



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I496862 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 08 月 21 日

(21)申請案號：101109921

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 22 日

(51)Int. Cl. : C09J175/06 (2006.01)

C08G18/42 (2006.01)

B32B7/12 (2006.01)

(30)優先權：2011/03/28 日本

2011-070200

(71)申請人：東洋紡績股份有限公司 (日本) TOYOBO CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：中村優子 NAKAMURA, YUKO (JP)；江口憲一 EGUCHI, KENICHI (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

(56)參考文獻：

TW 201005061A

JP 2007-39535A

審查人員：謝欣秀

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 21 頁

(54)名稱

耐候性接著劑組成物

(57)摘要

本發明提供藉由低溫且短時間熟化發揮實用等級之接著性、耐濕熱性以及耐候性之耐候性接著劑。本發明係為含有酸價為 30~150 當量/10<sup>6</sup> g 之聚酯多元醇(A)、與由脂肪族聚異氰酸酯化合物以及/或脂環族聚異氰酸酯化合物所組成的聚異氰酸酯化合物(B)之耐候性接著劑組成物，以及使用該接著劑組成物將薄膜貼合而得之疊層體。

公告本

## 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 101109921

C08J175/46 (2006.01)

※申請日： 101.3.22

※IPC 分類： C08G18/42 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

B32B 7/12 (2006.01)

耐候性接著劑組成物

## 二、中文發明摘要：

本發明提供藉由低溫且短時間熟化發揮實用等級之接著性、耐濕熱性以及耐候性之耐候性接著劑。本發明係為含有酸價為 30~150 當量/10<sup>6</sup>g 之聚酯多元醇(A)、與由脂肪族聚異氰酸酯化合物以及/或脂環族聚異氰酸酯化合物所組成的聚異氰酸酯化合物(B)之耐候性接著劑組成物，以及使用該接著劑組成物將薄膜貼合而得之疊層體。

## 三、英文發明摘要：

無。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

[0001]

本發明係有關於適合屋外產業用途等之耐候性接著劑組成物。

### 【先前技術】

[0002]

針對屋外產業用途，例如做為於建築材料或太陽能電池面板材等具有耐候性之接著劑組成物，已知有含聚酯多元醇之聚胺酯系接著劑。

[0003]

專利文獻 1 中，揭露了由聚酯薄膜與特定的聚胺酯系接著劑與鋁箔、以及聚酯薄膜與特定的聚胺酯系接著劑與聚偏二氟乙烯薄膜構成之疊層體，有優異的長期耐溼熱性。又於專利文獻 2 中，揭露了將 3 種類之多層薄膜以聚胺酯系接著劑貼合之疊層體，具有優異的耐候性。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0004]

[專利文獻 1] 日本特開 2010-43238 號公報

[專利文獻 2] 日本特開 2007-320218 號公報

### 【發明內容】

[發明所欲解決的問題]

[0005]

於聚胺酯的硬化反應，例如，若對金屬板塗佈或金屬板彼此間的接著的情況，可能會施以將近 200℃ 的高溫，可縮短硬化時間。但是根據貼合之基材的種類或形態無法施以高溫的情況亦多。如專利文獻 1、專利文獻 2 中記載的含樹脂薄膜之疊層體的製

造為如該事例的典型者，專利文獻 1 的實施例為於 60°C 進行 7 天的熟化，專利文獻 2 的實施例為於 50°C 進行 5 天的熟化製造疊層體。如上述，在習知技術中，一般是在約 50~60°C 的較低的溫度下進行約 5~7 天的長時間之熟化處理。若能使熟化溫度定於與現狀同程度或是更為低溫，尚且若熟化時間能夠縮短，從節省能源、提升作業性、生產性以及成本降低的觀點而言是理想的。

[0006]

因此，本發明之目的為提供藉由低溫且短時間熟化發揮實用等級的接著性、耐溼熱性以及耐候性之耐候性接著劑。

[解決問題之技術手段]

[0007]

本發明人等為解決上述課題努力探討後的結果，發現：由具有某特定範圍的酸價之聚酯多元醇與聚異氰酸酯化合物構成的接著劑組成物，藉由於約 40~60°C 之較低的溫度約 1 天短期間熟化，發揮實用等級的接著性、耐溼熱性、耐候性。亦即，本發明為：

1. 一種耐候性接著劑組成物，其係含有：酸價為 30~150 當量/10<sup>6</sup>g 之聚酯多元醇(A)；與由脂肪族聚異氰酸酯化合物以及/或脂環族聚異氰酸酯化合物組成的聚異氰酸酯化合物(B)。

2. 如第 1 項之耐候性接著劑組成物，其中，該聚酯多元醇(A)為相對於構成聚酯多元醇之總酸成份，含有間苯二甲酸以及/或鄰苯二甲酸合計 60 莫耳%以上者。

3. 如第 1 或 2 項之耐候性接著劑組成物，其中，該聚酯多元醇(A)為含有碳數 5 以上之脂肪族二醇者。

4. 如第 1 至 3 項中任一項之耐候性接著劑組成物，其中，該聚酯多元醇(A)之玻璃轉移溫度為 -20~20°C，數平均分子量為 5000~40000。

5. 如第 1 至 4 項中任一項之耐候性接著劑組成物，其中，該聚異氰酸酯(B)含有選自由六亞甲基二異氰酸酯(HDI)的加成物、HDI 的異氰尿酸酯體、HDI 的二縮脲體、異佛酮二異氰酸酯

(IPDI) 的加成物、IPDI 的異氰尿酸酯體、IPDI 的二縮脲體組成的群組中之至少 1 種以上。

6. 如第 1 至 5 項中任一項之耐候性接著劑組成物，其中，聚酯多元醇(A)與聚異氰酸酯(B)的摻合比為：相對於聚酯多元醇(A)100 重量份，聚異氰酸酯(B)為 1~20 重量份。

7. 一種疊層體，係將由聚酯、氟系聚合物以及聚乙烯中任一種構成之 1 種或 2 種以上的薄膜，以如第 1 至 6 項中任一項之耐候性接著劑組成物當作接著劑予以貼合而獲得。

8. 一種疊層體之製造方法，其係將如第 1 至 6 項中任一項之耐候性接著劑組成物塗佈於由聚酯、氟系聚合物以及聚乙烯中任一種構成的薄膜，並與由聚酯、氟系聚合物以及聚乙烯中任一種構成之薄膜以乾式層合疊層後，於 40°C~70°C 熟化直到凝膠分率成為 40 重量%以上。

[發明之效果]

[0008]

本發明的接著劑組成物藉由於 40~60°C 的較低的溫度於約 1 天短期間熟化，發揮實用等級的接著性、耐溼熱性、耐候性。因此，可節省能源，提升作業性、生產性以及降低成本。

## 【實施方式】

[實施發明之形態]

[0009]

本發明的接著劑組成物，係含有：酸價為 30~150 當量/10<sup>6</sup>g 之聚酯多元醇(A)；與由脂肪族聚異氰酸酯化合物以及/或脂環族聚異氰酸酯化合物所組成的聚異氰酸酯化合物(B)。

[0010]

於本發明使用的聚酯多元醇(A)為藉由多元羧酸與多元醇的聚縮合而得之化學結構所構成。以多元羧酸而言，使用琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十三烷二酸、二聚酸以及其氫化物等的脂肪族二元酸；對苯二甲酸、間苯

二甲酸、鄰苯二甲酸、萘二羧酸等的芳香族二元酸等的二元酸之一種以上為理想。又，就多元醇而言，使用乙二醇、丙二醇、丁二醇、新戊二醇、甲基戊二醇、戊二醇、己二醇、庚二醇、辛二醇、壬二醇、癸二醇、十二烷二醇等脂肪族二醇；環己二醇、氫化苯二甲醇等的脂環式二醇；苯二甲醇等的含芳香環二醇等的二醇之一種以上為理想。將少量苯偏三酸酐、苯均四酸酐等的三官能基以上的多元羧酸或三羥甲基丙烷等的三官能基以上之多元二醇予以共聚合導入分支，有時可發揮提升與聚異氰酸酯化合物的反應性之效果，為理想的實施態樣。

[0011]

做為與本發明使用之聚酯多元醇(A)共聚合之二元酸，從提升耐溼熱性的觀點而言，使用對苯二甲酸、間苯二甲酸、鄰苯二甲酸、2,6-萘二羧酸等的芳香族二元酸為佳。又，從提升耐候性之觀點而言，將間苯二甲酸以及/或鄰苯二甲酸合計 60 莫耳%以上予以共聚合為理想。再者，壓低對苯二甲酸的共聚合比率，對於耐候性的提升是有效的，未達 40 莫耳%時為理想，未達 25 莫耳%時較為理想，未達 5 莫耳%時更為理想。

[0012]

為了使本發明之聚酯多元醇在指定的 Tg 範圍內，以及為了藉由減少酯基濃度提升耐溼熱性，在其結構中含有長鏈脂肪族結構為理想。長鏈脂肪族結構，就耐溼熱性的觀點而言，碳數 5 以上的脂肪族二醇為理想，更理想是碳數 6 以上 12 以下的脂肪族二醇。

[0013]

製造本發明中使用的聚酯多元醇(A)時，可使用以往公知的聚合觸媒，例如：鈦酸四正丁酯、鈦酸四異丙酯、乙醯丙酮氧化鈦等的鈦化合物；三丁氧基錫、三氧化錫等的錫化合物；四正丁氧基鍺、氧化鍺等的鍺化合物等。該等觸媒可使用 1 種或是亦可併用 2 種以上。以聚合的反應性之方面而言，鈦化合物為理想。

[0014]

本發明中使用之聚酯多元醇(A)的酸價為 30~150 當量/10<sup>6</sup>g，

特別理想為 80~100 當量/ $10^6$ g。酸價過低時沒有縮短熟化時間的效果，酸價過高時得到之接著層的耐溼熱性會有低落的傾向。

[0015]

藉由於聚酯多元醇中導入羧基，可調整酸價。在聚酯多元醇中導入羧基的方法，有將聚酯多元醇聚合後於常壓、氮氣氛圍，後附加酸酐賦予酸價的方法，或對於聚酯高分子量化前的寡聚體狀態者中投入該等的酸酐，接著藉由減壓下的聚縮合進行高分子量化在聚酯中導入酸價的方法等。以前者的方法且若使用苯偏三酸酐，特別容易得到目標的酸價。做為在該等的反應中可使用的酸酐，除了上述的苯偏三酸酐之外，使用苯二甲酸酐、苯均四酸酐、琥珀酸酐、1,8-萘二甲酸酐、1,2-環己烷二羧酸酐、環己烷-1,2,3,4-四羧酸酐、3,4-酐、乙二醇雙偏苯三酸酐、5-(2,5-二側氧基四氫-3-呋喃基)-3-甲基-3-環己烯-1,2-二羧酸酐、萘-1,8:4,5-四羧酸二酐等的芳香族羧酸酐以及脂環族羧酸酐亦為理想，可選擇使用該等的 1 是選擇 2 種以上。

[0016]

本發明中使用之聚酯多元醇(A)的玻璃轉移溫度之範圍為-20~20°C，更理想為-10~10°C。為得到如此的聚酯多元醇，組成中導入具有長的脂肪族鏈之二元酸或是二醇即可，為了併同擁有耐溼熱性，將碳數 5 以上的脂肪族二醇共聚合為理想。玻璃轉移溫度過高時對基材的接著力有降低的傾向，又玻璃轉移溫度過低時由於接著層過於柔軟，接著力、耐溼熱性有降低之虞。

[0017]

本發明中使用之聚酯多元醇(A)的數平均分子量並沒有特別限定，以 5,000~40,000 為理想，更理想為 9,000~30,000。聚酯樹脂的數平均分子量過低時，由於交聯間分子量小，塗膜會過於硬而有接著強度降低之虞。為 40,000 以上時由於無法與硬化劑充分反應，耐溼熱性有降低之虞。

[0018]

本發明中使用之聚異氰酸酯化合物(B)，係由脂肪族聚異氰酸

酯化合物以及/或脂環族聚異氰酸酯化合物所構成。就脂肪族聚異氰酸酯化合物而言，為六亞甲基二異氰酸酯，就脂環族聚異氰酸酯化合物而言，為異佛酮二異氰酸酯可舉做為適合的例子，該等在提升耐候性的觀點為理想。又，聚異氰酸酯化合物也可各為異氰尿酸酯體、二縮脲體、加成物，以異氰尿酸酯體為特別理想。

[0019]

本發明中使用之聚酯多元醇(A)與聚異氰酸酯化合物(B)的摻合比，相對於聚酯多元醇(A)100 重量份，聚異氰酸酯化合物(B)以1~20 重量份為理想，更理想為5~10 重量份。聚異氰酸酯化合物(B)的摻合比率過低時，交聯密度過低，對於接著性以及/或耐溼熱性恐怕會帶來不良影響，摻合比率過高時，由於接著層之交聯密度過高，而有接著性劣化的可能性。

[0020]

本發明中使用之接著劑組成物中，為了封鎖構成接著劑組成物之聚酯成分中發生水解時生成之羧基，可以任意的比例摻合碳二醯亞胺化合物、呋唑啉化合物、環氧化合物等的末端封鎖劑。

[0021]

就上述碳二醯亞胺化合物而言，可舉出：N,N'-二鄰甲苯甲醯基碳二醯亞胺、N,N'-二苯基碳二醯亞胺、N,N'-二-2,6-二甲基苯基碳二醯亞胺、N,N'-雙(2,6-二異丙基苯基)碳二醯亞胺、N,N'-二辛基癸基碳二醯亞胺、N-甲苯甲醯基-N'-環己基碳二醯亞胺、N,N'-二-2,2-二-四級丁基苯基碳二醯亞胺、N-甲苯甲醯基-N'-苯基碳二醯亞胺、N,N'-二對硝基苯基碳二醯亞胺、N,N'-二對胺苯基碳二醯亞胺、N,N'-二對羥苯基碳二醯亞胺、N,N'-二-環己基碳二醯亞胺、以及N,N'-二對甲苯甲醯基碳二醯亞胺等。

[0022]

就前述呋唑啉化合物而言，可舉出：2-呋唑啉、2-甲基-2-呋唑啉、2-苯基-2-呋唑啉、2,5-二甲基-2-呋唑啉、2,4-二苯基-2-呋唑啉等的單呋唑啉化合物；2,2'-(1,3-伸苯基)-雙(2-呋唑啉)、2,2'-(1,2-伸乙基)-雙(2-呋唑啉)、2,2'-(1,4-伸丁基)-雙(2-呋唑啉)、2,2'-(1,4-

伸苯基)-雙(2-噁唑啉)等的二噁唑啉化合物。

[0023]

就上述環氧化合物而言，可舉出如 1,6-己二醇、新戊二醇、聚烯烴二醇的脂肪族之二醇的二環氧丙基醚；山梨醇、山梨醇酐、聚甘油、季戊四醇、二甘油、甘油、三羥甲丙烷等的脂肪族多元醇的聚環氧丙基醚；環己烷二甲醇等的脂環式多元醇的聚環氧丙基醚；對苯二甲酸、間苯二甲酸、萘二羧酸、偏苯三甲酸、己二酸、癸二酸等的脂肪族或芳香族的多元羧酸之二環氧丙基酯或是聚環氧丙基酯；間苯二酚、雙-(對羥苯基)甲烷、2,2-雙-(對羥苯基)丙烷、參-(對羥苯基)甲烷、1,1,2,2-肆(對羥苯基)乙烷等的多元酚的二環氧丙基醚或者聚環氧丙基醚；像 N,N-二環氧丙基苯胺、N,N-二環氧丙基甲苯胺、N,N,N',N'-四環氧丙基-雙-(對胺苯基)甲烷的胺的 N-環氧丙基衍生物，胺苯酚的三環氧丙基衍生物；三環氧丙基參(2-羥乙基)異氰尿酸酯、三環氧丙基異氰尿酸酯、鄰甲酚型環氧樹脂、酚系酚醛型環氧樹脂。

[0024]

本發明的接著劑組成物中，可以含有紫外線吸收劑、抗氧化劑等的公知之添加劑，有時候可以讓耐候性或耐溼熱性更為提升。

[0025]

將本發明之接著劑組成物做為接著層，將聚酯、氟系聚合物以及聚乙烯中任一種構成之 1 種或 2 種以上的薄膜予以貼合，可得到疊層體。前述疊層體不僅可為薄膜/接著層/薄膜的 3 層疊層體，也可為薄膜/接著層/薄膜/接著層/薄膜的 5 層疊層體，或是更多層數之疊層體。又，構成前述疊層體之各薄膜，由同種的素材構成者或是由不同種的素材構成者均無妨。

[0026]

做為構成前述由聚酯組成的薄膜之聚酯，例如可舉為：聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)、聚對苯二甲酸丁二酯(PBT)、聚對苯二甲酸環己烷二甲醇酯(PCT)。

[0027]

前述構成由氟系聚合物組成薄膜之氟系聚合物，例如可舉為：氟化聚烯烴以及聚烯烴-氟化聚烯烴共聚物，具體而言，為聚氟乙烯(PVF)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚氯三氟乙烯(PCTFE)、聚乙烯四氟乙烯(ETFE)、聚四氟乙烯(PTFE)、四氟乙烯-全氟烷基乙醚共聚物(PFA)、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(FEP)等。

[0028]

做為構成前述由聚乙烯組成薄膜之聚乙烯，例如可舉為：聚乙烯、超高分子量聚乙烯、於該等中加入各種添加劑者等。

[0029]

對於本發明使用之基材，為了提升對塗佈面以及接著面的接著性之目的，施予電暈處理、火焰處理、電漿處理等的表面處理為理想。

[0030]

雖然由本發明之接著劑組成物構成接著層的厚度(乾燥後)一般為5~30微米，但並不限於此範圍。

[實施例]

[0031]

以下針對本發明使用實施例說明。實施例中，單以份表示者代表重量份。又，各測定項目依照以下方法進行。

[0032]

(聚酯組成)

聚酯樹脂的組成以及組成比之決定是以共振頻率 400MHz 之  $^1\text{H-NMR}$  進行測定(質子型核磁共振光譜測定)。測定裝置使用 VARIAN 公司製 NMR 裝置 400-MR，溶劑為使用氘氯仿。

[0033]

(數平均分子量  $M_n$ )

將試樣 4mg 溶解於 4ml 的四氫呋喃(添加 5mM 氯化四丁銨)中之後，以 0.2 $\mu\text{m}$  的濾膜過濾後進行試樣溶液的膠體滲透層析。裝置使用 TOSOH HLC-8220 及差示折射率檢測器，於 40 $^{\circ}\text{C}$  測定。數平均分子量為以標準聚苯乙烯做為換算值，省略相當於分子量

未達 1000 的部份而計算出。

[0034]

(玻璃轉移溫度  $T_g$ )

藉由差示掃描熱量分析儀(SII 公司, DSC-200)測定。樣品為將試樣 5mg 放入鋁製壓蓋型容器密封, 使用液態氮冷卻至  $-50^{\circ}\text{C}$ , 接著以  $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$  昇溫至  $150^{\circ}\text{C}$  為止。於該過程中得到之吸熱曲線, 以吸熱峰值出現前的基準線與趨向吸熱峰值的切線之交叉點的溫度, 做為玻璃轉移溫度( $T_g$ , 單位:  $^{\circ}\text{C}$ )。

[0035]

(酸價 AV)

將精秤之試樣 0.2g 溶解於氯仿 40ml, 以 0.01N 之氫氧化鉀的乙醇溶液進行滴定。使用酚酞為指示劑。將測定值以試樣在  $10^6\text{g}$  的當量換算, 單位為當量/ $10^6\text{g}$ 。

[0036]

聚酯多元醇(1)之製造例

在具備攪拌機、冷凝器、溫度計之反應容器中添加間苯二甲酸 464 份、鄰苯二甲酸 179 份、苯偏三酸酐 4 份、新戊二醇 100 份、1,6-己二醇 598 份、相對於總酸成分為 0.03 莫耳%之做為觸媒的鈦酸四正丁酯 (以下有時簡稱為 TBT), 從  $160^{\circ}\text{C}$  至  $230^{\circ}\text{C}$  為止花費 4 小時進行酯交換反應。接著將系統內慢慢減壓, 花費 20 分鐘減壓至 5mmHg, 然後在 0.3mmHg 以下的真空下, 於  $260^{\circ}\text{C}$  進行聚縮合反應 90 分鐘。於氮氣氣流下, 冷卻至  $220^{\circ}\text{C}$ , 加入苯偏三酸酐 4 份, 進行反應 30 分鐘。得到之聚酯多元醇(1)以 NMR 分析組成之結果, 酸成分, 以莫耳比計, 為: 間苯二甲酸/鄰苯二甲酸/偏苯三甲酸=69.5/30/0.5, 二醇成分, 以莫耳比計, 為: 新戊二醇/1,6-己二醇=10/90。又, 數平均分子量為 18,000, 玻璃轉移溫度為  $0^{\circ}\text{C}$ , 酸價為 40 當量/ $10^6\text{g}$ 。

[0037]

聚酯多元醇(15)之製造例

在具備攪拌機、冷凝器、溫度計之反應容器中添加間苯二甲

酸 464 份、鄰苯二甲酸 179 份、苯偏三酸酐 4 份、新戊二醇 100 份、1,6-己二醇 598 份、相對於總酸成分為 0.03 莫耳%之做為觸媒的 TBT，從 160°C 至 230°C 為止花費 4 小時進行酯交換反應。接著將系統內慢慢減壓，花費 20 分鐘減壓至 5mmHg 為止，然後在 0.3mmHg 以下的真空下，於 260°C 進行聚縮合反應 90 分鐘。得到之聚酯多元醇(15) 以 NMR 分析組成之結果，以莫耳比計，為：間苯二甲酸/鄰苯二甲酸/偏苯三甲酸//新戊二醇/1,6-己二醇 = 69.5/30/0.5//10/90。又，數平均分子量為 18,000，玻璃轉移溫度為 0°C，酸價為 10 當量/10<sup>6</sup>g。

[0038]

聚酯樹脂(2)~(14)、(16)之製造例

依據聚酯樹脂(1)之製造例，但是，變更原料的種類與摻合比率，製造聚酯樹脂(2)~(14)、(16)。結果記載於表 1 及表 2。

[0039]

[表 1]

|               |             | 聚酯多元醇 |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|               |             | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     |
| 樹脂組成<br>(莫耳比) | TPA         |       |       |       |       |       |       | 30    |       |
|               | IPA         | 69.5  | 69.5  | 69.5  | 69.5  | 69.5  | 70    | 69.5  | 49    |
|               | OPA         | 30    | 30    | 30    | 30    | 30    | 30    |       | 25    |
|               | SA          |       |       |       |       |       |       |       | 25    |
|               | TMA         | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   |       | 0.5   | 1     |
|               | EG          |       |       |       |       |       |       |       |       |
|               | NPG         | 10    | 10    | 10    | 10    | 10    | 10    | 10    | 100   |
|               | HD          | 90    | 90    | 90    | 90    | 90    | 90    | 90    |       |
|               | TMA<br>TMEG | 0.5   | 2     | 0.8   | 1.2   | 1     | 1     | 1     | 1     |
| 物性值           | AV          | 40    | 140   | 70    | 90    | 80    | 80    | 80    | 80    |
|               | Tg          | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 7     | 10    |
|               | Mn          | 18000 | 18000 | 18000 | 18000 | 18000 | 18000 | 18000 | 10000 |

[0040]

[表 2]

|               |      | 聚酯多元醇 |       |       |       |      |       |       |       |
|---------------|------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|
|               |      | 9     | 10    | 11    | 12    | 13   | 14    | 15    | 16    |
| 樹脂組成<br>(莫耳比) | TPA  |       |       |       |       |      |       |       |       |
|               | IPA  | 49    | 69.5  | 61.5  | 69.5  | 69.5 | 69.5  | 69.5  | 69.5  |
|               | OPA  | 20    | 30    | 23    | 30    | 30   | 30    | 30    | 30    |
|               | SA   | 30    |       | 15    |       |      |       |       |       |
|               | TMA  | 1     | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5  | 0.5   | 0.5   | 0.5   |
|               | EG   | 20    |       |       |       |      |       |       |       |
|               | NPG  | 80    | 10    |       | 60    | 10   | 10    | 10    | 10    |
|               | HD   |       | 90    | 100   | 40    | 90   | 90    | 90    | 90    |
|               | TMA  | 1     |       | 1     | 1     | 1    | 1     | —     | 2.5   |
|               | TMEG |       | 1     |       |       |      |       |       |       |
| 物性值           | AV   | 80    | 80    | 80    | 80    | 80   | 80    | 10    | 160   |
|               | Tg   | 10    | 0     | -22   | 25    | 0    | 0     | 0     | 0     |
|               | Mn   | 18000 | 18000 | 18000 | 18000 | 4000 | 45000 | 18000 | 18000 |

[0041]

TPA：對苯二甲酸殘基

IPA：間苯二甲酸殘基

OPA：鄰苯二甲酸殘基

SA：癸二酸殘基

TMA：偏苯三甲酸殘基

EG：乙二醇殘基

NPG：新戊二醇殘基

HD：1,6-己二醇殘基

TMEG：乙二酯雙偏苯三酸酐殘基

[0042]

以下，主劑、硬化劑、添加劑如下述者所表示。

主劑(1)~(16)：將聚酯多元醇(1)~(16)溶解於乙酸乙酯得到之固體成分 30 重量%之樹脂溶液。

硬化劑 1：將聚異氰酸酯化合物 HDI 異氰尿酸酯體「住化 Bayer 製，Desmodur N3300」溶解於乙酸乙酯得到之固體成分 50 重量%

之溶液。

硬化劑 2：將聚異氰酸酯化合物 HDI 二縮脲體「住化 Bayer 製，Desmodur N3200」溶解於乙酸乙酯得到之固體成分 50 重量%之溶液。

硬化劑 3：將聚異氰酸酯化合物 HDI 加成物「住化 Bayer 製，Sumidur HT」溶解於乙酸乙酯得到之固體成分 50 重量%之溶液。

硬化劑 4：將聚異氰酸酯化合物 IPDI 異氰尿酸酯體「住化 Bayer 製，Desmodur Z4470」溶解於乙酸乙酯得到之固體成分 50 重量%之溶液。

硬化劑 5：將聚異氰酸酯化合物 TDI 異氰尿酸酯體「住化 Bayer 製，Desmodur IL 1351」溶解於乙酸乙酯得到之固體成分 50 重量%之溶液。

添加劑 1：將抗氧化劑(BASF 製，Irganox1010)溶解於乙酸乙酯之固體成分 10 重量%者。

添加劑 2：將紫外線吸收劑(BASF 製，Tinuvin 234) 溶解於乙酸乙酯之固體成分 10 重量%者。

[0043]

實施例 1

(接著劑(1)之製造)

摻合 10 份主劑(1)、0.6 份硬化劑 1、0.15 份添加劑 1、0.3 份添加劑 2，混合之後製成接著劑(1)。

[0044]

(起始接著力以及耐溼熱性之評價)

以滴流器(applicator)將接著劑(1)塗佈於基材 A，使乾燥膜厚為 10 $\mu$ m，讓溶劑揮發後，使用乾式層合機將基材 B 壓接。乾式層合，以輥溫度為 120 $^{\circ}$ C，輥負荷為 3kg/cm，受壓接物速度為 1m/分進行。接著，於 40 $^{\circ}$ C 進行 1 天的熟化使接著劑硬化，得到基材 A/接著層/基材 B 疊層體。且，於實施例 1 中，基材 A、基材 B 都使用了聚酯薄膜(東洋紡製，Shinebeam Q1210，厚度 125 $\mu$ m)。

[0045]

將上述熟化後的基材 A/接著層/基材 B 疊層體切割成寬度 15mm 的條狀，以 Tensilon(東洋測器(股)製，UTM-IV)測定基材 A 與基材 B 的剝離強度(T 型剝離，拉伸速度 50mm/分)，做為起始接著力。評價結果如表 4 所表示。

評價基準：◎：800g/15mm 以上

○：600g/15mm 以上，未達 800g/15mm

△：400g/15mm 以上，未達 600g/15mm

×：未達 400g/15mm

[0046]

又，將上述熟化後的基材 A/接著層/基材 B 疊層體，使用殺菌釜試驗機(TOMY 工業(股)製，ES-315)給予 105℃、100%RH、192 小時的環境負荷後，切割成寬度 15mm 的條狀，測定基材 A 與基材 B 的剝離強度(T 型剝離，拉伸速度 50mm/分)。剝離強度的保持率由以下算式計算，做為耐溼熱性的指標。保持率數值越高，表示耐溼熱性越良好。

保持率(%)=(耐溼熱試驗後之剝離強度/耐溼熱試驗前之剝離強度)×100

評價基準：◎：80%以上

○：60%以上，未達 80%

△：40%以上，未達 60%

×：未達 40%

[0047]

(硬化度之評價)

以滴流器將接著劑(1)塗佈於聚酯薄膜(東洋紡製 E5101，厚度 50μm，電暈處理面)，使乾燥膜厚為 10μm，讓溶劑揮發後，使用乾式層合機將聚丙烯薄膜(東洋紡製 P2161，厚度 50μm，非電暈處理面)壓接。乾式層合，以輥溫度為 120℃，輥負荷為 3kg/cm，受壓接物速度為 1m/分進行。接著，於 40℃進行 24 小時的熟化使接著劑硬化，再將聚丙烯薄膜剝離，得到聚酯薄膜/接著劑疊層體。

[0048]

將上述熟化後的聚酯薄膜/接著劑疊層體切割成縱 2.5cm 橫 10cm 的條狀並測定重量(此重量定為 A)，浸漬於乙酸乙酯/甲乙酮=1/1(重量比)的混合溶液中 1 小時。取出疊層體以熱風乾燥機乾燥 1 小時，測定重量 (此重量定為 B)。之後削下疊層體上殘留的接著劑層，僅測定聚酯薄膜的重量(此重量定為 C)。利用以下的算式算出的數值定為硬化度(%)。評價結果如表 4 所表示。

$$\text{硬化度(\%)} = \{(B-C)/(A-C)\} \times 100$$

評價基準：◎：80%以上

○：40%以上，未達 80%

×：未達 40%

[0049]

(耐候性之評價)

將接著劑(1)塗佈於聚酯薄膜(東洋紡製，Shinebeam Q1210，厚度 50 $\mu$ m)，使乾燥膜厚為 20 微米，讓溶劑揮發後使用乾式層合機將聚丙烯薄膜(東洋紡製 P2161，厚度 50 $\mu$ m，非電暈處理面)壓接。乾式層合，以輥溫度為 120℃，輥負荷為 3kg/cm，受壓接物速度為 1m/分進行。接著，於 40℃進行 24 小時的熟化使接著劑硬化，再將聚丙烯薄膜剝離，得到聚酯薄膜/接著劑疊層體。

[0050]

從上述熟化後的聚酯薄膜/接著劑疊層體之接著劑側照射紫外線。紫外線照射使用 UV 照射試驗機(岩崎電氣(股)製，EYE Super UV Tester，SUV-W151)進行，照射條件為 60℃(黑盤溫度)，相對濕度 60%，僅做照射，用照射強度 100mW/cm<sup>2</sup> 且照射時間為 24 小時。紫外線照射前後的聚酯薄膜/接著劑疊層體之 Co-b 值使用色差計(日本電色(股)製，ZE2000)測定，紫外線照射前後的差異做為耐候性的指標。數值越大黃化的程度越大，代表耐候性較差。評價結果如表 4 所表示。

評價基準：◎：未達 +10

○：+10 以上，未達 +15

×：+15 以上

[0051]

實施例 2~19 以及比較例 1~3

依據實施例 1 之接著劑(1)，但是，將主劑與硬化劑依表 3 的  
摻合量予以變更，製造接著劑(2)~接著劑(20)。接著，將接著劑以  
及基材如表 4 所記載予以變更，進行與實施例 1 同樣的評價。評  
價結果如表 4 所表示。

[0052]

[表 3]

|        | 聚酯多元醇 | 硬化劑種類 |   |   |   |   |
|--------|-------|-------|---|---|---|---|
|        |       | 1     | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 接著劑 1  | 1     | ○     |   |   |   |   |
| 接著劑 2  | 2     | ○     |   |   |   |   |
| 接著劑 3  | 3     | ○     |   |   |   |   |
| 接著劑 4  | 4     | ○     |   |   |   |   |
| 接著劑 5  | 5     | ○     |   |   |   |   |
| 接著劑 6  | 5     |       | ○ |   |   |   |
| 接著劑 7  | 5     |       |   | ○ |   |   |
| 接著劑 8  | 5     |       |   |   | ○ |   |
| 接著劑 9  | 6     | ○     |   |   |   |   |
| 接著劑 10 | 7     | ○     |   |   |   |   |
| 接著劑 11 | 8     | ○     |   |   |   |   |
| 接著劑 12 | 9     | ○     |   |   |   |   |
| 接著劑 13 | 10    | ○     |   |   |   |   |
| 接著劑 14 | 11    | ○     |   |   |   |   |

|        |    |   |  |  |  |   |
|--------|----|---|--|--|--|---|
| 接著劑 15 | 12 | ○ |  |  |  |   |
| 接著劑 16 | 13 | ○ |  |  |  |   |
| 接著劑 17 | 14 | ○ |  |  |  |   |
| 接著劑 18 | 15 | ○ |  |  |  |   |
| 接著劑 19 | 16 | ○ |  |  |  |   |
| 接著劑 20 | 5  |   |  |  |  | ○ |

[0053]

[表 4]

|        | 疊層體之構成 |     |      | 疊層體之評價結果 |      |     |     |
|--------|--------|-----|------|----------|------|-----|-----|
|        | 基材 A   | 接著劑 | 基材 B | 起始接著力    | 耐濕熱性 | 硬化度 | 耐候性 |
| 實施例 1  | PET    | 1   | PET  | ○        | △    | ○   | ◎   |
| 實施例 2  | PET    | 2   | PET  | ○        | △    | ◎   | ◎   |
| 實施例 3  | PET    | 3   | PET  | ◎        | ○    | ◎   | ◎   |
| 實施例 4  | PET    | 4   | PET  | ◎        | ○    | ◎   | ◎   |
| 實施例 5  | PET    | 5   | PET  | ◎        | ○    | ◎   | ◎   |
| 實施例 6  | PET    | 6   | PET  | ○        | △    | ◎   | ◎   |
| 實施例 7  | PET    | 7   | PET  | ○        | △    | ◎   | ◎   |
| 實施例 8  | PET    | 8   | PET  | ○        | ◎    | ○   | ◎   |
| 實施例 9  | PET    | 9   | PET  | ○        | ○    | ◎   | ◎   |
| 實施例 10 | PET    | 10  | PET  | ○        | ○    | ◎   | ○   |
| 實施例 11 | PET    | 11  | PET  | ○        | △    | ◎   | ◎   |
| 實施例 12 | PET    | 12  | PET  | ○        | △    | ◎   | ◎   |

|        |     |    |     |   |   |   |   |
|--------|-----|----|-----|---|---|---|---|
| 實施例 13 | PET | 13 | PET | ◎ | ○ | ◎ | ◎ |
| 實施例 14 | PET | 14 | PET | ○ | △ | ◎ | ◎ |
| 實施例 15 | PET | 15 | PET | △ | ○ | ○ | ◎ |
| 實施例 16 | PET | 16 | PET | ○ | △ | ◎ | ◎ |
| 實施例 17 | PET | 17 | PET | ○ | ○ | ○ | ◎ |
| 實施例 18 | PVF | 5  | PVF | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 實施例 19 | PE  | 5  | PE  | ◎ | ○ | ◎ | ◎ |
| 比較例 1  | PET | 18 | PET | △ | × | × | ◎ |
| 比較例 2  | PET | 19 | PET | △ | × | ◎ | ◎ |
| 比較例 3  | PET | 20 | PET | ○ | ○ | ◎ | × |

[0054]

PET：聚酯薄膜(東洋紡製，Shinebeam Q1210，厚度 125 $\mu$ m)

PVF：聚氟乙烯薄膜(Du Pont 製，Tedlar，厚度 25 $\mu$ m)

PE：聚乙烯薄膜(厚度 50 $\mu$ m)

[產業上利用性]

[0055]

在習知技術中，一般是在約 50~60°C 的較低溫度下進行約 5~7 天的長時間之熟化處理。若熟化溫度與現狀同程度或是更為低溫，尚且若熟化時間能夠縮短，從節省能源，提升作業性、生產性以及降低成本的觀點而言是理想的。

# 【圖式簡單說明】

無。

# 【主要元件符號說明】

無。

## 七、申請專利範圍：

1.一種耐候性接著劑組成物，其係含有：酸價為 30~150 當量/10<sup>6</sup>g 之聚酯多元醇(A)；與由脂肪族聚異氰酸酯化合物以及/或脂環族聚異氰酸酯化合物組成的聚異氰酸酯化合物(B)；

該聚酯多元醇(A)之玻璃轉移溫度為-20~20℃。

2.如專利申請範圍第 1 項之耐候性接著劑組成物，其中，該聚酯多元醇(A)為相對於構成聚酯多元醇之總酸成份，含有間苯二甲酸以及/或鄰苯二甲酸合計 60 莫耳%以上者。

3.如專利申請範圍第 1 或 2 項之耐候性接著劑組成物，其中，該聚酯多元醇(A)為含有碳數 5 以上之脂肪族二醇者。

4.如專利申請範圍第 1 或 2 項之耐候性接著劑組成物，其中，該聚酯多元醇(A)之數平均分子量為 5000~40000。

5.如專利申請範圍第 1 或 2 項之耐候性接著劑組成物，其中，該聚異氰酸酯(B)含有選自由六亞甲基二異氰酸酯(HDI)的加成物、HDI 的異氰尿酸酯體、HDI 的二縮脲體、異佛酮二異氰酸酯(IPDI) 的加成物、IPDI 的異氰尿酸酯體、IPDI 的二縮脲體組成的群組中之至少 1 種以上。

6.如專利申請範圍第 1 或 2 項之耐候性接著劑組成物，其中，聚酯多元醇(A)與聚異氰酸酯(B)的摻合比為：相對於聚酯多元醇(A)100 重量份，聚異氰酸酯(B)為 1~20 重量份。

7.一種疊層體，係將由聚酯、氟系聚合物以及聚乙烯中任一種構成之 1 種或 2 種以上的薄膜，以如專利申請範圍第 1 至 6 項中任一項之耐候性接著劑組成物當作接著層予以貼合而獲得。

8.一種疊層體之製造方法，其係將如專利申請範圍第 1 至 6 項中任一項之耐候性接著劑組成物塗佈於由聚酯、氟系聚合物以及聚乙烯中任一種構成的薄膜，並與由聚酯、氟系聚合物以及聚乙烯中任一種構成之薄膜以乾式層合疊層後，於 40℃~70℃熟化直到凝膠分率成為 40 重量%以上。

八、圖式：

無