

【 先前技術 】

【0004】藉由可膨脹微球來發泡的自黏性組成物已為人所知。與開孔式發泡自黏性組成物相比，因為它們的封閉結構，而可對於灰塵和液體達到更佳的密封效果。與非發泡的自黏性組成物相比，它們更能適應被黏性黏結基板的粗糙度。與藉由中空玻璃球體發泡的自黏性組成物相比，它們更能變形，並且在上下波動的溫度和阻尼振動的情況，也可使不同黏性黏結材料之間的熱膨脹差異得到更佳的平衡，並且更佳地隔離振動。

【0005】微球殼厚及其包含之熱塑性聚合物對發泡體機械性質的影響就如同微球的未膨脹直徑及其內部所含發泡劑的種類的影響一樣大。這些參數也會影響膨脹起始溫度、膨脹速率、最大膨脹能力和微球的耐久性。

【0006】許多種類的可膨脹微球已有市售商品；為本發明之目的，較佳係使用未膨脹的類型，這是因為其具有比已預先膨脹類型更大的膨脹能力。在未膨脹微球的種類中，有許多來自不同廠商的類型；其基本差異為直徑(Expancel 的最小類型為 6 至 9 微米，亦即 461 DU 20，及 Expancel 的最大類型為 28 到 38 微米，亦即 920-、930-、和 951 DU 120)和開始膨脹所需的溫度(75 至 220℃)。市售微球的一個例子係來自 Akzo Nobel 的 Expancel® DU 等級(DU=乾燥未膨脹)。

【0007】本專利申請案中所使用的「均勻」(=「均質」)乙詞係指取自產品之測試樣品的比質量實質上與測試樣品取自產品的何處無關，該產品邊緣長度自然應該實質

上比其內所含最大可膨脹微球的直徑要大的多(亦即至少約 30 倍大)。因此，此一用詞並不意味著，例如，所有的膨脹微球都必須具有相同的尺寸；因為它們的先質(未膨脹微球)是在隨機程序中製造，所以不可能有相同的大小，因此各個微球的直徑和壁厚皆會有一定程度的變動。

【0008】可膨脹微球的製備基本上已描述於 Dow 公司的美國專利第 3,615,972 號中。

【0009】DE 21 05 877 C 揭露一種具有支撐體之自黏膠帶，其至少一側塗覆了微孔自黏性組成物(亦簡稱為「壓感性黏著劑」)。這種黏著劑層中含有成核劑，並且黏著劑層的微孔是封閉的，並且在黏著劑層中係「均勻」分布。

【0010】美國專利 6,103,152 和 6,797,371，其係對應於 EP 1 102 809 B1，教示一種藉由可膨脹微球製造聚合物發泡體的方法。在對抗該歐洲專利德國部分的公開無效動作中，專利所有權人陳述「在離開模具前開始發泡」(其由上下文脈絡明顯地表示在第二擠壓機末端的成型模具)之詞句真正意欲表示的意思是在模具中開始發泡。德國聯邦法院在 2012 年 7 月 17 日的判決「聚合物發泡體(Polymer foam)」中，即係依據此說法(文件編號：XZR 117/11，第 31 段，最後一句)。

【0011】EP 0 257 984 A1 係描述自黏膠帶，其在至少一側具有含有微球之發泡黏著劑層。依據該文第 3 頁第 38 到 41 行所述，微球可在其未膨脹的狀態下混入黏著

劑組成物中，並且藉由後續加熱而膨脹，或者較佳是，先膨脹並且接著混入黏著劑組成物中。

【0012】DE 35 37 433 A1、WO 95/31225 A1、WO 95/32851 A1、EP 0 693 097 A1、WO 98/18878 A1 和 DE 197 30 854 A1 等其它檔案則比較無關。

【0013】DE 10 2008 004 388 A1 教示一種使用天然橡膠做為基底聚合物來製造非發泡自黏性組成物的方法。在其內文中，第 23 及 24 頁的實施例 5 和 6 中教示使用尤其是行星齒輪擠壓機的製造方法。當其中「加熱區」被指出為雙模組行星齒輪擠壓機的兩個徑向最外側、直立式中空齒輪時，其建議在兩個模組中的中空齒輪溫度皆維持在 50℃，而太陽齒輪(=心軸)則維持在僅 10℃。

【發明內容】

【0014】本發明的目的之一係維持微球和基質混合物在使得基質聚合物遭遇較小之熱和機械應力之製程中的混合均勻性，至少是與迄今已知的產品相比，其中如 EP 1 102 809 B1 中所述而製造者看來最接近。所尋求的混合製程應該不會增加被毀壞微球的比例，且最好是能進一步降低該比例。發泡擠出物的峰谷高度最好是應減少。

【0015】藉由追蹤一開始被認為是測量誤差的現象，本案發明人驚訝的發現，當混合機內的溫度分布在垂直於此機具的運輸方向上不均勻時，微球的均勻分布可特別良好且有效率的達到。特別是，依據本發明，

d)包圍混合機(1)之混合空間(2)的第一表面(3)在垂直於混合機(1)運輸方向的平面上必須維持在足夠高的

III：一個螺桿冷，另一個熱，轉筒冷，

IV：一個螺桿冷，另一個熱，轉筒熱，

V：兩個螺桿冷，轉筒熱，

VI：兩個螺桿熱，轉筒冷。

【0019】對本發明而言，「熱」是指將含有可膨脹微球且與該組件接觸之組成物充分加熱而發生膨脹的組件溫度，「冷」則是指可使得含有可膨脹微球且與該組件接觸之組成物維持在低到無法發生膨脹的溫度的組件溫度。

【0020】當使用丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯做為基質的基底聚合物，且選擇性地與增黏樹脂一起使用時，較佳為可能性 V。此時，較佳的溫差絕對值也是至少為 50℃，特佳是在 65℃至 90℃的範圍內。

【0021】另一方面，當使用聚乙烯和/或聚丙烯和/或聚乙烯-乙酸乙烯酯和/或聚丙烯-乙酸乙烯酯和/或部分或所有提到之單體的共聚物做為基質的基底聚合物，且選擇性地與增黏樹脂一起使用時，較佳為可能性 VI。此時，較佳的溫差絕對值也是至少為 50℃，特佳是在 65℃至 90℃的範圍內。

【0022】選擇這種配置方式可同時避免螺桿或心軸之軸承卡住，以及進給軸的阻塞。

【0023】本發明之工業實踐較佳係使用行星齒輪擠壓機，首先，這是因為它具有緊密的結構，但仍然具有大表面積可用於溫度控制，並且可在特別大的範圍內重複設定所需的溫度不均勻性，其次，因為此種類型設備的

環狀結構可避免因為不同熱膨脹所造成的軸承卡住，儘管是不均勻的分布，其可製造出許多不同的溫差配置方式。當行星齒輪無需主動溫度控制時（「溫度控制」依本專利申請案的目的是用來表示「加熱」和「冷卻」的統稱），行星齒輪擠壓機的結構仍是特別的簡單。雖然很多可能的配置方式會消失，以下兩項仍將被保留：

VII：冷的太陽齒輪及熱的中空齒輪，或

VIII：熱的太陽齒輪和冷的中空齒輪。

【0024】當使用丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯做為基質的基底聚合物，且選擇性地與增黏樹脂一起使用時，以在單螺桿擠壓機的情況下類似於可能性 I 及在雙螺桿擠壓機的情況下類似於可能性 V 的方式，在行星齒輪擠壓機的情況下較佳為可能性 VII。此時，較佳的溫差絕對值也是至少為 50°C ，特佳是在 65°C 至 90°C 的範圍內。

【0025】此外，當使用聚乙烯和/或聚丙烯和/或聚乙烯-乙酸乙烯酯和/或聚丙烯-乙酸乙烯酯和/或部分或所有提到之單體的共聚物做為基質的基底聚合物，且選擇性地與增黏樹脂一起使用時，以在單螺桿擠壓機的情況下類似於可能性 II 及在雙螺桿擠壓機的情況下類似於可能性 VI 的方式，在行星齒輪擠壓機的情況下較佳為可能性 VIII。此時同樣的，較佳的溫差絕對值至少為 50°C ，特佳是在 65°C 至 90°C 的範圍內。

【0026】本案發明人已發現，可能性 VII 可使微球在行星齒輪擠壓機中實質膨脹，即使是在混合期間。這種早期膨脹迄今被認為是不可能的，因為擔心會有大量殼

層厚度在膨脹狀態下僅有約 0.02 微米之被毀壞的微球。為此目的，行星齒輪擠壓機的內齒狀中空齒輪被引至足夠高的溫度，使得內含於微球之聚合物組成物一旦與該中空齒輪接觸時，就達到足以開始及持續膨脹的溫度。同時，外齒狀太陽齒輪必須被引至足夠低的溫度，使得內含於微球之聚合物組成物一旦與該太陽齒輪接觸時，不會達到足以開始及持續膨脹的溫度。

【0027】如果後來爲了其它目的，無論是否爲了驅除殘留氣體(如空氣)殘留溶劑蒸氣、殘留單體、水蒸汽時，組成物的溫度不一定要那麼高，且對其施加的壓力也不一定要那麼低，而使微球的進一步膨脹爲不可避免的，在行星齒輪擠壓機中混合期間的製程條件(特別是轉筒溫度、心軸溫度、旋轉速度、填充程度及壓力)可以加以選擇，使得在混合結束時已完全耗盡其平均技術上可實踐的膨脹能力，其係由達到在最好的實驗室條件下所能達到之最大體積的約 3/4 所定。

【0028】取決於所使用微球類型的發泡溫度，因而可以在混合期間利用徑向和軸向上的溫度曲線，其因而至少能在混合期間開始發泡。本案發明人解釋此驚人效果，亦即微球在混合期間經歷起始膨脹而不受損之效果，是因爲行星齒輪和中空齒輪之間特別溫和的接觸。相較於兩個外齒彼此嚙合的情況，行星齒輪之齒係逐漸且平緩(特別是具有更溫和的剪切峰值)地伸入中空齒輪之齒之間的間隙中，並且在侵入最深位置之後，再次以相同平緩的方式抽出。同樣的情況也適用於中空齒輪之齒伸入及抽出行星齒輪齒之間的間隙。

【0029】此外，本案發明人假定行星齒輪與太陽齒輪較為粗略的嚙合方式對於微球幾乎沒有任何不利的影響，因為在此接觸區域中，欲混合之組成物(至少是在目前為此目的所測試之丙烯酸酯及丙烯酸酯-甲基丙烯酸酯黏合劑組成物的情況下)因為該處的較低溫度而黏附程度較少，所以會有較少的組成物滯留該處。此外，就剪切峰值的高度而言，即使這種接觸方式不是與共轉(corotating)雙螺桿擠壓機相比，而是僅與反轉(contrarotating)且因而在徑向平面內相互嚙合且沒有可見的滑移的雙螺桿擠壓機相比時，其除了對PVC的加工處理之外，是非傳統的情況。在使用行星齒輪擠壓機的情況下，並未觀察到在反轉擠壓機中發生堵塞的傾向(本案發明人假設：這是因為行星齒輪和太陽齒輪缺乏剛性包覆的緣故)，並且結合本發明所提出在垂直於混合機運輸方向之平面上的不均勻溫度分布曲線，也不會發生通常令人遺憾的降低混合效果的狀況。

【0030】當較熱的中空齒輪和較冷的太陽齒輪之間的溫度差為至少 50℃ 時，更容易實現均勻混合的效果將特別明顯。特佳的溫度差是在 65℃ 到 90℃ 的範圍內，特別是由於在混合期間能夠特別可靠地控制膨脹的起始。另一方面，已發現更高的溫度差對於所要達到的效果是多餘的，且只表示用於不必要的強烈加熱及特別是不必要的強烈冷卻之不必要的金錢支出。

【0031】在接受用以冷卻和加熱之額外支出的情況下，本發明可使得混合物具有特別高的均勻性，並且在

本發明的較佳實施例中，特別早開始進行膨脹並且特別精確的控制膨脹程度，以及被破壞之微球比例特別低。較早開始膨脹也會使得較早結束膨脹；其不僅具有成本優勢，也允許穿越成形擠壓模具之較冷的通道，及具有成品之較低尺寸公差及更平滑表面之額外優點。即使沒有額外的平滑化措施，例如後續以超光滑襯墊進行層壓和/或壓延(可能就在施用襯墊之後)，擠出物達到的峰谷高度小於 12 微米，特別小心的話低至 5 微米。

【0032】因為本發明之溫度不均勻性而可達到更容易且改良的混合效果不僅是對微球相當溫和，如同所預期的，也會對基質聚合物相當溫和，這是因為整體的較低機械應力和較低熱應力的緣故。因此，聚合物的降解作用仍然相當低。藉由更快停止混合和膨脹的能力所達到的成本優勢及所達到的品質優勢將超過因較高之加熱和冷卻成本所造成的成本劣勢。

【0033】在依據本發明之產物中，環繞微球之基質本質上包含聚合物。當基質為自黏性時，其較佳係含有丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯和/或聚烯烴和/或天然橡膠和/或苯乙烯-丁二烯橡膠，較佳的還包括一或多種增黏樹脂。也可以使用熱塑性彈性體，如苯乙烯嵌段共聚物，例如苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯(SIS)和苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)等級。

【0034】在增黏樹脂方面，也可以使用數目平均分子量 M_n 高達 5000 克/莫耳的寡聚物和低聚合化合物。可能的特別是蒽烯、茚和松香樹脂，及其歧化、氫化、聚合、

酯化衍生物和鹽類、脂肪族和芳香族烴樹脂、萜烯樹脂、萜烯-酚醛樹脂，以及 C5-、C9-和其他烴樹脂，其在每個情況下可單獨使用或彼此混合使用。可特別有利的使用所有可溶解於聚合物組合物之樹脂，例如所有脂肪族、芳香族、烷基芳香烴樹脂，以及以純單體為基的烴樹脂、氫化烴樹脂、官能性烴樹脂和天然樹脂。較佳的萜烯-酚醛樹脂為 Dertophene T105 和 DertopheneT110；較佳的氫化松香衍生物為 Foral 85。由可達到之剪切存活期來看，樹脂的比例愈低愈好，但由使用所需的黏性和振動阻尼看來，則其比例愈高愈好。

【0035】此外，還可以添加塑化劑，如低分子量的聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、酞酸酯和聚磷酸酯，以達到進一步增加可變形性、衝擊韌性和振動阻尼能力，通常會伴隨著黏性的小幅增加。

【0036】對大多數的應用而言，基質材料的交聯作用也是有利的。即使這種交聯作用較佳是在製程結束時進行，其必須在一開始選擇使用的材料時就考慮進去。因此，當使用天然、異戊二烯或 SBR 橡膠時，可以添加如硫或過氧化物之類的交聯劑和/或如果是在使用其它聚合物的情況下，摻入可在之後彼此交聯之官能基，最好是在開始時摻入用於聚合物製造的單體中。可能使用的特別是具有可與環氧基進行反應之官能基的烯烴不飽和單體。在此較佳為具有來自以下種類的官能基之單體：羥基、羧基、磺酸基、膦酸基、酸酐、環氧化物和胺。此類單體的特佳實例為丙烯酸，甲基丙烯酸、衣康酸、

馬來酸、富馬酸、巴豆酸、烏頭酸、二甲基丙烯酸、 β -丙烯酸醯氧基丙酸、三氯丙烯酸、乙烯乙酸、乙烯膦酸、衣康酸、馬來酸酐、丙烯酸羥乙酯、丙烯酸羥丙酯、甲基丙烯酸羥乙酯、甲基丙烯酸羥丙酯、甲基丙烯酸 6-羥己基酯、烯丙醇、丙烯酸縮水甘油酯和甲基丙烯酸縮水甘油酯。

【0037】如同原先所知，交聯反應可藉由引入能量來啓動，亦即藉由 UV 輻射、電子束或加熱的方式。混入基質之交聯起始劑應依據所需能量的類型來選擇。當交聯反應是經由熱量來引發時，如較佳為在有色及因此只有一點或沒有透明度的組成物欲被加工的的情況下，或在欲製造層厚度大於約 160 微米的情況下用於產品製造，則所使用的微球種類、溫度分布以及起始劑的添加位置最好都能彼此匹配，使得交聯不會比成型早太多開始，無論後者是發生在模具、軋光輥和/或擠壓模具中。對於特佳的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯而言，適合之可熱活化交聯劑為，尤其是，異氰酸酯和環氧化合物。

【0038】也可以有利地添加交聯反應的加速劑和/或延緩劑，延緩劑特別是當交聯劑添加於擠壓機之初始以減少時間和設備方面的混合支出時，假設它在混合期間於行星齒輪擠壓機的徑向最外側區域是均勻的，此情況較佳係用於可使交聯開始的溫度下。作為替代性方案或者是除了使用延緩劑之外，可以在交聯異氰酸酯中摻入阻擋或立體障礙，例如藉由醇類、苯酚衍生物或胺。特別是當黃化傾向並不被認為是應用上的問題時，較好是

使用比上述目的所需還要多一點的遲緩作用，因而能夠在混合物中以少量交聯加速劑(例如胺)抵抗此超額量。在一般情況下，此賦予交聯過程歷時對於在製程過程中不可能完全避免的波動有較低的敏感性，因而降低產品品質的波動。

【0039】然而，當行星齒輪擠壓機被區隔成複數個模組，並且交聯劑必須由熱活化且其也可以在短的混合距離內被充分地均勻分布時，較佳是在行星齒輪擠壓機的後面模組之一或甚至於更下游的擠壓機中添加交聯劑，因為特別有利於混合和發泡的製程條件比較不須考慮交聯劑和伴隨其過早和/或過度激烈交聯作用的黏度增加。

【0040】至於個別的中空齒輪和嚙合於其內之行星齒輪的配置結構方面，多模組行星齒輪擠壓機中的每一個模組看起來像是一個獨立的(單模組)行星齒輪擠壓機，但是單一的心軸貫穿各個模組運行。與四個串聯排列的單模組行星齒輪擠壓機需要在四個心軸的每一個心軸都配置馬達和齒輪箱的情形相反，四模組行星齒輪擠壓機只需要一個馬達和一個齒輪箱。雖然這些裝置都必須製造的更強健，但單一較強的驅動器會比四個較弱的驅動器的效率更佳，因為損壞的風險降低且維護成本較低。

【0041】聚合物發泡體較佳係包含至少 25 重量%(其係以聚合物發泡體的總重量為基準)的丙烯酸系聚合物，可以是聚丙烯酸酯或者是聚甲基丙烯酸酯或聚(丙烯酸-共-甲基丙烯酸酯)或共聚物，其可歸類於以下單體組成物：

(a)如下式所示之丙烯酸酯類和/或甲基丙烯酸酯類，

$$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)(\text{COOR}^{11})$$

其中 $\text{R}^1=\text{H}$ 或 CH_3 且 R^{11} 為具有 4 至 14 個碳原子的烷基基團，

(b)相對少量之烯烴不飽和單體，其具有對於交聯劑物質或部分的交聯劑物質具反應性之官能基，如同在前兩段文字中所列，

(c)選擇性地，相對少量的除了(a)之外的丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯/或

(d)選用的其它單體，其為烯烴不飽和且可與成分(a)共聚合。

【0042】「相對少量」乙詞係指所添加成分的重量比例小於成分(a)的四分之一。

【0043】為了本專利申請案之目的，(a)群組之化合物被稱為「丙烯酸系單體」。較佳係使用其烷基含有 4 至 9 個碳原子的丙烯酸系單體。此類單體的實例為丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸正戊酯、甲基丙烯酸正戊酯、丙烯酸正戊酯、丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸正己酯、丙烯酸正庚酯、丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸正辛酯、丙烯酸正壬酯、甲基丙烯酸正壬酯、丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、丙烯酸異辛酯、甲基丙烯酸異辛酯、及其支鏈異構體，例如丙烯酸 2-乙基己基酯和甲基丙烯酸 2-乙基己基酯。

【0044】此外，(a)群組還包括甲基丙烯酸十二烷酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸正十一烷酯、丙烯酸正十三烷酯、

丙烯酸第二丁酯、丙烯酸第三丁酯、丙烯酸異癸酯；這些單體也可以用於建構共聚物。

【0045】對於含有成分(c)和/或(d)的聚合物而言，原則上可以使用所有能與成分(a)和/或成分(b)共聚合的所有乙烯官能化的化合物。這些單體較佳是還可以用於調整所得聚合物發泡體的性質。以下可用來做為成分(c)之單體係以舉例的方式來列舉：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸苄酯、丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸苯酯、丙烯酸異苄酯、甲基丙烯酸異苄酯、丙烯酸第三丁基苯酯、甲基丙烯酸第三丁基苯酯、丙烯酸硬脂酯、丙烯酸二十二烷酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸環戊酯、丙烯酸苯氧乙酯、甲基丙烯酸苯氧乙酯、甲基丙烯酸 2-丁氧乙基酯、丙烯酸 2-丁氧乙基酯、丙烯酸 3,3,5-三甲基環己基酯、丙烯酸 3,5 二甲基金剛烷基酯、甲基丙烯酸 4-異丙苯基酯、丙烯酸氰乙酯、甲基丙烯酸氰乙酯、丙烯酸 4-聯苯基酯、甲基丙烯酸 4-聯苯基酯、丙烯酸 2-萘基酯、甲基丙烯酸 2-萘基酯、丙烯酸四氫呋喃甲酯、丙烯酸二乙基胺乙酯、甲基丙烯酸二乙基胺乙酯、丙烯酸二甲基胺乙酯、甲基丙烯酸二甲基胺乙酯、丙烯酸 2-丁氧乙基酯、甲基丙烯酸 2-丁氧乙基酯、丙烯酸甲基 3-甲氧基酯、丙烯酸 3-甲氧丁基酯、丙烯酸苯氧乙酯、甲基丙烯酸苯氧乙酯、甲基丙烯酸 2-苯氧基乙基酯、甲基丙烯酸丁基二甘醇酯、丙烯酸乙二醇酯、丙烯酸一甲基乙二醇酯、甲基丙烯酸甲氧基-聚乙二醇酯 350、甲基

丙烯酸甲氧基-聚乙二醇酯 500、一甲基丙烯酸丙二醇酯、甲基丙烯酸丁氧基二乙二醇酯、甲基丙烯酸乙氧基三乙二醇酯、丙烯酸八氟戊酯、甲基丙烯酸八氟戊酯、甲基丙烯酸 2,2,2-三氟乙基酯、丙烯酸 1,1,1,3,3,3-六氟異丙基酯、甲基丙烯酸 1,1,1,3,3,3-六氟異丙基酯、甲基丙烯酸 2,2,3,3,3-五氟丙基酯、甲基丙烯酸 2,2,3,4,4,4-六氟丁基酯、丙烯酸 2,2,3,3,4,4,4-七氟丁基酯、丙烯酸 2,2,3,3,4,4,4-七氟丁基甲基酯、甲基丙烯酸 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十五氟辛基酯、或者是如 2-聚苯乙烯-甲基丙烯酸乙酯(分子量 M_w 為 4000 至 13000 克/莫耳)、聚(甲基丙烯酸甲酯)-甲基丙烯酸乙酯(M_w 為 2000 至 8000 克/莫耳)之類的巨分子單體。

【0046】以下係以舉例的方式來列舉可能用來做為成分(d)之單體：二甲胺基丙基丙烯醯胺、二甲胺基丙基甲基丙烯醯胺、N-(1-甲基十一烷基)丙烯醯胺、N-(正丁氧甲基)丙烯醯胺、N-(丁氧甲基)甲基丙烯醯胺、N-(乙氧甲基)丙烯醯胺、N-(正十八烷基)丙烯醯胺；以及經 N,N 二烷基取代之醯胺，如 N,N-二甲基丙烯醯胺、N,N-二甲基甲基丙烯醯胺、N-苄基丙烯醯胺、N-異丙基丙烯醯胺、N-第三丁基丙烯醯胺、N-第三辛基丙烯醯胺、N-羥甲基丙烯醯胺、N-羥甲基甲基丙烯醯胺、丙烯腈、甲基丙烯腈；乙烯醚，如乙烯甲醚、乙基乙烯醚、乙烯異丁醚；乙烯酯，如乙酸乙烯酯、氯乙烯、乙烯基鹵化物、氯化亞乙烯、鹵化亞乙烯、乙烯吡啶、4-乙烯吡啶、N-乙烯酞醯亞胺、N-乙烯內醯胺、N-乙烯吡咯啉酮、苯乙烯、

a-和 p-甲基苯乙烯、a-丁基苯乙烯、4-正丁基苯乙烯、4-正癸基苯乙烯、3,4-二甲氧基苯乙烯。

【0047】成分(c)的單體也可以有利地選擇而使其含有能幫助後續輻射化學交聯(例如藉由電子束、UV)之官能基的單體。適合的可共聚合光起始劑為，例如，苯偶姻丙烯酸酯和丙烯酸酯官能化之二苯甲酮衍生物。藉由電子束幫助交聯的單體有，例如，丙烯酸四氫呋喃甲酯、N-第三丁基丙烯醯胺和丙烯酸烯丙酯。

【0048】特別有利於基質形成之聚合物還含有共聚合形式的丙烯酸和/或甲基丙烯酸。

【0049】對於聚合物發泡體做為壓感性黏著劑之較佳用途而言，較佳是將各別成分(a)、(b)、(c)和(d)的比例選擇成可使得聚合產物的玻璃轉移溫度 $\leq 15^{\circ}\text{C}$ (在低頻下以DMA量測)。為此目的，成分(a)之單體的使用比例較佳為45到99重量%，成分(b)之單體的比例較佳為1至15重量%，並且成分(c)和(d)之單體的比例較佳為0至40重量%，其中所示的數量係以「基底聚合物」之單體混合物為基礎，亦即沒有添加任何如樹脂之類的添加劑至聚合物成品中。

【0050】如使用聚合物發泡體做為熱熔性黏著劑，亦即只有在加熱時會變得黏稠的一種材料，各別成分(a)、(b)、(c)和選用(d)的使用比例較佳係選擇為可使得共聚合物的玻璃轉移溫度(T_g)在 15°C 至 100°C 的範圍內，更佳為 30°C 至 80°C ，特佳為 40°C 至 60°C 。

【0051】基質也可含有如二氧化鈦、氧化鋅、碳黑、白堊(=碳酸鈣， CaCO_3)之類的填料，以及如防老劑、阻燃劑、殺菌劑等之類的其它添加劑。此外，除了可膨脹微球，亦即該些具有聚合物外殼且內含較佳是能夠藉由蒸發而大量增加體積的發泡劑者以外，也可以使用不可膨脹的微球，例如中空玻璃微球。

【0052】習慣上是先將上述成分予以混合，其與微球相比，對於溫度、壓力和製程中所發生的剪切應力較不敏感，並且在之後混入被認為是較敏感的微球中，可選擇性地和同樣熱敏感之交聯劑和任何交聯延緩劑一起混入。然而，這樣溫和的微球處理方式並無法擲節製造商的預算，因為它使得整個混合時間及混合機器需要的總長度變得太長，尤其是它並沒有節省受到相當長機械及熱應力的基質聚合物。

【0053】在敘述了本發明方法之基本和重要實施例之後，現在將要描述適合於此目的設備：行星齒輪擠壓機的中空齒輪也可稱為「帶齒轉筒」或「轉筒」或「空心滾筒」或「滾筒套管」，「內齒式圓筒」等；其有許多不同的名稱。無論使用的名字為何，其固定的本質有助於加熱和冷卻。為了加熱中空齒輪，特別是為了處理做為基底聚合物的任何類型丙烯酸酯，如同在前文中更詳細的描述，以及因為在任何情況下，皆有足夠的熱水或蒸汽可由其它製程中取得，所以必需使用熱水或蒸汽，否則就是用電熱絲。在冷卻中空齒輪方面，特別是為了處理大多數的聚烯烴組成物，如同在前文中更詳細的描

述，流經串聯連接之冷卻裝置(較佳是依據 Linde 原理操作的冷卻裝置)及循環泵的冷水必須要能循環穿越轉筒的液體通道。

【0054】爲了在擠壓機的徑向平面上產生依據本發明所需的溫度梯度，太陽齒輪(=太陽滾筒=心軸)的溫度較佳是也能夠被主動控制；特別是爲了處理做爲基底聚合物的任何類型丙烯酸酯，如同在前文中更詳細的描述，必須將熱量由太陽齒輪取出。爲此之故，必須在其中配置冷卻裝置，較佳是冷水通道。這些冷水通道必須與外部冰箱連接，該冰箱較佳係依據 Linde 原理操作。

【0055】在用於冷卻中空齒輪(如同最先所述)或太陽齒輪(如同最後所述)的控制裝置中，所測得的溫度波動有利地具有一段範圍的頻率，且低頻的溫度波動係藉由影響冰箱的驅動功率來使之平均，而高頻的溫度波動則是藉由影響位於冰箱和中空齒輪或太陽齒輪之間的循環泵之驅動功率來使之平均，因爲循環泵的功率可以調整爲具有比冰箱中的壓縮機功率較低延遲的響應。

【0056】回到製程：

在提出本發明的過程中，本案發明人認知到，要在製程中進一步將均勻度提高到某一個特定點，在達到此點的均勻度愈高的情況下變得愈來愈困難。因此，從「不滿意」提高到「可接受」會比由「可接受」提高到「滿意」來的容易，而此又會比進一步提高到「良好」的評估要來的容易。本案發明人也認知到，在混合過程中，重要的是材料(例如微球)實質上單純均勻的分布，而非

不同溫度下之個別物質的均勻分布，無論它們在如聚合物和樹脂之情況下為分子，或者是在微球的情況下為一片相同材料。基於此，本案發明人提出對混合材料施以明顯不同溫度的想法。因此而增加的達到自然溫度平衡的驅動力亦會促進材料的混合。這個優點在微球的混合方面特別明顯，因為其相對於聚合物分子的尺寸是相當龐大的。

【0057】雖然依據本發明的加熱/冷卻差異對於藉由欲混合之液流使橫截面到達早期交接處方面會有所助益，但其在提供混合的最後一個模組中是更重要的。因此，熱和冷組件之間的溫度差在該處較佳是設定成最大。由於本發明最重要的目標是降低基質聚合物的機械應力和熱應力，可以在發生最終混合的擠壓機區域內，將冷組件冷卻到極大的程度，以及將熱組件加熱到極大的程度。

【0058】在用於處理所有類型之欲發泡丙烯酸酯的較佳不均勻溫度場配置方式中，亦即相較於中空齒輪具有一個明顯較冷的心軸，本案發明人也認為，在混合的最後階段(由混合機的縱向平面觀察)，冷卻太陽滾筒(=太陽齒輪)(其增加了混合動力)同時將中空齒輪加熱將會是特別棒。因此，較佳係冷卻劑與聚合物輸送的方向相反地流入太陽滾筒內部。

【0059】本發明方法的另一個實施例之特徵在於，在將可膨脹微球引入之前先使其懸浮在水中。利用這種懸浮液，亦即不是乾燥的微球，先送入形成基質的聚合物

組成物中，然後使之混合，之後微球的膨脹較佳是在低於微球製造商所標示之膨脹起始溫度的溫度下開始。依此新的認知，製造商的數據僅適用於乾燥微球。

【0060】因此預先懸浮在水中的措施不僅會降低在微球進料處之粉塵形成和爆炸的風險，同時也可做為微球外殼之塑化劑，特別是當其含有聚丙烯腈橡膠時。雖然可膨脹微球在水中的懸浮液為已知(此類糊料可以成品的形式自 Akzo Nobel 公司以商標名 Expancel©購買)，但是此懸浮步驟對微球膨脹行為的影響及基於這種認知而得到膨脹應該不會在低於膨脹起始溫度時開始之教示則並非如此。在後續發展製程中，膨脹期間的較低溫度程度會進一步省下基質聚合物。

【0061】本案發明人認知到，在水中的懸浮液將水引入混合物中的方式是：除了擴散進去和穿越微球外殼的水之外，幾乎沒有任何獨立的水滴在混合物中形成，反而是微球的表面被水潤濕。其至少對於基本上由聚丙烯腈所組成之外殼的微球而言是成功的。本案發明人預期這種效果對於其它類型的微球也會成功，只要其外殼材料的極性與水相匹配即可。如本案發明人所發現，微球表面的濕潤可導致潤滑，而使得微球和基質材料之間減少黏附，其有助於進一步混合，並且同時降低混入期間在微球上的剪切應力。

【0062】當內部製造的水-微球乳液和購買的成品乳液被靜置時，皆會面臨分層的問題，因為水和微球的比重不一樣。在經過本案發明人努力的研究之後認為，這

種分層現象就是微球引入擠出物長度的低頻干擾原因，因此，因此無法再經由混合得到補償，且反應在最終產物的密度波動上。明顯的解決方案就是連續攪拌該原料乳液，結果不是發生攪拌器功率太低以致於無法消除這種缺陷，就是因為攪拌而造成微球被毀壞的比例過高。至少在組成物方面，任何情況下將其製成黑色，本案發明人想到簡單但有效的教示，藉由引入碳黑做為第三種材料，將雙材料系統改變為三材料系統。已發現先將碳黑在水中乳化以產生一種具充分流動性的黑色糊料，此時再加入微球，之後得到較黏稠的黑色糊料是特別有效的。

【0063】為了達到擠出成品的最大可能強度，混合物(亦即較佳為自黏性組成物)中的水含量，在引入水性碳黑-微球懸浮液之後，應在某時候再次降低；此較佳是為了讓水的潤滑效果維持一段長時間，並且讓此效果得到最大的利用，只有在形成基質之組成物中的微球達到均勻分布之後才進行。因此，低於大氣壓之壓力的運用(可強制去除水)較佳是僅在組成物處理的後期階段進行。水的去除可以安排在行星齒輪擠壓機的最後一個模組中，但也可以安排在更下游的獨立裝置中，例如單螺桿擠壓機。

【0064】在去除水的期間，無論它可能布置在何處，必須施加低於大氣壓之壓力以促使其去除。為了進一步促使水的去除，溫度接近或略高於 100℃，也是較為有利的；當所選擇的微球類型是使得膨脹起始溫度高於 100℃時，可以很容易地採用這種偏好的特徵。

【0065】此處及在前六段有關藉由在水中乳化來軟化微球並且從而降低其膨脹起始溫度的概念，還有在低於先前製造商所標示僅適用於乾燥微球之膨脹起始溫度的溫度之下進行至少相當大部分的膨脹，也可以單獨來實現，亦即與本專利申請案的主要發明之截面中的任何溫度場不均勻性無關。其同樣也適用於次要概念的較佳實施例，亦即首先將碳黑在水中乳化，此時再將微球引入乳液中，並且脫除至少大部分和乳液一起混入組成物中的水，該組成物將在混合結束時或混合之後再次被擠壓。

【0066】然而，當去除水是與依據主要發明的不均勻溫度場一起進行時，混合空間的兩個包圍表面中，至少有一個必須具有接近或高於 100°C 的溫度；結合在行星齒輪擠壓機中進行製程及結合以丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯做為欲處理之組成物的基質聚合物，在去除水的區段中，中空齒輪至少應具有接近或高於 100°C 的溫度。在中空齒輪溫度略低於 100°C (較佳約為 95°C) 的情況下脫水的特別優點是，沸點超過被脫水之組成物僅係另外引入捏合熱量的結果。然而，這種捏合也可確保不會有大的水蒸汽洞穴，其可能會破壞所形成之最終產物的品質。如果沒有發生捏合，無論是因為操作故障或因為工廠監督人員休息，汽化不會以不受控制的方式進行。因而也可自動避免危險蒸氣壓的形成。

【0067】正當較熱的包圍表面也維持在低於 100°C ，如果其它表面(亦即，在行星齒輪擠壓機的最後一個模組中進行丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯脫水的情況下是心

軸)不被冷卻或至少不被冷卻的太多，則較為有利。因此，在橫截面中高度不均勻的溫度分布(其先前在混合模組中是相當有利的)，在脫水步驟中就不再是較佳的選擇。爲了進一步解決此問題，較佳的方式是在脫水區域中的心軸內製造出足夠大的「冷卻」通道，使其內部能夠加襯隔熱套筒。這項措施同時達到兩個優點，首先，心軸在冷卻劑(較佳是由後向前流動)應尚未發揮效果的位置幾乎沒有被冷卻，其次，由於冷卻通道的內壁仍然是空的，在位於脫水和脫氣區域之前的混合區域內，心軸冷卻的效果特別好，這是因爲冷卻劑在通過脫水和脫氣區域時，幾乎沒有被加熱的緣故。隔熱套筒較佳是由複合發泡聚合物管所組成。其中的高氣泡含量可確保良好的隔熱。

【0068】類似的情況適用於使用其他類型的擠壓機時，且類似的情形相反適用於相反配置的溫度場，其對於聚烯烴組成物的處理爲較佳；然而，在對於混合含有可膨脹微球之聚烯烴組成物較爲偏好之混合模組中的溫度不均勻性配置方面，亦即熱的太陽心軸和冷的中空齒輪，這種在脫水和脫氣模組中的不均勻性之實質任務可以藉由讓熱及非冷水在該處相對應的通道中循環而特別簡單且精準的達成。

【0069】爲了使微球在去除水的期間不膨脹或至少不會進一步膨脹太多，對於本發明的這個實施例而言，即使是在懸浮狀況下的膨脹起始溫度仍高於 100℃ 的微球是特別有用的；依據本案發明人對外殼基本上是由聚丙

烯腈所組成之微球的經驗，對於乾燥材料而言，預期其膨脹起始溫度將會略高 25°C 。

【0070】 自黏膠帶較佳係藉由上述方法及其較佳實施例來製造。為此目的，含有微球之聚合物組成物

-係以單層塗布於將形成單面自黏膠帶的支撐體上或

-係以單層塗布於將形成雙面自黏膠帶的支撐體的兩側之上或

-以單層塗布於襯墊上，之後該複合材於第一鏡面塗布之後將與一種複合材疊層或是其本身形成雙面無支撐體的自黏膠帶。

【0071】 在適合用於實施此方法的設備方面：

【0072】 利用熱中空齒輪到較冷太陽齒輪的溫度梯度而在行星齒輪擠壓機中進行依據本發明之方法，較佳是提供一種行星齒輪擠壓機，其中空齒輪係包含一個加熱裝置。與僅由引入捏合功來供應熱量的行星齒輪擠壓機相比，當無法全天候操作時，可以實現這種設備之更短且更具重現性的啟動行為。此外，依據本發明之溫度梯度的幅度可以設定在更寬的範圍內，並且具有更大的精準度。

【0073】 爲了達到更佳的溫度梯度(亦即由熱的中空齒輪到較冷的太陽齒輪)配置，太陽齒輪絕對需要包含一個冷卻裝置。然而，太陽齒輪中沒有冷卻裝置卻可以製造出具有相反配向之溫度梯度。

【0074】爲了在將微球懸浮液引入之前以較佳的微球懸浮液來進行製程及後續移除水份，較有利的方式是提供一種製造設備，其在單一模組或多模組行星齒輪擠壓機的下流以及第一或唯一成型設備(擠壓模具和/或壓延滾筒)的上游具有低於大氣壓之壓力區。在低於大氣壓之壓力區內進行水的去除是特別良好的，特別是水蒸汽。

【0075】在產品方面：

【0076】本發明還包括一種自黏膠帶，其含有一種發泡的自黏性組成物，或者是完全由這種自黏性組成物所組成，其係藉由本發明方法所製造。這些自黏膠帶在其自黏性組成物中所具有的莫耳質量分布與製程開始所使用之聚合物的莫耳質量分布特別接近。因此，最大莫耳質量的降低和小莫耳質量的增加特別的小。可預期的是，在依據本發明自黏膠帶的生產期間較溫和的聚合物處理方式將導致這種膠帶具有更佳的長期強度，亦即只會在很晚的時候發生疲勞失效。

【0077】此外，依據本發明之自黏膠帶具有特別光滑的表面；其係由所採取的小心程度及周圍空氣的純度，還有擠壓模具來決定，僅由擠壓方式所產生的自黏膠帶可達到的平均峰谷高度是在 12 至 2 微米的範圍內。因此，這些自黏膠帶會比單獨由組成物流變數據所預期的更容易黏附。這可用來設定更高程度的交聯，其對於降低黏性的次要效果可以有相當程度的容忍，以便達到更高的剪切存活期。

【0082】將依此方式所獲得的聚丙烯酸酯在實驗室中進行量測，以進行內部質量控制。為此，在真空乾燥烘箱中，使小樣品的殘留溶劑含量降低到 1‰以下，之後將聚合物溶解於 99 重量 % 的甲苯 (IUPAC 命名為甲基苯) 中。接著以 Fikentscher 法來量測 K 值，亦即使用維持在 25℃ 的 Vogel-Ossag 黏度計。依此方式所測得的 K 值為 58.8，並且係做為高分子聚合物材料 (high-polymer material) 之平均分子大小的度量 (另請參見 *高分子期刊*，1967 年，第 8 卷，第 381 頁及之後)。重量平均分子量 $M_w = 746,000$ 克/莫耳，聚合度分散性 $D(M_w/M_n)$ 為 8.9，同時也測量了靜態玻璃轉移溫度 T_g 為 -35.6℃。

【0083】做為基底的丙烯酸酯共聚物後續將在單螺桿擠壓機中被濃縮至殘留溶劑含量低於 0.3 重量 %。

【0084】除了上述基底聚合物的製造之外，也製備了微球；為此，將未膨脹直徑是在 10 至 16 微米的範圍內之來自 Akzo Nobel 的 Expancel 051 DU 40 微球混入來自 Lanxess Deutschland 公司的水性碳黑糊料 Levanyl Schwarz N-LFL。依據我們的認知，所購買的 Levanyl 碳黑糊料中含有 40% 的碳黑和 60% 的水。在水中的碳黑可使得一開始將微球添加至碳黑糊料中所產生的三成分乳液安定化。這裡的「安定化」是指物理安定化，亦即避免這三種成分因為密度差異而分層。由於所購買碳黑糊料的水份含量於任何情況下皆很高，在混入微球之前不需再加入額外的水。將 69.5 重量份的 Expancel 051 DU 40 微球加到 100 重量份的 Levanyl 碳黑糊料中。以這種方

式所產生的糊料因而含有 23.6%的碳黑、35.4%的水和41%的微球。

【0085】爲了得到較佳降低開始膨脹所需溫度的益處，在本發明的其它實施例中，該種含有微球的糊料首先是儲存室溫下。雖然在儲存時間僅幾分鐘之後就可以檢測其效果，但爲使效果達到最大可能的程度，特別是達到在儲存時間內能恆常，並且因而達到定量上特別容易及可靠的再現性，建議儲存時間至少爲 12 小時。經過此時間之後，膨脹起始溫度降低的效果已經逼近 $t \rightarrow \infty$ 時的最大值，到更長的儲存時間也幾乎無法提高其效果這樣的程度。

【0086】只有在水對主要包含腈橡膠之微球外殼的塑化效果建立之後，才將由碳黑、水和微球所構成的糊料混入基底聚合物中，其量相對於 100 重量份的聚合物爲 2.44 重量份。此糊料係送至行星齒輪擠壓機的進給軸。

【0087】此外，將以下成分送至行星齒輪擠壓機的進給軸中，其重量比例係以 100phr 的基底聚合物爲基準：

添加劑	添加劑的比例 [100w-phr%]
丙烯酸酯聚合物	100
Dertophene T110	40
水性碳黑-微球糊料	2.44
Epikure© 925	0.2
Polypox R16	0.19
合計	142.83

【0088】Polypox R16 是由 Dow Chemical 行銷，做爲交聯劑之用，並且其 IUPAC 命名爲季戊四醇聚縮水甘油醚。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

製造複合發泡聚合物組成物，較佳為壓敏性黏著劑組成物之方法、進行該方法之裝置、擠出物 and 自黏膠帶

PROCESS FOR PRODUCING A SYNTACTICALLY FOAMED
POLYMER COMPOSITION, PREFERABLY A
PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE COMPOSITION, APPARATUS
FOR CARRYING OUT THE PROCESS, EXTRUDATE AND
SELF-ADHESIVE TAPE

【技術領域】

【0001】本發明係描述用於製造複合發泡聚合物組成物之方法，該組成物較佳為壓敏性黏著劑組成物，其中

a)至少大部分密閉的泡沫孔隙係藉由將可膨脹微球引入基質材料中並且接著予以混合而得，並且

b)可膨脹微球係在已被引入基質材料中之後進行膨脹，

c)其中混合機(1)內的溫度分布在垂直於該混合基(1)機運輸方向的平面上，是不均勻的。

【0002】本發明亦描述了兩種用於進行上述方法之裝置、擠出物以及藉由上述方法所製造之自黏膠帶。

【0003】「複合」乙詞係指至少遠離邊界的泡沫孔隙係完全被基質材料所包圍且因而封閉。

溫度，以使得內含於微球中的聚合物組成物一旦與此第一表面(3)接觸時，就達到足以開始及持續膨脹的溫度(T_e)，

e)同時，在垂直於混合機(1)運輸方向的相同平面上，包圍混合機(1)之混合空間(2)的第二表面(4)係維持在足夠低的溫度，以使得內含於微球中的聚合物組成物一旦與此第二表面(4)接觸時，不會達到足以開始及持續膨脹的溫度(T_e)。

【0016】當以單螺桿擠壓機做為混合機時，最好是在螺桿和轉筒之間提供本發明所要求的溫差。當使用丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯做為基質的基底聚合物，且選擇性地與增黏樹脂一起使用時，該溫差較好是能使得
I：螺桿比轉筒冷，較佳是至少冷 50°C ，特佳是 65°C 至 90°C 。

【0017】然而，當使用聚乙烯和/或聚丙烯和/或聚乙烯-乙酸乙烯酯和/或聚丙烯-乙酸乙烯酯和/或部分或所有提到之單體的共聚物做為基質的基底聚合物，且選擇性地與增黏樹脂一起使用時，相反地，該溫差較好是能使得

II：螺桿比轉筒熱；但溫差的較佳絕對值仍維持相同，亦即至少 50°C ，特佳為 65°C 至 90°C 。

【0018】當以雙螺桿擠壓機做為混合機時，有各種可能性來配置在垂直於運輸方向之平面上所需的不均勻溫度場，亦即，只在冷熱之間製造區隔：

【0078】由於依據本發明處理之自黏性組成物具有特別高的疲勞強度，它足以用於生產最自黏性的膠帶，以使其自黏層可由依據本發明處理之自黏性組成物來以單層製造。

【圖式簡單說明】

圖 1 係示意性地顯示出行星齒輪擠壓機之模組的截面及該處設定之溫度控制水的溫度。

【實施方式】

【0079】以下將藉由較佳實施例來說明本發明：

【0080】首先，在傳統反應器中，藉由自由基聚合反應來製造基底聚合物，為此，在反應器中裝入

54.4 公斤的丙烯酸 2-乙基己基酯、

20.0 公斤的丙烯酸甲酯、

5.6 公斤的丙烯酸和

53.3 公斤的丙酮/異丙醇溶劑混合物(94:6)。

【0081】在攪拌 45 分鐘之後，在為了抑制火災和爆炸危險的高度富含氮氣環境中，將反應器加熱到 58℃，並且加入 40 克來自 DuPont 的 Vazo®67，亦即 2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)。隨後將外部的加熱浴加熱至 75℃，並且在維持此外部溫度的情況下進行反應。一小時之後，再加入 40 克的 Vazo 67，並且在又四小時之後，再加入 10 公斤同樣是丙酮/異丙醇混合物(94:6)的溶劑來稀釋溶液，以幫助殘留的單體遷移，因而增加聚合度，從而減少殘留單體的含量。又再經過五小時以及之後再經過七小時後，分別加入 120 克來自 Akzo Nobel 的 Perkadox®16，亦即雙(4-第三丁基環己基)過氧二碳酸酯，以維持聚合反應持續進行。又再經過五小時後，亦即總反應時間為 22 小時，停止進行聚合。此時，在反應器中已達到 55.9% 的固體含量。

【0089】Epikure© 925 是由 Hexion Specialty 行銷，同樣做為交聯劑，並且其 IUPAC 命名為三亞乙四胺。

【0090】以總共 100 重量%為基準，並且將糊料分為其成分，結果為：

添加劑	添加劑的比例(重量%)	
丙烯酸酯聚合物	70.013	
Dertophene T110	28.005	
水性碳黑-微球糊料	1.709	
其中 水		0.605
Expancel 051 DU 40		0.701
碳黑		0.403
Epikure 925	0.140	
Polypox R16	0.133	

【0091】使用來自 Entex 的 4-模組行星齒輪擠壓機 1' 來進行本發明方法的實施例。在第一模組之前，有一個入口區域，其中進料斗直接進料到外齒狀心軸 5 並且其中行星齒輪擠壓機的行星滾筒 6 尚未圍繞外齒狀心軸 5 旋轉。

【0092】上述的丙烯酸酯聚合物及 Dertophene T110 樹脂皆是利用重力進料至此進給軸。為了進一步提高混合效率，已發現將樹脂預熱至 150℃ 是較為有利的。樹脂較佳係以擠出物的形式由單螺桿擠壓機的上游饋入。

【0093】丙烯酸酯聚合物可以顆粒的形式饋入。然而，為了經濟上的原因而非技術上的原因(聚合物已在本發明人本身的生產設施中生產)，在這個實例中，聚合物同樣是以擠出物的形式由另一個擠壓機供料；因此，可以節省顆粒化的步驟。在執行此方法最合理的方式中，另一個擠壓機係與聚合物製程末端所使用的濃縮擠壓機相同，因而可以進行連續製造。已發現在 140℃ 將丙烯

酸酯共聚物擠出物進料是特別有利的。

【0094】由此入口區域往前，5 內的冷卻空間 5.1 穿過外齒狀心軸 5，其中冷卻劑由大約 41℃ 加熱至 44℃，並且其中引入了被冷卻至 50℃ 的水之通道穿過轉筒和進給軸，然後在連續外齒狀心軸 5 之斜齒的軸向推進的情況下，因而使組成物進入行星齒輪擠壓機 1' 的第一模組。不僅是藉由捏合來移除此處引入的熱量，同時也降低了組成物的溫度，中空齒輪和心軸皆在第一模組中被冷卻。

【0095】此設備所使用之四種模組的每一種長度皆為約 1.1 公尺。中空齒輪之內齒組(inner set of teeth)的扇形直徑(part-circle diameter)為約 550 毫米，並且行星齒輪的扇形直徑為約 50 毫米。心軸是以 30 rpm 的速度旋轉。

【0096】附圖在左上方係示意性地顯示出行星齒輪擠壓機 1' 之第一模組 (= 模組 1) 的截面及該處設定之溫度控制水的溫度。

【0097】與聚合物運輸方向相反，被冷卻至 50℃ 的水係被泵送入內齒狀中空齒輪 7 (內齒狀中空齒輪 = 空心滾筒 = 輥軋圓筒) 的 7 內的冷卻空間 7.1，並且在第一模組開始時在約 55℃ 下再次移除並且運送到第一冷卻設備中，在該處再度冷卻至 50℃，以利被重新引入第一模組末端的內齒狀中空齒輪 7 中。圖中顯示出每一種溫度控制介質的引入溫度。

【0098】外齒狀心軸 5 係經由 5 內的冷卻空間 5.1 來冷卻。不同於在模組與模組之間分開的內齒狀中空齒輪

7 之溫控 7 內的冷卻空間 7.1，5 內的冷卻空間 5.1 會不中斷的穿越外齒狀心軸 5，如同外齒狀心軸 5 本身不中斷一樣。基於此原因，只有最後一個(在此：第四)模組末端的入口處的冷卻劑溫度可以直接控制。在此向後回推的點上，心軸冷卻水的係在 30°C 下被引入。正如同中間量測及模式計算所示，其在 37°C 下進入第一模組末端的溫度為，且在 41°C 下離開，以由該處流入上述入口區域，並且被進一步加熱至約 44°C ，然後終於由該處流向第二冷卻設備，其於該處在經由滑動式密封再度引入位於第四模組末端之 5 內的冷卻空間 5.1 之前，再次冷卻至 30°C 。

【0099】由一個模組到下一個模組的交接點並沒有行星齒輪貫穿其間。基於此，在這些交接點可以特別容易地再引入更多的材料。由水、碳黑及微球所構成的三成分糊料係以重力的方式從第一模組到第二模組的交接點處饋入。

【0100】附圖在右上方係示意性地顯示出行星齒輪擠壓機 1' 之第二模組 (= 模組 2) 的截面及該處設定之溫度控制水的溫度。將 115°C 的水(亦即在超大氣壓之下)引入此模組的 7 內的冷卻空間 7.1 中。在此，如同在入口區域和第一模組中的轉筒溫控水，這種水具有加熱效果而沒有冷卻效果。心軸的冷卻水在約 34°C 下通過第三模組和第二模組之間的邊界，並且向著第一模組的方向在約 37°C 下離開第二模組。

【0101】由於轉筒和心軸所使用金屬的熱傳導性良

好，各自的表面溫度皆接近於每個例子中所使用溫度控制水的溫度。在內齒狀中空齒輪 7 的內部，熱傳計算的結果顯示於此第二模組內之平均表面溫度為約 112°C 。在外齒狀心軸 5 的外側，熱傳計算顯示在此模組內之平均表面溫度為 38°C 。因此，這兩個表面之間的溫差大約是 74°C 。經由這個行星齒輪擠壓機的第二模組，導致了依據本發明之在橫截面中實質上不均勻的溫度場。

【0102】圖中並沒有清楚顯示出來的行星齒輪擠壓機的行星滾筒 6，係假設介於這些極值之間之溫度。依據熱傳導的模式計算，行星齒輪的溫度在面對內齒狀中空齒輪 7 的一側為約 80°C ，在面對太陽齒輪的一側為約 79°C 。

【0103】這些溫度條件將導致組成物的薄層膨脹，其些微類似於大馬士色鋼葉片的碳分布。微球膨脹在內齒狀中空齒輪 7 中及行星齒輪擠壓機的行星滾筒 6 和內齒狀中空齒輪 7 之間進行，但也只在足夠靠近中空齒輪表面的薄層中進行。然而，整個組成物令人驚訝地到最後仍能非常良好的均勻膨脹，由本案發明人解釋是因為大的溫差所導致非常良好的混合效果，其也同時導致了先前膨脹的部分量及尚未膨脹的部分量的混合。因此，先前的連續膨脹製程在此情況下，於時間和空間上被分成多個膨脹區段。

【0104】在第二模組和第三模組之間的交接點處，沒有其它的饋入。相對應的蓋子是處於關閉狀態。

【0105】附圖在左下方係示意性地顯示出行星齒輪擠

壓機 1' 之第三模組 (= 模組 3) 的截面及該處設定之溫度控制水的溫度。同樣是 115°C 的熱水被引入此模組的 7 內的冷卻空間 7.1 中。在此，這種水具有比第二模組還小的加熱效果。心軸的冷卻水在約 32°C 通過第四模組和第三模組之間的邊界，並且向著第二模組的方向在約 34°C 下離開第三模組。

【0106】由於轉筒和心軸所使用金屬的熱傳導性良好，各自的表面溫度皆接近於個別使用溫度控水的溫度。在內齒狀中空齒輪 7 的內部，熱傳計算的結果顯示於此第二模組內之平均表面溫度為約 113°C 。在外齒狀心軸 5 的外側，熱傳計算的顯示在此模組內之平均表面溫度為約 35°C 。因此，這兩個表面之間的溫差大約是 78°C 。與行星齒輪擠壓機的第二模組相比，經由這個第三模組仍可在橫截面中導致稍微更不均勻的溫度場。

【0107】在這個第三模組中，行星滾筒同樣假設介於上述極值之間的溫度。依據熱傳導的模式計算，行星齒輪的溫度在面對中空齒輪的一側為約 79°C ，在面對太陽齒輪的一側，其溫度則為約 78°C 。

【0108】這些比第二模組只有稍微更嚴苛一點的溫度條件之結果為亦發生組成物之薄層膨脹。微球膨脹在內齒狀中空齒輪 7 中及行星齒輪擠壓機的行星滾筒 6 和內齒狀中空齒輪 7 之間進行，但也只在足夠靠近中空齒輪表面的薄層中進行。

【0109】在第三模組到第四模組 (= 模組 4) 的交接處，

以重力引入易於混合但對溫度敏感的交聯劑 Polypox R16 和 Epikure 925。

【0110】附圖在右下方係示意性地顯示出行星齒輪擠壓機 1'之第四模組(=模組 4)的截面及該處設定之溫度控制水的溫度。50℃的水被引入此模組的 7 內的冷卻空間 7.1 中並進行冷卻。心軸的冷卻水在約 30℃下由一端進入，並且在約 32℃下通過第四模組和第三模組之間的邊界。

【0111】在此模組中相當程度的製程溫度降低，使其可以施加真空以驅除空氣和水蒸汽，而不會明顯地使微球進一步膨脹。在此步驟中，同樣可以使兩種交聯劑達到良好的分布。

【0112】然後將組成物通過傳統的加熱/冷卻單螺桿擠壓機，其將組成物再度加熱至擠壓溫度，同時累積壓力。雖然在此必須設定剛好高於微球的膨脹起始溫度的溫度，以使其達到通過擠壓模具所需的充分流動性，結合此單螺桿擠壓機內的高壓，以及因為先前達到的膨脹而存在於微球內的降低氣壓將會導致僅有極少的膨脹增加。擠出的外形呈現出異常光滑的表面，其具有 12 微米以下的平均峰谷高度。

【0113】在比較實驗中，省去行星齒輪擠壓機的第二及第三模組中的高度不均勻的溫度場，導致了較差均勻性及較大的平均峰谷高度，這就是為什麼這種高度非均勻性會被認為是成功實現的原因。如果模組中的心軸溫

度和中空齒輪溫度皆高於微球的膨脹起始溫度(選擇性地藉由水的作用來降低)，無法獲得良好的發泡均勻性。另一方面，如果兩個溫度皆低於膨脹起始溫度，完全不會發生發泡現象。

【符號說明】

【0114】以下列出參考數字作為說明書的部分：

- 1 混合機
- 1' 行星齒輪擠壓機
- 2 混合機 1 內的混合空間
- 3 第一表面，其具有溫度 T_3 且包圍混合空間 2
- 4 第二表面，其具有溫度 T_4 且包圍混合空間 2
- 5 外齒狀心軸
- 5.1 5 內的冷卻空間
- 6 行星齒輪擠壓機的行星滾筒
- 7 內齒狀中空齒輪
- 7.1 7 內的冷卻空間
- T_e 膨脹溫度

I646134

發明摘要

※ 申請案號：103116379

※ 申請日：103/05/08

※IPC 分類：

C08J 9/32 (2006.01)
C09J 5/08 (2006.01)
C09J 7/20 (2018.01)
C08J 3/20 (2006.01)
C08J 3/03 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

製造複合發泡聚合物組成物，較佳為壓敏性黏著劑組成物之方法、進行該方法之裝置、擠出物和自黏膠帶
PROCESS FOR PRODUCING A SYNTACTICALLY FOAMED
POLYMER COMPOSITION, PREFERABLY A
PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE COMPOSITION, APPARATUS
FOR CARRYING OUT THE PROCESS, EXTRUDATE AND
SELF-ADHESIVE TAPE

【中文】

用於製造複合發泡聚合物組成物之方法，該組成物較佳為壓敏性黏著劑組成物，其中

a)至少大部分密閉的泡沫孔隙係藉由將可膨脹微球引入基質材料中並且接著予以混合而得，並且

b)可膨脹微球係在已被引入基質材料中之後進行膨脹，

c)其中混合機(1)內的溫度分布在垂直於此混合機(1)運輸方向的平面上是不均勻的，

其特徵在於

d)包圍混合機(1)之混合空間(2)的第一表面(3)在垂直於混合機(1)運輸方向的平面上必須維持在足夠高的溫度，以使得內含於微球中的聚合物組成物一旦與此第一表面(3)接觸時，達到足以開始及持續膨脹的溫度(T_e)，

e)而在垂直於混合機(1)運輸方向的平面上，包圍該

混合機(1)之混合空間(2)的第二表面(4)係維持在足夠低的溫度，以使得該內含於微球中的聚合物組成物一旦與此第二包圍表面(4)接觸時，不會達到足以開始及持續膨脹的溫度(T_e)。

【英文】

Process for producing a syntactically foamed polymer composition, preferably a pressure-sensitive adhesive composition, where

a) at least the majority of the closed foam voids are achieved by introduction of expandable microspheres into a matrix material and subsequent mixing and

b) the expansion of the expandable microspheres is carried out after they have been introduced into the matrix material,

c) where the temperature distribution in the mixing machine (1) is inhomogeneous in a plane perpendicular to the transport direction of this mixing machine (1),

characterized

d) in that a first surface (3) bounding the mixing space (2) of the mixing machine (1) should, in a plane perpendicular to the transport direction of the mixing machine (1), be maintained at a temperature which is sufficiently high for polymer composition present in the microspheres, insofar as it comes into contact with this first surface (3), to reach a temperature (T_e) which is sufficient for commencement and continuation of expansion,

e) while in the same plane perpendicular to the transport direction of the mixing machine (1), a second surface (4) bounding the mixing space (2) of the mixing machine (1) is maintained at a temperature which is sufficiently low for polymer composition present in the microspheres, insofar as it comes into contact with this second surface (4), not to reach a temperature (T_e) which is sufficient for commencement and continuation of expansion.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

申請專利範圍

1. 一種用於製造複合發泡聚合物組成物之方法，其中

a) 至少大部分密閉的泡沫孔隙係藉由將可膨脹微球引入基質材料中並且接著予以混合而得，並且

b) 該可膨脹微球係在已被引入該基質材料中之後進行膨脹，

c) 其中混合機內的溫度分布在垂直於此混合機運輸方向的平面上是不均勻的，

其特徵在於

d) 包圍該混合機之混合空間的第一表面在垂直於該混合機運輸方向的平面上必須維持在足夠高的溫度，以使得該內含於微球中的聚合物組成物一旦與此第一表面接觸時，達到足以開始及持續膨脹的溫度 (T_e)，

e) 而在垂直於混合機運輸方向的平面上，包圍該混合機之混合空間的第二表面係維持在足夠低的溫度，以使得該內含於微球中的聚合物組成物一旦與此第二表面接觸時，不會達到足以開始及持續膨脹的溫度 (T_e)。

2. 如請求項 1 之方法，其中

f) 此混合機為行星齒輪擠壓機，

c') 且其外齒狀心軸及其內齒狀中空齒輪在至少一個截面上維持不同的溫度，其方式為

d') 一旦與這兩種組件 (外齒狀心軸或內齒狀中空齒輪) 中的第一種接觸時，在該內含於微球之聚合物組

成物中已達到足以開始及持續膨脹的溫度(T_e)，

e')而一旦與這兩種組件(內齒狀中空齒輪或外齒狀心軸)中的第二種接觸時，在該存在於微球中的聚合物組成物中不會達到足以開始及持續膨脹的溫度(T_e)。

3.如請求項 2 之方法，其中

d'1)行星齒輪擠壓機的內齒狀中空齒輪係維持在足夠高的溫度，使得一旦與此內齒狀中空齒輪接觸時，在該內含於微球之聚合物組成物中達到足以開始及持續膨脹的溫度(T_e)，

e'1)而外齒狀心軸係維持在足夠低的溫度，使得一旦與此外齒狀心軸接觸時，在該內含於微球之聚合物組成物中不會達到足以開始及持續膨脹的溫度(T_e)。

4.如請求項 2 之方法，其中

d'2)行星齒輪擠壓機的內齒狀中空齒輪係維持在足夠低的溫度，使得一旦與此內齒狀中空齒輪接觸時，在該存在於微球中之聚合物組成物中不會達到足以開始及持續膨脹的溫度(T_e)，

e'2)而外齒狀心軸係維持在足夠高的溫度，使得一旦與此外齒狀心軸接觸時，在該存在於微球中之聚合物組成物中達到足以開始及持續膨脹的溫度(T_e)。

5.如請求項 1 之方法，其中包圍該混合機的混合空間之該第一表面和包圍該混合機的混合空間之該第二表面之間的溫差至少為 50°C 。

6.如請求項 5 之方法，其中包圍該混合機的混合空間之該第一表面和包圍該混合機的混合空間之該第二表面

- 之間的溫差是在 65℃ 至 90℃ 的範圍內。
- 7.如請求項 2 或 3 之方法，其中較熱的內齒狀中空齒輪和較冷的外齒狀心軸之間的溫差至少為 50℃。
 - 8.如請求項 7 之方法，其中較熱的內齒狀中空齒輪和較冷的外齒狀心軸之間的溫差是在 65℃ 至 90℃ 的範圍內。
 - 9.如請求項 7 之方法，其中係使用丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯做為基質的基底聚合物，可選擇性地與增黏樹脂一起使用。
 - 10.如請求項 2 或 4 之方法，其中較冷的內齒狀中空齒輪和較熱的外齒狀心軸之間的溫差至少為 50℃。
 - 11.如請求項 10 之方法，其中較冷的內齒狀中空齒輪和較熱的外齒狀心軸之間的溫差是在 65℃ 至 90℃ 的範圍內。
 - 12.如請求項 10 之方法，其中係使用聚乙烯和/或聚丙烯和/或聚乙烯-乙酸乙烯酯和/或聚丙烯-乙酸乙烯酯和/或部分或所有所提單體之共聚合物做為基質的基底聚合物，可選擇性地與增黏樹脂一起使用。
 - 13.如請求項 9 之方法，其中基質的基底聚合物係被引入行星齒輪擠壓機之入口區域中的較冷的外齒狀心軸之上。
 - 14.如請求項 12 之方法，其中基質的基底聚合物係被引入行星齒輪擠壓機之入口區域中的較熱的外齒狀心軸之上。
 - 15.如請求項 1 之方法，其中可膨脹微球在被引入聚合物

組成物之前先被懸浮於水中，並且在將此水-微球懸浮液引入並與形成基質之聚合物組成物混合之前，維持在該水性環境下至少 12 小時。

- 16.如請求項 15 之方法，其中碳黑被混入聚合物組成物中，其中碳黑先被乳化或懸浮於水中，接著將微球懸浮於此碳黑-水乳液或懸浮液中，而後將此碳黑-水-微球懸浮液引入並與形成基質之聚合物組成物混合。
- 17.如請求項 15 或 16 之方法，其中微球的膨脹係在低於微球製造商所標註使用之微球膨脹起始溫度的溫度下開始。
- 18.如請求項 17 之方法，其中微球的膨脹會在比其膨脹起始溫度低至少 8℃ 下開始。
- 19.如請求項 18 之方法，其中微球的膨脹會在比其膨脹起始溫度低 10℃ 至 25℃ 的溫度下開始。
- 20.如請求項 15 或 16 之方法，其中在將水性微球懸浮液引入基質材料之後的任何時間，混合物的水含量被進一步降低。
- 21.如請求項 20 之方法，其中只在接近混合終點或在快要成型之前，混合物的水含量被進一步降低。
- 22.如請求項 20 之方法，其中僅於在形成基質之聚合物組成物中達到微球均勻分布之後，藉由施加低於大氣壓之壓力來進行水的蒸發。
- 23.如請求項 1 至 6 中任一項之方法，其中將該含有微球之聚合物組成物：

f)以單層塗布於將形成單面自黏膠帶的支撐體上

或

g)以單層塗布於將形成雙面自黏膠帶的支撐體的兩側之上或

h)以單層塗布於襯墊上，之後此複合材係於第一鏡面塗布之後與一種複合材疊層或是其本身形成雙面無支撐體的自黏膠帶。

24.如請求項 3 之方法，其中外齒狀心軸之內部的冷卻劑係與聚合物運輸的方向相反而流動。

25.如請求項 4 之方法，其中內齒狀中空齒輪中之冷卻劑係與聚合物運輸的方向相反而流動。

26.如請求項 1 至 6 中任一項之方法，其中該組成物為壓敏性黏著劑組成物。

27.一種用於進行如請求項 22 之方法之設備，其中其在行星齒輪擠壓機的下游及第一或唯一成型設備的上游具有低於大氣壓之壓力區。

28.一種藉由可膨脹微球發泡形成之擠出物，其中其平均峰谷高度低於 12 微米。

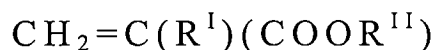
29.如請求項 28 之藉由可膨脹微球發泡形成之擠出物，其中其平均峰谷高度低於 5 微米。

30.一種自黏膠帶，其中其含有發泡的黏著劑組成物，或是由發泡黏著劑組成物構成，其係藉由請求項 1 之方法製造，

其中發泡的黏著劑組成物包含聚合物發泡體，該聚合物發泡體含有至少 25 重量%的丙烯酸系聚合物，其係以聚合物發泡體的總重量為基準，該丙烯酸系聚

合物可為聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯或聚(丙烯酸酯-共-甲基丙烯酸酯)或共聚物，其可歸類於以下單體組成物：

(a)如下式所示之丙烯酸酯類和/或甲基丙烯酸酯類，



其中 $\text{R}^{\text{I}}=\text{H}$ 或 CH_3 且 R^{II} 為具有 4 至 14 個碳原子的烷基基團，

(b)相對少量之烯烴不飽和單體，其具有對於交聯劑物質或部分的交聯劑物質具反應性之官能基，

(c)選擇性地，相對少量的除了(a)之外的丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯，和/或

(d)選用的其它單體，其為烯烴不飽和且可與成分(a)共聚合；

其中「相對少量」係指所添加成分的重量比例小於成分(a)的四分之一。

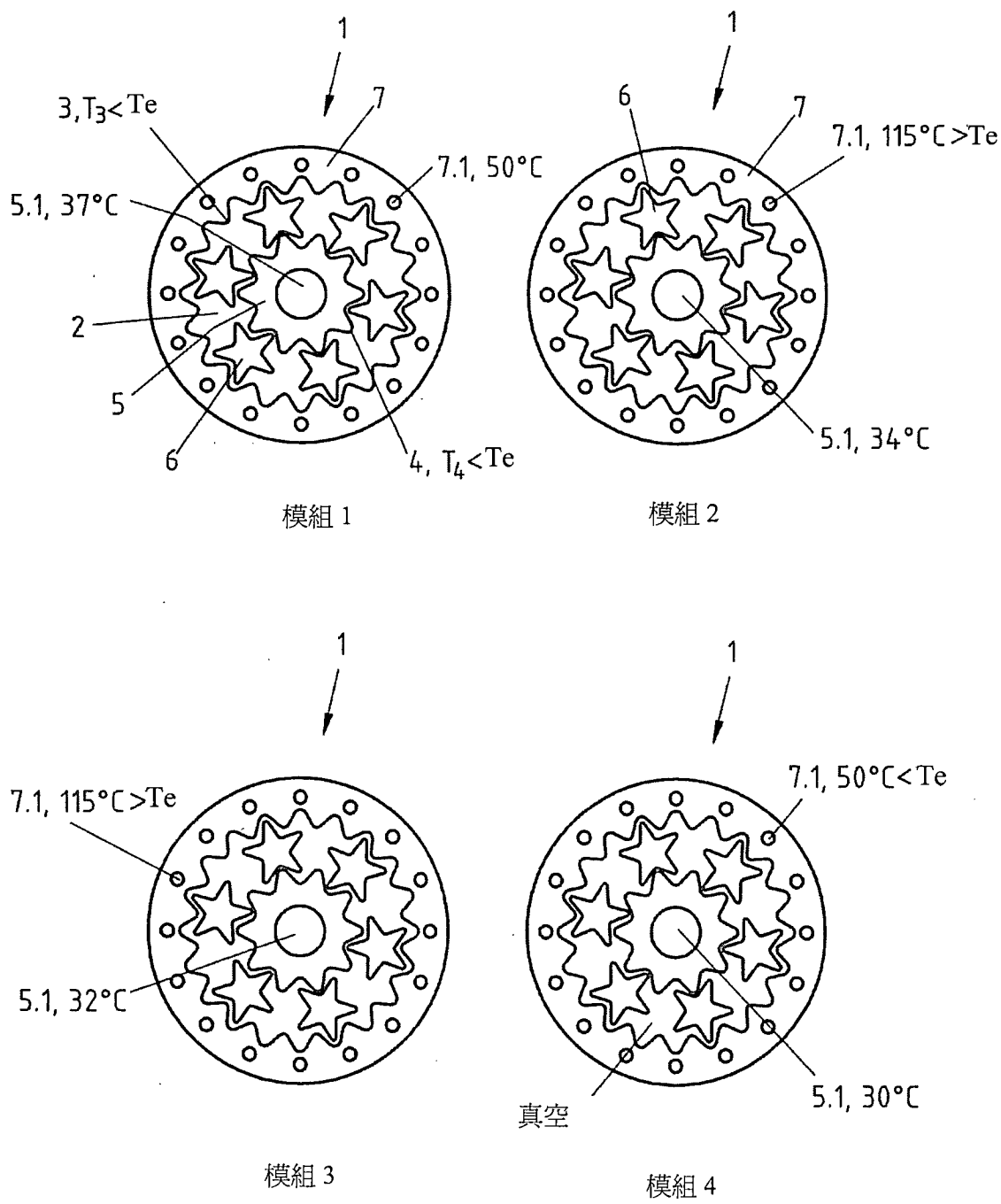
31.如請求項 30 之自黏膠帶，其中單面自黏膠帶的黏著劑層或是雙面自黏膠帶的兩個黏著劑層係由單層所組成。

32.如請求項 30 或 31 之自黏膠帶，其中至少一個自黏性表面具有的平均峰谷高度低於 12 微米。

33.如請求項 32 之自黏膠帶，其中至少一個自黏性表面具有的平均峰谷高度低於 5 微米。

34.一種用以做為進行請求項 2 之方法的裝置之行星齒輪擠壓機，其中其外齒狀心軸在其入口區域中沒有行星滾筒在其上滾軋，且因此由運輸方向觀看，行星滾筒只會在更下游處開始滾軋。

圖式



第 1 圖