



(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 I636115 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 09 月 21 日

(21)申請案號：106110968

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 03 月 31 日

(51)Int. Cl. : C09J7/20 (2018.01)

C09J175/04 (2006.01)

C09J163/00 (2006.01)

(30)優先權：2016/04/04 德國

102016205524.0

(71)申請人：特薩股份有限公司 (德國) TESA SE (DE)

德國

(72)發明人：修 克里斯丁 SCHUH, CHRISTIAN (DE) ; 迪馬瑞茲 克萊門斯 DEMAREZ, CLEMENCE (FR)

(74)代理人：王彥評；賴碧宏

(56)參考文獻：

TW 201510150A

EP 0963421B1

審查人員：黃晟峰

申請專利範圍項數：18 項 圖式數：0 共 42 頁

(54)名稱

具暗反應之輻射活化型壓敏膠帶及其用途

(57)摘要

本發明係關於一種壓敏黏著性膠帶，其係包含或是由一輻射活化聚合型組成物所構成，該組成物係包含或是由以下組分所構成：A 5 至 60 重量份的至少一種成膜劑組分；B 40 至 95 重量份的至少一種環氧化物組分；C 0.1 至 10 重量份的至少一種光起始劑，以及 D 任選的 0.1 至 200 重量份的至少一種添加劑，以上均為基於輻射活化聚合型組成物，其中組分 A 與 B 合計 100 重量份，其特徵為：該成膜劑組分 A 包含或是由至少一種聚胺甲酸酯聚合物所構成。本發明還關於一種藉由此種膠帶以及其用途來接合兩個構件之方法。

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)

具暗反應之輻射活化型壓敏膠帶及其用途

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種壓敏黏著性膠帶，其包含或者係由一輻射活化聚合型組成物所構成，該組成物係包含或者係由以下組分所構成：

A 5至60重量份的至少一種成膜劑組分；

B 40至95重量份的至少一種環氧化物組分；

C 0.1至10重量份的至少一種光起始劑，以及

D 任選的0.1至100重量份的至少一種添加劑

以上均為基於輻射活化聚合型組成物，其中組分A與B合計為100重量份。此外，本發明還關於一種藉由此種膠帶以及其用途來接合兩個構件之方法。

【先前技術】

【0002】由現行技術已知一種UV固化型膠帶，其特別包含環氧化物。如EP 1 026 218 A1揭示一種UV固化型壓敏膠帶，也稱為PSA(「Pressure Sensitive Adhesive(壓力敏感性黏著劑)」)，其特別使用含鎢鹽的起始劑。為了能有充足的黏貼時效(open time)，使用額外的聚環氧烷作為延遲劑。此外，該組成物還以5至50重量%的使用量含有羥基官能性化合物。

【0003】EP 2 759 514 A1揭示一種UV固化型阻隔性黏

著劑。此黏著劑能包含多種不同的起始劑。然而該文獻沒有揭示這些起始劑之中和者係用於快速固化與同時用於充足的黏貼時效。

【0004】EP 0 276 716敘述一種由一環氧樹脂與一UV催化劑所組成之組成物。該組成物含有一種具聚氧伸烷基單元之組分用來避免在照射UV的一開始就直接形成皮膜。在此處所述的組成物會被認為有以下缺點：必須使用聚氧伸烷基化合物以延長黏貼時效，其中此種化合物對於此種膠帶的所有用途都是不期望有的。此種化合物的添加依照量與種類會直接影響到黏著強度與抗老化性。最重要的是極性的化合物，如聚環氧烷，會對濕熱抗性有負面影響。

【0005】由EP 1 073 697 B1以之一種可固化的組成物，其含有20至80重量%的固化型環氧樹脂、20至80重量%的熱塑性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物樹脂、以及有效量的由銻鹽或具有機金屬陽離子之鹽類所構成之光催化劑。此種組成物會被認為有以下缺點：此組成物不是沒有充足的黏貼時效(於該時效內構件能在膠帶照射UV輻射後產生黏合)就是在輻射結束後(暗反應)沒有產生令人滿意的固化。具體來說此處的問題為要麼是能調整為充足的黏貼時效，但在暗反應過慢地固化。不然就是系統的反應速度快到雖然暗反應充分快速地進行，但一開始的交聯反應卻快到無法達到充足的黏貼時效。

【0006】WO 92/20754敘述一種光聚合型環氧化物系壓敏膠帶，其中使用苯氧樹脂作為成膜劑。其中敘述用

多元醇，例如聚醚多元醇、聚酯多元醇或聚己內酯多元醇來用於控制黏貼時效。如該文獻之實施例所顯示，此膠帶需要在115°C熱後固化約20分鐘。此額外的固化步驟不僅在使用此種膠帶時需要更高的成本，還限制了其應用範圍，因為不是所有待黏著基材都能承受此種溫度負載。

【0007】EP 1 518 912 A1中敘述一種黏著劑、一種s-s膠帶與一種d-s膠帶，其係使用於封裝敏感性電子元件。為了讓敏感性電子元件不要曝曬到固化所需的UV輻射，或在第2基材為不透明之情形(例如因金屬導體或其它UV吸收劑)，黏著劑在接合第二基材前先被UV光活化。因此要充分黏合第2基材，於活化後還需要一些黏貼時效。為此必須抑制固化反應，這係透過添加帶有羥基的脂族烴化合物或聚醚來進行。在實施例中係使用此種「反應調節劑」並達到至多8分鐘的黏貼時效(表5，範例15)。若不使用此種反應調節劑，則沒有達到黏貼時效(表5，範例12&13)，雖然其使用了具銻酸陰離子之比肆(五氟苯基)硼酸陰離子慢的起始劑作為光起始劑(製造例12)。為了以高強度黏合，期望黏著劑具有盡可能少的添加劑如「反應調節劑」，因為其雖然控制了黏貼時效，但會對最終黏著性質有不良影響。

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0008】因此，本發明之課題為提供一種壓敏黏著性輻射活化型膠帶，其一方面具有特別為至少1分鐘，較佳

為至少5分鐘之充足的黏貼時效，並在輻射活化後顯示一令人滿意的暗反應與良好的最終黏著強度。該暗反應應該於室溫特別在最晚24小時後結束。此外，該膠帶應具有令人滿意的特別是對鋼材大於2MPa之黏著強度。此外，該膠帶應不需要於明顯高於室溫，例如高於40°C之熱後固化步驟。

[解決課題之手段]

【0009】此課題係以一開始提到的種類之膠帶如下解決：成膜劑組分A包含至少一種聚胺甲酸酯聚合物或者係由其所構成。因此，本發明係關於一種壓敏黏著性膠帶，其包含或者係由一輻射活化聚合型組成物所構成，該輻射活化聚合型組成物係包含或係由以下組分所構成：

- A 5至60重量份的至少一種成膜劑組分；
- B 40至95重量份的至少一種環氧化物組分；
- C 0.1至10重量份的至少一種光起始劑，以及
- D 任選的0.1至200重量份的至少一種添加劑，

以上均為基於輻射活化聚合型組成物，其中組分A與B合計100重量份，其中輻射活化聚合型組成物的特徵為成膜劑組分A係包含至少一種聚胺甲酸酯聚合物或是由其所構成。

【0010】本發明係基於以下知識：具有上述種類的組成物之膠帶一方面具有一般為一分鐘以上，特別是至少3分鐘，較佳為5分鐘以上之黏貼時效，且同時在結束輻射活化後顯示一暗反應，該暗反應能於室溫在24小時內實現膠帶或可聚合之組成物的完全固化。此外，依據本發

明之組成物沒有現行技術中所述之「反應調節劑」。因此，依據本發明之膠帶的特徵為即使沒有熱後處理，仍有高黏著強度。

【0011】「壓敏黏著性」或「壓敏性」黏著劑係指黏著劑在相對低的接觸壓力下就已經能與黏附基底永久性的黏結，並能在使用後實質上無殘膠地自黏附基底再次移除。於本發明中，壓敏黏著性膠帶在未固化狀態具有至少1N/cm之黏著力。黏著力於此係對鋼材如ISO 29862：2007(方法3)在23°C與50%的相對濕度下以300mm/min的撕除速度與180°的撕除角度測量。做為強化膜係使用具有36μm之厚度的經蝕刻PET膜，其可得自Coveme公司(義大利)。其中2cm寬的測試條之黏合係藉由輥壓機以4kg在23°C之溫度下完成。膠帶係在施用後立即剝除。量測值(以N/cm計)係取三次各別測量的平均值。

【0012】壓敏黏著劑在室溫發揮永久黏著性的作用，還具有一夠低的黏度與一高觸黏性，使其在些許接觸壓力下就已經潤濕各黏著基底的表面。黏著劑的黏著性係取決於其黏附性質，而再分離性係取決於其內聚性質。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

[一般說明]

【0013】依據本發明之(壓敏)膠帶可為無載體的或是配置有至少一種載體材料。若有載體材料，此載體材料可在一側或較佳為兩側上提供(壓敏)黏著劑，該(壓敏)

黏著劑係包含依據本發明之輻射活化聚合型組成物或是由其所構成。載體材料包括所有平面結構體，舉例來說在二維上延伸之薄膜或薄膜片、具有延伸的長度與有限的寬度之帶子、帶切段、沖壓件(例如以(光)電子設備的邊界或界限之樣式)、多層組件等等。其中可爲了各種應用將不同的載體(例如薄膜、梭織物、抓毛絨與紙張)與黏著劑組合。

【0014】此外，術語「膠帶」也包含所謂的「轉移膠帶」即沒有載體的膠帶。在轉移膠帶之情形，黏著劑(其此時等同於膠帶)改爲在施用前塗在可撓性裱紙之間，該等裱紙係配備有一離型層及/或具有抗黏性質。要施用時通常先移除裱紙，施用黏著劑/膠帶，然後移除第二裱紙。如此可使用黏著劑來把兩個表面直接黏合。此種無載體的轉移膠帶依據本發明爲特佳的。以此種依據本發明壓敏黏著性的無載體之轉移膠帶能實現在定位與劑量上極爲精確的黏合。

【0015】膠帶也能夠不是以兩層裱紙作業，而是以單一層配置爲雙面離型的裱紙作業。在此情形，膠帶面係在其上側以配置爲雙面離型的裱紙的一面加以覆蓋，在其底側以配置爲雙面離型的裱紙的背面，特別是以輓身或輓上接鄰的捲繞物的裱紙的背面來覆蓋。

【0016】黏著劑的厚度，無論是以轉移膠帶的形式或是塗布在平面結構體上，較佳爲介於 $1\mu\text{m}$ 與 $2000\mu\text{m}$ ，更佳爲 $5\mu\text{m}$ 與 $1000\mu\text{m}$ ，特佳爲介於約 $50\mu\text{m}$ 與 $550\mu\text{m}$ 。

【0017】介於 $300\mu\text{m}$ 與 $700\mu\text{m}$ 之層厚爲容許公差所必

須，例如在汽車業。

【0018】介於 $1\mu\text{m}$ 與 $50\mu\text{m}$ 之層厚減少材料使用。但會降低對基材的黏附力。

成膜劑組分 A

【0019】作為成膜劑組分 A 的聚胺甲酸酯聚合物原則上可使用任何已知的聚胺甲酸酯聚合物。「聚胺甲酸酯聚合物」於本發明中係理解為藉由 (A1) 多異氰酸酯與 (A2) 多元醇之反應所得到之反應產物。

【0020】合適的多異氰酸酯 (A1) 為芳族的、芳脂族的或環脂族的多異氰酸酯。也可使用此種多異氰酸酯之混合物。合適的多異氰酸酯的範例為：伸丁二異氰酸酯、六亞甲二異氰酸酯 (HDI)、異佛酮二異氰酸酯 (IPDI)、2,2,4 及 / 或 2,4,4-三甲基六亞甲二異氰酸酯、異構物的雙 (4,4'-異氰酸基環己基) 甲烷或其任意異構物含量的混合物、異氰酸甲基-1,8-辛二異氰酸酯、1,4-環己二異氰酸酯、1,4-苯二異氰酸酯、2,4-及 / 或 2,6-甲苯二異氰酸酯、1,5-萘二異氰酸酯、2,4'-或 4,4'-二異氰酸二苯甲烷、4,4',4''-三異氰酸三苯甲或其帶有胺甲酸乙酯結構、三多異氰酸酯結構、脲甲酸酯結構、縮二脲結構、脲二酮結構、亞胺基嘮二吡二酮結構之衍生物與它們的混合物。較佳為六亞甲二異氰酸酯、異佛酮二異氰酸酯與異構物的雙 (4,4'-異氰酸環己基) 甲烷以及其混合物。

【0021】較佳為上述種類的多異氰酸酯或多異氰酸酯混合物只帶有脂族地及 / 或環脂族地鍵結之異氰酸酯基。進一步較佳為 2,4-及 / 或 2,6-甲苯二異氰酸酯。更特佳

的起始組分(A1)為基於HDI、IPDI及/或4,4'-二異氰酸基二環己基甲烷之多異氰酸酯或多異氰酸酯混合物。

【0022】更進一步，適合作為多異氰酸酯(A1)的有任意的，藉由簡單的脂族、環脂族、芳脂族及/或芳族的二氰酸酯脂改性製備之，由至少兩個二異氰酸酯構成的帶有脲二酮結構、三多異氰酸酯結構、胺甲酸乙酯結構、脲甲酸酯結構、縮二脲結構、亞胺基嘮二吡二酮結構及/或嘮二吡三酮結構之多異氰酸酯，例如在J. Prakt. Chem. 336(1994)第185~200頁所述者。

【0023】合適的多元醇(A2)具有 ≥ 1.5 至 ≤ 4 之OH官能度。多元醇(A2)較佳為聚合物多元醇，例如聚丙烯酸酯多元醇、聚酯多元醇、聚內酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚酯碳酸酯多元醇、聚醚酯碳酸酯多元醇、聚縮醛多元醇、聚烯烴多元醇與聚矽氧烷多元醇。較佳為多元醇的分子量範圍在 $\geq 400\text{g/mol}$ 至 $\leq 2500\text{g/mol}$ ，並具有 ≥ 1.9 至 ≤ 3 之OH官能度。

【0024】可能的具有羥基之聚碳酸酯係藉由碳酸衍生物，例如二苯基碳酸酯、二甲基碳酸酯或二氯化碳，與二醇的反應而得。作為此種二醇可為例如下：乙二醇、1,2-與1,3-丙二醇、1,3-與1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、新戊二醇、1,4-雙羥甲基環己烷、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、二丙二醇、聚丙二醇、二伸丁二醇、聚伸丁二醇、雙酚A、四溴雙酚A還有內酯改性之二醇。較佳為二醇組分包含 ≥ 40 重量%至 ≤ 100 重量%的己二醇，較佳為1,6-己二醇及/或己二醇衍生物，較佳為

除了末端 OH 基以外還具有醚機或酯基者，例如藉由 1 莫耳的己二醇與至少 1 莫耳，較佳為 1 至 2 莫耳的己內酯，依照 DE-A 1 770 245 反應的產物，或藉由己二醇與其自身醚化而得的二或三伸己二醇。此種衍生物之製備為已知的，例如從 DE-A 1 570 540。也可使用在 DE-A 3 717 060 中所述之聚醚-聚碳酸酯二醇。

【0025】經基聚碳酸酯較佳應為線形的。但其可視需要藉由嵌入多官能組分，特別是低分子量的多元醇，來被輕度支化。對此適合的有例如丙三醇、三經甲丙烷、1,2,6-己三醇、1,2,4-丁三醇、三經甲丙烷、新戊四醇、1,4-環己二醇、甘露醇與山梨醇、甲基醣苷、1,3,4,6-二脫水己醣醇。

【0026】作為合適的聚醚多元醇為在聚胺基甲酸酯化學領域中已知的聚四亞甲基二醇聚醚，其可例如透過藉由陽離子開環聚合四氫呋喃來製備。

【0027】此外，合適的聚醚多元醇(A2)為使用起始分子製造的環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁烷、環氧乙基苯或環氧氯丙烷之聚加成產物，以及其共聚與接枝聚加成產物，以及藉由多元醇與其混合物之縮合，與藉由水、多元的醇、胺或胺醇之烷氧化所得到的聚醚。較佳為環氧乙烷及/或環氧丙烷的均聚及/或共聚加成化合物具有 400 至 4000 Da 之平均分子量，特佳為 400 至 2500 Da，更特佳為 800 至 2000 Da。聚醚多元醇的平均官能度為大於 1.85，較佳為 1.88 至 3。特佳為具有 1.92 至 2.05 之官能度的雙官能性聚醚。

【0028】環氧乙烷及/或環氧丙烷的均聚及/或共聚加成化合物中環氧乙烷的比例為0至100%，較佳為0至30%，特佳為0至10%。

【0029】在本發明一特佳實施型態中，聚醚多元醇(A2)為環氧丙烷的具800至2000Da之分子量與1.92至2.05之官能度之均聚加成產物。

【0030】作為多元醇聚酯，適合為例如多元，較佳為二元的和視需要額外地三元的醇類與多元，較佳為二元的羧酸之反應產物。除了自由的多元羧酸，也能使用相應的多元羧酸酐或相應的低級醇之多元羧酸酯或其用於製備聚酯之混合物。多元羧酸可為脂族、環脂族、芳族及/或雜環族的，並視需要例如藉由鹵素原子取代及/或為未取代的。

特佳的聚合物多元醇(A2)為聚碳酸酯與聚醚，更特佳為聚醚。

【0031】可能的短鏈多元醇，特別是用於聚胺甲酸酯預聚物之鏈伸長及/或終止，可為單官能性醇類及單元胺。較佳的單元醇為帶有1至18個C原子之脂族單元醇，例如乙醇、正丁醇、乙二醇單丁基醚、2-乙基己醇、1-辛醇、1-十二醇或1-十六醇。較佳的單元胺為脂族單元胺，例如二乙胺、二丁胺、乙醇胺、N-甲基乙醇胺或N,N-二乙醇胺與Jeffamin® M系列的胺類(Huntsman Corp., 歐洲, 比利時)或胺基官能性聚環氧乙烷與聚環氧丙烷。

【0032】同樣適合的短鏈多元醇為具有低於400g/mol分子量的胺基多元醇或多胺，其在相關文獻中有大量

記載。其舉例來說有：

【0033】 a) 烷二醇或三醇，如乙二醇、1,2-與1,3-丙二醇、1,4-與2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,3-二甲基丙二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、1,4-環己二甲醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2-乙基-2-丁基丙二醇、三乙基戊二醇、二乙基辛二醇之位置異構物、1,2-與1,4-環己二醇、氫化雙酚A[2,2-雙(4-羥基環己基)丙烷]、2,2-二甲基-3-羥基丙酸(2,2-二甲基-3-羥基丙酯)、三羥甲乙烷、三羥甲丙烷或丙三醇，

【0034】 b) 醚二醇，如二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、二丙二醇、三丙二醇、1,3-丁二醇或氫醌二羥乙基醚，

【0035】 c) 通式(I)與(II)之酯二醇，



其中

R為具有1至10個C原子，較佳為2至6個C原子之伸烷殘基或伸芳殘基，

x為2至6，及

y為3至5，

例如δ-羥基丁基-ε-羥基己酸酯、ω-羥己基-γ-羥基丁酸酯、己二酸(β-羥基乙酯)與對苯二甲酸雙(β-羥基乙酯)及

【0036】 d) 二胺與多胺，例如1,2-二胺基乙烷、1,3-二胺基丙烷、1,6-二胺基己烷、1,3-與1,4-苯二胺、4,4'-四

苯基亞甲二胺、異佛酮二胺、2,2,4-與2,4,4-三甲基六亞甲二胺之異構物混合物、2-甲基五亞甲二胺、二伸乙三胺、1,3-與1,4-苯二甲胺、 $\alpha, \alpha, \alpha, \alpha'$ -四甲基-1,3-與-1,4-苯二甲胺、4,4'-二胺基二環己基甲烷、胺基官能性之聚環氧乙烷或聚環氧丙烷(其可得自商品名Jeffamin®，D-系列(Huntsman Corp.公司，歐洲，比利時)、二伸乙三胺與三伸乙四胺。作為二胺，在本發明中胼、胼水合物與經取代的胼也是適合的，例如N-甲基胼、N,N'-二甲基胼與其同系物，以及己二酸、 β -甲基己二酸、癸二酸、3-羥丙酸與對苯二甲酸等的二醯胼，半卡胼伸烷醯胼，例如 β -半卡胼丙醯胼(例如敘述於DE-A 1 770 591)、半卡胼伸烷吡啶酯，例如2-半卡胼乙基吡啶酯(例如敘述於DE-A 1 918 504)，還有胺基半卡胼，例如 β -胺乙基半卡胼碳酸酯(例如敘述於DE-A 1 902 931)。

【0037】要製備成膜劑組分A的聚胺甲酸酯聚合物之能使用所有現行技術已知的方法。通常組成成分以化學計量上合適的比例彼此反應，且較佳加熱至較高的溫度，特別是在50至120°C之範圍。

【0038】反應能以總體或以溶液進行。適合的溶劑例如為丙酮、丁酮、四氫呋喃、二噁烷、乙腈、二丙二醇二甲醚與與1-甲基-2-吡咯啉酮，其不僅可以在製造開始時添加，還可視需要部分在稍後添加。較佳為丙酮與丁酮。反應能在常壓或升壓(例如高於溶劑(例如丙酮)的常壓沸點溫度)下進行。

【0039】更進一步可一起加入或稍後添加已知用於加

速異氰酸酯加成反應之催化劑，例如：三乙胺、1,4-偶氮雙環[2.2.2]辛烷、氧化二丁錫、二辛酸錫、二月桂酸二丁錫、雙(2-乙基己酸)鋅、二辛酸鋅、雙(2-乙基己酸)鋅或其他金屬有機化合物。較佳為二月桂酸二丁錫、二辛酸鋅與雙(2-乙基己酸)鋅，特佳為雙(2-乙基己酸)鋅。

【0040】於製造聚胺甲酸酯聚合物時，異氰酸酯基相對於與異氰酸酯具有反應性之基的莫耳比為例如 ≥ 0.90 至 ≤ 3 。本發明中可使用OH官能性與異氰酸酯官能性之聚胺甲酸酯聚合物。官能度可藉由調整異氰酸酯基相對於與異氰酸酯具有反應性之基來控制。

【0041】轉化率通常係藉由追蹤反應混合物的NCO含量來監控。為此可以對採集的樣品作光譜量測，例如紅外線或近紅外線光譜、測定折射率，或是作化學分析，如滴定。不含異氰酸酯基的聚胺甲酸酯聚合物係以總體或以溶液而得。

【0042】依據本發明之膠帶的一較佳改良方案，成膜劑組分A的聚胺甲酸酯聚合物，透過凝膠滲透層析法(GPC)測定，具有至少40,000g/mol之重量平均分子量 M_w 。更佳為重量平均分子量 M_w 為至少50,000g/mol，特別是50,000至1,000,000g/mol。在成膜劑組分A中使用此種聚胺甲酸酯聚合物為特佳的，因為藉此能延長可聚合的組成物在曝曬輻射後的黏貼時效。為此，OH官能性之聚胺甲酸酯聚合物為特別適合的。於凝膠滲透層析法(GPC)中使用THF(四氫呋喃)作為沖提液，並使用0.1體積%的三氟乙酸。量測係於25°C進行。作為保護管柱係使用

PSS-SDV, 5μ , $10^3\text{\AA}$, ID 8.0mm x 50mm。用於分離係使用管柱 PSS-SDV, 5μ , 10^3 以及 10^5 與 10^6 , ID 均為 8.0mm x 300mm。樣本濃度為 4g/l, 流量為每分鐘 1.0ml。其係相對於聚苯乙烯標準品測量。

【0043】此外上述聚胺甲酸酯聚合物在較佳方式中提供膠帶的初始壓敏黏著性。藉此在黏貼時效的時間窗內能把待黏著的構件暫時地固定在一起。藉此避免構件能自己輕易的從期望的黏著位置移動開。成膜劑組分 A 中聚胺甲酸酯聚合物的上述正面特性在使用線形的聚胺甲酸酯聚合物，特別是線形的 OH-官能化之聚胺甲酸酯聚合物時特別明顯。

【0044】輻射活化聚合型組成物依據本發明包含 5 至 60 重量份的至少一種成膜劑組分 A，特別是 10 至 50 重量份，較佳為 15 至 40 重量份，其中組分 A 與 B 合計 100 重量份。

環氧化物組分 B

【0045】作為環氧化物組分 B 可使用含環氧基的材料或環氧樹脂，其為帶有至少一個環氧乙烷環之任意有機化合物，其能藉由開環反應聚合化。此種材料(其通常稱為環氧化物)包括單體的還有聚合物的環氧化物，並可為脂族、環脂族或芳族的。這些材料通常平均每分子具有至少兩個環氧基，較佳為每分子具有兩個以上環氧基。每分子環氧基的「平均」數量係定義為含環氧基的材料中環氧基的數量除此環氧分子的總數。

【0046】聚合物的環氧化物包括具末端環氧基之線形聚合物(例如聚氧烷基二醇之二環氧丙基醚)、具環氧乙

烷單元之聚合物(例如聚丁二烯多環氧化物)與具環氧側基之聚合物(例如甲基丙烯酸環氧丙酯聚合物或共聚物)。含環氧基的材料分子量可從58變化至100,000g/mol以上。由各種含環氧基的材料所組成之混合物也能使用於本發明之熱熔膠組成物。可使用的含環氧基的材料包含帶有環氧環己烷之材料,如環氧環己甲酸酯,例如3,4-環氧環己甲酸-3,4-環氧環己甲酯、3,4-環氧-2-甲基環己甲酸-3,4-環氧-2-甲基環己甲酯與己二酸雙(3,4-環氧-6-甲基環己甲酯)。此類可使用的環氧化物之詳細清單可參考美國專利案第3,117,099號。

【0047】其它特別可使用於本發明之用途的含環氧基的材料包含環氧丙基醚單體。範例為多元酚的環氧丙基醚,其係藉由多元酚與過量的氯醇,如環氧氯丙烷(例如2,2-雙(2,3-環氧丙氧基苯基)丙烷之二環氧丙基醚),之反應而得。此類型環氧化物的其它能使用於本發明之用途的範例敘述於美國專利案第3,018,262號。

【0048】有許多市售可得的含環氧基的材料可使用於本發明中。特別適合之容易得到的環氧化物,如氧化十八烯、環氧氯丙烷、氧化苯乙烯、乙烯基環氧環己烷、2,3-環氧丙醇、甲基丙烯酸環氧丙酯、雙酚A的二環氧丙基醚(例如那些可得自Shell Chemical Co.之商品名稱EPON 828、EPON 1004與EPON 1001F,及Dow Chemical Co.之DER-332與DER-334)、雙酚F的二環氧丙基醚(例如Ciba-Geigy之ARALDITE GY281)、乙烯基環己烯二氧化物(例如Union Carbide Corp.之ERL 4206)、3,4-環氧環己

甲酸-3,4-環氧環己甲酯(例如 Union Carbide Corp.之 ERL-4221)、2-(3,4-環氧環己基-5,5-螺-3,4-環氧)環己烷間二噁烷(例如 Union Carbide Corp.的 ERL-4234)、己二酸雙(3,4-環氧環己酯)(例如 Union Carbide Corp.的 ERL-4299)、雙戊烯二氧化物(例如 Union Carbide Corp.之 ERL-4269)、環氧化聚丁二烯(例如 FMC Corp.的 OXIRON 2001)、含環氧官能基團之聚矽氧樹脂、環氧基矽烷(例如 β -(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷與 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷，可購自 Union Carbide)、阻燃性環氧樹脂(例如 DER-542，一種溴化雙酚類環氧樹脂，可得自 Dow Chemical Co.)、1,4-丁二醇二環氧丙基醚(例如 Ciba-Geigy 的 ARALDITE RD-2)、基於雙酚 A-環氧氯丙烷之氫化環氧樹脂(例如 Shell Chemical Co.的 EPONEX 1510)與酚甲醛酚醛樹脂之具環氧丙基醚(例如 Dow Chemical Co.之 DEN-431 與 DEN-438)。

【0049】依據本發明之膠帶的另一實施形態，環氧化物組分 B，基於環氧化物組分 B，包含至少 10 重量%的於 25°C 為液態之環氧樹脂。此種液態環氧樹脂佔環氧化物組分 B 的比例特別為 10 至 90 重量%，更佳為 20 至 75 重量%。具有此種液態與固態環氧化物組分的比例之膠帶在未固化狀態顯示特別均衡的黏著性質。若期望具特佳的流動性質之膠帶，則液態環氧化物組分的比例較佳為 50 至 80 重量%。對於膠帶在未固化狀態就以必須帶有較高的負荷之用途，比例特佳為 15 至 45%。可使用一種這樣的樹脂或各種樹脂的混合物。

【0050】流動性的評量方式之一為動態黏度。動態黏度在此係以具標準幾何之圓筒型旋轉黏度計依據 DIN 53019-1(2008-09)測定。黏度係在 25°C 之測量溫度與 $1 \times \text{s}^{-1}$ 的剪切速度下測量。流體係指物質具有低於 500 Pa·s 之黏度。

【0051】更進一步，本發明預想到環氧化物組分 B 包含最高 60 重量 % 的環氧環己基系環氧樹脂，特別是 5 至 80 重量 %，更佳為 15 至 60 重量 %，以上均為基於環氧化物組分 B。特別當其使用 10 至 40 重量 % 時，液態環氧環己基系樹脂的使用對未固化狀態之黏著劑有較佳的影響。若使用比例為 50 至 80 重量 %，則可透過環氧環己基衍生物與依據本發明之組分 A 組合的高反應性實現具短黏貼時效 (>1 分鐘) 之快速固化的壓敏黏著劑。

【0052】環氧環己基系環氧樹脂可例如自包含或者由下列所構成之群組中選出：3,4-環氧環己甲酸-3,4-環氧環己甲酯、3,4-環氧-2-甲基環己甲酸-3,4-環氧-2-甲基環己甲酯與己二酸雙(3,4-環氧-6-甲基環己甲酯)、己二酸雙((3,4-環氧環己基)甲酯)、雙環戊二烯二氧化物，以及它們的組合。這些化合物因其高反應性而為較佳的。這些化合物經常為液態的，這在高比例的組分 B 時會導致極軟的膠帶。若期望較硬的膠帶，這可藉由使用具環氧環己基之聚合物來達成，該聚合物係例如透過甲基丙烯酸-3,4-環氧環己甲酯與視需要的共聚單體之自由基聚合而得。

【0053】環氧化物組分 B 可具有 1.0 至 6.0 之基於環氧

烷基的平均官能度，特別是1.75至3.2，以達成高黏著強度。交聯度可透過反應性稀釋劑降低，這會導致較不脆的黏著劑，特別是當組分B的比例高時。此種反應性稀釋劑通常具有1.0之官能度。

【0054】輻射活化聚合型組成物依據本發明包含40至95重量份的至少一種環氧化物組分B，特別是50至90重量份，較佳為60至85重量份，其中組分A與B合計為100重量份。

【0055】依據本發明膠帶的一較佳實施形態，環氧化物組分B包含至少兩種不同的環氧樹脂B1與B2，其中

a.第一環氧樹脂B1於25°C具有小於500Pa*s之動態黏度，依據DIN 53019-1在25°C的測量溫度與剪切速度1 x s⁻¹下測量，於25°C具有小於500Pa*s之動態黏度，及

b.其中第二環氧樹脂B2具有至少45°C之軟化溫度，或者，依據DIN 53019-1在25°C的測量溫度與剪切速度1 x s⁻¹下測量，於25°C具有至少1000Pa*s之動態黏度，

其中基於環氧樹脂組分B，該第一環氧樹脂B1的比例特別為10至90重量%，較佳為20至75重量%，第二環氧樹脂B2的比例為10至90重量%，較佳為25至80重量%。

光起始劑C

【0056】用於UV誘導的陽離子固化之光起始劑C特別可使用銻系、鏷系與茂金屬系的系統。作為銻系陽離子的範例係參照US 6,908,722 B1(特別是第10至21欄)中的實施形態。

【0057】作為提供用於上述陽離子的相對離子之陰離

子的範例係包括：四氟硼酸根離子,四苯基硼酸根離子,六氟磷酸根離子,過氯酸根離子,四氯鐵酸根離子,六氟砷酸根離子,六氟銻酸根離子,五氟羥基銻酸根離子,六氯銻酸根離子,肆(五氟苯基)硼酸根離子,肆(五氟甲基苯基)硼酸根離子,雙(三氟甲基磺醯基)磺胺基負離子與參(三氟甲基磺醯基)甲基負離子。此外,特別對於鏷系起始劑還可想到以氯離子、溴離子或碘離子作為陰離子,但其中起始劑較佳為實質上沒有氯與溴。

【0058】更具體來說可使用的系統包括：

- 銻-Salze(參見例如US 4,231,951 A、US 4,256,828 A、US 4,058,401 A、US 4,138,255 A與US 2010/063221 A1), 如：六氟砷酸三苯基銻、六氟硼酸三苯基銻、四氟硼酸三苯基銻、肆(五氟苯甲基)硼酸三苯基銻、四氟硼酸甲基二苯基銻、肆(五氟苯甲基)硼酸甲基二苯基銻、六氟磷酸二甲基苯基銻、六氟磷酸三苯基銻、六氟銻酸三苯基銻、六氟砷酸二苯基萘基銻、六氟磷酸三甲苯基銻、六氟銻酸大茴香基二苯基銻、四氟硼酸4-丁氧基苯基二苯基銻、六氟銻酸4-氯苯基二苯基銻、六氟磷酸參(4-苯氧基苯基)銻、六氟砷酸二(4-乙氧基苯基)-甲基銻、四氟硼酸4-乙醯基苯基二苯基銻、肆(五氟苯甲基)硼酸4-乙醯基苯基二苯基銻、六氟磷酸參(4-硫甲氧基苯基)銻、六氟銻酸二(甲氧基磺醯基苯基)甲基銻、四氟硼酸二(甲氧基萘基)甲基銻、肆(五氟苯甲基)硼酸二(甲氧基萘基)甲基銻、六氟磷酸二(甲氧基磺醯基苯基)-甲基銻、肆(3,5-雙三氟甲基苯基)硼酸(4-辛氧基苯基)-二苯基銻、肆(五

氟苯基)硼酸參[4-(4-乙醯基苯基)硫苯基]鎢、肆(3,5-雙三氟甲基苯基)硼酸參(十二基苯基)-鎢、四氟硼酸4-乙醯胺基苯基二苯基鎢、肆(五氟苯甲基)硼酸4-乙醯胺基苯基二苯基鎢、六氟磷酸二甲基萘基鎢、四氟硼酸三氟甲基二苯基鎢、肆(五氟苯甲基)硼酸三氟甲基二苯基鎢、六氟磷酸苯基甲基苯甲基鎢、六氟磷酸5-甲基噻恩鎢、六氟磷酸10-苯基-9,9-二甲基硫吡啶鎢、四氟硼酸10-苯基-9-氧硫吡啶鎢、肆(五氟苯甲基)硼酸10-苯基-9-氧硫吡啶鎢、四氟硼酸5-甲基-10-氧噻恩鎢、肆(五氟苯甲基)硼酸5-甲基-10-氧噻恩鎢與六氟磷酸5-甲基-10,10-二氧噻恩鎢，

【0059】• 鎢鹽(參見例如 US 3,729,313 A、US 3,741,769 A、US 4,250,053 A、US 4,394,403 A與 US 2010/063221 A1)，如

四氟硼酸二苯基鎢、

四氟硼酸二(4-甲基苯基)鎢、

四氟硼酸苯基-4-甲基苯基鎢、

六氟磷酸二(4-氯苯基)鎢、四氟硼酸二萘基鎢、

四氟硼酸二(4-三氟甲基苯基)鎢、六氟磷酸二苯基鎢、

六氟磷酸二(4-甲基苯基)鎢、六氟磷酸二苯基鎢、

四氟硼酸二(4-苯氧基苯基)鎢、

六氟磷酸苯基-2-噻吩鎢、

六氟磷酸3,5-二甲基吡啶基-4-苯基鎢、六氟鎢酸二苯基鎢、

四氟硼酸2,2'-二苯基鎢、

六氟磷酸二(2,4-二氯苯基)鎢、
 六氟磷酸二(4-溴苯基)鎢、
 六氟磷酸二(4-甲氧基苯基)鎢、
 六氟磷酸二(3-羧基苯基)鎢、
 六氟磷酸二(3-甲氧基羰基苯基)鎢、
 六氟磷酸二(3-甲氧基磺醯基苯基)鎢、
 六氟磷酸二(4-乙醯胺基苯基)鎢、
 六氟磷酸二(2-苯并噻吩)鎢、
 參(三氟甲磺醯基)甲基二芳基鎢，如
 二苯基鎢六氟銻酸、
 肆(五氟苯基)硼酸二芳基鎢，如
 肆(五氟苯基)硼酸二苯基鎢、
 六氟銻酸(4-正癸氧基苯基)苯基鎢、
 六氟銻酸[4-(2-羥基正十四烷氧基)苯基]苯基鎢、
 三氟磺酸[4-(2-羥基正十四烷氧基)苯基]苯基鎢、六
 氟磷酸[4-(2-羥基正十四烷氧基)苯基]苯基鎢、
 肆(五氟苯基)硼酸[4-(2-羥基正十四烷氧基)苯基]苯
 基鎢、
 六氟銻酸雙(4-三級丁基苯基)鎢、
 六氟磷酸雙(4-三級丁基苯基)鎢、
 三氟磺酸雙(4-三級丁基苯基)鎢、
 四氟硼酸雙(4-三級丁基苯基)鎢、
 六氟銻酸雙(十二基苯基)鎢、
 四氟硼酸雙(十二基苯基)鎢、
 六氟磷酸雙(十二基苯基)鎢、

三氟甲基磺酸雙(十二基苯基)鎳、
 六氟銻酸二(十二基苯基)鎳、
 三氟甲磺酸二(十二基苯基)鎳、
 硫酸氫二苯基鎳、
 硫酸氫4,4'-二氯二苯基鎳、硫酸氫4,4'-二溴二苯基鎳、
 硫酸氫3,3'-二硝基二苯基鎳、硫酸氫4,4'-二甲基二苯基鎳、
 硫酸氫4,4'-雙琥珀醯亞胺基二苯基鎳、硫酸氫3-硝基二苯基鎳、硫酸氫4,4'-二甲氧基二苯基鎳、
 肆(五氟苯基)硼酸雙(十二基苯基)鎳、
 肆(3,5-雙三氟甲基苯基)硼酸(4-辛氧基苯基)苯基鎳與肆(五氟苯基)硼酸(甲苯基異丙苯基)鎳，
 及

【0060】• 二茂鐵鎗鹽(參見例如EP 0 542 716 B1)如 η^5 -(2,4-環戊二烯-1-基)[(1,2,3,4,5,6,9)(1-甲基乙基)苯]-鐵。

【0061】商品化的光起始劑之範例有：Union Carbide公司之Cyracure UVI-6990、Cyracure UVI-6992、Cyracure UVI-6974與Cyracure UVI-6976，Adeka公司之Optomer SP-55、Optomer SP-150、Optomer SP-151、Optomer SP-170與Optomer SP-172，Sanshin Chemical公司之San-Aid SI-45L、San-Aid SI-60L、San-Aid SI-80L、San-Aid SI-100L、San-Aid SI-110L、San-Aid SI-150L與San-Aid SI-180L，Sartomer公司之SarCat CD-1010、

SarCat CD-1011 與 SarCat CD-1012 , Degussa 公 司 之 Degacure K185 , Rhodia公 司 之 Rhodorsil Photoinitiator 2074 , Nippon Soda公 司 之 CI-2481、CI-2624、CI-2639、CI-2064、CI-2734、CI-2855、CI-2823與 CI-2758 , IGM Resins公 司 之 Omnicat 320、Omnicat 430、Omnicat 432、Omnicat 440、Omnicat 445、Omnicat 550、Omnicat 550 BL與 Omnicat 650 , Daicel公 司 之 Daicat II , Daicel-Cytec 公 司 之 UVAC 1591 , 3M公 司 之 FFC 509 , Midori Kagaku 公 司 之 BBI-102、BBI-103、BBI-105、BBI-106、BBI-109、BBI-110、BBI-201、BBI-301、BI-105、DPI-105、DPI-106、DPI-109、DPI-201、DTS-102、DTS-103、DTS-105、NDS-103、NDS-105、NDS-155、NDS-159、NDS-165、TPS-102、TPS-103、TPS-105、TPS-106、TPS-109、TPS-1000、MDS-103、MDS-105、MDS-109、MDS-205、MPI-103、MPI-105、MPI-106、MPI-109、DS-100、DS-101、MBZ-101、MBZ-201、MBZ-301、NAI-100、NAI-101、NAI-105、NAI-106、NAI-109、NAI-1002、NAI-1003、NAI-1004、NB-101、NB-201、NDI-101、NDI-105、NDI-106、NDI-109、PAI-01、PAI-101、PAI-106、PAI-1001、PI-105、PI-106、PI-109、PYR-100、SI-101、SI-105、SI-106 與 SI-109 , Nippon Kayaku 公 司 之 Kayacure PCI-204、Kayacure PCI-205、Kayacure PCI-615、Kayacure PCI-625、Kayarad 220 與 Kayarad 620、PCI-061T、PCI-062T、PCI-020T、PCI-022T , Sanwa Chemical公 司 之 TS-01與 TS-91 , Deuteron公 司 之 Deuteron UV 1240 ,

Evonik公司之Tego Photocompound 1465N，GE Bayer Silicones公司之UV 9380 C-D1，Cytec公司之FX 512，Bluestar Silicones公司之Silicolease UV Cata 211，與BASF公司之Irgacure 250、Irgacure 261、Irgacure 270、Irgacure PAG 103、Irgacure PAG 121、Irgacure PAG 203、Irgacure PAG 290、Irgacure CGI 725、Irgacure CGI 1380、Irgacure CGI 1907與Irgacure GSID 26-1。

【0062】熟習本技藝者熟知其它同樣能依據本發明使用之系統。光起始劑係未組合地使用，或是組合兩種以上光起始劑使用。

【0063】依據本發明之膠帶的一特佳實施形態，光起始劑C包含一種化合物，其陰離子為肆(五氟苯基)硼酸根離子。光起始劑C也可由至少一種此種化合物所構成。具有上述陰離子的化合物為特佳的，因為此種光起始劑提供明顯增加的暗反應，膠帶因此在曝曬輻射後更快地固化。令人驚訝地雖然使用此種快速的光起始劑但能達成至少3分鐘之比較長的黏貼時效，這(不受理論束縛)係歸因於此特定光起始劑與依據本發明的具有至少一種聚胺甲酸酯聚合物之成膜劑組分的共同作用。

【0064】輻射活化聚合型組成物依據本發明包含0.1至10重量份的至少一種光起始劑C，特別是0.25至7.5重量份，較佳為0.5至5重量份。

【0065】本發明之特佳膠帶包含或者是由一輻射活化聚合型組成物所構成，該組成物包含或者是由以下組成成分所構成：

A 5至60重量份，較佳為15至40重量份的至少一種成膜劑組分及/或

B 40至95重量份，較佳為60至85重量份的至少一種環氧化物組分及/或

C 0.1至10重量份，較佳為0.5至5重量份的至少一種光起始劑及/或

任選的D 0.1至200重量份，較佳為10至100重量份的至少一種添加劑

其中組分A與B合計為100重量份。

【0066】依據本發明之膠帶的特徵較佳為：輻射活化聚合型組成物在輻射活化後顯示一暗反應，並在暴露於UV光後特別具有至少1分鐘之黏貼時效，較佳為1至5分鐘之黏貼時效，其中暗反應在25°C之溫度於24小時後結束。一反應於本發明中，當黏著強度在24h後達至少2MPa時，被稱為「結束」。

【0067】依據本發明預想到藉由輻射活化聚合型組成物形成之膠帶，還有實質上由此所構成之膠帶。也可預想到包含例如至少一層載體層之膠帶。此載體層原則上可使用熟習本技藝者在製造膠帶之領域所熟知的任意材料。對此可考慮例如聚合物膜或由例如玻璃纖維、聚合物纖維、石英纖維、金屬纖維、碳纖維及/或天然纖維所構成之紡織物。此種載體層較佳在膠帶內部，也就是不位於鄰近主要表面，藉此膠帶的與黏著相關之表面為實質上藉由輻射活化聚合型組成物所形成的，也就是能整面地參與黏著。

添加劑 D

【0068】作為添加劑 D 可考慮所有熟習本技藝者所熟知的用於膠帶與壓敏黏著劑之添加劑，例如增黏樹脂（所謂的增黏聚合物）、流變改質劑、發泡劑、填料、助黏劑、多元醇、抗老化劑、光穩定劑、顏料、增韌劑、苯氧樹脂或它們的混合物。

【0069】作為聚合物添加劑特別可考慮彈性體或熱塑性塑料。也可使用各種聚合物的混合物。

【0070】在壓敏黏著劑領域中通常使用的彈性體的範例包括在 Donatas Satas 的「Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology」(Satas & Associates, Warwick 1999)所述者。可使用的例如有：基於丙烯酸酯及/或甲基丙烯酸酯之彈性體、聚胺甲酸酯、天然橡膠、合成橡膠如丁基橡膠、(異)丁基橡膠、丁腈橡膠或丁二烯橡膠、帶有由不飽和或部分氫化或完全氫化之聚二烯嵌段(聚丁二烯、聚異戊二烯、聚(異)丁烯、由它們與其它熟習本技藝者所熟知的彈性體嵌段所形成之共聚物)之苯乙烯嵌段共聚物、聚烯烴、氟聚合物及/或聚矽氧。

【0071】作為熱塑性塑料可使用例如在像 J.M.G. Cowie 的「Chemie und Physik der synthetischen Polymere」(Vieweg, Braunschweig)與 B. Tietze 的「Makromolekulare Chemie」(VCH Weinheim, 1997)等教科書中所提到的聚合物。其例如為：聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚甲醛、聚環氧乙烷、聚對苯二甲酸乙二酯、聚碳酸酯、聚苯醚、聚胺甲酸酯、聚脲、丙烯腈-丁二烯-苯

乙 烯 (ABS)、聚 醯 胺 (PA)、聚 乳 酸 (PLA)、聚 醚 醚 酮 (PEEK)、聚 砜 (PSU)、聚 醚 砜 (PES)。聚 丙 烯 酸 酯、聚 甲 基 丙 烯 酸 酯 與 聚 甲 基 丙 烯 酸 甲 酯 (PMMA) 雖 然 也 可 作 為 聚 合 物，但 依 據 本 發 明 不 是 較 佳 的。

【0072】聚 合 物 組 分 的 選 擇 係 取 決 於 所 選 擇 的 環 氧 系 統。若 使 用 極 性 環 氧 化 物 (經 常 為 藉 由 醇 類 與 環 氧 氯 丙 烷 的 反 應 製 造，例 如 由 雙 酚 A 與 環 氧 氯 丙 烷 所 形 成 之 反 應 產 物)，則 特 別 以 極 性 的 聚 合 物 為 較 佳 的。此 種 聚 合 物 包 括：彈 性 體 如 丙 烯 腈 - 丁 二 烯 橡 膠，還 有 熱 塑 性 塑 料 如 聚 環 氧 乙 烷、聚 對 苯 二 甲 酸 乙 二 酯、聚 碳 酸 酯、聚 苯 醚、聚 胺 甲 酸 酯、聚 脲、聚 醯 胺 (PA)、聚 乳 酸 (PLA)、聚 醚 醚 酮 (PEEK)、聚 砜 (PSU) 與 聚 醚 砜 (PES)。

【0073】對 於 例 如 雙 環 戊 二 烯 二 環 氧 化 物 之 非 極 性 的 環 氧 化 物 來 說，非 極 性 的 聚 合 物 為 較 佳 的。此 種 聚 合 物 例 如 為：聚 苯 乙 烯、具 有 由 不 飽 和 或 部 分 氫 化 或 完 全 氫 化 之 聚 二 烯 嵌 段 (聚 丁 二 烯、聚 異 戊 二 烯、聚 (異) 丁 烯、由 它 們 與 其 它 熟 習 本 技 藝 者 所 熟 知 的 彈 性 體 嵌 段 所 形 成 之 共 聚 物) 所 形 成 之 彈 性 體 嵌 段 的 苯 乙 烯 嵌 段 共 聚 物、或 熱 塑 性 聚 烯 烴、氟 聚 合 物 及 / 或 聚 矽 氧。

【0074】為 了 得 到 具 有 特 別 高 的 環 氧 含 量 之 膠 帶，特 別 適 合 所 有 非 固 有 壓 敏 黏 著 性 的，也 就 是 在 室 溫 下 不 滿 足 Dahlquist 準 則 (參 照 J. Adhesion, 1991, Vol. 34, 第 189 ~ 200 頁 或 是 C. A. Dahlquist : Tack, adhesion, fundamentals and practice, McLaren and Sons Ltd., London, 1966) 的 聚 合 物。這 點 對 於 聚 合 物 組 分 以 及 由 聚

合物與增黏樹脂(如果使用的話)所構成之混合物都成立。

【0075】對於極高的黏著強度來說特佳的聚合物為聚醯胺、聚胺甲酸酯與聚脲、聚醚醚酮(PEEK)、聚砜(PSU)與聚醚砜(PES)。

【0076】若使用聚胺甲酸酯，對於在未固化的狀態之良好的黏著力來說，已證實當聚胺甲酸酯為部分結晶且在DSC測量中具有對應於至少5J/g，較佳為20J/g，特佳為40J/g之熔化焓之熔點吸熱峰或結晶放熱峰時為特佳的。

【0077】聚合物混合物之聚合物，舉些例子來說可為線形、分支、星型或接枝的結構，並形成為均聚物、隨機共聚物、交替共聚物或嵌段共聚物。術語「隨機共聚物」在本發明中不僅包括在共聚物中於聚合時所使用的共聚單體係純粹隨機地嵌入之共聚物，還包括在共聚單體組成物中有梯度及/或在聚合物鏈中有單一單體物種之局部集中的共聚物。各聚合物嵌段可形成為共聚物嵌段(隨機或交替)。

【0078】對於本發明可使用增黏樹脂，但對於本發明之黏著劑來說增黏劑為非必要的。黏著劑沒有添加增黏樹脂還是達到了期望的壓敏黏著性。

【0079】若使用了增黏樹脂，則此增黏樹脂適合為如熟習本技藝者從例如Satas所熟知的增黏樹脂。其中壓敏黏著劑可包含至少一種較佳為至少部分氫化之增黏樹脂，例如帶有彈性體組分之增黏樹脂或是(若使用由硬質與軟質嵌段所組成之共聚物)主要與軟質嵌段相容之增黏

樹脂(軟樹脂)。

【0080】相應的增黏樹脂可具有依據環球法測量大於25°C之軟化溫度以及額外的至少一種具有小於20°C之軟化溫度的增黏樹脂。透過這樣，可以在需要的情形，一方面微調黏著行為，另一方面微調在黏著基底上的流動行為。

【0081】對於更多非極性的彈性體來說，作為壓敏黏著劑中的樹脂可為基於松香與松香衍生物之部分氫化或完全氫化之樹脂、雙環戊二烯之氫化聚合產物、基於C₅、C₅/C₉或C₉單體流之部分氫化、選擇性氫化或完全氫化之烴樹脂、基於α-蒎烯及/或β-蒎烯及/或δ-寧烯及/或Δ³-薹烯之聚萜烯樹脂、較佳為純的C₈與C₉芳烴之氫化聚合產物。上述增黏樹脂可單獨使用也可混合使用。

【0082】其中無論是在室溫下為固態或液態之樹脂都可使用。為了確保高老化穩定性與UV穩定性，較佳為具有至少90%，較佳為至少95%之氫化度的氫化樹脂。

【0083】作為填料可使用例如白堊、高嶺土與矽酸鹽。合適的搖變性填料有氣溶膠與Soccal白堊。所使用的量係選擇成讓固化所需的UV輻射還能夠深地透進黏結中。

【0084】作為其它添加劑，典型上可使用：

- 塑化劑，例如軟化油或低分子量液態聚合物，例如低分子量聚丁烯，基於壓敏黏著劑的總重量，較佳比例為0.2至5重量%

- 一級抗氧化劑，例如位阻酚，

基於壓敏黏著劑的總重量，較佳比例為0.2至1重量%

- 二級抗氧化劑，例如亞磷酸酯或硫醚，

基於壓敏黏著劑的總重量，較佳比例為0.2至1重量%

- 加工穩定劑，例如碳自由基捕捉劑，

基於壓敏黏著劑的總重量，較佳比例為0.2至1重量%

- 加工助劑，

基於壓敏黏著劑的總重量，較佳比例為0.2至1重量%

- 末端嵌段強化樹脂，

基於壓敏黏著劑的總重量，較佳比例為0.2至10重量%，
以及

視需要的其它較佳為彈性體性質之聚合物；相應地可使用之彈性體特別包含基於純烴類之彈性體，例如不飽和聚二烯，如天然或合成產生的聚異戊二烯或聚丁二烯，化學上實質飽和之彈性體，例如飽和的乙烯-丙烯共聚物、 α -烯烴共聚物；聚異丁烯、丁基橡膠、乙烯-丙烯橡膠、以及化學官能化之烴類，例如含鹵素的、含丙烯酸酯的、含烯丙基或含乙烯基醚的聚烯烴，基於壓敏黏著劑的總重量，較佳比例為0.2至10重量%。

【0085】輻射活化聚合型組成物依據本發明包含任選的0.1至200重量份之至少一種添加劑D，特別是50至150重量份，較佳為10至100重量份。

【0086】本發明另一客體係關於一種藉由依據本發明之膠帶來接合兩個構件之方法，其中係將膠帶施用於第一構件上，接下來照射適當波長之輻射來活化聚合並放上第二構件，其中用於兩構件的最終接合的之聚合係以

暗反應的形式，特別是沒有額外從外部輸入熱能地進行。

【0087】依據本發明之方法也能黏合UV光實質上不可穿透之基材，因為依據本發明之膠帶在藉由例如UV或其它高能量輻射活化後即使接下來遠離輻射後還是會繼續反應，也就是顯示暗反應。只要沒有需要對膠帶照射輻射直到其最終完全固化，即使是UV光或其它輻射源無法穿透之材料也能將其黏合在一起。因此，依據本發明之方法的一較佳實施形態的特徵為：構件在1cm之材料厚度具有小於1%之UV透射率，特別是接近0%。

【0088】本發明之另一客體為依據本發明之膠帶的之用途，其係用於兩個構件之接合，特別是兩個在1cm之材料厚度具有小於1%之UV透射率之構件。

【0089】依據本發明之膠帶能使用於各種領域。舉例來說有在汽車領域之用途，例如定點固定之黏合，如用於將感應器或後照鏡安裝在玻璃板上。此外還有在電子領域之用途，例如可在可攜式裝置如行動電話或平板電腦黏合。依據本發明之膠帶還可使用於其它領域之定點固定之黏合，例如用於抽油煙機上的螢幕、樓梯扶手或是在複合結構物中。

【0090】以下基於實施例進一步討論本發明。

[實施例]

[測量方法]

【0091】黏度：

流體塗布材料之流動性係透過動態黏度評定。動態黏度於此係以具標準幾何之圓筒型旋轉黏度計依照

DIN 53019-1(2008-09)測定。黏度係於25°C量測溫度與 1 s^{-1} 的剪切速度測定。作為流體係指具有小於 $500 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 之黏度的物質。

【0092】分子量：

數量平均分子量 M_n 與重量平均分子量 M_w 之分子量測定係以凝膠滲透層析法(GPC)進行。作為沖提液係使用含0.1體積%三氟乙酸的THF(四氫呋喃)。量測係在25°C進行。作為保護管柱，使用PSS-SDV， 5μ ， $10^3 \text{ \AA}$ ，ID $8.0 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 。用於分離係使用管柱PSS-SDV， 5μ ， 10^3 與 10^5 及 10^6 ，ID均為 $8.0 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$ 。樣本濃度為 4 g/l ，流量為每分鐘 1.0 ml 。其係相對於聚苯乙烯標準品測量。

【0093】黏著力：

對鋼材的黏著力係如ISO 29862:2007(方法3)於23°C與50%的相對濕度下以 300 mm/min 的撕除速度與 180° 的撕除角度測定。作為強化膜使用厚度 $36 \mu\text{m}$ 之經蝕刻PET膜，可得自如Coveme公司(義大利)。其中 2 cm 寬的測試條之黏合係藉由輥壓機以 4 kg 在23°C之溫度下完成。膠帶係在施用後立即撕除。量測值(以 N/cm 計)係取三次獨立測量的平均值。

【0094】黏著強度：

作為達成的黏著的品質之特徵大小，測定不同的膠帶依據本發明之方法製作出的複合體之黏著強度。為此，以動態拉伸剪切測試依據DIN-EN 1465在23°C與50%的相對濕度下用 10 mm/min 的測試速度定量測定黏著強度(結果以 $\text{N/mm}^2 = \text{MPa}$ 計)。作為測試棒使用由鋼材所構成者

，其在黏貼前以丙酮清潔過。膠帶的層厚均符合後述說明。所列數值為三次測量的平均值。固化反應係於黏著第二鋼基材前以UV光活化(劑量： $>80\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，燈具類型：未摻雜的汞燈)。測量於活化24h後進行。

【0095】黏貼時效：

黏貼時效係透過改變黏著強度來測定。為此，準備如上述在「黏著強度」段落之測試基材，並將膠帶黏貼在第一基材上。照射輻射後，改變到接合第二基材之時間。黏貼時效一時間，於該時間，測量的黏著強度低於照射輻射後直接黏貼基材的黏著強度之90%。接合所需的時間約30秒，並從中扣除。

【0096】使用原料

Desmomelt 530	主要為線形之羥基聚胺甲酸酯。Desmomelt 530為Covestro公司的極低熱塑性之高度結晶的彈性聚胺甲酸酯。以DSC測量的熔化焓為 54.7J/g 。
Oppanol B 150 聚丙烯酸酯 1	BASF之聚異丁烯(PIB), $M_n=425,000\text{g/mol}$ 由丙烯酸2-羥乙酯、丙烯酸2-乙基己酯、與C17-丙烯酸酯所構成之壓敏黏著性丙烯酸酯共聚物, $M_n = 884000\text{g/mol}$
Araldite ECN 1299	Huntsman公司之固態甲酚酚醛環氧樹脂, 軟化溫度(DIN519219)為 $85\sim 100^\circ\text{C}$
Epon Resin 828	Momentive公司之雙官能雙酚A/環氧氯丙烷液態環氧樹脂, 每一當量環氧基的環氧樹脂重量為 $185\sim 92\text{g/eq}$ 。於 25°C 的黏度為 $12\sim 14\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。
Uvacure 1500	Dow公司之液態環脂族二環氧化物, 具有 -37°C 之熔點以及在 23°C 為 $0.25\text{Pa}\cdot\text{s}$ 之黏度。(3,4-環氧環己甲酸3,4-環氧環己甲酯, CAS:2386-87-0)
Irgacure PAG 290	BASF公司之陽離子光起始劑。其相對離子為肆(五氟苯基)硼酸根陰離子。
六氟銻酸三芳基鎗	Sigma-Aldrich公司之陽離子光起始劑(CAS:109037-75-4)。 該光起始劑在 320nm 至 360nm 之範圍具

有吸收最大值,係以碳酸 1,2-丙二酯之 50 重量 % 溶液的形式存在。
 六氟磷酸三芳基鎂 Sigma-Aldrich 公司之陽離子光起始劑 (CAS:109037-77-6)
 該光起始劑在 320nm 至 360nm 之範圍具有吸收最大值,係以碳酸 1,2-丙二酯之 50 重量 % 溶液的形式存在。

【0097】聚丙烯酸酯 1 之製備

在傳統用於自由基聚合之 2L 玻璃反應器中加入 40g 的 2-N-三級丁基丙烯醯胺、240g 的丙烯酸 2-乙基己酯、120g 的 C17 丙烯酸酯 (具 C3、C4 鏈段之三重支化鏈, BASF SE)、133g 的石油醚 69/95 與 133g 的丙酮。於攪拌下將氮氣通入反應溶液 45 分鐘後,將反應器加熱至 58°C 並加入 0.2g 的 Vazo 67 (DuPont 公司)。接下來,將外部加熱浴加熱至 75°C,並在此外部溫度下持續進行反應。在 1h 的反應時間後再加入 50g 的甲苯。於 2.5h 後以 100g 的丙酮稀釋。4h 的反應時間後再次加入 0.2g 的 Vazo 67。7h 的聚合時間後以 100g 的石油醚 60/95 稀釋,22h 小時後以 100g 的丙酮稀釋。24h 的反應時間後終止聚合,將反應容器冷卻至室溫。分子量 M_n 為 884,000g/mol。

【0098】壓敏黏著劑之製備

壓敏黏著劑之製備係在實驗室中藉由將各聚合物在 23°C 溶於丁酮中來進行。接下來加入反應樹脂。接下來在攪拌下加入 UV 起始劑。

【0099】爲了製備黏著劑層,也就是無載體的 (壓敏) 膠帶,將各種黏著劑由溶液藉由實驗室塗布裝置塗布於一般的裱紙 (矽化聚酯膜) 上並乾燥。黏著劑層厚度於乾燥後為 $100 \pm 10 \mu\text{m}$ 。乾燥的進行都是先在室溫 10 分鐘,

然後在實驗室乾燥箱中於105°C下10分鐘。經乾燥的黏著劑層都在乾燥後立刻於開放側積層上一第二裱紙(具更低離型力的矽化聚酯膜)。

【0100】由上述組分產生下列依據本發明之膠帶K1～K4，以及比較用膠帶V1至V4。其中膠帶V4係基於EP 1 518 912 A1製備，使用其中指出為較佳的聚酯1。其中EP 1 518 912 A1的實施例12所使用之聚酯係透過共聚25莫耳%的對苯二甲酸、25莫耳%的異酞酸、乙二醇、17.5莫耳%的新戊二醇、17.5莫耳%的雙酚A之乙二醇加成物與25莫耳%的四亞甲基醚二醇而得。

【0101】壓敏黏著劑之組成物、黏貼時效與黏著強度
下表概述膠帶的組成物及其黏貼時效與黏著強度，
其中數量數據為重量份：

		K1	K2	K3	K4	V1	V2	V3	V4
基質	Desmomet 530	20	20	20	20				
	Oppanol B 150					20			
	聚丙烯酸酯 1						20	20	
	聚酯 1								20
環氧樹脂									
	Epon Resin 828	40	40	40		40	40		80
	Araldite ECN 1299	40	40	40	40	40	40	40	
	Uvacure 1500				40			40	
起始劑	Irgacure PAG 290	1			1	1	1	1	
	六氟銻酸三芳基鎢		1						1
	六氟磷酸三芳基鎢			1					
評價	黏貼時效/分鐘	5	11	18	1	無止境	0	0	0
	黏著強度/MPa	6.2	4.5	2.7	5.6	<<1MPa	n.m.	n.m.	n.m.
	未固化黏著力(鋼材)/N/cm	6.1 (A)	5.9 (A)	6.7 (A)	4.3 (A)	(K)	(K)	(K)	3.6 (A)

* A：黏附破壞，K：內聚破壞；** n.m.不可測量，因為要接合第二基材的固化過快。

【0102】帶有黏著劑 K1 ~ K2 的依據本發明之膠帶在以 UV 光活化後具有 5 分鐘以上的黏貼時效。相對於此，沒有聚胺甲酸酯組分(以聚異丁烯替代)之差不多的黏著劑 V1 具有無止境的黏貼時效，因為其沒有產生固化。可能是因為非常極性的光起始劑鹽不能充分地溶於因 PiB 而極為非極性的基質中，使其沒有產生足夠的固化。此外，該黏著劑由於 PiB 與環氧化物之大幅的極性差而為非均質的。

【0103】相較於 K1，V2 含有聚丙烯酸酯來替代聚胺甲酸酯。在此情形固化快到於數秒後就已在表面成膜，而不再能接合兩個基材(沒有黏貼時效)。

【0104】壓敏黏著劑 V4(基於 EP 1 518 912 A1 的實施例 12 與 13)雖然有與 K1 差不多的組成物(20%成膜劑、80%環氧化物組分)，但使用聚酯作為成膜劑。但 V4 顯示沒有黏貼時效。且其雖然使用光起始劑，但其固化動力學明顯比 K1 中使用的肆(五氟苯基)硼酸鹽的光起始劑慢。

【0105】比較 K1、K2、K3 與 K4，很明顯與依據本發明之成膜劑組合的所有起始劑都達到足夠長的黏貼時效。在此比較中，K1 達到明顯更高的黏著強度，因為其明顯產生了更佳的固化。由於至少 K1 至 K3 僅在起始劑不同，因此顯示帶有肆(五氟苯基)硼酸根陰離子的光起始劑特別適合與依據本發明之成膜劑組分 A 組合。

【0106】環狀環氧化物 3,4-環氧環己甲酸 3,4-環氧環己甲酯因其高反應性而特別適用於陽離子固化。K3 包含 40 份此種環氧化物。雖然使用具有最快的相對離子之起始劑(PAG 290)，但此壓敏黏著劑在活化後還是有約大於 1 分鐘的黏貼時效(表中向下捨入)。相對於此，V3(以聚丙烯酸酯取代聚胺甲酸酯)沒有黏貼時效。

【符號說明】

無。

I636115

發明摘要

※ 申請案號：106110968

※ 申請日：106/03/31

※IPC 分類：C09J 7/20 (2018.01)
C09J 175/04 (2006.01)
C09J 163/00 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

具暗反應之輻射活化型壓敏膠帶及其用途

【中文】

本發明係關於一種壓敏黏著性膠帶，其係包含或是由一輻射活化聚合型組成物所構成，該組成物係包含或是由以下組分所構成：

- A 5至60重量份的至少一種成膜劑組分；
- B 40至95重量份的至少一種環氧化物組分；
- C 0.1至10重量份的至少一種光起始劑，以及
- D 任選的0.1至200重量份的至少一種添加劑，

以上均為基於輻射活化聚合型組成物，其中組分A與B合計100重量份，

其特徵為：該成膜劑組分A包含或是由至少一種聚胺甲酸酯聚合物所構成。本發明還關於一種藉由此種膠帶以及其用途來接合兩個構件之方法。

【英文】

無。

【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. 一種壓敏黏著性膠帶，其係包含一輻射活化聚合型組成物，該輻射活化聚合型組成物係包含以下組分：
 - A 5至60重量份的至少一種成膜劑組分；
 - B 40至95重量份的至少一種環氧化物組分；
 - C 0.1至10重量份的至少一種光起始劑，以及
 - D 任選的0.1至200重量份的至少一種添加劑，以上均為基於該輻射活化聚合型組成物，其中組分A與B合計為100重量份，
其特徵為：
該成膜劑組分A係包含至少一種聚胺甲酸酯聚合物。
2. 如請求項1之膠帶，其中該成膜劑組分A的聚胺甲酸酯聚合物，透過以聚苯乙烯作為標準品之GPC測定，具有至少40,000g/mol之重量平均分子量 M_w 。
3. 如請求項1或2之膠帶，其中該成膜劑組分A的聚胺甲酸酯聚合物為一線形聚胺甲酸酯聚合物。
4. 如請求項1或2之膠帶，其中該成膜劑組分A的聚胺甲酸酯聚合物為一OH-官能化之聚胺甲酸酯聚合物。
5. 如請求項1或2之膠帶，其中該環氧化物組分B，基於環氧化物組分B，包含至少10重量%的於25°C為液態之環氧樹脂。
6. 如請求項1或2之膠帶，其中該環氧化物組分B，基於環氧化物組分B，包含最高60重量%的環氧環己基系環氧樹脂。

- 7.如請求項1或2之膠帶，其中該環氧化物組分B基於環氧基的平均官能度為至少1.5至6.0。
- 8.如請求項1或2之膠帶，其中該環氧化物組分B包含至少兩種不同的環氧樹脂B1與B2，其中
 - a.第一環氧樹脂B1，依據DIN 53019-1(2008-09)在25°C的測量溫度與剪切速度 $1 \times s^{-1}$ 下測量，於25°C具有小於500 Pa*s之動態黏度，及
 - b.其中第二環氧樹脂B2具有至少45°C之軟化溫度，或者，依據DIN 53019-1(2008-09)在25°C的測量溫度與剪切速度 $1 \times s^{-1}$ 下測量，於25°C具有至少1000Pa*s之動態黏度，其中基於環氧樹脂組分B，該第一環氧樹脂B1的比例為10至90重量%，第二環氧樹脂B2的比例為10至90重量%。
- 9.如請求項1或2之膠帶，其中該光起始劑C包含一種化合物，該化合物的陰離子為肆(五氟苯基)硼酸根離子。
- 10.如請求項9之膠帶，其中該光起始劑C係由該化合物所構成。
- 11.如請求項1之膠帶，其係由該輻射活化聚合型組成物所構成，其中該輻射活化聚合型組成物係由該組分A至D所構成，該成膜劑組分A係由該至少一種聚胺甲酸酯聚合物所構成。
- 12.如請求項1或2之膠帶，其中該輻射活化聚合型組成物在輻射活化後顯示暗反應，並在曝曬UV光後具有至少一分鐘的黏貼時效(open time)。

- 13.如請求項12之膠帶，其中暗反應在25°C的溫度下於24小時後結束。
- 14.如請求項1或2之膠帶，其中該膠帶包含至少一層載體層。
- 15.一種藉由如請求項1至14中任一項之膠帶接合兩構件之方法，其特徵為：將膠帶施用於第一構件上，接下來照射適當波長之輻射以活化聚合並放上第二構件，其中使兩個構件最終接合之聚合係以暗反應的形式。
- 16.如請求項15之方法，其中使兩個構件最終接合之聚合係以暗反應的形式，在沒有額外從外部輸入熱能的方式進行。
- 17.如請求項15之方法，其中該等構件於1cm的材料厚度具有小於1%的UV透射率。
- 18.一種如請求項1至14中任一項之膠帶之用途，其係用於接合兩個構件，該兩個構件係兩個在1cm之材料厚度具有小於1%之UV透射率之構件。