

公告本

申請日期	86 年 7 月 28 日
案 號	86110724
類 別	C09J 1/16

A4 469553
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	壓感黏合劑聚合物
	英 文	Pressure-sensitive adhesive polymers
二、發明 創作人	姓 名	(1) 笛德·凡郝依 Vanhoye, Didier (2) 丹尼斯·梅洛 Melot, Denis (3) 貞·雷貝司 Lebez, Jean
	國 籍	(1) 法國 (2) 法國 (3) 法國
	住、居所	(1) 法國布立爾佛特莫林路九號 9, rue du Moulin, 60600 Breuil le Vert, France (2) 法國柏內艾利森路十號 10 rue Alexandre, 27300 Bernay, France (3) 法國伊夫瑞克斯賈丁柯林住宅區賈丁疏爾大道 四十五號 45, boulevard Jardins de l'Eure, Residence Jardins de la Colline, 27000 Evreux, France
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 艾富艾杜成股份有限公司 Elf Atochem S.A.
	國 籍	(1) 法國
	住、居所 (事務所)	(1) 法國普克斯·密契勒特路四/八號 4/8 Cours Michelet, 92800 Puteaux, France
	代 表 人 姓 名	(1) 米歇爾·瑞尤 Rieux, Michel

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝 訂 線

460558

申請日期	86 年 7 月 28 日
案 號	86110724
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

新 型

一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明人 創作	姓 名	(4) 希芮爾·威格特 Wiegert, Cyril
	國 籍	(4) 法國
	住、居所	(4) 法國伯內李普立斯特表蒙特路十九號 19, rue Leprevost de Beaumont, 27300 Bernay, France
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 名 姓 名	

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

460558

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利, 申請日期: 案號: , 有 無主張優先權

法國 1996年 7月 31日 96 09663 無主張優先權

有關微生物已寄存於: , 寄存日期: , 寄存號碼:

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明有關壓感粘合劑聚合物，其顯示極佳之折衷粘合性/內聚性。

自1970年代起，水相之壓感粘合劑已有相當之進展，以取代溶劑型產物，係受新穎環境法規與溶劑價格上升所迫。

壓感粘合劑必須具有下列一般特性：

- 可在低溫下變形製得濕潤表面之中間物；
- 具有充分粘彈性使所施之力量移除後保持永久性位置。

此等粘合劑與該基板形成之能相當低，而且許多應用需要大於其粘合性(剝離，膠粘)之內聚度，使該表面之粘合失效。

壓感粘合劑充分濕潤表面之能力與其玻璃化溫度(T_g)以及其莫耳量有關。一般而言，存在轉移劑下共聚丙烯酸及/或乙烯基單體得到低於 -25°C ，甚至 -40°C 之 T_g ，使其具有所需之膠粘水準。

不過， T_g 與莫耳量對於其粘合力質之影響相反地亦對其內聚力有所影響。

為改善壓感粘合劑之內聚強度而且不損及其粘合力質，經常藉由使用多官能基單體使其極輕微交聯，如“Recent developments in acrylic polymers for latex adhesives” R APRA 1981, 18卷, No. 5, Abst. 7761431。

國際申請案 WO91/02759 亦已敘述結合螯合單體，以醋酸鋁形成壓感粘合劑之後，增加壓感粘合劑之內聚力。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

此外，經常後添加諸如 $(Zn(Ac)_2)$ 、 $Al(Ac)_3$ 添加劑以增加含羧酸官能基聚合物之內聚度。不過，使用高度羧基化乳膠存在其合成與應用之問題。事實上，以高於 6% 之聚合物重量比例共聚丙烯酸與甲基丙烯酸會產生不安定問題，並致使剝離強度下降。此外，此等酸類與其鹽類在 T_g 上之差異性大，使形成組合物之 T_g 對於 pH 變化相當敏感。

因此，研究良好的折衷粘合性/內聚性仍然是製備者第一要務。本文中，任何可改善壓感粘合劑內聚性，不會造成粘合力質下降，而且其成本可與本應用相符之解決方法可提供明顯之優點。

目前應用公司(The Applicant Company)已令人驚異地發現一種顯示高度內聚力之壓感粘合劑，其伴隨有良好之粘合剝離強度與膠粘性質，其係以該共聚物整體 T_g (低於或等於 $-25^\circ C$) 共聚少量含有脲基之(甲基)丙烯酸或乙烯基單體(該單體結構包含 $T_g \geq 0^\circ C$ 之單體)、低 T_g 單體、不飽和羧酸型單體、以及具有給定乙氧基化結構之(甲基)丙烯酸單體。

高度內聚強度係因導入具有脲基結構單體之故，而低折衷內聚/粘合性係改良該共聚物之 T_g 以及該單體組合物性質獲得。

雖然使用具有脲基之(甲基)丙烯酸或乙烯基單體已廣為人知可改善粘合性，更特別的是改善水性塗料之濕粘合性，並限制紡織品分散液中之甲醛釋出，不過相關著述中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

未曾發現使用此等單體提高壓感粘合劑內聚強度之文件。國際申請案 91/02759 中提及實施例 18 聚合物組合物中乙基咪唑酮甲基丙烯酸醯胺之用途，但是無法確定該單體之正面效果，該內聚力提高係因甲基丙烯酸乙醯乙醯氧基乙酯之故。

因此本發明之主題內容係藉由乳化聚合下列共計 100 重量%之單體混合物製得壓感粘合劑：

(A) 40 至 95 重量%(以 50 至 65 重量%為佳)之至少一種(甲基)丙烯酸或乙烯基單體，其可形成玻璃化溫度低於或等於 -40°C 之均聚物；

(B) 2 至 50 重量%(以 25 至 45 重量%為佳)之至少一種(甲基)丙烯酸或乙烯基單體，其可形成玻璃化溫度高於或等於 0°C 之均聚物；

(C) 0.5 至 6 重量%(以 1 至 3 重量%為佳)之至少一種羧酸(甲基)丙烯酸單體；

(D) 0 至 5 重量%(以 0 至 3 重量%為佳)之至少一種以 1 至 20 莫耳(以 1 至 5 莫耳為佳)之氧化乙烯乙氧基化之(甲基)丙烯酸單體；

(E) 0.05 至 1 重量%(以 0.1 至 0.5 重量%為佳)之至少一種含脲基(甲基)丙烯酸或乙烯基單體；以及

(F) 0 至 2 重量%之至少一種帶有磺酸酯官能基之丙烯酸或乙烯基單體，該聚合物之玻璃化溫度低於或等於 -25°C ，低於或等於 -40°C 為佳。

單體(A)所顯示之玻璃化溫度一般介於 -40°C 與 -80°C ；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(4)

；其係特別選自丙烯酸丁酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸異辛酯、丙烯酸 2-乙基己酯以維爾塞酸(versatate)2-乙基己酯。特佳之單體係丙烯酸 2-乙基己酯。

單體(B)所顯示之玻璃化溫度一般介於 10 °C 與 105 °C ；其係特別選自丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯以及酸酯乙烯酯。特佳之單體(B)係甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、酸酯乙烯酯及其混合物。

單體(C)係丙烯酸或甲基丙烯酸，以丙烯酸為佳。

非必要單體(D)之實例丙烯酸甲氧基乙酯、丙烯酸戊基二乙醇酯、以及甲基丙烯酸乙基三乙醇酯，以最後者為佳。該單體(D)可使迴線膠粘(loop tack)強度與剝離強度增加。

(甲基)丙烯酸乙基咪唑酮酯、(甲基)丙烯酸醯胺乙基咪唑酮酯以及 1-[2-[[2-羥基-3-(2-丙烯氧基)丙基]胺基]乙基]-2-咪唑酮係含有脲基單體(E)中之特佳者。其中，以(甲基)丙烯酸乙基咪唑酮酯最佳。

含有磺酸酯基之單體(F)中，特別可提出者係乙烯基磺酸鈉、丙烯酸醯胺甲基磺酸鈉以及烯丙基醚磺酸鈉。其中，以乙烯基磺酸鈉為佳。該單體(F)可改善壓感粘合劑聚合物用之分散液安定性，以及該基質濕潤性質。

本發明之聚合物係於熟悉本技藝者所知之條件下乳化聚合製備。因此該反應於存在有自由基引發劑且於惰性氣氛下進行為佳。使用之引發系統可能為自由基系統，諸如 $K_2S_2O_8$ 、 $(NH_4)_2S_2O_8/Na_2S_2O_5$ 、 Na_2SO_3 或熱系統，諸如

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(5)

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ，其用量相當於該單體總質量之 0.2 與 1.0 重量%，介於 0.25 與 0.5 重量%為佳。

本發明之乳化聚合作用以介於 65 與 85 °C 之溫度進行，其視使用之引發劑系統性質而定：以過氧二硫酸酯與偏雙亞硫酸酯為基底之自由基系統實例下為 60-74 °C，單獨以過氧二硫酸酯為基底之熱系統實例為 70-85 °C。

根據半連續型方法進行本發明分散液之製備為佳，使其可限制該組合物之漂移，該漂移係不同單體反應度差異之官能。因此通常在 3 小時 30 分鐘至 5 小時期間導入與部分水以及表面活性劑初步乳化形式之單體。雖然並非必要，不過亦可預形成 5 至 15% 該單體之晶種。本發明乳化聚合方法中所使用之乳化系統係選自具有適當親水/親油平衡之乳化劑。較佳系統係由陰離子表面活性劑，諸如月桂基硫酸鈉、特別以 20-25 莫耳之氧化乙烯乙氧基化之硫酸壬基酚酯、十二基苯磺酸酯及乙氧基化脂肪醇硫酸酯，與非離子表面活性劑諸如特別以 10-40 莫耳氧化乙烯乙氧基化之壬基酚類與乙氧基化脂肪醇類締合組成。

該乳化劑之總用量在相當於該單體 2 至 4 重量%範圍內，以 2.5PE 3.7 重量%為佳。使用自 25/75 至 60/40 之陰離子表面活性劑/非表面活性劑重量比例可獲得最佳結果，其視使用之單體性質而定。

欲充作本發明壓感粘合劑之聚合物散液以高固體含量合成為佳，在 50 至 65 重量%等級，使其塗覆時迅速乾燥。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

以

五、發明說明(6)

為獲得高於 60% 之固體含量，另外控制表面活性劑之添加順序，如此可得到適當顆粒大小分佈，以避免粘度過高。

為獲得更佳之基質塗覆性，添加少量適用增稠劑調整其流變性為佳：其用量通常小於相對於最終分散液之 0.2 重量%。雖非必要，不過亦可添加膠粘劑以改善對非極性質(諸如聚乙烯)之粘合性。

根據本發明方法製得之聚合物可製造具有高度內聚力並維持剝離強度與膠粘合值之壓感粘劑。因此可使用此等新穎粘劑代替高成本且對環境不利之溶劑相聚合物。

如前文已提及，共聚至少一種側脲基之單體(諸如甲基丙烯酸乙基咪唑酮)可大輻提高內聚強度。具有此等高極性脲基之單體可為極性締合之來源，諸如氫或偶極-偶極鍵，其有助於增加少許分子量，因此在該粘劑之粘彈性上扮演重要角色。

該連基單體之共聚作用可根據單一步驟之半連續方法，以及根據二步驟之半連續方法進行，其中該脲基單體在第二步驟中分散為佳，不過不排除在第一步驟中使用。

為維持必要剝離強度與膠粘性質以及良好之內聚力，使用適量轉移劑諸如烷基巯(第三-十二基巯、正-十二基巯)、巯基丙酸烷酯或硫代乙醇酸調整該聚合物之分子量。本發明之轉移劑用量可高達相對於該單體之 0.25 重量%，特別是介於該單體之 0.01 與 0.25 重量%，自 0.05 至 0.2 重量%為佳。亦可增加引發劑之用量以降低分子量。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

冰

五、發明說明(7)

亦已證明締合上述至少一種乙氧基化丙烯酸單體有助於保有除了具脲基單體所致之內聚力以外之良好剝離強度與膠粘性質。

本發明之粘合劑所具有之高度內聚強度使該粘合劑與用以增加低表面能基質粘合性之膠粘劑(諸如聚烯烴類)相容。

本發明之分散液可單獨使用以製備具有所需性質之壓感粘合劑，亦可在判斷為該應用最適調配條件下，與其它分散液混合。

因此，本發明亦有關於一種由(或包括)至少一種前文定義之聚合物分散液組成之粘合劑。例如，可提出一種由(1)至少一種前文定義之聚合物分散液與(2)至少一種前文定義之單體(A)、(B)、(C)以及非必要之(D)與(F)混合物乳化聚合製得之聚合物分散液混合物組成之粘合劑。

特別是可提及一種由上述(1)與(2)混合物組成之粘合劑，(1)表示為該混合物至少40重量%

藉由實施例與對照實例說明本發明。除非另有說明，否則此等實施例中所有“份數”以及所有百分比係以重量計。

實施例 1(對照實例)

在一個裝有中央機械性攪拌器與氮輸送器，以及載有冷凝器之3公升反應器中導入36.8份去礦質水、0.265份以10莫耳氧化乙烯聚氧乙烯化之壬基酚(以Synthopon®商

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

號

五、發明說明(8)

標銷售)，以及 0.09 份月桂基硫酸鈉(以 Texapon®商標銷售)。然後，循環氮氣除氣，並藉助水槽將內容物加熱至 70℃。其次，導入 0.35 份之偏雙亞硫酸鈉，然後添加具有下列組成之預乳化物：

丙烯酸 2-乙基己酯	56 份數
丙烯酸甲酯	41.5 份數
丙烯酸	2.5 份數
去礦質水	37.8 份數
正壬基巰	0.1 份數

以 10 莫耳氧化乙烯聚氧乙烯化之

壬基酚 (Synthopon®).....	2.39 份數
月桂基硫酸鈉 (Texapon®).....	0.81 份數

以及 0.35 份數過氧二硫酸銨在 6 份數去礦質水中之溶液，攪拌 3 小時 30 分鐘。該添加作用完成時，使該反應混合物保持 70℃ 1 小時 30 分鐘，然後冷卻至室溫。

製得之分散液具有下列特性：

— 於 29℃ 之布魯克菲爾德粘度	： 480 mPa
— 平均顆粒大小	： 214 nm
— 固體含量	： 55.2%

實施例 2(對照實例)

重複實施例 1 之程序，與一種具有下列組成之預乳化物併用：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

號

五、發明說明(9)

丙烯酸 2-乙基己酯	56 份數
丙烯酸甲酯	38.5 份數
丙烯酸	2.5 份數
去礦質水	37.8 份數
正壬基巯	0.1 份數
以 10 莫耳氧化乙烯聚氧乙烯化之	
壬基酚 (Synthopon®)	2.39 份數
月桂基硫酸鈉 (Texapon®)	0.81 份數
甲基丙烯酸乙基三乙二醇酯	3 份數

製得之分散液具有下列特性：

— 於 23 °C 之布魯克菲爾德粘度	: 930 mPa
— 平均顆粒大小	: 130 nm
— 固體含量	: 56.1%

實施例 3(對照實例)

複實施例 2 之程序，以 3 份丙烯酸甲氧基乙酯代替 3 份甲基丙烯酸乙基三乙二醇酯。

製得之分散液具有下列特性：

— 於 23 °C 之布魯克菲爾德粘度	: 620 mPa
— 平均顆粒大小	: 202 nm
— 固體含量	: 55.1%

實施例 4 至 6

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(10)

重複實施例 1 之程序，增加添加於該預乳化物組成之甲基丙烯酸乙基咪唑酮之用量。

製得分散液之數量與特性如下表 1 所示。

表 1

實施例	4	5	6
甲基丙烯酸乙基咪唑酮(份數)	0.2	0.5	1.0
於 23 °C 之布魯克菲爾德黏度(Mpa)	500	475	920
平均顆粒大小(nm)	227	231	165
固體含量(%)	55.6	54.8	54.2

實施例 7

重複實施例 4 之程序，以含有 20% 之甲基丙烯酸甲酯之配方(由 Elf Atochem 以“Norsorcryl®”商標銷售之配方)替代含有甲基丙烯酸乙基咪唑酮之配方。

製得之分散液具有下列特性：

- 於 23 °C 之布魯克菲爾德黏度 : 475 mPa
- 平均顆粒大小 : 200 nm
- 固體含量 : 55.7%

實施例 8

重複實施例 5 之程序，以甲基丙烯醯胺乙基咪唑酮代替甲基丙烯酸乙基咪唑酮。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(11)

製得之分散液具有下列特性：

- 於 23 °C 之布魯克菲爾德粘度 : 550 mPa
- 平均顆粒大小 : 195 nm
- 固體含量 : 56.0%

實施例 9 至 11

重複實施例 1 之程序，使用下表 2 所示之單體組合物。
製得之分散液特性亦如下表所示。

表 2

實施例	9	10	11
<u>單體組成(份數)</u>			
丙烯酸甲酯	40.4	40.4	33.6
丙烯酸 2-乙基己酯	53.8	53.8	60.6
丙烯酸	2.5	2.5	2.5
甲基丙烯酸三乙二	3	3	3
醇酯	0.3	0.3	0.3
甲基丙烯酸乙基咪	0.1	0.2	0.1
唑酮			
十二基甙			
23 °C 之布魯克菲爾	550	310	775
德粘度(mPa)			
平均顆粒大小(nm)	212	239	205
固體含量(%)	55.8	55.8	55.8

實施例 12

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(12)

測量根據實施例 1 至 11 所製得分散液之剝離強度、迴線膠粘強度以及潛變。結果如下表 3 所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(13)

表3

實施例	1(對照實施例)	2(對照實施例)	3(對照實施例)	4	5	6	7	8	9	10	11
根據FTM*之剝離強度(N/cm)	2.6	3.9	3.7	1.2	0.8	0.1	1.1	0.8	5.8	5.0	5.4
根據FTM9之剝離強度(N/cm)	3.0	3.5	3.7	1.0	0.6	0.8	1.0	0.5	3.8	3.0	3.0
根據FTM8之剝離強度(N/cm)	1364	968	724	16180	<60000	>45000	18000	>45000	36000	21250	>45000

*非奈特特(Tru)試驗方法：1995年10月

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

紙

五、發明說明(14)

實施例 13

重複實施例 1 之程序，與一種具有下列組成之預乳化物併用：

丙烯酸 2-乙基己酯	56 份數
醋酸乙烯基酯	18 份數
丙烯酸	5.3 份數
乙烯基磺酸鈉	1 份數
去礦質水	34.7 份數
由 Rhone-Poulenc 以 "Adex 26 S" 爲 商標銷售之陰離子表面活性劑	5.71 份數
由 Wicto 以 "Rewopal HV 25 爲 商標銷售，以 25 莫耳氧化乙烯 乙氧基化之壬基	2.50 份數

製得之分散液具有下列特性：

- 於 23 °C 之布魯克菲爾德粘度 : 1500 mPa
- 平均顆粒大小 : 208 nm
- 固體含量 : 56.1%

實施例 14

重複實施例 13 之步驟，以 1.5 份數之醋酸乙烯基酯代替 1.5 份數之包含 20% 在甲基丙烯酸甲酯中之甲基丙烯酸乙基咪唑酮酯調配物(由 Elf Atochem 以 "Norsocryl 100" 銷售之調配物)。

製得之分散液具有下列特性：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

誦

五、發明說明(15)

- 於 23 °C 之布魯克菲爾德粘度 : 1640 mPa
- 平均顆粒大小 : 205 nm
- 固體含量 : 55.7%

實施例 15

測量根據實施例 13 與 14 所製得分散液之剝離強度、迴線膠粘強度以及潛變。結果如下表 4 所示。

表 4

實施例	13(對照實例)	14
根據 FTM 之剝離強度 (N/cm)	2.5	2.7
根據 FTM9 之迴線膠粘強度 (N/cm)	3.3	4.7
根據 FTM8 之潛變 (分鐘)	3000	>30,000

實施例 16(對照實例)與 17

重複實施例 1 之程序，使用下表 5 所示之單體組合物。製得之分散液特性亦如下表所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(16)

表 5

實施例	16(對照實例)	17
<u>單體組成(份數)</u>		
丙烯酸 2-乙基己酯	93.5	95.0
丙烯酸	2.5	2.5
甲基丙烯酸甲酯	4.0	-
調配成在甲基丙烯酸甲酯中之 20% 甲基丙烯酸乙基咪唑酮酯(Norsocryl 100)	-	2.5
23 °C 之布魯克菲爾德粘度 (mPa)	1550	960
平均顆粒大小 (nm)	150	182
固體含量 (%)	54	55

實施例 18

測量根據實施例 16 與 17 所製得分散液之剝離強度、迴線膠粘強度以及潛變。結果如下表 6 所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(17)

表 6

實施例	16(對照實例)	17
根據 FTM 之剝離強度(N/cm)	3.0	1.5
根據 FTM9 之迴線膠粘強度(N/cm)	3.2	3.0
根據 FTM8 之潛變(分鐘)	73	>30,000

實施例 19(對照實例)與 20

重複實施例 1 之程序，使用下表 7 所示之單體組合物。
製得之分散液特性亦如下表所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(18)

表 7

實施例	19(對照實例)	20
<u>單體組成(份數)</u>		
丙烯酸 2-乙基己酯	97.5	92.5
丙烯酸	2.5	2.5
調配成在甲基丙烯酸甲酯中之 20% 甲基丙烯酸乙基咪唑酮酯(Norsocryl 100)	-	5
固體含量(%)	55	55
23 °C 之布魯克菲爾德粘度(mPa)	110	550
平均顆粒大小(nm)	100	100

實施例 21：應用評估根據實施例 19(對照實例)與實施例 20 之乳膠及此二種乳膠之混合物

以根據實施例 19(對照實例)與實施例 20 製得之乳膠及此二種乳膠之混合物進行測量潛變與粘合強度。結果如下表 8 所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(19)

表 8

實施例 20 之乳膠含量	根據 FTM8 之 潛變(分鐘)	即時膠粘粘合 能量(J/m ²)
0(對照實例 19)	70	320
25	400	300
30	1300	270
35	8800	250
40	>20000	220
50	>20000	163
75	>20000	130
100	>20000	110

*依下述方法測量

粘 合 能 量 之 測 量 使 該 粘 合 劑 可 根 據 迅 速 膠 粘 性 分 類，其顯示短時間與探針之弱應用(The measurement of the energy of adhesion, which allows the adhesives to be classified according to the instant tack which they exhibit during a short and weak application of a probe)，同時試驗粘 合 失 敗 之 表 面 性 質 與 粘 彈 性 性 質。參 考 附 圖 說 明 該 測 量 方 法：

- 一 圖 1 圖 示 此 等 測 量 之 方 法；以 及
- 一 圖 2 係 施 加 於 該 粘 合 劑 隨 著 時 間 改 變 之 應 力 圖。

每 種 欲 研 究 之 膜 (1) 塗 於 事 先 去 氣 之 鋁 板 (2)。此 等 經 塗 覆 之 鋁 板 在 固 定 環 境 濕 度 之 經 控 制 環 境 室 中 貯 存 至 乾 4

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (20)

8 小時。其次，將探針或衝床(punch)(3)以衝床在粘合劑上之接觸時間(t_c)、接觸力量(F)以及該衝床增加速度(v)之精確條件放置在粘合劑上。

以下列探測參數記錄施加於該粘合劑之應力(F)隨著時間的改變(參考圖 2)：

- I：施加應力期間
- II：鬆弛時間(粘合形成)
- III：牽引(粘合分離)

對照實例 19 之乳膠非常膠粘而且完全無內聚力。

此二種乳膠之混合物使其可達成大約實施例 20 乳膠 40% 之性能折衷，已知該迅速膠粘性在 $200\text{J}/\text{m}^2$ 以上被認定為符合需求。

圖式簡單說明

圖 1 圖示測量黏合能量之方法。

圖 2 係施加於黏合劑隨著時間改變之應力圖。

圖號說明

- | | |
|-------------------|----------|
| 1:黏合劑膜 | 2:去油脂鋁板 |
| 3:探針或衝床 | I:施加應力期間 |
| II:鬆弛時間 | III:牽引 |
| F, F_1, F_2 :應力 | t :時間 |
| W:計算之黏合能量 | |

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱: 壓感黏合劑聚合物)

本案壓感黏合劑聚合物係由下列共計 100 重量%單體之混合物乳化聚合製得:(A)40 至 95 重量%至少一種(甲基)丙烯酸或乙烯基單體,其可形成玻璃化溫度低於或等於 -40°C 之均聚物;(B)2 至 50 重量%至少一種(甲基)丙烯酸或乙烯基單體,其可形成玻璃化溫度高於或等於 0°C 之均聚物;(C)0.5 至 6 重量%之至少一種羧酸(甲基)丙烯酸單體;(D)0 至 5 重量%至少一種以 1 至 20 莫耳之氧化乙烯乙氧基化之(甲基)丙烯酸單體;(E)0.05 至 1 重量%之至少一種含脲基(甲基)丙烯酸或乙烯基單體;以及(F)0 至 2 重量%之至少一種帶有磺酸酯官能基之丙烯酸或乙烯基單體,該聚合物之玻璃化溫度低於或等於 -25°C 。

英文發明摘要(發明之名稱: PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE POLYMERS)

This pressure-sensitive adhesive polymer is obtained by emulsion polymerization of the mixture of the following monomers, for a total of 100 % by weight: (A) 40 to 95 % by weight of at least one (meth)acrylic or vinyl monomer capable of resulting in a homopolymer which has a glass transition temperature lower than or equal to -40°C ; (B) 2 to 50 % by weight of at least one (meth)acrylic or vinyl monomer capable of resulting in a homopolymer which has a glass transition temperature higher than or equal to 0°C ; (C) 0.5 to 6 % by weight of at least one carboxylic (meth)acrylic monomer; (D) 0 to 5 % by weight of at least one (meth)acrylic monomer ethoxylated with 1 to 20 moles of ethylene oxide; (E) 0.05 to 1 % by weight of at least one (meth)acrylic or vinyl monomer containing a ureido group; and (F) 0 to 2 % by weight of at least one acrylic or vinyl monomer carrying a sulphonate functional group, the said polymer having a glass transition temperature lower than or equal to -25°C .

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

附件 1(A):

第 86110724 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 90 年 8 月修正

1. 一種壓感黏合劑聚合物，其係經由含總計 100 重量% 之下列單體的混合物之乳化聚合反應而製得：

(A) 40 至 95 重量% 之至少一種 (甲基) 丙烯酸或乙烯基單體，其可形成玻璃轉化溫度低於或等於 -40°C 之均聚物，其中單體 (A) 係選自丙烯酸丁酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸異辛酯、丙烯 2-乙基己酯與維爾塞酸 2-乙基己酯；

(B) 2 至 50 重量% 之至少一種 (甲基) 丙烯酸或乙烯基單體，其可形成玻璃轉化溫度高於或等於 0°C 之均聚物，其中單體 (B) 係選自丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯與醋酸乙烯酯；

(C) 0.5 至 6 重量% 之至少一種羧酸 (甲基) 丙烯酸單體，而其係選自丙烯酸與甲基丙烯酸；

(D) 0 至 5 重量% 之至少一種經 1 至 20 莫耳氧化乙烯而乙氧基化之 (甲基) 丙烯酸單體，其中單體 (D) 係選自丙烯酸甲氧基乙酯、丙烯酸乙基二乙二醇酯與甲基丙烯酸乙基三乙二醇酯；

(E) 0.05 至 1 重量% 之至少一種含脲基之 (甲基) 丙烯酸酯乙烯基單體，其中單體 (E) 係選自 (甲基) 丙烯酸酯乙基咪唑烷酮、(甲基) 丙烯酸醯胺乙基咪唑烷

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

酮、及 1 - (2 - [(2 - 羥基 - 3 - (2 - 丙烯氧基) - 丙基] 胺基) 乙基) - 2 - 咪唑酮；以及

(F) 0 至 2 重量 % 之至少一種帶有磺酸酯官能基之丙烯酸或乙烯基單體，

該聚合物之玻璃轉化溫度低於或等於 -25°C 。

2 . 如申請專利範圍第 1 項之聚合物，其係經由乳化聚合下列成份而製得：

- 50 至 65 重量 % 之 (A) ；
- 25 至 45 重量 % 之 (B) ；
- 1 至 3 重量 % 之 (C) ；
- 0 至 3 重量 % 之 (D) ；
- 0 . 1 至 0 . 5 重量 % 之 (E) ；及
- 0 . 5 至 1 . 5 重量 % 之 (F) 。

3 . 如申請專利範圍第 1 或 2 項之聚合物，其玻璃轉化溫度低於等於 -40°C 。

4 . 如申請專利範圍第 1 或 2 項之聚合物，其係在存在有至少一種轉移劑的情況下經乳化聚合反應而製得，其中轉移劑的用量相對於單體為至多 0 . 25 重量 %。

5 . 如申請專利範圍第 4 項之聚合物，其中轉移劑的用量相對於單體為 0 . 01 至 0 . 25 重量 %。

6 . 如申請專利範圍第 5 項之聚合物，其中轉移劑的用量相對於單體為 0 . 02 至 0 . 2 重量 %。

7 . 如申請專利範圍第 4 項之聚合物，其中該轉移劑係選自烷醇、巯基丙烯酸烷酯和硫代乙醇酸。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

8. 如申請專利範圍第1或2項之聚合物，其係經由在存在有相對於單體為2至4重量%之至少一種乳化劑的情況下乳化聚合單體混合物而製得，其中該乳化劑係選自陰離子表面活性劑和非離子性表面活性劑。

9. 如申請專利範圍第8項之聚合物，其中該乳化劑的用量相對於單體為2.5至3.7重量%。

10. 如申請專利範圍第8項之聚合物，其中陰離子表面活性劑/非離子性表面活性劑的重量比為25/75至60/40。

11. 如申請專利範圍第8項之聚合物，其中陰離子表面活性劑係選自月桂基磺酸鈉、乙氧基化的壬基酚硫酸鹽、十二烷基苯磺酸鹽和乙氧基化的脂肪醇硫酸鹽。

12. 如申請專利範圍第11項之聚合物，其中該乙氧基化的壬基酚硫酸鹽為經20-25莫耳氧化乙烯而乙氧基化之壬基酚硫酸鹽。

13. 如申請專利範圍第8項之聚合物，其中非離子性表面活性劑係選自乙氧基化的壬基酚和乙氧基化的脂肪醇。

14. 如申請專利範圍第13項之聚合物，其中乙氧基化的壬基酚為經10-40莫耳氧化乙烯而乙氧基化之壬基酚。

15. 一種黏合劑，其由至少一種如申請專利範圍第1項之聚合物的分散液所組成，或是含有至少一種該聚合物的分散液。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

16. 如申請專利範圍第15項之黏合劑，其係由含至少一種如申請專利範圍第1項之聚合物的分散液與至少一種由如申請專利範圍第1項定義之單體（A）、（B）、（C）、及選擇性的（D）與（F）之混合物經乳化聚合反應所製得之聚合物的分散液之混合物所組成。

17. 如申請專利範圍第16項之黏合劑，其中如申請專利範圍第1項之聚合物的分散液的量佔該混合物之至少40重量%。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

圖 1

826412

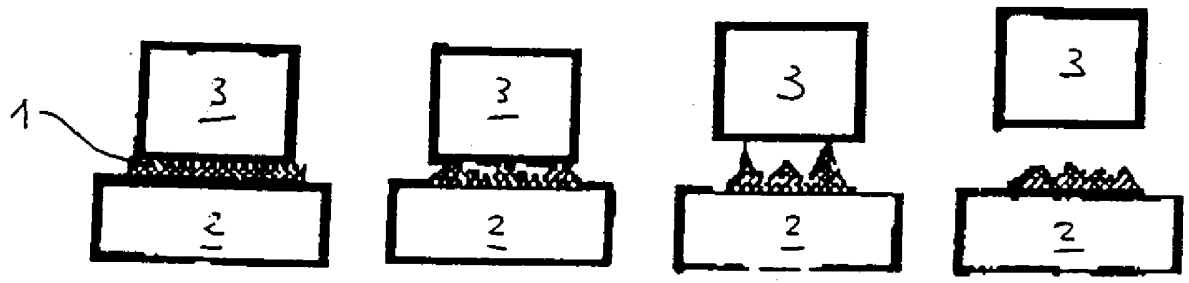
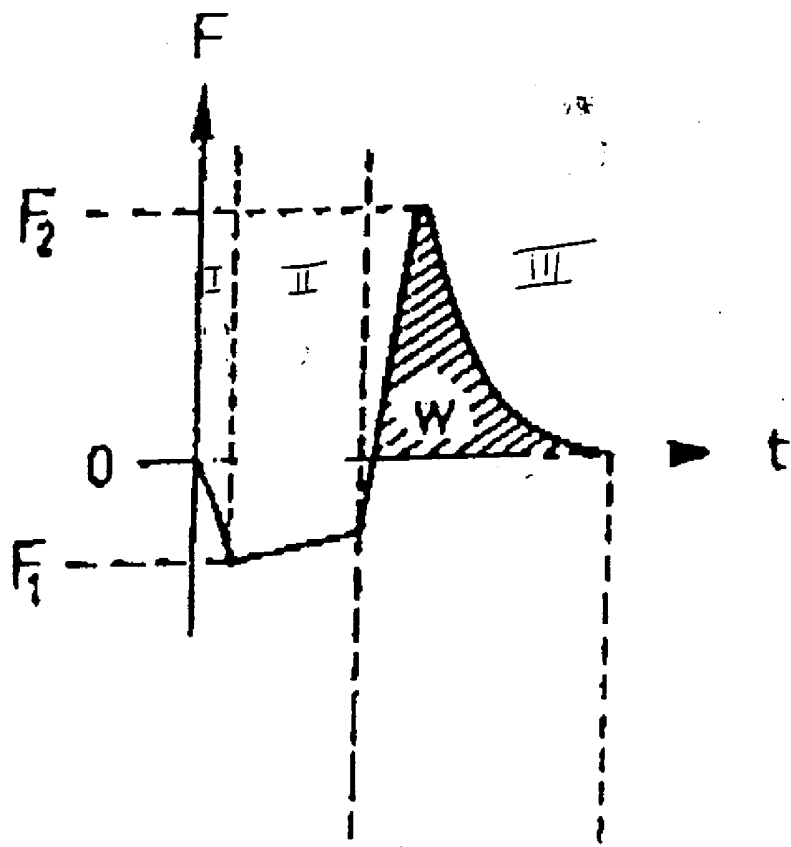


圖 2



五、發明說明(3)

未曾發現使用此等單體提高壓感粘合劑內聚強度之文件。國際申請案 91/02759 中提及實施例 18 聚合物組合物中乙基咪唑酮甲基丙烯酸醯胺之用途，但是無法確定該單體之正面效果，該內聚力提高係因甲基丙烯酸乙醯乙醯氧基乙酯之故。

因此本發明之主題內容係藉由乳化聚合下列共計 100 重量%之單體混合物製得壓感粘合劑：

(A) 40 至 95 重量%(以 50 至 65 重量%為佳)之至少一種(甲基)丙烯酸或乙烯基單體，其可形成玻璃化溫度低於或等於 -40°C 之均聚物；

(B) 2 至 50 重量%(以 25 至 45 重量%為佳)之至少一種(甲基)丙烯酸或乙烯基單體，其可形成玻璃化溫度高於或等於 0°C 之均聚物；

(C) 0.5 至 6 重量%(以 1 至 3 重量%為佳)之至少一種羧酸(甲基)丙烯酸單體；

(D) 0 至 5 重量%(以 0 至 3 重量%為佳)之至少一種以 1 至 20 莫耳(以 1 至 5 莫耳為佳)之氧化乙烯乙氧基化之(甲基)丙烯酸單體；

(E) 0.05 至 1 重量%(以 0.1 至 0.5 重量%為佳)之至少一種含脲基(甲基)丙烯酸或乙烯基單體；以及

(F) 0 至 2 重量%之至少一種帶有磺酸酯官能基之丙烯酸或乙烯基單體，該聚合物之玻璃化溫度低於或等於 -25°C ，低於或等於 -40°C 為佳。

單體(A)所顯示之玻璃化溫度一般介於 -40°C 與 -80°C ；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(9)

丙烯酸 2-乙基己酯	56 份數
丙烯酸甲酯	38.5 份數
丙烯酸	2.5 份數
去礦質水	37.8 份數
正壬基巯	0.1 份數
以 10 莫耳氧化乙烯聚氧乙烯化之	
壬基酚 (Synthopon®)	2.39 份數
月桂基硫酸鈉 (Texapon®)	0.81 份數
甲基丙烯酸乙基三乙二醇酯	3 份數

製得之分散液具有下列特性：

— 於 23 °C 之布魯克菲爾德粘度	: 930 mPa
— 平均顆粒大小	: 130 nm
— 固體含量	: 56.1%

實施例 3(對照實例)

複實施例 2 之程序，以 3 份丙烯酸甲氧基乙酯代替 3 份甲基丙烯酸乙基三乙二醇酯。

製得之分散液具有下列特性：

— 於 23 °C 之布魯克菲爾德粘度	: 620 mPa
— 平均顆粒大小	: 202 nm
— 固體含量	: 55.1%

實施例 4 至 6

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (20)

8 小時。其次，將探針或衝床(punch)(3)以衝床在粘合劑上之接觸時間(t_c)、接觸力量(F)以及該衝床增加速度(v)之精確條件放置在粘合劑上。

以下列探測參數記錄施加於該粘合劑之應力(F)隨著時間的改變(參考圖 2)：

- I：施加應力期間
- II：鬆弛時間(粘合形成)
- III：牽引(粘合分離)

對照實例 19 之乳膠非常膠粘而且完全無內聚力。

此二種乳膠之混合物使其可達成大約實施例 20 乳膠 40% 之性能折衷，已知該迅速膠粘性在 $200\text{J}/\text{m}^2$ 以上被認定為符合需求。

圖式簡單說明

圖 1 圖示測量黏合能量之方法。

圖 2 係施加於黏合劑隨著時間改變之應力圖。

圖號說明

- | | |
|-------------------|----------|
| 1:黏合劑膜 | 2:去油脂鋁板 |
| 3:探針或衝床 | I:施加應力期間 |
| II:鬆弛時間 | III:牽引 |
| F, F_1, F_2 :應力 | t :時間 |
| W :計算之黏合能量 | |

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱: 壓感黏合劑聚合物)

本案壓感黏合劑聚合物係由下列共計 100 重量%單體之混合物乳化聚合製得:(A)40 至 95 重量%至少一種(甲基)丙烯酸或乙烯基單體,其可形成玻璃化溫度低於或等於 -40°C 之均聚物;(B)2 至 50 重量%至少一種(甲基)丙烯酸或乙烯基單體,其可形成玻璃化溫度高於或等於 0°C 之均聚物;(C)0.5 至 6 重量%之至少一種羧酸(甲基)丙烯酸單體;(D)0 至 5 重量%至少一種以 1 至 20 莫耳之氧化乙烯乙氧基化之(甲基)丙烯酸單體;(E)0.05 至 1 重量%之至少一種含脲基(甲基)丙烯酸或乙烯基單體;以及(F)0 至 2 重量%之至少一種帶有磺酸酯官能基之丙烯酸或乙烯基單體,該聚合物之玻璃化溫度低於或等於 -25°C 。

英文發明摘要(發明之名稱: PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE POLYMERS)

This pressure-sensitive adhesive polymer is obtained by emulsion polymerization of the mixture of the following monomers, for a total of 100 % by weight: (A) 40 to 95 % by weight of at least one (meth)acrylic or vinyl monomer capable of resulting in a homopolymer which has a glass transition temperature lower than or equal to -40°C ; (B) 2 to 50 % by weight of at least one (meth)acrylic or vinyl monomer capable of resulting in a homopolymer which has a glass transition temperature higher than or equal to 0°C ; (C) 0.5 to 6 % by weight of at least one carboxylic (meth)acrylic monomer; (D) 0 to 5 % by weight of at least one (meth)acrylic monomer ethoxylated with 1 to 20 moles of ethylene oxide; (E) 0.05 to 1 % by weight of at least one (meth)acrylic or vinyl monomer containing a ureido group; and (F) 0 to 2 % by weight of at least one acrylic or vinyl monomer carrying a sulphonate functional group, the said polymer having a glass transition temperature lower than or equal to -25°C .

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

附件 1(A):

第 86110724 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 90 年 8 月修正

1. 一種壓感黏合劑聚合物，其係經由含總計 100 重量% 之下列單體的混合物之乳化聚合反應而製得：

(A) 40 至 95 重量% 之至少一種 (甲基) 丙烯酸或乙烯基單體，其可形成玻璃轉化溫度低於或等於 -40°C 之均聚物，其中單體 (A) 係選自丙烯酸丁酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸異辛酯、丙烯 2-乙基己酯與維爾塞酸 2-乙基己酯；

(B) 2 至 50 重量% 之至少一種 (甲基) 丙烯酸或乙烯基單體，其可形成玻璃轉化溫度高於或等於 0°C 之均聚物，其中單體 (B) 係選自丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯與醋酸乙烯酯；

(C) 0.5 至 6 重量% 之至少一種羧酸 (甲基) 丙烯酸單體，而其係選自丙烯酸與甲基丙烯酸；

(D) 0 至 5 重量% 之至少一種經 1 至 20 莫耳氧化乙烯而乙氧基化之 (甲基) 丙烯酸單體，其中單體 (D) 係選自丙烯酸甲氧基乙酯、丙烯酸乙基二乙二醇酯與甲基丙烯酸乙基三乙二醇酯；

(E) 0.05 至 1 重量% 之至少一種含脲基之 (甲基) 丙烯酸酯乙烯基單體，其中單體 (E) 係選自 (甲基) 丙烯酸酯乙基咪唑烷酮、(甲基) 丙烯酸醯胺乙基咪唑烷

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線