

肆、聲明事項：

本案係符合專利法第二十條第一項第一款但書或第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

本案申請前已向下列國家（地區）申請專利：

1.美國；2003年01月02日；60/437,692

2.

3.

4.

5.

主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1.美國；2003年01月02日；60/437,692

2.

3.

4.

5.

主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種特別有用於做為黏著劑的組合物及製造黏著劑組合物的方法及使用黏著劑組合物的方法。

【先前技術】

許多做為塗布、黏著劑、密封劑、及/或彈性體的組合物被熟化，亦即，它們進行增加分子量的有用化學反應。熟化反應可由一或更多下列官能組成：聚合，聚合物的分支，聚合物的交聯，及交聯網的形成。一種已知為用做組合物的熟化反應的化學反應為麥克(Michael)加成反應。例如，美國專利第5,084,536號揭示麥克加成於經熟化漆的形成之使用。然而，此技術的一個困難為麥克加成反應需要強鹼觸媒的存在，且此種強鹼觸媒需要揮發溶劑的存在，或是它們在熟化反應期間產生其他非反應性揮發分子，或二者。揮發性非反應性化合物如溶劑及熟化反應的產物之存在一般為不欲的，其一般必須移除它們，此需要額外的心力及花費。

本發明所強調的問題為可由麥克加成反應形成及/或交聯結的聚合物組合物之提供且無揮發非反應性化合物的基本量之使用或產生。

【發明內容】

在本發明第一方面提供一種可熟化混合物，其包括至少一個多官能麥克給予體、至少一個多官能麥克接受體、及至少一個多官能麥克給予體的陰離子，其中該可熟化混合

物包括5重量%或更少的非反應性揮發性化合物基於該可熟化混合物的總量。

在本發明第二方面提供一種方法，其包括反應含至少一個多官能麥克給予體、至少一個多官能麥克接受體、及至少一個多官能麥克給予體的陰離子的可熟化混合物，其中該可熟化混合物包括5重量%或更少的非反應性揮發性化合物基於該可熟化混合物的總量。

在本發明第三方面提供一種方法，其包括施用可熟化混合物層於基質及接觸至少一個額外基質於該層；其中該可熟化混合物包括至少一個多官能麥克給予體、至少一個多官能麥克接受體、及至少一個多官能麥克給予體的陰離子的可熟化混合物，其中該可熟化混合物包括5重量%或更少的非反應性揮發性化合物基於該可熟化混合物的總量。

【實施方式】

如此處所使用，"(甲基)丙烯酸酯"表示丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，及"(甲基)丙烯酸的"表示丙烯酸的或甲基丙烯酸的。

本發明涉及具能夠進行麥克加成反應的官能基的化合物之使用，麥克加成由如RT Morrison及RN Boyd於有機化學，第三版，Allyn及Bacon，1973指出。咸信該反應在強鹼觸媒存在下，於麥克給予體及麥克接受體間發生。

如此處所使用，"麥克給予體"為一種具至少一個麥克給予體官能基的化合物，其為一種含至少一個麥克活性氫原子(其為一種接於位於兩個拉電子基如C=O及/或C≡N之間的

受體。在該分子含結構(I)的官能基數目為該麥克接受體的官能性。如此處所使用，該麥克接受體的"骨幹"為該給予體分子而非結構(I)的一部份。任何結構(I)可被接於另一個(I)組或直接至該骨幹。結構(I)可經由任何一或更多 R^1 、 R^2 、及 R^3 而接至麥克接受體分子。

一般咸信將具官能性為2的麥克給予體與具官能性為2的官能麥克接受體反應會產生直鏈分子結構，一般，較佳為產生為支鏈及/或交聯結的分子結構，咸信此需要至少一個具官能性為3或更多的成分之使用。所以，較佳為使多官能麥克給予體或多官能麥克接受體或二者具官能性為3或更多。

在本發明實務中，該多官能麥克接受體的骨幹可為與該多官能麥克給予體的骨幹相同或不同的。在一些具體實施例中，一或更多多元醇被用做至少一個骨幹。一些適合用做該多官能麥克接受體或該多官能麥克給予體的骨幹的多元醇包括如烷二醇、烯烴二元醇、甘油、糖、異戊四醇、其多元衍生物，或其混合物。一些適合用做骨幹的多元醇實例包括如環己烷二甲醇、己二醇、蓖麻油、三甲醇丙烷、甘油、乙二醇、丙二醇、異戊四醇、類似多元醇、其經取代物，及其混合物。

在本發明的一些具體實施例中，該多官能麥克給予體或該多官能麥克接受體或二者的骨幹為寡聚物或聚合物。聚合物，如此處所使用及由FW Billmeyer, JR.所定義於聚合物科學教科書，第二版，1971為由較小化學重複單元的反

應產物所產生的相當大分子，一般，聚合物具11或更多重複單元。聚合物可具直鏈、支鏈、星形、環狀、超分支、或交聯結的結構；聚合物可具單一形式的重複單元("均聚物")或者它們可具超過一種形式的重複單元("共聚物")。如此處所使用，"樹脂"為與聚合物同義。

聚合物具相當高的分子量，聚合物分子量可由標準方法測量如尺寸排除色譜或固有黏度。一般，聚合物具重量平均分子量(Mw)為1,000或更多，一些聚合物可具極高的Mw；典型聚合物具1,000,000或更少的Mw。

如此處所使用，"寡聚物"為類似於聚合物的結構除了寡聚物具較少的重複單元及具較低的分子量。一般，寡聚物具2至10個重複單元，一般，寡聚物具400至1,000的Mw。

在一些具體實施例中，寡聚物及/或聚合物可被用做一或更多骨幹，使用寡聚物及/或聚合物做為一或更多骨幹的一個原因為提供具所欲黏度的官能混合物，在官能混合物被用做黏著劑的具體實施例中，咸信寡聚物及/或聚合物可改良黏著劑的生強度(亦即，在熟化反應完成前所得到的黏著劑強度)。

本發明的一些具體實施例包括骨幹為具Mw為50,000或更少的聚合物；在此種具體實施例中，較佳為具Mw為25,000或更少的聚合物；更佳為10,000或更少的聚合物；更佳為5,000或更少的聚合物。

在本發明熟化混合物中，多官能麥克接受體與多官能麥克給予體的相對比率可由反應當量比被特徵化，反應當量

比為在該混合物中所有官能基(I)的數目與在該混合物中麥克活性氫原子的數目之比值。在一些具體實施例中，該反應當量比為0.1:1或更高；較佳為0.2:1或更高；更佳為0.3:1或更高；更佳為0.4:1或更高；最佳為0.45:1或更高。在一些具體實施例中，該反應當量比為2:1或更低；較佳為1.5:1或更低；更佳為1.25:1或更低。

在本發明實務中較佳為選擇多官能麥克給予體，多官能麥克接受體，麥克給予體的陰離子，及任何其他成份使得其混合物為均相的(亦即混合物在靜置或熟化時不會相分離)。

本發明多官能麥克接受體可具任何多種骨幹，在一些具體實施例中，該多官能麥克接受體的骨幹為多元醇，如以上所列出，的殘基。在一些具體實施例中，該多官能麥克接受體的骨幹可為聚合物，如聚環氧化物、聚氨基甲酸酯、聚乙烯醋酸乙烯酯、聚乙醇、聚二烯、氫化聚二烯、醇酸、醇酸聚酯、(甲基)丙烯酸聚合物、聚烯烴、聚酯、鹵化聚烯烴、鹵化聚酯，其共聚物，或其混合物。

在本發明中一些合適的多官能麥克接受體包括如一些或所有結構(I)為(甲基)丙烯酸、反式丁烯二酸、或順式丁烯二酸、其經取代物，或其混合物的殘基係經由酯鍵接於該多官能麥克接受體分子之分子。具包含以酯鍵接於該化合物的二或更多(甲基)丙烯酸的殘基之結構(I)的化合物此處被稱為"多官能(甲基)丙烯酸酯"。具至少兩個能夠用做在麥克加成的接受體的雙鍵之多官能(甲基)丙烯酸酯為本發

明的合適多官能麥克接受體。

合適多官能麥克接受體的實例為多官能(甲基)丙烯酸酯包括1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、二甘醇二丙烯酸酯、三甘醇二丙烯酸酯、四甘醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、環己烷二甲醇二丙烯酸酯、烷氧化己二醇二丙烯酸酯、烷氧化環己烷二甲醇二丙烯酸酯、丙氧化新戊二醇二丙烯酸酯、三甲醇丙烷三丙烯酸酯、乙氧化三甲醇丙烷三丙烯酸酯、丙氧化三甲醇丙烷三丙烯酸酯、丙烯酸化聚酯寡聚物、雙酚A二丙烯酸酯、乙氧化雙酚A二丙烯酸酯、異氰酸參(2-羥乙基)酯三丙烯酸酯、丙烯酸化脂族氨基甲酸甲酯寡聚物、丙烯酸化芳香族氨基甲酸甲酯寡聚物、及其類似物，及其混合物。

亦合適用做多官能麥克接受體的為多官能(甲基)丙烯酸酯，其中骨幹為聚合性的，該(甲基)丙烯酸酯基可以任何廣範圍的方式被接於該聚合骨幹。例如，(甲基)丙烯酸酯單體可經由酯鍵接於可聚合官能基，且該可聚合官能基可以一種留下該(甲基)丙烯酸酯基的雙鍵為完整的方式與其他單體聚合。對另一實例，聚合物可與官能基製作(如具殘羥基的聚酯)，其可與(甲基)丙烯酸酯反應(如，藉由酯基轉移作用)，以產生具凸出(甲基)丙烯酸基的聚合物。對另一實例，均聚物或共聚物可以一種非所有丙烯酸酯基皆反應的方式被製作地包括多官能(甲基)丙烯酸酯單體(如三甲醇丙烷三丙烯酸酯)。

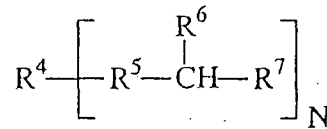
多官能麥克接受體的較佳骨幹具Mw為5,000或更少，無論該骨幹為聚合物、寡聚物、或其他化合物。更佳為骨幹具Mw為2,000或更少；及最佳為骨幹具Mw為1,000或更少。

合適的多官能麥克接受體的混合物亦為合適的。

本發明多官能麥克給予體可具任何廣範圍的骨幹，在一些具體實施例中，該多官能麥克給予體的骨幹為多元醇，如以上所列出，的殘基。在一些具體實施例中，該多官能麥克給予體的骨幹可為聚合物，如聚環氧化物、聚氨基甲酸酯、聚乙烯醋酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚二烯、氫化聚二烯、醇酸、醇酸聚酯、聚烯烴、聚酯、鹵化聚烯烴、鹵化聚酯、丙烯醯聚合物，其共聚物，或其混合物。

多官能麥克給予體的較佳骨幹具分子量為200或更多；更佳為骨幹具分子量為400或更多。

在合適的多官能麥克給予體中，具麥克活性氫原子的官能基可以任何各種排列連接至該骨幹。在一些具體實施例中，該多官能麥克給予體具結構



其中N為至少2；R⁵為 $\text{—}\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}\text{—}$ 或 $\text{—}\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}\text{—}\text{O—}$ ；R⁷為 $\text{—}\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}\text{—R}^8$ 或 $\text{—}\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}\text{—O—R}^8$ 或 $\text{—C}\equiv\text{N}$ ；R⁶及R⁸分別為H、烷基(直鏈、環狀、或支鏈)、芳基、烷芳基，或其經取代物；且R⁴為於上文所討論合適做為多官能麥克給予體骨幹之任何多元醇或聚合物的殘基。在一些具體實施例中，R⁶為麥克接受體

的殘基。在一些具體實施例中， R^6 或 R^8 以麥克活性氫原子接於其他官能基。

一些合適的多官能麥克給予體包括如丙二酸、乙醯醋酸、丙二酸的醯胺、乙醯醋酸的醯胺、丙二酸的烷基酯、及乙醯醋酸的烷基酯，於此該烷基可為直鏈、支鏈、環狀、或其組合物。其他合適的多官能麥克給予體包括多元醇其中一或更多羥基係經由酯鍵接於乙醯醋酸酯基。一些合適的多官能麥克給予體為如乙醯醋酸甲酯、乙醯醋酸乙酯、乙醯醋酸第三丁酯、其他乙醯醋酸烷基酯、2-乙醯乙醯氧乙基(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二乙醯醋酸酯、1,6-己二醇二乙醯醋酸酯、其他二醇二乙醯醋酸酯、三甲醇丙烷三乙醯醋酸酯、異戊四醇三乙醯醋酸酯、其他三醇三乙醯醋酸酯、類似丙二酸酯，及類似物。

額外合適的多官能麥克給予體包括具一或更多下列官能基的化合物：乙醯醋酸酯、乙醯醯胺、氰基醋酸酯、及氰基乙醯胺；其中該官能基可被接至一或更多下列骨幹：蓖麻油、聚酯聚合物、聚醚聚合物、(甲基)丙烯酸聚合物、聚二烯聚合物。一些合適的多官能麥克給予體為如乙醯醋酸酯官能蓖麻油、乙醯醋酸酯官能基聚醚聚合物、乙醯醋酸酯官能聚醚醯胺聚合物、乙醯醋酸酯官能基聚醚聚合物、乙醯醋酸酯官能(甲基)丙烯酸聚合物、氰基乙醯胺官能(甲基)丙烯酸聚合物、氰基醋酸酯官能(甲基)丙烯酸聚合物、乙醯醋酸酯官能基聚二丁烯聚合物。

一些較佳的多官能麥克給予體為多官能乙醯醋酸酯官能

聚酯聚合物及乙醯醋酸酯官能聚酯醯胺聚合物。亦即，此種多官能麥克給予體的骨幹為聚酯聚合物或聚酯醯胺聚合物。較佳為聚酯聚合物或聚酯醯胺聚合物具Mw為1,000或更多，亦佳為聚酯聚合物或聚酯醯胺聚合物具Mw為10,000或更少。乙醯醋酸酯官能聚酯聚合物可由任何已提供方法製造；一個方法如為兩步驟方法。在第一步驟，一或更多多元醇如二醇或三醇與一或更多二-或三羧酸被縮合以形成以羥基自由基結束的聚酯，在第二步驟，該聚酯與乙醯醋酸酯化合物反應如具1至4個碳原子的烷基的乙醯醋酸烷基酯。類似地，乙醯醋酸酯官能聚酯醯胺聚合物可由任何已提供方法製造；一個方法如為兩步驟方法。在第一步驟，一或更多多元醇如二醇或三醇(包括至少一個胺基醇)與一或更多二-或三羧酸被縮合以形成以羥基自由基結束的聚酯醯胺，在第二步驟，該聚酯醯胺與乙醯醋酸酯化合物反應如具1至4個碳原子的烷基的乙醯醋酸烷基酯。

合適的多官能麥克給予體的混合物亦為合適的。

本發明可熟化混合物亦包括至少一個麥克給予體的陰離子，在本發明的一些具體實施例中，麥克給予體的陰離子係由反應官能性為1或更高的麥克給予體與強鹼觸媒而形成；合適用於此反應的麥克給予體包括具至少一個麥克給予體官能基的任何化合物，包括如於此處所揭示的所有多官能麥克給予體。在一些具體實施例中，該強鹼為一種具分離為陰離子及陽離子傾向的中性分子。在一些具體實施例中，由該強鹼所得到的陰離子與該麥克給予體反應。然

而本發明並不限於特定理論，咸信得自該強鹼的陰離子自該麥克給予體提取一個麥克活性氫，由此形成新的中性化合物，若該新的中性化合物為揮發性的，其可由如蒸發移除。麥克給予體可由D-M表示，其中M為麥克活性氫原子，及D為其餘該給予體分子。

做為本發明麥克給予體的陰離子形成之實例，給予體D-M可與由 R^9-OA 表示的鹼金屬烷氧化物反應，其中 R^9 為烷基且A為鹼金屬， R^9 為1至20個碳原子的直鏈、支鏈、或環狀烷基；較佳為1-4碳原子的烷基；更佳為乙基。一些合適的鹼金屬烷氧化物包括如甲醇鈉、乙醇鈉、丙醇鈉、丁醇鈉、甲醇鉀、及其類似物，及其混合物，乙醇鈉為較佳的。在此實例中，一個反應產物為烷基醇 R^9-OH ，若其為揮發性的，其可由蒸發移除。此實例的一個反應產物為 D^\ominus (麥克給予體的陰離子)及 A^\oplus (鹼金屬的陽離子)，其可或不緊密地彼此伴隨做為離子化合物。

做為本發明麥克給予體的陰離子形成之另一個實例，給予體D-M可與由HOA表示的鹼金屬氫氧化物反應，其中A為鹼金屬。在此實例中，一個反應產物為水，其可由蒸發移除，此實例的其他反應產物為 D^\ominus (麥克給予體的陰離子)及 A^\oplus (鹼金屬的陽離子)，其可或不緊密地彼此伴隨做為離子化合物。

在一些具體實施例中，麥克給予體的陰離子可由將強鹼與具多重麥克給予體官能基的麥克給予體反應而製造，在此種具體實施例中，一或更多麥克活性氫可自相同麥克給

予體分子提取。

合適用於本發明可熟化混合物的麥克給予體的陰離子的量可由給予體陰離子比值被特徵化，其被表示為百分率，其於此處被定義為

$$\text{給予體陰離子比值} = 100 \times \left(\frac{AN}{AN + MAH} \right)$$

其中 AN=在麥克給予體的陰離子的形成中被提取的麥克活性氫原子之莫耳數；及 MAH=麥克活性氫原子之莫耳數。在一些具體實施例中，不超過一個麥克活性氫會被提取每麥克給予體官能基；在此種具體實施例中，AN亦等於陰離子的麥克給予體官能基的數目。0.1%或更多的給予體陰離子比值為合適的；較佳為0.5%或更多；更佳為1%或更多；最佳為2%或更多。20%或更少的莫耳比值為合適的；較佳為10%或更少；更佳為7%或更少；最佳為4%或更少。

然而本發明並不限於任何特定理論，在本發明實務中，麥克加成反應在多官能麥克給予體及多官能麥克接受體間發生，由麥克給予體的陰離子催化。在一些具體實施例中，本發明可熟化混合物不會包含任何常用於麥克加成反應的觸媒，此處稱為"常見麥克觸媒"，一些常見麥克觸媒為鹼金屬氫氧化物、鹼金屬烷氧化物、四級銨氫氧化物(如氫氧化四烷銨)、及胺化合物(如重氮化合物、胍化合物、包含環脘、吡啶、咪唑啉的脘)。

熟知本技藝者可認知常見麥克觸媒的一些化合物可被用於麥克給予體的陰離子的製備中；然而，此種化合物可不存在於或基本上不存在於本發明可熟化混合物。例如，在

一些具體實施例中，麥克給予體的陰離子可由將鹼金屬烷氧化物與麥克給予體反應而產生，此反應產生醇，其接著由蒸發移除。在此種具體實施例中，些微或沒有鹼金屬烷氧化物留在該可熟化混合物中。

較佳為本發明可熟化混合物含10莫耳%或更少的常見麥克觸媒，基於經提取麥克活性氫原子的莫耳數；較佳為5莫耳%或更少；更佳為2莫耳%或更少；更佳為1莫耳%或更少；最佳為不含常見麥克觸媒。

在本發明實務中，一或更多成分含揮發性化合物，且希望移除這些化合物。揮發性化合物的移除可藉由任何蒸發方法完成，一般包括熱的應用、減壓、或其組合。可用於移除揮發性化合物的移除之裝置實例為旋轉蒸發器及拭擦薄膜蒸發器。

在本發明一些具體實施例中，較佳為包括多官能麥克給予體、多官能麥克接受體、及麥克給予體的陰離子的可熟化混合物基本上不含揮發性非反應性化合物。在其他具體實施例中，在多官能麥克給予體及多官能麥克接受體間反應的反應產物較佳為基本上不含揮發性非反應性化合物。在一些具體實施例中，混合物及產物皆基本上不含揮發性非反應性化合物，此處"基本上不含"表示組合物含5%或更少揮發性非反應性化合物，較佳為具2%或更少揮發性非反應性化合物的混合物；更佳為1%或更少；最佳為0.5%或更少。

此處所使用"非反應性的"表示非任何官能性的麥克給予

體及非任何官能性的麥克接受體之化合物。

此處所使用"揮發性的"表示在大氣壓下具相當低沸點之化合物，本發明較佳可熟化混合物基本上不含沸點為 120°C 或更少的非反應性化合物；更佳為基本上不含沸點為 150°C 或更少的非反應性化合物；更佳為基本上不含沸點為 200°C 或更少的非反應性化合物。在多官能麥克給予體及多官能麥克接受體間反應的較佳反應產物為基本上不含沸點為 120°C 或更少的非反應性化合物；更佳為基本上不含沸點為 150°C 或更少的非反應性化合物；更佳為基本上不含沸點為 200°C 或更少的非反應性化合物。

在本發明一些具體實施例中，為製造麥克給予體的陰離子，官能性為1或更多的麥克給予體可與在揮發性溶劑的強鹼溶液混合。在這些具體實施例中，麥克給予體的一些部份可與強鹼反應以形成麥克給予體的陰離子，且所得組合物可進行熱及/或減壓以移除任何揮發性成分。預期熱及/或減壓可移除溶劑及亦移除在麥克給予體及強鹼間反應的任何揮發性產物。

在一些具體實施例中，麥克給予體的陰離子由反應至少一個多官能麥克給予體量與強鹼而被製造。在此種具體實施例中，本發明可由使用過量多官能麥克給予體或一些給予體被進行；此種實施的產物可為一種含與大量多官能麥克給予體混合的相當少量的麥克給予體的陰離子之混合物(此處稱為"部份陰離子化的混合物")。此部份陰離子化的混合物可與至少一個多官能麥克接受體混合以形成本發明

的可熟化混合物，而不需其他多官能麥克給予體及其他麥克給予體的陰離子之添加。或者，至少一個額外多官能麥克給予體，其可與已存在於部份陰離子化的混合物的多官能麥克給予體或一些給予體相同或不同，可被包含於該可熟化混合物。亦或者，至少一個額外麥克給予體的陰離子，其可與已存在於部份陰離子化的混合物的麥克給予體的陰離子相同或不同，可被包含於該可熟化混合物。在第三種替代方案中，額外多官能麥克給予體及額外麥克給予體的陰離子可皆被添加至該可熟化混合物。

本發明可熟化混合物亦可包含一或更多被選擇以改良性質的輔劑，如膠黏劑、乳化劑、聚合物、增塑劑、增稠劑。輔劑較佳為被選擇為與該可熟化混合物相容及以一種不會干擾本發明實施的方式被使用(如，輔劑較佳為被選擇使得不會干擾成份的混合、揮發性非反應性化合物的低含量、混合物的熟化、基質的施用、或經熟化混合物的最後性質)。

多包系統可被用於本發明一些具體實施例，亦即，各種成分被儲存於二或更多容器(或"包")，直到容器的內容物被混合在一起以形成可熟化混合物，混合可在室溫(25°C)或高溫被執行。該可熟化混合物能夠被施用於基質；施用於基質可在室溫或高溫被執行。施用於基質的溫度可與混合的溫度相同或不同。該可熟化混合物具有用的"適用期"，其為自混合方法開始至該可熟化混合物無法被施用至基質的時間。

在多包具體實施例的每一個個別包較佳為儲存穩定的，亦即，較佳為該包可被儲存於大氣條件下而無在其被混合或對熟化方法及對經熟化混合物性質的貢獻的能力之些微變化。亦即，在任何或所有包的儲存之後，當包被新混合時，於混合常用溫度測量的該可熟化混合物的黏度應類似於在新製備包(亦即未被儲存的包)所得到可熟化混合物的溫度所測量的黏度。類似地，當比較新製備包所得到可熟化混合物與由包(其一或更多已被儲存)製備的可熟化混合物時，於施用於基質的常用溫度(其可與混合溫度相同或不同)測量的該可熟化混合物的黏度應為類似的。此處"類似"黏度表示混合物的黏度為未變化的或是向上或向下改變因子10X或更少，較佳為包可被儲存而不會改變該可熟化混合物的黏度超過5X；更佳為包可被儲存而不會改變該可熟化混合物的黏度超過2X。較佳為包可儲存穩定1天或更多；更佳為包可儲存穩定1星期或更多；更佳為包可儲存穩定1個月或更多。較佳的包可儲存穩定當儲存於20°C至30°C；更佳為包可儲存穩定當儲存於0°C至35°C；更佳為包可儲存穩定當儲存於-20°C至40°C。

在本發明的較佳多包具體實施例，至少一個包為基本上不含非反應性揮發性化合物。此處所使用"非反應性的"表示非任何官能性的麥克給予體及非任何官能性的麥克接受體之化合物。此處"基本上不含"表示包含5%或更少揮發性非反應性化合物，較佳為包含2%或更少揮發性非反應性化合物的混合物；更佳為1%或更少；最佳為0.5%或更少。

"揮發性的"係如上所定義，在本發明的較佳多包具體實施例，至少一個包為基本上不含沸點為 120°C 或更少的非反應性化合物；更佳為基本上不含沸點為 150°C 或更少的非反應性化合物的至少一個包之具體實施例；更佳為基本上不含沸點為 200°C 或更少的非反應性化合物的至少一個包之具體實施例。

在一些較佳具體實施例中，超過一個包為基本上不含揮發性非反應性化合物；最佳為每一個包為基本上不含揮發性非反應性化合物之具體實施例。

在本發明的多包具體實施例，成份可以任何方式被排列於包中，只要包為儲存穩定的及熟化混合物具本發明性質。一些具體實施例中，第一個包("A")含一或更多多官能麥克給予體及沒有麥克接受體；第二個包("B")含一或更多多官能麥克接受體及沒有麥克給予體；麥克接受體的陰離子可在包A、包B、或第三個包("C")，只要每一個包為儲存穩定的。任何輔劑(若使用)可存在於任何包或數個包。

在一個較佳多包具體實施例中，包A含一或更多多官能麥克給予體、一或更多麥克給予體的陰離子、及沒有麥克接受體；但包B含一或更多多官能麥克接受體及沒有麥克給予體。在此具體實施例的一個特別較佳樣式中，包A由將過量多官能麥克給予體與一或更多強鹼反應以產生一或更多麥克給予體的陰離子而被製造；在此樣式中，若任何揮發性非反應性化合物存在，它們可由蒸發移除。此較佳樣式可以於此處所討論的各種多官能麥克給予體及強鹼進

行；做為一個實例，具乙醯醋酸酯族的多官能麥克給予體的過量莫耳數可與鹼金屬烷氧化物反應，且所得烷基醇可由蒸發移除，且所得混合物可被用做包A。

在第二較佳多包具體實施例中，有三個包，包A含一或更多多官能麥克給予體，包B含一或更多多官能麥克接受體，及包C含一或更多麥克給予體的陰離子。在此具體實施例的一個樣式中，存在於包C的一或更多麥克給予體的陰離子係由將一或更多麥克給予體與一或更多強鹼而被製造。在此種包C的麥克給予體的陰離子的濃度可由比值AHC被特徵化，其被表示為百分率，其於此處被定義為

$$AHC=100 \times (ASC/(ASC+MAHC))$$

其中ASC為自包C內容物中被提取的麥克活性氫原子之莫耳數，及MAHC為留在包C的麥克活性氫原子之莫耳數。AHC比可具任何值高至及包括100%。包A、B、及C的組成可被選擇以使由合併包所形成的可熟化混合物具於此處如上所敘述的給予體陰離子比值。在此第二多包具體實施例的較佳樣式中，包A不含麥克接受體及不含麥克給予體的陰離子。在另一較佳樣式中，包B不含麥克給予體及不含麥克給予體的陰離子。在另一較佳樣式中，包C不含麥克接受體。

在第三較佳多包具體實施例中，有兩個包，包C及包D。包C與第二較佳多包具體實施例中的相同，及包D含一或更多多官能麥克給予體及一或更多多官能麥克接受體。在此

第三較佳多包具體實施例的AHC比與第二較佳多包具體實施例中的相同。包C及D的組成可被選擇以使由合併包所形成的可熟化混合物具於此處如上所敘述的給予體陰離子比值。在此第三較佳多包具體實施例的較佳樣式中，包D不含麥克給予體的陰離子。

本發明可熟化混合物含至少一個多官能麥克給予體、至少一個多官能麥克接受體、及至少一個多官能麥克給予體的陰離子的可熟化混合物。此可熟化混合物可由如上所述混合包或由其他方法而組成。較佳的熟化混合物基本上不含揮發性非反應性化合物，揮發性非反應性化合物百分率及揮發性非反應性化合物的沸點的選擇對可熟化混合物及對如上所述的包是相同的。

可熟化混合物的成分意欲被選擇使得在進行本發明條件下麥克加成可發生。如特別多官能麥克接受體可與一些較其他多官能麥克給予體不易進行反應的多官能麥克給予體進行麥克加成反應。而且，一些麥克給予體的陰離子較其他麥克給予體的陰離子更能強烈地催化麥克加成反應，該麥克加成反應在較高溫度亦更快地進行。例如，甲基丙烯酸酯族與氰基醋酸酯族反應較與乙醯醋酸酯族反應更為快速。然而，即使在特定多官能麥克給予體及特定多官能麥克接受體間的反應為緩慢的或無效的，在一些情況下，可藉由使用更活性的麥克給予體的陰離子，藉由在更高溫度進行反應，或二者加速反應或使之為有效。本發明實施者

可容易地選擇成分及溫度的有效組合以有效地進行本發明。

在本發明一些具體實施例中，至少一個多官能麥克給予體具擁有兩個接於相同碳原子的麥克活性氫原子(此處稱為"麥克雙"氫原子)之麥克給予體官能基。在一些具麥克雙氫原子的具體實施例中，在第一麥克雙氫原子已被提取後，在熟化期間，熟化一般由先自不同麥克給予體官能基提取氫原子而非提取第二麥克雙氫原子而被進行。在此種具體實施例中，若大部份或所有具麥克雙氫原子的官能基具該麥克雙氫原子的其中一個已被提取，接著，若進一步麥克加成反應發生，第二麥克雙氫原子可自此種官能基被提取。在其他具麥克雙氫原子的具體實施例中，在大部份或所有具麥克雙氫原子的官能基的一個氫原子已被提取前，兩個麥克雙氫原子可自單一麥克給予體官能基被提取。在本發明實務中，具體實施例亦可被計畫為以上述具體實施例的任何組合涉及麥克雙氫原子的提取。

本發明可熟化混合物較佳為具有用的適用期，測量適用期的一個習知方法為測量自混合開始直到該混合物的黏度上升至足夠高使得其無法被施用至基質的時間。對任何特定具體實施例，新混合可熟化混合物的黏度可由任何標準方法在被施用至基質的溫度測量；適用期的一個有用測量為在該溫度黏度上升至5X倍所需時間。可熟化混合物的較佳適用期為5分鐘或更多；更佳為10分鐘或更多。亦較佳適用期為8小時或更少；更佳為4小時或更少；更佳為1小

時或更少；最佳為30分鐘或更少。適用期一般在被施用至基質的溫度測量，例如，一些具體實施例在25°C具有用適用期；其他具體實施例在50°C具有用適用期；其他具體實施例在有用於使用適合於那些具體實施例的施用方法執行施用於基質的任何溫度具有用適用期。

在一些具體實施例中，該可熟化混合物會到達其適用期的結束；其接著被稱為"經熟化混合物"；該經熟化混合物為反應可熟化混合物的產物。在較佳具體實施例中，該經熟化混合物基本上不含揮發性非反應性化合物。如上所揭示，此處"基本上不含"表示該經熟化混合物含5%或更少揮發性非反應性化合物，基於該經熟化混合物重量，較佳為經熟化混合物具2%或更少揮發性非反應性化合物的量；更佳為1%或更少；最佳為0.5%或更少。甚至更佳為經熟化混合物基本上不含所有揮發性化合物(亦即，經熟化混合物含5%或更少的所有揮發性化合物，基於該經熟化混合物重量)，在此類，較佳為經熟化混合物具2%或更少揮發性化合物的量；更佳為1%或更少；最佳為0.5%或更少。

本發明另一具體實施例為使用本發明可熟化混合物以將基質黏結在一起的方法，在此具體實施例中，可熟化混合物被施用於第一基質。該施用方法可為數種熟知本技藝者已知的方法(如刷、噴霧、輥式塗布、凹版照相塗布、苯胺(flexographic)塗布、流動塗布、浸漬、及其組合)以依所欲形成連續或不連續的組合物薄膜，該組合物可以0.4至5.8公克/平方公尺的含量被施用。在一些具體實施例中，

可熟化混合物可在於室溫(約25°C)被施用；或者，可熟化混合物可在於高溫被施用。

在該組合物已被施用於第一基質後，該層接著與另一基質接觸以形成複合物，如此形成的複合物被選擇性地置於施用壓力，如在滾輪間通過以增加該基質與該組合物的接觸。在本發明另一具體實施例中，該組合物可同時或依序被施用於第一基質的兩個表面，此組合物接著同時或依序黏結至兩個其他基質，其可為相同或不同。更進一步計畫該複合物結構可使用本發明組合物，或不同組合物在此處所敘述方法前或後依序被黏結至另一個基質。在本發明方法中要被黏結的第一及第二基質可為相同或不同的及包括如塑膠、金屬化塑膠、金屬、及紙，其可具平滑或結構化平面及可以卷，片，薄膜，箔，等的形式被提供。

在一些本發明具體實施例中，基質為相當薄的且平的，且所得複合物被稱為層合物。基質可以多層合物結構被製造，其係基於聚烯烴，如聚乙烯，及聚丙烯，聚酯，及聚醯胺(耐綸)，金屬化聚丙烯，鋁箔等。兩層合物結構的實例包括聚丙烯/聚丙烯、聚酯/耐綸、聚酯/聚乙烯、聚丙烯/金屬化聚丙烯、聚丙烯/鋁箔、聚酯/鋁箔、聚醯胺/鋁箔等。

本發明可熟化混合物會進行化學反應，此處稱為"熟化"，然而本發明並不限於任何特定理論，咸信當可熟化組合物被形成時熟化開始且此持續至少直到適用期的結束，且在其後可持續。在一些具體實施例中，在適用期的結束前，

可熟化混合物層可被施用於基質。在一些這些具體實施例中，至少一個進一步基質可與可熟化混合物層接觸；常常，該進一步基質可在適用期的結束前與可熟化混合物層接觸。如此在一些具體實施例中，熟化直到可熟化混合物及基質接觸後才結束。希望該經熟化混合物會形成基質間有用的黏著劑鍵結。

雖然本發明做為黏著劑為特別有用，其亦可應用於塗布、聚合泡沫、密封劑、及彈性體。當用做塗布時，可熟化混合物可被施用於基質及之後使之熟化，及其他基質不會與可熟化混合物接觸。當用做密封劑、泡沫或彈性體時，可熟化混合物可如被置於模或脫模表面及使之熟化；經熟化混合物接著被自模或脫模表面移除及依所欲被使用。

要了解本專利說明書及申請專利範圍的目的為於此處所引用的範圍及比值限制可被合併，例如，若60至120及80至110的範圍被引用為特定參數，要了解60至110及80至120的範圍亦為預期的。此外，若最低範圍值1及2被引用，且若最高範圍值3、4及5被引用，則下列範圍皆為預期的：1至3、1至4、1至5、2至3、2至4、及2至5。

實例

在下列實例中，下列縮寫及物質被使用：

SR-259=聚乙二醇(200)二丙烯酸酯，得自Sartomer公司

CD-501=丙氧化(6)三甲醇丙烷三丙烯酸酯，得自Sartomer公司

SR-306HP=三丙二醇二丙烯酸酯，得自 Sartomer 公司

Morcure™ 2000=二縮水甘油酯雙酚 A 的二丙烯酸酯，得自 Rohm and Hass 公司

EB-8402=氨基甲酸甲酯二丙烯酸酯，得自 UCB 公司

SR-9003=丙烷氧化(2)新戊二醇二丙烯酸酯，得自 Sartomer 公司

SR-610=聚乙二醇(600)二丙烯酸酯，得自 Sartomer 公司

IRR-214=環脂族二丙烯酸酯，得自 UCB 公司

GF-19=高滑性低密度聚乙烯薄膜，厚度 0.025 毫米(1 密耳)

PET=經電暈放電處理的聚對苯二甲酸乙二醇酯，92 量規

OPP=經電暈放電處理的聚丙烯，厚度 0.025 毫米(1 密耳)

Al Foil=鋁箔，厚度 0.025 毫米(1 密耳)

LLDPE=線形低密度聚乙烯薄膜，厚度 0.05 毫米(2 密耳)

金屬化 OPP=金屬化聚丙烯，厚度 0.025 毫米(1 密耳)。

實例 1：麥克給予體樹脂 BR1 的製備

2-公升、4-頸圓底燒瓶配備機械攪拌器、溫度計、氮氣入口、蒸氣夾套、具取出頭及 Fredrichs 冷凝器及添加漏斗的拉西環填充的 Allyn 冷凝器。溫度計連接至控制可變電壓變壓器的控制器及加熱罩，亦施用真空於該系統。

燒瓶裝入 465.8 公克(3.188 莫耳)己二酸、257.4 公克(1.550 莫耳)間苯二酸、495.0 公克(5.494 莫耳)2-甲基-1,3-丙二醇及 87.6 公克(0.653 莫耳)三甲醇丙烷及攪拌及在 N₂ 緩慢流動下加熱至 150°C，水開始形成及蒸氣被供應至該塔夾套以

促進移除，當水被收集時，溫度被階段增加至225°C。約7小時後，水蒸發緩慢及已收集160毫升，反應被冷卻至175°C且1.1毫升Tyzor™ TBT觸媒(得自杜邦公司)被加入，壓力被減至66.5 kPa(500托耳)且溫度維持在200°C額外5小時直到滴定顯示酸值小於3.0。

反應溫度被調整至100°C且另外1.1毫升Tyzor™ TBT觸媒被加入及攪拌約30分鐘。乙醯醋酸乙酯(476.0公克，3.659)在氮氣緩慢流動及在79.8 kPa(600托耳)壓力下以約8毫升/分鐘加至反應混合物中，當添加應完成(60分鐘)後溫度被增加至130°C及壓力被減至66.5 kPa(500托耳)且蒸氣在該塔夾套以促進乙醇副產品的移除，在後2小時溫度被增加至135°C及接著至140°C及接著維持在此溫度7小時。基於所回收的乙醇，酯基轉移反應轉化率為77%。

實例2：其他麥克給予體樹脂的製備

使用實例1的方法，麥克給予體樹脂被使用下列莫耳比率的成分製造：

己二酸：1.00莫耳每莫耳己二酸

2-甲基-1,3-丙二醇：1.16莫耳每莫耳己二酸

三甲醇丙烷：0.14莫耳每莫耳己二酸

乙醯醋酸乙酯：0.74莫耳每莫耳己二酸

實例3：麥克給予體陰離子NR1L的製備

乙醯醋酸酯官能聚酯聚合物以類似於實例1被製備且被決定具乙醯醋酸酯基濃度為2.15毫莫耳/公克(當量重量=466)及0.02毫莫耳/公克殘餘酸。

5-公升、4-頸、配備有機械攪拌器、冷凝器、氮氣入口及添加漏斗的圓底燒瓶裝入實例1的3187.6公克聚酯聚合物(6.853當量重量，80毫莫耳殘餘酸)及在N₂於室溫攪拌且137公克的21%乙醇鈉(乙醇溶液)於約20分鐘期間均勻加入。攪拌持續額外30分鐘得到澄清黃-紅油。批次於75°C及約1.3 kPa(10托耳)壓力下操作之拭擦薄膜蒸發器進行且進料速度為約7.5公克/分鐘。產物具乙醯醋酸酯基估計濃度為2.15毫莫耳/公克及0.108毫莫耳/公克的烯醇鈉之鹼濃度。

實例4：其他麥克給予體陰離子的製備

使用實例3方法，下列麥克給予體陰離子被製備，基於所示麥克給予體及乙醇鈉的量：

<u>麥克給予體陰離子</u>	<u>麥克給予體</u>	<u>鈉與乙醯醋酸酯的莫耳比</u>
NR1M	BR1	0.05
NR1H	BR1	0.10
NR2M	BR2	0.05

實例5：黏著劑調配物的製備

黏著劑調配物由摻合下列成分製造，百分率表示基於黏著劑調配物總重的重量百分率。

<u>黏著劑調配物</u>	<u>給予體</u>	<u>接受體</u>
AF01	73% NR1M	27% SR-259
AF02	73% NR1H	27% SR-259
AF03	68% NR1H	32% CD-501
AF04	75% NR1H	25% SR-306HP

AF05	70% NR1H	15% SR-259 15% Morcure™ 2000
AF06	71% NR1H	14.5% SR-306HP 14.5% Morcure™ 2000
AF07	64% NR1H	17% SR-306HP 17% EB-8402
AF08	64% NR1L	14.5% SR-306HP 14.5% Morcure™ 2000
AF09	59% NR1M	20.5% SR-306HP 20.5% Morcure™ 2000
AF10	58% NR1M	21% SR-9003 21% Morcure™ 2000

進一步系列的黏著劑調配物由摻合下列成分製造：

AF11	74% NR2M	13% SR-306HP 13% Morcure™ 2000
AF12	73% NR2M	11% SR-306HP 16% Morcure™ 2000
AF13	70% NR2M	21% SR-306HP 9% Morcure™ 2000
AF14	68% NR1M	22.5% CD-501 9.5% Morcure™ 2000
AF15	68.5% NR1M	28% SR-610
AF16	77.6% NR2M	22.4% IRR-214
AF17	75.8% NR1M	24.2% IRR-214

AF18	74% NR1M	13% SR-306HP 6.5% Morcure™ 2000 6.5% IRR-214
AF19	70.5% NR1M	14.7% CD-501 6.5% Morcure™ 2000 6.5% IRR-214

進一步系列的黏著劑調配物由摻合下列成分製造：

<u>黏著劑調配物</u>	<u>給予體</u>	<u>接受體</u>
AF20	76% NR1M	12% SR-306HP 12% IRR-214
AF21	75.7% NR2M	6% Morcure™ 2000 18.2% IRR-214
AF22	76% NR1M	6% SR-306HP 18% IRR-214
AF23	73% NR1M	13.5% CD-501 13.5% IRR-214
AF24	72% NR1M	14% CD-501 3.5% Morcure™ 2000 10.5% IRR-214
AF25	72% NR2M	14% CD-501 7% Morcure™ 2000 7% IRR-214
AF26	74.81% NR1M	7.54% SR-306HP 4.43% Morcure™ 2000

		13.22% IRR-214
AF27	74.1% NR1M	11.65% Morcure™ 2000 14.25% IRR-214
AF28	74.15% NR1M	6.45% Morcure™ 2000 19.4% IRR-214
AF29	74.5% NR1M	6.4% CD-501 19.1% IRR-214

實例 6：層合物的製備及測試

層合物係以塗布黏著劑調配物於第一基質而形成；將第二基質與該塗布接觸；及層合物在滾輪間壓過。一些層合物被儲存於室溫(約 20°C)一、五、或七天；其他層合物(稱"熱老化")於 60°C 被儲存老化 72 小時。25 毫米(1 吋)寬的條帶被切自每一個層合物，且該條帶在速度為 4.2 毫米/秒(10 吋/分鐘)的張力測試機中被拉開。剝離強度被紀錄為將條帶拉開所需的最大負荷。結果如下：

層合物 號碼	黏著劑 號碼	第一/第二 基質	塗布重量	剝離結果(公克)			
				1天	5天	7天	熱老化
L01	AF08	GF- 19/PET	3.7 g/m ² (2.3 lb/ream)	416	326	268	329
L02	AF09	GF- 19/PET	3.1 g/m ² (1.9 lb/ream)	278	188	127	247
L03	AF10	GF- 19/PET	3.4 g/m ² (2.1 lb/ream)	275	155	118	271

L04	AF11	GF- 19/PET	2.1 g/m ² (1.3 lb/ream)	212	212	127	126
L05	AF12	GF- 19/PET	2.1 g/m ² (1.3 lb/ream)	242	232	160	141
L06	AF13	GF- 19/PET	2.0 g/m ² (1.2 lb/ream)	166	148	88	47
L07	AF14	GF- 19/PET	2.9 g/m ² (1.8 lb/ream)	276	289	210	88
L08	AF15	GF- 19/PET	2.1 g/m ² (1.3 lb/ream)	229	231	182	121

使用相同方法第二系列層合物被製備及測試，結果如

下：

層合物 號碼	黏著劑 號碼	第一/第二 基質	塗布重量	1天	5天	7天	熱老化
L09	AF16	GF-19/PET	2.6 g/m ² (1.6 lb/ream)	12	12	12	303
L10	AF17	GF-19/PET	4.4 g/m ² (2.7 lb/ream)	76	598	471	548
L11	AF18	GF-19/PET	4.1 g/m ² (2.5 lb/ream)	376	414	334	435
L12	AF19	GF-19/PET	4.7 g/m ² (2.9 lb/ream)	321	435	303	462
L13	AF20	GF-19/PET	2.8 g/m ² (1.7 lb/ream)	341	344	341	416

L14	AF21	GF-19/PET	2.3 g/m ² (1.4 lb/ream)	150	286	289	308
L15	AF22	GF-19/PET	2.9 g/m ² (1.8 lb/ream)	411	392	372	475
L16	AF23	GF-19/PET	3.3 g/m ² (2.0 lb/ream)	299	355	318	405
L17	AF24	GF-19/PET	3.3 g/m ² (2.0 lb/ream)	273	384	367	428
L18	AF25	GF-19/PET	1.8 g/m ² (1.1 lb/ream)	184	238	200	240
L19	AF26	GF-19/PET	3.9 g/m ² (2.7 lb/ream)	755	500	525	600

使用相同方法第三系列層合物被製備及測試，結果如下：

L20	AF27	GF-19/PET	3.1 g/m ² (1.9 lb/ream)	470	372	388	442
L21	AF28	GF-19/PET	3.9 g/m ² (2.4 lb/ream)	809	682	673	619
L22	AF29	GF-19/PET	3.6 g/m ² (2.2 lb/ream)	765	529	569	535
L28	AF28	PET / A1 Foil	3.9 g/m ² (2.4 lb/ream)	635- 967**	430	328	397

**廣範圍結果

使用相同方法第四系列層合物被製備及測試，在此情況

下，層合物儲存於室溫在1、3、及7天後測試，結果如下：

層合物	黏著劑	第一/第二	塗布重量	1天	5天	7天	熱老化
號碼	號碼	基質					
L23	AF28	GF-19/PET	4.1 g/m ² (2.5 lb/ream)	785	705	703	588
L24	AF28	OPP/OPP	3.1 g/m ² (1.9 lb/ream)	353	336	325	341
L25	AF28	GF-19/Al Foil	4.4 g/m ² (2.7 lb/ream)	955	854	776	741
L26	AF28	LLDPE/PET	3.7 g/m ² (2.3 lb/ream)	600- 1200*	567-767*	524	458
L27	AF28	GF-19/金屬 化OPP	3.9 g/m ² (2.4 lb/ream)	249	238	235	188

*LLDPE膜伸長

實例 7：基於蓖麻油的乙醯醋酸酯官能麥克給予體樹脂的製備

1-公升、4-頸、圓底燒瓶裝入500公克(1.46當量OH)蓖麻油(COLM等級，羥值=164)及在N₂緩慢流動下加熱至100℃，Tyzor™ TBT觸媒(1.25公克)被加至燒瓶，在攪拌下，199.5公克(1.53莫耳)乙醯醋酸乙酯在部份真空下被逐漸加入。反應進行可由回收的乙醇量監測，當轉化率達到至少80%理論值，壓力被減至13.3 kPa(100托耳)或更少，且剩餘揮發物(乙醇、丙酮、過量乙醯醋酸乙酯)被移除。產物

為黃色油及具1.95毫莫耳/公克乙醯醋酸酯官能性及隨蓖麻油引入的0.03毫莫耳/公克酸。

實例8：麥克給予體陰離子

500公克的實例7產物在N₂於室溫攪拌並21.1公克的21%乙醇鈉(乙醇溶液)被加入。產物於75°C及1.3 kPa(10托耳)或更少的壓力下操作之2"拭擦薄膜蒸發器進行以產生澄清黃-紅油。產物為具乙醯醋酸酯基濃度為1.95毫莫耳/公克及0.098毫莫耳/公克的麥克給予體陰離子之濃度的乙醯醋酸酯官能麥克給予體。

實例9：基於乙醯乙醯胺官能麥克給予體

2-公升、4-頸、圓底燒瓶裝入148公克(1莫耳) Jeffamine™ EDR-148(2當量一級胺，得自Huntsman Performance Chemical Co.)及400毫升甲苯及在N₂攪拌加熱至100°C，2,2,6-三甲基-4H-1,3-二氧-4-酮(298.9公克，2莫耳於95%)以1小時加至快速攪拌溶液及當丙酮由蒸餾移除時溫度可升至110°C。當認為反應基本上完全時，小心地施用真空於燒瓶以持續移除大部份甲苯。產物由在於110°C及13.3 kPa(10托耳)或更少的壓力下操作之拭擦薄膜蒸發器進行而被分出以得到微紅色油。乙醯乙醯胺的濃度為約6.33毫莫耳/公克。

實例10：麥克給予體陰離子

1-公升、4-頸、圓底燒瓶裝入300公克的實例9產物在N₂於室溫攪拌並18.8公克的21%乙醇鈉(乙醇溶液)被加入並攪拌。產物如上於75°C操作之拭擦薄膜蒸發器被氣提以產生

澄清紅油。產物為具乙醯乙醯胺基濃度為6.33毫莫耳/公克及0.190毫莫耳/公克的麥克給予體陰離子之濃度的乙醯乙醯胺官能麥克給予體。

實例 11：基於聚醚二胺的氰基乙醯胺官能麥克給予體

燒瓶裝入297公克(3.0莫耳)氰基醋酸甲酯及在N₂下於室溫(15-25°C)攪拌，Jeffamine™ D230(聚氧化丙烯二胺，Mw~225)(330公克，3.0莫耳最多可乙醯化(acetylatable)被送至添加漏斗及緩慢加至釜並有效攪拌。添加速度被控制以保持批次溫度低於65°C，在添加完成後，反應被攪拌且溫度維持於65°C直到分析(核磁共振、紅外光譜、及/或滴定)顯示完全反應。反應冷卻至40°C且小心地施用真空以蒸餾甲醇反應副產品，於完全真空完成以移除所有揮發性副產品及過量反應物。產物為具5.65毫莫耳/公克的理論氰基乙醯胺之紅色油。

實例 12：麥克給予體陰離子

1-公升、4-頸、圓底燒瓶裝入300公克的實例11產物在N₂於室溫攪拌及4.1公克的50%氫氧化鈉(水溶液)被加入並攪拌。產物如上於75°C操作之拭擦薄膜蒸發器進行被氣提以取出水。產物為具乙醯乙醯胺基濃度為5.65毫莫耳/公克及0.170毫莫耳/公克的麥克給予體陰離子之濃度的氰基乙醯胺官能麥克給予體。

實例 13：基於丙烯聚合物氰基醋酸酯官能麥克給予體

用來製備丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸環氧丙酯寡聚物前驅體的步驟基本上與在美國專利第6,433,098號的實例ID所敘述

的相同。由此製造的BA/GMA寡聚物為聚合度6具平均莫耳單位式3.3 BA/2.7 GMA(當量=292；2.7環氧官能)。

500毫升、4-頸圓底燒瓶配備有溫度計、機械攪拌器及冷凝器裝入230公克(0.788當量環氧)的BA/GMA寡聚物及67.0公克(0.788莫耳)氰基醋酸。溫度計控制自動夾套以升高加熱罩及提供空氣冷卻。混合物被保溫於65°C。當溫度於24分鐘達到約60°C混合物澄清及持續於約3分鐘放熱至90°C，反應以水浴冷卻及接著於80°C保持4小時。酸滴定度為0.178毫莫耳/公克，反應被加熱及進一步攪拌直到達到0.049毫莫耳/公克的酸滴定度(估計轉化率=98%)。核磁共振顯示大部份為環氧官能性的反應。氰基醋酸酯官能性的理論濃度為2.65毫莫耳/公克及具殘餘羧酸官能性為0.049毫莫耳/公克。

實例14：麥克給予體陰離子

1-公升、4-頸、圓底燒瓶裝入297公克的實例13產物在N₂於室溫攪拌並17.7公克的21%乙醇鈉(乙醇溶液)被加入。產物如上於75°C操作之拭擦薄膜蒸發器被氣提以產生澄清黏性油。產物為具乙醯乙醯胺基濃度為2.65毫莫耳/公克及0.133毫莫耳/公克的麥克給予體陰離子之濃度的乙醯乙醯胺官能麥克給予體。

實例15：乙醯醋酸酯官能聚酯麥克給予體

實例1的製備被重複。

實例16：麥克給予體陰離子

實例3的製備被重複。

實例 17：由羥基結束的聚丁二烯之乙醯醋酸酯官能麥克給予體

1-公升、4-頸、圓底燒瓶裝入 500 公克 (0.9 當量 OH) 聚丁二烯 R20LM 樹脂 (Sartomer, 羥值 = 101) 及在 N₂ 緩慢流動下加熱至 100°C, Tyzor™ TBT 觸媒 (1.15 公克) 被加至燒瓶及加入 130 公克 (1.0 莫耳) 乙醯醋酸乙酯於添加漏斗, 並保持 N₂ 緩慢流動及部份真空, 乙醯醋酸乙酯被加至經攪拌混合物, 接著溫度增加至 130°C 且壓力被降低。當轉化率達到至少 80% 理論值, 壓力被降低以移除剩餘揮發物 (乙醇、丙酮、過量乙醯醋酸乙酯)。產物為具 1.28 毫莫耳/公克乙醯醋酸酯官能性的黃色油。

實例 18：麥克給予體陰離子

1-公升、4-頸、圓底燒瓶裝入 500 公克的實例 17 乙醯醋酸酯官能聚丁二烯產物在 N₂ 於室溫攪拌並 21.1 公克的 21% 乙醇鈉 (乙醇溶液) 被加入。接著產物如上於 75°C 在真空下於拭擦薄膜蒸發器被氣提以產生澄清黃-紅油。產物為具乙醯醋酸酯基濃度為 1.88 毫莫耳/公克及 0.094 毫莫耳/公克的麥克給予體陰離子之濃度的乙醯醋酸酯官能麥克給予體。

實例 19：麥克反應熟化之證實

經催化麥克給予體係由乙醯醋酸酯官能聚酯及多官能丙烯酸酯

13.47 公克的實例 17 經催化聚酯乙醯醋酸酯及 11.50 公克聚乙二醇 (600) 二丙烯酸酯 (Sartomer SR-610) 的分液於 25°C 水浴被平衡。在時間零, 兩種聚合物於 1 盎司管瓶良好混

合及裝置以測量25°C (Brookfield黏度計，#4心軸於60 rpm) 黏度。黏度最初在約0.95 Pas(950 cps)於77分鐘升高至9.73 Pas(9730 cps)。黏度在21.3分鐘內加倍。

實例 20-25：黏著劑調配物

黏著劑調配物可使用實例 8、10、12、14、16、及 18 經催化的麥克給予體及多官能丙烯酸聚乙二醇(600)二丙烯酸酯(Sartomer SR-610)證實。混合物比率被計算以提供1莫耳乙醯醋酸酯、乙醯乙醯胺、氰基醋酸酯或氰基乙醯胺部份每莫耳丙烯酸酯部份。

<u>實例</u>	<u>麥克給予體</u>	<u>麥克給予體重</u> <u>量(公克)</u>	<u>Sartomer SR-</u> <u>610重量(公克)</u>
20	實例 8	10	7.75
21	實例 10	10	25.17
22	實例 12	10	22.46
23	實例 14	10	10.53
24	實例 16	10	8.55
25	實例 18	10	5.09

經催化的麥克給予體成分在施用前立即與 Sartomer SR-610 混合及以薄膜施用於 2.0 密耳的聚酯片及壓層至另一片聚酯，在 1 天及 7 天後藉由使用張力測試機拉開該片而於室溫測試黏著。每一個實例以層合黏著劑執行。

實例 15：使用聚醚二丙烯酸酯、聚氨基甲酸酯二丙烯酸酯、聚酯乙醯醋酸酯麥克給予體及由聚丁二烯乙醯醋酸酯製備的麥克給予體陰離子之黏著劑調配物

黏著劑由多官能丙烯酸酯混合物及未催化的乙醯醋酸酯官能聚合物所組成的部份A組成，部份B為經催化的聚丁二烯乙醯醋酸酯。

部份A(10.0公克)由混合下列而製備：

(i)4.2公克聚酯乙醯醋酸酯=(實例15)(9.03毫莫耳AcAc)

(ii)4.0公克聚氨基甲酸酯二丙烯酸酯=EbecrylTM 8402 (UCB)(8.8毫莫耳丙烯酸酯)

(iii)1.8公克聚乙二醇(200)二丙烯酸酯=Sartomer SR-259(10.6毫莫耳丙烯酸酯)

部份B由8.0公克聚丁二烯雙-乙醯醋酸酯(10莫耳%烯醇鈉)(實例18)(10.24毫莫耳AcAc)所組成。

黏著劑由混合部份A及部份B製備，在調配物中AcAc部份的濃度被估計為1.07毫莫耳/公克，在調配物中丙烯酸官能性觸媒濃度被估計為1.08毫莫耳/公克，觸媒濃度(未對任何隨部份A引入的殘酸修正)為0.057毫莫耳/公克。混合的黏著劑被使用以層壓聚酯薄膜及如實例20-25所敘述被測試，層合物具有用剝離測試值。

伍、中文發明摘要：

本發明係提供一種可熟化混合物，其基本上不含揮發性非反應性化合物。亦提供製造此種可熟化混合物的方法，及使用此種可熟化混合物黏結基質的方法。

陸、英文發明摘要：

A curable mixture is provided that is substantially free of volatile nonreactive compounds. Also provided is a method for making such curable mixtures, and a method of bonding substrates with such curable mixtures.

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：（ 無 ）。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

（無）

I309241

公告本
(此處由本局於收文時貼條碼)

947 yf

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：P2136411

※申請日期：92.12.22

※IPC 分類：C08F122/10

壹、發明名稱：(中文/英文)

麥克(MICHAEL)加成組合物

MICHAEL ADDITION COMPOSITIONS

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

羅門哈斯公司

ROHM AND HAAS COMPANY

代表人：(中文/英文)

愛德樂 馬可 S

ADLER, MARC S.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國·賓州 19106-2399·費城·獨立大道西區 100 號

100 Independence Mall West, Philadelphia, Pennsylvania

19106-2399, U. S. A.

國籍：(中文/英文)

美國

U. S. A.

參、發明人：（共 5 人）

姓 名：（中文/英文）

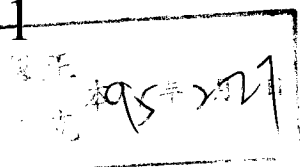
1. 羅那德 史考特 貝克里
BECKLEY, RONALD SCOTT
2. 湯馬士 費德里克 庫夫曼
KAUFFMAN, THOMAS FREDERICK
3. 麥克 約翰 查嘉寇斯基
ZAJACZKOWSKI, MICHAEL JOHN
4. 麥 陳
CHEN, MAI
5. 約瑟夫 詹姆士 蘇潘希斯
ZUPANCIC, JOSEPH JAMES

住居所地址：（中文/英文）

1. 美國賓州吉伯特市克里曼路 513 號
513 KLEMAN ROAD, GILBERTSVILLE, PA 19525, U.S.A.
2. 美國賓州哈里斯福市費爾威道 142 號
142 FAIRWAY DRIVE, HARLEYSVILLE, PA 19438, U.S.A.
3. 美國賓州約克市費勒德費亞街 2595 號
2595 WEST PHILADELPHIA STREET, YORK, PA 17404, U.S.A.
4. 美國伊利諾州赫夫曼伊塔提斯市布里塔尼道 1680 號
1680 BRITTANY LANE, HOFFMAN ESTATES, IL 60195, U.S.A.
5. 美國伊利諾州葛籃伊林市史塔里福道 141 號
141 STABLEFORD DRIVE, GLEN ELLYN, IL 60137, U.S.A.

國 籍：（中文/英文）

1. 美國 U.S.A.
2. 美國 U.S.A.
3. 美國 U.S.A.
4. 美國 U.S.A.
5. 美國 U.S.A.

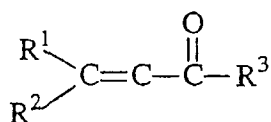


P-136411

碳原子之氫原子)的官能基。麥克給予體官能基的實例為蘋果酸酯類、乙醯醋酸酯類、丙二醯胺、及乙醯乙醯胺(其中麥克活性氫被接於在兩個羧基間的碳原子);麥克給予體官能基的進一步實例為氰基醋酸酯類及氰基乙醯胺(其中麥克活性氫被接於在羧基及氰基間的碳原子)。具二或更多麥克活性氫原子的化合物於此處已知為多官能麥克給予體,麥克給予體可具一個、兩個、三個、或更多個別麥克給予體官能基,每一個麥克給予體官能基含一或更多麥克活性氫原子,在該分子的麥克活性氫原子之總數為麥克給予體的官能性。如此處所使用,該麥克給予體的"骨幹"為該給予體分子而非麥克給予體官能基的一部份。

本發明實務包括麥克給予體陰離子的使用,麥克給予體陰離子為一種組成為麥克給予體的組成之分子,其麥克活性氫的至少一個已被取出。此處氫的取出表示質子(亦即氫陽離子)已被移除,留下過多電子,使得該分子為陰離子。

如此處所使用,"麥克接受體"為一種化合物具至少一個麥克接受體官能基擁有結構(I):



其中 R^1 、 R^2 、及 R^3 獨立地為氫或有機基如,烷基(直鏈、支鏈、或環狀)、芳基、烷芳基,包括其衍生物及經取代物。

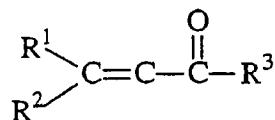
R^1 、 R^2 、及 R^3 獨立地視需要可含有醚鍵、羧基、其他羰基、或該等之硫代似物;含氮之基團、或其組合。具二或更多官能基的化合物,每一個含結構(I)於此處已知為多官能麥克接

拾、申請專利範圍：

1. 一種可熟化混合物，係包括：

至少一種多官能麥克給予體，其具有至少二個選自下列基團之官能基：蘋果酸酯、乙醯醋酸酯、丙二醯胺、乙醯乙醯胺、氰基醋酸酯及氰基乙醯胺，且具有分子量為 200 或高於 200 之骨架；

至少一種多官能麥克(Michael)接受體，其具有至少二個如結構(I)之官能基：



(其中 R¹、R² 及 R³ 獨立地為氫或有機基，該有機基視需要可含有醚鍵、羧基、羰基、或該等之硫代類似物；含氮之基團；或其組合)，且具有分子量為 5000 或低於 5000 之骨架；

至少一種麥克給予體的陰離子；

其中該可熟化混合物包括佔該可熟化混合物之總量之 5 重量%或低於 5 重量%的非反應性揮發性化合物；

該多官能麥克給予體和該多官能麥克接受體之至少一者具有選自多元醇、寡聚物或聚合物之骨架；

該可熟化混合物的反應當量比為 0.1:1 至 2:1 的範圍；

該可熟化混合物的給予體的陰離子係在 0.5%至 10%的範圍。

2. 如申請專利範圍第 1 項的可熟化混合物，其中該多官能

麥克給予體具至少兩個乙醯乙醯氧官能基。

3. 如申請專利範圍第 1 項的可熟化混合物，其中該麥克給予體的陰離子包括分子量為 200 或高於 200 的乙醯乙醯氧官能基分子與鹼金屬烷氧化物的反應產物。
4. 如申請專利範圍第 1 項的可熟化混合物，其中該多官能麥克接受體包括多官能(甲基)丙烯酸酯。
5. 一種熟化方法，係藉由施行下列步驟而使申請專利範圍第 1 項之可熟化混合物反應：

(a) 形成包 A，該包 A 包括多官能麥克給予體，

(b) 形成包 B，該包 B 包括多官能麥克接受體，

其中包 A 和包 B 中之任何一或二個復含有麥克給予體的陰離子，

(c) 在室溫和高溫下藉由混合該包 A 及包 B 所含之成分，形成可熟化混合物，

其中該包 A 和該包 B 各具儲存安定性，且其中該可熟化組成物具 5 分鐘至 8 小時範圍之熟化期。

6. 一種熟化方法，係藉由施行下列步驟而使申請專利範圍第 1 項之可熟化混合物反應：

(a) 形成包 A，該包 A 包括多官能麥克給予體，

(b) 形成包 B，該包 B 包括多官能麥克接受體，

(c) 形成包 C，該包 C 包括麥克給予體的陰離子，

(d) 在室溫和高溫下藉由混合該包 A 及包 B 所含之成分，形成可熟化混合物，

其中該包 A、該包 B 和該包 C 各具儲存安定性，

且其中該可熟化組成物具 5 分鐘至 8 小時範圍之熟化期。

7. 一種熟化方法，係藉由施行下列步驟而使申請專利範圍第 1 項之可熟化混合物反應：

- (a) 形成包 C，該包 C 包括麥克給予體的陰離子，
- (b) 形成包 D，該包 D 包括多官能麥克給予體和多官能麥克接受體，及
- (c) 在室溫和高溫下藉由混合該包 C 及包 D 所含之成分，形成可熟化混合物，

其中該包 C 和該包 D 各具儲存安定性，且其中該可熟化組成物具 5 分鐘至 8 小時範圍之熟化期。

8. 如申請專利範圍第 5 至 7 項中任一項之熟化方法，其中將該可熟化混合物施用於基材，並使該可熟化混合物所在之層與至少一額外基材接觸。

9. 如申請專利範圍第 8 項的熟化方法，其中該多官能麥克給予體包括分子量為 1,000 或高於 1,000 的乙醯乙醯氧官能聚合物；其中該麥克給予體的陰離子包括分子量為 1,000 或高於 1,000 的乙醯乙醯氧官能聚合物與鹼金屬烷氧化物的反應產物；其中該多官能麥克接受體包括分子量為 1,000 或低於 1,000 的多官能丙烯酸酯；其中該可熟化混合物的反應當量比為 0.1 : 1 至 2 : 1 的範圍；及其中該可熟化混合物的給予體的陰離子係在 0.5% 至 10% 的範圍。