

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)



第 096142173 號專利申請案
100 年 9 月 7 日修正替換頁

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)

100 年 9 月 7 日修正本

※ 申請案號：96142173

※ 申請日期：96.11.8

※ IPC 分類：C09J 123/28

一、發明名稱：(中文/英文)

11/06

用於彈性體之黏著劑

ADHESIVES FOR ELASTOMERS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

羅門哈斯公司

ROHM AND HAAS COMPANY

代表人：(中文/英文)(簽章) 愛德樂 馬可 S / ADLER, MARC S.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國·賓州 19106-2399·費城·獨立大道西區 100 號

100 Independence Mall West Philadelphia, Pennsylvania

19106-2399, U. S. A.

國籍：(中文/英文) 美國/U. S. A.

三、發明人：(共 3 人)

姓名：(中文/英文)

1. 何依 帝 愛德華 / HOY, DEAN EDWARD

2. 羅特門 利帕 利歐 / ROITMAN, LIPA LEON

3. 偉爾 詹姆斯 派崔克 / WEIR, JAMES PATRICK

國籍：(中文/英文)

1. 至 3. 美國 / U. S. A.

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. 美國 2006 年 11 月 15 日 60/859,147 （主張優先權）

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。

五、中文發明摘要：

本發明係提供一種黏著劑組合物，該黏著劑組合物包括：

- (i) 至少一薄膜形成聚合物，
- (ii) 至少一交聯劑，其係選自聚亞硝基化合物、聚亞硝基前驅物與其混合物所組成之群組，以及
- (iii) 至少一氧化劑，其中，該氧化劑對該交聯劑的莫耳數比為 0.3 至 2.0。

本發明亦提供一種使用該組合物將基材接合在一起的方法，以及一種使用該方法所製造的物品。

六、英文發明摘要：

There is provided an adhesive composition comprising

- (i) at least one film forming polymer,
- (ii) at least one crosslinker selected from the group consisting of polynitroso compounds, polynitroso precursors, and mixtures thereof, and
- (iii) at least one oxidizer, wherein the molar ratio of oxidizer to crosslinker is from 0.3 to 2.0.

Also provided is a method of bonding substrates together using such a composition, and an article made using such a method.

七、指定代表圖：本案無圖式

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

本案無代表化學式

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於一種黏著劑組合物。

【先前技術】

一類有用的材料為彈性體-接合組合物(亦即可用來接合到彈性體基材的組合物)。某些彈性體-接合組合物含有交聯劑，該交聯劑係為聚亞硝基(polynitroso)化合物、聚亞硝基前驅物、或是其混合物。舉例來說，美國專利第 4,308,365 號揭露一反應性黏著劑，其含有離子聚合物(ionomer)樹脂，以及聚-C-亞硝基化合物或是導致原位(in-situ)形成聚-C-亞硝基化合物的組成份之一者。

然而，已知這種交聯劑具有許多非所欲特性。例如，許多這種交聯劑在使彈性體接合組合物硬化的條件下會揮發，而這個易揮發性可能導致舉例而言，諸如冒煙以及/或是模具惡臭等問題。很多這種交聯劑也因昂貴以及/或是有毒而不受歡迎。因此希望提供一種黏著劑組合物，其可在低量交聯劑下提供良好的黏著性能。

【發明內容】

於本發明的一個態樣中，係提供一種黏著劑組合物，包括：

- (i) 至少一薄膜形成聚合物，
- (ii) 至少一交聯劑，其係選自聚亞硝基化合物、聚亞硝基前驅物與其混合物所組成之群組，以及
- (iii) 至少一氧化劑，其中，該氧化劑對該交聯劑的莫

耳數比為 0.3 至 2.0。

【實施方式】

於某些實施例中，本發明之組合物係溶於或是分散於有機溶劑中。

於某些實施例中，本發明之組合物為水載組合物。水載組合物係為一種含有水與其他組成份的組合物。於水載組合物中，除了水之外的組成份係溶於水中、分散於水中、或其組合。除了水之外的特定的組成份可能溶於水中、分散於水中、或其組合。如果存在有二種或是更多種的除了水之外的組成份，其可為被溶解組成份、被分散組成份或其組合的任何組合。例如，當考量任二種除了水之外的組成份時，可能除了水之外的二種組成份都是被分散；或是當除了水之外的組成份的其中一個被溶解時，除了水之外的組成份的另一個被分散；或是當除了水之外的組成份的其中一個既被溶解又被分散時，除了水之外的組成份的另一個可能被溶解、被分散或是既被溶解又被分散。

分散於水中的組成份係以分離的粒子形式完全分佈於水中。水中之粒子分佈可能是任何形式，例如為分散液 (dispersion)、懸浮液 (suspension)、乳劑 (emulsion)、乳膠 (latex) 或其組合。該分離粒子可能是固體、液體或其組合。該分離粒子可獨立地形成膠體或是其他分佈形式。

於某些實施例中，本發明之實施係涉及將黏著劑組合物層與彈性體基材接觸。本發明實施所使用的該彈性體基材可能為廣泛種類彈性材料的任何一種。彈性體已為本領

域知曉。其中一個說明可在由 F. W. Billmeyer Jr., Wiley-Interscience 於 1971 年所著的 Textbook of Polymer Science, second edition 中找到。如同 Billmeyer 所描述的，彈性體為在一張力下延伸成一個通常為其原始長度的 1.1 倍(且可能為其原始長度的許多倍)的新長度的材料；當被延伸時，其表現相對高的強度與勁度(stiffness)；於變形後，其傾向於以相對少的殘餘永久變形並相對快速地恢復其原始形狀。為本發明目的，表現大部分或是全部的這些特性的材料將被視為“彈性體”。彈性體可由廣泛種類的材料所製成，例如天然橡膠與合成橡膠。合成橡膠包含諸如聚丁二烯、氯丁橡膠、丁基橡膠、聚異戊二烯、腈橡膠、苯乙烯丁二烯橡膠(也稱作 SBR)、以乙烯-丙烯-二烯為主的橡膠(某些稱為 EPDM)、及其類似物。彈性體既包含熱塑性彈性體(也稱作彈塑性體或熔融加工橡膠)，也包含交聯(也稱作硫化)彈性體。可實施本發明以接合任何彈性體。較佳彈性體係交聯合成或天然橡膠，較佳為使用天然橡膠製成的交聯彈性體。

本發明之黏著劑組合物可用來將彈性體接合到廣泛種類的任何可用材料，例如包含其他彈性體、非彈塑性但為撓性材料(舉例來說好比織物(fabric)或薄膜(films))、以及硬質材料(例如塑膠、工程塑膠、木頭或金屬)。某些本發明之組合物於接合彈性體至金屬上運作良好。

本發明涉及一種薄膜形成聚合物的應用。薄膜形成聚合物係為當將一層的該聚合物施加至一基材上時會形成薄

膜的聚合物。典型地，施加一層溶於有機溶劑中的聚合物溶液或含有聚合物的水載組合物之一者至基材，將該層於室溫(25°C)或是提高溫度(亦即高於 25°C，通常是 100°C 或是低於 100°C)乾燥。可預期薄膜形成聚合物將會於這樣的乾燥條件下形成薄膜。

如同以下詳細說明所述之廣泛種類的薄膜形成聚合物都是適當的。可預期，本發明之組合物可含有只來自一種類型的一個或是多個薄膜形成聚合物；或是本發明之組合物可含有來自一種類型的一個或是多個薄膜形成聚合物，其混合有來自一種或是多種其他類型的一個或是多個薄膜形成聚合物。

舉例來說，一種適當類型的薄膜形成聚合物係為具有一種或是多種能與亞硝基進行化學反應的基團的聚合物。舉例來說，某些適當的薄膜形成聚合物含有至少一個碳-碳雙鍵。

一種適當類型的薄膜形成聚合物係為，例如烯烴聚合物，其可為經取代、未經取代或是其混合物。烯烴聚合物又稱聚烯烴，其包含以每分子含有一個雙鍵的未飽和脂族烴(aliphatic hydrocarbon)之單體分子為基礎的聚合物。這種烯烴聚合物的例子為聚乙烯、聚丙烯、聚異丁烯、聚丁-1-烯、聚-4-甲基戊-1-烯，以及其各式共聚物。以天然橡膠為基礎的聚合物以及以合成橡膠為基礎的聚合物諸如聚異戊二烯、聚丁二烯、丁二烯與環狀共軛二烯之加成物的聚合物、丁二烯與苯乙烯的共聚物、乙烯，丙烯與二烯的

共聚物、丙烯腈與丁二烯的共聚物，以及其各式共聚物同樣也包含在烯烴聚合物類中。也包含一種或是多種提供交聯的加乘功能單體的如上所述之聚合物同樣也包含在烯烴聚合物類中。

一種適當類型的烯烴聚合物係為，例如鹵化烯烴聚合物。鹵化烯烴聚合物具有相同於未經取代聚烯烴的結構，除了以鹵素原子取代一個或是多個氫原子。鹵素可為氯、溴、氟或其混合物。較佳鹵素為氯、溴、及其混合物。鹵素的量似乎並不是關鍵，可介於該聚合物重量的 3 至 70%。

獨立地，於某些實施例中，所使用鹵化烯烴聚合物係為經取代之聚二烯烴聚合物(亦即，具有聚二烯烴聚合物結構之聚合物，其中，以鹵素原子取代某些氫原子)。適當的聚二烯烴聚合物包含例如聚丁二烯、聚異戊二烯，及其混合物。某些適當的聚二烯烴聚合物不具非二烯烴分子殘基的單體單元。於某些實施例中，於該黏著劑組合物中的所有鹵化烯烴聚合物係為經取代之聚二烯烴聚合物，於其中沒有任何單體單元為二烯烴分子殘基以外的單體單元。

一種適當類型的鹵化烯烴聚合物為經溴取代的烯烴聚合物，其係為於其中至少一鹵素為溴之鹵化烯烴聚合物。經溴取代的烯烴聚合物可含有或是不含有除了溴以外的鹵素原子。

一種適當類型的鹵化烯烴聚合物為經氯取代的烯烴聚合物，其係為於其中至少一鹵素為氯之鹵化烯烴聚合物。經氯取代的烯烴聚合物可含有或是不含有除了氯以外的鹵

素原子。一種特定類型的經氯取代的烯烴聚合物為氯化聚烯烴，其係一種於其中所有的取代基都為氯的烯烴聚合物。一種適當的氯化聚烯烴例如為氯化聚乙烯(CPE)。

一種適當類型的鹵化烯烴聚合物為經混合鹵素(mixed-halogen)取代的烯烴聚合物，其係具有二種或是更多種不同類型鹵素原子的鹵化烯烴聚合物。於某些實施例中，所使用的經混合鹵素取代的烯烴聚合物具有氯與溴。一種適當的經混合鹵素取代的烯烴聚合物例如為溴化聚二氯丁二烯(“BPDCD”)。

於某些實施例中，至少使用一種於其烯烴聚合物上不具有選自腓、羧基、羧酸酯、醚、過氧酯或其組合的取代基的鹵化烯烴聚合物。於某些實施例中，所有的鹵化烯烴聚合物，於其烯烴聚合物上不具有選自腓、羧基、羧酸酯、醚、過氧酯或其組合的取代基。於某些實施例中，至少使用一種於其烯烴聚合物上不具有除了鹵素以外之取代基的鹵化烯烴聚合物。於某些實施例中，該黏著劑組合物中所有的鹵化烯烴聚合物於其烯烴聚合物上不具有除了鹵素以外之取代基。

一種適當類型的薄膜形成聚合物係為鹵磺化烯烴聚合物，其係為具有未經取代烯烴聚合物之結構，並於其中以鹵素原子置換某些氫原子，且以磺醯鹵基置換某些其他氫原子的聚合物，該磺醯鹵基具有 SO_2X 的化學式，其中 X 為鹵素原子。該磺醯鹵基中的鹵素可為氯、溴、氟或其混合物。於某些實施例中，該磺醯鹵基中的鹵素為氯、溴或

其混合物。於某些實施例中，該磺醯鹵基中的該鹵素為氯。於某些實施例中，各鹵磺化烯烴聚合物的各磺醯鹵基的各鹵素為氯或溴之一者。於某些實施例中，該黏著劑組合物中的各鹵磺化烯烴聚合物的各磺醯鹵基的各鹵素係為氯。

獨立地，於某些實施例中，所使用的鹵磺化烯烴聚合物為經取代之 EP 聚合物(亦即具有 EP 聚合物結構，並於其中以磺醯鹵基取代某些氫原子的聚合物)。EP 聚合物係為具有 50 莫耳%或是更多的選自乙烯或是丙烯或其混合物的其單體單元之聚合物。於某些實施例中，該黏著劑組合物中的各鹵磺化烯烴聚合物係為經取代之 EP 聚合物。某些適當的 EP 聚合物係例如為聚乙烯、聚丙烯、乙烯與丙烯的共聚物、乙烯與丙烯與一種或是多種二烯單體的共聚物、及其混合物。某些適當的鹵磺化烯烴聚合物係例如包含氯磺化聚乙烯(CSPE)、氯磺化聚丙烯、溴磺化聚乙烯、溴磺化聚丙烯、及其混合物。於某些實施例中，該黏著劑組合物中的各鹵磺化烯烴聚合物係選自 CSPE、氯磺化聚丙烯、溴磺化聚乙烯、溴磺化聚丙烯、及其混合物。於某些實施例中，該黏著劑組合物中的各鹵磺化烯烴聚合物係為 CSPE。

於某些實施例中，至少使用一種於其聚烯烴上不具有選自腈、羧基、羧酸酯、醚、過氧酯或其組合的取代基的鹵磺化烯烴聚合物。於某些實施例中，該黏著劑組合物中所有的鹵磺化烯烴聚合物於聚烯烴上不具有選自腈、羧

基、羧酸酯、醚、過氧酯或其組合的取代基。於某些實施例中，至少使用一種於其聚烯烴上不具有除了鹵素與鹵磺醯基以外的取代基的鹵磺化烯烴聚合物。於某些實施例中，該黏著劑組合物中所有的鹵磺化烯烴聚合物於聚烯烴上不具有除了鹵素與鹵磺醯基以外的取代基。

如同於此所使用的，組成份的“顯著量 (significant amount)”係為於該組合物之性能上具有效果的量。於某些實施例中，當一組成份的乾燥重量對聚合物 (a) 與聚合物 (b) 的乾燥重量的總和的比為 0.005 或是更低時，其係為聚合物或是樹脂的該組成份將視為以顯著量存在。

在使用多於一種薄膜形成聚合物的實施例中，各薄膜形成聚合物可彼此獨立地以任何方法製得。各式方法已為本領域所知曉。例如，為了製造鹵化烯烴聚合物以及/或是鹵磺化烯烴聚合物，鹵素原子以及/或是磺醯鹵基可於聚合反應前存在於單體上、可在聚合反應後將其加上、或是可同時使用該二種方法。

在使用多於一種薄膜形成聚合物的實施例中，各薄膜形成聚合物可彼此獨立地以任何本領域已知方法製備。對本發明來說，該製備方法並非關鍵。例如，當所欲為水載組合物時，任何的薄膜形成聚合物可以製造成水性形式，或是可製造成其他方便的形式，然後再轉換成水性形式。於某些實施例中，薄膜形成聚合物可藉由一種或是多種烯系未經取代單體的水性乳化聚合反應而製得，所產生的聚合物例如可由聚乙烯醇、由一種或是多種非聚合物界面活

性劑、或由其組合而安定。

於某些實施例中，一種或是多種薄膜形成聚合物係製備成溶於有機溶劑中的溶液。於這樣的實施例中，該薄膜形成聚合物係可藉由溶液聚合反應而製得，並以該溶液使用，可視需要地配合進一步稀釋，或者該薄膜形成聚合物可以任何方法製得、分離、然後依所需溶解於有機溶劑中。在一種或是多種薄膜形成聚合物係為溶於有機溶劑中的溶液形式的實施例中，此種溶液，如果需要的話，接著可將其轉換成水性乳膠。將聚合物的有機溶液轉換成乳膠的一種分法係將界面活性劑與水加入該溶液中，以高剪力乳化該聚合物，然後去除溶劑。

於某些實施例中，至少一薄膜形成聚合物係藉由水性乳化聚合反應以外的方法聚合。於某些實施例中，該黏著劑組合物中的每一個薄膜形成聚合物係藉由水性乳化聚合反應以外的方法聚合。

於某些實施例中，本發明的實施係涉及使用選自環氧樹脂、酚樹脂(phenolic resin)、及其混合物的非烯烴聚合物。於某些實施例中，所使用的一種或是多種非烯烴聚合物係為不溶於水的。當少於 1g 的化合物將溶解在 25°C 的 100g 水中，則該化合物係為不溶於水的。於某些實施例中，使用至少一具有溶解度於 25°C 的 100g 水中為 0.3g 或是更少、為 0.1g 或是更少、或是 0.03g 或是更少的非烯烴聚合物。於某些實施例中，該黏著劑組合物中的每一酚樹脂(如果有的話)，以及該黏著劑組合物中的每一環氧樹脂

(如果有的話)，係不溶於水。

獨立地，於某些實施例中，使用至少一種非烯烴聚合物，其係與一種或是多種薄膜形成聚合物為“溶劑相容”。若可找到於至少一種溶劑中，二種材料各於 25°C 的 100g 溶劑中的溶解量為 1g 或是更多，則該二種材料係於此稱為彼此“溶劑相容”的。於某些實施例中，使用至少一種非烯烴聚合物，其係與該組合物中的各薄膜形成聚合物都是“溶劑相容”的。於某些實施例中，使用至少一溶劑，其中，於 25°C 各薄膜形成聚合物以及各非烯烴聚合物係以每 100g 該溶劑中有 1g 或是更多材料的量個別地溶解於該溶劑中。

於某些實施例中，非烯烴聚合物的乾燥重量對所有薄膜形成聚合物的乾燥重量的總和的比為 0.01 或更高、0.03 或更高、0.1 或更高、0.15 或更高、或是 0.2 或更高。獨立地，於某些實施例中，非烯烴聚合物的乾燥重量對所有薄膜形成聚合物的乾燥重量的總和的比為 0.5 或更低、0.4 或更低、或是 0.3 或更低。

於某些實施例中，非烯烴聚合物包含至少一種環氧樹脂。於某些實施例中，本發明之組合物並不包含任何顯著量(如上所定義)的酚樹脂。於某些實施例中，該組合物並不包含任何酚樹脂。獨立地，於某些實施例中，本發明之組合物並不包含任何顯著量的氯化聚烯烴。於某些實施例中，本發明之該組合物並不包含任何氯化聚烯烴。於某些實施例中，本發明之該組合物並不包含任何顯著量的任何環氧樹脂。於某些實施例中，本發明之該組合物並不包含

任何環氧樹脂。

在使用非烯烴聚合物的實施例之中，於某些實施例中，該非烯烴聚合物包含至少一種酚樹脂。適當的酚樹脂包含例如間苯二酚型的酚樹脂、酚醛(novolac)型的酚樹脂、及其混合物。

在使用非烯烴聚合物的實施例之中，於某些實施例中，該非烯烴聚合物包含至少一種環氧樹脂。適當的環氧樹脂包含例如環氧酚-酚醛樹脂(epoxy phenol-novolac)、環氧甲酚-酚醛樹脂(epoxy cresol-novolak)、雙酚 A 的二環氧丙基醚(diglycidyl ether of bisphenol A)、三(環氧丙基)異三聚氰酸酯(triglycidyl isocyanurate)樹脂、N,N,N',N'-四環氧丙基-4,4-二胺基二苯基甲烷(N,N,N',N'-tetraglycidyl-4,4-diaminodiphenylmethane)、類似的樹脂、及其混合物。於某些實施例中，該組合物包含一種或是多種環氧甲酚-酚醛樹脂。

在該組合物包含至少一種環氧樹脂的實施例之中，與環氧樹脂的組成的種類無關，該環氧樹脂通常可有用地以其分子量定性。某些適當的環氧樹脂例如具有分子量為 200 或是更高、500 或是更高、750 或是更高、或是 1000 或是更高。獨立地，某些適當的環氧樹脂例如具有分子量為 5000 或是更低、2500 或是更低、2000 或是更低、或是 1500 或是更低。

在該組合物包含至少一種環氧樹脂的實施例之中，與環氧樹脂的種類無關，該環氧樹脂通常可有效地以其環

氧值(epoxy value)為特色。某些適當的環氧樹脂例如具有以每公斤當量表示的環氧值為 1 或是更高、2 或是更高、3 或是更高、或是 4 或是更高。獨立地，適當的環氧樹脂例如具有以每公斤當量表示的環氧值為 8 或是更低、7 或是更低、或是 6 或是更低。

於某些實施例中，本發明之組合物含有一種或是多種額外組成份。各個這種組成份的量係以 PHR 為特色，其於此係定義為該組成份的乾燥重量對所有薄膜聚合物的乾燥重量的總和的比之 100 倍。

於某些實施例中，本發明之組合物含有一種或是多種聚合性界面活性劑(polymeric surfactant)。一種適當的聚合性界面活性劑係例如聚乙烯醇(PVOH)。於使用聚合性界面活性劑的實施例中，某些適當量的聚合性界面活性劑例如為 1PHR 或更多、或是 2PHR 或更多。獨立地，於使用聚合性界面活性劑的實施例中，某些適當量的聚合性界面活性劑例如為 10PHR 或更少、8PHR 或更少、6PHR 更少、或是 5PHR 或更少。

於某些實施例中，本發明之組合物含有一種或是多種膠體安定劑。一種適當的膠體安定劑係例如纖維素化合物，包含例如羥乙基纖維素。於使用膠體安定劑的實施例中，某些適當量的膠體安定劑例如為 0.1PHR 或更多、0.2PHR 或更多、或是 0.3PHR 或更多。獨立地，於使用膠體安定劑的實施例中，某些適當量的膠體安定劑例如為 1PHR 或更少、0.8PHR 或更少、或是 0.6PHR 或更少。

於某些實施例中，本發明之組合物含有一種或是多種非離子界面活性劑。某些適當的非離子界面活性劑係例如烷氧基化物(alkoxylate)、環氧乙烷與環氧丙烷的共聚物、及其混合物。適當的烷氧基化物係例如具有 $R-O-(-CH_2CH_2O-)_x-H$ 結構的乙氧基化物(ethoxylate)，其中 R 為脂肪族基、芳香族基、經脂肪族取代的芳香族基、經芳香族取代的脂肪族基、或其混合物，而 x 係為 5 至 200。於某些實施例中，R 為經烷基取代的苯，其具有 R1-R2-結構，其中 R1 為直鏈烷基且 R2 為芳香環。一種適當的非離子界面活性劑為壬酚乙氧基化物(nonylphenol ethoxylate)。

於使用非離子界面活性劑的實施例中，某些適當量的非離子界面活性劑例如為 3PHR 或更多、5PHR 或更多、或是 8PHR 或更多。獨立地，於使用非離子界面活性劑的實施例中，某些適當量的非離子界面活性劑例如為 30PHR 或更少、20PHR 或更少、或是 15PHR 或更少。

於某些實施例中，本發明之組合物含有一種或是多種陰離子界面活性劑。於使用陰離子界面活性劑的實施例中，某些適當量的陰離子界面活性劑例如為 3PHR 或更多、5PHR 或更多、或是 8PHR 或更多。獨立地，於使用陰離子界面活性劑的實施例中，某些適當量的陰離子界面活性劑例如為 30PHR 或更少、20PHR 或更少、或是 15PHR 或更少。

於某些實施例中，本發明之組合物中的陰離子界面活性劑的量為 0.1PHR 或更少、或是 0.01PHR 或更少。於某

些實施例中，不存在陰離子界面活性劑。

本發明之組合物含有一種或是多種選自聚亞硝基化合物、聚亞硝基前驅物、及其混合物之交聯劑。聚亞硝基化合物係為含有至少二個直接附接至不相鄰核碳原子 (non-adjacent nuclear carbon atoms) 的亞硝基的芳香族碳氫化合物。關於“核(nuclear)”碳原子，我們係意指屬於芳香環的一部份的碳原子。適當的芳香族化合物可具有 1 至 3 個芳香核，包含稠合芳香核(fused aromatic nuclei)。適當的聚亞硝基化合物可具有 2 至 6 個直接附接至不相鄰核碳原子的亞硝基。經取代之聚亞硝基化合物也包含在該類聚亞硝基化合物中，其中係以有機或是無機取代基置換附接至核碳原子的一個或是多個氫原子，該有機或是無機取代基例如為烷基、烷氧基、環烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、芳基胺、芳基亞硝基、胺基、以及鹵素。於某些實施例中，本發明之組合物中含有一種或是多種具有 2 個亞硝基的聚亞硝基化合物。

於使用一種或是多種聚亞硝基化合物的實施例中，某些適合的聚亞硝基化合物具有 $R_m-Ar-(NO)_2$ 的化學式，其中 Ar 為伸苯基或萘，R 為具有 1 至 20 個碳原子的單價有機基團、胺基或是鹵素，及 m 為 0、1、2、3、或 4。如果 m 大於 1，則 m 個 R 基可以彼此相同或是不同。於某些實施例中，R 為烷基、環烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、芳基胺、或具有 1 至 20 個碳原子的烷氧基；或是於某些實施例中，R 為具有 1 至 8 個碳原子的烷基。獨立地，於某些

實施例中， m 的值為 0。

某些適當的聚亞硝基化合物之實例為間-二亞硝基苯、對-二亞硝基苯、間-二亞硝基萘、對-二亞硝基萘、2,5-二亞硝基-對異丙基甲苯、2-甲基-1,4-二亞硝基苯、2-甲基-5-氯-1,4-二亞硝基苯、2-氟-1,4-二亞硝基苯、2-甲氧基-1,3-二亞硝基苯、2-苯甲基-1,4-二亞硝基苯、2-環己基-1,4-二亞硝基苯、及其混合物。於某些實施例中，所使用的一種或是多種聚亞硝基化合物係選自二亞硝基苯、經取代之二亞硝基苯、二亞硝基萘、經取代之二亞硝基萘、及其混合物。

也包含在該類聚亞硝基化合物中的還有以聚合物形式存在的上述化合物，例如 Czerwinski 於美國專利第 4,308,365 號，以及 Hargis *et al.* 於美國專利第 5,478,654 號所揭露者。於某些實施例中，所使用的一種或是多種聚亞硝基化合物係選自對-二亞硝基苯的聚合物形式、1,4-二亞硝基萘的聚合物形式、及其混合物。於某些實施例中，係使用 1,4-二亞硝基苯的聚合物形式。

於某些實施例中，存在於該黏著劑組合物中的每一聚亞硝基化合物係選自對-二亞硝基苯的聚合物形式、1,4-二亞硝基萘的聚合物形式、及其混合物。於某些實施例中，存在於該黏著劑組合物中的每一聚亞硝基化合物係為對-二亞硝基苯的聚合物形式。

聚亞硝基前驅物係能進行化學反應且其至少一種產物為聚亞硝基化合物的一種化合物。某些適當的聚亞硝基前

驅物係例如其具有能藉由還原任何上述聚亞硝基化合物而製得的化合物結構之化合物。某些適當的聚亞硝基前驅物係例如經取代的對-苯醌二肟、對-苯醌二肟、及其混合物。

於某些實施例中，該黏著劑組合物不包含顯著量的任何聚亞硝基化合物。於某些實施例中，該黏著劑組合物不包含聚亞硝基化合物。

於某些實施例中，該黏著劑組合物不包含顯著量的任何聚亞硝基前驅物。於某些實施例中，該黏著劑組合物不包含聚亞硝基前驅物。

於某些實施例中，交聯劑的量可例如為 0.5PHR 或更多、1PHR 或更多、或是 1.5PHR 或更多。獨立地，於某些實施例中，聚亞硝基化合物的量可例如為 40PHR 或更少、15PHR 或更少、10PHR 或更少、5PHR 或更少、或是 2.5PHR 或更少。

於某些實施例中，本發明之組合物含有一種或是多種耐腐蝕顏料。某些適當的耐腐蝕顏料例如為氧化鉛、氧化鋅、經鉬酸鹽修飾之氧化鋅、其他耐腐蝕顏料、及其混合物。於某些實施例中，沒有使用耐腐蝕顏料。於存在有耐腐蝕顏料的實施例中，耐腐蝕顏料的量可例如為 2PHR 或更多、5PHR 或更多、或是 8PHR 或更多。獨立地，於存在有耐腐蝕顏料的實施例中，耐腐蝕顏料的量可例如為 20PHR 或更少、15PHR 或更少、或是 12PHR 或更少。

於某些實施例中，本發明之組合物含有黏土。於某些實施例中，沒有使用黏土。於存在有黏土的實施例中，黏土

的量可例如為 2PHR 或更多、5PHR 或更多、或是 8PHR 或更多。獨立地，於存在有黏土的實施例中，黏土的量可例如為 20PHR 或更少、15PHR 或更少、或是 12PHR 或更少。

於某些實施例中，本發明之組合物含有碳黑(carbon black)。於某些實施例中，沒有使用碳黑。於存在有碳黑的實施例中，碳黑的量可例如為 2PHR 或更多、5PHR 或更多、或是 8PHR 或更多。獨立地，於存在有碳黑的實施例中，碳黑的量可例如為 20PHR 或更少、15PHR 或更少、或是 12PHR 或更少。

本發明之組合物含有至少一種氧化劑。氧化劑係為可輕易進行下列一種或是多種行為之化合物：丟失氧、從其他化合物中移除氫、或是吸引電子以獲取負電荷。氧化劑(oxidizer)也被稱為氧化作用劑。某些適當的氧化劑包含例如具有電位能為 1.1 伏特(volt)或是更高、1.2 伏特(volt)或是更高、或是 1.3 伏特或是更高的化合物。獨立地，於某些實施例中，該黏著劑組合物包含可以互相反應以形成至少一種聚亞硝基化合物之至少一種聚亞硝基前驅物以及至少一種氧化劑。獨立地，於某些實施例中，該黏著劑組合物包含至少一種聚亞硝基化合物，該至少一種聚亞硝基化合物係具有特定聚亞硝基前驅物的氧化形式的結構，且該黏著劑組合物也包含至少一種能夠將該聚亞硝基前驅物氧化以形成該聚亞硝基化合物的氧化劑。獨立地，於某些實施例中，該黏著劑組合物包含至少一種聚合性聚亞硝基化合物，且該聚合性聚亞硝基化合物的至少一種單體單元為

具有特定聚亞硝基前驅物的氧化形式的結構之聚亞硝基化合物，且該黏著劑組合物也包含至少一種能夠將該聚亞硝基前驅物氧化以形成該聚亞硝基化合物的氧化劑。一種適當的氧化劑為二氧化錳。

於使用二氧化錳的實施例之中，某些適當形式的二氧化錳包含例如沉澱的非晶形二氧化錳、與其他材料(例如氧化矽、碳黑或其混合物)共沉澱之二氧化錳、或其混合物。

於某些實施例中，氧化劑對交聯劑的莫耳比為 0.3 或更高、0.75 或更高、或是 1.0 或更高。獨立地，於某些實施例中，氧化劑對交聯劑的莫耳比為 5 或更低、2 或更低、或是 1.5 或更低。

於某些實施例中，本發明之組合物含有一種或是多種分散劑。如同於此所使用，分散劑包含例如聚合界面活性劑、聚合膠體安定劑、通常用於分散金屬顏料的分散劑、陰離子界面活性劑、非離子界面活性劑、及其混合物。於某些實施例中，沒有使用分散劑。於使用一種或是多種分散劑的實施例中，分散劑的量可例如為 0.5PHR 或更多、1.0PHR 或更多、或是 1.5PHR 或更多。獨立地，於使用一種或是多種分散劑的實施例中，分散劑的量可例如為 10PHR 或更少、5PHR 或更少、或是 2.5PHR 或更少。

於某些實施例中，本發明之組合物含有一種或是多種胺。於使用一種或是多種胺的實施例中，胺的量可例如為 0.1PHR 或更多、0.2PHR 或更多、或是 0.5PHR 或更多。獨立地，於使用一種或是多種胺的實施例中，胺的量可例如

為 4PHR 或更少、3PHR 或更少、或是 2PHR 或更少。

於本發明之組合物為水載性的實施例中，可以任何方法製備該水載組合物。某些適當的方法例如涉及溶於有機溶劑中的溶液之應用。也就是說，可製得溶於有機溶劑中的溶液，其含有任何薄膜形成聚合物以及任何欲用於組合物中的其他聚合物中的任何一種或是任何二種或是更多種的組合。於某些實施例中，該有機溶劑不可與水互溶。獨立地，於某些實施例中，係使用具有小於 100°C 沸點之溶劑。某些適當的有機溶劑係例如於 25°C 為液體的芳香族或是經取代芳香族化合物，包含例如烷基芳香族化合物，例如苯、甲苯、或是二甲苯。

於某些使用溶於有機溶劑中的一種或是多種聚合物之溶液的實施例中，係藉由乳化反應的過程將這樣的溶液轉換成乳膠。接著，例如，可移除該乳膠中的有機溶劑，其係藉由例如真空移除。含有至少一種聚合物之離散粒子分散於水中的分散液於此係稱為乳膠。

形成本發明之組合物可例如涉及將乳膠與一種或是多種下列物質混合：一種或是多種聚亞硝基化合物或是聚亞硝基前驅物、一種或是多種耐腐蝕顏料、黏土、碳黑、二氧化錳、胺或是上述各者中的某些或是全部的任何混合物。

於某些實施例中，本發明之組合物並不包含任何顯著量(如上所定義)的任何聚異氰酸酯。聚異氰酸酯為具有二個或是更多個異氰酸酯基的化合物。於某些實施例中，本發明之組合物並不包含任何顯著量的任何異氰酸酯化合

物。於某些實施例中，本發明之組合物並不包含任何聚異氰酸酯。於某些實施例中，本發明之組合物並不包含任何異氰酸酯化合物。

於某些實施例中，本發明之黏著劑組合物係用來將二個或是更多個的基材結合在一起。例如，可施加一層的該黏著劑組合物至第一基材上。於某些實施例中，可視需要地於該層黏著劑組合物與任何額外基材接觸前，將該層黏著劑組合物乾燥。於某些實施例中，將至少一額外基材與該層黏著劑組合物接觸。

於某些實施例中，所使用的第一基材為金屬。一種適當的金屬為鋼。於某些這樣的實施例中，施加一層的該黏著劑組合物至該金屬，然後將之乾燥。於這樣的實施例之中，可施加或是不施加底漆(primer)至該金屬，然後將之乾燥。如果使用底漆，則施加一層的該黏著劑組合物至該底漆層，然後將之乾燥。可視需要地在高於 25°C 的溫度進行該黏著層的乾燥。於某些實施例中，係接著施加一層未硬化橡膠配方(包含生膠(green rubber)、交聯化學品、以及視需要地其他組成份)至該層(視需要經乾燥的)黏著劑組合物。於某些實施例中，係接著將因此形成的物品加熱至高於 125°C，以使該橡膠配方硬化。

儘管本發明不受限於任何特定機制，但預期於某些實施例中，某些組合物會表現下列行為。於某些實施例中，係使用聚合性聚亞硝基化合物。於某些實施例中，該黏著劑組合物接觸未硬化橡膠並加熱到 125°C 或是更高溫，該

橡膠因暴露於該溫度而硬化。於這樣的實施例中，預期該聚合性聚亞硝基化合物與該黏著劑組合物中一種或是多種聚合物之雙鍵、該橡膠分子的雙鍵或是該二者的雙鍵進行交互作用。於這樣的實施例中，預期該硬化過程的產物之一為一種或是多種交聯物，其係將一聚合物鏈(不論是該黏著劑或是該橡膠的)的未飽和位置鏈結到至少另一聚合物鏈(獨立地，不論是該黏著劑或是該橡膠的)的至少一未飽和位置。預期這樣的交聯物為由該聚合性聚亞硝基化合物衍生之單體聚亞硝基化合物的殘基。進一步預期該硬化過程的另一產物為一個或是多個分子的聚亞硝基前驅物。預期這樣的聚亞硝基前驅物可與組合物中的氧化劑反應以形成聚亞硝基化合物，進而可形成更多交聯物。

於某些實施例中，施加一層黏著劑組合物至金屬基材，然後將之乾燥。於某些這樣的實施例中，預先烘烤該金屬基材以及該乾燥後的黏著劑組合物(亦即，加熱至適於硬化特定橡膠配方的溫度)。然後，當該金屬基材以及該乾燥後的黏著劑組合物維持於該溫度一段時間後，施加一層該特定未硬化橡膠配方至該層乾燥後的黏著劑配方，將依此形成之物品維持於該溫度一段足以硬化該橡膠配方的時間。

應理解為了達到本說明書與申請專利範圍之目的，可將此處所描述的範圍與比例限制加以組合。例如，如果特定參數的範圍係記載為 60 至 120 與 80 至 110，應理解到 60 至 110 與 80 至 120 之範圍是可預期的。另一獨立的例

子中，如果特定參數經揭露為具有適當的極小值 1、2 與 3，且該參數經揭露為具有適當的極大值 9 與 10，則可預期到所有下述範圍：1 至 9、1 至 10、2 至 9、2 至 10、3 至 9 與 3 至 10。

實施例

實施例 1：乳膠

製造乳膠所使用的組成份如下：

組成份	販售商與商品名	乳膠 1A 量	乳膠 1B-C 量
聚乙烯醇(PVOH) CAS#25213-24-5	Celanese-Celvol™ 540	0.5%	0.5%
羥乙基纖維素(HEC) CAS#9004-62-0	Dow Chemical Co. Cellosize™ QP-100-M	0.08%	0.08%
乙氧基化壬酚(ENP) CAS#68649-55-8	Rhodia-Abex™ 100 與 Abex™ 120	0.55% 1.25%	0.55% 1.25%
陰離子界面活性劑 BPDCD	Lanxess-Protowet™ D-75 Rohm and Haas company	0.17% 10.9%	0.17% 0
CSM(氯磺化聚乙烯)	Dupont - Hypalon™ 40	2.6%	6.02%
環氧樹脂	Ciba-Giegy - Ardalite™ 1299	3.3%	0
氯化聚乙烯(CPE)	Nippon Paper- Superchlon™ HE-1200	0	9.06%
二甲苯	常用商品	23.9%	23.9%
水	常用商品	56.9%	5.4%

聚合物乳膠係依如下製備：

- 填入 BPDCD(40 重量%，於二甲苯溶液中)至用以製造乳劑的槽中，並啟動攪拌器。
- 藉由攪拌，加入固態 CSM 聚合物與可相容聚合物(以固

態或液態，但非溶液)，然後於室溫混合，直到所有聚合物溶解。

- c. 提高攪拌速度至所用儀器的最大值(如果使用 Cowles 混合器，攪拌速度係大於 3500rpm；如果使用混合乳化機或是轉定子混合器，攪拌速度係大於 5000rpm；使用不同儀器並未觀測到任何差異)。添加界面活性劑與膠體安定材料(上面所列出之組成份的前 4 個)至聚合物溶液中，使得任何固態界面活性劑在進行下一個材料前溶解。
- d. 一旦所有界面活性劑都已填入且該溶液已均質化，則緩慢加入水，使得加入水的步驟為 60 至 70 分鐘。一旦達到反轉點(inversion point)，則增加加水速率。反轉點係指當該乳劑的黏度達到最大值且具有黏稠糊劑的稠度，且當快速地額外添加水會降低該黏度的點。該點係為乳劑從油包水乳劑轉為水包油乳劑的瞬間。
- e. 一旦所有的水都加入後，將這批物料移到去除槽(stripping vessel)中，然後將這批物料加熱到 70 至 80°C。
- f. 一旦這批物料達到所欲溫度，降低該槽的壓力，以移除溶劑。

注意：對乳劑 1B-C 而言，係將 CSM 與 CPE 填入到溶劑中，使其溶解，然後進行如上所述之步驟。

實施例 2：黏著劑組合物

乾重百分比

組成份	供應者	實施例 2A	實施例 2B-C	實施例 2C	實施例 2D-C
乳膠 1A	實施例 1	56.85	66.27	0	0
乳膠 1B-C	實施例 1	0	0	56.85	66.27
聚合性二亞硝基苯 (p-dinitrosobenzene)	常用商品	9.95	11.60	9.95	11.60
碳黑-Raven™ H ₂ O	哥倫比亞化學公司	5.69	6.63	5.69	6.63
黏土-Polyplate™ HMT	Huber	10.00	6.63	10.0	6.63
Molywhite 101	Dupont	5.69	6.63	5.69	6.63
分散劑*		1.93	2.25	1.93	2.25
*Starfactant™ 20 聚合性分散劑	Cognis	0.85	0.99	0.85	0.99
*EFKA™ 4580 丙烯酸系分散劑	EFKA	0.85	0.99	0.85	0.99
*Marasperse™ CBOS-3 木質磺酸 鹽分散劑	Lignotech	0.23	0.27	0.23	0.27
二氧化錳	Kerr McGee	25.00	0	25.00	0

分散劑*表示帶有“*”之三種分散劑之總合

實施例 3：測試黏著劑配方

使用張力熔流性測試(tensile button test)(於此記為“熔流性(button)”(ASTM D-429A)、90 度剝除測試(於此記為“剝除(peel)”(ASTM D-429B)、以及預先烘烤(prebake)測試亦為 ASTM D-429B 來測試黏著劑配方。對於 90 度剝除測試與張力熔流性測試，係將鋼棒進行清理並噴砂(grit blasted)，然後以 Robond™ TR-100 Rohm and Haas Co.)進行底塗，然後藉由噴灑塗覆黏著劑配方至厚度 0.0102 至 0.0152mm(0.0004 至 0.0006 英吋(inch))。於 70°C 乾燥該黏著劑層 10 分鐘。接著如下所示施加橡膠層，然後將其硬化。

橡膠種類	硬化
硫硬化苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)("R1")	20 分鐘, 170°C (338°F)
高硫天然橡膠(NR)("R2")	20 分鐘, 170°C (338°F)
半有效硫化天然橡膠(semi EV NR)("R3")	10 分鐘, 160°C (320°F)

測試結果如下：

黏著劑配方樣本編號：

橡膠層	測試	2A	2B-C	2C	2D-C
R1	剝除, kgf/mm(lbf/inch)	2.16(121)	1.98(111)	0.10(5.9)	0.66(37)
R1	預先烘烤, kgf/mm(lbf/inch)	0.86(48)	0.75(42)	0.82(46)	0.71(40)
R1	熔流性, MPa(psi)	9.06(1314)	9.20(1334)	1.23(178)	4.61(668)
R2	剝除, kgf/mm (lbf/inch)	2.29(128)	1.57(88)	0.50(28)	0.50(28)
R2	預先烘烤, kgf/mm(lbf/inch)	1.84(103)	1.79(100)	0.93(52)	0.39(22)
R2	熔流性, MPa(psi)	9.62(1395)	10.37(1504)	3.54(513)	4.93(715)
R3	剝除, kgf/mm (lbf/inch)	0.98(55)	1.07(60)	0.70(39)	0.42(23.4)
R3	預先烘烤, kgf/mm(lbf/inch)	0.12(7)	0.12(7)	0.52(29)	0.16(9)
R3	熔流性, MPa(psi)	8.69(1261)	8.08(1172)	5.46(792)	4.45(645)

除了比較樣本 2B-C 缺乏氧化劑且具有較高含量的聚合性二亞硝基苯之外，樣本 2A 類似於比較樣本 2B-C。當比較這兩個樣本時，儘管 2A 具有較低含量的聚合性二亞硝基苯，2A 具有媲美 2B-C 之結果。

類似地，除了比較樣本 2D-C 缺乏氧化劑且具有較高含量的聚合性二亞硝基苯之外，樣本 2C 類似於比較樣本 2D-C。當比較這兩個樣本時，儘管 2C 具有較低含量的聚合性二亞硝基苯，2C 與比較樣本 2D-C 具有相類似的結果。在某些情況下，2C 實際上具有某些改良的性能，尤其

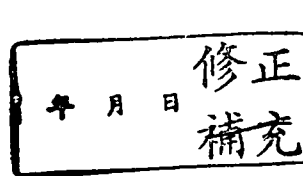
是預先烘烤性質。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。



十、申請專利範圍：

1. 一種水載性黏著劑組合物，包括：

(i) 至少一薄膜形成聚合物，其中，該薄膜形成聚合物為鹵磺化聚烯烴或鹵化聚烯烴與鹵磺化聚烯烴之混合物，

其中，該鹵化聚烯烴與該鹵磺化聚烯烴之烯烴聚合物係選自由聚乙烯、聚丙烯、聚異丁烯、聚丁-1-烯、聚-4-甲基戊-1-烯、聚異戊二烯、聚丁二烯、丁二烯與環狀共軛二烯之加成物的聚合物、丁二烯與苯乙烯的共聚物、乙烯，丙烯與二烯的共聚物及其共聚物所組成之群組，以及

其中，該鹵化聚烯烴與鹵磺化聚烯烴之鹵素係選自由氯、溴、氟及其混合物所組成之群組；

(ii) 至少一交聯劑，其係選自由二亞硝基苯、經取代之二亞硝基苯、二亞硝基萘、經取代之二亞硝基萘、聚合性二亞硝基苯、聚合性 1,4-二亞硝基萘、經取代的對-苯醌二肟、對-苯醌二肟及其混合物所組成之群組；

(iii) 至少一氧化劑，其中，該氧化劑對該交聯劑的莫耳數比為 0.3 至 2.0，其中，該氧化劑包括二氧化錳；以及，

(iv) 水。

2. 如申請專利範圍第 1 項的黏著劑組合物，其中，該交聯劑包括對-苯醌二肟。

3. 如申請專利範圍第 1 項的黏著劑組合物，其中，該交聯

劑係選自由間-二亞硝基苯、對-二亞硝基苯、間-二亞硝基苯、對-二亞硝基苯、2,5-二亞硝基-對異丙基甲苯、2-甲基-1,4-二亞硝基苯、2-甲基-5-氯-1,4-二亞硝基苯、2-氯-1,4-二亞硝基苯、2-甲氧基-1,3-二亞硝基苯、2-苯甲基-1,4-二亞硝基苯、2-環己基-1,4-二亞硝基苯、聚合性對-二亞硝基苯、聚合性 1,4-二亞硝基苯、經取代的對-苯醌二肟、對-苯醌二肟及其混合物所組成之群組。

4. 如申請專利範圍第 1 項的黏著劑組合物，其中，該交聯劑包括聚合性二亞硝基苯。

5. 如申請專利範圍第 1 項的黏著劑組合物，其中，該鹵磺化聚烯烴係選自由氯磺化聚乙烯、氯磺化聚丙烯、溴磺化聚乙烯、溴磺化聚丙烯及其混合物所組成之群組。

6. 一種將基材接合在一起的方法，包括：

(I) 施加一層如申請專利範圍第 1 項之黏著劑組合物至第一基材，其係視需要地在施加底漆至該第一基材後進行；

(II) 視需要地乾燥該黏著劑組合物之該層；以及接著

(III) 將一種或是多種其他基材與該黏著劑組合物之該層接觸，

其中，該第一基材與該其他基材之一者或是更多者係為彈性體。

7. 如申請專利範圍第 6 項的方法，其中，該第一基材係金屬，且該一種或是多種其他基材為彈性體。

8. 一種由申請專利範圍第 6 項之方法所製成的物品，其中，該第一基材係金屬，且該一種或是多種其他基材為彈性體。
9. 如申請專利範圍第 1 項的組合物，其中，該交聯劑包括一種或是多種聚亞硝基化合物。
10. 如申請專利範圍第 9 項的組合物，其中，該組合物不包括顯著量的任何聚亞硝基前驅物。