



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201736554 A

(43)公開日：中華民國 106 (2017) 年 10 月 16 日

(21)申請案號：106108539 (22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 03 月 15 日

(51)Int. Cl. : C09J133/02 (2006.01) C09J11/08 (2006.01)
C09J7/02 (2006.01)

(30)優先權：2016/04/07 德國 102016205822.3

(71)申請人：特薩股份有限公司 (德國) TESA SE (DE)
德國

(72)發明人：倫汀 瑪塔 LUNDING, MARTA (DE)；比福斯 茱莉亞 BEFUSS, JULIA (DE)；
普蘭索 亞歷山大 PRENZEL, ALEXANDER (DE)；舒伯特 湯瑪斯 SCHUBERT,
THOMAS (DE)

(74)代理人：王彥評；賴碧宏

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：3 共 53 頁

(54)名稱

壓敏性黏著劑

(57)摘要

本發明之應提供一種用於黏著在不同表面(例如金屬、塑膠表面(像 PP、PE)、聚碳酸酯以及汽車塗料)上之壓敏黏著劑，其快速潤濕這些表面，且同時形成高附著力。該壓敏黏著劑應在各種條件下都具有良好的抗剪強度與黏著強度，且即使在持續的機械負載下也不會去潤濕。

這件事藉由一種壓敏黏著劑達成，其包含：a)基於壓敏黏著劑的總重量，至少 50 重量%的至少一種聚合物 A，其單體基質包括下列單體：a1)至少一種(甲基)丙烯酸酯，其均聚物具有最高-60°C 之玻璃轉移溫度，其醇組分係基於具有異氰酸酯指數(iso index)為 1 之分支的一級醇；a2)至少一種(甲基)丙烯酸酯，其醇組分係基於線形 C₁-C₁₈ 醇類；a3)丙烯酸；b)基於壓敏黏著劑的總重量，至少 5 重量%的至少一種合成橡膠；與 c)基於壓敏黏著劑的總重量，至少 10 重量%的至少一種增強黏著力之樹脂。

本發明之客體還有一種膠帶，其包含一發泡載體與一依據本發明之壓敏黏著劑。

發明摘要

※ 申請案號： 106108539

※ 申請日： 106/03/15

※IPC 分類：*C09J 133/02* (2006.01)
C09J 11/08 (2006.01)
C09J 7/02 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

壓敏性黏著劑

【中文】

本發明之應提供一種用於黏著在不同表面(例如金屬、塑膠表面(像PP、PE)、聚碳酸酯以及汽車塗料)上之壓敏黏著劑，其快速潤濕這些表面，且同時形成高附著力。該壓敏黏著劑應在各種條件下都具有良好的抗剪強度與黏著強度，且即使在持續的機械負載下也不會去潤濕。

這件事藉由一種壓敏黏著劑達成，其包含：

a) 基於壓敏黏著劑的總重量，至少50重量%的至少一種聚合物A，其單體基質包括下列單體：

a1) 至少一種(甲基)丙烯酸酯，其均聚物具有最高-60°C之玻璃轉移溫度，其醇組分係基於具有異氰酸酯指數(iso index)為1之分支的一級醇；

a2) 至少一種(甲基)丙烯酸酯，其醇組分係基於線形C₁-C₁₈醇類；

a3) 丙烯酸；

b) 基於壓敏黏著劑的總重量，至少5重量%的至少

一種合成橡膠；與

c) 基於壓敏黏著劑的總重量，至少10重量%的至少一種增強黏著力之樹脂。

本發明之客體還有一種膠帶，其包含一發泡載體與一依據本發明之壓敏黏著劑。

【英文】

無。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

壓敏性黏著劑

【技術領域】

【0001】本發明係關於壓敏黏著劑之技術領域，如使用於單面與雙面膠帶之壓敏黏著劑。本發明特別關於一種壓敏黏著劑，其係基於至少一種聚(甲基)丙烯酸酯與至少一種合成橡膠之組合，其中該聚(甲基)丙烯酸酯係基於特定單體成分。

【先前技術】

【0002】本發明之目標特別為黏著相關的參數「潤濕性」。「潤濕性」以下係理解為在壓敏黏著劑與待黏著基材之間形成一界面。因此，術語「潤濕性」係說明壓敏黏著劑補償不平坦以及取代其本身與基材之間的空氣之能力。潤濕性越強，壓敏黏著劑與基材之間能形成越好的交互作用，且黏著性與附著性越好。特別是在粗糙表面或是由於製造的關係而具有不平坦或彎曲或是波浪狀之表面上，經常觀察到由於機械負載讓一度達到的潤濕又變弱，也就是發生去潤濕。

【0003】潤濕性隨時間而與黏著力形成不同。也就是說在一開始良好的潤濕下，黏著力還可以隨時間上升，因為越來越多黏著劑中所包含的能與表面交互作用之官能基會朝向此表面。

【0004】對於不同的應用領域，例如在建築業、在技術產品的工業生產、或是為了安裝目的，需要越來越厚但黏力強的膠帶(所謂的「貼版膠帶」)。因為黏著經常在外部範圍發生，或者黏著產品要承受外在的氣候影響，經常對此種膠帶的性質有高的期待。也就是黏著應要是強力、持久且耐候的；經常被要求高耐濕性、耐熱性與耐濕熱性。更進一步，膠帶應快速潤濕且同時補償在黏著處或在待黏合基底上的不平坦且從一開始就具有高黏著力(初期黏著力)。於使用未發泡的膠帶時會有良好的潤濕性此外還有在黏著透明材料時能夠沒有光學缺陷之優點，對於厚的膠帶來說也越來越期望這優點(如在黏著像玻璃或透明橡膠等透明材料時)。

【0005】使用於此種目的之膠帶通常配置了黏著劑，該等黏著劑的黏著性質必需極為匹配。也就是說內聚力、觸黏性(也稱為「初期黏著力」)、流動行為與其他性質必須極精確地調整。由於對壓敏黏著劑的技術成形作業(其會影響這些性質)對各性質經常有背道而馳的效果，找到平衡通常是困難的，或者必須在結果上接受妥協。

此外，特別是對於極厚的膠帶來說，要實現極均勻的膠帶經常是困難的；由於加工的關係，極厚的膠帶經常在整個層是不均勻的。這件事大多是不期望的，因為無論其層厚與製造，經常需要具有明確定義的性質之膠帶。

【0006】具有適用於壓敏黏著用途的黏彈性之材料的特徵為：其在機械變形時會黏性流動與形成彈性回復力。兩種過程就其各自的比例來看彼此係在特定的比例，

其係取決於所考慮的材料之確實的成分、結構與交聯度，以及變形的速度與持續時間，還有溫度。

【0007】部分黏性流動為獲得黏附力所必需。僅有黏性部分(產生具相當高的移動性之巨分子)能有良好的潤濕性並對待黏著基材有良好的展開性。高比例的黏性流動會導致高固有黏性(也稱為壓敏黏著性或初期黏著力)，並因此經常導致高黏著力。高度交聯系統、結晶聚合物或玻璃狀固化聚合物缺乏能流動的部分而通常不是固有黏性的。

【0008】部分的彈性回復力為獲得內聚力所必需。其造成例如極長鏈且強纏結以及藉由物理或化學交聯之巨分子，並讓作用於黏合上的力能轉移。其導致黏合能以充分的程度更長期的承受作用於其上的(如永久的剪力負載之形式的)持續負載。

【0009】在發泡的多層膠帶中，於持續負載下會產生不平均的應力分布，若該力大於黏著劑層對表面的黏附力，則該不平均的應力分布會表現在黏著劑層的部分剝離。潤濕面積的比例因此變得較低。

【0010】為了避免壓敏黏著劑從基材流走(流下)以及為了確保在膠帶中壓敏黏著劑之充足的穩定性，壓敏黏著劑還需要充足的內聚力。但另一方面對於良好的黏附性質來說，壓敏黏著劑必須能夠流動於基材上，在邊界層與表面形成足夠的交互作用，及確保基材表面之良好且永久的潤濕。此外為了避免黏接處內(壓敏黏著劑層內)斷裂，壓敏黏著劑需要一定的彈性。

爲了達到壓敏黏著劑之充分的內聚力，其通常會交聯，也就是藉由架橋將各個巨分子彼此聯結起來。交聯能以不同方式完成，例如有物理與化學(熱)的交聯方法。

【0011】爲了製造均質的膠帶，較佳爲以熱來交聯聚合物：即便是厚的層也能輕易平均地供給熱能。相對於此，以光化輻射(例如紫外線、電子束)交聯之材料層顯示一穿過交聯層之交聯分布。此交聯分布產生自輻射在層中僅具有有限的滲透深度，此外其中輻射的強度基於吸收過程而隨滲透深度遞減。因此，輻射化學交聯的材料層的外側區域比起更內側範圍更高度交聯，其中交聯強度整體來說朝內部遞減。特別是對於厚的層來說此效應極爲明顯。

【0012】因此EP 2 305 389 A2與EP 2 617 789 A1敘述一種熱交聯的、發泡與未發泡之貼版膠帶，其具良好的黏附與內聚性質。但此膠帶顯示比較差的潤濕行爲，另外關於黏著在非極性基底(特別是對汽車塗料)上還有弱點。

【0013】WO 2014/081 623 A2敘述一種UV交聯之多層的貼版膠帶，其對汽車塗料具有極佳的黏著強度。這係藉由在外側的壓敏黏著劑層使用丙烯酸2-丙基庚酯(PHA)作爲共聚單體而達成，其中敘述係由PHA與具有乙烯性不飽和基的其他共聚單體所組成之混合物來作爲較佳的共聚單體成分。其中的其他共聚單體特別是具分支的、環狀的或芳族的醇組分之(甲基)丙烯酸酯，例如丙烯酸異苧酯(IBOA)、具高玻璃轉移溫度與雙環殘基之丙烯酸酯。

【0014】US 2011/0244230 A1敘述一種丙烯酸酯系的泡棉膠帶，其特別平滑且極適於用於黏貼在不平坦的基材上。然而所述膠帶係藉由UV輻射交聯，產生的交聯梯度導致較差的潤濕行爲。

【0015】EP 2 690 147 A2敘述一種基於苯乙烯嵌段共聚物之壓敏黏著劑，其與經過熱交聯的複合微球聚丙烯酸酯泡材組合而特別在對非極性基材之黏合方面顯示極佳的性質。所述之壓敏黏著劑具有高彈性。因此其對於黏著在具有由於製造的關係之不平坦、波浪狀、或是具有彎曲之表面上是不太適合的。預期以此黏著劑，潤濕性會經由機械負載而隨時間遞減，也就是發生去潤濕。

【0016】EP 2 474 587 A1敘述一種壓敏膠帶，其包含發泡的聚合丙烯酸酯載體以及至少一層外側的壓敏黏著劑層，其係由苯乙烯嵌段共聚物與聚丙烯酸酯所構成之摻合物。其敘述添加的增黏樹脂特別係溶於苯乙烯嵌段共聚物域。依照實施例聚丙烯酸酯為較佳的，其係藉由UV聚合所製成，且特別包含：丙烯酸、丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸異辛酯與丙烯酸2-乙基己酯。此摻合調配物可預期基於壓敏黏著劑層的剛性，立即潤濕性明顯相當低。

【發明內容】

【0017】本發明之課題為提供(特別是用於高黏性的雙面壓敏膠帶之)高效能壓敏黏著劑。該壓敏黏著劑應快速潤濕具不同表面能之表面，例如金屬、塑膠表面(像PP、PE)、聚碳酸酯以及汽車塗料，且同時形成高附著力。

更進一步，該壓敏黏著劑或以此產生的黏合應具有即使在高溫下也良好的抗剪強度、高濕熱抗性以及在動態負載下的高黏著強度，後者特別是在低溫。最後，黏合的永久的機械負載應要不會導致膠帶自表面去潤濕。

【0018】此課題之解決方案係基於使用聚(甲基)丙烯酸酯作為壓敏黏著劑的主成分之想法，其中該聚(甲基)丙烯酸酯實質上係基於由具簡單分支與未分支的醇組分之單體所組成的混合物，且此聚合物與一種合成橡膠組合。

本發明之第一與基本客體為一種壓敏黏著劑，其包含：

a) 基於壓敏黏著劑的總重量，至少50重量%的至少一種聚合物A，其單體基質包括下列單體：

a1) 至少一種(甲基)丙烯酸酯，其均聚物的玻璃轉移溫度最高為 -60°C ，其醇組分係基於具有異氰酸酯指數為1之分支的一級醇；

a2) 至少一種(甲基)丙烯酸酯，其醇組分係基於線形 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 醇；

a3) 丙烯酸；

b) 基於壓敏黏著劑的總重量，至少5重量%的至少一種合成橡膠；與

c) 基於壓敏黏著劑的總重量，至少10重量%的至少一種增強黏著力之樹脂。

【0019】依據本發明之壓敏黏著劑的特徵為快速潤濕低能量的表面與即使是在黏著的持續的機械負載下之高去潤濕抗性以及其他良好的黏著性質。

【圖式簡單說明】**【0020】**

第1圖為台階潤濕測試之裝置的示意圖。

第2a圖為台階潤濕測試之裝置的上視圖。

第2b圖為台階潤濕測試之裝置的下視圖。

第3圖本發明之膠帶之製造裝置的示意圖。

【實施方式】

【0021】「壓敏黏著劑」依據本發明，如一般所接受的，係理解為一種材料，其(特別是在室溫)為永久黏著性且具可黏性的。壓敏黏著材料的特徵為能藉由壓力被施加於基材上並保持附著於該處，其中使用的壓力與此壓力的作用持續時間不進一步定義。在一些情形中，取決於壓敏黏著材料的確切種類、溫度與濕度以及基材，要達到黏附效果，短期的、最小的壓力(其不超過短時間輕微的碰觸)之作用即足夠，在其他情形中，也會需要高壓的長期的作用持續時間。

【0022】壓敏黏著材料具有特別的特徵之黏彈性特性，其導致永久的黏著性與可黏性。其特徵為若其被機械變形，其會產生黏性流動過程及形成彈性回復力。兩種過程就其各自的比例來看彼此係在特定的比例，其係取決於壓敏黏著材料確實的成分、結構與交聯度，以及變形的速度與持續時間，還有溫度。

【0023】部分黏性流動為獲得黏附力所必需。僅有黏性部分(產生具相當高的移動性之聚分子)能有良好的潤濕性並對待黏著基材有良好的展開性。高比例的黏性流

動會導致高壓敏黏著性(也稱為初期黏著力或表面黏性)，並因此經常導致高黏著力。高度交聯系統、結晶聚合物或玻璃狀固化聚合物缺乏能流動的部分而通常不是壓敏黏著性的或僅有些許壓敏黏著性。

【0024】部分的彈性回復力為獲得內聚力所必需。其造成例如極長鏈且強纏結以及藉由物理或化學交聯之巨分子，並讓作用於黏合上的力能轉移。其導致黏合能以充分的程度更長期的承受作用於其上的(如永久的剪力負載之形式的)持續負載。

【0025】為了更精確地描述與量化彈性與黏性部分的大小以及這些部分相對於彼此的比例，能使用可藉由動態機械分析(DMA)測定之儲存模數(G')與損失模數(G'')之大小。 G' 為材料的彈性部分之評量， G'' 為材料的黏性部分之評量。二者的大小都取決於變形頻率與溫度。

【0026】該大小可借助流變儀測定。待測材料於其中例如在板/板配置中承受正弦震盪之剪切應力。在剪切應力受控的裝置中，變形被作為時間與此變形對輸入的剪切應力之隨時間的偏移之函數來測量。此隨時間的偏移被稱為相位角 δ 。

儲存模數係定義如下： $G' = (\tau/\gamma) \cdot \cos(\delta)$ (τ = 剪切應力， γ = 變形， δ = 相位角 = 剪切應力向量與變形向量之間的相移)。損失模數 G'' 的定義為： $G'' = (\tau/\gamma) \cdot \sin(\delta)$ (τ = 剪切應力， γ = 變形， δ = 相位角 = 剪切應力向量與變形向量之間的相移)。

【0027】當在室溫下(此處依照定義為 23°C)於 10^0 至

10^1 rad/sec 之變形頻率範圍內 G' 至少部分在 10^3 至 10^7 Pa 之範圍，且當 G'' 同樣至少部分在此範圍時，則材料通常被認為是壓敏黏著性的，並在本發明中被定義為壓敏黏著性的。「部分」指 G' 曲線的至少一段在窗內，該窗係由包含 10^0 至包含 10^1 rad/sec 之變形頻率範圍(橫坐標)以及包含 10^3 至包含 10^7 Pa 之 G' 值範圍(縱坐標)產生。這也適用於 G'' 。

【0028】術語「(甲基)丙烯酸酯」依照一般看法係理解為其下包括丙烯酸酯以及甲基丙烯酸酯。這也同樣適用於術語「(甲基)丙烯酸酯」。

【0029】異氰酸酯指數為用於(甲基)丙烯酸酯共聚單體的醇殘基之分支的評量方法或在異構物混合物的情形為平均值，係定義為一級醇的甲基(- CH_3)的數量減1(參見 WO 2013/048945 A1)。為了測定異氰酸酯指數，讓(甲基)丙烯酸酯的自由醇與三氯乙醯異氰酸酯轉化為胺甲酸酯，並依照下式1進行計算：

$$\text{iso-index} = \frac{\frac{I(\text{CH}_3)}{3}}{\frac{I(\text{CH}_2-\text{OR})}{2}} - 1 \quad [1]$$

【0030】分支度可藉由醇或醇混合物的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜分析來測定。式1中的 $I(\text{CH}_3)$ 表示藉由積分確定之甲基質子的峰面積絕對值(δ 在介於0.70與0.95ppm之間的範圍)， $I(\text{CH}_2-\text{OR})$ 表示在衍生醇的胺甲酸酯之 α 位置的亞甲基質子之峰面積絕對值(δ 在介於3.9與4.5ppm之間的範圍)。異氰酸酯指數為1表示醇殘基具有正好一個分支點。

均聚物的玻璃轉移溫度最高為 -60°C ，且其醇組分係基於具有異氰酸酯指數為 1 之分支的一級醇之較佳的(甲基)丙烯酸酯為例如丙烯酸 2-丙基庚酯(PHA)與丙烯酸異癸酯。

較佳為依據本發明之壓敏黏著劑於不存在質子受體、電子對予體及電子對受體下使用至少一種環氧環己基衍生物來熱交聯。熱交聯產生穿過整個材料層之較佳的均勻交聯，同時例如在輻射交聯的黏著劑之情形，觀察到的交聯分布係具有越往黏著劑的內部越低之交聯密度。均勻交聯之壓敏黏著劑層能讓應力(如在黏合受壓時會遇到的負載)平均分布。對於整個層來說黏附與內聚性質能極精準地平衡，而能得到具有可精準預計的性質特徵之可承受壓力的黏合。特佳為依據本發明之壓敏黏著劑於不存在任何交聯加速劑下使用至少一種環氧環己基衍生物熱交聯。

【0031】 聚合物 A 較佳具有至少 $500,000\text{g/mol}$ ，特佳為至少 $700,000\text{g/mol}$ 之重量平均分子量 M_w 。聚合物 A 同樣較佳具有最高 $1,700,000\text{g/mol}$ 之重量平均分子量 M_w 。多分散性 PD，也就是分子量分布的寬度，係以重量平均分子量 M_w 與數量平均分子量 M_n 之商數來決定，對於聚合物 A 來說，較佳為 $10 \leq \text{PD} \leq 100$ ，特佳為 $20 \leq \text{PD} \leq 80$ 。

【0032】 依據本發明之壓敏黏著劑進一步包含至少一種合成橡膠。依據本發明在壓敏黏著劑中，基於壓敏黏著劑的總重量，包含至少 5 重量%之合成橡膠，更佳為 5 至 30 重量%。特佳為壓敏黏著劑，基於壓敏黏著劑的總

重量，包含 7.5 至 25 重量%，特別是 10 至 22.5 重量%的至少一種合成橡膠。若在依據本發明之壓敏黏著劑中包含多種合成橡膠，則這些合成橡膠的總體符合上述重量份。

【0033】在依據本發明之壓敏黏著劑中聚丙烯酸酯 A 相對於合成橡膠的重量比較佳為 2:1 至 15:1，更佳為 2.2:1 至 9.5:1，特別是 2.5:1 至 7:1。

【0034】較佳為依據本發明之壓敏黏著劑之至少一種合成橡膠係具有 A-B、A-B-A、 $(A-B)_n$ 、 $(A-B)_nX$ 或 $(A-B-A)_nX$ 結構之嵌段共聚物，

其中

- 嵌段 A 各自獨立地表示一種藉由至少一種乙烯基芳烴之聚合所形成之聚合物；

- 嵌段 B 各自獨立地表示一種藉由具 4 至 18 個 C 原子之共軛二烯及/或異丁烯之聚合所形成之聚合物，或表示此聚合物之部分或完全氫化之衍生物；

- X 表示偶合劑或起始劑之殘基，及

- n 表示 ≥ 2 之整數。

特別是依據本發明之所有合成橡膠都是具有如上所示之結構的嵌段共聚物。因此，依據本發明之壓敏黏著劑還能包含各種具有如上示之結構的嵌段共聚物之混合物。

【0035】較佳的嵌段共聚物(乙烯基芳烴嵌段共聚物)包含一種以上橡膠態嵌段 B(軟質嵌段)與一種以上玻璃態嵌段 A(硬質嵌段)。特佳為依據本發明之壓敏黏著劑的至少一種合成橡膠為具有 A-B、A-B-A、 $(A-B)_3X$ 或

(A-B)₄X結構之嵌段共聚物，其中A、B與X符合上述意涵。更特佳為依據本發明之壓敏黏著劑的所有合成橡膠為具有A-B、A-B-A、(A-B)₃X或(A-B)₄X結構之嵌段共聚物，其中A、B與X符合上述意涵。特別是依據本發明之壓敏黏著劑的合成橡膠為由具有A-B、A-B-A、(A-B)₃X或(A-B)₄X結構之嵌段共聚物所組成之混合物，該混合物較佳至少包含二嵌段共聚物A-B及/或三嵌段共聚物A-B-A。

【0036】嵌段A通常為一具較佳的玻璃轉移溫度(T_g)(其高於室溫)之玻璃態嵌段。特佳為玻璃態嵌段的T_g為至少40°C，特別是至少60°C，更特佳為至少80°C，且最佳為至少100°C。在整個嵌段共聚物中乙烯基芳烴嵌段A之比例較佳為10至40重量%，特佳為15至33重量%。用於形成嵌段A之乙烯基芳烴較佳包含苯乙烯、 α -甲基苯乙烯及/或其他苯乙烯衍生物。因此嵌段A能以均聚物或共聚物的形式存在。嵌段A特佳為聚苯乙烯。

【0037】乙烯基芳烴嵌段共聚物通常進一步具有橡膠態嵌段B或是具有低於室溫的較佳T_g之軟質嵌段。軟質嵌段的T_g特佳為低於0°C，特別是低於-10°C，例如低於-40°C且更特佳為低於-60°C。

【0038】作為軟質嵌段B用的單體之較佳的共軛二烯特別係自包含下列之群組中所選出：丁二烯、異戊二烯、乙基丁二烯、苯基丁二烯、1,3-戊二烯、戊二烯、己二烯、乙基己二烯、二甲基丁二烯與菌綠烯異構物，以及這些單體之任意混合物。嵌段B也能以均聚物或以共聚物之形式存在。

作為軟質嵌段B用的單體之共軛二烯特佳係選自丁二烯與異戊二烯。舉例來說軟質嵌段B為聚異戊二烯、聚丁二烯獲這兩種聚合物的部分或完全氫化之衍生物，如特別是聚丁烯丁二烯；或是由丁烯與異戊二烯所組成之混合物所構成之聚合物。更特佳為嵌段B為聚丁二烯。

【0039】依據本發明之壓敏黏著劑更進一步包含至少一種增強黏著力之樹脂。

【0040】增強黏著力之樹脂較佳為與合成橡膠相容之烴樹脂。「相容」係理解為樹脂在分子層級溶於各聚合物中且沒有形成域，所以僅產生一由聚合物與樹脂之玻璃轉移溫度所構成之混合玻璃轉移溫度。與合成樹脂相容之烴樹脂較佳係自包含下列之群組中所選出：雙環戊二烯之氫化聚合物：基於C5、C5/C9或C9單體的未氫化、部分氫化、選擇性氫化或完全氫化之烴樹脂；與基於 α -蒎烯及/或 β -蒎烯及/或 δ -葑烯之聚萜烯樹脂，以及上述烴樹脂之混合物。與合成橡膠相容之烴樹脂較佳與依據本發明之壓敏黏著劑的聚丙烯酸酯不相容。因此芳族比例不應過高。因此依據本發明之壓敏黏著劑的聚(甲基)丙烯酸酯相較佳沒有增強黏著力之樹脂。

【0041】依據本發明之壓敏黏著劑的與合成橡膠相容之烴樹脂較佳具有至少0°C之DACP值，特佳為至少20°C，及/或具有至少40°C之MMAP值，特佳為至少60°C。MMAP與DACP值之測定係參照C. Donker，PSTC年度技術研討會，論文集第149~164頁，2001年5月。

【0042】若在依據本發明之壓敏黏著劑中包含多種與

合成橡膠相容之烴樹脂，則較佳為所有在依據本發明之壓敏黏著劑中所包含的與合成橡膠相容之烴樹脂都符合上述數據。

【0043】在依據本發明之壓敏黏著劑中，基於壓敏黏著劑的總重量，較佳包含總共10至30重量%之與合成橡膠相容之烴樹脂，特佳為總共15至25重量%。

【0044】本發明另一客體為一種膠帶，其包含一發泡載體與一依據本發明之壓敏黏著劑。發泡載體較佳具有一複合微球聚合物泡材。術語「複合微球泡材」說明一種閉孔發泡體的特殊形式，其空穴係藉由玻璃空心球、陶瓷空心球及/或聚合物空心球形成。

【0045】在複合微球聚合物發泡層的背側上能為了穩定或為了覆蓋而設置例如一裱紙或一傳統的薄膜材料，而存在至少一種三層系統，其包含依據本發明之至少雙層的膠帶。

【0046】在聚合物發泡層夠厚時，雙層系統中聚合物發泡層之背對壓敏黏著劑層的外露側能藉由具低穿透深度的交聯過程高度交聯來穩定，使得僅有一部份的發泡載體層被高度交聯，同時在載體的背對壓敏黏著劑層的另一側上保有原本就有的相對黏彈性之性質。

【0047】特佳為在發泡載體的兩側上各設置一壓敏黏著劑，其中該等壓敏黏著劑之一為依據本發明之壓敏黏著劑。特別是在發泡載體的兩側上各設置一依據本發明之壓敏黏著劑。這樣為較佳的，因為在此情形膠帶的兩側具有依據本發明之壓敏黏著劑的較佳之黏著性質。

在一特殊實施形態中，發泡載體的兩側上各配置有一壓敏黏著劑，兩個壓敏黏著劑包含相同濃度的相同添加劑，特別是功能性添加劑及/或填料。兩個壓敏黏著劑也可以沒有功能性添加劑及/或填料。在一特定實施形態中，發泡載體的兩側上各設置有一壓敏黏著劑(特別是依據本發明之壓敏黏著劑)，且該等壓敏黏著劑在化學、物理及/或其尺寸上都是相同的。特別是兩個壓敏黏著劑為完全相同的，其中非實質上的不匹配忽略不計，該不匹配係產生自例如普遍存在的濃度中的雜質、生產相關的誤差與類似的其他來源。

【0048】基於發泡體的總重量，發泡載體較佳包含至少50重量%的至少一種自包括下列之群組中所選出的聚合物：橡膠(特別是天然橡膠)、聚胺基甲酸酯、聚(甲基)丙烯酸酯與苯乙烯嵌段共聚物，以及上述聚合物之摻合物。基於發泡體的總重量，特佳為發泡載體包含至少50重量%的一種以上聚(甲基)丙烯酸酯。

【0049】特別是，基於發泡體的總重量，發泡載體包含至少50重量%的至少一種聚(甲基)丙烯酸酯B，其可源自於下列單體成分：

- b1) 65至97重量%的丙烯酸乙基己酯及/或丙烯酸丁酯，
- b2) 0至30重量%的丙烯酸甲酯，
- b3) 3至15重量%的丙烯酸。

【0050】較佳為在發泡載體中所包含的聚合物，特佳為聚合物B，具有的重量平均分子量 M_w 為至少500,000g/mol，特佳為至少700,000g/mol。同樣較佳為在

發泡載體中所包含的聚合物具有的重量平均分子量 M_w 最高為 1,700,000 g/mol。多分散性 PD，也就是分子量分布的寬度，係以重量平均分子量 M_w 與數量平均分子量 M_n 之商數來決定，對於在發泡載體中所包含的聚合物來說，較佳為 $10 \leq PD \leq 100$ ，特佳為 $20 \leq PD \leq 80$ 。

【0051】若在本說明書中使用術語「上側」與「下側」，則其僅供用於局部區分發泡載體的兩個表面，且應沒有除此之外的其他方向訊息。「上側」特別意指相應的層的一側，而「下側」意指相應層的另一側。

【0052】在依據本發明之膠帶的結構中所使用的聚合物能極佳地藉由自由基聚合，較佳為在溶液中，依照現行技術來製造。在由熔體進行視需要的後續加工之情形，溶劑於聚合後去除。

【0053】發泡載體較佳係以熔體成形為層。依據本發明之壓敏黏著劑較佳也是以熔體成形；因為壓敏黏著劑層通常僅產生至多 100 μm 的層厚，依據本發明之壓敏黏著劑也能以溶液塗布然後乾燥。特佳為所有在依據本發明之膠帶的結構中使用的聚(甲基)丙烯酸酯組成物係以熱熔膠法製造、加工並塗布。

【0054】為了定義非晶質聚合物(例如聚(甲基)丙烯酸酯)之熔體，依據本發明係使用 F. R. Schwarzl 的著作「Polymermechanik: Struktur und mechanisches Verhalten von Polymeren」，Springer 出版社，柏林，1990，在第 89ff. 頁所給的標準，也就是黏度具有最大 $\eta \approx 10^4 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 之大小，及內阻尼 $\tan\delta$ 值達到 ≥ 1 。

【0055】只要依據本發明之膠帶的特定層係藉由以熔體塗布來製造，爲了用於起始接下來的熱交聯之熱交聯劑的均勻分布，此交聯劑就必須在塗布前添加，這會造成熱交聯劑會暴露於用來產生聚合物熔體的高溫下並因此在塗布前觸發不受控的聚合物交聯(所謂的膠凝化)之問題。爲了最大程度上抑制此膠凝化，在熱熔膠法中通常使用反應極爲緩慢的交聯劑，即使是在接近塗布前。然而爲了在塗布後達到令人滿意的交聯結果，較佳混入所謂的「加速劑」。

【0056】對於以溶液塗布之聚合物系統(其應被熱交聯)來說，使用加速劑爲有意義的且經常被實現。熱起始的交聯過程通常會伴隨著以熱將溶劑從塗布的層移除(也就是材料層之乾燥)。其中過快的去除溶劑會導致成形不良、不均勻的層，因爲其會導致例如起泡。因爲這個原因，乾燥較佳以中等的溫度進行。然而爲了確保在此溫度下良好的交聯(其夠快地進行)，還是可以對溶劑系統添加加速劑。

當產生的層之厚度不是極大，所以施加的聚合物溶液之提高的黏度(相較於很大程度上無溶劑之熔體)不會帶來明顯的問題時，由溶液形成塗層經常爲較佳的。

【0057】作爲加速劑或發揮加速效果的物質，特別使用質子受體、電子對予體(路易士鹼)及/或電子對受體(路易士酸)。加速劑爲一種化合物或化學藥劑，其促進交聯反應，確保依充足之反應速度。這件事特別係催化地(藉由活化交聯反應)完成及/或藉由將交聯劑物質或待交

聯的巨分子之官能基轉化爲一種官能基完成，該官能基在巨分子的聯結反應中能彼此反應(形成架橋、形成網絡)或能與其他官能基反應。

加速劑本身不參與此種聯結反應(本身也不交聯)，但最終能以反應產物或碎片的形式嵌入網絡中或結合於網絡上。此外加速劑還確保讓交聯反應的動力學實質上改善。

【0058】相對於此，交聯劑爲一種物質，其藉由適當的官能基而能參與反應，特別是加成或取代反應，其透過形成架橋來導致網絡。更進一步可包含官能基，其(例如藉由上述加速或是藉由其他過程)在交聯反應中會轉化爲一種官能基，該官能基接下來導致在待交聯的聚合物之巨分子之間形成架橋。

於不存在加速劑時，交聯反應在所選擇的反應參數(此處特別爲溫度，其係低於聚丙烯酸酯之加工溫度)下不會或僅不充分地緩慢運行。許多被使用作爲交聯劑之環氧化物本質上爲反應相當緩慢的，使其沒有加速劑就不會產生令人滿意的交聯結果。

質子予體，特別是羧酸或羧酸基或其去質子化的衍生物，依據本發明係不計爲加速劑。

【0059】在依據本發明之壓敏黏著劑中及/或在發泡載體中存在加速劑還有一定缺點。特別像是含氮之加速劑，如胺類，會傾向經由氧化過程而隨時間黃化，使此種加速劑系統特別對於透明或是白色的壓敏黏著劑或多層的壓敏膠帶來說是不良或完全不適合的。

加速劑(其為鹽的形式或形成鹽類(特別是鹼性的加速劑)),如上述的胺類或氯化鋅,會導致產品的吸濕容量提高,因為鹽類通常具有吸濕性。特別是對基於預期的使用領域而應具有高抗濕熱性之壓敏黏著劑來說,此種加速劑為不太適合的。

【0060】因此,依據本發明係尋求不混合加速劑,以環氧環己基衍生物來達成特別是與空氣接觸之壓敏黏著劑的熱交聯。其中不存在加速劑特別是指外部添加(也就是說不是共聚或是嵌入於聚合物骨架中)的交聯劑;但特佳為既沒有外部添加的加速劑也沒有共聚的加速劑,也就是完全沒有添加加速劑。

【0061】基於聚合物的層之狀態與其物理性質(例如黏彈性、內聚性、彈性比率)能藉由其交聯的方式與程度來影響。

【0062】依據本發明之壓敏黏著劑較佳為藉由至少一種環氧環己基衍生物來熱交聯的。依據本發明之壓敏黏著劑特佳為藉由一種以上環氧環己甲酸酯,特別是3,4-環氧環己甲酸(3,4-環氧環己)甲酯(CAS 2386-87-0)來熱交聯的。

在用於製造依據本發明之壓敏黏著劑的成分中,較佳包含總量為至多0.4重量份之環氧環己基衍生物交聯劑,更佳為至多0.3重量份,均為基於100重量份的待交聯之聚合物(若壓敏黏著劑沒有混合其他添加劑,也就是基於100重量份的待交聯之壓敏黏著劑)。在基於100重量份的聚合物,交聯劑量大於0.4重量份時,預計隨著黏著

力的損失越來越多，潤濕性也急遽的變差。更特佳為交聯劑比例在例如0.12至0.30重量份之範圍，特別是在0.15至0.25重量份之範圍(基於100重量份的聚合物)。

【0063】若依據本發明之壓敏黏著劑含有一種以上加速劑，則基於100重量份的待交聯之聚合物，較佳為含有0.1至1.5重量份的此加速劑，較佳為0.15至1.2重量份。

【0064】發泡載體較佳也為經過熱交聯的，這會導致極為均勻的形成黏彈性層。特佳為發泡載體係藉由一種以上環氧丙基醚，特別是一種以上聚環氧丙基醚，更佳為藉由新戊四醇四環氧丙基醚(CAS 3126-63-4)來熱交聯。交聯特別與作為加速劑的胺類，特佳與異佛酮二胺(CAS 2855-13-2)組合來進行。在用於製造發泡載體之成分中，基於100重量份的待交聯之聚合物，較佳包含至多1.0重量份之交聯劑，更佳為至多0.8重量份。基於100重量份的待交聯之聚合物，更特佳之交聯劑比例係在例如0.05至0.6之範圍，特別是在0.10至0.5重量份。

在用於製造發泡載體之成分中，基於100重量份的待交聯之聚合物，較佳包含0.1至1.5重量份之加速劑，特佳為0.15至1.2重量份。

在發泡載體層中胺類加速劑的存在於三或多層結構中特別不重要，因為載體層在此情形被外側的壓敏黏著劑層很大程度地保護遠離氧化物質如空氣中的氧氣之影響。

【0065】發泡載體層與依據本發明之壓敏黏著劑層之熱交聯能同時進行，如當壓敏黏著劑層被塗布在尚未交

聯的載體層上或是該等層在一常用方法中被一起成形時。

各層還能以獨立的方法熱交聯，如當壓敏黏著劑層被塗布在已熱交聯之發泡載體層上然後熱交聯時，或是當壓敏黏著劑層在其他地方成形並熱交聯(如在暫時性載體如離型材料上)然後積層在已交聯之發泡載體層上時。特別是對於後者來說，化學及/或物理預處理發泡載體層及/或壓敏黏著劑層可為有利的，預處理例如藉由電暈處理及/或電漿處理及/或反應性電暈處理及/或反應性電漿處理(使用氣體，例如氮氣、氧氣、氟氣及/或其他)及/或火焰處理(Flame-Treatment)。

【0066】雙面的，特別是三層的依據本發明之膠帶之製造也可依據WO 2006 027 389 A1中的三或多層系統之圖式進行。該說明書所說明之製造方法與塗布方法也能同樣地使用於本說明書之膠帶；因此WO 2006 027 389 A1的揭露內容應視為明確包括於本公開內容中，WO 2006 027 389 A1中所說明的產品結構之圖式也是同樣如此。

為了製造發泡載體層以微氣球發泡較佳係依照EP 2 414 143 A1與DE 10 2009 015 233 A1中所述方法進行。

【0067】發泡載體較佳視為極高黏度的液體，其在壓力負載下顯示流動行為(也稱為「潛變」)。在此意涵下黏彈性物質較佳藉由重力(也就是在其自身重量的負載下)就已具有或多或少緩慢流動與特別是流動在基底上或潤濕基底之能力。或者至少在外部壓力作用下產生此效果。壓力上升，如藉由按壓膠帶於基底上，可明顯加速此行為。

【0068】在上述說明的較佳的發泡載體中，黏彈性物質更進一步具有在緩慢的力作用時將作用於其上的力放鬆之能力。它還能夠以振動及/或變形(其也可為(至少部分)可逆的)將力消散，藉此「緩衝」作用的力並較佳為避免或至少減少由於作用的力造成之機械性破壞，或是延遲發生破壞的時間點。在極為快速作用的力之情形，黏彈性物質通常顯示出彈性行爲，也就是完全可逆變形之行爲，其中透過物質的彈性變形離開的力能導致斷裂。

【0069】與此相反的是彈性材料，其在緩慢的力作用時也顯示上述彈性行爲。彈性行爲基本上對潤濕有負面效果。因此較佳為依據本發明之壓敏黏著劑儘管在快速的力負載下顯現明顯的彈性行爲，但整體上還是顯示黏彈性行爲，特別是在長時間尺度上行爲更如液體般黏稠，並藉此達成最佳且特別快速的潤濕。

【0070】適用於依據本發明之膠帶的一個以上的層，特別是適用於發泡載體層之添加劑為聚合物空心球、聚合物實心球、玻璃空心球、玻璃實心球、陶瓷空心球、陶瓷實心球與碳實心球(「碳微氣球」)。

【0071】特佳的添加劑為發泡劑，特別是在發泡載體中還有在依據本發明之壓敏黏著劑中。較佳的發泡劑為可膨脹的聚合物微空心體，其視需要也能以完全膨脹之狀態使用。特佳為微空心體(其能於輸入熱及/或其他能量時膨脹)，特別是填充了氣體及/或液體之聚合物球，其殼體係例如由熱塑性材料如聚甲基丙烯酸甲酯、具丙烯酸腈、PVDC或聚苯乙烯所構成。

【0072】爲了提升對應的基於聚合物的層(特別是發泡載體層)之熱剪切強度，可添加矽酸，較佳爲以二甲基二氯矽烷表面改性之沉澱的矽酸。此種矽酸能極佳地用於透明的產品。特別是對於透明膠帶來說，基於100重量份的聚合物，以至多15重量%的比例添加矽酸爲有利的。

【0073】任選地在依據本發明之膠帶的所有層中，特別是在壓敏黏著劑層中，可含有軟化劑。較佳的軟化劑爲(甲基)丙烯酸酯寡聚物、鄰苯二甲酸酯、環己二甲酸酯(例如Hexamol[®] DINCH, BASF公司, CAS 166412-78-8)、水溶性軟化劑、軟樹脂、磷酸酯(例如Levagard[®] DMPP, Lanxess公司, CAS 18755-43-6)與多磷酸鹽。

【0074】依據本發明之膠帶，特別是在其較佳實施形態，與現行技術之膠帶有明顯差異：

藉由熱交聯，膠帶沒有穿過其層之交聯分布。黏彈性層以及壓敏黏著劑層(其藉由光化輻射(紫外線、電子束)交聯)顯示出一穿過各個交聯的層之交聯分布。熱交聯之材料層不顯示此行爲，因爲熱可以均勻地滲透進層中。

加速劑物質之不存在能被分析證明。在加速劑存在下交聯之系統具有此加速劑之殘基，如(在以胺類作爲加速劑之情形)氮化合物、氯化鋅等等。

【0075】此外，已證實藉由環氧環己基衍生物熱交聯之依據本發明的聚丙烯酸酯壓敏黏著劑，具有比以其他交聯劑交聯之系統更高的黏著力。此性質很明顯能歸因於特殊的交聯結構。此差異也作用於依據本發明之膠帶

上。若使用黏彈性聚(甲基)丙烯酸酯發泡層，且將其配置於依據本發明的特別是以環氧環己基衍生物熱交聯之摻合壓敏黏著劑的至少一側上，則在此膠帶側的黏著力以及潤濕行為都會比在以下系統還要再更高或更好：

- 在彈性聚合物載體(傳統的發泡載體，例如PE)上具有相同的壓敏黏著劑之系統，或是
- 具有相同的黏彈性載體，但具有不同的(即便是本身明顯更黏的)壓敏黏著劑之系統。

【0076】對於膠帶的黏著力來說，不是僅有外側的壓敏黏著劑發揮作用，發泡載體也同樣發揮作用，也就是說對於極佳的黏著性質來說整個系統都是重要的。依據本發明之膠帶的一較佳實施形態還包括組合一黏彈性的聚丙烯酸酯發泡層與一本身非強壓敏黏著性的壓敏黏著劑層(或是例如帶有彈性薄膜基底作為載體)，其中藉由這兩個層的交互作用使得對基材的黏著行為被最佳化。因此，比起本身具良好的壓敏黏著性之壓敏黏著劑(特別是存在於傳統的彈性載體上者)，經常達成明顯更佳的黏著力以及潤濕行為。

【0077】依據本發明之膠帶能在一或是兩側上設置離型材料。其中離型材料可為例如矽氧樹脂、薄膜、矽化薄膜或紙、經表面處理之薄膜或紙等等；實際上也就是所謂的(離型)裱紙。

【0078】依據本發明之膠帶還可包含其他層，也就是具有大於三的層數。為了達成已經說明過的實質上的黏著性質之提昇，其中當發泡載體層為至少間接地，更佳

為直接地設置有一層依據本發明之壓敏黏著劑層時為較佳的。

【0079】依據本發明之膠帶的特徵為其能以極厚的產品之形式提供，此外還具有極高的黏著力。此種產品被使用於例如建築業、汽車業或用在必須補償不平坦或空穴之黏合時。依據本發明之膠帶能製造成數微米至數百微米之一般的厚度，但較佳還是製造成大於 $300\mu\text{m}$ 之厚度，例如 $500\mu\text{m}$ 以上、 $1000\mu\text{m}$ 以上、 $1500\mu\text{m}$ 以上、 $2000\mu\text{m}$ 以上、或是 $3000\mu\text{m}$ 以上。更厚的產品也是可實現的。

【0080】基於發泡載體層的良好之鬆弛行為，依據本發明之膠帶適用於吸收如機械應力、衝擊等等的力的作用，與消散能量。因此依據本發明之膠帶還極為適用於期望衝擊及/或震動緩衝效果的地方，像在電子領域等等用於黏接易碎物品。當要將具有不同的熱膨脹係數之材料彼此黏合在一起時，使用依據本發明之膠帶為特別有利的，因為依據本發明之膠帶藉由其鬆弛能力可將應力消散掉，該應力係由彼此黏合在一起的物體或表面之不同的膨脹行為所產生。傳統的膠帶於此經常會傾向失效，也就是說其會導致黏合位置的減弱或甚至裂開。

【0081】已發現，一方面是設置在相關的膠帶側上的壓敏黏著劑層之厚度，另一方面還有位於其下的發泡載體層之厚度，對依據本發明之膠帶的任一側之黏著力有會或多或少大幅下降之影響。

較佳為依據本發明之壓敏黏著劑的層厚為至多 $100\mu\text{m}$ ，更佳為至多 $75\mu\text{m}$ ，特佳為至多 $50\mu\text{m}$ 。發泡載體

層與其合在一起較佳具有至少 $400\mu\text{m}$ 之厚度，特佳為至少 $900\mu\text{m}$ ，更特佳為至少 $1400\mu\text{m}$ ，特別是至少 $1900\mu\text{m}$ ，且更特佳為至少 $2400\mu\text{m}$ 。

【0082】依據本發明之膠帶還具有良好的抗濕性與抗濕熱性。其具有極高的黏著力；很明顯它還成功將良好的黏著劑所需之性質：流動行為與內聚力，「分配」給兩個不同的層，並因此能實現這些性質之更佳的調整。黏彈性載體層之良好的流動性，特別是當此黏彈性載體層係基於聚(甲基)丙烯酸酯時，會導致整個製品良好地流至基材上。因此能設置具相當高內聚力之壓敏黏著劑層，而不會讓膠帶的黏著力整體上受到負面影響。

【0083】依據本發明之膠帶特別適用於飾條、標誌與保險桿之黏貼與固定於非極性的汽車塗料上。在需要時，這些表面在黏貼前還能以底漆處理，以更進一步提升黏著強度。

【0084】依據本發明之膠帶極為適合的其他應用領域為例如建築物建設或建築裝修、建築物設施與建築領域(無論是內部及/或外部)；DIY領域、建模、家具製造、船隻建造與飛機建造；電子與電氣產業(例如對於消費性電子產品來說有白色家電、黑色家電、基於良好的耐熱性還有米色家電)以及道路交通(例如道路標誌)等等。

[實驗部分]

[測量方法]：

【0085】固形物含量(測量方法A1)：

固形物含量為聚合物溶液中非揮發性組成成分之比

例的評價方法。其係以重量分析測定，其中將溶液稱重，然後於乾燥箱中在120°C下2小時將揮發成分蒸發，並再次稱重殘餘物。

【0086】 K值(依據 FIKENTSCHER)(測量方法 A2)：

K值為高分子聚合物材料之平均分子大小的評量方式。為了測量，製作百分之一(1g/100ml)的甲苯聚合物溶液，並借助 VOGEL-OSSAG-黏度計測定其動黏度。在標準化為甲苯的黏度後得到相對黏度，由此能依據 FIKENTSCHER算出K值(Polymer 8/1967, 381 ff.)。

【0087】 凝膠滲透層析法 GPC(測量方法 A3)：

本說明書中重量平均分子量 M_w 及多分散性 PD 之數據係依據用凝膠滲透層析法之測定。測定係對 100 μ l 的澄清過濾之樣本(樣本濃度 4g/l)進行。作為沖提液係使用具 0.1 體積%三氟乙酸之四氫呋喃。測量在 25°C 下進行。作為保護管柱係使用 PSS-SDV 型管柱，5 μ ，10³ Å，ID 8.0 mm x 50 mm。分離係使用 PSS-SDV 型管柱，5 μ ，10³ Å 以及 10⁵ Å 與 10⁶ Å，ID 均為 8.0 mm x 300 mm (Polymer Standards Service 公司之管柱；以微差折射器 Shodex RI71 偵測)。流量為每分鐘 1.0 ml。校正係對 PMMA 標準品進行(聚甲基丙烯酸甲酯校正)。

【0088】 透過塗布量與層厚測定密度(測量方法 A4)

塗布的自黏性黏著劑之單位空間重量或密度 ρ 係透過單位面積重量對各層厚度的比來測定：

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{MA}{d} \quad [\rho] = \frac{[kg]}{[m^2] \cdot [m]} = \left[\frac{kg}{m^3} \right]$$

其中

$MA = \text{塗布量} / \text{單位面積重量 (不含裱紙重量)}$ ，以 $[\text{kg}/\text{m}^2]$ 計

$d = \text{層厚 (不含裱紙厚度)}$ ，以 $[\text{m}]$ 計

以此方法得到體密度。

此密度判定特別適用於測定最終的 (也就是多層的) 產品之總密度。

【0089】 180°黏著力測試 (測量方法 H1)：

把以層狀將丙烯酸酯壓敏黏著劑塗布於聚酯上之 20mm 寬的長條放置於鋼板上，該鋼板在此之前係以丙酮洗過兩次並以異丙醇洗過一次。將壓敏膠條以相當於按壓的 2kg 重物對基材加壓 2 次。接下來立即以 300mm/min 之速度與 180°之角度自基材撕下膠帶。所有量測都是在室溫進行。

測量結果以 N/cm 計，為三次量測平均。

【0090】 保持力 (測量方法 H2)：

將 13mm 寬且大於 20mm (例如 30mm) 長的膠帶長條放在光滑的鋼材表面上，該表面以丙酮清潔過 3 次並以異丙醇清潔過 1 次。黏合面積為 20mm x 13mm (長度 x 寬度)，其中膠帶突出測試板的邊緣 (對應於上面給定之 30mm 的長度，例如約 10mm)。接下來，以相當於按壓的 2kg 重物對鋼載體加壓四次。垂直懸掛此樣品，使膠帶的突出末端朝下。

於室溫將例如 1kg (10N) 的重物固定在膠帶的突出末端；各重物於實施例中再一次列出。量測係在標準環境

下(23℃，55%濕度)與在70℃的加熱箱中進行。

測量的保持力(到膠帶完全自基底脫離之時間；於10,000分鐘中止量測)係以分鐘計，為三次量測之平均值。

【0091】微剪切測試(測量方法 H3)

此測試提供膠帶在溫度負載下的抗剪強度之快速檢測。

微剪切測試用之測量樣品製備：

將由各樣本試樣剪裁出的膠帶(長約50mm，寬10mm)黏貼於以丙酮清潔過的鋼測試板上，使鋼板左右超出膠帶，而膠帶在上緣超出測試板約2mm。樣本的黏著面積為高x寬=13mm x 10mm。接下來以2kg的鋼輥用10m/min的速度滾過黏接處6次。以穩定膠條齊平地強化膠帶，該膠條係提供作為位移感應器之載體。藉由測試板垂直懸吊樣品。

微剪切測試：

於待測樣品試樣下端掛載1000g的重物。測試溫度為40℃，測試持續時間30分鐘(15分鐘負載與15分鐘卸載)。把上述測試持續時間後於固定溫度下的剪切距離作為結果以 μm 報告，即以最大值(「max」；經由15分鐘負載後的最大剪切距離)、最小值(「min」；卸載15分鐘後的剪切距離(「殘餘位移」)；於卸載時藉由鬆弛進行的回復移動)報告。也以百分比報告彈性比率(「elast」；彈性比率= $(\text{max}-\text{min})100/\text{max}$)。

【0092】對鋼材之90°黏著力-開放側與覆蓋側(測量方法M1)：

對鋼材之黏著力的測定係在 $23^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 的溫度與 $50\% \pm 5\%$ 的相對濕度之測試環境中進行。試樣係裁成 20mm 之寬度並黏貼鋼板上。在測量前清潔並調理鋼板。為此先以丙酮清洗板子，然後在空氣中靜置5分鐘，藉此能揮發掉溶劑。

三層複合體：

然後以 $50\mu\text{m}$ 鋁箔覆蓋三層複合體的背對測試基底之側，藉此避免試樣在測量時伸展開來。然後進行將測試試樣滾壓於鋼材基底上。為此，以 2kg 滾筒用 $10\text{m}/\text{min}$ 的滾壓速度來回滾過膠帶5次。緊接著在滾壓後，將鋼板插進一特殊的架子，其能夠讓試樣以 90° 之角度垂直向上抽出。黏著力測量係以Zwick拉伸試驗機進行。在將覆蓋側安裝於鋼板上的情形，先將三層複合體的開放側對 $50\mu\text{m}$ 鋁膜積層，然後移除載體材料並黏貼於鋼板上，同樣地滾壓並測量。

兩側(開放與覆蓋)的測量結果以 N/cm 計，為三次測量平均。

$23\mu\text{m}$ PET膜上之試樣：

將單面測試試樣放置於鋼材基底上，接下來以 2kg 滾筒以 $10\text{m}/\text{min}$ 的滾壓速度施壓5次。緊接著在滾壓後，將鋼板插入一特殊的架子，其能讓試樣以 90° 之角度垂直向上抽出。黏著力測量係以Zwick拉伸試驗機進行。測量結果以 N/cm 計，為三次測量平均。

【0093】 保持力-開放側與覆蓋側(測量方法M2)：

試樣製備係在 $23^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 的溫度與 $50\% \pm 5\%$ 的相

對濕度之測試環境中進行。測試試樣係裁成13mm並黏貼於鋼板上。黏著面積為20mm x 13mm(長x寬)。在測量前清潔並調理鋼板。為此先以丙酮清洗板子，然後在空氣中靜置5分鐘，藉此能揮發掉溶劑。黏合後以50 μ m的鋁箔強化開放側並以2kg滾筒來回滾過兩次。接下來在三層複合體的突出端裝上一帶環。然後把其整體懸掛在適當的裝置上並掛載例如1kg(10N)的重物；重物分別於實施例中指定。懸掛裝置係讓重物以179 +/- 1之角度掛載於樣本上。藉此確保三層複合體不能從板子底邊剝離。測量的保持力(懸掛試樣與試樣掉落之間的時間)以分鐘計，為三次測量的平均值。要測量覆蓋側，先以50 μ m鋁箔強化開放側，然後移除離型材料，並如上述般黏貼於測試板上。測量係在標準環境(23 $^{\circ}$ C，55%濕度)下進行。

【0094】用抗彎曲基材之台階潤濕測試/剛體-剛體浸透(wet-out)測試(測量方法M3，第1、2a(從上方看)與2b(從下方看)圖)：

試樣製備係在23 $^{\circ}$ C +/- 1 $^{\circ}$ C的溫度與50% +/- 5%的相對濕度之測試環境中進行。於測量前清潔並調理聚碳酸酯板(1，第1圖)。為此先以異丙醇清洗板子，然後在空氣中靜置5分鐘，藉此能揮發掉溶劑。測試試樣(2，第1與2a圖)係裁成20mm之寬度，黏貼於聚碳酸酯板中間並以滾筒來回壓過。滾筒的重量配合測試試樣的寬度調整，讓測試試樣以2kg/cm受壓；也就是說在寬度為20mm時使用4kg的滾筒。其中注意讓測試試樣良好地潤濕板子。接下來將黏貼的試樣24h儲放於23 $^{\circ}$ C +/- 1 $^{\circ}$ C的溫度與

50% +/- 5%的相對濕度之測試環境下，以在進一步加工前實現膠帶之鬆弛。

將另一片聚碳酸酯板(3，第1與2a圖)以20mm的指定間距(5，第2a圖)與指定高度的台階(4，第1圖)黏合，接下來依照前述方法清潔並調理。使用具20與100 μm 之台階，並測量無台階試樣作為參考基準。與台階黏在一起的基材(3，底層)以台階朝上放置在穩固的基底上，並將配置了測試試樣的基材(1)緩慢且平穩地盡可能無壓力地放置於台階上(剛體-剛體安裝)，使膠帶不會被主動地壓進台階之間的空穴(6，第1與2b圖)。接下來，以具指定重量的滾筒平穩地壓過接合在一起的板子一次。滾筒的按壓速度固定在約2.4m/min。

為了測定初始潤濕，使用無台階(台階高度0cm)與1kg滾筒。對於台階測試，使用100 μm 之台階高度與4kg滾筒。在這兩種情況都進行三次測量。在比較不同膠帶時要注意其具有相同厚度。

對於兩個測試都在滾壓後於攝影箱中以高解析度與指定亮度拍攝台階(4)之間的整個面之相片，以在接下來藉由圖像編輯軟體透過灰階分析來定量潤濕的面積。這是透過影像分析進行，更準確地說是透過使用大津分析的自動閾值。潤濕面積的比例係取決於時間，以[%]來表示。從差異也可算出以[%]計的去潤濕性。

【0095】使用的市售可得之化學品

化學化合物	商品名	製造商	CAS-No.
過氧二碳酸雙(4-三級丁基環己酯)	Perkadox [®] 16	Akzo Nobel	15520-11-3
2,2'-偶氮雙(2-甲丙腈), AIBN	Vazo [®] 64	DuPont	78-67-1
丙烯酸 AS (T _g = 106°C)	-	Sigma-Aldrich	79-10-7
丙烯酸丁酯 BA (異氰酸酯指數 0, T _g = -43°C)	-	BASF	141-32-2
丙烯酸 2-乙基己酯 EHA (異氰酸酯指數 1, T _g = -58°C)	-	BASF	103-11-7
丙烯酸 2-丙基庚酯 PHA (異氰酸酯指數 1, T _g = -69°C)	-	BASF	149021-58-9
丙烯酸異癸酯 IDA (異氰酸酯指數 1, T _g = -60°C)	-	Sartomer	1330-61-6
丙烯酸十七酯 iC17A (異構物混合物, 異氰酸酯指數 3.1; T _g = -72°C)	-	BASF	-
丙烯酸異苾酯 IBOA (T _g = 94°C)	Visioner [®] IBOA	Evonik	5888-33-5
新戊四醇四環氧丙醚	D.E.R. [™] 749	DOW	3126-63-4
3,4-環氧環己甲酸-3,4-環氧環己甲酯	Uvacure [®] 1500	Cytec Industries Inc.	2386-87-0
異佛酮二胺	Vestamin [®] IPD	Evonik	2855-13-2
四環氧丙基間苯二甲胺	Erisys [™] GA-240	CVC	63738-22-7
間苯二酚雙(二苯基膦酸酯)	Reofos [®] RDP	Chemtura	57583-54-7
SBS (約 76 重量% 雙嵌段, 嵌段聚苯乙烯含量: 31 重量%)	Kraton [®] D1118 ES	Kraton Polymers	9003-55-8
SBS (約 16 重量% 雙嵌段, 嵌段聚苯乙烯含量: 31 重量%)	Kraton [®] D1101	Kraton Polymers	9003-55-8
α-蒎烯樹脂 (軟化溫度: 約 115°C)	Dercolyte A 115	DRT	25766-18-1
脛樹脂 (C ₅ -系, 軟化點(環球法)約 95°C)	Piccotac 1095	Eastman	-
微氣球(MB) (乾燥未膨脹之微球, 直徑 9~15 μm, 膨脹 起始溫度 106~111°C, TMA 密度 ≤ 25 kg/m ³)	Expancel [®] 051 DU 40	Expancel Nobel Industries	

I. 壓敏黏著劑 PA1 至 PA7 之製造

【0096】以下說明起始聚合物之製備。受測的聚合物傳統上係透過自由基聚合於溶液中製造。

【0097】聚丙烯酸酯壓敏黏著劑 1 (PA1):

在傳統用於自由基聚合之300L玻璃反應器中加入11.0kg的丙烯酸、27.0kg的丙烯酸丁酯(BA)、62.0kg的丙烯酸2-丙基庚酯(PHA)及72.4kg的丙酮/異丙醇(94:6)。於攪拌下通入氮氣45分鐘後，將反應器加熱至58℃並加入50g的Vazo[®]67。接下來，將外部加熱浴加熱至75℃，並在此外部溫度下持續進行反應。在1h的反應時間後再加入50g的Vazo[®]67。在3h後以20kg丙酮/異丙醇混合液(94:6)稀釋，在6h後以10.0kg丙酮/異丙醇混合液(94:6)稀釋。為了減少殘餘起始劑，5.5h後及7h後分別加入0.15kg的Perkadox[®]16。在24h的反應時間後中止反應，並冷卻至室溫。接下來將該聚丙烯酸酯與交聯劑Uvacure[®]1500混合，以丙酮稀釋至30%之固形物含量。藉由GPC測得之分子量(測量方法A3)： $M_n = 25,000\text{g/mol}$ ； $M_w = 1,010,000\text{g/mol}$ 。K值：50.3。

【0098】聚丙烯酸酯壓敏黏著劑2(PA2)：

在傳統用於自由基聚合之300L玻璃反應器中加入11.0kg的丙烯酸、27.0kg的BA、62.0kg的丙烯酸異癸酯(IDA)及72.4kg的丙酮/異丙醇(94:6)。於攪拌下通入氮氣45分鐘後，將反應器加熱至58℃並加入50g的Vazo[®]67。接下來，將外部加熱浴加熱至75℃，並在此外部溫度下持續進行反應。在1h的反應時間後再加入50g的Vazo[®]67。在3h後以20kg丙酮/異丙醇混合液(94:6)稀釋，在6h後以10.0kg丙酮/異丙醇混合液(94:6)稀釋。為了減少殘餘起始劑，5.5h後及7h後分別加入0.15kg的Perkadox[®]16。在24h的反應時間後中止反應，並冷卻至室溫。接下來將

該聚丙烯酸酯與交聯劑 Uvacure[®]1500 混合，以丙酮稀釋至 30% 之固形物含量。藉由 GPC 測得之分子量 (測量方法 A3)： $M_n = 31,400\text{g/mol}$ ； $M_w = 961,000\text{g/mol}$ 。K 值：49.4。

【0099】聚丙烯酸酯壓敏黏著劑 3(PA3)：

在傳統用於自由基聚合之 100L 玻璃反應器中加入 4.0kg 的丙烯酸、12.0kg 的 BA、24.0kg 的 PHA 及 26.7kg 的丙酮/石油醚 60/95(1:1)。於攪拌下通入氮氣 45 分鐘後，將反應器加熱至 58℃ 並加入 30g 的 AIBN。接下來，將外部加熱浴加熱至 75℃，並在此外部溫度下持續進行反應。在 1h 的反應時間後再加入 30g 的 AIBN。4h 及 8h 後分別以 10.0kg 的丙酮/石油醚 60/95(1:1) 混合液稀釋。為了減少殘餘起始劑，8h 後及 10h 後分別加入 90g 的 Perkadox[®]16。在 24h 的反應時間後中止反應，並冷卻至室溫。接下來將該聚丙烯酸酯與交聯劑 Uvacure[®]1500 混合，以丙酮稀釋至 30% 之固形物含量。藉由 GPC 測得之分子量 (測量方法 A3)： $M_n = 24,500\text{g/mol}$ ； $M_w = 871,000\text{g/mol}$ 。K 值：48.2。

【0100】聚丙烯酸酯壓敏黏著劑 4(PA4)：

在傳統用於自由基聚合之 100L 玻璃反應器中加入 3.2kg 的丙烯酸、8.0kg 的 BA、28.8kg 的 IDA 及 26.7kg 的丙酮/異丙醇 (94:6)。於攪拌下通入氮氣 45 分鐘後，將反應器加熱至 58℃ 並加入 30g 的 Vazo[®]67。接下來，將外部加熱浴加熱至 75℃，並在此外部溫度下持續進行反應。在 1h 的反應時間後再加入 30g 的 Vazo[®]67。4h 及 8h 後分別以 10.0kg 的丙酮/異丙醇 (94:6) 混合液稀釋。為了減少殘餘

起始劑，8h後及10h後分別加入90g的Perkadox[®]16。在24h的反應時間後中止反應，並冷卻至室溫。接下來將該聚丙烯酸酯與交聯劑Uvacure[®]1500混合，以丙酮稀釋至30%之固形物含量。藉由GPC測得之分子量(測量方法A3)： $M_n = 35,000\text{g/mol}$ ； $M_w = 1,020,000\text{g/mol}$ 。K值：52.9。

【0101】比較例聚丙烯酸酯壓敏黏著劑5(PA5，單體EHA，具異氰酸酯指數1與 $T_g > -60^\circ\text{C}$)：

在傳統用於自由基聚合之100L玻璃反應器中加入4.0kg的丙烯酸、12.0kg的BA、24.0kg的EHA及26.7kg的丙酮/石油醚60/95(1:1)。於攪拌下通入氮氣45分鐘後，將反應器加熱至 58°C 並加入30g的AIBN。接下來，將外部加熱浴加熱至 75°C ，並在此外部溫度下持續進行反應。在1h的反應時間後再加入30g的AIBN。4h及8h後分別以10.0kg的丙酮/石油醚60/95(1:1)混合液稀釋。為了減少殘餘起始劑，8h後及10h後分別加入90g的Perkadox[®]16。在24h的反應時間後中止反應，並冷卻至室溫。接下來將該聚丙烯酸酯與交聯劑Uvacure[®]1500混合，以丙酮稀釋至30%之固形物含量。藉由GPC測得之分子量(測量方法A3)： $M_n = 26,800\text{g/mol}$ ； $M_w = 809,000\text{g/mol}$ 。K值：46.3。

【0102】比較例聚丙烯酸酯壓敏黏著劑6(PA6，單體PHA與IBOA(環狀單體))：

在傳統用於自由基聚合之100L玻璃反應器中加入2.4kg的丙烯酸、12.0kg的丙烯酸異苄酯(IBOA)、25.6kg的PHA及26.7kg的丙酮/石油醚60/95(1:1)。於攪拌下通

入氮氣 45 分鐘後，將反應器加熱至 58°C 並加入 30g 的 AIBN。接下來，將外部加熱浴加熱至 75°C，並在此外部溫度下持續進行反應。在 1h 的反應時間後再加入 30g 的 AIBN。4h 及 8h 後分別以 10.0kg 的丙酮/石油醚 60/95(1:1) 混合液稀釋。為了減少殘餘起始劑，8h 後及 10h 後分別加入 90g 的過氧二碳酸雙(4-三級丁基環己酯)。在 24h 的反應時間後中止反應，並冷卻至室溫。接下來將該聚丙烯酸酯與交聯劑 Uvacure[®]1500 混合，以丙酮稀釋至 30% 之固形物含量。藉由 GPC 測得之分子量(測量方法 A3)： $M_n = 24,800\text{g/mol}$ ； $M_w = 980,000\text{g/mol}$ 。K 值：50.1。

【0103】比較例聚丙烯酸酯壓敏黏著劑 7(PA7，單體 iC17A，具異氰酸酯指數 3.1 且 $T_g < -60^\circ\text{C}$)：

在傳統用於自由基聚合之 100L 玻璃反應器中加入 11.0kg 的丙烯酸、27.0kg 的 BA、62.0kg 的丙烯酸十七酯(iC17A)及 72.4kg 的丙酮/異丙醇(94:6)。於攪拌下通入氮氣 45 分鐘後，將反應器加熱至 58°C 並加入 50g 的 Vazo[®]67。接下來，將外部加熱浴加熱至 75°C，並在此外部溫度下持續進行反應。在 1h 的反應時間後再加入 50g 的 Vazo[®]67。在 3h 後以 20kg 丙酮/異丙醇混合液(94:6)稀釋，在 6h 後以 10.0kg 丙酮/異丙醇混合液(94:6)稀釋。為了減少殘餘起始劑，5.5h 及 7h 後分別加入 0.15kg 的 Perkadox[®]16。在 24h 的反應時間後中止反應，並冷卻至室溫。接下來將該聚丙烯酸酯與交聯劑 Uvacure[®]1500 混合，以丙酮稀釋至 30% 之固形物含量。藉由 GPC 測得之分子量(測量方法 A3)： $M_n = 27,000\text{g/mol}$ ； $M_w =$

990,000g/mol。K值：50.1。

【0104】壓敏黏著劑PA1~PA7依照表1還在溶液中與苯乙烯嵌段共聚物和脛增黏樹脂混合，並接著塗布在矽化離型膜(50 μ m聚酯)或23 μ m厚的經蝕刻PET膜上並乾燥。塗布量為50g/m²(塗布速度2.5m/min，乾燥通道15m，溫度區1：40 $^{\circ}$ C，區2：70 $^{\circ}$ C，區3：95 $^{\circ}$ C，區4：105 $^{\circ}$ C)。

為了測量依據本發明之摻合壓敏黏著劑實施例B1~B8以及比較例VB9~VB14的黏著性質，先進行沒有聚丙烯酸酯發泡載體之測量。依據表1中的結果可知，實施例B1~B8相較於非依據本發明之摻合壓敏黏著劑調配物對如PE等非極性基底具有較佳的黏著力以及較高的熱剪切強度；除此之外顯示差不多的性質。純丙烯酸酯實施例VB14在黏著力上對PE有明顯損失。

II用於聚丙烯酸酯發泡體VT以及壓敏膠帶實施例MT1至MT15的起始聚合物之製造

【0105】基礎聚合物P

在傳統用於自由基聚合之反應器中加入30kg的EHA、67kg的BA、3kg的丙烯酸及66kg的丙酮/異丙醇(96：4)。於攪拌下通入氮氣45分鐘後，將反應器加熱至58 $^{\circ}$ C並加入50g的Vazo[®]67。接下來，將外部加熱浴加熱至75 $^{\circ}$ C，並在此外部溫度下持續進行反應。在1h後再加入50g的Vazo[®]67，並在4h後以20kg丙酮/異丙醇混合液(96：4)稀釋。5h後及7h後分別以150g的Perkadox[®]16再起始，並以23kg丙酮/異丙醇混合液(96：4)稀釋。在22h的反應時間後中止聚合，並冷卻至室溫。聚丙烯酸酯具有75.1之K值，50.2%之固形物含量，與平均分子量 $M_n = 91,900\text{g/mol}$ 及 $M_w = 1,480,000\text{g/mol}$ 。

【0106】表 1：實施例 B1 ~ B8 以及比較例 VB9 ~ VB15 - 黏性資料，以 0.2% 的 Uvacure 1500 交聯

實施例	PA	SBC	樹脂	黏著力 鋼材[N/cm]	黏著力 PE [N/cm]	SSZ, 10 N, 23°C [Min]	SSZ, 10 N, 70°C [Min]	MSW max [μm]	elast. 比率 [%]
B1	PA1 (60%)	Kraton D1118 (20%)	Dercolyte A115 (20%)	6.27	2.68	> 10,000	569 (K)	52	80
B2	PA1 (60%)	Kraton D1101 (20%)	Dercolyte A115 (20%)	5.97	2.8	> 10,000	1,920 (K)	38	63
B3	PA1 (62%)	Kraton D1118 (18%)	Dercolyte A115 (20%)	6.56	2.54	> 10,000	1,250 (K)	59	75
B4	PA2 (52.5%)	Kraton D1118 (22.5%)	Piccotac 1095 (25%)	7.25	2.23	> 10,000	1,860 (K)	89	75
B5	PA3 (80%)	Kraton D1101 (10%)	Piccotac 1095 (10%)	7.12	2.18	> 10,000	2,800 (K)	64	81
B6	PA3 (70%)	Kraton D1101 (20%)	Piccotac 1095 (10%)	5.82	2.36	> 10,000	4,500 (A)	88	75
B7	PA4 (70%)	Kraton D1101 (10%)	Dercolyte A115 (20%)	7.23	3.22	> 10,000	540 (K)	120	55
B8	PA4 (60%)	Kraton D1101 (20%)	Dercolyte A115 (20%)	6.99	3.12	> 10,000	1,820 (K)	56	74
VB9	PA5 (60%)	Kraton D1118 (20%)	Dercolyte A115 (20%)	6.85	0.91	> 10,000	400 (K)	66	66
VB10	PA5 (60%)	Kraton D1101 (20%)	Dercolyte A115 (20%)	4.78	0.98	> 10,000	20 (K)	51	65
VB11	PA5 (62%)	Kraton D1118 (18%)	Dercolyte A115 (20%)	6.97	0.85	> 10,000	560 (K)	58	79
VB12	PA6 (60%)	Kraton D1118 (20%)	Dercolyte A115 (20%)	6.56	0.99	> 10,000	1,100 (K)	39	75
VB13	PA7 (60%)	Kraton D1118 (20%)	Dercolyte A115 (20%)	2.36	0.15	2,500 (K)	< 10 (K)	166	67
VB14	PA2	-	-	5.80	1.00	> 10,000	2,200 (K)	470	95

黏著力 鋼材與 PE = 測量方法 H1, SSZ = 保持力 23 與 70°C = 測量方法 H2 (K = 膠合面失效), MSW = 微剪切測試 = 測量方法 H3, elast. 比率 = 彈性比率

【0107】方法1：熔體壓敏黏著劑之濃縮/製造：

藉由單螺桿擠出機(濃縮擠出機，Berstorff GmbH，德國)最大程度地將溶劑自基礎聚合物 P 移除(殘餘溶劑含量 ≤ 0.3 重量%)。基礎聚合物的濃縮之參數如下：
螺桿的轉速為 150U/min，馬達電流 15A，液態上實現 58.0kg/h 之流率。爲了濃縮，對三個不同的圓頂室施加真空。低壓都在 20mbar 與 300mbar 之間。濃縮的熱熔膠 P 之出口溫度在約 115°C。固形物含量在此濃縮後爲 99.8%。

【0108】方法2：依據本發明之膠帶之製造、與用於熱交聯的交聯劑-加速劑系統混合、及積層

發泡在對應於第 3 圖中的圖式之測試裝置進行。

基礎聚合物 P 係依照方法 1 於餵料擠出機 1 熔融，並作爲聚合物熔體透過可加熱的管道 11 輸送至 ENTEX 公司(Bochum)的行星式螺桿擠出機 2(PWE)。其係使用具四個可各自獨立加熱之模組 T1、T2、T3、T4 之 PWE。透過配料口 22 能添加額外的添加劑或填料，如色糊。在點 23 加入交聯劑。將所有組分混合成均勻的聚合物熔體。

【0109】藉由熔體泵 24a 與可加熱的管路 24b 將聚合物熔體轉移至雙螺桿擠出機 3(BERSTORFF 公司)(輸入位置 33)。在位置 34 加入加速劑組分。接下來將整個混合物在真空圓頂 V 中於 175mbar 的壓力下排除所有夾附氣體(排除氣體的標準參見上文)。在真空區後於螺桿上有一泡罩(blister)B，其能在接下來的區段 S 累積壓力。藉由適當控制擠出機速度及熔體泵 37a，在區段 S 於泡罩 B 與熔體泵

37a之間形成大於8bar的壓力，在進料位置35添加微氣球混合物(於一系列測試中依照指示微氣球嵌入分散助劑中)，並藉由混合元件均勻混入預混合物中。將產生的熔體混合物轉移至噴嘴5。

【0110】離開噴嘴5後，也就是壓力下降後，混入之微氣球膨脹，其中藉由壓力下降進行聚合物組成物之低剪切冷卻。其形成發泡的載體材料。此載體材料接下來於兩面積層下列的壓敏黏著劑，該等壓敏黏著劑都是在一離型材料上飼入，該離型材料在移除後能再重新使用(加工裱紙)。將如此得到的三層複合體以輥壓延機4成形為帶狀。

【0111】為了提升實施例B1~B8以及VB9~VB14的壓敏黏著劑對成形的聚丙烯酸酯發泡體VT之錨固，以電暈來預處理壓敏黏著劑及發泡體(丹麥VITAPHONE公司的電暈設備， $70\text{W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$)。電暈處理在三層複合體MT1~MT14製造後導致對聚丙烯酸酯發泡載體層的化學鍵結改善。

通過塗布裝置時的帶材速度為30m/min。

在離開輥隙後覆蓋一離型材料，並以剩下的第二離型材料捲取完成的三層產品。

【0112】表 2：聚丙烯酸酯發泡體 VT

實施例				VT
組分	基礎聚合物P			97.8
	Expancel 051 DU 40			1.5
	Polypox R16		[重量%]	0.139
	IPDA			0.144
	Reofos RDP			0.41
結構	厚度		[μm]	902
	密度		[kg/m^3]	749
黏著性質	保持力	RT 20 N	[min]	1874
		70°C 10 N		1282
		立即		24.5 A
	黏著力 鋼材	3天	[N/cm]	33.4 A
		14天		35.1 A

密度：測量方法 A4，黏著力：測量方法 H2，SSZ(保持力)：測量方法 M2

【0113】以下提出依據本發明之膠帶(其包含以 $50\text{g}/\text{m}^2$ 的兩側塗布量具有依據本發明之摻合壓敏黏著劑實施例 B1~B8 的聚丙烯酸酯發泡載體 VT)以及比較例(其包含同樣以 $50\text{g}/\text{m}^2$ 的兩側塗布量具有非依據本發明的壓敏黏著劑實施例 VB9~VB14 之聚丙烯酸酯發泡載體 VT)之結果。

【0114】表 3：總厚度 1000 μm 的含聚丙烯酸酯發泡載體 VT 之三層的壓敏膠帶 MT1 ~ MT14 之對鋼材與 PE 的黏著力以及抓附行爲

實施例	PSA	黏著力 鋼材 立即， [N/cm]		黏著力 鋼材 8 小時， [N/cm]	黏著力 鋼材 1 天， [N/cm]	黏著力 鋼材 3 天， [N/cm]	黏著力 PE 3 天， [N/cm]
		開放側	覆蓋側	開放側	開放側	開放側	開放側
MT1	B1	22.2	22.0	44 f.s.	48 f.s.	48 f.s.	10.1
MT2	B2	30.5	30.7	46 f.s.	51 f.s.	50 f.s.	10.3
MT3	B3	32.9	31.9	46 f.s.	50 f.s.	49 f.s.	11.8
MT4	B4	25.7	25.7	44 f.s.	48 f.s.	48 f.s.	12.1
MT5	B5	30.4	30.2	48 f.s.	47 f.s.	48 f.s.	11.6
MT6	B6	32.5	32.6	47 f.s.	50 f.s.	51 f.s.	11.2
MT7	B7	22.5	22.0	46 f.s.	47 f.s.	46 f.s.	12.5
MT8	B8	31.9	31.9	48 f.s.	49 f.s.	49 f.s.	12.6
MT9	VB9	21.8	21.7	35.6	44 f.s.	48 f.s.	9.8
MT10	VB10	29.7	29.5	34.7	48 f.s.	48 f.s.	7.5
MT11	V11	22.1	22.2	37.2	46 f.s.	47 f.s.	6.8
MT12	VB9	29.1	28.9	38.1	44 f.s.	44.f.s.	9.2
MT13	VB13	12.3	12.7	15.6	22.1	22.2	2.6
MT14	VB14	11.5	10.1	45 f.s.	45 f.s.	44 f.s.	12.6

PSA = (摻合)壓敏黏著劑調配物，黏著力鋼材=測量方法 M1(f.s. = foam split, 發泡體裂開)

【0115】比較例 MT9 ~ MT13 於表 3 中，相較於具依據本發明之摻合壓敏黏著劑調配物之實施例 MT1 ~ MT8，對 PE 顯示較低的黏著力以及對鋼材在差不多的立即黏著力下顯示較慢的抓附行爲。使用純丙烯酸酯壓敏黏著劑作為外層 (MT14) 造成明顯較低的立即黏著力值，但抓附行爲與摻合物的差不多。

【0116】表 4 中顯示保持力以及藉由剛體浸透測試所得到的負載下之潤濕或去潤濕結果。其顯示，除了比較例 MT13，內聚力在所有情形都差不多。在實施例 MT13 中使用具多分支的丙烯酸酯共聚單體 iC17 之聚丙烯酸酯 PA7，其通常在抗剪強度方面造成不良的結果。依據本發明之實施例 MT1～MT8 除了最低去潤濕性的情形以外，三天後全都顯示進一步提升的潤濕性。相對於此，所有沒有使用依據本發明之聚丙烯酸酯 PA5～PA7 的摻合壓敏黏著劑調配物顯示出明顯的去潤濕性。這也顯示於使用純丙烯酸酯之實施例 MT14。

【0117】表 4：總厚度 1000 μ m 的含聚丙烯酸酯發泡載體 VT 之三層的壓敏膠帶 MT1~MT14 之保持力以及剛體-剛體浸透測試

實施例	SSZ, 10 N, 23°C [Min]	SSZ, 10 N, 70°C [Min]	潤濕性 100 μ m, 4 kg, 1 天, [%]	潤濕性 100 μ m, 4 kg, 3 天, [%]	去潤濕性 100 μ m, 4 kg, 3 天~立即之差異 [%]
	開放側	開放側	開放側	開放側	開放側
MT1	> 10,000	4,500 (A)	90	90	0
MT2	> 10,000	4,200 (A)	85	91	6
MT3	> 10,000	5,500 (K)	82	82	0
MT4	> 10,000	3,900 (K)	86	88	2
MT5	> 10,000	4,110 (K)	91	93	2
MT6	> 10,000	5,300 (K)	85	92	7
MT7	> 10,000	5,090 (A)	88	89	1
MT9	> 10,000	4,750 (K)	87	86	-1
MT6	> 10,000	4,900 (A)	93	52	-41
MT7	> 10,000	4,200 (A)	89	61	-28
MT8	> 10,000	1,450 (K)	82	42	-40
MT9	> 10,000	3,500 (K)	92	63	-29
MT10	> 10,000	4,010 (A)	82	56	-26
MT11	> 10,000	2,800 (A)	81	54	-27
MT12	> 10,000	5,000 (K)	75	22	-53
MT13	4,200 (K)	200 (K)	85	12	-73
MT14	> 10,000	> 10,000	82	72	-15

SSZ(保持力)：測量方法 M2(A = 膠合面失效，K = 膠合體失效)，剛體浸透測試：測量方法 M3

【符號說明】

【0118】

第 1 圖、第 2a 圖、第 2b 圖

1	聚碳酸酯板
2	測試試樣
3	聚碳酸酯板/基材
4	台階
5	指定間距
6	空穴

第 3 圖

1	餵料擠出機
2	行星式螺桿擠出機
3	雙螺桿擠出機
4	輥壓延機
5	噴嘴
11	可加熱的管道
22	配料口
23	點
24a、37a	熔體泵
33	輸入位置
34	位置
35	進料位置
B	泡罩
S	區段
T1 ~ T4	可各自獨立加熱之模組
V	真空圓頂

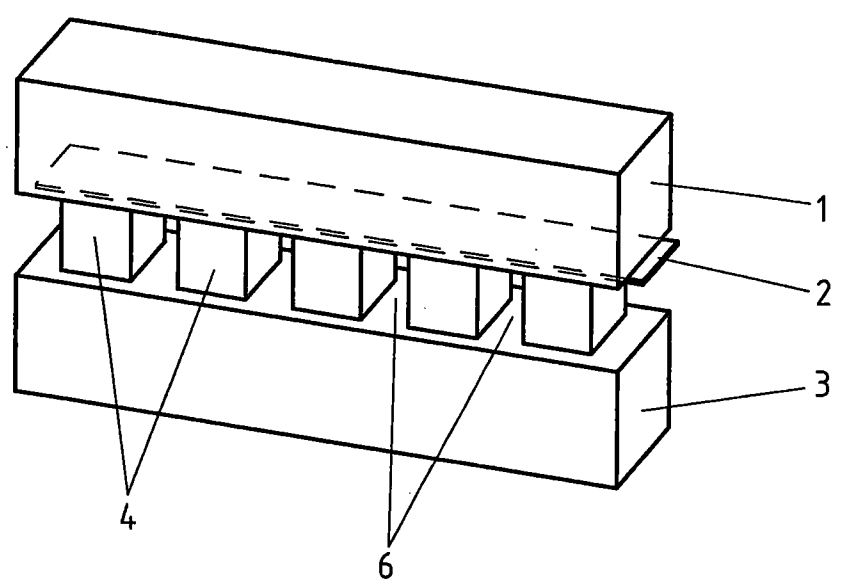
申請專利範圍

1. 一種壓敏黏著劑，其包含
 - a) 基於壓敏黏著劑的總重量，至少50重量%的至少一種聚合物A，其單體基質包括下列單體：
 - a1) 至少一種(甲基)丙烯酸酯，其均聚物具有最高-60°C之玻璃轉移溫度，其醇組分係基於具有異氰酸酯指數(iso index)為1之分支的一級醇；
 - a2) 至少一種(甲基)丙烯酸酯，其醇組分係基於線形C₁-C₁₈醇類；
 - a3) 丙烯酸；
 - b) 基於壓敏黏著劑的總重量，至少5重量%的至少一種合成橡膠；與
 - c) 基於壓敏黏著劑的總重量，至少10重量%的至少一種增強黏著力之樹脂。
2. 如請求項1之壓敏黏著劑，其中壓敏黏著劑係藉由至少一種環氧環己基衍生物熱交聯過。
3. 如上述請求項中任一項之壓敏黏著劑，其中壓敏黏著劑包含至少一種聚(甲基)丙烯酸酯相與至少一種合成橡膠相。
4. 如請求項3之壓敏黏著劑，其中該合成橡膠相分散存在於聚(甲基)丙烯酸酯相中。
5. 如上述請求項中任一項之壓敏黏著劑，其中該至少一種增強黏著力之樹脂為烴樹脂。
6. 如上述請求項中任一項之壓敏黏著劑，其中該至少一種增強黏著力之樹脂係與壓敏黏著劑的任一聚(甲基)

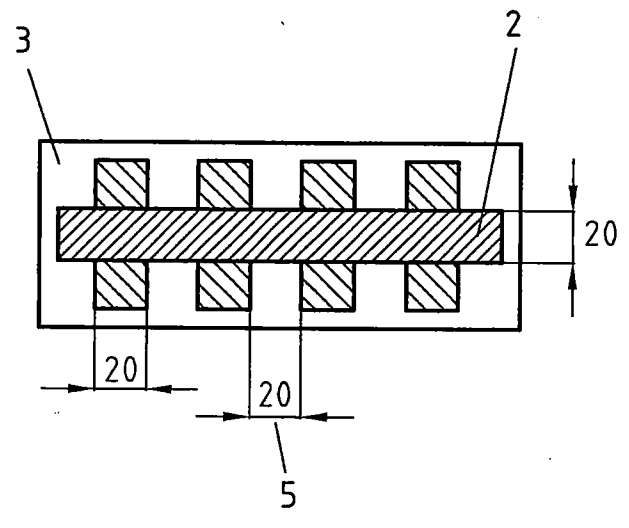
丙烯酸酯相都不相容。

7. 一種膠帶，其包含發泡載體與如上述請求項中任一項之壓敏黏著劑。
8. 如請求項7之膠帶，其中發泡載體具有複合微球聚合物泡材。
9. 如請求項8之膠帶，其中基於發泡體的總重量，複合微球聚合物泡材包含至少50重量%的一種以上聚(甲基)丙烯酸酯。
10. 如請求項7至9中任一項之膠帶，其中壓敏黏著劑積層在發泡載體的至少一側上。
11. 如請求項7至10中任一項之膠帶，其中基於發泡體的總重量，發泡載體包含至少50重量%的至少一種聚(甲基丙烯酸酯)B，其能源自於下列單體成分：
 - b1) 65至97重量%的丙烯酸乙基己酯及/或丙烯酸丁酯，
 - b2) 0至30重量%的丙烯酸甲酯，
 - b3) 3至15重量%的丙烯酸。
12. 如請求項7至11中任一項之膠帶，其中發泡載體為經過熱交聯的。
13. 如請求項7至12中任一項之膠帶，其中在發泡載體的兩側上設置有如請求項1至6中任一項之壓敏黏著劑。

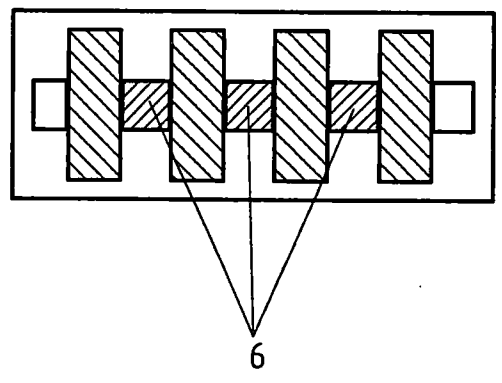
圖式



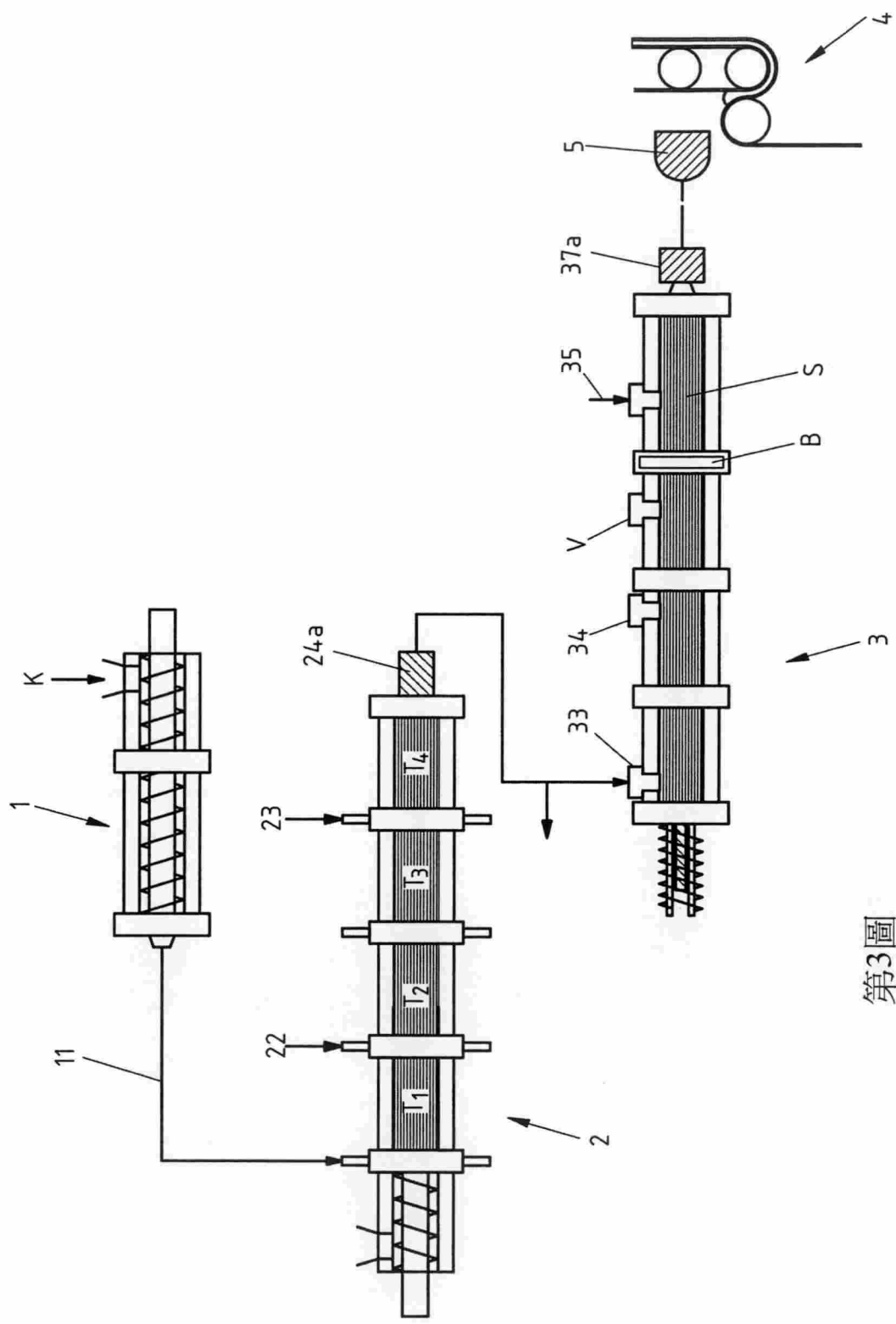
第1圖



第2a圖



第2b圖



第3圖