

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文) ID：

1. 史蒂芬索爾納 / ZOELLNER, STEPHAN
2. 凱布蘭德斯 / BRANDES, KAY
3. 史凡韓森 / HANSEN, SVEN
4. 艾絲達方波塞爾 / POSSEL, ESTHER VON

國 籍：(中文/英文)

1. ~4. 德國
Germany

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：

德國 2007/4/5 10 2007 016 950.9

☐ 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。

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文) ID：

1. 史蒂芬索爾納 / ZOELLNER, STEPHAN
2. 凱布蘭德斯 / BRANDES, KAY
3. 史凡韓森 / HANSEN, SVEN
4. 艾絲達方波塞爾 / POSSEL, ESTHER VON

國 籍：(中文/英文)

1. ~4. 德國
Germany

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：

德國 2007/4/5 10 2007 016 950.9

☐ 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】

本發明係一種使聚丙烯酸酯熱交聯的方法、一種使熱交聯加速之熱交聯劑-加速劑系統、以及製造這種熱交聯聚丙烯酸酯的方法。

【先前技術】

在工業上聚丙烯酸酯被廣泛應用於黏合劑、膠黏劑、以及熱壓黏合劑的製作，原因是聚丙烯酸酯能夠滿足這個應用領域對於黏合性能不斷升高的要求。

膠黏劑除了必須具有很好的黏性(附著力)外，還必須具有很好的抗剪強度。此外，膠黏劑還必須具備很好的可加工性，尤其是必須很方便就可以被塗在載體材料上。由於聚丙烯酸酯具有很高的分子量、很高的極性、以及能夠有效的交聯，因此能夠滿足上述要求。此外聚丙烯酸酯還具有透明及很好的耐氣候性的優點。

在塗上聚丙烯酸酯溶液或彌散液作為膠黏劑、黏彈性載體、或是熱壓黏合劑使用時，所需的熱交聯處理係屬於已知技術。這一類技術通常是將熱交聯劑(例如多官能基異氰酸酯、金屬螯合物、或多官能基環氧化物)添加到配備有官能基的聚丙烯酸酯溶液中，然後利用刮板或刮刀將聚丙烯酸酯溶液塗在基材的表面上，並使其乾燥。這樣稀釋劑(一種有機溶劑或水--如果是彌散液的話)就會被蒸發，同時聚丙烯酸酯會被交聯。交聯對於塗層是非常重要的，因為

經由交聯可以使塗層獲得足夠的黏滯性及熱抗剪強度。如果沒有交聯，塗層就會太軟，因此只要承受很小的負荷就會滲開。要得到好的塗層效果，一定要注意(膠黏劑的)使用期(可加工時間，也就是系統處於可加工狀態的時間)，不同的交聯系統的使用期可能會有很大的差異。如果使用期太短，則交聯劑在聚丙烯酸酯溶液中就已經反應完畢，也就是溶液已經交聯(凝膠化)，而無法用來塗覆。

尤其是基於環保原因，膠黏劑的製造技術被不斷的改善。此外，由於環保法規愈來愈嚴，加上溶劑的價格不斷提高，因此業界一直致力於盡可能減少在製造聚合物的過程中的溶劑使用量。因此以使用不需溶劑之塗覆技術的熔化法(也稱為熱熔法或高溫熔化法)製造聚合物(尤其是膠黏劑)在工業界中的重要性日益提高。這種熔化法處理的是可熔化的聚合物胚料，也就是在高溫時會轉變成可流動狀態而不會分解的聚合物胚料。這種胚料在熔化狀態下很容易被加工。經過進一步的發展，這個製程甚至可以用溶劑量很低或無溶劑的方式完成製造工作。

高溫熔化技術的引進導致對於黏著胚料的要求愈來愈高。尤其是針對如何改善前面提及之可熔化的聚丙烯酸酯胚料(也稱為"聚丙烯酸酯熱熔物"或"丙烯酸酯熱熔物")進行了許多研究及試驗。雖然熱交聯有許多優點，但是到目前為止，熱交聯在以熔化液產生的聚丙烯酸酯胚料進行塗覆的應用並不普遍。

到目前爲止，主要是以輻射化學法(紫外線照射，ESH照射)使丙烯酸酯熱熔物交聯。但是這種方法有很多缺點：

- 使用紫外射輻射交聯，只有紫外線透明層(可以讓紫外線通過的層)可以交聯；

- 使用電子射輻射交聯(電子輻射交聯或電子輻射硬化，簡稱爲"ESH")，電子輻射僅能滲入到有限的深度，這個滲入深度是由被照射之材料的密度及加速器電壓決定；

- 使用以上兩種方法交聯時，交聯後的層會具有交聯輪廓，使黏著層的交聯不均勻。

黏著層的厚度必須相當薄，以便能夠獲得交聯良好的層。雖然可透射厚度會隨材料的密度、加速器電壓(ESH)、以及有效波長(紫外線)等因素改變，但無論如何可透射厚度都是相當有限，因此並不是任意厚度的層都可以被交聯，而且交聯的均勻性也不好。

現有技術也有若干種使丙烯酸酯熱熔物熱交聯的方法。這些方法都是在塗覆之前將交聯劑添加到丙烯酸酯熱熔物中，然後被成形及捲成團。

歐洲專利 EP 0 752 435 A1 提出一種使含有 NCO 反應基的丙烯酸酯熱熔物直接熱交聯的方法。這種方法使用的不含阻塞劑的異氰酸酯(尤其是空間位阻及二聚化的異氰酸酯)需要非常激烈的交聯條件，因此在實際應用上仍有技術上的問題必須被解決。歐洲專利 EP 0 752 435 A1 描述的操作方式所使用的交聯條件會產生快速而且相當深入的交

聯，因此胚料的處理，尤其是要將胚料塗在載體材料上，是一件相當困難的事。這種方法的另外一個缺點是無法產生很均勻的黏著層，因此無法符合製造膠帶的要求。

使用阻塞的異氰酸酯係屬於現有技術。這種方法的缺點是會釋放出會對黏著特性造成不良影響的阻塞基。美國專利 US 4524104A 提出的丙烯酸酯熔化膠黏劑就是一個例子。這種丙烯酸酯熔化膠黏劑能夠與異異氰酸酯以環或其鹽類為催化劑交聯。這種方法所使用的催化劑及反應形成的 HCN、酚、己內醯胺、或是其他類似產物都會對產品特性造成影響。另外一個缺點是為了解出反應基，這種方法通常需要使用很激烈的反應條件。到目前為止這種方法還沒有值得一提的應用方式，而且看起來也不具有吸引力。

德國專利 DE 10 2004 044 086 A1 提出一種使丙烯酸酯熱熔物熱交聯的方法，這種方法是將一種在添加熱反應交聯劑後對化合反應、輸送、以及塗覆會有足夠的加工時間之不含溶劑的官能化丙烯酸酯共聚物以滾壓法塗在由另外一種材料構成的軌道狀塗層上，尤其是塗在軌道狀的載體材料或黏著胚料層上，然後在溫和的條件下進行交聯，直到達到製造膠帶所需的黏性為止。這種方法的缺點是交聯劑（異氰酸酯）的反應性會決定可加工時間的長短及交聯率。在加入異氰酸酯作為交聯劑時，由於一部分異氰酸酯在加入時就已經發生反應，因此有些系統的非凝膠時間（可加工時間）可能會變得很短，因而沒有足夠的時間將含有高

比例之官能基(例如羥基或碳酸)的胚料塗在載體材料上。因此可能產生具有不規則條紋之不均勻塗層。另外一個問題是這種方法能夠達到的交聯率會受到一定的限制。如果希望經由加入較多的交聯劑而達到較高的交聯率，則以多官能基異氰酸酯作為交聯劑是不利的。因為在這種情況下，胚料會過快反應(可加工時間變得很短)，因此只能以很快的速度進行塗覆，因而使產生不均勻塗層的可能性升高。

德國專利 DE 100 08 841 A1 提出一種由含有四丁氧羰基-(BOC-)保護基、陽離子光致起動劑、以及雙官能基異氰酸酯及/或雙官能基環氧化物之聚合混合物經熱交聯產生的聚丙烯酸酯。此外，這個德國專利還提出一種製造交聯的聚丙烯酸酯的方法，這種方法是先加入四丁氧羰基保護基以保護要交聯的聚合物，然後是在去除保護後才以熱處理使去除保護的聚丙烯酸酯交聯。加入保護基的目的是防止因為初期加工階段所使用的高溫(例如熱熔化過程的高溫)導致交聯反應過早發生。除了防止交聯反應過早發生外，加入保護基也可以防止要加工之聚合物的未受保護的官能基(尤其是羥基)受到與交聯反應存在競爭關係的其他反應的攻擊。這種方法的缺點是在塗覆後，必須照射紫外線使反應基釋出。因此這種熱交聯也會有前面提及的以輻射法(照射紫外線)產生交聯的缺點。另外一個缺點是會釋出具有可燃性的異丁烷。

歐洲專利 EP 1 317 499 A 經由紫外線引起的環氧化物交聯使聚丙烯酸酯交聯的方法，在進行環氧化物交聯時，聚丙烯酸酯會在聚合過程中與相關的基被官能基化。這種方法的優點是所產生之交聯的聚丙烯酸酯的抗剪強度大於傳統交聯機制（尤其是電子輻射交聯）所能達到的抗剪強度。這種方法是以雙官能基或多官能基含氧化合物，尤其是雙官能基或多官能基環氧化物或乙醇，作為官能基化的聚丙烯酸酯（尤其是官能基化的丙烯酸酯熔化膠黏劑）的交聯反應物。但由於這種方法是利用紫外線引起交聯反應，因此也會有前面提及的缺點。

到目前為止，聚丙烯酸酯胚料（尤其是聚丙烯酸酯熔化膠黏劑）仍然很難與多官能基環氧化物交聯，因此這種交聯方式無法被應用在工業化生產中。

【發明內容】

本發明的目的是提出一種將從熔融液加工而得之聚丙烯酸酯胚料（“聚丙烯酸酯熱熔物”）熱交聯的方法，這種方法需能夠提供足夠的可加工時間（使用期），尤其是要能夠提供比已知的聚丙烯酸酯熱熔物的熱交聯系統更長的可加工時間。此外，本發明的方法還要能夠不使用事後必須以光化性照射或其他方法去除的保護基。此外，本發明的方法還要能夠按照需要調整聚丙烯酸酯胚料的交聯率，而且調整交聯率不會對本發明之製程的優點造成不利影響。為了簡化起見，以下有時會將“聚丙烯酸酯胚料”簡稱為“聚丙

烯酸酯”。未交聯的聚丙烯酸酯胚料也稱為“聚合產物”，交聯的聚丙烯酸酯胚料則稱為“聚合物”。

一個另人訝異的發現是一種交聯劑-加速劑系統能夠為達到上述目的提供非常好的解決方案，這種交聯劑-加速劑系統（“交聯系統”）具有至少一種含環氧基的物質作為交聯劑，以及至少一種在低於要交聯之聚丙烯酸酯的熔化溫度的溫度下對於利用含環氧基之化合物進行的交聯反應具有加速作用的物質作為加速劑。所謂具有加速作用的物質是在指交聯反應期間，如果沒有加速劑存在，在所選定的反應參數（尤其是在低於聚丙烯酸酯之熔化溫度的溫度下）下，能夠以不會使反應速度變慢（或只是稍為變慢）的方式支持交聯反應的物質。加速劑的作用是能夠大幅改善交聯反應的反應動力。根據本發明，加速劑可以是經由催或是加入反應過程的方式達到改善反應動力的目的。

要交聯的聚丙烯酸酯含有能夠與環氧基產生聯結反應（尤其是加成反應或置換反應）的官能基。

在沒有適當之加速劑的情況下，環氧化物要加熱才會發生反應，而且是在長時間輸入熱能後才會開始反應。常見的加速劑（例如 ZnCl_2 ）雖然能夠改善環氧化物在熔化溫度範圍內的反應能力，但是如果沒有從外界輸入熱能（例如從室溫輸入的熱能），即使有加速劑存在，環氧化物也是會失去反應能力，因而使交聯反應中斷，也就是說這種加速劑在給定的溫度下不再具有前面提及的加速反應的能力。如果

以熱熔物的形式被加工的聚丙烯酸酯是在很短的時間內(數分鐘)被塗覆上去，然後又在沒有繼續輸入熱能的情況下快速冷卻至室溫或儲存溫度，這將會產生很大的問題。如果不能引發進一步的交聯反應，就無法達到很高的交聯率，這可能會導致聚丙烯酸酯在許多應用領域(尤其是作為黏著胚料)中的黏滯性不足。

如果太早將含有僅在熱處理的情況下才有作用的交聯系統(例如環氧化物交聯劑及 ZnCl_2)加到聚丙烯酸酯系統中，則無法對胚料進行均勻的加工，尤其是無法均勻的化合及塗覆，因為在這種情況下胚料會太早被過度交聯或甚至凝膠化(“不受控制”的交聯)。

因此過去對熟習該項技術者而言，改用熱熔物系統的理由並不充足。

直到本發明將前面提及的成分組合在一起而提出的熱交聯方法出現後，在對熔化的聚丙烯酸酯熱熔胚料進行加工時，才不會出現不受控制的反應(胚料凝膠化)，而且有足夠的可加工時間(使用期)可以將胚料塗覆成塗層或是塗在載體上，並獲得均勻且沒有氣泡的塗覆效果。此外，這種交聯劑-加速劑系統還可以在加工結束後(尤其是在塗覆成塗層或是塗在載體上之後)，在輸入的熱能遠小於將聚丙烯酸酯熔化所需之熱能的情況下，也就是在冷卻後，使聚丙烯酸酯繼續交聯，而且不需要進行光化性照射。

尤其是這種交聯劑-加速劑系統能夠使聚丙烯酸酯可

以在沒有從外界繼續輸入熱能的情況下繼續交聯，尤其是在冷卻至室溫 ($R T = 20^{\circ}C$) 或冷卻至接近室溫後繼續交聯。尤其是這個階段的交聯可以不用加熱，也不會使交聯反應停止。

因此本發明主要申請專利項目的內容是：一種使聚丙烯酸酯熱交聯的交聯劑-加速劑系統，具有至少一種含環氧基的物質(交聯劑)，以及至少一種在低於聚丙烯酸酯之熔化溫度的溫度(尤其是室溫)下對聯結反應具有加速作用的物質(加速劑)，特別是多官能基胺。最好是在有能夠與環氧基產生聯結反應(尤其是加成反應或置換反應)的官能基存在的情況下加入交聯劑-加速劑系統。最好能夠使具有官能基的構造單元與具有環氧基的構造單元產生聯結，尤其是使具有官能基的聚合物構造單元經由作為聯結橋的具有環氧基的物質交聯。

此外，本發明還包括一種使聚丙烯酸酯交聯的方法，這種方法是經由本發明的交聯劑-加速劑系統進行交聯；本發明提出的方法尤其是一種經由本發明的交聯劑-加速劑系統將從熔融液加工而得之聚丙烯酸酯胚料熱交聯的方法。

在以下關於本發明之方法的說明中若有提及交聯劑-加速劑系統之有利的實施方式，例如交聯劑-加速劑系統的成分，則這些實施方式(不論是否與本發明之方法的說明或申請專利事項有直接關係)亦適用於本發明之交聯劑-加速

劑系統。

含環氧基的物質主要是指多官能基環氧化物，也就是具有至少兩個官能基的環氧化物，且環氧化物之具有官能基的構造單元是以間接方式聯結在一起。

本發明之方法的令人訝異的優點是能夠提供聚丙烯酸酯穩定的交聯過程，而且可以在很大程度上使交聯率及反應性(反應動力)脫鉤，以便對交聯成果進行有效的控制。

本發明的方法是以有利的方式使聚丙烯酸酯熱交聯。聚丙烯酸酯(尤其是聚丙烯酸酯共聚物)來自於以丙烯酸酯及/或丙烯酸甲酯為主要成分的聚丙烯酸酯胚料(以下簡稱為"聚丙烯酸酯")，其中至少有一部分丙烯酸酯及/或丙烯酸甲酯含有官能基，而且這些官能基能夠以前面提及的方式與環氧基發生反應，尤其是與環氧基反應形成共價鍵。

交聯的聚丙烯酸酯可以被應用在所有在胚料中需要一定程度之黏滯性的應用領域。尤其適於應用在以聚丙烯酸酯為主要成分的黏彈性材料的方法。本發明之方法的一個特殊應用領域是黏著胚料(尤其是熱熔性黏著胚料)的熱交聯。

在使用本發明的方法時，一種有利的方式是在聚丙烯酸酯的熔融液中引發交聯，然後在聚丙烯酸酯仍處於可加工狀態時將聚丙烯酸酯冷卻，例如在聚丙烯酸酯可以均勻塗覆及/或很容易成形的時候將聚丙烯酸酯冷卻，尤其是對膠帶而言，能夠將聚丙烯酸酯塗覆均勻是很重要的，也就

是說在黏著胚料層不能有任何團塊、浸漬、或是其他類似情況出現。當然其他的應用領域也會要求要有均勻的聚丙烯酸酯。

在尚未交聯或是只有低度交聯時，聚丙烯酸酯具有可成形性或可塗覆性；在開始冷卻時，聚丙烯酸酯的交聯率較佳不應超過 10%、更佳不要超過 3%、或最好是不要超過 1%。交聯反應會持續到冷卻之後，一直到達到最終交聯率為止。

在本文中所謂的”冷卻”也包括停止加熱造成的被動冷卻。

執行本發明之方法的一種非常有利的形式是在有交聯劑(尤其是交聯劑-加速劑系統)存在的情況下，在聚丙烯酸酯的熔融液中(加熱)引發交聯，而且引發的時間點最好是在聚丙烯酸酯被進一步加工(尤其是塗覆或成形)之前一點點。這個過程通常是在加工反應器(化合器，例如擠壓機)中進行。然後將胚料從化合器中取出，然後按照需要進行進一步的加工及/或成形。在加工及/或成形期間或是之後，使聚丙烯酸酯冷卻，冷卻的方式可能是主動冷卻及/或停止加熱，如果聚丙烯酸酯的溫度不應降到室溫，必要時可能需要在主動冷卻後將聚丙烯酸酯加熱到一個低於加工溫度的溫度。

不論是要將聚丙烯酸酯塗覆在永久載體或臨時載體上，進一步加工及/或成形都是有利的。

本發明的一種有利的實施方式是在從加工反應器將聚丙烯酸酯取出之時或之後，將聚丙烯酸酯塗覆在一個永久載體或臨時載體上，同時在塗覆之時或之後將聚丙烯酸酯冷卻至室溫（或室溫附近的溫度），其中尤其在塗覆之後立刻冷卻為佳。

所謂在進一步加工”之前一點點”引發交聯是指，在交聯所需的成分（尤其是含環氧基物質及/或加速劑）中至少有一種成分被加到熱熔物（也就是熔液）中的時間應盡可能晚到可以充分利用在交聯率尚低的時候的可加工性，但是也要早到足以使聚合物胚料能夠具有良好的均勻性。

應選擇能夠使交聯反應在低於聚丙烯酸酯胚料之熔化溫度的溫度（尤其是室溫）下發生的交聯劑-加速劑系統。能夠在室溫下交聯的優點是不需另外輸入熱能，因此可以降低成本。

所謂“在室溫下交聯”是指在膠帶、黏彈性非黏膠材料、或是其他類似材料的儲存溫度下交聯，因此並非一定是 20℃。因此本發明的一個優點是即使儲存溫度因為氣候條件或溫度變動的關係而無法維持在 20℃，或是因為地區性的氣候因素使當地的室溫並非 20℃，本發明的方法仍然能夠在無需從外部輸入熱能的方式讓交聯反應進行下去。

本發明所使用之含環氧基的物質通常是多官能基環氧化物，這種環氧化物的每一個分子具有至少兩個環氧單元（也就是至少具有兩個官能基）。多官能基環氧化物可能是

芳香族化合物，也可能是脂肪族化合物。

當的多官能基環氧化物包括環氧氯丙烷的低聚物、多價醇(尤其是乙二醇、丙二醇、丁二醇、聚乙二醇、硫代雙乙醇、丙三醇、季戊四醇、山梨醇、聚乙烯醇、聚丙烯醇)的環氧醚、多價苯酚(尤其是間苯二酚、對苯二酚、二-(4-羥基苯)-甲烷、二-(4-羥基-3-甲基苯)-甲烷、二-(4-羥基-3,5-二溴苯)-甲烷、二-(4-羥基-3,5-二氟苯)-甲烷、1,1-二-(4-羥基苯)-乙烷、2,2-二-(4-羥基苯)-丙烷、2,2-二-(4-羥基-3-甲基苯)-丙烷、2,2-二-(4-羥基-3-氯苯)-丙烷、2,2-二-(4-羥基-3,5-二氯苯)-丙烷、2,2-三-(4-羥基-3,5-二氯苯)-丙烷、二-(4-羥基苯)-苯基甲烷二-(4-羥基苯)-苯基甲烷、二-(4-羥基苯)-二苯基甲烷、二-(4-羥基苯)-4'-甲基苯基甲烷、1,1-二-(4-羥基苯)-2,2,2-三氯乙烷、二-(4-羥基苯)-(4-氯苯)-甲烷、1,1-二-(4-羥基苯)-環己烷、二-(4-羥基苯)-環己烷甲烷、4,4'-二羥基二苯、2,2'-二羥基二苯、4,4'-二羥基二苯硫)的環氧醚及其羥乙基醚、苯酚-甲醛-縮聚產物(例如苯酚醇、苯酚醛樹脂)、含硫或氮的環氧化物(例如 N,N'-二環氧丙基苯胺、N,N'-二環氧丙基-4,4-雙氨基雙苯基甲烷)、以一般方法從不飽和醇的多重不飽和碳酸或單一不飽和碳酸酯製成的環氧化物、環氧丙基酯、由不飽和酸的環氧丙基酯經聚合或混合聚合而成的聚環氧丙基酯、以及從其他的酸化合物(三聚氰酸、二環氧丙基硫、環三甲基三磺酸或其衍生物)製成的聚環氧丙基酯。

適當的醚包括 1,4-丁二醇二環氧丙基醚、聚丙三醇-3-二環氧丙基醚、環己烷-二甲醇二環氧丙基醚、丙三醇-三環氧丙基醚、新戊基二醇二環氧丙基醚、季戊四醇四環氧丙基醚、1,6-己二醇二環氧丙基醚)、聚丙二醇二環氧丙基醚、三甲醇丙烷三環氧丙基醚、雙酚-A-二環氧丙基醚、以及雙酚-F-二環氧丙基醚。

最好是以胺(氮的置換產物；在以下的化學式中以 "R" 代表置換物，尤其是具有烷基及/或芳基及/或其他的有機基)作為加速劑，尤其是與聚丙烯酸酯的構造單元不會或是只有微弱反應的胺。

原則上一次胺(NRH_2)、二次胺(NR_2H)、以及三次胺都可以作為加速劑，當然具有多個一次及/或二次及/或三次氨基的胺也可以作為加速劑。但其中以三次胺最適合作為加速劑，例如三乙胺、三亞乙基二胺、苄基二甲胺、二甲基氨基-甲基苯酚、2,4,6-三-(N,N-二甲基氨基-甲基)-苯酚、N,N'-二(3-二甲基-氨基)尿素等都是三次胺的例子。

另外一種有利的方式是以多官能基胺作為加速劑，例如二胺、三胺、及/或四胺。

另外一種有利的方式是以比啉、咪唑(例如 2-甲基咪唑)、及/或 1,8-二-aza-雙環(5.4.0)十一-7 烯作為加速劑。此外，環脂肪聚胺也是很好的加速劑。

另外一種有利的例子為，二伸乙三胺、三伸乙四胺、三甲基六伸甲二胺。

另外一種有利的方式是以磷及/或磷化合物作為加速劑，例如三苯磷或三苯磷-四苯硼酸。

本發明之交聯成分含有至少一種聚丙烯酸酯。聚丙烯酸酯是一種聚合產物，可以經由自由基引發丙烯單體(也稱為甲基丙烯單體)及其他可共聚的單體經聚合反應而成。

最好是使用可以和環氧基交聯的聚丙烯酸酯。同時最好是使用可以和環氧基交聯的單體或共聚單體，尤其是具有酸基(尤其是羧基、硫酸基、磷酸基)及/或羥基及/或酸酐基及/或環氧基及/或氨基的單體，其中又以具有羧基的單體為最佳。一種特別有利的方式是聚丙烯酸酯含有聚合的丙烯酸及/或甲基丙烯酸。其他可以作為聚丙烯酸酯的共聚單體的單體包括含有最多 30 個碳原子的丙烯酸酯及/或丙烯酸甲酯、含有最多 20 個碳原子的碳酸的乙烯基酯、含有最多 20 個碳原子的芳乙烯、乙烯類不飽和腈、鹵素乙烯、含有 1 至 10 個碳原子的乙醇的乙烯醚、含有 2 至 8 個碳原子及此種單體的 1 或 2 個雙鍵或混合物的脂肪烴。

本發明的方法最好是使用含有下列析出物混合的聚丙烯酸酯：具有軟化作用的單體、具有能夠與環氧基發生反應(尤其是加成反應及置換反應)之官能基的單體、以及其他可聚合的聚合單體(尤其是具有硬化作用的單體)。調整各個單體所佔的比重，以改變聚合物的玻璃轉換溫度，即可影響要生產的聚丙烯酸酯(黏著胚料；熱壓黏著胚料，黏彈性非黏膠材料及其他類似材料)的特性。

純結晶系統中的結晶及液體在熔點 T_s 會達到熱平衡。反之非晶形系統或部分結晶系統的一個特性是會從較硬的非晶形相或部分結晶相轉換成較軟(從彈性狀態到黏稠狀態)的非晶形相或部分結晶相。在溫度到達玻璃點時，聚合系統之較長鏈段的布朗分子運動會“解凍”(或是冷卻“結凍”)。

從熔點 T_s (也稱為“熔化溫度”，以及僅定義純結晶系統的“聚合結晶”)過渡到玻璃轉換點 T_g (也稱為“玻璃轉換溫度”，“玻璃溫度”)可以視為是連續的，實際變化情況則視試體之部分結晶比例而定。

在本說明書中提及的玻璃點包括熔點在內，因此所謂玻璃轉換點(也稱為“玻璃轉換溫度”)是指相應之“熔化的”系統的熔點。玻璃轉換溫度是指以動態力學分析(DMA)在很小的頻率下測得的溫度。

為了產生具有所希望之玻璃轉換溫度的聚合物(例如黏著胚料或熱壓黏著胚料)，最好是按照 Fox 方程式(G1)(參見 T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1(1956) 123)決定單體混合物成分的數量關係，以獲得所希望的玻璃轉換溫度(T_g)。

$$\frac{1}{T_g} = \sum_n \frac{w_n}{T_{g,n}} \quad (G1)$$

其中 n 代表所使用之單體的序數， w_n 代表單體 n 所佔的比例(重量百分比)， $T_{g,n}$ 代表從單體 n 獲得之單聚物的玻璃轉換溫度(單位：K)。

最好是使用具有下列單體成分的聚丙烯酸酯：

a) 通式為 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)(\text{COOR}^{1'})$ 的丙烯酸酯及/或丙烯酸甲酯，其中 R^1 代表 H 或 CH_3 ， $\text{R}^{1'}$ 代表一個含有 4 至 14 個碳原子的烷基；

b) 具有能夠與環氧基反應之官能基的烯烴類不飽和單體；

c) 其他選擇性的丙烯酸及/或甲基丙烯酸及/或能夠與成分(a)共聚的烯烴類不飽和單體。

在將聚丙烯酸酯應用於膠黏劑之製造時，所選擇的成分(a)、(b)及(c)所佔的比例要能夠使聚合產物的玻璃溫度 $\leq 15^\circ\text{C}$ (以 DMA 在很小的頻率下測得的溫度)。

對於黏著胚料的製造，一種有利的方式是成分(a)的單體佔 45% 至 99% (重量百分比)，成分(b)的單體佔 1% 至 15% (重量百分比)，成分(c)的單體佔 0% 至 40% (重量百分比)。以上的比例是指佔“基本聚合物”之單體混合物的比例，也就是不包含任何加到製造完成之聚合物中的添加劑，例如樹脂。

在將聚丙烯酸酯應用於熱熔黏膠(一種要受熱才會產生黏性的材料)之製造時，所選擇的成分(a)、(b)及(c)所佔的比例要能夠使共聚物的玻璃溫度(T_g)介於 15°C 至 100°C 之間、介於 30°C 至 80°C 之間、或最好是介於 40°C 至 60°C 之間。成分(a)、(b)及(c)所佔的比例要能夠使玻璃溫度在上述範圍內。

黏彈性材料(例如兩面都帶有黏著層的材料)的玻璃溫度(T_g)應介於 -50°C 至 $+100^{\circ}\text{C}$ 之間、介於 -20°C 至 $+60^{\circ}\text{C}$ 之間、或最好是介於 0°C 至 40°C 之間。成分(a)、(b)及(c)所佔的比例要能夠使玻璃溫度在上述範圍內。

成分(a)的單體最好是具有軟化作用及/或未極化的單體。

最好是以丙烯酸單體作為成分(a)的單體，此種丙烯酸單體的丙烯酸酯及丙烯酸甲酯具有由 4 至 14 個碳原子、或最好是 4 至 9 個碳原子構成的烷基。以下是這一類丙烯酸單體的例子：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、丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸己酯、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、丙烯酸異丁酯、丙烯酸異辛酯、甲基丙烯酸異辛酯、以及這些單體的分支異構物，例如 2-乙基丙烯酸己酯、2-乙基甲基丙烯酸己酯。

成分(b)的單體最好是具有能夠與環氧基發生反應之官能基的烯烴類不飽和單體。

成分(b)的單體最好是具有以下的官能基：羥基、羧基、磺酸基、磷酸基、酸酐、環氧化物、胺。以下均為成分(b)的單體的例子：丙烯酸、甲基丙烯酸、亞甲基丁二酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、丁烯酸、烏頭酸、二甲基丙烯酸、 β -丙烯醯氧化丙酸、三氯丙烯酸、乙基酯酸、乙基磷酸、順丁烯二酸酐、羥基丙烯酸乙酯、羥基丙烯酸丙

酯、羥基甲基丙烯酸乙酯、甲基羥基丙烯酸丙酯、6-甲基羥基丙烯酸己酯、丙烯酸醇、丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯。

原則上能夠與成分(a)及/或成分(b)共聚、而且能夠用來調整所產生的黏著胚料的性質的所有乙烯類官能基化的化合物均可作為成分(c)。

以下是成分(c)的單體的例子：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、第二丙烯酸丁酯、第三丙烯酸丁酯、丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸苯酯、丙烯酸異茨酯、甲基丙烯酸異茨酯、丙烯酸第三丁基苯酯、甲基丙烯酸第三丁基苯酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸異癸酯、丙烯酸月桂酯、正十一基丙烯酸酯、硬酯丙烯酸酯、丙烯酸十三烷基酯、二十二烷基丙烯酸酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸環戊酯、丙烯酸苯氧基乙酯、甲基丙烯酸苯氧基乙酯、甲基丙烯酸 2-丁氧基乙酯、丙烯酸 2-丁氧基乙酯、丙烯酸 3,3,5-甲基環己酯、丙烯酸 3,5-二甲基金剛烷酯、甲基丙烯酸 4-異苯丙基-苯酯、丙烯酸氰基乙酯、甲基丙烯酸氰基乙酯、4-丙烯酸二苯酯、4-甲基丙烯酸二苯酯、2-萘丙烯酸酯、2-萘甲基丙烯酸酯、丙烯酸四氫糠酯、丙烯酸二乙氨基乙酯、二乙氨基甲基丙烯酸乙酯、二甲氨基丙烯酸乙酯、二甲氨基甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸 2-丁氧基乙酯、甲基丙烯酸 2-丁氧基乙酯、3-甲氧基丙烯酸甲酯、3-甲氧

基丙烯酸丁酯、丙烯酸苯氧基乙酯、甲基丙烯酸苯氧基乙酯、甲基丙烯酸 2-苯氧基乙酯、二甘醇甲基丙烯酸丁酯、乙二醇丙烯酸酯、乙二醇丙烯酸單甲酯、甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯 350、甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯 500、丙二醇甲基丙烯酸酯、丁氧基二乙二醇甲基丙烯酸酯、乙氧基三乙二醇甲基丙烯酸酯、丙烯酸八氟戊酯、甲基丙烯酸八氟戊酯、甲基丙烯酸 2,2,2-三氟乙酯、丙烯酸 1,1,1,3,3,3-1-六氟異丙酯、甲基丙烯酸 1,1,1,3,3,3-1-六氟異丙酯、甲基丙烯酸 2,2,3,3,3-五氟丙酯、甲基丙烯酸 2,2,3,4,4,4-六氟丁酯、丙烯酸 2,2,3,3,4,4,4-七氟丁酯、甲基丙烯酸 2,2,3,3,4,4,4-七氟丁酯、甲基丙烯酸 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十五氟辛酯、二甲氨基丙基丙烯酸醯胺、二甲氨基丙基甲基丙烯酸醯胺、N-(1-甲基-十一烷基)丙烯酸醯胺、N-(正丁氧基甲基)丙烯酸醯胺、N-(正丁氧基甲基)甲基丙烯酸醯胺、N-(乙氧基甲基)丙烯酸醯胺、N-(正十八烷基)丙烯酸醯胺、N,N-二烷基-置換的醯胺(例如 N,N-二甲基丙烯酸醯胺、N,N-二甲基甲基丙烯酸醯胺、N-苄基丙烯酸醯胺、N-異丙基丙烯酸醯胺、N-第三丁基丙烯酸醯胺、N-第三辛基丙烯酸醯胺、N-羥甲基丙烯酸醯胺、N-羥甲基甲基丙烯酸醯胺)、丙烯腈、甲基丙烯腈、乙烯醚(例如乙烯基甲醚、乙烯基乙醚、乙烯基異丁醚)、乙醚(例如醋酸乙烯、氯乙烯、鹵素乙烯、雙氯亞乙烯、雙鹵素亞乙烯、乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶、N-鄰苯二醯亞胺乙烯、N-內醯胺乙烯、N-乙烯基吡咯烷酮、

苯乙炔、 α -甲基苯乙炔、 p -甲基苯乙炔、 α -丁基苯乙炔、4-正丁基苯乙炔、4-正癸基苯乙炔、3,4-二甲氧基苯乙炔)、巨單體，例如 2-聚苯乙炔甲基丙烯酸乙酯(分子量 M_w 介於 4000 g/mol 至 13000 g/mol 之間)、聚(甲基丙烯酸甲酯)甲基丙烯酸乙酯(分子量 M_w 介於 2000 g/mol 至 18000 g/mol 之間)。

另外一種有利的實施方式是以具有能夠支持之後的輻射化學交聯(例如電子輻射或紫外線照射)之官能基的單體作為成分(c)的單體。例如安息香丙烯酸酯及丙烯酸酯官能基化的二苯甲酮衍生物均為可共聚化的光致起動劑的例子。能夠支持電子輻射化學交聯的單體的例子有：丙烯酸四氫糠酯、 N -四-丁基丙烯酸醯胺，丙烯酸烯丙基酯。

聚合產物的製造

聚丙烯酸酯的製造可以按照熟習該項技術者所熟知之方法進行，其中尤以傳統的自由基聚合法及控制式自由基聚合法為最佳。可以使用一般的聚合引發劑(必要時還可以加入調節劑)使單體成分經共聚反應產生聚丙烯酸酯，而且可以在一般溫度下在物質中、在乳劑中(例如在水中或液態氫中)、或是溶液中聚合。

最好是由溶解在溶劑中的單體聚合產生聚丙烯酸酯，而且溶劑的沸點應在 50°C 至 150°C 之間、或最好是在 60°C 至 120°C 之間，並加入一般劑量的聚合引發劑，所謂一般劑量是指聚合引發劑佔單體總重量的 0.01% 至 5%、或最好是

0.1%至2%(重量百分比)。

原則上熟習該項技術者熟知之所有適用於丙烯酸酯之製造的引發劑均可使用。可作為游離之來源的例子包括過氧化物及偶氮化合物，例如過氧化二苯甲醯、過氧化異丙苯、過氧化環己酮、二-過氧化物順丁基、環己基-磺醯基過氧化乙醯基、雙異丙基過碳酸酯、辛酸順丁酯、Benzpinacol。一種非常有利的實施方式是以2,2-偶氮雙(2-甲基丁腈)(Vazo® 67™，製造商：杜邦公司)或2,2-偶氮雙(2-甲基丙腈)(2,2-偶氮雙異丁腈；AIBN；Vazo® 64™，製造商：杜邦公司)作為自由基引發劑。

溶劑的例子包括：醇類(例如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異戊醇，其中又以異丙醇及/或異丁醇為最佳)、烴類(例如甲苯及沸點在60℃至120℃之間的石油醚)、酮類(例如丙酮、丁酮、異丁酮)、酯類(例如醋酸乙酯)、以及上述溶劑混合成的混合溶劑，混合溶劑最好是含有異丙醇，而且異丙醇佔混合溶劑的比例在2%至15%之間、或最好在3%至10%(重量百分比)之間。

聚丙烯酸酯的平均分子量 M_w 應在20000 g/mol至2000000 g/mol之間、在100000 g/mol至1000000 g/mol之間、或最好是在150000 g/mol至500000 g/mol之間。在本文中提及的平均分子量 M_w 及聚合分散性 PD 是指以凝膠滲透色譜法(見本文實驗部分之測量方法 A3)測得的值。一種有利的方式是在聚合時有加入適當的聚合調節劑，例如硫

醇、鹵素化合物、及 / 或醇類，以獲得所希望的平均分子量。

在甲苯 (濃度 1% 的甲苯溶液，21°C) 中測得的聚丙烯酸酯的 K 值最應在 30 至 90 之間、或最好是在 40 至 70 之間。Fikentscher 提出的 K 值衡量是聚合產物的分子量及黏滯性的標準。

本發明的方法最好是使用分子量分佈範圍相當窄 (聚合分散性 $PD < 4$) 的聚丙烯酸酯。雖然這種聚丙烯酸酯的分子量相當低，但是在交聯後會具有很好的抗剪強度。此外，聚丙烯酸酯較低的分子量也比較容易從熔融液中被加工出來，因為其液動黏滯性小於應用領域相同但是分子量分佈範圍較廣的聚丙烯酸酯。可以利用陽離子聚合法或控制式自由基聚合法 (RAFT) 製造出分子量分佈範圍較窄的聚丙烯酸酯，其中又以控制式自由基聚合法為佳。例如美國專利 US 6765078 B2 及 US 6720399 B2 提出的聚丙烯酸酯都是以 RAFT 製成。也可以經由 N-Oxyle 製造出相應的聚丙烯酸酯，例如德國專利 EP 1 311 555 B1 提出的聚丙烯酸酯。一種有利的方式是利用原子轉移自由基聚合 (ATRP) 合成分子量分佈範圍較窄的聚丙烯酸酯，而且最好是以單官能基或雙官能基的二次或三次鹵化物作為引發劑，以及利用 Cu、Ni、Fe、Pd、Pt、Ru、Os、Rh、Co、Ir、Ag、或 Au 的複合物萃取鹵化物 (例如 EP 0 824 111 A1、EP 826 698 A1、EP 824 110 A1、EP 841 346 A1、EP 850 957 A1)。ATRP 的其他各種可能性在美國專利 US 5945491 A、US 5854364 A、以

及 US 5789487 A 中均有說明。

以本發明的方法製造的聚丙烯酸酯在熱交聯前至少可以先添加一種可產生黏性的樹脂。所有已知及文獻中有記載的黏性樹脂均可作為這種可產生黏性的樹脂，尤其是所有的脂肪族烴樹脂、芳香族烴樹脂、烷基芳香族烴樹脂、以純單體為基礎的烴樹脂、氫化烴樹脂、官能基烴樹脂、以及天然樹脂。一種特別有利的方式是添加蒽烯樹脂、聚萘樹脂、以及松香樹脂、以及這些樹脂的分支化、氫化、聚合化、以及酯化的衍生物及鹽類、松節油樹脂及松節苯樹脂、C₅烴樹脂、C₉烴樹脂、以及其他的烴樹脂。也可以將上述樹脂或其他樹脂以任意的比例混合再加入黏著胚料中，以便視需要調整黏著胚料的特性。一般而言所有能夠與相應之聚丙烯酸酯相容(可溶解)的樹脂均可作為這種添加用的樹脂，尤其是松節苯樹脂及/或松香樹脂。

此外還可以選擇性的加入粉末或顆粒狀的填充料、色素及顏料等具有磨損及強化作用的添加成分，例如白堊(CaCO₃)、二氧化鈦、氧化鋅、炭黑，這些添加成分在總成分中可以佔相當高的比例，例如1%至50%。將這些添加成分與聚丙烯酸酯熔融液均勻混合後，即可利用雙滾筒滾壓塗覆機進行塗覆。由於所產生的混合物具有很高的黏滯性，因此上述步驟若使用傳統的方法通常會失敗。

一種特別有利的方式是可以用不同形式的白堊作為填充料，尤其是微粒白堊。原則上填充料佔總成分的比例只

要不超過 30%(重量百分比)的比例，就不致於導致黏著特性(室溫下的抗剪強度，在鋼鐵及 PE 上的瞬間黏著力)改變。

此外，在將聚丙烯酸酯濃縮之前或濃縮之後，還可以添加難燃的填充料(例如聚磷酸酯銨)、可導電的填充料(例如導電炭黑、碳纖維、及/或鍍銀微珠)、可導熱的材料(例如氮化硼、氧化鋁、碳化矽)、鐵磁性添加物(例如三氧化鐵)、能夠增大體積(尤其是產生泡沫層)的添加物(例如膨脹劑、實心玻璃珠、空心玻璃珠、其他材料製成的微珠、可膨脹的空心微珠、矽酸、矽酸鹽、有機原料(例如鋸木粉)、有機及/或無機芥米微粒、纖維)、抗老化劑、光保護劑、臭氧保護劑、複合劑及/或膨脹劑。可以加入一次抗老化劑(例如 4-甲氧基苯)、二次抗老化劑(例如 Irgafos® TNPP，製造商：Ciba Geigy)、或是二者的混合物作為抗老化劑。也可以考慮加入 Irgafos®系列的其他產品(製造商：Ciba Geigy)或 Hostano®(製造商：Clariant)作為抗老化劑。其他可能的抗老化劑包括吩塞吡(C-Radikalfaenger)及對苯二酚氧氣甲醚+氧氣、或是也可加入氧氣作為抗老化劑。

此外還可以選擇性的添加一般的軟化劑(增塑劑)，軟化劑佔總成分的比例最多不應超過 5%(重量百分比)。例如可以用低分子量的聚丙烯酸酯、酞酸酯、水溶性軟化劑、軟性樹脂、磷酸鹽、聚磷酸鹽、及/或檸檬酸作為軟化劑。

此外還可以選擇性的將可熱交聯的丙烯酸酯熱熔物與其他聚合物混合。這些混合物的主要成分最好是：天然橡

膠、合成橡膠、EVA、矽橡膠、丙烯酸橡膠、聚乙烯醚。一種有利的方式是將這些聚合物磨碎成顆粒狀或其他細小形狀，然後在加入熱交聯劑之前先將這些聚合物加入丙烯酸酯熱熔物中。將聚合物放入擠壓機中形成共混物，而且最好是使用多軸式擠壓機或行星式滾筒擠壓機。為了使熱交聯的丙烯酸酯熱熔物，尤其是使熱交聯的丙烯酸酯熱熔物及其他聚合物混合成的共混物穩定化，可以用低劑量的電子輻射照射。為了達到穩定化的效果，也可以在聚丙烯酸酯中加入交聯促進劑，例如雙官能基、三官能基、或多官能基的丙烯酸酯、聚酯、及/或烏拉坦丙烯酸酯。

接下來的步驟

可以在沒有交聯劑及加速劑存在的情況下使聚合產物濃縮。但是也可以在濃縮之前先將交聯劑或加速劑加到聚合產物中，也就是在有交聯劑或加速劑存在的情況下使聚合產物濃縮。

接著將聚合產物送入化合器中。根據本發明之方法的一種特殊的實施方式，可以在同一個反應器中進行濃縮及配合。

一種有利的方式是以擠壓機作為化合器。置於化合器中的聚合產物是處於熔化的狀態，可以先將聚合產物熔化，然後再送入化合器中，或是先將聚合產物送入化合器中，然後在化合器中將聚合產物熔化。在化合器中應對加熱聚合產物加熱，使其保持在熔化狀態。

只要聚合產物中沒有交聯劑(環氧化物)及加速劑存在，熔融液可能達到的溫度就以聚合產物的分解溫度為限。化合器中的過程溫度通常是在 80℃ 至 150℃ 之間，尤其是在 100℃ 至 120℃ 之間。

含環氧基的物質可以和加速劑一起被加到聚合產物中，或是先加入含環氧基的物質，之後再加入加速劑。

含環氧基的物質可以在聚合階段之前或聚合階段之中被加到單體中，但前提是含環氧基的物質對這些單體具有足夠的穩定性。一種有利的方式是在聚合產物被送入化合器之前先將含環氧基的物質送入化合器中，或是與聚合產物一起被送入化合器中。

根據一種特有有利的實施方式，加速劑是在聚合物被進一步加工(尤其是塗覆或成形)之前一點點被加到聚合產物中。在塗覆之前加入加速劑的時間點是以可供使用的使用期為準，也就是以在熔化狀態的可加工時間為準，而且不能對反應生成的產物特性造成不良影響。使用本發明的方法能夠獲得數分鐘至數十分鐘的使用期(實際長短視所選擇的試驗參數而定)，因此應在塗覆之前的這個時間範圍內將加速劑加到聚合產物中。加入加速劑的時間最好是盡可能的晚，但是也要早到足以使聚合物胚料能夠具有良好的均勻性。一種特別有利的方式是，在過程溫度為 110℃ 至 120℃ 之間時，這個時間範圍是 2 至 10 分鐘，而且最好是大於 5 分鐘。

也可以在聚合物被進一步加工之前一點點將交聯劑(環氧化物)及加速劑一起加到聚合產物中，也就是在和前面提及的適於加入加速劑相同的階段一起加入交聯劑及加速劑。最好是在同一個位置於同一個時間將交聯劑-加速劑系統(也就是環氧化物-加速劑混合物)加到聚合產物中。

原則上在前面提及之實施方式中的加入交聯劑及加速劑的時間及/或位置是可以調換的，也就是說可以先加入加速劑，然後再加入含環氧基的物質。

在化合過程中，加入交聯劑及/或加速劑時聚合產物的溫度應在 50°C 至 150°C 之間、在 70°C 至 130°C 之間、或最好是 80°C 至 120°C 之間。

一種特別有利的方式是交聯劑(也就是含環氧基的物質)佔聚合物總重量(不包括添加物)的 0.1% 至 5%(重量百分比)。

一種特別有利的方式是加速劑佔聚合物總重量(不包括添加物)的 0.05% 至 5%(重量百分比)。

一種有利的方式是交聯劑所佔的比例能夠使交聯之聚丙烯酸酯的彈性部分至少佔 20%。一種有利的方式是彈性部分至少佔 40%、或最好是至少佔 60%(以測量方法 H3 測量，參見本文之實驗部分)。

原則上官能基的數量(尤其是碳酸基的數量)最好是大於環氧基的數量，這樣在聚合物內就只會存在足夠數量的官能基，也就是說會有足夠多的潛在交聯位置及聯結位置

在聚合物內，以便達到所希望的交聯結果。

從本發明的方法及其各種實施方式來看，爲了達到最佳的交聯結果，本發明之交聯劑-加速劑系統的加速劑及交聯劑(含環氧基的物質)的量應相互協調配合，必要時亦應配合聚丙烯酸酯中參與交聯反應之反應官能基的量調整加速劑及交聯劑的量(應配合考量實對方式與相關條件的關係及所使用之方法的可控制性)。

交聯劑-加速劑系統中各成分的比例可以用交聯劑中環氧基的數量與聚合物中官能基的數量比例來表示。原則上這個比例是可以任意選擇的，也就是說可以是官能基的數量較多、官能基的數量和環氧基的數量一樣多、或是環氧基的數量大於官能基的數量。一種非常有利的方式是環氧基的數量小於官能基的數量(或最多是環氧基的數量等於官能基的數量)，而且交聯劑中環氧基的數量與聚合物中官能基的數量的比例最好是介於 0.1:1 至 1:1 之間。

另外一個特徵值是加速劑中具有加速作用的基的數量與交聯劑中環氧基的數量的比例。具有加速作用的基主要是二次胺基及三次胺基。原則上這個比例也是可以任意選擇的，也就是說可以是具有加速作用的基的數量較多、具有加速作用的基的數量和環氧基的數量一樣多、或是環氧基的數量大於具有加速作用的基的數量。加速劑中具有加速作用的基的數量與交聯劑中環氧基的數量比例最好是介於 0.2:1 至 4:1 之間。

胚料化合之後，接著對聚合物進一步加工，尤其是將聚合物塗覆在永久載體或臨時載體上(在使用時，永久載體會一直與黏著胚料層在一起，而臨時載體則會在其他的加工過程(例如膠帶成形)或使用黏著胚料層時被移除)。

可以利用熟習該項技術者熟知的熱熔物塗覆噴嘴或滾壓塗覆機(也稱為塗覆壓延機)塗覆自黏性黏著胚料。塗覆壓延機最好是由兩個、三個、四個、或更多個滾筒所構成。

一種有利的方式是塗覆壓延機的滾筒至少有一個滾筒具有抗黏性的滾筒表面，或最好是所有會與聚丙稀酸酯接觸的滾筒都具有抗黏性的滾筒表面。最好是以鋼鐵-陶瓷-矽-複合材料製作抗黏性的滾筒表面。這種滾筒表面對於熱及機械負荷具有很好的耐受性。

令熟習該項技術者感到訝異的是，一種有利的方式是使滾筒表面具有一適當的表面結構，以便使滾筒表面不會整個與要加工的聚合物層接觸，也就是說這種滾筒表面與要加工的聚合物層的接觸面積小於光滑的筒表面與要加工的聚合物層的接觸面積。一種特有有利的方式是使用如金屬格柵滾筒(例如鋼鐵格柵滾筒)之類的結構化滾筒

最好是按照專利 WO 2006/027387 A1 第 12 頁第 5 行至第 20 頁第 13 行，尤其是"方法 A"(第 12 頁)、"方法 B"(第 13 頁)、"方法 C"(第 15 頁)、"方法 D"(第 17 頁)、"方法 E"(第 19 頁)、以及第 1 圖至第 6 圖的塗層方法進行塗層。因此以上提及之專利 WO 2006/027387 A1 的部分亦屬於本專利之

內 容 。

使用具有抗黏性表面之雙滾筒及三滾筒塗覆壓延機(參見專利 WO 2006/027387 A1 之第 3 圖“方法 B”及第 4 圖“方法 C”及第 4 圖“方法 D”)及表面經過的金屬格柵滾筒都可以得到很好的塗覆結果。這種金屬格柵滾筒(最好是鋼鐵格柵滾筒)具有規則性的不連續幾何形狀表面結構。這對於轉移滾筒 ÜW 特別有利。這種表面對塗覆方法的成功有很大的貢獻，因為抗黏性及結構化的表面可以使聚丙烯酸酯胚料自行轉移到抗黏性的載體表面上。可以使用不同種類的材料製作塗覆壓延機的抗黏性表面，例如前面提及的金屬-陶瓷-矽-複合材料 PALLAS SK-B-012/5(製造商：德國 PALLAS OBERFLÄCHENTECHNIK GMBH)及 AST 9984-B(製造商：德國 ADVANCED SURFACE TECHNOLOGIES)。

最好是以鋼鐵格柵滾筒(參見專利 WO 2006/027387 A1 之第 3 圖“方法 B”、第 4 圖“方法 C”、以及第 4 圖“方法 D”)作為轉移滾筒(ÜW)。例如一種很好的方式是以德國 Saueressig 公司生產的鋼鐵格柵滾筒(型號 140 L/cm，肋寬 $10\ \mu\text{m}$)作為轉移滾筒 ÜW。

最好是以塗覆速度最高達 300 m/min 之多滾筒塗覆壓延機進行塗覆。

第 1 圖顯示一種連續的化合過程及塗覆過程。第 1 圖之方式僅是一個供說明用的例子，並不表面本發明的方法

僅限於此種方式。聚合物在第一個加料位置(1.1)被加到化合器(1.3)中，例如化合器(1.3)是一個擠壓機。可以先將聚合物熔化再加到化合器中，也可以是在加到化合器中之後再將聚合物熔化。含環氧基的化合物最好是在第一個加料位置與聚合物一起被加到化合器中。

在塗覆之前一點點在第二個加料位置(1.2)將加速劑加到化合器中。這樣做的好處是加速劑是在塗覆之前一點點才被加到含環氧基的聚合物中，因此在熔融液中的反應時間很短。

上述反應也可以用不連續的方式進行。也就是在不同的時間分別將聚合物、交聯劑、以及加速劑加到化合器(反應爐)中，而不是像第 1 圖的方式從不同的位置加入。

在剛完成塗覆時(最好是以滾筒塗覆或擠壓噴嘴塗覆)，聚合物的交聯率仍低，並未充分交聯。交聯反應最好是在載體上進行。

塗覆結束後使聚合物胚料以相當快的速度冷卻至儲存溫度(通常就是室溫)。本發明的交聯劑-加速劑系統不需要從外部輸入熱能就可以使交聯反應進行下去。

經由本發明之交聯劑-加速劑系統使聚丙烯酸酯的官能基與環氧化物之間產生的交聯反應可以在標準條件(室溫)下進行到底，不需另外輸入熱能。通常在存放 5 至 14 天後，交聯反應就會結束，並產生有作用能力的產物(尤其是以聚丙烯酸酯為主要成分的膠帶或有作用能力的載體

層)。根據所選擇的聚合物及交聯劑-加速劑系統，在室溫下儲存 14 至 100 天(最好是 14 至 50 天)後，聚合物會達到其最終狀態及最終內聚性，如果提高儲存溫度，應該會更早一些達到最終狀態及最終內聚性。

經由交聯，聚合物的內聚性及抗剪強度都會提高。交聯產生的聯結相當穩定，因此可以產生抗老化性及氣候耐受性均極佳的產物，例如膠帶、黏彈性載體材料或型材。

可以利用交聯率影響最終產物的物理特性，尤其是黏滯性、黏著力、以及附著性，因此可以經由選擇適當的反應條件使最終產物最佳化。本發明之方法的反應過程受不同因素的影響，其中最重要的影響因素包括：交聯劑及加速劑的量(濃度及彼此的比例關係)及化學特性、過程溫度及塗層溫度、在化合器(尤其是擠壓機)及塗層設備中的停留時間、聚合產物中官能基(尤其是酸基及/或羥基)的比例、以及聚丙烯酸酯的平均分子量。

以下將說明如何製造本發明之交聯的自黏性胚料，從以下的說明可以更加了解本發明之方法的特性，但是本發明的構想及概念並不受以下之說明的限制。

本發明之方法的令人訝異的優點是能夠提供聚丙烯酸酯穩定的交聯過程，而且可以在很大程度上使交聯率及反應性(反應動力)脫鉤，以便對交聯成果進行有效的控制。所加入的交聯劑量(過氧化劑的量)會對產物的交聯率造成很大的影響，加速劑則會控制反應性。

一個令人訝異的發現是，可以經由選擇含環氧基的物質的量預先決定交聯率，而且這個交聯率不會受其他操作因素(溫度及加速劑的量)的影響。

第 2 圖顯示在加速劑的量及溫度均保持不變的情況下，環氧化物濃度對交聯率的影響。第 2 圖中的環氧化濃度是從濃度 A(最上面的曲線，最低濃度)、濃度 B(次低濃度)、濃度 C(次高濃度)、一直到濃度 D(最下面的曲線，最高濃度)逐漸升高。從第 2 圖可以看出，最終交聯率(以逐漸變小的微剪切路徑表示)會隨著環氧化物濃度的升高而變大，而反應動力則幾乎不受任何影響。

另外一個發現是加速劑的量會對交聯速度造成直接的影響，而且也會影響達到最終交聯率的時間點(但並非絕對的影響)。交聯反應的反應性要能夠使製成的產物在儲存時可以在一般的儲存條件(室溫)下在數星期內達到所希望的交聯率，而且是在不需主動輸入熱能或對產物進行進一步加工的情形下達到所希望的交聯率。

第 3 圖顯示在溫度(此處為室溫)及環氧化物的量保持不變的情況下，交聯時間的變化情形。第 3 圖中的加速劑濃度是從濃度 1(最上面的曲線，最低濃度)、濃度 2(次低濃度)、濃度 3(次高濃度)、一直到濃度 4(最下面的曲線，最高濃度)逐漸升高。從第 3 圖可以看出，最終交聯率幾乎是固定不變的(在第 3 圖中加速劑濃度最低的曲線尚未達到最終交聯率)；但是在加速劑濃度高的情況下會比在加速劑濃

度低的情況下更快達到最終交聯率。

除了前面提及的參數外，溫度變化也會對交聯反應的反應性造成影響，因此必要時可以經由改溫度影響交聯反應的反應性，這種情況通常出現於在一般儲存條件下發生“自交聯”的優點不具任何重要性的時候。在交聯劑濃度保持不變的情況下，提高過程溫度會導致黏滯性變小，因此可以改善胚料的可塗覆性，但是會縮短可加工時間。

降低加速劑濃度、降低分子量、降低聚合產物中的官能基濃度、降低聚合產物中的酸含量、減少反應性交聯劑(環氧化物)及/或反應性交聯劑-加速劑系統的使用量、以及降低過程溫度等措施均可達到延長可加工時間的效果。有多種不同的措施可以達到改善胚料之內聚性的效果。例如可以提高加速劑濃度，但是這樣做會縮短可加工時間。更有效的措施是在保持加速劑濃度不變的情況下，經由提高聚丙烯酸酯的分子量來改善胚料的內聚性。從本發明的角度來看，一種很好的作法是提高交聯劑(含環氧基的物質)的濃度。必須依據對於胚料及/或產物的特性的要求，決定應採取那一種可能的措施。

【實施方式】

有利的應用方式

以本發明的方法製造的聚丙烯酸酯的應用範圍非常廣泛。以下說明的是這種聚丙烯酸酯的若干有利的應用方式。

以本發明的方法製造的聚丙烯酸酯可以作為黏著胚料

使用，而且最好是用在丙烯酸酯黏著胚料是塗覆在膠帶之載體薄膜的單面或雙面上的場合。這種聚丙烯酸酯尤其適於用需要在一個塗層上，塗覆大量聚丙烯酸酯的情況，因為這種塗覆方法幾乎可以在塗層上塗覆任意數量的聚丙烯酸酯，例如單位面積塗覆量大於 100 g/m^2 、或最好是大於 200 g/m^2 ，而且還可以在整個塗層上達到很均勻的交聯。例如這種聚丙烯酸酯很適於應用在工程用膠帶上，尤其是建築用的膠帶，例如絕緣膠帶、防蝕膠帶、鋁膠帶、織物強化薄膜膠帶(布基膠帶)、建築用特殊膠帶(例如防潮膠帶、組裝膠帶、電纜繞組膠帶、自黏薄膜及/或自黏紙標籤。

以本發明的方法製造的聚丙烯酸酯也可以作為無載體膠帶的黏著胚料，也就是應用於所謂的轉移膠帶。這種塗覆方法也幾乎可以在塗層上塗覆任意數量的聚丙烯酸酯，而且也可以在整個塗層上達到很均勻的交聯。塗層的單位面積塗覆量應在 10 g/m^2 至 5000 g/m^2 之間、或最好是在 100 g/m^2 至 3000 g/m^2 之間。

以本發明的方法製造的聚丙烯酸酯也可以作為應用在轉移膠帶或單面或雙面膠帶的熱壓黏著胚料。以本發明的方法製造的黏彈性聚丙烯酸酯也可以作為膠帶的載體。

以本發明之方法製成的膠帶的一種有利的實施方式是作為可剝除式膠帶，尤其是一種可以用拉力剝除，而且不會在黏著表面上留下任何痕跡的膠帶。

本發明的方法也很適合用來製造三度空間的黏性或非

黏性型材。本發明的方法的一個特殊優點是不像紫外線及ESH硬化方法對於要交聯及成形的聚丙烯酸酯有層厚度的限制。本發明的方法可以配合所選擇的塗層設備或成形設備產生任意形狀的型材，然後在溫和的條件下繼續交聯，以達到所需要的強度。

本發明的方法也很適合也很適合用來製造特別厚的塗層，尤其是厚度大於 $80\ \mu\text{m}$ 的黏著層或黏彈性丙烯酸酯層。這一類的塗層很難以溶劑技術製造，溶劑技術有以下的缺點：會形成氣泡、加速度非常慢、將薄層一層層塗覆上去是非常麻煩的事，而且會出現薄弱的環節。較厚的黏著層可以是純丙烯酸酯，也可以是丙烯酸酯添加樹脂或有機或無機填充料。以現有方法也可以製造出帶有敞開或封閉的泡沫塗層。可以經由壓縮氣體（例如氮氣或二氧化碳）或膨脹劑（例如聯胺或可膨脹的微氣球）產生泡沫。如果是使用可膨脹的微氣球，最好是以適當的方式將熱能輸入胚料及/或成形的塗層，以活化胚料及/或成形的塗層。可以在擠壓機中產生泡沫，或是在塗覆之後再產生泡沫。一種有利的方式是利用適當的滾筒或分離薄膜將有產生泡沫的塗層變平滑。為了產生有泡沫的塗層，可以將空心玻璃珠或已經膨脹的聚合微氣球加到具有黏性的熱交聯的丙烯酸酯熱熔黏著劑中。

這種方法也可以用來製造可以作為兩面都塗有黏著胚料之膠帶的載體層的厚度較大的塗層，尤其是可以作為泡

沫式膠帶之載體層用的有填充料或有泡沫的塗層。一種有利的方式是在將交聯劑-加速劑系統或交聯劑或加速劑加到聚丙烯酸酯中之前，先將實心玻璃珠、空心玻璃珠、或是可膨脹的微氣球加到聚丙烯酸酯中。如果是使用可膨脹的微氣球，最好是以適當的方式將熱能輸入胚料及/或成形的塗層，以活化胚料及/或成形的塗層。可以在擠壓機中產生泡沫，或是在塗覆之後再產生泡沫。一種有利的方式是利用適當的滾筒或分離薄膜或塗上一層塗在黏著胚料上的分離材料將有產生泡沫的塗層變平滑。至少可以在這種泡沫式的黏彈性塗層的單面上塗上一層黏著層。另外一種可行的方式是將以丙烯酸酯以外的聚合物為主要成分的黏著層(也就是黏著層及/或熱活化層)塗覆在黏彈性層上。例如以天然橡膠、合成橡膠、丙烯酸酯嵌段共聚物、苯乙烯嵌段共聚物、EVA、特定的聚烯烴、特殊的聚氨基甲酸酯、聚乙醚、或聚矽氧烷之黏著胚料為主要成分的黏著層。作為黏著層之主要成分的黏著胚料所含有與聚丙烯酸酯相容且具有遷移性的成分最好是很低，以免大量具有遷移性的成分擴散到丙烯酸酯層中，因而改變丙烯酸酯的特性。

如果不在膠帶的兩面都塗上一個黏著層，可以至少在單面塗上一個熱熔黏著層或熱活化黏著層。這種非對稱膠帶可以用很高的黏著強度將不易黏住的基材黏著住。例如可以用這種膠帶將 EPDM 橡膠型材固定在汽車上。

熱交聯的聚丙烯酸酯的一個特殊優點是，在相同的表

面品質下，所形成的塗層不論是作為黏彈性載體、黏著胚料、或熱壓黏著胚料，整個塗層(或是由聚丙烯酸酯製成的型材)都不會有不均勻的交聯情況。因此可以經由交聯很好的控制及調整整個塗層的黏性及內聚性之間的平衡。反之以輻射化學法交聯形成的塗層總是會有一面或部分塗層被過度交聯或交聯不足。

實驗部分

以下將以若干實驗為例對本發明的內容做進一步的說明。但是本發明之範圍並不受這些例子的限制。

測量方法(一般方法)：

固體含量(測量方法 A1)：

固體含量是聚合物溶液中不能蒸發的成分的一個指標。以重力方法測定固體含量的作法是先將溶液稱重，然後置於乾燥箱中以 120°C 的溫度乾燥 2 小時，將可蒸發的成分蒸發掉，然後再將殘留的部分稱重。

K 值(依據 FIKENTSCHER 的方法)(測量方法 A2)

K 值是高聚合物之平均分子大小的一個指標。測定 K 值的方法是先配製濃度 1%(1 g/100ml)的甲苯聚合物溶液，然後以 VOGEL-OSSAG 黏度計測量溶液的運動黏滯性。接著以甲苯的黏滯性為標準換算出相對黏滯性，然後再根據 FIKENTSCHER 的方法計算出 K 值(聚合物 8/1967，381-383 頁)。

凝膠滲透色譜法 GPC(測量方法 A3)

在本文中提及的平均分子量 M_w 及聚合分散性 PD 是指以凝膠滲透色譜法測得的值。這種測量方法是取 $100\ \mu\text{l}$ 的澄清過濾試體(試體濃度 $4\ \text{g/l}$)，並以 0.1% (體積百分比)的四氫呋喃作為洗提溶液。在 25°C 的溫度下進行測量。以 $5\ \mu\text{m}$ ， 10^3Å ，ID $8.0\text{mm} \times 50\text{mm}$ ，型號 PSS-SDV 之管柱作為保護管柱。以 $5\ \mu\text{m}$ ， 10^3Å 及 10^5Å 及 10^6Å ，ID $8.0\text{mm} \times 300\text{mm}$ ，型號 PSS-SDV 之管柱進行分拆(Polymer Standard Service 公司生產的管柱；以差動式折射計 Shodex RI71 進行偵測)。平均流量為每分鐘 $1.0\ \text{ml}$ 。以聚甲基丙烯酸甲酯校正標準(PMMA)進行校正。

測量方法(尤其是黏著胚料的測量方法)

180° 黏著力試驗(測量方法 H1)：

將一道寬度 $20\ \text{mm}$ 塗在聚酯上的丙烯酸酯黏著胚料層黏在一片事先以丙酮洗過兩次及再以異丙醇洗過一次的鋼板上。接著兩次以相當於 $2\ \text{kg}$ 的壓力將黏著胚料層壓緊在基材(鋼板)上。接著立刻將所形成的膠帶以 $300\ \text{mm/min}$ 的速度及 180° 的角度從基材上撕下。整個測量過程都是在室溫下進行。

測量結果以 N/cm 為單位表示，並以 3 次測量的平均值作為測量結果。以同樣的方法測量在聚乙烯(PE)上的黏著力。

剪切抵抗時間(測量方法 H2)

將一道寬度 $20\ \text{mm}$ 、長度 $30\ \text{mm}$ 以上(例如 $30\ \text{mm}$)的膠

帶黏在一個事先以丙酮洗過三次及再以異丙醇洗過一次的光滑的鋼鐵表面上。黏著面積為 $20\text{ mm} \times 13\text{ mm}$ (長度 $\times$ 寬度)，因此膠帶會超出鋼板的邊緣 (例如膠帶長度為 30 mm ，因此會超出 10 mm)。接著 4 次以相當於 2 kg 的壓力將膠帶壓緊在鋼板上。這個試體是以垂直方式被吊起來，因此超出鋼板邊緣的膠帶會向下垂。在室溫下將重量為 1 kg 的砝碼固定在超出鋼板邊緣之膠帶的尾端。分別在標準氣候 (溫度 23°C ，濕度 55%) 及溫度 70°C 的加熱箱中進行測量工作。測得的剪切抵抗時間 (直到膠帶整個脫離鋼板為止的時間；如果在 10000 分鐘後膠帶仍未整個脫離鋼板，則中斷測量) 以分鐘表示，並以 3 次測量的平均值作為測量結果。

微剪切試驗 (測量方法 H3)：

這個試驗是用來快速檢驗膠帶在承受溫度負載下的抗剪強度。

準備微剪切試驗用的試體：

將一段從試體樣品上剪下來的膠帶 (長度約 50 mm ，寬度 10 mm) 黏在一片以丙酮清洗過的鋼板上，膠帶的左邊及右邊均超出鋼板，同時膠帶超出鋼板的上緣 2 mm 。試體的黏著面積為高度 $\times$ 寬度 $= 13\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 。接著將重量 2 kg 的鋼製滾筒以 10 m/min 的速度滾過黏著部分 6 次。接著以一道作為位移測量傳感器之接觸面的黏合帶將膠帶加固。然後利用鋼板將試體垂直掛起。

微剪切試驗：

將重量為 100g 的砝碼固定在要測量的試體樣品的尾端。測量溫度為 40℃，試驗時間 30 分鐘(加負載 15 分鐘及去負載 15 分鐘)。在溫度保持不變的情況下，經過規定的試驗時間後，以 μm 為單位記錄剪切長度作為試驗結果，其中最大值[“max”]為加負載 15 分鐘造成的最大剪切長度，最小值[“min”]為去負載 15 分鐘後的最小剪切長度(“剩餘變形量”)，去負載後會因為鬆弛而使剪切長度向後退回。同時計算出彈性比例[“elast”]= $(\text{max} - \text{min}) \times 100 / \text{max}$ 。

測量方法(尤其是三層式結構的測量方法):

90° 黏著力--開放面及覆蓋面(測量方法 V1):

在溫度 23℃ $\pm$ 1℃ 及相對濕度 50% $\pm$ 5% 的氣候條件下測量黏著力。將切割成寬度 20 mm 的試體黏在一片鋼板上。在測量之前應先將鋼板洗淨及預處理，也就是先以丙酮清洗鋼板，然後在空氣中靜置 5 分鐘，以便讓溶劑蒸發掉。接著以 50 μm 的鋁薄膜將三層複合結構背對鋼板底部的那一面覆蓋住，以防止試體在測量時膨脹。接下來是對鋼板底部上的試體進行滾壓，其進行方式是將重量 2kg 的滾筒以 10 m/min 的滾動速度來回滾動 5 次。滾動結束後立即將鋼板推到一個特殊的固定架上，這個固定架能夠以 90° 的角度將試體垂直向上撕開。以一部捏力-拉力試驗機進行黏著力的測量。在測量鋼板的覆蓋面時，首先是將 50 μm 的鋁薄膜塗覆在三層複合結構的開放面上，然後依序是去除分隔材料、黏在鋼板上、滾壓、以及測量。兩個

面(開放面及覆蓋面)的測量結果是以 N/cm 表示，並以 3 次測量的平均值作為測量結果。

剪切抵抗時間--開放面及覆蓋面(測量方法 V2)：

在溫度 $23^{\circ}C \pm 1^{\circ}C$ 及相對濕度 $50\% \pm 5\%$ 的氣候條件下準備試體。將試體切割成寬度 13 mm，然後黏在一片鋼板上。黏著面積為 $20mm \times 13mm$ (長度 $\times$ 寬度)。在測量之前應先將鋼板洗淨及預處理，也就是先以丙酮清洗鋼板，然後在空氣中靜置 5 分鐘，以便讓溶劑蒸發掉。在將試體黏到鋼板上後，以 $50\mu m$ 的鋁薄膜強化三層複合結構的開放面，並將重量 2kg 的滾筒來回滾動兩次。接著將一個皮製吊環固定在三層複合結構向外凸出的尾端。然後將整個三層複合結構掛在一個適當的懸擣裝置上，並加上 10N 的負載(砝碼)。懸擣裝置的構造會使砝碼以 $179^{\circ} \pm 1^{\circ}$ 的角度施負載於試體上。這樣就可以確保三層複合結構不能從鋼板下緣剝離。以分鐘為單位表示測得的剪切抵抗時間(介於試體被懸掛上去及掉落之間的時間)，並以 3 次測量的平均值作為測量結果。對覆蓋面的測量是先以 $50\mu m$ 的鋁薄膜強化開放面，然後是去除分隔材料及黏在鋼板上。測量工作是在標準氣候(溫度 $23^{\circ}C$ ，濕度 55%)的條件下進行。

壁鉤試驗(測量方法 V3)：

第 6 圖聚丙烯酸酯黏著層(A 層及 / 或 C 層)的製造過程。以 0.9kN 的力(作用力 P)施壓在一個面積為 $30mm \times 30mm$ 且固定在兩片拋光的鋼板(3.2)之間的試體(3.1)上。接

著將一根長度為 9 cm 的桿子 (3.3) 子鎖入上面的鋼板，將一個重量為 1000 g 的砝碼 (3.4) 掛在桿子 (3.3) 的尾端。要注意的是施壓及施負載之間的時間不能超過兩分鐘 ($t \leq 2$ min)。要測量的是維持時間，也就是從掛上砝碼 (負載) 到試體掉落之間的時間。維持時間的測量是以分鐘表示，並以 3 次測量的平均值作為測量結果。這個試驗是在溫度 $23^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 及相對濕度 $50\% \pm 5\%$ 的氣候條件下。分別測量開放面及覆蓋面的維持時間。

所有數據都是溫度為 20℃ 時的數據；Epikure®也以 Epi-Cure®及 Bakelite®的商品名稱銷售。

黏著劑的範例

製造範例 PSA B1 至 B8 用的初始聚合物

以下將說明製造初始聚合物的方法。通常是經由在溶液中發生的自由基聚合形成初始聚合物。

基本聚合物 P1

將 2-乙基-丙烯酸己酯(45kg)、丙烯酸正丁酯(45kg)、丙烯酸甲酯(5kg)、丙烯酸(5kg)、以及比例為 92.5:7.5 之丙酮/異丙醇混合物(66kg)裝到進行自由基聚合之傳統式反應器中。在通入氮氣並攪拌 45 分鐘後，將反應器加熱至 58℃，並加入 AIBN(50g)。接著將外加熱池加熱到 75℃，並使外加熱池的溫度在聚合反應期間始終維持在這個溫度。過 1 小時後再加入 AIBN(50g)，過 4 小時後再加入丙酮/異丙醇混合物(20kg)進行稀釋。過 5 小時及 7 小時後各加入一次雙-(4-第三環己基)過氧雙碳酸鹽(150g)。經過 22 小時的反應時間後，將聚合反應中斷，並冷卻至室溫。所獲得之聚丙烯酸酯的轉換率為 99.6%，K 值為 59，固體含量為 54%，平均分子量 $M_w=557000$ g/mol，聚合分散性 $PD(M_w/M_n)=7.6$ 。

基本聚合物 P2

將 2-乙基-丙烯酸己酯(47.5kg)、丙烯酸正丁酯(47.5kg)、丙烯酸(5kg)、二苯甲醯三硫碳酸鹽(150g)、以及

丙酮(66kg)裝到進行自由基聚合之傳統式反應器中。在通入氮氣並攪拌 45 分鐘後，將反應器加熱至 58℃，並加入 AIBN(50g)。接著將外加熱池加熱到 75℃，並使外加熱池的溫度在聚合反應期間始終維持在這個溫度。過 1 小時後再加入 AIBN(50g)。過 4 小時後再加入丙酮(10kg)進行稀釋。過 5 小時及 7 小時後各加入一次雙-(4-第三環己基)過氧雙碳酸鹽(150g)。經過 22 小時的反應時間後，將聚合反應中斷，並冷卻至室溫。所獲得之聚丙烯酸酯的轉換率為 99.5%，K 值為 41.9，固體含量為 56.5%，平均分子量 $M_w=367000 \text{ g/mol}$ ，聚合分散性 $PD(M_w/M_n)=2.8$ 。

基本聚合物 P3

和製造基本聚合物 P1 的方法類似，將 2-乙基-丙烯酸己酯(41.5kg)、丙烯酸正丁酯(41.5kg)、丙烯酸甲酯(15kg)、丙烯酸(1kg)、以及 2-甲基丙烯酸乙羥酯(HEMA)(1kg)加到比例為 92.5:7.5 之丙酮/異丙醇混合物(66kg)中進行聚合反應。加入 AIBN(50g)兩次及雙-(4-第三環己基)過氧雙碳酸鹽(150g)兩次，以引發聚合反應，以及加入比例為 92.5:7.5 之丙酮/異丙醇混合物(20kg)以進行稀釋。經過 22 小時的反應時間後，將聚合反應中斷，並冷卻至室溫。所獲得之聚丙烯酸酯的轉換率為 99.6%，K 值為 69.5，固體含量為 53.3%，平均分子量 $M_w=689000 \text{ g/mol}$ ，聚合分散性 $PD(M_w/M_n)=7.8$ 。

基本聚合物 P4

和製造基本聚合物 P1 的方法類似，將 2-乙基-丙烯酸己酯 (68kg)、丙烯酸甲酯 (25kg)、以及丙烯酸 (7kg) 加到比例為 92.5:7.5 之丙酮/異丙醇混合物 (66kg) 中進行聚合反應。所獲得之聚丙烯酸酯的轉換率為 99.7%，K 值為 51，固體含量為 55.0%，平均分子量 $M_w = 657000 \text{ g/mol}$ ，聚合分散性 $PD(M_w/M_n) = 8.2$ 。

方法 1：濃縮/製造熱熔黏著劑

利用單螺旋擠壓機 (濃縮擠壓機，製造商：德國 Berstorff GmbH) 將丙烯酸酯共聚物 (基本聚合物 P1 至 P4) 中的溶劑擠壓出來 (剩餘溶劑含量 $\leq 0.3\%$ (重量百分比))；參見以下的範例)。例如基本聚合物 P1 的濃縮參數為：單螺旋擠壓機之轉數 150 U/min (轉/分鐘)，電動機電流 15A，平均吞吐量 58.0 流體/小時。在 3 個不同的區域連接真空進行濃縮。各區域之低壓介於 20 mbar 至 300 mbar 之間。被濃縮之熱熔物的出口溫度約為 115°C。濃縮後的固體含量為 99.8%。

方法 2：製造改良的熱熔黏著劑及黏彈性載體

以方法 1 製造的丙烯酸酯熱熔黏著劑被直接送到接在後面的 WELDING 雙螺旋擠壓機 (製造商：WELDING, Orlando (美國))；Model 30 MM DWD；蝸桿直徑 30mm，1 號蝸桿長度 = 1258mm；2 號蝸桿長度 = 1081mm；3 個區域)。經由固定配料系統將樹脂 Dertophene® T110 加到區域 1，並混合均勻。範例 MT1 及 MP2 的胚料不必添加任何樹脂。範

例 MT3、MT4、以及 MT5 都是經由固定配料系統將加入添加物並混合均勻。例如樹脂與基本聚合物 P1 之化合參數為：螺旋擠壓機之轉數 451 U/min，電動機電流 42A，平均吞吐量 30.1 kg/h。區域 1 及區域 2 的溫度為 105℃，區域 1 的熔點為 117℃，胚料在出口處(區域 3)的溫度為 100℃。

方法 3：製造本發明的膠帶，與熱交聯及加速用的交聯劑-加速劑系統混合

以方法 1 及方法 2 製造的丙烯酸酯熱熔黏著劑被送到供料擠壓機(單螺旋輸送擠壓機，製造商：德國 TROESTER GmbH & Co KG)中熔化成聚合物融溶液，然後被送入一個雙螺旋擠壓機(製造商：德國 LEISTRITZ 公司，型號：LSM 30/34)。這個雙螺旋擠壓機是由外界通電加熱並由數個風扇吹入空氣冷卻，同時在聚合物融溶液中的交聯劑-加速劑系統分佈均勻的情況下，可以使黏著胚料只在擠壓機中停留很短暫的時間。雙螺旋擠壓機的攪拌軸可以交替進行輸送及攪拌工作。交聯劑及加速劑是經由適當的配料裝置被加到雙螺旋擠壓機中，而且必要時可以從多個位置(例如第 1 圖中的加料位置 1.1 及 1.2)加入，同時在雙螺旋擠壓機的無壓力輸送區必要時應配合使用配料輔助器進行加料工作。

在與交聯劑-加速劑系統混合的黏著胚料從雙螺旋擠壓機被排出後(出口：直徑 5mm 的圓形噴嘴)，接著按照第 1 圖的方將黏著胚料塗覆在軌道狀載體材料上。從加入交聯劑-加速劑系統到被塗覆或成形之間的時間稱為可加工

時間。可加工時間代表在這一段時間中，與交聯劑-加速劑系統混合的黏著胚料或彈性載體層能夠形成很好的塗覆品質(不會凝膠化，也不會有不規則條紋)。以 1 m/min 至 20 m/min 的軌道速度進行塗覆，雙滾筒滾壓塗覆機的兩個刮刀滾筒並未被開動。

在以下的例子及表 1 至表 3 將對所使用的製造方式、製造參數、以及產物特性做進一步的說明。

範例 B1

按照前面描述的聚合方法將基本聚合物 P1 聚合，接著按照方法 1 濃縮至固體含量 99.8%，然後再按照方法 2 與樹脂 Dertophene® T110 混合。接著再按照方法 3 將經上述步驟獲得的樹脂改良丙烯酸酯熱熔物連續不停的與交聯劑-加速劑系統混合。

此種交聯劑-加速劑系統包含以下成分：

-- 季戊四醇四縮水甘油醚(一種環氧化物交聯劑)

商品名稱：Polypox®R16，製造商：德國 UPPC AG

-- 三伸乙四胺(一種胺加速劑)

商品名稱：Epikure®3234，製造商：德國 HEXION

詳細說明：將相當於聚合物之 0.31%(重量百分比)之季戊四醇四縮水甘油醚(一種環氧化物交聯劑)以 1.14 g/min 的速度及相當於聚合物之 0.51%(重量百分比)之三伸乙四胺(一種胺加速劑)以 1.89 g/min 的速度加到在方法 3 提及之雙螺旋擠壓機內流動、由基本聚合物 P1(佔 70 份)及樹脂

Dertophene® T110(佔 30 份)構成之混合胚料(流速 533.3 g/min, 相當於每分鐘 373g 的純聚合物)中混合。胺及環氧化物是分別由兩個軟管幫浦從第 1 圖之加料位置(1.1)被加入。爲了改善加料能力及可達到的混合效果, 應以液態磷酸酯(異丙烯化三芳磷酸鹽, 商品名稱: Refos®65, 製造商: 美國 Great Lakes)將所使用的交聯劑稀釋(液態磷酸酯與交聯劑的比例爲 0.5:1)。過程溫度記載於表 2。

胚料離開 LEISTRITZ 雙螺旋擠壓機時的胚料溫度爲 125°C, 胚料(化合物)的可加工時間長於 7 分鐘。接著利用第 1 圖之雙滾筒滾壓塗覆機(滾筒表面溫度 100°C)將胚料塗在 23 μ m 的 PET 薄膜上, 塗覆之單位面積塗覆量爲 86 g/m²。測量這種膠帶在室溫下對鋼鐵的黏著力及在 40°C 下的微剪切路徑隨著儲存時間的變化情形。測量結果顯示, 膠帶的彈性成分佔 75%, 在室溫下儲存 25 天後, 最大微剪切路徑爲 160 μ m。範例 B1 的其他黏著特性均記載於表 3。範例 B1 顯示, 以這種方法可以製造出效果很好的膠帶, 這種膠帶的特徵是在極性及非極性基材(鋼鐵及聚乙烯)上都有很好的黏著力, 以及即使受到溫度影響也有很好的內聚性。

範例 B2

比照範例 B1 的方式將按照方法 1 濃縮及按照方法 2 與樹脂 Dertophene® T110 混合的基本聚合物 P2(剩餘溶劑比例: 0.1%(重量百分比))按照方法 3 在雙螺旋擠壓機中與交

本範例之基本聚合物 P3 的聚合、濃縮、與樹脂混合、加入交聯劑-加速劑系統、以及塗覆等過程基本上均與範例 1 相同。

本範例使用之交聯劑-加速劑系統包含以下成分：

-- 季戊四醇四縮水甘油醚

商品名稱：Polypox®R16，製造商：德國 UPPC AG

-- 三甲基六亞甲基二胺

商品名稱：Epikure®940，製造商：德國 HEXION

接著和範例 B1 一樣加入相當於丙烯酸酯共聚物之 0.35%(重量百分比)之三羥甲基丙烷三縮水甘油醚(一種多官能基環氧化物)及相當於丙烯酸酯共聚物之 0.30%(重量百分比)之三甲基六亞甲基二胺(一種胺加速劑)。相較於範例 B1 及 B2，本範例使用的聚合物系統的丙烯酸含量較少且 K 值較高(69.5)，至於內聚力特性及在 23℃ 及 70℃ 下的剪切抵抗時間均較小。在 23℃ 時測得的剪切抵抗時間為 1600 分鐘。其他與測量有關的資料記載於表 1。

範例 B4

本範例之基本聚合物 P3 的聚合、濃縮、與樹脂混合、加入交聯劑-加速劑系統、以及塗覆等過程基本上均與範例 1 相同，不同的地方是在方法 2 中另外加入白堊(商品名稱：Mikrosohl®40)作為填充料，因此所使用之雙螺旋擠壓機的混合蝸桿的幾何形狀也必須作相應的調整。本範例使用的交聯劑-加速劑系統和範例 P3 相同。加入相當於丙烯

聯劑-加速劑系統混合，然後塗覆。

此種交聯劑-加速劑系統包含以下成分：

--三羥甲基丙烷三縮水甘油醚(一種環氧化物交聯劑)，商品

名稱：Polypox®R20，製造商：德國 UPPC AG

--二伸乙三胺(一種胺加速劑)

商品名稱：Epikure®3223，製造商：德國 HEXION

接著和範例 B1 一樣，按照方法 3 的方式加入相當於丙烯酸酯共聚物之 0.87%(重量百分比)之三羥甲基丙烷三縮水甘油醚(一種多官能基環氧化物)及相當於丙烯酸酯共聚物之 0.48%(重量百分比)之二伸乙三胺(一種胺加速劑)。

LEISTRITZ 雙螺旋擠壓機的轉數為 125 U/min，胚料吞吐量為 16.4 kg/h。胚料離開擠壓機時的有效胚料溫度為 108°C，胚料的可加工時間長於 5 分鐘。接著利用第 1 圖之雙滾筒滾壓塗覆機將胚料塗在 23 μ m 的 PET 薄膜上，塗覆之單位面積塗覆量為 101 g/m²。

測量這種膠帶在室溫下的黏著力、剪切抵抗時間、以及微剪切路徑隨著儲存時間的變化情形。在室溫下儲存 25 天後測得的剪切抵抗時間長於 10000 分鐘。作為試體用的膠帶的交聯率很高，這可以從按照方法 H3(微剪切路徑)測得的剪切路徑很短(只有 70 μ m)及彈性成分比例很高(90%)看出。在聚乙烯上的黏著力(PE)相當低(只有 2.5 N/cm)，這和事先的預期一致。範例 B2 的其他黏著特性均記載於表 3。

範例 B3

酸酯共聚物之 0.45%(重量百分比)之三羥甲基丙烷三縮水甘油醚(一種多官能基環氧化物)及相當於丙烯酸酯共聚物之 0.40%(重量百分比)之三甲基六亞甲基二胺(一種胺加速劑)。

離開擠壓機之平均胚料溫度為 117℃，高於範例 B3 的 110℃。黏著力(9.4 N/cm)及剪切抵抗時間(3800 分鐘)均優於範例 B3。

其他與測量有關的資料記載於表 1，過程參數記載於表 2，與黏著性有關的測量結果記載於表 3 的 B4 行。

範例 B5

比照範例 B1 的方式將按照方法 1 濃縮的基本聚合物 P4(剩餘溶劑比例：0.15%(重量百分比))按照方法 3 在雙螺旋擠壓機中與交聯劑-加速劑系統混合，然後塗覆。

此種交聯劑-加速劑系統包含以下成分：

--三羥甲基丙烷三縮水甘油醚(一種環氧化物交聯劑)，商品

名稱：Polypox®R20，製造商：德國 UPPC AG

--二伸乙三胺(一種胺加速劑)

商品名稱：Epikure®3223，製造商：德國 HEXION

接著和範例 B1 一樣，按照方法 3 的方式加入相當

於丙烯酸酯共聚物之 0.78%(重量百分比)之三羥甲基丙烷三縮水甘油醚(一種多官能基環氧化物)及相當於丙烯酸酯共聚物之 0.48%(重量百分比)之二伸乙三胺(一種胺加速劑)。LEISTRITZ 雙螺旋擠壓機的轉數為 100PPM(U/min)，

表 2，過程參數記載於表 2 的 B7 行。

範例 B8(比較範例)

本範例之基本聚合物 P1 的聚合、濃縮、與樹脂混合、加入交聯成分、以及塗覆等過程基本上均與範例 1 相同，但是也有以下的差異：

本範例使用之交聯系統僅包含以下成分：

-- 季戊四醇四縮水甘油醚

商品名稱：Polypox®R16，製造商：德國 UPPC AG

加入相當於聚合物之 0.31%(重量百分比)之季戊四醇四縮水甘油醚(一種多官能基環氧化物)。

本範例沒有加入任何胺。

在室溫下儲存 25 天後按照方法 H3(微剪切路徑)測得的剪切路徑非常長(大於 $2000\ \mu\text{m}$)，而且彈性成分的比例為 0%，這表示完全沒有或是只有微不足道的交聯。

在加熱儲存後重複測量

不論是將膠帶試體放在加熱箱中以 70°C 儲存 3 個月，或是以 140°C 儲存 1 個小時，都沒有交聯。在按照這兩種儲存條件儲存後，按照方法 H3(微剪切路徑)測得膠帶試體的剪切路徑仍然是非常長(大於 $2000\ \mu\text{m}$)。由於確定沒有發生交聯，因此不再測量膠帶試體之其他黏著特性。其他與測量有關的資料記載於表 1，過程參數記載於表 2，過程參數記載於表 2 的 B8 行。

使用本發明的交聯劑-加速劑系統，即使沒有從外界輸

聯，因此不再測量膠帶試體之其他黏著特性。

其他與測量有關的資料記載於表 1，過程參數記載於表 2，過程參數記載於表 2 的 B6 行。

範例 B7(比較範例)

本範例之基本聚合物 P1 的聚合、濃縮、與樹脂混合、加入交聯成分、以及塗覆等過程基本上均與範例 1 相同，但是也有以下的差異：

本範例使用之交聯系統僅包含以下成分：

-- 三伸乙四胺(一種胺加速劑)

商品名稱：Epikure®3234，製造商：德國 HEXION

本範例沒有加入任何環氧化物。

加入 0.50%(重量百分比)之三伸乙四胺(一種多官能基胺)。

在室溫下儲存 25 天後按照方法 H3(微剪切路徑)測得的剪切路徑非常長(大於 $2000\ \mu\text{m}$)，而且彈性成分的比例為 0%，這表示完全沒有或是只有微不足道的交聯。

在加熱儲存後重複測量

不論是將膠帶試體放在加熱箱中以 70°C 儲存 3 個月，或是以 140°C 儲存 1 個小時，都沒有交聯。在按照這兩種儲存條件儲存後，按照方法 H3(微剪切路徑)測得膠帶試體的剪切路徑仍然是非常長(大於 $2000\ \mu\text{m}$)。由於確定沒有發生交聯，因此不再測量膠帶試體之其他黏著特性。

其他與測量有關的資料記載於表 1，過程參數記載於

胚料吞吐量為 10 kg/h。胚料離開擠壓機時的有效胚料溫度為 114℃，胚料的可加工時間長於 5 分鐘。接著利用第 1 圖之雙滾筒滾壓塗覆機將胚料塗在 23 μ m 的 PET 薄膜上，塗覆之單位面積塗覆量為 125 g/m²。

範例 B6(比較範例)

本範例之基本聚合物 P1 的聚合、濃縮、與樹脂混合、加入交聯成分、以及塗覆等過程基本上均與範例 1 相同，但是也有以下的差異：

本範例使用之交聯系統包含以下成分：

-- 季戊四醇四縮水甘油醚

商品名稱：Polypox®R16，製造商：德國 UPPC AG

-- 氯化鋅

加入 0.79%(重量百分比)之三羥甲基丙烷三縮水甘油醚(一種多官能基環氧化物)及 0.43%(重量百分比)之氯化鋅。

在室溫下儲存 25 天後按照方法 H3(微剪切路徑)測得的剪切路徑非常長(大於 2000 μ m)，而且彈性成分的比例為 0%，這表示完全沒有或是只有微不足道的交聯。

在加熱儲存後重複測量

不論是將膠帶試體放在加熱箱中以 60℃ 儲存 6 天，或是以 140℃ 儲存 1 個小時，都沒有交聯。在按照這兩種儲存條件儲存後，按照方法 H3(微剪切路徑)測得膠帶試體的剪切路徑仍然是非常長(大於 2000 μ m)。由於確定沒有發生交

入熱能，也就是在標準條件(室溫)下，交聯反應也會經由聚丙烯酸酯的官能基完全進行到底。通常在存放 5 至 14 天後，交聯反應就會結束，並產生有作用能力的膠帶或有作用能力的載體層。根據所選擇的胚料-交聯劑系統，在室溫下儲存 14 至 100 天(最好是 14 至 50 天)後，胚料會達到其最終交聯狀態及最終內聚性，如果提高儲存溫度，應該會更早一些達到最終狀態及最終內聚性。

經由交聯，黏著胚料的內聚性及抗剪強度都會提高。交聯產生的聯結相當穩定，因此可以產生抗老化性及氣候耐受性均極佳的自黏膠帶。

反之，從比較範例 B6 至 B8 可以看出，如果沒有使用本發明的交聯劑-加速劑系統，就無法完成交聯反應。

黏彈性載體及三層式結構的範例

I. 黏著胚料的製造

聚丙烯酸酯黏著劑(PA1)：

將丙烯酸(2.8kg)、丙烯酸甲酯(8.0kg)、2-乙基丙烯酸己酯(29.2kg)、以及比例為 95:5 之丙酮/異丙醇混合物(20.0kg)裝到進行自由基聚合之傳統式 100L 玻璃反應器中。在通入氮氣並攪拌 45 分鐘後，將反應器加熱至 58℃，並加入 AIBN(20g)。接著將外加熱池加熱到 75℃，並使外加熱池的溫度在聚合反應期間始終維持在這個溫度。過 1 小時後再加入 AIBN(20g)。過 4 小時及 8 小時後各加入一次比例為 95:5 之丙酮/異丙醇混合物(10kg)進行稀釋。為了還

原剩餘引發劑，過 8 小時及 10 小時後各加入一次雙-(4-第三環己基)過氧雙碳酸鹽(60g)。經過 24 小時的反應時間後，將聚合反應中斷，並冷卻至室溫。接著將 0.4%(重量百分比)的鋁-(III)-乙醯丙酮(溶解在異丙醇中，濃度 3%)混合到聚丙烯酸酯中並加入異丙醇稀釋至固體含量為 30%，並在從溶液中分離出來後塗覆在矽化分離薄膜(50 μ m 聚酯)上。塗層單位面積塗覆量 50 g/m²(塗覆速度 2.5 m/min，乾燥通道 15 m，加熱區域 1：40℃，區域 2：70℃，區域 3：95℃，區域 4：105℃)。

II. 黏彈性載體的製造

製造範例 VT1 至 VT5 之黏彈性載體的初始聚合物

以下將說明製造初始聚合物的方法。通常是經由在溶液中發生的自由基聚合形成初始聚合物。

基本聚合物 HPT1

將 2-乙基-丙烯酸己酯(40kg)、丙烯酸正丁酯(40kg)、丙烯酸甲酯(15kg)、丙烯酸(5kg)、以及比例為 95:5 之丙酮/異丙醇混合物(67kg)裝到進行自由基聚合之傳統式反應器中。在通入氮氣並攪拌 45 分鐘後，將反應器加熱至 58℃，並加入 AIBN(40g)。接著將外加熱池加熱到 75℃，並使外加熱池的溫度在聚合反應期間始終維持在這個溫度。過 1 小時後再加入 AIBN(60g)，過 4 小時後再加入丙酮/異丙醇混合物(14kg)進行稀釋。

過 5 小時及 7 小時後各加入一次雙-(4-第三環己基)過

氧雙碳酸鹽(150g)。經過 22 小時的反應時間後，將聚合反應中斷，並冷卻至室溫。所獲得之聚丙烯酸酯的 K 值為 57，固體含量為 54.6%，平均分子量 $M_w=714000 \text{ g/mol}$ ，聚合分散性 $PD(M_w/M_n)=7.6$ 。

基本聚合物 HPT2

和製造範例 1 的方法類似，將 2-乙基-丙烯酸己酯(65kg)、丙烯酸第三丁酯(30kg)、丙烯酸(5kg)、以及加到比例為 95：5 之丙酮/異丙醇混合物(67kg)中進行聚合反應。加入 AIBN(50g)兩次及雙-(4-第三環己基)過氧雙碳酸鹽(150g)兩次，以引發聚合反應，以及加入比例為 95：5 之丙酮/異丙醇混合物(20kg)以進行稀釋。經過 22 小時的反應時間後，將聚合反應中斷，並冷卻至室溫。所獲得之聚丙烯酸酯的 K 值為 61.0，固體含量為 53.2%，平均分子量 $M_w=697000 \text{ g/mol}$ ，聚合分散性 $PD(M_w/M_n)=7.1$ 。

基本聚合物 HPT3

和製造先前範例 1 的方法類似，將 2-乙基-丙烯酸己酯(60kg)、苯乙烯(30kg)、丙烯酸甲酯(5kg)、丙烯酸(5kg)、以及加到比例為 97：3 之醋酸乙酯/異丙醇混合物(25kg)中進行聚合反應。過 36 小時及 44 小時後各加入一次 AIBN(50g)及雙-(4-第三環己基)過氧雙碳酸鹽(150g)，以引發聚合反應，以及加入比例為 97：3 之醋酸乙酯/異丙醇混合物(20kg)以進行稀釋。經過 48 小時的反應時間後，將聚合反應中斷，並冷卻至室溫。所獲得之聚丙烯酸酯的 K 值為 61.0，

固體含量為 68.4%，平均分子量 $M_w=567000 \text{ g/mol}$ ，聚合分散性 $PD(M_w/M_n)=11.8$ 。

基本聚合物 HPT4

將 2-乙基-丙烯酸己酯 (65kg)、丙烯酸第三丁酯 (30kg)、丙烯酸 (5kg)、二硫苯甲酸苄基酯 (100g)、以及丙酮 (67kg) 裝到進行自由基聚合之傳統式反應器中。在通入氮氣並攪拌 45 分鐘後，將反應器加熱至 58°C ，並加入 AIBN (50g)。接著將外加熱池加熱到 75°C ，並使外加熱池的溫度在聚合反應期間始終維持在這個溫度。過 1 小時後再加入 AIBN (50g)，過 4 小時後再加入丙酮 (10kg) 進行稀釋。過 5 小時及 7 小時後各加入一次雙-(4-第三環己基)過氧雙碳酸鹽 (150g)。經過 22 小時的反應時間後，將聚合反應中斷，並冷卻至室溫。所獲得之聚丙烯酸酯的 K 值為 49.2，固體含量為 59.2%，平均分子量 $M_w=379000 \text{ g/mol}$ ，聚合分散性 $PD(M_w/M_n)=3.1$ 。

基本聚合物 HPT5

將 2-乙基-丙烯酸己酯 (68kg)、丙烯酸甲酯 (25kg)、丙烯酸 (7kg)、以及加到比例為 95:5 之丙酮/異丙醇混合物 (66kg) 裝到進行自由基聚合之傳統式反應器中。在通入氮氣並攪拌 45 分鐘後，將反應器加熱至 58°C ，並加入 AIBN (40g)。接著將外加熱池加熱到 75°C ，並使外加熱池的溫度在聚合反應期間始終維持在這個溫度。過 1 小時後再加入 AIBN (60g)，過 4 小時後再加入比例為 95:5 之丙酮/

異丙醇混合物(20kg)進行稀釋。過 5 小時及 7 小時後各加入一次雙-(4-第三環己基)過氧雙碳酸鹽(150g)。經過 22 小時的反應時間後，將聚合反應中斷，並冷卻至室溫。所獲得之聚丙烯酸酯的 K 值為 55，固體含量為 55%，平均分子量 $M_w=579000 \text{ g/mol}$ ，聚合分散性 $PD(M_w/M_n)=7.9$ 。

濃縮及化合黏彈性載體之基本聚合物 HPT1 至 HTP5：

按照方法 1 將丙烯酸酯共聚物 HPT1 至 HTP5 中的溶劑擠壓出來，必要時再按照方法 2 加入添加物交聯，請參見以下的範但。

方法 4：利用雙滾筒滾壓塗覆機製造三層式結構

本方法之執行過程如第 5 圖所示。經由配料噴嘴(1)將與交聯劑-加速劑系統及填充料化合的黏彈性胚料(3)輸送到滾筒間隙中。

將黏彈性胚料輸入位於滾壓滾筒(W1, W2)之滾筒間隙中的兩道自黏性胚料(6a, 6b)之間，使黏彈性胚料被成形為黏彈性薄膜，其中自黏性胚料(6a, 6b)在其面向滾壓滾筒的那一邊塗有抗黏性載體材料(5a, 5b)。這個過程是一方面使黏彈性胚料達到一定的層厚度，另一方面同時在黏單性胚料的兩邊各覆一道自黏性胚料。為了改善自黏性胚料(6a, 6b)在成形的黏彈性載體層(4)上的固定，在將自黏性胚料輸送到滾筒間隙之前，應先經由電暈站(8)使自黏性胚料電暈放電，此處使用之電暈站(8)是由丹麥 VITAPHONE 公司生產的電暈設備(100 W mm/m^2)。經過電暈放電處理，可以改

善自黏性胚料與三層式複合物之黏彈性載體層的化學鍵結。

塗覆設備的軌道速度為 30 m/min。離開滾筒間隙後，必要時可以去除第一層抗黏性載體(5a)，並將帶有第二層抗黏性載體(5b)之製造完成的三層式複合物(9)捲起來。

以下將以具體的例子說明如何製造自黏性胚料及塗覆本發明的膠帶，但是本發明的範圍並不受這些例子所選擇的形式、配置、或是過程參數的限制。

範例 MT1

按照方法 1 將基本聚合物 HPT1 濃縮至固體含量 99.7%，接著再按照方法 3 在雙螺旋擠壓機中與交聯劑-加速劑系統混合，此處使用之交聯劑-加速劑系統是由三羥甲基丙烷三縮水甘油醚(商品名稱：Polypox®R20，佔丙烯酸酯的 0.48%(重量百分比))及二伸乙三胺(商品名稱：Epikure®3223，佔丙烯酸酯的 0.40%(重量百分比))所構成。

形成由基本聚合物 HPT1 製成的黏彈性載體 VT1 的塗覆工作是按照方法 4，由雙滾筒滾壓塗覆機在 100°C 的滾筒溫度下在先前塗覆在矽化聚酯薄膜上的胚料層 PA1 之間進行。黏彈性載體 VT1 的層厚為 800 μ m。電量功率為 100 Wmin/m²。在室溫下儲存 7 天後，測量開放面及覆蓋面的黏著特性數據。範例 MT1 的測量結果記載於表 4。

範例 MT2

按照方法 1 將基本聚合物 HPT2 濃縮至固體含量

99.8%，接著再按照方法 3 在雙螺旋擠壓機中與交聯劑-加速劑系統混合，此處使用之交聯劑-加速劑系統是由三羥甲基丙烷三縮水甘油醚(商品名稱：Polypox®R20，佔丙烯酸酯的 0.56%(重量百分比)及二伸乙三胺(商品名稱：Epikure®3223，佔丙烯酸酯的 0.40%(重量百分比))所構成。接著比照範例 1 的方式在先前塗覆在矽化聚酯薄膜上的胚料層 PA1 之間按照方法 3 由雙滾筒滾壓塗覆機進行塗覆。黏彈性載體 VT2 的層厚為 $850\ \mu\text{m}$ 。電暈功率為 $100\ \text{Wmin/m}^2$ 。在室溫下儲存 7 天後，測量開放面及覆蓋面的黏著特性數據。範例 MT2 的測量結果記載於表 4。

範例 MT3

按照方法 1 將基本聚合物 HPT3 濃縮至固體含量 99.7%，接著再按照方法 2 混合 6.5%(重量百分比)的空心玻璃珠 Q-CEL®5028(製造商：Potters Industries)，以及按照方法 3 在雙螺旋擠壓機中與交聯劑-加速劑系統混合，此處使用之交聯劑-加速劑系統是由三羥甲基丙烷三縮水甘油醚(商品名稱：Polypox®R20，佔丙烯酸酯的 0.56%(重量百分比)及二伸乙三胺(商品名稱：Epikure®3223，佔丙烯酸酯的 0.80%(重量百分比))所構成。形成由基本聚合物 HPT1 製成的黏彈性載體 VT3 的塗覆工作是按照方法 3，由雙滾筒滾壓塗覆機在 100°C 的滾筒溫度下在先前塗覆在矽化聚酯薄膜上的胚料層 PA1 之間進行。黏彈性載體 VT3 的層厚為 $800\ \mu\text{m}$ 。電暈功率為 $100\ \text{Wmin/m}^2$ 。在室溫下儲存 7 天後，

測量開放面及覆蓋面的黏著特性數據。範例 MT3 的測量結果記載於表 4。

範例 MT4

按照方法 1 將基本聚合物 HPT4 濃縮至固體含量 99.7%，接著再按照方法 2 混合 18%(重量百分比)的 Mikrosohl 白堊(商品名稱：Mikrosohl®40)，以及按照方法 3 在雙螺旋擠壓機中與交聯劑-加速劑系統混合，此處使用之交聯劑-加速劑系統是由三羥甲基丙烷三縮水甘油醚(商品名稱：Polypox®R20，佔丙烯酸酯的 0.34%(重量百分比)及二伸乙三胺(商品名稱：Epikure®3223，佔丙烯酸酯的 0.42%(重量百分比))所構成。形成由基本聚合物 HPT1 製成的黏彈性載體 VT4 的塗覆工作是按照方法 3，由雙滾筒滾壓塗覆機在 100℃ 的滾筒溫度下在先前塗覆在矽化聚酯薄膜上的胚料層 PA1 之間進行。黏彈性載體 VT4 的層厚為 800 μ m。電量功率為 100 Wmin/m²。在室溫下儲存 7 天後，測量開放面及覆蓋面的黏著特性數據。範例 MT4 的測量結果記載於表 4。

範例 MT5

按照方法 1 將基本聚合物 HPT5 濃縮至固體含量 99.8%，接著再按照方法 2 混合 3%(重量百分比)的未膨脹的微空心珠(商品名稱：Expancé®092 DU 40，製造商：德國 Akzo Nobel 公司)，以及按照方法 3 在雙螺旋擠壓機中與交聯劑-加速劑系統混合，此處使用之交聯劑-加速劑系統是

由三羥甲基丙烷三縮水甘油醚(商品名稱：Polypox®R20，佔丙烯酸酯的 0.54%(重量百分比)及二伸乙三胺(商品名稱：Epikure®3223，佔丙烯酸酯的 0.42%(重量百分比))所構成。接著輸入熱能使擠基機中的混合物膨脹，然後按照方法 3 在 130℃ 的滾筒溫度下在先前塗覆在矽化聚酯薄膜上的胚料層 PA1 之間進行塗覆。膨脹的黏彈性載體 VT5 的層厚為 800 μm 。對黏著層進行預處理的電量功率為 100 Wmin/m^2 。在室溫下儲存 7 天後，測量開放面及覆蓋面的與黏著特性有關的數據。範例 MT5 的測量結果記載於表 4。

從表 4 中的數據可以看出，本發明的雙面安裝膠帶具有很好的黏著特性數據，其中一個很大的優點是兩面都具有均勻的黏著品質。如果膠帶的兩面具有相同的黏著胚料層，則兩面的黏著特性數據幾乎完全相同。這表示整個層都被均勻的交聯，對熟習該項技術者而言這是令人訝異的。此外，這種三層膠帶的層與層也不會彼此分離。經由黏著層的電量處理及相鄰之黏彈性載體層的交聯，使層與層之間的結合非常牢固。

表 1：與測量有關的數據

範例	基本聚合物	K 值	按照方法 2 混合 聚合物及添加物	加入的材料及數量	
				交聯劑 加速劑	佔聚合物的份(重量 百分比)
B1	P1	59	70%聚合物 P1 + 30 份樹脂 DT 110	Polypox® R16 Epikure® 3234	0.31 0.51
B2	P2	41.9	70 份聚合物 P2 + 30 份樹脂 DT 110	Polypox® R20 Epikure® 3223	0.87 0.48
B3	P3	69.5	70 份聚合物 P3 + 30 份樹脂 DT 110	Polypox® R16 Epikure® 940	0.35 0.30
B4	P3	69.5	49 份聚合物 P3 + 21 份樹脂 DT 110 + 30 份白堊 Mikrosohl® 40	Polypox® R16 Epikure® 940	0.45 0.40
B5	P4	51	100 份聚合物 P4	Polypox® R20 Epikure® 3223	0.78 0.48
B6	P1	59	70 份聚合物 P1 + 30 份樹脂 DT 110	Polypox® R16 氯化鋅	0.79 0.43
B7	P1	59	70 份聚合物 P1 + 30 份樹脂 DT 110	/	/
B8	P1	59	70 份聚合物 P1 + 30 份樹脂 DT 110	Epikure® 3234 Polypox® R16 /	0.50 0.31 /

K 值 = 測量方法 A2

DT110 = Dertophene® T110

表 2：過程參數

範例	基本聚合物		按照方法 2 混合		過程參數							
	聚合物	K 值		添加成分所佔比例	DSE 總吞 吐量 [kg/h]	DSE 轉數 [1/min]	額定耗電量 [A]	DES 出口壓力 [bar]	胚料溫度 DSE[°C]	刮刀滾筒 RW	塗覆滾筒 BW	可加工時間 [min]
[]	[]	[]										
B1	P1	59		70 份聚合物 P1+30 份樹脂 DT 110	32.0	110	15	12	125	100	100	> 7
B2	P2	41.9		70 份聚合物 P2+30 份樹脂 DT 110	16.4	125	7	5	108	100	100	> 5
B3	P3	69.5		70 份聚合物 P3+30 份樹脂 DT 110	12.0	110	8	10	110	100	100	> 5
B4	P3	69.5		49 份聚合物 P3+21 份樹脂 DT 110 + 30 份白堊 Mikrosohl® 40	16.0	120	10	15	117	100	100	> 7
B5	P4	51		聚合物 P4	10.0	100	14	20	114	100	100	> 5
B6	P1	59		70 份聚合物 P1+30 份樹脂 DT 110	15.0	100	9	11	111	100	100	> 10
B7	P1	59		70 份聚合物 P1+30 份樹脂 DT 110	16.0	100	11	10	118	100	100	> 10
B8	P1	59		70 份聚合物 P1+30 份樹脂 DT 110	15.0	100	9	8	115	100	100	> 10

亨鋼鐵 / PE 黏著力：測量方法 H1

剪切抵抗時間：測量方法 H2

MSW= 微剪切路徑：測量方法 H3

DT110=Dertophene® T110

表 3：與黏著特性有關的測量結果

範例	基本聚合物		按照方法 2 混合	載體薄膜 []	單位面積塗覆量 [g/m ²]	對鋼鐵黏著力 [N/cm]	對 PE 黏著力 [N/cm]	剪切抵抗時間 [min]	剪切抵抗時間 10N, 70°C [min]	MSW 40°C/彈性成分比例 [μm]/[%]	
	聚合物 []	K 值 []									
B1	P1	59	70 份聚合物 P1+30 份樹脂 DT 110	23 μm PET 薄膜	86	9.8	4.6	> 10000	80	160/75	
B2	P2	41.9	70 份聚合物 P2+30 份樹脂 DT 110	23 μm	101	8.5	2.5	> 10000	30	70/90	
B3	P3	69.5	70 份聚合物 P3+30 份樹脂 DT 110	PET 薄膜	79	8.1	3.4	1600	15	512/67	
B4	P4	69.5	49 份聚合物 P3+21 份樹脂 DT 110 + 30 份白堊 Mikrosohl® 40	23 μm	98	9.4	2.9	3800	28	430/73	
B5	P5	51	只有聚合物 P4	PET 薄膜	125	8.6	2.5	10000	5670	960/79	
B6	P6	59	70 份聚合物 P1+30 份樹脂 DT 110	23 μm	105	無法檢驗，試體未交聯。					> 2000/0
B7	P7	59	70 份聚合物 P1+30 份樹脂 DT 110	PET 薄膜	75	無法檢驗，試體未交聯。					> 2000/0
B8	P8	59	70 份聚合物 P1+30 份樹脂 DT 110	23 μm	81	無法檢驗，試體未交聯。					> 2000/0

表 4：產物結構及三層式結構的黏著特性數據

範例	三層式產物		載體厚度 [μm]	對鋼鐵黏著力 [N/cm]		剪切抵抗時間 10N, 70°C [min]		壁鉤試驗 [min]		MSW 40°C/彈性 成分比例 [μm]/[%]
	黏著劑 1	黏彈性載體層		開放面	覆蓋面	開放面	覆蓋面	開放面	覆蓋面	
MT1	50g/m ² PA1	VT1	800	14.2	13.7	>10000	>10000	2580	2795	950/76
MT2	50g/m ² PA1	VT2	850	11.8	11.6	7850	6970	4876	4456	877/78
MT3	50g/m ² PA1	VT3	800	13.7	14.2	>10000	>10000	9320	9360	546/69
MT4	50g/m ² PA1	VT4	800	10.7	10.6	>10000	>10000	7468	7468	738/75
MT5	50g/m ² PA1	VT5	800	13.5	13.6	>10000	>10000	>10000	>10000	1067/78

對鋼鐵黏著力 = 測量方法 1

剪切抵抗時間 = 測量方法 2

壁鉤試驗 = 測量方法 3

發明專利說明書

PD1083715D

(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)

公告本

※ 申請案號：97 1121 51

C08J 3/24

※ 申請日期：97. 4. 3

※ IPC 分類：C08K 5/1515

C09J 13/00

一、發明名稱：(中文/英文)

C09J 163/00

C09J 7/00

熱交聯性聚丙烯酸酯及其製法

THERMALLY CROSSLINKING POLYACRYLATE AND MANUFACTURE PROCESS
THEREOF

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)(簽章) ID：

特薩股份有限公司

TESA SE

代表人：(中文/英文)(簽章)

1. 安德斯史楚伯/ANDREAS STUBBE

2. 莎賓柯納/SABINE KOERNER

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國漢堡 20253 葵克伯恩街 24 號

Quickbornstrasse 24, 20253 Hamburg, Germany

國 籍：(中文/英文)

德國

Germany

修正
補充
91年9月25日

在市面上可購買的化學製品

化合物名稱	商品名稱	製造商	CAS 編號
雙-(4-第三環己基)過氧雙碳酸鹽	perkadox®16	Akzo Nobel	15520-11-3
主要成分為萘烯酚的黏性樹脂 (軟化點 110°C，經值 45-60)	Dertophene® T110	DRT(法國)	73597-48-5
季戊四醇四縮水甘油醚	Polypox®R16	UPPC AG	3126-63-4
三伸乙四胺	Epikure®3234 Epikure®925	Hexion Speciality Chemicals	112-24-3
異丙烯化三芳磷酸鹽	Refos®65	Great Lakes (美國)	68937-41-7
二伸乙三胺	Epikure®3223	Hexion Speciality Chemicals	111-40-0
三羥甲基丙烷三縮水甘油醚	Polypox®R20	UPPC AG	30499-70-8
三甲基六亞甲基二胺	Epikure®940	Hexion Speciality Chemicals	25620-58-0
2-2'-氮雙(2-甲基丙腈)，AIBN	Vazo®64	DuPont	78-67-1
空心玻璃珠(密度 0.28 g/cm ³ ；鬆 密度 0.16 g/cm ³ ；粒徑 5-115 μm[範圍]；65 μm[平均值])	Q-Cel®Hollow Glass Spheres 5028	Potters Industries	
白堊(密度 2.74 g/cm ³ ；鬆密度 0.56 g/cm ³ ；pH 值 8.8-9.5，溶解性 [水]16 mg/l；分解點 900°C)	Mikrosohl®40	Vereinigte Kreidewerke Dammann KG	1317-65-3
熱塑性微空心珠(粒徑 10-17 μm；最大密度 0.017 g/cm ³ ；膨脹溫度 127- 139°C[開 始]；164- 184°C[最大膨脹])	Expanco® 092 DU 40	Akzo Nobel	

【圖式簡單說明】

第 1 圖顯示一種連續的化合過程及塗覆過程。

第 2 圖顯示在加速劑的量及溫度均保持不變的情況下，環氧化物濃度對交聯率的影響。

第 3 圖顯示在溫度(此處為室溫)及環氧化物的量保持不變的情況下，交聯時間的變化情形。

第 4 圖雙滾筒滾壓塗覆機製造雙層式結構示意圖。

第 5 圖雙滾筒滾壓塗覆機製造三層式結構示意圖。

第 6 圖壁鉤試驗示意圖。

【主要元件符號說明】

1	配料噴嘴
1.1	第一個加料位置
1.2	第二個加料位置
1.3	化合器
3	胚料
3.1	試體
3.2	鋼板
3.3	桿子
3.4	砝碼
4	載體層
5a, 5b	載體材料
6a, 6b	自黏性胚料
8	電暈站
9	三層式複合物
W1, W2	滾壓滾筒
BW	塗覆滾筒
RW	刮刀滾筒



五、中文發明摘要：

一種使具有能夠和環氧基產生聯結反應之官能基的聚丙烯酸酯熱交聯的交聯劑-加速劑系統，具有至少一種含環氧基的物質(交聯劑)，以及至少一種在低於聚丙烯酸酯之熔化溫度的溫度下對聯結反應具有加速作用的物質(加速劑)。

六、英文發明摘要：

Crosslinker-Accelerator-System for the thermal crosslinking of polyacrylate with functional groups, which can cause linkages reactions with epoxy groups, has at least a substance(crosslinker), which has epoxy groups, and at least one at a temperature below the fusing temperature of the polyacrylate for the linkage reaction accelerating working substance(accelerator).

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 1 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- | | |
|-----|---------|
| 1.2 | 第二個加料位置 |
| 1.3 | 化合器 |
| BW | 塗覆滾筒 |
| RW | 刮刀滾筒 |

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。

十、申請專利範圍：

1. 一種使具有能夠和環氧基產生聯結反應之官能基的聚丙烯酸酯熱交聯的交聯劑-加速劑系統，具有至少一種含環氧基的物質(交聯劑)，以及至少一種在低於聚丙烯酸酯之熔化溫度的溫度下對聯結反應具有加速作用的物質(加速劑)，
其中以多官能基環氧化物作為該含環氧基的物質，及以胺作為該加速劑，以及
其中基於聚丙烯酸酯，該交聯劑係以 0.1 至 5 重量%被包含，及該加速劑係以 0.05-5 重量%被包含。
2. 如申請專利範圍第 1 項的交聯劑-加速劑系統，其中以第三胺作為加速劑。
3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項的交聯劑-加速劑系統，其中以多官能基胺作為加速劑。
4. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項的交聯劑-加速劑系統，其中以含有兩個環氧基的雙官能基環氧化物作為含環氧基的物質。
5. 如申請專利範圍第 1 項的交聯劑-加速劑系統，其中以膦或磷化合物作為加速劑。
6. 一種使具有能夠和環氧基產生聯結反應之官能基的聚丙烯酸酯熱交聯的方法，其特徵為：使用一種交聯劑-加速劑系統，該交聯劑-加速劑系統具有含環氧基的物質(交聯劑)，以及至少一種在低於聚丙烯酸酯之熔化溫度的溫度

下對聯結反應具有加速作用的物質(加速劑)，

其中以多官能基環氧化物作為該含環氧基的物質，及以胺作為該加速劑，以及

其中基於聚丙烯酸酯，該交聯劑係以 0.1 至 5 重量%被包含，及該加速劑係以 0.05-5 重量%被包含。

7.如申請專利範圍第 6 項的方法，其中該交聯劑-加速劑系統係一種如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項的交聯劑-加速劑系統。

8.如申請專利範圍第 6 項或第 7 項的方法，其中聚丙烯酸酯的官能基是羧基、羥基、酸酐基、磺酸基、磷酸基。

9.如申請專利範圍第 6 項或第 7 項的方法，其特徵為：在有交聯劑-加速劑系統存在的情況下，在聚丙烯酸酯的熔融液中引發交聯，然後在交聯反應進行不到 10%的時候將聚丙烯酸酯冷卻，而且交聯反應會持續到冷卻之後，一直到達到最終交聯率為止。

10.如申請專利範圍第 9 項的方法，其中冷卻至實質上為室溫。

11.如申請專利範圍第 6 或第 7 項的方法，其中在加工反應器中引發交聯，然後將聚丙烯酸酯從加工反應器中取出並塗覆在一個永久載體或臨時載體上，同時在塗覆之時或之後立刻將聚丙烯酸酯冷卻至室溫。



五、中文發明摘要：

一種使具有能夠和環氧基產生聯結反應之官能基的聚丙烯酸酯熱交聯的交聯劑-加速劑系統，具有至少一種含環氧基的物質(交聯劑)，以及至少一種在低於聚丙烯酸酯之熔化溫度的溫度下對聯結反應具有加速作用的物質(加速劑)。

六、英文發明摘要：

Crosslinker-Accelerator-System for the thermal crosslinking of polyacrylate with functional groups, which can cause linkages reactions with epoxy groups, has at least a substance(crosslinker), which has epoxy groups, and at least one at a temperature below the fusing temperature of the polyacrylate for the linkage reaction accelerating working substance(accelerator).

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 1 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- | | |
|-----|---------|
| 1.2 | 第二個加料位置 |
| 1.3 | 化合器 |
| BW | 塗覆滾筒 |
| RW | 刮刀滾筒 |

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。