



(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 I782019 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：107116539

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 05 月 16 日

(51)Int. Cl. : C09J175/06 (2006.01)

C09J167/00 (2006.01)

C09J11/04 (2006.01)

C09J11/06 (2006.01)

C08J3/20 (2006.01)

B32B7/12 (2006.01)

B32B15/085 (2006.01)

(30)優先權：2017/06/09 美國

62/517439

(71)申請人：美商陶氏全球科技有限責任公司(美國) DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC
(US)

美國

美商羅門哈斯公司(美國) ROHM AND HAAS COMPANY (US)

美國

(72)發明人：李 文文 LI, WENWEN (US)；祖潘契奇 約瑟 J ZUPANCIC, JOSEPH J.
(US)；哈里斯 威廉 J HARRIS, WILLIAM J. (US)；克拉克 保羅 CLARK,
PAUL (US)；史密特 托爾斯坦 SCHMIDT, THORSTEN (DE)

(74)代理人：劉法正；尹重君

(56)參考文獻：

TW 201623367A

CN 103261353A

US 5130198

審查人員：侯鈺玲

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：0 共 34 頁

(54)名稱

溶劑基黏著劑組合物

(57)摘要

揭示溶劑基黏著劑組合物，所述組合物包含(A)聚酯-胺基甲酸酯樹脂、(B)環氧基封端之聚酯化合物、(C)磷酸及(D)脂族異氰酸酯固化劑。用於製備溶劑基黏著劑組合物之方法，所述方法包括提供聚酯-胺基甲酸酯樹脂，提供環氧基封端之聚酯化合物，混合所述聚酯-胺基甲酸酯樹脂、環氧基封端之聚酯化合物及磷酸以形成樹脂混合物，在溶劑中稀釋所述樹脂混合物以形成經稀釋樹脂混合物，按所述經稀釋樹脂混合物之總重量計，所述經稀釋樹脂混合物之應用固體含量為 25 至 55 重量百分比，及使用脂族異氰酸酯固化劑以 100:1 至 100:12 之混合比（稀釋前的樹脂混合物重量份:脂族異氰酸酯固化劑重量份）固化所述經稀釋樹脂混合物。亦揭示包括所述溶劑基黏著劑且根據所揭示之方法製備的層製品。

Solvent-based adhesive composition are disclosed, the compositions comprising (A) a polyester-urethane resin, (B) an epoxy-terminated polyester compound, (C) a phosphoric acid, and (D) an aliphatic isocyanate curing agent. Methods for preparing a solvent-based adhesive composition, the methods comprising providing a polyester-urethane resin, providing an epoxy-terminated polyester compound, mixing the polyester-urethane resin, epoxy-terminated polyester compound, and phosphoric acid to form a resin mixture, diluting the resin mixture in a solvent to form a diluted resin mixture having an application

solid content from 25 to 55 weight percent, based on the total weight of the diluted resin mixture, and curing the diluted resin mixture with an aliphatic isocyanate curing agent at a mix ratio (parts by weight resin mixture before dilution : parts by weight aliphatic isocyanate curing agent) of from 100:1 to 100:12. Laminates prepared comprising the solvent-based adhesives and according to the disclosed methods are also disclosed.



I782019

【發明摘要】

【中文發明名稱】 溶劑基黏著劑組合物

【英文發明名稱】 SOLVENT-BASED ADHESIVE COMPOSITIONS

【中文】

揭示溶劑基黏著劑組合物，所述組合物包含(A)聚酯-胺基甲酸酯樹脂、(B)環氧基封端之聚酯化合物、(C)磷酸及(D)脂族異氰酸酯固化劑。用於製備溶劑基黏著劑組合物之方法，所述方法包括提供聚酯-胺基甲酸酯樹脂，提供環氧基封端之聚酯化合物，混合所述聚酯-胺基甲酸酯樹脂、環氧基封端之聚酯化合物及磷酸以形成樹脂混合物，在溶劑中稀釋所述樹脂混合物以形成經稀釋樹脂混合物，按所述經稀釋樹脂混合物之總重量計，所述經稀釋樹脂混合物之應用固體含量為 25 至 55 重量百分比，及使用脂族異氰酸酯固化劑以 100:1 至 100:12 之混合比（稀釋前的樹脂混合物重量份:脂族異氰酸酯固化劑重量份）固化所述經稀釋樹脂混合物。亦揭示包括所述溶劑基黏著劑且根據所揭示之方法製備的層製品。

【英文】

Solvent-based adhesive composition are disclosed, the compositions comprising (A) a polyester-urethane resin, (B) an epoxy-terminated polyester compound, (C) a phosphoric acid, and (D) an aliphatic isocyanate curing agent. Methods for preparing a solvent-based adhesive composition, the methods comprising providing a polyester-urethane resin, providing an epoxy-terminated polyester compound, mixing the polyester-urethane resin, epoxy-terminated polyester compound, and phosphoric acid to form a resin mixture, diluting the resin mixture in a solvent to form a diluted resin mixture having an application solid content from 25 to 55 weight percent, based

on the total weight of the diluted resin mixture, and curing the diluted resin mixture with an aliphatic isocyanate curing agent at a mix ratio (parts by weight resin mixture before dilution : parts by weight aliphatic isocyanate curing agent) of from 100:1 to 100:12. Laminates prepared comprising the solvent-based adhesives and according to the disclosed methods are also disclosed.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 溶劑基黏著劑組合物

【英文發明名稱】 SOLVENT-BASED ADHESIVE COMPOSITIONS

【技術領域】

【0001】 本發明係關於溶劑基黏著劑組合物。更特定言之，本發明係關於用於例如高效能層壓黏著劑應用之溶劑基黏著劑組合物，所述組合物呈現對金屬結構諸如箔改良的黏著力，及改良的耐熱性及耐化學性。溶劑基黏著劑組合物包含用環氧基封端之聚酯化合物改質之聚酯-胺基甲酸酯樹脂、磷酸及脂族異氰酸酯固化劑。本發明進一步係關於用於製備此類溶劑基黏著劑組合物之方法。

【先前技術】

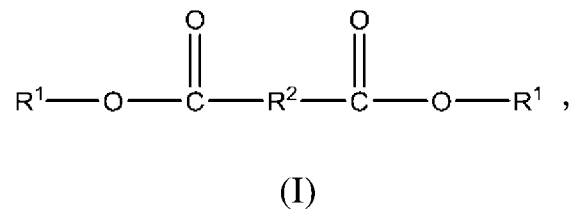
【0002】 黏著劑組合物適用於廣泛多種目的。舉例而言，一些黏著劑用以將基板的層黏著在一起，由此形成包括兩個或更多個基板層之層狀結構。將可撓性封裝層壓黏著劑塗覆於層壓膜之間用於封裝食品、醫藥及工業消費品。層壓黏著劑通常可分為三個類別：（1）溶劑基層壓黏著劑，（2）無溶劑層壓黏著劑，及（3）水基層壓黏著劑。在溶劑基類別內，溶劑基聚胺基甲酸酯已廣泛用於達成相對良好的耐熱性、耐潮濕性及耐化學性。

【0003】 溶劑基黏著劑組合物可用於高效能層製品應用（例如殺菌釜、熱充填、蒸煮袋等）中。為實現此類應用所需之高效能，包含環氧化雙酚 A 之聚酯系統為常用的。使用雙酚 A 環氧樹脂最近遇到關於食品包裝之雙酚 A 基材料感知安全性之監管及使用者挑戰。

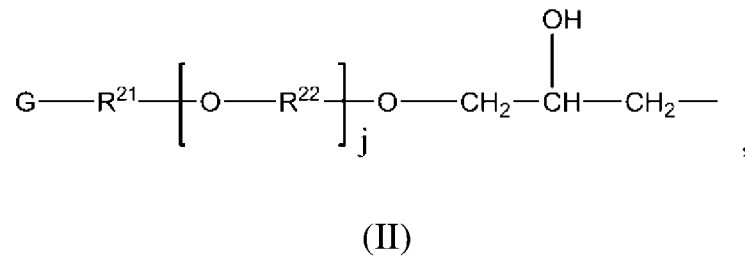
【0004】 因此，需要適用於高效能應用，尤其用於高效能應用中使用之層狀結構之無雙酚 A 黏著劑組合物。

【發明內容】

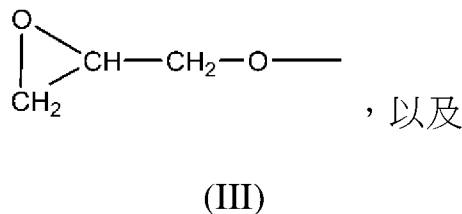
【0005】 本文揭示溶劑基黏著劑組合物。在一些實施例中，溶劑基黏著劑組合物包含第一部分，所述第一部分包括(A)聚酯-胺基甲酸酯樹脂、(B)環氧基封端之聚酯化合物及(C)磷酸；及第二部分，所述第二部分包括(D)脂族異氰酸酯固化劑。第二部分之異氰酸酯固化劑(D)使第一部分之組分交聯。在一些實施例中，環氧基封端之聚酯化合物具有結構(I)：



其中 R^1 -具有結構(II)：



其中 G-具有結構(III)：



其中 j 為 0 至 5， $-\text{R}^2-$ 為二價有機基團， $-\text{R}^{21}-$ 為二價烷基，且 $-\text{R}^{22}-$ 為二價烷基。

【0006】 亦揭示用於製備溶劑基黏著劑組合物之方法。所述方法包含提供聚酯-胺基甲酸酯樹脂，提供環氧基封端之聚酯化合物，混合聚酯-胺基甲酸酯樹脂、環氧基封端之聚酯化合物及磷酸以形成樹脂混合物，在溶劑中稀釋樹脂混合物以形成經稀釋樹脂混合物，按經稀釋樹脂混合物之總重量計，所述經稀釋

樹脂混合物之應用固體含量為 25 至 55 重量百分比，及使用脂族異氰酸酯固化劑以 100:1 至 100:12 之混合比（稀釋前的樹脂混合物重量份:脂族異氰酸酯固化劑重量份）固化經稀釋樹脂混合物。

【0007】 所揭示之黏著劑組合物無雙酚 A 且尤其適用於高效能食品封裝應用中使用之層狀結構，所述高效能食品封裝應用諸如殺菌釜應用、熱充填應用及蒸煮袋應用。所揭示之黏著劑組合物尤其適用於高效能應用中使用之層狀結構。

【實施方式】

【0008】 本文所揭示之溶劑基黏著劑組合物適用於包括兩個或更多個可撓性或剛性基板之層狀結構。在一些實施例中，基板可包含低密度或中等密度塑膠（例如選自以下之類型：聚苯乙烯、聚乙烯、ABS、聚胺基甲酸酯、聚對苯二甲酸伸乙酯、聚對苯二甲酸伸丁酯、聚丙烯、聚苯、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚氯乙烯、聚矽或其混合物）、紙張、木材及經復原木材產品、經聚合物塗佈之基板、經蠟塗佈之紙板、卡紙板、粒子板、紡織物、皮革及金屬（例如鋁、二價鐵以及其他非二價鐵）、金屬化塑膠（例如金屬化塑膠膜）或其類似者。在一些實施例中，使用所揭示之溶劑基黏著劑組合物製備之層狀結構可包括多層/基板，各層/基板為本文所描述之材料中之任一者及其類似物。

【0009】 黏著劑組合物尤其適用於經受殺菌釜處理（例如暴露於 120°C 或更高溫度 30 分鐘或更久）、熱充填處理（例如暴露於 66°C 或更高溫度 30 分鐘或更久）及蒸煮袋處理（例如暴露於 100°C 或更高溫度 30 分鐘或更久）（亦即，高效能應用）之層狀結構。在一些實施例中，溶劑基黏著劑組合物可用於金屬食品封裝應用，諸如具有金屬封蓋或可撓性熱密封封蓋之深拉罐（deep drawn can）及容器。在一些實施例中，溶劑基黏著劑組合物可用於食品小袋，即食食

物、罐塗層等中。

【0010】 在一些實施例中，溶劑基黏著劑組合物包含第一部分，所述第一部分包括(A)聚酯-胺基甲酸酯樹脂、(B)環氧基封端之聚酯化合物及(C)磷酸；及第二部分，所述第二部分包括(D)脂族異氰酸酯固化劑。第二部分之脂族異氰酸酯固化劑(D)使第一部分之組分交聯，由此產生聚酯-胺基甲酸酯-聚胺基甲酸酯聚合物網絡。聚酯-胺基甲酸酯樹脂(A)及環氧基封端之聚酯化合物(B)經由羥基與異氰酸酯官能基之間的反應而與脂族異氰酸酯固化劑(D)反應，以產生均質的聚酯-胺基甲酸酯-聚胺基甲酸酯網絡。

【0011】 在接觸基板（諸如當塗覆在層壓機器上時）之前混合所揭示之黏著劑組合物之兩個部分。將混合黏著劑塗覆至一個基板上且在塗覆另一層基板之前乾燥。接著層製品可在環境溫度或高溫下固化。

第一部分：(A) 聚酯-胺基甲酸酯樹脂

【0012】 在一些實施例中，溶劑基黏著劑組合物包含包括(A)聚酯-胺基甲酸酯樹脂之第一部分。在一些實施例中，聚酯-胺基甲酸酯樹脂為羥基封端之聚胺基甲酸酯樹脂。適合之羥基封端之聚胺基甲酸酯樹脂可經由異氰酸酯（例如單體異氰酸酯及/或聚異氰酸酯）及聚酯多元醇之反應製備。如本文所使用，「聚異氰酸酯」為含有兩個或更多個異氰酸酯基之任何化合物。舉例而言，聚異氰酸酯可包含二聚體、三聚體等。在此類反應中，聚酯多元醇以過量存在以便產生羥基封端之聚胺基甲酸酯樹脂，換言之，羥基與異氰酸酯基之化學計量比率應高於 1。

【0013】 根據本發明之適用的異氰酸酯包含但不限於芳族異氰酸酯、脂族異氰酸酯、環脂族異氰酸酯及其兩者或更多者之組合。「芳族異氰酸酯」為具有鍵結至芳基之異氰酸酯基且含有一或多個芳族環之異氰酸酯。「脂族異氰酸酯」含有鍵結至脂族基（其可鍵結至其他脂族基）、環脂族基或芳族環（基團）

之異氰酸酯基。「環脂族異氰酸酯」為脂族異氰酸酯之子組，其中化學鏈為環結構化的。

【0014】適合之芳族異氰酸酯包含但不限於二異氰酸 1,3-伸苯酯與二異氰酸 1,4-伸苯酯、二異氰酸 1,5-伸萘酯、二異氰酸 2,6-甲苯酯（「2,6-TDI」）、二異氰酸 2,4-甲苯酯（「2,4-TDI」）、2,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯（「2,4'-MDI」）、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯（「4,4'-MDI」）、3,3'-二甲基-4,4'-聯苯二異氰酸酯（「TODI」）及其兩者或更多者之混合物。

【0015】適合之脂族異氰酸酯在直鏈或分支鏈伸烷基殘基中具有 3 至 16 個碳原子或 4 至 12 個碳原子，諸如二異氰酸伸己酯（「HDI」）、1,4-二異氰酸酯基丁烷、二異氰酸 1,3-二甲苯酯（「1,3-XDI」）及二異氰酸 1,4-二甲苯酯（「1,4-XDI」）。適合之環脂族異氰酸酯在伸環烷基殘基中具有 4 至 18 個碳原子或 6 至 15 個碳原子。環脂族二異氰酸酯係指環結合及脂族結合之 NCO 基團，諸如異佛酮二異氰酸酯（「IPDI」）、1,3/1,4-二異氰酸酯基環己烷、1,3-/1,4-雙（異氰酸酯基甲基）環己烷及二異氰酸基二環己基甲烷（「H₁₂MDI」）。

【0016】適合之脂族及環脂族異氰酸酯包含但不限於環己烷二異氰酸酯、甲基環己烷二異氰酸酯、乙基環己烷二異氰酸酯、丙基環己烷二異氰酸酯、甲基二乙基環己烷二異氰酸酯、丙烷二異氰酸酯、丁烷二異氰酸酯、戊烷二異氰酸酯、己烷二異氰酸酯、庚烷二異氰酸酯、辛烷二異氰酸酯、壬烷二異氰酸酯、壬烷三異氰酸酯諸如 4-異氰酸酯基甲基-1,8-辛烷二異氰酸酯（「TIN」）、癸烷二異氰酸酯及癸烷三異氰酸酯、十一烷二異氰酸酯與十一烷三異氰酸酯及十二烷二異氰酸酯與十二烷三異氰酸酯、異佛酮二異氰酸酯（「IPDI」）、二異氰酸伸己酯（「HDI」）、二異氰酸酯基二環己基甲烷（「H₁₂MDI」）、2-甲基戊烷二異氰酸酯（「MPDI」）、二異氰酸 2,2,4-三甲基伸己酯/二異氰酸 2,4,4-三甲基伸己酯（「TMDI」）、降冰片烷二異氰酸酯（「NBDI」）、二異氰酸

二甲苯酯（「XDI」）、二異氰酸四甲基二甲苯酯及其兩者或更多者之二聚體、三聚體及混合物。

【0017】根據本發明適用之額外異氰酸酯包含但不限於 4-甲基-環己烷 1,3-二異氰酸酯、二異氰酸 2-丁基-2-乙基仲戊酯、異氰酸 3（4）-異氰酸酯基甲基-1-甲基環己酯、異氰酸 2-異氰酸酯基丙基環己酯、2,4'-亞甲基雙(環己基)二異氰酸酯、1,4-二異氰酸酯基-4-甲基-戊烷及其兩者或更多者之混合物。

【0018】如本文所使用，「多元醇」係指每分子具有兩個或更多個羥基（亦即，-OH）之化合物。如本文所使用，「酯」係指含有酯鍵之化合物。如本文所使用，「聚酯」係指每分子含有三個或更多個酯鍵之化合物。作為聚酯及多元醇之化合物為「聚酯多元醇」。脂族聚酯多元醇為在其分子中不含芳族環之聚酯多元醇。芳族聚酯多元醇為在其分子中含有一或多個芳族環之聚酯多元醇。

【0019】在一些實施例中，聚酯-胺基甲酸酯樹脂佔聚酯-胺基甲酸酯樹脂(A)、環氧基封端之聚酯化合物(B)及磷酸(C)之總重量之 65 至 99.5 重量百分比。在一些實施例中，聚酯-胺基甲酸酯樹脂佔聚酯-胺基甲酸酯樹脂(A)、環氧基封端之聚酯化合物(B)及磷酸(C)之總重量之 95 至 99 重量百分比。

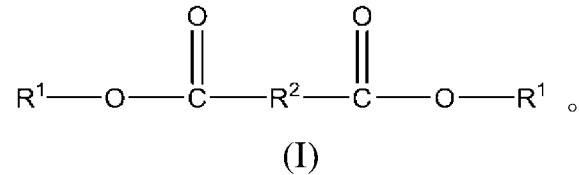
【0020】根據本發明適用之聚酯-胺基甲酸酯樹脂之可商購實例包含可購自陶氏化學公司（The Dow Chemical Company）之 ADCOTE™ 811A EA。

第一部分：(B)環氧基封端之聚酯化合物

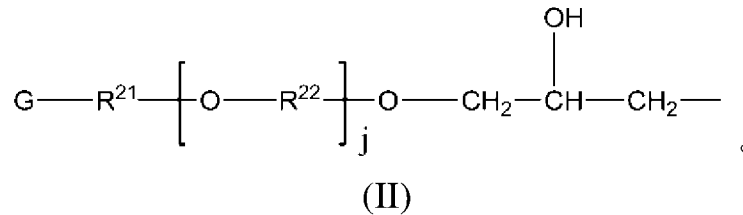
【0021】在一些實施例中，溶劑基黏著劑組合物包含包括(B)環氧基封端之聚酯化合物之第一部分。在不受理論束縛情況下，認為環氧基封端之聚酯化合物(B)之環氧化物官能基與存在於黏著劑組合物中之磷酸(C)反應，如本文所論述，以產生能夠與金屬膜、金屬氧化物塗佈之膜及/或聚合物膜上之反應性位點錯合之磷酸環氧酯，由此改良黏著力。此外，環氧基封端之聚酯的環氧官能基與金屬膜、金屬氧化物或塑膠膜上的反應性位點反應/錯合，及/或與存在於黏著

劑組合物中之胺、羥基及/或羧酸基進行二次反應。

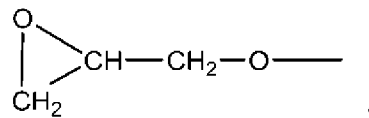
【0022】 在一些實施例中，根據本發明適用之環氧基封端之聚酯化合物(B)具有結構(I)：



【0023】 在結構(I)中，兩個-R¹基團可相同或不同。各 R¹ 基團具有結構(II)：

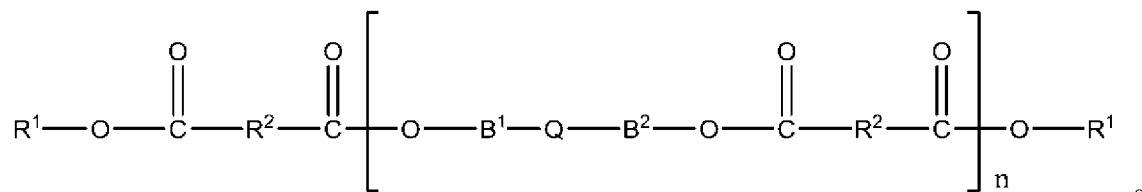


【0024】 基團-R²-係二價有機基團。基團 G-具有結構 III：

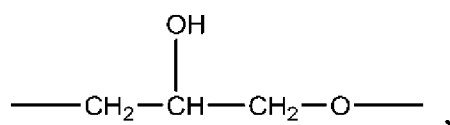


【0025】 數字 j 為 0 至 5。基團-R²¹-係二價烷基。基團-R²²-係二價烷基。

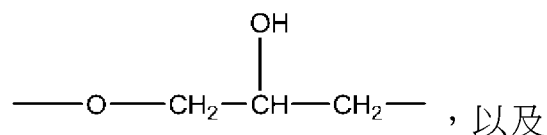
【0026】 在一些實施例中，除一或多種具有結構 I 之化合物以外，環氧基封端之聚酯亦可含有一或多種具有結構(IV)之化合物：



【0027】 在結構 IV 中，-B¹-具有結構(V)：

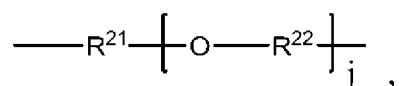


V

-B²-具有結構(VI)

(VI)

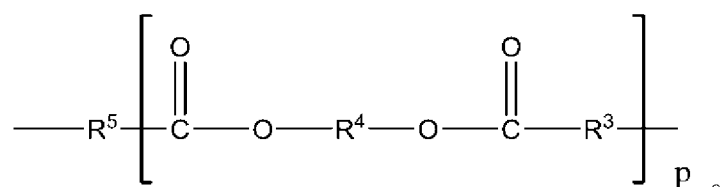
-Q-具有結構(VII)：



(VII)

其中 j 為 0 至 5，且 n 為 1 至 6。基團-R²¹-係二價烷基。基團-R²²-係二價烷基。

【0028】 在一些實施例中，-R²-為具有結構(VIII)之基團：

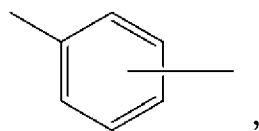


(VIII)

在一些實施例中， p 為 0 至 20、或 0 至 10 或 0 至 5。各-R³-、各-R⁴-及各-R⁵-獨立於其他者為二價有機基團。在單個-R²-基團內，若 p 為 2 或更大，則各個-R³-基團可與彼此相同或彼此不同。在單個-R²-基團內，若 p 為 2 或更大，則各個-R⁴-基團可與彼此相同或彼此不同。

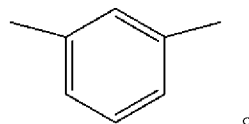
【0029】 在一些實施例中，-R³-係選自一或多個二價脂族基、一或多個二價芳族烴基或其混合物。適合之脂族基包含但不限於烷基，包含直鏈或分支鏈烷基，進一步包含直鏈烷基。在脂族基中，較佳為具有 1 個或更多個碳原子之

脂族基；更佳為具有 2 個或更多個碳原子之脂族基；更佳為具有 3 個或更多個碳原子之脂族基。在脂族基中，較佳為具有 12 個或更少個碳原子之脂族基；更佳為具有 8 個或更少個碳原子之脂族基；更佳為具有 6 個或更少個碳原子之脂族基。在脂族基中，較佳為 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。在芳基中，較佳為具有結構(IX)之芳基：



(IX)

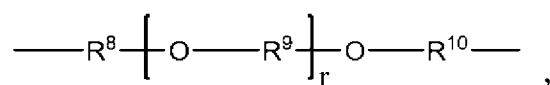
包含異構體之混合物，包含結構(X)之彼者：



(X)

【0030】 對於 $-\text{R}^5-$ 適合且較佳之基團與針對 $-\text{R}^3-$ 之彼等者相同。基團 $-\text{R}^5-$ 可不同於所有 $-\text{R}^3-$ 基團，或 $-\text{R}^5-$ 可與 $-\text{R}^3-$ 基團中之一者或全部相同。

【0031】 在一些實施例中， $-\text{R}^4-$ 為脂族基或脂族醚基。脂族醚基具有結構(XI)：



(XI)

其中 $-\text{R}^8-$ 及 $-\text{R}^9-$ （若存在）及 $-\text{R}^{10}-$ 為脂族基，且其中 r 為 0 至 10。基團 $-\text{R}^8-$ 及 $-\text{R}^9-$ （若存在）及 $-\text{R}^{10}-$ 可相同或可與彼此不同。當 $-\text{R}^4-$ 為脂族醚基時，以下偏好應用於 $-\text{R}^8-$ 、 $-\text{R}^9-$ （若存在）、 $-\text{R}^{10}-$ 及 r 。在一些實施例中， $-\text{R}^8-$ 及 $-\text{R}^9-$ （若存在）及 $-\text{R}^{10}-$ 相同。在一些實施例中， $-\text{R}^8-$ 及 $-\text{R}^9-$ （若存在）及 $-\text{R}^{10}-$ 為直鏈或分支鏈烷基。在一些實施例中， $-\text{R}^8-$ 及 $-\text{R}^9-$ （若存在）及 $-\text{R}^{10}-$ 各自具有 4 個或更少個

碳原子、或 3 個或更少個碳原子，或恰好 2 個碳原子。在一些實施例中， r 為 0 至 10、或 0 至 5、或 0 至 2 或 0。當 $-R^4$ - 為脂族基時， $-R^4$ - 較佳為烷基；更佳為直鏈烷基或經取代之環狀脂族基。當 $-R^4$ - 為脂族基時， $-R^4$ - 具有 1 個或更多個碳原子。當 $-R^4$ - 為脂族基時， $-R^4$ - 較佳具有 12 個或更少個碳原子，或 8 個或更少個碳原子，或 4 個或更少個碳原子，或恰好 2 個碳原子。

【0032】 在結構 II 之一些實施例中， j 為 0 或更大。在結構 II 之一些實施例中， j 為 5 或更小，或 4 或更小，或 3 或更小，或 2 或更小，或 1 或更小。

【0033】 在結構 II 之一些實施例中， $-R^{21}$ - 係二價烷基。在結構 II 之一些實施例中， $-R^{21}$ - 具有 2 個或更多個碳原子，或 3 個或更多個碳原子。在結構 II 之一些實施例中， $-R^{21}$ - 具有 6 個或更少個碳原子，或 5 個或更少個碳原子，或 4 個或更少個碳原子。在結構 II 之一些實施例中， $-R^{21}$ - 恰好具有 4 個碳原子。

【0034】 在結構 II 之一些實施例中，若 j 為 1 或更多，則針對 $-R^{22}$ - 之適合結構與針對 $-R^{21}$ - 之結構相同。基團 $-R^{22}$ - 可與 $-R^{21}$ - 相同或與 $-R^{21}$ - 不同。

【0035】 在一些實施例中，環氧基封端之聚酯化合物為包含二環氧化物及羧酸封端之聚酯之反應物的產物。在一些實施例中，羧酸封端之聚酯為包含二醇及(二)羧酸之反應物之產物。在一些實施例中，羧酸封端之聚酯之酸值為 110 或更高，或 120 或更高，或 125 或更高。在一些實施例中，羧酸封端之聚酯之酸值為 260 或更低，或 200 或更低，或 175 或更低。在一些實施例中，羧酸封端之聚酯之數目平均分子量為 430 或更高，或 560 或更高，或 640 或更高。在一些實施例中，羧酸封端之聚酯之數目平均分子量為 2,000 或更低，或 1,500 或更低，或 1,200 或更低。

【0036】 在二環氧化物與二羧酸封端之聚酯之反應中，環氧化物基與羧酸基之化學計量比可為 2:1 至 2:1.4。本文包含 2:1 與 2:1.4 之間的所有個別範圍及子範圍。

【0037】 在一些實施例中，環氧化物封端之聚酯之環氧化物當量(「EEW」) 為 275 或更高，或 350 或更高，或 400 或更高。在一些實施例中，環氧化物封端之聚酯之 EEW 為 3,500 或更低，或 2,500 或更低，或 2,000 或更低。在一些實施例中，環氧基封端之聚酯之數目平均分子量為 500 或更高，或 1,000 或更高。在一些實施例中，環氧基封端之聚酯之數目平均分子量為 8,000 或更低，或 6,000 或更低，或 3,500 或更低。

【0038】 關於環氧化物封端之聚酯及其製備的其他資訊可見於 PCT 公開案第 WO/2015/073965 號及第 WO/2015/073956 號中，其以全文引用之方式併入本文中。

【0039】 在一些實施例中，環氧基封端之聚酯化合物佔聚酯-胺基甲酸酯樹脂(A)、環氧基封端之聚酯化合物(B)及磷酸(C)之總重量之 0.5 至 35 重量百分比。在一些實施例中，環氧基封端之聚酯化合物佔聚酯-胺基甲酸酯樹脂(A)、環氧基封端之聚酯化合物(B)及磷酸(C)之總重量之 0.5 至 5 重量百分比。

第一部分：(C)磷酸

【0040】 在一些實施例中，溶劑基黏著劑組合物包含包括磷酸(C)之第一部分。在一些實施例中，磷酸包括純磷酸或磷酸溶液（例如，在溶劑中稀釋之磷酸）。在一些實施例中，磷酸(C)為在乙酸乙酯中稀釋之磷酸。

【0041】 在一些實施例中，磷酸佔聚酯-胺基甲酸酯樹脂(A)、環氧基封端之聚酯化合物(B)及磷酸(C)之總重量之 0.01 至 0.4 重量百分比。在一些實施例中，磷酸佔聚酯-胺基甲酸酯樹脂(A)、環氧基封端之聚酯化合物(B)及磷酸(C)之總重量之 0.01 至 0.05 重量百分比。

第二部分：(D)脂族異氰酸酯固化劑

【0042】 在一些實施例中，溶劑基黏著劑組合物包含包括脂族異氰酸酯固化劑(D)之第二部分。在一些實施例中，聚酯-胺基甲酸酯樹脂(A)、環氧基封端

之聚酯化合物(B)及磷酸(C)組合以形成樹脂混合物。在溶劑中稀釋樹脂混合物以形成經稀釋樹脂混合物，按經稀釋樹脂混合物之總重量計，所述經稀釋樹脂混合物之應用固體含量為 25 至 55 重量百分比，或 30 至 45 重量百分比，或 35 至 40 重量百分比。接著可使用脂族異氰酸酯固化劑(D)以 100:1 至 100:12 之混合比(稀釋前的樹脂混合物重量份:脂族異氰酸酯固化劑重量份)固化經稀釋樹脂混合物。

【0043】 所採用之異氰酸酯可為任何適合之脂族異氰酸酯。適合之脂族異氰酸酯包含但不限於丙烷二異氰酸酯、丁烷二異氰酸酯、戊烷二異氰酸酯、己烷二異氰酸酯、庚烷二異氰酸酯、辛烷二異氰酸酯、壬烷二異氰酸酯、壬烷三異氰酸酯諸如 4-異氰酸酯基甲基-1,8-辛烷二異氰酸酯(「TIN」)、癸烷二異氰酸酯及癸烷三異氰酸酯、十一烷二異氰酸酯與十一烷三異氰酸酯、十二烷二異氰酸酯與十二烷三異氰酸酯、異佛酮二異氰酸酯(「IPDI」)、二異氰酸仲己酯(「HDI」)、二異氰酸基二環己基甲烷(「H₁₂MDI」)、2-甲基戊烷二異氰酸酯(「MPDI」)、二異氰酸 2,2,4-三甲基仲己酯/二異氰酸 2,4,4-三甲基仲己酯(「TMDI」)、降冰片烷二異氰酸酯(「NBDI」)、二異氰酸二甲苯酯(「XDI」)、二異氰酸四甲基二甲苯酯及其兩者或更多者之二聚體、三聚體及混合物。

【0044】 如自前述收集，本發明預期採用兩個部分，其較佳地在塗覆至基板之前或期間使用適合之混合器(例如電動、氣動或以其他方式提供動力之機械混合器)混合以形成黏著劑組合物。混合可在製程中任何適合之時間進行，諸如在塗覆製程之前、期間或作為塗覆製程之結果。所有本發明步驟可在環境室溫條件下進行。按需要可採用加熱或冷卻。

【0045】 本文揭示用於製備溶劑基黏著劑組合物之方法。在一些實施例中，提供聚酯-胺基甲酸酯樹脂，提供環氧基封端之聚酯化合物，混合聚酯-胺基甲酸酯樹脂、環氧基封端之聚酯化合物及磷酸以形成樹脂混合物，在溶劑中稀

釋樹脂混合物以形成經稀釋樹脂混合物，按經稀釋樹脂混合物之總重量計，所述經稀釋樹脂混合物之應用固體含量為 25 至 55 重量百分比，或 30 至 45 重量百分比，或 35 至 40 重量百分比，及使用脂族異氰酸酯固化劑以 100:1 至 100:12 之混合比（稀釋前的樹脂混合物重量份:脂族異氰酸酯固化劑重量份）固化經稀釋樹脂混合物。

【0046】 所揭示之黏著劑組合物適用於將基板黏合在一起。基板可為類似材料或不同材料。複數個基板層之濕式及乾式黏合層壓為可能的。所揭示之黏著劑組合物可使用習知塗覆技術塗覆至所期望之基板，所述塗覆技術諸如輪轉凹版印刷、彈性凸版印刷、滾塗法、刷塗、繞線棒塗、刮刀塗法或塗佈製程，諸如幕塗、溢流塗佈、鐘塗佈、碟塗佈及浸塗製程。用黏著劑組合物塗佈可在整個表面上或僅其之一部分（諸如沿邊緣或在間斷的位置）上進行。一旦塗覆至基板，組合物諸如藉由施加熱及空氣流或一些其他適合之途徑來乾燥，用於移除大體上所有剩餘的溶劑。

【0047】 所揭示之黏著劑組合物可在廣泛多種的一個或複數個適合之基板上使用，所述基板諸如高、低或中等密度塑膠（例如選自以下之類型：聚苯乙烯、聚乙烯、ABS、聚胺基甲酸酯、聚對苯二甲酸伸乙酯、聚對苯二甲酸伸丁酯、聚丙烯、聚苯、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚氯乙烯、聚矽或其混合物）、紙張、木材及經復原木材產品、經聚合物塗佈之基板、經蠟塗佈之紙板、卡紙板、粒子板、紡織物、皮革及金屬（例如鋁、二價鐵以及其他非二價鐵）、金屬化塑膠（例如金屬化塑膠膜）或其類似者。黏著劑組合物尤其對於封裝及密封應用具有吸引力。舉例而言，塑膠膜、金屬膜或金屬化塑膠膜可用本發明之黏著劑組合物層壓（例如在其表面之全部或至少一部分上，諸如沿其邊緣或在間斷的位置）。在一些實施例中，食品可經封裝用於蒸煮袋製備，或所得層製品可用於密封或封裝一些其他製品。當在層狀結構中採用大尺寸箔時，可冷拉

所得層製品以產生可填充有食品之杯子或封裝，且接著用類似層狀結構覆蓋及密封以形成密封容器。

【0048】 為了黏著劑系統之冷可拉性及最佳效能，關鍵的為最終層狀結構具有平衡之機械特性。平衡之機械特性將准許在溫度變化之層製品之製造及使用條件下，負荷及應力貫穿層製品而分佈。具有環氧基封端之聚酯之黏著劑能夠使得層製品具有改良之機械特性以平衡及轉移層狀結構內之負荷及應力。具有或不具有環氧基封端之聚酯添加劑之經固化之純聚酯-胺基甲酸酯-聚胺基甲酸酯的儲存模數將在 0°C 下在約 50 至 1,500 MPa 範圍內，且在 25°C 下在 0.7 至 6.0 MPa 範圍內，且在 60°C 下在 0.10 至 1.50 MPa 範圍內。關鍵的效能差異將為觀測到層狀結構隨定向變化之伸長率%。縱向及橫向方向上之伸長率%將在兩個方向上更加平衡，在 6.5%至 10.5%範圍內，且縱向及橫向方向之差值將為約 0.0%至 0.60%、較佳 0.0%至 0.30%之絕對值，此歸因環氧基封端之聚酯與基板表面相互作用且幫助平衡貫穿層狀結構之力分佈差異之能力。

本發明之實例

【0049】 現將藉由論述說明性實例（「IE」）及比較實例（「CE」）（統稱「實例」）進一步詳細描述本發明。然而，本發明之範疇當然不限於 IE。

原材料

【0050】 使用表 1 中鑑別之相關原料製備實例：

表 1：相關原材料

材料	描述
ADCOTET TM 811A EA	可商購自陶氏化學公司之聚酯-胺基甲酸酯樹脂
MOR-FREET TM 200C	可商購自陶氏化學公司之脂族異氰酸酯固化劑
間苯二甲酸（「IPA」）	可商購自奧德里奇（Aldrich）之間苯二甲酸
己二酸（「AA」）	可商購自西格瑪-奧德里奇（Sigma-Aldrich）
二乙二醇（「DEG」）	可商購自西格瑪-奧德里奇
乙二醇（「EG」）	可商購自西格瑪-奧德里奇
1,6-己二醇（「HDO」）	可商購自西格瑪-奧德里奇
1,4-丁二醇（「BDO」）	可商購自西格瑪-奧德里奇
新戊二醇（「NPG」）	可商購自西格瑪-奧德里奇

環己烷二甲醇 (「CHDM」)	可商購自西格瑪-奧德里奇
乙酸鈉	可商購自西格瑪-奧德里奇
D.E.R. TM 731	可商購自奧林 (Olin) 之基於 1,4-丁二醇二縮水甘油醚之脂族稀釋劑
ERISYS GE-21	可商購自 Emerald Materials 之環氧化丁二醇
FASCAT TM 9100	可商購自阿科瑪 (Arkema) 之商品級氧化羥丁基錫

【0051】 使用表 2 中所鑑別之相關膜製備實例之層狀膜：

表 2：相關膜材料

膜	描述
Prelam	12 微米 (48 規格) 聚酯 (「PET」) 膜，其使用 ADCOTE TM 550/共反應物 F 以 3.26 g/m ² (2.00 磅/令) 層壓成 0.00035 密耳鋁箔，可商購自陶氏化學公司
CPP	鑄造聚丙烯，厚度 1 或 2 密耳。
箔片	1.5 規格鋁箔

製備羧酸封端之聚酯

【0052】 根據以下通用程序合成適用於實例之羧酸封端之聚酯，其中用於各種羧酸封端之聚酯樣品之詳細的配方組成概述在表 3 中。向配備有具有 0.25" 不鏽鋼攪拌總成之機械攪拌器、二醇管柱、蒸餾頭、冷凝器、接收器、氮氣淨化及熱電偶之乾燥的 5 公升單件式反應器中饋入約 1,158.6 公克間苯二甲酸、720.9 公克二乙二醇、398.3 公克乙二醇及 0.409 公克 FASCATTM 9100。對反應器內含物真空脫氣且氮氣淨化三次，且接著緩慢加熱至約 100°C。接著，將溫度增加至 225°C。當約 50% 的理論量的水逸出時，監測內含物之酸值。當酸值低於 80 時，將樹脂冷卻至約 150°C 且將 1,525.85 公克己二酸單體添加至反應器且保持約 135 至 145°C 30 分鐘。隨後將反應溫度增加至約 225°C，同時監測酸值。將反應溫度保持在約 225°C 直至酸值低於 160，視需要施加真空。當酸值小於或等於 160 時，將反應溫度冷卻至約 160°C。接著封裝所生產之酸封端之聚酯樹脂 (實例 01) 以便後續使用。

製備環氧基封端之聚酯化合物

【0053】 根據以下程序合成適用於實例之環氧基封端之聚酯化合物，其中用於環氧基封端之聚酯化合物樣品之詳細的配方組成概述在表 4 中。向配備有

機械攪拌器、冷凝器、氮氣淨化及熱電偶之乾燥的 2 公升雙件式鍋反應器中饋入 931.6 公克酸封端之聚酯樹脂（實例 01）、696.7 公克 D.E.R.TM 731 及 0.603 公克乙酸鈉催化劑。緩慢加熱樹脂混合物且接著保持約 135°C 至 140°C 30 分鐘。接著將溫度增加至約 150°C 至 155°C。當反應放熱時，不允許溫度超過約 160°C 至 165°C，且移除加熱套並視需要臨時施加外部冷卻。將樹脂保持在約 150 至約 155°C 持續 1.5 至 2 小時，且監測酸值。將樹脂保持在約 150°C 至約 155°C，直至酸值低於 1，接著將樹脂冷卻至約 60°C 至約 65°C，且將 837.9 公克乙酸乙酯緩慢添加至樹脂。將混合物保持在約 60°C 至 65°C 再 30 分鐘，接著排出所形成之環氧基封端之聚酯樹脂（實例 09）。

【0054】 在一個實例中，在玻璃瓶中將 99.95 公克環氧基封端之聚酯樹脂（實例 09）與 0.05 公克辛酸亞錫催化劑混合，形成另一含有催化劑之環氧基封端之聚酯樹脂（實例 09a），其用於某些實例。

【0055】 此等酸封端之聚酯及環氧基封端之聚酯化合物之組成概述在表 3 及表 4 中。

【0056】 酸值（AV）係藉由 ASTM D 3655-06（美國測試與材料協會（American Society for Testing and Materials），美國賓夕法尼亞州西康舍霍肯）之方法量測。

【0057】 環氧當量（Epoxy Equivalent Weight，EEW）係藉由 ASTM D1652-11（美國測試與材料協會，美國賓夕法尼亞州西康舍霍肯）之方法量測。

【0058】 尺寸排阻層析法（SEC）使用了兩個 PLgel Mix-B 及 PLgel Mixed-D 管柱及 Viscotek 三重偵測器。使用聚苯乙烯標準品產生普適校準曲線，以測定重量平均分子量及數目平均分子量。在分析之前，將樣品用 THF 稀釋至約 2.5 mg/ml 之聚合物濃度。

【0059】 100%固體樹脂之黏度係藉由採用錐板黏度計 為具有 3 號軸、速
第 16 頁，共 29 頁(發明說明書)

度 100 rpm 之 CAP 2000+L、且在 25°C 至 70°C 範圍內改變溫度來量測。

【0060】 溶液黏度係根據方法 ASTM D2196-10 (ASTM, 美國賓夕法尼亞州西康舍霍肯), 用布氏黏度計量測。

表 3：羧酸封端之聚酯組成

單體 Wt 進料 (g)	實例 01	實例 02	實例 03	實例 04	實例 05	實例 06	實例 07	實例 08
骨架	DEG & EG	NPG & DEG	CHDM & DEG	HDO & NPG	HDO & CHDM	BDO & EG	CHDM & BDO	NPG & BDO
間苯二甲酸	1158.60	1158.60	1158.60	1158.600	1158.600	1158.60	1158.60	1158.60
二乙二醇 (DEG)	720.9	703.816	688.273	-----	-----	-----	-----	-----
乙二醇 (EG)	398.3	-----	-----	-----	-----	402.4	-----	-----
1,4-環己烷二甲醇 (CHDM)		-----	883.188	-----	877.033	-----	891.56	-----
新戊二醇 (NPG)		652.264	-----	647.616	-----	-----	-----	658.88
1,6-己二醇 (HDO)		-----	-----	777.918	760.857	-----	-----	-----
1,4-丁二醇 (BDO)		-----	-----	-----	-----	618.0	589.26	602.97
己二酸	1525.850	1525.850	1525.850	1525.850	1525.850	1525.8	1525.8	1525.8
FASCAT™ 9100	0.409	0.409	0.409	0.409	0.409	0.409	0.409	0.409

表 4：環氧基封端之聚酯組成

單體/中間物	實例 09	實例 10	實例 11	實例 12	實例 13	實例 14	實例 15	實例 16
D.E.R.™ 731 或 ERISYS GE21	696.7	379.09	394.36	381.94	387.01	357	346.6	355.7
實例 01	931.6							
實例 02		504.70						
實例 03			563.70					
實例 04				528.10				
實例 05					539.70			
實例 06						502.3		
實例 07							492.5	
實例 08								494.1
乙酸鈉	0.603	0.3700	0.3768	0.3730	0.3730	0.368	0.357	0.366
乙酸乙酯	837.9	499.95	516.10	490.00	499.00	462.9	452.0	457.8

【0061】 此等酸封端之聚酯及環氧基封端之聚酯化合物之典型特性概述在表 5 及表 6 中。

表 5：羧酸封端之聚酯特徵化結果

	實例 01	實例 02	實例 03	實例 04	實例 05	實例 06	實例 07	實例 08
骨架	DEG & EG	NPG & DEG	CHDM & DEG	HDO & NPG	HDO & CHDM	BDO & EG	CHDM & BDO	NPG & BDO
外觀	半固體	半固體	半固體	半固體	半固體	半固體	半固體	半固體
加德納色 (Gardner Color)	白色	白色	白色	白色	白色	白色	白色	白色
AV (最終)	153.0	159.0	148.0	153.0	151.0	159.8	158.2	161.7
70°C 下黏度 (cps)		2707	7043	3540	9750	1980	11175	3368
SEC								
Mn	650	835.0	944.0	915.0	999.0	756	902	821
Mw	1550	1415.0	1723.0	1678.0	1929.0	1207	1554	1365
Mz	2650	2136.0	2769.0	2677.0	3213.0	1744	2414	2905
多分散性	2.38	1.69	1.82	1.83	1.93	1.61	1.72	1.66
<500 道爾頓 (Dalton)	19.2%	14.4%	12.8%	13.0%	12.2%	16.0%	15.5%	16.7%
<1000 道爾頓	42.8%	35.8%	32.8%	33.2%	31.9%	49.9%	39.6%	40.4%

表 6：環氧基封端之聚酯化合物特徵化結果

樣品	實例 09	實例 10	實例 11	實例 12	實例 13	實例 14	實例 15	實例 16
外觀	液體	液體	液體	液體	液體	液體	液體	液體
加德納色	無色	無色	無色	淡黃色	淡黃色	淡黃色	淡黃色	淡黃色
ASTM 固體 (%)	64%	64%	65%	64%	64%	65.5%	65.8%	65.6%
AV (最終)	<0.1	<<1	<<1	0.65	0.04	0.3	0.2	0.2
EEW (實際)	1353	1056	1121	1258	1236	1279	1343	1304
20°C 下黏度 (cps)		194.4	320	235.2	302.4	226	586	334
SEC								
Mn	1850	1128	1274	1331	1365	1385	1511	1434
Mw	30000	20182	20171	10539	11502	6443	36486	23222
Mz	186550	196703	174835	54053	60220	17930	311354	187605
多分散性	16.2	17.9	15.84	7.92	8.42	4.65	24.15	16.19
<500 道爾頓	6.4%	9.9%	9.2%	7.8%	8.0%	7.2%	8.1%	8.2%
<1000 道爾頓	14.1%	20.1%	14.9%	13.0%	13.1%	14.6%	12.9%	14.4%

製備聚酯-胺基甲酸酯/環氧基封端之聚酯化合物摻合物

【0062】在兩步驟中製備併入 1% 或 2% 環氧基封端之聚酯化合物之 ADCOTE™ 811A EA。在第一步驟中，將環氧基封端之聚酯化合物與 ADCOTE™ 811A EA 混合。在第二步驟中，將額外磷酸併入混合物中。用於聚酯-聚胺基甲

酸酯/ET-聚酯摻合物之詳細組成概述在表 7 及表 8 中。

表 7：聚酯-胺基甲酸酯/環氧基封端之聚酯化合物摻合物

	實例 17	實例 18	實例 19	實例 20	實例 21	實例 22	實例 23	實例 24
ADCOTETM 811 AEA	247.5	245	247.5	245	247.5	245	247.5	245
實例 09a	2.5	5						
實例 10			2.5	5				
實例 11					2.5	5		
實例 12							2.5	5
磷酸儲備溶液*	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29
總計	250.29	250.29	250.29	250.29	250.29	250.29	250.29	250.29
ET 聚酯負載水準	1.0%	2.0%	1.0%	2.0%	1.0%	2.0%	1.0%	2.0%

*1.5 g 之稀釋於 10 g 乙酸乙酯中之 85%磷酸溶液

表 8：聚酯-胺基甲酸酯/環氧基封端之聚酯化合物摻合物

	實例 25	實例 26	實例 27	實例 28	實例 29	實例 30	實例 31	實例 32
ADCOTETM 811 AEA	247.5	245	247.5	245	247.5	245	247.5	245
實例 13	2.5	5						
實例 14			2.5	5				
實例 15					2.5	5		
實例 16							2.5	5
磷酸儲備溶液*	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29
總計	250.29	250.29	250.29	250.29	250.29	250.29	250.29	250.29
ET 聚酯負載水準	1.0%	2.0%	1.0%	2.0%	1.0%	2.0%	1.0%	2.0%

*1.5 g 之稀釋於 10 g 乙酸乙酯中之 85%磷酸溶液

純黏著劑鑄件之製備及 DMA/DSC 特徵化

【0063】 使用脂族異氰酸酯固化劑 (MOR-FREE™ 200C) 以各種混合比固化各種聚酯-胺基甲酸酯及聚酯-胺基甲酸酯/ET-聚酯摻合物系統。藉由獲取約 15 公克聚酯-胺基甲酸酯及聚酯-胺基甲酸酯/環氧基封端之聚酯化合物摻合物混合物且在瓶子中以各種混合比將其與脂族異氰酸酯固化劑混合，來製備黏著劑樣品。將黏著劑混合物混合約 15 至 30 分鐘，且接著將其倒入聚甲基戊烯皮氏培養皿 (petri dish) 中。使溶劑在通風櫥中在水平面上蒸發隔夜，且接著將黏著劑樣品放入對流烘箱中並在 45°C 下固化 7 天。經由 DMA (TA 儀器公司 (TA Instruments) Q800) 使用多頻率應變模式分析黏著劑樣品。自 -100°C 至 150°C 使

用單一施加之頻率 1 Hz，且加熱速率為 3°C/min 且施加之應力為 0.01%，且使用 0.01 N 之預載力。

【0064】 使用具有自動取樣器及與使用 Q 系列軟體之 TA Advantage 之桌上型電腦接合之 RCS 的 DSC Q100 來測定玻璃轉移溫度 (T_g)。將約 10 mg 樣品放入具有鋁密閉式蓋子之 t-零盤中。使用以下條件操作樣品：

初始熱量：80°C 持續 5 分鐘。

初始熱量：-85°C × 10°C/min => 200°C。

冷卻循環：200°C × 10°C/min => -85°C。

第 2 熱量：-85°C × 10°C/min => 240°C；回到室溫。

經由 DSC 報導第二熱循環 T_g 。

【0065】 所分析之樣品之關鍵特性概述在表 9 中。具有良好維持之機械特性之均質聚合物網絡藉由將環氧基封端之聚酯引入系統中形成。具有或不具有環氧基封端之聚酯添加劑之經固化之純聚酯-胺基甲酸酯-聚胺基甲酸酯的儲存模數將在 0°C 下在約 50 至 1,500 MPa 範圍內，且在 25°C 下在 0.7 至 6.0 MPa 範圍內，且在 60°C 下在 0.10 至 1.50 MPa 範圍內。

表 9：DMA 特徵化結果

實例編號	黏著劑配方	特性			
		T_g (°C)	0°C 下儲存模數 (MPa)	25°C 下儲存模數 (MPa)	60°C 下儲存模數 (MPa)
比較實例 1	ADCOTE™ 811 A EA : MF 200C (100:4.5)	4.33	515	2.67	0.62
比較實例 2	ADCOTE™ 811 A EA : MF 200C (100:6.0)	4.71	929	4.12	1.02
實例 33	實例 17: MF 200C (100:4.5)	2.67	873	2.70	0.41
實例 34	實例 17: MF 200C (100:6.0)	0.60	542	3.73	0.86
實例 35	實例 18: MF 200C (100:4.5)	1.72	722	2.72	0.47
實例 36	實例 18: MF 200C (100:6.0)	1.83	592	3.37	0.79

實例 37	實例 19 : MF 200C (100:4.5)	3.92	344	2.69	0.52
實例 38	實例 19: MF 200C (100:6.0)	3.63	339	3.76	0.88
實例 39	實例 20 : MF 200C (100:4.5)	3.64	229	2.56	0.37
實例 40	實例 20: MF 200C (100:6.0)	4.40	245	3.47	0.81
實例 41	實例 21 : MF 200C (100:4.5)	3.78	615	2.55	0.46
實例 42	實例 21: MF 200C (100:6.0)	4.16	449	3.09	0.75
實例 43	實例 22 : MF 200C (100:4.5)	4.20	684	3.21	0.39
實例 44	實例 22: MF 200C (100:6.0)	4.55	903	4.04	0.91
實例 45	實例 23 : MF 200C (100:4.5)	3.16	391	2.83	0.49
實例 46	實例 23: MF 200C (100:6.0)	4.06	806	3.88	0.86
實例 47	實例 24 : MF 200C (100:4.5)	4.45	533	2.35	0.27
實例 48	實例 24: MF 200C (100:6.0)	4.44	495	2.61	0.54
實例 49	實例 25 : MF 200C (100:4.5)	3.16	303	2.19	0.25
實例 50	實例 25: MF 200C (100:6.0)	4.48	313	2.77	0.58
實例 51	實例 26 : MF 200C (100:4.5)	3.94	395	2.08	0.28
實例 52	實例 26: MF 200C (100:6.0)	4.88	540	2.85	0.68
實例 53	實例 27 : MF 200C (100:4.5)	1.37	124	2.27	0.31
實例 54	實例 27: MF 200C (100:6.0)	0.63	213	3.02	0.72
實例 55	實例 28 : MF 200C (100:4.5)	1.22	223	1.86	0.39
實例 56	實例 28: MF 200C (100:6.0)	2.79	305	3.60	0.70
實例 57	實例 29 : MF 200C (100:4.5)	0.93	110	2.21	0.28
實例 58	實例 29: MF 200C (100:6.0)	2.24	157	2.55	0.61

實例 59	實例 30 : MF 200C (100:4.5)	-0.16	205	2.12	0.25
實例 60	實例 30: MF 200C (100:6.0)	0.63	341	2.80	0.53
實例 61	實例 31 : MF 200C (100:4.5)	0.71	194	2.34	0.33
實例 62	實例 31: MF 200C (100:6.0)	1.29	463	3.50	0.78
實例 63	實例 32 : MF 200C (100:4.5)	0.92	429	2.61	0.33
實例 64	實例 32: MF 200C (100:6.0)	0.82	313	2.82	0.65

黏著劑層壓研究

【0066】 使用脂族異氰酸酯固化劑以各種混合比固化各種聚酯-胺基甲酸酯及聚酯-胺基甲酸酯/環氧基封端之聚酯化合物摻合物。將黏著劑溶液混合約 15 至 30 分鐘，且接著用邁爾桿 (Mayer rod) 塗佈於 Prelam 膜上，得到 4.48 至 4.88 g/m² (2.75 至 3.00 磅/令) 之塗佈重量，且接著層壓成 2 密耳鑄造聚丙烯膜，或用邁爾桿塗佈於 1.5 規格箔片上，得到 4.48 至 4.88 g/m² (2.75 至 3.00 磅/令) 之塗佈重量，且接著使用 82°C 之夾持溫度層壓成 1 密耳鑄造聚丙烯膜。接著在對流烘箱中在 45°C 下固化層製品 14 天。

【0067】 在 15 mm 寬之層製品 (Prelam/ CPP) 條帶上在具有 50 牛頓測力計之 Thwing-Albert 抗張測定器 (型號 QC-3A) 上以 10.0 cm/min 速率來測定黏著黏合強度。使用以下縮寫來描述測試結果：「AS」為黏著劑分裂，「FT」為膜撕裂，「FS」為膜延伸，「AT」為黏著劑轉移，且「AF」為黏著失效。

【0068】 藉由在 25.4 mm×175 mm 之層製品條帶上，利用英斯特朗 (Instron) 抗張測定器在縱向及橫向方向上檢查層製品 (箔片/ CPP) 之伸長率%來測定層製品之可拉性。英斯特朗抗張測定器之測試條件為：夾具間隙 7.62 cm，測力計 0-50 牛頓，延伸速率 (頭速度) 5.08 cm/min，記錄斷裂伸長率 (%)。

【0069】 黏合強度及伸長率%概述在表 10 中。關鍵的效能差異將為觀測到

層狀結構隨定向變化之伸長率%。縱向及橫向方向上之伸長率%將在兩個方向上更加平衡，在 6.5%至 10.5%範圍內，且縱向及橫向方向之差值將為約 0.0%至 0.60%、較佳 0.0%至 0.30%之絕對值，此歸因環氧基封端之聚酯與基板表面相互作用且幫助平衡貫穿層狀結構之力分佈差異之能力。

表 10.對 Prelam/ CPP 之黏合強度之概述

實例編號	黏著劑配方	黏合強度 (N/15mm) ^a				伸長率% ^b	
		濕黏合(Green bond)	1 天	7 天	14 天	Trans	Mach
比較實例 3	ADCOTE™ 811 A EA : MF 200C (100:4.5)	3.37, AF	6.19, AT	5.99, AT	7.24, AT	7.68	8.76
比較實例 4	ADCOTE™ 811 A EA : MF 200C (100:6.0)	2.43, AF	6.16, AT	6.69, AT	7.97, AT	7.7	8.91
實例 65	實例 17 : MF 200C (100:4.5)	2.40, AS	7.52, AT	8.40, AT	8.19, AT	7.93	8.47
實例 66	實例 17: MF 200C (100:6.0)	3.42, AS	11.92, FS	11.87, FS	11.86, FS	8.04	8.86
實例 67	實例 19 : MF 200C (100:4.5)	2.43, AF	6.83, AT	7.19, AT	7.82, AT	7.81	7.63
實例 68	實例 19: MF 200C (100:6.0)	2.00, AF	6.40, AT	7.71, AT	7.63, AT	7.37	7.22
實例 69	實例 20 : MF 200C (100:4.5)	1.77, AF	5.80, AT	11.89, FS	12.45, FS	8.15	8.57
實例 70	實例 20: MF 200C (100:6.0)	2.40, AF	6.40, AT	13.52, FS	14.00, FS	8.22	8.66
實例 71	實例 21 : MF 200C (100:4.5)	2.63, AF	6.06, AT	11.00, FS	11.29, FS	6.9	8.09
實例 72	實例 21: MF 200C (100:6.0)	2.88, AF	6.73, AT	8.13, AT	12.42, FS	7.88	8.03
實例 73	實例 22 : MF 200C (100:4.5)	2.35, AF	6.43, AT	11.81, FS	13.24, FS	7.28	7.47
實例 74	實例 22: MF 200C (100:6.0)	2.08, AF	12.47, FS	14.67, FS	14.43, FS	7.74	7.72
實例 75	實例 23 : MF 200C (100:4.5)	2.18, AF	10.12, FS	10.38, FS	14.69, FS	7.87	7.53
實例 76	實例 23: MF 200C (100:6.0)	1.54, AF	7.15, AT	9.97, FS	13.86, FS	7.28	8.53
實例 77	實例 24 : MF 200C (100:4.5)	1.72, AF	6.86, AT	7.92, AT	7.65, AT	7.74	8.37

實例 78	實例 24: MF 200C (100:6.0)	1.28, AF	6.63, AT	7.81, AT	7.77, AT	8.01	9.15
實例 79	實例 25: MF 200C (100:4.5)	3.23, AF	6.93, AT	8.05, AT	8.35, AT	7.43	7.98
實例 80	實例 25: MF 200C (100:6.0)	3.14, AF	6.73, AT	8.02, AT	11.35, FS	7.53	7.64
實例 81	實例 26: MF 200C (100:4.5)	2.33, AF	8.05, AT	13.09, FS	11.93, FS	7.59	8.12
實例 82	實例 26: MF 200C (100:6.0)	2.25, AF	13.49, FS	13.25, FS	13.36, FS	7.4	8.49
實例 83	實例 27: MF 200C (100:4.5)	3.41, AT	10.11, FS	13.80, FS	14.43, FS	7.8	8.17
實例 84	實例 27: MF 200C (100:6.0)	3.37, AT	13.49, FS	11.91, FS	14.18, FS	8.67	8.89
實例 85	實例 28: MF 200C (100:4.5)	3.42, AT	7.80, AT	13.02, FS	14.58, FS	7.58	8.93
實例 86	實例 28: MF 200C (100:6.0)	3.81, AS	8.41, AT	10.61, FS	12.86, FS	8.34	8.88
實例 87	實例 29: MF 200C (100:4.5)	3.57, AT	7.17, AT	11.59, FS	9.84, FS	8.38	8.5
實例 88	實例 29: MF 200C (100:6.0)	3.57, AT	7.20, AT	13.58, FS	13.78, FS	8.32	7.95
實例 89	實例 30: MF 200C (100:4.5)	3.72, AS	6.81, AT	7.88, AT	10.13, FS	6.94	8.29
實例 90	實例 30: MF 200C (100:6.0)	3.99, AS	6.69, AT	12.67, FS	13.60, FS/FT	8.17	7.83
實例 91	實例 31: MF 200C (100:4.5)	3.84, AS	13.37, FS	13.64, FS	14.62, FS	7.58	8.07
實例 92	實例 31: MF 200C (100:6.0)	2.89, AF	12.03, FS	13.30, FS	11.22, FS	8.02	8.4
實例 93	實例 32: MF 200C (100:4.5)	2.47, AF	7.03, AT	12.03, FS	12.66, FS	7.88	8.31
實例 94	實例 32: MF 200C (100:6.0)	2.47, AS	13.03, FS	12.90, FS	13.21, FS	7.88	8.38

a) 層壓結構：Prelam/2 密耳 CPP

b) 層壓結構：1.5 規格箔片/1 密耳 CPP，Trans：橫向，Mach：縱向，層製品

【0070】除了上文所述之實施例及實例中所闡述之實施例之外，特定組合之許多實例屬本發明之範疇內，下文描述其中一些：

實施例 1. 一種溶劑基黏著劑組合物，包括：

(A) 聚酯-胺基甲酸酯樹脂；

(B) 環氧基封端之聚酯化合物；

第 24 頁，共 29 頁(發明說明書)

(C)磷酸；及

(D)脂族異氰酸酯固化劑。

實施例 2. 如任何前述或後續技術方案所述的溶劑基黏著劑組合物，其中所述聚酯-胺基甲酸酯樹脂為聚酯多元醇與異氰酸酯之反應產物。

實施例 3. 如任何前述或後續實施例所述的溶劑基黏著劑組合物，其中聚酯-胺基甲酸酯樹脂佔聚酯-胺基甲酸酯樹脂(A)、環氧基封端之聚酯化合物(B)及磷酸(C)之總重量之 65 至 99.5 重量百分比。

實施例 4. 如任何前述或後續實施例所述的溶劑基黏著劑組合物，其中聚酯-胺基甲酸酯樹脂佔聚酯-胺基甲酸酯樹脂(A)、環氧基封端之聚酯化合物(B)及磷酸(C)之總重量之 95 至 99 重量百分比。

實施例 5. 如任何前述或後續實施例所述的溶劑基黏著劑組合物，其中環氧基封端之聚酯化合物佔聚酯-胺基甲酸酯樹脂(A)、環氧基封端之聚酯化合物(B)及磷酸(C)之總重量之 0.5 至 35 重量百分比。

實施例 6. 如任何前述或後續實施例所述的溶劑基黏著劑組合物，其中環氧基封端之聚酯化合物佔聚酯-胺基甲酸酯樹脂(A)、環氧基封端之聚酯化合物(B)及磷酸(C)之總重量之 0.5 至 5 重量百分比。

實施例 7. 如任何前述或後續實施例所述的溶劑基黏著劑組合物，其中環氧基封端之聚酯化合物之環氧化物當量為 275 至 3,500。

實施例 8. 如任何前述或後續實施例所述的溶劑基黏著劑組合物，其中環氧基封端之聚酯化合物之環氧化物當量為 350 至 2,500。

實施例 9. 如任何前述或後續實施例所述的溶劑基黏著劑組合物，其中環氧基封端之聚酯化合物之環氧化物當量為 400 至 2,000。

實施例 10. 如任何前述或後續實施例所述的溶劑基黏著劑組合物，其中環氧基封端之聚酯化合物之數目平均分子量小於或等於 8,000。

實施例 11. 如任何前述或後續實施例所述的溶劑基黏著劑組合物，其中環氧基封端之聚酯化合物之數目平均分子量小於或等於 6,000。

實施例 12. 如任何前述或後續實施例所述的溶劑基黏著劑組合物，其中環氧基封端之聚酯化合物之數目平均分子量小於或等於 3,500。

實施例 13. 如任何前述或後續實施例所述的溶劑基黏著劑組合物，其中環氧基封端之聚酯化合物為包含二環氧化物及羧酸封端之聚酯之反應物的產物。

實施例 14. 如任何前述或後續實施例所述的溶劑基黏著劑組合物，其中二環氧化物中之環氧化物基與羧酸封端之聚酯中之羧酸基的化學計量比為 1.3:1 至 3.1:1。

實施例 15. 如任何前述或後續實施例所述的溶劑基黏著劑組合物，其中二環氧化物中之環氧化物基與羧酸封端之聚酯中之羧酸基的化學計量比為 1.6:1 至 2.9:1。

實施例 16. 如任何前述或後續實施例所述的溶劑基黏著劑組合物，其中二環氧化物中之環氧化物基與羧酸封端之聚酯中之羧酸基的化學計量比為 2:1 至 2.7:1。

實施例 17. 如任何前述或後續實施例所述的溶劑基黏著劑組合物，其中羧酸封端之聚酯為包含二醇及(二)羧酸之反應物的產物。

實施例 18. 如任何前述或後續實施例所述的溶劑基黏著劑組合物，其中羧酸封端之聚酯之酸值為 110 至 260。

實施例 19. 如任何前述或後續實施例所述的溶劑基黏著劑組合物，其中羧酸封端之聚酯之酸值為 120 至 200。

實施例 20. 如任何前述或後續實施例所述的溶劑基黏著劑組合物，其中羧酸封端之聚酯之酸值為 125 至 175。

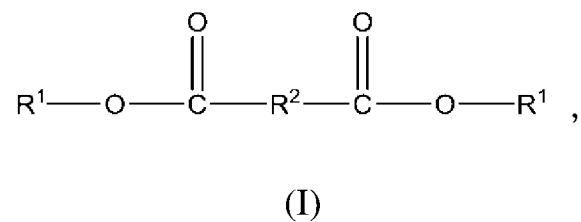
實施例 21. 如任何前述或後續實施例所述的溶劑基黏著劑組合物，其中羧

酸封端之聚酯之分子量為 430 至 1,020。

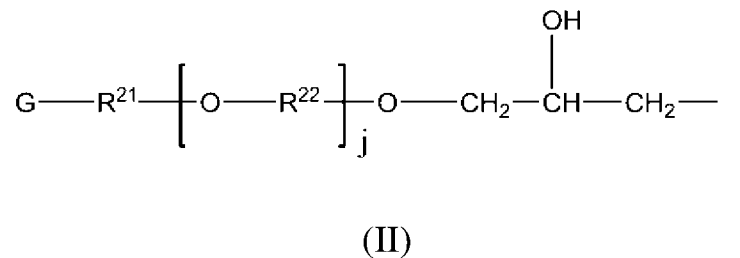
實施例 22. 如任何前述或後續實施例所述的溶劑基黏著劑組合物，其中羧酸封端之聚酯之分子量為 560 至 940。

實施例 23. 如任何前述或後續實施例所述的溶劑基黏著劑組合物，其中羧酸封端之聚酯之分子量為 640 至 900。

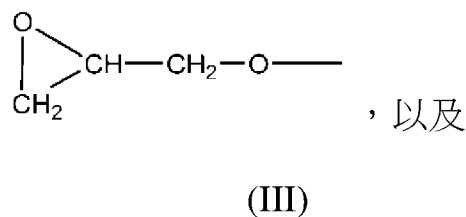
實施例 24. 如任何前述或後續實施例所述的溶劑基黏著劑組合物，其中環氧基封端之聚酯化合物具有結構(I)：



其中 R¹-具有結構(II)：



其中 G-具有結構(III)：



其中 j 為 0 至 5，-R²-為二價有機基團，-R²¹-為二價烷基，且-R²²-為二價烷基。

實施例 25. 如任何前述或後續實施例所述的溶劑基黏著劑組合物，其中磷酸佔聚酯-胺基甲酸酯樹脂(A)、環氧基封端之聚酯化合物(B)及磷酸(C)之總重量之 0.01 至 0.4 重量百分比。

實施例 26. 如任何前述或後續實施例所述的溶劑基黏著劑組合物，其中磷

酸佔聚酯-胺基甲酸酯樹脂(A)、環氧基封端之聚酯化合物(B)及磷酸(C)之總重量之 0.01 至 0.05 重量百分比。

實施例 27. 如任何前述或後續實施例所述的溶劑基黏著劑組合物，進一步包括溶劑。

實施例 28. 如任何前述或後續實施例所述的溶劑基黏著劑組合物，其中溶劑係選自由以下組成之群：乙酸乙酯、甲基乙基酮、乙酸甲酯及其組合。

實施例 29. 一種用於製備溶劑基黏著劑組合物之方法，所述方法包括：

提供聚酯-胺基甲酸酯樹脂；

提供環氧基封端之聚酯化合物；

混合所述聚酯-胺基甲酸酯樹脂、環氧基封端之聚酯化合物及磷酸以形成樹脂混合物；

在溶劑中稀釋所述樹脂混合物以形成經稀釋樹脂混合物，按所述經稀釋樹脂混合物之總重量計，所述經稀釋樹脂混合物之固體含量為 25 至 55 重量百分比；及

使用脂族異氰酸酯固化劑以 100:1 至 100:12 之混合比（稀釋前的樹脂混合物重量份:脂族異氰酸酯固化劑重量份）固化所述經稀釋樹脂混合物。

實施例 30. 如任何前述或後續實施例所述的用於製備溶劑基黏著劑組合物之方法，其中按經稀釋樹脂混合物之總重量計，經稀釋樹脂混合物之固體含量為 35 至 40 重量百分比。

實施例 31. 如任何前述或後續實施例所述的用於製備溶劑基黏著劑組合物之方法，其中混合比（樹脂重量份:脂族異氰酸酯固化劑重量份）為 100:4 至 100:10。

實施例 32. 一種層狀結構，包括如任何前述或後續實施例所述的黏著劑組合物。

實施例 33. 如任何前述或後續實施例所述的層狀結構，進一步包括金屬基板。

實施例 34. 如任何前述或後續實施例所述的層狀結構，進一步包括聚烯烴基板。

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種溶劑基黏著劑組合物，包括：

- (A) 聚酯-胺基甲酸酯樹脂；
- (B) 環氧基封端之聚酯化合物；
- (C) 磷酸；及
- (D) 脂族異氰酸酯固化劑。

【第2項】如請求項 1 之溶劑基黏著劑組合物，其中所述聚酯-胺基甲酸酯樹脂為聚酯多元醇與異氰酸酯之反應產物。

【第3項】如請求項 1 或 2 之溶劑基黏著劑組合物，其中所述聚酯-胺基甲酸酯樹脂佔所述聚酯-胺基甲酸酯樹脂(A)、所述環氧基封端之聚酯化合物(B)及所述磷酸(C)之總重量之 65 至 99.5 重量百分比。

【第4項】如請求項 1 或 2 之溶劑基黏著劑組合物，其中所述聚酯-胺基甲酸酯樹脂佔所述聚酯-胺基甲酸酯樹脂(A)、所述環氧基封端之聚酯化合物(B)及所述磷酸(C)之總重量之 95 至 99 重量百分比。

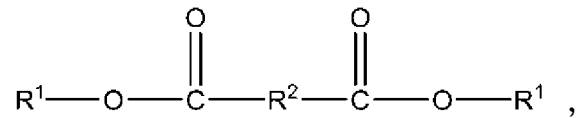
【第5項】如請求項 1 或 2 之溶劑基黏著劑組合物，其中所述環氧基封端之聚酯化合物佔所述聚酯-胺基甲酸酯樹脂(A)、所述環氧基封端之聚酯化合物(B)及所述磷酸(C)之總重量之 0.5 至 35 重量百分比。

【第6項】如請求項 1 或 2 之溶劑基黏著劑組合物，其中所述環氧基封端之聚酯化合物佔所述聚酯-胺基甲酸酯樹脂(A)、所述環氧基封端之聚酯化合物(B)及所述磷酸(C)之總重量之 0.5 至 5 重量百分比。

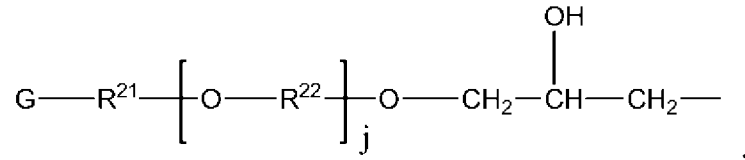
【第7項】如請求項 1 或 2 之溶劑基黏著劑組合物，其中所述環氧基封端之聚酯化合物具有結構(I)：

第 107116539 號專利申請案申請專利範圍替換本

111.3.11

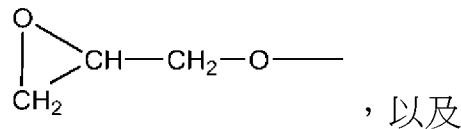


(I)

其中 R¹-具有結構(II)：

(II)

其中 G-具有結構(III)：



(III)

其中 j 為 0 至 5，-R²-為二價有機基團，-R²¹-為二價烷基，且-R²²-為二價烷基。

【第8項】如請求項 1 或 2 之溶劑基黏著劑組合物，其中所述磷酸佔所述聚酯-胺基甲酸酯樹脂(A)、所述環氧基封端之聚酯化合物(B)及所述磷酸(C)之總重量之 0.01 至 0.4 重量百分比。

【第9項】如請求項 1 或 2 之溶劑基黏著劑組合物，其中所述磷酸佔所述聚酯-胺基甲酸酯樹脂(A)、所述環氧基封端之聚酯化合物(B)及所述磷酸(C)之總重量之 0.01 至 0.05 重量百分比。

【第10項】如請求項 1 或 2 之溶劑基黏著劑組合物，進一步包括溶劑。

【第11項】如請求項 10 之溶劑基黏著劑組合物，其中所述溶劑選自由以下組成之群：乙酸乙酯、甲基乙基酮、乙酸甲酯及其組合。

【第12項】一種用於製備溶劑基黏著劑組合物之方法，所述方法包括：

第 107116539 號專利申請案申請專利範圍替換本
111.3.11

提供聚酯-胺基甲酸酯樹脂；

提供環氧基封端之聚酯化合物；

混合所述聚酯-胺基甲酸酯樹脂、環氧基封端之聚酯化合物及磷酸以形成樹脂混合物；

在溶劑中稀釋所述樹脂混合物以形成經稀釋樹脂混合物，按所述經稀釋樹脂混合物之總重量計，所述經稀釋樹脂混合物之固體含量為 25 至 55 重量百分比；及

使用脂族異氰酸酯固化劑以 100:1 至 100:12 之混合比固化所述經稀釋樹脂混合物，該混合比為稀釋前的樹脂混合物重量份對脂族異氰酸酯固化劑重量份之比。

【第13項】如請求項 12 之用於製備溶劑基黏著劑組合物之方法，其中按所述經稀釋樹脂混合物之總重量計，所述經稀釋樹脂混合物之應用固體含量為 35 至 40 重量百分比。

【第14項】如請求項 12 或 13 之用於製備溶劑基黏著劑組合物之方法，其中所述混合比為 100:4 至 100:10。

【第15項】一種層狀結構，包括如請求項 1 至 11 中任一項之黏著劑組合物。

【第16項】如請求項 15 之層狀結構，進一步包括金屬基板。

【第17項】如請求項 15 或 16 之層狀結構，進一步包括聚烯烴基板。