

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

公告本

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：97102291

※申請日期：97.1.22

※IPC 分類：C09J 7/2 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

附有乳劑聚合物膜之複合物

COMPOSITES WITH EMULSION POLYMER FILMS

C09J 15/60 (2006.01)

C08F 7/2 (2006.01)

C08F 21/60 (2006.01)

B32B 7/60 (2006.01)

二、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)(簽章) 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.

三、發明人：(共 3 人)

姓名：(中文/英文)

1. 伊法恩 洛夫 奎葛 / EVEN, RALPH CRAIG

2. 薩達瑞 塞克哈 / SUNDARAM, SEKHAR

3. 史隆 羅柏特 皮考特 / SLONE, ROBERT VICTOR

國籍：(中文/英文) 1. 至 3. 美國/U. S. A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國 2007 年 5 月 11 日 60/928,936 （主張優先權）

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於由基材及改良之水不溶性 (water-insoluble) 乳膠聚合物的水性分散液所形成的複合物。本發明進一步關於發泡聚合物基材與乳劑聚合物的複合物。本發明進一步關於塑化聚合物基材及乳劑聚合物的複合物。

【先前技術】

隨著老化，維持壓感黏著劑 (PSA) 在有挑戰性的基材 (如：發泡基材或塑化基材) 上的性能為許多黏著應用的需求。例如，隨著時間，絕緣發泡體及減震發泡體可因處於高溫或濕度而導致失去黏著性能。歷史上，溶劑型式之黏著劑對此類需求的應用較佳。然而，基於環境上的考量卻偏向排除使用溶劑。基於此點再加上乳劑型 PSA 可獲得較高的塗覆速度，因此偏向以乳劑型 PSA 代替溶劑型式的 PSA 的使用。

典型地，隨著時間，PSA 呈現剝離強度或抗剪強度或二者之降低。抗剪強度係關於黏著劑如何回應某物從側面拉扯黏著劑導致的側壓力。此特徵直接地影響黏著劑可承載多重。剝離強度係關於黏著劑與所給定的表面所形成的聯結有多強，或換言之，黏著劑被從所給定的表面剝離之抗性如何。

U.S. 專利第 6,262,144 號揭露藉由二階段製程及組成物所形成的水不溶性乳膠聚合物的水性分散液，其可用於

作為 PSA。雖然 U.S. 專利第 6,262,144 號企圖解決與內聚力/附著力平衡有關的問題，但其未談論該發明複合物之形成或老化時之性能的議題。

【發明內容】

本發明係提供由聚合物發泡體基材或塑化聚合性基材與乳膠聚合物乳劑所形成的複合物，此處，該乳劑係藉由多階段聚合製程形成。本發明之複合物在老化時呈現絕佳的 PSA 特性保持。

如本文所用，其後接有另一個術語如：丙烯酸酯之術語「(甲基)」的使用，係指丙烯酸酯類及甲基丙烯酸酯類二者。例如，術語「(甲基)丙烯酸酯」指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯；術語「(甲基)丙烯酸系」指丙烯酸系或甲基丙烯酸系；術語「(甲基)丙烯腈」指丙烯腈或甲基丙烯腈；以及術語「(甲基)丙烯醯胺」指丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺。

本文所用之「玻璃轉移溫度」或「 T_g 」指在玻璃狀聚合物將經歷聚合物鏈之鏈段運動時的溫度或以上的溫度。聚合物的玻璃轉移溫度可藉由如下之福克斯(Fox)方程式 [Bulletin of the American Physical Society, 1, 3, p.123 (1956)] 估計。

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g(1)}} + \frac{w_2}{T_{g(2)}}$$

關於共聚物， w_1 及 w_2 指二種共聚單體的重量分率，以及 $T_{g(1)}$ 及 $T_{g(2)}$ 指二種對應均聚物的玻璃轉移溫度(以凱氏(Kevin)溫度表示)。關於含有 3 或更多單體的聚合物，加

入額外術語($w_n/Tg_{(n)}$)。聚合物相的 Tg 亦可藉由使用均聚物玻璃轉移溫度的適當值(可於, 例如, *Polymer Handbook*, edited by J. Brandrup and E. H. Immergut, Interscience Publishers [date]中尋求)計算。使用 Fox 方程式計算本文所報告之 Tg 的值。當計算具有多樣重量平均粒徑分佈的水性聚合物分散液之總 Tg 時, 應用分散液各部分之計算所得 Tg 。尤其是, 使用 Fox 方程式, 根據分散液中所有單體來計算聚合物分散液的總 Tg 。

如本文所用, 「低水中溶解度」之定義為在 25°C 去離子 H_2O 中具有小於約 6% 的溶解度。

於本發明之一具體實施例中, 提供複合物件, 其係包括聚合物發泡體以及由乳膠聚合物乳劑所形成的膜, 其中, 該乳膠聚合物乳劑藉由下列製程而製備, 包括: (a) 藉由乳化聚合來製備至少一種烯系不飽和單體的第一階段聚合物, 其中, 該第一階段聚合物具有小於 -20°C 之 Tg ; (b) 於該第一階段聚合物中分散包括至少一種具有至少二個 α 、 β -烯系不飽和位置的單體之額外烯系不飽和單體, 藉此, 該額外單體膨潤該第一階段聚合物; 以及 (c) 聚合在該經單體-膨潤的第一階段聚合物中之該額外單體。該發泡體可包括聚氯乙烯樹脂及至少一種塑化劑。

在本發明另一具體實施例中, 提供複合物件, 其係包括包含至少一種塑化劑的聚氯乙烯基材, 以及由乳膠聚合物乳劑形成的膜, 其中, 該乳膠聚合物乳劑藉由下列製程而製備, 包括: (a) 藉由乳化聚合來製備至少一種烯系不飽

和單體的第一階段聚合物，其中，該第一階段聚合物具有小於 -20°C 之 T_g ；(b)於該第一階段聚合物中分散包括至少一種具有至少二個 α 、 β -烯系不飽和位置的單體之額外烯系不飽和單體，藉此，該額外單體膨潤該第一階段聚合物；以及(c)聚合在該經單體-膨潤的第一階段聚合物中之該額外單體。

存在於基材中的塑化劑可為聚合性或單體性塑化劑。乳膠聚合物乳劑可包括膠黏劑(tackifier)。

【實施方式】

於本領域中已廣知藉由乳化聚合來製備水不溶性乳膠聚合物的水性分散液。乳化聚合的實施於 D.C. Blackley, *Emulsion Polymerization*(Wiley, 1975)中詳細討論。可使用習知乳化聚合技術來製備本發明之水不溶性乳膠聚合物的第一階段。乳化聚合的實施亦於 H. Warson, *The Applications of Synthetic Resin Emulsion*, Chapter 2(Ernest Benn Ltd., London 1972)中討論。

因此，可以陰離子、陽離子或非離子性分散劑來乳化單體，例如使用以總單體重量為基準計，約 0.25 至 5 重量%的分散劑。亦可使用陰離子及非離子性乳化劑的組合。可使用高分子量聚合物如：羥乙基纖維素、甲基纖維素及聚乙醇醇作為乳化安定劑及保護膠體，可作為聚電解質，如聚丙烯酸。酸性單體，特別是低分子量的酸性單體，如：丙烯酸及甲基丙烯酸，為水溶性，因此可作為幫助乳化所使用的其他單體之分散劑。

適合的陽離子分散劑包含氯化月桂基-吡啶鎰 (pyridinium)、乙酸十六基二甲胺及烷基二甲基苄基氯化鎰 (alkyldimethylbenzylammonium chloride)，其中該烷基具有 8 至 18 個碳原子。

適合的陰離子分散劑包含，例如，高碳數脂肪醇硫酸鹽如：月桂基硫酸鈉等；烷基芳基磺酸鹽如：異丙基苯磺酸鈉或異丙基苯磺酸鉀，或異丙基萘磺酸鈉或異丙基萘磺酸鉀等；鹼金屬高碳數烷基磺琥珀酸鹽如：辛基磺琥珀酸鈉、N-甲基-N-軟脂醯基牛磺酸鈉、油基異羥乙磺酸鈉 (sodium oleyl isothionate) 等；以及烷基芳基聚乙氧基乙醇硫酸鹼金屬鹽或烷基芳基聚乙氧基乙醇磺酸鹼金屬鹽如：具有 1 至 5 個氧伸乙基單元的第三辛基苯氧基聚乙氧基乙基硫酸鈉等。

適合的非離子性分散劑包含具有約 7 至 18 個碳原子及約 6 至約 60 個氧伸乙基單元的烷基之烷基苯氧基聚乙氧基乙醇如：庚基苯氧基聚乙氧基乙醇、甲基辛基苯氧基聚乙氧基乙醇等；亞甲基-連結烷基酚的聚乙氧基乙醇衍生物；含硫劑，如彼等藉由將約 6 至約 60 莫耳的環氧乙烷與壬基硫醇、十二基硫醇等或與烷基硫基酚(其中，烷基具有 6 至 16 個碳原子)縮合而製得者；長鏈羧酸類(如：月桂酸、肉豆蔻酸、軟脂酸、油酸等)的環氧乙烷衍生物，或如在松油中發現之每分子含有 6 至 60 個氧基伸乙基單元的酸類的混合物的環氧乙烷衍生物；長鏈醇類(如：辛醇、癸醇、月桂醇或十六醇)的類似環氧乙烷縮合物，具有疏水性烴鏈的醚

化或酯化多羥基化合物(如含有 6 至 60 個氧伸乙基單元之山梨醇酐單硬脂酸酯)；亦有，含有 6 至 60 個氧伸乙基單元之長鏈或支鏈胺(如：十二烷基胺、十六烷基胺及十八烷基胺)的環氧乙烷縮合物；環氧乙烷鏈段(section)與一個或多個疏水性環氧丙烷鏈段之嵌段共聚物。可採用烷基苯磺酸酯及乙氧基化烷基酚的混合物。

自由基類型的聚合起始劑如過硫酸銨或過硫酸鉀可被單獨使用或作為氧化還原系統(亦包含還原成分如偏二亞硫酸鉀、硫代硫酸鈉或次硫酸甲醛鈉)的氧化成分使用。還原成分常稱作為加速劑。以欲共聚合的單體重量為基準，起始劑與加速劑(通常稱作催化劑、催化劑系統或氧化還原系統)，可各自以約 0.01%或更少至 3%的比例使用。氧化還原催化系統的例子包含氫過氧化第三丁基(t-butyl hydroperoxide)/次硫酸甲醛鈉/Fe(II)，以及過硫酸銨/亞硫酸氫鈉/低亞硫酸鈉/Fe(II)。聚合溫度可如習知的為室溫至 90°C 或更高，且可針對所利用的催化系統而最佳化。乳化聚合可播粒種(seeded)或未播粒種。播粒種聚合傾向比起未播粒種之聚合能產生具有較為一致之物理特性的乳膠聚合物之水性分散液。

在聚合混合物中有時需要包含硫醇、多硫醇及多鹵素化合物的鏈轉移劑來減輕聚合物分子量。可使用的鏈轉移劑例子包含長鏈烷基硫醇如：三級十二烷基硫醇，醇類如：異丙醇、異丁醇、月桂醇、或第三辛醇，四氯化碳、四氯乙烯及三氯溴乙烷。以用來形成第一階段聚合物之單體混

合物的重量為基準，一般可使用 0.05 至 0.5 重量%或 0.05 至 0.25 重量%。

聚合製程可為熱型(thermal type)或氧化還原型；換言之，可單獨藉由起始劑物種的熱解離作用而生成自由基，或可使用氧化還原系統。含有全部或某些部分欲聚合單體之單體乳劑可使用單體、水及乳化劑製備。於水中含有催化劑的催化劑溶液可分開製備。單體乳劑及催化劑溶液可在乳化聚合流程的期間共同饋入至聚合容器中。反應容器本身一開始可含有水。反應容器亦可額外地含有粒種乳劑，且可進一步額外地含有最初填入的聚合催化劑。反應容器在乳化聚合期間的溫度可藉由冷卻以移除由聚合反應所生成的熱或藉由加熱反應容器而予以控制。可同時將幾種單體乳劑共同饋入至反應容器。當共同饋入多樣單體乳劑時，其可為不同單體組合物。在乳化聚合製程期間，可改變共同饋入之不同單體乳劑的順序及比例。添加單體乳劑或乳劑已完成之後，聚合反應混合物可經驅逐(chase)以將未反應單體及未反應聚合催化劑物種的濃度降到最低。反應容器內容物的 pH 值亦可在乳化聚合製程的流程期間予以改變。可利用熱聚合製程或氧化還原聚合製程二者。

用於製備第一階段聚合物的單體可為彼等習知用於合成樹脂乳劑技術領域中的任一種。較佳地為以丙烯酸系單體用於製備欲用在黏著塗覆組成物的乳膠聚合物。丙烯酸系單體的例子包含丙烯酸及甲基丙烯酸的(C₁-C₂₄)烷酯。可用於形成第一階段聚合物(用於本發明)的丙烯酸及甲基丙

烯酸的酯類的(C_1 - C_{24})烷基的例子包含：甲基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、異戊基、第三戊基、己基、環己基、2-乙基己基、辛基、癸基、月桂基、肉豆蔻基、十六烷基、十八烷基等。特定例子包括：甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯或丙烯酸正丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸異癸酯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸第二丁酯及甲基丙烯酸第三丁酯。較佳地為使用丙烯酸及甲基丙烯酸的(C_1 - C_{12})烷酯來製備本乳膠聚合物。選擇單體組成物以產生第一階段聚合物，該第一階段聚合物具有隨機共聚物的玻璃轉移溫度(T_g)為小於 -20°C ；較佳為 -30°C 、 -40°C 。

在一具體實施例中，本發明之第一階段聚合物包括占總組成物至少 40 重量%的至少一種單體(具有小於 -40°C 之均聚物 T_g)，以及 10 至 50%的至少一種軟式親水性非離子性單體。如本文所用，「軟式」單體指具有小於 30°C 之 T_g 的單體，較佳為小於 10°C 。軟式親水性單體具有小於約 30°C 之均聚物 T_g 且在 25°C 下之水中溶解度為約 2%或更高(較佳為丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯、乙酸乙烯酯)。

以較小比例(即小於總單體組成物的 5 重量%)作為丙烯酸系單體的共聚單體以製備本發明第一階段聚合物的其他單烯系不飽和可聚合單體包括偏鹵乙烯、鹵乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、乙烯酯(如：甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯及丙酸乙烯酯)及乙烯與此類乙烯酯的混合物、醇醚的丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯(如：甲基丙烯酸二乙二醇單乙基醚酯或

甲基丙烯酸二乙二醇單丁基醚酯)、 β -丙烯醯氧基丙酸的(C₁-C₁₀)烷酯及丙烯酸之高碳數寡聚合物、苯乙烯及烷基經取代苯乙烯及乙烯基芳香族物包括 α -甲基苯乙烯、乙烯及其他烷基烯烴(如：丙烯、丁烯、戊烯等)的混合物，乙烯基醚如：甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、乙烯基 2-甲氧基乙基醚、乙烯基 2-氯乙基醚等。丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基-己酯、丙烯酸異辛酯為用於第一階段聚合物之特佳的單體。在一些較佳的具體實施例中，第一階段聚合物包括 0.25 至 5% 的至少一種非離子性單烯系不飽和單體(具有大於 50 °C 之均聚物 T_g)如：甲基丙烯酸甲酯單體或苯乙烯單體或其他苯乙烯系單體。

用於製備本發明第一階段聚合物的額外單烯系不飽和可聚合共聚單體包括羥基官能性乙烯基單體如：甲基丙烯酸 2-羥乙酯、丙烯酸 2-羥乙酯、甲基丙烯酸 3-羥丙酯、丙烯酸丁二醇酯、丙烯酸 3-氯-2-羥丙酯、丙烯酸 2-羥丙酯及甲基丙烯酸 2-羥丙酯。有用的單體之另外的例子包括不飽和脂肪族二羧酸類的部分酯類，且特別是此類酸類的烷基半酯類(alkyl half ester)。此等部分酯類的例子為伊康酸、反丁烯二酸及順丁烯二酸的烷基半酯類，其中，該烷基具有 1 至 6 個碳原子。此化合物群組的代表性成員包括酸性伊康酸甲酯、酸性伊康酸丁酯、酸性反丁烯二酸乙酯、酸性反丁烯二酸丁酯及酸性順丁烯二酸甲酯。可使用較少量的其他共聚單體如：黏著促進共聚單體。這些單體可與丙烯酸系單體共聚合以產生第一階段聚合物。

可與丙烯酸系單體及其他單體共聚合以形成本發明之第一階段聚合物的 α 、 β -烯系不飽和羧酸類的例子包含丙烯酸、甲基丙烯酸、 β -丙烯醯氧基丙酸及丙烯酸的高碳數寡聚合物及其混合物、乙基丙烯酸(ethacrylic acid)、伊康酸、烏頭酸、巴豆酸、檸康酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、 α -氯丙烯酸、桂皮酸、甲反丁烯二酸及其混合物。較佳為丙烯酸及甲基丙烯酸，且甲基丙烯酸為特佳。較佳地，以第一階段聚合物單體組成物的單體總重量為基準， α 、 β -烯系不飽和羧酸之含量為包括自上限值 10、5 或 3.5 重量%至下限值 0.1、0.25 或 0.5 重量%的範圍。

除了單烯系不飽和單體，可使用小比例之具有至少二個 α 、 β -烯系不飽和位置的 α 、 β -烯系不飽和單體(即，二或多烯系不飽和單體)作為共聚單體以製備第一階段聚合物。然而，沒有必要利用任何多烯系不飽和單體。

在添加額外的 α 、 β -烯系不飽和單體之前，可立即製備起始乳膠聚合物。或者，第一階段聚合物本身可為商業上可獲得之乳劑，其為從添加額外的單體中某個時間實質移出而製備。

在一些較佳的具體實施例中，在可聚合界面活性劑存在下，可形成第一階段聚合物。適合的烯系不飽和界面活性劑單體包括，但不限於例如，鹽類或四階段氮(quaternary nitrogen)化合物，其包括至少一種酸，其中，該酸為磺酸、羧酸或磷酸或其混合物；以及至少一個含氮鹼，其中，該含氮鹼具有至少一個氮原子及至少一個烯系不飽和部分。

其他適合的例子述於美國專利公開案第 2003/0149119 號。

其他適合的可聚合界面活性劑單體包括壬基苯氧基丙烯基聚乙氧基化硫酸酯(例如 Daiichi Corp 的 Hitenol™)；烷基丙烯基磺基丁二酸鈉(例如 Henkel Crop 的 Trem™ LF-40)；二-(三環(5.2.1.0 2, 6)十-3-烯(8 或 9)氧基乙基磺琥珀酸銨(ammonium di-(tricyclo (5.2.1.0 2,6) dec-3-en-(8 or 9))oxyethyl sulfosuccinate)；及二-(三環(5. 2.1.0 2,6)十-3-烯(8 或 9)磺琥珀酸銨。此外，可單獨使用不飽和 C₆ 至 C₃₀ 有機酸類的銨鹽及金屬鹽或與上述界面活性劑組合。這些酸類的例子包括： α 甲基桂皮酸、 α 苯基桂皮酸、油酸、亞麻油酸(如述於美國專利案第 5,362,832 號)、蓖麻油酸、松油松香酸及脂肪酸的不飽和片段、不對稱松香酸、大豆油脂肪酸、橄欖油脂肪酸、向日葵油脂肪酸、亞麻仁油脂肪酸、紅花子油脂肪酸、山梨醇酐單油酸酯、松脂酸、聚(氧基伸乙基)山梨糖醇倍半油酸酯(sorbitol sesquioleate)及 Empol™ 1010 Dimer Acid。額外適合的可聚合界面活性劑單體亦包括例如：順丁烯二酸酯衍生物(於美國專利案第 4,246,387 號所述)及烷基酚乙氧化物(alkyl phenol ethoxylate)的丙烯基衍生物(於日本專利 62-227435 所述)。以單體總重為基準，使用的界面活性劑量典型為 0.1 至 6 重量%。

再者，以第一階段聚合物重量為基準，為 2 至 50 wt%，較佳為 5 至 30 wt% 的具有少於約 35,000 之數目平均分子量及至少 40°C 之軟化點的低分子量聚合成分(如美國專利

案第 4,912,169 號所述)可混入作為獨立的分散液，或可在第一階段及/或第二階段聚合物存在下以獨立的聚合步驟形成。或者，在低分子量聚合成分存在下，可形成第一階段聚合物。

製備第一階段聚合物之後，及第二階段或隨後階段之前，可添加聚合抑制劑，或者，在製備本發明組成物的製程之第二階段或隨後階段可在無添加抑制劑下進行。在此製程的第二階段中，將包括具有至少二個 α 、 β -烯系不飽和位置的至少一種單體之額外 α 、 β -烯系不飽和單體(其中，該額外單體具有低水溶解度)分散於水不溶性乳膠聚合物之第一階段水性分散液中。具有至少二個 α 、 β -烯系不飽和位置之 α 、 β -烯系不飽和單體的例子包含二甲基丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸二乙二醇酯、二甲基丙烯酸三乙二醇酯、二甲基丙烯酸聚乙二醇酯、二甲基丙烯酸聚丙二醇酯、二甲基丙烯酸新戊二醇酯、二丙烯酸 1,3-丁二醇酯、二丙烯酸新戊二醇酯、三甲基丙烯酸三羥甲基乙酯、三丙烯酸二新戊四醇酯(dipentaerythritol triacrylate)、四丙烯酸二新戊四醇酯、五丙烯酸二新戊四醇酯、氯菌酸二甲代烯丙酯(dimethallyl chlorendate)、氯菌酸二烯丙酯、反丁烯二酸二烯丙酯、伊康酸二烯丙酯、鄰苯二甲酸二烯丙酯、間苯二甲酸二烯丙酯、異氰酸三烯丙酯、偏苯三甲酸三烯丙酯、二丙烯酸 1,6-己二醇酯、二甲基丙烯酸 1,3-丁二醇酯、三甲基丙烯酸三羥甲基丙酯、三丙烯酸三羥甲基丙酯、二丙烯酸三丙二醇酯、甲基丙烯酸二烯丙酯、及二

乙烯苯。

以第一階段聚合物的總重量為基準，額外 α 、 β -烯系不飽和單體之含量較佳為包含自上限值 10 或 7.5 重量%至下限值 0.25 或 0.5 重量%的範圍。所有單體含量範圍皆為包含上下限值且可組合。較佳地，具有至少二個 α 、 β -烯系不飽和位置的單體，係選自於下列所組成的群組：具有二個 α 、 β -烯系不飽和位置的單體，及具有三個 α 、 β -烯系不飽和位置的單體。亦較佳地，具有二個 α 、 β -烯系不飽和位置的單體係選自二丙烯酸酯及二甲基丙烯酸酯。亦較佳地，具有三個 α 、 β -烯系不飽和位置的單體係選自三丙烯酸酯及三甲基丙烯酸酯。在另一具體實施例中，較佳地，具有二個 α 、 β -烯系不飽和位置的單體係選自二乙烯苯及脂肪族共軛二烯類。於較佳的二丙烯酸酯及二甲基丙烯酸酯中，二甲基丙烯酸二乙二醇酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸 1,6-己二醇酯、二甲基丙烯酸 1,3-丁二醇酯及二丙烯酸三伸丙二醇酯為特佳。於較佳的三丙烯酸酯及三甲基丙烯酸酯中，三丙烯酸三羥甲基丙酯及三甲基丙烯酸三羥甲基丙酯為特佳。

作為具有至少二個 α 、 β -烯系不飽和位置的單體之其他單體包括至少一種選自二異氰酸酯及三異氰酸酯的化合物，以及至少一種選自丙烯酸羥基(C_1 - C_6)烷酯與甲基丙烯酸羥基(C_1 - C_6)烷酯的化合物之反應產物。這些反應產物的例子包括甲基丙烯酸 3-羥丙酯與雙異氰酸 2,4-甲苯酯的反應產物，以及丙烯酸 2-羥乙酯與二異氰酸六亞甲酯的反應

產物。同樣地，可利用至少一種選自二環氧及三環氧官能基化合物的化合物，與至少一種選自丙烯酸及甲基丙烯酸的化合物之反應產物。此外，可利用選自下列反應產物的單體，該反應產物為至少一種選自二(C₁-C₄)烷氧基化(C₂-C₈)烷二醇類、三(C₁-C₄)烷氧基化(C₄-C₁₂)烷三醇類及二(C₁-C₄)烷氧基化雙酚 A 的化合物，與至少一種選自丙烯酸及甲基丙烯酸的化合物之反應產物。亦可利用三羥甲基丙烷及 β -丙烯醯氧基丙酸的反應產物。

具有至少二個 α 、 β -烯系不飽和位置的 α 、 β -烯系不飽和單體可稱為「多官能性單體(MFM)」。除了可在製備本發明組成物製程的第二步驟期間將多官能性單體加至第一階段聚合物之外，亦可在此第二步驟中一起使用多官能性單體與單烯系不飽和單體。此可由製備單烯系不飽和單體及多官能性單體的混合物及添加此混合物至第一階段聚合物而完成。或者，可添加多官能性單體及單烯系不飽和單體。可利用的單烯系不飽和單體的例子包括丙烯酸的(C₁-C₁₂)烷酯、甲基丙烯酸的(C₁-C₁₂)烷酯及甲基丙烯酸異苄酯。

應選擇使用的額外單體，而使該額外單體包括相當比例之具有低水中溶解度的單體。具低水中溶解度的單體將優先分散於水性分散液的疏水相，即，分散於水不溶性乳膠聚合物中，其中，其可接著進行聚合。因此，期望利用具有低水中溶解度的單體作為額外單體。可包括低量(少於約 5 重量%)的水溶性單體如，烯系不飽和羧酸類如：甲基

丙烯酸或丙烯酸於額外單體中。具有低水中溶解度的多官能性單體的例子包括三甲基丙烯酸三羥甲基丙酯(在 25°C 的水溶解度： $< 0.01 \text{ g}/100 \text{ g H}_2\text{O}=0.01 \text{ wt.}\%$)、二甲基丙烯酸 1,3-丁二醇酯($< 0.01 \text{ wt.}\%$)、二甲基丙烯酸 1,4-丁二醇酯(0.07 wt.%)、二丙烯酸 1,6-己二醇酯(0.05 wt.%)、三丙烯酸三羥甲基丙酯(0.17 wt.%)、二甲基丙烯酸乙二醇酯(0.28 wt.%)及二甲基丙烯酸二乙二醇酯(0.33wt.%)。

在一些較佳的具體實施例中，將具有大於 50°C 之均聚物 Tg 的非離子性單體(如：甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯或其他苯乙烯系單體)或具有小於 30°C 之均聚物 Tg 及在 25°C 之水溶解度為，2%或更高之軟式親水性單體(如：丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯、乙酸乙烯酯)加至第二階段聚合物或隨後階段之聚合物。如本文所用，軟式親水性單體具有小於 30°C 之均聚物 Tg 及在 25°C 之水溶解度為，2%或更高。丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯及乙酸乙烯酯為軟式親水性單體的例子。

此外，聚合物可含有額外的塑化劑、膠黏劑、交聯劑、多價金屬離子鹽、消泡劑、增稠劑、流變修飾劑(rheology modifier)、顏料及潤濕劑。

本發明特定的膠黏劑包含高軟化點膠黏劑。典型地，以聚合物的總重量為基準，其存在量係為於 50 及 25 wt.% 之上限值至 0.5 至 1 wt.% 之下限值的範圍。所有存在量範圍皆包含上、下限值且可組合使用。如本文所用，高軟化點膠黏劑定義為具有軟化點 100°C 或更高的膠黏劑。典型

地，這些化合物係呈水性分散液添加。

在額外烯系不飽和單體加至第一階段聚合物之後，允許足夠時間使得額外單體膨潤乳膠粒子。可選擇使用的額外單體包括僅具有低水溶解度的那些單體。低水溶解度指為在周遭溫度下，在水中的溶解度低於約 2 g/100 g 水(2 wt.%)。較佳地，允許額外單體膨潤第一階段聚合物，直到單體所膨潤之第一階段聚合物已實質上經膨潤至與該額外的 α 、 β -烯系不飽和單體呈平衡。在膨潤製程期間，可攪拌水性分散液。

在第一階段聚合物已實質上經膨潤至呈平衡之後，在經單體膨潤之起始乳膠聚合物中聚合該額外單體。可藉由習知的自由基產生起始劑系統來起始第二階段聚合或隨後階段之聚合。較佳地，該起始係藉由氧化還原起始的方式實施。

例如，乳化聚合製程可為熱型或氧化還原型；即，可單獨藉由起始劑物種的熱解離產生自由基或可使用氧化還原系統。自由基物種的聚合起始劑，如過硫酸銨或過硫酸鉀，可單獨使用或作為氧化還原系統(亦包含還原成分如：如偏二亞硫酸鉀、硫代硫酸鈉或次硫酸甲醛鈉)的氧化成分。該還原成分通常稱為加速劑。以欲聚合的單體重量為基準，起始劑及加速劑(通常稱作催化劑、催化劑系統或氧化還原系統)可各自以約 0.01 % (或更少)至 3 % 的比例使用。氧化還原催化劑系統的例子包括氫過氧化第三丁基/次硫酸甲醛鈉/Fe(II)，以及過硫酸銨/亞硫酸氫鈉/低亞硫酸鈉

/Fe(II)。其他適合的起始劑包括偶氮基化合物。聚合溫度可為 10°C 至 90°C 或更高，以及可如習知的針對所利用的催化系統而最佳化。乳化聚合可播粒種(seeded)或未播粒種。

可將上述二階段或多階段乳膠聚合物乳劑 PSA 施用至聚合物發泡體基材或塑化聚氯乙烯基材以形成本發明複合物。製備這些複合物的方法為本領域中一般技藝人士所周知的。

形成本發明複合物的合適聚合物發泡體基材包括由聚氯乙烯(PVC)、聚乙酸乙烯、聚丙烯、聚胺甲酸酯、聚苯乙烯、丙烯酸酯共聚物、及乙烯的均聚物及共聚物(特別是低密度及非常低密度之聚乙烯(LDPE、LLDPE、VLDPE)、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物及其混合物所形成的發泡體。亦可使用由其他聚合物所形成的發泡體以形成本發明複合物。

可利用呈交聯型態或未交聯型態的發泡體材料。發泡體密度可為 20、25 至 150、250、400 kg/m³。所有密度範圍皆包含上、下限值且可組合使用。發泡體可具有閉孔式(closed-cell)、開孔式或混合孔式之結構。可能使用具完整體(integral)或不整體結構、帶表皮(skin)或不帶表皮的發泡體。根據本發明，亦可能利用二個或更多個發泡體材料的層疊體。該發泡體可為堅固、半堅固的或具可撓性。

所利用發泡體材料的厚度不受限。在一些具體實施例中，聚合物發泡體可具有之厚度為介於 175 μ m、250 μ m、350 μ m 至 3 mm、5 mm、10 mm 的範圍。在一些具體實施例中，該厚度可為於 0.25 mm 至 50 mm、100 mm 的

範圍。所有厚度範圍皆包含上、下限值且可組合使用。

在本發明一具體實施例中，該聚合物發泡體與硬脂酸酯或其他低分子量的擠製潤滑劑(extrusion lubricant)一起調配。這些添加劑可用於藉由擠壓製程所形成的發泡體，但對於用在此類複合物之先前技術的 PSA 性能可能有害。

在本發明之一具體實施例中，聚合物發泡體基材可包括聚合物及塑化劑。用於本發明複合物中特別有用的聚合物發泡體基材係由 PVC 及塑化劑所形成。

在本發明之一具體實施例中，聚合物基材可為密緻的、塑化的 PVC 膜。關於其中該基材包括塑化 PVC 的這些具體實施例，塑化劑可為聚合性或單體性的。

用於本發明複合物中適合的單體塑化劑包括鄰苯二甲酸酯、己二酸酯、偏苯三甲酸酯、癸二酸酯、苯甲酸酯、環氧化植物油、磺醯胺、有機磷酸酯及二醇類/聚醚類。上述類別的單體塑化劑之非限制性例子包括下列：鄰苯二甲酸酯：鄰苯二甲酸雙(2-乙基己基)酯(DEHP)；鄰苯二甲酸二異壬酯(DINP)；鄰苯二甲酸雙(正丁基)酯(DnBP、DBP)；鄰苯二甲酸丁基苄酯(BBzP)；鄰苯二甲酸二異癸酯(DIDP)；鄰苯二甲酸二正辛酯(DOP 或 DnOP)；鄰苯二甲酸二異辛酯(DIOP)；鄰苯二甲酸二乙酯(DEP)；鄰苯二甲酸二異丁酯(DIBP)；鄰苯二甲酸二正己酯；己二酸酯：己二酸雙(2-乙基己基)酯(DOA)；己二酸二甲酯(DMAD)；己二酸單甲酯(MMAD)；己二酸二辛酯(DOA)；偏苯三甲酸酯：偏苯三甲酸三甲酯(TMTM)；偏苯三甲酸三(2-乙基己

基)酯 (TEHTM-MG)；偏苯三甲酸三(正辛基、正癸基)酯 (ATM)；偏苯三甲酸三(庚基、壬基)酯 (LTM)；偏苯三甲酸正辛酯 (OTM)；順丁烯二酸酯：順丁烯二酸二丁酯 (DBM)；順丁烯二酸二異丁酯 (DIBM)；癸二酸酯：癸二酸二丁酯 (DBS)；磺醯胺：N-乙基甲苯磺醯胺 (o/p ETSA)、鄰位及對位異構物；N-(2-羥基丙基)苯磺醯胺 (HP BSA)；N-(正丁基)苯磺醯胺 (BBSA-NBBS)；有機磷酸酯：磷酸三甲苯酯 (TCP)；磷酸三丁酯 (TBP)；及二醇類/聚醚類：三乙二醇二己酸酯 (3G6、3GH)；四乙二醇二庚酸酯 (4G7)。亦可使用具有較佳生物可降解性及較少生化效應的塑化劑，包括但不限於乙醯化單甘油酯、檸檬酸酯及硝酸酯；如檸檬酸烷酯、檸檬酸三乙酯 (TEC)、乙醯檸檬酸三乙酯 (ATEC)、檸檬酸三丁酯 (TBC)、乙醯檸檬酸三丁酯 (ATBC)、檸檬酸三辛酯 (TOC)、乙醯檸檬酸三辛酯 (ATOC)、檸檬酸三己酯 (THC)、檸檬酸乙醯三己酯 (ATHC)、檸檬酸丁醯三己酯 (BTHC、鄰丁醯基檸檬酸三己酯)及檸檬酸三甲酯 (TMC)。

用於本發明複合物中適合的聚合塑化劑包括聚醚、腈橡膠及酮乙二酯聚合物。

當塑化 PVC 基材包括單體塑化劑時，本發明複合物及於其中所用的乳膠聚合物乳劑之有利的老化特性為特別顯而易知的。

存在於 PVC 中的塑化劑含量隨著所期望的 PVC 基材特性及其應用而異，其係為本領域中具通常知識者所熟知。於典型的應用中，以用於本發明複合物件的 PVC 調配

物的總重量為基準，塑化劑含量可包括 0 至 86 wt.% 的塑化劑。用於複合物的乳膠聚合物乳劑在當乳膠聚合物乳劑用於與可撓性 PVC 基材結合的情況下，為最有利的，典型地以 PVC 調配物的總重量為基準，包括 30 至 50 wt.% 的塑化劑。

PVC 基材可進一步包括熱及紫外光(UV)穩定劑、顏料、潤滑劑、殺蟲劑、抗氧化劑及填料。

實施例

比較例 1

步驟 1-第一聚合物之聚合

製備含有下列材料的單體乳劑：

去離子水(DI 水)	623.6 g(克)
丙烯酸丁酯	1768.9 g
甲基丙烯酸	36.1 g
Triton™ X-450 界面活性劑(70%)	25.8 g
十二烷基苯磺酸鈉(23%)	7.85 g

於氮氣環境下，將注入 841.5 g 去離子(DI)水的 5 公升之 4 頸圓底燒瓶(裝配有攪拌器、溫度計及回流冷凝器)加熱至 83 至 85°C。製備於 139.9 g DI 水中之 1.97 g 過硫酸鈉/H₂O 的催化劑共饋入溶液。

在 83 至 86°C，將下列材料注入至鍋(kettle)中：

Na ₂ CO ₃ /H ₂ O	1.23 g/12.3 g
Na ₂ S ₂ O ₈ /H ₂ O	5.9 g/24.6 g
100 nm 聚合物粒種乳劑(45 %)	103.5 g

粒種乳劑的清洗液 20.5 g

注入上列材料之後，立刻以經計算的速率將單體乳劑及共饋入催化劑溶液饋入而給予 180 分鐘的饋入。如需要，藉由冷卻將溫度維持在 80 至 82°C。

於接近單體乳劑及催化劑溶液饋入的尾聲時，製備下列溶液：

中和劑 4.1 g 水性 NH_3 /12.3 g H_2O

驅逐劑(Chaser)A FeSO_4 (0.15 % 溶液) 5.47 g

驅逐劑 B 氫過氧化第三丁基(70 %) 0.41 g

DI H_2O 12.3 g

驅逐劑 C 次硫酸甲醛鈉 0.41 g

DI H_2O 24.6 g

當單體乳劑與催化劑溶液饋入完成時，在加入中和劑之前將溫度保持在 80 至 82°C 10 分鐘。之後將反應冷卻至 60°C，此時加入驅逐劑 A、B 及 C。反應產物在此溫度保持 15 分鐘、冷卻至室溫且通過 100 網(0.149 mm 篩孔)篩過濾。

實施例 1

步驟 1-第一聚合物之聚合

製備含有下列材料的單體乳劑：

DI 水 623.6 g

丙烯酸丁基酯 1768.9 g

甲基丙烯酸 36.1 g

TritonTM X-450 界面活性劑(70%) 25.8 g

十二烷基苯磺酸鈉(23%) 7.85 g

於氮氣環境下，將注入 841.5 g 去離子(DI)水的 5 公升 4 頸圓底燒瓶(裝配有攪拌器、溫度計及回流冷凝器)加熱至 83 至 85°C。製備於 139.9 g DI 水中之 1.97 g 過硫酸鈉/H₂O 的催化劑共饋入溶液。

在 83 至 86°C，將下列材料注入至鍋(kettle)中：

Na₂CO₃/H₂O 1.23 g/12.3 g

Na₂S₂O₈/H₂O 5.9 g/24.6 g

100 nm 聚合物粒種乳劑(45 %) 103.5 g

粒種乳劑的清洗液 20.5 g

注入上列材料之後，立刻以經計算的速率將單體乳劑及共饋入催化劑溶液饋入而給予 180 分鐘的饋入。如需要，藉由冷卻將溫度維持在 80 至 82°C。

於接近單體乳劑及催化劑溶液饋入的尾聲時，製備下列溶液：

中和劑 4.1 g 水性 NH₃/12.3 g H₂O

驅逐劑(Chaser)A FeSO₄(0.15 %溶液) 5.47 g

驅逐劑 B 氫過氧化第三丁基(70 %) 0.41 g

DI H₂O 12.3 g

驅逐劑 C 次硫酸甲醛鈉 0.41 g

DI H₂O 24.6 g

當單體乳劑與催化劑溶液饋入完成時，在加入中和劑之前將溫度保持在 80 至 82°C 10 分鐘。之後將反應冷卻至 60°C，此時加入驅逐劑 A、B 及 C。反應在此溫度保持 15

分鐘、攪拌冷卻至室溫且使之靜置一夜。

步驟 2-添加及聚合額外單體

反應係於氮氣下攪拌、加溫至 25°C。在氮氣下，於 5 分鐘期間添加 95 g 的二甲基丙烯酸 1,3-丁二醇酯，且攪拌 30 分鐘。將於 17.4 克 DI 水中之 1.33 g 70 % 水性氫過氧化第三丁基添加至反應器中，接著立刻加入 152 g 的 3 % 硫酸氧釩溶液。觀察到放熱，且攪拌並保持反應 60 分鐘。

冷卻反應產物且通過 100 網(0.149 mm 篩孔)篩過濾。

比較例 2

根據比較例 1 的程序製備比較例 2，除了以 451.25 g 的丙烯酸乙酯取代 451.25 g 的丙烯酸丁酯。

實施例 2

根據實施例 1 的程序製備實施例 2，除了以 451.25 g 的丙烯酸乙酯取代 451.25 g 的丙烯酸丁酯。

比較例 3

根據比較例 1 的程序製備比較例 3，除了以 216.6 g 的丙烯酸乙酯取代 216.6 g 的丙烯酸丁酯。

實施例 3

根據實施例 1 的程序製備實施例 3，除了以 216.6 g 的丙烯酸乙酯取代 216.6 g 的丙烯酸丁酯。

比較例 4

根據比較例 1 的程序製備比較例 4，除了以 722 g 的丙烯酸乙酯取代 722 g 的丙烯酸丁酯。

實施例 4

根據實施例 1 的程序製備實施例 4，除了以 722 g 的丙烯酸乙酯取代 722 g 的丙烯酸丁酯。

膠黏實施例

根據表 1，乳劑聚合物與水性分散液膠黏劑 A(ADT-A) 及水性分散液膠黏劑 B(ADT-B) 結合。ADT-A 具有 100°C 之軟化點，而 ADT-B 具有 125°C 之軟化點。

表 1		
比較例 1A	100 g 的比較例 1	25 g ADT-A
比較例 1B	100 g 的比較例 1	10 g ADT-B
實施例 1A	100 g 的實施例 1	25 g ADT-A
實施例 1B	100 g 的實施例 1	10 g ADT-B
比較例 2A	100 g 的比較例 2	25 g ADT-A
比較例 2B	100 g 的比較例 2	10 g ADT-B
實施例 2A	100 g 的實施例 2	25 g ADT-A
實施例 2B	100 g 的實施例 2	10 g ADT-B
比較例 3A	100 g 的比較例 3	25 g ADT-A
比較例 3B	100 g 的比較例 3	10 g ADT-B
實施例 3A	100 g 的實施例 3	25 g ADT-A
實施例 3B	100 g 的實施例 3	10 g ADT-B
比較例 4A	100 g 的比較例 4	25 g ADT-A
比較例 4B	100 g 的比較例 4	10 g ADT-B
實施例 4A	100 g 的實施例 4	25 g ADT-A
實施例 4B	100 g 的實施例 4	10 g ADT-B

包括 PVC 發泡體的複合物件之形成

使用 #72 Meyer Rod 將各個膠黏及未膠黏乳劑塗覆於 1 cm 厚的可撓性、塑化 PVC 發泡體。使經塗覆發泡體在周遭溫度下乾燥 20 分鐘，之後在 70°C 下 3 分鐘，之後在 100°C 下 3 分鐘。在 23°C 及 50 % 相對濕度下將乾燥的複合

物件適應一夜。

複合物件的老化特徵之測試

對每個發泡複合物，進行 4 個測試組，藉由將複合物件的 2.54 cm 寬 x 30.5 cm 長之長條的塗覆側施用於不鏽鋼板，且以 5 kg 的滾筒(roller)於其上通過 4 次。其中兩組在 70°C 烤箱 7 天，進行老化，之後使之在 23°C 及 50 %相對濕度下平衡一夜。在這段時間，將兩個控制組儲存在 23°C 及 50%相對濕度下。之後，在剝離力測試器(peel force tester)中，以 30.5 cm/分鐘的速度及與板表面呈 180°的角度自鋼板剝離發泡複合物。紀錄剝離力與失效模式。失效模式可為：黏著性(adhesive)－黏著層自鋼板剝離；內聚性(cohesive)－黏著劑遺留殘質在發泡體及鋼板兩者上；背襯黏著失效(Adhesive Failure from Backing; AFB)－黏著劑仍在鋼板上；部分發泡體撕裂(Partial Foam Tear)－發泡體撕裂遺留一些發泡體在板上；或完全發泡體撕裂(Total Foam Tear)－發泡體撕裂遺留一層發泡體在整個黏著表面上。期望為具較高的剝離力。最期望的為部分發泡體撕裂或完全發泡體撕裂。

所有實施例表現的比其比較例對應物(counterpart)好，顯示了較高的剝離力或較期望的失效模式。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

五、中文發明摘要：

本發明係關於包括基材及多階段乳膠聚合物乳劑膜的複合物。

六、英文發明摘要：

This invention relates to composites comprising a substrate and a multi-stage latex polymer emulsion film.

七、指定代表圖：本案無圖式

(一)本案指定代表圖為：第()圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

本案無代表化學式

101年8月29日修正替換頁

十、申請專利範圍：

1. 一種附有自乳膠聚合物乳劑所形成之(甲基)丙烯酸系膜的複合物件，包括聚合物發泡體，其中，該(甲基)丙烯酸系膜係壓感黏著劑膜以及該乳膠聚合物乳劑係藉由下列製程而製備，包括：

(a)藉由乳化聚合來製備至少一種(甲基)丙烯酸系單體的第一階段聚合物，其中，該第一階段聚合物具有小於 -20°C 之 T_g ；

(b)於該第一階段聚合物中分散額外(甲基)丙烯酸系單體，該額外(甲基)丙烯酸系單體具有至少二個 α 、 β -烯系不飽和位置，藉此該額外(甲基)丙烯酸系單體膨潤該第一階段聚合物；以及

(c)聚合在該經單體-膨潤的第一階段聚合物中之該額外(甲基)丙烯酸系單體。

2. 如申請專利範圍第 1 項之複合物件，其中，該發泡體包括聚氯乙烯樹脂及至少一種塑化劑。
3. 如申請專利範圍第 2 項之複合物件，其中，該發泡體包括至少一種單體性塑化劑，該單體性塑化劑係選自由鄰苯二甲酸酯(phthalate)、己二酸酯、偏苯三甲酸酯、癸二酸酯、苯甲酸酯、環氧化植物油、磺醯胺、有機磷酸酯及二醇類/聚醚類所組成之群組。
4. 如申請專利範圍第 1 項之複合物件，其中，該乳膠聚合物乳劑進一步包括膠黏劑。
5. 如申請專利範圍第 1 項之複合物件，其中，該第一階段

101 年 8 月 29 日修正替換頁

聚合物包括：

- i) 至少 40% 具有小於 -40°C 之均聚物 T_g 的(甲基)丙烯酸系單體；以及
 - ii) 10% 至 50% 之具有小於 30°C 之均聚物 T_g 的軟式親水性非離子性(甲基)丙烯酸系單體。
6. 一種附有自乳膠聚合物乳劑所形成之(甲基)丙烯酸系膜的複合物件，包括包含至少一種塑化劑的聚氯乙烷基材，其中，該(甲基)丙烯酸系膜係壓感黏著劑膜以及該乳膠聚合物乳劑係藉由下列製程而製備，包括：
- (a) 藉由乳化聚合來製備至少一種(甲基)丙烯酸系單體的第一階段聚合物，其中，該第一階段聚合物具有小於 -20°C 之 T_g ；
 - (b) 於該第一階段聚合物中分散額外(甲基)丙烯酸系單體，該額外(甲基)丙烯酸系單體具有至少二個 α 、 β -烯系不飽和位置，藉此該額外(甲基)丙烯酸系單體膨潤該第一階段聚合物；以及
 - (c) 聚合在該經單體-膨潤的第一階段聚合物中之該額外(甲基)丙烯酸系單體。
7. 如申請專利範圍第 6 項之複合物件，其中，該基材包括至少一種單體性塑化劑，該單體性塑化劑係選自由鄰苯二甲酸酯、己二酸酯、偏苯三甲酸酯、癸二酸酯、苯甲酸酯、環氧化植物油、磺醯胺、有機磷酸酯及二醇類/聚醚類所組成之群組。
8. 如申請專利範圍第 6 項之複合物件，其中，該乳膠聚合

101年8月9日修正替換頁

第 97102291 號專利申請案
101 年 8 月 29 日修正替換頁

物乳劑進一步包括膠黏劑。

9. 如申請專利範圍第 6 項之複合物件，其中，該第一階段聚合物包括：

- i) 至少 40% 的具有小於 -40°C 之均聚物 T_g 的(甲基)丙烯酸系單體；以及
- ii) 10% 至 50% 的具有小於 30°C 之均聚物 T_g 的軟式親水性非離子性(甲基)丙烯酸系單體。