

發明專利說明書 200535205

(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： **93134477**※ 申請日期： **93. 11. 11**

※IPC 分類：C09J133/08, C09K21/02,

C08K3/22

一、發明名稱：(中文/英文)具有先進火焰阻燃性之黏著劑Adhesives Having Advanced Flame-Retardant Property**二、申請人：**(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

LG 化學公司 / LG CHEM, LTD.代表人：(中文/英文) 盧岐鎬 / NO, KI HO

住居所或營業所地址：(中文/英文)

大韓民國 漢城市 永登浦區 汝矣島洞 20 番地20, Yoido-dong, Youngdungpo-gu, Seoul 150-721 Republic of Korea國 籍：(中文/英文) 大韓民國 / Republic of Korea**三、發明人：**(共7人)

姓 名：(中文/英文)

1. 金章淳 / KIM, JANG SOON2. 金佑河 / KIM, WOO HA3. 李在官 / LEE, JAE GWAN4. 張錫基 / CHANG, SUK KY5. 金旭 / KIM, WOOK6. 李根熙 / LEE, GEUN HEE7. 李炳守 / LEE, BYOUNG SOO國 籍：(中文/英文) 1.2.3.4.5.6.7. 大韓民國 / Republic of Korea

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 韓國 ； 2003 年 11 月 13 日 ； 10-2003-0080161

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種黏著劑，其具有傑出的火焰阻燃性、熱傳導性，及/或黏著強度，及其製備方法。並且，本發明係關於一種該火焰阻燃性黏著劑之控制方法。

【先前技術】

近來有關電氣/電子工業的發展，其附加電子元件的技術，例如電漿顯示板，變得非常重要。黏著劑已使用於附加電子元件，且近年來含有熱傳導無機顆粒的熱傳導黏著劑常被使用於分散在一黏著劑高分子聚合物中。

熱傳導黏著劑一般包含一熱傳導填充物。高分子聚合物在該黏著劑中，提供介於基板間的黏著強度，且熱傳導無機顆粒被添加作為填充物，以將在電氣/電子元件中所產生的熱，轉移到一散熱板（散熱片）。一般使用丙烯酸、聚氨酯、或矽樹脂作為高分子聚合物，以及頻繁地使用氧化鋁、氫氧化鋁、碳酸鈣、氮化硼、氮化鋁、碳化矽、及其類似物作為熱傳導無機顆粒，其具有熱傳導性，且同時是電的絕緣體。

同時，為了預防電氣/電子元件中所產生的高熱所引起火災的風險，近來所開發的黏著劑常常具有火焰阻燃性，並加上黏著強度以及熱傳導性。在先前技藝中，鹵素阻燃劑廣泛的使用作為阻燃劑，以使得黏著劑具有火焰阻燃性，但由於環境污染的問題，所以使用受限。現在，各式

各樣無鹵素的阻燃劑已被發明並使用。

日本公開專利第H 11-269438 號揭露黏著劑包含熱傳導填充劑，例如金屬氧化物、金屬氮化物、金屬氫氧化物等等，以及無鹵素且含磷、氮兩者的有機阻燃劑。然而，
5 在使用無鹵素且含磷、氮兩者的有機阻燃劑的案例中，例如磷酸銨或磷酸三聚氰胺，對於結合熱傳導無機填充物而達到所希望的熱傳導是有所限制的。此外，存在一個問題是使用一過量的阻燃劑，以安穩的獲得火焰阻燃性，卻無法顧及使用一過量的阻燃劑而導致黏著劑物理性質變壞的事實。
10 並且在此案例中，有一個問題在於該漿料的黏度極度增加，導致一介於高分子聚合物樹脂以及阻燃劑顆粒之間的反應，如此引發問題在製程中，例如塗覆以及模鑄製程，且在此同時，削減了黏著強度。

日本公開專利第2002-294192號揭露一用於散熱薄片的黏著劑，包含氧化鋁作為熱傳導填充物，且氧化鋁顆粒相對於阻燃劑之氧化鋁是具有較小的顆粒直徑。根據此資料，熱傳導填充物的顆粒直徑較佳的是50-120 μm ，以及該作為阻燃劑之氧化鋁的顆粒直徑是1-50 μm 。一般已知的阻燃劑顆粒直徑大於50 μm ，由於減少該阻燃劑顆粒的表面積導致不只減少黏著劑的熱傳導性，而且也減少阻燃劑的效能。如此了解到該阻燃劑顆粒的直徑，在此資料中是限制該上述範圍的原因。在此案例中，無論如何，為了達成高的熱傳導性，必須使用昂貴的氧化鋁作為熱傳導填充物。此外，因為氫氧化鋁作為阻燃劑時，需要與熱傳導填
20

充物氧化鋁一起添加，然而所添加的氫氧化鋁的用量是受限的，所以大規模的增加火焰阻燃性是不能被達到的。

由於上面所描述的問題發生在先前技藝中，因此，目前急需研究開發黏著劑，其具有傑出熱傳導性、火焰阻燃性，以及黏著強度，而不會引起環境汙染問題。

同時，已知在黏著劑中未反應的殘留高分子單體也導致不好的氣味，當它們被用作黏著劑在電子元件上時，因加熱產生而被釋放，或經由釋放氣體而導致污染。因此，研究使在黏著劑中未反應的殘留高分子單體的含量減到最少是現在的主流。然而，仍舊沒有關於該未反應的殘留高分子單體的含量以及黏著劑的火焰阻燃性之間的揭露。

【發明內容】

相應地，本發明者研究發明出一黏著劑，其不僅僅有傑出的熱傳導性、火焰阻燃性，以及黏著性，而且也低成本。此外，本發明者研究發明出一種方法，以有效的控制該黏著劑的火焰阻燃性。

由於本發明者發現到，在一黏著劑中包含一丙烯酸的高分子聚合物樹脂，以及阻燃性填充物或熱傳導阻燃性填充物。其中未反應而殘留的高分子單體係關於該黏著劑的火焰阻燃性，且該未反應而殘留的高分子單體是該黏著劑製備後，該部分用以形成該丙烯酸聚合物樹脂之高分子單體。

此外，本發明者發現到未反應的殘留高分子單體在該

黏著劑中的含量，會受到製造黏著劑所使用的材料種類與用量、以及製備條件，特別是紫外光的輻射強度以及時間的影響。

5 基於這些發現，本發明者發明出一種黏著劑，具有傑出的熱傳導性、火焰阻燃性，以及黏著強度。

並且，本發明者發明出一種方法，允許有效地控制含有阻燃劑的黏著劑其火焰阻燃性。

10 本發明提供一種黏著劑，包含一丙烯酸的高分子聚合物樹脂以及一阻燃性填充物，其中，於黏著劑製備後，一部分用以形成丙烯酸聚合物樹脂之高分子單體係未反應而殘留，且黏著劑中未反應而殘留的高分子單體之含量為2%重量比或更少。

15 為了給予該黏著劑熱傳導性，一熱傳導填充物可以被添加。較佳地，一阻燃性填充物具有熱傳導性可以被使用，以給予黏著劑有熱傳導性以及火焰阻燃性兩者。

20 一黏著劑除了給予熱傳導性之外，還有黏著強度，經由該添加熱傳導填充物可作為熱傳導黏著劑的起源。此外，本發明之黏著劑也可以視為一種"感壓黏著劑"，因為其可經由處理該黏著劑並把壓力施予至黏著劑上，而顯示出黏著劑的性質。

相對地，本發明也提供一種熱傳導黏著劑，伴隨著改善過的火焰阻燃性。較佳地，該本發明的黏著劑是一種感壓黏著劑。

另一態樣中，本發明亦提供一種黏著劑薄片，其是形

成於將本發明黏著劑應用到一基底的一或兩側。

又一態樣中，本發明提供一種製備黏著劑的方法，其中，於該黏著劑製備後，一部分用以形成該丙烯酸聚合物樹脂之高分子單體係未反應而殘留，且黏著劑中未反應而殘留的高分子單體之含量為2% 重量比或更少。該方法可更包含照射 0.01-50 mW/cm² 強度的紫外光到一高分子單體 30 秒到 1 小時，以形成丙烯酸聚合物樹脂，以及一阻燃性填充物的混合物。較佳地，該阻燃性填充物是一熱傳導阻燃性填充物，且該黏著劑是一熱傳導黏著劑。

再一態樣，本發明提供一種控制黏著劑火焰阻燃性的方法，且黏著劑含有一丙烯酸聚合物樹脂以及阻燃性填充物。其方法包含，在黏著劑的製程中，控制該黏著劑中未反應的殘留高分子單體之含量，且在黏著劑製備後，該黏著劑中未反應而殘留的高分子單體為，一部分用以形成該丙烯酸聚合物樹脂之高分子單體。此方法允許每一個黏著劑可選擇地給予所預期之火焰阻燃性程度。

在此之後，本發明將詳細地描述。

本發明黏著劑之製備，是混合高分子單體，以形成丙烯酸聚合物樹脂與阻燃性填充物或一熱傳導阻燃性填充物，以及聚合該混合物。

較佳地，本發明黏著劑之製備，可進行高分子單體部分的聚合反應，以形成一丙烯酸聚合物樹脂；再將部分已聚合的單體混合一阻燃性填充物或一熱傳導阻燃性填充物；以及進行高分子聚合反應且交聯該混合物。

在該高分子聚合反應的步驟中，某些用以形成丙烯酸聚合物樹脂之高分子單體可未反應而殘留於該黏著劑中。該用以形成丙烯酸聚合物樹脂之高分子單體、在該黏著劑中該未反應殘留的高分子單體，在此皆被稱為"未反應殘留的高分子單體"。

本發明人發現這些未反應殘留的高分子單體具有強的揮發性，並因而影響該黏著劑在燃燒上的火焰阻燃性。在此發現的基礎上，本發明人發現，經由控制該黏著劑中該未反應殘留的高分子單體的含量到 2% 或更少的重量時，可增進黏著劑的火焰阻燃性。

添加到本發明黏著劑中以提供火焰阻燃性的阻燃劑，並無特別限制其種類。較佳地，一熱傳導阻燃性填充物可被使用，以作為阻燃性填充物，而使該黏著劑具有熱傳導性以及火焰阻燃性兩者。如果阻燃性填充物不是熱傳導阻燃性填充物，一獨立的熱傳導填充物亦可以被使用。

本發明使用之熱傳導阻燃性填充物可包含金屬氫氧化物，舉例如，氫氧化鋁、氫氧化鎂、以及氫氧化鈣。在它們之中，最佳的為氫氧化鋁。

在本發明中，相對於 100 重量份的丙烯酸聚合物樹脂，該熱傳導阻燃性填充物的含量較佳可為 80至150重量份。那樣，過度增加熱傳導阻燃性填充物的含量，將導致該熱傳導阻燃性填充物顆粒的表面積增加，而使增加火焰阻燃性以及熱傳導性，但是將會造成黏著劑過硬，以及黏著劑有較低的黏著強度。在另一方面，減少熱傳導阻燃性

填充物的含量，將導致該黏著劑的熱傳導性以及凝聚力減少。

同時，熱傳導阻燃性填充物具有小顆粒直徑，可以提供傑出的火焰阻燃性，但導致本發明中的黏著劑的黏度增加，如此降低該黏著劑的加工性，例如塗敷品質。這也導致減少該黏著劑的彈性，如此造成難於將該黏著劑塗敷到一具有粗糙表面的基板上。

熱傳導阻燃性填充物具有過大的顆粒直徑時，可導致該黏著劑彈性的增加，並提供傑出的熱傳導性，但是在該薄片製作或處理製程中，會導致顆粒沉澱的問題，而造成黏著劑薄片的每一側有一黏著劑強度的差異。相對地，在本發明中該熱傳導阻燃性填充物的較佳顆粒直徑為 50 至 150 μm 。

如上所描述，在先前技藝中所知的，該阻燃劑具有顆粒尺寸大於 50 μm 時，不僅損害該黏著劑的熱傳導性，也導致減少該阻燃劑顆粒的表面積，而導致減少阻燃劑效率。然而，如果該未反應殘存的高分子單體在該黏著劑中的含量，被控制到如本發明中所描述的 2% 或更少的重量時，將可維持其足夠的火焰阻燃性。甚至當阻燃性填充物顆粒直徑為 50 μm 或更大被使用時，亦可維持其足夠的火焰阻燃性。因此，本發明在黏著劑的製備中，使用具有大顆粒直徑的填充物而導致黏著劑彈性增加，是有可能達成的。相對地，本發明的黏著劑可以被應用到不僅是具有粗糙表面的基板，而且也可以應用在要求大附著面積的電

子元件上。

特別地，使用熱傳導阻燃性填充物作為阻燃性填充物，將提供一巨大的改善，在該黏著劑應用到具有大附著面積的電子元件的熱傳導效率上，舉例如，用於電漿顯示板的散熱墊片。那就是，該使用具有顆粒直徑為 50 μm 或更大的熱傳導阻燃性填充物，由於其具有傑出的熱傳導性，可提供預期的熱傳導，而不需使用獨立的熱傳導填充物。並且，因為它們的顆粒直徑為 50 μm 或更大，所以不會引起一該黏著劑黏度特定的增加，因而獲得該黏著劑傑出的加工性，致使該製程容易。

相對地，本發明的應用可以提供一種黏著劑，在其製備中，顯示出一傑出的加工性與一傑出的彈性。

本發明所使用之丙烯酸聚合物樹脂無須特別的限制，且在習用技術中，任何丙烯酸聚合物樹脂皆可作為本發明之黏著劑，且無須特別限制。較佳的丙烯酸聚合物樹脂舉例可包含經由一具有1~12碳原子的烷基團之（甲基）丙烯酸酯高分子單體以及一可與（甲基）丙烯酸酯高分子單體共聚合之極性單體，共聚合反應所形成的高分子聚合物。

該（甲基）丙烯酸酯高分子單體，其具有一 1~12 個碳原子的烷基團，舉例可包含丁基（甲基）丙烯酸酯、己基（甲基）丙烯酸酯、正-辛基（甲基）丙烯酸酯、異-辛基（甲基）丙烯酸酯、2-乙基己基（甲基）丙烯酸酯、以及異-壬基（甲基）丙烯酸酯，但不限於此。

並且，該可與（甲基）丙烯酸酯高分子單體共聚合之

極性單體，舉例可包含含羧基團高分子單體，例如（甲基）丙烯酸、順丁烯二酸、以及反丁烯二酸；或含氮高分子單體，例如丙烯醯胺 (Acrylamide)、N-乙烯基吡咯烷酮 (N-vinyl pyrrolidone)、以及乙烯己內脂 (N-Vinyl Caprolactam)，但不限於此。這些極性單體可扮演提供該黏著劑的凝聚性質，並增進黏著強度。

該極性單體相對於（甲基）丙烯酸酯高分子單體的比例，並無特別的限制，且相對於 100 重量份的（甲基）丙烯酸酯高分子單體，該極性單體的使用量較佳為 1-20 重量份。

本發明的黏著劑可以使用上述的丙烯酸聚合物樹脂與阻燃性填充物，以及交聯劑與光起始劑，以任何已知技藝的方法所製備而成。

作為一種應用於丙烯酸的黏著劑樹脂之聚合反應之方法，可使用自由基聚合反應(radical polymerization)，舉例如，溶液聚合反應(Solution Polymerization)、乳化聚合反應(emulsion polymerization)、懸浮聚合反應(Suspension Polymerization、光聚合反應(photopolymerization)、以及塊狀聚合反應(Bulk Polymerization)。較佳地，本發明黏著劑的製備可經由一用於黏著劑的丙烯酸樹脂其進行部分地聚合反應，並添加阻燃劑與其他添加物到該部分已聚合的樹脂中，然後再進行光聚合反應並交聯該混合物。

該添加物可包含舉例如，一交聯劑以及光起始劑，且如果需要，可更進一步添加一發泡劑。

特別地，高分子單體用於形成該丙烯酸高分子聚合樹脂，舉例如，一具有1~12個碳原子的烷基團的（甲基）丙烯酸酯高分子單體，以及一可與（甲基）丙烯酸酯高分子單體共聚合的極性單體，是使用熱起始劑進行部分地高分子聚合反應，以便製備一具有大約 1,000至10,000 cPs黏度的聚合物漿料。對於此聚合物漿料，可添加入一阻燃性填充物或熱傳導阻燃性填充物，以及光起始劑，以便製備漿料。然後，作為一製備黏著劑薄片之實施例，此漿料是利用紫外光照射而進行聚合反應與交聯之後，此漿料可應用到一薄片上，即為本發明製備一黏著劑薄片的方法。

較佳的，該阻燃性填充物或該熱傳導阻燃性填充物可均勻地分散在該黏著劑中。因此，較佳的，在上述製程期間該阻燃性填充物或該熱傳導阻燃性填充物可被添加，然後充分地攪拌並混合，以便使填充物均勻地分散在樹脂中。

在上述本發明製備黏著劑的方法中，該黏著劑的黏著性質可以根據交聯劑的用量而調整，且相對於100重量份的丙烯酸高分子樹脂，該交聯劑較佳的使用量大約介於0.2至1.5重量份之間。

製備本發明黏著劑所使用的交聯劑，舉例可包含，高分子單體交聯劑，例如多官能基的丙烯酸酯，舉例如，1,6-己二醇二丙烯酸酯、三甲醇丙烷三丙烯酸酯(trimethylolpropane triacrylate)、異戊四醇三丙烯酸酯(pentaerythritol triacrylate)、1,2-乙二醇二丙烯酸酯(1,2-ethyleneglycol diacrylate)、以及1,12-十二碳二醇丙烯

酸酯，但不限於此。

同時，依據使用量而產生黏著劑的高分子聚合度，與黏著劑中未反應的殘存高分子單體的含量，可調整光起始劑。那就是，增加光起始劑的使用量時，在該紫外光照射製程期間，可增加聚合反應中單體的轉變，進而減少黏著劑中未反應的殘存高分子單體的含量。如此，即可增進該黏著劑的火焰阻燃性。然而，當光起始劑使用過量時，將使聚合物鏈長變短，而不利於黏著劑的高溫耐久性。同時，減少光起始劑的使用量，在使用紫外光照射時，會導致單體的聚合度下降，而相對增加黏著劑中未反應殘留的高分子單體含量。

相對地，使用一適當的光起始劑用量時，在黏著劑中未反應殘留的高分子單體之含量可保持在 2% 或更少的重量，且可維持黏著劑的高溫耐久性。本發明中，相對於 100 重量份的丙烯酸聚合物樹脂，光起始劑較佳的用量可介於 0.3 至 2.0 重量份。

本發明中所使用的光起始劑舉例可包含，2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化磷 (2,4,6-trimethylbenzoyldiphenylphosphin oxide)、二 (2,4,6-三甲基苯甲醯基苯基氧化磷) (bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphin oxide)、 α,α -甲氧基- α -對羥基苯乙酮 (α,α -methoxy- α -hydroxyacetophenone)、2-苯甲醯基-2-(二甲基胺基)-1-[4-(4-摩封基)苯基]-1-丁酮

(2-benzoyl-2-(dimethylamino)-1-[4-(4-morphonyl)phenyl]-1-butanone) , 以及 2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮 (2,2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone) , 但不限於此。

5 在使用紫外光的高分子聚合反應以及交聯反應中, 高強度的紫外光可於短的時間內完成聚合反應以及交聯的製程, 但是會導致黏著劑中未反應殘存高分子單體含量的增加。然而, 使用低強度的紫外光時, 聚合反應以及交聯的過程將緩慢地發生, 但黏著劑中未反應殘存高分子單體的含量是連續的減少, 直到高分子單體達到某種一轉變比例。
10 例。為了達到上述某種轉變比例, 可照射一低強度的紫外光, 所以需要長期的紫外光照射。相對地, 長期低強度的紫外光照射可減少黏著劑中未反應殘存高分子單體的含量。

本發明在該高分子聚合反應以及交聯製程反應中, 較
15 佳可使用紫外光照射, 且紫外光具有一大約 0.01 至 50 mW/cm² 的強度, 並照射 30 秒到 1 小時。

此外, 本發明提供一種黏著劑火焰阻燃性的控制方法, 是經由調整在黏著劑中未反應殘存高分子單體的含量。較佳地, 在製備聚合反應以及交聯製程反應中, 所使
20 用的紫外光照射可控制其黏著劑中未反應殘存高分子單體的含量, 且經由調整該照射強度以及該紫外光的照射時間。

並且, 本發明提供一種黏著劑薄片, 是經由塗敷本發明黏著劑到一薄片所形成的。本發明的黏著劑可藉由此技術領域中任何已知的方法而應用到該薄片上。

本發明一較佳的黏著劑薄片舉例可為含有熱傳導阻燃填充物的熱傳導黏著劑薄片，且製備此熱傳導黏著劑薄片的方法，具體說明如下述。

5 用於形成丙烯酸聚合物樹脂之高分子單體，舉例可如，一具有1至12個碳原子的烷基團之（甲基）丙烯酸酯高分子單體，以及一可與（甲基）丙烯酸酯高分子單體共聚合之極性單體。該單體可部分地進行聚合反應，舉例如使用熱起始劑進行塊狀聚合反應，以便製備一具有大約1,000-10,000 cPs黏度的聚合物漿料。對此聚合物漿料，可
10 加入上述阻燃性填充物、交聯劑與光起始劑，並且攪拌此混合物，以製備一漿料，而使阻燃性填充物均勻地分散在其中。然後，將漿料應用到一基板上，並經由紫外光照射而進行高分子聚合以及交聯反應，如此即可製備一黏著劑薄片。在漿料應用到基板的製程中，該混合物可被使用於
15 基板的一側或雙側。藉此，本發明的黏著劑即可作為一側或雙側的黏著劑膠布，並且使用熱傳導阻燃性填充物作為阻燃性填充物，可提供熱傳導黏著劑薄片的製備。

在該黏著劑薄片的製備中，作為一薄片的基板舉例可包含塑膠、紙、不織布、玻璃、以及金屬。較佳地，可使
20 用聚乙烯對苯二甲酸酯(Polyethylene Terephthalate; PET)薄膜。本發明之黏著劑薄片可直接使用在基板上，例如散熱片（熱驅散薄片），或是作為電子元件的一部分。

黏著劑薄片的厚度並無特別地限制，但較佳為50 μm – 至2 mm。當厚度少於50 μm 時，將減少與外面的熱轉換面

積，使熱轉換效率下降。如此，在熱產生的材料以及熱驅散薄片之間將難於達成足夠的熱轉換，並維繫充分的黏性。一黏著劑薄片大於2 mm 時，將導致該黏著劑薄片的熱阻增加，因此會耗費很多時間完成熱消散。

5 本發明之火焰阻燃性黏著劑也可以包含有添加劑，例如顏料、抗氧化劑、UV安定劑、分散劑、消泡劑、增黏劑、塑化劑、可提供黏著性之樹脂、以及矽烷偶合劑，且以不影響本發明效果為原則。

10 並且，本發明之火焰阻燃性黏著劑可被起泡以獲得彈性的增加。本發明中使用的起泡方法可包含一氣泡的機械分散，其是經由注入CO₂或N₂氣體而分散高分子聚合的空心球，並且可使用一熱起泡劑。

15 本發明的黏著劑中，經由調整在製備黏著劑中所使用的材料用量與種類、以及製備條件等，未反應殘存的高分子的含量可控制到 2% 或更少的重量，特別是在該聚合反應以及交聯製程中，紫外光的照射強度以及照射時間有一影響。這些製程條件使本發明的黏著劑不僅具有傑出的黏著強度、熱傳導性與火焰阻燃性，而且具有易於加工的特性。

20 本發明可以提供一種具有傑出的火焰阻燃性的黏著劑，其是藉由減少該黏著劑中未反應殘存的高分子含量，且其含量可至 2% 或更少的重量。並且，將未反應殘存的高分子含量控制到2% 或更少的重量時，可允許黏著劑具有傑出的火焰阻燃性。甚至當所使用的阻燃性填充物具有

50 μm 或更大的直徑時，亦有傑出的火焰阻燃性。相對地，本發明允許所使用的填充物可具有相對大的顆粒直徑，如此可製備一具有傑出彈性之黏著劑。如果本發明具有傑出彈性的黏著劑應用且附著於大面積的裝置時，例如電漿顯示板，由於增進黏著劑的彈性，而介於產生熱的材料與外部散熱片之間的黏著區域將會增加，如此即增進其熱傳輸效率。另外，該含有黏著劑樹脂的漿料黏度非常適用於塗敷到一薄片上，其可使黏著劑薄片有傑出的加工性，並允許製備一均勻的黏著劑薄片。

【實施方式】

實施例 1

在一升玻璃反應器中，將 95 重量份的 2-乙基己基丙烯酸酯，以及 5 重量份的極性高分子單體丙烯酸經由加熱（70°C）而進行部分的高分子聚合反應，以得到一具有 3500 cPs 黏度的聚合物漿料。在此實施例以及隨後的實施例中，重量份是以該黏著劑聚合物樹脂取用 100 重量份為基準。為了獲得聚合物漿料，添加了 0.75 重量份的 Irgacure-651（ α, α -甲氧基- α -對羥基苯乙酮）作為光起始劑，以及 1.05 重量份的 1,6-己二醇二丙烯酸酯（HDDA）作為交聯劑，並且該混合物充分地被攪拌。對該攪拌的混合物，再添加 100 重量份具有 70 μm 顆粒直徑的氫氧化鋁（從 Showa Denko Co., Japan 獲得）作為熱傳導阻燃性填充物，並且充分的攪拌混合物，直至該填充物均勻地分散其

中。此混合物經由一真空幫浦減壓去除氣體，然後經由塗
敷刀塗敷在一高分子聚酯上而有一1 mm的厚度。在此時，
為了封鎖氧氣，一高分子聚酯覆蓋於該塗敷層上。之後，
該塗敷層經由紫外光照射，在此是使用一紫外光燈，且具
5 有1 mW/cm² 的紫外光強度，照射5 分鐘，如此即得到一
熱傳導之阻燃性黏著劑薄片。

實施例2

一熱傳導之阻燃性黏著劑薄片係相同於實施例1的方法
而獲得，除了紫外光照設備是使用一具有1 mW/cm² 強
10 度的紫外光燈並照射30 分鐘。

實施例3

一熱傳導阻燃性黏著劑薄片係相同於實施例1的方法
而獲得，除了紫外光照設備是使用一具有50 mW/cm² 強度
的紫外光燈並照射 5 分鐘。

15 實施例4

一熱傳導阻燃性黏著劑薄片係相同於實施例1的方法
而獲得，除了紫外光照設備是使用一具有50 mW/cm² 強度
的紫外光燈並照射30 分鐘。

實施例5

20 一熱傳導阻燃性黏著劑薄片係相同於實施例1的方法
而獲得，除了改使用氫氧化鎂而取代氫氧化鋁。

實施例6

一熱傳導阻燃性黏著劑薄片係相同於實施例1的方法
而獲得，除了改使用氫氧化鈣而取代氫氧化鋁。

比較例 1

一熱傳導阻燃性黏著劑薄片係相同於實施例 1 的方法而獲得，除了紫外光照設備是使用一具有 100 mW/cm^2 強度的紫外光燈並照射 5 分鐘。

5 比較例 2

一熱傳導阻燃性黏著劑薄片係相同於實施例 1 的方法而獲得，除了紫外光照設備是使用一具有 100 mW/cm^2 強度的紫外光燈並照射 30 分鐘。

比較例 3

10 一熱傳導阻燃性黏著劑薄片係相同於實施例 1 的方法而獲得，除了紫外光照設備是使用一具有 250 mW/cm^2 強度的紫外光燈並照射 5 分鐘。

比較例 4

15 一熱傳導阻燃性黏著劑薄片係相同於實施例 1 的方法而獲得，除了紫外光照設備是使用一具有 250 mW/cm^2 強度的紫外光燈並照射 30 分鐘。

比較例 5

20 一熱傳導阻燃性黏著劑薄片係相同於實施例 5 的方法而獲得，除了紫外光照設備是使用一具有 100 mW/cm^2 強度的紫外光燈並照射 30 分鐘。

比較例 6

一熱傳導阻燃性黏著劑薄片係相同於實施例 6 的方法而獲得，除了紫外光照設備是使用一具有 250 mW/cm^2 強度的紫外光燈並照射 5 分鐘。

關於在實施例以及比較例中，填充物所使用之種類、直徑以及用量光起始劑的用量、以及該紫外光照射的強度與照射時間，係如表1所示。

表 1

	填充物種類	填充物直徑 (μm)	填充物用量 (重量份)	光起始劑用量 (重量份)	紫外光照射強度 (mW/cm^2)	紫外光照射時間 (分鐘)
實施例1	$\text{Al}(\text{OH})_3$	70	100	0.75	1	5
實施例2	$\text{Al}(\text{OH})_3$	70	100	0.75	1	30
實施例3	$\text{Al}(\text{OH})_3$	70	100	0.75	50	5
實施例4	$\text{Al}(\text{OH})_3$	70	100	0.75	50	30
實施例5	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	70	100	0.75	1	5
實施例6	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	70	100	0.75	1	5
比較例1	$\text{Al}(\text{OH})_3$	70	100	0.75	100	5
比較例2	$\text{Al}(\text{OH})_3$	70	100	0.75	100	30
比較例3	$\text{Al}(\text{OH})_3$	70	100	0.75	250	5
比較例4	$\text{Al}(\text{OH})_3$	70	100	0.75	250	30
比較例5	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	70	100	0.75	100	30
比較例6	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	70	100	0.75	250	5

5

檢驗例1：評估未反應殘存高分子單體的物理性質

在實施例以及比較例中製備的熱傳導阻燃性黏著劑薄片的物理性質將評價於下述方法中。

1、剝落強度檢驗

10 每一片黏著劑薄片黏著到鋁片上，以 JISZ1541 為根據來測量。每一片黏著劑薄片被留置在室溫下30 分鐘。

2、熱傳導檢驗

15 每一片製備的黏著劑薄片被切割成大約60 mm x 120 mm 的樣品大小，且該樣品的熱傳導率以快速的熱傳導率測量器 QTM-500 (Kyoto Electronics Manufacturing Co., Ltd, Japan)來測量。

3、檢驗未反應殘存的高分子單體含量

利用 GC-mass 分析未反應殘存的高分子單體，結果證明，該未反應殘存的高分子單體為 2-乙基己基丙烯酸酯以及丙烯酸，其顯示出未反應殘存的高分子單體是存在該部分高分子聚合反應樹脂中。在該黏著劑的製程期間，該未反應殘存的高分子單體未曾進入到該高分子聚合物結構中，且一般可運用熱或在真空大氣下萃取出，以測量它們的含量以及成分分析。在本發明中，萃取一高分子單體的方法是運用熱處理。特別地，此方法係如下所述。

每一片製備的黏著劑薄片切割成大約 30 mm x 30 mm 的大小，並附著到一已切割成 50 mm x 50 mm 的釋放紙上，以作成樣品。然後，每一個樣品保持在一 110 °C 烘爐中 1 小時，然後測量樣品在烘爐中前後的重量改變。該測量的重量改變即表示該殘存高分子單體的含量，且其未曾在照射紫外光上反應。

4、火焰阻燃性檢驗

每一片製備的黏著劑薄片是基於 UL94V 標準的燃燒檢驗，而決定其火焰阻燃性等級。詳細的檢驗如下。

對於火焰阻燃性等級的評價，是經由下述測量而完成：每一個樣品中，其第一與第二燃燒時間以及該火熄滅時間的總合。對於五個樣品組，其第一以及第二燃燒時間的總合，以及該經由投入一火燄而造成棉花的燃燒。每一個檢驗樣品為 0.5 英吋寬，以及 5 英吋長。在該檢驗方法中，單一的火燄（甲烷氣體藍色火焰，3/4 英吋高）施加

於檢驗樣品 10 秒，然後移除。當燃燒停止，再次供應一火焰且維持 10 秒，然後移除。該火焰阻燃性等級評價在下列表 2 中。

表、2

	第一以及第二燃燒時間以及火花熄滅時間的總合	五個樣品第一以及第二燃燒時間的總合	投入火燄而造成的棉花燃燒
V-0	少於 10 秒	少於 50 秒	無
V-1	少於 30 秒	少於 250 秒	無
V-2	少於 30 秒	少於 250 秒	有

5

上述方法所測量的物理性質係如表 3 所示。

表、3

	剝落強度 (克/英吋)	熱傳導性 (W/mK)	殘留高分子單體含量(%)	火焰 阻燃性
實施例 1	935	0.45	1.3	V-1
實施例 2	1228	0.46	0.9	V-0
實施例 3	904	0.44	1.8	V-2
實施例 4	1033	0.45	1.1	V-0
實施例 5	911	0.48	0.9	V-0
實施例 6	1016	0.42	1.5	V-2
比較例 1	657	0.43	3.1	無
比較例 2	769	0.45	2.9	無
比較例 3	541	0.44	4.2	無
比較例 4	808	0.45	3.7	無
比較例 5	598	0.48	2.6	無
比較例 6	735	0.41	4.2	無

如在上表中可以看出，該 1 mm 厚的黏著劑薄片在本發明的實施例中製備，全部顯示出火焰阻燃性。並且，從 180° 方向黏著到鋁薄片的測量結果顯示，本發明的黏著劑薄片有一大於 900 克/英吋的高剝落強度。

此外，根據本發明 1 mm 厚黏著劑薄片的熱傳導性測

量的結果，顯示本發明的黏著劑薄片具有一大於0.40 W/mK的良好熱傳導性。

檢驗例2

5 為了評價不同顆粒大小的熱傳導阻燃性填充物之物理性質，而實施下述檢驗。

特別地，使用氫氧化鋁顆粒作為熱傳導阻燃性填充物，來製造熱傳導阻燃黏著劑，其相同於檢驗例1中的方法，除了該氫氧化鋁顆粒具有不同大小的顆粒為1.0 μm 、3.5 μm 、10 μm 、55 μm 以及 100 μm ，且所製備的黏著劑
10 是各自命名為"參考例1-5"。同時，具有大於150 μm 的氫氧化鋁顆粒顯示出嚴重的沉澱，所以不易於製備一黏著劑，而不適用實行此檢驗。

此外，為了比較該黏著劑移除未反應殘留高分子單體後的物理性質，所以在製備該黏著劑後，即施予燃燒。其
15 熱傳導阻燃黏著劑薄片之製備可相同於參考例3的方法，然後在進行30 分鐘的150°C加熱，以便移除該未反應而殘留的高分子單體。所製備的黏著劑薄片命名為 "參考例6"。

這些參考例黏著劑的物理性質將評價如下。該黏著劑之檢驗剝落強度、熱傳導性、未反應殘留高分子單體的含
20 量，以及火焰阻燃性，係相同檢驗例1中的方法。並且在導入紫外光處理之前（請參照實施例1），評價其加工性、與漿料的黏度。其中，該漿料包含有部份已聚合反應的丙烯酸酯與氫氧化鋁，並均勻混合之。本發明中，在塗敷黏著劑漿料之前，先利用Brookfield 黏度計來測量該漿料的黏

度，以便評價其加工性。為了參考之用，製造厚度均勻且增加塗敷速率的最適宜漿料黏度是為 20,000-40,000 cPs。該結果顯示如下列表4 中。

表、4

	剝落強度 (克/英吋)	熱傳導性 (W/mK)	殘留高分子單體含量 (%)	火焰 阻燃性	漿料黏度 (cps)
參考例 1	866	0.42	0.8	V-0	100,100
參考例 2	878	0.42	0.8	V-0	91,500
參考例 3	899	0.43	0.9	V-0	68,300
參考例 4	921	0.44	1.1	V-0	34,500
參考例 5	989	0.48	1.3	V-1	23,800
參考例 6	233	0.43	1.6	V-2	26,700

5

根據 UL94V 標準的燃燒檢驗中，甚至使用具有 50 μm或更大之阻燃性填充物顆粒。上述結果可知，本發明黏著劑薄片的火焰阻燃性是優於V-2 等級。並且，因為該阻燃性填充物顆粒大小為50 μm 或更大，該漿料在該黏著劑的製備中仍保持在20,000-40,000 cps 的黏度，且其為用於塗敷最適當的黏度。此推論即該漿料製備出的黏著劑，可具有均一厚度物理性質，並具有傑出的加工性。

10

同時，參考例6 的黏著劑薄片，是加熱已製備完成的熱傳導火焰阻燃性黏著劑薄片，以便降低該未反應殘留高分子單體的含量，且該熱傳導火焰阻燃性黏著劑薄片是相同於比較例3 中所描述。無論如何，將此黏著劑薄片作為一實際的產物是困難的，由於其經由一高溫加熱後，導致物理性質的改變。相對地，在先前技藝中，該未反應殘留高分子單體的含量經由加熱或熱空氣循環乾燥可被控制，但這

15

也導致該黏著劑產物其物理性質的改變。因此，減少在黏著劑產物中未反應殘留高分子單體的含量，較佳的方式即如同本發明中所述之方法，係經由選擇適當的紫外光強度以及阻燃性填充物。

5 如上所述，本發明的黏著劑具有傑出的黏著強度、熱傳導性，以及火焰阻燃性，可以容易的附著於需要熱傳導性以及火焰阻燃性兩者之物。特別地，本發明的黏著劑可被廣泛地使用於電子產品中。舉例如，本發明的黏著劑將有助於一熱傳導黏著劑，其可將熱產生材料中所產生的熱
10 能，傳導到散熱片中，例如具有嚴格性能要求的電漿顯示面板，並支撐該熱產生材料以及該散熱片。

 上述實施例僅係為了方便說明而舉例而已，本發明所主張之權利範圍自應以申請專利範圍所述為準，而非僅限於上述實施例。

15

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

20

無

五、中文發明摘要：

本發明係提供一種黏著劑，包含一丙烯酸聚合物樹脂以及一阻燃性填充物，其中，於該黏著劑製備後，一部分用以形成丙烯酸聚合物樹脂之高分子單體未反應而殘留，且黏著劑中未反應而殘留的高分子單體之含量為 2% 重量比或更少。並且，本發明提供一種黏著劑薄片，其是藉由黏著劑塗敷到一基板的一或兩邊所形成。另外，本發明提供一種控制黏著劑火焰阻燃性的方法，經由調整在黏著劑中未反應殘留高分子單體的含量。

六、英文發明摘要：

The present invention provides an adhesive comprising an acrylic polymer resin and a flame-retardant filler, in which the content of unreacted residual monomers in the adhesive, which are parts of monomers for forming the acrylic polymer resin and remain unreacted after a preparation process of the adhesive, is 2% or less by weight. Also, the present invention provides an adhesive sheet formed by applying the adhesive to one or both sides of a substrate. In addition, the present invention provides a method of controlling the flame retardancy of the adhesive by adjusting the content of the unreacted residual monomers in the adhesive.

十、申請專利範圍：

1. 一種具有火焰阻燃性之黏著劑，包含：

一丙烯酸聚合物樹脂；以及

一阻燃性填充物；

5 其中，於該黏著劑製備後，一部分用以形成該丙烯酸
聚合物樹脂之高分子單體未反應而殘留，且該黏著劑中未
反應而殘留的高分子單體之含量係為2% 重量比或更少。

2. 如申請專利範圍第1項所述之黏著劑，其中該阻燃
性填充物是一熱傳導阻燃性填充物。

10 3. 如申請專利範圍第2項所述之黏著劑，其中該熱傳
導阻燃性填充物係具有50至150 μm 的顆粒直徑。

4. 如申請專利範圍第2項所述之黏著劑，其中該熱傳
導阻燃性填充物係金屬氫氧化物。

15 5. 如申請專利範圍第4項所述之黏著劑，其中該金屬
氫氧化物係選自一由氫氧化鋁、氫氧化鎂、以及氫氧化鈣
所組成之群組。

6. 如申請專利範圍第2項所述之黏著劑，其中相對於
該100 重量份的丙烯酸聚合物樹脂，該熱傳導阻燃性填充
物在該黏著劑中的含量係為80至150重量份。

20 7. 如申請專利範圍第1項所述之黏著劑，其中該丙烯
酸聚合物樹脂係一（甲基）丙烯酸酯單體經由共聚合反應
所形成之高分子聚合物，其中該丙烯酸酯單體具有一1至12
個碳原子烷基團，且其係與一可與該（甲基）丙烯酸酯單
體共聚合之極性單體進行該聚合反應。

8. 如申請專利範圍第7項所述之黏著劑，其中該（甲基）丙烯酸酯單體係選自由丁基（甲基）丙烯酸酯、己基（甲基）丙烯酸酯、正-辛基（甲基）丙烯酸酯、異-辛基（甲基）丙烯酸酯、2-乙基己基（甲基）丙烯酸酯、以及異-壬基（甲基）丙烯酸酯所組成之群組；該極性單體係選自由（甲基）丙烯酸、順丁烯二酸，以及反丁烯二酸、丙烯醯胺（Acrylamide）、N-乙烯基吡咯烷酮（N-vinyl pyrrolidone）、以及乙烯己內脂（N-Vinyl Caprolactam）所組成之群組；以及在該100重量份的（甲基）丙烯酸酯單體中，含有1至20 重量份的極性單體。

9. 一種黏著劑之製備方法，係藉由高分子聚合及交聯一混合物，且該混合物係包含用於形成一丙烯酸聚合物樹脂之高分子單體、可與該高分子單體共聚合之極性單體、以及一阻燃性填充物；

其中，該混合物係進行高分子聚合與交聯反應，直到該黏著劑製備後，該部分用以形成該丙烯酸聚合物樹脂之高分子單體係未反應而殘留，且相對於該黏著劑的重量，該黏著劑中未反應而殘留的高分子單體之含量係為 2% 或以下。

10. 如申請專利範圍第9項所述之方法，其中該高分子聚合反應係在一0.01至50 mW/cm²強度的紫外光下，照射 30 秒至 1 小時。

11. 如申請專利範圍第10項所述之方法，更包含，在該紫外光照射之前，添加一0.3至2.0 重量份之光起始劑到

該100 重量份之該混合物中，且該混合物包含一用以形成該丙烯酸聚合物樹脂之高分子單體以及一可與該高分子單體共聚合之極性單體。

12. 如申請專利範圍第11項所述之方法，其中該光起始劑係選自由2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化膦(2,4,6-trimethylbenzoyldiphenylphosphin oxide)、二(2,4,6-三甲基苯甲醯基苯基氧化膦)(bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphin oxide)、 α,α -甲氧基- α -對羥基苯乙酮(α,α -methoxy- α -hydroxyacetophenone)、2-苯甲醯基-2-(二甲基胺基)-1-[4-(4-摩封基)苯基]-1-丁酮(2-benzoyl-2-(dimethylamino)-1-[4-(4-morphonyl)phenyl]-1-butanone)、以及2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮(2,2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone)所組成之群組。

13. 如申請專利範圍第10項所述之方法，更包含，在該紫外光照射之前，部分聚合該高分子單體，以形成該丙烯酸聚合物樹脂。

14. 一種控制黏著劑火焰阻燃性之方法，係經由高分子聚合以及交聯一混合物所製備，其中該混合物係包含：形成一丙烯酸聚合物樹脂之高分子單體、可與該高分子單體共聚合之極性單體、以及一阻燃性填充物，其步驟包含：

控制該黏著劑中未反應而殘留的高分子單體的含量，且該黏著劑中未反應而殘留的高分子單體係為該黏著劑製備後，一部分用以形成該丙烯酸聚合物樹脂之高分子單體。

15. 如申請專利範圍第14項所述之方法，其中該高分子聚合以及交聯反應的製程係經由紫外光的照射，且在該高分子聚合以及交聯反應製程中，該未反應而殘留的高分子單體含量係經由調整該紫外光的強度所控制。

5 16. 如申請專利範圍第15項所述之方法，其中該紫外光的強度係調整到0.01至50 mW/cm²，且該紫外光的照射時間係調整到30 秒到1 小時。

17. 一種黏著劑薄片，係將該如申請專利範圍1到8任一項之黏著劑應用至一基板的一側或兩側。

10 18. 如申請專利範圍第17項所述之黏著劑薄片，其中該基板係選自由塑膠、紙、不織物、玻璃、以及金屬所組成之群組。

七、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

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無