I733763

(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 I733763 B**

(45)公告日： 中華民國 110 (2021) 年 07 月 21 日

(21)申請案號：106105879 (22)申請日： 中華民國 106 (2017) 年 02 月 22 日

(51)Int. Cl.： *C09J133/06 (2006.01)* *C09J11/06 (2006.01)*
C09J7/20 (2018.01) *C09J7/21 (2018.01)*

(30)優先權：2016/03/10 美國 62/306,172

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

(72)發明人：羅斯納 羅伯特 Ｂ ROSNER, ROBERT B. (US)；渥斯特 約書亞 Ｒ WURST, JOSHUA R. (US)；施曼尼克 羅伯特 Ｊ 三世 SHIMANEK, ROBERT J., III (US)；布朗寧 瑞莎 Ｍ BROWNING, RHESA M. (US)；芙爾諾福 安 Ｒ FORNOF, ANN R. (US)；朱 東偉 ZHU, DONG-WEI (US)；沃爾 亞當 Ｒ WOHL, ADAM R. (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

EP 2607443A1 WO 2014/156642A1

審查人員：陳依微

申請專利範圍項數：22 項 圖式數：0 共 37 頁

(54)名稱

抗油性黏著劑

(57)摘要

本揭露提供一種抗油性黏著劑，其包含(甲基)丙烯酸酯單體、(甲基)丙烯酸甲酯單體、乙烯基酯單體、及官能性單體之交聯共聚物，該官能性單體係選自(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯醯胺或(甲基)丙烯酸羥基烷酯單體中之一者。

The present disclosure provides an oil-resistant adhesive comprising a crosslinked copolymer of (meth) acrylic ester monomers, methyl (meth)acrylate monomers, vinyl ester monomers, and a functional monomer selected from one of (meth)acrylic acid, a (meth)acrylamide or a hydroxyalkyl (meth)acrylate monomers.

I733763

發明摘要

公告本

※ 申請案號：106105879

※ 申請日：106/02/22 PC分類：

C09J 133/06 (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01)
C09J 7/02 (2006.01)
C09J 7/04 (2006.01)

【發明名稱】 抗油性黏著劑

OIL RESISTANT ADHESIVE

【中文】

本揭露提供一種抗油性黏著劑，其包含(甲基)丙烯酸酯單體、(甲基)丙烯酸甲酯單體、乙烯基酯單體、及官能性單體之交聯共聚物，該官能性單體係選自(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯醯胺或(甲基)丙烯酸羥基烷酯單體中之一者。

【英文】

The present disclosure provides an oil-resistant adhesive comprising a crosslinked copolymer of (meth)acrylic ester monomers, methyl (meth)acrylate monomers, vinyl ester monomers, and a functional monomer selected from one of (meth)acrylic acid, a (meth)acrylamide or a hydroxyalkyl (meth)acrylate monomers.

【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

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】 抗油性黏著劑

OIL RESISTANT ADHESIVE

【技術領域】

【先前技術】

【0001】 壓敏性膠帶在家中及工作場所幾乎無所不在。在此最簡單組態中，壓敏性膠帶包含黏著劑與背襯，且整個結構體在使用溫度下具黏性，僅需使用適度壓力黏附在各種基材上以形成接合。依此方式，壓敏性膠帶構成完全自含式接合系統。

【0002】 依據壓敏性膠帶委員會(Pressure-Sensitive Tape Council)，已知壓敏性黏著劑(PSA)具有包括下列之性質：(1)強力且具永久黏性，(2)以不大於手指壓力即可黏著，(3)足以固持在黏附體上的能力，及(4)足以從黏附體乾淨地移除的內聚強度。已發現具良好 PSA 作用的材料包括經設計及配製以呈現必要黏彈性而導致黏性(tack)、剝離黏著力(peel adhesion)、及剪切保持力(shear holding power)間之所欲平衡的聚合物。PSA 的特徵係在室溫下（例如 20℃）具正常膠黏性(tacky)。PSA 不包含僅僅因為彼等具有黏性(sticky)或黏附在一表面上的組成物。

【0003】 這些需求通常藉由經設計以單獨測量黏性、黏著力（剝離強度）、及內聚力（剪切保持力）的測試評估，如在 A.V. Pocius in Adhesion and Adhesives Technology: An Introduction, 2nd Ed., Hanser

Gardner Publication, Cincinnati, OH, 2002 中所指出。這些經一起考慮的測量構成經常用來表徵 PSA 的平衡性質。

【0004】 在許多用途中，黏著劑可能曝露在油性基材或環境中。油的存在會阻礙與油性基材之黏著，而且曝露到油會浸透黏著劑，造成內聚強度與黏著性喪失，尤其在生溫下。當用在變壓器時，黏著劑亦可能污染變壓器油，破壞油的絕緣性質。這種污染亦可導致變壓器的壽命縮短或災難性故障。

【0005】 許多種稱為抗油性之黏著劑為二相性橡膠，如：苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(SBR)，及已知有抗油性之橡膠，如：腈或腈丁二烯(NBR)橡膠。CN102127381 (YE JINBIAO)使用帶有油及填料之 SEBS 橡膠，以達到用於貼紙與標籤之防水性與抗油性。US2601016 (3M)中，黏著劑含有 10 至 40%丙烯腈，及 60 至 90%其他可共聚合之單體，如：丁烯。CN 103642413 (KUNSHAN HANBAO TAPE TECHNOLOGY)描述特別設計用於油變壓器之膠帶，其具有 Nomex 紙背襯及由有機聚矽氧與環氧樹脂製成之黏著劑。

【0006】 US330769 (3M)描述抗油性、非污染性接觸黏附的黏著性膠帶，其包含 50 至 100 重量份之選自：丙烯酸烷酯彼此之共聚物及與丙烯酸之共聚物、及丙烯酸烷酯-乙酸乙烯酯共聚物所組成之群組的熱塑性系聚合物，及用於交聯之 2 至約 50 份之有機聚合性交聯劑，及用於交聯劑之約 0.5 至約 10 份之熱活化之交聯觸媒。

【發明內容】

【0007】 本揭露之壓敏性黏著劑提供在黏性、剝離黏著性、與剪切固持力之間所需之平衡，且進一步符合達奎斯(Dahlquist)準則；亦即，黏著劑在施用溫度下，通常為室溫下，在 1 Hz 頻率下之模數小於 3×10^5 帕斯卡(Pascal)。

【0008】 本揭露之黏著劑特別適用於在油性環境中維持黏著性，且進一步在升溫之油性環境中具有優越的內聚強度。

【0009】 交聯黏著劑組成物為抗油性；亦即其等在油性環境中維持其黏著劑性質。當用在包括經過玻璃纖維強化之牛皮紙或聚酯背襯之膠帶結構體中時，所得膠帶當浸在熱礦物油中時，顯示優異之固持力，而且如 ASTM 3455「構築材料與源於石油之電絕緣油的相容性標準試驗方法(Standard Test Method for Compatibility of Construction Material with Electrical Insulating Oil of Petroleum Origin)」所測定，不會造成過量油污染。

【0010】 本揭露提供一種抗油性黏著劑，其包含(甲基)丙烯酸酯單體、(甲基)丙烯酸甲酯單體、乙烯基酯單體、及官能性單體之交聯共聚物，該官能性單體係選自(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯醯胺或(甲基)丙烯酸羥基烷酯單體中之一者。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0011】 用於製備共聚物之(甲基)丙烯酸酯單體係非三級醇之單體(甲基)丙烯酸酯，該醇含有 2 至 14 個碳原子，較佳係平均 4 至 12 個碳原子，及更佳係 6 至 12 個碳原子。

【0012】 適合作為(甲基)丙烯酸酯單體使用之單體實例包括丙烯酸或甲基丙烯酸與非三級醇之酯，該等非三級醇諸如：乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、2-甲基-1-丁醇、3-甲基-1-丁醇、1-己醇、2-己醇、2-甲基-1-戊醇、3-甲基-1-戊醇、2-乙基-1-丁醇、3,5,5-三甲基-1-己醇、環己醇、3-庚醇、1-辛醇、2-辛醇、異辛醇、2-苯基乙醇、2-乙基-1-己醇、1-癸醇、2-丙基庚醇、(異)冰片、1-十二醇、1-十三醇、1-十四醇、香茅醇、二氫香茅醇、及類似物。雖然二或更多種不同(甲基)丙烯酸酯單體的組合是合適的，然而在一些實施例中，較佳的(甲基)丙烯酸酯單體為(甲基)丙烯酸與丁醇或異辛醇或其組合之酯。在一些實施例中，較佳(甲基)丙烯酸酯單體係(甲基)丙烯酸與衍生自可再生來源之醇的酯，該醇諸如 2-辛醇、香茅醇、或二氫香茅醇。

【0013】 基於用於製備共聚物之 100 份總單體含量計，(甲基)丙烯酸酯單體之存在量為 30 至 60 重量份。基於 100 份總單體計，較佳係(甲基)丙烯酸酯單體之存在量為 35 至 50 重量份，最佳為 4 至 45 重量份。

【0014】 基於 100 份總單體計，共聚物通常包含 30 至 70 重量份之(甲基)丙烯酸甲酯，較佳係 40 至 60 重量份。

【0015】 黏著劑共聚物進一步包含如下通式之乙烯基酯單體：

$$CH_2=CH-O-CO-R^5$$

其中 R^5 係選自下列所組成之群組：具有 1 至 12 個碳原子，較佳係 1 至 4 個碳，最佳係一個碳(乙酸乙烯酯)之直鏈或分支烷基。此等乙烯基酯包括（但不限於）選自下列所組成之群組者：乙酸乙烯酯、2-乙基己酸乙烯酯、癸酸乙烯酯(vinyl caprate)、月桂酸乙烯酯、壬酸乙烯酯、己酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、癸酸乙烯酯(vinyl decanoate)、辛酸乙烯酯、與包含 2 至 13 個碳原子之直鏈或分支羧酸之其他單官能性不飽和乙烯基酯。較佳之乙烯基酯單體包括選自下列所組成之群組者：月桂酸乙烯酯、癸酸乙烯酯(vinyl caprate)、2-乙基己酸乙烯酯，及其混合物。

【0016】 基於 100 份總單體計，共聚物通常包含 2 至 15 重量份，較佳係 5 至 10 重量份之乙烯基酯單體。已發現乙烯基酯單體改善黏著劑之界面張力性能。咸了解，乙烯基酯之乙烯基在自由基聚合作用中之反應性通常低於其他單體之(甲基)丙烯醯基，因此可在進料中提高此等單體之用量，以達到共聚物中之所需含量程度。

【0017】 該共聚物包含(甲基)丙烯醯胺單體、酸官能性單體或(甲基)丙烯酸羥基烷酯單體中之一者。相對於 100 份總單體，此等單體之用量係 0.1 至 5，較佳係 0.5 至 2 份重量份。

【0018】 在一個實施例中，該共聚物包含(甲基)丙烯醯胺單體，其包括(甲基)丙烯醯胺本身，與單-或二-N-烷基取代之丙烯醯胺。該(甲基)丙烯醯胺單體具有如下通式：

$$CH_2=CR^1CONR^3R^4,$$

其中 R^1 係 H 或 C_1-C_4 烷基，R^3 及 R^4 各自獨立地係氫或具有 1 至 10 個碳原子之烷基。較佳係 R^3 及 R^4 之碳原子總數≤ 8。

【0019】 適用之(甲基)丙烯醯胺單體實例包括(甲基)丙烯醯胺、N-乙基(甲基)丙烯醯胺、N-丁基(甲基)丙烯醯胺、N-第三丁基丙烯醯胺；N-癸基(甲基)丙烯醯胺、N-乙基(甲基)丙烯醯胺、N-丁基(甲基)丙烯醯胺、N-癸基(甲基)丙烯醯胺、二丙酮(甲基)丙烯醯胺、N-第三辛基(甲基)丙烯醯胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯醯胺、與 N-嗎啉基(甲基)丙烯醯胺。N- N-(單-或二-低碳烷基(C_1 至 C_5))(甲基)丙烯醯胺、N-甲基(甲基)丙烯醯胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯醯胺、與其混合物。

【0020】 含有(甲基)丙烯醯胺單體之共聚物可藉由曝露到電子束而交聯。電子束照射為有利之交聯方法，因為其可以使具有高量色素或填料、與/或較大厚度之黏著劑膜層之黏著劑共聚物有效交聯。使用電子束時，不需要使用交聯劑、觸媒、或起始劑來進行交聯。使用電子束時，可以在較低溫度下交聯，不需要在熔融加工組成物中與熱敏性化學交聯劑進行化合反應，可以更均勻硬化成較厚之黏著劑層。此外，交聯黏著劑不會被化學交聯劑之殘質污染。

【0021】 電子束之照射條件僅需要足以在擠出之組成物上產生自由基，且將依所需之材料型態與厚度及交聯程度而定，但通常在至少 10 keV 之加速電場，及至少 10 kGy 之劑量下進行照射。較佳係 50 至 200 keV 之加速電場，與 30 至 1000 kGy 之劑量。習知有各種電子束硬化過程。該硬化係隨著用於傳送電子束之特定儀器而定，且彼等習

知此相關技藝者可以針對所採用之儀器界定劑量之校準模式。很容易從市面上取得可以產生電子束之儀器商品。例如：該照射可在機型CB-300 電子束發生裝置（可得自 Energy Sciences, Inc. (Wilmington, Mass.)）上進行。

【0022】 通常，在如背襯層之基材上塗佈一層共聚物層，傳送通過一個惰性室並曝露到電子束。在一些實施例中，由兩面（「封閉面」）均具有襯墊（例如：離型襯墊）之未硬化材料層附接在支撐膜上，依約 6.1 米/分鐘（20 呎/分鐘）之固定速度傳送。在一些實施例中，可在一層襯墊上施加未硬化材料樣本，反面（「開放面」）則沒有襯墊。未硬化材料可從其中一面透過離型襯墊曝露到電子束照射。透過電子束儀器通過單次可能即已足夠，但較厚的樣本可能在通過膠帶之截面時出現硬化梯度，因此可能需要將未硬化材料之兩面均曝露到電子束照射。因此在較佳實施例中，黏著劑共聚物組成物係層壓或塗佈在基材、背襯或襯墊上，並藉由電子束交聯。在其他較佳實施例中，黏著劑共聚物組成物係與基材、背襯或襯墊共擠壓，並藉由電子束交聯。

【0023】 黏著劑共聚物可包含酸官能性單體，其中該酸官能基本身可係酸（如：羧酸），或一部分可係其鹽，如：鹼金屬羧酸鹽。適用之酸官能性單體包括（但不限於）選自下列者：乙烯系不飽和羧酸、乙烯系不飽和磺酸、乙烯系不飽和膦酸、及其混合物。此等化合物之實例包括選自下列者：丙烯酸、甲基丙烯酸、伊康酸、反丁烯二酸、巴豆酸、檸康酸、順丁烯二酸、油酸、(甲基)丙烯酸 β-羧乙酯、

甲基丙烯酸 2-磺乙酯、苯乙烯磺酸、2-丙烯醯胺基-2-甲基丙磺酸、乙烯膦酸、及其混合物。

【0024】 由於其可得性，該酸官能性共聚物之酸官能性單體通常係選自乙烯系不飽和羧酸，即(甲基)丙烯酸。當所欲者係還要更強的酸時，酸性單體包括乙烯系不飽和磺酸及乙烯系不飽和膦酸。基於 100 重量份總單體計，該酸官能性單體存在時之用量通常係 0.1 至 5 重量份，較佳係 0.5 至 2 重量份。

【0025】 酸官能性共聚物係使用具有可以與側接酸基團共反應之官能基之多官能性交聯劑進行交聯。較佳係親核劑-親電子劑組合藉由不產生副產物分子之加成反應進行反應。更具體而言，交聯劑可為任何可與酸基共反應之親電子官能基，包括羥基、胺基、環氧基、或噁唑啉基。

【0026】 例如：用於酸官能性共聚物之交聯劑可包含聚環氧化合物，該聚環氧化合物包括脂族與芳族聚環氧化物，但以環氧丙基脂族環氧化物較佳。

【0027】 芳族聚環氧化物為含有至少一個芳環結構（例如：苯環），及超過一個環氧基之化合物。較佳之芳族聚環氧化物包括多元酚類之聚環氧丙基醚（例如：雙酚 A 衍生物樹脂、環氧甲酚-酚醛清漆樹脂、雙酚 F 衍生物樹脂、環氧苯酚-酚醛清漆樹脂）與芳族羧酸之環氧丙基酯。最佳芳族聚環氧化物為多元酚類之聚環氧丙基醚。

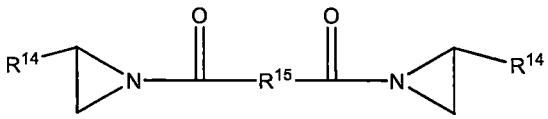
【0028】 可用在本發明組成物中之脂族聚環氧化物之代表性實例包括 3',4'-環氧環己基甲基-3,4-環氧環己烷羧酸酯、3,4-環氧環己基環

氧乙烷、2-(3',4'-環氧環己基)-5,IH-螺-3H4H-環氧環己烷-1,3-二噁烷、雙(3,4-環氧環己基甲基)己二酸酯、二亞麻油酸之二環氧丙基酯、1,4-雙(2,3-環氧丙氧基)丁烷、4-(1,2-環氧乙基)-1,2-環氧環己烷、2,2-雙(3,4-環氧環己基)丙烷、如：甘油之脂族多元醇或氫化 4,4'-二羥基二苯基-二甲基甲烷之聚環氧丙基醚類，及其混合物。

【0029】 可用在本發明組成物中之芳族聚環氧化物代表性實例包括芳族羧酸之環氧丙基酯，例如：酞酸二環氧丙基酯、異酞酸二環氧丙基酯、偏苯三酸三環氧丙基酯、與苯均四酸四環氧丙基酯、與其混合物；N-環氧丙基胺基苯，例如：N,N-二環氧丙基苯胺、雙(N,N-二環氧丙基-4-胺基苯基)甲烷、1,3-雙(N,N-二環氧丙基胺基)苯、與 N,N-二環氧丙基-4-環氧丙基氧苯胺、與其混合物；及多元酚類之聚環氧丙基衍生物，例如：2,2-雙-(4-(2,3-環氧丙氧基)苯基丙烷、多元酚之聚環氧丙基醚類（如：肆(4-羥基苯基)乙烷、鄰苯二酚、間苯二酚、對苯二酚、4,4'-二羥基二苯基甲烷、4,4'-二羥基二苯基二甲基甲烷、4,4'-二羥基-3,3'-二甲基二苯基甲烷、4,4'-二羥基二苯基甲基甲烷、4,4'-二羥基二苯基環己烷、4,4'-二羥基-3,31-二甲基二苯基丙烷、4,4'-二羥基二苯基碸、與參-(4-羥基苯基)甲烷）、酚醛清漆之聚環氧丙基醚類（單元酚或多元酚類與醛類在酸觸媒之存在下反應之產物），及美國專利案號 3,018,262 與 3,298,998 中說明之衍生物，及 Lee 與 Neville 於「Handbook of Epoxy Resins」, McGraw-Hill Book Co., New York (1967)中說明之衍生物，及其混合物。

【0030】 一類較佳聚環氧化合物為多元醇（尤其多酚類）之聚環氧丙基醚類。環氧丙基環氧化合物對胺之反應性通常高於環脂族環氧化合物。在一些較佳實施例中，環氧化合物通常具有在 170 至約 4,000 之間，較佳在 170 至 1,000 之間的環氧當量重(EW)。環氧化物當量重(EW)之定義為含有一克當量環氧官能基之環氧官能性化合物之克重。

【0031】 酸官能性共聚物可改用具有下式之雙醯胺交聯劑替代環氧交聯劑進行交聯

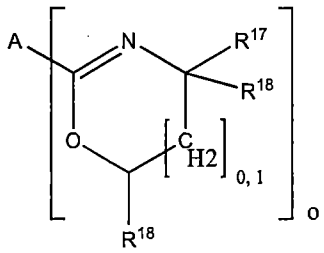


其中各 R^{14} 係獨立地選自下列所組成之群組：H 及 C_nH_{2n+1}，其中 n 係 1 至 5 範圍內之整數，R^{15} 係選自下列所組成之群組之二價基團：苯基、經取代之苯基、三咔、及-C_mH_{2m}-（其中 m 係 1 至 10 範圍內之整數），及其組合。

【0032】 或者，酸官能性共聚物可以使用適用於本發明之多官能性噁唑啉交聯劑交聯，其為彼等每個分子含有兩個或更多個選自下列所組成群組：2-噁唑啉、2-噁咔，與其組合。較佳之 1,3-噁唑基雜環化合物為 1,3-噁唑啉，且特別佳之 1,3-噁唑啉為 2-苯基-2-噁唑啉。雙噁唑啉通常衍生自聚羧酸，此等聚羧酸包括（但不限於）：芳族酸類；例如：異酞酸、對酞酸、5-第三丁基異酞酸、苯均三甲酸、1,2,4,5-苯

四羧酸與 2,6-萘二羧酸。較佳聚羧酸類包括異酞酸、對酞酸與苯均三甲酸。

【0033】 適用於本發明之多官能性 1,3-噁唑基雜環化合物可方便地藉由多元羧酸之相應酯與烷醇胺之反應製備。包括雙噁唑啉之聚(1,3-噁唑基雜環)化合物之無限制實例為彼等具有如下式代表之核心者：



其中 A 係選自下列所組成之群組：具有 1 至 20 個碳原子之環狀或非環脂族或經取代之環狀或非環脂族部份基團，或具有 6 至 20 個碳原子之芳族(芳基)單-或多核或脂族取代之芳基殘基；

R^{17} 獨立地代表 H、CH_3、CH_2CH_3、或苯基；

各 R^{18} 獨立地代表 H 或 CH_3；

下標 o 係 2 或更大之整數，較佳係 2 或 3。

【0034】 適用之多官能性噁唑啉交聯劑包括（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]與 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]與 2,2'-(1,8-蒽基)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]與亞甲基雙 2-(1,4-伸苯基)雙[4,5-二氫噁唑]；2,2',2''-(伸芳基參[4,5-二氫噁唑]，例如：2,2',2''-(1,3,5-伸苯基參[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]及末端具有噁唑啉基團之寡聚合與聚合性材料。

【0035】 在一些實施例中，黏著劑共聚物包含(甲基)丙烯酸羥基烷酯，包括具有經羥基取代之 1 至 10、1 至 6、或 1 至 4 個碳原子之烷基之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。適用之(甲基)丙烯酸羥基烷酯包括例如：(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基丙酯與(甲基)丙烯酸 2-羥基甲酯。相對於 100 份總單體，(甲基)丙烯酸羥基烷酯之用量可係 0.1 至 5，較佳係 0.5 至 2 重量份。

【0036】 具有羥基烷基單體單元之黏著劑共聚物係使用具有可與側接之羥基共反應之官能基之多官能性交聯劑進行交聯。較佳係該親核劑-親電子劑組合藉由不產生副產物分子之加成反應進行反應。更具體而言，交聯劑可為可與親核性羥基共反應之任何親電子官能基，包括噁唑啉基-、環氧酸鹵離子、異氰酸根-、與酸酐-官能基。

【0037】 例如：羥基-官能性共聚物可藉由聚異氰酸酯進行交聯。合適之聚異氰酸酯可包括芳族異氰酸酯、脂族異氰酸酯、聚異氰酸酯、或其組合。合適之芳族異氰酸酯可包括亞甲基二苯基二異氰酸酯、1,4-伸苯基二異氰酸酯、1,3-伸苯基二異氰酸酯、3,3'-二甲基二苯

基甲烷-4,4'-二異氰酸酯、二苯基甲烷-2,2'-二異氰酸酯、萘二異氰酸酯、4,4'-聯苯基二異氰酸酯、二異氰酸 1,5-萘酯、二異氰酸 2-甲基-1;5-萘酯、二異氰酸 2,4-甲苯酯、及二異氰酸 2,6-甲苯酯、及其中兩種異構物之混合物、二苯基甲烷-2,4'-二異氰酸酯、4-乙基-間-伸苯基二異氰酸酯，與類似物，或其混合物。合適之脂族異氰酸酯可包括2,4,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、2,2,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、二異氰酸 1,4-環己酯、二異氰酸 1,3-環己酯、二異氰酸三甲基六亞甲酯、異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI)、二異氰酸十亞甲酯、二異氰酸亞甲酯、亞甲基-雙(4-環己基異氰酸酯)(H12MDI)、二聚二異氰酸酯(dimeryl diisocyanate)、二異氰酸反式-1,4-環己酯、二異氰酸六亞甲酯，與類似物，或其混合物。

【0038】 當使用具有酸-或羥基烷基官能性共聚物之交聯劑時，該交聯組成物之特徵在於具有第一聚合物鏈之聚合物，該第一聚合物鏈具有兩個或更多個側接之羥基-或酸官能基之殘基，其與來自交聯劑之兩個或更多個共反應性官能基之殘基進行化學交聯。因此，在曝露到熱能期間，羥基-或酸官能基係與從交聯劑側接之第二共反應性官能基反應，以在鏈之間形成交聯（鏈結）。用於交聯劑之觸媒係相關技藝已知，而且可以使用。

【0039】 交聯之間之較佳分子量(M_c)係隨用途變化，其中具有較高(M_c)之材料通常較軟。例如：用於壓敏性黏著劑之本交聯組成物所具有之交聯之間有效分子量(M_c)係大於或等於 1,000，較佳係大於 3,000。交聯之間有效分子量(M_c)可採用動態機械分析法測量。

【0040】 從聚合物鏈側接之側接羥基-或酸官能基之數量與濃度很容易控制交聯程度。通常，Mc 越小，彈性越低，因此膜會越硬。另一方面，交聯度較低之膜具有之可撓性越大。使用超過化學計量之含有官能基或共反應性官能基之組份，可用於在上述指定條件下，達到控制反應性與共反應性官能基之間之反應程度，藉以控制 Mc。即使超過 10 倍化學計量，基於相對於總組成物之比較重量，仍代表少量。

【0041】 相對於 100 份共聚物，該交聯劑之一般用量係 0.1 至 5 重量份，較佳係 0.1 至 3 重量份。

【0042】 單體混合物可藉由包括（但不限於）以下習知技術來聚合：溶劑聚合、漿料聚合、及無溶劑之總體聚合(bulk polymerization)。單體混合物可包含聚合起始劑，尤指可使共單體有效聚合之類型及量之熱起始劑或光起始劑。

【0043】 典型溶液聚合法之進行係藉由添加單體與合適溶劑至反應容器中，添加自由基起始劑，用氮氣吹掃，並將反應容器保持在升高的溫度下（一般在約 40 至 100℃之範圍）直到反應完成（一般約 1 至 20 小時，取決於批量大小和溫度）。溶劑的實例是甲醇、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。該等溶劑可單獨使用或以其混合物使用。

【0044】 合適的起始劑包括（但不限於）選自下列所組成之群組者：偶氮化合物，如：VAZO™ 64(2,2'-偶氮雙(異丁腈))及 VAZO™ 52(2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈))，二者皆可購自 E.I. du Pont de

Nemours Co.）、過氧化物（如：苯甲醯基過氧化物及月桂醯基過氧化物）、及其混合物。較佳的油溶性熱起始劑是（2,2'-偶氮雙(異丁腈)）。

【0045】 當使用時，基於壓敏性黏著劑中 100 重量份單體組分計，起始劑可佔約 0.05 至約 1 重量份，較佳約 0.1 至約 0.5 重量份。

【0046】 在一般光聚合法中，可在光聚合起始劑（亦即光起始劑）之存在下，使用紫外線(UV)照射單體混合物。可用的光起始劑包括苯偶姻醚，例如苯偶姻甲基醚及苯偶姻異丙基醚；經取代的苯乙酮，例如 2,2-二甲氧基苯乙酮（市售品如 Irgacure™ 651 光起始劑(BASF, Ludwigshafen, Germany)）、2,2-二甲氧基-2-苯基-1-苯基乙酮（市售品如 Esacure™KB-1 光起始劑(Sartomer Co.; West Chester, PA)）、及二甲氧基羥基苯乙酮；經取代的 α-酮醇，例如 2-甲基-2-羥基丙醯苯；芳族磺醯氯，例如 2-萘-磺醯氯；及光活性肟，例如 1-苯基-1,2-丙二酮-2-(O-乙氧基-羰基)肟。其中特別較佳的是經取代的苯乙酮。

【0047】 較佳的光起始劑是經歷 Norrish I 裂解而產生自由基之光活性化合物，起始可藉由將自由基添加至丙烯酸雙鍵進行。形成共聚物後，可在待塗佈之混合物中添加其他光起始劑。

【0048】 可聚合組成物及光起始劑可使用活化 UV 輻射照射，以使單體組分（群）聚合。UV 光源可以有兩種類型：1)相對低強度的光源，例如背光，其通常提供 10 mW/cm^2 或更低強度（如根據 United States National Institute of Standards and Technology 所認可之程序，

例如使用 Electronic Instrumentation & Technology, Inc., Sterling, VA 所製造之 Uvimap™ UM 365 L-S 輻射計測量）之波長範圍 280 至 400 奈米的光，及 2)相對高強度的光源，例如中壓汞燈，其通常提供大於 10 mW/cm^2、較佳地在 15 及 450 mW/cm^2 之間之強度。例如，600 mW/cm^2 之強度及約 1 秒的暴露時間可以成功地使用。強度範圍可從約 0.1 至約 150mW/cm^2，較佳為約 0.5 至約 100 mW/cm^2，及更佳為約 0.5 至約 50 mW/cm^2。此等光起始劑較佳以每 100 pbw 之聚合物組成物有 0.1 至 1.0 pbw 之量存在。

【0049】 可硬化組成物亦可採用漿料聚合技術製備。「漿料聚合物組成物」意指於一或多種溶劑單體中溶質聚合物之溶液，該組成物在 22℃下具有為 500 至 10,000 cPs 之黏度。此時，單體混合物使用熱或光起始劑進行部份聚合。所得包含(甲基)丙烯酸酯溶質共聚物與未反應之溶劑單體之漿料聚合物再與光起始劑、任何交聯劑組合，並可選地塗佈在基材上。隨後使用 UV 輻射處理，將會同時使溶劑單體聚合並使組成物交聯。

【0050】 可在照射期間，藉由測定聚合混合物之折射率來追蹤（單體形成共聚物之）轉化度。

【0051】 咸了解，漿料聚合法將在初始自由基聚合作用中產生「無活性(dead)聚合物」；亦即已聚合之非自由基可聚合之聚合物。隨後之溶劑單體不會在現存之溶質共聚物上進行自由基聚合作用。漿料法比溶劑或溶液聚合法有優勢；漿料法產生較高分子量。此等第二聚合步驟之較高分子量提高鏈纏結的量，因此提高內聚強度。

【0052】 無溶劑的聚合方法，例如 U.S. 4,619,979 及 4,843,134（Kotnour 等人）描述之連續自由基聚合方法；採用批式反應器之基本上隔熱之聚合法說明於 U.S. 5,637,646 與 7,968,661 (Ellis)；及 U.S. 5,804,610（Hamer 等人）描述之用於使經包裝的預黏著劑組成物聚合之方法，也可以用來製備聚合物。較佳地，共聚物採用隔熱批式聚合法製備，其中在反應過程期間，任何與批料交換或來自批料之能量絕對值總量將會低於相應聚合量在發生聚合期間之反應所釋出總能量之約 15%，如以引用方式併入本文中之 U.S. 5637646 與 7,968,661 (Ellis)所述。

【0053】 該共聚物在交聯之前係具有下列通式：

$$\sim[M^{酯}]_a\text{-}[M^{MA}]_b\text{-}[M^{VAc}]_c\text{-}[M^{D}]_d\sim,$$

其中

$[M^{酯}]$代表(甲基)丙烯酸酯單體單元，且下標 a 係重量份；

$[M^{MA}]$代表(甲基)丙烯酸甲酯單體單元，且下標 b 係重量份；

$[M^{VAc}]$代表乙烯基酯單體單元，且下標 c 係重量份；及

$[M^{D}]$代表(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯醯胺或(甲基)丙烯酸羥基烷酯中之一者，且下標 d 代表重量份，下標 a 至 d 之總和係 100 重量份。

【0054】 不論採用哪一種方法製備共聚物，較佳係該共聚物在交聯之前，當在乙酸乙酯中以 0.25 g / dL 測量時，其固有黏度係> 0.95 至 1.4 分升/克，較佳係> 1.0 至 1.2 分升/克，最佳係> 1.1 至 1.2 分升/克。當用在油性環境中時，觀察到具有較高固有黏度之共聚物被礦物

油膨脹或塑化，降低內聚強度，導致黏著失敗。此外，較高黏度（或較高 M_w）之共聚物呈現之加工挑戰可能需要溶劑來降低黏度以便塗佈，此舉則提高成本與乾燥時間，並降低塗佈厚度。當固有黏度太低時，則會破壞黏著劑構造體之剪切強度。

基材

【0055】 可包括在可撓性支撐物或背襯中之材料實例包括聚烯烴，如：聚乙烯、聚丙烯（包括同排聚丙烯）、聚苯乙烯、聚酯、聚乙烯基醇、聚(對酞酸乙烯酯)、聚(對酞酸丁烯酯)、聚(己內醯胺)、聚(二氟亞乙烯)、聚乳酸交酯(polylactide)、乙酸纖維素、與乙基纖維素、與類似物。適用於本發明之市售背襯材料包括牛皮紙（可得自 Monadnock Paper, Inc.）；賽珞凡(cellophane)（可得自 Flexel Corp.）；紡絲黏合聚(乙烯)與聚(丙烯)，如：Tyvek™與 Typar™（可得自 DuPont, Inc.）；及由聚(乙烯)與聚(丙烯)製得之多孔性膜，如：Teslin™（可得自 PPG Industries, Inc.），與 Cellguard™（可得自 Hoechst-Celanese）。

【0056】 背襯亦可由織物或非織物來製備，該織物諸如由合成材料或天然材料之撚線所形成的梭織物，該等材料諸如棉花、尼龍、嫘縈、玻璃、陶瓷材料及類似者，且該非織物諸如天然纖維或合成纖維或此等纖維之摻合物之氣流成網(air laid web)。背襯亦可由金屬、金屬化聚合物膜或陶瓷片狀材料來形成，可呈習知用於與壓敏性黏著劑

組成物一起使用之任何物品形式，如：標籤、膠帶、標牌、封面、標記記號、及類似者。

【0057】 若需要時，黏著劑物品進一步包含紗幕(scrim)層，其可結合在背襯層或埋置在黏著劑層中。該紗幕為該黏著劑物品提供額外之機械支撐，可用於改善拉伸強度與剝離性能。

【0058】 紗幕層可為聚合物或玻璃纖維之織物或非織物網，或聚合物或玻璃纖維之圖案或無圖案排列。通常，黏著劑共聚物與可選的交聯劑於溶劑中或呈漿料之塗料係施用在紗幕層上，因此紗幕纖維被濕化，且共聚物依交聯性質藉由熱或曝露於輻射而交聯。

【0059】 可撓性支撐物或背襯亦可包含離型塗佈之基材。一般地在提供黏著劑轉移膠帶時使用此等基材。離型塗佈之基材實例係相關技藝上習知，且可塗佈外層釋離劑，如：含聚矽氧材料或含氟碳化物材料。

【0060】 在一些實施例中，如：使用漿料共聚物時，可以使用包含一層塗佈在兩層襯墊（其中至少一層已塗佈離型材料）之間之漿料共聚物之構造體來塗佈漿料及硬化。離型襯墊一般包含透明聚合性材料，如：可讓紫外輻射穿透之聚酯。較佳係使用不會與丙烯酸酯黏著劑共聚物相容之離型材料先塗佈各離型襯墊或作為底層。黏著劑組成物可藉由曝露到穿透離型襯墊（群）之紫外線輻射而硬化。

【0061】 上述組成物係使用針對特定基材加以適當修改的習知塗佈技術而塗佈於基材上。例如，此等組成物可藉由諸如輥塗、淋塗、浸塗、旋塗、噴塗、刮刀塗佈及模塗等方法施加至各種固體基材。此

等各種塗佈方法允許組成物以可變厚度置於基材上，從而允許組成物之更廣範圍用途。塗層厚度可以如前述說明變化。

【0062】 採用 US 4619979 與 4843134 (Kotnour 等人）；US 5637646 與 7968661 (Ellis)；及 US 5804610（Hamer 等人）中說明之方法，可製備可熔融塗佈之黏著劑組成物。可使用此熱熔性黏著劑來形成壓敏性黏著劑薄片，其係由熔融黏著劑與其包裝材料塗佈在薄片材料上或另一種合適基材上。該薄片材料較佳係選自膠帶背襯或離型襯墊。較佳係該聚合黏著劑進行熱熔式塗佈，其係將包裝的黏著劑置於溫度在足以熔化該包裝的黏著劑之熱熔式塗佈機中，並充份混合，以形成塗佈在基材上之可塗佈混合物。此步驟可在加熱之擠壓機、大槽式熔爐、依需求熔化之儀器、或手持式黏著劑熱熔槍中方便地進行。

【0063】 任何此等實施例中，該可塗佈之黏著劑隨後可從膜模頭送出，隨後使拉出之黏著劑接觸到移動中之塑膠網或其他合適基材。相關之塗佈法涉及從膜模頭擠出可塗佈之熱熔性黏著劑，及共擠壓出背襯材料，並冷卻該分層之產物，以形成黏著性膠帶。其他形成法涉及由可塗佈之熱熔性黏著劑直接接觸快速移動之塑膠網或其他合適之預成型基材。採用此方法，使用具有可撓性模唇（如：旋轉桿模頭）之模頭施加黏著劑摻和物至移動中之預成型網。在採用此等任何連續方法形成之後，可使用直接方法（例如：冷卻滾筒或水浴）及間接方法（例如：空氣或氣體衝擊），藉由淬滅使黏著劑膜或層固化。

【0064】 採用溶液聚合製備之黏著劑共聚物可與（若使用之任何）交聯劑組合，塗佈在基材或離型襯墊上，加熱蒸發溶劑，並進行交聯。

【0065】 此黏著劑與黏著劑物品適合製造變壓器，其中變壓器之組件利用黏著劑物品固定在變壓器盒子內，然後使用礦物油填充該變壓器。在此等環境下，必需維持組件之黏著性，且黏著劑不可溢漏至油中來破壞變壓器之電或冷卻性能。

【0066】 製造變壓器時，將基礎絕緣層圍著一個形狀纏繞，再使用黏著劑物品固定。將低電壓導體附接在絕緣層上，其末端形成一個被絕緣管（通常為褐色紙管）保護之引線，並使用黏著劑物品固定在絕緣紙層上。隨變壓器之設計而定，可能使用許多種替代性低電壓導體與絕緣紙層。絕緣紙層經常以環氧樹脂浸漬。

【0067】 隨後，將第一層高電壓導體螺旋纏繞該成型物，將管道隔片置入定位，並使用黏著劑物品固定。該隔片會讓油滲入變壓器中，有助於對流冷卻。可依設計而定，添加其他低電壓導體層與相應之絕緣層。低電壓部份之最後一層將為一層絕緣紙。藉由額外的黏著劑物品，使各絕緣層保持在定位。

【0068】 第一個高電壓導體層置於已覆蓋低電壓部份之絕緣層上。可以再添加一層絕緣層，然後添加第二層高電壓傳導繞組。可添加數層管道隔片來協助線圈之熱處理。各絕緣層再利用額外的黏著劑物品維持定位，並讓導體錨定在各層中。在一些變壓器中，接近線圈邊緣之導體可再利用額外的黏著劑物品固定，保持各層之順序。添加

額外的交替紙層與高電壓導體。週期性地插入隔片，以協助變壓器的熱處理。

【0069】 完成繞組後，在線圈外面纏繞一層絕緣外層。將線圈往核心方向附接線圈，於烘箱中乾燥，以排除任何濕氣，並使（若存在之任何）環氧樹脂硬化。變壓器乾燥後，置入已填充油之罐/槽內。

【0070】 因此在製造線圈時及隨後將線圈浸入已填充油之變壓器中時，製造過程中使用之任何黏著劑或黏著劑物品即會面臨挑戰。該黏著劑物品必需在製造步驟全程保持黏著性，且當浸入礦物油中及受到高溫時，進一步保持黏著性。在此等環境下，黏著劑物品必需具有熱與化學安定性。任何降解產物均會污染到油，破壞電性質。任何機械故障都可能造成會破壞變壓器之冷卻系統的碎片。在此等條件下，膠帶應符合兩種重要需求：對油顯示良好抗性及對周圍油的污染最少。當膠帶在變壓器之使用壽命中保持固定時，即顯示令人滿意之抗油性或「固持性(hold-down)」。無法「固持」的膠帶部分可能會從線圈掀開、漂浮並圍繞在變壓器外殼內。漂浮的膠帶部份可能阻礙到通風路徑，因而影響變壓器的冷卻能力，造成操作溫度上升，及最終將縮短操作壽命。第二個需求條件為膠帶不應污染到周圍的油。污染可能呈許多形式，然而工業界已制定一系列性質，列於 ASTM D 3455「結構材料與石油來源之電絕緣油之相容性(Compatibility of Construction Materials with Electrical Insulating Oil of Petroleum Origin)」。此等性質（見表 A）包括在 100°C 下之耗損（功率因

數）、油-水界面張力、與酸價。雖然已列出用於測定污染之試驗法，但應注意，此 ASTM 標準中並未提供可接受之數值或試驗結果。

表 A

性質	ASTM	單位	Doble Sugg.
在 100°C 下之介電損耗	D 924	%	1.0 Max.
界面張力	D971	mN/m	~35 Min.
酸價	D 974	mgKOH/g	.03 Max.
介電強度	D 877	kV	28 Min.

【0071】 此等應用中，用於黏著劑物品之背襯與任何紗幕均需要在機械上及化學上對油環境安定者，以牛皮紙或聚酯背襯與玻璃纖維紗幕較佳。

實例

材料	
縮寫或商標名	說明
MA	丙烯酸甲酯，得自 Dow Chemical Company, Midland Michigan。
BA	丙烯酸丁酯，得自 BASF Corporation, Vandalia, Illinois。
2-EHA	丙烯酸 2-乙基己酯，得自 BASF Corporation, Vandalia, Illinois。
2HEA	丙烯酸 2-羥基乙酯，得自 BASF Corporation, Vandalia, Illinois。
AA	丙烯酸，得自 BASF Corporation, Vandalia, Illinois。
ACM	丙烯醯胺單體，得自 Mytech, Inc. Burlington, NC。
IOTG	巰乙酸異辛酯，得自 Evans Chemetics LP, Teaneck, New Jersey。
EtOAc	乙酸乙酯，得自 Honeywell International, Inc., Morris Plains, New Jersey。
VOAc	乙酸乙烯酯，得自 Celanese Ltd., Irving, Texas。
IPA	使用異丙基醇作為鏈轉移劑，其得自 Whitaker Oil Company, Atlanta, Georgia。
Irganox 1010	肆(亞甲基(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯丙酸))甲烷，其以商標

	名稱「Irganox 1010」得自 BASF Corporation, Vandalia, Illinois。
VAZO 52	2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈))，其以商標名稱「VAZO 52」得自 E. I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Delaware。
VAZO 88	1,1'-偶氮雙(氰基環己烷)，其以商標名稱「VAZO 88」得自 E. I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington Delaware。
VAZO 67	2-(2-氰基丁烷-2-基二氮烯基)-2-甲基丁腈，其以商標名稱「VAZO 52」得自 E. I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Delaware。
Desmodur L-75	基於二異氰酸甲苯酯之芳族聚異氰酸酯(75%)之乙酸乙酯溶液，其以商標名稱「Desmodur L-75」得自 Covestro LLC, Pittsburgh, Pennsylvania。
MEHQ	4-甲氧苯酚，得自 Sigma-Aldrich, St. Louis, Missouri。
LUPERSOL 101	2,5-二甲基-2,5 二-(第三丁基過氧)己烷，其以商標名稱「LUPERSOL 101」得自 Elf Atochem North America, Inc., Philadelphia, Pennsylvania。
B-212	雙醯胺交聯劑，5%（以重量計）的 1,1'-異酞醯基-雙(2-甲基氮丙啶)交聯劑(CAS No. 7652-64-4)之甲苯溶液。

測試方法

固有黏度(IV)測量

【0072】 固有黏度（IV，分升/克）係使用 Cannon-Fenske #50 黏度計(Cannon Instrument Co., State College, PA)，於控制在 25℃下之水浴中，測量 10 mL 聚合物溶液（每分升乙酸乙酯含有 0.2 克聚合物）之流動時間。所依循之試驗製程及所採用之設備詳細說明於「Textbook of Polymer Science」（F. W. Billmeyer, Wiley-Interscience，第二版，1971，第 84 與 85 頁）。

老化油樣本製備

【0073】 依據 ASTM 3455 進行製備，但使用較小樣本與油體積，並改用真空代替氮氣鼓泡來乾燥油。樣本製法為先在 8 oz.玻璃寬

口瓶中添加 100g 的 Hyvolt II 電絕緣油（得自 Ergon, Inc., Jackson, Mississippi）。將 ASTM 試驗之膠帶樣本切成 1in. × 1.25 in.長方形，置於小的稱重盤中，黏著面向上。將已填充油的寬口瓶與膠帶樣本均置入真空烘箱中，於 65℃下乾燥 12 小時。經過初始 12 小時後，將膠帶樣本置入適當之已填充油的寬口瓶中，該油－膠帶組合進一步於 65℃下真空乾燥 12 小時。當離開烘箱時，使用氮氣吹掃寬口瓶 90 秒，密封，並立即置入 100℃之送風循環烘箱中。168 小時後，從烘箱中取出樣本寬口瓶，在沒有打破氮氣封口下留在室溫下。

介電損耗測量

【0074】 在如上述 ASTM 3455 製備之油樣本上記錄介電損耗(Tanδ)（依據 ASTM D 924）。密封之樣本先預熱至 100℃。當達到所需溫度時，打開樣本寬口瓶，吸取約 20 ml 熱油加至不銹鋼電容槽中。於 100℃下，使用 Tettex 2877 Capacitance/Tan Delta Bridge，於 60 Hz/400V 下測量電容與耗損因數。

【0075】 發現未曝露到黏著劑的老化 Hyvolt II 電絕緣油(Hyvolt II Electrical Insulating Oil)之介電損耗為 0.00048。

界面張力測量

【0076】 在依據上述 ASTM 3455 製備之油樣本上測量水/油界面張力(IFT)。採用 ASTM D 971，使用卡漢動態接觸角分析儀(Cahn

Dynamic Angle Analyzer)，機型 DCA 315 測量逆滲透(RO)水/油界面張力(IFT)。

【0077】 發現 RO 水/空氣之 IFT 為 71.5 mN/m。

【0078】 發現未曝露到黏著劑之 RO 水/老化 Hyvolt II 電絕緣油之 IFT 為 48.1 mN/m。

酸價測定

【0079】 依據 ASTM D974，使用依據上述 ASTM 3455 製備之 20g 油樣本測定酸價。

【0080】 使用 0.1M 氫氧化鉀之異丙醇溶液（得自 Fluka Chemical），以對萘酚苯甲醇(p-Naphtholbenzein)指示劑（得自 Ricca Chemical Company, Arlington, Texas）進行滴定。

【0081】 發現初始 Hyvolt II 電絕緣油之酸價為 0.008 mg KOH/g。

油剪切力測量

【0082】 取一段長 2.5 吋，寬 1 吋的膠帶黏在兩張長方形試樣上，使膠帶以 0.5 吋間隙橋接該等試樣，使得每張試樣重疊一平方吋。該試樣係由鋁製成。一旦膠帶黏住後，使用 4.5 lb.之輥筒，依 12 吋/分鐘輥壓 2 次，該總成於 135℃之送風循環烘箱中烘烤 2 小時。該膠帶/試樣總成再浸入 100℃之變壓器油中 168 小時。冷卻後，從油浴中取出膠帶樣本，並拍乾。所記錄之剪切力為當依 0.2 吋/分鐘之速率

拉開試樣失敗時之最大力值。於 MTS Insight 5 拉伸測試機（得自 MTS Systems Corporation, Eden Prairie, Minnesota）上進行測試。

黏性測量

【0083】 於初始黏著劑樣本上，依據 ASTM D2979 測量黏性，其係使用 5 mm 直徑之平坦不銹鋼探頭與黏著劑接觸後，依 10 mm/s 恆定速率分離。記錄接觸 1 秒後之最大分離力。所有試驗均在機型 PT1000 黏性探頭(Tack Probe)（得自 Cheminstruments, Inc., Fairfield, Ohio）上進行。

比較例 1 (C1)

【0084】 採用 US 7968661（Ellis 等人）之一般製程，將 50.0 g MA、49.0 g 2-EHA、1.0 g AA、0.1 g IOTG、0.0008 g VAZO 52、0.10 g Irganox 1010、與 0.02 g MEHQ 組合，並將 80 g 混合物樣本移至不銹鋼反應器（配備有 316 不銹鋼試驗罐之 VSP2 隔熱反應設備，得自 Fauske and Associates Inc, Burr Ridge Ill.）。封閉反應器並以氧吹掃，然後保持在大約 100 psig (793 kPa)氮壓。反應混合物加熱至 62℃，並在隔熱下進行反應。

【0085】 樣本冷卻，從反應器中取出，並取出等分試樣進行分析。在剩餘 75 g 材料中，添加含 0.0042 g VAZO 52 與 0.0267 g IOTG 之 0.7 g EtOAc 至反應混合物。充份攪拌混合物，再送回反應器中。

封閉反應器並以氧吹掃，然後保持在大約 100 psig (793 kPa)氮壓。反應混合物加熱至 62℃，並在隔熱下進行反應。

【0086】 樣本再次冷卻，並自反應器中取出。在反應混合物中添加含 0.0126 g VAZO 88 與 0.0042 g LUPERSOL 101 之 0.7 g EtOAc。充份攪拌混合物，再送回反應器中。封閉反應器並以氧吹掃，然後保持在大約 100 psig (793 kPa)氮壓。反應混合物加熱至 150℃，保持此溫度 1 小時，然後從反應器中取出以供分析。發現最終材料具有 0.47 dL/g 之 IV 值。

【0087】 將黏著劑樣本溶於 EtOAc，塗佈在牛皮紙背襯上，用於測試。樣本的兩面均藉由曝露在劑量為 6 Mrads 之 175 kV 電子束而硬化。

實例 1

【0088】 採用 US 7968661（Ellis 等人）之一般製程，將 50.0 g MA、49.0 g 2-EHA、1.0 g AA、15.0 g 乙酸乙烯酯、0.08 g IOTG、0.0012 g VAZO 52、0.10 g Irganox 1010、與 0.02 g MEHQ 共同組合。然後，將 80 克混合物轉移至 C1 之不銹鋼反應器中。封閉反應器並以氧吹掃，然後保持在大約 100 psig (793 kPa)氮壓。反應混合物加熱至 62℃，並在隔熱下進行反應。

【0089】 樣本冷卻，從反應器中取出，並取出等分試樣進行分析。在剩餘 75 g 材料中，添加含 0.0045 g VAZO 52 與 0.215 g IOTG 之 0.7 g EtOAc 至反應混合物。充份攪拌混合物，再送回反應器中。

封閉反應器並以氧吹掃，然後保持在大約 100 psig (793 kPa)氮壓。反應混合物加熱至 62℃，並在隔熱下進行反應。

【0090】 樣本再次冷卻，並自反應器中取出。在反應混合物中添加含 0.0126 g VAZO 88 與 0.0042 g LUPERSOL 101 之 0.7 g EtOAc。充份攪拌混合物，再送回反應器中。封閉反應器並以氧吹掃，然後保持在大約 100 psig (793 kPa)氮壓。反應混合物加熱至 150℃，保持此溫度 1 小時，然後從反應器中取出以供分析。發現最終材料具有 0.62 dL/g 之 IV 值。

【0091】 將黏著劑樣本溶於 EtOAc，塗佈在牛皮紙背襯上，用於測試。樣本的兩面均藉由曝露在劑量為 6 Mrads 之 175 kV 電子束而硬化。

表 1：無溶劑之預黏著劑組成物之黏著性與抗油性質

	性質				
樣本	Tan δ	IFT (mN/m)	油剪切力 (lbs)	酸價 (mgKOH/g)	黏性(g)
比較例 1	0.0144	28.9	10.2	0.017	573
實例 1	0.0161	30.7	7.83	0.008	478

溶液共聚物製備

【0092】 依據表 2 填裝每個 4 oz.琥珀色玻璃瓶。使用氮氣吹掃瓶子 45 秒，緊緊密封，並於 65℃水浴中聚合 24 小時。聚合後，取來自比較例 2 至比較例 7 與實例 2 至實例 5 之樣本，使用乙酸乙酯稀釋

至 34%固體，並測量 IV。亦依此方式測量樣本比較例 8（39.3%固體）之 IV。

表 2：溶液聚合物調配物（以克計）

	2EHA	MA	AA	2HEA	VOAc	EtOAc	IPA	VAZO 67
比較例 2	9.9	10	0.1	0	0	29.8	0.2	0.12
比較例 3	9.8	10	0.2	0	0	29.8	0.2	0.12
比較例 4	9.6	10	0.4	0	0	29.8	0.2	0.12
比較例 5	9.8	10	0.2	0	0	29.4	0.6	0.12
比較例 6	9.6	10	0.4	0	0	29.4	0.6	0.12
比較例 7	9.6	10	0	0.4	0	29.8	0.2	0.12
比較例 8	9.8	10	0.2	0	0	29.0	1.0	0.12
實例 2	9.8	10	0.2	0	3	29.8	0.2	0.12
實例 3	11.8	8	0.2	0	3	29.8	0.2	0.12
實例 4	11.8	8	0.2	0	3	29.4	0.6	0.12
實例 5	9.6	10	0	0.4	3	29.8	0.2	0.12

【0093】 將 B-212 雙醯胺交聯劑（相對於乾燥聚合物為 0.2 wt%）加至調配物比較例 2 至比較例 6、比較例 8 與實例 2 至實例 4 中，並將 Desmodur L-75（相對於乾燥聚合物為 2 wt%）加至調配物比較例 7 與實例 5 中，其係呈於 EtOAc 中之 10%溶液。調配物比較例 2 至比較例 7 與實例 2 至實例 5 使用 EtOAc 稀釋至 30%固體。讓混合物輥轉 2 小時，以確保混合均勻。使用刀子塗佈各樣本在牛皮紙背襯上 3 密耳厚度，在 65℃下乾燥 30 分鐘。採用標準 Loparex 7300A 離型襯墊(Loparex, Cary, North Carolina)。依據上文提供之方法測量所得黏著劑之選定性質，並示於表 3。

表 3：表 2 揭示樣本之選定黏著性與抗油性質。

實例	性質					
	IV (dL/g)	Tan δ	IFT (mN/m)	油剪切力 (lbs)	酸價(mg KOH/g)	黏性(g)
比較例 2	1.12	0.00669	37.3	0		683
比較例 3	1.10	0.00864	39.6	15	0.006	670
比較例 4	1.10	0.0084	40.9	10.8		556
比較例 5	1.07	0.0103	36.6	13.7	0.006	612
比較例 6	1.05	0.0088	41.2	14.4		598
比較例 7	1.11	0.00297	32.5	9	0.011	493
比較例 8	0.70	0.0117	33.3	11.3		694
實例 2	1.20	0.00408	47.1	19.3	0.006	634
實例 3	1.14	0.0103	46	11.6		575
實例 5	1.11	0.00888	45	14.8		599
實例 6	1.11	0.00224	46.4	13.5		375

具有不同交聯密度之溶液聚合物及黏著劑之製備

【0094】 依據表 3 填裝每個 4 oz.琥珀色玻璃瓶。使用氮氣吹掃瓶子 45 秒，緊緊密封，於 60℃水浴中聚合 22 小時。聚合後，如紀錄測量各聚合物之 IV。

表 4：溶液聚合物調配物（以克計）

	2EHA	MA	AA	ACM	VOAc	EtOAc	IPA	VAZO67
實例 7	42.6	43.5	0.9	0	13.0	148.5	1.5	0.15
實例 8	42.6	43.5	0.9	0	13.0	148.0	2.0	0.15
實例 9	42.6	43.5	0.9	0	13.0	147.0	3.0	0.15
實例 10	42.6	43.5	0.9	0	13.0	146.0	4.0	0.15
實例 11	9.33	9.52	0.2	0	0.95	29.6	0.4	0.03
實例 12	7.84	8.00	0.16	0	4.00	29.6	0.4	0.03
實例 13	8.52	8.70	0	0.17	2.61	29.6	0.4	0.03

【0095】 添加 B-212 雙醯胺交聯劑至表 5 所述之實例 7 至實例 13 調配物中。所提供之 B-212 量係相對於溶液中乾燥聚合物之重量百分比表示。所有調配物均使用 EtOAc 稀釋至 33%固體。讓混合物輥轉

2 小時，以確保混合均勻。使用刀子塗佈各樣本在牛皮紙背襯上 3 密耳厚度，在 65℃下乾燥 30 分鐘。採用標準 Loparex 7300A 離型襯墊 (Loparex, Cary, North Carolina)。調配物 092015-7 之膠帶結構體係使用劑量 6Mrad 之 175 仟伏特電子束硬化。該結構體的兩個黏著面均透過聚矽氧襯墊硬化，並分別地在第二次透過牛皮紙背襯硬化。依據上述方法測量所得黏著劑之選定性質，並出示於表 4 中。

表 5：由表 4 所述溶液聚合物交聯形成之黏著劑，及所得黏著劑之選定黏著性與抗油性質

樣本	IV (dL/g)	雙醯胺 (wt %)	Tan δ	IFT (mN/m)	油剪切力 (lbs)	酸價	黏性 (g)
實例 7a	1.43	0.05	0.00243	46.8	20	0.025	486
實例 7b	1.43	0.1	0.00289	46.7	13.9	0.008	411
實例 7c	1.43	0.2	0.00309	46.2	9.5	0.014	379
實例 8a	1.26	0.05	0.0024	46.1	8.9	0.008	508
實例 8b	1.26	0.1	0.00388	46.2	12.8	0.003	786
實例 8c	1.26	0.2	0.00293	46.1	15.1	0.008	655
實例 9a	1.09	0.4	0.00454	46.5	21.5	0.025	615
實例 9b	1.09	0.1	0.00303	45.7	8.7	0.017	717
實例 9c	1.09	0.2	0.00357	46.3	12.8	0.008	584
實例 10a	0.95	0.4	0.00454	46	17.9	0.014	564
實例 10b	0.95	0.1	0.00242	45.1	9.3	0.008	485
實例 10c	0.95	0.2	0.00377	45.7	9.1	0.008	665
實例 11	1.46	0.2	0.00575	45.5	12.7	0.014	637
實例 12	1.22	0.2	0.00223	46.1	16	0.017	499
實例 13	1.31	0	0.00228	46.5	15.5	0.017	359

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種交聯黏著劑共聚物組成物，該共聚物組成物包含：

a) 30 至 60 份之 C_2-C_{14}(甲基)丙烯酸酯單體，

b) 30 至 70 份之(甲基)丙烯酸甲酯單體，

c) 2 至 15 份之乙烯基酯單體，及

d) 0.1 至 5 份之下列之一者：i)酸官能性單體，ii)(甲基)丙烯醯胺單體，或 iii)(甲基)丙烯酸羥基烷酯單體，

其中 a)至 d)之總和係 100 重量份。

2. 如請求項 1 之組成物，其包含 40 至 60 重量份之(甲基)丙烯酸甲酯單體。

3. 如請求項 1 之組成物，其包含 5 至 10 重量份之乙烯基酯單體。

4. 如請求項 1 至 3 中任一項之組成物，其包含 0.5 至 2 重量份之下列之一者：i)酸官能性單體，ii)(甲基)丙烯醯胺單體，或 iii)(甲基)丙烯酸羥基烷酯單體。

5. 如請求項 1 至 3 中任一項之組成物，其中該(甲基)丙烯酸酯係 C_4-C_{12}(甲基)丙烯酸酯。

6. 如請求項 1 之組成物，其包含 0.1 至 5 份之酸官能性單體，該共聚物係藉由雙醯胺交聯劑交聯。

7. 如請求項 1 之組成物，其包含 0.1 至 5 份之酸官能性單體，該共聚物係藉由聚環氧化物交聯劑交聯。

8. 如請求項 1 之組成物，其包含 0.1 至 5 份之酸官能性單體，該共聚物係藉由多官能性噁唑啉交聯劑交聯。

9. 如請求項 1 之組成物，其包含 0.1 至 5 份之丙烯酸羥基烷酯，該共聚物係藉由聚異氰酸酯交聯劑及可選的觸媒交聯。

10. 如請求項 1 之組成物，其包含 0.1 至 5 份之(甲基)丙烯醯胺單體，該共聚物係藉由電子束交聯。

11. 如請求項 1 至 3 中任一項之組成物，其中該(甲基)丙烯醯胺單體係選自(甲基)丙烯醯胺、單烷基(甲基)丙烯醯胺或二烷基(甲基)丙烯醯胺。
12. 如請求項 1 至 3 中任一項之組成物，其中該共聚物具有> 0.95 至 1.4 分升/克之固有黏度。
13. 如請求項 1 至 3 中任一項之組成物，其中該共聚物具有> 1.0 至 1.2 分升/克之固有黏度。
14. 如請求項 1 至 3 中任一項之組成物，其中該共聚物具有> 1.1 至 1.2 分升/克之固有黏度。
15. 如請求項 1 至 3 中任一項之組成物，其中該酸官能性單體係(甲基)丙烯酸。
16. 如請求項 1 至 3 中任一項之組成物，其中該黏著劑共聚物在交聯之前具有下式：

$$\sim[M^{酯}]_a\text{-}[M^{MA}]_b\text{-}[M^{VAc}]_c\text{-}[M^{D}]_d\sim,$$

其中

$[M^{酯}]$代表(甲基)丙烯酸酯單體單元，且下標係重量份

$[M^{MA}]$代表(甲基)丙烯酸甲酯單體單元，且下標 b 係重量份；

$[M^{VAc}]$代表乙烯基酯單體單元，且下標 c 係重量份；及

$[M^{D}]$代表下列之一者：i)酸官能性單體，ii)(甲基)丙烯醯胺單體，或 iii)(甲基)丙烯酸羥基烷酯單體，且下標 d 代表重量份，下標 a 至 d 之總和係 100 重量份。

17. 如請求項 1 至 3 中任一項之組成物，其中該共聚物係藉由溶液聚合，接著交聯所製備。
18. 如請求項 1 至 3 中任一項之組成物，其中該共聚物係藉由無溶劑

聚合，接著交聯所製備。

19. 如請求項 1 至 3 中任一項之組成物，其中該共聚物係藉由漿料聚合，接著交聯所製備。

20. 一種黏著劑物品，其包含在背襯上之如請求項 1 至 16 中任一項之組成物之層。

21. 如請求項 20 之黏著劑物品，其中該背襯係紙、聚酯或玻璃墊。

22. 如請求項 20 之黏著劑物品，其進一步包含埋置在該黏著劑共聚物之層中之玻璃紗幕。