



(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 I694124 B

(45) 公告日：中華民國 109 (2020) 年 05 月 21 日

(21) 申請案號：104144294

(22) 申請日：中華民國 104 (2015) 年 12 月 29 日

(51) Int. Cl. : C09J133/04 (2006.01)

C09J143/02 (2006.01)

C09K21/14 (2006.01)

C09J7/20 (2018.01)

(30) 優先權：2014/12/30 美國

62/097,703

(71) 申請人：美商 3M 新設資產公司 (美國) 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY (US)  
美國

(72) 發明人：卞 裕美 PYUN, EUMI (US)；沃吉 丹尼斯 艾德華 VOGEL, DENNIS EDWARD (US)；崔 修 維 西 TRAN, THU-VAN THI (US)；克萊姆 塔畢莎 安 CLEM, TABITHA ANN (US)；林 皓皓 LIN, HAOHAO (US)；摩瑟 威廉 艾德華 MOSER, WILLIAM EDWARD (US)；普萊派斯 安東尼 瑞蒙德 PLEPYS, ANTHONY RAYMOND (US)；羅斯 瑞查德 布瑞恩 ROSS, RICHARD BREN (US)

(74) 代理人：陳長文

(56) 參考文獻：

TW 201444895A

US 2009/0104444A1

WO 2013/066906A1

WO 2014/099654A1

審查人員：黃晟峰

申請專利範圍項數：24 項 圖式數：0 共 27 頁

(54) 名稱

不含鹵素之阻燃性壓敏性黏著劑及膠帶

(57) 摘要

一種不含鹵素之阻燃性黏著劑包含丙烯酸共聚物，該丙烯酸共聚物可藉由聚合包含下列之單體製備：第一單體，其包含低玻璃轉移溫度(Tg)單體；第二單體，其包含高 Tg 單體，其中該第一單體及該第二單體中的至少一者包含(甲基)丙烯酸酯；及含亞磷酸酯(phosphinate)單體。

A halogen-free flame retardant adhesive comprises an acrylic copolymer preparable by polymerization of monomers comprising a first monomer which comprises a low glass transition temperature (Tg) monomer, a second monomer which comprises a high Tg monomer, wherein at least one of the first and second monomers comprises a (meth)acrylate, and a phosphinate containing monomer.

I694124

## 發明摘要

※ 申請案號：104144294

※ 申請日：

104年12月29日

※IPC分類：C09J 133/04 (2006.01)

C09J 143/02 (2006.01)

C09K 21/14 (2006.01)

C09J 7/20 (2018.01)

【發明名稱】 不含鹵素之阻燃性壓敏性黏著劑及膠帶

HALOGEN-FREE FLAME RETARDANT PRESSURE  
SENSITIVE ADHESIVE AND TAPE

【中文】

一種不含鹵素之阻燃性黏著劑包含丙烯酸共聚物，該丙烯酸共聚物可藉由聚合包含下列之單體製備：第一單體，其包含低玻璃轉移溫度(Tg)單體；第二單體，其包含高 Tg 單體，其中該第一單體及該第二單體中的至少一者包含(甲基)丙烯酸酯；及含亞磷酸酯(phosphinate)單體。

【英文】

A halogen-free flame retardant adhesive comprises an acrylic copolymer preparable by polymerization of monomers comprising a first monomer which comprises a low glass transition temperature (Tg) monomer, a second monomer which comprises a high Tg monomer, wherein at least one of the first and second monomers comprises a (meth)acrylate, and a phosphinate containing monomer.

**【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】** 不含鹵素之阻燃性壓敏性黏著劑及膠帶

HALOGEN-FREE FLAME RETARDANT PRESSURE  
SENSITIVE ADHESIVE AND TAPE

**【技術領域】**

**【0001】** 本揭露係關於包含丙烯酸共聚物之不含鹵素之阻燃性黏著劑及黏著物件。

**【先前技術】**

**【0002】** 阻燃性黏著劑及膠帶係用於許多產業且供許多不同目的使用。彼等係用在例如電氣工業作為絕緣膠帶。許多廣泛用來作為阻燃性黏著劑及膠帶的習知阻燃性組成物利用一或多種含鹵素材料。

**【0003】** 壓敏性黏著劑(PSA)膠帶係用於各種高火災/高燃火風險的應用(航空器、汽車、列車、船、電氣配線、電子產品等)。基於聚合物之 PSA 可為可燃的，而各種阻燃劑係經使用以最小化與特定應用所使用之 PSA 相關的火災/燃火風險。阻燃劑可藉由各種機制來減少材料之可燃性，包括：淬熄氣相中的自由基、與來自燃燒材料的化學物質片段反應以引發焦炭形成、以及於燃燒材料內形成障壁層。

**【0004】** 常使用之阻燃劑包括鹵化化合物(例如多氯聯苯及多溴二苯基醚)。這些阻燃劑係眾所周知且極有效地在可燃性材料中阻滯燃火。然而，此類阻燃劑中的許多化合物被認為是有害物質。數種最有效的鹵化阻燃劑已自 2006 年 7 月 1 日依危害性物質限制指令(RoHS)

而被歐盟禁用。數個亞洲國家及美國多個州也遵循類似的 RoHS 指令。此外，最終產品製造商建立拒絕在產品中使用鹵化阻燃劑材料的政策。

**【0005】** 因此，有關於黏著劑及相關物件中使用含鹵素材料之環境及安全性疑慮已引起關注，且為回應這些疑慮，已引入許多可供使用之非鹵化或不含鹵素之阻燃劑材料來取代含鹵素材料。基於磷之化合物為非鹵化阻燃劑的一種，其在許多應用中已被用來取代鹵化阻燃劑。

**【0006】** 目前阻止黏著劑及另外聚合材料燃燒的方法係摻合鹵化或含磷阻燃性添加劑至產品物配方中。然而，此方式之缺點為阻燃性添加劑會隨時間自產品瀝滲出來(leach out)。這減少了產品的阻燃性。亦會造成與曝露於自毛毯、衣物、及其他常用品項瀝滲出來(leach out)之有害阻燃劑有關的潛在健康及安全性疑慮。此外，遷移至黏著劑組成物表面的阻燃性材料可減少該黏著劑組成物之黏著強度。又，在製備這些黏著劑摻合物時必須小心以將阻燃性添加劑徹底混合至黏著劑中。若阻燃劑分布不佳或不可混溶於整個黏著劑中，具有相對低量之阻燃劑的黏著劑區域比起具有相對較高量之阻燃劑的黏著劑區域可能係較不阻燃的。

### **【發明內容】**

**【0007】** 因此，理想的是能有提供阻燃性質且亦維持功能性黏著效能，而不具有阻燃劑瀝滲風險的不含鹵素之阻燃性黏著劑。亦期望能有含此等黏著劑之物件。



【0008】 在一態樣中，一種不含鹵素之阻燃性黏著劑包含丙烯酸共聚物，其可藉由聚合包含下列之單體製備：低玻璃轉移溫度(Tg)單體；高 Tg 單體，其中該低 Tg 單體及該高 Tg 單體中的至少一者包含(甲基)丙烯酸酯；及含亞磷酸酯(phosphinate)單體。包含本揭露之共聚物的黏著劑本質上可具阻燃性，而不需額外之阻燃性添加劑。

【0009】 在另一態樣中，提供一種膠帶結構，其包括實質上不含鹵化材料且具有至少二個主表面之支撐材料，及設置於該支撐材料的至少一個主表面上之阻燃性黏著劑，其中該阻燃性黏著劑包含丙烯酸共聚物，其可藉由聚合包含下列之單體製備：低 Tg 單體；高 Tg 單體，其中該低 Tg 單體及該高 Tg 單體中的至少一者係(甲基)丙烯酸酯；及含亞磷酸酯單體。

【0010】 因此，所提供之具有所欲之阻燃性質的黏著劑及膠帶容易製造及使用，且提供可接受之黏著劑或膠帶效能、具有極低之阻燃劑自黏著劑瀝滲出來的風險、且阻燃劑在整個黏著劑中有較佳分布，此乃因可共聚之含亞磷酸酯單體係嵌入共聚物骨架所致。

【0011】 上文的發明內容非意欲說明本揭露的各揭示實施例或各實施方案。以下的實施方式更具體地例示說明性實施例。

#### 【圖式簡單說明】

無

#### 【實施方式】

【0012】 應瞭解，可設想出並做出其他實施例而不偏離本揭露的範疇或精神。因此，以下之詳細敘述並非作為限定之用。

【0013】 除非另有所指，本說明書及申請專利範圍中用以表示特徵之尺寸、數量、以及物理特性的所有數字，皆應理解為在所有情況下以「約(about)」一詞修飾之。因此，除非另有相反指示，否則在前述說明書以及隨附申請專利範圍中所提出的數值參數係近似值，其可依據所屬技術領域中具有通常知識者運用本文所揭示之教導所欲獲得的所欲特性而有所不同。使用端點來敘述之數字範圍包括所有歸於該範圍內的數字（例如，1 至 5 包括 1、1.5、2、2.75、3、3.80、4 及 5）以及該範圍內的任何範圍。

【0014】 在本揭露中，

「不含鹵素(halogen-free)」及「非鹵化(nonhalogenated)」在本文中係交替使用，且係指實質上無（例如痕量或無效量的）鹵素（即氟、氯、溴、碘、及砒）存在；

「阻燃性黏著劑或膠帶(flame retardant adhesives or tapes)」係指加入本文中所呈現之阻燃性組成物的黏著劑及膠帶，其可通過產業標準 UL 510 (Underwriters Laboratories Inc., Eighth Edition)之燃燒試驗所述之規定；

「不含鹵素之阻燃劑(halogen-free flame retardant)」及「非鹵化阻燃劑(nonhalogenated flame retardant)」係指不含鹵素之阻燃性材料（例如單體及聚合物）；

「(甲基)丙烯酸酯((meth)acrylate)」及「(甲基)丙烯酸((meth)acrylic)」係指含有甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯官能基之化合物；



「丙烯酸共聚物(acrylic copolymer)」係指其中該組成單體之一或多者具有(甲基)丙烯酸酯官能基之共聚物；

「低 Tg 單體(low Tg monomer)」係指當經聚合以製造具有至少約 10,000 g/mol 之分子量的均聚物時，會產出具有玻璃轉移溫度(Tg) < 0 °C 之均聚物的單體；

「高 Tg 單體(high Tg monomer)」係指當經聚合以製造具有至少約 10,000 g/mol 之分子量的均聚物時，會產出具有玻璃轉移溫度(Tg) > 0°C 之均聚物的單體；

「可再生資源(renewable resource)」係指可在 100 年的時段內補充之天然資源。該資源可自然地或經由農業技術補充。可再生資源一般係植物（即，任何各種光合作用性有機體，其包括所有陸地植物，包括樹）、原生生物界(Protista)有機體（諸如海草及藻類）、動物、及魚類。它們可係天然存在、雜交、或基因工程之有機體。需要比 100 年更久的時間形成之天然資源諸如原油、煤、及泥炭不被視為可再生資源。

**【0015】** 可接受之黏著劑效能係指符合如 ASTM D3330/D3330M-04（壓敏膠帶剝離黏附力之標準測試方法(Standard Test Method for Peel Adhesion of Pressure-Sensitive Tape)）中所包括的黏著測試所述之規定。

**【0016】** 所提供之黏著劑及膠帶結構係阻燃性。有各種與阻燃性相關之定義及測試。如本文中所使用，當可抑制或抵抗火勢蔓延時，黏著劑或膠帶可被視為阻燃性。根據 UL510 標準中所述之燃燒測試，



若要使黏著劑及膠帶測試樣品被視為阻燃性，當測試燃火施加於測試樣品時，該樣品於五次 15 秒施加測試燃火的任一次之後不可燃燒長於 60 秒，而施加燃火之間的期間係：a) 15 秒，若樣品燃燒於 15 秒內停止；或 b) 樣品燃燒的期間，若樣品燃燒持續長於 15 秒。測試樣品於五次施加測試燃火之期間、之間、或之後，不得點燃鄰近之可燃材料或損毀指示旗標超過百分之 25。

**【0017】** 在本發明中，提供不含鹵素之阻燃性黏著劑，其包含可藉由單體之聚合作用製備之丙烯酸共聚物，該單體包含第一低  $T_g$  單體；第二高  $T_g$  單體，其中該第一及第二單體中的至少一者係(甲基)丙烯酸酯；及含亞磷酸酯單體。在一態樣中，含亞磷酸酯阻燃性單體係經共價鍵結至聚合物骨架中，藉以消除隨時間瀝滲出來之可能性。自第一及第二(甲基)丙烯酸單體（例如 IOA 及 AA）及含亞磷酸酯單體所製備之共聚物係經證實為具有適當的黏著性質之 PSA。藉由最佳化學及結構，這些類型之黏著劑可經調配成具有廣泛範圍之黏著及阻燃性質之 PSA。多於一種低  $T_g$  單體及/或多於一種高  $T_g$  單體之組合亦可用於製備共聚物，以進一步調整黏著劑之性質。

**【0018】** 在一些實施例中，本發明之黏著劑包含藉由將含磷單體與其他組成單體共價鍵結所製備之丙烯酸共聚物。在一態樣中，丙烯酸共聚物係藉由將含亞磷酸酯單體與其他組成單體共價鍵結而製備。因此，亞磷酸酯阻燃劑一般而言較均質地分散於整個黏著劑中，特別是相較於先前技術之包含聚合物與阻燃劑之摻合物之黏著劑。又，因

為阻燃劑為丙烯酸共聚物分子的一部分，所以可免除將阻燃劑摻合至黏著劑之額外處理步驟。

**【0019】** 用於製備丙烯酸共聚物之第一單體可包含低  $T_g$  單體，其中該單體當經聚合以製造具有至少約 10,000 g/mol 之分子量的均聚物時，會產出具有  $T_g < 0^\circ\text{C}$  之均聚物。在一態樣中，低  $T_g$  單體包含低  $T_g$  (甲基)丙烯酸酯單體。在一些實施例中，低  $T_g$  單體可包含(甲基)丙烯酸烷酯，其中烷基含有介於 4 與 12 個碳原子，例如丙烯酸正己酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸 2-辛酯、及丙烯酸月桂酯。在一些實施例中，低  $T_g$  (甲基)丙烯酸酯單體可包含丙烯酸異辛酯(IOA)。在另一實例中，低  $T_g$  (甲基)丙烯酸酯單體可包含丙烯酸 2-乙基己酯(EHA)。其他適當的低  $T_g$  單體可包括丙烯酸二甲基胺基乙酯、丙烯酸十三酯、丙烯酸 2-乙氧基乙酯、丙烯酸乙氧基乙氧基乙酯、丙烯酸 2-羥基乙酯、丙烯酸 4-羥基丁酯、丙烯酸 2-甲氧基乙酯、丙烯酸 2-苯氧基乙酯、及類似物、及其組合。在一些實施例中，該低  $T_g$  單體可包含胺甲酸酯丙烯酸酯(urethane acrylates)及聚矽氧丙烯酸酯(silicone acrylates)。

**【0020】** 在一些態樣中，第一單體包含(甲基)丙烯酸與衍生自可再生來源之醇的酯。用於測定材料是否衍生自可再生資源的適當技術係如 US2012/0288692 中所述，根據 ASTM D6866-10 而透過  $^{14}\text{C}$  分析。應用 ASTM D6866-10 以得出「生質含量(bio-based content)」係建立在與放射性碳定年相同之概念，但未使用年積方程式(age equation)。該分析係藉由求得有機放射性碳( $^{14}\text{C}$ )於未知樣本中的量對



現代參考標準中的量之比例而進行。比例以百分比報告，單位為「pMC（現代碳百分比）」。

【0021】 一種衍生自可再生來源之適當單體係(甲基)丙烯酸 2-辛酯，其可藉由習知技術自 2-辛醇及(甲基)丙烯酸醯基衍生物諸如酯、酸、及醯基鹵化物製備。2-辛醇可藉由以氫氧化鈉處理衍生自蓖麻油的蓖麻油酸（或其酯或醯基鹵化物），接著自副產物癸二酸蒸餾而製備。其他可為可再生性之(甲基)丙烯酸酯單體係衍生自乙醇及 2-甲基丁醇者。在一些實施例中，可再生性第一單體包含至少 25、30、35、40、45、或 50 wt%之生質含量（使用 ASTM D6866-10 方法 B 測定）。在其他實施例中，可再生性第一單體包含至少 55、60、65、70、75、或 80 wt%之生質含量。又於其他實施例中，可再生性第一單體包含至少 85、90、95、96、97、99、或 99 wt-%之生質含量。

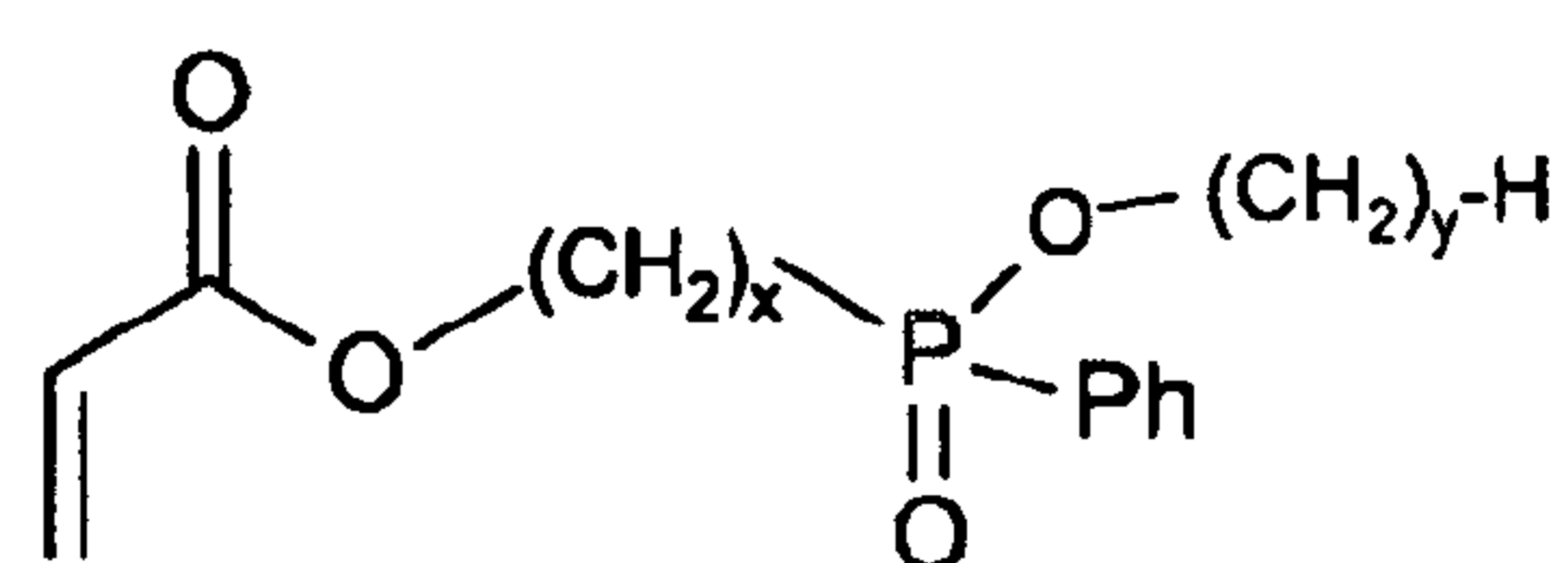
【0022】 在本發明之另一態樣中，丙烯酸共聚物於聚合後包含從約 40 wt%至約 70 wt%、或從約 40 wt%至約 60 wt%、或從約 40 wt%至約 50 wt%的低 Tg (甲基)丙烯酸單體單元。

【0023】 用於製備丙烯酸共聚物之第二單體可包含高 Tg 單體，其中該單體當經聚合以製造具有至少約 10,000 g/mol 之分子量的均聚物時，會產出具有  $T_g > 0^\circ\text{C}$  之均聚物。在一態樣中，該高 Tg 單體包含高 Tg (甲基)丙烯酸酯單體。例如，高 Tg (甲基)丙烯酸酯單體可包含丙烯酸(AA)。在另一實例中，高 Tg (甲基)丙烯酸酯單體可包含丙烯酸異苧酯(IBXA)。其他適合的高 Tg 單體可包括丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、及丙烯酸三級丁酯、丙烯酸十六酯、甲

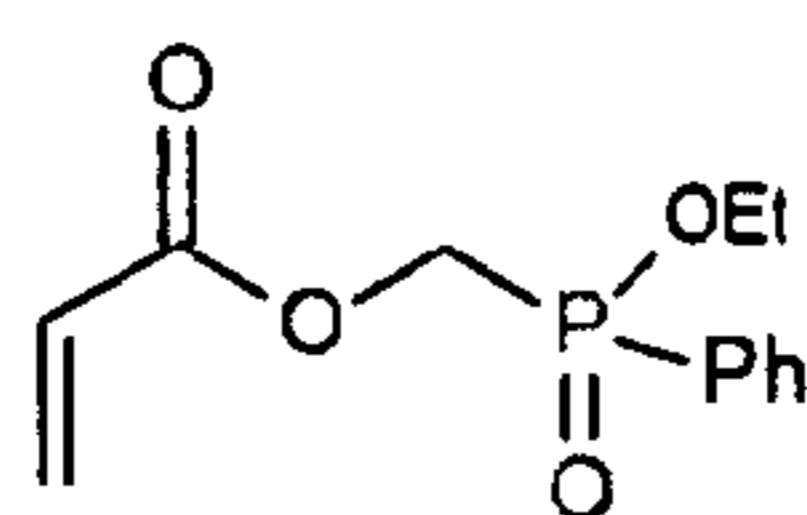
基丙烯酸乙酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸環己酯、丙烯酸聯苯基乙酯、甲基丙烯酸 N,N-二甲基胺基乙酯、甲基丙烯酸羥基乙酯、脂族胺甲酸酯丙烯酸酯、芳族胺甲酸酯丙烯酸酯、環氧丙烯酸酯、及類似物。適當的非(甲基)丙烯酸高 Tg 單體包括丙烯醯胺、N,N-二甲基丙烯醯胺、N-乙基吡咯啉酮、乙酸乙烯酯、N-辛基丙烯醯胺、N-異丙基丙烯醯胺、三級辛基丙烯醯胺、丙烯醯胺、及 N-乙基己內醯胺。

【0024】 在本發明之另一態樣中，丙烯酸共聚物包含從約 2 wt% 至約 15 wt%、或從約 2 wt% 至約 10 wt%、或從約 2 wt% 至約 5 wt% 的高 Tg (甲基)丙烯酸單體單元。

【0025】 在一些態樣中，在本文中所述之阻燃性黏著劑包含可自包含低 Tg 及高 Tg 單體以及含磷單體之單體聚合之丙烯酸共聚物。在一態樣中，含磷單體包含基於亞磷酸酯之單體。在一態樣中，基於亞磷酸酯之單體係丙烯酸酯官能性單體，其可由下式代表：



其中，x 及 y 各代表整數，x 可係介於 1 至 5 且含 1 及 5 的範圍中，且 y 可介於 0 至 5 且含 0 及 5 的範圍中。在各種實施例中，x 及 y 之值可係彼此相同或不同。在一進一步態樣中，基於亞磷酸酯之單體包含丙烯醯基氧基甲基苯基亞磷酸乙酯(EAMPP)，其可由下式代表：





其中 Et 代表乙基，而 Ph 代表苯基。EAMPP 可如實例一節中的進一步詳述而合成。

【0026】 在本發明之一些態樣中，丙烯酸共聚物在聚合後包含約 20 wt% 至約 60 wt%、或從約 25 wt% 至約 50 wt% 的含亞磷酸酯單體單元。

【0027】 在一些實施例中，用於產生丙烯酸共聚物的組成單體亦可包含具有介於 3000 與 22,000 g/mol 之分子量的可共聚寡聚物或大分子單體(macromonomer)。在進一步實施例中，大分子單體係具有反應性乙烯端基之甲基丙烯酸甲酯大分子單體。適當的大分子單體包括 ELVACITE 1010 及 ELVACITE 1020 (來自 Lucite International, USA)。適當的寡聚物包括聚酯丙烯酸酯、芳族環氧丙烯酸酯、及脂族環氧丙烯酸酯，彼等全部均可購自 Sartomer。

【0028】 此外，不含鹵素之阻燃性黏著劑亦可包含利用起始劑來引發聚合程序以聚合的共聚物。例如，可使用市售之熱起始劑或市售之 UV 光起始劑。此外，可包括市售之溶劑及交聯劑。因此，丙烯酸共聚物反應產物可使用下文及實例一節中所述的聚合程序形成。

【0029】 本發明之丙烯酸共聚物可藉由本技術領域中通常已知之任何類型的聚合反應聚合。聚合反應可於溶劑中或於實質上不含溶劑之總體(bulk)狀態中進行。在一些實施例中，丙烯酸共聚物係經自由基聚合作用形成。在其他實施例中，丙烯酸共聚物可經諸如光聚合或離子化聚合之輻射程序聚合而產生。

【0030】 各種經反應以產生丙烯酸共聚物之組成單體的量可在廣泛範圍內各異，但其存在量足以使黏著劑或膠帶具有阻燃性同時具有理想黏著性質。取決於黏著劑或膠帶之意欲應用，效能性質諸如黏著性可能由於丙烯酸共聚物之各種組成單體單元的量改變，而受到不良影響。在一些實施例中，所揭示之丙烯酸共聚物提供所欲之阻燃性質而不會實質上影響黏著劑及膠帶的功能性效能，例如無法黏著至所意欲表面或絕緣膠帶的絕緣性質減少。

【0031】 通常，本揭露之黏著劑包含至少約 70 wt%的丙烯酸共聚物。黏著劑可包括其他組分；即，組分整體占黏著劑的少於約 30 wt%。如所屬技術領域中具有通常知識者所理解，此等額外之組分包括一般用於黏著劑配方中者，諸如填料、染料、色素、塑化劑、增黏劑(tackifier)、安定劑、導電粒子、及類似物。

【0032】 所提供之阻燃性黏著劑可用於任何希望壓敏性黏著劑具有一程度之阻燃性的應用中。所提供之阻燃性黏著劑亦特別適用於膠帶結構中。此等膠帶結構通常包含支撐材料，且其上施加（一般藉由塗佈）一或多個功能性或結構性層。所提供之阻燃性黏著劑的一或多者可藉由塗佈或其他方式將該黏著劑施加至支撐材料上而用於此等膠帶結構中或與此等帶結構併用。

【0033】 在本揭露之至少一實施例中，多層膠帶結構包括經施加至具有至少二個主表面之支撐材料的阻燃性黏著劑。阻燃性黏著劑係提供為施加至支撐材料的主表面中之一者的層。阻燃性黏著劑層可為任何所欲且可工作的厚度，但通常係在約 20  $\mu\text{m}$  至約 100  $\mu\text{m}$  或甚至



可能更厚之範圍中。支撐材料一般不具有含鹵素之化合物。適當的支撐材料包括例如：聚合物材料，諸如聚酯（例如 PET（聚苯二甲酸乙二酯））、聚烯烴、聚醯胺、及聚醯亞胺；天然及合成橡膠材料；紙材料；金屬箔、玻璃布、發泡體、織物帶材、及非織物帶材(web)；以及其他適當的材料類型。支撐材料可為任何所欲且可工作的厚度，但通常係介於約 25  $\mu\text{m}$  與約 125  $\mu\text{m}$  的厚度。

### 實例

【0034】 以下實例及比較例係提供以幫助理解本發明，不應當被解讀為限制其範疇。除非另外指出，否則所有之份數及百分比係基於重量。以下測試方法及方案係用來評估以下之說明性實例及比較例。

#### 含亞磷酸酯單體之製備

【0035】 除非另有指明，否則下列試劑通常可購自化學品供應商，諸如 Sigma-Aldrich Co. (USA)及 Alfa Aesar (USA)。

【0036】 丙烯醯基氧基甲基苯基亞磷酸乙酯 (ethyl acryloyloxymethylphenylphosphinate) (EAMPP)單體的合成如下。將 150.0 g (881.6 毫莫耳 (mmole), 1 eq)的苯基亞磷酸乙酯 (ethyl phenylphosphinate)及 4.460 g (44.08 毫莫耳, 0.05 eq)的三乙基胺之混合物加熱至 80 $^{\circ}\text{C}$ 。將 26.47 g (881.6 毫莫耳, 1 eq)的多聚甲醛 (paraformaldehyde)以多個小部分加入。在多聚甲醛加入期間，反應溫度達到 100 $^{\circ}\text{C}$ 之放熱，且將剩餘的聚甲醛以多個部分加入，以維持反

應溫度介於 80°C 與 100°C 之間。接著將該反應於 100°C 攪拌 2 小時且使之冷卻至室溫。將 120.4 g (1190 毫莫耳, 1.35 eq) 的三乙基胺及 4.114 g (33.68 毫莫耳, 0.0382 eq) 的 4-二甲基胺基吡啶加至此混合物, 接以加入 555 g 的甲基三級丁基醚。將 104.1 g (1150 毫莫耳, 1.305 eq) 的丙烯醯氯以反應溫度達到 50°C 且在此加入期間仍維持該溫度的速率下加至此混合物。接著, 將混合物維持在 40°C 達 3 小時。將該反應混合物冷卻至室溫且於攪拌時加入 1061 g 的 8.28 wt% 碳酸氫鈉溶液(1046 毫莫耳, 1.186 eq)。以硫酸鎂乾燥有機相, 並加入 0.0328 g 的 4-甲氧基苯酚(MEHQ)。將反應混合物於真空 (10 托, 2 小時, 40°C) 下濃縮以給出所欲之產物。

#### 共聚物黏著劑及膠帶之製備

【0037】 本發明之例示性阻燃性共聚物係使用所屬領域中已知之方法、使用表 1 中所列之材料而製備。

表 1. 使用的材料

產品名稱	說明	來源
丙烯酸 2-乙基己酯(EHA)	低 T <sub>g</sub> 單體	Sartomer, USA
丙烯酸異辛酯(IOA)	低 T <sub>g</sub> 單體	Sartomer, USA
丙烯酸(AA)	高 T <sub>g</sub> 單體	Sartomer, USA
丙烯醯胺(ACM)	高 T <sub>g</sub> 單體	Sigma-Aldrich, USA
ELVACITE 1010 (Elv)	具有反應性乙烯基基團之 PMMA 大分子單體	Lucite International, USA
2,2''-偶氮雙(2-甲基丁腈)(AMBN) - VAZO 67	熱起始劑	DuPont, USA
苜基二甲基縮酮-IRGACURE 651	光起始劑	BASF, USA
乙酸乙酯(EtOAc)	溶劑	Sigma-Aldrich, USA
1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)	交聯劑	DuPont, USA



### 共聚物之溶劑聚合

【0038】 用於聚合比較例及說明性實例之各單體的量示於表 2。針對各實例，將單體以表 2 中所指示之量加至 100-g 大小之玻璃瓶，並於乙酸乙酯溶劑中混合。加入約 0.4 phr（每百份總單體的份數）熱起始劑 VAZO 67。整體混合物之固體含量係約 40 重量%。在混合物均質混合後，使用氮(N<sub>2</sub>)氣去除氧。將瓶密封並固定於籠架中。將籠架沒入 Launder-Ometer 內的 60°C 水中，並旋轉 24 小時。在 24 小時後，使瓶冷卻至室溫，接著塗佈於具有 1.2 密耳（0.0012 吋，0.030 mm）的厚度之 PET 背襯膜上。將經塗佈之膜於烘箱中在 70°C 乾燥 15 分鐘。黏著劑樣本在測試前，於 25°C 及 50% 的恆定相對溼度(RH)下調節整晚。

【0039】 溶劑聚合之黏著劑配方係自甲苯溶液塗佈於 PET 背襯上，該塗佈藉由刀式塗佈機進行，得到乾燥塗層厚度約 1.5 密耳（38 微米， $\mu\text{m}$ ）。將塗層於 70°C 乾燥 15 min，接著將膠帶樣本儲存於恆溫(25°C)及恆定溼度(RH 50%)之室進行調節。

### 共聚物之總體聚合

【0040】 針對各實例，將單體以表 2 中所指示的量加至 8 盎司罐中。加入約 0.04 phr 的 IRGACURE 651。在 IRGACURE 651 溶解後，將混合物去除氧，接著曝露於使用黑光燈泡之低功率（小於 10 毫瓦/平方公分）UV-A 紫外線。此種燈泡稱為 UV-A 燈泡，因為它們的

輸出主要發生在約 320 與 390 奈米之間，發射峰值約在 350 奈米，此範圍稱為 UV-A 光譜區。將混合物曝露直至形成預黏著性聚合漿液 (pre-adhesive polymeric syrup)，其具有約 1800 cps 之布氏黏度 (Brookfield viscosity)。接著將空氣引入漿液中。

【0041】 接著將另一份 0.19 g 的 IRGACURE 651 及 0.08 phr 的 HDDA 交聯劑加至黏性混合物。接著將混合物刀式塗佈在 1.2 密耳 (0.030 mm) 厚的 PET 背襯與聚矽氧離型襯墊之間約 1.5 密耳 (0.038 mm) 的間隙。接著將塗層於 UV 燈下曝露 8 分鐘以進行聚合，以產出在 PET 背襯與聚矽氧離型襯墊之間的丙烯酸壓敏性黏著劑。黏著劑樣本在測試前，於 25°C 及 50% RH 下調節整晚。

表 2. 共聚物之說明

實例#	低 Tg 單體及量 (wt%)	高 Tg 單體及量 (wt%)	EAMPP 的量 (wt%)	Elv 的量 (wt%)	聚合方法
1	60.13 IOA	3.16 AA	36.71	0.0	溶劑
2	48.47 IOA	2.55 AA	48.98	0.0	溶劑
3	58.86 IOA	4.43 ACM	36.71	0.0	溶劑
4	56.96 EHA	4.43 ACM	36.71	1.9	溶劑
5	60.14 IOA	3.17 AA	36.71	0.0	總體
6	48.45 IOA	2.55 AA	49.0	0.0	總體
7	65.7 EHA	7.3 AA	27.0	0.0	總體
8	63.0 EHA	7.0 AA	30.0	0.0	總體
9	60.30 EHA	6.70 AA	33.0	0.0	總體
10	58.5 EHA	6.5 AA	35.0	0.0	總體
CE1	71.44 IOA	3.76 AA	24.81	0.0	溶劑
CE2	93.0 IOA	7.0 ACM	0.0	0.0	溶劑
CE3	90.0 EHA	7.0 ACM	0.0	3.0	溶劑
CE4	95.0 IOA	5.0 AA	0.0	0.0	總體
CE5	71.44 IOA	3.76 AA	24.8	0.0	總體
CE6	90 EHA	10 AA	0.0	0.0	總體
CE7	67.5 EHA	7.5 AA	25.0	0.0	總體



## 測試方法

### 剝離黏附力強度

【0042】 此測試測量以 180 度之角度自基材剝離膠帶物件所需之力。該測試係以實例中所製備之經調節膠帶，以不鏽鋼基材，使用描述於參考之 ASTM 測試方法 ASTM D3330/D3330M-04「壓敏膠帶剝離黏附力之標準測試方法(Standard Test Method for Peel Adhesion of Pressure-Sensitive Tape)」程序進行。

【0043】 各測試樣本係藉由將 0.5 吋(1.27 cm)寬的膠帶（如上述所製備）貼附至不鏽鋼板，並以 2kg 輥滾過該膠帶一次來製備。該膠帶係於剝離測試儀上以 12 吋/min (30.5 cm/min)的板速度來測試。各實例測試二個樣本。測量數值以每半吋盎司(oz/0.5in)為單位，並以平均值報告。

### 剪切強度

【0044】 亦測量本發明之黏著膠帶的靜態剪切強度。該測試係以實例中所製備之經調節膠帶，使用描述於參考之 ASTM 測試方法 ASTM D-3654/D 3654M 06「壓敏膠帶剪切黏附力之標準測試方法(Standard Test Methods for Shear Adhesion of Pressure-Sensitive Tapes)」程序進行，變異處如下所述。將膠帶末端貼附至不鏽鋼板，以與水平呈 90 度之角度懸掛，並在膠帶自由端接附砝碼。測試在室溫 (RT, 23°C)或高溫(70°C)下進行。

【0045】 70°C 剪切測試：以實例中所製備之經調節膠帶來製備測試樣本。將 0.5 吋(1.27 cm)寬的膠帶貼附至不鏽鋼板的一個邊緣，使其與板重疊 1 吋(2.54 cm)，且用 2-kg 輥滾過貼附至板的膠帶部分兩次。將 0.5 kg 的載荷接附至膠帶的自由端，且將板以與水平呈 90 度之角度懸掛，置於設定在 70°C 的烘箱中。測量膠帶自板拉離之時間（以分鐘計），以及記錄至失效之時間及失效模式。若 10,000 分鐘未發生失效，則測試終止，並將結果記錄為「10,000+」分鐘。

【0046】 室溫剪切測試：測試樣本的製備及測試與 70°C 剪切測試相同，惟用 1 kg 砝碼接附至膠帶，且將測試板懸掛於受控制環境室中（23°C/50%相對溼度）。

#### UL510 可燃性測試

【0047】 樣本根據 UL510 可燃性/燃燒測試來測試。各膠帶樣本係包覆於鋼桿上，且曝露至開放燃火十五秒的時間。在曝露至燃火時，任何在測試樣品上的燃火（測試樣品一般而言會著火）必須在小於 60 秒內熄滅，以通過測試。測試重覆五次。任何熄滅時間長於 60 秒者，被視為樣品失效。結果以「通過」或「未通過」報告於下。此外，不應觀察到滴液(dripping)，且置於靠近桿頂端之牛皮紙旗標不應著火。有關測試之進一步資訊，可見於 Underwriters Laboratory of Northbrook, Illinois, USA 出版之 UL 510 標準說明。

#### 結果



## 黏著性質

【0048】 描述於表 2 中之共聚物對不鏽鋼(SS)基材之黏著性質係示於表 3 及 4 中。在表 3 中，失效模式「lr」表示該黏著劑未能內聚 (cohesively)，留下少量殘餘在基材上，而「cl」表示該黏著劑未能黏著，肉眼裸視下基材看起來係潔淨的。

表 3.剝離黏著力測試結果

實例#	黏著劑厚度		oz/0.5 吋	N/cm	失效模式
	密耳	μm			
1	1.2	30	30.1	6.98	lr
2	1.1	28	30.3	6.59	lr
3	1.3	33	25.6	6.63	cl
4	1.3	33	34.7	4.14	cl
5	1.4	36	21.5	5.60	cl
6	1.9	48	24.2	7.97	cl
7	2.2	56	17.0	7.60	cl
8	2.1	53	18.3	3.55	cl
9	2.1	53	19.4	4.49	cl
10	2.3	58	20.0	4.71	cl
CE1	1.3	33	31.9	5.30	lr
CE2	1.4	36	18.9	3.72	cl
CE3	1.3	33	36.4	3.61	cl
CE4	1.6	41	16.2	3.72	cl
CE5	1.8	46	20.5	4.01	cl
CE6	2.0	51	17.0	4.25	cl
CE7	2.0	51	16.5	4.38	cl

表 4.剪切黏著力測試結果

實例#	室溫(23°C)		70°C	
	min	失效模式	min	失效模式
1	18	內聚	1	
2	31	內聚	2	
3	10,000+		275	內聚
4	4	內聚	0	內聚
5	4724	黏著	856	黏著
6	4165	黏著	1542	黏著
7	10,000+		10,000+	

8	10,000+		10,000+	
9	10,000+		10,000+	
10	10,000+		10,000+	
CE1	12	內聚	1	內聚
CE2	7959	內聚	81	內聚
CE3	45	內聚		
CE4	10,000+		10,000+	
CE5	2433	黏著	10,000+	
CE6	10,000+		10,000+	
CE7	10,000+		10,000+	

## 阻燃性質

【0049】 含亞磷酸酯共聚物黏著劑之阻燃性質示於下列表 5。針對一些實例，進行二個重覆測試，且表 5 中呈現兩者重覆測試的結果。

表 5.UL 510 燃火測試之結果

實例#	熄滅時間，sec					旗標是否燃燒？	是否觀察到滴液？	通過/未通過
	1	2	3	4	5			
1	38	45	10	0	0	否	否	通過
2	13	9	10	0	0	否	否	通過
3	25/20	25/18	28/0	3/0	9/0	否/否	-	通過/通過
4	35/21	5/19	0/10	20/22	0/0	否	-	通過/通過
5	22	8	14	0	0	否	否	通過
6	16	2	14	1	0	是	否	通過
7	31/40	5/2	50/54	0/0	0/0	否/否	否/否	通過/通過
8	24/34	5/26	3/0	0/0	0/0	否/否	否/否	通過/通過
9	17/18	4/5	1/20	0/0	0/0	否/否	否/否	通過/通過
10	17/0	9/10	0/10	0/0	0/14	否/否	否/否	通過/通過
CE1	1	>60	-	-	-	是	否	未通過
CE2	>60/45	-/>60	-	-	-	否/否	-	未通



								過/未 通過
CE3	6/9	>60/>60	-	-	-	否/否	-	未通 過/未 通過
CE4	>60/>60	-	-	-	-	是/是	否/否	未通 過/未 通過
CE5	>60	-	-	-	-	是	否	未通 過
CE6	>60	-	-	-	-	是	否	未通 過
CE7	31/30	>60/15	-/15	-/>60	-	是/否	否/否	未通 過/未 通過

**【0050】** 包含使用丙烯酸亞磷酸酯所製成的共聚物之阻燃性黏著劑組成物業經發現通過 UL510 燃燒測試。黏著性質可經調整以用於需要阻燃性與平衡黏著性質之適當應用。本發明之基於亞磷酸酯之阻燃性單體可容易地共聚合至丙烯酸黏著劑系統，以提供另外之阻燃性質協同壓敏性黏著劑性質。

**【0051】** 雖在本文中為了敘述較佳實施例之目的以具體實施例進行說明及敘述，但所屬技術領域中具有通常知識者將瞭解可以替代及/或均等實施來替換所示及所描述的具體實施例，而不偏離本發明的範疇。本申請案意欲涵括本文所討論之較佳實施例的任何調適形式或變化形式。因此，本發明意圖僅受限於申請專利範圍及其均等者。

#### **【符號說明】**

無

## 申請專利範圍

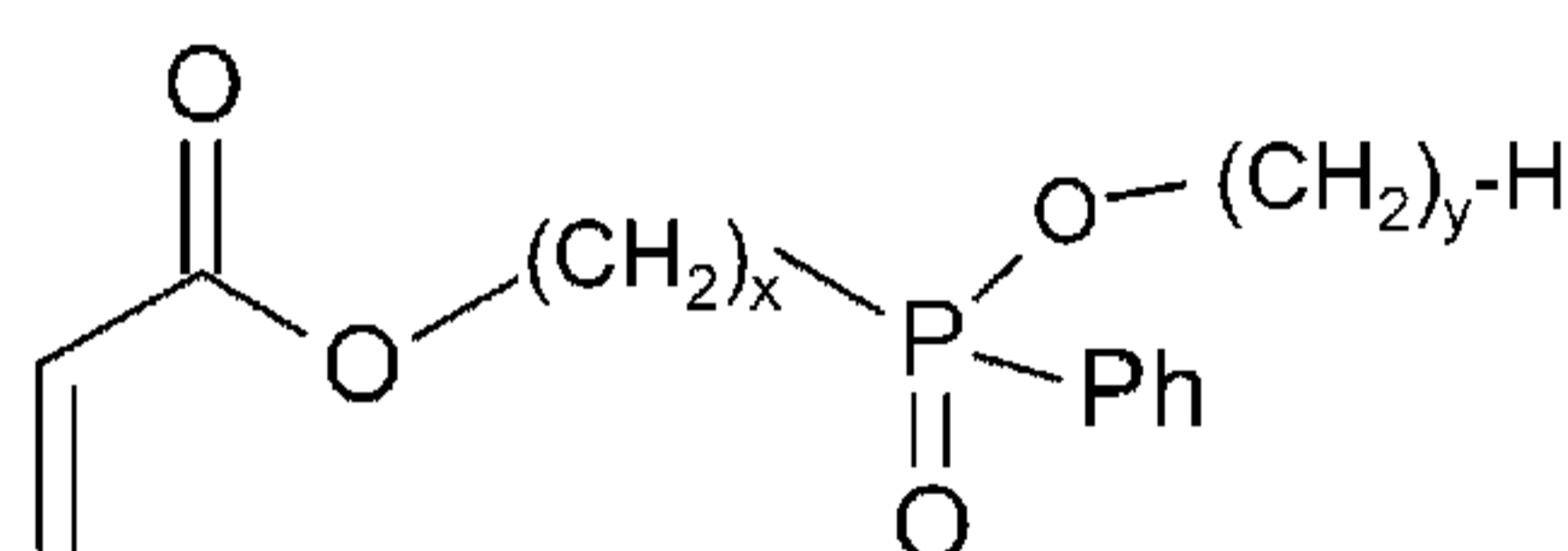
1. 一種不含鹵素之阻燃性黏著劑，其包含：

丙烯酸共聚物，其可藉由聚合包含下列之單體製備：

40 wt%至60 wt%之第一單體，其包含低玻璃轉移溫度(Tg)單體，其中該低Tg單體係當經聚合以製造具有至少約10,000 g/mol之分子量的均聚物時會產出具有玻璃轉移溫度(Tg) < 0°C之均聚物的單體；

2 wt%至10 wt%之第二單體，其包含高Tg單體，其中該第一單體及該第二單體中的至少一者包含(甲基)丙烯酸酯，其中該高Tg單體係當經聚合以製造具有至少10,000 g/mol之分子量的均聚物時會產出具有玻璃轉移溫度(Tg) > 0°C之均聚物的單體；及

25 wt%至50 wt%之含亞磷酸酯(phosphinate)單體，其中該含亞磷酸酯單體包含由下式所代表之單體：



其中x係介於1至5且含1及5之整數；及其中y係介於0至5且含0及5之整數。

2. 如請求項1之阻燃性黏著劑，其中該第一單體包含選自由下列所組成的群組之基於(甲基)丙烯酸酯之單體：丙烯酸正己酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸2-辛酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸異辛酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸二甲基胺基乙酯、丙烯酸十三酯、丙烯酸2-乙氧基乙酯、丙烯酸乙氧基乙氧基乙酯、丙烯酸2-羥基乙酯、丙烯酸4-羥基丁酯、丙烯酸2-甲氧基乙酯、丙烯酸2-苯氧基乙酯、胺甲酸酯丙烯酸酯(urethane acrylates)、聚矽氧丙烯酸酯(silicone acrylates)、及其組合。
3. 如請求項2之阻燃性黏著劑，其中該第一單體包含基於(甲基)丙烯酸



酯之單體，其選自由丙烯酸異辛酯、及丙烯酸2-乙基己酯、及其組合所組成之群組。

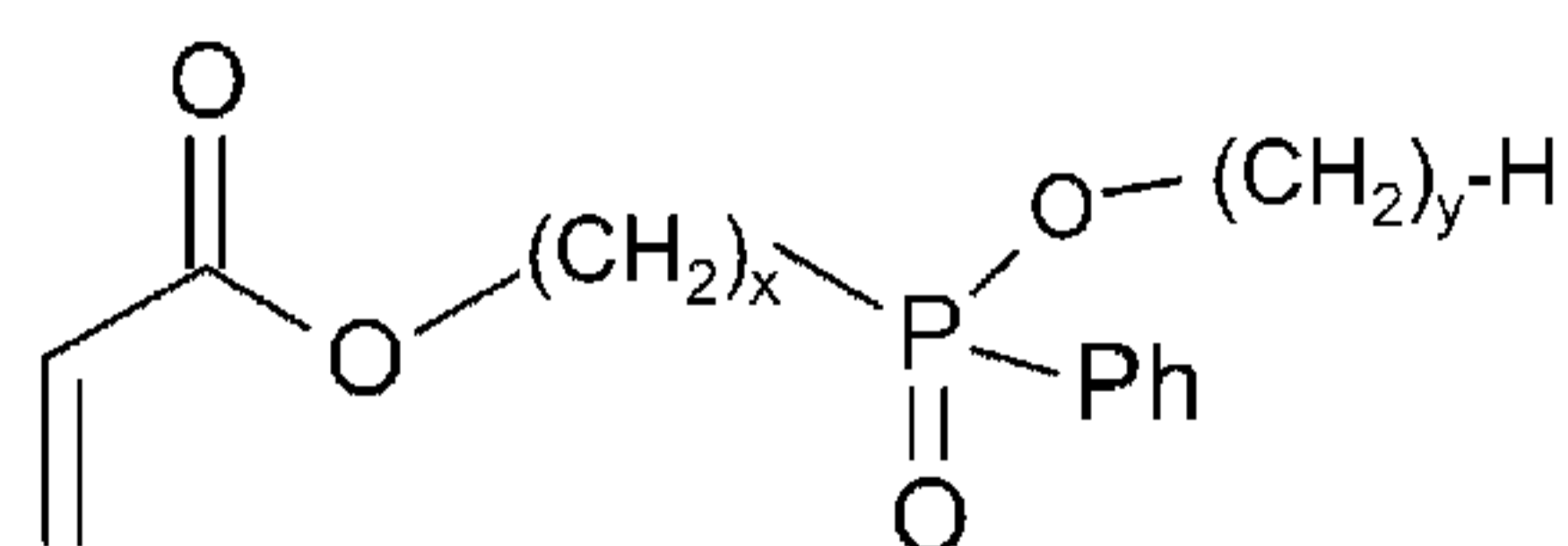
4. 如請求項1至3中任一項之阻燃性黏著劑，其中該第二單體包含選自由下列所組成的群組之單體：丙烯酸、丙烯酸異苧酯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸三級丁酯、丙烯酸十六酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸苜酯、丙烯酸環己酯、丙烯酸聯苯基乙酯、甲基丙烯酸N,N-二甲基胺基乙酯、甲基丙烯酸羥基乙酯、脂族胺甲酸酯丙烯酸酯、芳族胺甲酸酯丙烯酸酯、環氧丙烯酸酯、丙烯醯胺、N,N-二甲基丙烯醯胺、N-乙烯基吡咯啉酮、乙酸乙烯酯、N-辛基丙烯醯胺、N-異丙基丙烯醯胺、三級辛基丙烯醯胺、丙烯醯胺、N-乙烯基己內醯胺、及其組合。
5. 如請求項4之阻燃性黏著劑，其中該第二單體包含選自由丙烯酸、丙烯酸異苧酯、丙烯醯胺、及其組合所組成之群組之單體。
6. 如請求項1之阻燃性黏著劑，其中該含亞磷酸酯單體包含丙烯醯基氧基甲基苯基亞磷酸乙酯(EAMPP)。
7. 如請求項1至3及6中任一項之阻燃性黏著劑，其中該丙烯酸共聚物之單體進一步包含具有介於3000 g/mol與22,000 g/mol間之分子量之大分子單體(macromonomer)。
8. 如請求項7之阻燃性黏著劑，其中該大分子單體包含具有反應性乙烯基基團之聚(甲基丙烯酸甲酯)大分子單體。
9. 如請求項1至3及6中任一項之阻燃性黏著劑，其進一步包含增黏劑(tackifier)。
10. 如請求項1至3及6中任一項之阻燃性黏著劑，其中該丙烯酸共聚物係經由自由基聚合作用形成。
11. 如請求項10之阻燃性黏著劑，其中該丙烯酸共聚物係經由以UV輻射所起始之自由基聚合作用形成。

12. 如請求項1至3及6中任一項之阻燃性黏著劑，其中該黏著劑係壓敏性黏著劑。
13. 一種阻燃性黏著膠帶，其包含如請求項1至12中任一項之阻燃性黏著劑。
14. 如請求項13之阻燃性黏著膠帶，其中該膠帶通過產業標準UL510可燃性測試。
15. 一種膠帶，其包含具有二個相對主表面之支撐層；以及如請求項1之黏著劑，其設置於該支撐層的該等主表面之至少一者上。
16. 一種膠帶，其包含具有二個相對主表面之支撐層以及設置於該支撐層之該等主表面的至少一者上之黏著劑，其中該黏著劑包含丙烯酸共聚物，其可藉由聚合包含下列之單體製備：

40 wt%至60 wt%之第一單體，其包含低玻璃轉移溫度(Tg)單體，其中該低Tg單體係當經聚合以製造具有至少10,000 g/mol之分子量的均聚物時會產出具有玻璃轉移溫度(Tg) < 0°C之均聚物的單體；

2 wt%至10 wt%之第二單體，其包含高Tg單體，其中該第一單體及該第二單體中的至少一者包含(甲基)丙烯酸酯，其中該高Tg單體係當經聚合以製造具有至少10,000 g/mol之分子量的均聚物時會產出具有玻璃轉移溫度(Tg) > 0°C之均聚物的單體；及

25 wt%至50 wt%之含亞磷酸酯單體，其中該含亞磷酸酯單體包含由下式所代表之單體：



其中x係介於1至5且含1及5之整數；及其中y係介於0至5且含0及5之整數。

17. 一種丙烯酸共聚物，其可藉由聚合包含下列之單體製備：

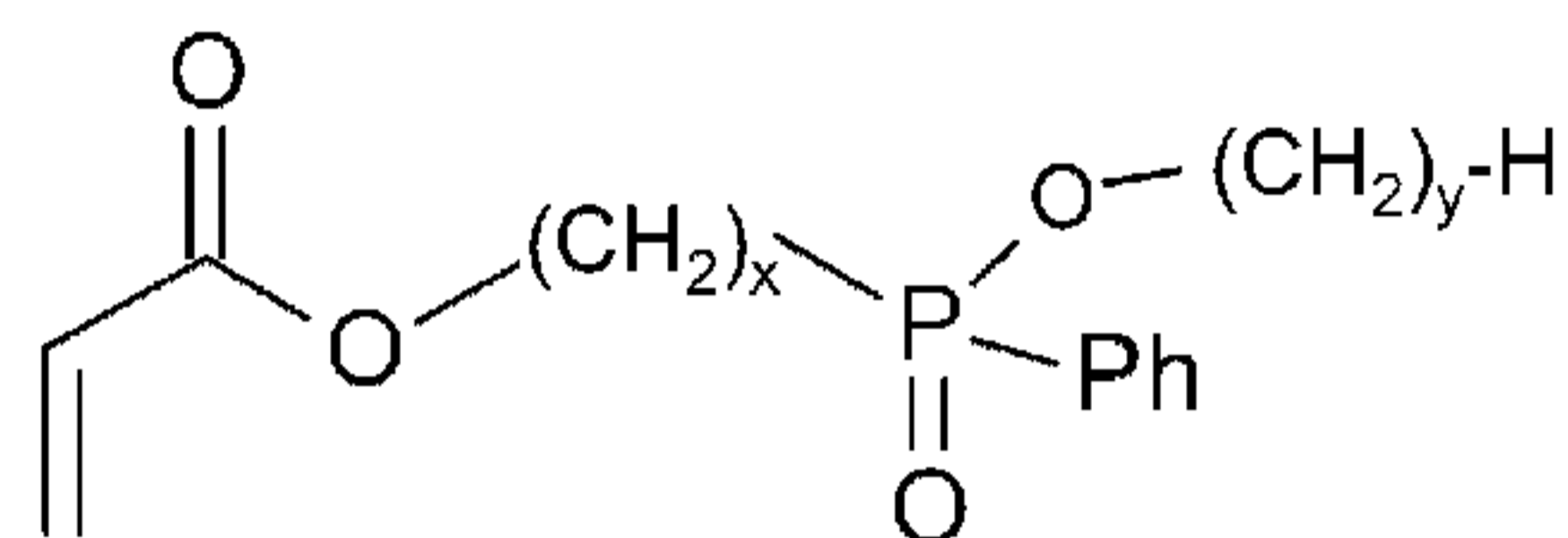
40 wt%至60 wt%之第一單體，其包含低玻璃轉移溫度(Tg)單體，



其中該低T<sub>g</sub>單體係當經聚合以製造具有至少10,000 g/mol之分子量的均聚物時會產出具有玻璃轉移溫度(T<sub>g</sub>) < 0°C之均聚物的單體；

2 wt%至10 wt%之第二單體，其包含高T<sub>g</sub>單體，其中該第一單體及該第二單體中的至少一者包含(甲基)丙烯酸酯，其中該高T<sub>g</sub>單體係當經聚合以製造具有至少10,000 g/mol之分子量的均聚物時會產出具有玻璃轉移溫度(T<sub>g</sub>) > 0°C之均聚物的單體；及

25 wt%至50 wt%之含亞磷酸酯單體，其中該含亞磷酸酯單體包含由下式所代表之單體：



其中x係介於1至5且含1及5之整數；及其中y係介於0至5且含0及5之整數。

18. 如請求項17之丙烯酸共聚物，其中該第一單體包含選自由下列所組成的群組之基於(甲基)丙烯酸酯之單體：丙烯酸正己酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸2-辛酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸異辛酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸二甲基氨基乙酯、丙烯酸十三酯、丙烯酸2-乙氧基乙酯、丙烯酸乙氧基乙氧基乙酯、丙烯酸2-羥基乙酯、丙烯酸4-羥基丁酯、丙烯酸2-甲氧基乙酯、丙烯酸2-苯氧基乙酯、胺甲酸酯丙烯酸酯、聚矽氧丙烯酸酯、及其組合。
19. 如請求項18之丙烯酸共聚物，其中該第一單體包含基於(甲基)丙烯酸酯之單體，其選自由丙烯酸異辛酯、及丙烯酸2-乙基己酯、及其組合所組成之群組。
20. 如請求項17至19中任一項之丙烯酸共聚物，其中該第二單體包含選自由下列所組成的群組之單體：丙烯酸、丙烯酸異苧酯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸三級丁酯、丙烯酸十六酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸苜酯、丙烯酸環己酯、丙烯酸聯苯基乙

酯、甲基丙烯酸N,N-二甲基胺基乙酯、甲基丙烯酸羥基乙酯、脂族胺甲酸酯丙烯酸酯、芳族胺甲酸酯丙烯酸酯、環氧丙烯酸酯、丙烯醯胺、N,N-二甲基丙烯醯胺、N-乙烯基吡咯啉酮、乙酸乙烯酯、N-辛基丙烯醯胺、N-異丙基丙烯醯胺、三級辛基丙烯醯胺、丙烯醯胺、N-乙烯基己內醯胺、及其組合。

21. 如請求項20之丙烯酸共聚物，其中該第二單體包含選自由丙烯酸、丙烯酸異苄酯、丙烯醯胺、及其組合所組成之群組之單體。
22. 如請求項17之丙烯酸共聚物，其中該含亞磷酸酯單體包含丙烯醯基氧基甲基苯基亞磷酸乙酯(EAMPP)。
23. 如請求項17至19中任一項之丙烯酸共聚物，其中該丙烯酸共聚物之單體進一步包含具有介於3000 g/mol與22,000 g/mol間之分子量之大分子單體。
24. 如請求項23之丙烯酸共聚物，其中該大分子單體包含具有反應性乙烯基基團之聚(甲基丙烯酸甲酯)大分子單體。