可根據美國專利第4,181,752號中所闡述之技術藉由光引發聚合方法來製備本

發明之壓敏性黏著劑，該專利以引用方式併入本文中。在無溶劑之情況下將共單體及光起始劑混合在一起並使其部分聚合直至黏度在約500 cps至約50,000 cps範圍內以獲得可塗佈膏漿。或者，在無溶劑之情況下將單體與光起始劑混合並使其部分聚合以製造膏漿。然後將增塑劑添加至該膏漿中以製造可塗佈混合物以用於進一步聚合。在又一方式中，可將單體及增塑劑與觸變劑(例如親水性霧狀二氧化矽)混合以獲得可塗佈厚度。然後將交聯劑及任何其他成份添加至預聚合膏漿或變稠的塑化單體混合物中。或者，在預聚合之前，可將該等成份(除交聯劑之外)直接添加至單體混合物中。

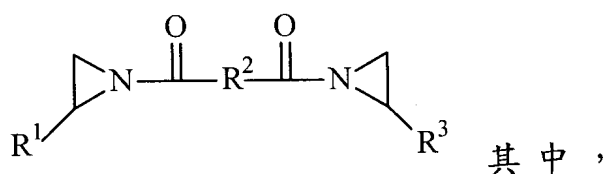
將所得組合物塗佈於基材(其可透過紫外輻射)上並在惰性(即，無氧)氣氛(例如，氮氣氛)中藉由曝露於紫外輻射而使其聚合。適宜基材之實例包括離型襯墊(例如，聚矽氧離型襯墊)及膠帶背襯(其可為具底漆或無底漆的紙或塑膠)。亦可藉由給可聚合塗層覆蓋實質上可透過紫外輻射之塑膠膜，並如上述專利中所闡述使用紫外燈在空氣中透過該膜進行輻照來達成充分惰性氣氛。或者，作為覆蓋可聚合塗層之代替，可將可氧化錫化合物添加至可聚合膏漿中以增加膏漿對氧之耐受性，如美國專利第4,303,485號中所闡述。較佳地，紫外光源之90%發射介於280 nm至400 nm之間(更佳地介於300 nm至400 nm之間)，其中最大值在351 nm處。

可製備第一組份聚合物(例如，藉由溶液聚合，隨後進

行分離)。在交聯之前，可藉由諸如蒸餾、真空蒸發等習用技術來去除製備中所用單體及/或溶劑之任何殘餘物以使殘餘物含量降至小於2重量%。聚合可在不與單體之酸或酯官能團發生反應之適宜溶劑(例如乙酸乙酯、甲苯及四氫呋喃)存在下實施。

為增加聚(甲基)丙烯酸酯壓敏性黏著劑之黏結強度，亦可將可選交聯劑納入黏著劑組合物中。例示了兩種主要化學交聯劑類型。第一類交聯添加劑係熱交聯劑，例如多官能氮丙啶、異氰酸酯、噁唑及環氧化合物。氮丙啶交聯劑之一個實例係1,1'-(1,3-伸苯基二羰基)-雙-(2-甲基氮丙啶)(CAS第7652-64-4號)。其他雙醯胺交聯劑係彼等闡述於U.S. 6,893,718(Melancon等人)中者，該專利以引入方式併入本文中。常用多官能異氰酸酯交聯劑係三羥甲基丙烷甲苯二異氰酸酯、甲苯二異氰酸酯、及其他業內所熟知者。該等化學交聯劑可在聚合之後添加至以溶劑為主之PSA中並在塗佈黏著劑之烘箱乾燥期間藉由加熱而活化。

雙醯胺交聯劑可為具下式者：



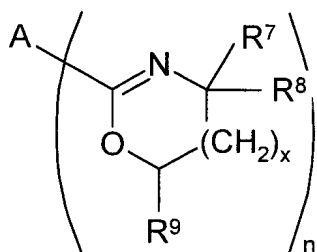
R^1 及 R^3 係獨立地選自由H及 C_nH_{2n+1} 組成之群，其中n係介於1至5間之整數，

R^2 係二價基團，其係選自由苯基、經取代之苯基、三嗪基、及 $-C_mH_{2m}-$ (其中m係介於1至10間之整數)、及其組合

組成之群。

用於本發明中之多官能噁唑啉交聯劑係彼等每分子中含有兩個或兩個以上基團者，其係選自由2-噁唑啉、2-噁嗪及其組合組成之群。較佳1,3-噁唑基雜環化合物係1,3-噁唑啉，且尤佳1,3-噁唑啉係2-苯基-2-噁唑啉。雙噁唑啉通常衍生自多羧酸且該等多羧酸包括(但不限於)芳香族酸；例如，間苯二甲酸、對苯二甲酸、5-第三丁基間苯二甲酸、均苯三甲酸、1,2,4,5-苯四甲酸及2,6-萘二甲酸。較佳之多羧酸包括間苯二甲酸、對苯二甲酸及均苯三甲酸。

用於本發明中之多官能1,3-噁唑基雜環化合物可藉由使多羧酸之相應酯與烷醇胺反應而方便地製得。多(1,3-噁唑基雜環)化合物(包括雙噁唑啉)之非限定性實例係彼等具有由下式I代表之核者：



其中A係選自由下列組成之群：具有1-20個碳原子之環狀或非環狀脂肪族部分或經取代之環狀或非環狀脂肪族部分、或具有6-20個碳原子之芳香族(芳基)單核或多核或經脂肪族取代之芳基殘基及包含約2-200,000個重複單元之聚合物或寡聚物殘基；

R^7 獨立地代表H、 CH_3 、 CH_2CH_3 、或 C_6H_5 ；

R^8 及 R^9 獨立地代表H或 CH_3 ，較佳地 R^7 及 R^9 並非均為

CH₃；

x代表整數0或1。

n係2或2以上之整數，較佳為2或3。

可用多官能噁唑啉交聯劑包括(但不限於)4,4'-5,5'-四氫-2,2'-雙噁唑，(亦即，2,2'-雙(2-噁唑啉))；2,2'-(烷二基)雙[4,5-二氫噁唑]，例如，2,2'-(1,4-丁二基)雙[4,5-二氫噁唑]及2,2'-(1,2-乙二基)雙[4,5-二氫噁唑]；2,2'-(伸芳基)雙[4,5-二氫噁唑]，例如，2,2'-(1,4-伸苯基)雙[4,5-二氫噁唑]；2,2'-(1,5-萘基)雙[4,5-二氫噁唑]及2,2'-(1,8-萵基)雙[4,5-二氫噁唑]；磺醯基、氧基、硫基或伸烷基雙2-(伸芳基)[4,5-二氫噁唑]，例如，磺醯基雙2-(1,4-伸苯基)雙[4,5-二氫噁唑]、氧基雙2-(1,4-伸苯基)雙[4,5-二氫噁唑]、硫基雙2-(1,4-伸苯基)雙[4,5-二氫噁唑]及亞甲基雙2-(1,4-伸苯基)雙[4,5-二氫噁唑]；2,2',2''-(伸芳基叁[4,5-二氫噁唑]，例如，2,2',2''-(1,3,5-伸苯基叁[4,5-二氫噁唑]；2,2',2'',2'''-(伸芳基四[4,5-二氫噁唑]，例如，2,2',2'',2'''-(1,2,4,5-伸苯基四[4,5-二氫噁唑]及端基為噁唑啉基之寡聚物材料及聚合物材料。

通常，(甲基)丙烯酸共單體及交聯劑的相對量之選擇應使交聯劑官能團(例如醯胺、噁唑、異氰酸酯或環氧官能團)之當量數與羧基之當量數的比率小於或等於約0.1。更通常地，醯胺基之當量數與羧基之當量數的比率係小於約0.05，且通常應介於0.0001至0.05之間。最通常地，交聯劑官能團之當量數與羧基之當量數的比率應介於0.0001至

0.05之間。

在另一實施例中，可使用依靠自由基來實施交聯反應之化學交聯劑。將例如過氧化物等試劑用作自由基之來源。當充分加熱時，該等前體會產生自由基而使聚合物發生交聯反應。常用之自由基產生試劑係過氧化苯甲醯。雖然僅需要少量的自由基產生劑，但與彼等需要雙醯胺及異氰酸酯試劑者相比，其通常需要更高之溫度以完成交聯反應。第二類交聯添加劑係光敏性交聯劑，其係藉由高強度紫外(UV)光來活化。用於(甲基)丙烯酸系PSA之兩種常用光敏性交聯劑係二苯甲酮及可共聚芳香族酮單體，如美國專利第4,737,559號(Kellen等人)中所闡述。另一光交聯劑係三嗪(例如，2,4-雙(三氯甲基)-6-(4-甲氧基-苯基)-s-三嗪)，其可後添加至溶液聚合物中並藉由UV光來活化。該等交聯劑係藉由例如中壓汞燈等光源產生之UV光或UV黑光來活化。

可用多異氰酸酯包括脂肪族、脂環族、及芳香族二異氰酸酯、及其混合物。大部分該等二異氰酸酯市面有售。適宜二異氰酸酯之代表性實例包括六亞甲基二異氰酸酯(HDT)、三甲基六亞甲基二異氰酸酯(TMMDI)、間-及對-四甲基二甲苯二異氰酸酯(TMXDI)、二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)、萘二異氰酸酯(NDI)、伸苯基二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI)、甲苯二異氰酸酯(TDI)、雙(4-異氰酸基環己基)甲烷(H₁₂MDI)、及其類似物、及其混合物。可用多異氰酸酯亦包括上述列舉之單體多異氰酸酯之

衍生物。該等衍生物包括(但不限於)含有縮二脲基團之多異氰酸酯，例如以商品名 DESMODUR N-100 自 Bayer 公司 (Pittsburgh, Pa.) 購得之六亞甲基二異氰酸酯 (HDI) 的縮二脲加合物；含有異氰脲酸酯基團之多異氰酸酯，例如以商品名 DESMODUR N-3300 自 Bayer 公司 (Pittsburgh, Pa.) 購得者；以及含有胺基甲酸酯基團、脲二酮基團、碳化二亞胺基團、脲基甲酸酯基團及諸如此類之多異氰酸酯。若需要，可添加少量的一或多種具有 3 個或 3 個以上異氰酸酯基團之多異氰酸酯以調節交聯度。較佳之多異氰酸酯包括脂肪族二異氰酸酯及其衍生物，其中最佳者係 IPDI。

可用交聯劑亦可為可水解可自由基共聚交聯劑，例如單乙烯系不飽和單-、二-、及三烷氧基矽烷化合物，其包括(但不限於)甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷(購自 Gelest 公司，Tullytown, Pa.)、乙烯基二甲基乙氧基矽烷、乙烯基甲基二乙氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三苯氧基矽烷、及諸如此類。亦可使用諸如 γ 輻射或電子束輻射等高能電磁輻射來達成交聯。在此種情形下，不需要交聯劑。

其他添加劑可包括於可聚合混合物中或在混合或塗佈時添加以改變壓敏性黏著劑之性質。該等添加劑包括顏料、增黏劑、填料(例如玻璃或聚合物泡狀物或珠粒(其可膨脹或不膨脹)、疏水性或親水性二氧化矽、碳酸鈣、玻璃纖維或合成纖維)、發泡劑、增韌劑、增強劑、阻燃劑、抗氧化劑、及穩定劑。添加劑應以足以獲得期望最終性質的

量添加。

若使用其他添加劑，則其佔總黏著劑聚合物幹重的至多約40重量%、較佳小於30重量%、且更佳小於5重量%將較為適宜。

可將此項技術中通常用來賦予或增強壓敏性黏著劑組合物黏性之多種樹脂(或合成)材料用作增黏劑(即，增黏樹脂)。實例包括松香、松香甘油酯或松香異戊四醇酯、氫化松香、聚萜烯樹脂(例如經聚合之 β -蒎烯)、苯并呋喃節樹脂、「C5」及「C9」聚合石油餾分、及諸如此類。

在此項技術中經常使用該等黏性改良劑，如由D. Satas編輯的壓敏性黏著劑技術手冊(*Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology*)(第二版，Van Nostrand Reinhold，New York，N.Y.，1989)中所闡述。增黏樹脂係以獲得預期黏性水平所要求的量來添加。適宜市售增黏劑之實例包括合成酯樹脂，例如以商品名FORAL 85購自Hercules公司(Wilmington, Del.)者；及脂肪族/芳香族烴樹脂，例如彼等以商品名ESCOREZ 2000購自Exxon Chemical公司(Houston, Tex.)者)。此通常係藉由相對於每100 pbw丙烯酸酯共聚物添加1份至約300 pbw增黏樹脂來達成。對增黏樹脂進行選擇以提供具有適當程度之黏性之丙烯酸酯共聚物以使所得組合物之壓敏黏著性質(包括剪切性及剝離黏著力)保持均衡。如業內所知，並非所有增黏劑樹脂皆以同樣方式與丙烯酸酯共聚物相互作用；因此，可需要一些小實驗來選擇適當之增黏劑樹脂並獲得最佳黏著性

能。該等小實驗完全在熟悉黏著劑領域技術者能力之內。

所選用於本發明可聚合組合物之增塑劑具有一系列性質。通常，增塑劑可為液體或固體，其具有一系列分子量及結構並與基礎共聚物相容，其為單體型或聚合型並具有非揮發性及非反應性。此外，在本發明中可使用固體與液體、單體型與聚合型及其他組合形式增塑劑之混合物。

通常，液體增塑劑可容易地與基礎共聚物混合及/或可經選擇與共單體混容以塑化使用本體聚合方法製得之壓敏性黏著劑組合物。此外，液體增塑劑可直接遞送至無黏性基礎共聚物或遞送至已塗有基礎共聚物之膜上並通常快速地被吸收，從而使壓敏黏著性質活化。

儘管在某種程度上使用固體增塑劑更具挑戰性，但其可有利地用於期望基礎共聚物之受控塑化之應用、過程或物件中。例如，若基礎共聚物及增塑劑組份二者均為固體且無黏性，則在熔融混合之前可熱熔融加工壓敏性黏著劑組合物可容易地運輸及處理。一旦加熱至固體增塑劑之熔融或玻璃化轉變溫度，基礎共聚物即被塑化且混合物展示出壓敏黏著性質。

此外，增塑劑可具有一系列分子量及結構。亦即，增塑劑之性質可為聚合型或單體型。通常，單體型增塑劑係由低分子量酸或醇得到，然後二者分別與單官能醇或單官能酸發生酯化。該等之實例係單元酸及多元酸的酯，例如肉豆蔻酸異丙酯、鄰苯二甲酸二丁酯、鄰苯二甲酸二異辛酯、己二酸二丁酯、癸二酸二丁酯及諸如此類。可用聚合

型增塑劑為非丙烯酸系且通常自可離子聚合或可自由基聚合、可縮合聚合或可開環聚合之單體得到以產生低分子量聚合物。該等聚合型增塑劑之實例包括例如下列材料：聚胺基甲酸酯、聚脲、聚乙烷基醚、聚醚、聚酯及諸如此類。本申請書中所用"非丙烯酸系"意指聚合型增塑劑含有少於約20重量%的任何(甲基)丙烯酸系單體。

此外，可用增塑劑為非反應性，因此其不能與基礎共聚物之共單體發生共聚。因此，通常不使用具有丙烯酸酯官能基、甲基丙烯酸酯官能基、苯乙烯官能基、或其他乙烯系不飽和、自由基反應性官能團之增塑劑。

尤其可用之增塑劑包括具有約150-約5,000、較佳約150-約1,500之重量平均分子量之聚環氧烷烴聚環氧烷烴，例如聚環氧乙烷、聚環氧丙烷、聚乙二醇；烷基或芳基官能化聚環氧烷烴，例如PYCAL 94(自ICI Chemicals購得之聚環氧乙烷之苯基醚)；苯甲醯基官能化聚醚，例如BENZOFLEX 400(自Velsicol Chemicals購得之聚丙二醇二苯甲酸酯)及聚環氧乙烷之單甲基醚；單體己二酸酯，例如己二酸二辛酯、己二酸二丁氧基乙氧基乙酯及己二酸二丁氧基丙氧基丙酯；聚合型己二酸酯，例如聚己二酸酯；檸檬酸酯(例如檸檬酸乙醯基三正丁酯)、鄰苯二甲酸酯(例如苄基鄰苯二甲酸丁酯)、偏苯三甲酸酯、癸二酸酯、聚酯，例如彼等以商品名Paraplex(購自C.P.Hall公司)為吾人所熟知者；磷酸酯，例如彼等以商品名Santicizer(購自Ferro)為吾人所熟知者，例如二磷酸2-乙基己基二苯酯及

磷酸第三丁基苯基二苯酯；戊二酸酯，例如 Plasthall 7050(購自 C.P.Hall 公司之戊二酸二烷基二醚酯)；及其混合物。

增塑劑可以約 1-100 pbw/100 pbw 共聚物的量使用。增塑劑更佳地係以相對於共聚物重量至多 10 重量%增塑劑的量存在。

壓敏性黏著劑組合物可施加至任何適宜基材，該基材可為薄片、纖維、或成型物件。然而，較佳基材係彼等用於壓敏性黏著劑產品者。

本發明另外提供黏著物件，其包含佈置於背襯或適宜基材上之固化黏著劑組合物。除各種傳統壓敏性黏著物件(例如膠帶、標籤、貼花紙、轉移膠帶及其他物件)外，壓敏性黏著物件可用於裝飾性物件、光管理物件及光學物件。

用作本發明黏著物件之撓性支撐物或背襯之適宜材料包括(但不限於)聚烯烴，例如聚乙烯、聚丙烯(包括等規聚丙烯)、聚苯乙烯；聚酯，包括聚(對苯二甲酸乙二酯)、聚氯烯、聚(對苯二甲酸丁二酯)、聚(己內醯胺)、聚乙烯醇、聚氨基甲酸酯、聚(二氟亞乙烯)；纖維素及纖維素衍生物，例如纖維素乙酸酯及玻璃紙、及諸如此類。用於本發明中之市售背襯材料包括牛皮紙(購自 Monadnock Paper 公司)；紡黏聚(乙烯)及聚(丙烯)，例如 Tyvek™ 及 Typar™(購自 DuPont 公司)；及由聚(乙烯)及聚(丙烯)獲得之多孔膜，例如 Teslin™(購自 PPG Industries 公司)、及

CellguardTM(購自 Hoechst-Celanese)。

用作可用於黏著劑組合物之習用膠帶背襯之撓性背襯材料之典型實例包括彼等由紙、諸如聚丙烯、聚乙烯、聚酯(例如，聚對苯二甲酸乙二酯或聚(乳酸))、纖維素乙酸酯、乙基纖維素、其共聚物及其衍生物等塑膠膜製成者。可使用由聚合物摻合物或由多個膜層組成之膜。背襯亦可由例如下列織物製得：由合成材料或天然材料(例如棉花、耐綸(nylon)、人造絲、玻璃、陶瓷材料、及諸如此類)之紗線形成之機織織物；或非機織織物，例如天然纖維或合成纖維或該等之摻合物之氣流成網的網。背襯亦可由金屬、金屬化聚合物膜、或陶瓷薄片材料形成，可採用習知與壓敏性黏著劑組合物共同使用之任何物件之形式，例如標籤、膠帶、標牌、封頁、標記戳、及諸如此類。

使用按照適於特定基材改良之習用塗佈技術將上述黏著劑組合物塗佈於基材上。例如，可藉由諸如滾塗、刷塗、流塗、浸塗、旋塗、噴塗、刮塗、展塗、金屬絲塗佈、凹板塗佈、刮刀塗佈及模塗等方法將該等組合物施加至各種固體基材。該等各種塗佈方法允許組合物以可變厚度放置於基材上，由此使組合物之使用範圍更廣。

塗層厚度可隨各種因數而變化，例如特定應用、塗層調配物、及基材之性質(例如，其吸收性、孔隙率、表面粗糙度、褶皺、化學組成等)。本發明涵蓋2-250微米(乾燥厚度)、較佳約10-200微米之塗層厚度。可塗佈黏著劑組合物可具有適於隨後塗佈之任何期望濃度，但其通常具有介於

30重量%至70重量%之間的固體，且更通常具有介於65重量%至35重量%之間的固體，其餘為溶劑或水。可藉由進一步稀釋黏著劑組合物或藉由局部乾燥來獲得預期濃度。

撓性支撐物或背襯亦可包含經塗佈之離型基材。當提供黏著劑轉移膠帶時，通常使用該等基材。經塗佈離型基材之實例已為業內所熟知。其包括(舉例而言)經聚矽氧塗佈之牛皮紙及諸如此類。本發明之膠帶亦可納入低黏著性背層(LAB)及/或底漆。通常在施加黏著劑塗層之前將底漆施加至同一膠帶背襯表面作為黏著劑，同時將LAB施加至與承載壓敏性黏著劑之膠帶背襯表面相反之表面。LAB及底漆已為吾人所熟知。

實例

該等實例僅係出於闡釋之目的且並非意欲對申請專利範圍之範圍加以限制。除非另有說明，否則在說明書之實例及其他部分中之所有份數、百分比、比率等均係以重量計。除非另有說明，否則所用溶劑及其他試劑皆係自Sigma-Aldrich Chemical公司(Milwaukee, Wisconsin)獲得。

縮寫表

縮寫或商品名	描述
2-OA	丙烯酸2-辛酯
IOA	丙烯酸異辛酯
BA	丙烯酸丁酯
MAA	甲基丙烯酸

縮寫或商品名	描述
2-EHA	丙烯酸2-乙基己基酯
AA	丙烯酸
DS-10	Rhodacal DS-10，十二烷基苯磺酸鈉，自Rhodia公司(Courbevoie, France)購得
VAZO 64	偶氮雙(異丁腈)自由基起始劑，自DuPont (Wilmington, DE)購得
B-212	雙醯胺交聯劑，1,1'-間苯二甲醯基-雙(2-甲基氮丙啶)(CAS序號7652-64-4)，以5重量%雙醯胺存於甲苯中之溶液之形式使用。
PLA	厚度為41微米(1.6密爾)之聚乳酸膜，自BIAX International公司(Wingham, Ontario)購得。

測試方法

剝離黏著力測試

除使用玻璃基板代替不銹鋼之外，所用剝離黏著力測試方法類似於測試方法ASTM D 3330-78。藉由使2千克(4.5磅)壓輥在膠帶上面滾動將兩個1.3公分(0.5英吋)的樣品膠帶條黏合至玻璃板。將黏合組件在室溫下放置約1分鐘並使用IMASS滑動/剝離測試機(3M90型，自Instrumentors公司(Strongsville, OH)購得)以229公分/分鐘(90英吋/分鐘)之速度對180°剝離黏著力進行測試。剝離力係以盎司/0.5英吋量測並轉化成牛頓/分米(N/dm)。量測樣品三次並取平均值。除非另有說明，否則各測試皆係在23°C及50%相對濕度下實施。

剪切強度測試

所用剪切強度測試方法類似於測試方法ASTM D-3654-

78, PSTC-7。將1.3公分(0.5英吋)寬的樣品膠帶條黏合至不銹鋼板並將其割斷以在鋼板上留下1.3公分×1.3公分(0.5英吋×0.5英吋)之正方形。使2千克(4.5磅)的砝碼在黏合部分上滾動。將1,000克砝碼系在懸掛之各樣品上直至樣品失效。失效時間係對樣品實施三次測試並取平均值而得到。除非另有說明，否則各測試皆係在23℃及50%相對濕度下實施。

丙烯酸2-辛酯之製備實例

在一個典型製備中，將2-辛醇(268.51克，2.1 mol)、AA(183.75克，2.6 mol)、對甲苯磺酸單水合物(5.00克，26 mmol)、甲苯(250克)及吩噻嗪(1.0克)之混合物加熱至回流。使用Dean Stark蒸餾阱自甲苯/水共沸物中分離出水。回流6小時後，在阱中收集37毫升水。用1莫耳氫氧化鈉水溶液(200毫升)洗滌反應混合物，然後於減壓下濃縮。剩餘的油於減壓下(65-67℃在2 mmHg下)蒸餾，得到無色油狀產物(產率：248.6克)。

溶液及乳液聚合

2-OA與其他單體之溶液及乳液共聚合係藉由下述方式實施：將表1中所示之材料組合於玻璃罐中，用氮吹洗5分鐘，並將罐密封。將罐於設定為70℃之洗滌試驗儀(Laundrometer)中放置20小時。使用具有RV-4轉子之Brookfield黏度計測定溶液聚合物之黏度。

表 1

實例	組合物	黏度 (cP)
1	14 g 2-OA、2.8 g AA、23.2 g BA、60 g 乙酸乙酯、0.088 g Vazo 64	11200
2	18 g 2-OA、1 g AA、1 g MAA、16 g IOA、4 g 2-EHA、60 g 乙酸乙酯、0.088 g Vazo 64	1100
3	22 g 2-OA、2 g AA、16 g 2-EHA、60 g 乙酸乙酯、0.088 g Vazo 64	1100
4	26 g 2-OA、2 g MAA、12 g BA、60 g 乙酸乙酯、0.088 g Vazo 64	1080
5	30 g 2-OA、2 g AA、8 g 2-EHA、60 g 乙酸乙酯、0.088 g Vazo 64	920
6	34 g 2-OA、0.4 g AA、5.6 g BA、60 g 乙酸乙酯、0.088 g Vazo 64	1360
7	67 g 水、0.11 g Na ₂ HPO ₄ 、0.611 g DS - 10、43.43 g 2-OA、9.153 g BA、1.615 g MAA、0.016 g CBr ₄ 、0.081 g K ₂ S ₂ O ₈	未測試
8	67 g 水、0.11 g Na ₂ HPO ₄ 、0.611 g DS - 10、 21.68 g 2-OA、30.89 g BA、1.615 g MAA、0.016 g CBr ₄ 、0.081 g K ₂ S ₂ O ₈	未測試
C1	34 g IOA、0.4 g AA、5.6 g BA、60 g 乙酸乙酯 0.088 g Vazo 64	15800

在聚合期間乳液聚合物(實例7及8)展示一定程度之凝結，且未對該等樣品進行進一步定量測試。然而，應注意，乳液樣品藉由蒸發去除水後才可用作壓敏性黏著劑。

膠帶樣品之製備及測試

為製備膠帶樣品，將10.0克表1中實例1、2、4、5、及6之溶液連同相應量的B-212化學交聯劑放置於小瓶中。如表2中所示，調配物中B-212的量在0-0.3重量%之間變化。利用刮刀式塗佈機將所得溶液塗佈於PLA膜上。將刀片高度設定為高於聚酯102-127微米(4-5密爾)，當乾燥時得到約25微米(1密爾)之塗層。將塗佈溶液風乾2分鐘以去除溶

劑。將經塗佈之PLA薄片黏貼在薄剛性板上並在烘箱中在70℃下放置5分鐘。自烘箱中取出樣品後，將離型襯墊放置於黏著劑上面以保護塗層。在測試之前，使經塗佈之膜在恆定溫度/恆定濕度(23℃/50%相對濕度)房間內保持平衡24小時。按照上文測試方法中所闡述實施膠帶測試；數據於表2中給出。

表 2

實例	B-212交聯劑*	剝離黏著力(oz/0.5")	剪切黏著力(分鐘)	剝離黏著力(N/dm)
1-A	0.0 g	48.5	2.7	106
1-B	0.3 g	29	264.7	63
2-A	0.0 g	46.8	1.9	102
2-B	0.3 g	27.1	22.3	59
4-B	0.3 g	25.2	18.2	55
5-B	0.3 g	26.8	43	58
6-B	0.3 g	22	6.7	48

熱穩定性樣品之製備及測試

為製備熱穩定性測試樣品，將10 g實例6及C1之溶液聚合物連同相應量的B-212化學交聯劑放置於小瓶中。用刮刀式塗佈機將塗佈溶液塗佈於聚矽氧離型襯墊上。刀片高度設定為高於襯墊254微米(10密爾)。將塗佈溶液風乾5分鐘以去除溶劑。然後將經塗佈之膜黏貼於薄鋁板上並在烘箱中於150℃下放置2分鐘。在測試前，使經塗佈之黏著劑在恆定溫度/恆定濕度(CT/CH)房間內保持平衡24小時。為確定分解起始溫度，使用TA Instruments TGA 2950熱重分

析儀(TA Instruments公司, New Castle, DE)對黏著劑樣品(約30-65毫克)進行分析。以10°C/min之速率對樣品實施自室溫至500°C之溫度斜坡。然後由樣品之重量對溫度曲線圖(其係使用TA Instruments通用分析軟件計算出)來確定分解起始點。亦可使用熱重分析測試來比較各黏著劑在150°C至175°C下之熱穩定性。在該實驗中,樣品溫度係以200°C/分鐘自室溫升高至預期設定點(150°C或175°C)並於該設定點下保持3.5小時。監測樣品重量並根據樣品初始重量測定3.5小時後的重量損失。數據在表3給出;各數據均係在150°C下收集且為具有質量上相似結果之兩組試驗之平均值。

表 3

實例	B-212(重量%)	重量損失(150°C, 3.5小時)(%)	重量損失(175°C, 3.5小時)(%)	降解起始溫度(°C)
6-TGA	0.1	0.45	1.61	320
C1-TGA	0.1	0.80	2.29	349

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 98112218

※ 申請日： 98.4.13

※IPC 分類：C09J 4/00, (2006.01)

133/08, (2006.01)

133/02, (2006.01)

11/00, (2006.01)

7/02 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

(甲基)丙烯酸2-辛酯黏著劑組合物

2-OCTYL (METH)ACRYLATE ADHESIVE COMPOSITION

二、中文發明摘要：

本發明闡述壓敏性黏著劑組合物，其包含(甲基)丙烯酸2-辛酯、(甲基)丙烯酸共聚物及可選交聯劑。該黏著劑組合物可自可再生資源得到，並提供良好剝離性、剪切性及高溫穩定性。

三、英文發明摘要：

A pressure sensitive adhesive composition comprising a 2-octyl (meth)acrylate, (meth)acrylic acid copolymer and optional crosslinking agents is described. The adhesive composition may be derived from renewable resources and provides good peel, shear and high temperature stability.

七、申請專利範圍：

1. 一種包含共聚物之黏著劑組合物，該共聚物係下列物質之反應產物：
 - 1) 30重量%至小於90重量%的(甲基)丙烯酸2-辛酯；
 - 2) 0.5-20重量%的(甲基)丙烯酸共單體；及
 - 3) 其他單體。
2. 如請求項1之黏著劑組合物，其中該(甲基)丙烯酸2-辛酯係2-辛醇與丙烯酸之反應產物，其中該2-辛醇具有 1.0×10^{-14} 或更高之 $^{14}\text{C}/\text{C}$ 比率。
3. 如請求項1之黏著劑組合物，其中該等其他單體包括選自一級丙烯酸辛酯之群之單體。
4. 如請求項2之黏著劑組合物，其中該等其他單體包括選自一級丙烯酸辛酯之群之單體。
5. 如請求項1之黏著劑組合物，其另外包含增黏劑。
6. 如請求項1之黏著劑組合物，其另外包含增塑劑。
7. 如請求項1之黏著劑組合物，其另外包含交聯劑。
8. 如請求項7之黏著劑組合物，其中該交聯劑係選自由下列組成之群：過氧化物、多官能氮丙啶、異氰酸酯、噁唑及環氧化合物。
9. 如請求項1之黏著劑組合物，其中該(甲基)丙烯酸共單體係選自由丙烯酸、甲基丙烯酸、及其組合組成之群。
10. 如請求項1之黏著劑組合物，其中該共聚物包含60重量%至小於90重量%的(甲基)丙烯酸2-辛酯、0.5-10重量%的(甲基)丙烯酸、及10-39.5重量%的(甲基)丙烯酸丁酯。

11. 如請求項1之黏著劑組合物，其中該共聚物基本上由60重量%至小於90重量%的(甲基)丙烯酸2-辛酯、0.5-10重量%的(甲基)丙烯酸、及10-39.5重量%的(甲基)丙烯酸丁酯組成。
12. 一種黏著物件，其包含如請求項1之黏著劑組合物及背襯。
13. 如請求項12之黏著物件，其中該背襯係選自聚烯烴、聚苯乙烯、聚酯、聚氯乙烯、聚乙烯醇、聚胺基甲酸酯、聚(二氟亞乙烯)、纖維素及纖維素衍生物。
14. 一種黏著劑組合物，其包含如請求項1之交聯黏著劑組合物。
15. 一種共聚物，其包含下列物質之反應產物：
 - 1) (甲基)丙烯酸2-辛酯；
 - 2) 0.5-20重量%的(甲基)丙烯酸共單體；及
 - 3) 至少10重量%之其他單體。

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：

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)