

# 公告本

FP11042C

申請日期	90.2.23
案號	89117187
類別	COJ <sup>4</sup> / <sub>CO<sub>2</sub></sub> , <sup>4</sup> / <sub>66</sub> , CO <sub>2</sub> L <sup>24</sup> / <sub>16</sub> , CO <sub>2</sub> F <sup>2</sup> / <sub>48</sub> , <sup>2</sup> / <sub>16</sub> , CO <sub>2</sub> C <sup>69</sup> / <sub>347</sub> , <sup>6</sup> / <sub>28</sub>

A4  
C4

(以上各欄由本局填註)

546359

## 發明專利說明書

一、發明名稱	中文	用於製造感壓粘黏劑的組成物
	英文	ENERGY-CURABLE COMPOSITION FOR MAKING A PRESSURE SENSITIVE ADHESIVE
二、發明人創作	姓名	1. 烏里克發累蒙 (Ulrike VARLMANN) 2. 陳明 (Ming CHEN) 3. 拉梅西納拉洋 (Ramesh NARAYAN) 4. 阿里分瑪志梨 (Arlie MARZKE)
	國籍	1. 德國 2. 大陸 3. 印度 4. 馬來西亞
	住、居所	1. 美國麻州 02302 藍道夫自由廣場 13F 號 2. 美國新墨西哥州 08536 普爾斯波羅罕特爾葛藍道 105 號 3. 美國賓州 19044 荷善松縣坊道 310 號 #5B 4. 美國賓州 19013 徹斯特東第 33 街 327 號 112 公寓
	住、居所	
三、申請人	姓名 (名稱)	科尼新股份有限公司 Conis Corporation
	國籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國賓州 19403 蓋夫德坊新空大道 1500 號 200 室
	代表人姓名	約翰 E. 卓拉齊 (John E. Drach)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(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

1999年7月27日 80 151,030

1999年9月15日 00 89B,007

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

-2a-

## 五、發明說明( )<sup>1</sup>

本專利申請案優先於 1999 年 8 月 27 日提出的美國暫定之申請序號 60/151,039。

### 本發明之領域

本發明乃有關於粘合劑，尤其是有關於衍生自能量可固化之能形成聚合物的組成物之感壓性粘合劑。

### 相關技蓋之背景

"感壓性粘合劑"以下略為 PSA 已知於工藝中。感壓性粘合劑呈乾燥型式，但在室溫呈積極性及永久性的粘性，對於各種不同類的表面只要用手指或手壓即可穩固地粘著。PSA 不必用熱量或溶劑活化。PSA 必須有足夠的內聚力及彈性，以便自表面剝離後，不會留下殘留物。

PSA 通常是用於膠帶及標籤。膠帶典型上包含基材，亦即襯層，以及塗於其上的 PSA。通常在基材表面須用"接著促進劑"(Primer)處理，以便對於 PSA 有較大的錨粘作用。若膠帶須纏繞成卷，則基材之背面通常須塗以例如矽酮之剝離塗層，以便自膠卷剝開膠帶。

已知有各種類型的 PSA，例如 PSA 可得自增粘化之天然或合成橡膠，乙烯-醋酸乙烯酯共聚物，丙烯酸系聚合物，醋酸乙烯酯共聚物，矽酮及聚合化之乙烯烷醚。

熱熔膠型的 PSA 典型上須加熱至足夠的高溫，使 PSA 呈足夠的流動狀態才能塗於基材上。

溶液型的 PSA 通常是溶於溶劑中而形成流體方能塗於基材上。其後蒸發溶劑而形成 PSA 塗層。

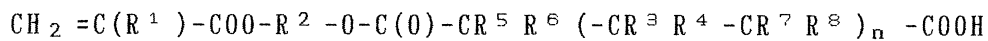
以能量可固化配方來製造 PSA 包含不飽和單體或寡聚物

## 五、發明說明 ( 2 )

為典型，尤其是丙烯酸酯型化合物。此種配方典型上亦包含光引發劑，例如受到紫外線(UV)照射而能引起聚合反應者。此種配方可依流體預聚物之形式塗於基材上，然後聚合而形成PSA層。

改變配方中諸成分的類型及/或組成百分率即可調整PSA之性質。然而往往改善PSA之某一性質會損傷到另一性質。例如為提高PSA的剝離強度，可採用高軟化點的增粘劑，或提升雙-或多官能基寡聚物樹脂之含量；然而，此兩場合均會減損PSA之粘性。目前急需的提找到一種可改善剝離強度而不會減損粘性之方法。

有鑑於此，本發明提供之能量可固化之聚合物形成組成物包含不飽和寡聚物樹脂及通式如下之化合物：



式中  $\text{R}^1$  係氫或甲基， $\text{R}^2$  係被取代或未被取代之  $\text{C}_2$  - 約  $\text{C}_6$  伸烷基，而  $\text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$  及  $\text{R}^8$  各自獨立，選自氫及  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  直鏈或分枝鏈，飽和或不飽和脂族、環脂族或聚環脂族基，但  $\text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$  及  $\text{R}^8$  中至少有一者不是氫，且  $n$  為 0 或 1。

由前面組成物所製之感壓性粘劑具改良的剝離強度及粘性。

### 較佳體系之詳細說明

以下均以 "約" 字形容所有量，但在實施例中及另有註

## 五、發明說明 ( )

明者除外。

本發明之能量可固化 PSA 配方包含不飽和之寡聚樹脂及以下將詳述之新穎接著促進劑。PSA 配方較佳為亦包含增粘劑，擴鏈劑及 / 或反應稀釋劑，以及任意之聚合引發劑及抗氧化劑。在 PSA 配方中亦可加入其他各種任意之添加劑，如助塑劑，填充料，著色劑，纖維，玻璃或聚合物顆粒，導電或導熱顆粒，及技藝中已知之其他材料。

能量可固化之 PSA 配方中典型成分百分率之範圍列於下面表 I 中：

表 I  
(%重量)

成分	廣範圍	較佳之範圍
寡聚合物樹脂	10% ~ 70%	30% ~ 40%
擴鏈劑	0% ~ 50%	20% ~ 30%
反應稀釋劑	0% ~ 50%	2% ~ 10%
增粘劑	5% ~ 50%	10% ~ 30%
接著促進劑	0% ~ 50%	2% ~ 10%
聚合引發劑	0.1% ~ 20%	3% ~ 10%
抗氧化劑	0% ~ 5%	0.5% ~ 2%
聚合安定劑	0.01% ~ 1%	0.05% ~ 0.2%

以下對個別成分做更具體的說明，用於能量可固化 PSA 配方中之寡聚物不必加溶劑在室溫即呈液態，其分子的末端或側鏈含至少一支不飽和鍵。

## 五、發明說明( )<sup>4</sup>

此等液態寡聚物可例如用下列各種方法合成之：

(1)利用普通的溶液聚合法，於合適的有機溶劑中，使二醇和數量平均分子量為約500克/莫耳至約40,000克/莫耳之二酸或二酯反應進行縮合聚合，然後使所得聚酯上之羥基和丙烯酸或甲基丙烯酸，在聚合抑制劑及觸媒之存在下反應而在樹脂中引入烯烴不飽和鍵；

(2)使二胺和數量平均分子量為約500克/莫耳至約40,000克/莫耳之二酸或二酯進行縮合聚合，然後使所得聚醯胺上之羥基和丙烯酸或甲基丙烯酸，在聚合抑制劑及觸媒存在下反應而在樹脂中引入烯烴不飽和鍵；

(3)使二醇和數量平均分子量為約500克/莫耳至約40,000克/莫耳之二異氰酸酯進行縮合聚合，然後使所得化合物(半胺基甲酸酯)和具羥基末端之丙烯酸系分子反應而在樹脂中引入烯烴不飽和鍵；

(4)使聚酯和數量平均分子量為約500克/莫耳至約40,000克/莫耳之具過剩異氰酸酯基之二異氰酸酯進行縮合聚合反應，然後在聚合抑制劑及觸媒之存在下使所得化合物(半酯)和具羥基末端之丙烯酸系分子反應而在樹脂中引入烯烴不飽和鍵；

(5)使二醇和數量平均分子量為約500克/莫耳至約40,000克/莫耳具過剩官能基之二酸或二酯進行縮合聚合反應，然後使所得化合物和具環氧基之不飽和單體在聚合抑制劑及觸媒存在下反應，而在樹脂中引入烯烴不飽和鍵；

## 五、發明說明( )

(6)使具羥基末端之聚醚和數量平均分子量為約500克/莫耳至約40,000克/莫耳之二異氰酸酯、二醇或二羧酸進行聚合，然後在聚合抑制劑及觸媒存在下，使所得具環氧官能基化合物和具羧酸側鏈之乙烯基單體反應，而在樹脂中引入烯烴不飽和鍵。

前述之聚酯化合物可得自直鏈、分枝或環形脂族或芳族二醇或二酸，如新戊二醇，六亞甲基二醇，環己二醇，酞酸、己二酸等。二異氰酸酯化合物可例如是甲伸苯基二異氰酸酯(TDI)，異佛爾酮二異氰酸酯，六亞甲基二異氰酸酯等。

羥基末端之丙烯酸系分子可為丙烯酸2-羥乙酯，甲基丙烯酸2-羥乙酯、丙烯酸2-羥丙酯、甲基丙烯酸2-羥丙酯等。

適用之丙烯酸酯化合物例如包含丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯，甲基丙烯酸乙酯，丙烯酸丁酯，甲基丙烯酸丁酯，丙烯酸異丁酯，甲基丙烯酸異丁酯，丙烯酸十八烷酯，甲基丙烯酸十八烷酯，丙烯酸2-乙己酯，甲基丙烯酸2-乙己酯等。較佳為有5%重量或以上的此種丙烯酸酯化合物存在於寡聚物之主鏈。

具羧基之單體例如包含丙烯酸，甲基丙烯酸等。具環氧基之單體例如是丙烯酸縮水甘油酯，甲基丙烯酸縮水甘油酯等。具羥基之單體例如包含丙烯酸乙羥乙酯，甲基丙烯酸2-羥丙酯，甲基丙烯酸2-羥丙酯等。此外，具胺基之單體例如包含丙烯酸二甲胺乙酯，甲基丙烯酸

## 五、發明說明 ( 6 )

二甲胺乙酯，丙烯酸二乙胺乙酯，甲基丙烯酸二乙胺乙酯等。

用於PSA配方之合適寡聚物可由內酯-丙烯酸酯加合物和多羧酸多酐按照Narayan等氏之美國專利5,912,381號所述之方法反應而得。較佳的寡聚物為胺基甲酸酯-丙烯酸酯寡聚物。用於本PSA配方中之特佳寡聚物樹脂為重量平均分子量為約8,500至約30,000，較佳為16,000至18,000之雙官能基芳族胺基甲酸酯丙烯酸酯，其可購自Henkel公司，商品編號RCC 13-572。

本文中"增黏劑"乃指可提供粘合劑組成物粘性之任何物。按照美國物料試法ASTM D-1878-61T之定義，"粘性"乃指某一材料和其他表面接觸馬上有可測定之粘著力的性質。一般而言，增黏劑在能量可固化之PSA配方中之用量為0%至約50%，較佳為約10%至30%重量。

用於本發明配方中之增黏劑可包含天然及合成之萜烯(terpenes)，酚改質之萜烯，妥爾油，松香，木松香，✓煙樹脂(如聚乙炔環己烷及聚(第三丁基)苯乙烯)，以及松香酯(如松香之甘油酯及松香之季戊四醇酯)。用於PSA配方中之合適增黏劑亦包含市售之煙樹脂(Norsolene)。

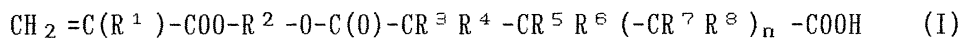
摻入PSA配方中之擴鏈劑可增高寡聚物之鏈長。擴鏈劑可在交連點之間建立線型結構。用於本發明PSA配方中之較佳擴鏈劑包含壬酚乙氧基單丙烯酸酯(Henkel公司之PH4003)，丙烯酸2-苯氧乙酯(Henkel公司之

## 五、發明說明( )

PH4035), 酚乙氧基單丙烯酸酯(Henkel公司之PH4039), 及羥丙基壬酚丙烯酸酯(Henkel公司之RCC12-960)。

反應性稀釋劑可用於降低PSA配方之粘度, 以便於在室溫將配方塗於基材上。反應性稀釋劑包含廣泛種類的游離基可聚合單體, 如單丙烯酸酯例如, 甲基丙烯酸酯, 丙烯酸甲酯, 甲基丙烯酸甲酯, 丙烯酸乙酯, 甲基丙烯酸異丙酯, 丙烯酸異辛酯, 丙烯酸異茨酯, 甲基丙烯酸異茨酯, 丙烯酸, 丙烯酸正己酯, 丙烯酸硬脂酯, 丙烯酸丙酯, (甲基)丙烯酸四氫呋喃酯, 丙烯酸2(2-乙氧乙氧)乙酯, 丙烯酸2-苯氧乙酯, 乙氧基化壬酚丙烯酸酯, 如美國專利4,652,274號所述之可聚合丙烯酸酯單體之混合物, 以及美國專利4,642,126號所述之丙烯酸酯化寡聚物。較佳的反應性稀釋劑為單甲氧三丙二醇單丙烯酸酯(Henkel公司之Photomer® 8061)。亦可採用反應性胺/三丙二醇二丙烯酸酯加合物(Henkel公司之RCC12-967)。

本發明之PSA配方含有新穎的接著促進劑, 其包含通式(I)所示之化合物:

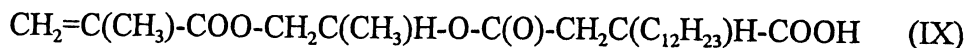
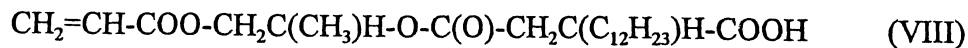
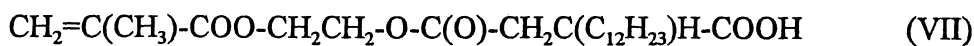
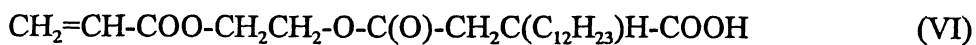
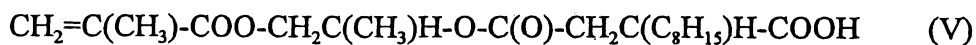
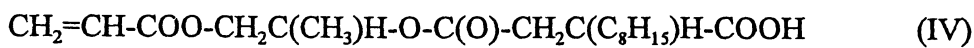
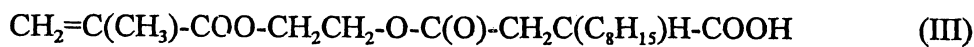
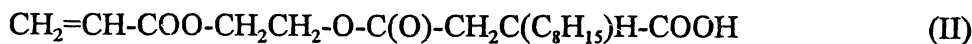


式中 $\text{R}^1$ 係氫或甲基,  $\text{R}^2$ 係被取代或未被取代之 $\text{C}_2$ 至約 $\text{C}_6$ 之伸烷基, 而 $\text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ 及 $\text{R}^8$ 各自獨立, 係氫, 直鏈或分枝, 飽和或不飽和 $\text{C}_1$ 至約 $\text{C}_{20}$ 脂族

## 五、發明說明 ( )

、環脂族或多環脂族基。在一種較佳之體系中，至少有一  $R^3$ ， $R^4$ ， $R^5$ ， $R^6$ ， $R^7$  或  $R^8$  為不飽和脂族基。特佳之取代基為辛基及廿碳烯基。

合適的接著促進劑例如包含下列化合物：

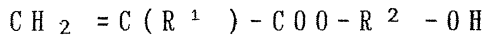


最好的接著促進劑包含丁二酸之辛烯-單{1-甲基-2-[(2-甲基-1-氧-2-丙烯)氧]-1-甲乙基}酯(前面之化合物)，丁二酸之十二碳烯單{1-甲基-2-[(2-甲基-1-氧-2-丙烯)氧]-1-甲乙基}酯(前面之化合物 IX)；丁二酸之辛烯-單{2-[(2-甲基-1-氧-2-丙烯)氧]乙基}酯(前面之化合物 III)；及丁二酸之十二碳烯單{2-[2-甲基-1-氧-2-丙烯 V)氧]乙基}酯。

本發明之接著促進劑可依常法由(甲基)丙烯酸癸烷酯，例如烷基-，烯基-或炔基-取代之環酐，如被取代之琥珀酐，被取代之戊二酸酐等反應而成之。如此，(甲

## 五、發明說明 ( 9 )

基)丙烯酸之羥烷酯具下式之結構：

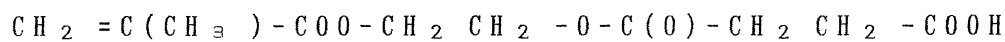


式中  $\text{R}^1$  係氫或甲基， $\text{R}^2$  係被取代或未被取代之  $\text{C}_2$  至約  $\text{C}_6$  伸烷基。較佳之未被取代伸烷基包含例如  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  及  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。合適的甲基取代之伸烷基可例如包含  $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-$ 。合適的羥基烷基(甲基)丙烯酸酯例如包含丙烯酸羥乙酯，甲基丙烯酸羥乙酯，丙烯酸羥丙酯及甲基丙烯酸羥丙酯。合適的烷基、烯基及炔基取代之酰均為文獻上已知並且可購得。

本發明之接著促進劑能較有利地改善剝離強度及粘性。下列表 II 比較各種配方之 PSA，包含摻有式 I 之接著促進劑、無接著促進劑，或摻有缺乏脂族基之  $\text{R}^3$  或  $\text{R}^4$  的接著促進劑等配方。在表 II 中，化合物 A 之化學式為



而化合物 B 之化學式為



，因此化合物 A 及化合物 B 均不屬於本發明之範圍內。表中化合物 II、III 及 VII 乃前述之化合物 II，III 及 VII。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

10

五、發明說明 ( )

表 II

含不同接著促進劑之 PSA 性質

接著促進劑	剝離強度 (克/吋)	衝扣粘性 (克/吋 <sup>2</sup> )
無	800	900
化合物 A	750-800	900
化合物 B	800	750-800
化合物 II	950	1150
化合物 III	1350	1500
化合物 VII	1250	1400

由表 II 可知本發明之特徵為含化合物 II、III 及 VII 之 PSA 比不含接著促進劑或含化合物 A 或 B 之 PSA 在剝離強度方面至少提升 18%，而在 "衝扣粘性" (Loop tack) 方面大 27%。

PSA 配方之固化乃利用例如熱、紫外線 (UV) 或電子束 (EB)，照射等合適能源之曝曬而完成之。若採用 EB 照射，則 PSA 配方中不需摻入聚合引發劑。但若採用 UV 照射或熱固化，則需用合適的光引發劑或熱引發劑。

在此所用的光引發劑包含 2-羥基-2-甲基-1-苯-1-丙酮，聯苯醌二甲基縮酮，2,2-二乙氧-1,2-二苯乙酮，1-羥環己基苯酮，1-(4-異丙基)-2-羥-2-甲丙基-1-酮，1-[4-(2-羥乙氧)苯]-2-羥-2-甲丙基-1-酮，2-甲基-1-[4-(甲硫)苯]-2-嗎啉丙-1-酮，2-苄-2-二甲胺-1-(4-嗎啉苯)-丁-1-酮，3,6-雙(2-甲基-2-嗎啉丙酮)-9-丁

- 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 ( 11 )

叶啞，4,4'-雙(二甲胺)苯醌苯，2-氯噻噸酮，4-氯噻噸酮，2-異丙基噻噸酮，4-異丙基噻噸酮，2,4-二甲基噻噸酮，2,4-二乙基噻噸酮，4-苯醌-N,N-二甲基-N-[2-(1-氧-2-丙烯)氧]乙苯甲鉍化氣，甲基二乙醇胺，三乙醇胺，4-(二甲胺)苯酸乙酯，4-(二甲胺)苯酸2-正丁氧乙酯及其混合物。

在前述的光引發劑中，最佳為2-羥基-2-甲基-1-苯-1-丙酮(Ciba-Geigy公司之Darocur<sup>®</sup> 1173)及2-苯-2-二甲胺-1-(4-嗎啉苯)-丁-1-酮(Ciba-Geigy公司之Irgacure 369)。

熱引發劑包含過氧化物，過氧氫化物，過酯及重氮化物，例如過氧化二苯醌，過氧化乙醌，氫過氧化苯醌，過氧化二第三丁基，氫過氧化第三丁基，過苯酸第三丁酯等。

用於本發明中合適的抗氧化劑有四[亞甲基(3,5-雙第三丁基-4-羥氫肉桂酸酯)甲烷，其乃Ciba-Geigy公司之Irganox 1010。

在做固化步驟前，較佳為在配方中加入聚合安定劑，以防止早期聚合。甲基乙基氫醌(MEHQ)為一種合適的安定劑。

PSA配方乃在合適的容器中將前列成分混合而得。

所製之配方在未固化前呈液態，可利用噴洒、粉刷、擦拭(或其他合適的方法)塗在合適的基材例如膠帶或標籤之襯片。PSA可用於例如保護帶，包裝帶，密封帶，

## 五、發明說明( <sup>12</sup> )

透明帶，醫用帶，自粘性可剝開字條，及自粘性信封和包裝，以及數位式光碟。可塗佈PSA之基材有紙，柔軟塑膠膜、硬質塑膠，金屬（例如金屬箔或板），陶瓷，玻璃，木材等。

依本發明基材之塗佈法，可將任意含有光引發劑之PSA配方施用於基材表面，接著曝露於照射源下，直到在基材上形成粘性之乾燥聚合膜。適合引發配方固化之照射能量源廣泛地記錄於文獻中，且為行家所熟知。其包含各種含微粒及不含微粒之輻射，波長通常小於700毫微米。特別有用的是180-440毫微米範圍的光化照射，方便上為特別設計用於此目的之數種市售紫外線。其包含低、中及高壓汞氣燈，氬-鎘及氬雷射，氬弧燈等。在配方中有摻入對於此等波帶敏感之光引發劑系統，故在照射後會形成反應性種，以引發游離基聚合反應。同樣地，不摻入光引發劑，而使配方曝露於電子束下，亦能引發游離基聚合反應。能在150至300仟電子伏特之能量產生電子簾之裝置特別適合此目的，其應用均詳記於文獻中。

特佳之輻射源乃能發射主要為紫外線帶之電磁輻射。若採用此種輻射源，則可聚合組成物中較佳為含有對紫外線敏感之光引發劑。

固化組成物所需的照射量當然取決於照射的角度，塗層厚度，在塗佈組成物中可聚合基之含量以及是否摻入游離基引發觸媒。就任一已知的組成物而言，以實驗測

## 五、發明說明( )

定經照射後而未固化之輻射敏感的 $\pi$ -鍵含量乃是決定所需的照射量及照射時間最好的方法。典型上，使波長為20至420毫微米之紫外線(如濾過之汞弧燈)照射於輸送帶系統上的塗佈表面，而該系統可提供組成物所需的紫外線照射吸收曲線之通過速率(該曲線端賴於所欲的固化度、塗層厚度及組成物聚合速度)。

所得PSA塗層之品質乃以下列性質決定之："剝離強度"(peel adhesion)"快粘性"(quick stick)、"滾球粘性"(rolling ball tack)及"剪切粘性"(shear adhesion)。

"剝離強度"乃將感壓性膠帶自試板或其背附件依特定的角度及速度剝離所需之力量，剝離強度之測法乃按照感壓性膠帶協會PSTC-1試法進行之。

"快粘性"乃指感壓性膠帶不需外壓力只需接觸而能立即粘著在表面之性質。其試法乃按照標準試法PSTC-5，使感壓性膠帶利用本身之重量或不必加壓就粘著於標準表面後，以90°之角度剝開膠帶所需之力量。

"滾球粘性"乃依照PSTC-6試法測定，亦即利用剝離強度試法仍不足夠讀到數據時，使用之。

"剪切粘性"乃先用特定的壓力，使感壓性膠粘牢於標準的平坦表面，然後依平行表面之方面將感壓性膠帶自表面剝離所需之力量。按標準試法PSTC-7，剪切粘性乃測定標準面積之膠帶在標準的荷重下，自試板拉開所需之時間，或是在固定的時間內，於標準的荷重下，自試板拉開膠帶之距離。

## 五、發明說明( )<sup>14</sup>

茲以實施例說明本發明之各種情形。下面的對照例 A 則是不含本發明之粘著促進劑之 PSA 配方。

### 實施例 1：胺基甲酸酯-丙烯酸酯寡聚物之合成

在 500 毫升玻璃容器中加入 0.1 莫耳異氰酸酯末端之預聚物及 0.1 毫升月桂酸二丁錫。在 70°C 加熱混合物，以空氣沖洗反應混合物，並滴入 0.05 莫耳二醇溶液，同時以 200 轉/分鐘之轉速攪拌反應混合物。反應 2 小時後，加入 0.1 莫耳丙烯酸羥乙酯以封住殘餘的異氰酸酯，並使容器溫度上升至 77°C。又經兩小時後，取樣做分析。將殘餘物倒入瓶中，並儲存於暗處。

### 實施例 2：接著促進劑之合成

混合 61.43 克甲基丙烯酸羥乙酯 (HEMA)、0.11 克甲基氫醌 (MEHQ) 及 0.375 克二苯膦 (TPP)。在 10 分鐘的過程中於此混合物中滴入 94.5 克正-辛烯琥珀酞。在添加時，混合物溫度上升至 88°C。添加完畢後，使混合物升溫至 100°C。在整個反應過程中均以空氣注入並攪動反應混合物。一共收集 150.3 克產物。產物粘度為 200 厘泊 (Brookfield, 3 號轉子)，密度 1.03 克/毫升。

### 實施例 3：接著促進劑之合成

混合 68.00 克甲基丙烯酸羥丙酯、0.11 克 MEHQ 和 0.375 克 TPP。在此混合物中，滴入 94.50 克正辛烯琥珀酞歷 10 分鐘。添加時，混合物溫度上升至 88°C。添加後，混合溫度上升至 100°C。在整個反應過程中，以空氣吹入反應混合物中，共收集 161.0 克產物。產物之粘度為 300 厘

## 五、發明說明( )<sup>15</sup>

泊 (Brookfield, 3號轉子), 密度 1.03克 / 毫升。

### 實施例 4 : 接著促進劑之合成

混合 36克 甲基丙烯酸羥丙酯、0.072克 MEHQ 和 0.26克 TPP。在此混合物中滴入 66.5克 正十二碳烯琥珀酐。經 10分鐘。在添加時, 混合物溫度上升至 88°C。添加完畢後, 混合物溫度升為 100°C。在整個反應過程中, 將空氣噴入反應混合物中。

### 實施例 5 :

由己二酸 / 新戊二醇聚酯二醇 / 異佛爾酮二異氰酸酯 / 丙烯酸羥乙酯製備胺基甲酸酯寡聚物樹脂。

胺基甲酸酯寡聚物之製法乃在燒瓶中加入己二酸及新戊二醇聚酯二醇, 並以氮氣噴入, 同時加熱至 65°C。然後加入異佛爾酮二異氰酸酯 (IDPI) 經 15分鐘。反應溫度上升至 85°C 歷 1小時。然後降溫至 70°C, 並加入丙烯酸乙羥乙酯 (HEA) 歷 10分鐘。接著將反應溫度上升至 90°C 歷 1小時 45分鐘。冷卻反應混合物至 80°C, 然後自燒瓶中取出並儲存之。所得樹脂為澄清、淡黃色粘稠液體, 粘度 64,906厘泊 (Brookfield, DVIII粘度計, 在 60°C 用 34號轉子, 轉速 0.5轉 / 分鐘)。此樹脂之重量平均分子量 ( $M_w$ ) 為 15,500, 重量平均分子量對數量平均分子量之比 ( $M_w / M_n$ ) 為 3.7。

本例所製之胺基甲酸酯寡聚物樹脂以下稱之為 "胺基甲酸酯樹脂 A"。

### 實施例 6 :

## 五、發明說明 ( <sup>16</sup> )

混合下列成分製造 PSA 組成物，其中 phr 係指組成物中對每 100 份重量的聚合物所用之重量份數。如前述，化合物 V 乃丁二酸之辛烯單 {1-甲基-2-[(2-甲基-1-氧-2-丙烯)氧]-1-甲乙基} 酯。

成分	重量份數
胺基甲酸酯 A (實施例 5)	34
反應性稀釋劑 (Photomer <sup>®</sup> 8061)	6
接著促進劑 (化合物 V)	6
擴鏈劑 (PH 4003)	23
增粘劑 (Norsolene <sup>®</sup> S-115)	20
安定劑 (MEHQ)	0.1 phr
抗氧化劑 (Irganox <sup>®</sup> 1010)	1
光引發劑 (Darocur <sup>®</sup> 1173)	10

17  
五、發明說明 ( )

然後將 PSA 組成物塗於塑膠膜上，利用 F300SD 紫外線燈依 25 呎 / 分鐘之速率固化，而得 PSA 膠帶。其後以 PSTC-1 測定剝離強度，以 PSTC-5 測定快粘性，並以 PSTC-7 標準試法測定剪切粘性。

結果固化之 PSA 具下列性質：

180° 剝離強度	1370 克 / 吋
銜扣粘性	1,420 克 / 吋 <sup>2</sup>
剪切粘性	1,780 分鐘

實施例 7：

混合下列成分以製備 PSA 配方：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

18

五、發明說明 ( )

成分	重量份數
胺基甲酸酯樹脂 A	37
Photomer <sup>®</sup> 8061	6.5
化合物 V	6.5
PH 4003	24.8
Norsolene S-115	21.8
MEHQ	0.1 phr
Irganox 1010	1.2
Darocur 1173	2.2

仿照實施例 6 將此配方塗在聚合物薄膜上並固化之。  
其後亦按照實施例 6 之方式測試 PSA 膠帶。結果固化之  
PSA 具下列性質：

19  
五、發明說明( )

180° 剝離強度 1540克 / 吋  
 銜扣粘性 1080克 / 吋<sup>2</sup>  
 剪切粘性 > 10,000分鐘

實施例 8 :

混合下列成分以製備 PSA 配方：

成分	重量份數
胺基甲酸酯樹脂 A	35.5
Photomer 8061	6.3
化合物 V	6.3
PH 4003	23.8
Norsolene S-115	20.8
MEHQ	0.1phr
Irganox 1010	1.0
Darocur 1173	6.3

按照實施例 6 之方式，將配方塗在聚合物薄膜上並固

五、發明說明 ( 20 )

化之。亦按照實施例 6 之方法測試所得 PSA 膠帶。結果固

化之 PSA 具下列性質：

180° 剝離強度 1,400 克 / 吋

銜扣粘性 1,440 克 / 吋<sup>2</sup>

剪切粘性 5,660 分鐘

對照例 A：

混合下列成分，但不摻入接著促進劑，以製備 PSA 組成物：

成分	重量份數
胺基甲酸酯樹脂 A	34
Photomer 8061	6
PH 4003	29
Norsolene S-115	20
MEHQ	0.1 phr
Irganox 1010	1
Darocur 1173	10

## 五、發明說明( )<sup>21</sup>

仿照實施例 6 將此組成物塗在塑膠膜上固化，並側試之。結果固化之 PSA 具下列性質：

180° 剝離強度	742 克 / 吋
銜扣粘性	863 克 / 吋 <sup>2</sup>
剪切粘性	5,000 分鐘

簡要說明實施例 6、7、8 及本對照例 A 之測試結果於下列表 III，可知在 PSA 配方中加入本發明的接著促進劑可明顯的改善固化 PSA 的性質，尤其是 180° 剝離強度及快粘性。

表 III

例	剝離強度(克/吋)	銜扣粘性(克/吋 <sup>2</sup> )	剪切粘性(分鐘)
6	1,370	1,420	1,780
7	1,540	1,080	> 10,000
8	1,400	1,440	5,660
對照例 A	742	863	5,000

對照例 B：

## 五、發明說明 ( 22 )

由 Manco 公司購得低強度的保護膠帶，按照前述實施例 6 之測試法測試 180° 剝離強度及快粘性。結果保護膠帶之剝離強度為 830 克 / 吋，而銜扣粘性為 440 克 / 吋<sup>2</sup>。

對照例 C：

由 3M 公司購得之 Scotch<sup>®</sup> 3750 為一種高強度包裝帶，按照實施例 6 之試法測試其 180° 剝離強度及快粘性。結果此包裝膠帶之剝離強度為 1090 克 / 吋，而快粘性為 1250 克 / 吋<sup>2</sup>。如此可知本發明的配方所製的 PSA 比市售的產物具有更高的剝離強度及銜扣粘性。

雖然前述的說明包含許多特殊性，但本發明之範圍則不局限於此，其僅為較佳體系之例子而已。行家可依照本發明之精義，做出各種可能的修改，均屬下附本發明之申請專利範圍內。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：用於製造感壓性黏合劑的能量可固化之組成物)

製造感壓性黏合劑用之一種能量可固化之聚合物形成組成物，包含不飽和寡聚物及能提升黏合劑之剝離強度而不減損粘性之接著促進劑。本組成物亦包含增粘劑及各種其他任意之成分，如光引發劑、擴鏈劑、反應性稀釋劑等。

英文發明摘要(發明之名稱：ENERGY-CURABLE COMPOSITION FOR MAKING A PRESSURE SENSITIVE ADHESIVE)

An energy-curable polymer-forming composition for making a pressure sensitive adhesive includes an unsaturated oligomer resin and an adhesive promoter which increases the peel strength of the adhesive without reducing its tack. The composition also includes a tackifier and various other optional components such as photoinitiator, chain extender, reactive diluent and the like.

# 公 告 本

## 六、申請專利範圍

第 89117187 號「用於製造感壓性黏合劑的能量可固化之組成物」專利案 (91年9月修正)

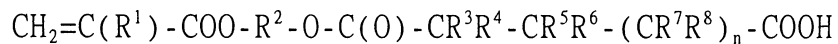
六申請專利範圍：

91.9.30

1. 一種能量可固化之聚合物所形成之組成物，包含

a) 10~70 重量%之未飽和之寡聚樹脂；及

b) 0~50 重量%之下式化合物：



其中  $\text{R}^1$  係氫或甲基， $\text{R}^2$  係被取代或未被取代之  $\text{C}_2$  至  $\text{C}_6$  伸烷基，而  $\text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$  及  $\text{R}^8$  各自獨立，選自氫或  $\text{C}_1$  至  $\text{C}_{20}$  直鏈或分枝，飽和或不飽和、環脂族或多環脂族基，但  $\text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$  及  $\text{R}^8$  中必須至少有一基不是氫，且  $n$  為 0 或 1。

2. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中  $\text{R}^1$  為甲基。

3. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中  $\text{R}^2$  為  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

4. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中  $\text{R}^2$  為  $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-$ 。

5. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中  $\text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$  或  $\text{R}^8$  中有一基為  $-\text{C}_8\text{H}_{15}$ 。

6. 如申請專利範圍第 5 項之組成物，其中  $\text{R}^1$  係氫，而  $\text{R}^2$  係  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

7. 如申請專利範圍第 5 項之組成物，其中  $\text{R}^1$  係氫，

## 六、申請專利範圍

- 而  $R^2$  係  $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-$ 。
8. 如申請專利範圍第 5 項之組成物，其中  $R^1$  係甲基，而  $R^2$  係  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。
  9. 如申請專利範圍第 5 項之組成物，其中  $R^1$  係甲基，而  $R^2$  係  $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-$ 。
  10. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中  $R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$  或  $R^8$  中有一基為  $-\text{C}_{12}\text{H}_{23}$ 。
  11. 如申請專利範圍第 10 項之組成物，其中  $R^1$  為氫，而  $R^2$  為  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。
  12. 如申請專利範圍第 10 項之組成物，其中  $R^1$  為氫，而  $R^2$  係  $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-$ 。
  13. 如申請專利範圍第 10 項之組成物，其中  $R^1$  係甲基，而  $R^2$  係  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。
  14. 如申請專利範圍第 10 項之組成物，其中  $R^1$  係甲基，而  $R^2$  係  $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-$ 。
  15. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中寡聚物樹脂為雙官能基丙烯酸芳族胺基甲酸酯。
  16. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中含增粘劑。
  17. 如申請專利範圍第 16 項之組成物，其中增粘劑為選自天然萜烯，合成萜烯，酚改質之萜烯，妥爾油，松香，木松香，松香之甘油酯，松香之季戊四醇酯，聚乙烯環己烷及聚(第三丁基苯乙烯)之一種化合物。

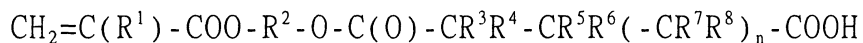
## 六、申請專利範圍

18. 如申請專利範圍第 16 項之組成物，其中增粘劑為烴樹脂。
19. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中含聚合引發劑。
20. 如申請專利範圍第 19 項之組成物，其中聚合引發劑為選自之 2-羥基-2-甲基-1-苯-1-丙酮，聯本醯二甲基縮酮，2,2-二乙氧-1,2-二苯乙酮，1-羥環己基苯酮，1-(4-異丙基)-2-羥-2-甲丙基-1-酮，1-[4-(2-羥乙氧)苯]-2-羥-2-甲丙基-1-酮，2-甲基-1-[4-(甲硫)苯]-2-嗎啉丙-1-酮，2-苄-2-二甲胺-1-(4-嗎啉基)-丁-1-酮，3,6-雙(2-甲基-2-嗎啉丙酮)-2-丁咪唑，4,4'-雙(二甲胺)苯醯苯，2-氯噻噸酮，4-氯噻噸酮，2-異丙基噻噸酮，4-異丙基噻噸酮，2,4-二甲基噻噸酮，2,4-二乙基噻噸酮，4-苯醯-N,N-二甲基-N-[2-(1-氧-2-丙烯)氧]乙苯甲鉍化氯，甲基二乙醇胺，三乙醇胺，4-(二甲胺)苯酸乙酯，4-(二甲胺)苯酸 2-正丁氧乙酯及其混合物之光引發劑。
21. 如申請專利範圍第 19 項之組成物，其中聚合引發劑為選自 2-羥-2-甲基-1-苯-1-丙酮及 2-苄-2-二甲胺-1-(4-嗎啉基)丁-1-酮之一種光引發劑。
22. 一種感壓性粘劑，其將申請專利範圍第 1 項之組成物以聚合物固化劑量施以聚合物固化輻射處理而

## 六、申請專利範圍

得。

23. 如申請專利範圍第 22 項之感壓性粘合劑，其中聚合固化輻射為紫外線輻射。
24. 一種可粘製品，包含基材及附於該基材上之申請專利範圍第 22 項之感壓性粘合劑。
25. 如申請專利範圍第 24 項之可粘製品，其中該基材選自紙，聚合物膜，金屬，陶瓷，玻璃及木材。
26. 如申請專利範圍第 24 項之可粘製品，其剝離強度至少約 1,370 克/吋。
27. 一種如下通式之化合物，



其中  $\text{R}^1$  係氫或甲基， $\text{R}^2$  係被取代或未被取代之  $\text{C}_2$  至  $\text{C}_6$  伸烷基，而  $\text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$  及  $\text{R}^8$  各自獨立，係氫或直鏈或分枝飽和或不飽和  $\text{C}_1$  至  $\text{C}_{20}$  脂族，環脂族或多環脂族基，但  $\text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$  及  $\text{R}^8$  中至少有一基不是氫，且  $n$  為 0 或 1。

28. 如申請專利範圍第 27 項之化合物，其中  $\text{R}^1$  係甲基。
29. 如申請專利範圍第 27 項之化合物，其中  $\text{R}^2$  係  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。
30. 如申請專利範圍第 27 項之化合物，其中  $\text{R}^2$  係  $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-$ 。
31. 如申請專利範圍第 27 項之化合物，其中  $n$  為 0，而

## 六、申請專利範圍

$R^3, R^4, R^5$  或  $R^6$  中之一基為  $-C_8H_{15}$ 。

32如申請專利範圍第 31 項之化合物，其中  $R^1$  係氫，而  $R^2$  係  $-CH_2CH_2-$ 。

33如申請專利範圍第 31 項之化合物，其中  $R^1$  係氫，而  $R^2$  係  $-CH_2C(CH_3)H-$ 。

34如申請專利範圍第 31 項之化合物，其中  $R^1$  係甲基，而  $R^2$  係  $-CH_2CH_2-$ 。

35如申請專利範圍第 31 項之化合物，其中  $R^1$  係甲基，而  $R^2$  係  $-CH_2C(CH_3)H-$ 。

36如申請專利範圍第 27 項之化合物，其中  $n$  為 0，而  $R^3, R^4, R^5$  或  $R^6$  中之一基為  $-C_{12}H_{23}$  萜。

37如申請專利範圍第 36 項之化合物，其中  $R^1$  係氫，而  $R^2$  係  $-CH_2CH_2-$ 。

38如申請專利範圍第 36 項之化合物，其中  $R^1$  係氫，而  $R^2$  係  $-CH_2C(CH_3)H-$ 。

39如申請專利範圍第 36 項之化合物，其中  $R^1$  係甲基，而  $R^2$  係  $-CH_2CH_2-$ 。

40如申請專利範圍第 36 項之化合物，其中  $R^1$  係甲基，而  $R^2$  係  $-CH_2C(CH_3)H-$ 。